Reaktionstechnik von homogen katalysierten Hydrierungsreaktionen in wäßrig-mizellarer Lösung

Von der
Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
— Dr.–Ing. —

genehmigte Dissertation

von

Nora Weitbrecht

Berlin

Promotionsausschuß:

Vorsitzende:	Prof. Dr. K. Rück-Braun, TU Berlin
Berichter:	Prof. Dr. R. Schomäcker, TU Berlin
Berichter:	Prof. Dr. U. Kragl, Universität Rostock

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25. Juni 2003

Berlin 2003

D 83

Abstract

Für die homogen katalysierte enantioselektive Hydrierung von MAC in wäßrig-mizellarer Lösung wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Der eingesetzte Katalysator war ein Rhodium-BPPM-Komplex. Es wurde eine Apparatur entworfen und aufgebaut, um die zeitlichen Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes computerunterstützt zu messen und aufzuzeichnen. Die Bestimmung der kinetischen Konstanten erfolgte durch eine nichtlineare Anpassung des Geschwindigkeitsgesetzes an diese Meßdaten mit Hilfe eines hierfür entwickelten Visual-Basic-Programms.

Geschwindigkeitsbestimmend ist die Addition des Wasserstoffmoleküls an den Katalysatorkomplex. Bei niedrigen Substratkonzentrationen und tiefen Temperaturen gewinnt die Anlagerung des Substratmoleküls in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion an Einfluß. Diese Abhängigkeiten beschreibt ein zur Michaelis-Menten-Kinetik analoges Geschwindigkeitsgesetz. In wäßrig-mizellaren Lösungen liegt das Gleichgewicht durch die Einbettung des Katalysators in die Mizellen weit auf der Seite des Substratkomplexes. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz von etwa 90 % unabhängig von der Substratkonzentration und die Temperaturabhängigkeit der Reaktion in mizellarer Lösung wird vollständig durch diejenige der Wasserstoffaddition bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffaddition und der Gesamtreaktion von etwa $E_A = 30$ kJ/mol ist unabhängig vom verwendeten Substrat und Tensid. Das Geschwindigkeitsgesetz ist erster Ordnung bezüglich der Wasserstoff- und der Katalysatorkonzentration. Trotz der technischen Qualität der verwendeten Marlipal-Tenside können diese ohne Einschränkungen eingesetzt werden.

Die kinetischen Daten dienten zur Auslegung einer erweiterten Apparatur, die eine kontinuierliche Reaktionsführung ermöglicht. Durch die Kombination des Laborreaktors mit einem Ultrafiltrationsmodul wird der in die Mizellen eingebettete Katalysator von der Produktlösung abgetrennt. Die Katalysatoraktivität (*turn over frequency*) beträgt bei dieser Reaktionsführung im Vergleich zu den als Batchversuch durchgeführten kinetischen Messungen unverändert etwa 0,2 s^{-1}.

Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich durch eine intensive Beleuchtung des Reaktionsgemisches mit sichtbarem Licht während der Reaktion. Ursache für diesen Effekt ist das Ermöglichen der reduktiven Eliminierung von Wasserstoff aus dem Komplex durch das Licht. Da die oxidative Addition des Wasserstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Einsetzen dieser Rückreaktion verringert.

Dagegen führt die Bestrahlung der Reaktionslösung mit sichtbarem Licht während der Vorrührphase zu einer 50%-igen Erhöhung der Katalysatoraktivität. Auslöser der Aktivitätserhöhung ist vermutlich eine Änderung der Koordinierung im Katalysatorkomplex. Um erklären zu können, warum der positive Einfluß der Beleuchtung vor Beginn der Reaktion auch während der Reaktion erhalten bleibt, muß der Reaktionsmechanismus in einigen Punkten modifiziert werden. Eine wichtige Änderung zum bisherigen Mechanismus ist die Anlagerung des neuen Substratmolekül an den Komplex, bevor das Produkt den Komplex verläßt. Aus dem modifizierten Reaktionsmechanismus kann weiterhin das auch in dieser Arbeit verwendete Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Schomäcker durchgeführt, dem ich für sein großes Interesse, seine engagierte Betreuung, stete Diskussionsbereitschaft und für das in mich gesetzte Vertrauen herzlich danke. Hilfreich war auch sein Verständnis, daß die Betreuung von Studenten manchmal wichtiger war als die Doktorarbeit.
Prof. Dr. U. Kragl, Universität Rostock, mußte nicht lange überredet werden, als zweiter Gutachter meine Arbeit zu lesen und zu beurteilen. Dankeschön.
Allen Mitgliedern der Arbeitskreise Schomäcker und Reichert danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und für die vielen Gespräche im Labor, auf dem Flur, beim Kuchen essen und zwischendurch. Das Kennenlernen dieser bunten Vielfalt von Kulturen und Sprachen half, die Welt ein bischen besser zu verstehen. Thank You und Danke.
Besonders hervorheben möchte ich meine Büro-Mitbewohner Marco Haumann und Aleksandra Visnjevski. Sie haben meine Launen und Jähzornsausbrüche ertragen und wurden dafür mit Keksen, Gummibärchen und Tee belohnt. Aleksandra danke ich außerdem für den Einblick in die geheimnisvolle Welt der MIPs.
All die kleinen und großen Schwierigkeiten beim Aufbau der Apparatur waren leichter zu meistern dank der Hilfe von Herrn Winter. Meine Wünsche und Ideen zum Aufbau mußten größtenteils von Herrn Heine und Herrn Knuth in der Werkstatt und Herrn Grimm in der Glasbläserei umgesetzt werden. Ich danke für die hilfreichen Diskussionen zur Machbarkeit und die schnelle Umsetzung meiner Ideen in die Realität.
Für die Analytik war ich auf Geräte in verschiedenen Instituten angewiesen. Viel Hilfe bei der Bedienung bekam ich von Gabi Hedicke (INSI, Phys. Chemie) mit dem Tensiometer, Dr. E. Schlodder (MVI, Phys. Chemie) mit dem Fluorimeter, Astrid Müller (Techn. Chemie) mit dem Atomabsorptionsspektrometer sowie vom AK Blechert (Org. Chemie) mit dem Polarimeter. Vielen Dank.
Den Hochschullehrern van Wüllen, Fillipou, Schumann und Rück-Braun sowie allen weiteren Mitgliedern des Graduiertenkollegs „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“ danke ich für Ihr begeistertes Interesse an den Auswirkungen von Licht und die daraus resultierenden intensiven Diskussionen.
Ich danke außerdem meinen Helferlein Susanna Santoso, Marlene Kratzat, Florian Laurisch und Christine Schulz für die vielen Messungen, die sie im Rahmen ihrer Diplom-, Studien- und Hilfskraftarbeiten durchgeführt haben und die ich in dieser Arbeit verwenden durfte.
Das große Interesse am Verlauf meiner Arbeit, das meine Familie (einschließlich Patentante) aufbrachte, half mir beim Durchhalten.
Olaf Rienitz danke ich (ohne weitere Ausführungen) für alles. §:-*-:=

„Wären wir nicht in der Lage, oder hätten wir nicht den Wunsch, in jede Richtung zu blicken, kennten wir keine Zweifel, und würden wir Nicht-Wissen nicht anerkennen, kämen wir nie auf neue Ideen. Es gäbe nichts, das es wert wäre, überprüft zu werden, denn wir wüßten ja, was wahr ist. Daher ist das, was wir heutzutage als wissenschaftliche Erkenntnisse bezeichnen, eine Ansammlung von Aussagen mit einem unterschiedlichen Grad an Gewißheit. Einige sind äußerst unsicher, andere fast sicher, doch absolut gewiß ist keine. Wissenschaftler sind daran gewöhnt. Wir wissen, es ist möglich, zu leben, ohne zu wissen.“

aus *Was soll das alles?* von Richard P. Feynman.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **12**

2 Grundlagen **14**
2.1 Reaktionskinetik . . . 14
2.2 Mizellare Systeme . . . 17
2.2.1 Tenside . . . 17
2.2.2 Mizellen . . . 18
2.2.3 Solubilisierung und Emulsionen . . . 21
2.2.4 Mikroemulsionen . . . 22
2.3 Ultrafiltration . . . 23
2.4 Katalyse . . . 26
2.4.1 Homogene und heterogene Katalyse . . . 27
2.4.2 Mizellare Katalyse . . . 28
2.5 Homogen katalysierte Hydrierungen – Literatur . . . 31
2.5.1 Katalysatorkomplexe . . . 33
2.5.2 Hydrierung in mehrphasigen Systemen . . . 37
2.5.3 Hydrierung in mizellaren Systemen . . . 41
2.6 Mechanismus und Geschwindigkeitsgesetze . . . 47
2.6.1 Mechanismus . . . 47
2.6.2 Geschwindigkeitsgesetze katalysierter Reaktionen . . . 51
2.7 Lichtinduzierte Reaktionen . . . 57
2.8 Analytische Methoden . . . 59
2.8.1 UV/Vis-Spektroskopie . . . 59
2.8.2 Polarimetrie . . . 59

3 Experimenteller Teil **61**
3.1 Hydrierung . . . 61
3.1.1 Aufbau der Anlage . . . 61
3.1.2 Meßwertaufnahme . . . 63
3.1.3 Aufbau bei Messungen zum Lichteinfluß . . . 63
3.1.4 Verlauf der Gasströme . . . 63
3.1.5 Durchführung einer Standardmessung . . . 63
3.1.6 Messungen . . . 68
3.2 Hydrierung mit kontinuierlicher Produktabtrennung . . . 68
3.2.1 Aufbau/Erweiterung der Anlage . . . 68
3.2.2 Ultrafiltrationsmodul . . . 70
3.2.3 Durchführung der Messungen . . . 72

3.3 Analytische Methoden . . . 74
3.3.1 Gaschromatographie . . . 75
3.3.2 Polarimetrie . . . 75
3.3.3 Atomabsorptionsspektrometrie AAS . . . 75
3.3.4 UV/Vis-Spektroskopie . . . 77

4 Auswertung und Ergebnisse 78
4.1 Verarbeitung der Meßdaten . . . 78
4.1.1 Wasserstofflöslichkeit . . . 79
4.1.2 Produktbildungsgeschwindigkeit und Produktkonzentration . . . 80
4.1.3 Substratkonzentration und Umsatz . . . 81
4.1.4 Selektivität . . . 81
4.1.5 Kritische Mizellbildungskonzentration . . . 82
4.2 Anpassung, Bestimmung der kinetischen Parameter . . . 83
4.3 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Kinetik . . . 86
4.3.1 Reaktionsmedium und Substratkonzentration . . . 86
4.3.2 Katalysatorkonzentration . . . 91
4.3.3 Temperatur . . . 93
4.3.4 Wasserstoffkonzentration bzw. -druck . . . 99
4.3.5 Drehzahl und Güte der Begasung . . . 100
4.3.6 Tensid und Tensidkonzentration . . . 103
4.3.7 pH-Wert . . . 105
4.4 Auswirkungen von Lichteinstrahlung . . . 106
4.4.1 Bestrahlung während der Katalysatorbildung . . . 109
4.4.2 Bestrahlung während der Reaktion . . . 122
4.5 Kontinuierliche Reaktionsführung . . . 125
4.5.1 Charakterisierung des Ultrafiltrationsmoduls . . . 125
4.5.2 Messungen . . . 126
4.6 Inverse Mikroemulsionen als Reaktionsmedium . . . 136
4.6.1 Chloroform / Wasser . . . 136
4.6.2 Ethylacetat / Wasser . . . 138
4.6.3 Toluol / Wasser . . . 139

5 Zusammenfassung und Ausblick 141

Literaturverzeichnis 144

A Verwendete Größen und Indizes 160

B Mathematische Herleitungen 164
B.1 Produktbildungsgeschwindigkeit . . . 164
B.2 Integration der Geschwindigkeitsgleichung . . . 165
B.3 Vergleich des Geschwindigkeitsgesetzes mit [149] . . . 167
B.4 Stoffmengenanteil eines Enantiomers . . . 168

C Zusätzliche Abbildungen 169
C.1 Fotografien der Meßapparatur . . . 169
C.2 Transmissionsspektren der verwendeten Farbfolien . . . 174

D Zusammenstellung aller Messungen **176**

E Verwendete Geräte und Chemikalien **181**
E.1 Geräte . . . 181
E.1.1 Reaktor mit Peripherie . . . 181
E.1.2 Gasdosierung . . . 181
E.1.3 Membranerweiterung . . . 181
E.1.4 Analytik . . . 182
E.2 Chemikalien . . . 182
E.3 Darstellung des Eduktes MAC . . . 184
E.3.1 1. Stufe: Aclacton . . . 184
E.3.2 2. Stufe: MAC . . . 184

F Software-Dokumentation **186**
F.1 Datenaufzeichnung . . . 186
F.2 Anpassung . . . 189

1 Einleitung

In dieser Arbeit wird der Einfluß verschiedener Reaktionsbedingungen auf die Geschwindigkeit einer homogen katalysierten Hydrierungsreaktion untersucht. Genaue Kenntnisse über die Kinetik der Reaktion sind zur Auslegung eines technischen Prozesses notwendig, um das Verhalten des Prozesses bei veränderten Reaktionsbedingungen oder veränderter Reaktionstechnik vorhersagen zu können.

Katalysatoren spielen in der industriellen Produktion von Chemikalien eine große Rolle. In 90 % aller technischen Prozesse werden Katalysatoren eingesetzt, davon in 30 % homogene Katalysatoren. Im Jahr 2001 wurden weltweit Chemikalien im Wert von 3000 Milliarden Euro mit Hilfe von Katalysatoren hergestellt [1]. Die Verwendung von homogenen Katalysatoren in technischen Prozessen ist mit einer sehr viel komplexeren verfahrenstechnischen Peripherie verbunden als bei heterogenen Katalysatoren. Sie werden daher nur in Prozessen eingesetzt, die mit einer hohen Wertschöpfung verbunden sind, also in der Produktion von Feinchemikalien. Im Bereich der Feinchemikalien (Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel, Geschmacks- und Geruchsstoffe, Spezialpolymere) wird bevorzugt die asymmetrische Katalyse eingesetzt. Sie ist in der Lage, gezielt nur das mit der gewünschten Funktion wirksame Enantiomer herzustellen. So sind Stoffe mit höherer Wirksamkeit zu niedrigeren Kosten zugänglich. Die Hälfte aller derzeit erhältlichen Medikamente sind reine Enantiomere. Dieser Anteil wird sich in Zukunft weiter erhöhen. Von den noch in der Entwicklungsphase stehenden Medikamenten werden bereits 80 % als reine Enantiomere hergestellt.[2] Die Bedeutung der homogenen Katalyse für die Chemie zeigt sich auch in der Entscheidung, den Nobelpreis für Chemie 2001 an drei „homogene Katalytiker" zu vergeben: an Noyori und Knowles für die Entwicklung enantioselektiver Hydrierungskatalysatoren sowie an Sharpless für seine Arbeiten zu den entsprechenden Oxidationskatalysatoren. Ausgehend von diesen grundlegenden Arbeiten in den sechziger und Anfang der siebziger Jahre gibt es im Laborbereich bis heute Verbesserungen und Optimierungen der Katalysatoren oder der Reaktionsumgebung. Eine wichtige Möglichkeit zur Veränderung der Reaktionsumgebung war die vor etwa 10 Jahren von Oehme veröffentliche Überführung der Reaktion in eine wäßrig-mizellare Lösung [3].

Auch wenn in den meisten Fällen auf eins der wenigen üblichen Testsubstrate (Acetamidozimtsäure, Itaconsäure und Acrylsäure und die jeweiligen Ester) zurückgegriffen wird, herrscht eine große Vielfalt an möglichen Kombinationen von Substrat, Katalysatorkomplex und Reaktionsmedium. Als Substrate eignen sich im Prinzip alle substituierten Alkene, wobei sich eine Carbonylgruppe in β-Stellung aber als vorteilhaft herausgestellt hat. Mit dieser Gruppe kann das Substrat chelatisierend in einem Fünfring an ein Rhodiumzentrum koordinieren. Der Phosphinligand kann ein- oder mehrzähnig sein, das Rückgrat der mehrzähnigen Liganden kann sehr unterschiedliche Strukturen und Substituenten aufweisen. Mögliche Chiralitäten können im Rückgrat oder am Phosphoratom selber vorhanden sein. Der Katalysator kann gemeinsam mit dem Substrat in einer homogenen Phase gelöst, in einer zweiten, festen oder flüssigen Phase immobilisiert oder in Strukturen wie Mizellen oder hochporösen Polymeren eingesetzt werden. Die letztgenannten Strukturen grenzen sich nicht durch eine definierte

Phasengrenze von der Umgebung ab, sondern unterscheiden sich durch ihre lokale Polarität von der Umgebung. Die Übergänge zwischen dem Inneren dieser Struktur und der Umgebung sind fließend.

Aus dieser Vielfalt von Katalysatoren, Substraten und Reaktionsmedien wurde für diese Arbeit die enantioselektive Hydrierung von Acetamidozimtsäuremethylester (MAC) und Itaconsäure mit einem Rhodium-BPPM-Katalysator in wäßrig-mizellarer Lösung als Modellsystem herausgegriffen. Im Hintergrund dieser Auswahl stand das Ziel, die ausgewählte Modellreaktion auch hinsichtlich ihrer technischen Durchführbarkeit zu untersuchen. Das Substrat MAC wird seit seinem Einsatz im von Knowles entwickelten Monsanto-Verfahren als Modellsubstanz zur Untersuchung von Hydrierungsreaktionen eingesetzt. Zusammen mit der in den letzten Jahren vermehrt eingesetzten Itaconsäure steht eine große Menge von Vergleichsdaten für die Hydrierung dieser Substrate in unterschiedlichen Umgebungen zur Verfügung. Da homogene Katalysatoren ausschließlich in der Produktion von (meist chiralen) Feinchemikalien eingesetzt werden, wurde BPPM als Beispiel eines enantioselektiv wirkenden Diphosphinliganden ausgewählt.

Die Durchführung der Reaktion in wäßrig-mizellarer Lösung ist für die Anwendung in technischen Prozessen ebenfalls interessant. Einerseits wird dadurch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln, die anschließend entsorgt oder regeneriert werden müssen, vermieden. Andererseits steht mit der Ultrafiltration ein Verfahren zur Verfügung, um den Katalysator aus dem Produktgemisch zu entfernen und erneut einsetzen zu können. Als Tenside wurden neben SDS die in großen Mengen verfügbaren Marlipal-Tenside in technischer Qualität verwendet.

Grundlage der kinetischen Untersuchungen ist die in Abschnitt 2.6.2 ausführlich beschriebene Sequenz einer irreversiblen Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht mit dem dort hergeleiteten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz. Die aus der intensiven Untersuchung dieses Modellsystems erhaltenen kinetischen Daten und Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion sind auf andere, ähnliche Systeme übertragbar. Dies wird durch die Variation des Substrats, des Liganden und des Tensids gezeigt.

Die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Licht zeigt sich als überraschende neue Größe, die einen Einfluß auf die Geschwindigkeit von homogen katalysierten Reaktionen hat. Da dieser Einfluß mit dem gültigen Reaktionsmechanismus nicht erklärt werden kann, wird eine Modifikation des Mechanismus vorgeschlagen. Die Verwendung der ermittelten kinetischen Daten zum Aufbau einer Reaktionsapparatur, die einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht, bildet den Abschluß der Arbeit. Mit einer Ultrafiltration des Reaktionsgemisches ist der Rückhalt des in Mizellen eingebetteten Katalysators möglich.

Die detaillierte Beschreibung des Reaktionsmechanismus und aller Einflußgrößen ist für den technischen Einsatz einer Reaktion nicht immer nötig. Sie bietet aber die Möglichkeit, die genauen Abläufe auf molekularer Ebene zu erkennen. Nur aufgrund dieser Überlegungen zum Mechanismus und zur Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einzelne Schritte können die Größen ermittelt werden, deren Einflüsse bei der Entwicklung eines technischen Prozesses letztendlich entscheidend sind. Auch um gezielt neue, aktivere oder selektivere Katalysatoren und Reaktionssysteme zu suchen und zu entwickeln, ist ein Verständnis des genauen Mechanismus einer Reaktion notwendig.

2 Grundlagen

2.1 Reaktionskinetik

In der chemischen Reaktionstechnik werden das Wissen über die Kinetik und die Thermodynamik einer Reaktion mit den Gesetzen über Stoff-, Wärme- und Impulstransport verknüpft, um einen wirtschaftlich optimalen technischen Produktionprozeß zu entwickeln. Für die Prozeßentwicklung (Auslegung, Optimierung oder Maßstabsvergrößerung eines Reaktors und seiner Peripherie) ist eine quantitative, mathematische Beschreibung aller Vorgänge im und am Reaktor nötig. Kern dieser Beschreibung sind die Stoff- und Wärmebilanzgleichungen, in denen die Einflüsse aller Eingangs- und Betriebsparameter auf den Zustand des Gemisches am Ausgang des Reaktors zusammengefaßt sind. Einflußnehmende Parameter sind z. B. die Konzentrationen und die Temperatur im Eingangsgemisch, aber auch die Massenströme, die Reaktionsdauer, die Manteltemperatur, das Volumen und die Form des Reaktors. Zusätzlich muß eine Vielzahl von Transportkoeffizienten bekannt sein. Für die Auswahl eines geeigneten Reaktors und dessen Auslegung ist außerdem wichtig, ob die Reaktion katalysiert und in einem homogenen oder heterogenen System abläuft.[4][5][6]

Die Beschreibung des konvektiven und konduktiven Stoff- und Wärmetransportes in den Bilanzgleichungen ist für jeden chemischen Prozeß ähnlich. Die mathematische Beschreibung der Kinetik, d.h. der Reaktionsgeschwindigkeit muß jedoch für jede Reaktion neu untersucht und bestimmt werden. Die Entwicklung oder Auswahl eines kinetischen Modells, in dem alle Einflußparameter berücksichtigt sind, und die Bestimmung der darin enthaltenen kinetischen Parameter nimmt daher einen großen Teil der reaktionstechnischen Arbeit ein.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_i ist allgemein definiert als die Änderung der Stoffmenge einer reagierenden Komponente i im Gemisch, bezogen auf die Reaktionszeit und das Reaktionsvolumen.

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \tag{2.1}$$

Statt des Reaktionsvolumens V wird oft bei Reaktionen, die an Oberflächen ablaufen, deren Größe oder bei Reaktionen, an denen ein Feststoff beteiligt ist, dessen Masse als Bezugsgröße herangezogen [6]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

$$r_i = f\left(c_i, c_j, ..., T\right) \tag{2.2}$$

Die Form dieser Funktion, insbesondere die Abhängigkeit von den Konzentrationen, spiegelt meist die Vorstellungen vom Mechanismus der Reaktion wider. Die Konzentrationsabhängigkeit wird bei Elementarreaktionen sowie bei der makroskopischen Betrachtung einer komplizierteren Reaktion meist mit einem Potenzansatz beschrieben (Formalkinetik). In diesem Ansatz ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den Konzentrationen c_i, potenziert mit ihrer Reaktionsordnung n_i. Die Temperaturabhängigkeit wird in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k erfaßt.

$$r_i = c_i^{n_i} \cdot c_j^{n_j} \cdot ... \cdot k\left(T\right) \tag{2.3}$$

Wenn der Mechanismus einer komplizierteren Reaktion bekannt ist, kann sie in eine Abfolge von Elementarreaktionen zerlegt werden [7], für die einzelne Geschwindigkeitsgesetze nach Gleichung (2.3) aufgestellt werden können. Dabei entsteht ein System von meist gekoppelten Differentialgleichungen. Um trotzdem einen einzelnen Ausdruck für die Gesamtbildungsgeschwindigkeit des Hauptproduktes zu erhalten, können Annahmen getroffen werden, die es ermöglichen, das System von Differentialgleichungen analytisch zu lösen. Dazu zählt z. B. die Annahme, daß sich die Konzentration eines Zwischenproduktes im Laufe einer Reaktion nicht ändert, weil die Verhältnisse der Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen konstant ist (Steady-State). Aufgrund dieser Kombination von Einzelreaktionsgeschwindigkeiten können bei der detaillierten Beschreibung von Folge-, Parallel- oder Gleichgewichtsreaktionen auch Brüche und Summen von Konzentrationen und weiteren Konstanten auftreten. Die makroskopisch beobachtbaren Reaktionsordnungen der einzelnen Komponenten n_i sind in diesem Fall nicht mehr zwingend konstant, sondern können sich bei Veränderungen der Reaktionsbedingungen verschieben. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionsordnungen bei Elementarreaktionen konstant und gleich den stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Komponente. Werden bei der Betrachtung der makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich noch Stoffübergangsgeschwindigkeiten in mehrphasigen Systemen berücksichtigt, erweitert sich die hier vorgestellte Mikrokinetik zur Makrokinetik.

Die Mechanismen katalysierter Reaktionen sind meist aus mehreren hintereinander ablaufenden Elementarreaktionen aufgebaut, die beim Durchlaufen des Katalysekreislaufes zum freien, aktiven Katalysator zurückführen (siehe Abschnitt 2.6.1). Für die Entwicklung eines detaillierten kinetischen Modells solch einer Reaktion ist es nötig, die Abläufe im Katalysekreislauf zu kennen. Jeder der Einzelschritte folgt einem Geschwindigkeitsgesetz nach Gleichung (2.3). Die von außen beobachtbare makroskopische Kinetik ergibt sich aus der Verknüpfung dieser Geschwindigkeitsgesetze. Oft ist einer der Schritte im Katalysekreislauf sehr viel langsamer als alle anderen, dieser Schritt wird dann geschwindigkeitsbestimmend und die Kinetik der Gesamtreaktion ist gleich der Mikrokinetik für diesen einzelnen Schritt. Sobald aber zwei oder mehr Einzelschritte im Kreislauf eine ähnliche Geschwindigkeit haben, müssen im Geschwindigkeitsgesetz alle Einflußparameter dieser Einzelschritte mit der jeweiligen Gewichtung berücksichtigt werden.

Das Gesetz von Arrhenius beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Die Geschwindigkeitskonstante bei unendlich hoher Temperatur, der sogenannte Stoßfaktor k_∞, wird verringert durch die Multiplikation mit einem Exponentialterm, der kleiner Eins ist.

$$k\left(T\right) = k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{\mathrm{R}T}\right) \tag{2.4}$$

Der Exponentialterm ist eine Funktion der reziproken Temperatur sowie der Aktivierungsenergie E_A, die die Temperatursensitivität der Reaktion beschreibt. Für sehr viele Reaktionen liegt die Aktivierungsenergie im Bereich zwischen 30 und 50 kJ/mol. Dann gilt näherungsweise, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 K verdoppelt. Bei einer Aktivierungsenergie von 160 kJ/mol dagegen reicht eine Temperaturerhöhung um 2,7 °C für eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit aus.[6] Mit Hilfe des Arrhenius-Gesetzes kann die Aktivierungsenergie für eine Reaktion bestimmt werden. Dazu werden die Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen gemessen. Neben einer nichtlinearen Anpassung ist hierfür die Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur üblich. Es ergibt sich eine Gerade, deren negative Steigung

proportional zur Aktivierungsenergie der Reaktion ist.

$$\ln k = \ln k_\infty - \frac{E_\mathrm{A}}{\mathrm{R}} \cdot \frac{1}{T} \tag{2.5}$$

Die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion ist ein Bindeglied zwischen der Kinetik und der Thermodynamik einer Reaktion. Sie ist sowohl durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion

$$K = \frac{k_\mathrm{hin}}{k_\mathrm{rück}} \tag{2.6}$$

als auch durch die freie Reaktionsenthalpie

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_\mathrm{R} G}{\mathrm{R}T}\right) \tag{2.7}$$

definiert. Die Temperatursensitivität einer Gleichgewichtsreaktion kann nicht durch das Arrhenius-Gesetz beschrieben werden. Da bei Gleichgewichtsreaktionen die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion meist unterschiedlich von der Temperatur abhängen, ist auch die Gleichgewichtskonstante K temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit wird durch die van't Hoffsche Reaktionsisochore beschrieben [8].

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_\mathrm{R} H}{\mathrm{R}T^2} \tag{2.8}$$

bzw. in linearisierter Form

$$\frac{d\ln K}{d\,(1/T)} = -\frac{\Delta_\mathrm{R} H}{\mathrm{R}} \tag{2.9}$$

Das Gesetz von Arrhenius gilt nur für Elementarreaktionen. Die effektive Aktivierungsenergie, die makroskopisch für kompliziertere Reaktionssysteme beobachtet werden kann, setzt sich additiv aus den Aktivierungsenergien (bzw. den Reaktionsenthalpien bei Gleichgewichtsreaktionen) der Einzelschritte zusammen [7]. Die Gewichtung der einzelnden Summanden hängt dabei vom Einfluß der Einzelreaktionen auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ab. Dieser Einfluß kann wiederum temperaturabhängig sein. In diesem Fall ergibt sich bei der Auftragung im Arrhenius-Diagramm keine Gerade, sondern eine gebogene oder geknickte Funktion [6].

Die Selektivität S einer Reaktion muß immer dann betrachtet werden, wenn bei dieser Reaktion mehr als ein Produkt entstehen kann. Sie ist definiert als die gebildete Menge des gewünschten Produktes A, bezogen auf die verbrauchte Menge des Substrates S.

$$S = \frac{n(\mathrm{A})}{n(\mathrm{S})} \tag{2.10}$$

Bei einer Reaktion, bei der zwei Enantiomere entstehen, beschreibt die Enantioselektivität die bevorzugte Bildung des einen Enantiomers. Die Enantioselektivität bezüglich eines Enantiomers E ist analog zu Gleichung (2.10) definiert.

$$S = \frac{n(\mathrm{E})}{n(\mathrm{S})} \tag{2.11}$$

Da nur zwei Enantiomere E1 und E2 entstehen können, ist die Enantioselektivität S gleich dem Stoffmengenanteil $x(\mathrm{E1})$ des hauptsächlich entstandenen Enantiomers. Eine Reaktion

mit einer Enantioselektivität $S = 0,5$ führt zum Racemat. Zur Beschreibung der Bevorzugung eines Enantiomers steht der Bereich zwischen $S = 0,5$ und $S = 1$ zur Verfügung. Um diesen Bereich zu erweitern, wurde der Enantiomerenüberschuß *ee* eingeführt. Er ist definiert als die Differenz der Stoffmengenanteile der beiden Enantiomere und liegt zwischen 0 und 1, wenn E1 das hauptsächlich gebildete Enantiomer ist.

$$ee = x(\mathrm{E1}) - x(\mathrm{E2}) \tag{2.12}$$

Das Enantiomerenverhältnis *er*, das Verhältnis der Stoffmengenanteile der beiden Enantiomere, wird ebenfalls zur Beschreibung der Selektivität einer Reaktion herangezogen.

$$er = \frac{x(\mathrm{E1})}{x(\mathrm{E2})} \tag{2.13}$$

Die Enantioselektivität, der Enantiomerenüberschuß und das Enantiomerenverhältnis können ineinander umgerechnet werden. So ist zum Beispiel

$$ee = 2S - 1 \tag{2.14}$$

und

$$ee = \frac{er - 1}{er + 1}\ . \tag{2.15}$$

2.2 Mizellare Systeme

2.2.1 Tenside

Tenside sind Moleküle, die sowohl einen polaren, hydrophilen als auch einen unpolaren, hydrophoben Strukturanteil enthalten. Solche Moleküle werden als amphiphil bezeichnet. Der unpolare Anteil besteht meist aus einer linearen oder gering verzweigten Kohlenstoffkette, teilweise sind in diese Kette aromatische oder fluorierte Gruppen eingebaut. Als polare Gruppen werden Sulfate, Carbonate, Phosphate, Amine, Mehrfach-Alkohole (Kohlenhydrate, Glycerol, Ethylenglykol) oder Polyethoxylate verwendet. Anhand der unterschiedlichen Ladung der hydrophilen Gruppe werden Tenside in anionische, kationische, nichtionische und amphotere (oder zwitterionische) Tenside unterteilt. In einem zweiphasigen Gemisch aus Wasser und einer nicht mit Wasser mischbaren, unpolaren Flüssigkeit reichern sich Tenside an der Phasengrenzfläche an und bilden dort einen monomolekularen Film. Durch ihre teilweise Löslichkeit in beiden Phasen wechselwirken sie mit beiden Phasen, wodurch sie die Eigenschaften des Zweiphasensystems verändern. Die Oberflächenspannung zwischen den Phasen wird herabgesetzt. Damit steigt die Benetzungsfähigkeit und die Dispergierbarkeit der Flüssigkeiten. Die Neigung zur Koaleszenz von emulgierten Tropfen wird reduziert, Emulsionen werden stabilisiert. Teilweise werden Mischungslücken verkleinert oder ganz unterdrückt. [9] Aufgrund ihrer Oberflächenaktivität und der Fähigkeit zur Solubilisierung und Stabilisierung von Emulsionen (s.u.) werden Tenside vielfältig eingesetzt. Sie sind Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetika, Kunststoffen und Nahrungsmitteln.

In dieser Arbeit wurden sowohl anionische als auch nichtionische Tenside verwendet. Kationische Tenside schienen ungeeignet für die untersuchte Reaktion, da der ebenfalls positiv geladene Katalysatorkomplex schlechter in eine kationische Mizelle eingelagert wird. In den ersten Arbeiten über den positiven Einfluß von Tensiden in wäßrigem Reaktionsmedium wurde auch über die Verwendung von kationischen Tensiden berichtet [10][11]. Dieser Weg wurde

Tabelle 2.1: Verwendete Tenside

Typ	Tensid	unpolare Gruppe	polare Gruppe	cmc mol/l
anionisch	SDS	CH_3-$(CH_2)_{11}$–	–O-SO_3Na	$8 \cdot 10^{-3}$
	Marlinat 242/90	CH_3-$(CH_2)_{12-14}$–	–$(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_9$-O-$SO_3Na$	
nichtionisch	Marlipal O13/80	CH_3-$(CH_2)_{12}$–	–$(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_8$-OH	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	Marlipal 1618/11	CH_3-$(CH_2)_{15-17}$–	–$(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_{11}$-OH	$4 \cdot 10^{-5}$
	Glucopon 215 CSUP	CH_3-$(CH_2)_{8-10}$–	–$(C_6H_{12}O_6)_{1-2}$	

allerdings nicht weiter verfolgt. In Tabelle 2.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Tenside mit ihren polaren und unpolaren Strukturanteilen zusammengestellt. Da es sich (abgesehen von SDS) um Tenside in technischer Reinheit handelt, sind die angegebenen stöchiometrischen Indizes n, m der Methylengruppen $(CH_2)_n$ bzw. der Ethoxylatgruppen $(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_m$ nur Mittelwerte von relativ breiten Verteilungen. Zur Abkürzung werden die Strukturformeln für Alkylethoxylate oft als $C_{n+1}E_m$ angegeben.

2.2.2 Mizellen

Tenside lösen sich sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln in geringen Mengen monomer. Bei einer für jedes Tensid charakteristischen Konzentration, der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc, bilden die Tensidmoleküle spontan meist kugelförmige Mizellen. In den Mizellen sind die Tensidmoleküle so angeordnet, daß der in der umgebenen Flüssigkeit lösliche Teil nach außen und der unlösliche Teil in die Mizelle hinein zeigt. Die Tensidmoleküle sind nicht starr angeordnet, sondern bilden ein mehr oder weniger geordnetes, dynamisches Bündel (Abbildung 2.1, links) mit unregelmäßiger Oberfläche und teilweise nichtradialer Anordnung der Alkylketten [9][12]. Mizellen in unpolaren Lösungsmitteln, in denen sich die hydrophilen Molekülanteile im Inneren der Mizelle befinden und die hydrophoben Anteile nach außen weisen, werden als inverse Mizellen bezeichnet. Die Assoziation und Dissoziation von einzelnen Tensidmolekülen oder kleineren Gruppen ist sehr schnell (Abbildung 2.1, rechts). Die Verweilzeit eines Tensidmoleküls in einer Mizelle liegt zwischen 10^{-5} und 10^{-3} Sekunden [9][13]. Für die Mizellen einer Mikroemulsion aus Wasser, Cyclohexan und Marlipal O13/60 wurden Austauschgeschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von 10^9 l/(mol s) bestimmt [14]. Die Lebensdauer einer ganzen Mizelle kann abhängig vom Tensid zwischen einigen Millisekunden und einigen Sekunden betragen. Dabei sind Mizellen von nichtionischen Tensiden im Normalfall stabiler.[13]

Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration bleibt die Menge von frei gelösten und sich an der Phasengrenze anordnenden Tensidmolekülen konstant gleich der cmc, alle hinzukommenden Moleküle werden in Mizellen eingebunden. Dabei bleibt die Aggregationszahl N in den Mizellen bei einer Zugabe von Tensidmolekülen konstant, lediglich die Anzahl der Mizellen erhöht sich.

Mizellen von nichtionischen Tensiden, bei denen keine abstoßenden Kräfte zwischen den hydrophilen Gruppen auftreten, haben eine mittlere Aggregationszahl $N \approx 1000$ und einen mittleren Durchmesser d zwischen 5 und 25 nm. Mizellen von ionischen Tensiden mit vergleichbarem hydrophoben Molekülteil sind etwas kleiner. Zwar ist der Kern der Mizelle lockerer gepackt und damit größer, um die Abstoßungskräfte der ionischen Gruppen in der

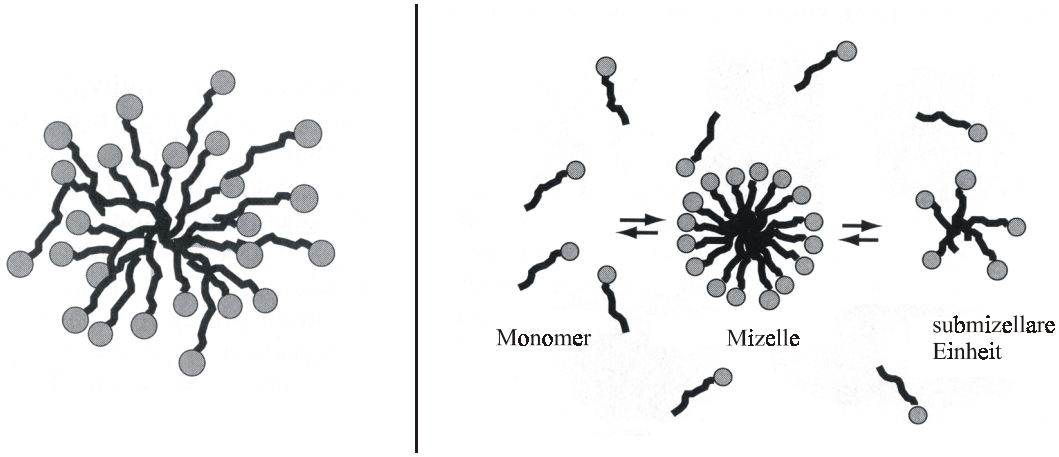


Abbildung 2.1: Ansicht einer Mizelle als dynamische Struktur (links), Assoziation und Dissoziation von Tensidmolekülen und kleineren Gruppen (rechts). Aus [9]

äußeren, hydrophilen Kugelschicht zu minimieren. Diese Schicht ist aber bei ionischen Tensiden sehr viel dünner, da der hydrophile Molekülteil nur aus einer kleinen ionischen Gruppe besteht. Die Aggregationszahl liegt für ionische Tenside bei etwa $N \approx 100$. In [15] wird für reine SDS-Mizellen eine Aggregationszahl von $N = 69$ angegeben. Mit steigender Kettenlänge des hydrophoben Molekülanteils sinkt die cmc und steigt die Aggegationszahl, so daß die Mizellen größer werden. Derselbe Effekt kann durch eine Temperaturerhöhung oder bei ionischen Tensiden durch eine Zugabe eines Elektrolyten erreicht werden.[9][16]

Die kritische Mizellbildungskonzentration sinkt mit steigender Temperatur leicht. Sehr viel stärker wird sie jedoch von weiteren Komponenten in der Lösung, insbesondere von gelösten Salzen abgesenkt. So kann z.B. die cmc von SDS durch die Zugabe einer kleinen Menge eines Rutheniumsalzes ($n\,(\mathrm{T})\,/n\,(\mathrm{Ru}) > 100$) von $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l auf $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l verringert werden [17]. Alle Faktoren, die eine Erhöhung der Aggregationszahl bewirken, senken die cmc. Die cmc ist bei nichtionischen Tensiden etwa um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als bei ionischen Tensiden. Eine Vergrößerung oder Verkleinerung des hydrophilen Molekülteils von nichtionischen Tensiden beeinflußt meist erheblich den Polaritätsgradienten innerhalb des Moleküls und hat daher einen größeren Einfluß auf die cmc als ein Austausch der hydrophilen Gruppe in einem ionischen Tensid.

Die Konzentrationsabhängigkeit von einigen physikalischen Eigenschaften der Tensidlösung ändert sich an der cmc deutlich (siehe Abbildung 2.2). Durch die Bildung von Mizellen steigt die Trübung der Flüssigkeit oberhalb der cmc stark an, die Äquivalentleitfähigkeit nimmt stärker ab als unterhalb der cmc. Da die in den Mizellen eingebundenen Tensidmoleküle nicht oberflächenaktiv sind, bleibt die Oberflächenspannung der Flüssigkeit oberhalb der cmc nahezu konstant. Die cmc kann daher leicht durch die Beobachtung einer dieser Eigenschaften bei steigender Tensidkonzentration bestimmt werden.

Im Phasendiagramm einer wäßrigen Tensidlösung, in dem das Phasenverhalten der Lösung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und der Temperatur dargestellt wird (Abbildung 2.3), ist die Phase mit stabiler Mizellbildung nach links von der cmc-Linie begrenzt. Zusätzlich ist sie nach oben und unten durch Mischungslücken begrenzt. Bei den hier häufig verwendeten nichtionischen Alkylethoxylaten (Marlipal-Tensiden) trat die obere Mischungslücke zwischen 50 und 60 °C auf. Die Löslichkeit von ionischen Tensiden in Wasser erhöht sich dagegen mit der Temperatur, so daß mit diesen Tensiden meist keine obere Phasenbe-

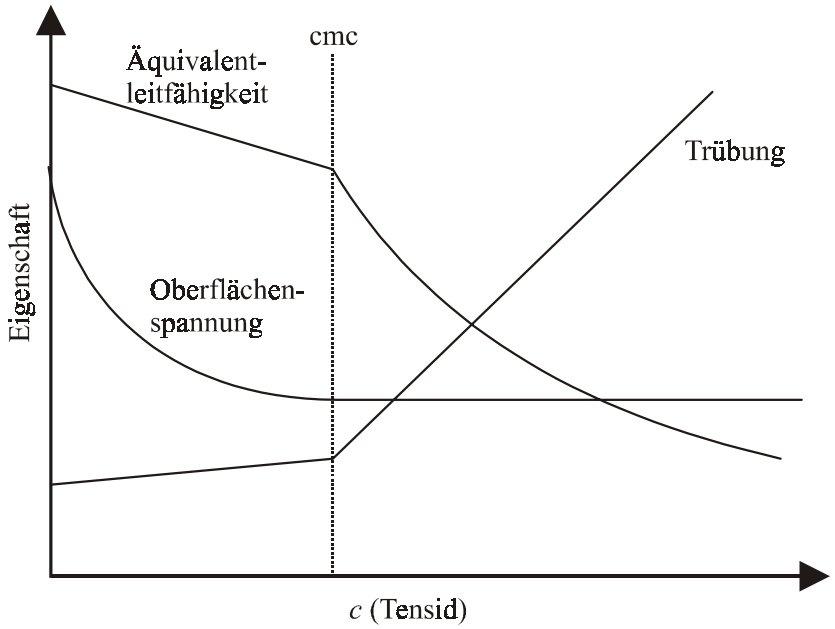


Abbildung 2.2: Änderung physikalischer Eigenschaften einer Tensidlösung an der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc. Nach [9]

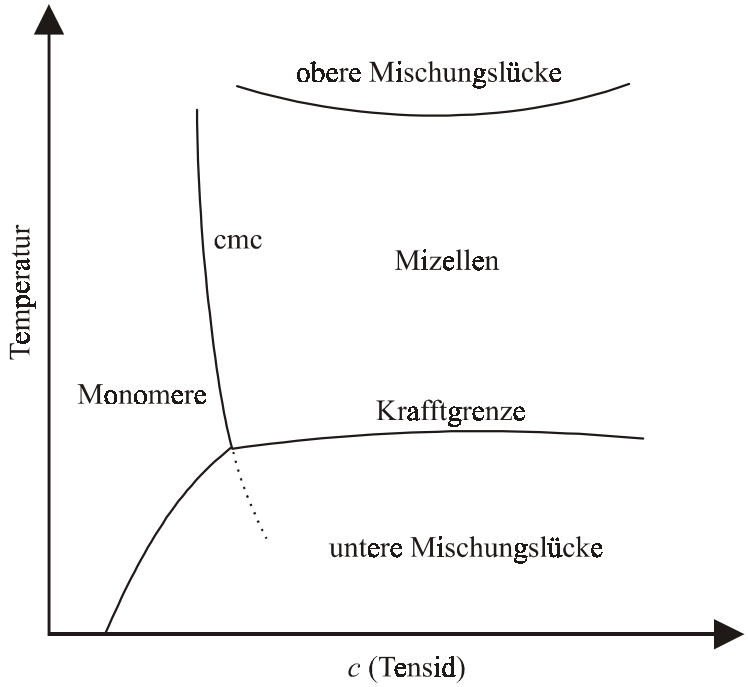


Abbildung 2.3: Schematisches Phasendiagramm einer wäßrigen Tensidlösung nach [16]

grenzung beobachtet wird. Bei ionischen und stark hydrophilen Tensiden ist die Mizellphase nach unten durch die Löslichkeit der Tensidmonomere im Wasser beschränkt. Diese Löslichkeitsgrenze wird als Krafftgrenze bezeichnet.

2.2.3 Solubilisierung und Emulsionen

In den Kern der Mizelle kann ein zweiter, in der umgebenen Flüssigkeit nicht löslicher Stoff eingeschlossen werden. Die Löslichkeit dieses Stoffes in der Flüssigkeit wird durch den Zusatz eines Tensides also scheinbar erhöht. Dieser Effekt wird Solubilisierung oder Lösungsvermittlung genannt. Abhängig von der Polarität des solubilisierten Stoffes wird dieser sich eher in der Mitte der Mizelle, an der äußeren Randschicht oder in der sogenannten Palisadenschicht (Stern layer) am Übergang zwischen den hydrophilen und hydrophoben Anteilen der Tensidmoleküle anordnen (Abbildung 2.4).

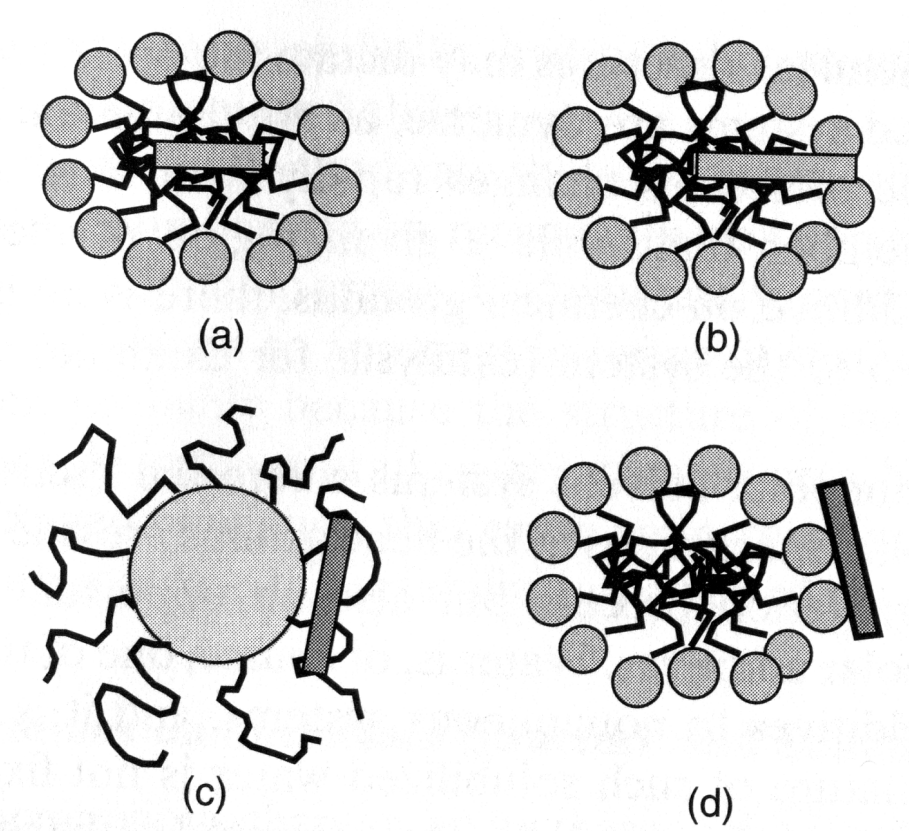


Abbildung 2.4: Einbettung eines solubilisierten Stoffes (a) im Inneren der Mizelle, (b) in der Palisadenschicht, (c) in der äußeren Schicht einer nichtionischen Mizelle, (d) in der äußeren Schicht einer ionischen Mizelle. Aus [9]

Je größer die Mizelle ist, desto größer ist die Menge eines Stoffes, die solubilisiert werden kann. Nichtionische Tenside mit einer langen Kohlenwasserstoffkette bilden große Mizellen und sind daher am besten als Lösungsvermittler in Wasser geeignet.

Ein Tropfen einer in der umgebenen Flüssigkeit emulgierten Flüssigkeit kann ebenfalls solubilisiert werden. Die so von Tensidmolekülen umgebenen Tropfen können nur schwer wieder koagulieren. Auf diese Weise werden Emulsionen, die sich ohne Einsatz eines Tensids schnell wieder in die zwei Flüssigkeitsphasen trennen würden, stabilisiert. Bei der Auswahl eines geeigneten Emulsionsstabilisators muß besonders auf das passende Verhältnis der Löslichkeit des hydrophoben bzw. hydrophilen Molekülteiles in der unpolaren bzw. polaren Flüssigkeitsphase geachtet werden. Ist das Tensid in einer der beiden Phasen besser löslich, ordnet es sich

nicht an der Phasengrenze an, sondern wird in der entsprechenden Phase angereichert. Eine Möglichkeit, dieses Verhältnis der Löslichkeiten zu beschreiben ist die Hydrophil-Lipophil-Balance HLB. Diese ist definiert als der durch 5 geteilte prozentuale Anteil der hydrophilen Molekülgruppe an der molaren Masse [18]. Tenside mit hohen HLB-Werten (8 bis 18) sind sehr gut wasserlöslich und stabilisieren bevorzugt Öl-in-Wasser(o/w)-Emulsionen. Tenside mit niedrigen HLB-Werten (3 bis 6) sind dagegen eher zur Stabilisierung von Wasser-in-Öl(w/o)-Emulsionen geeignet. Passend zum Polaritätsunterschied der beiden Flüssigkeiten kann ein Tensid so anhand seines HLB-Wertes ausgewählt werden.[9]

2.2.4 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind einphasige, thermodynamisch stabile Emulsionen aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten und einem Tensid. Die Tröpfchengröße der dispergierten Phase liegt im Gegensatz zu normalen Emulsionen unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht. Mikroemulsionen sind daher klar und durchsichtig. Aufgrund dieser kleinen Tropfenabmessungen können sie zusammen mit „geschwollenen", solubilisierenden Mizellen zwischen den einfachen, leeren Mizellen und den Emulsionen eingeordnet werden. Normalerweise ist eine der beiden Flüssigkeiten in einer Mikroemulsion Wasser, teilweise muß noch eine vierte Komponente (Alkohol) als Cotensid zugegeben werden. Die Zusammensetzung einer Mikroemulsion ist charakterisiert durch den Volumenanteil ϕ der organischen Phase in der Mischung der beiden Flüssigkeiten

$$\phi = \frac{V\,(\text{org.Ph.})}{V\,(\text{org.Ph.}) + V\,(\text{Wasser})}\ , \tag{2.16}$$

den Massenanteil α der organischen Phase in der Mischung der beiden Flüssigkeiten

$$\alpha = \frac{m\,(\text{org.Ph.})}{m\,(\text{org.Ph.}) + m\,(\text{Wasser})} \tag{2.17}$$

und den Massenanteil γ des Tensids im ternären Gemisch

$$\gamma = \frac{m\,(\text{Tensid})}{m\,(\text{Tensid}) + m\,(\text{org.Ph.}) + m\,(\text{Wasser})}\ . \tag{2.18}$$

Das Phasenverhalten solcher ternärer Gemische wird üblicherweise in einem Phasenprisma dargestellt, das durch das Dreiecksdiagramm der drei Komponenten und die Temperatur als Ordinate aufgespannt wird. Als übersichtlichere Darstellungen des Phasenverhaltens werden Schnitte durch das Prisma bei konstanter Temperatur T, konstantem Tensidgehalt γ oder konstantem Verhältnis der beiden Flüssigkeiten α bzw. ϕ gewählt. In Abbildung 2.5 ist solch ein Schnitt bei konstantem Massenanteil α dargestellt.

Das Auftreten einer einphasigen, stabilen Mikroemulsion ist auf einen relativ kleinen Bereich oberhalb des Tensidgehaltes $\bar{\gamma}$ im Phasendiagramm beschränkt. Außerhalb dieses Bereiches treten zwei- oder dreiphasige Systeme auf. Ausgehend von einer stabilen Mikroemulsion nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit eines nichtionischen Tensids in Wasser ab. Die Mikroemulsion zerfällt in eine tensidhaltige, organische Phase und eine Wasserphase (Gebiet $\bar{2}$). Umgekehrt zerfällt solch eine Mikroemulsion bei tiefen Temperaturen in eine tensidhaltige Wasserphase und eine fast reine organische Phase (Gebiet $\underline{2}$). Bei geringeren Tensidgehalten tritt ein Dreiphasengebiet auf, in dem eine Mikroemulsionsphase durch eine wäßrige und eine organische Phase eingeschlossen ist. Dieses Dreiphasengebiet ist begrenzt durch die Temperaturen T_u und T_l. Beim Mittelwert dieser beiden Temperaturen $\bar{T}$

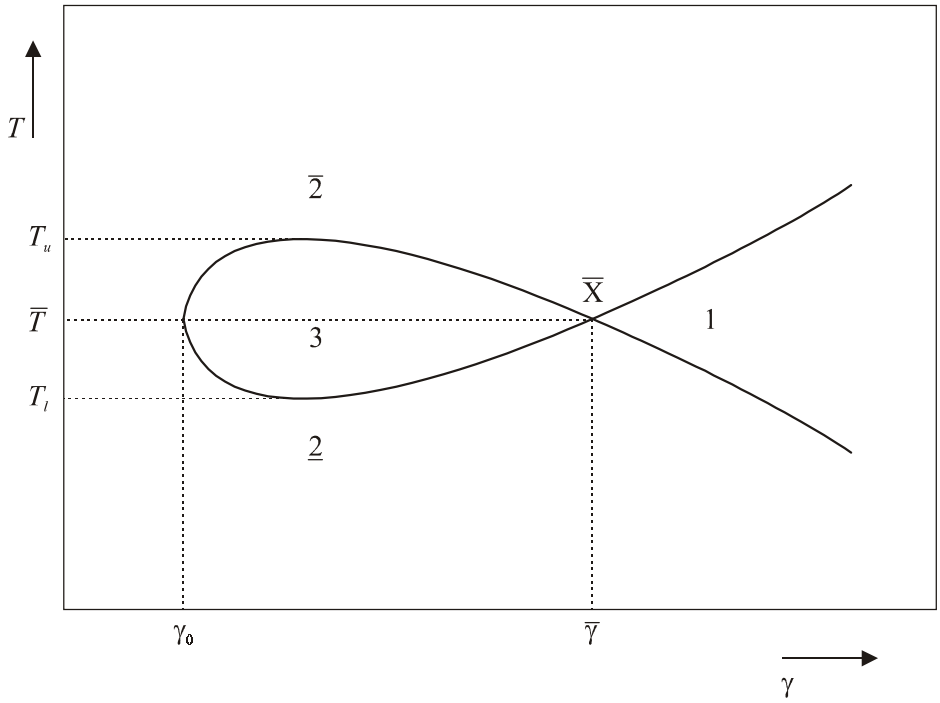


Abbildung 2.5: Schematisches Phasendiagramm einer Mischung aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten und Tensid bei konstantem Massenanteil α. Nach [19]

wird die kleinste Menge Tensid benötigt (Tensidgehalt $\bar{\gamma}$), um eine einphasige Mikroemulsion zu erhalten. Bei sehr hohen Tensidgehalten bilden sich flüssigkristalline Phasen.[19][9]

2.3 Ultrafiltration

Filtrationsprozesse werden abhängig von der Größe der abzutrennenden Teilchen in Gruppen eingeteilt. Sie unterscheiden sich in der Porenweite der verwendeten Filterschicht. Die Normal- und Mikrofiltration ist durch die Porengröße des Filtermaterials auf Partikelgrößen über 500 nm beschränkt. Die Abtrennung von Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 5 und 500 nm an einer porösen Membran wird Ultrafiltration genannt. Auch dieser Prozeß wird vollständig durch Siebeffekte bestimmt. Bei der Abtrennung noch kleinerer Partikel oder einzelner Moleküle durch Nanofiltrations- und Osmoseprozesse gewinnen zusätzlich molekulare Wechselwirkungen und Lösungsphänomene an Bedeutung. [18]

Neben suspendierten Feststoffpartikeln, Latices, Proteinen und Viren gehören auch Mizellen und die mizellaren Strukturen von Emulsionen und Mikroemulsionen in die Gruppe von dispergierten Teilchen, die durch eine Ultrafiltration von der kontinuierlichen Phase abgetrennt werden können. Obwohl Mizellen nicht starr, sondern dynamische Assoziate von Tensidmolekülen sind, verhalten sie sich beim Filtrieren wie Makromoleküle in Lösung [20] und können effektiv filtriert werden. Dies wurde in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen. Lediglich die frei in der Flüssigkeit gelösten Tensidmoleküle werden nicht zurückgehalten. Die Tensidkonzentration im Permeat entspricht daher immer der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc. Die Ultrafiltration eines mizellaren Systems ist somit eine Möglichkeit, die cmc eines Tensids zu bestimmen.

Die für die Ultrafiltration eingesetzten Membranen bestehen meist aus modifizierter Cel-

lulose oder Polymeren. Teilweise werden auch poröse Keramiken eingesetzt. Die Auswahl eines geeigneten Materials wird durch die Beständigkeit gegenüber den Inhaltsstoffen der Lösung bzw. der Emulsion sowie durch die Benetzungsfähigkeit festgelegt. In der Regel sind Ultrafiltrationsmembranen unsymmetrisch aufgebaut, d. h., die feinporige dünne Filterschicht ist auf eine dickere grobporige Trägerschicht aufgebracht. Die Trennwirkung der Membran wird dann durch die Porosität der Filterschicht bestimmt, ihre Stabilität durch die Trägerschicht. Die Trennwirkung einer Membran wird vom Hersteller meist mit dem Molekülgewicht eines Standardpolymers, das zu mindestens 90 % zurückgehalten wird, angegeben (*molecular weight cut-off*, MWCO, Angabe in g/mol).[20] Eine genaue Angabe des mittleren Porendurchmessers ist damit nicht verbunden. Er kann aber abgeschätzt werden, wenn der Rückhalt von Mizellen oder Partikeln mit bekannter Größe untersucht wird [21]. Eine Membran mit einem MWCO von 30000 g/mol hat etwa einen mittleren Porendurchmesser von 5 nm [22], für MWCO = 10000 g/mol ergibt sich der Porendurchmesser $d = 1$ nm [20]. Für die Ultrafiltration von Mizellen sind abhängig vom verwendeten Tensid und damit vom mittleren Durchmesser der Mizellen Membranen mit einem MWCO von 500 bis zu einigen 10000 g/mol einsetzbar. Umgekehrt kann auch die Größenverteilung von Mizellen durch eine Ultrafiltration mit Membranen verschiedener, bekannter Porengröße ermittelt werden [23].

Wenn selektiv eine Komponente aus einer Lösung in den Mizellen gelöst werden kann, ist es möglich, diese durch eine Ultrafiltration vom Rest der Lösung abzutrennen (*micellar enhanced ultrafiltration*, MEUF). Zur Abwasserreinigung werden gezielt Tenside zugesetzt, um geringe Mengen von gelösten organischen Stoffen oder Schwermetallsalzen in den Mizellen zu solubilisieren und durch eine Ultrafiltration vom Wasser abzutrennen [24][25][26][27][28]. Chlorierte Kohlenwasserstoffe können auf diese Weise zu über 99 % zurückgehalten werden [29]. Wenn in der Mizelle eine enantiomerenreine Aminosäure eingebettet ist, können mit Hilfe der MEUF sogar Enantiomere getrennt werden [30][31]. Bei allen auf diese Weise gereinigten Lösungen kommt aber das Tensid in einer Konzentration, die der cmc entspricht, als neue Verunreinigung dazu. Um dies zu verhindern, wurde kürzlich eine neue Methode entwickelt, um organische Verunreinigungen aus Abwässern zu entfernen. Die Membran trennt hierbei das Abwasser und eine mizellare Tensidlösung. Die durch die Membran transportierte organische Verunreinigung wird auf der Permeatseite in den Mizellen solubilisiert und so dem Verteilungsgleichgewicht entzogen (*aqueous micellar solvent extraction*, AMSE). Auf diese Weise kann die Verunreinigung vollständig aus dem Abwasser entfernt werden, gleichzeitig wird durch die Membran eine Kontamination des Abwassers mit Tensid ausgeschlossen [32].

Wie Verunreinigungen können auch in Mizellen eingebettete Katalysatoren durch eine Ultrafiltration vom Produktgemisch abgetrennt werden. Möglichkeiten zur Immobilisierung von Katalysatoren in festen Partikeln oder Mizellen sind in Abschnitt 2.5.2 näher beschrieben. Ein Übergang von der homogenen Reaktionsführung zu einem heterogenisierten System, das nach der Reaktion durch eine Ultra- oder Nanofiltration getrennt wird, läßt sich in den meisten Fällen auch wirtschaftlich rechtfertigen. Neben dem verwendeten Metall sind insbesondere die aufwendig aufgebauten, chiralen Phosphinliganden sehr teuer (100 bis 500 $/g [33]). Rückhalt und Recycling des Katalysators erhöhen die *turn over number* und senken die Betriebskosten daher erheblich.

Bisher wurde in der Literatur nur die Abtrennung von Hydrierungskatalysatoren beschrieben, die kovalent an festen Trägern gebunden waren. Die verschiedenen Möglichkeiten der Bindung an das Trägermaterial sind in Abschnitt 2.5.2.1 dargestellt. Nicht-kovalent gebundene Katalysatoren werden leicht aus dem Trägermaterial herausgewaschen (*leaching*), was eine quantitative Abtrennung schwierig macht. Durch die Einbettung in mizellartig aufgebaute

Polymere kann das *leaching* aber erfolgreich unterdrückt werden. Ein Recycling von in polymerisierten Tensiden oder in Block-Copolymeren immobilisierten Hydrierungskatalysatoren ist daher möglich. Ein in ein Block-Copolymer eingebetteter Katalysator (der auch in dieser Arbeit verwendete Rhodium-BPPM-Komplex) kann zu über 99 % zurückgehalten und für eine weitere Reaktion eingesetzt werden. Durch die Einlagerung in eine durch Polymerisation der Tensidmoleküle starre Mizelle ist ein Rückhalt von über 95 % möglich. Die Reaktion und die anschließende Filtration wurden satzweise durchgeführt. Ein Problem waren dabei die hohen Filtrationszeiten. Im Gegensatz zu den Block-Copolymeren (M = 6500 g/mol) konnten aber die polymerisierten Mizellen (M = 29000 g/mol) durch ein relativ grobporiges Membranmaterial (MWCO = 10000 g/mol) filtriert werden.[34][35]

Die Ultrafiltration von in einfachen Mizellen heterogenisierten Hydrierungskatalysatoren wurde bisher noch nicht beschrieben. Da aber die quantitative Abtrennung von anderen Stoffen aus einer wäßrigen Lösung möglich ist (s.o.), sollte auch die Abtrennung von wasserunlöslichen Katalysatoren kein Problem darstellen. Als Abschluß dieser Arbeit wird in Kapitel 4.5 die erfolgreiche Durchführung einer Hydrierungsreaktion in wäßrig-mizellarer Lösung mit kontinuierlicher Abtrennung der Produktlösung vorgestellt. Durch die kontinuierliche Betriebsweise wurde eine Kontamination des Reaktorraums mit Sauerstoff und die daraus folgende Deaktivierung des Katalysators vermieden. Für die Auslegung solch eines Prozesses ist allerdings eine genaue Kenntnis der Reaktionskinetik und der Ultrafiltration nötig.

Der Rückhalt R, der bei einer Ultrafiltration erreicht werden kann, ist durch die Konzentrationen des abzutrennenden Stoffes im Retentat c_{Ret} und im Permeat c_{Per} definiert.

$$R = 1 - \frac{c_{\mathrm{Per}}}{c_{\mathrm{Ret}}} \tag{2.19}$$

Der Volumenstrom des Permeats durch die Membran ist abhängig von der Größe der Membran, dem Porendurchmesser, der Viskosität des Lösungsmittels, der Art und Konzentration des abzutrennenden Teilchens sowie von der Druckdifferenz, die zwischen Permeat- und Retentatraum angelegt wird. Diese Druckdifferenz wird im allgemeinen als Transmembrandruck bezeichnet. In erster Näherung ist die auf die Membranfläche bezogene Permeatvolumenstromdichte J_{Per} proportional zum angelegten Transmembrandruck Δp. Alle weiteren Einflußgrößen werden in der Membrankonstanten A_{M} zusammengefaßt.

$$J_{\mathrm{Per}} = A_{\mathrm{M}} \cdot \Delta p \tag{2.20}$$

Die Membrankonstante A_{M} setzt sich aus der Viskosität η der Flüssigkeit und dem Membranwiderstand R_{M} zusammen.

$$A_{\mathrm{M}} = \frac{1}{\eta \cdot R_{\mathrm{M}}} \tag{2.21}$$

Die lineare Abhängigkeit des Permeatstroms von der Druckdifferenz gilt streng nur für reines Lösungsmittel. Bei einer realen Filtration wird sich aber direkt an der Membran immer eine Schicht ausbilden, in der sich der abzutrennende Stoff anreichert und so den Permeatstrom verringert (Konzentrationspolarisation). Dies wird durch die Ablagerungen von Partikeln, die als Verunreinigung in der Flüssigkeit vorhanden sind, noch verstärkt (Fouling).[20] Gerade bei der Filtration von mizellaren Lösungen und Emulsionen bildet sich sehr schnell ein geschlossener Film aus adsorbierten Tensidmolekülen auf der Membranoberfläche. Teilweise werden sogar ganze Poren durch assoziierte Tensidmoleküle verstopft. Die Flüssigkeit auf der Druckseite der Membran muß daher eine ausreichend hohe Tangentialgeschwindigkeit an der Membranoberfläche haben, um die Grenzschicht an der Membran, in der sich die abzutrennenden Teilchen anreichern können, so schmal wie möglich zu halten. Dies wird durch

starkes Rühren oder, im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Thin-Channel-Moduls, durch die Strömung in einem schmalen Kanal entlang der Membran erreicht.

Die Abhängigkeit des Rückhalts und des Permeatstroms von der Filtrationszeit, dem Transmembrandruck, der Größe des Tensidmoleküls und seiner beiden Strukturanteile und dem Porendurchmesser der Membran (wiedergegeben duch den MWCO) wurde schon intensiv untersucht [20][22]. Erwartungsgemäß steigt der Permeatstrom und sinkt der Rückhalt mit steigender Porengröße des Membranmaterials. Große Mizellen, die bevorzugt von Tensiden mit einer langen hydrophoben Kohlenstoffkette und einem kleinen hydrophilen Molekülteil gebildet werden, lassen sich besser zurückhalten als kleine Mizellen. Werden Membranen mit einem MWCO kleiner als 10000 g/mol genutzt, werden alle nichtionischen Alkylethoxylate zwischen $C_{12}E_5$ und $C_{16}E_8$ zu über 96 % zurückgehalten, das entspricht einem Rückhalt der Mizellen von über 97 % [22]. Wie oben schon beschrieben, kann der in ein Blockcopolymer (M = 6500 g/mol) eingelagerte Hydrierungskatalysator Rh-BPPM zu 99 % an einer Membran (MWCO = 5000 g/mol) zurückgehalten werden [35]. Diese erzwungene Molekülmassenvergrößerung kann vermieden werden, wenn auf große Katalysatorkomplexe und Nanofiltrationsmembranen (MWCO = 200 bis 700 g/mol) übergegangen wird [36]. Allerdings muß dann mit deutlich höherem Transmembrandruck gearbeitet werden.

2.4 Katalyse

Katalyse ist die Beschleunigung einer Reaktion durch eine zusätzliche Komponente im Reaktionsgemisch, die aber selbst durch die Reaktion nicht verbraucht wird. Unter diese Definition eines Katalysators fallen nicht nur Substanzen, die aktiv als Reaktionspartner beteiligt sind, sondern auch solche, die eine bestimmte Reaktionsumgebung realisieren, wie zusätzliche Lösungsmittel oder Tenside. Katalysatoren im engeren Sinne sind aber Stoffe, die mit einem oder mehreren Reaktionspartnern chemisch wechselwirken und so einen Reaktionsablauf ermöglichen, der sonst nicht oder nur sehr langsam realisierbar wäre. Dabei kann der Katalysator

- den Übergangszustand stabilisieren,
- Bindungen der Edukte lockern oder brechen,
- die Reaktionspartner in räumlicher Nähe halten,
- die Reaktionspartner dabei zusätzlich in einer bestimmten Lage zueinander halten,
- Nebenreaktionen verhindern oder
- als Elektronenakzeptor und -donator wirken. [7]

In allen Fällen wird die Reaktion dadurch beschleunigt, daß die Aktivierungsenergie abgesenkt wird. Chemische Gleichgewichte werden durch einen Katalysator nicht verschoben.

Der Einsatz eines chiralen Katalysators bringt als weiteren Vorteil mit sich, daß mit Hilfe eines einzelnen chiralen Moleküls eine große Zahl neuer chiraler Moleküle gebildet werden. Die Alternative zur Herstellung von chiralen Substanzen ist die kostenintensivere 1:1-Umsetzung einer chiralen Vorstufe. Neben diesem Kostenfaktor ist meist auch die Abtrennung eines nur in Spuren vorhandenen Katalysators einfacher als die Spaltung von kovalenten Bindungen zu Seitenketten der Vorstufe.[37]

Die Aktivität eines Katalysators wird häufig mit Hilfe der *turn over frequency* TOF angegeben. Diese Frequenz gibt die Anzahl der Katalysekreisläufe an, die pro Katalysatormolekül und pro Sekunde durchlaufen werden. Da in jedem Kreislaufdurchgang ein Produktmolekül gebildet wird, ist die TOF die auf die eingesetzte Katalysatormenge bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt als Produktbildungsgeschwindigkeit.

$$\mathrm{TOF} = \frac{dn\,(\mathrm{P})}{dt} \cdot \frac{1}{n_0\,(\mathrm{K})} \tag{2.22}$$

In dem für diese Arbeit realisierten Versuchsaufbau ist die Produktbildungsgeschwindigkeit gleich der Dosiergeschwindigkeit des Wasserstoffs. Die TOF ist damit direkt aus dem Volumenstrom des dosierten Wasserstoffs berechenbar.

$$\mathrm{TOF} = \frac{dn_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{1}{n_0\,(\mathrm{K})} \tag{2.23}$$

$$\mathrm{TOF} = \frac{dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{p_0}{\mathrm{R} \cdot T_0} \cdot \frac{1}{n_0\,(\mathrm{K})} \tag{2.24}$$

Neben der zur Reaktionsgeschwindigkeit proportionalen *turn over frequency* TOF ist die zum Umsatz proportionale *turn over number* TON eine weitere Größe, die zur Beschreibung von katalysierten Reaktion oft herangezogen wird. Die TON ist definiert als die Menge gebildeten Produkts bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge und gibt damit die Zahl der durchlaufenden Katalysezyklen wieder. Die Menge gebildeten Produkts ist bei der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion gleich der verbrauchten Wasserstoffmenge. Auch die TON ist daher aus den aufgenommenen Meßdaten berechenbar.

$$\mathrm{TON} = \frac{n\,(\mathrm{P})}{n_0\,(\mathrm{K})} \tag{2.25}$$

$$= \frac{n_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{n_0\,(\mathrm{K})} \tag{2.26}$$

$$\mathrm{TON} = \frac{V_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{n_0\,(\mathrm{K})} \cdot \frac{p_0}{\mathrm{R} \cdot T_0} \tag{2.27}$$

Ein in der Technik ebenfalls häufig benutzter Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit ist die auf das Reaktionsvolumen V_{R} und die Reaktionszeit t_{R} bezogene Raum-Zeit-Ausbeute RZA.

$$RZA = \frac{n\,(\mathrm{P})}{V_{\mathrm{R}} \cdot t_{\mathrm{R}}} \tag{2.28}$$

2.4.1 Homogene und heterogene Katalyse

Katalysierte Reaktionen werden aufgrund der Aggregatzustände des Katalysators und der eigentlichen Reaktionspartner in zwei große Klassen eingeteilt. In der heterogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktionspartner in zwei verschiedenen Phasen vor, meist wird der feste Katalysator von einer Flüssigkeit oder einem Gas umspült. Dies hat den Vorteil, daß der Katalysator nach der Reaktion leicht vom Gemisch abzutrennen ist. Eine aufwendige Katalysatorrückführung ist daher nicht nötig, die Standzeiten der Katalysatoren sind im allgemeinen relativ hoch. Häufig wirkt sich allerdings der Stofftransport über die Phasengrenze negativ aus. Er wird geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion, so daß sich die Raum-Zeit-Ausbeute eines Prozesses verringert. Um annehmbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu

erreichen, muß zum Teil unter sehr aggressiven Reaktionsbedingungen gearbeitet werden. Typische heterogene Katalysatoren sind auf Träger aufgebrachte späte Übergangsmetalle wie Platin, Palladium, Nickel, Eisen oder Kupfer sowie Oxide der frühen Übergangsmetalle wie Vanadium, Titan, Chrom, Molybdän sowie von Cobalt, Eisen und Aluminium. Eine weitere große Gruppe bilden die festen Säuren und Basen wie Zeolithe oder Magnesiumoxid. Heterogen katalysiert werden oft Reaktionen, bei denen die Bindung eines kleinen, stabilen Moleküls wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Ethen oder Kohlenmonoxid aufgebrochen werden muß.[7][38]

Bei homogen katalysierten Reaktionen liegen sowohl der Katalysator als auch die Reaktionspartner in der gleichen Phase vor. Dadurch sind die Aktivität und die Selektivität höher als bei heterogen katalysierten Reaktionen. Es kann unter milden Reaktionsbedingungen gearbeitet werden, Stofftransportlimitierung tritt so gut wie nie auf. Das Hauptproblem von homogenkatalytischen Prozessen ist die Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion. Die meist aufwendige und kostenintensive Aufarbeitung des Produktgemisches setzt den Katalysator thermischem und mechanischem Streß aus, durch den Zersetzung und Deaktivierung auftreten. Eine quantitative Abtrennung ist trotzdem in den meisten Fällen nicht möglich.[39] Zu den homogenen Katalysatoren zählen gelöste Säuren und Basen, die große Gruppe der sehr unterschiedlichen Übergangsmetallkomplexe und -salze sowie Radikalstarter und Enzyme. Beispiele für homogen katalysierte Reaktionen sind die Spaltung oder der Aufbau von C-C–Einfach- und Doppelbindungen. Dabei können durch die gezielte Auswahl eines geeigneten Katalysators sehr hohe Regio- und Enantioselektivitäten erreicht werden.[7][38] Da homogen katalysierte Prozesse im Gegensatz zu heterogen katalysierten nicht durch Adsorptionsgleichgewichte oder Strukturschwankungen des Katalysatormaterials überlagert werden, ist ihre mathematische Beschreibung und die Interpretation von Meßergebnissen wesentlich einfacher.[40][38]

Um die Vorteile der homogenen und der heterogenen Katalyse, d.h. einerseits eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ohne Transportlimitierung und andererseits eine einfache und quantitative Abtrennung des Katalysators vom Produktgemisch, miteinander zu verbinden, wird schon lange daran gearbeitet, homogene Katalysatoren zu heterogenisieren, d. h. in einer zweiten Phase zu immobilisieren (siehe Abschnitt 2.5.2). Zur Immobilisierung an einem festen Träger wird der Katalysator in der Form, wie er in Lösung vorliegt, kovalent oder über van-der-Waals-Wechselwirkungen an Trägerpartikel gebunden. Diese Partikel werden während der Reaktion in der meist flüssigen Reaktionsphase suspendiert und können anschließend leicht durch eine Filtration oder Dekantieren abgetrennt werden. Ebenfalls in die Kategorie der heterogenisierten Katalysatoren gehören alle Zweiphasensysteme, in denen der Katalysator und die Reaktionspartner in zwei unterschiedlichen, nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten gelöst sind. Sowohl beim Immobilisieren des Katalysators an einen Träger als auch in einem Zweiphasensystem wird eine neue Phasengrenze aufgebaut. Der Stofftransport über diese Phasengrenze ist aber meist schnell und beeinflußt die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

2.4.2 Mizellare Katalyse

Schon seit langem ist bekannt, daß eine Reaktion durch die Zugabe von Tensid oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration beschleunigt werden kann [41][16]. Das Tensid bzw. die Mizellen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne selbst verbraucht zu werden, und können so in die oben genannte Definition eines Katalysators eingeordnet werden. Daher wurde dieser Effekt mizellare Katalyse genannt. Mizellare Katalyse wird in die Gruppe

der homogenen Katalyse eingeordnet. Der Einsatz von Mizellen wurde zunächst genutzt, um schlecht lösliche Reaktionskomponenten zu solubilisieren. Damit wurden Reaktionen beschleunigt oder sogar erst ermöglicht, die aufgrund der sehr unterschiedlichen Polarität der Edukte nicht in einem gemeinsamen Lösungsmittel in homogener Lösung durchgeführt werden konnten. Später wurden auch katalytisch aktive Metallkomplexe mit amphiphilen Liganden hergestellt, die sich in Mizellen anordnen [42][43][44]. Da hier direkt die Metallzentren als hydrophile Kopfgruppe eingesetzt werden, hat sich hierfür der Begriff Metallomizellen durchgesetzt. Ende der achtziger Jahre veröffentlichte Oehme seine Untersuchungen zum Einsatz von Tensiden, um einen wasserunlöslichen Rhodiumkomplex zu solubilisieren und damit Hydrierungsreaktionen in Wasser durchführen zu können [3]. Da sich Mizellen wie Feststoffträgerpartikel durch einen Filtrationsschritt von der Reaktionslösung abtrennen lassen, gehören die in Mizellen eingebetteten homogenen Katalysatoren zu den heterogenisierten Katalysatoren.

Auf die Verwendung von mizellaren Systemen als Reaktionsmedium für Hydrierungsreaktionen wird in Abschnitt 2.5.3 näher eingegangen. Hier werden daher nur einige Beispiele aus Bereichen außerhalb der Hydrierungsreaktionen vorgestellt. Zu mizellarer Katalyse finden sich in der Literatur eine große Zahl von Veröffentlichungen. Insbesondere für Hydrolysereaktionen wird in großem Maße über die Beschleunigung der Reaktion durch die Verwendung von Tensiden berichtet. Die Tenside treten hier als Lösungsvermittler auf. Die zu spaltenden Phosphorsäureester [45][46][47] oder Amide [48][49] sind meist wasserunlöslich. Durch die Einbettung in Mizellen können die Substrate in einem wäßrigen Medium gehalten werden. Im Gegensatz dazu werden bei der enzymkatalysierten Hydrolyse von Penicillin die Enzymkörper in inversen Mizellen mit dem organischen Medium in Kontakt gebracht [50]. Als weitere Beispiele seien hier noch die Oxidation von Cyclohexanon oder L-Glutamin mit einem Vanadiumkatalysator [51], die Kondensation von Ninhydrin mit Aminosäuren (Ninhydrin-Reaktion) [52] sowie eine Diels-Alder-Reaktion unter Beteiligung von Cyclopentadien [53] genannt.

Auch wenn die Reaktion normalerweise gut in wäßriger Umgebung abläuft wie die Redox-Reaktion von Bromat mit Bromid [54], kann die Zugabe von in diesem Fall kationischem Tensid die Reaktion weiter beschleunigen.

Andererseits können Reaktionen durch die Anwesenheit von Tensid aber auch gehemmt werden. Die eben erwähnte Redox-Reaktion wird in Anwesenheit eines anionischen Tensids fast vollständig unterdrückt, da die anionischen Reaktionspartner nicht von einer anionischen Mizelle aufgenommen werden. Solch eine Inhibierung wird z.B. auch für die Hydridtransferreaktion zwischen Farbstoffen [55] oder für die Hydrolyse von Dimethylphtalat [56] beschrieben.

Auf dem Prinzip der Solubilisierung beruht auch die inzwischen vielfältige Verwendung von Emulsionen und Mikroemulsionen als Reaktionsmedium. Sie kommen immer dort zum Einsatz, wo ein unpolares und damit wasserunlösliches organisches Molekül mit einem wasserlöslichen Katalysator, einer polaren Substanz oder mit Wasser selbst reagieren soll. Ein sehr weit untersuchtes Beispiel hierfür ist die Hydroformylierung von langkettigen Olefinen. Es konnten Mikroemulsionen entwickelt werden, in denen der wasserlösliche Katalysator in inversen Mizellen eingeschlossen ist und mit der umgebenden Olefinphase reagiert [57]. Auf diese Weise gelingt die Hydroformylierung langkettiger Olefine, die aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit in einer zweiphasigen Reaktionsumgebung nicht möglich ist. Der Katalysator kann durch eine Ultrafiltration vom Produktgemisch abgetrennt werden. Auch die Umsetzung wasserunlöslicher organischer Substanzen mit Enzymen in organischen Lösungsmitteln ist kaum möglich, da die meisten Enzyme nur in einer wäßrigen Umgebung aktiv sind. Durch die Einbettung von Enzymen in Mizellen einer Mikroemulsion wurde dieses Hin-

dernis überwunden. Bei der Reduktion von Heptanon mit Alkoholdehydrogenase wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Verwendung einer Mikroemulsion auf das über zehnfache gesteigert [58][59]. Weitere Beispiele für den Einsatz von Emulsionen und Mikroemulsionen als Reaktionsmedium sind Reaktionen von unpolaren Substanzen unter Beteiligung von Wasser wie Verseifungen, Veresterungen, Hydratisierungen und die oben schon erwähnten Hydrolysereaktionen.

Zur Beschreibung der Kinetik und vor allem der Beschleunigung von Reaktion im Vergleich zur tensidfreien Lösung wird sehr häufig das von Menger entwickelte Pseudophasen-Modell eingesetzt [60][17][61]. In diesem Modell werden die Mizellen als abgetrennte, zweite Reaktionsphase angesehen. Wie in einem üblichen Zweiphasensystem werden dann Verteilungskoeffizienten der einzelnen Reaktanden zwischen den beiden Pseudophasen aufgestellt. Die Einstellungen der Verteilungsgleichgewichte werden als zusätzliche Gleichgewichtsreaktionen in das System von Reaktionsgleichungen aufgenommen. Als Geschwindigkeitsgesetze resultieren immer gebrochen rationale Funktionen, in denen neben den Geschwindigkeitskonstanten der eigentlichen Reaktion auch die Verteilungskoeffizienten enthalten sind. Gleichzeitig werden die Konzentrationen der Stoffe in den Mizellen auf das effektive mizellare Volumen bezogen. Dadurch erhöhen sich die im Geschwindigkeitsgesetz enthaltenen Konzentrationen erheblich. So wird berücksichtigt, daß die Reaktion in Mizellen sehr viel schneller abläuft als in Lösungen ohne Tensidzusatz. Wenn allerdings die vorgelagerten Verteilungsgleichgewichte zu stark dominieren, wird die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit verringert.[16][15][52] In sehr vielen Fällen wird bei einer Erhöhung der Tensidkonzentration ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Bei hohen Tensidkonzentrationen sinkt die Geschwindigkeit wieder, weil dann die Reaktionskomponenten in der Überzahl von Mizellen verdünnt werden, so daß die mizellare Konzentration und damit die Reaktionsgeschwindigkeit wieder sinkt.

Neben dem Konzentrationseffekt der Solubilisierung bewirkt die Einbettung in die Mizelle auch eine Änderung der Umgebung der Reaktionspartner. In der äußeren, hydrophilen Schicht der Mizelle ist die Umgebung schon deutlich unpolarer als in Wasser, außerdem kann der Polaritätsgradient entlang der Tensidmoleküle eine bestimmte Anordnung der eingebetteten Moleküle bewirken. Dadurch können Übergangszustände stabilisiert werden.[52] Die Einlagerung von ionischen Stoffen in entgegengesetzt geladene Mizellen eines ionischen Tensids entspricht einem Wechsel des Gegenions und einer Veränderung der Ladungsdichte in der Umgebung des Moleküls. Auch hierdurch kann die Reaktivität des Stoffes verändert werden.[61][41] Die für einen optimalen Reaktionsablauf nötige Ladungsdichte kann mit dem Mischungsverhältnis von ionischem und nichtionischem Tensid eingestellt werden [62].

Das Bild der Mizelle als fester Mikroreaktor, über dessen Grenzfläche Stofftransport stattfindet, kollidiert allerdings mit der heutigen Vorstellung über die Struktur und die Dynamik einer Mizelle, wie sie in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt wurden. Es existiert keine definierte Grenzfläche zum umgebenden Wasser, sondern eine äußere, flexible und von Wassermolekülen durchsetzte Kugelschale. Die Diffusion der wasserlöslichen Substrate und Produkte durch diese Schicht ist in der Regel schnell und wird noch unterstützt vom ständigen Zerfall und der erneuten Bildung der Mizellen. Eine mizellare Lösung hat eine fließende, pseudohomogene Struktur, in der keine scharfen Grenzen gezogen werden können. Das Pseudophasen-Modell muß nur angewendet werden, wenn der Stofftransport durch die äußere Schicht der Mizelle sehr langsam im Vergleich zur Reaktion ist und damit für die Kinetik der Reaktion relevant ist. Bei dem in dieser Arbeit betrachteten Reaktionssystem ist der Stofftransport in die Mizelle aber sehr viel schneller als die Reaktion, die vollständige Einstellung der Verteilungsgleichgewichte der Stoffe ist zu jeder Zeit garantiert. Hinzu kommt, daß die Messungen zeigten,

daß eine Veränderung der Tensidkonzentration keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Im Pseudophasen-Modell taucht die Tensidkonzentration aber immer als wichtige Einflußgröße im Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz auf. Aufgrund dieser Überlegungen wurde in dieser Arbeit das Pseudophasen-Modell nicht verwendet, sondern das Reaktionsgemisch als eine einheitliche homogene Phase angesehen. Da außerdem mit Bedingungen gearbeitet wurde, mit denen eine Wasserstoffsättigung der Lösung garantiert war, wurden im Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz weder Stoffübergänge von der Gasphase in die Flüssigkeit noch von der kontinuierlichen Flüssigkeit in die Mizelle berücksichtigt.

2.5 Homogen katalysierte Hydrierungen – Literatur

Hydrierungen von substituierten Doppelbindungen gehören gemeinsam mit Hydrierungen von Ketonen und unsubstituierten Doppelbindungen und der der Hydrierung verwandten Hydroformylierung zum großen Gebiet der homogen katalysierten Reduktionen. Die in dieser Arbeit untersuchte enantioselektive Hydrierung von substituierten Doppelbindungen wird ausschließlich zur Produktion von hochwertigen Feinchemikalien angewendet. Nur hier lohnen sich die teuren und aufwendigen Entwicklungs- und Optimierungsarbeiten. Auch die höheren Investitions- und Betriebskosten lohnen sich nur, wenn durch den Prozeß eine hohe Wertschöpfung erreicht werden kann. Testsubstrate, die in der Forschung eingesetzt werden, und Produkte, die industriell hergestellt werden, stammen daher hauptsächlich aus den Bereichen Pflanzenschutz und Pharmaprodukte. In den letzten Jahren wurde verstärkt nach Möglichkeiten gesucht, Lebensmittelzusätze, deren Geschmack bzw. Geruch stark von der Stereochemie abhängt, mit Hilfe von enantioselektiver chemischer Katalyse zu produzieren.

Die von Knowles und Sabacky entwickelte Synthese des Parkinson-Medikaments L-Dopa bei Monsanto war die erste technische Anwendung der enantioselektiven homogen katalysierten Hydrierung. Ab 1975 wurde dort mit Hilfe eines Rhodium-DIPAMP-Komplexes ein Acetamidozimtsäurederivat mit einer Enantioselektivität von bis zu 97 % zum Phenylalaninderivat hydriert. Die in diesem Prozeß herrschenden Reaktionsbedingungen (3 bar Wasserstoffdruck, 50 °C, Methanol als Lösungsmittel [63][64]) haben sich bis heute in den meisten Prozessen erhalten. Das eingesetzte Substrat MAC ist eine weitverbreitete Testsubstanz zur Erprobung neuer Katalysatoren oder Reaktionsbedingungen. Der Prozeß wurde inzwischen eingestellt, weil er nach dem Ablaufen des Patentschutzes nicht mehr wirtschaftlich war [65]. Der heute größte und wichtigste technische Prozeß, in dem ein enantioselektiver Hydrierungsschritt enthalten ist, ist die Produktion des Herbizids S-Metholachlor bei Syngenta (ehemals Novartis bzw. Ciba-Geigy). Als Katalysator wird ein Iridiumkomplex des XYLIPHOS-Liganden aus der Gruppe der JOSIPHOS-Liganden eingesetzt. Durch die selektive Herstellung des als Herbizid wirksamen Enantiomers war die Wertschöpfung so hoch, daß sich sogar die jahrelange Entwicklung des für das Substrat maßgeschneiderten Katalysators lohnte [66]. Zusätzlich wurde es so möglich, die strengeren gesetzlichen Regelungen zu erfüllen und die Menge an Substanz zu reduzieren, die in die Umwelt gelangt. Hormonwirkstoffe, Menthol, Phenylalanin und Aspartam sind weitere Stoffe, die in großen Mengen unter Zuhilfenahme eines homogen katalysierten Hydrierungsschrittes enantioselektiv hergestellt werden [37][38][67].

Auf dem Gebiet der homogen katalysierten Hydrierung wird parallel in zwei unterschiedliche Richtungen geforscht. Einerseits werden neue Katalysatoren entwickelt, indem die an das Zentralatom koordinierten Liganden weiterentwickelt und für spezielle Substrate optimiert werden. Dabei werden inzwischen zum Teil sehr komplexe Strukturen aufgebaut. Diese

Suche nach neuen Strukturen, mit denen neue Substratgruppen zugänglich gemacht werden und bestehende Katalysatoren in ihrer Aktivität und Selektivität optimiert werden, setzte sofort nach der Veröffentlichung des Wilkinson-Katalysators ein. Parallel dazu hat sich in den letzten zwanzig Jahren das Ziel herausgebildet, die hohe Aktivität und Selektivität der homogenen Katalysatoren mit der leichten Abtrennbarkeit der heterogenen Katalysatoren zu verknüpfen. Die Möglichkeiten zur Übertragung der Katalysatoren in fest/flüssig-, flüssig/flüssig- oder mizellare Systeme werden in Abschnitt 2.5.2 eingehend erläutert. Meist werden bei diesen Versuchen, den homogenen Katalysator zu heterogenisieren, auf die vorher in homogener Lösung untersuchten und optimierten Katalysatoren zurückgegriffen. Auf diese Weise können durch die Heterogenisierung auftretende Änderungen der Aktivität oder Selektivität schnell erkannt werden.

Insbesondere die Immobilisierung auf festen Trägermaterialien nähert den ursprünglich homogenen Katalysator aber oft soweit an einen heterogenen Katalysator an, daß auch die Nachteile eines heterogenen Katalysators auftreten. Durch Stofftransportlimitierungen und die erzwungene Starrheit auf der Trägeroberfläche tritt ein Absinken der Selektivität und vor allem auch der Aktivität auf. Andererseits führt eine lockere Bindung auf der Oberfläche zu *leaching*. Aus diesen Gründen gibt es bis heute keinen technischen Prozeß mit einem auf einem festen Trägermaterial immobilisierten homogenen Katalysator. Demgegenüber wird die Katalyse in flüssig/flüssig-Zweiphasensystemen in den beiden klassischen Beispielen für die Anwendung der homogenen Katalyse in der Industrie eingesetzt. Bei der Hydroformylierung von Propen mit einem Rhodium-TPPTS-Komplex im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren wird der in der wäßrigen Phase lösliche Katalysator und das gemeinsam mit dem entstehenden Butylaldehyd die zweite Phase bildende Propen an der Phasengrenzfläche zusammengeführt. Eine dritte Phase bildet das Synthesegas. Der *Shell higher olefin process* (SHOP) ist ein Zweiphasenprozeß mit zwei organischen Phasen. Der verwendete Nickel-Katalysator ist in einer polaren organischen Flüssigkeit, meist Butandiol, gelöst. Darin unlöslich sind das Edukt Ethen und seine Oligomerisierungsprodukte, die bei dem im Reaktor herrschenden Druck von 70 bis 140 bar eine zweite flüssige Phase bilden.[68][69][38]

Die turn over frequency TOF liegt für homogen katalysierte Hydrierungen typischerweise zwischen 10^{-2} und 10^{2} s^{-1} [7]. Wird die Reaktion in zweiphasigen Systemen durchgeführt, werden meist niedrigere Werte erzielt als bei der Durchführung in homogener Lösung [37].

Als Testsubstanzen für Hydrierungen haben sich Acetamidozimtsäure, Itaconsäure und Acrylsäure oder deren Ester durchgesetzt. Aktivitäten und Selektivitäten von neuen Katalysatoren oder neu erprobten Reaktionsumgebungen können so leicht miteinander vergleichen werden. Die Strukturen dieser Verbindungen haben als Gemeinsamkeit die Carbonylfunktion in β-Stellung (Abbildung 2.6), wodurch sie chelatisierend an den Katalysatorkomplex gebunden werden. Die Anordnung im Komplex wird sehr stark von sterischen Bedingungen festgelegt. Mit entsprechend optimierten Liganden mit großen Seitenketten (DUPHOS, JOSIPHOS, PPM) lassen sich Enantiomerenüberschüsse bis zu $ee = 99$ %, *turn over frequencies* TOF zwischen 200 und 5000 h^{-1} und *turn over numbers* TON bis 20000 erreichen.[70]

Methanol und Dichlormethan sind am besten als Lösungsmittel für die Durchführung in rein homogener Lösung geeignet. Die erwähnten Substrate und die meisten Liganden lösen sich darin. Neue Katalysatoren können so untersucht werden, ohne daß mögliche Stoffübergangswiderstände berücksichtigt werden müssen. Zur Heterogenisierung in einem flüssig/flüssig-Zweiphasensystem werden polare organischen Lösungsmittel wie Ethylacetat oder Toluol in Verbindung mit Wasser eingesetzt. Je nach Lösungseigenschaften des Substrates wird die Löslichkeit des Katalysators dann für die organische oder die wäßrigen Phase

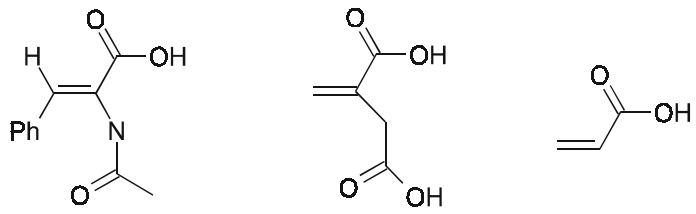


Abbildung 2.6: Strukturen der drei wichtigsten Substrate für die homogen katalysierte Hydrierung

optimiert. Eine weitere Möglichkeit, den Katalysator und das Substrat in zwei verschiedenen Umgebungen zu lösen ist die Immobilisierung des Katalysatorkomplexes in Mizellen, wie sie im IfOK in Rostock entwickelt wurde.

2.5.1 Katalysatorkomplexe

Die phosporhaltigen Komplexe der Übergangsmetalle Kobalt und Rhodium sind die wirkungsvollsten homogenen Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen. Die einwertigen Kationen besitzen die Elektronenkonfiguration $5s^2 4d^6$. Oktaedrische und quadratisch-planare Anordnungen von Liganden sind daher besonders stabil. Eine formale Oxidation ändert daran nichts, so daß sich diese Komplexe sehr redox-aktiv verhalten. Da in dieser Arbeit ausschließlich Rhodium verwendet wurde, wird dieses im folgenden immer als Zentralatom genannt. Die Diskussion der Katalysatoren beschränkt sich auf eine Betrachtung der koordinierenden Liganden.

In den letzten Jahrzehnten wurde eine große Vielfalt von ein- oder zweizähnigen Liganden mit dreifach substituierten Phosphoreinheiten entwickelt und in der Hydrierung erprobt [68]. Die zu Beginn vorherrschenden einzähnigen Liganden wurden ab etwa 1965 zunehmend von den zweizähnigen verdrängt, da diese durch eine Chiralität im Rückgrat enantioselektive Hydrierungen ermöglichten. Inzwischen wurden aber auch sehr enantioselektive einzähnige Phosphanliganden vorgestellt, die ihre Chiralität direkt am Phosphoratom tragen. Ein sterisch anspruchsvoller, chiraler Ligand kann nur noch in einer durch das Stereozentrum festgelegten Konformation an das Rhodium binden. Durch die Elektronendichte im Liganden sowie durch sterische Hinderung kann sowohl das Substrat als auch das Wasserstoffmolekül nur noch in einer einzigen, dazu passenden Anordnung koordiniert werden und reagieren. Andere Diastereomere, die bei der Koordinierung entstehen könnten, werden unterdrückt [37]. Auf diese Weise wird die chirale Information, die im Liganden enthalten ist, auf das Produkt übertragen.

Eine Gemeinsamkeit aller Phosphanliganden ist die Bindung des Phosphoratoms an Aromaten. Die hohe Elektronendichte der Aromaten wird über das Phosphoratom auf das Rhodiumkation übertragen, was die Neigung des Rhodiums zur formalen Oxidation im Katalysekreislauf verstärkt. Einer der einfachsten einzähnigen Liganden ist Triphenylphosphan, TPP. Durch Substitutionen an den Phenylringen oder Ersatz eines Phenylringes durch eine Alkylkette läßt sich aus der Grundstruktur TPP eine ganze Ligandengruppe ableiten. Ebenso kann die Vielzahl von zweizähnigen Phosphanliganden aufgrund ihrer Grundstruktur in Gruppen eingeteilt werden. Innerhalb der Gruppen unterscheiden sich die Liganden nur in den Substituenten an den Aromaten oder am Phosphoratom. Dabei können teilweise sehr komplizierte

Strukturen aufgebaut werden, die durch Variation der Größe, Richtung und Elektronendichte der Substituenten genau für ein Substrat optimiert sind. So läßt sich für jedes Substrat ein Ligand maßschneidern, der dann eine hohe Selektivität und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht [71]. An dieser Stelle werden daher nur die wichtigsten Vertreter jeder Gruppe beschrieben, deren Grundstruktur in den meisten Fällen schon sehr früh entwickelt wurden. Die Strukturen der im Folgenden genannten Liganden sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Beispiele für durch Variationen und Optimierungen entwickelte, kompliziertere Strukturen der jeweiligen Ligandengruppe finden sich in den an der jeweiligen Stelle angegebenen Publikationen. Ein Überblick über den aktuellen Stand (bis Juni 2002) und die neuesten Entwicklungen im Bereich der selektiven Hydrierung zur technischen Herstellung von Feinchemikalien ist in [70] gegeben. Eine große Auswahl von wasserlöslichen Phosphinliganden wird in [68] und [39] ausführlich beschrieben.

Trotz der großen Forschungstätigkeiten im Bereich der Entwicklung und Optimierung von Liganden wird in technischen Prozessen weiterhin nur eine kleine Gruppe von einfach aufgebauten Liganden eingesetzt, die schon länger bekannt und gut untersucht sind. Dazu zählen BINAP, DIOP, DIPAMP und DUPHOS. Ein Grund hierfür ist sicherlich die meist kurze Zeit, die für die Entwicklung und Vorbereitung eines technischen Prozesses zur Verfügung steht und nicht ausreicht, um einen für das Substrat maßgeschneiderten Liganden zu entwickeln. Andererseits muß der verwendete Ligand aber auch in den für einen solchen Prozeß nötigen großen Mengen auf dem Markt verfügbar sein, was nur für die wenigen Liganden mit relativ einfacher Struktur gegeben ist. Vermutlich auch aus diesen Gründen ist der ursprüngliche Wilkinson-Katalysator $RhCl(PPh_3)_3$ der am meisten eingesetzte Katalysator für nicht enantioselektive Hydrierungen.[70][72] Andererseits wurde XYLIPHOS, der in der Produktion des Herbizids Metholachlor mit Iridium eingesetzte Ligand, in einem langjährigen Prozeß speziell für diese Anwendung entwickelt und für das Substrat in Aktivität und Selektivität optimiert [66].

Die Einteilung der zweizähnigen Liganden in Gruppen ergibt sich durch die unterschiedliche Struktur des Rückgrats, das die beiden Phosphoratome verbindet. Das Gerüst des Rückgrats selbst muß sterisch möglichst anspruchsvoll und starr sein, da die Bildung von Konformationsisomeren im Komplex die Regio- und Enantioselektivität der Reaktion herabsetzt. Sehr oft werden daher die zur Aktivierung des Katalysatorkomplexes notwendigen Aromaten direkt als Rückgrat eingesetzt. Die beiden Phosphoratome sind dann an benachbarte Kohlenstoffatome des Benzols (DUPHOS) oder des Naphtalins gebunden. Durch die Verknüpfung von zwei Naphtalinstrukturen entstehen sterisch sehr anspruchsvolle, chirale Liganden wie das von Noyori entwickelte BINAP oder NAPHOS [73]. Das gleiche 1,1'-Binaphtalingerüst enthält der einzähnige MONOPHOS-Ligand. Hier ist das Phosphoratom über zwei Sauerstoffbrücken an das Binaphtalin gebunden.[74][75][76]

Sind an den Phosphoratomen weitere Aromaten gebunden, kann das Rückgrat auch ein nichtaromatisches Gerüst besitzen. Um die nötige Starrheit zu gewährleisten, bestehen auch diese Gerüste meist aus Ringsystemen, die durch einen sterisch anspruchsvollen, äquatorial gebundenen Substituenten in ihrer Konformation gehalten werden. Nichtaromatische Strukturen des Rückgrats bieten die Möglichkeit, sehr unterschiedliche chirale Strukturen und Substituenten in den Liganden einzubauen [77][78][79]. Beispiele hierfür sind das in dieser Arbeit verwendete BPPM, das sehr einfach aufgebaute CHIRAPHOS oder das 1971 von Kagan [80] als erster Diphosphinligand mit einer Chiralität im Rückgrat entwickelte DIOP. BPPM wurde 1976 erstmals erwähnt [81]. Durch die zwei chiralen Zentren im Rückgrat und die sterisch anspruchsvollen Diphenylphosphan- bzw. tert-Butylgruppe, die sich nur äquato-

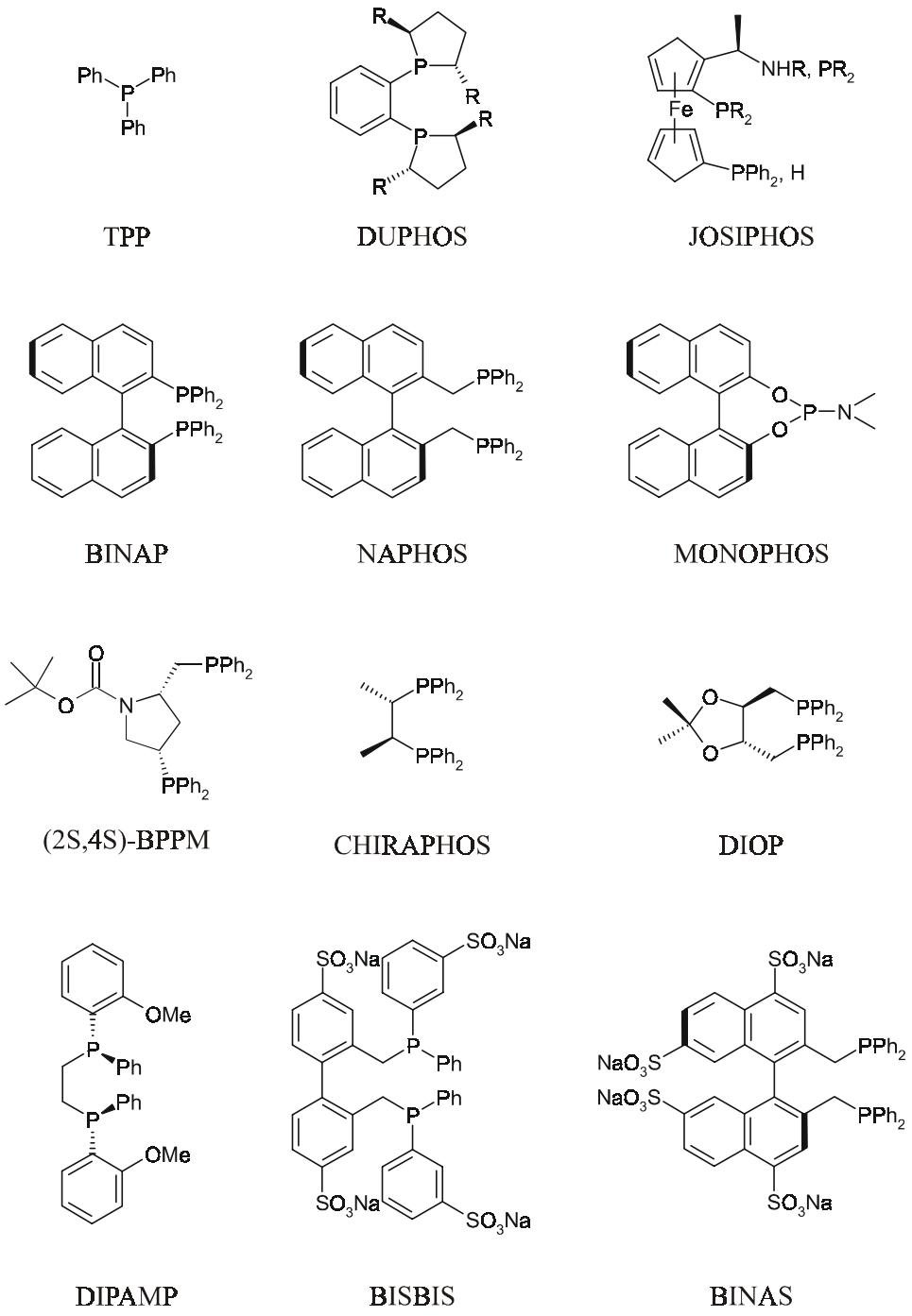


Abbildung 2.7: Strukturen verschiedener Hydrierungsliganden

rial zum Ring anordnen können, ist die Konformation des Liganden eindeutig festgelegt. Im Katalysatorkomplex ist durch den Raumbedarf der vier Phenylringe nur noch eine einzige Anordnung des Substrates möglich. Bei der Hydrierung von Substraten, die ihrerseits einen Phenylring enthalten (wie z. B. MAC) wird die Enantioselektivität weiter erhöht, da nur in einer Konfiguration eine parallele Ausrichtung der π-Elektronensysteme möglich ist.

Das oben schon erwähnte DUPHOS bildet mit seinen Strukturverwandten eine weitere in

der Literatur abgegrenzte Gruppe, die Phospholanliganden. In diesen ein- oder zweizähnigen Liganden ist das koordinierende Phosphoratom Bestandteil eines Phospholan-Ringes, die dritte Bindungsstelle wird von einem Aromaten besetzt. Chirale Zentren können dabei sowohl im Ring, als auch am Phosphoratom auftreten. Diese Liganden sind für die Hydrierung von Enamiden sehr gut geeignet. Eine breite Auswahl von verschieden substituierten Aminosäurederivaten läßt sich mit Enantioselektivitäten von über 99 % herstellen.[82][2][83][84]

Wenn das Phosphoratom von drei verschiedenen Substituenten umgeben ist (z. B. auch in Phospholanliganden mit unsymmetrischen Ringen), bringt es sowohl in ein- als auch in zweizähnigen Liganden zusätzlich zu eventuell vorhandenen Stereozentren im Rückgrat chirale Information in den Katalysatorkomplex. Enantioselektive Hydrierungen sind in diesem Fall auch mit einzähnigen Liganden oder solchen mit einem einfachen C_2H_4-Rückgrat (MiniPHOS) möglich.[85][71][86][87][88] Der technisch wichtigste Vetreter dieser Gruppe ist das Ende der sechziger Jahre von Knowles für die Herstellung von L-Dopa bei Monsanto entwickelte DIPAMP [89][90][37][72].

Mit Ausnahme des MONOPHOS sind in allen bisher vorgestellten Liganden die Phosphoratome als Phosphan oder Phospholan von drei organischen Substituenten umgeben. Als sehr aktiv haben sich auch Katalysatoren gezeigt, deren Liganden wie MONOPHOS eine Phosphit-Struktur enthielten, in der der Phosphor über Sauerstoffatome mit den organischen Substituenten verknüpft ist. Als sauerstoffhaltige Substituenten sind dabei Kohlenhydrate [91][92], Alkohole [93] oder Diole [94] möglich. Unsymmetrische, gemischte Liganden, die sowohl eine Phosphan- als auch eine Phosphiteinheit enthalten, zeigten sich hochselektiv, wobei die Selektivität von der Phosphiteinheit bestimmt wird [95].

Weitere in der Literatur beschriebene Strukturen sind phosphansubstituierte Ferrocene [96], zu denen JOSIPHOS zählt, Phosphaferrocene [97], substituierte Phosphorborane [98], Phosphinane [99], Kombinationen aus weiteren (chiralen) Phosphorzentren mit einem Diphosphan [100] oder Diphosphane mit einem Kohlenhydratgerüst als Rückgrat [101][42]. Letztere zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Selektivität von der Verknüpfung zweier Kohlenhydratringe in α- oder β-Konformation. Obwohl die Unterschiede in der Konformation weit vom Reaktionszentrum entfernt sind, wird durch die chiralen Zentren im Rückgrat die Konformation des durch die Chelatbildung entstehenden Ringes festgelegt. Dies induziert eine bevorzugte Lage des Substrats im Katalysatorkomplex und damit die Bildung eines bevorzugten Enantiomers [11].

Aus dem Aufbau des Rückgrats ergeben sich für zweizähnige Liganden unterschiedliche Größen des Rings, der durch die Koordination an das Zentralatom gebildet wird. So bildet DUPHOS Fünfringe, BINAP und BPPM Sechsringe, DIOP Siebenringe, NAPHOS und BISBIS sogar Neunringe. Vier- und Dreiringe sind aufgrund der Spannungen nicht möglich, die Größe des Rückgrats ist daher auf mindestens zwei Kohlenstoffatome festgelegt. Die Ringgröße entscheidet über den Winkel zwischen den beiden Phosphor-Rhodium-Bindungen und damit über die Reaktivität des Komplexes. Dieser sogenannte Bißwinkel ist ein Parameter, mit dem ein Ligand für ein bestimmtes Substrat optimiert werden kann.

Die in den letzten Absätzen beschriebenen Liganden sind aufgrund der großen organischen Strukturen nicht wasserlöslich. Sie können also nicht in einem rein wäßrigen Reaktionssystem oder im wäßrigen Teil eines Zweiphasensystems eingesetzt werden. Durch gezielte Sulfonierung mit anschließender Neutralisation ist aber die Bildung von wasserlöslichen Natriumsalzen der Liganden möglich. Beispiel hierfür sind das aus TPP gebildete TPPTS, das von NAPHOS abgeleitete BINAS oder BISBIS. Diese wasserlöslichen Liganden, die den gesamten Katalysatorkomplex in wäßriger Lösung halten, werden in zweiphasigen Reaktionssystemen

eingesetzt. Das meist wasserunlösliche Substrat wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und reagiert an der Phasengrenze mit dem Katalysator. Um die Katalysatoren für Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid einsetzen zu können, werden die Liganden mit perfluorierten Alkylketten versehen [102].

Mit einem Großteil der beschriebenen Ligandensysteme werden Substrate wie MAC oder Itaconsäure mit einer *turn over frequency* zwischen 0,1 und 0,5 s^{-1} hydriert, so daß die typische Einsatzmenge eines Laboransatzes von 2 mmol Substrat innerhalb von 10 bis 15 min verbraucht ist. Die Selektivität ist stark von der Kombination aus Ligand und Substrat abhängig. Für gut abgestimmte Systeme werden Selektivitäten über 95 % erreicht. Die Anforderungen, die an einen technisch verwendbaren Liganden gestellt werden, wie eine Enantioselektivität über 95 % , hohe Aktivität, ausreichende Stabilität gegenüber Sauerstoff und anderen Katalysatorgiften sowie eine einfache Synthese [103], werden nur von wenigen Liganden erfüllt.

2.5.2 Hydrierung in mehrphasigen Systemen

Homogene Katalysatoren wurden bisher kaum in technischen Prozessen eingesetzt, weil das Problem der Abtrennung und Rückführung des meist teuren Katalysators in den seltensten Fällen zufriedenstellend gelöst ist. Um den entscheidenden Vorteil von heterogenen Katalysatoren, die gute Abtrennbarkeit, auf homogene Katalysatoren zu übertragen, wurde in den letzten Jahren verstärkt nach Möglichkeiten gesucht, diese zu heterogenisieren, d. h. in einer zweiten Phase zu immobilisieren. Diese zweite Phase kann ein Feststoff oder eine nicht mit der Reaktionslösung mischbare Flüssigkeit sein. Eine dritte Möglichkeit ist die Immobilisierung von Katalysatoren in mizellaren Systemen. Diese wird im Abschnitt 2.5.3 ausführlich dargestellt.

Durch die Heterogenisierung ist es möglich, den Katalysator mit einer Filtration oder Ultrafiltration bzw. einer Phasentrennung vom Produktgemisch zu trennen. Schwierigkeiten bei der Immobilisierung ergeben sich durch die von den heterogenen Katalysatoren bekannte Stofftransportlimitierung und durch das Auftreten von *leaching*. In sehr vielen Fällen wird auch ein Absinken der Katalysatoraktivität im Verlauf mehrerer Reaktionsdurchläufe mit dem zurückgehaltenen Katalysator beobachtet. Das Absinken der Aktivität wird zumindest teilweise auf eine Zerstörung des luftempfindlichen Katalysators zurückgeführt.

Eine Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten der Heterogenisierung und der Rückgewinnung von Katalysatoren für eine Vielzahl von verschiedenen Reaktionstypen ist in [104] dargestellt. In [65], [38] und [39] sind die Entwicklungen der letzten zehn Jahre im Bereich der Heterogenisierung, insbesondere die Entwicklung von Zweiphasensystemen mit wasserlöslichen Katalysatoren, zusammengestellt.

2.5.2.1 Heterogenisierung an festen Trägern

Die Anbindung von Katalysatorkomplexen an feste Träger erfolgt größtenteils durch eine kovalente Bindung des Liganden an die Oberfläche des Trägermaterials. Dabei kann entweder erst der Ligand fest mit dem Träger verbunden werden, bevor durch die Anlagerung eines Rhodiumkations der aktive Komplex gebildet wird, oder der vollständige Katalysatorkomplex wird nach seiner Bildung an den Träger gebunden. Die Bindungen sind sehr fest, *leaching* tritt kaum auf. Je nach Trägermaterial werden verschiedene Brücken zwischen dem Liganden und dem Trägermaterial eingesetzt. Bei der Verwendung von Silikat als Träger wird der Ligand nach der Funktionalisierung mit einer Alkoxysilangruppe an die Silikatober-

fläche gebunden ((A) in Abbildung 2.8) [105][106][107]. Eine Alkylsilikatbrücke wird auch zur Verbindung eines Rhodiumkomplexes mit der Hydroxid-beladenen Oberfläche von Molsieb (MCM-41) verwendet [108][109]. Sehr verbreitet ist die Verwendung von Polymeren als Trägermaterial. Dabei wird eine Seitenkette des Liganden, die eine Doppelbindung enthält, bei der Polymerisation in das Polymer eingebaut [110][111]. Wenn der Katalysatorkomplex während der Polymerisation noch einen zweiten Liganden trägt, der eine ähnliche Struktur hat wie das spätere Substrat, kann die direkte Umgebung des Katalysators im Polymer sogar geprägt werden. Für einen Rhodium(III)-Komplex zur Hydrierung von Ketonen wurde durch dieses molekulare Prägen des Trägermaterials eine Erhöhung der Enantioselektivität von $ee = 5$ % auf $ee = 95$ % erreicht [112].

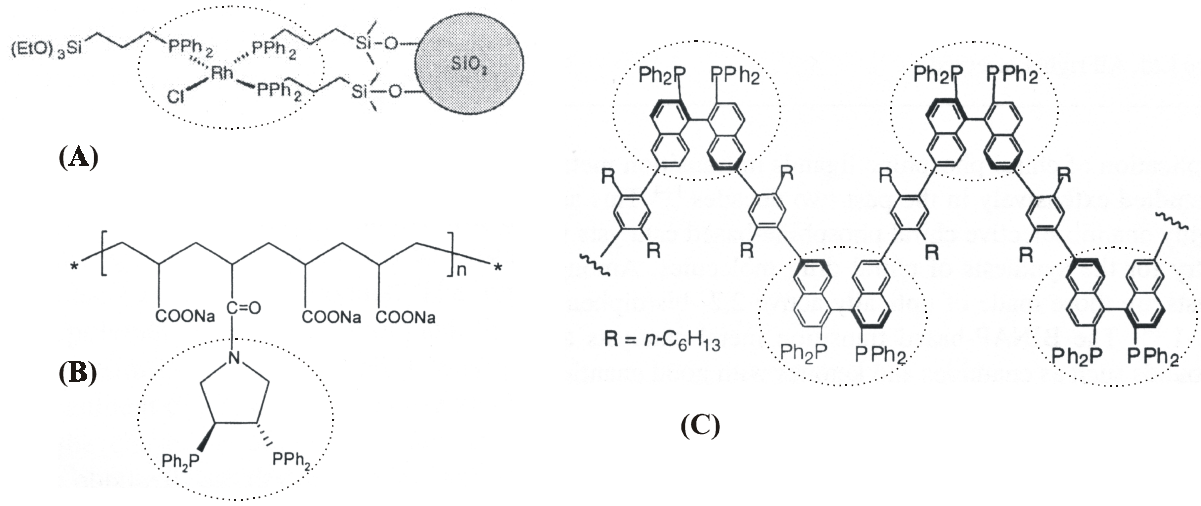


Abbildung 2.8: Anbindung von Liganden an feste Träger. (A) Bindung an Silikat, aus [105]. (B) Bindung an Funktionalitäten im Polymer, aus [113]. (C) Einbau in die Polymerstruktur (poly-BINAP), aus [114]. Hervorgehoben ist jeweils der mit dem Träger verknüpfte Ligand.

Eine andere Möglichkeit der Bindung an einen Polymerträger ist die Verknüpfung von funktionalen Gruppen im Polymer mit entsprechenden Gruppen im Liganden, z. B. die Bildung einer Ester- oder Amidbindung ((B) in Abbildung 2.8) [113]. Wenn der Ligand an zwei Stellen mit einer entsprechenden Funktion versehen wird, kann er sogar direkt als Monomer agieren und in die Polymerkette eingebaut werden ((C) in Abbildung 2.8) [115][114]. Da in diesem Fall aber der Katalysatorkomplex auch innerhalb der relativ dichten Trägerpartikel immobilisiert ist und auf der Oberfläche nicht aus der Polymerkette herausragt, ist die Effektivität dieser immobilisierten Katalysatoren im Vergleich zu homogenen Systemen niedrig (TOF $< 0{,}05\ s^{-1}$).

Dieses Problem tritt ebenfalls auf, wenn der Katalysatorkomplex nicht kovalent an das Trägermaterial gebunden ist, sondern nur fein verteilt durch van-der-Waals-Kräfte gebunden ist. Zusätzlich steigt die Gefahr, Katalysator durch *leaching* zu verlieren. In [116] wird abhängig vom untersuchten Lösungsmittel von Verlusten zwischen 0,7 und 65 % berichtet. Für die Reaktion kann nur ein Lösungsmittel mit sehr geringer Löslichkeit für den in das Polymer eingebetteten Katalysator genutzt werden. Probleme mit dem Katalysatorrückhalt wurden auch bei der Einlagerung eines Rhodiumkomplexes in poröser Kieselsäure [117] und bei der Immobilisierung von Ligand-ummantelten Rhodiumkolloiden in einem Polymer [118] beobachtet. Durch die nicht-kovalente Einbettung in Sol-Gel-Matrizes ist ebenfalls eine Im-

mobilisierung des Katalysators möglich [117][119][120].

Aufgrund der kovalenten Bindung des Katalysatorkomplexes am Träger sank in einigen Fällen die Selektivität, weil der starr befestigte Ligand nicht mehr in der optimalen Konfiguration an das Rhodiumkation gebunden werden konnte. Um dieses Problem zu umgehen, aber gleichzeitig den Katalysator dauerhaft im Immobilisat zu halten, wurde vor kurzem eine neue Methode zur Heterogenisierung vorgestellt [121]. Der freie Katalysatorkomplex wird durch elektrostatische Kräfte in den Zwischenräumen eines Polyelektrolyten gehalten (Abbildung 2.9). In diesen Zwischenräumen kann er sich frei wie in homogener Lösung bewegen, trotzdem findet aufgrund der starken ionischen Bindung kein *leaching* statt. Das Polyelektrolytmaterial hat außerdem den Vorteil, daß es sich durch einfaches Auftropfen und Trocknen zu kleinen Linsen formen läßt, die den limitierenden Stofftransport durch das Trägermaterial zum Katalysator minimieren.

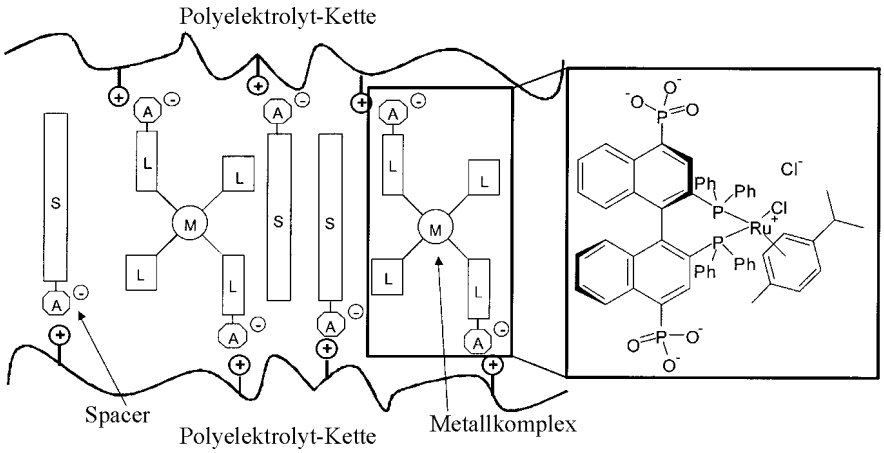


Abbildung 2.9: Einbettung eines Katalysatorkomplexes in Polyelektrolyt-Material. Aus [121]

Eine Kombination der Heterogenisierung an festen Trägern und in einer zweiten flüssigen Phase ist das Verfahren der *supported aqueous-phase catalysis* (SAPC). Hierbei wird die Oberfläche der Poren in SiO_2-Partikeln mit einem dünnen Wasserfilm überzogen, in dem der mit einem wasserlöslichen Liganden ausgestattete Katalysatorkomplex gelöst ist. Dieser Film bleibt sogar stabil, wenn die präparierten Partikel in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden. Das in der organischen Flüssigkeit gelöste Substrat kann ungehindert an die Phasengrenze gelangen und dort mit Hilfe des Katalysators hydriert werden. Der Wasserfilm ist so dünn, daß das Substrat nicht wesentlich in die wäßrige Phase eindringen muß. Wird der Wasseranteil allerdings erhöht, sinkt die Katalysatoraktivität, weil das Substratmolekül durch den dickeren Wasserfilm vom Katalysator ferngehalten wird.[68]

2.5.2.2 Heterogenisierung in flüssigen Phasen

Obwohl die in Abschnitt 2.5.1 erläuterten Rhodiumkomplexe eine positive Ladung tragen, sind sie aufgrund der großen organischen Substituenten wasserunlöslich. Ebenso sind die meisten Substrate und Produkte nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Wie oben schon beschrieben, können die bisher verwendeten Liganden durch eine Sulfonierung vollständig wasserlöslich und damit für eine Heterogenisierung zugänglich gemacht werden. Diese Vorgehensweise ist für sehr viele Ligandengruppen ausführlich untersucht worden. Wie die vielseitige Zusammenstellung in [68] zeigt, sind kaum Einschränkungen vorhanden. Genaue

Untersuchungen zur Kinetik oder zur Beschreibung des Stofftransportes sind allerdings noch selten. Zur exakten Beschreibung der Hydrierung eines in der organischen Phase gelösten Substratmoleküls mit einem in der wäßrigen Phase gelösten Katalysator müssen mehrere Stofftransportprozesse betrachtet werden. Bei Hydrierungen kommt zusätzlich zu den zwei flüssigen Phasen die Gasphase hinzu. Wasserstoff aus der Gasphase wird in der organischen Phase gelöst, Wasserstoff und Substrat werden zur flüssig-flüssig-Phasengrenze hin und über diese Grenze transportiert. Das Produkt kehrt anschließend wieder über die flüssig-flüssig-Phasengrenze in die organische Phase zurück. Keiner dieser einzelnen Schritte darf so langsam sein, daß die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit übermäßig abgesenkt wird. Um den Katalysator nach der Reaktion effektiv vom Produktgemisch trennen zu können, darf das Produkt (und damit in den meisten Fällen auch das Substrat) nur sehr gering in Wasser löslich sein. Die Reaktion findet daher hauptsächlich in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze statt. [68]

Sehr ausführliche Untersuchungen zur Kinetik von Hydrierungen in Zweiphasensystemen wurden in den letzten Jahren in der Gruppe von de Bellefon vorgenommen. Gleichzeitig wurden dabei die Auswirkungen verschiedener kontinuierlicher und diskontinuierlicher Reaktionsführungen auf den Reaktionsablauf betrachtet und nach einer technisch umsetzbaren Lösung gesucht.[122][123][124]

Seit über 25 Jahren werden Zweiphasenreaktionssysteme mit einem wasserlöslichen homogenen Katalysator auch zur industriellen Produktion eingesetzt. Die beiden prominentesten Beispiele für die großtechnische Anwendung von homogener Katalyse, die Hydroformylierung im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren (seit 1984) und die Herstellung höherer Olefine durch Oligomerisierung von Ethylen im *Shell higher-olefin process* (SHOP, seit 1977) sind nach diesem Prinzip aufgebaut. [68][125]

Sulfonierung ist die gängigste Methode, um polare Gruppen in Katalysatorkomplexe einzubauen und diese damit wasserlöslich zu machen. Zusätzlich kann die eingebrachte Sulfongruppe mit dem Rhodiumzentrum wechselwirken und dadurch die Katalysatoraktivität steigern. Gleichzeitig wird die Selektivität im Vergleich zum einphasigen, wäßrigen System erhöht. Dieser Effekt wird durch die Zugabe von sulfonhaltigen Stoffen weiter verstärkt.[126] In [127] und [128] wird ein Tris(hydroxyalkyl)phosphan als wasserlöslicher Ligand eingesetzt, um Sorbinsäure in einem Wasser/Heptan-Gemisch zu hydrieren. Auch carboxylierte Phosphanliganden lösen sich nahezu ausschließlich in Wasser, wodurch sie für eine Zweiphasenreaktion eingesetzt werden können [129]. Mit Kohlenhydraten substituierte Phosphane sind ebenfalls für den Einsatz in Zweiphasensystemen geeignet [130].

Neben Wasser werden perfluororganische Verbindungen und ionische Flüssigkeiten als zweite Phase zur Immobilisierung von Katalysatoren eingesetzt. Damit stehen auch polare organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind, als Substrat- bzw. Produktphase zur Verfügung [68]. Ionische Flüssigkeiten sind Salze von organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen mit Schmelzpunkten unterhalb von 100 °C. Sie sind stark polar, aber aprotisch. Sie werden erfolgreich als Katalysatorphase für Hydrierungen, Oxidationen, Hydroformylierungen, Oligo- und Polymerisationen sowie andere C-C-Verknüpfungsreaktionen eingesetzt [131][68]. Obwohl Wasserstoff in ionischen Flüssigkeiten sehr schlecht löslich ist, konnten mit verschiedenen Katalysatoren und Substraten Katalysatoraktivitäten und Regioselektivitäten erreicht werden, die mit homogen durchgeführten Reaktionen vergleichbar sind.[132][133][134]. Die eingesetzten Katalysatoren konnten nach der Abtrennung vom Produktgemisch ohne Deaktivierungserscheinungen für eine weitere Reaktion eingesetzt werden.

2.5.3 Hydrierung in mizellaren Systemen

Neben der Heterogenisierung eines Katalysators an festen Trägern oder in einer zweiten flüssigen Phase ist die Einlagerung in Mizellen eine weitere Möglichkeit, um den Katalysator von der Substrat- und Produktphase zu trennen. Auch mit dieser Methode können Katalysatoren und Substrate mit deutlich unterschiedlicher Polarität zusammengebracht werden, gleichzeitig bietet sich mit der Ultrafiltration eine Möglichkeit, den Katalysator nach der Reaktion quantitativ von der Produktlösung abzutrennen. Eine Immobilisierung in freien Mizellen wurde allerdings bisher noch nicht beschrieben. Bisher ist die Einbettung und erfolgreiche Abtrennung eines Katalysators in polymerisierten Tensiden [135] und in einem Poly(ethylenoxid)-ähnlichen Blockcopolymer [35] bekannt. Letzteres ist wasserlöslich und hat eine ähnliche Struktur wie die äußere, hydrophile Schale einer Alkylpolyethylenoxid-Mizelle.

Von Oehme wurde erstmals 1992 beschrieben, daß eine bis dahin homogen in Methanol durchgeführte rhodiumkatalysierte Hydrierung auch in Wasser abläuft, sobald durch eine Zugabe von Tensid der wasserunlösliche Katalysator in Mizellen eingelagert wird [3]. Die in Wasser ohne Tensid nur sehr langsam ablaufende Reaktion wird durch die Zugabe von Tensid auf die über zehnfache, mit der Durchführung in Methanol vergleichbare Geschwindigkeit beschleunigt. Zusätzlich erhöht sich in wäßrig-mizellarer Lösung leicht die Enantioselektivität. Alle weiteren Arbeiten zur Hydrierung in mizellaren Systemen kamen ebenfalls aus dem Institut für Organische Katalyseforschung (IfOK) in Rostock und waren der Anlaß für diese Arbeit. Die für die Untersuchungen genutzen chiralen Liganden, Substrate und Tenside sind in allen Arbeiten ähnlich und wurden auch in dieser Arbeit übernommen. Insbesondere die Hydrierung von Acetamidozimtsäure bzw. ihres Esters MAC mit BPPM als chiralem Liganden wird als Standardreaktion genutzt, um einfache Vergleiche verschiedener Messungen zu ermöglichen. Üblicherweise werden mit diesem Katalysatorsystem Halbwertszeiten zwischen 5 und 8 Minuten (daraus läßt sich eine Aktivität zwischen 0,35 und 0,2 s^{-1} abschätzen) und Enantiomerenüberschüsse zwischen 92 und 96 % erreicht.

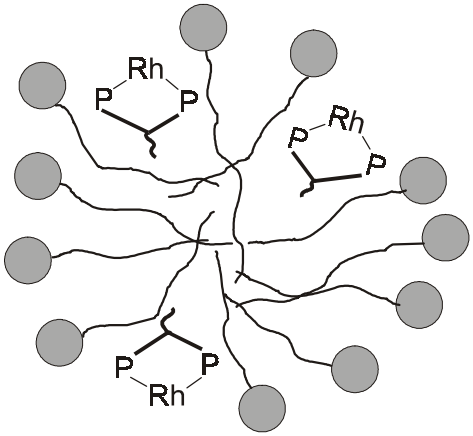


Abbildung 2.10: Einbettung des Katalysatorkomplexes in die Struktur einer Mizelle

Der in eine Mizelle aufgenommene Katalysatorkomplex lagert sich in der sogenannten Palisadenschicht zwischen der äußeren, hydrophilen Schicht und dem hydrophoben Kern der Mizelle an (Abbildung 2.10). Der dort herrschende Polaritätsgradient stabilisiert den Komplex, gleichzeitig ist die Umgebung deutlich unpolarer als in Wasser. Die im hydrophilen Anteil aller verwendeten Tenside enthaltenen Sauerstoffunktionen helfen durch die Abdeckung freier Koordinationsstellen des Rhodiums bei der Stabilisierung des Komplexes.[136][137][138][10]

Auch die leicht erhöhte Selektivität wird auf die Einbettung des Komplexes zwischen den Tensidmolekülen mit der damit verbundenen starreren und stabileren Anordnung zurückgeführt. Die starre Anordnung verhindert eine Konformationsänderung im Komplex, die zur Bildung des weniger bevorzugten Enantiomers nötig wäre.[126][138][139] Beide Effekte, die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Selektivität, treten erst auf, wenn die Tensidkonzentration oberhalb der cmc des eingesetzten Tensids liegt. Bei einer näheren Betrachtung zeigt sich, daß die größten Änderungen genau im Bereich der cmc auftreten. Wird die Tensidkonzentration oberhalb der cmc weiter erhöht, sind kaum noch Änderungen zu beobachten. In Abbildung 2.11 ist dies dargestellt. Die im Diagramm eingezeichnete cmc (120 μmol in 15 ml Wasser, $c = 8$ mmol/l) entspricht dem Wert für eine reine Lösung. Durch die weiteren in der Lösung vorhandenen Stoffe verminderte sich die cmc aber bis in den Bereich um 50 μmol ($c = 3{,}3$ mmol/l), in dem die größten Änderungen beobachtet werden. Die Bildung und Anwesenheit von Mizellen ist damit eindeutig als Auslöser der Effekte bestimmt.[10][126] Je länger die hydrophobe Alkylkette im Tensidmolekül ist, desto größer ist die Tendenz zur Agglomeration und zur Bildung von Mizellen, verknüpft mit einer kleiner werdenden cmc. Mit steigender Alkylkettenlänge steigt daher die mit einer festen Tensidmenge, auch unterhalb der cmc, erzielte Selektivität [11]. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei der enantioselektiven Hydrolyse von Aminosäureestern in Metallomizellen beobachtet [43].

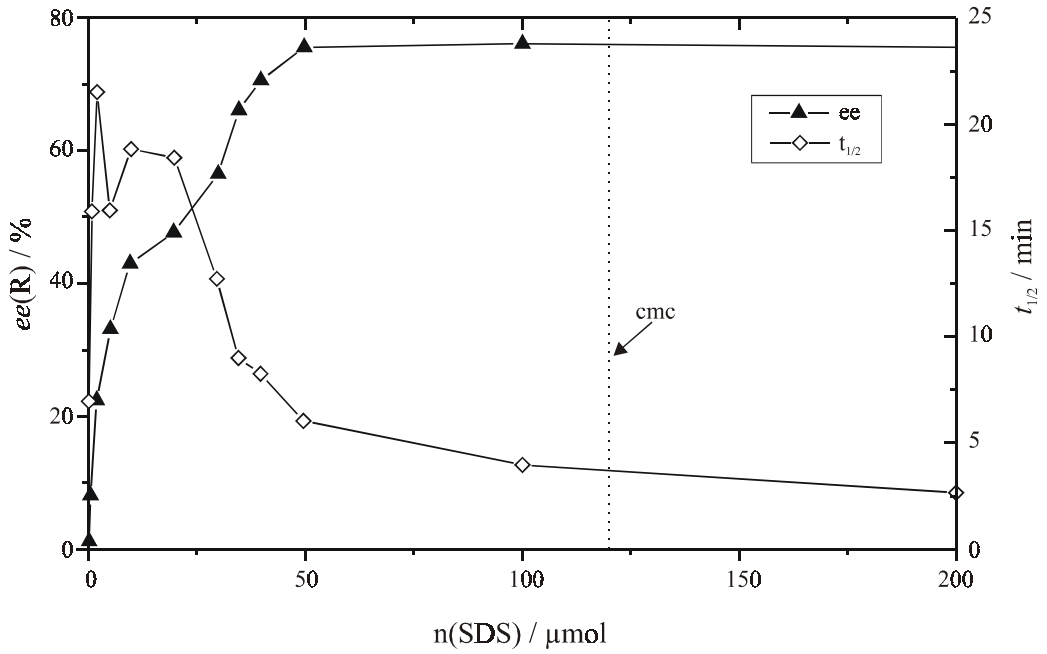


Abbildung 2.11: Änderung der Enantioselektivität und der Halbwertszeit (als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit) durch die Erhöhung der eingesetzten Tensidmenge. Nach [138]

Die starre Anordnung des Komplexes in der Mizelle ist verantwortlich für die Steigerung der Enantioselektivität, wie in [140] deutlich gezeigt wird. Durch Variation der Ladung des verwendeten Tensids und der Wasserlöslichkeit des Liganden kann die Bindungsstärke des Katalysators in der Mizelle eingestellt werden. Je größer die Affinität des Katalysators zur Mizelle ist, desto höher ist die erzielte Selektivität. Dies ist besonders bei Katalysatorkomplexen mit unpolaren Liganden in anionischen Mizellen der Fall. Wasserlöslichere Katalysatoren in nichtionischen oder kationischen Mizellen sind nicht so streng in die Tensidschicht inte-

griert, können sich freier bewegen und erreichen daher nicht die maximale Selektivität.

Obwohl die Einbettung eines kationischen Rhodiumkomplexes in Mizellen eines kationischen Tensids zunächst als sehr viel unwahrscheinlicher angenommen wurde als in Mizellen von anionischen oder nichtionischen Tensiden, kann mit allen Tensidtypen die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität beobachtet werden [10]. Einschränkungen ergeben sich nur, wenn zusätzlich der Katalysatorkomplex eine relativ hohe Wasserlöslichkeit zeigte. Außerdem dürfen die kationischen Tenside nicht mit Gegenionen eingesetzt werden, die ihrerseits gute Komplexliganden sind. Z. B. komplexieren Halogenide irreversibel an das Rhodiumzentrum und deaktivieren den Katalysator dauerhaft [3]. Zwitterionische Tenside können abhängig von ihrer Konzentration die Selektivität sogar umkehren. Bei der Hydrierung von MAC mit einem DIOP-ähnlichen Liganden in Mizellen des zwitterionischen Tensids DDAPS änderte sich der Enantiomerenüberschuß von $ee\,(\mathrm{R}) = 5$ bei einer Tensidkonzentration von 2 mmol/l auf $ee\,(\mathrm{S}) = 5$ bei einer Tensidkonzentration von 3 mmol/l [141].

Tenside mit Zuckergerüsten und Cholesterolgerüsten als hydrophile Molekülanteile sind ebenfalls nicht für Hydrierungen in mizellaren Lösungen einsetzbar. In [142] wird als Begründung für den Ausschluß angegeben, daß der sehr polare Katalysator frei in Wasser und das unpolare Substrat MAC in den Mizellen gelöst sei. Bei anderen sehr hydrophilen Tensiden wurde dieser Effekt allerdings nicht beobachtet. Da auch Tenside mit Cholesterolgerüsten teilweise die Reaktion hemmen [143], ist vermutlich eher davon auszugehen, daß die sowohl in Zucker als auch in Cholesterol vorkommenden Carbonylfunktionen irreversibel an das Rhodiumzentrum komplexieren und den Katalysator wie die oben erwähnten Halogenidionen deaktivieren. Als Ausnahme wurden von Maltose abgeleitete Tenside bereits früher erfolgreich eingesetzt [137].

Bei der Betrachtung von Mischungen von Methanol mit wäßrigen Tensidlösungen bzw. mit Wasser wird die Wirkung von Mizellen noch deutlicher. Mit dem Methanolanteil steigt der Anteil von frei gelöstem Katalysator. Die Auswirkungen sind in Abbildung 2.12 zu sehen. Bei kleinen Methanolanteilen ist der Selektivitätsunterschied zwischen den wäßrigen Lösungen mit und ohne Tensid stark ausgeprägt. Je stärker sich der Methanolcharakter im Gemisch durchsetzt, desto weiter nähern sich die Kurven an, weil dann die Selektivität des frei in Methanol gelösten Katalysators erzielt wird.

Daß die Anwesenheit von Mizellen in wäßriger Lösung für eine hohe Selektivität zwingend notwendig ist, kann auch beobachtet werden, wenn Mischungen von anionischen und kationischen Tensiden eingesetzt werden. Werden nur kleine Anteile des jeweils entgegengesetzt geladenen Tensids zugesetzt, bleibt die Selektivität der Reaktion erhalten. Bei einem nahezu äquimolaren Gemisch dagegen findet verstärkt die Bildung von Paaren statt. Durch diese Paarbildung eines anionischen und eines kationischen Tensidmoleküls werden die amphiphilen Eigenschaften aufgehoben, wodurch keine Mizellbildung mehr möglich ist. Die Selektivität nimmt daher bei Mischungsverhältnissen zwischen 60:40 und 40:60 drastisch ab.[136]

Um die quantitative Abtrennung des Katalysators von der Produktlösung durch eine Ultrafiltration zu ermöglichen, wurde er bisher in großen, durch kovalente Bindungen stabilisierten Aggregaten eingebettet. Durch diese Molekülmassenvergrößerung ist die Filtration durch eine Ultrafiltrationsmembran möglich. Im Gegensatz zur oben beschriebenen direkten Bindung des Liganden an ein Trägermaterial gehen diese Verfahren davon aus, die Tensidschicht zu immobilisieren und zu stabilisieren, in die sich der Katalysator einlagert. Ein wasserunlöslicher Ligand wird nicht aus dieser Tensidschicht herausgewaschen. Recycling ohne große *leaching*-Erscheinungen ist daher möglich.

Zunächst wurden Tensidmoleküle auf die Oberfläche eines anorganischen Trägers aufge-

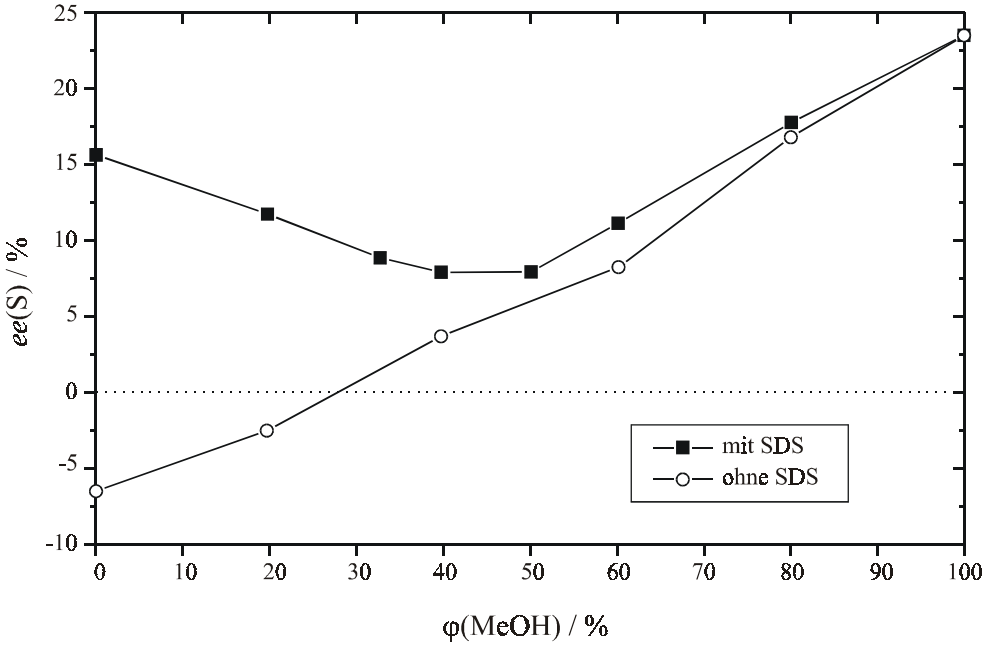


Abbildung 2.12: Änderung der Enantioselektivität in verschiedenen Gemischen von Methanol mit Wasser bzw. wäßriger Tensidlösung. Nach [141]

bracht [139]. Auf der Oberfläche baut sich eine Schicht aus parallel angeordneten Tensidmolekülen auf (Abbildung 2.13). In dieser Schicht herrscht ein ähnlicher Polaritätsgradient, wie er auch in einer normalen Mizelle auftritt. Der Katalysator kann daher ebenso fest eingebettet werden. Allerdings wird das Tensid mit seiner hydrophilen Kopfgruppe am anorganischen Träger gebunden und der hydrophobe Molekülanteil ragt in das umgebende Wasser. Im Wasser gelöste Substrat- und Wasserstoffmoleküle müssen erst durch diese hydrophobe Schicht hindurch diffundieren, um zum Katalysator zu gelangen. Bessere Ergebnisse werden mit der Verwendung eines Tensids erzielt, das an beiden Molekülenden hydrophile Gruppen trägt (Bild 3 in Abbildung 2.13). So wurde am äußeren Rand der Tensidschicht am Übergang zum Wasser eine Schicht aufgebaut, die die Verhältnisse in einer normalen Mizelle widerspiegelt. Mit dem so immobilisierten Katalysator lassen sich die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten erreichen wie mit dem in Mizellen eingebetteten Katalysator.

Die Aktivität und Selektivität eines Katalysators in mizellaren Lösungen bleiben auch erhalten, wenn die Tensidmoleküle in der Mizelle durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind [139][135]. Durch den Einbau einer Doppelbindung in die Alkylkette werden Tensidmoleküle polymerisierbar. Wird die Polymerisationsreaktion gestartet, nachdem sich die Tensidmoleküle zu Mizellen zusammengelagert haben, friert die Polymerisation die Struktur dieser Mizellen ein. Um Ergebnisse zu erhalten, die mit einfachen mizellaren Systemen vergleichbar sind, muß das amphiphile Monomer daher oberhalb der cmc eingesetzt werden. Wird das Monomer unterhalb der cmc eingesetzt, wachsen große, undefinierte Polymerpartikel, die den Katalysator nicht effektiv aufnehmen und unterstützen können.

Die Verknüpfung der Tensidmonomere kann im Kern der Mizelle oder am äußeren Rand stattfinden (Abbildung 2.14). In beiden Fällen wird die Hydrierungsreaktion nicht gestört, mit den in [135] verwendeten Tensiden liegen die Aktivität ($t_{1/2}$ zwischen 12 und 80 Minuten) und die Selektivität (*ee* zwischen 80 und 94 %) etwas unterhalb der sonst üblichen Werte.

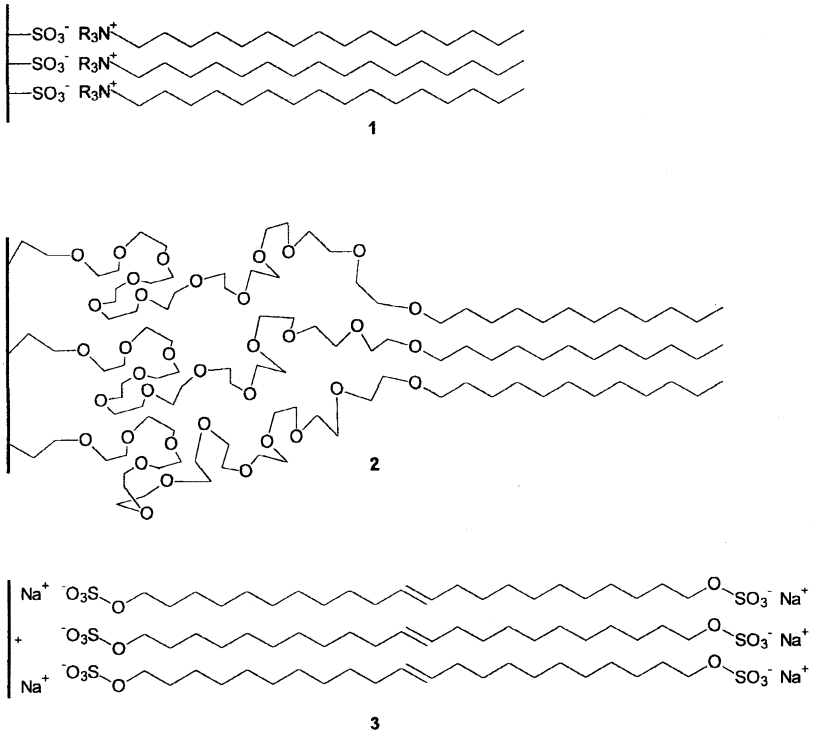


Abbildung 2.13: Immobilisierung von Tensidmolekülen auf Trägermaterialien. Aus [139]

Dort zeigten erstaunlicherweise die kationischen, nah an der hydrophilen Gruppe verknüpften Mizellen die besten Ergebnisse. Da die Einlagerung des Katalysators in die starren Mizellen in diesem Fall erschwert ist, muß die Rührphase vor der Reaktion, in der der aktive Katalysator gebildet und in die Mizelle eingelagert wird, auf mehrere Stunden verlängert werden.

Wie schon in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, ist eine weitere Möglichkeit, den Katalysatorkomplex in eine mizellare Umgebung zu bringen, die Amphiphilisierung des Liganden. Dabei wird das ursprüngliche Ligandengerüst um eine Alkylpolyethylenoxid-Kette oder eine sulfonierte Alkylkette erweitert. Durch die Anlagerung des Rhodiumkations an den Liganden erhält man so Metallomizellen, die als Katalysatoren eingesetzt werden können. Je nachdem, wie polar eventuell vorhandene Funktionalitäten am ursprünglichen Ligandengerüst sind, kann dieses Gerüst mit den Phenylphosphingruppen im hydrophoben oder im hydrophilen Bereich des Moleküls liegen. Meist werden die amphiphilisierten Liganden mit nicht funktionalisiertem Tensid gemischt, da der Einsatz des Reinstoffes oberhalb seiner cmc mit unnötig hohen Kosten verbunden ist.[68] Durch den Austausch der tert-Butylgruppe im Bisphosphinliganden BPPM gegen eine Alkylpolyethylenoxid-Kette entsteht ein Ligand, der oberhalb einer kritischen Mizellbildungskonzentration von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l selbständig zu Mizellen agglomeriert (Abbildung 2.15). Dieser Wert ist vergleichbar mit üblichen nichtionischen Tensiden. Im Vergleich zu Messungen mit reinem BPPM in Wasser ist eine starke Verbesserung sowohl der Aktivität als auch der Selektivität zu beobachten. Aktivitäten und Selektivitäten wie in einfachen mizellaren Lösungen werden aber erst durch die Zugabe von zusätzlichem Tensid wie SDS erreicht.[144] Amphiphilisierte Liganden können zusätzlich mit einer Doppelbindung ausgestattet und mit anderen Tensidmolekülen zusammen wie oben beschrieben zu einer festen Mizelle polymerisiert werden. Der Ligand ist dann kovalent an die aus einem Ma-

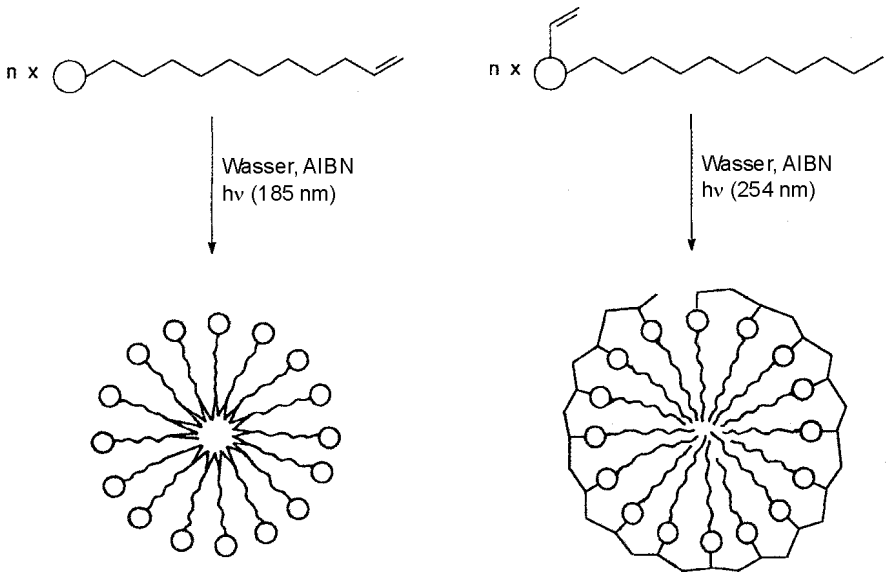


Abbildung 2.14: Polymerisation von Tensidmolekülen zur Stabilisierung von Mizellen. Aus [139]

kromolekül bestehende Mizelle gebunden.[139] Da die Komplexbindung des Rhodiumkations an den Liganden sehr stark ist, tritt kaum *leaching* auf.

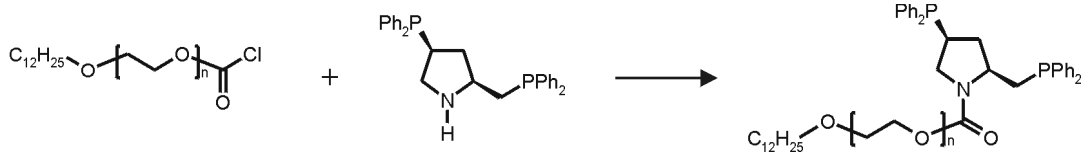


Abbildung 2.15: Herstellung eines amphiphilen BPPM-Liganden, n = 4, 10, 23. Nach [144]

Der hydrophobe Kern einer Mizelle ist für die Hydrierung mit Bisphosphin-Rhodium-Komplexen, auf die sich diese Übersicht beschränkt, überflüssig. Der Katalysatorkomplex ist in der hydrophilen Grenzschicht eingelagert, das Substrat wird von der Wasserphase aus dorthin transportiert. In [35] wird der Katalysatorkomplex daher in ein hydrophiles, wasserlösliches Triblockcopolymer eingebettet, das zum großen Teil aus polymerisierten Ethylenoxid-Einheiten aufgebaut ist. Die Umgebung des Katalysators in diesem Blockcopolymer entspricht der hydrophilen Schicht in einer Mizelle aus einem Alkylpolyethoxylat wie die in dieser Arbeit verwendeten Marlipal-Tenside. Die Aktivität und Selektivität des auf diese Weise immobilisierten Katalysators sind daher mit denen eines in einfache Mizellen eingelagerten vergleichbar. Das Polymermolekül ist so groß, daß es (und mit ihm der eingelagerte Katalysator) mit einer Retention von über 99 % an einer Ultrafiltrationsmembran zurückgehalten werden kann. Die verwendete Membran YC05 hatte einen MWCO von 500 g/mol, so daß auch das Substrat bzw. das Produkt noch zu über 26 bzw. 28 % zurückgehalten wurden. Der immobilisierte Katalysator konnte bis zu sechsmal wiederverwendet werden, ohne daß die Aktivität oder die Selektivität absanken.

In einer aktuellen Veröffentlichung wird von einer verwandten Möglichkeit berichtet, den Katalysator zu immobilisieren [34]. Ein Hydrierungskatalysator (wiederum Rhodium mit

BPPM) wird in einen *polymer-surfactant complex* (PSC) eingebettet und analog zur Vorgehensweise, die im vorherigen Absatz beschrieben wurde, eingesetzt. Diese Komplexe bestehen aus hochverzweigten Polymeren mit amphiphilen Seitenketten, die mit zusätzlich eingesetzten Tensidmolekülen Mizellen bilden. Da so Teile der Mizellen kovalent an die Polymerkette gebunden sind, bilden sich sehr große Aggregate, die eine oder mehrere Mizellen enthalten. Diese Aggregate können mit einer Ultrafiltrationsmembran von der Lösung abgetrennt werden, die einen sehr viel höheren MWCO besitzt als die oben erwähnte. Damit verbunden und erwünscht sind eine bessere Durchlässigkeit für das Substrat bzw. das Produkt und ein kleinerer Membranwiderstand, d. h. eine kürzere Filtrationszeit. Allerdings zeigten sich hier aufgrund der kompakten Struktur der PSCs einige Nachteile, wie sie typischerweise bei heterogenen Katalysatoren auftreten. Der Transport des Substrats zum Katalysator und der Abtransport des Produktes wurden so stark behindert, daß innerhalb von zwei Stunden nur ein Umsatz von 30 % erzielt werden konnte. Durch die Blockierung des Katalysators mit Produkt sank die Aktivität im Verlauf der sechs Rezyklierungsläufe auf 20 % des Anfangswertes ab.

Neben einem chiralen Liganden und der Anwesenheit von Mizellen in Wasser können auch andere Faktoren die Selektivität einer Hydrierung beeinflussen. Allerdings sind alle diese Effekte nicht so stark ausgeprägt. Durch den Einsatz eines chiralen Polyglucosid-Tensids kann die Selektivität in einzelnen Fällen über die mit dem chiralen Liganden in SDS-Mizellen erreichte angehoben werden [142][137]. Wird ein wasserlöslicher Ligand verwendet und SDS zugegeben, tritt nicht erst bei Erreichen der cmc eine Erhöhung der Selektivität ein, sondern schon weit darunter. In diesem Fall wird die Selektivitätserhöhung nicht durch die Anwesenheit von Mizellen und die Einlagerung des Katalysators hervorgerufen, sondern durch die Sulfongruppen im SDS.[126][145] Daß Sulfone und Sulfate die Selektivität erhöhen können, wurde bereits in Abschnitt 2.5.2.2 erwähnt.

2.6 Mechanismus und Geschwindigkeitsgesetze

2.6.1 Mechanismus

In Abbildung 2.16 ist der grundsätzliche Ablauf jeder asymmetrischen homogenen Katalyse dargestellt. An das von einem chiralen Liganden umgebene Zentralatom M werden die beiden Substrate A und B in einer festgelegten Anordnung koordiniert und reagieren dort miteinander zum Produkt AB, das anschließend aus dem Komplex eliminiert wird.

Erste Überlegungen zum Mechanismus homogen katalysierter Reaktionen wurden von Wilkinson am Beispiel des von ihm entwickelten neutralen Rhodium-Triphenylphosphin-Chloro-Komplexes $RhCl(PPh_3)_3$ angestellt. Ausgehend von diesem Komplex wird zunächst durch eine oxidative Addition des Wasserstoffs ein Dihydridkomplex $RhH_2Cl(PPh_3)_3$ gebildet. Daran anschließend wird das Substrat über eine oder zwei Koordinationsstellen an das Zentralatom angelagert. Nach der Insertion des Wasserstoffs in die Doppelbindung wird das Produkt ausgeschleust und der ursprüngliche Komplex für den nächsten Katalysekreislauf freigegeben. Nachfolgende Arbeiten zeigten jedoch, daß der eigentlich katalytisch aktive Komplex ein Diphosphin-Komplex ist, der durch Abspaltung eines Phosphanliganden entsteht. Damit übereinstimmend zeigen Rhodiumkomplexe mit einzähnigen Phosphorliganden bei einem Ligand/Rhodium-Verhältnis von 1,5 bis 2 ihre höchste Aktivität. Wird das Verhältnis auf 3 erhöht, sinkt die Aktivität stark ab, zum Teil bis zur vollständigen Deaktivierung [72]. Eventuell ist bei großen Substituenten sogar nur ein Ligand an das Zentralatom gebunden. Dieser sogenannte Hydrid-Mechanismus, bei dem der Wasserstoff vor dem Substrat in

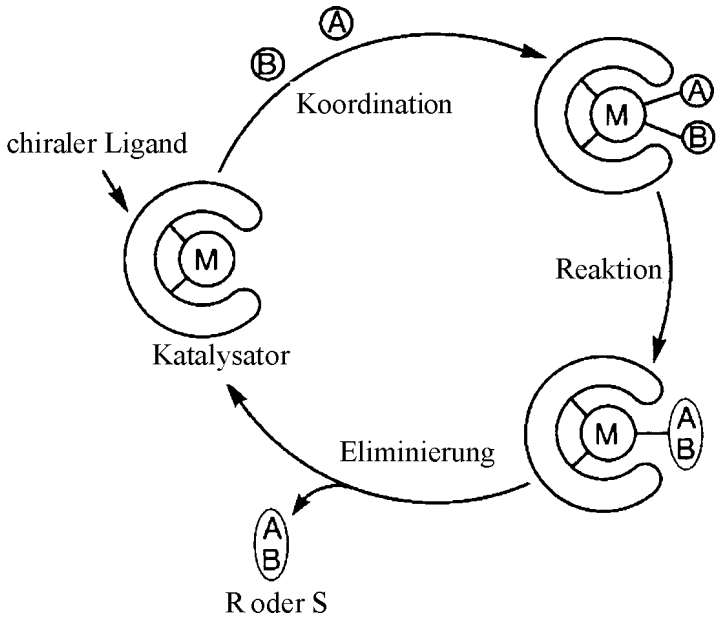


Abbildung 2.16: Grundsätzlicher Ablauf einer asymmetrischen Katalyse mit chiralen organometallischen Katalysatoren. Nach [146]

den Komplex eingebaut wird, tritt besonders bei Katalysatoren mit einzähnigen oder zweizähnigen Liganden mit einem sehr großen Rückgrat auf, die in trans-Stellung zueinander am Zentralatom koordiniert sind.[147][70][37] Andere Katalysatorsysteme können zu diesem Mechanismus gedrängt werden, wenn stark koordinierende Anionen wie Iodid in der Reaktionsmischung vorliegen, die ständig an das Rhodiumkation gebunden sind und so eine sofortige Anlagerung des Substrats zur Stabilisierung unnötig machen [148].

Ausgehend von kationischen Rhodium-Komplexen mit zweizähnigen Liganden konnten jedoch Substratkomplexe isoliert werden, die keinen Wasserstoff enthielten. Im Zuge der Entwicklung des Monsanto-Verfahrens beschäftigte sich Knowles auch mit dem Mechanismus dieser Reaktion und stellte Anfang der achtziger Jahre für die enantioselektive, rhodiumkatalysierte Hydrierung von MAC in Methanol den bis heute für alle ähnlichen Katalysatorsysteme gebräuchlichen Olefin-Mechanismus (*unsaturated mechanism*) vor, bei dem zunächst das Substrat in den Komplex eingebaut wird und anschließend der Wasserstoff addiert wird [63]. Halpern griff diesen Mechanismus auf und leitete daraus ein kinetisches Modell ab [149][150]. Die Veröffentlichung [149] wird bis heute als Grundlage und Vergleichsmöglichkeit für andere Messungen herangezogen, weil hier der Mechanismus und die kinetischen Daten sehr detailliert dargestellt und aufgeführt sind. Die Ergebnisse werden in vielen Büchern und Übersichtsartikeln als Beispiel für eine rhodiumkatalysierte, homogen durchgeführte Hydrierung von Alkenen gezeigt, insbesondere aufgrund der Überlegungen zur Ursache der Enantioselektivität.[151][152][68][153] In Abbildung 2.17 ist der Halpern-Mechanismus für die Hydrierung einer Dehydroaminosäure mit einem chiralen Diphosphinliganden gezeigt. Beide Enantiomere werden in zwei parallel ablaufenden, symmetrischen Katalysekreisläufen gebildet. Beide Kreisläufe beginnen mit der Anlagerung des Substrates an den aktiven Rhodiumkomplex (Schritt 1). Dieser Schritt ist eine Gleichgewichtsreaktion und entscheidet über die chirale Struktur des Produktes. Daran schließt sich die oxidative Addition eines

Wasserstoffmoleküls unter Bildung eines oktaedrischen Komplexes an (Schritt 2), gefolgt von dem Einfügen der beiden Wasserstoffatome in die Doppelbindung (Insertion, Schritt 3). Im entstandenen Produktmolekül fehlt nun die an das Rhodiumatom koordinierende Doppelbindung. Das Produkt verläßt den Komplex und gibt den aktiven Rhodiumkomplex wieder frei (Schritt 4).

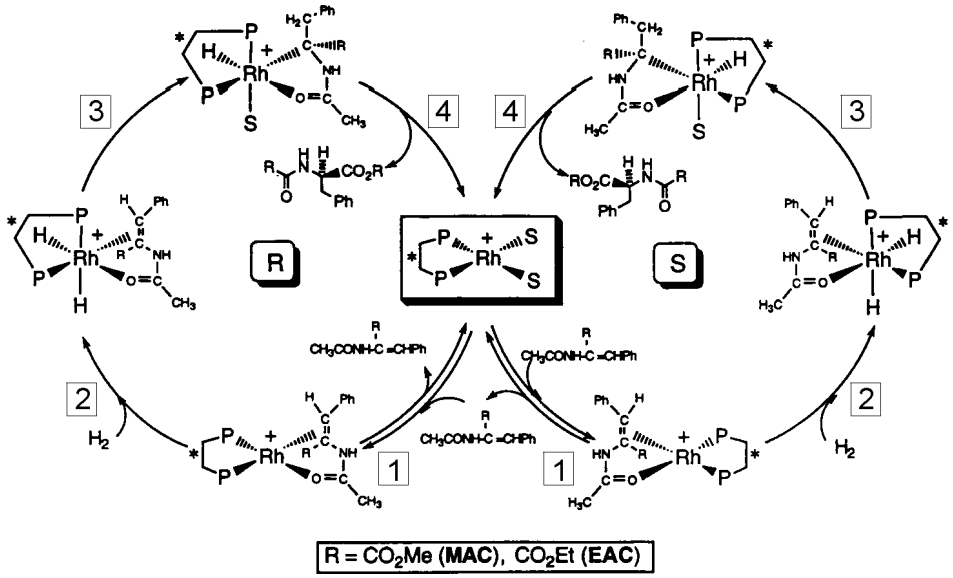


Abbildung 2.17: Katalysekreislauf der enantioselektiven Hydrierung von Acetamidozimtsäureestern. Aus [151]

Durch eine unterschiedliche Orientierung des Substrates im Schritt 1 werden zwei Diastereomere gebildet, die zwei parallele Katalysekreisläufe durchlaufen. Die Enantioselektivität wird nicht durch die unterschiedlich schnelle Bildung der beiden prochiralen Substrat-Katalysator-Komplexe hervorgerufen, sondern durch die unterschiedliche Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Wasserstoff. Da die Komplexe, die zum Hauptprodukt führen, viel instabiler sind, reagieren sie schneller zum Produkt, obwohl ihre Konzentration im Gemisch sehr viel kleiner ist als die der Diastereomere, die zum Nebenprodukt führen (Bildung des major-Produktes im minor-Kreislauf, siehe Abbildung (2.18)). Zusätzlich hat das so entstehende Hauptprodukt eine niedrigere innere Energie als das Nebenprodukt. Dadurch wird der Unterschied in der zu überwindenden Aktivierungsbarriere E_A noch größer.

Mit Hilfe spektroskopischer Methoden, insbesondere der NMR-Technik, konnten die Intermediate, die im Katalysekreislauf auftreten, inzwischen direkt beobachtet und identifiziert werden. Der molekulare Ablauf der Hydrierungsreaktion ist damit verifiziert. Die Möglichkeiten, wie Substitutionen an der Doppelbindung Einfluß nehmen auf die Regio- und Stereoselektivität der Hydrierung, konnten durch die Beobachtung unterschiedlicher Koordinierungen der Substrate an das Metallzentrum des Komplexes erklärt werden.[154][147][155] Schon vorher konnte durch NOE (*nuclear Overhauser effect*)-Messungen die dreidimensionale Struktur der verschiedenen Komplexe dargestellt werden, insbesondere die Anordnung der frei drehbaren Substituenten.[156] Inzwischen ist ein weitreichendes Verständnis der Wechselwirkungen auf molekularer Ebene und damit die Möglichkeit zur gezielten Anpassung des Liganden an das Substrat und das gewünschte Produkt, wie sie schon in Abschnitt 2.5.1

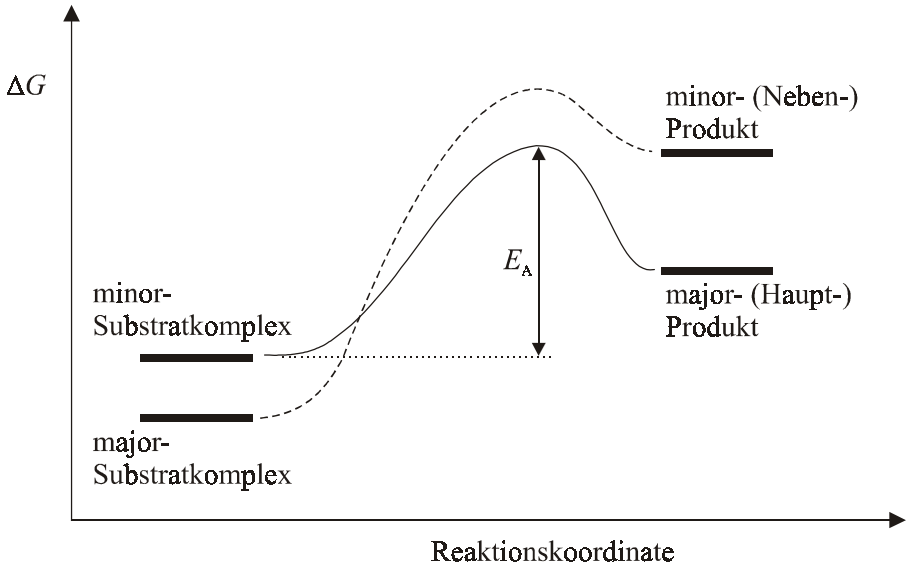


Abbildung 2.18: Schematisches Reaktionsprofil der enantioselektiven Hydrierung. Das Hauptprodukt wird aus dem nur in kleiner Konzentration vorhandenen, instabileren Substratkomplex gebildet.

erwähnt wurde, erreicht.

In den letzten Jahren ist durch die Entwicklung im Computerbereich mit der Berechnung der Stabilität und des Energiegehalts verschiedener Konformationen von Molekülen eine weitere Möglichkeit hinzugekommen, um Informationen über den Reaktionsmechanismus und mögliche Geschwindigkeitslimitierungen zu erhalten. Der wahrscheinlichste Reaktionsmechanismus wird über die Intermediate im Katalysekreislauf gehen, die die Konformationen mit der niedrigsten Energie aufweisen. In diesem Mechanismus ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt derjenige, dessen zu überwindende Energiebarriere zwischen den Intermediaten, d. h. dessen Aktivierungsenergie, am größten ist. Auf diese Weise gelang es Landis, seine über zehn Jahre zuvor mit Halpern aus Experimenten abgeleitete Kinetik [149] zu bestätigen [157]. Er konnte zeigen, daß von den vier Konformeren, die durch die unterschiedliche Anlagerung des Substrat- und des Wasserstoffmoleküls an das Rhodium-Zentralatom entstehen können, tatsächlich dasjenige Bestandteil des energieoptimalen Reaktionswegs ist, das zum beobachteten Hauptprodukt führt. Da die oxidative Addition des Wasserstofmoleküls und die Insertion des Wasserstoffs in die Doppelbindung ähnliche Energiebarrieren aufweisen, ist allein aufgrund der Berechnungen eine eindeutige Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes allerdings nicht möglich. In [158] wird aufgrund von ab-initio-Berechnungen die Möglichkeit einer dreifachen Koordination des Substratmoleküls am Zentralatom (über die Doppelbindung, das Sauerstoffatom und das Stickstoffatom) postuliert.

Die Entwicklung und anschließende Verifizierung des Reaktionsmechanismus fand anhand von Messungen statt, die in homogener Lösung in Methanol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen durchgeführt wurden. Durch den Übergang in eine wäßrig-mizellare Umgebung ändert sich der Reaktionsmechanismus aber nicht. Es findet lediglich eine Einschränkung der Beweglichkeit des Substratkomplexes statt, die zu einer leichten Erhöhung der Selektivität führt. Je stärker der Katalysatorkomplex in die Mizellstruktur eingebunden ist und je weniger wasserlöslich das eingesetzte Substrat ist, desto höher ist die erzielte Enantioselektivität (Abbildung 2.19).[140][43]

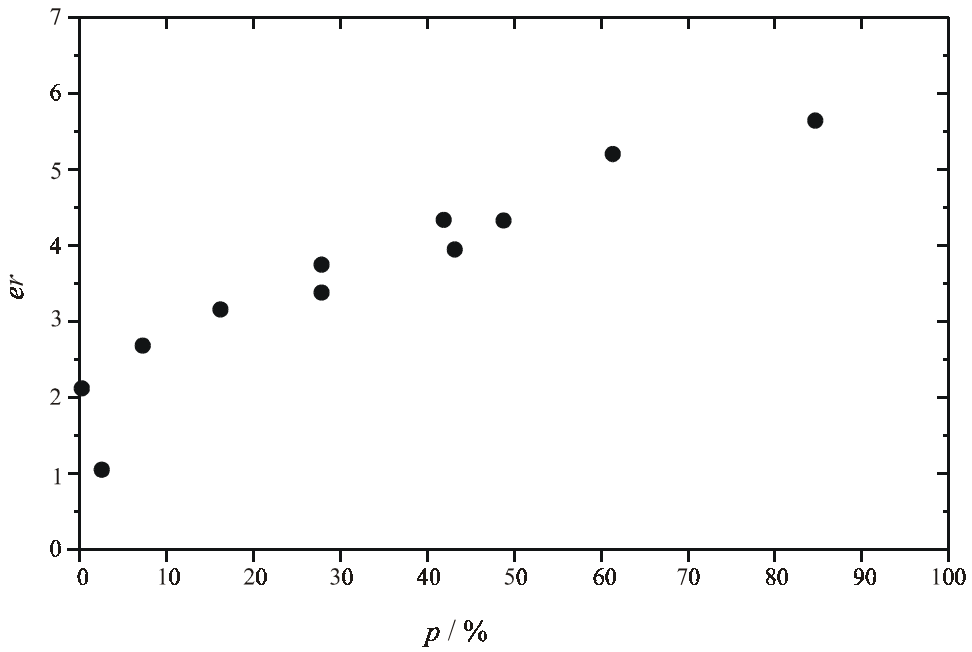


Abbildung 2.19: Erhöhung der Selektivität (Enantiomerenverhältnis er) durch verstärkte Einbettung des Katalysatorkomplexes in die Mizelle (Anteil p). Hydrierung von MAC, nach [140]

2.6.2 Geschwindigkeitsgesetze katalysierter Reaktionen

Bevor chemisch katalysierte Raktionen und deren Kinetik als Forschungsgebiet erkannt wurden, war die Kinetik der Enzymkatalyse bereits gut beschrieben. Da die Unterschiede in den Mechanismen nur gering sind, wird auch zur Beschreibung von chemisch katalysierten Reaktionen auf die gleichen mathematischen Modelle zurückgegriffen. Ein einfacher, aber oft verwendeter Reaktionsmechanismus und die dazugehörende mathematische Formulierung der Kinetik für enzymkatalysierte Reaktionen wurden von Michaelis und Menten aufgestellt. Dabei wird in einem ersten Schritt das Substrat S in einer Gleichgewichtsreaktion an das Enzym E gebunden. Der entstandene Substrat-Enzym-Komplex SE reagiert irreversibel zum Produkt-Enzym-Komplex PE, der sehr schnell in das Produkt P und das freie Enzym zerfällt.

$$\mathrm{S} + \mathrm{E} \overset{K}{\rightleftarrows} \mathrm{SE} \xrightarrow{k} \mathrm{PE} \longrightarrow \mathrm{P} + \mathrm{E}$$

Da die vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion schnell gegenüber der Produktbildungsreaktion ist, liegt das Enzym bei hohen Substratkonzentrationen immer mit Substrat gesättigt vor und die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Substratkonzentration. Nur bei kleinen Substratkonzentrationen ($c\,(\mathrm{S}) \approx K$) bekommt die Gleichgewichtsreaktion einen Einfluß auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Die Produktbildungsgeschwindigkeit ist damit

$$r = \frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = k \cdot c_{\mathrm{ges}}\,(\mathrm{E}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + K}\ . \tag{2.29}$$

Die Michaelis-Menten-Konstante K entspricht der Dissoziationskonstanten des Substrat-Enzym-Komplexes. Sie ist gleich der Substratkonzentration, bei der die halbe maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Bei hohen Substratkonzentrationen ist $c\,(\mathrm{S}) \gg K$ und

die Produktbildungsgeschwindigkeit wird unabhängig von der Substratkonzentration (siehe Abbildung 2.20). Gegenüber kleinen Substratkonzentrationen kann die Michaelis-Menten-Konstante jedoch nicht mehr vernachlässigt werden, in diesem Fall wird die Reaktionsordnung bezüglich des Substrats größer Null und geht gegen 1.[6][7] Denselben Ansatz und die daraus entwickelte mathematische Beschreibung wird sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse angewendet. In der heterogenen Katalyse ist die reversible Anlagerung des Substrats an die Katalysatoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auf der Oberfläche vorgelagert (Langmuir-Hinshelwood-Kinetik). Auch für homogen katalysierte Reaktionen kann dieser Ansatz verwendet werden, wenn der Reaktion im Katalysatorkomplex die Anlagerung des Substrats an den Komplex vorgelagert ist.

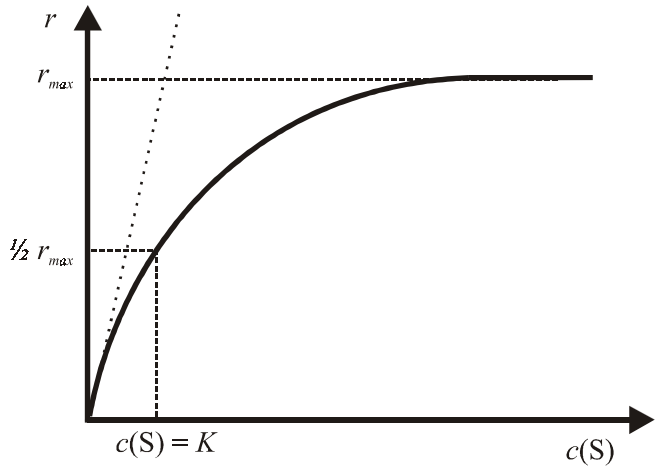


Abbildung 2.20: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit r einer enzymkatalysierten Reaktion als Funktion der Substratkonzentration $c(\mathrm{S})$ nach Michaelis-Menten.

Halpern stellte ausgehend vom oben beschriebenen Mechanismus für jeden Einzelschritt der beiden Katalysekreisläufe ein Geschwindigkeitsgesetz auf und bestimmte die Geschwindigkeitskonstanten für alle Schritte in den parallel laufenden Kreisläufen. Anhand dieser Geschwindigkeitskonstanten ist zu erkennen, daß nur die Bindung des Substrates an den Katalysatorkomplex und die oxidative Addition des Wasserstoffs (Schritte 1 und 2) so langsam ablaufen, daß sie die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Alle anderen Schritte sind so schnell, daß sie zur Formulierung der Reaktionskinetik nicht beachtet werden müssen. Geschwindigkeitsbestimmend ist also ein Reaktionssystem, das dem einer enzymkatalysierten Reaktion sehr ähnlich ist: der reversiblen Bildung des Substrat-Katalysator-Komplexes folgt eine irreversible Reaktion zum Produkt. Diese Reaktionen laufen gleichzeitig in den parallelen Katalysekreisläufen (major- und minor-Kreislauf) zur Bildung der beiden Enantiomere ab. Aus der Kombination der Geschwindigkeitsgesetze für die Schritte 1 und 2 in den beiden Kreisläufen ergab sich ein Ausdruck für den von außen beobachtbaren Wasserstoffverbrauch. In diesem Ausdruck sind die Geschwindigkeitskonstanten der reversiblen Substratanlagerung k_1 und k_{-1} sowie der oxidativen Addition von Wasserstoff k_2 jeweils für den major- und den minor-Kreislauf enthalten.[149]

$$-\frac{dc\,(\mathrm{H_2})}{dt} = \left[\frac{k_2^{\mathrm{maj}} \cdot k_1^{\mathrm{maj}}}{k_{-1}^{\mathrm{maj}} + k_2^{\mathrm{maj}} \cdot c\,(\mathrm{H_2})} + \frac{k_2^{\mathrm{min}} \cdot k_1^{\mathrm{min}}}{k_{-1}^{\mathrm{min}} + k_2^{\mathrm{min}} \cdot c\,(\mathrm{H_2})}\right] \cdot \left[\frac{c_0\,(\mathrm{Rh}) \cdot c\,(\mathrm{MAC}) \cdot c\,(\mathrm{H_2})}{1 + \frac{k_1^{\mathrm{maj}} \cdot c(\mathrm{MAC})}{k_{-1}^{\mathrm{maj}} + k_2^{\mathrm{maj}} \cdot c(\mathrm{H_2})} + \frac{k_1^{\mathrm{min}} \cdot c(\mathrm{MAC})}{k_{-1}^{\mathrm{min}} + k_2^{\mathrm{min}} \cdot c(\mathrm{H_2})}}\right] \tag{2.30}$$

Mit dieser Gleichung kann der Gesamtwasserstoffverbrauch sowie die Verringerung der Enantioselektivität mit steigender Wasserstoffkonzentration gut wiedergegeben werden. Da sich die Reaktivität der prochiralen Substrat-Katalysator-Komplexe gegenüber Wasserstoff bei steigender Wasserstoffkonzentration unterschiedlich stark ändert (Verschiebung des Verhältnisses $k_2^{\mathrm{maj}}/k_2^{\mathrm{min}}$), verändert sich auch die Enantioselektivität. In [159] ist die Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes (2.30) zusammenfassend dargestellt. Hier wird auch auf die Bedeutung der Verknüpfung der Kinetiken der Einzelschritte (kinetische Kopplung) näher eingegangen. Da der Halpern-Mechanismus inzwischen für die Hydrierung von substituierten C-C-Doppelbindungen mit einem Rhodium-Diphosphinkomplex unumstritten ist, hat sich auch die Beschreibung der Kinetik mit einem zur Michaelis-Menten-Kinetik analogen Geschwindigkeitsgesetz durchgesetzt. In [35] wird für die Hydrierung von α-Aminosäure-Vorstufen mit Rhodium-BPPM-Katalysatoren in wäßrig-mizellarer Lösung eine Michaelis-Menten-ähnliche Kinetik ohne explizite Nennung einer Gleichung vorgeschlagen. Auch die Ergebnisse der Rhodium-TPPTS-katalysierten Hydrierung von Dimethylitaconat im Zweiphasensystem Cyclohexan/Wasser konnten am besten mit einem zur Michaelis-Menten-Kinetik analogen Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden [124][123]. Demgegenüber zeigt sich bei der Untersuchung eines sehr ähnlichen Systems in derselben Arbeitsgruppe (Hydrierung von MAC in Wasser/Ethylenglykol/SDS mit einem wasserlöslichen Rhodium-Katalysator), daß diese Messungen am besten durch ein linear von der Wasserstoff-, Substrat- und Katalysatorkonzentration abhängiges Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden können. Bei der kinetischen Auswertung der Messungen wurde aber nicht berücksichtigt, daß sich im verwendeten Strömungsrohr der Wasserstoffdruck und damit die Wasserstoffkonzentration in der Lösung entlang der Strömungsrichtung durch die Reaktion verringert.[160]

Die Hydrierung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate MAC und Itaconsäure läuft mit einer Selektivität oberhalb von 95 % ab, der makroskopisch beobachtbare Wasserstoffverbrauch wird also zu über 95 % von der Bildung des Hauptproduktes verursacht. Es liegt daher nahe, für die Auswahl eines geeigneten kinetischen Modells den in Abbildung 2.17 gezeigten Reaktionsmechanismus zu vereinfachen und nur die Bildung des Hauptproduktes zu berücksichtigen, wie sie in Abbildung 2.21 dargestellt ist.

Als geschwindigkeitsbestimmend werden wiederum nur die oxidative Addition des Wasserstoffs an den Katalysatorkomplex (Schritt 2) sowie unter bestimmten Bedingungen die vorgelagerte, reversible Anlagerung des Substrats (Schritt 1) angesehen. Dementsprechend kann aus dem Katalysekreislauf der Hauptproduktbildung die Folge dieser zwei Reaktionen für die kinetische Beschreibung herausgeschnitten werden.

$$[\mathrm{Rh}] + \mathrm{MAC} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [\mathrm{Rh}] - \mathrm{MAC} \underset{+\mathrm{H_2}}{\overset{k_2}{\rightarrow}} \mathrm{H_2MAC} + [\mathrm{Rh}]$$

$$\text{Schritt 1} \quad : \quad \mathrm{K} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{SK}$$

$$\text{Schritt 2} \quad : \quad \mathrm{SK} + \mathrm{H_2} \overset{k_2}{\rightarrow} \mathrm{PK} \rightarrow \mathrm{P} + \mathrm{K}$$

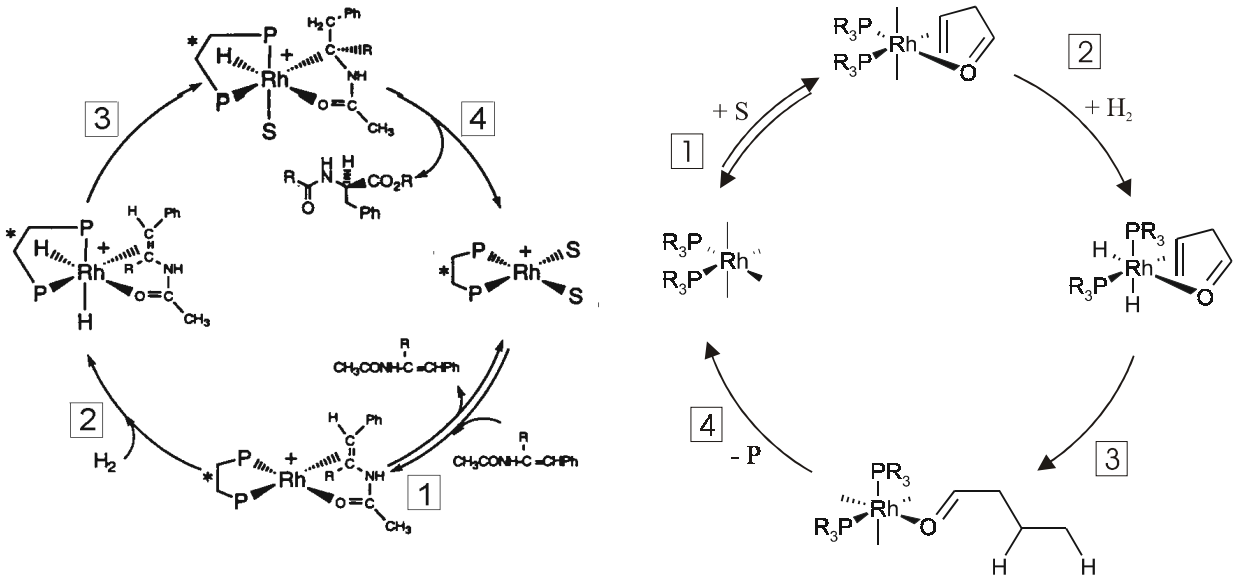


Abbildung 2.21: Katalysekreislauf der enantioselektiven Hydrierung von MAC zum Hauptprodukt. Links: aus [151]; rechts: schematische Darstellung, in der das Substrat auf die wesentlichen Elemente (Doppelbindung und Carbonylfunktion) reduziert wurde.

Die Gleichgewichtsreaktion (k_1, k_{-1}) führt zum Substrat-Katalysatorkomplex SK, aus dem in einer irreversiblen Reaktion (k_2) zunächst der Produkt-Katalysatorkomplex PK gebildet wird, aus dem sehr schnell das Produkt P entsteht. Die Produktbildungsgeschwindigkeit $dc\,(\mathrm{P})\,/dt$ kann mit folgendem Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden (siehe Abschnitt B.1).

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \tag{2.31}$$

$$\text{mit} \qquad K_{\mathrm{diss}} = \frac{k_{-1}}{k_1} \tag{2.32}$$

$$\text{und} \qquad A = \frac{k_2}{k_1} \tag{2.33}$$

Mit dem in dieser Arbeit realisierten Meßaufbau werden der Volumenstrom des verbrauchten Wasserstoffs und das integrierte Wasserstoffvolumen in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Daraus lassen sich die Produktbildungsgeschwindigkeit $dc\,(\mathrm{P})\,/dt$ und die Substratkonzentration $c\,(\mathrm{S})$ berechnen (siehe Abschnitt 4.1). In Gleichung (2.31) sind diese beiden Größen daher Wertepaare einer Messung, die Konzentrationen $c\,(\mathrm{H_2})$ und $c_0\,(\mathrm{K})$ sind für eine Messung konstant und bekannt. Die unbekannten kinetischen Parameter k_2, K_{diss} sowie A können durch eine Anpassung der Funktion an die Messwerte bestimmt werden. Durch Integration von Gleichung (2.31) ergeben sich die zeitlichen Verläufe der Produkt- und Substratkonzentration $c\,(\mathrm{P})$ und $c\,(\mathrm{S})$ (Herleitung siehe Abschnitt B.2).

$$t = \frac{1}{k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K})} \cdot \left[c\,(\mathrm{P}) + (K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})) \cdot \ln \frac{|c_0\,(\mathrm{S})|}{|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})|} \right] \tag{2.34}$$

$$t = \frac{1}{k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K})} \cdot \left[(c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{S})) + (K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})) \cdot \ln \frac{|c_0\,(\mathrm{S})|}{|c\,(\mathrm{S})|} \right] \tag{2.35}$$

Werden in der Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit, wie sie in [149] angegeben ist (Gleichung (2.30)) nur die Terme berücksichtigt, die die Reaktionsgeschwindigkeiten im minor-Kreislauf (in dem das Hauptprodukt gebildet wird) beschreiben, kann diese Gleichung in Gleichung (2.31) überführt werden (siehe Abschnitt B.3).

Die in der Literatur für diese Reaktion angegebenen Halbwertszeiten liegen in den meisten Fällen zwischen 5 und 10 Minuten. Meist wird mit einem Einsatzverhältnis von Substrat zu Katalysator von $c(\mathrm{S})/c(\mathrm{K}) = 100$ gearbeitet. Dann entsprechen diese Halbwertszeiten Katalysatoraktivitäten zwischen 0,05 und 0,5 s^{-1}. Nach [149] beträgt die Geschwindigkeitskonstante k_2 in Methanol $k_2 = 37,8$ l/(mmol min). Die Aktivierungsenergie der zweiten Reaktion wird an gleicher Stelle mit $E_{\mathrm{A},2} = 31$ kJ/mol angegeben und in [157] bestätigt. Die Temperaturabhängigkeit der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion zeigt sich in der Reaktionsenthalpie dieser Reaktion. Diese kann aus den in [149] für die Durchführung in Methanol veröffentlichten Zahlen als Differenz der Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion $\Delta_{\mathrm{R}}H = E_{\mathrm{A},\text{-}1} - E_{\mathrm{A},1} = 27$ kJ/mol berechnet werden. Die Endothermie der Gleichgewichtsreaktion führt bei steigender Temperatur zur Verschiebung der Gleichgewichtslage hin zum Substratkomplex. Dagegen ist die Gesamtreaktion stark exotherm. Für die Hydrierung einer endständigen Doppelbindung an einem Platin- oder Palladium-Katalysator sind Reaktionsenthalpien von etwa $\Delta_{\mathrm{R}}H = -125$ kJ/mol tabelliert [161]. Bei höher substituierten Doppelbindungen liegen die Enthalpien etwas darunter.

In nachfolgenden Arbeiten anderer Arbeitsgruppen wurde inzwischen deutlich, daß die Messungen von Halpern unter stofftransportlimierten Bedingungen durchgeführt wurden. So wurden z. B. die Ergebnisse von Halpern mit Untersuchungen zum Einfluß des Stofftransportes von der Gas- in die Flüssigphase auf die Enantioselektivität verglichen [162]. Unter sonst gleichen Bedingungen konnte die Absenkung der Selektivität, die von Halpern durch eine Druckerhöhung hervorgerufen wurde, durch eine Rührerdrehzahlerhöhung mit der damit einhergehenden Vergrößerung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_l a$ erreicht werden. Diese Abhängigkeit der Selektivität vom Strömungszustand und von der Durchmischung im Reaktor (eingestellt durch Rührerdrehzahl oder verschiedene Reaktorgeometrien) wurde auch in anderen Arbeiten festgestellt [122][35]. Kinetische Daten und insbesondere die Selektivität lassen sich aber nur vergleichen, wenn identische Bedingungen für den Stoffübergang, d. h. im Idealfall eine Sättigung der Lösung mit Wasserstoff, sichergestellt sind.

Die in einigen Fällen beobachtete Induktionsphase am Anfang eines Batchversuches wird mit der für die Aktivierung des Katalysatorkomplexes nötigen Hydrierung des im eingesetzten Rhodiumsalz vorhandenen Cyclooktadiens erklärt [163][164]. Erst wenn dieser starke Ligand hydriert ist und damit nicht mehr an das Zentralatom koordinieren kann, sind Koordinationsstellen für die Anlagerung des Substrates frei. Da Cyclooktadien langsamer hydriert wird als das verwendete Substrat MAC, läuft die Hydrierung des MAC durch die Anwesenheit des Cyclooktadiens gehemmt ab. Bei der Verwendung des entsprechenden Rhodium-Norbornadien-Komplexes wird MAC mit etwa der vierfachen Geschwindigkeit hydriert. Diese Beobachtung konnte allerdings nicht durch unabhängige Messungen bestätigt werden [95]. Auch die in dieser Arbeit gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nicht durch eine Vorhydrierung des Katalysatorkomplexes beeinflußt. Die unter Verwendung des Cyclooktadien-Komplexes gemessenen Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeiten von etwa 7 ml/min sind genauso groß wie die in [163] für die Hydrierung mit dem Norbornadien-Komplex angegebenen (24 ml Wasserstoff in 3,5 min, 6,8 ml/min). Der sehr viel langsamer ansteigende und nach unten durchgebogene Umsatz-Zeit-Verlauf, wie er in [163] für die Hydrierung mit dem Cyclooktadien-Komplex angegeben ist, wurde bei keiner der Messungen im Rahmen dieser Arbeit beobach-

tet.

In den meisten Arbeiten zur Rhodium-katalysierten Hydrierung werden nur die Aktivität und die Selektivität der untersuchten Katalysatoren bei festgelegten Standardbedingungen angegeben. Aussagen über Reaktionsordnungen einzelner Reaktionskomponenten sind selten. Bei der Hydrierung von Itaconsäure, α-Acetamidozimtsäure und Methyl-α-acetamidoacrylat mit Diphosphit-Liganden in organischen Lösungsmitteln bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar ist die Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordung bezüglich der Substratkonzentration und erster Ordnung bezüglich der Katalysator- und der Wasserstoffkonzentration [165]. Dies deckt sich mit den Vorschlägen einer Michaelis-Menten-ähnlichen Kinetik, solange die Substratkonzentration hoch ist. Der in [165] gezeigte Umsatz-Zeit-Verlauf hat den dazu passenden S-förmigen Verlauf mit einer Induktionsphase von zwei Stunden, die mit der Cyclooktadienhydrierung erklärt wird, und einem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit am Ende eines Batchversuches, wenn die Substratkonzentration klein wird. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die geschwindigkeitsbestimmende oxidative Addition des Wasserstoffs nach der Anlagerung des Alkens an den Komplex stattfindet, was mit dem Halpern-Mechanismus der Rhodium-Diphosphan-katalysierten Hydrierung übereinstimmt. Bei steigendem Wasserstoffdruck wird allerdings im Gegensatz zum Halpern-Mechanismus eine steigende Enantioselektivität beobachtet. Demgegenüber ist bei der Hydrierung von α-Acyldehydroaminosäuren mit Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-Liganden die Enantioselektivität im Bereich bis 60 bar unabhängig vom Wasserstoffdruck. Auch hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit aber linear vom Wasserstoffdruck abhängig. [103] Für die Rhodium- und Iridiumkatalysierte Hydrierung von Benzothiophen in Dichlorethan kann aus den Beobachtungen ein Geschwindigkeitsgesetz hergeleitet werden, in dem die Produktbildungsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration und erster Ordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration ist [166]. Wird eine stark koordinierende Substanz wie Norbornadien als Substrat eingesetzt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration [167], da in diesem Fall das vorgelagerte Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Substrat-Komplexes liegt. Linear abhängig von den Konzentrationen aller Reaktanden (Substrat, Wasserstoff und Katalysator) zeigt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in einem zweiphasigen System, in dem Sorbinsäure mit Hilfe eines wasserlöslichen Ruthenium-Katalysators hydriert wird [128]. Bei den meisten Untersuchungen wird die eingesetzte Katalysatormenge konstant gehalten. Nur sehr selten werden Messungen bei unterschiedlicher Katalysatormenge durchgeführt. In [144] sind in den Zusammenstellungen aller Messungen auch zwei Messungen enthalten, bei denen die Katalysatormenge variiert wurde. Durch eine Verdoppelung der Katalysatormenge kann die Reaktionszeit tatsächlich halbiert werden. Wird allerdings nur ein Viertel der ursprünglichen Katalysatormenge eingesetzt, erhöht sich die Reaktionszeit nicht, sondern bleibt konstant. Eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration, wie sie zu erwarten wäre, ist nicht ersichtlich.

Ein anderer, von den Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus unabhängiger Ansatz wird in [168] gewählt. Hier wird die Kinetik der Hydrierung eines Phenylmethylbutensäurederivates bei sehr hohen Drücken (270 bar) untersucht. Die Parameter eines einfachen Potenzansatzes nach Gleichung (2.3) werden durch die Anpassung an die in einem CSTR beobachteten Abhängigkeiten bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hiernach proportional zum Wasserstoffdruck und zur Substratkonzentration. Die Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration beträgt erstaunlicherweise $n = 1{,}5$. Die so bestimmte Kinetik konnte für eine Maßstabsvergrößerung des für die Messungen genutzten Reaktors verwendet werden. Sie ist allerdings eine rein phänomenologische Beschreibung der Verhältnisse

in diesem Aufbau und gibt keine allgemeinen Aussagen zu den tatsächlichen Abläufen auf molekularer Ebene.

Da die rhodiumkatalysierte Hydrierung ein Elektronentransferprozeß ist, bei dem das Zentralatom beim Durchlaufen eines Katalysekreises seine formale Oxidationszahl ändert, wirken auch die elektronenziehenden bzw. -schiebenden Eigenschaften der Substituenten an der Doppelbindung auf die Aktivität des Katalysators. Einflüsse dieser Art sind in [169] und in zahlreichen Arbeiten des IfoK Rostock [170][126][11] beschrieben.

Die Erhöhung der Aktivität und teilweise auch der Selektivität von Katalysatoren durch die Anwesenheit von Mizellen wurde im Abschnitt über Hydrierungen in mizellaren Systemen schon ausführlich beschrieben. Auch in reinen organischen Lösungsmitteln wie Benzol kann der erreichte Enantiomerenüberschuß durch die Zugabe von Kronenethern oder des Tensids AOT vergrößert werden [148].

Zusammenfassend zeigen alle Veröffentlichungen, die sich mit der Kinetik von homogen katalysierten Hydrierungen beschäftigen, unabhängig vom Reaktionssystem eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffdruck. Für die Abhängigkeit von der Substratkonzentration wird häufig, aufgrund mechanistischer Überlegungen oder durch Interpretation von Messungen, eine zur Michaelis-Menten-Kinetik analoge mathematische Beschreibung gewählt. Solange Substrate mit zwei- oder dreifach substituierten Doppelbindungen eingesetzt werden, die eine zusätzliche Carbonylfunktion zur Koordinierung an das Zentralatom enthalten, hat die genaue Struktur des Substrats nur einen kleinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Ergebnisse zum Einfluß des Wasserstoffdrucks auf die Selektivität der Reaktion werden unterschiedlich interpretiert. Dabei wird der limitierende Einfluß des Stofftransports über die gas-flüssig-Phasengrenze nicht immer beachtet. Abgesehen von den Arbeiten von Halpern und Landis [149] sind allerdings kaum konkrete Zahlenwerte für die kinetischen Daten angegeben. Teilweise werden *turn over frequencies* oder Aktivitäten genannt, die aus der Gesamtreaktionszeit und der umgesetzen Substratmenge berechnet wurden. Für die Hydrierung von MAC mit einem Rhodium-Diphosphan-Komplex in organischen Lösungsmitteln oder in wäßrig-mizellarer Lösung werden Aktivitäten (*turn over frequency* TOF) zwischen 0,1 und 0,5 s^{-1} angegeben. Die TOF gibt aber nur eine mittlere Aktivität wieder. Aussagen über Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe einer Messung sind damit nicht möglich.

2.7 Lichtinduzierte Reaktionen

Lichtinduzierte Reaktionen sind Reaktionen, die erst durch die Bestrahlung mit Licht ausgelöst werden. Teilweise treten sie in Konkurrenz zu Parallelreaktionen, die ohne Bestrahlung durch thermische Anregung ermöglicht werden. So werden elektrocyclische Reaktionen wie inter- und intramolekulare (2+2)-Cycloadditionen oder Metathesereaktionen sowohl durch thermische, als auch durch photochemische Anregung ausgelöst. Trotz hoher Spannungen im Molekülgerüst entstehen dabei substituierte Cyclobutanderivate. Bei Anwesenheit von Kationen der späten Übergangsmetalle wie Ag(I), Rh(I) oder Pd(II) lagern sich diese Moleküle jedoch in weniger gespannte Strukturen um. Rhodium induziert besonders stark die Rückreaktion zum Dien.[171] Norbornadien kann als Energiespeicher genutzt werden, indem es photoinduziert in das gespanntere Quadricyclan übergeht und in Gegenwart von Metallkatalysatoren unter Energiefreisetzung wieder zum Norbornadien zurückreagiert [161].

Eine gleichzeitig photo- und metallkatalysierte Cyclisierung ist die Trimerisierung von Al-

kinen mit Nitrilen zu substituierten Pyridinderivaten [172][173]. Hierbei wird Licht mit einer Wellenlänge zwischen 360 und 500 nm genutzt, um am verwendeten Cobalt(I)-Katalysator die Bereitstellung freier Koordinationsstellen zu begünstigen und so die Gesamtreaktion zu beschleunigen. Positiver Nebeneffekt ist eine deutliche Erhöhung der Selektivität, da Nebenreaktionen unterdrückt werden. Für die Reaktion konnte auch Sonnenlicht als Strahlungsquelle genutzt werden [174].

Ähnlich wirkt Bestrahlung bei der durch Zirkonocene katalysierten Polymerisierung von Ethylen.[175][176] Der Katalysator wird sehr leicht durch Sauerstoff oder Kohlenmonoxid vergiftet. Durch Lichteinwirkung wird die Bindung zwischen dem Zirkonium-Zentralatom und dem deaktivierenden Liganden gespalten. Der vergiftete Katalysator kann auf diese Weise reaktiviert werden. Zyklen aus Deaktivierung und Reaktivierung sind reversibel und wiederholbar.

Grund für die lichtinduzierte Spaltung von Metall-Ligand-Bindungen ist die Anhebung von Elektronen auf Energieniveaus von antibindenden Orbitalen [152]. Die Energiedifferenz zwischen den bindenden und den antibindenden Orbitalen von Komplexen der Übergangsmetalle liegt im Bereich des sichtbaren Lichtes. Daher ist zu erwarten, daß die Bestrahlung mit UV/Vis-Licht bei sehr vielen metallkatalysierten Reaktionen einen Einfluß zeigt. Durch gezielte Bestrahlung werden Prozesse wie Ligandenaustausch oder Umlagerungen innerhalb des Komplexes unterstützt. Die Energiebarrieren für Konformationsänderungen wie ein „Umklappen" einer quadratischen Pyramide [177] oder ein axial-äquatorialer Wechsel in einer trigonalen Bipyramide liegen ebenfalls im Bereich des sichtbaren Lichtes. Solch eine Konformationsänderung im Komplex kann die Aktivität und Selektivität des Katalysators erhöhen [178]. Durch einen Wechsel des zweizähnigen Diphosphinliganden von einer zweifach-äquatorialen zur axial-äquatorialen Anordnung im trigonal-bipyramidalen Kobaltkomplex einer Hydroformylierung mit der damit verbundenen Vergrößerung des Bißwinkels wurde sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators erhöht. Da auch die meisten oktaedrischen Komplexe verzerrt sind (Streckung der Bindungen in z-Richtung, Jahn-Teller-Effekt), könnte sich eine Änderung der Koordinierung des Liganden bei solchen Katalysatoren durch eine Änderung der Aktivität bemerkbar machen. Ein η^6-koordinierender Pyridinring in einem Chromkomplex kann photochemisch durch Kohlenmonoxid in die über den Stickstoff einfach koordinierende Stellung gedrängt bzw. ganz aus dem Komplex verdrängt werden [179]. Andererseits kann durch photoinduzierte dissoziative Substitution CO aus einem Komplex entfernt werden. Bei der chromkatalysierten Hydrosilylierung von Dienen werden in dem eingesetzten Hexacarbonylkomplex zwei CO-Liganden lichtinduziert durch ein Dienmolekül ersetzt [180].

Auch die reduktive Eliminierung von Wasserstoff aus einem Dihydridkomplex wird durch die Einstrahlung von sichtbarem Licht möglich gemacht. Die Rückreaktion der oxidativen Addition läuft konzertiert ab. Die Dehydrogenierung oder Funktionalisierung von Alkanen mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen werden von einer reduktiven Eliminierung von Wasserstoff aus dem Komplex abgeschlossen. Dieser Reaktionstyp wird mit Rhodium häufig beobachtet. Bei der optisch angeregten Umsetzung eines Alkans mit Kohlenmonoxid an einem Rhodium-Diphosphin-Komplex entsteht neben dem Aldehyd auch das Alken. Die Selektivität der Reaktion kann durch eine Variation der eingestrahlten Wellenlänge gesteuert werden.[181][182]

Eine weitere Möglichkeit für die Nutzung von Licht für Reaktionen ist, ähnlich wie im pflanzlichen Photosystem, der Einsatz von Metallkomplexen als Lichtfänger, die die eingefangene Energie an die eigentlichen Reaktionspartner weitergeben. Ein in eine Membran

eingebetteter Palladiumkomplex konnte die Lichtenergie so an molekularen Sauerstoff übergeben, daß dieser in den Singulett-Zustand angeregt wurde und damit in der Lage war, direkt Alkene zu oxidieren [183]. Andererseits ist für Enzyme aber auch eine Inhibierung durch Licht bekannt [184] [185].

2.8 Analytische Methoden

2.8.1 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der Bestrahlung von Molekülen mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht (UV/Vis-Bereich) werden Bindungselektronen vom Grundzustand in höhere Energiezustände angehoben. Die Energie der dabei absorbierten Strahlung entspricht genau dem Energieunterschied zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand. Aus der Lage eines Maximums im Absorptionsspektrum kann daher auf diesen Energieunterschied und damit auf den Bindungszustand im Molekül geschlossen werden.

Die absorbierte Energie wird vom größten Teil der Moleküle anschließend in mehreren Stufen strahlungsfrei wieder abgegeben. Ein Teil der angeregten Moleküle fällt aber nur strahlungsfrei in den niedrigsten angeregten Zustand, um anschließend unter Abgabe von Strahlung in den Grundzustand zurückzukehren (Fluoreszenz). Die dabei freigesetzte Strahlung ist gegenüber der absorbierten Strahlung etwas zu niedrigeren Energien (größeren Wellenlängen) verschoben, die Form des Spektrums bleibt aber erhalten. Die Größe der Verschiebung gibt Auskunft über die Energieunterschiede innerhalb der angeregten Zustände.[186]

2.8.2 Polarimetrie

Chirale Substanzen zeigen sogenannte optische Aktivität. Durch asymmetrische Brechungseigenschaften dieser Substanzen wird die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht, das eine Lösung einer chiralen Substanz passiert, um den Winkel αgedreht. Enantiomere drehen die Schwingungsebene um denselben Betrag, jedoch mit gegensätzlichem Vorzeichen. In einem Racemat kompensieren sich die optischen Aktivitäten der Enantiomere genau. Ein racemisches Gemisch ist daher optisch inaktiv.[187]

Der Winkel α, um den die Schwingungsebene des Lichtes gedreht wird, ist proportional zur Konzentration c der durchstrahlten Probe (bzw. zur Dichte ϱ für Reinstoffe) und zur Schichtdicke l (Biotsches Gesetz).

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\vartheta} \cdot l \cdot c. \tag{2.36}$$

Die Proportionalitätskonstante $[\alpha]_{\lambda}^{\vartheta}$ wird als spezifische Drehung bezeichnet. Sie hängt vom Lösungsmittel, von der Wellenlänge λ und der Temperatur ϑ ab. Die spezifische Drehung ist als Stoffkonstante für viele Substanzen tabelliert, allerdings meist nur für ein typisches Lösungsmittel. Für Lösungen mit anderen Lösungsmitteln oder für nicht tabellierte Substanzen kann die spezifische Drehung mit Hilfe einer Lösung mit bekannter Konzentration einfach ermittelt werden. Normalerweise sind spezifische Drehungen für die Temperatur $\vartheta = 20$ °C und die Wellenlänge der Natrium-D-Linie $\lambda = 589{,}3$ nm tabelliert. Meist wird dabei die Einheit der spezifischen Drehung, die sich aus der Definitionsgleichung ergibt, zu einer einfachen Winkelangabe verkürzt. In diesem Fall ist zu beachten, daß konventionsgemäß der Wert von $[\alpha]_{\lambda}^{\vartheta}$ für die Schichtdicke l in dm und die Konzentration c in g/ml angegeben wird.[188]

Wie oben schon erwähnt, haben die spezifischen Drehungen zweier Enantiomere denselben

Betrag, aber das gegengesetzte Vorzeichen.

$$[\alpha]_{\mathrm{R}} = -\,[\alpha]_{\mathrm{S}} \tag{2.37}$$

Der Stoffmengenanteil x_{S} eines Enantiomers S in einem Enantiomerengemisch mit beliebiger Zusammensetzung, das keine weiteren optisch aktiven Substanzen enthält, läßt sich folgendermaßen aus dem Drehwert des Gemisches α_{Σ}ermitteln, wenn die Gesamtkonzentration der beiden Enantiomere R und S, c_{Σ}, bekannt ist (Herleitung siehe Abschnitt B.4).

$$x_{\mathrm{S}} = \frac{1}{2}\left[\frac{\alpha_{\Sigma}}{l \cdot c_{\Sigma} \cdot [\alpha]_{\mathrm{S}}} + 1\right] \tag{2.38}$$

3 Experimenteller Teil

3.1 Hydrierung

Die Messungen zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus und der kinetischen Parameter wurden unter isothermen und isobaren Bedingungen im Semibatch-Betrieb durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde über den Wasserstoffstrom beobachtet, der benötigt wurde, um den Innendruck im Reaktor konstant zu halten. Der gemessene Stoffstrom war direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig konnte auf diese Weise der Wasserstoffpartialdruck und damit die Wasserstoffkonzentration in der Lösung konstant gehalten werden.

Wichtigstes Kriterium für den Aufbau der Anlage, die Reihenfolge und die Durchführung der einzelnen Arbeitsschritte war die Tatsache, daß der gelöste Rhodiumkomplex sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff ist und schon von kleinen Mengen Sauerstoff irreversibel vergiftet wird. Es mußte daher sichergestellt werden, daß alle Flüssigkeiten von gelöstem Sauerstoff befreit waren und sich der Katalysator unter Schutzgas befand, sobald er mit Lösungsmittel in Berührung kam. War der Katalysator in Lösung, durfte in den Gasraum über der Flüssigkeit kein Sauerstoff mehr gelangen.

3.1.1 Aufbau der Anlage

Als Reaktionsgefäß diente ein Doppelmantelglasreaktor mit Bodenablaß und Planschliffdeckel (1, die Zahlen beziehen sich auf die Angaben im Fließbild, Abbildung 3.1). Zwischen Reaktor und Deckel wurde mit einem O-Ring in der Planschliffnut gedichtet. Im Deckel befanden sich fünf Anschlüsse: ein zentraler NS 29-Schliffstutzen sowie kreisförmig angeordnet drei GL 14-Schraubanschlüsse und ein NS 14,5-Schliffstutzen. Der NS 29-Stutzen nahm die Magnetkupplung mit dem Begasungsrührer (2) auf. In die Schraubanschlüsse waren der Stromstörer, der Dreiwegehahn für die Wasserstoff- bzw. Vakuumzuführung sowie ein Septum eingebaut. Im NS 14,5-Schliffstutzen befand sich der Tropftrichter (3). Zusätzlich hatte der Reaktor ungefähr auf halber Höhe einen schräg angesetzten GL 14-Schraubanschluß, der während der Mehrzahl der Messungen mit einer Blindkappe verschlossen war. Dieser Stutzen diente später für die Ein- und Ausführung des Flüssigkeitskreislaufstroms durch die Filtrationszelle. Das freie Gesamtvolumen des Reaktorraumes mit allen Einbauten betrug 450 ml.

Mit einem Hohlwellen-Begasungsrührer wurde die nötige hohe Dispergierung des Gases in der Flüssigkeit realisiert. Das Gas wurde durch eine Öffnung in der Hohlwelle im oberen Drittel des Reaktorraumes angesaugt, durch den Unterdruck hinter den Rührerblättern aus den dortigen Öffnungen herausgesaugt und dabei in der Flüssigkeit fein verteilt. Zur Erhöhung der Rührerleistung war zusätzlich ein Stromstörer eingebaut.

Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet, der über den Tropftrichter (3) in den Reaktor geführt wurde. Eine Glasfritte dispergierte den Stickstoff im vorgelegten Wasser, das so vor Beginn einer Messung von gelöstem Sauerstoff befreit wurde. Das von einer Membranpumpe erzeugte Vakuum wurde an einen Anschluß des Dreiwegehahns angeschlossen. In der Leitung befand sich eine Druckanzeige (4), die während des Evakuierens den Druck im Zuführungs-

schlauch und damit auch im Reaktor anzeigte. Am anderen Anschluß des Dreiwegehahns war die Wasserstoffzufuhr angebracht. Der Wasserstoff wurde in Edelstahlrohren durch einen der beiden parallel eingebauten Volumenstromzähler (5) und durch den Druckregler (6) geführt. Der Ausgang des Druckreglers und der Reaktor waren durch ein möglichst kurzes Stück Schlauch miteinander verbunden, um einen Wasserstoffverlust oder Sauerstoffeintrag durch die Schlauchwand so gering wie möglich zu halten.

Die Reaktorinnentemperatur wurde mit Hilfe eines mit dem Kältethermostat (7) temperierten Wasserkreislaufes durch den Gefäßmantel eingestellt. Durch diese Anordnung konnte nur die Manteltemperatur geregelt werden. Da die Reaktion aber keine große Wärmeentwicklung zeigte und außerdem nur kleine Mengen umgesetzt wurden, konnte so auch eine konstante Reaktorinnentemperatur sichergestellt werden.

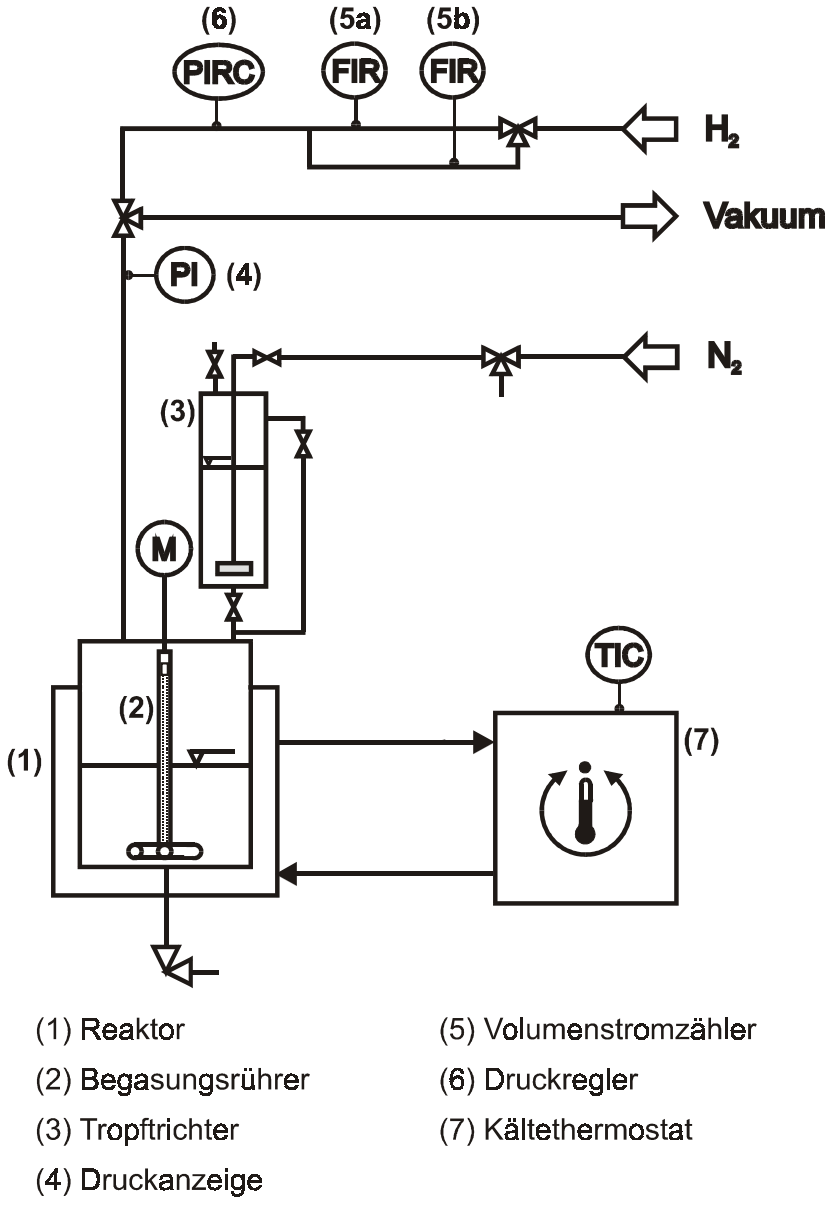


Abbildung 3.1: Fließbild der Hydrieranlage

3.1.2 Meßwertaufnahme

Die Druckregelung und die Meßwertaufnahme wurden mit einem Nachdruckregler und zwei Volumenstromzählern für zwei unterschiedliche Meßbereiche realisiert. Meist wurde der feiner auflösende Zähler (kalibriert bis 8 ml/min, Anzeige bis 10,49 ml/min, Auf lösung etwa 0,01 ml/min) genutzt. Bei höheren Temperaturen und der damit verbundenen höheren Reaktionsgeschwindigkeit mußte aber auf den Zähler mit geringerer Auflösung (kalibriert bis 50 ml/min, Auf lösung etwa 0,3 ml/min) zurückgegriffen werden. Das Gas durchströmte zunächst mit einem Druck von 3 bar einen der beiden parallel eingebauten Volumenstromzähler. Danach passierte es das Regelventil des Druckreglers, der den Durchfluß so regulierte, daß im Reaktorraum der gewünschte Solldruck gehalten wurde. Die Meßgrößen der Geräte wurden an eine Steuereinheit weitergegeben, die mit der seriellen Schnittstelle eines Computers verbunden war. Die Steuereinheit integrierte den gemessenen Volumenstrom direkt, so daß der momentane Druck, der momentane Volumenstrom und das bis zu diesem Zeitpunkt akkumulierte Gasvolumen als Wertetripel in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen wurde. Die Meßwertaufnahme und -verarbeitung im Computer ist im Anhang (Abschnitt F.1) genauer beschrieben. Genaue Angaben zu den verwendeten Geräten sind ebenfalls im Anhang (Abschnitt E.1) zusammengestellt.

3.1.3 Aufbau bei Messungen zum Lichteinfluß

Zur Bestrahlung des Reaktionsgemisches wurde eine an einem Stativ befestigte und auf den Reaktor gerichtete Reflektorlampe (Halogenlampe 150 W) benutzt. Winkel und Fokussierung waren so eingestellt, daß der untere Teil des Reaktors mit dem Reaktionsgemisch in der Mitte des Lichtkegels lag. Mit Hilfe von Markierungen war es möglich, die Lampe reproduzierbar in einer Entfernung von 30 cm zum Reaktor aufzustellen, um eventuell vorhandene, aber noch nicht quantifizierte Einflüsse der Lichtintensität zu vermeiden. Um bestimmte Wellenlängenbereiche aus dem Lampenspektrum auszuschneiden, konnten farbige Folien auf einer Halterung vor dem Reflektor angebracht werden.

3.1.4 Verlauf der Gasströme

Der Tropftrichter wurde so konzipiert, daß er mehrere Aufgaben übernehmen konnte. Neben dem Entgasen des Wassers und dessen Einleiten in den Reaktor unter Schutzgas erfolgte auch die Stickstoffzuführung über den Tropftrichter. Daher wurde er mit zusätzlichen Hähnen und einem Fritteneinbau ausgestattet. Eine definierte Stellung der einzelnen Hähne war wichtig, um eine Kontamination des Wassers oder des Reaktorinhaltes mit Sauerstoff und außerdem einen ungeregelten Druckaufbau im Reaktor zu vermeiden. In Tabelle 3.1 sind die Zustände der Hähne für die einzelnen Phasen aufgelistet. Die Bezeichnungen A bis E der Hähne sind identisch mit denjenigen in Abbildung 3.2. Abbildung 3.2 zeigt die Wege der in den Phasen auftretenden Gasströme.

3.1.5 Durchführung einer Standardmessung

3.1.5.1 Zusammensetzung des Reaktionsgemisches

Die grundsätzliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde bei allen Messungen beibehalten. Die üblichen Einsatzmengen sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Abweichungen gab es nur, wenn der Einfluß von Konzentrationsänderungen untersucht werden sollte.

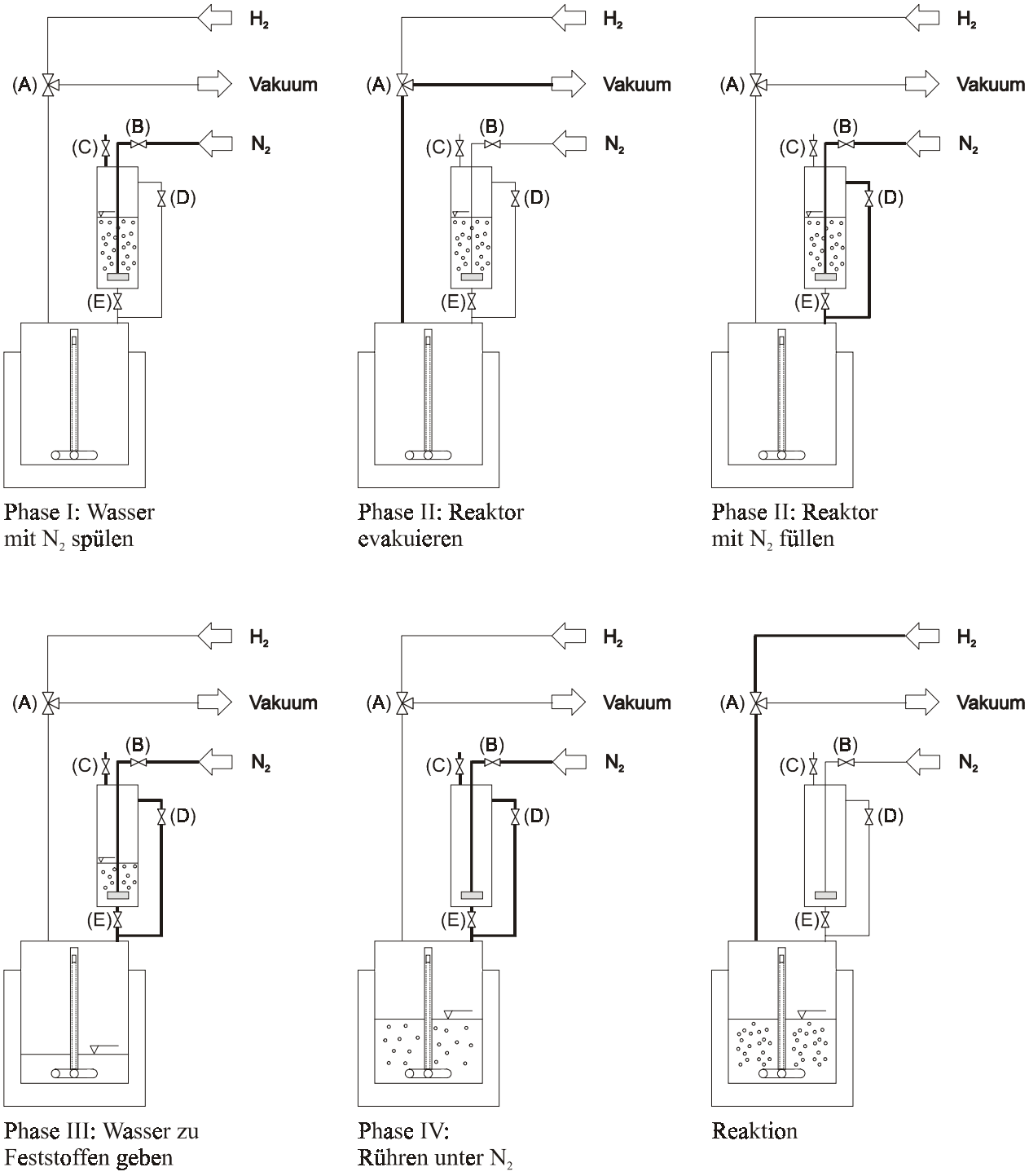


Abbildung 3.2: Gasströme in den Phasen der Reaktionsvorbereitung

Tabelle 3.1: Hahnstellungen in den Phasen der Reaktionsvorbereitung

Phase		A	B	C	D	E
I	Wasser spülen mit N_2 im Tropftrichter					
II	Reaktor evakuieren					
II	Reaktor füllen mit N_2					
III, IV	Wasser in Reaktor füllen, Rühren unter N_2					
	Reaktion					

Tabelle 3.2: typische Einsatzmengen

		m	n	V
		mg	mmol	ml
Substrat	MAC	440	2	
	Itaconsäure	2000	15,4	
	Dimethylitaconat	4000	25,3	
Katalysator	$Rh(cod)_2SO_3CF_3$	15,6	0,033	
	$Rh(cod)_2BF_4$	13,8	0,033	
	BPPM	20,3	0,037 (1,1 eq)	
	TPP	17,3	0,066 (2 eq)	
Tensid	Marlipal O13/80	400 bis 500	$\approx$ 0,8	
	SDS	95 bis 100	$\approx$ 0,35	
Lösungsmittel	Wasser			50
	Methanol			50

Beim Wechsel des Tensids mußte die Einsatzmenge an die jeweilige kritische Mizellbildungskonzentration angepaßt werden. Mit den besser wasserlöslichen Substraten Itaconsäure und Dimethylitaconat konnte die Einsatzmenge erhöht werden, um längere Reaktionszeiten und eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute zu ermöglichen. Beim Wechsel des Rhodiumsalzes vom Tetrafluoroborat zum Trifluormethylsulfonat wurde die Stoffmenge des Rhodiums beibehalten.

Hieraus folgen die Standardwerte der Katalysatorkonzentration $c\,(\mathrm{K}) = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol/l und der Anfangskonzentration des Eduktes $c_0\,(\mathrm{S}) = 4 \cdot 10^{-2}$ mol/l für MAC bzw. $c_0\,(\mathrm{S}) =$ 0,31 mol/l für Itaconsäure.

Kurz vor Abschluß der Experimente war der Ligand BPPM aufgrund von Lieferschwierigkeiten beider Hersteller nicht mehr verfügbar. Um die Experimente zur kontinuierlichen Reaktionsführung trotzdem durchführen zu können, wurde hier auf den im Arbeitskreis vorhandenen Liganden Triphenylphosphin (TPP) zurückgegriffen. Zur Vorbereitung dieser Messungen und zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Bestrahlung auf die Katalysatoraktivität wurden auch einige Reaktionen im Standard-Batch-Verfahren mit dem Liganden TPP

durchgeführt.

In [163] und [164] wird beschrieben, daß Cyclooktadien als Ligand die Aktivität des Rhodiumkatalysators hemmt. Das Cyclooktadien sollte zu Beginn jeder Messung erst hydriert werden, um den voll aktiven Katalysator freizugeben. Eine Alternative wäre der entsprechende Norbornadien-Komplex. Dieser ist aber kommerziell nicht erhältlich, daher wurde der Cyclooktadien-Komplex verwendet. Bei einigen Messungen wurde der Komplex vor der Reaktion in einem kleinen Kolben vorhydriert und erst direkt vor dem Starten der Reaktion zur Substratlösung gegeben. Durch diese Vorgehensweise wurde der Reaktionsverlauf jedoch nicht wesentlich verändert. Es konnte also davon ausgegangen werden, daß die Hydrierung des Cyclooktadiens zu Beginn der Reaktion schnell abläuft und den Reaktionsablauf nicht wesentlich stört. Daß der Einsatz des Cyclooktadien-Liganden die Aktivität und Selektivität des Katalysators nicht vermindert, wurde auch von anderen Gruppen festgestellt [95].

3.1.5.2 Ablauf einer Standardmessung

Im Folgenden wird der Ablauf einer Messung in einer wäßrigen Tensidlösung beschrieben. Abweichungen, die sich für die Messungen in Methanol und mit Licht ergaben, werden im Anschluß kurz erläutert.

Zur Vorbereitung einer Messung wurde das Wasser mindestens 30 Minuten im Tropftrichter von Stickstoff durchströmt, so daß der im Wasser gelöste Sauerstoff vollständig entfernt wurde (Vorbereitungsphase I). Dann wurden alle festen Stoffe abgewogen und in den trockenen Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde mit dem Deckel verschlossen. Das Gasvolumen im Reaktor wurde anschließend etwa fünfmal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt (Vorbereitungsphase II). Da die verwendeten Marlipal-Tenside Wasser und gelösten Sauerstoff enthalten, wurden diese in eine Spritze mit Kanüle abgewogen und über das Septum in den schon mehrmals evakuierten Reaktor gespritzt. Danach wurde wiederum dreimal evakuiert. Nachdem so alle flüssigen Komponenten und der gesamte Gasraum von Sauerstoff befreit war, konnte nach dem Anschalten des Rührmotors (Drehzahl ca. 400 min^{-1}) das Wasser in den Reaktor zu den vorgelegten Stoffen gegeben werden (Vorbereitungsphase III). Die Mischung wurde anschließend mindestens 45 Minuten im offenen System unter einem Stickstoffstrom gerührt (Vorbereitungsphase IV). Während dieser Rührphase wurde der Reaktormantel und damit die Reaktionsmischung auf die Reaktionstemperatur temperiert. Um die Löslichkeit des Substrates MAC in Wasser zu erhöhen, wurde die Mischung am Beginn der Rührphase kurz auf 60 °C geheizt. Beim Abkühlen auf die Reaktionstemperatur blieb die Lösung klar. Einflüsse von Lösungsvorgängen auf die Kinetik wurden so ausgeschlossen.

Direkt vor Beginn der Messung wurde der Rührmotor ausgeschaltet und die Verbindung zum Tropftrichter und damit zur Stickstoffversorgung geschlossen. Dann wurde der Reaktor bis zum Dampfdruck des Wassers evakuiert. Sobald das Wasser anfing zu sieden, wurde der Dreiwegehahn zur Wasserstoffzufuhr umgeschaltet. Da das Regelventil des Druckreglers die Füllrate für das Auffüllen bis zum gewünschten Wasserstoffdruck begrenzte, benötigte der Befüllvorgang ungefähr 2 Minuten. Sobald der Solldruck von 1,1 bar erreicht war und der Druckregler die Wasserstoffzufuhr geschlossen hatte, wurde der Rührmotor angeschaltet (Drehzahl mindestens 800 min^{-1}) und damit der Zeitpunkt $t = 0$ für den Start der Reaktion festgelegt.

Die Reaktion wurde über den zeitlichen Verlauf des zum Wasserstoffverbrauch proportionalen Volumenstroms beobachtet. Zum Reaktionsende sank dieser Volumenstrom auf Null. Er wurde noch einige Minuten weiter beobachtet und aufgenommen, um eventuelle Undichtigkeiten auszuschließen. Anschließend wurde die Meßwertaufnahme beendet, die Verbindung

zur Wasserstoffzuführung geschlossen und der Reaktor geöffnet. Die Reaktionsmischung wurde in ein Probengefäß abgefüllt. Zur Reinigung wurde der Reaktor und alle Einbauten mit Wasser und Aceton gespült.

In Abbildung 3.3 ist ein typischer Reaktionsverlauf für eine Messung in wäßrig-mizellarer Lösung bei 30 °C dargestellt. Nach dem ersten Öffnen des Ventils benötigte der Regler ca. 2 Minuten, um sich auf den tatsächlichen Meßwert zu stabilisieren. Daher traten in diesem Zeitfenster starke Schwankungen des gemessenen Volumenstromes auf. Anschließend blieb der gemessenene Volumenstrom einige Zeit konstant, dementsprechend stieg das akkumulierte Volumen linear an. Zum Ende der Reaktion hin sank der Volumenstrom ab. Während der ersten zwei Minuten, in denen die Reglerschwankungen auftraten, pendelte der Druck im Reaktor mit einer Breite von etwa 10 mbar um seinen Sollwert von 1,1 bar. Danach wurde der Sollwert mit einer Schwankungsbreite von 1 bis 2 mbar gehalten. Nachdem die Reaktion beendet war, blieb der Volumenstrom bei 0 ml/min und der Druck im Reaktor bei seinem Sollwert, die Apparatur war dicht.

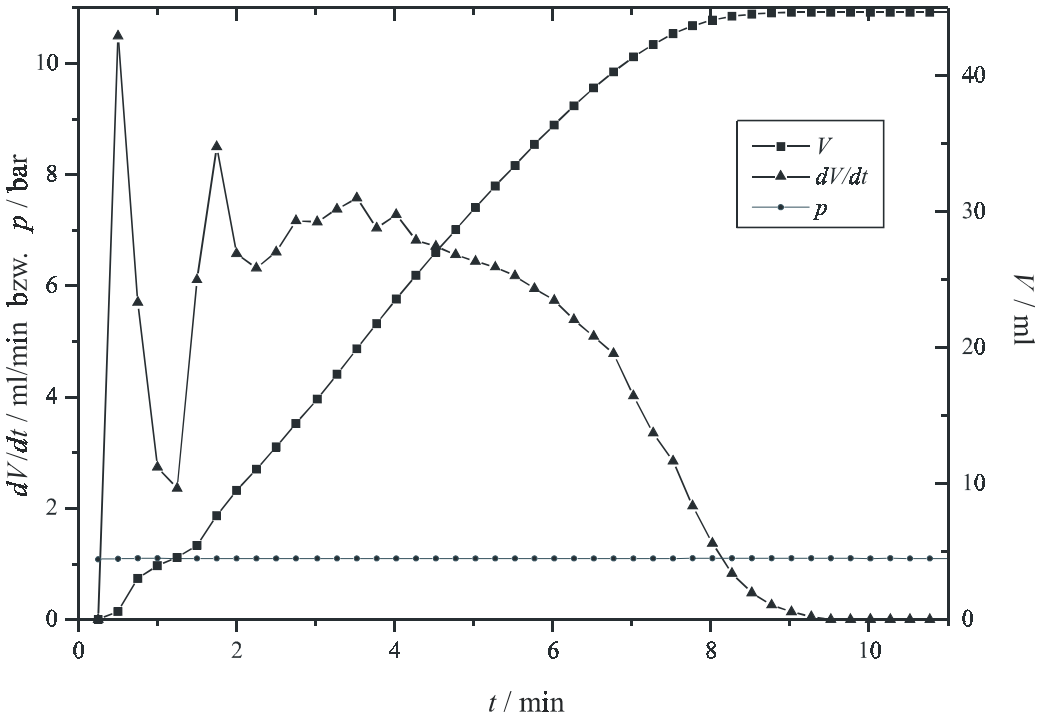


Abbildung 3.3: Typischer Verlauf einer Messung in wäßrig-mizellarer Lösung

Beim Starten der Reaktion wurde zunächst eine gewisse Wasserstoffmenge benötigt, um die Flüssigkeit mit Wasserstoff zu sättigen. Diese Menge wurde bei der Auswertung der Messungen nicht berücksichtigt, da sie gegenüber dem Meßeffekt durch die Reaktion vernachlässigbar ist. Dies wird im folgenden für eine Reaktion, die bei 30 °C und 1,1 bar durchgeführt wird, gezeigt. Bei 30 °C lösen sich in Wasser

$$\begin{aligned} n_{\mathrm{sat}} &= c_{\mathrm{sat}} \cdot V_{\mathrm{R}} \\ &= 0{,}798\ \frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}} \cdot 0{,}05\ \mathrm{l} \\ &= 0{,}040\ \mathrm{mmol} \end{aligned}$$

Wasserstoff. Von dem Substrat MAC werden im Standardansatz 2 mmol eingesetzt. Die

Tabelle 3.3: Zusammenstellung aller Parameter

Parameter	Bereich der Veränderung	Auswertung in Abschnitt
Temperatur	7 bis 60 °C	4.3.3
Druck	0,6 bis 1,6 bar	4.3.4
Substratkonzentration		4.3.1
Katalysatorkonzentration	1,3 bis 0,3 mmol/l	4.3.2
pH-Wert		4.3.7
Tensidmenge		4.3.6
Rührerdrehzahl	400 bis 1200 min^{-1}	4.3.5
Bestrahlung	0 bis 60 min, UV/Vis-Bereich	4.4

durch die Sättigung zusätzlich verbrauchte Wasserstoffmenge entspricht also ca. 2 % der durch die Reaktion verbrauchten Menge. Bei den im Reaktor herrschenden Bedingungen ($\vartheta = 30$ °C, $p = 1{,}1$ bar, $V_g = 400$ ml) entspricht diese Gasmenge einem Druck von 2,5 mbar bzw. einem Gasvolumen (bei Normalbedingungen) von 0,9 ml. Dieser durch die Sättigung der Flüssigkeit bedingte Druckabfall von $\Delta p = 2{,}5$ mbar konnte aber beim Einschalten des Rührers nicht von der Druckänderung durch die einsetzende Reaktion getrennt werden.

Methanol als Lösungsmittel wurde vom gelösten Sauerstoff befreit, indem es in einer Waschflasche mit Fritte im Wechsel mindestens fünfmal mit Vakuum im Ultraschallbad entgast und mit Stickstoff begast wurde. Um Verdunstung im Stickstoffstrom zu vermeiden, wurde es erst in den Tropftrichter gefüllt, wenn der Reaktor mit seiner Peripherie aufgebaut und mit dem Evakuieren (Vorbereitungsphase II) begonnen werden konnte. Da sich MAC sehr gut in Methanol löst, konnte auf das kurze Aufheizen auf 60 °C während der Rührphase verzichtet werden.

Wenn die Reaktionsmischung während der Rührphase (Vorbereitungsphase IV) beleuchtet wurde, wurde die Lampe eingeschaltet, sobald das Wasser in den Reaktor gelaufen war. Direkt vor Beginn der Messung wurde die Lampe mit dem Rührmotor zusammen ausgeschaltet. Für die Beleuchtung während der Reaktion wurde die Lampe gemeinsam mit dem Rührmotor beim Start der Reaktion eingeschaltet.

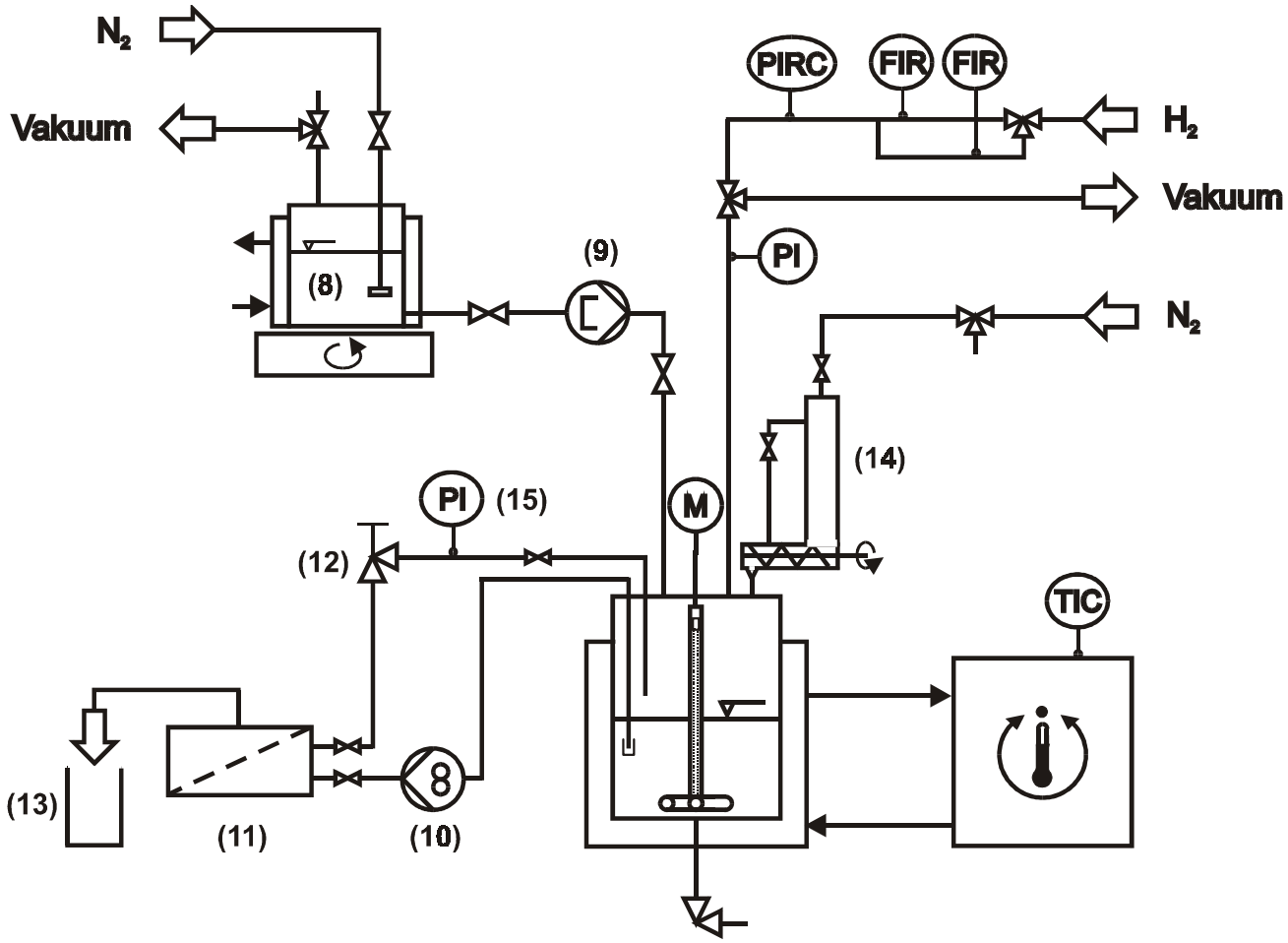
3.1.6 Messungen

Um möglichst alle Einflüsse auf die Reaktion zu untersuchen, wurde eine Anzahl von Parametern im Laufe der Arbeit systematisch verändert. Tabelle 3.3 zeigt eine Zusammenstellung aller Parameter mit dem jeweiligen Bereich, in dem Veränderungen vorgenommen wurden.

3.2 Hydrierung mit kontinuierlicher Produktabtrennung

3.2.1 Aufbau/Erweiterung der Anlage

Um das Produkt kontinuierlich durch eine Ultrafiltration vom Reaktionsgemisch abtrennen zu können, mußte der Aufbau so umgestellt und erweitert werden, daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktor entnommen, durch die Ultrafiltrationszelle gepumpt und in den Reaktor zurückgeführt werden konnte. Gleichzeitig mußte eine Möglichkeit zur Dosierung der Eduktlösung gefunden werden.



(8) Eduktvorlage
(9) Schlauchpumpe
(10) Zahnradpumpe
(11) Ultrafiltrationszelle
(12) Druckhalteventil
(13) Meßzylinder
(14) Feststoffdosiertrichter
(15) Druckanzeige
(1) bis (7) wie in Abb. 3.1

Abbildung 3.4: Fließbild der Anlage zur kontinuierlichen Hydrierung mit Produktabtrennung durch Ultrafiltration

Die Eduktlösung wurde in zwei parallel angeordneten Doppelmantelgefäßen (8, die Zahlen beziehen sich auf die Angaben in Abbildung 3.4) vorgelegt, die in den Temperierkreislauf des Reaktors integriert waren. Die Lösung wurde vor Beginn einer Messung mit einem Stickstoffstrom, der durch eine Fritte in das Gefäß geleitet wurde, von Sauerstoff befreit. Eine Schlauchpumpe (9) förderte die Eduktlösung in den Reaktor. Abgesehen von dem kurzen Silikonschlauch in der Pumpe wurde die Eduktlösung in Teflonschläuchen zum Reaktor und durch einen der Stutzen im Reaktordeckel zur Reaktionsmischung geleitet. Der Vor- und Rücklauf des Kreislaufes zur Produktabtrennung aus und in den gasdicht verschlossenen Reaktionsraum geschah durch zwei Teflonschläuche, die durch ein Septum im seitlich sitzenden Stutzen des Reaktors geführt waren. Um zu vermeiden, daß das in der Reaktionslösung dispergierte Gas durch die Leitung in den Pumpenkopf der Zahnradpumpe und in die Ultrafiltrationszelle gelangt, tauchte die Ansaugöffnung des Teflonschlauches in ein kleines Kunststoffgefäß ($V \approx 1$ ml), das unterhalb des Flüssigkeitsspiegels am Stromstörer befestigt war. Dieses kleine Totvolumen reichte als Ruhezone zur Phasentrennung aus, so daß nur Flüssigkeit aus dem Reaktorraum gepumpt wurde. Zum Druckaufbau im Kreislauf diente eine Zahnradpumpe (10). Eine sonst meist für Membranfiltrationen genutzte HPLC-Kolbenpumpe konnte hier nicht verwendet werden, da der mit Sättigungskonzentration im Wasser gelöste Wasserstoff im Pumpenzylinder ausgegast wäre und dort ein kompressibles Gaspolster gebildet hätte, das zu einem starken Absinken der Pumpenleistung geführt hätte. Die Flüssigkeit wurde durch die Ultrafiltrationszelle (11) geführt. Der Aufbau des Überdrucks im Retentatraum der Zelle (Transmembrandruck) wurde durch ein Druckhalteventil (12) hinter der Zelle realisiert. Dieser Überdruck wurde mit einer Druckanzeige (15) kontrolliert. Alle Leitungen des Kreislaufes bestanden – bis auf die beiden kurzen Teflonschläuche direkt am Reaktor – aus 1/8"-Edelstahlrohren. Die abgetrennte Produktlösung wurde in einem Meßzylinder (13) aufgefangen. Der Tropf trichter, der während der kinetischen Messungen im Schliffstutzen des Reaktordeckels steckte, wurde gegen einen Feststoffdosiertrichter (14) ausgetauscht.

3.2.2 Ultrafiltrationsmodul

Als Filtrationszelle wurde ein Thin-Channel-Modul (Leihgabe von Prof. Kragl, Universität Rostock) verwendet. In diesem Modul strömte die Flüssigkeit sowohl auf der Retentat- als auch auf der Permeatseite in einem spiralförmigen Kanal entlang der Membran. Dadurch wurde eine hohe Fließgeschwindigkeit an der Membranoberfläche erreicht, die für eine Reduzierung der Filterkuchenbildung und der Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche sorgte. [189] Da die Stege zwischen den Kanälen schmal waren, wurde ein Großteil der durch den Innendurchmesser des O-Rings gegebenen nutzbaren Membranfläche für die Filtration eingesetzt.

nutzbarer Membrandurchmesser	130 mm
nutzbare Gesamtmembranfläche	133 cm^2
Kanallänge	1,7 m
Kanalbreite	6 mm
Kanaltiefe	1 mm
Kanalvolumen	10,2 ml
genutzte Membranfläche	102 cm^2 $\hat{=}$ 77 %

In Abbildung 3.5 ist der Aufbau in einem Querschnitt der Filtrationszelle dargestellt. Das Modul wurde abgedichtet, indem die Boden- und Deckelplatte mit Hilfe von Flügelmuttern auf Gewindestangen zusammengepreßt wurden. Abbildung 3.6 zeigt ein zum Schutz der Membran eingesetztes Filterpapier. Schwarz eingefärbt ist der Verlauf des Retentatkanals zu erkennen.

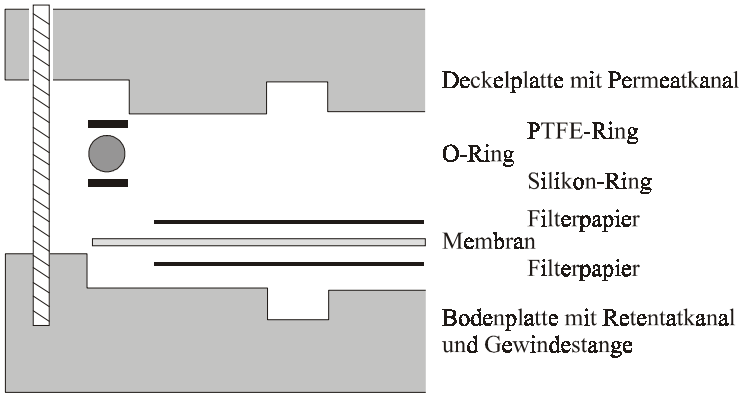


Abbildung 3.5: Querschnitt der Filtrationszelle

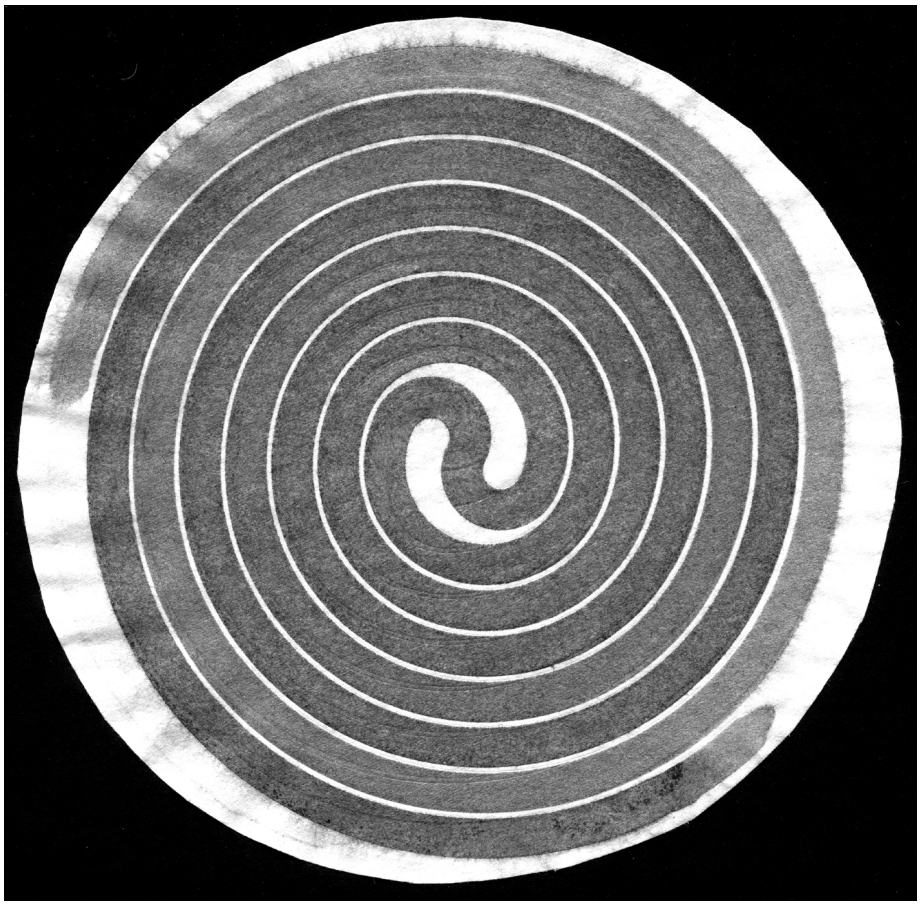


Abbildung 3.6: Filterpapier mit eingefärbtem Verlauf des Retentionskanals

Der Hersteller der verwendeten NADIR® Ultrafiltrationsmembran C005F gibt folgende Daten zur Charakterisierung des Membranmaterials an.

Material	Cellulose
MWCO (nominal)	5000 g/mol
Durchfluß Wasser (3 bar, 20 °C)	$25 - 60$ l/(m^{2}h)
pH-Bereich	$1 - 11$
max. Temperatur	55 °C

Der angegebene Mindestdurchfluß von reinem Wasser von 25 l/(m^{2}h) $\hat{=}$ 4,25 ml/min kann reproduziert werden. Mit einer Druckdifferenz von 3 bar wird mit Wasser ein Permeatstrom von 7 ml/min $\hat{=}$ 41 l/(m^{2}h) erreicht. Der Durchfluß ist proportional zur angelegten Druckdifferenz.

3.2.3 Durchführung der Messungen

Es wurden zwei Messungen mit kontinuierlicher Produktabtrennung und Substratdosierung durchgeführt. In der ersten Messung wurden die Volumenströme des Permeatstroms und der Substratdosierung so an die Reaktionsgeschwindigkeit anpaßt, daß das Reaktionsvolumen etwa konstant gehalten wurde und die Reaktion über die zu Anfang vorgelegte Substratmenge hinaus weitergeführt wurde. In der zweiten Messung wurden dagegen die drei Verfahrensschritte Reaktion, Dosierung und Filtration entkoppelt und sequentiell durchgeführt. Da sich auch die Zusammensetzungen der Lösungen in den beiden Messungen unterschieden, werden sowohl die Zusammensetzungen als auch die Durchführung der Messungen getrennt voneinander beschrieben.

Die Einsatzmengen orientierten sich an denjenigen in den kinetischen Messungen (Tabelle 3.4). Die Katalysatorkonzentration wurde etwas erhöht, um Verluste durch unvollständigen Rückhalt an der Membran aufzufangen.

In allen Leitungen, Pumpen und vor allem in der Filtrationszelle war immer, auch zwischen den Messungen, Flüssigkeit, um ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Auch diese Flüssigkeit (etwa 15 ml) mußte vor dem Beginn einer Messung vom gelösten Sauerstoff befreit werden, um ein Vergiften des Katalysators zu vermeiden. Daher wurde die Reihenfolge der Zuführung der Komponenten des Reaktionsgemisches in den Reaktor verändert. Es wurde nun das Wasser mit dem Tensid im Reaktor vorgelegt und zusammen mit der in der Anlage vorhandenen Flüssigkeit vom gelösten Sauerstoff befreit. Erst anschließend wurde das Substrat mit dem Katalysator durch den Feststoffdosiertrichter dazugegeben.

3.2.3.1 Messung mit parallel ablaufenden Verfahrensschritten

Mit den in Tabelle 3.4 angegebenen Einsatzmengen und unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsmenge in der Filtrationszelle ergeben sich die Anfangskatalysatorkonzentration c_0 (K) = $7{,}8{\cdot}10^{-4}$ mol/l und die Anfangskonzentration der Itaconsäure im Reaktor c_0 (S) = 0,178 mol/l. Die der Substratlösung in der Vorlage zugegebene Tensidmenge entsprach etwa der cmc. So wurde verhindert, daß die Reaktionsmischung durch die Filtration an Tensid verarmte. Da die Tensidkonzentration im Permeat der cmc entsprach und das zudosierte Volumen etwa gleich dem Permeatvolumen war, blieb so die Tensidmenge in der Reaktionsmischung etwa konstant. Die Substratkonzentration in der Vorlage wurde aus typischen Werten für die

Tabelle 3.4: Einsatzmengen, Messung mit parallel ablaufenden Verfahrensschritten

		m	n	V
		g	mmol	ml
Vorlage	Itaconsäure	10,026	77,0	
	Marlipal O13/80	4,05		
	Wasser			500
Reaktor	Marlipal O13/80	0,96		
	Wasser			70
Feststoffdosiertrichter	Itaconsäure	1,971	15,1	
	$Rh(cod)_2SO_3CF_3$	$30{,}9 \cdot 10^{-3}$	0,066	
	BPPM	$40{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,073 (1,1 eq)	

Reaktionsgeschwindigkeit und die Filtrationsgeschwindigkeit abgeschätzt (siehe Abschnitt 4.5.2.1).

Zur Vorbereitung der Messung wurde die Substratlösung in der Vorlage hergestellt, durch die Fritte mit Stickstoff begast und so vom gelösten Sauerstoff befreit. Um übermäßige Schaumbildung während der intensiven Begasung zu vermeiden, wurde das Tensid erst kurz vor Beginn der Dosierung zugegeben. Nach dem Einfüllen des Wassers und des Tensids in den Reaktor und der Feststoffe in den Feststoffdosiertrichter wurde der Reaktorraum verschlossen und sechsmal abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Die Schläuche zur Eduktdosierung wurden mit der Substratlösung aus der Vorlage gefüllt. Im Reaktorraum wurde durch die geöffnete Stickstoffzufuhr und eine leicht geöffnete Schraubgewindekappe ein kontinuierlicher Stickstoffstrom bei leichtem Überdruck im Reaktor eingestellt. Nach dem Einschalten des Rührers ($n = 650$ min^{-1}) wurde mit der Zahnradpumpe der Kreislauf durch die Filtrationszelle eingeschaltet. Die im Reaktor und im Kreislauf vorhandene Flüssigkeit wurde so gemischt und im Verlauf von 45 Minuten durch die intensive Begasung unter einer ständig erneuerten Stickstoffatmosphäre vom gelösten Sauerstoff befreit. In die sauerstofffreie Tensidlösung wurde der mit Substrat im Feststofftrichter vorgelegte Katalysator gegeben und die Mischung bei abgeschaltetem Kreislauf weitere 45 Minuten unter Stickstoff gerührt. In dieser Zeit stellte sich die Reaktionstemperatur von 30 °C in der Mischung ein. Anschließend wurde der Reaktor verschlossen und die Reaktion in gewohnter Weise gestartet. Nachdem die zu Beginn in den Reaktor gegebene Substratmenge bis zu einem Umsatz von etwa $X = 0{,}6$ verbraucht war, wurden die Substratdosierung und die Ultrafiltration durch Einschalten der beiden Pumpen gestartet. Im weiteren Verlauf wurde die Reaktion ständig beobachtet und die Dosiergeschwindigkeit der Substratlösung bzw. der Transmembrandruck angepaßt. Die genauen Einstellungen in den einzelnen Phasen der Messung sind in Abschnitt 4.5.2.1 beschrieben.

3.2.3.2 Messung mit sequentiell ablaufenden Verfahrenschritten

Da die Substratdosierung in dieser Messung unabhängig von der Filtration und dem Permeatstrom war, konnte die Substratkonzentration in der Lösung frei gewählt werden. Sie wurde etwa um den Faktor 2,5 gegenüber der ersten Messung erhöht ($c_{dos} = 0{,}2$ mol/l). Die im Feststofftrichter vorgelegte Substratmenge wurde halbiert, um die Batch-Phase zu

Tabelle 3.5: Einsatzmengen, Messung mit sequentiell ablaufenden Verfahrensschritten

		m	n	V
		g	mmol	ml
Vorlage	Itaconsäure	25,730	198	
	Marlipal O13/80	8,15		
	Wasser			1000
Reaktor	Marlipal O13/80	1,04		
	Wasser			100
Feststoffdosiertrichter	Itaconsäure	1,074	8,3	
	$Rh(cod)_2SO_3CF_3$	$32{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,069	
	TPP	$35{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,136 (2 eq)	

Beginn der Messung zu verkürzen. Die Katalysatorkonzentration blieb fast unverändert bei $c_0\,(\mathrm{K}) = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Um die Effektivität der Ultrafiltration zu erhöhen, sollte in dieser Messung das Tensid Marlipal 1618/11 verwendet. Im Vergleich zu Marlipal O13/80 hat dieses Tensid eine doppelt so lange Kohlenstoffkette und bildet daher größere Mizellen. Zusammen mit dem verwendeten Membranmaterial mit einem MWCO von 5000 g/mol wäre so der vollständige Rückhalt der Mizellen gesichert. Zusätzlich wurde in dieser Messung aber auch der Ligand gewechselt. Das nun verwendete TPP war im Gegensatz zu BPPM vollständig inaktiv, wenn es mit Marlipal 1618/11 zusammen eingesetzt wurde. Vermutlich störten in der Tensidlösung vorhandene Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozeß die Komplexbildung des Rhodiumsalzes mit TPP, nicht aber mit BPPM. Auch in dieser Messung wurde daher mit Marlipal O13/80 gearbeitet.

Die Vorbereitung der Messung verlief analog zur oben beschriebenen. Die Reaktion wurde bis zu einem Umsatz von $X = 0{,}6$ als Batch-Experiment durchgeführt. Jedoch wurden die Substratdosierung und die Filtration nicht gleichzeitig eingeschaltet und parallel zur Reaktion laufen lassen, sondern die drei Verfahrensschritte wurden entkoppelt und getrennt voneinander durchgeführt. Zur Filtration oder Dosierung wurde die Reaktion gestoppt, indem der Rührer ausgeschaltet und so die weitere Gaszufuhr in die Lösung verhindert wurde. Im Laufe der Messung sank der Permeatstrom aufgrund von Konzentrationspolarisation immer weiter ab. Die Filtrationsphasen wurden verlängert, bis die gewünschte Menge Permeat (etwa 20 ml) aufgefangen war. Anschließend wurde das entsprechende Volumen der Substratlösung aus der Vorlage zudosiert. In Abschnitt 4.5.2.2 ist der Ablauf der Messung und die Einstellungen in den verschiedenen Phasen der Messung dargestellt.

3.3 Analytische Methoden

Die analytischen Methoden wurden hauptsächlich genutzt, um nach Ablauf der Reaktion in den Gemischen den Umsatz und die Selektivität der Reaktion festzustellen. Das Substrat MAC sowie seine Hydrierungsprodukte wurden mit einer chiralen GC-Säule getrennt und mit einem FI-Detektor detektiert. Itaconsäure und das Hydrierungsprodukt Methylbernsteinsäure waren als freie Säuren auf diesem Weg nicht analysierbar. Daher wurde für die Analyse dieser Reaktionsgemische auf die Polarimetrie zurückgegriffen. Hierbei konnte jedoch nur die Selektivität ermittelt werden, wenn von einem Umsatz von 100 % ausgegangen

wurde. Dies wurde anhand der während der Messung verbrauchten Wasserstoffmenge sichergestellt. Zur Bestimmung des Rhodium-Rückhaltes an den Ultrafiltrationsmembranen wurde die Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt. Damit konnte der Rhodiumgehalt im Retentat und Permeat sowie in der Ursprungslösung bestimmt werden. Um die Auswirkungen von Lichteinstrahlung auf die Konformation des Katalysatorkomplexes zu untersuchen, wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren der entsprechenden Reaktionsgemische im UV/Vis-Bereich aufgenommen. Die Identität und die Reinheit des eingesetzten Substrates MAC wurde durch die Aufnahme der NMR- und IR-Spektren festgestellt.

3.3.1 Gaschromatographie

Vom Reaktionsgemisch wurden 5 ml abgenommen und mit 2 ml Chloroform gemischt. Nach einer anschließenden Ruhephase von etwa 5 min hatte sich die klare, kräftig gelb gefärbte Chloroformphase von der milchig-gelben Wasserphase getrennt. Dieses Extrakt wurde abgenommen und in ein Probengläschen gefüllt. Es enthielt nur kleine Menge Tensid und wurde ohne weitere Reinigung in der Gaschromatographie eingesetzt. Probenvolumen für die Analyse war 1 μl. Die Proben wurden manuell mit Hilfe einer Hamilton-Mikrolitherspritze in den Injektor gespritzt. Die Ofentemperatur betrug isotherm 160 °C, der Injektor wurde auf 200 °C, der Detektor auf 250 °C temperiert. Die Flamme im FI-Detektor wurde mit Wasserstoff und Druckluft gespeist, Trägergas in der Säule war Stickstoff.

Die Signale des Detektors wurden über einen Verstärker direkt an einen Computer übergeben, der das Chromatogramm speicherte und automatisch mit einer vorher festgelegten Methode integrierte. Aus den Verhältnissen der Peakflächen des Eduktes und der Produkte ergaben sich dann der Umsatz und die Selektivität. In Abbildung 3.7 ist ein Chromatogramm des Reaktionsgemisches mit vollständigem Umsatz und einer Selektivität von knapp 99 % gezeigt. Nach Retentionszeiten von 4,03 min und 4,25 min wurden die beiden enantiomeren Produkte detektiert. Da die stationäre Phase der GC-Säule mit D-Valin (R-Konfiguration) funktionalisiert war, konnte das Signal mit der kleineren Retentionszeit dem S-Enantiomer des Produktes zugeordnet werden. In der Reaktion wurde also zu 99 % das R-Enantiomer gebildet. Das Edukt würde mit einem verbreiterten Peak bei einer Retentionszeit von 12 min angezeigt werden. Da zur Auswertung nur Peakflächenverhältnisse aus einer Messung berechnet wurden, war eine Kalibrierung nicht notwendig.

3.3.2 Polarimetrie

Zur Bestimmung des Drehwertes wurden die Reaktionslösungen ohne weitere Vorbereitung eingesetzt. Zwischen zwei Proben wurde die Küvette mit reichlich Wasser und anschließend mit ca. 2 ml der nächsten Probe gespült. Eine Kalibrierung war nicht nötig. Vor Beginn einer Meßreihe wurde lediglich der Nullpunkt mit reinem Lösungsmittel eingestellt. In einigen Fällen war der spezifische Drehwert einer Substanz nicht in der Literatur angegeben und mußte bestimmt werden. Dazu wurde eine Lösung der Substanz mit einer Konzentration hergestellt, die im Bereich der Konzentration der Substanz im Reaktionsgemisch lag, und mit den Probenlösungen gemeinsam vermessen. Die Schichtdicke der verwendeten Küvetten betrug $l = 10$ cm, es wurde bei der Wellenlänge der Natrium-D-Linie $\lambda = 589$ nm gemessen.

3.3.3 Atomabsorptionsspektrometrie AAS

Der Meßbereich des verwendeten Spektrometers endete bei einem maximalen Rhodiumgehalt von 10 μg/g (ppm). Die zu untersuchenden Lösungen mußten daher teilweise verdünnt wer-

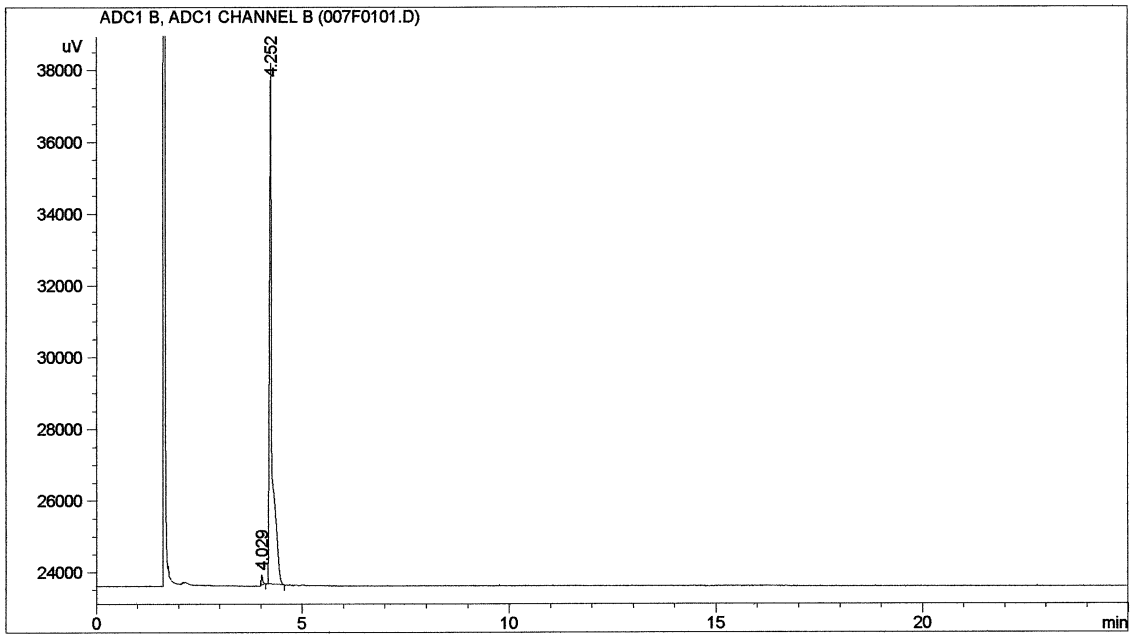


Abbildung 3.7: Gaschromatogramm eines Reaktionsgemisches nach vollständigem Reaktionsablauf

den. Entsprechend der Rhodiumkonzentration im Reaktionsgemisch $c\,(\mathrm{K}) = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol/l (etwa 68 μg/g) und einem im voraus angenommenen Rückhalt von ca. 95 % wurde das Permeat mit dem so abgeschätzten Rhodiumgehalt von etwa 4 μg/g direkt eingesetzt. Die vom Reaktionsgemisch, d. h. der Flüssigkeit auf der Retentatseite der Membran, abgenommenen Proben wurden im Verhältnis 1:10 verdünnt. Für eine Analyse benötigte man ca. 10 ml der so vorbereiteten Lösung.

Die Atomabsorption wurde in einer Acetylen/Druckluft-Flamme bei 343 nm gemessen. Die Spaltbreite betrug 0,2 nm, für einen Meßwert wurden die Ergebnisse von fünf Einzelmessungen mit jeweils fünf Sekunden Dauer gemittelt.

Zur Kalibrierung des Spektrometers wurden aus der kommerziellen Standardlösung durch entsprechende Verdünnung Kalibrierlösungen mit verschiedenen Rhodiumgehalten zwischen 1 und 10 μg/g hergestellt. Die Kalibrierkurve wurde durch drei Punkte (reines Wasser und zwei Kalibrierlösungen) festgelegt. Sie wurde nur geräteintern gespeichert, die dazugehörende Funktion konnte nicht ausgegeben werden. Aus der Geräteanleitung war die Art der angepaßten Kalibrierfunktion (Gerade oder Polynom) nicht ersichtlich. Eine Beurteilung der Güte der Kalibrierung war daher nicht möglich. Zeigte eine Probenlösung einen unerwartet hohen oder niedrigen Rhodiumgehalt, wurde das Gerät neu kalibriert, um den Meßwert ungefähr in der Mitte des Kalibrierintervalls zu halten. Dabei wurde darauf geachtet, daß zusammengehörende Paare von Permeat und Retentat, deren Rhodiumgehalte direkt miteinander verglichen wurden, mit der gleichen Kalibrierkurve vermessen wurden.

Zusätzlich wurde die Kalibrierung nach jeweils vier bis sechs Messungen mit einer der Kalibrierlösungen kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert.

3.3.4 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der Vorbereitung der Proben für die UV/Vis-Spektroskopie war es besonders wichtig, die Probenlösung immer unter Schutzgas zu halten, um die Oxidation des Rhodiums mit der damit verbundenen Degenerierung des Katalysatorkomplexes durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Es wurde daher mit Küvetten gearbeitet, die durch einen Schraubverschluß mit Septum verschlossen wurden. Die Küvetten wurden mit Stickstoff gespült, verschlossen und mit einem stickstoffgefüllten Luftballon unter leichten Überdruck gesetzt. Aus dem unter Stickstoff stehenden Reaktionsgemisch im Reaktor wurde mit Hilfe einer (ebenfalls mit Stickstoff gespülten) Spritze eine Probe entnommen und in die Küvette gefüllt. „Bestrahlte" Reaktionsgemische wurden in der Küvette auf dem Weg zum Spektrometer weiter durch eine Taschenlampe beleuchtet und möglichst schnell vermessen.

4 Auswertung und Ergebnisse

Ausgangspunkt dieser Arbeit waren die Ergebnisse der Arbeiten am IfoK Rostock, in denen die Möglichkeiten der Übertragung der homogen katalysierten Hydrierung aus methanolischen Lösungen in wäßrig-mizellare Lösungen sehr genau untersucht worden waren. Angaben zur Reaktionskinetik beschränkten sich in diesen Arbeiten jedoch auf die Angabe der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Reaktion. Diese Halbwertszeit wurde als die Zeit definiert, in der die Hälfte der aus der Einwaage des Substrates theoretisch zu erwartenden Menge Wasserstoff verbraucht war. Aussagen zum Umsatz der Reaktion und zum Verlauf der Wasserstoffaufnahme konnten damit nicht gegeben werden. In anderen Arbeiten wird häufig die Raum-Zeit-Ausbeute oder *turn over frequency* als Maßstab für die Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen. Da diese bei Batch-Versuchen direkt von der (im Rahmen der Löslichkeitsgrenzen) frei wählbaren Anfangskonzentration des Substrates abhängt, ist auch sie nur bedingt zum Vergleich verschiedener Reaktionssysteme geeignet.

Wie in Abschnitt 2.6.2 erläutert, sind der Mechanismus und das kinetische Modell, mit denen der Reaktionsverlauf beschrieben werden, seit langem bekannt und durch zahlreiche Messungen verifiziert. Schon bei den ersten Messungen zu dieser Arbeit wurde deutlich, daß tatsächlich beide für die Aufstellung des Modells berücksichtigten Einzelreaktionen die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Allerdings gab es einen zum Teil erheblichen Einfluß verschiedener Reaktionsbedingungen darauf, wie stark das Gesamtverhalten von der Addition des Wasserstoffs dominiert wurde und welchen Einfluß die vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion hatte. Durch den in dieser Arbeit realisierten experimentellen Aufbau war es möglich, den zeitlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit direkt zu messen, um daraus Angaben zu den Geschwindigkeitskonstanten, den Reaktionsordnungen der eingesetzten Stoffe und zu Einflüssen anderer Reaktionsbedingungen abzuleiten. Dazu wurde gezielt jeweils ein Parameter in der Reaktionsdurchführung verändert und alle anderen konstant gehalten. Um zu überprüfen, ob die so bestimmten Daten einer Übertragung auf eine andere Reaktionsführung standhielten, wurde das Wissen um die Einflüsse einzelner Parameter anschließend genutzt, um den Aufbau für eine kontinuierliche Reaktionsführung zu konzipieren und auszulegen.

4.1 Verarbeitung der Meßdaten

Die zeitlichen Verläufe des Drucks im Reaktor, des verbrauchten Wasserstoffvolumenstroms und des daraus berechneten akkumulierten Wasserstoffvolumens wurden als Meßwerte an den Computer gesendet und dort gespeichert. Sowohl der Volumenstrom als auch das Volumen wurden von der Steuereinheit auf Normalbedingungen ($p_0 = 101325$ Pa, $T_0 = 273{,}15$ °C) umgerechnet ausgegeben. Die Umgebungsbedingungen jeder einzelnen Messung wurden somit automatisch berücksichtigt.

4.1.1 Wasserstofflöslichkeit

Der Gesamtdruck im Reaktor setzt sich aus dem Partialdruck des Wasserstoffs und dem Dampfdruck des Lösungsmittels, also Wasser oder Methanol, zusammen.

$$p_{\mathrm{ges}} = p\,(\mathrm{H_2}) + p\,(\mathrm{LM}) \tag{4.1}$$

Die temperaturabhängigen Dampfdrücke von Wasser und Methanol sind in der Literatur tabelliert [190]. Um auch Dampfdrücke für nicht explizit angegebene Temperaturen zu erhalten, wurden an die tabellierten Wertepaare kubische Polynome angepaßt. Die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke und die angepaßten Polynomfunktionen (4.2) und (4.3) sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

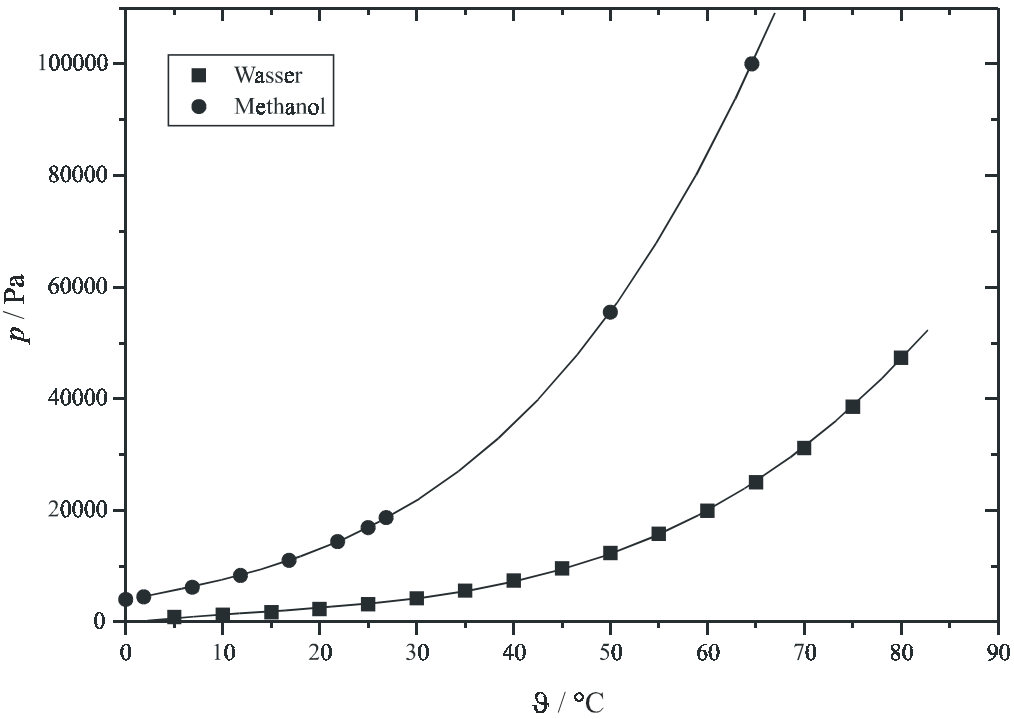


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke von Wasser und Methanol

$$p\,(\mathrm{H_2O}) = 0{,}13\,\frac{\mathrm{Pa}}{(^\circ\mathrm{C})^3}\cdot\vartheta^3 - 5{,}24\,\frac{\mathrm{Pa}}{(^\circ\mathrm{C})^2}\cdot\vartheta^2 + 189{,}73\,\frac{\mathrm{Pa}}{^\circ\mathrm{C}}\cdot\vartheta - 201{,}55\,\mathrm{Pa} \tag{4.2}$$

$$p\,(\mathrm{MeOH}) = 0{,}26\,\frac{\mathrm{Pa}}{(^\circ\mathrm{C})^3}\cdot\vartheta^3 + 0{,}87\,\frac{\mathrm{Pa}}{(^\circ\mathrm{C})^2}\cdot\vartheta^2 + 332{,}93\,\frac{\mathrm{Pa}}{^\circ\mathrm{C}}\cdot\vartheta + 3905{,}55\,\mathrm{Pa} \tag{4.3}$$

Der erhaltene Wasserstoff-Partialdruck ist laut dem Henry-Gesetz proportional zur Wasserstoffkonzentration im Lösungsmittel. Dabei ist die Henry-Konstante sowohl temperatur- als auch druckabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit $c'\,(\mathrm{H_2})$ von Wasserstoff in Wasser und Methanol bei Normaldruck p_0 ist ebenfalls in der Literatur angegeben. Für die Löslichkeit in Wasser folgt aus der in [190] für die Beladung gegebenen Gleichung:

$$c'\,(\mathrm{H_2}) = f(T) = \frac{\varrho\,(\mathrm{H_2O})}{M\,(\mathrm{H_2O})}\exp\left(-48{,}1611 + \frac{55{,}2845}{\frac{T}{100\ \mathrm{K}}} + 16{,}8893\cdot\ln\left(\frac{T}{100\ \mathrm{K}}\right)\right)\ . \tag{4.4}$$

Diese Funktion weist ein Minimum bei etwa 55 °C auf. In dem hier untersuchten Temperaturbereich zwischen 10 und 60 °C sinkt die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser also bei steigender Temperatur. In [191] ist eine Funktion für die Löslichkeit in Methanol angegeben, mit der die an gleicher Stelle tabellierten Einzelwerte gut wiedergegeben werden konnten.

$$c'(\mathrm{H_2}) = f(T) = \frac{\varrho\,(\mathrm{MeOH})}{M\,(\mathrm{MeOH})} \exp\left(-7{,}3644 - \frac{4{,}0838}{\frac{T}{100\ \mathrm{K}}}\right) \tag{4.5}$$

Nach dieser Funktion steigt die Wasserstofflöslichkeit in Methanol mit der Temperatur. Die Dichten der Lösungsmittel wurden bei den Berechnungen temperaturunabhängig mit $\varrho\,(\mathrm{H_2O}) = 1$ kg/l und $\varrho\,(\mathrm{MeOH}) = 0{,}79$ kg/l angenähert. Die Druckabhängigkeit der Henry-Konstanten ist sehr gering und wurde vernachlässigt, so daß für die Berechnung der Wasserstoffkonzentration bei anderen Drücken gilt:

$$c\,(\mathrm{H_2}) = f(p,T) = \frac{p\,(\mathrm{H_2})}{p_0} \cdot c'\,(\mathrm{H_2}) \tag{4.6}$$

Die Wasserstoffkonzentration berechnet sich also aus dem gemessenen Gesamtdruck p_{ges} und der Temperatur T im Reaktor,

$$c\,(\mathrm{H_2}) = \frac{p_{\mathrm{ges}} - p\,(\mathrm{LM})}{p_0} \cdot c'\,(\mathrm{H_2}) \tag{4.7}$$

wobei sich der Dampfdruck des Lösungsmittels $p\,(\mathrm{LM})$ aus Gleichung (4.2) bzw. (4.3) und die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffkonzentration $c'\,(\mathrm{H_2})$ aus Gleichung (4.4) bzw. (4.5) ergibt.

4.1.2 Produktbildungsgeschwindigkeit und Produktkonzentration

Zur Bildung eines Produktmoleküls wird jeweils ein Molekül Wasserstoff verbraucht. Die Produktbildungsgeschwindigkeit $dn\,(\mathrm{P})\,/dt$ ist also genau so groß wie die Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit $dn\,(\mathrm{H_2})\,/dt$ bzw. wie der aus dem gemessenen Wasserstoffvolumenstrom zugängliche Stoffstrom $dn_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})\,/dt$. Die Reaktionsgeschwindigkeit als volumenbezogene Produktbildungsgeschwindigkeit hängt damit folgendermaßen mit dem gemessenen Wasserstoffvolumenstrom zusammen:

$$r = \frac{dn\,(\mathrm{P})}{dt} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}} = \frac{dn_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}}\ . \tag{4.8}$$

Für $V_{\mathrm{R}} = const.$ gilt

$$\frac{dn\,(\mathrm{P})}{dt} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}} = \frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} \tag{4.9}$$

und damit

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = \frac{dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}}\ . \tag{4.10}$$

Die Produktkonzentration ergibt sich analog aus dem akkumulierten Wasserstoffvolumen $V_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})$.

$$c\,(\mathrm{P}) = V_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2}) \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}} \tag{4.11}$$

4.1.3 Substratkonzentration und Umsatz

Da keine Nebenreaktionen beobachtet werden, ergibt sich die Substratkonzentration aus der Anfangskonzentration und der Produktkonzentration.

$$c\,(\mathrm{S}) = c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P}) \tag{4.12}$$

$$c\,(\mathrm{S}) = c_0\,(\mathrm{S}) - V_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2}) \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}} \tag{4.13}$$

Bei vollständigem Umsatz muß die insgesamt während der Reaktion verbrauchte Wasserstoffmenge $n_{\mathrm{dos,ges}}\,(\mathrm{H_2})$ gleich der eingesetzten Substratmenge $n_0\,(\mathrm{S})$ sein. Der Umsatz X der Reaktion ist damit direkt proportional zum akkumulierten Wasserstoffvolumen.

$$X = \frac{c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{S})}{c_0\,(\mathrm{S})} = \frac{n_0\,(\mathrm{S}) - n\,(\mathrm{S})}{n_0\,(\mathrm{S})} \tag{4.14}$$

$$= \frac{n_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{n_{\mathrm{dos,ges}}\,(\mathrm{H_2})} \tag{4.15}$$

$$= \frac{V_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{V_{\mathrm{dos,ges}}\,(\mathrm{H_2})} \tag{4.16}$$

Der so bestimmte Umsatz stimmte bei allen Messungen mit den Ergebnissen der GC-Analyse des Reaktionsgemisches überein.

4.1.4 Selektivität

Es wurden keine Nebenreaktionen beobachtet, die Chemo- und Regioselektivität ist gleich Eins. Die durch die Hydrierung von MAC entstehenden Enantiomere (R)- und (S)- Acetamidophenylalaninmethylester konnten mit Hilfe einer chiralen Säule im Gaschromatographen getrennt werden. Neben dem bei nicht vollständig abgelaufener Reaktion vorhandenen Signal des Eduktes traten nur die Signale der beiden enantiomeren Produkte im Chromatogramm auf. Die Enantioselektivität S bzw. der Enantiomerenüberschuß ee wurden aus dem Verhältnis der Signalflächen F_{R} und F_{S} gewonnen.

$$S = \frac{F_{\mathrm{R}}}{F_{\mathrm{R}} + F_{\mathrm{S}}} \tag{4.17}$$

$$ee = \frac{F_{\mathrm{R}} - F_{\mathrm{S}}}{F_{\mathrm{R}} + F_{\mathrm{S}}} \tag{4.18}$$

Für die in Abbildung 3.7 gezeigte Messung ergibt sich damit zum Beispiel

$$S = \frac{F_{\mathrm{R}}}{F_{\mathrm{R}} + F_{\mathrm{S}}} = 98{,}8\% \tag{4.19}$$

$$ee = \frac{F_{\mathrm{R}} - F_{\mathrm{S}}}{F_{\mathrm{R}} + F_{\mathrm{S}}} = 98{,}8\% - 1{,}2\% = 96{,}6\% \tag{4.20}$$

Die Hydrierungsprodukte der Itaconsäure konnten nicht ohne weitere Vorbereitung gaschromatographisch analysiert werden. Die Zusammensetzung dieser Gemische wurde daher polarimetrisch bestimmt. Zum Vergleich wurden Lösungen der enantiomerenreinen Produkte (R)- und (S)-2-Methylbernsteinsäure mit der gleichen Konzentration wie im Reaktionsgemisch vermessen. Die so ermittelte spezifische Drehung für das (S)-Enantiomer $[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20} =$

$-8{,}55°\mathrm{dm}^{-1}\,(\mathrm{g}/100\ \mathrm{ml})^{-1}$ stimmte mit der vom Hersteller angegebenen spezifische Drehung von $[\alpha]_\mathrm{D}^{20} = -8{,}3°\mathrm{dm}^{-1}\,(\mathrm{g}/100\ \mathrm{ml})^{-1}$ überein.

Da die gemessenen Drehwerte der Reaktionsgemische nur unwesentlich von dem für enantiomerenreine (S)-2-Methylbernsteinsäure abwichen, wurde mit Gleichung (B.61) eine Enantioselektivität von nahezu 100 % berechnet. Messung 57 wies z. B. bei einer Gesamtkonzentration der Hydrierungsprodukte $c_\Sigma = 4{,}06$ g/100 ml den Drehwert $\alpha_\Sigma = -0{,}324°$ auf. Daraus ergibt sich der Stoffmengenanteil des S-Enantiomers

$$x_\mathrm{S} = \frac{1}{2}\left[\frac{\alpha_\Sigma}{l \cdot c_\Sigma \cdot [\alpha]_\mathrm{S}} + 1\right] \tag{4.21}$$

$$= 0{,}98 \tag{4.22}$$

und die Selektivität bzw. der Enantiomerenüberschuß

$$S = \frac{x_\mathrm{S}}{x_\mathrm{S} + x_\mathrm{R}} = x_\mathrm{S} = 0{,}98 \tag{4.23}$$

$$ee = \frac{x_\mathrm{S} - x_\mathrm{R}}{x_\mathrm{S} + x_\mathrm{R}} = 0{,}96\ . \tag{4.24}$$

Der ebenfalls im Reaktionsgemisch vorhandene chirale Ligand BPPM beeinflußte den Meßwert nur unwesentlich, da er in sehr kleiner Konzentration vorlag. Als spezifischer Drehwert des Liganden in Wasser wurde $[\alpha]_\mathrm{D}^{20} = +12°\mathrm{dm}^{-1}\,(\mathrm{g}/100\ \mathrm{ml})^{-1}$ ermittelt. Damit fügt der Ligand im Reaktionsgemisch einen Beitrag von $\alpha = +0{,}005°$ zum Gesamtdrehwert der Mischung hinzu. Unter Berücksichtigung dieses Beitrags würde die wie oben ermittelte Selektivität um ca. 1 % abnehmen. In der gleichen Größenordnung liegen die Ungenauigkeiten, die sich durch Verluste beim Einfüllen der abgewogenen Substanzen in den Reaktor bzw. durch ungenaues Abmessen des Lösungsmittelvolumens für die Reaktion ergeben. In den Spezifikationen des Liganden BPPM, die von den Herstellern angegeben werden, ist nur der spezifische Drehwert für eine Lösung mit $c = 1$ g/100 ml in Benzol angegeben. Dieser beträgt $[\alpha]_\mathrm{D}^{20} = (-39 \pm 2)\,°\mathrm{dm}^{-1}\,(\mathrm{g}/100\ \mathrm{ml})^{-1}$. Durch die unterschiedlichen Lösungsmittel ist dieser Wert aber nicht mit dem in wäßriger Lösung bestimmten vergleichbar.

Wenn im folgenden für die beschriebenen Hydrierungen von MAC und Itaconsäure kein anderer Wert angegeben ist, lag die Selektivität in beiden Fällen immer oberhalb von 96% ($S > 96$ %, d. h. $ee > 92$ %).

4.1.5 Kritische Mizellbildungskonzentration

Für die in dieser Arbeit verwendeten Tenside waren die kritischen Mizellbildungskonzentrationen cmc bekannt und in der Literatur angegeben [10],[19]. Lediglich die cmc des für die kontinuierlich betriebenen Experimenten vorgesehenen nichtionischen Tensids Marlipal 1618/11 war noch nicht bekannt. Dieser Wert wurde tensiometrisch bestimmt. In Abbildung 4.2 ist die gemessene und mit dem Ringfaktor korrigierte Oberflächenspannung γ als Funktion der logarithmierten Konzentration $c(\mathrm{T})$ der vermessenen Tensidlösung dargestellt.

Am Schnittpunkt der beiden Regressionsgeraden herrscht genau die kritische Mizellbildungskonzentration des Tensids. Durch Gleichsetzen der Geradengleichungen ergibt sich

$$\mathrm{cmc\,(Marlipal\ 1618/11)} = 4 \cdot 10^{-5} \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}}\ .$$

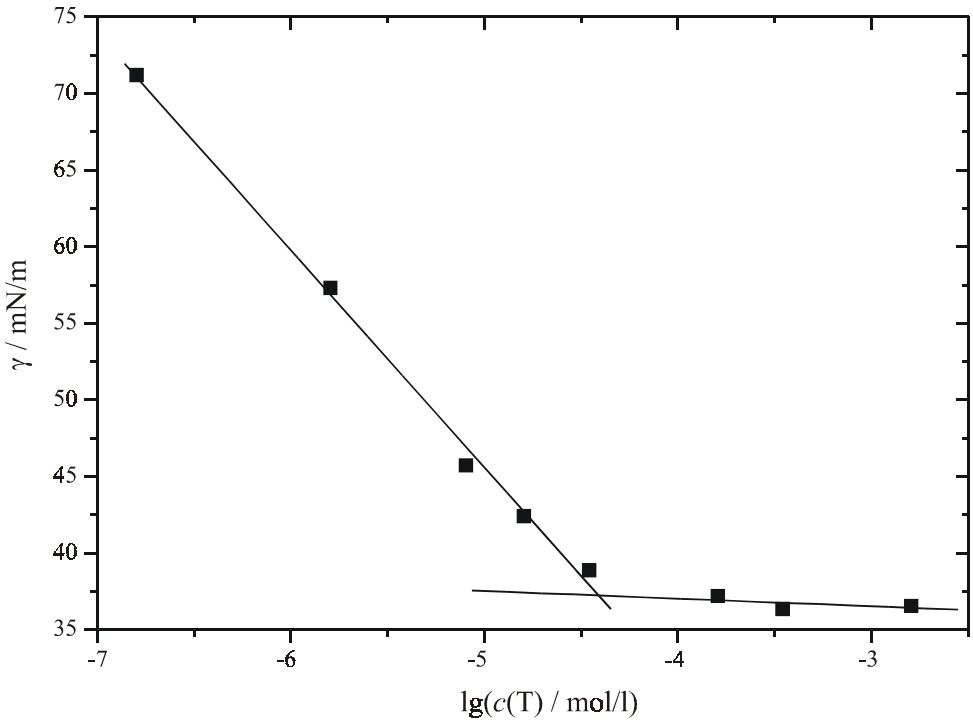


Abbildung 4.2: Oberflächenspannung γ als Funktion der logarithmierten Konzentration $c(\mathrm{T})$ des Tensids Marlipal 1618/11. Am Schnittpunkt der beiden Geraden herrscht die kritische Mizellbildungskonzentration cmc.

4.2 Anpassung, Bestimmung der kinetischen Parameter

Aus den Meßdaten wurden mit den oben angegebenen Gleichungen die Produktbildungsrate und die Substratkonzentration zu jedem Zeitpunkt berechnet. An diese Wertepaare wurde dann das Geschwindigkeitsgesetz (4.25) angepaßt.

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \tag{4.25}$$

$$\text{mit} \qquad K_{\mathrm{diss}} = \frac{k_{-1}}{k_1} \tag{4.26}$$

$$\text{und} \qquad A = \frac{k_2}{k_1} \tag{4.27}$$

Parameter für diese Anpassung waren die Geschwindigkeitskonstante k_2, die Dissoziationskonstante K_{diss} und das Verhältnis A. Für die Durchführung der Anpassung wurde in der Programmiersprache VisualBasic ein Programm entwickelt, das mit einem Algorithmus zur Minimierung der Abstandsquadratsumme das bestmögliche Wertetripel für die Anpassungsparameter fand. Einzelheiten zum Aufbau und Ablauf des Programms sind im Anhang gegeben (Abschnitt F.2).

Der verwendete, auf einer Iteration basierende Nelder-Mead-Algorithmus erzeugt Ergebnisse, die von den Startwerten der Iteration abhängig sind. Die benötigten Startwerte müssen daher vor Beginn der Anpassung sinnvoll abgeschätzt werden, um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen.

Zur Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 wurde die vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion vernachlässigt und eine einfache irreversible Reaktion angenommen. In diesem Fall liegt die gesamte Katalysatormenge als Substratkomplex SK vor. Aus einem typischen Wert für den Wasserstoffvolumenstrom zu Beginn einer Messung ergibt sich damit der Startwert für k_2. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz der irreversiblen Reaktion

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \tag{4.28}$$

und

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = \frac{dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}} \tag{4.29}$$

erhält man

$$k_2 = \frac{1}{c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K})} \cdot \frac{dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{R}}}\ . \tag{4.30}$$

Typischerweise lag der Volumenstrom zu Beginn einer Messung bei $dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})\,/dt = 7$ ml/min $= 7 \cdot 10^{-3}$ l/min. Die Wasserstoffkonzentration war während einer Reaktion konstant und betrug in Wasser nach Gleichung (4.4) und (4.6) unter den normalen Reaktionsbedingungen ($p\,(\mathrm{H_2}) = 1{,}05$ bar, $T_{\mathrm{R}} = 303$ K) $c\,(\mathrm{H_2}) = 0{,}767$ mmol/l. Die Gesamtkatalysatorkonzentration ergab sich aus der Einwaage zu $c_0\,(\mathrm{K}) = 0{,}666$ mmol/l, das Reaktionsvolumen V_{R} betrug 50 ml.

$$k_2 = \frac{1}{0{,}767\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}} \cdot 0{,}666\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}} \cdot 7 \cdot 10^{-3}\,\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{min}} \cdot \frac{101325\ \mathrm{Pa \cdot mol \cdot K}}{8{,}314\ \mathrm{J} \cdot 273\ \mathrm{K}} \cdot \frac{1}{0{,}05\ \mathrm{l}} \tag{4.31}$$

$$k_2 = 12{,}2\,\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{mmol \cdot min}} \tag{4.32}$$

Für die Durchführung in Methanol ergab sich aufgrund der höheren Wasserstofflöslichkeit mit sonst identischen Werten $k_2 = 2{,}1$ l/ (mmol $\cdot$ min).

In der Michaelis-Menten-Kinetik gilt

$$K_{\mathrm{diss}}\,(\hat{=}K_{\mathrm{M}}) = c\,(\mathrm{S}) \qquad \text{bei} \qquad r = \frac{1}{2} \cdot r_{\mathrm{max}}\ . \tag{4.33}$$

In einem typischen Reaktionsverlauf in wäßrig-mizellarer Lösung wurde $r = \frac{1}{2} \cdot r_{\mathrm{max}}$ bei einem Umsatz von ca. $X = 0{,}9$, d. h. bei $c\,(\mathrm{S}) = 0{,}1 \cdot c_0\,(\mathrm{S})$ erreicht. Die Anfangskonzentration des Substrates MAC betrug bei einem Standardreaktionsansatz

$$c_0\,(\mathrm{S}) = \frac{2\ \mathrm{mmol}}{50\ \mathrm{ml}} = 40\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}\ . \tag{4.34}$$

Damit ergab sich als Startwert für K_{diss}

$$K_{\mathrm{diss}} = 0{,}1 \cdot 40\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}} = 4\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}\ . \tag{4.35}$$

Itaconsäure konnte mit einer sehr viel höheren Konzentration eingesetzt werden. Für die Anpassungen an diese Messungen wurde $K_{\mathrm{diss}} = 30$ mmol/l verwendet. In methanolischer Lösung wurde $r = \frac{1}{2} \cdot r_{\mathrm{max}}$ bei einem Umsatz von ungefähr $X = 0{,}7$ erreicht, damit ergab sich der Startwert $K_{\mathrm{diss}} = 12$ mmol/l. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Konstanten k_2 und K_{diss} weichen von diesen Startwerten zum Teil stark ab. Trotzdem wurde für den dritten Parameter A auf die Angaben in [149] und [159] zurückgegriffen, da sonst

Tabelle 4.1: Startwerte der Anpassungsparameter

System		k_2 $\frac{\text{l}}{\text{mmol}\cdot\text{min}}$	K_{diss} $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	A 1
Wasser, Tensid	MAC	12	4	0,05818
	Itaconsäure	12	30	0,05818
Methanol	MAC	2,1	12	0,05818

keine Möglichkeit zur Abschätzung bestand. In Tabelle 4.1 sind alle für die Anpassungen verwendeten Startwerte zusammengefaßt.

Veränderungen dieser Startwerte mit einem Faktor zwischen 10 und 0,1 bewirkten keine Änderung des Ergebnisses. In diesem Bereich war die Anpassungsmethode stabil. Lediglich die Auswahl des Teilbereiches einer Messung, an den die Gleichung angepaßt werden sollte, veränderte das Ergebnis. Diese Unsicherheit des Ergebnisses lag im Bereich von 10 %. Die Auswahl des Anpassungsbereiches und die Beurteilung der Güte der Anpassung erfolgte aufgrund der graphischen Darstellung der Meßwerte und der mit den angepaßten Werten berechneten Funktion. Die angepaßten Parameter wurden nur verwendet, wenn die Funktion den Verlauf der Meßwerte gut wiedergab, wie in Abbildung 4.3 gezeigt.

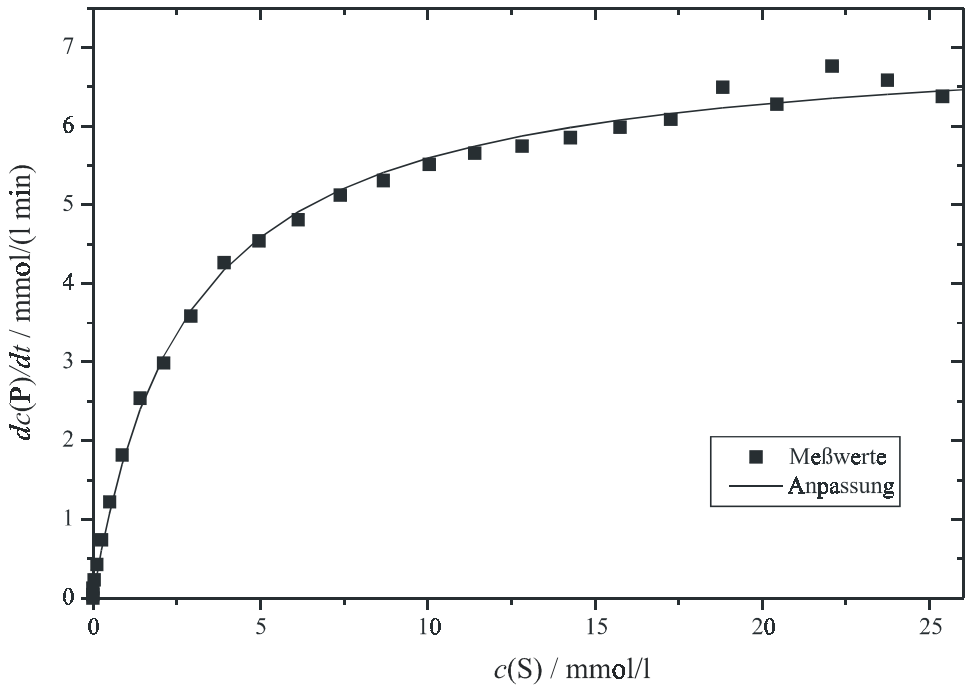


Abbildung 4.3: Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung an Meßwerte. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 30\,^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1{,}1$ bar.

4.3 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Kinetik

4.3.1 Reaktionsmedium und Substratkonzentration

Als Reaktionsmedium wurden hauptsächlich mizellare Lösungen des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat SDS und des nichtionischen Alkylethoxylats Marlipal O13/80 in Wasser verwendet. Letzteres wurde ausgewählt, weil es im untersuchten Temperaturbereich zwischen 15 und 60 °C die beste Löslichkeit ohne Trübungspunkte zeigte. Andererseits wurde Methanol für die Durchführung in homogener Lösung eingesetzt. Da die meisten Arbeiten zur rhodiumkatalysierten Hydrierung in diesem Lösungsmittel durchgeführt wurden, stand so eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Verfügung, um die eigenen Ergebnisse abzusichern und einzuordnen.

Schon bei ersten orientierenden Messungen in der oben beschriebenen Hydrierungsanlage zeigten sich abhängig vom Reaktionsmedium Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit. In mizellaren Lösungen blieb der Volumenstrom über einen Großteil der Reaktionszeit auf einem konstanten Niveau und sank erst am Ende der Reaktion ab. Dementsprechend stieg das akkumulierte Volumen bis zu einem Umsatz von ca. 80 % linear an. Im Gegensatz dazu nahm der Volumenstrom in Methanol von Beginn an kontinuierlich ab, der Verlauf des akkumulierten Volumens war gekrümmt. In den Abbildungen 4.4 und 4.5 sind die Verläufe der Volumenströme bzw. der akkumulierten Volumina in Methanol und den beiden mizellaren Lösungen dargestellt. Die unterschiedlichen Endvolumina in Abbildung 4.5 sind auf verschiedene Substrateinsatzmengen zurückzuführen.

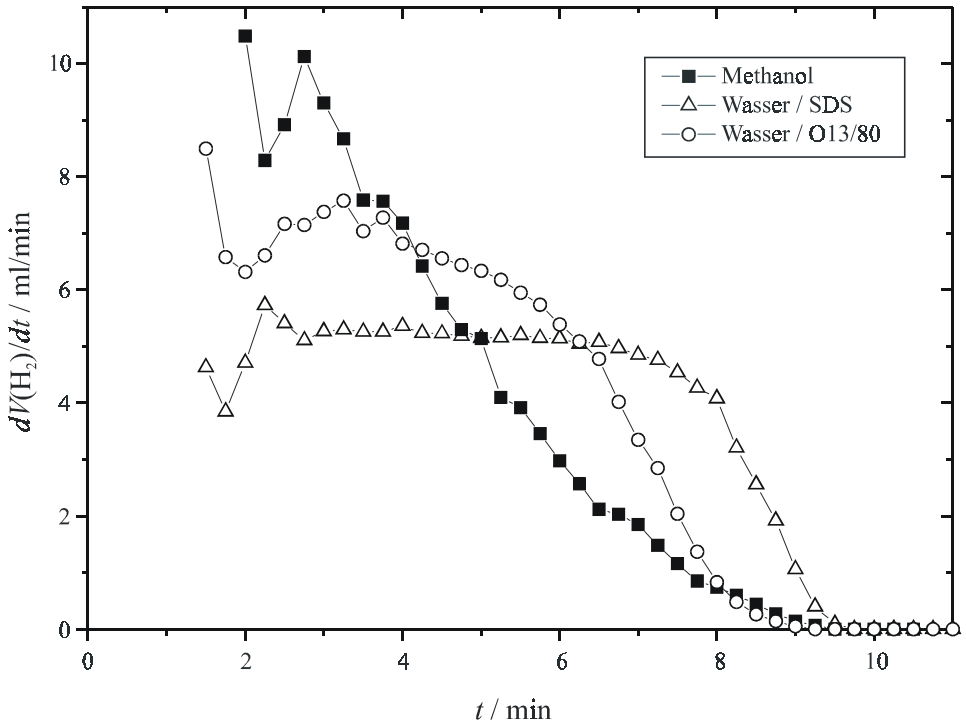


Abbildung 4.4: Zeitliche Verläufe der Wasserstoffvolumenströme in verschiedenen Reaktionsmedien. Hydrierung von MAC, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

Diese vollkommen unterschiedlichen Reaktionsverläufe in den verschiedenen Reaktionsmedien zeigen, daß die Halbwertszeit, d. h. die Zeit, bis zu der die Hälfte des aus der Sub-

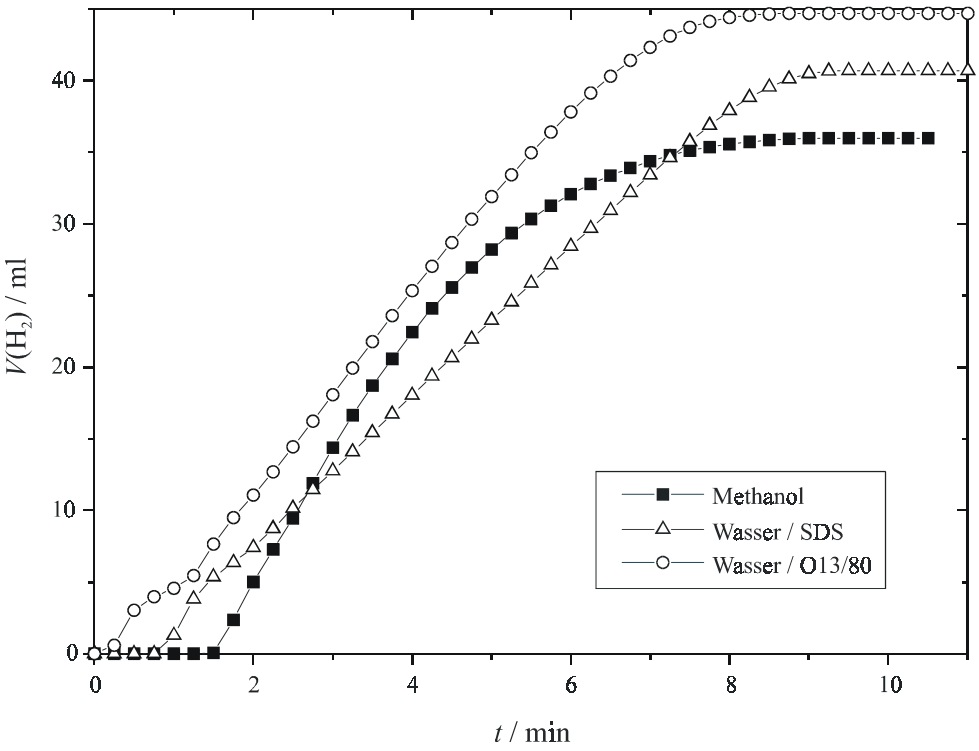


Abbildung 4.5: Zeitliche Verläufe der akkumulierten Wasserstoffvolumina in verschiedenen Reaktionsmedien. Hydrierung von MAC, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

strateinsatzmenge berechneten Wasserstoffvolumens verbraucht worden ist, zum Vergleich von Messungen nur bedingt geeignet ist. In diesem Fall würde sich für alle drei Messungen eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 3{,}5$ min ergeben, auch die Gesamtreaktionszeit ist fast identisch mit $\tau_{\mathrm{R}} = 9$ min. Tatsächlich zeigen aber die Messungen, daß offensichtlich sehr unterschiedliche Reaktionsverläufe vorliegen, die durch den Vergleich der Halbwerts- und Gesamtreaktionszeiten nicht erkannt werden.

Um das in der Literatur vorgeschlagene Modell für die kinetische Beschreibung der Reaktion (Abschnitt 2.6.2) nicht unkritisch auf das mizellare System zu übertragen, wurde zunächst eine formalkinetische Auswertung vorgenommen. Die Substratkonzentration $c\,(\mathrm{S})$ war die einzige Größe, die sich während eines Batchversuches veränderte und dadurch eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie in Methanol zu beobachten war, hervorrufen konnte. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Methanol von der Konzentration des Substrats abhängig, dessen Reaktionsordnung ist damit während der gesamten Reaktion größer als Null. Da das Substrat nur in der ersten Teilreaktion, der Bildung des Substratkomplexes, als Reaktionspartner auftaucht, muß diese Reaktion in Methanol einen Einfluß auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit haben. Im Gegensatz dazu ist die Reaktionsgeschwindigkeit in mizellaren Lösungen über einen Großteil der Reaktionszeit fast unabhängig von der Substratkonzentration. Das vorgelagerte Gleichgewicht liegt hier so weit auf der Seite des Substratkomplexes, daß die Gleichgewichtseinstellung keinen Einfluß auf die makroskopisch zu beobachtende Gesamtreaktionsgeschwindigkeit hat. Erst am Ende der Reaktion, wenn die Substratkonzentration sehr klein wird und sich damit die Gleichgewichtslage zum freien Katalysatorkomplex hin verschiebt, beeinflußt die Substratkonzentration die Reaktionsge-

schwindigkeit.

Im Geschwindigkeitsgesetz (4.25) steht die Substratkonzentration gemeinsam mit der Dissoziationskonstanten der Gleichgewichtsreaktion im Michaelis-Menten-Term. Wenn das Gleichgewicht weit auf der Seite des Substratkomplexes liegt, ist die Dissoziationskonstante klein gegenüber der Substratkonzentration. Die Reaktionsordnung des Substrates wird dann klein, weil sich die Einflüsse der Substratkonzentration im Zähler und Nenner des Geschwindigkeitsgesetzes kompensieren. Je weiter das Gleichgewicht auf der Seite des freien Katalysatorkomplexes liegt, desto größer ist die Reaktionsordnung des Substrates. Aus dem formalkinetischen Ansatz

$$r = k \cdot c^n \tag{4.36}$$

$$\ln r = \ln k + n \cdot \ln c \tag{4.37}$$

kann die Reaktionsordnung als Steigung der Geraden $\ln r = f(\ln c)$ ermittelt werden. Die Reaktionsordnungen bezüglich der Substratkonzentration wurden für die in den Abbildungen 4.4 und 4.5 schon gezeigten Messungen in Methanol und in einer wäßrigen Lösung mit dem Tensid Marlipal O13/80 ermittelt. In Methanol ergab sich über den gesamten Reaktionsverlauf ein linearer Verlauf, die Reaktionsordnung bezüglich der Substratkonzentration beträgt hier $n_S = 0{,}6$ (Abb. 4.6). In der mizellaren Lösung konnte die schon in den Abbildungen 4.4 und 4.5 sichtbare Änderung der Reaktionsordnung wiederum festgestellt werden (Abb. 4.7). Für hohe Konzentrationen ($\ln c\,(\mathrm{S}) > 1$) kann eine Gerade angepaßt werden, die zu einer Reaktionsordnung $n_S = 0{,}2$ führt. Beim Übergang zu kleineren Konzentrationen ($\ln c\,(\mathrm{S}) < 1$, d. h. $c\,(\mathrm{S}) < 2{,}7$ mmol/l $= 7\% \cdot c_0\,(\mathrm{S})$) knickt der Verlauf ab. In diesem Bereich beträgt die Reaktionsordnung $n_S = 0{,}7$. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß die hier angegebenen Reaktionsordnungen nur für diese einzelnen Messungen (mit $\vartheta = 30$ °C und $p_{ges} = 1{,}1$ bar) gelten. Insbesondere eine Änderung der Temperatur verursacht teilweise sehr starke Änderungen der hier beschriebenen Reaktionsverläufe. So treten auch in Methanol bei höheren Temperaturen Bereiche mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit auf. Andererseits hängt die Reaktionsgeschwindigkeit auch in wäßrig-mizellarer Lösung bei Temperaturen unterhalb von 20 °C stark von der Substratkonzentration ab.

Es war erstaunlich, daß so starke Verschiebungen in der Gewichtung der beiden Teilreaktionen genau in dem Temperaturbereich auftraten, in dem die Reaktion normalerweise sowohl in der Technik als auch im Labor durchgeführt wurde. Damit ergibt sich einerseits eine weitere Schwierigkeit, Messungen zu vergleichen, die nicht unter exakt gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Andererseits eröffnet sich aber auch die Möglichkeit für die technische Durchführung, durch kleine Veränderungen der Temperatur das Verhalten der Reaktion so einzustellen, wie es für den Prozeß am sinnvollsten ist.

Die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit wird von der reversiblen Substratanlagerung und der darauf folgenden Wasserstoffaddition bestimmt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration muß durch den Einfluß der Gleichgewichtsreaktion zur Bildung des Substratkomplexes verursacht sein. Dieser Einfluß wird beim Übergang von der methanolischen zur mizellaren Lösung herabgesetzt, dadurch wird die Reaktionsordnung bezüglich der Substratkonzentration stark verringert. In einer mizellaren Lösung wird das leicht hydrophobe Substrat in den Mizellen angereichert. Dadurch erhöht sich die lokale Substratkonzentration in der direkten Umgebung des in die Tensidschicht der Mizellen eingelagerten Katalysatorkomplexes. Der Zerfall des Substratkomplexes wird gehemmt und die Gleichgewichtslage zum Substratkomplex hin verschoben. Die Gleichgewichtsreaktion verliert an Einfluß, da jederzeit eine genügende Menge des Substratkom-

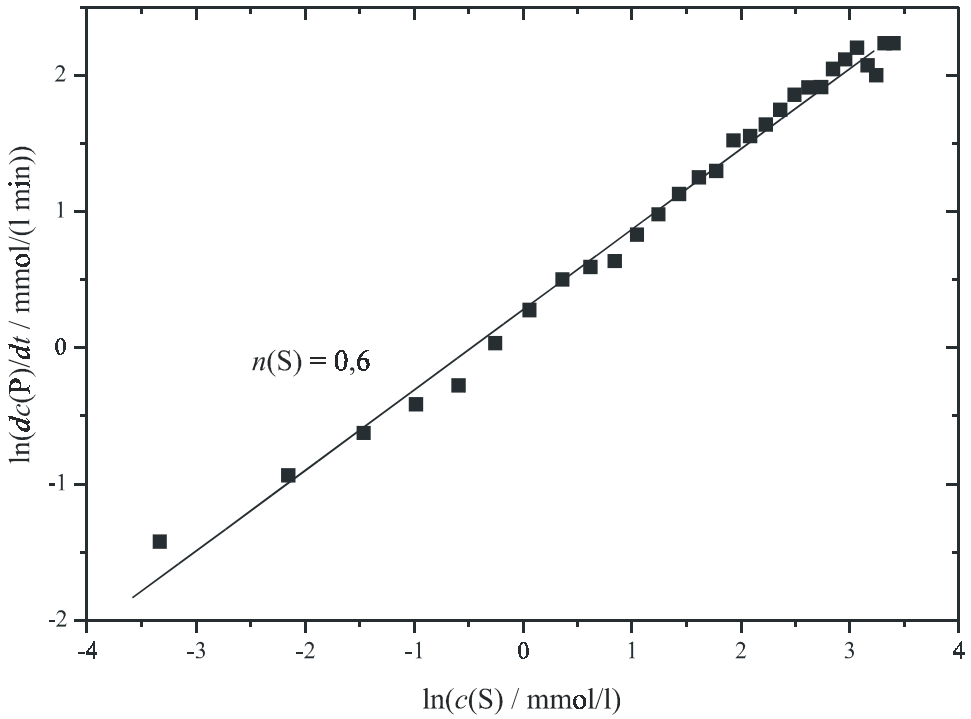


Abbildung 4.6: Bestimmung der Reaktionsordnung in methanolischer Lösung. Hydrierung von MAC, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

plexes zur Verfügung steht, um den zweiten Schritt, die Wasserstoffaddition, mit maximaler Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird dann nur noch von der Wasserstoffaddition bestimmt. Ein Einfluß der Substratkonzentration wird erst erkennbar, wenn die Bildungsgeschwindigkeit des Substratkomplexes vergleichbar zur Geschwindigkeit der Wasserstoffaddition wird. Dies ist erst am Ende eines Batch-Experimentes der Fall, wenn die Substratkonzentration unter den Wert der Dissoziationskonstanten fällt und der Katalysator nicht mehr zu jeder Zeit vollständig mit Substrat abgesättigt ist. Dann wird die Gesamtreaktion durch die vorgelagerte Gleichgewichtseinstellung gebremst.

An die Messungen wurde das Geschwindigkeitsgesetz (4.25) wie in Abschnitt 4.2 beschrieben angepaßt. Die Ergebnisse der Anpassung bestätigten das Bild der Komplexstabilisierung (Tabelle 4.2). Die Dissoziationskonstanten K_{diss} des Substratkomplexes in mizellaren Lösungen liegen weit unterhalb derjenigen für methanolische Lösungen, d. h., der Komplex ist stabiler. Dabei spielt es so gut wie keine Rolle, welches Tensid oder welches Substrat verwendet wird.

Aus der kinetischen Definition der Dissoziationskonstanten (Gleichung (2.6)) ergibt sich

$$K_{\mathrm{diss}} = \frac{c(\mathrm{S}) \cdot c(\mathrm{K})}{c(\mathrm{SK})} \ . \tag{4.38}$$

Die eingesetzte Katalysatormenge verteilt sich im Verhältnis $c(\mathrm{SK})/c(\mathrm{K})$ auf den Substratkomplex und freien Katalysator.

$$\frac{c(\mathrm{SK})}{c(\mathrm{K})} = \frac{c(\mathrm{S})}{K_{\mathrm{diss}}} \tag{4.39}$$

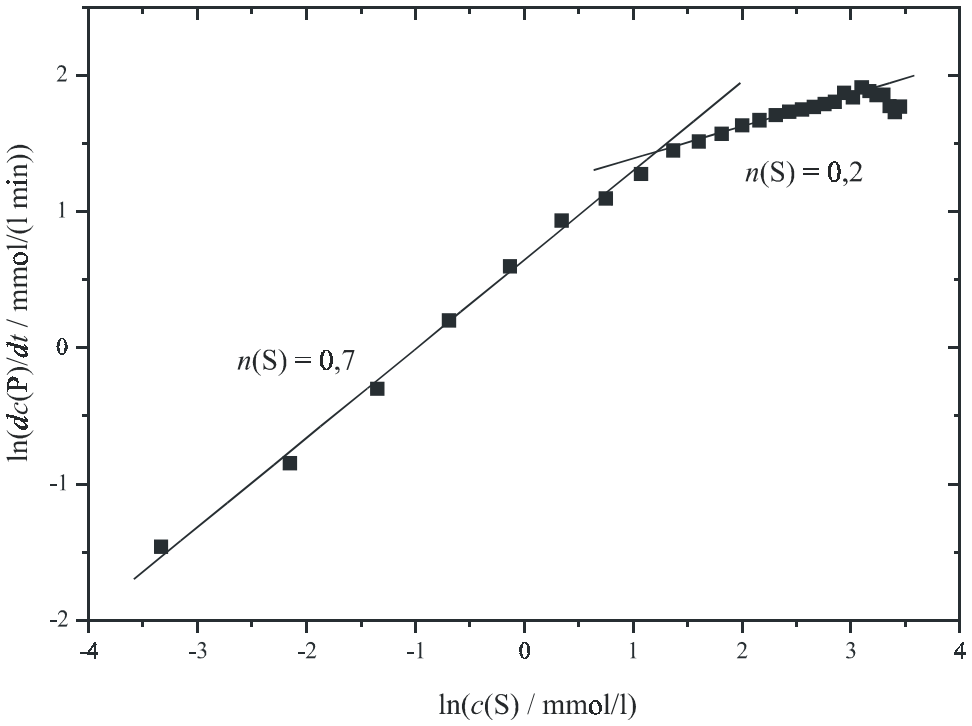


Abbildung 4.7: Bestimmung der Reaktionsordnung in Wasser / Marlipal O13/80. Hydrierung von MAC, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Anpassung: Dissoziationskonstante K_{diss} bei 30 °C. (1) Hydrierung von Itaconsäure, (2) 25 °C

System	K_{diss} mmol/l	Quelle
Wasser, SDS	2,7	Messung
Wasser, O13/80	2,5	Messung
Wasser, O13/80 (1)	3,0	Messung
Methanol	13,1	Messung
Methanol(2)	7,7	Messung
Methanol(2)	0,3	[149]

Bei einer Standardmessung in Wasser / Marlipal O13/80 beträgt die Anfangskonzentration des Substrats MAC $c_0\,(\mathrm{S}) = 4 \cdot 10^{-2}$ mol/l = 40 mmol/l. Zu Beginn einer Messung beträgt das Verhältnis von Substratkomplex zum freien Katalysator damit

$$\frac{c(\mathrm{SK})}{c(\mathrm{K})} = \frac{c(\mathrm{S})}{K_{\mathrm{diss}}} = \frac{40\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}}{2{,}5\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}} = 16 \tag{4.40}$$

d. h., 94 % der eingesetzten Katalysatormenge liegt als Substratkomplex vor. Aufgrund der

höheren Dissoziationskonstanten sinkt dieses Verhältnis in Methanol auf

$$\frac{c(\mathrm{SK})}{c(\mathrm{K})} = \frac{c(\mathrm{S})}{K_{\mathrm{diss}}} = \frac{40\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}}{13{,}1\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}} = 3{,}1\ . \tag{4.41}$$

Diese Gleichgewichtslage, in der nur noch 76 % des Katalysators als Substratkomplex vorliegt, wird in wäßrig-mizellarer Lösung erst bei einem Umsatz von $X = 80$ % erreicht. Die Lage der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion und damit die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration entspricht in einer mizellaren Lösung mit einem Umsatz $X = 80$ % derjenigen, die in Methanol zu Beginn einer Reaktion vorliegt.

Der in [149] angegebene, stark abweichende Wert von Halpern ist ein Hinweis auf eine eventuelle Stofftransportlimitierung bei dessen Messungen. Die von ihm aufgenommene, vollständig lineare Zunahme des akkumulierten Volumens (siehe Abschnitt 4.3.5) wurde vermutlich durch eine Transportlimitierung hervorgerufen. Andererseits bewirkt aber eine sehr kleine Dissoziationskonstante K_{diss} den gleichen Verlauf, da sie die Zeitspanne verlängert, in der die Reaktion unabhängig von der Substratkonzentration ist und das akkumulierte Volumen des verbrauchten Wasserstoffs linear mit der Zeit ansteigt.

4.3.2 Katalysatorkonzentration

Für eine homogen katalysierte Reaktion ist zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Reaktionsordnung $n\,(\mathrm{K}) = 1$ von der Katalysatorkonzentration abhängt, da die katalysierten Prozesse parallel an allen vorhandenen aktiven Zentren ablaufen können. Eine Verdoppelung der Katalysatorkonzentration sollte zu einer Verdoppelung der aktiven Zentren und damit zu einer Verdoppelung der Produktbildungsgeschwindigkeit führen. Bei den Messungen in mizellarer Lösung allerdings zeigte sich ein weit geringerer Einfluß der Katalysatorkonzentration. Eine Verdoppelung der Katalysatorkonzentration bewirkte lediglich eine Erhöhung der mittleren Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit um 25 %. Analog zur Auswertung der Abhängigkeit der Produktbildungsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration wurde auch hier die Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration aus dem formalkinetischen Ansatz

$$r = k \cdot c^n \tag{4.42}$$

$$\ln r = \ln k + n \cdot \ln c \tag{4.43}$$

als Steigung der Geraden $\ln r = f(\ln c)$ ermittelt.

In Abbildung 4.8 ist die effektive Produktbildungsgeschwindigkeit aus drei Messungen mit unterschiedlicher Katalysatoreinsatzmenge aufgetragen. Die effektive Produktbildungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der über einen großen Bereich der Messung konstanten Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit. Die Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration beträgt nach diesen Messungen $n(\mathrm{K}) = 0{,}34$.

Eine mögliche Erklärung, warum die Reaktionsgeschwindigkeit nur in so geringem Maße von der Katalysatorkonzentration beeinflußt wird, könnte in der Aufteilung der eingesetzten Katalysatormenge in die zwei parallel ablaufenden Katalysekreisläufe zur Bildung der beiden Enantiomere sein. Nach [149] sind über 90% der Katalysatorzentren im sehr langsam ablaufenden major-Kreislauf zur Bildung des Nebenproduktes gebunden ($c(\mathrm{K})^{\mathrm{maj}}/c(\mathrm{K})^{\mathrm{min}} = 10{,}5$ für $\vartheta = 29{,}6$ °C, d. h. $c(\mathrm{K})^{\mathrm{min}} = 9\ \% \cdot c_0(\mathrm{K})$) und stehen für die zu über 95 % ablaufende Hauptreaktion nicht mehr zur Verfügung. Nur 9 % der Katalysatorzentren sind tatsächlich aktiv und bewirken etwa 95 % der gemessenen Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit. Die

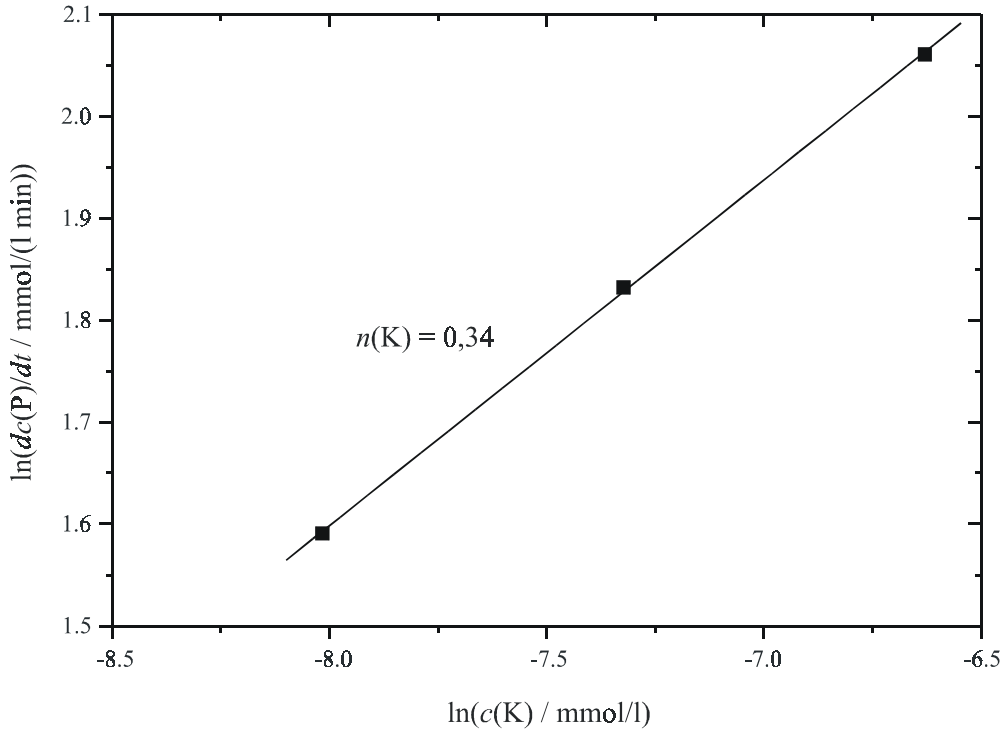


Abbildung 4.8: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration in mizellarer Lösung. Hydrierung von MAC in Wasser / SDS, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

Einbindung der Katalysatorzentren in einen der beiden Kreisläufe erfolgt über Gleichgewichtsreaktionen, deren Lage von der Substrat- und der Katalysatorkonzentration abhängig ist. Da auch die Geschwindigkeitskonstanten dieser Gleichgewichtsreaktionen in den beiden Kreisläufen nicht gleich sind, ist der Anteil der im minor-Kreislauf eingebundenen Katalysatorzentren nicht linear abhängig von der Katalysatorkonzentration. Dann steht bei einer Verdoppelung der Katalysatorkonzentration nicht automatisch die doppelte Menge an Katalysatorzentren für die Hauptreaktion zur Verfügung. Ausgehend von der beobachteten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 1,25 müßte sich der Anteil der aktiven Katalysatorzentren bei einer Verdoppelung der Katalysatorkonzentration um den Faktor $1/1{,}5 = 0{,}67$ erniedrigen. Das entspricht einem Anteil von 6 % bei doppelter Katalysatorkonzentration bzw. von 14 % bei halbierter Katalysatorkonzentration. In [149] ist nur die Temperaturabhängigkeit der Verteilung auf die beiden Kreisläufe angegeben. Eine Temperaturerniedrigung um 21 °C verringert den Anteil der im minor-Kreislauf eingebundenen Katalysatorzentren ähnlich wie die hier diskutierte Konzentrationsverdoppelung ($c(\mathrm{K})^{\mathrm{min}} = 7\,\% \cdot c_0(\mathrm{K})$ für $\vartheta = 8{,}8\,^{\circ}\mathrm{C}$).

Die hier beschriebene ungewöhnliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration wird allerdings in der Auswertung der Messungen mit Hilfe des aufgestellten Geschwindigkeitsgesetzes nicht berücksichtigt. Die Bestimmung der Reaktionsordnung beruht nur auf den gezeigten drei Messungen. Die Reproduzierbarkeit konnte nicht überprüft werden, da aufgrund der schon erwähnten Lieferschwierigkeiten der Ligand BPPM nicht mehr zur Verfügung stand. Eine Veränderung der Reaktionsordnung des Katalysators wirkt sich im verwendeten Geschwindigkeitsgesetz nur wie ein konstanter Faktor aus. Dadurch würden sich die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ändern, nicht jedoch die

Aktivierungsenergie. Da die Hauptargumentation auf den Aktivierungsenergien basiert, sind die dort getroffenen Aussagen unabhängig von der ermittelten Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration.

4.3.3 Temperatur

Die Temperatursensitivität einer Reaktion ist eine zentrale Größe in der reaktionstechnischen Beschreibung. Oft ist die Temperatur der Parameter, der am einfachsten eingestellt und geregelt werden kann, um die Reaktionsgeschwindigkeit festzulegen. In diesem Zusammenhang ist auch der sicherheitstechnische Aspekt der Temperatursensitivität einer Reaktion zu sehen. Nur eine Reaktion, die moderat auf mögliche Temperaturschwankungen reagiert, kann in einem technischen Prozeß sicher durchgeführt werden. Die charakteristische Größe zur Beschreibung der Temperatursensitivität ist die Aktivierungsenergie E_A. Im Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion steht sie gemeinsam mit der Temperatur im Arrheniusterm (Gleichung (2.4) bzw. (4.44))

$$k = k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{\mathrm{R}T}\right) \ . \tag{4.44}$$

Zusätzlich können aus der für eine Reaktion ermittelten Aktiverungsenergie Aussagen über mögliche Limitierungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransport sowie über den Reaktionsmechanismus getroffen werden.

Wie erwartet zeigte die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Reaktionsmedien eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. In Abbildung 4.9 sind die zeitlichen Verläufe des Umsatzes für verschiedene Temperaturen dargestellt. Der nach Gleichung (4.16) zum akkumulierten Wasserstoffvolumen proportionalen Umsatz wurde gewählt, um die unterschiedlichen Substrateinsatzmengen zu korrigieren. Reaktionsmedium war in diesem Fall Wasser/Marlipal O13/80. Neben der Beschleunigung der Reaktion ist hier deutlich eine Veränderung der Kurvenform mit der Temperatur zu erkennen. Während der Verlauf bei 10 °C ähnlich wie in Methanol gekrümmt ist, nimmt der lineare Anteil mit steigender Temperatur immer weiter zu. Bei 40 °C läuft die Reaktion bis zum Schluß vollständig linear, d. h., die Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zum Ende unabhängig von der Substratkonzentration. Offensichtlich beeinflußt die Temperatur die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion des Gleichgewichtes unterschiedlich, so daß die Gleichgewichtskonstante ebenfalls temperaturabhängig ist. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Substratkomplexes.

Zunächst wurden die effektiven Aktivierungsenergien für die Reaktion sowohl in Methanol als auch in mizellaren Lösungen bestimmt. Die effektiven Aktivierungsenergien beschreiben die Temperatursensitivität der makroskopisch gemessenen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Dementsprechend wurde aus dem Volumenstrom zu Beginn der Reaktion (jedoch nach dem Einpendeln des Reglers) die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_eff für verschiedene Temperaturen nach Gleichung (4.48) ermittelt. Die Produktbildungsgeschwindigkeit ist einerseits gegeben durch die Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit, die gleich der Dosiergeschwindigkeit $dV_\mathrm{dos}\left(\mathrm{H_2}\right)/dt$ ist.

$$V_\mathrm{R}\frac{dc\left(\mathrm{P}\right)}{dt} = \frac{dV_\mathrm{dos}\left(\mathrm{H_2}\right)}{dt} \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \tag{4.45}$$

Andererseits gilt mit dem Geschwindigkeitsgesetz (4.25), wenn alle Konzentrationen außer

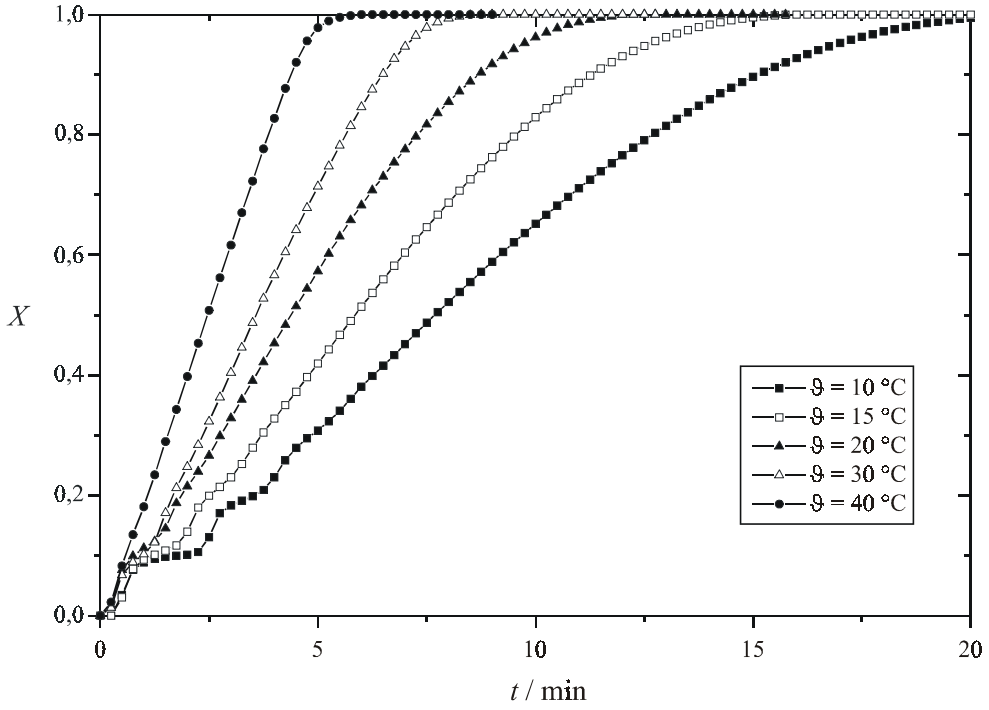


Abbildung 4.9: Reaktionsverläufe in Wasser / Marlipal O13/80 bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung bei 10 °C wurde mit erhöhter Tensidkonzentration durchgeführt. Hydrierung von MAC, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

derjenigen des Wasserstoffs konstant gehalten werden

$$V_{\mathrm{R}} \frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = k_{\mathrm{eff}} \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \quad . \tag{4.46}$$

Damit ist

$$k_{\mathrm{eff}} \cdot c\,(\mathrm{H_2}) = \frac{dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \tag{4.47}$$

$$k_{\mathrm{eff}} = \frac{dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})}{dt} \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{1}{c\,(\mathrm{H_2})} \tag{4.48}$$

Die Wasserstoffkonzentration wurde hierfür aus den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur nach Gleichung (4.7) berechnet. Die logarithmierten effektiven Geschwindigkeitskonstanten wurden im Arrheniusdiagramm über 1/T aufgetragen (Abbildung 4.10). Die Ermittlung des Wasserstoffvolumenstroms $dV_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{H_2})\,/dt$, der zur Berechnung von k_{eff} herangezogen wurde, war mit einer Unsicherheit behaftet. Da die Meßwerte auch nach einigen Minuten noch leicht schwankten, mußte ein sinnvoller Mittelwert abgeschätzt werden. Eine Änderung des abgeschätzten Volumenstroms um 0,25 ml/min entspricht etwa 4 % der bei 30 °C gemessenen Waserstoffverbrauchsgeschwindigkeit von 7 ml/min. Diese Unsicherheit wird auf Geschwindigkeitskonstante übertragen. In Abbildung 4.10 wird der Unsicherheitsbereich ungefähr durch die Symbolgröße wiedergegeben.

Aus den Steigungen der an die Punkte angepaßten Geraden ergeben sich die effektiven Aktivierungsenergien (Gleichung (2.5), Tabelle 4.3). Alle mizellaren Systeme zeigen ein sehr

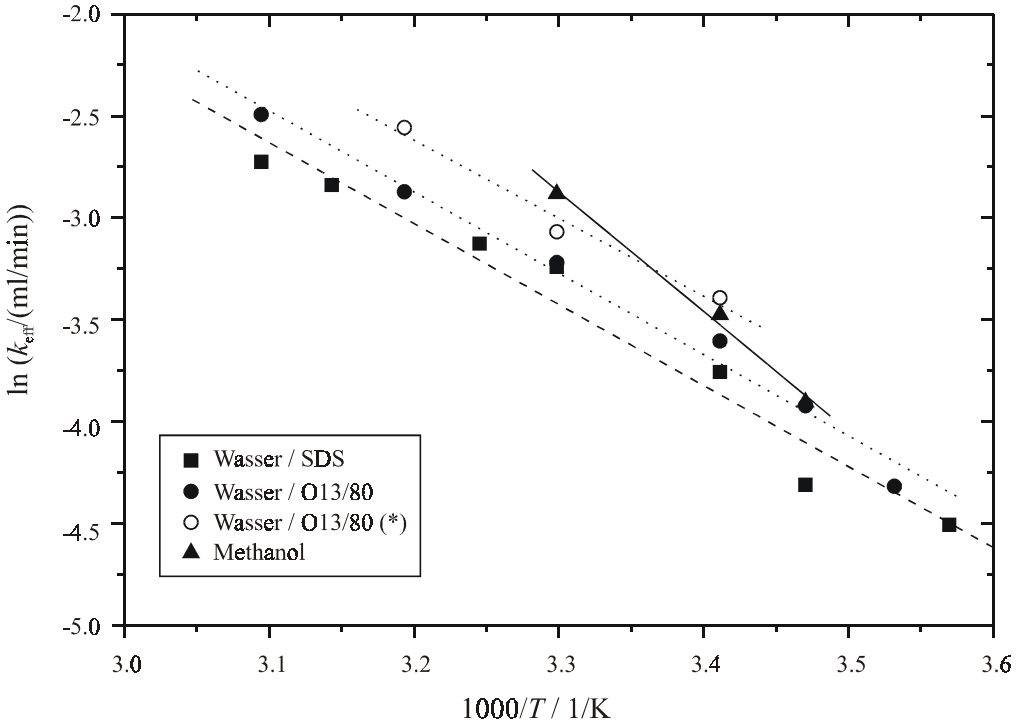


Abbildung 4.10: Arrheniusdiagramm zur Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie. (*) Hydrierung von Itaconsäure.

ähnliches Temperaturverhalten. Die Geraden sind etwas parallel verschoben, haben aber eine identische Steigung. Dementsprechend beträgt die effektive Aktivierungsenergie für die Hydrierung von MAC in beiden mizellaren Lösungen $E_{A,eff} = 33$ kJ/mol und für die Hydrierung von Itaconsäure $E_{A,eff} = 32$ kJ/mol. Die Durchführung der Reaktion in Methanol erhöht dagegen die effektive Aktivierungsenergie auf $E_{A,eff} = 49$ kJ/mol.

Die formalkinetische Betrachtung der Reaktion bestätigte, daß das in Abschnitt 2.6.2 beschriebene kinetische Modell auch für die Reaktionsführung in wäßrig-mizellarer Lösung anwendbar ist. Um Informationen zur Temperaturabhängigkeit der einzelnen Teilreaktionen, d. h. der Gleichgewichtsreaktion sowie der folgenden zweiten Reaktion zu erhalten, wurde das Geschwindigkeitsgesetz (4.25) wie in Abschnitt 4.2 beschrieben an die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Messungen angepaßt. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffaddition ergab sich aus der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 im Arrheniusdiagramm (Abbildung 4.11, Tabelle 4.3).

Auch hier ist wieder ein deutlicher Unterschied zwischen Methanol als Reaktionsmedium einerseits und den wäßrig-mizellaren Lösungen andererseits zu erkennen. Die mizellaren Systeme untereinander zeigen kaum Unterschiede. Nach der Arrheniusgleichung werden die Aktivierungsenergien $E_{A,2}$ aus den Steigungen der Anpassungsgeraden berechnet. Sie liegen für die mizellaren Systeme mit ca. 30 kJ/mol im selben Bereich wie die effektiven Aktivierungsenergien. Makroskopisch ist nur die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffaddition zu beobachten. Die Reaktionskinetik wird vollständig von diesem Schritt bestimmt. Für das methanolische System dagegen war die Aktivierungsenergie des Additionsschrittes mit 6,4 kJ/mol deutlich kleiner. Außerdem weicht dieser Wert stark von der effektiven Aktivie-

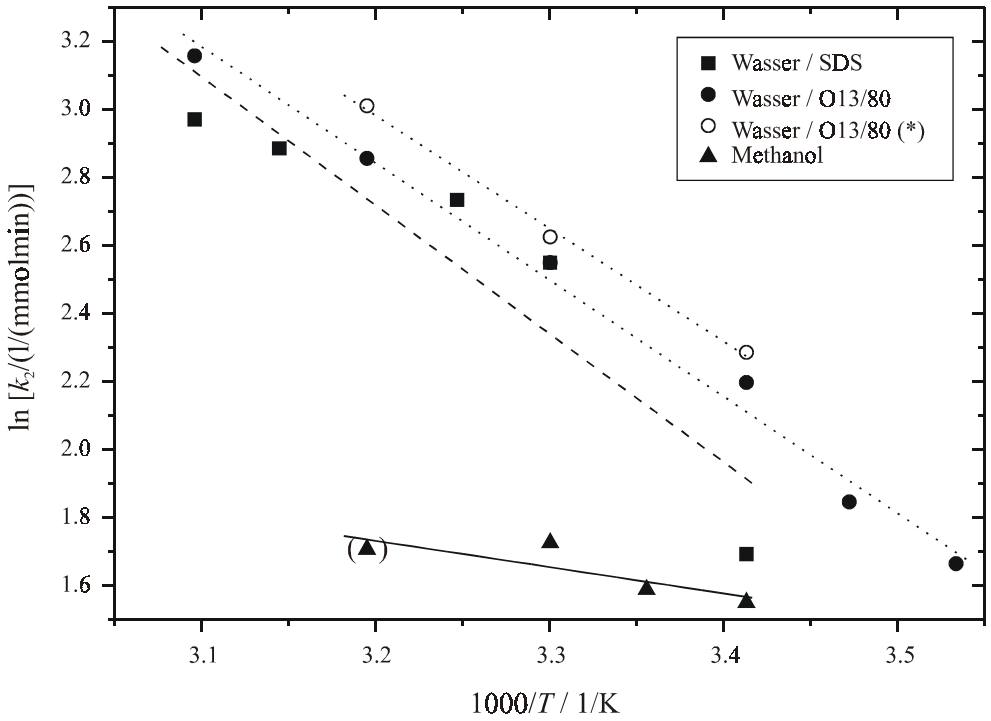


Abbildung 4.11: Arrheniusdiagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Wasserstoffaddition. (*) Hydrierung von Itaconsäure

rungsenergie ab, was auf einen Reaktionsmechanismus hinweist, in dem mehrere Reaktionen Einfluß auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit haben [7]. Neben der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffaddition spielt hier die vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion eine nicht vernachlässigbare Rolle.

Die hier angegebene Aktivierungsenergie für die Reaktionsführung in Methanol ist allerdings mit einem durch den experimentellen Aufbau bedingten Fehler behaftet. Da der gemessene Volumenstrom bei 40 °C die Obergrenze des empfindlicheren Volumenstromzählers überstieg, wurde diese Messung mit dem weniger empfindlichen Zähler durchgeführt. Es ist bekannt, daß dieser eine negative systematische Abweichung von ca. 2 ml/min gegenüber dem für die anderen Messungen verwendeten, empfindlicheren Volumenstromzähler aufweist. Die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit wird daher um diese Abweichung größer gewesen sein als die gemessene. Damit ergäbe sich eine höhere Aktivierungsenergie. Aus den drei Meßpunkten bis 30 °C ohne Berücksichtigung der Messung bei 40 °C würde sich eine Aktivierungsenergie für die Wasserstoffaddition von 12,9 ml/min ergeben. Dieser Wert liegt immer noch weit unterhalb des für die mizellaren Systeme gemessenen. Diese grundsätzliche Abweichung und die daraus resultierenden Argumente bleiben also erhalten. Um den Fehler zu umgehen, müßten auch die Messungen bei tieferen Temperaturen mit dem gröberen Volumenstromzähler durchgeführt werden. Diese Messungen wären aber mit einer größeren Unsicherheit behaftet, die sich aus der schlechteren Auflösung des Gerätes ergibt. Diese Unsicherheit würde sich auf die Aktivierungsenergie als Ergebnis dieser Messungen übertragen.

Mit einer zum Arrheniusdiagramm analogen Auftragung nach der van't Hoffschen Reaktionsisochore (Gleichung (2.9), Abbildung 4.12) wurden aus den angepaßten Gleichgewichts-

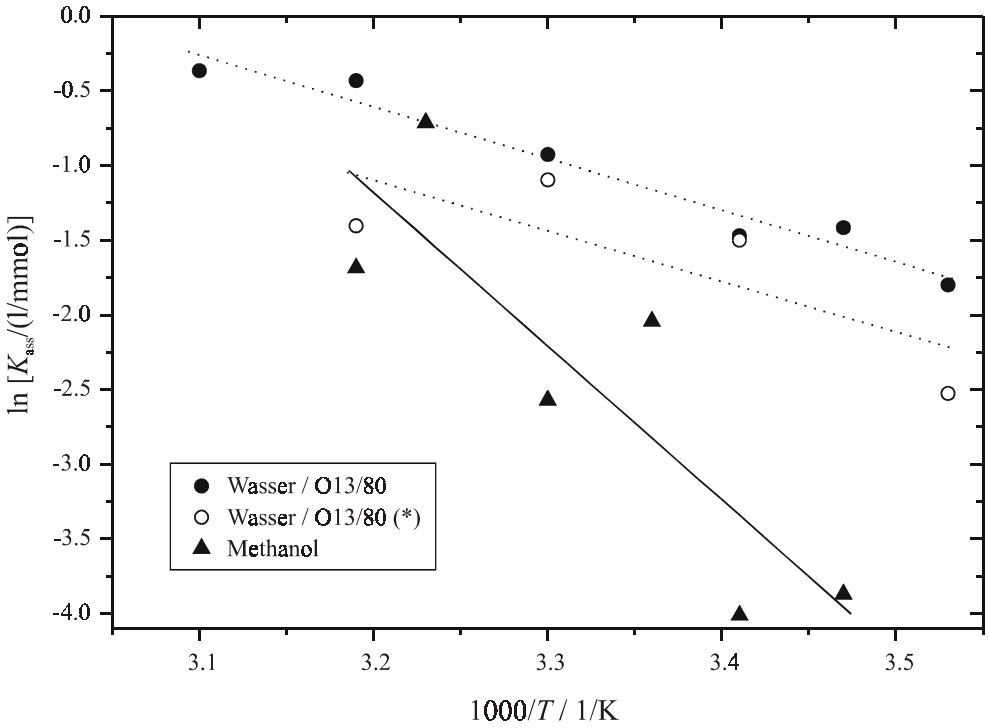


Abbildung 4.12: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Substratanlagerung nach der van't Hoffschen Reaktionsisochore. (*) Hydrierung von Itaconsäure

konstanten die Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$ für die Bildung des Substratkomplexes bestimmt (Tabelle 4.3). Dabei ist zu beachten, daß diese Reaktionsenthalpie die Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstanten K_{ass}, d. h. des Kehrwertes der Dissoziationskonstanten K_{diss} beschreibt. Die Komplexbildung ist sowohl in Methanol als auch in mizellarer Lösung endotherm. Bei einem Temperaturanstieg wird das Gleichgewicht zum Komplex hin verschoben. Der Einfluß des Gleichgewichts auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit und damit deren Abhängigkeit von der Substratkonzentration nimmt daher mit steigender Temperatur ab. Dieses Ergebnis der Anpassung deckt sich mit den Reaktionsverläufen, die in Abbildung 4.9 gezeigt sind. Dort setzt sich mit steigender Temperatur der lineare Verlauf einer Reaktion nullter Ordnung immer stärker durch. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto niedriger ist die Substratkonzentration (d. h. desto höher ist der Umsatz), bei der der Übergang zum gekrümmten Verlauf beobachtet wird.

In Tabelle 4.3 ist die Absenkung der Endothermie beim Übergang vom methanolischen zum wäßrig-mizellaren System deutlich zu sehen. Dies unterstützt die Annahme der Stabilisierung des Komplexes durch die Einbettung in der Tensidschicht der Mizelle, wie sie schon in Abschnitt 4.3.1 diskutiert wurde. Eine abgesenkte Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ (und damit eine angesenkte freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$) führt nach Gleichung (2.7) zu einer erhöhten Asoziationskonstanten K_{ass} und zur beobachteten kleineren Dissoziationskonstanten K_{diss}.

Die Ergebnisse der Anpassung an die Messungen bei 25 bzw. 30 °C, die effektiven Aktivierungsenergien $E_{A,eff}$, die Aktivierungsenergien der Wasserstoffaddition $E_{A,2}$ sowie die Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$ der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion für die untersuchten Reaktionsmedien sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Als Vergleich sind außerdem die in der Literatur angegebenen Werte in die Tabelle aufgenommen. Alle drei untersuchten mizellaren

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Anpassung, kinetische Daten. k_2 und K_{diss} bei 30 °C; (1) Hydrierung von Itaconsäure, (2) 25 °C

System	k_2 $\frac{\text{l}}{\text{mmol·min}}$	K_{diss} $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	$E_{\text{A,eff}}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$E_{\text{A,2}}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta_{\text{R}}H$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Quelle
Wasser / SDS	12,8	2,7	33	31	21	Messung
Wasser / O13/80	12,8	2,5	33	29	28	Messung
Wasser / O13/80[(1)]	13,8	3,0	32	28	28	Messung
Methanol	5,6	13,1	49	6,4	87	Messung
Methanol[(2)]	4,9	7,7				Messung
Methanol[(2)]	37,8	0,30		31,4	27	[149]
Methanol[(2)]				35,2		[157]

Systeme werden durch fast identische kinetische Daten charakterisiert. Die Kinetik der Reaktion ist weitgehend unabhängig von der Art des verwendeten Tensids oder des Substrates. Demgegenüber weichen die Werte für das methanolische System stark davon ab. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 ist in Methanol deutlich kleiner als in den mizellaren Lösungen. Da aber die Wasserstoff löslichkeit in Methanol höher ist als in Wasser, ergibt sich insgesamt eine schnellere Wasserstoffaddition in Methanol. Die Gesamtreaktion wird dann durch die vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion so verlangsamt, daß die Hydrierung in beiden Medien etwa die gleiche Gesamtreaktionszeit hat.

Die starke Abweichung vom in [149] genannten Wert ist nicht ohne weiteres erklärbar. Da dort der „bremsende" Einfluß der Gleichgewichtsreaktion kaum berücksichtigt wurde (siehe Abschnitt 4.3.1), aber dennoch etwa die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde, müßte der angegebene Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_2 kleiner sein als die hier berechnete. Auch die in Abschnitt 4.3.5 diskutierte Überschätzung der Wasserstoffkonzentration in der Lösung würde bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit zu einer niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten führen.

Durch diese genauere Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Einzelreaktionen ist ein Aspekt deutlich geworden, der bei der Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie noch nicht beachtet wurde. Wie in Abschnitt 2.1 schon erläutert wurde, ergibt sich im Arrheniusdiagramm zur effektiven Reaktionsgeschwindigkeit keine Gerade mehr, wenn sich der Einfluß von Teilreaktionen auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ändert. Genau dieser Effekt tritt aber in diesem Fall auf: die Lage des Gleichgewichts und damit dessen Einfluß auf die Gesamtreaktion ist temperaturabhängig. Die Punkte in Abbildung 4.10 liegen nicht mehr auf einer Geraden, sondern können durch eine gebogene oder geknickte Funktion verbunden werden. In Abbildung 4.13 wurde versucht, dies am Beispiel der Messungen in Wasser / Marlipal O13/80 darzustellen. Aus der Krümmung der Kurve nach unten (steilere Kurve bei tiefen Temperaturen) läßt sich schließen, daß sich zwar der Einfluß der Reaktionsschritte mit der Temperatur ändert, der Reaktionsweg aber beibehalten wird [40].

Der Effekt ist nicht besonders ausgeprägt und durch die Unsicherheiten bei der genauen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten überlagert. Erkennbar ist aber, daß im Bereich um 20 °C ($1000/T$ = 3,41 1/K) die Krümmung der Kurve am stärksten ist. In diesem Bereich verschiebt sich die Gewichtung der Einflüsse der Teilreaktionen besonders stark.

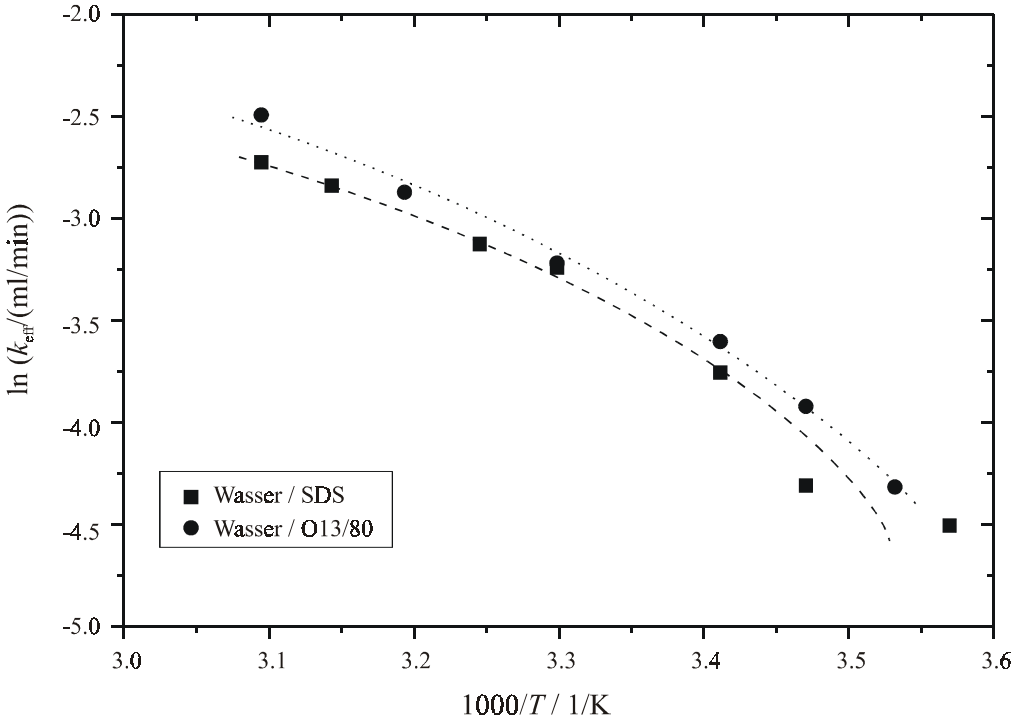


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit. Im Gegensatz zum Arrheniusdiagramm wurde hier die temperaturabhängige Verschiebung der Einzelreaktionen berücksichtigt.

Diese Tatsache wurde auch schon in Abschnitt 4.3.1 beschrieben und bei vielen Messungen beobachtet. Bei Messungen bis 20 °C war der Reaktionsverlauf immer relativ stark von der Substratkonzentration, d. h. vom vorgelagerten Gleichgewicht geprägt. Die oberhalb von 25 °C gemessenen Reaktionsverläufe zeigten demgegenüber grundsätzlich den Verlauf einer Reaktion mit deutlich kleinerer Reaktionsordnung bezüglich der Substratkonzentration.

4.3.4 Wasserstoffkonzentration bzw. -druck

Wie schon in Abschnitt 4.1.1 erläutert, wird bei der Betrachtung der Wasserstofflöslichkeit nur die Temperatur- nicht aber die Druckabhängigkeit der Henrykonstanten betrachtet. Bei konstanter Temperatur ist die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Wasserstoffs direkt proportional zum Wasserstoffpartialdruck über der Flüssigkeit. Angaben zur Abhängigkeit von der Konzentration bzw. vom Druck sind daher gleichbedeutend.

Alle bisherigen Veröffentlichungen geben die Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffdruck als linear oder erster Ordnung an. Im Geschwindigkeitsgesetz (4.25) ist die Wasserstoffkonzentration aber nicht nur als linearer Faktor, sondern zusätzlich auch im Nenner des Michaelis-Menten-Terms enthalten. Eine lineare Abhängigkeit ergibt sich daher nur, wenn der Faktor A sehr klein ist, so daß das Produkt $A \cdot c\,(\mathrm{H_2})$ klein gegenüber der Dissoziationskonstanten K_{diss} bzw. gegenüber der Substratkonzentration $c\,(\mathrm{S})$ wird und deshalb in der Summe vernachlässigt werden kann.

Es wurden Messungen bei verschiedenen Drücken im Bereich zwischen 0,6 und 1,6 bar durchgeführt. Höhere Drücke waren nicht möglich, da mit einem Glasaufbau gearbeitet

wurde. Aufgrund der hohen Aktivität von heutigen Katalysatoren ist aber bei technischen Prozessen kein höherer Betriebsdruck nötig. Die Ergebnisse der Anpassung bestätigen die obigen Überlegungen. Der Faktor A ist bei allen Messungen kleiner als 0,2, bei den meisten sogar kleiner als 0,05. Auch mit der höchsten verwendeten Wasserstoffkonzentration bei $p = 1{,}6$ bar erhält man

$$A \cdot c\,(\mathrm{H_2}) = 0{,}2 \cdot 1{,}176\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}} = 0{,}235\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{l}}\ . \tag{4.49}$$

Dieser Maximalwert für das Produkt liegt immer noch weit unterhalb der üblichen Werte für die Dissoziationskonstante K_{diss}, die im Bereich um 3 mmol/l lag. Der Einfluß der Wasserstoffkonzentration im Nenner des Geschwindigkeitsgesetzes ist also zu vernachlässigen. Daß die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auch bei den Untersuchungen in dieser Arbeit erster Ordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration ist, zeigt Abbildung 4.14, in der das Produkt der Geschwindigkeitskonstanten und der Wasserstoffkonzentration ($k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})$) als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit über dem Wasserstoffpartialdruck aufgetragen ist. Der lineare Verlauf ist gut erkennbar. Die Ursprungsgerade hat die Steigung $m = 9,9\ 1/\,(\mathrm{bar} \cdot \mathrm{min})$.

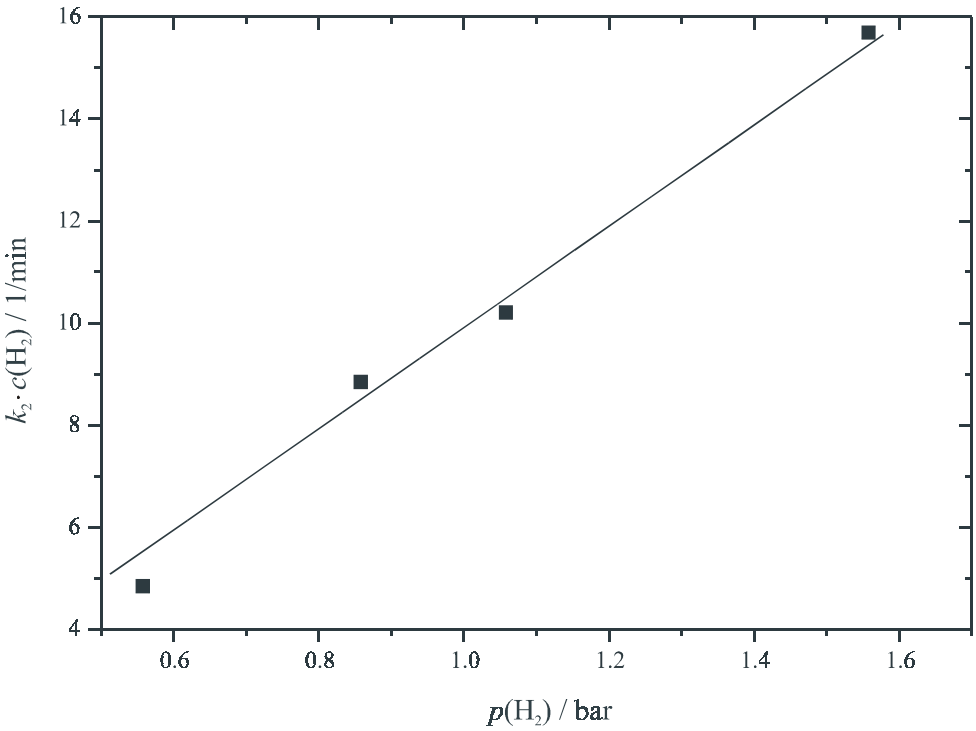


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$.

4.3.5 Drehzahl und Güte der Begasung

Bei Mehrphasenreaktionen in Rührkesseln kommt der Rührerdrehzahl eine besondere Bedeutung zu, da durch sie die Stärke der Phasenvermischung bestimmt wird. Mit der Stärke der Vermischung und der damit einhergehenden Dispergierung steigt die für den Stofftransport

über die Phasengrenze zur Verfügung stehende Grenzfläche an. Der zur Grenzfläche proportionale Stofftransport wird dadurch beschleunigt. Um die Kinetik der (in diesem Fall) in der Flüssigphase stattfindenden Reaktion zu bestimmen, muß sichergestellt sein, daß der Transport des Wasserstoffs über die Gas/Flüssig-Phasengrenze sehr viel schneller als die Reaktion ist. Nur so kann die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Überlagerung durch die Stofftransportgeschwindigkeit gemessen werden. Zu Beginn der kinetischen Untersuchung mußte daher geklärt werden, daß die Stofftransportgeschwindigkeit ausreichend hoch ist.

Zu diesem Zweck wurden Messungen bei verschiedenen Rührerdrehzahlen durchgeführt. Da alle Reaktionskomponenten sehr gut in Methanol löslich sind, wurde für diese Messungen Methanol als Lösungsmittel gewählt. So konnte sichergestellt werden, daß keine Lösungsvorgänge die Beobachtungen verfälschen. Da Methanol und Tensidlösungen eine ähnliche Viskosität haben, ist davon auszugehen, daß sich die Dispergiervorgänge nicht wesentlich unterscheiden. Tatsächlich ist bei einer Erhöhung der Drehzahl bis 800 min^{-1} eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Unterhalb von 800 min^{-1} wird die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der unzureichenden Dispergierung durch die Stofftransportgeschwindigkeit limitiert. Durch diese Stofftransportlimitierung ist auch der lineare Verlauf der Kurven zu erklären, da die Transportgeschwindigkeit des Wasserstoffs in die Flüssigkeit nicht von der Substratkonzentration abhängig ist. Mit zunehmender Drehzahl zeigt sich immer deutlicher die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie für eine Durchführung in Methanol typisch ist. Oberhalb von 900 min^{-1} ändert sich der Kurvenverlauf nicht mehr. Abbildung 4.15 zeigt beispielhaft die Reaktionsverläufe mit einer zu niedrigen und einer ausreichend hohen Rührerdrehzahl.

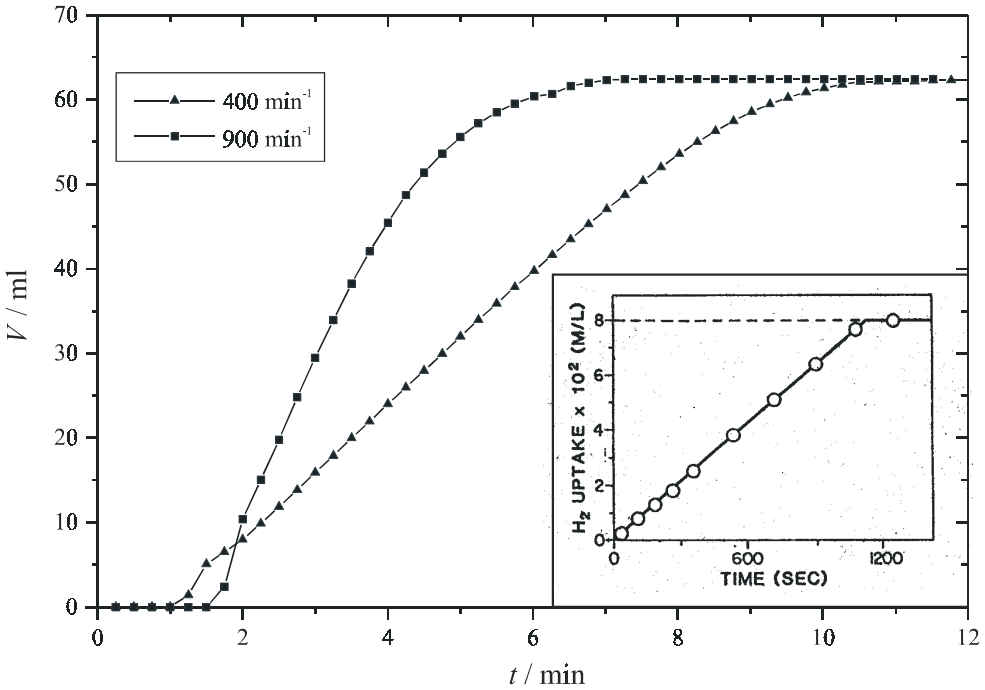


Abbildung 4.15: Einfluß der Rührerdrehzahl auf den Reaktionsverlauf. Hydrierung von MAC in Methanol, $\vartheta = 30\,^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1{,}1$ bar. Eingefügt ist der aus [149] entnommene Verlauf.

Diese Beobachtungen sind in Einklang mit bekannten Zusammenhängen zur Beschreibung von Rührvorgängen in der Verfahrenstechnik. Beim Rühren von Wasser mit dem verwendeten

Begasungsrührer und einer Rührerdrehzahl von 800 min^{-1} ergibt sich als Reynoldszahl

$$\begin{aligned} \mathrm{Re} &= \frac{n \cdot d^2 \cdot \varrho}{\eta} \\ &= \frac{800 \cdot \left(25 \cdot 10^{-3}\right)^2 \cdot 1000}{60 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} \frac{\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{kg}}{\mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Pa} \cdot \mathrm{s}} = 8333 \ . \end{aligned} \tag{4.50}$$

Oberhalb einer Reynoldszahl von $5 \cdot 10^3$ ist die Rührwirkung der meisten schnellaufenden Rührer durch eine Drehzahlerhöhung nicht mehr weiter zu steigern. Eine weitere Größe, die zur Beurteilung der Mischungsgüte herangezogen wird, ist die in das Rührgut eingetragene spezifische Rührleistung P_{sp}. Diese sollte für Begasungsvorgänge oberhalb von 0,8 $\mathrm{kW/m}^3$ liegen, um einen optimalen Wirkungsgrad zu erzielen [18].

$$P_{\mathrm{sp}} = \frac{P}{V} = \frac{\zeta \cdot \varrho \cdot n^3 \cdot d^5}{V} \ . \tag{4.51}$$

Der Widerstandsbeiwert ζ liegt für schnellaufende, zur Dispergierung eingesetzte Rührer wie Propeller-, Impeller- oder Turbinenrührer zwischen 0,3 und 1. Er kann durch die Newton-Zahl Ne ersetzt werden, die mit der in [192] angegebenen Leistungscharakteristik eines Hohlwellenrührers berechnet werden kann.

$$\mathrm{Ne} = \left[\exp\left(-0{,}317 \cdot \mathrm{Fr} - 0{,}616\right) + 0{,}42\right] \cdot \left(\frac{h_{\ddot{\mathrm{u}}}}{d}\right)^{0{,}25} \tag{4.52}$$

Die Höhe $h_{\ddot{\mathrm{u}}}$ der über dem Rührer stehenden Flüssigkeit wird mit $h_{\ddot{\mathrm{u}}} = 20$ mm abgeschätzt. Die Froude-Zahl Fr ist ein Maß für die Trägheitskraft des Rührgutes.

$$\begin{aligned} \mathrm{Fr} &= \frac{d \cdot n^2}{g} \\ &= \frac{25 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{800}{60}\right)^2}{9{,}81} \frac{\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^2}{\mathrm{s}^2 \cdot \mathrm{m}} = 0{,}45 \end{aligned} \tag{4.53}$$

In der Literatur angegebene Richtwerte für die Froude-Zahl sind höher, gelten aber vor allem für technische Reaktoren, in denen Rührer mit größerem Durchmesser d eingesetzt werden. Die Newton-Zahl ist daher auch niedriger als die in der Literatur für technische Reaktoren angegebenen Richtwerte.

$$\begin{aligned} \mathrm{Ne} &= \left[\exp\left(-0{,}317 \cdot \mathrm{Fr} - 0{,}616\right) + 0{,}42\right] \cdot \left(\frac{h_{\ddot{\mathrm{u}}}}{d}\right)^{0{,}25} \\ &= \left[\exp\left(-0{,}317 \cdot 0{,}453 - 0{,}616\right) + 0{,}42\right] \cdot \left(\frac{20 \ \mathrm{mm}}{25 \ \mathrm{mm}}\right)^{0{,}25} \\ &= 0{,}44 \end{aligned}$$

Mit einem gerührten Volumen von 50 ml Wasser ergibt sich daraus die spezifische Rührleistung P_{sp}.

$$\begin{aligned} P_{\mathrm{sp}} &= \frac{\zeta \cdot \varrho \cdot n^3 \cdot d^5}{V} \\ &= \frac{0{,}44 \cdot 1000 \cdot \left(\frac{800}{60}\right)^3 \cdot \left(25 \cdot 10^{-3}\right)^5}{50 \cdot 10^{-6}} \frac{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^5}{\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{s}^3} \frac{1}{\mathrm{m}^3} \\ &= 0{,}20 \, \frac{\mathrm{kW}}{\mathrm{m}^3} \end{aligned}$$

Da mit einem sehr stark dispergierenden Begasungsrührer gearbeitet wurde, ist es erklärbar, daß eine vollständige Vermischung schon unterhalb des üblichen Grenzwertes (0,8 kW/m^3) erreicht wurde. Zusätzlich ist das Verhältnis von Behälter- und Rührerdurchmesser D/d = 60 mm/25 mm = 2,4 kleiner als das für Hohlwellenrührer übliche Verhältnis $D/d = 3 \ldots 5$, was eine Verstärkung der Rührwirkung erwarten läßt. Der optimale Wirkungsgrad ist daher bei einer spezifischen Rührerleistung erreichbar, die etwas unterhalb des angegebenen Grenzwertes liegt. Infolge dieser Überlegungen wurden alle Messungen in dieser Arbeit mit einer Rührerdrehzahl oberhalb von 800 min^{-1} durchgeführt.

In [149] ist ein linearer Verlauf der Wasserstoffaufnahme dargestellt, der die Annahme einer Reaktion pseudo-nullter Ordung bezüglich der Substratkonzentration rechtfertigen soll (eingefügt in Abbildung 4.15). Dieser Verlauf ist identisch mit dem für die Drehzahl n = 400 min^{-1} gemessenen, der stark vom Stofftransport bestimmt ist. Die in [149] für die Messungen eingestellten Reaktionsbedingungen sind nicht genau angegeben, als Reaktionsgefäß wird aber ein Glaskolben mit Magnetrührkern genannt. Die Mischintensität in solch einem Aufbau ist sicherlich nicht so gut, so daß Stofftransportlimitierung aufgrund von ungenügender Vermischung ohne weiteres auftreten kann. Daß diese Limitierung sich auch in den kinetischen Parametern widerspiegelt, wurde schon in Abschnitt 4.3.1 besprochen und zeigt sich in den Abbildungen in [122]. Dort wurden mit den in [149] angegebenen Parametern Meßkurven generiert, um verschiedene Geschwindigkeitsgesetze an die Punkte anzupassen. Die generierten Meßkurven zeigen wiederum den für die Durchführung in Methanol ungewöhnlichen linearen Verlauf.

Neben der Diffusion über die gas/flüssig-Phasengrenze könnte auch die Diffusion der Substrat- und Wasserstoffmoleküle durch die kontinuierliche Flüssigkeit zu einer Mizelle die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Im Abschnitt 4.3.6 wird der maximale Abstand zwischen zwei Mizellen als l(Mi-Mi) = 50 nm berechnet. Ein in der kontinuierlichen Flüssigkeit gelöstes Molekül muß also maximal 25 nm zurücklegen, bis es auf eine Mizelle trifft. Gegenüber der Diffusion über eine gas/flüssig-Phasengrenze, deren Filmdicke im allgemeinen im Bereich einiger Mikrometer liegt, ist die Diffusion über diese kurze Distanz zu vernachlässigen. Ein weiterer Stofftransportprozeß, der eventuell limitierend wirken könnte, ist derjenige über die Phasengrenze zwischen der Flüssigkeit und der Mizelle. Da Mizellen dynamische Objekte ohne feste Oberfläche sind, ist die Aufnahme von Molekülen, die sich an der Mizelloberfläche befinden, in die Mizelle aber ebenfalls sehr schnell gegenüber dem Stofftransport über die gas/flüssig-Phasengrenze.

Darüber hinaus zeigen die in Abschnitt 4.3.3 ermittelten effektiven Aktivierungsenergien, daß die Reaktion im kinetisch kontrollierten Bereich durchgeführt wurde. Mit etwa 30 kJ/mol liegen die Aktivierungsenergien weit oberhalb der Barriere von etwa 10 kJ/mol, die für Stofftransportprozesse überwunden werden muß.

4.3.6 Tensid und Tensidkonzentration

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine Auswahl von anionischen (SDS, Marlinat 242/90) und nichtionischen (Marlipal O13/40 bis O13/100, Marlipal 1618/11, Glucopon 215 CSUP) Tensiden in mizellarer Lösung eingesetzt. Alle führten zu der gleichen, oben beschriebenen Kinetik, die sich von derjenigen in Methanol deutlich unterschied. Es waren keine signifikanten Unterschiede zwischen ionischen und nichtionischen Tensiden feststellbar. Für SDS als anionisches und Marlipal O13/80 als nichtionisches Tensid ist dies durch die ausführliche Bestimmung der kinetischen Daten in Abschnitt 4.3.3 gezeigt. Grenzen im Einsatz der verschiedenen Tenside ergaben sich nur durch das spezifische Verhalten von Tensiden in wäßriger Lösung, wie es in

Abschnitt 2.2 beschrieben wird. So konnte insbesondere bei einigen Marlipal-Tensiden im Bereich zwischen 10 und 20 °C das Überschreiten der Krafftgrenze durch eine starke Trübung der Lösung beobachtet werden. Beim kurzen Aufheizen der Reaktionsmischung auf 60 °C war in einigen Fällen ebenfalls eine reversible Trübung oberhalb von 50 °C zu beobachten. Da sich die Lage dieser Trübungspunkte bei den Marlipal-Tensiden kontinuierlich mit dem Ethoxylierungsgrad ändert, ist die Auswahl eines geeigneten Tensides für eine gewünschte Reaktionstemperatur aber ohne weiteres möglich.

Bei der Aufstellung des Standardansatzes wurde die Einsatzmenge des Tensides so berechnet, daß die Tensidkonzentration bei 30 °C etwas oberhalb der cmc lag. Die cmc steigt jedoch mit sinkender Temperatur. Bei Reaktionstemperaturen unter 20 °C wurde daher in einigen Fällen mit unveränderter Tensideinsatzmenge die cmc unterschritten. Die Reaktionsgeschwindigkeit sank in diesen Fällen stark ab, da die zum Lösen und Stabilisieren des Katalysatorkomplexes im Wasser nötige Mizellstruktur nicht mehr vorhanden war. Um dieses Problem zu umgehen, wurde bei Temperaturen unter 20 °C die Einsatzmenge des Tensids entsprechend erhöht, um die Tensidkonzentration oberhalb der cmc zu halten. In Abbildung 4.16 sind zwei Reaktionsverläufe bei 10 °C gezeigt. Mit der Standardeinsatzmenge $m = 400$ mg wird die cmc unterschritten, die Reaktion läuft nur sehr langsam bzw. gar nicht ab. Durch eine Erhöhung der Einsatzmenge auf $m = 500$ mg konnte auch bei 10 °C die Ausbildung von Mizellen erreicht werden. Damit war ein für diese Temperatur normaler Reaktionsverlauf möglich.

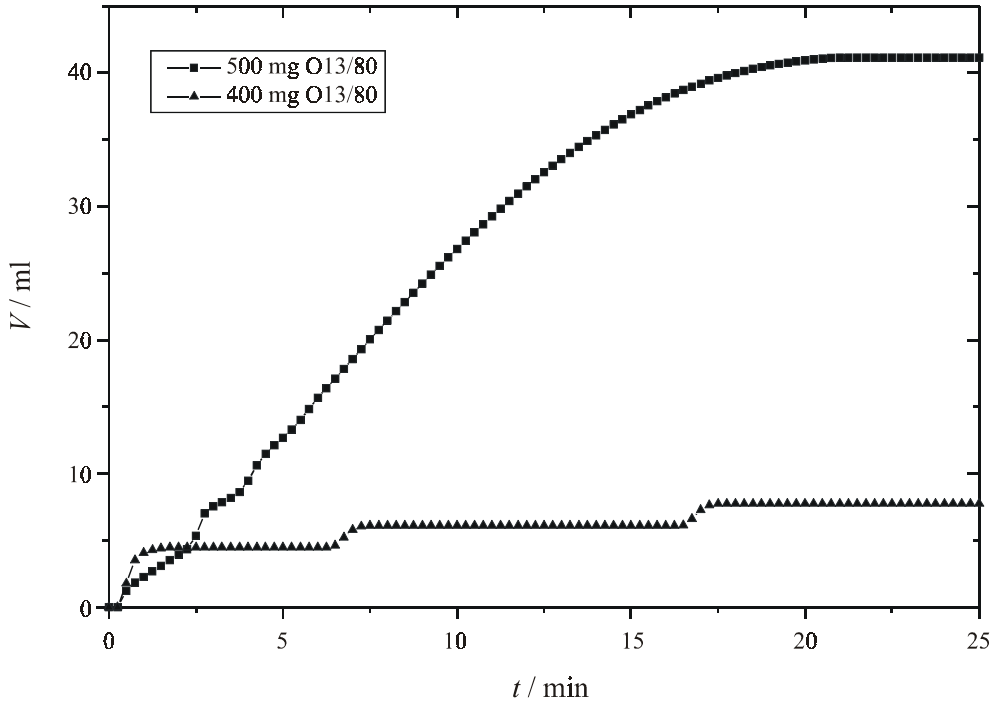


Abbildung 4.16: Auswirkungen verschiedener Tensideinsatzmengen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 10\,°\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1\,\mathrm{bar}$.

Eine Erhöhung der Tensidkonzentration oberhalb der cmc verursachte keine weitere Änderung des Reaktionsverlaufes. Im Standardansatz betrug das Stoffmengenverhältnis von Marlipal O13/80 und Katalysator $n\,(\mathrm{T})\,/n\,(\mathrm{K}) = 23$. Bei einer angenommenen mittleren

Aggregationszahl in den Mizellen von $N = 1000$ sind in jede Mizelle etwa 40 Katalysatorkomplexe eingebettet. Mit einer leichten Erhöhung der Tensidkonzentration ändert sich die lokale Konzentration des Katalysators daher kaum.

Die Konzentration von Marlipal O13/80 in einer Standardreaktionsmischung beträgt $c(\mathrm{T}) = 1{,}45 \cdot 10^{-2}$ mol/l, die Konzentration der Mizellen mit $N = 1000$ also $c(\mathrm{Mi}) = 1{,}45 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Das Flüssigkeitsvolumen, in dem sich genau eine Mizelle befindet, ist damit

$$V = \frac{1}{c(\mathrm{Mi}) \cdot N_\mathrm{A}} = 1{,}1 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{l}\ .$$

Wird dieses Volumen als Würfel angenommen, ergibt sich der mittlere Abstand zwischen zwei Mizellmittelpunkten l(Mi-Mi)

$$\begin{aligned} l(\text{Mi-Mi}) &= \sqrt[3]{V} = 4{,}9 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m} \\ &= 49\ \mathrm{nm}\ . \end{aligned}$$

Da Mizellen aus nichtionischen Tensiden einen mittleren Durchmesser von etwa 15 nm haben, werden nur ungefähr $(15/50)^3 = 3$ % des Gesamtvolumens von Mizellen besetzt. Die lokale Konzentration des Katalysators in der Mizelle ist daher um etwa den Faktor 30 höher als die für die Berechnungen genutzte Konzentration im gesamten Reaktionsvolumen.

4.3.7 pH-Wert

Aufgrund von Lieferschwierigkeiten der Hersteller des Liganden BPPM war kurz vor Abschluß der Messungen dieser Ligand nicht mehr verfügbar. Die geplante Untersuchung zum Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators konnte daher nicht mehr durchgeführt werden. Dieser Einfluß wurde aber am Beispiel der Hydrierung von MAC mit einem Rhodium-BPPM-Katalysator sehr genau im IfOK Rostock untersucht [193]. Bei der Verwendung von nichtionischen, kationischen und zwitterionischen Tensiden wurden die gewohnt hohe Aktivität und Selektivität nur erhalten, wenn der pH-Wert zwischen pH = 2 und pH = 5 liegt. Oberhalb dieses Bereichs nimmt die Aktivität stark ab, d. h., die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bis zum Verbrauch der halben aus der Substrateinwaage zu erwartenden Wasserstoffmenge steigt (Abbildung 4.17). Gleichzeitig sinkt die Selektivität erheblich, hier dargestellt als Enantiomerenüberschuß *ee* (Abbildung 4.18).

Wenn das anionische Tensid SDS zum Aufbau der mizellaren Struktur genutzt wurde, konnte der Bereich bis zu pH = 9 ausgeweitet werden. Die leicht saure Umgebung ist für die Reaktion notwendig, weil nur dann der Wassergehalt in der polaren Schicht der Mizelle hoch genug ist für das Eindringen des Substrats und des Wasserstoffs bis zum Katalysatorkomplex, der am Übergang zum unpolaren Kern der Mizelle eingebunden ist. Die Ausweitung des nutzbaren pH-Bereiches bei der Verwendung von SDS wird auf die grundsätzlichen positiven Auswirkungen von Sulfat- und Sulfonationen in der Lösung zurückgeführt. [193]

Um zu überprüfen, ob die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ebenfalls im oben beschriebenen pH-Bereich lagen, wurden die pH-Werte von verschiedenen Tensid- und Substratlösungen bestimmt (Tabelle 4.4). Hierfür wurden pH-Teststäbchen benutzt. Die pH-Werte konnten damit auf ±0,5 gemessen werden. Die Konzentrationen der eingesetzten Substanzen orientierten sich dabei an der Zusammensetzung eines Standardreaktionsgemisches. Das für die meisten Messungen verwendete Tensid Marlipal O13/80 senkt den pH-Wert schon soweit ab, daß die Lösung deutlich unterhalb des Grenzwertes pH = 5 liegt. SDS dagegen erhöht den pH-Wert leicht. Die Zugabe von MAC verändert den pH-Wert der Lösung

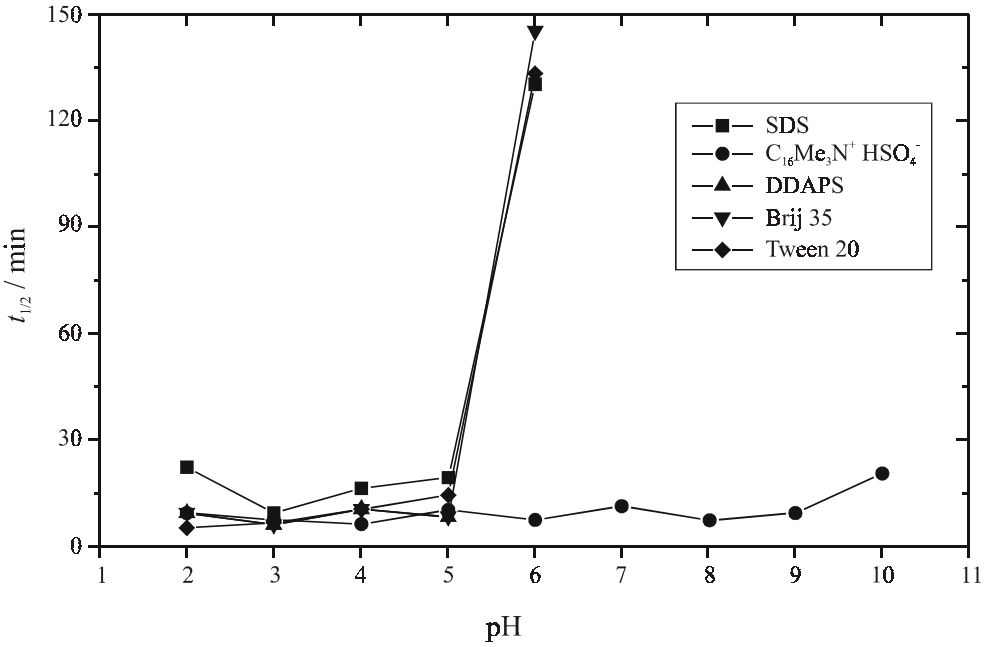


Abbildung 4.17: Abhängigkeit der Aktivität und eines Rhodium-BPPM-Katalysators vom pH-Wert. Nach [193]

Tabelle 4.4: pH-Werte verschiedener Tensid- und Substratlösungen bei Raumtemperatur

	pH
nichtionisches Tensid	
12,5 ml Wasser	5
+ 150 mg Marlipal O13/80	4
+ 0,5 g Itaconsäure	2
anionisches Tensid	
12,5 ml Wasser	5
+ 25 mg SDS	5,5
+ 100 mg MAC	5,5

nicht, während Itaconsäure als freie Säure den pH-Wert stark absenkt. Der aus den genannten Gründen nicht zugegebene Ligand BPPM würde aufgrund seiner leichten Basizität am Stickstoff den pH-Wert wieder leicht anheben. Der für die Durchführung optimale Bereich zwischen pH = 2 und pH = 5 für nichtionische Tenside bzw. pH = 2 und pH = 9 für SDS wurde aber in keinem Fall verlassen.

4.4 Auswirkungen von Lichteinstrahlung

In Abschnitt 4.3 wurden die üblichen Reaktionsbedingungen diskutiert, die einen Einfluß auf die Reaktionskinetik haben. Überraschenderweise wurde die Aktivität des Katalysators zusätzlich stark von den Beleuchtungsverhältnissen sowohl während der Katalysatorpräparation

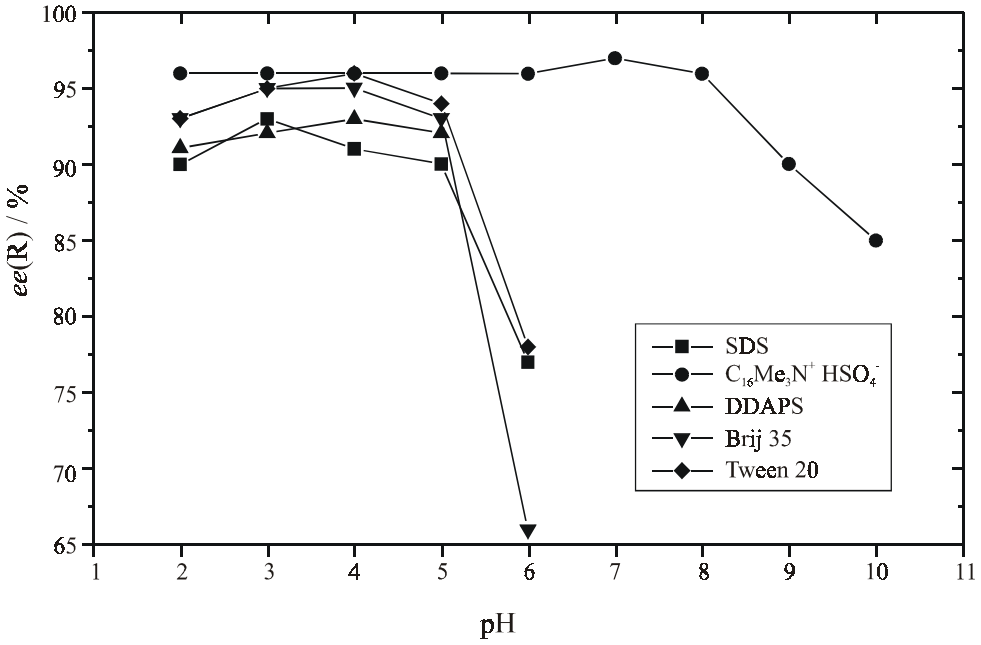


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der Selektivität eines Rhodium-BPPM-Katalysators vom pH-Wert. Nach [193]

(Vorbereitungsphase IV) als auch während der Reaktion beeinflußt. Bei der gezielten Untersuchung dieses Effektes wurde das Reaktionsgemisch direkt mit einer 150 W-Halogenlampe bestrahlt, um den Effekt zu verstärken. Die bis dahin durchgeführten Messungen zeigten immer wieder zunächst nicht erklärbare, leichte Schwankungen in der Katalysatoraktivität. Nachdem der Einfluß der Lichteinstrahlung erkannt war, konnten diese Schwankungen auf die unterschiedliche Beleuchtung des Reaktors durch Sonnen-, Raum- und Abzuglicht zurückgeführt werden.

Die Leuchtdichte L ist ein Maß für die Helligkeit im Reaktor. Sie wurde aus dem Lichtwert (exposure value EV) berechnet, der mit einem Belichtungsmeßgerät aus der Fotografie bestimmt wurde.

$$L = L_0 \cdot 10^{\frac{EV-a}{b}} \tag{4.54}$$

$L_0 = 1$ cd/m^2 ist der Einheitswert der Leuchtdichte. Die Konstanten a und b konnten durch eine Anpassung der Gleichung an bekannte Punkte [194] zu $a = 4{,}9998$ und $b = 3{,}3323$ bestimmt werden. Aus dem im Reaktor mit eingeschalteter Halogenlampe gemessenen Lichtwert $EV = 16\frac{1}{3}$ ergibt sich damit die Leuchtdichte

$$\begin{aligned} L &= 1 \text{ cd/m}^2 \cdot 10^{\frac{16{,}333-4{,}9998}{3{,}3323}} && (4.55)\\ &= 1 \text{ cd/m}^2 \cdot 10^{3{,}4010} && (4.56)\\ &= 2500 \text{ cd/m}^2 && (4.57) \end{aligned}$$

Ohne die Beleuchtung mit der Halogenlampe wurde ein Lichtwert von $EV = 5\frac{2}{3}$ gemessen, daraus ergibt sich die Leuchtdichte $L = 2$ cd/m^2. Das vorhandene Umgebungslicht hatte also einen Anteil von weniger als 0,1 % an der Gesamtlichtmenge im beleuchteten Reaktor. Die verwendeten Farbfolien verringerten die insgesamt zur Verfügung stehende Lichtmenge. Die Lichtwerte wurde daher auch mit der grünen Folie, bei deren Verwendung der Effekt

auftrat, und der blauen Folie, bei deren Verwendung der Effekt nicht auftrat, gemessen. Mit beiden Folien wurde im Reaktor der Lichtwert $EV = 14$ bestimmt. Die Leuchtdichte betrug $L = 500$ cd/m^2. Das Umgebungslicht hatte in diesem Fall einen Anteil von 0,4 %.

Die Bestrahlung während der Rührphase und während der Reaktion hatten gegensätzlichen Auswirkungen. Eine Bestrahlung während der Rührphase (also vor Reaktionsbeginn) bewirkte eine Erhöhung der Katalysatoraktivität, demgegenüber wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Bestrahlung während der Reaktion verringert. Diese beiden Effekte treten unabhängig voneinander auf und müssen unterschiedliche Ursachen haben. Sie werden deshalb in den folgenden Abschnitten getrennt voneinander detailliert beschrieben. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind die Auswirkungen der Lichteinstrahlung allerdings nur qualitativ untersucht worden. Es wurde bisher versucht, die Effekte einzugrenzen, um sie eindeutig beschreiben zu können. Außerdem konnten mögliche Erklärungen ausgeschlossen bzw. unterstützt werden.

Die rein physikalische Erklärung, daß sich die Temperatur im Gasraum durch die zusätzliche Strahlungsquelle erhöht und damit der Druck im Reaktor steigt, konnte ausgeschlossen werden. Zum einen sind damit nicht die Auswirkungen der Bestrahlung während der Rührphase, in der das Reaktionsgemisch im offenen System unter Stickstoff gerührt wird, erklärbar. Durch eine Bestrahlung des geschlossenen Reaktionsraumes während der Reaktion würde sich die Temperatur immer weiter erhöhen und den zum Druckerhalt nötigen Wasserstoffvolumenstrom weiter zurückdrängen. Es zeigte sich aber, daß sich der Volumenstrom nach dem Anschalten der Lampe auf einem niedrigen Niveau einpendelt und dort bleibt. Zusätzlich wurde die Temperaturkonstanz im Gasraum mit einem Thermometer überprüft.

Eine zu Beginn diskutierte Möglichkeit für die Erklärung des Effektes ist die Entfernung des aktivitätshemmenden Cyclooktadien-Liganden aus dem Komplex durch eine intermolekulare, photoinduzierte (2+2)-Cyclisierung unter Beteiligung der Doppelbindung im Substrat und einer der Doppelbindungen des Cyclooktadiens. Diese Reaktion ist zwar naheliegend, wäre aber durch die Anwesenheit des Rhodiums unwahrscheinlich (siehe Abschnitt 2.7). Da für photoinduzierte Cyclisierungen keine definierte Energiemenge, sondern nur eine Mindestenergiemenge zur Verfügung gestellt werden muß, hätte diese auch bei der Verwendung des blauen Farbfilters, der energiereichere Strahlung passieren läßt, beobachtet werden müssen. Bei dieser (2+2)-Cyclisierung entsteht ein sehr gespanntes Molekül, das bei einer anschließenden unbeleuchteten Rührphase wieder zum Cyclooktadien zurückreagieren kann. Das durch die Rückreaktion gebildete Cyclooktadien müßte sich allerdings wiederum als Ligand an das mit dem chiralen Liganden und dem Substrat abgesättigte Rhodiumzentrum binden und dabei das Substrat verdrängen. Nur so wäre das „Vergessen" einer Aktivierung, wie es beobachtet wurde, erklärbar. Eine durch die Bestrahlung ausgelöste aktivierende Koordinationsänderung der am Rhodiumzentrum koordinierten Liganden erscheint wahrscheinlicher.

Der starke Einfluß der Beleuchtungsverhältnisse war zu Beginn überraschend und in der Literatur noch nicht beschrieben. Zur Überprüfung und Bestätigung wurden daher im Labor von Prof. de Bellefon am CPE Lyon weitere, unabhängige Messungen auch mit anderen Substraten und anderen Phosphinliganden vorgenommen. Dort wurden zuvor schon Unterschiede in der Kinetik von rhodiumkatalysierten Hydrierungen in einem Stahl- und einem Glasreaktor bemerkt. In einem ersten Test wurde MAC in Methanol unter ähnlichen Bedingungen wie den in dieser Arbeit üblichen hydriert ($p = 1{,}5$ bar, $\vartheta = 35$ °C, $c_0\,(\mathrm{S}) = 100$ mmol/l, $c_0\,(\mathrm{K}) = 0{,}2$ mmol/l). Dabei konnte beim Übergang vom Stahlreaktor zum Glasreaktor (Beleuchtung während der Rührphase und während der Reaktion) die Katalysatoraktivität um den Faktor 1,76 von 0,17 s^{-1} auf 0,3 s^{-1} gesteigert werden. Dabei blieb die Enantioselektivität

erhalten ($S = 0{,}95$, $ee = 0{,}90$). [195]

4.4.1 Bestrahlung während der Katalysatorbildung

Die Bestrahlungen der Mischung während der Katalysatorbildung bzw. während der Reaktion hatten gegenläufige Auswirkungen. Dies ist in Abbildung 4.19 gut zu sehen.

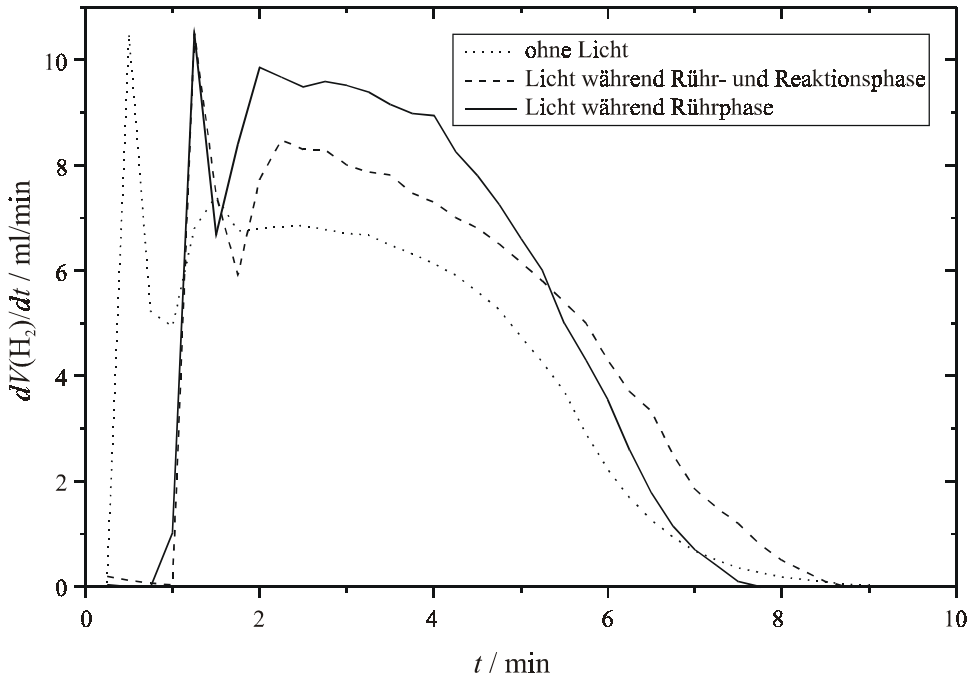


Abbildung 4.19: Änderung der Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch Beleuchtung des Reaktionsgemisches. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} =$ 1,1 bar.

Wurde das Reaktionsgemisch nur während der Vorrührphase, in der sich der aktive Katalysatorkomplex aus dem Rhodiumsalz und dem chiralen Liganden bildet, beleuchtet, erhöhte sich die zur Aktivität des Katalysators proportionale Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit dV/dt um knapp 50 % von 7 auf 10 ml/min. Das entspricht einer Erhöhung der turn over frequency TOF von 0,15 auf 0,22 s^{-1}. Wurde das Reaktionsgemisch jedoch zusätzlich während der Reaktionsphase beleuchtet, nahm die Aktivität wieder etwas ab, lag aber immer noch oberhalb der völlig unbeleuchteten Messung. Bei der Hydrierung von Itaconsäure war der Effekt sogar noch deutlicher, hier verdoppelte sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Beleuchtung während der Rührphase nahezu von 8,5 auf 15 ml/min bzw. die TOF von 0,19 auf 0,33 s^{-1} (Abbildung 4.20).

Eine mögliche Erklärung für diese Aktivitätssteigerung ist eine Änderung der Koordinierung der Liganden am Rhodiumzentrum des Katalysatorkomplexes. Dabei wurde besonders eine veränderte Koordinierung des chelatisierenden Liganden BPPM diskutiert. Es war erstaunlich, daß der Effekt auch mit dem sehr einfach aufgebauten einzähnigen Liganden TPP auftrat (Abbildung 4.21). Die beobachtete Aktivitätssteigerung war nicht so stark wie bei der Verwendung von BPPM. Sie war aber eindeutig und reproduzierbar. Die kurzzeitigen Aktivitätssteigerungen kurz vor Ende der Reaktion sind vermutlich auf eine leichte Substratinhi-

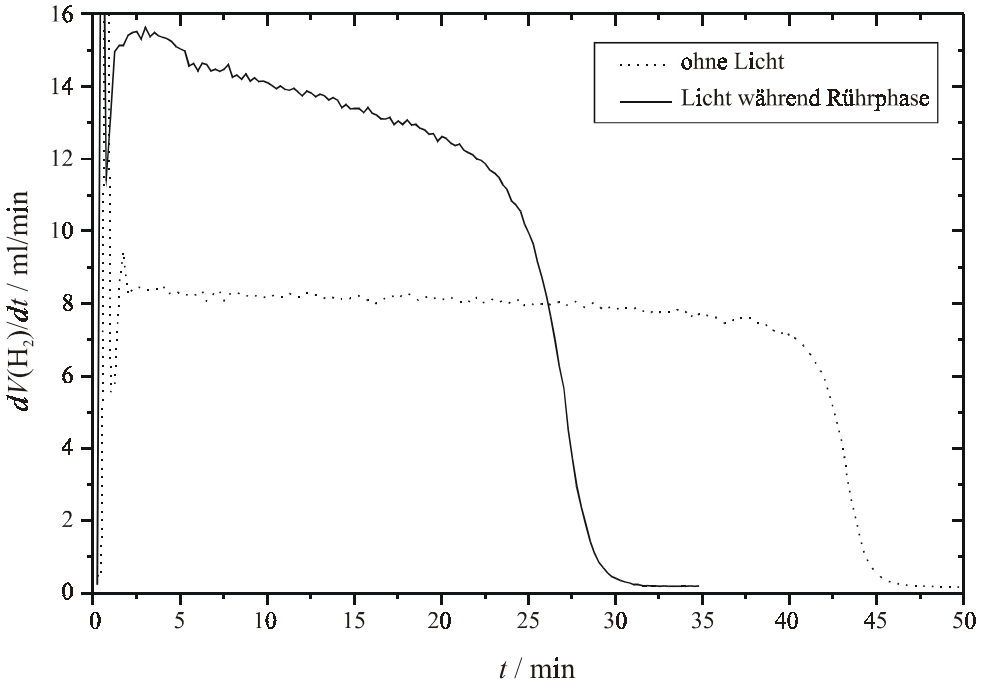


Abbildung 4.20: Änderung der Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch Beleuchtung des Reaktionsgemisches. Hydrierung von Itaconsäure in Wasser / Marlipal O13/80 mit einem Rhodium-BPPM-Komplex, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

bierung des Komplexes zurückzuführen und sind unabhängig vom beobachteten Lichteffekt.

4.4.1.1 Beleuchtungsdauer

Zunächst wurde näher untersucht, bei welchen Beleuchtungsverhältnissen der Effekt auftrat bzw. ob und wie er von der Beleuchtungsdauer abhing. Dazu wurde die Rührphase unterteilt in Zeiträume mit Beleuchtung und Zeiträume ohne Beleuchtung. Die Dauer und Reihenfolge dieser Zeiträume wurde variiert. Eine einfache Verlängerung der Rühr- und Beleuchtungsphase von 45 auf 60 min brachte keine weitere Verbesserung der Katalysatoraktivität (Abbildung 4.22).

In Abbildung 4.23 sind einige Messungen, bei denen die Dauer und Reihenfolge der Beleuchtungsphasen variiert wurden, gezeigt. Diese und weitere Messungen sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt. Die Änderung der Katalysatoraktivität wird hier allerdings nur qualitativ angegeben. Genauere Untersuchungen, ob die Steigerung der Aktivität von der Beleuchtungsdauer abhängt und wenn ja, wie diese Abhängigkeit aussieht, stehen noch aus. Auch eine 30minütige Beleuchtungsdauer reicht schon aus, um die Katalysatoraktivität zu erhöhen, allerdings zeigt sich der Effekt dann nicht ganz so stark. Diese 30 Minuten können auch in zwei Phasen von jeweils 15 Minuten aufgeteilt werden, die von 15 Minuten ohne Beleuchtung unterbrochen sind. Demgegenüber tritt der Effekt nicht auf, wenn nach der 30minütigen Beleuchtung weitere 45 Minuten ohne Beleuchtung gerührt wird, bevor die Reaktion gestartet wird. Offensichtlich „vergißt" der Katalysator, daß er bestrahlt wurde.

Es reichen also schon Beleuchtungszeiten von etwa 30 Minuten aus, um eine Erhöhung

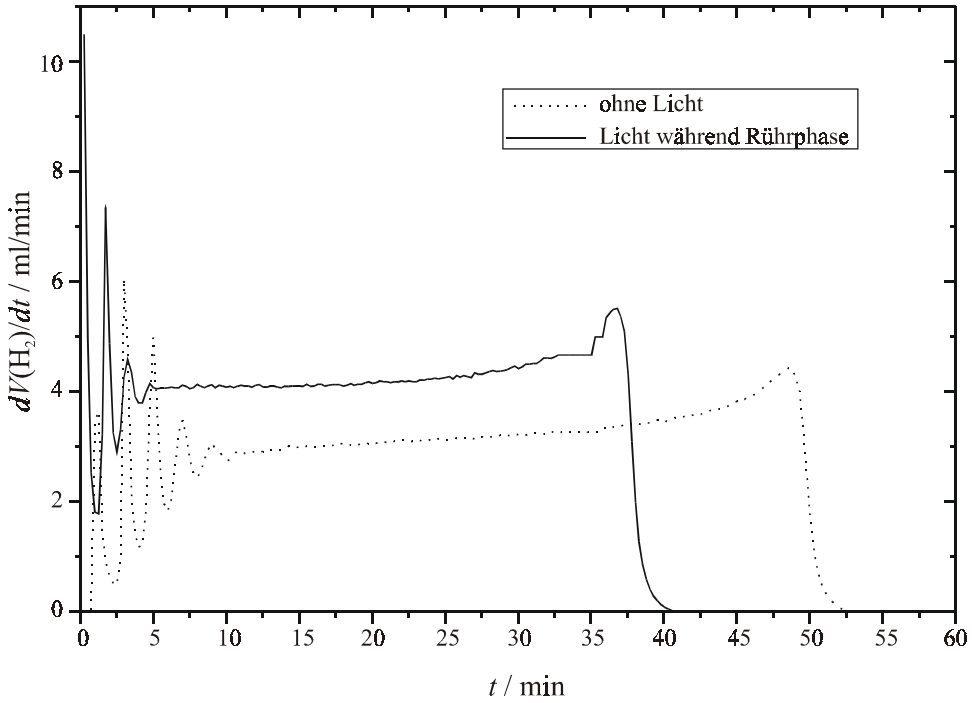


Abbildung 4.21: Änderung der Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch Beleuchtung des Reaktionsgemisches. Hydrierung von Itaconsäure in Wasser / Marlipal O13/80 mit einem Rhodium-TPP-Komplex, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

Tabelle 4.5: Erhöhung der Katalysatoraktivität durch eine Beleuchtung während der Rührphase. Lampenleistung 150 W, soweit nicht anders angegeben

Rührphase	Erhöhung der Katalysatoraktivität
45 min Licht (250 W)	++
45 min Licht	+
60 min Licht	+
30 min mit, 15 min ohne Licht	+
15 min mit, 15 min ohne, 15 min mit Licht	+
15 min mit, 30 min ohne Licht	-
30 min mit, 45 min ohne Licht	-
30 min ohne, 45 min mit Licht	-

der Katalysatoraktivität hervorzurufen. Wichtig ist allerdings, daß diese Phasen direkt vor dem Starten der Reaktion liegen, da die Aktivierung wieder abnimmt, sobald das Reaktionsgemisch anschließend ohne Beleuchtung weiter gerührt wird.

4.4.1.2 Beleuchtungsintensität

Wie oben schon erwähnt, ist eine quantitative Beschreibung der Abhängigkeit von der Dauer und Reihenfolge der Beleuchtungsphasen noch nicht möglich. Allerdings zeigte die Erhöhung der Lichtintensität einen deutlichen Effekt. Dazu wurde für eine Messung eine Glühlampe

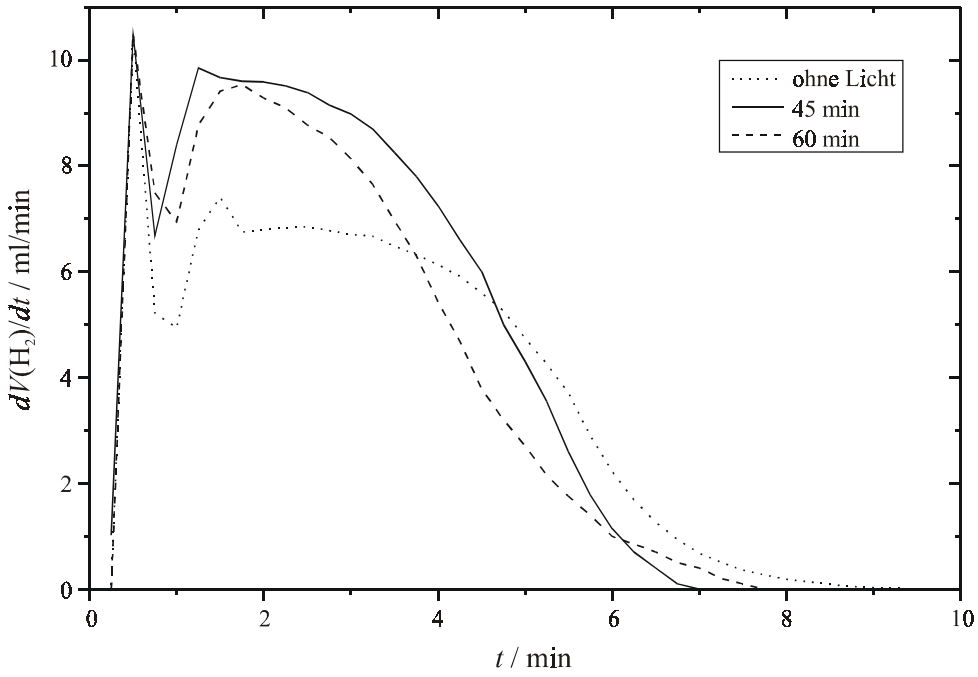


Abbildung 4.22: Einfluß der Beleuchtungsdauer während der Rührphase. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

mit einer höheren Leistung (250 statt 150 W) verwendet. Da bei dieser Messung auf den anderen Volumenstromzähler umgeschaltet wurde, ist diese Messung nicht direkt mit den oben gezeigten vergleichbar. Berücksichtigt man aber die bekannte systematische Abweichung zwischen den beiden Volumenstromzählern von etwa 2 ml/min, erhöht sich die Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch die Verwendung der leistungsstärkeren Glühlampe auf etwa 12 ml/min. Dieser Wert liegt noch einmal deutlich über den 9,5 ml/min, wie sie mit der schwächeren Glühlampe erreicht werden (45 min mit Licht in Abbildung 4.23).

4.4.1.3 Beleuchtungsenergie, -wellenlänge

Die Erhöhung der Katalysatoraktivität muß auf die Absorption der Lichtenergie durch den Katalysatorkomplex zurückzuführen sein. Für weitere Überlegungen zu den Ursachen des beobachteten Effektes war eine Eingrenzung der für die Anregung nötigen Energie, d. h. der Wellenlänge λ des eingestrahlten Lichtes sinnvoll. Als Farbfilter wurden einfache farbige Folien verwendet, die kein genau abgegrenztes Wellenlängenfenster hatten. Die Transmissionsspektren der Farbfolien sind im Anhang (Abschnitt C.2) wiedergegeben. In Abbildung 4.24 sind die Wellenlängenbereiche markiert, in denen die Transmission der Farbfolien über $T = 0{,}3$ liegt. Außerhalb von diesen Bereichen liegt die Absorption über $A = 0{,}5$. Die Lichtmenge wird dort nicht mehr ausreichen, um den beobachteten Effekt hervorzurufen. Der gesamte UV-Bereich wird vom wassergefüllten Glasmantel des Reaktors absorbiert, kann also als Verursacher des Effektes ebenfalls ausgeschlossen werden.

Sowohl beim Einsatz des blauen als auch des roten Filters wurde bei der Verwendung des Liganden BPPM keine Erhöhung der Katalysatoraktivität beobachtet. Demgegenüber zeigte sich der Effekt bei der Verwendung des grünen und des gelben Filters in vollem Umfang. Der

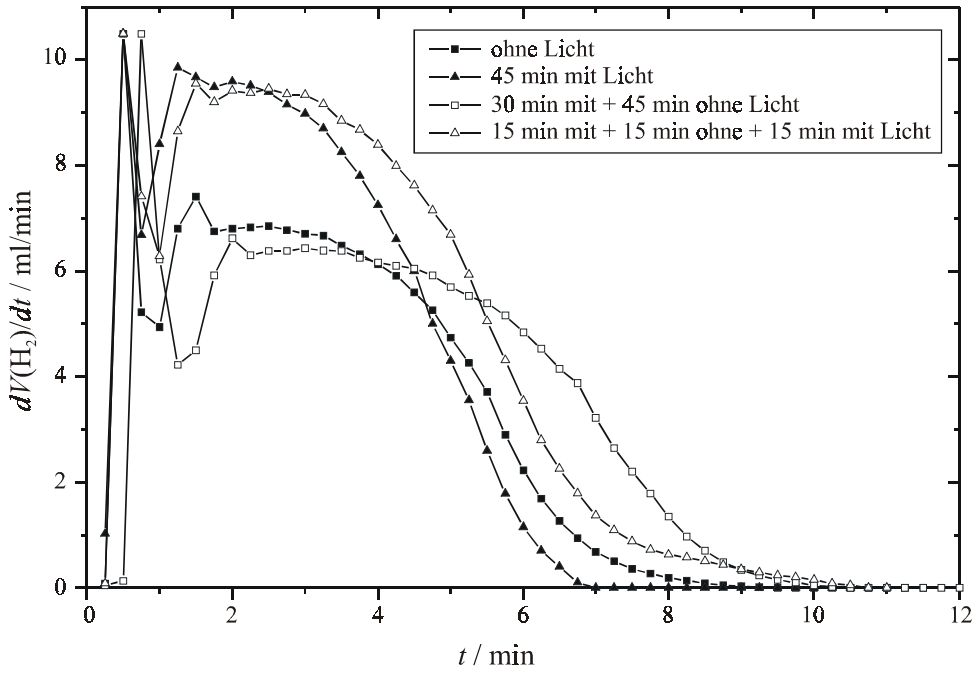


Abbildung 4.23: Einfluß der Dauer und Reihenfolge der Beleuchtungsphasen während der Rührphase. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

Einfluß der Lichteinstrahlung beschränkt sich also auf den Wellenlängenbereich, der sowohl vom grünen als auch vom gelben, nicht jedoch vom blauen oder roten Filter durchgelassen wird. Damit kann die für die Anregung des Rhodium-BPPM-Komplexes nötige Wellenlänge λ auf den Bereich

$$510\ \mathrm{nm} < \lambda < 560\ \mathrm{nm}$$

eingegrenzt werden. Das entspricht einem Energiebereich von

$$235\ \mathrm{kJ/mol} > \mathrm{E} > 215\ \mathrm{kJ/mol}\ .$$

In Abbildung 4.24 ist dieser Bereich grau schraffiert dargestellt.

Durch einen Wechsel des Liganden zum TPP verschob sich der Bereich der für die Anregung notwendigen Wellenlänge etwas zu kürzerwelligem Licht, d. h. zu höherer Energie. Mit TPP zeigten der blaue und der grüne Farbfilter einen positiven Effekt. Bei der Verwendung des roten und des gelben Farbfilters trat keine Aktivitätserhöhung ein. Der für die Anregung des Rhodium-TPP-Komplexes nötige Wellenlängenbereich kann mit den bisherigen Informationen nur nach unten begrenzt werden. Wo die Grenze im ultravioletten Spektralbereich liegt, konnte nicht festgestellt werden.

$$\begin{aligned} \lambda &< 550\ \mathrm{nm} \\ \mathrm{E} &> 220\ \mathrm{kJ/mol} \end{aligned}$$

Eine mögliche Erklärung für den beschriebenen Einfluß der Lichteinstrahlung ist eine Änderung der Koordinierung der Liganden am Rhodiumzentrum. Daher wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Reaktionsmischung jeweils nach der Rührphase mit und ohne Beleuchtung aufgenommen. Da das Substrat MAC ebenfalls sichtbares Licht absorbiert und

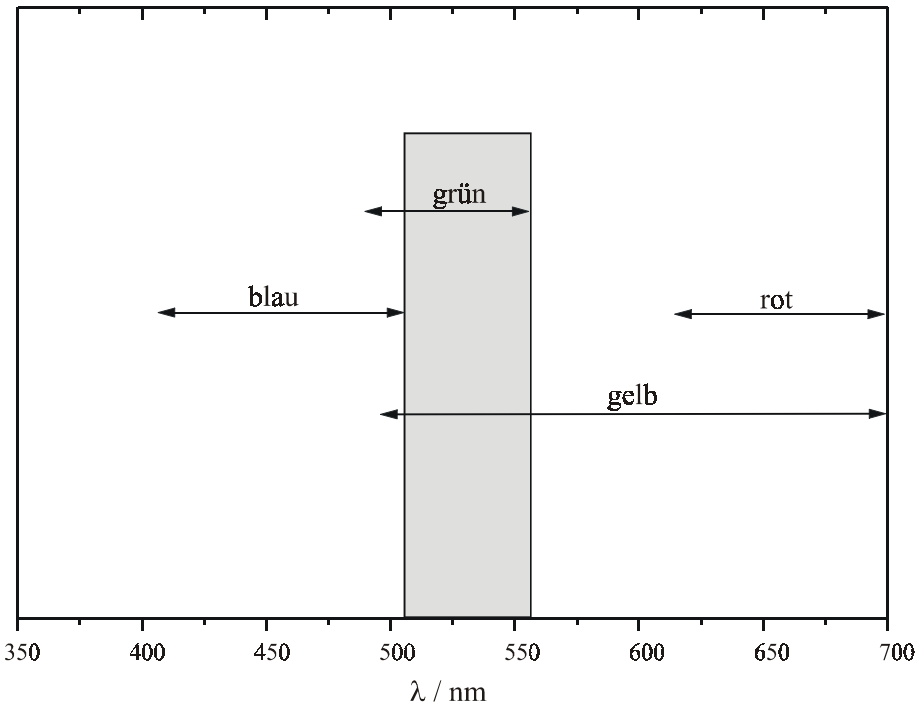


Abbildung 4.24: Wellenlängenbereiche der Farbfilter mit einer Transmission größer 0,3. Grau unterlegt ist der Bereich, in dem die Anregungsenergie für eine Erhöhung der Katalysatoraktivität liegen muß.

um Streuung an den Mizellen zu vermeiden, wurden die Spektren in Methanol mit Itaconsäure als Substrat aufgenommen. Die Absorptionsspektren der Gemische sind in Abbildung 4.25 gezeigt. Itaconsäure absorbiert im gesamten sichtbaren Bereich nicht.

Der Katalysatorkomplex zeigte in beiden Fällen ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 440 nm. Beim bestrahlten Gemisch ist dieses Maximum allerdings nicht so stark ausgeprägt, dafür ist die Absorption zwischen 480 und 580 nm höher als bei der unbestrahlten Mischung. Die Spektren unterscheiden sich auf jeden Fall so stark, daß tatsächlich davon ausgegangen werden kann, daß sich die Struktur der Verbindung durch die Bestrahlung in irgendeiner Weise geändert haben muß. Interessanterweise liegt das Absorptionsmaximum außerhalb von dem Bereich, der zur Auslösung des kinetischen Effektes nötig ist. Zwischen 510 und 560 nm ist aber noch Absorption vorhanden, die sich deutlich von Null unterscheidet.

Noch deutlicher zeigt sich diese Veränderung in den Fluoreszenzspektren (Abbildungen 4.26 und 4.27). Als Wellenlängen für die Anregungsstrahlung wurden das Absorptionsmaximum bei 442 nm sowie 520 nm ausgewählt.

Obwohl der bestrahlte Komplex bei 442 nm weniger absorbiert, ist seine Fluoreszenz bei einer Anregung mit dieser Wellenlänge intensiver als die des unbestrahlten Komplexes. Eine höhere Intensität aufgrund einer höheren Konzentration der Probe kann ausgeschlossen werden, da sich die Spektren bei etwa 470 nm schneiden und sich das Verhältnis der Intensitäten bei verschiedenen Wellenlängen unterscheidet. Die Fluoreszenz bei einer Anregung mit 520 nm ist dagegen bei der unbestrahlten Mischung höher. Da sich sowohl die Absorptions- als auch die Fluoreszenzspektren der beleuchteten und der unbeleuchteten Reaktionsgemische eindeutig unterscheiden, müssen in diesen Gemischen Katalysatorkomplexe mit unterschied-

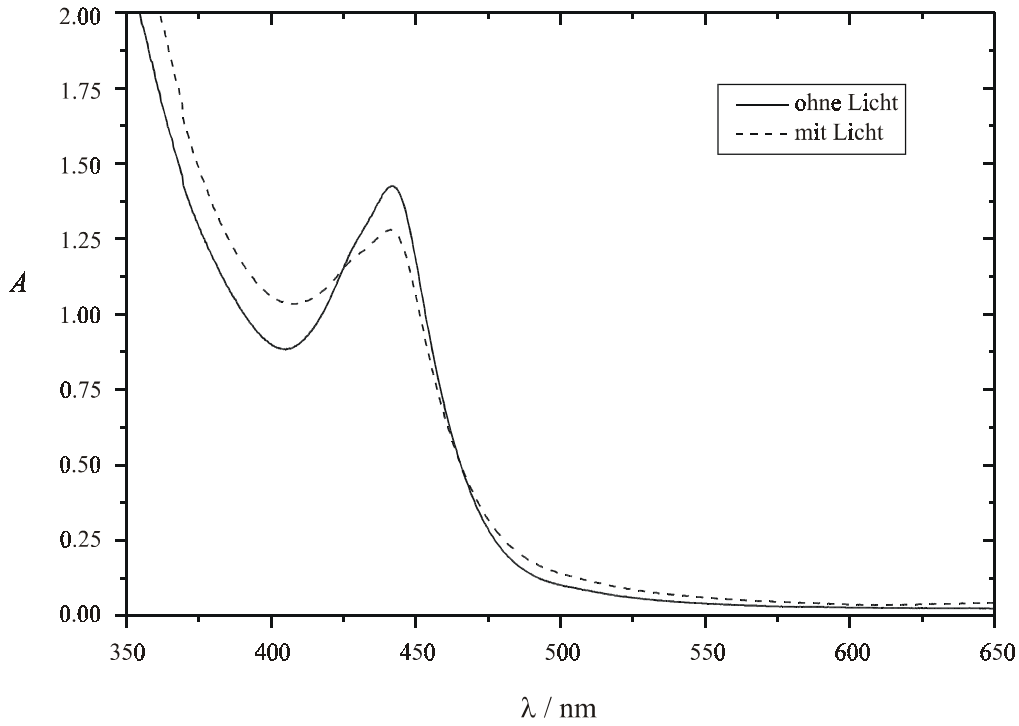


Abbildung 4.25: Absorptionsspektrum des Reaktionsgemisches nach der Rührphase. Hydrierung von Itaconsäure in Methanol

licher molekularer Struktur vorliegen.

4.4.1.4 Temperaturabhängigkeit

Ein eindeutiger Hinweis darauf, daß der beobachtete Effekt tatsächlich nicht auf Änderungen der Umgebungsbedingungen zurückzuführen ist, ist eine Veränderung der Aktivierungsenergie durch die Bestrahlung. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Bestrahlung des Reaktionsgemisches während der Rührphase wurde daher gezielt untersucht. Dabei stellte sich allerdings das gleiche Problem, wie es schon bei der Bestimmung der Aktivierungsenegie $E_{A,2}$ in Methanol beschrieben wurde. Die Volumenströme bei höheren Temperaturen überschritten gerade zu Beginn der Reaktionen die Obergrenze des standardmäßig benutzten Volumenstromzählers, so daß hier auf den weniger empfindlichen Volumenstromzähler ausgewichen werden mußte, der eine Abweichung gegenüber dem empfindlicheren von etwa -2 ml/min aufwies. Auch unter Berücksichtigung der größeren Unsicherheit ($\pm 0{,}5$ ml/min gegenüber $\pm 0{,}08$ ml/min) kann diese Abweichung nicht korrigiert werden. Die Unsicherheitsbereiche der Punkte in Abbildung 4.28 liegen im Bereich der Symbolgröße.

Die Messungen bei 10 bis 30 °C bzw bei 30 bis 50 °C sind daher nicht direkt vergleichbar und wurden getrennt voneinander ausgewertet. Analog zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ohne Beleuchtung (Abschnitt 4.2) wurde die Geschwindigkeitsgleichung (4.25) an die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Reaktionsverläufe angepaßt und die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten im Arrheniusdiagramm aufgetragen (Abbildung 4.28). Für die beiden Meßbereiche ergeben sich zwei Geraden mit unterschiedlicher

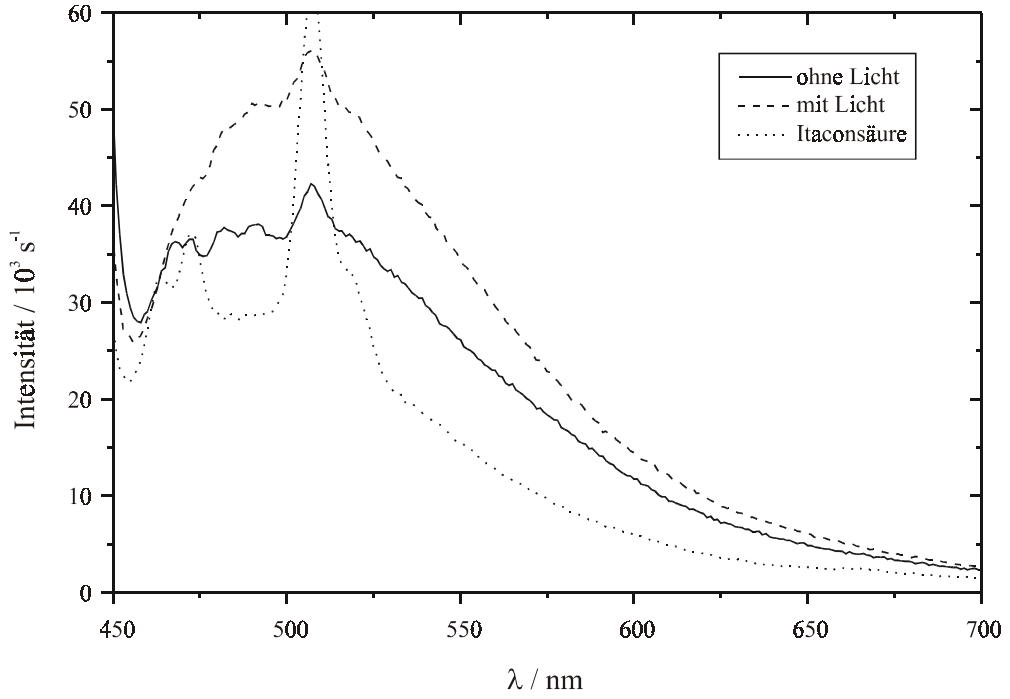


Abbildung 4.26: Fluoreszenzspektrum der Reaktionsgemisch nach der Rührphase. Anregung bei 442 nm, Hydrierung von Itaconsäure in Methanol

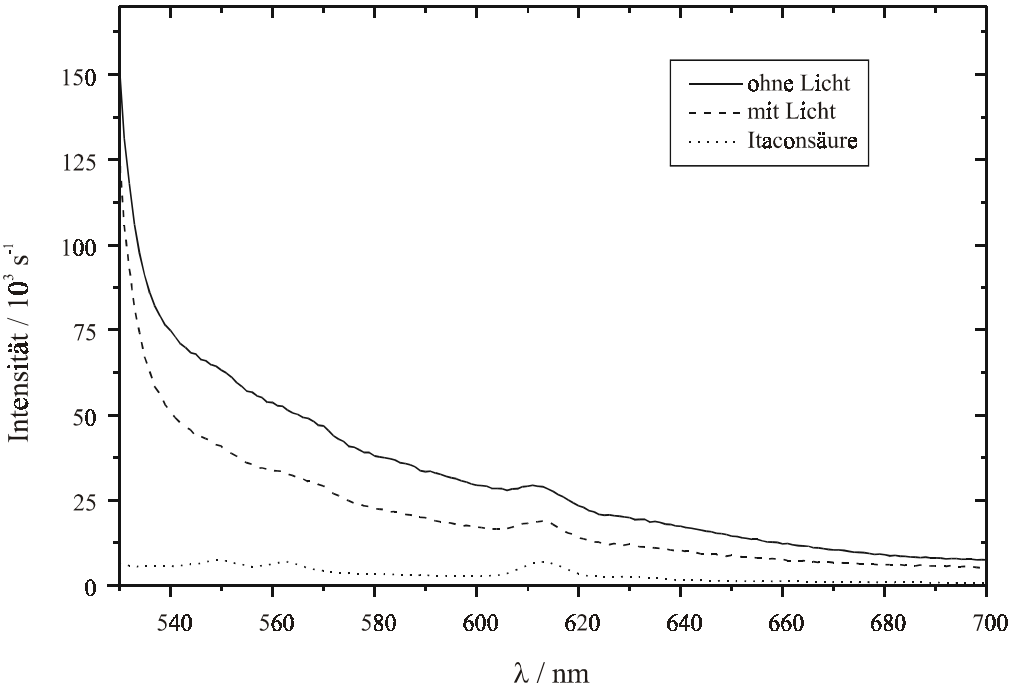


Abbildung 4.27: Fluoreszenzspektrum der Reaktionsgemisch nach der Rührphase. Anregung bei 520 nm, Hydrierung von Itaconsäure in Methanol

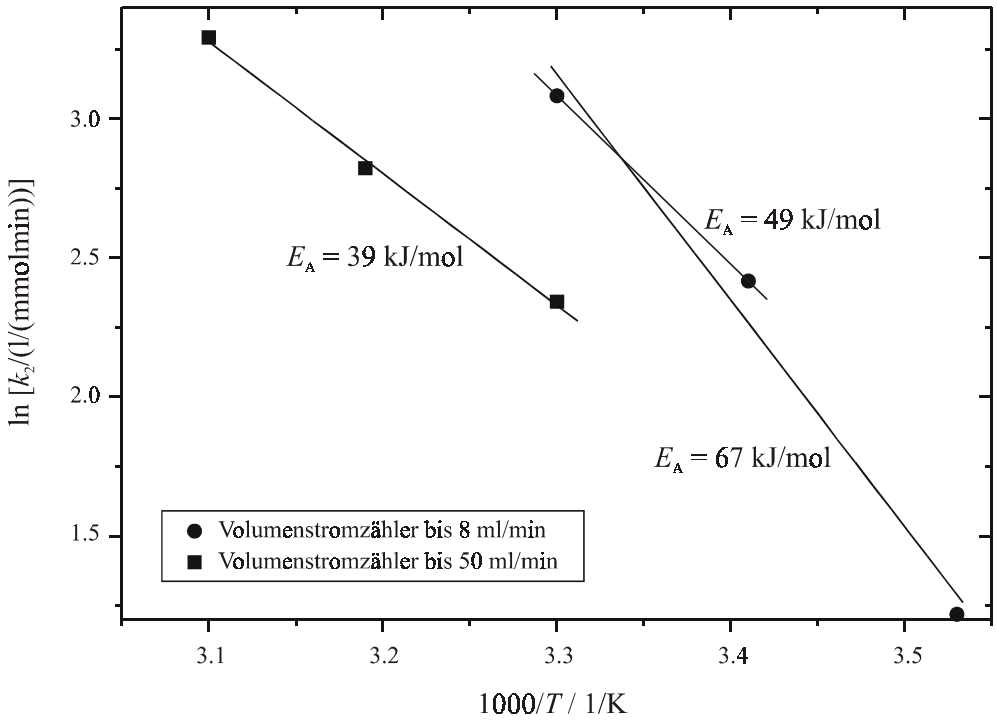


Abbildung 4.28: Arrheniusdiagramm für die Wasserstoffaddition bei Beleuchtung des Reaktionsgemisches während der Rührphase

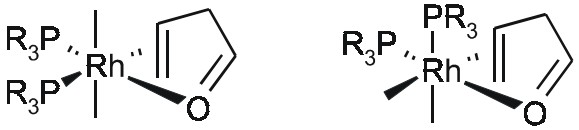
Steigung. Aus diesen Steigungen wurden die Aktivierungsenergien für die Wasserstoffaddition $E_{A,2} = 39$ kJ/mol (hohe Temperaturen, grober Volumenstromzähler) bzw. $E_{A,2} = 67$ kJ/mol (niedrige Temperaturen, feiner Volumenstromzähler) ermittelt. Der sehr große Unterschied zwischen diesen beiden Werten ist vermutlich auf die große Unsicherheit der angepaßten Geschwindigkeitskonstanten zurückzuführen. Im Gegensatz zu der Temperaturabhängigkeit der Reaktion ohne Beleuchtung wurden hier die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen jeweils nur einmal durchgeführt. Die immer vorhandenen Schwankungen konnten daher nicht durch die Auswahl einer „mittleren" Messung ausgeglichen werden. Zusätzlich war die Anpassungsgüte für die Messung bei 10 °C nicht sehr hoch, der Wert für die Geschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur ist daher sehr unsicher. Wird dieser Wert nicht berücksichtigt, ergibt sich aus den beiden Meßpunkten bei 20 und 30 °C eine Aktivierungsenergie von 49 kJ/mol.

In jedem Fall unterscheidet sich die Aktivierungsenergie der Wasserstoffaddition nach einer Beleuchtung der Reaktionsmischung deutlich von derjenigen ohne Beleuchtung, die in Abschnitt 4.3.3 zu $E_{A,2} = 29$ kJ/mol bestimmt wurde. Dies bestätigt, daß die beobachtete Aktivitätsteigerung auf eine Veränderung des Katalysators auf molekularer Ebene zurückzuführen sein muß und nicht durch physikalische Effekte erklärt werden kann. Diese Tatsache wird unterstützt von der aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten ermittelten Reaktionsenthalpie der Gleichgewichtsreaktion. Für die Durchführung in Wasser / Marlipal O13/80 ohne Beleuchtung beträgt die Reaktionsenthalpie unabhängig vom eingesetzten Substrat $\Delta_R H = 28$ kJ/mol. Mit Beleuchtung ändert sich dieser Wert auf $\Delta_R H = -10$ kJ/mol. Der Vorzeichenwechsel bedeutet, daß der Rhodium-Substrat-Komplex mit steigender Temperatur instabiler wird. Auch mit Beleuchtung wurde jedoch der gleiche

sinkende Einfluß der Gleichgewichtsreaktion auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wie ohne Beleuchtung. Da die angepaßten Dissoziationskonstanten stark streuen und aufgrund der oben beschriebenen Unsicherheit der Anpassungsergebnisse ist dieser Wert allerdings nicht eindeutig. Für eine weitere Diskussion wird dieser Wert daher nicht betrachtet.

4.4.1.5 Eine mögliche Erklärung des Effektes

Die plausibelste Erklärung für die Aktivitätserhöhung durch Bestrahlung ist eine Änderung der Koordinierung der Liganden am Rhodiumzentrum. Die Änderung der Struktur des Katalysatorkomplexes ist spektroskopisch eindeutig nachgewiesen. Die veränderte, aktivere Konfiguration des Komplexes bildet sich während der Rührphase, bleibt jedoch auch erhalten, wenn der Katalysatorkomplex während der Reaktion ständig den Katalysekreislauf durchläuft. Die Änderung der Koordinierung muß daher so ablaufen, daß sie beim Durchlaufen des Katalysekreises erhalten bleibt. Im Laufe der Diskussion verschiedener mechanistischer Vorschläge kristallisierte sich heraus, daß durch die Koordinierungsänderung die Angriffsstellen für den Wasserstoff in cis-Stellung zueinander stehen müssen, um die beobachtete Aktivitätssteigerung zu erklären. Die Addition eines Wasserstoffmoleküls in einen Komplex ist nur in cis-Anordnung möglich. Dabei muß ausgehend vom trans-Komplex eine Rhodium-Phosphin-Bindung gebrochen und ein Phosphinligand aus seiner äquatorialen in eine axiale Position verdrängt werden. Durch eine Vermeidung der quadratisch-planaren Anordnung im cis-Komplex erfolgt die Anlagerung schneller. Der cis-Komplex reagiert daher schneller mit Wasserstoff als der trans-Komplex.



trans-Komplex cis-Komplex

Im Halpern-Mechanismus liegt vor der Wasserstoffanlagerung der quadratisch-planare trans-Komplex vor. Er ist aus einem Komplex entstanden, in dem das Rhodiumzentralatom nur mit dem Phosphinliganden verbunden ist. Bei jedem Durchlauf des Katalysekreislaufes ist zwischenzeitlich weder ein Substrat- noch ein Produktmolekül an den Komplex gebunden. In diesem Fall wird sich bei der Anlagerung des neuen Substratmoleküls immer der reaktionsträge trans-Komplex bilden. Um erklären zu können, warum der aktivere cis-Komplex entsteht und nach Durchlaufen des Katalysekreises erhalten bleibt, muß der Reaktionsmechanismus modifiziert werden. Mit dem bisherigen Halpern-Mechanismus sind die beobachteten Auswirkungen von Lichteinstrahlung nicht erklärbar.

Der entscheidende Unterschied der vorgeschlagenen Modifizierung zum Mechanismus nach Halpern liegt darin, daß das neue Substrat in den Komplex aufgenommen wird, bevor das hydrierte Produkt den Komplex verläßt. Der im Halpern-Mechanismus auftretende „leere" Komplex, in dem nur der Phosphinligand gebunden ist, wird dadurch vermieden. Insbesondere durch die abschließenden Messungen mit kontinuierlicher Produktabtrennung (Abschnitt 4.5) ist inzwischen klar, daß die nach Beendigung der Reaktion auftretende Graufärbung des Reaktionsgemisches auf genau diesen „leeren" Komplex zurückzuführen ist. Während der Reaktion ist das Gemisch jedoch immer kräftig gelb gefärbt. Abbildung 4.29 zeigt einen Vergleich des modifizierten Mechanismus mit dem bisher gültigen Halpern-Mechanismus. Um

die Abläufe übersichtlicher zu zeigen, wurde in dieser Darstellung das eingesetzte Substrat nur schematisch mit den für die Komplexierung wesentlichen Elementen, der Doppelbindung und der Carbonylfunktion, dargestellt. Die Numerierung der Einzelschritte wurde im modifizierten Mechanismus beibehalten, um die veränderte Reihenfolge der Schritte deutlich zu machen. In Abbildung 4.29 ist zunächst nur der Kreislauf ohne Beleuchtung gezeigt. Die beiden modifizierten Kreisläufe mit und ohne Beleuchtung sind in Abbildung 4.30 dargestellt.

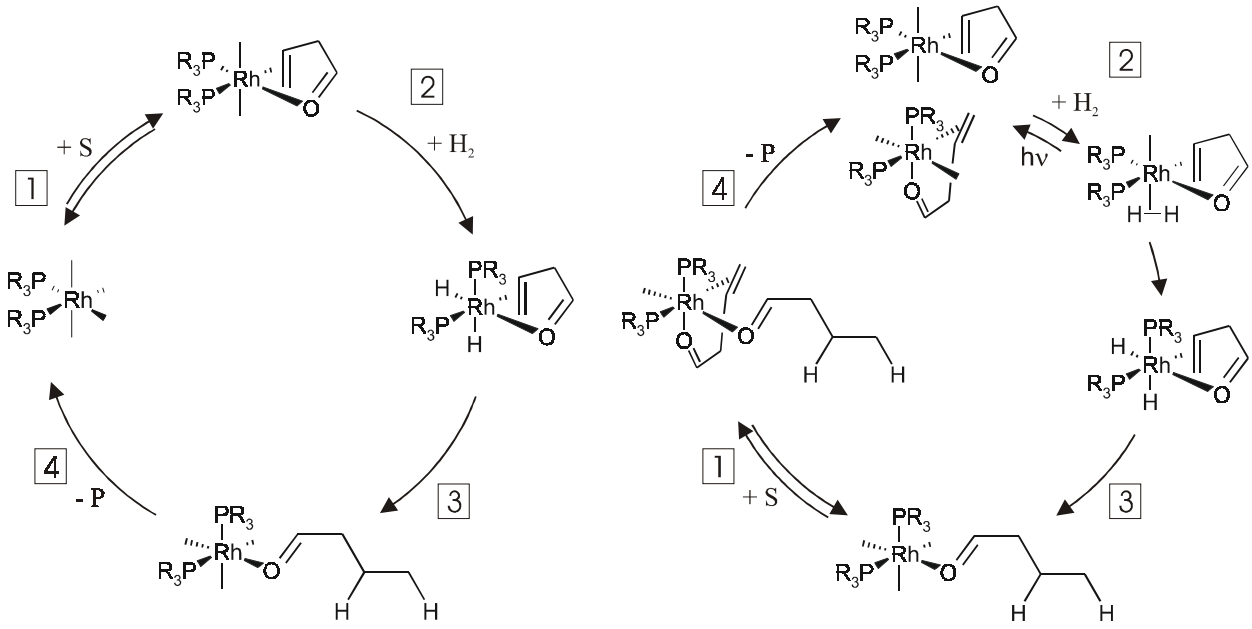


Abbildung 4.29: Vergleich des modifizierten Mechanismus für eine Reaktion ohne Beleuchtung mit dem Halpern-Mechanismus. Die Darstellung des Substrats ist auf die wesentlichen Elemente reduziert. Die Numerierung der Einzelschritte wurde beibehalten: (1) Substratanlagerung, (2) Wasserstoffaddition, (3) Insertion, (4) Produktabspaltung.

Ohne Lichteinstrahlung (linker Kreislauf in Abbildung 4.30) wird ausgehend vom trans-Komplex bei der Addition des Wasserstoffs die schwächere Phosphor-Rhodium-Bindung gebrochen und verschoben. Das ist in diesem Fall die Bindung gegenüber dem Sauerstoffatom im Substrat. Nach der Insertion des Wasserstoffs in die Doppelbindung bleibt das Produkt über den Sauerstoff am Komplex gebunden. Das neue Substrat hat nun drei faciale Bindungsstellen zur Auswahl, um chelatisierend an den Komplex gebunden zu werden. Dabei wird eine Anordnung bevorzugt, in der der Sauerstoff trans zu einer der Phosphineinheiten steht. Nach der Ablösung des Produktmoleküls steht wieder ein Substratkomplex zur Verfügung, dessen Angriffsstellen trans zueinander angeordnet sind.

Wird der Komplex dagegen intensiv beleuchtet, tritt eine Isomerisierung zum cis-Komplex auf. Die Anregung durch das Licht reicht aus, um eine kurzfristige Ablösung der Doppelbindung vom Komplex zu ermöglichen. Bei der erneuten Anbindung der Doppelbindung an den Komplex wird dann der thermodynamisch instabilere, aber durch den zusätzlichen Energieeintrag mögliche cis-Komplex gebildet (rechter Kreislauf in Abbildung 4.30). Diese Isomerisierung zum cis-Komplex tritt eventuell auch ohne Beleuchtung auf. In diesem Fall ist sie aber sehr viel langsamer und die Bildung des cis-Komplexes ist nicht möglich. Nach der Addition und Insertion des Wasserstoff im cis-Komplex stehen dem neuen Substrat

nun drei Angriffstellen in mer-Anordnung zur Verfügung, von denen wiederum diejenige vom Sauerstoff besetzt wird, die trans zu einer der Phosphineinheiten steht. Diese Koordinierung führt nach der anschließenden Abspaltung des Produktes zum Ausgangskomplex, in dem die Angriffsstellen für den Wasserstoff erneut in cis-Stellung zueinander liegen.

Während einer unbeleuchteten Rührphase zwischen der Rührphase mit Beleuchtung und der Reaktion sinkt die Katalysatoraktivität wieder auf den ursprünglichen Wert ab. Auch dies ist mit dem modifizierten Mechanismus erklärbar. Wie oben schon ausführlich diskutiert, ist die Substratanlagerung eine Gleichgewichtsreaktion. In der zweiten, unbeleuchteten Rührphase führt dann eine Ablösung aus dem cis-Komplex und erneute Anlagerung des Substrats wieder zum trans-Komplex, da die für die Bildung des cis-Komplexes nötige Anregungsenergie nicht mehr zur Verfügung steht. Das Gleichgewicht liegt jedoch sehr weit auf der Seite des Substratkomplexes. Diese Rück-Isomerisierung findet daher nur langsam statt und die Information über die Anregung des Katalysatorkomplexes geht erst nach einiger Zeit verloren.

Da für die Anlagerung des neuen Substratmoleküls drei freie Angriffsstellen zur Verfügung stehen, könnten dabei mehrere Konformere entstehen. Im Fall des vom cis-Komplex ausgehenden Kreislaufes können mit einem ebenfalls chelatisierenden Phosphinliganden zusätzlich noch Enantiomerenpaare auftreten. Die Überlegungen zu sterisch besonders günstigen Anordnungen, die schon zur Erklärung der hohen Enantioselektivität der Reaktion führten, begründen aber auch hier, warum eine der möglichen Anordnungen eindeutig bevorzugt wird. Dies wird dadurch bestätigt, daß auch bei einer Erhöhung der Katalysatoraktivität durch Bestrahlung die Enantioselektivität erhalten bleibt.

Obwohl die Bildung des Substratkomplexes und die Addition des Wasserstoffs im modifizierten Mechanismus nicht mehr direkt hintereinander ablaufen, bleiben diese beiden Teilreaktionen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte im Katalysekreislauf. Das in dieser Arbeit für die kinetische Beschreibung der Reaktion genutzte Geschwindigkeitsgesetz behält daher weiterhin seine Gültigkeit.

Der Reaktionsmechanismus wurde also in zwei wesentlichen Punkten modifiziert.

- Die Information über eine Bestrahlung wird im Komplex gespeichert, indem die Komplexbindung zur Doppelbindung gebrochen und auf die axiale Position verschoben wird. Die Angriffsstellen für die Wasserstoffaddition liegen dann von Anfang an in cis-Anordnung vor. Der modifizierte Mechanismus ist so formuliert, daß ausgehend vom cis-Komplex nach dem Durchgang des Katalysekreises erneut ein cis-Komplex vorliegt.

- Das neue Substratmolekül muß angelagert werden, bevor das Produktmolekül den Komplex verläßt. Nur so ist die Weitergabe der Information über eine Bestrahlung an den nächsten Durchgang des Katalysekreislaufes gewährleistet. Die in Abbildung 4.30 gezeigte Anordnung ist dabei die einzige, die mit den Beobachtungen vereinbar ist. Mögliche andere Anordnungen, die zur jeweils anderen Position der Angriffsstellen für den Wasserstoff führen, können nicht gebildet werden. Dann würde der Komplex die Information über eine durch Bestrahlung ausgelöste Aktivierung nach dem ersten Kreislaufdurchgang vergessen. Da dies nicht stattfindet, muß der Mechanismus wie gezeigt ablaufen.

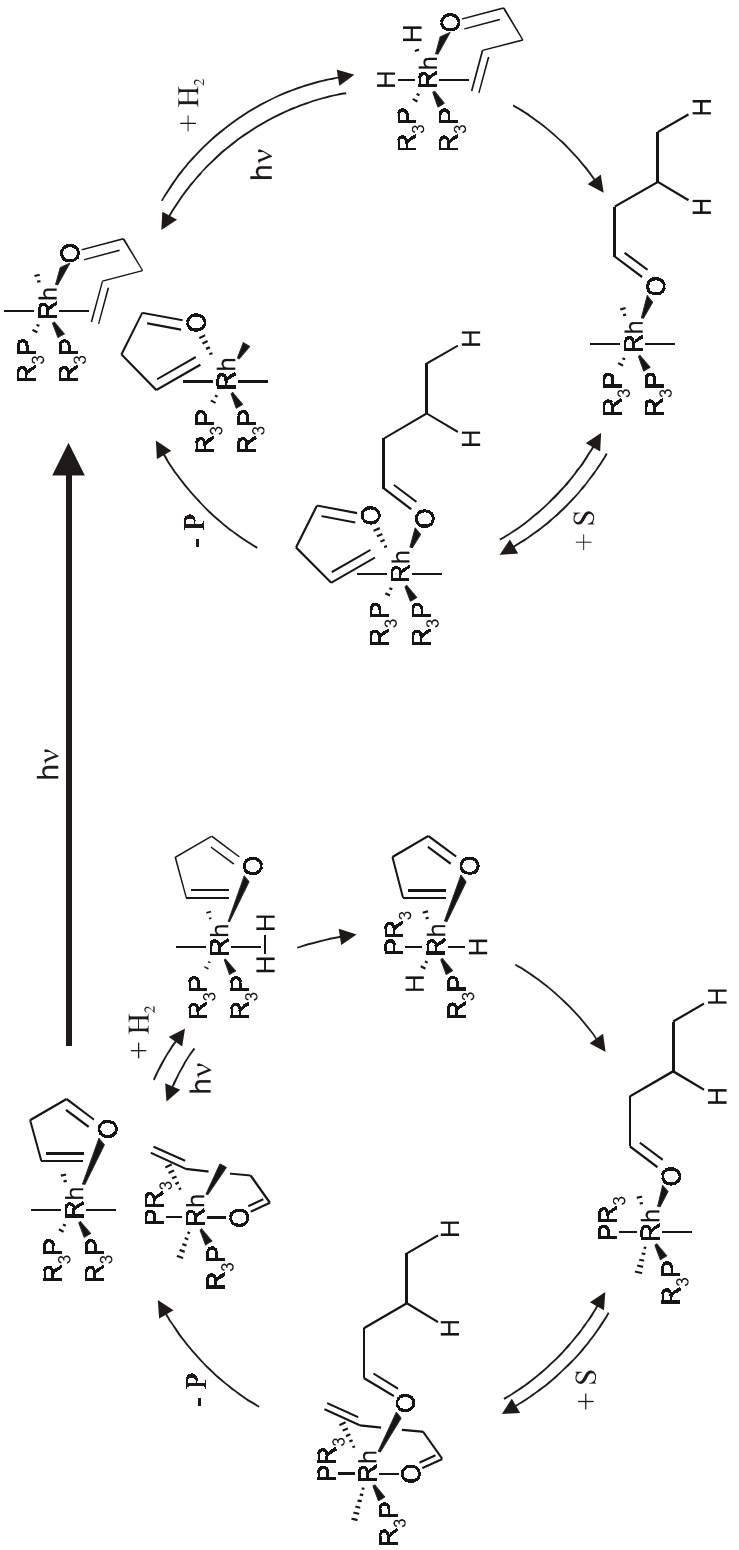


Abbildung 4.30: Vorschlag für einen modifizierten Reaktionsmechanismus. Die Darstellung des Substrats ist auf die wesentlichen Elemente reduziert. Mit diesem Mechanismus sind die beobachteten Auswirkungen von Lichteinstrahlung erklärbar.

4.4.2 Bestrahlung während der Reaktion

Wurde die Reaktionsmischung während der Reaktion mit der Halogenlampe beleuchtet, zeigte sich ein vollkommen anderer Effekt. In diesem Fall hemmte die Strahlung die Aktivität des Katalysators, die beobachtete Änderung war allerdings nicht so stark ausgeprägt wie die im vorherigen Abschnitt beschriebene. Die Absenkung des Volumenstroms um mindestens 1 ml/min hebt sich aber deutlich von den üblichen Schwankungen ab. Nach dem Einschalten der Lampe sank der Volumenstrom innerhalb von 10 bis 20 Sekunden um etwa 2 ml/min ab, um sich dann innerhalb einer weiteren halben Minute auf einem Niveau, das etwa 1 ml/min unterhalb des Ursprungsniveaus lag, einzuregeln. Dieses Verhalten war reversibel und ließ sich im Laufe einer Reaktion beliebig oft wiederholen. In Abbildung 4.31 ist ein Reaktionsverlauf, bei dem die Lampe mehrmals ein- und ausgeschaltet wurde, zu sehen. Die Kurvensegmente, die mit ausgeschalteter Lampe aufgenommen wurden, geben genau den Verlauf wieder, wie er für eine Standardmessung zu erwarten war. In den Segmenten mit eingeschalteter Lampe ist dieser Verlauf um etwa 1 ml/min nach unten verschoben.

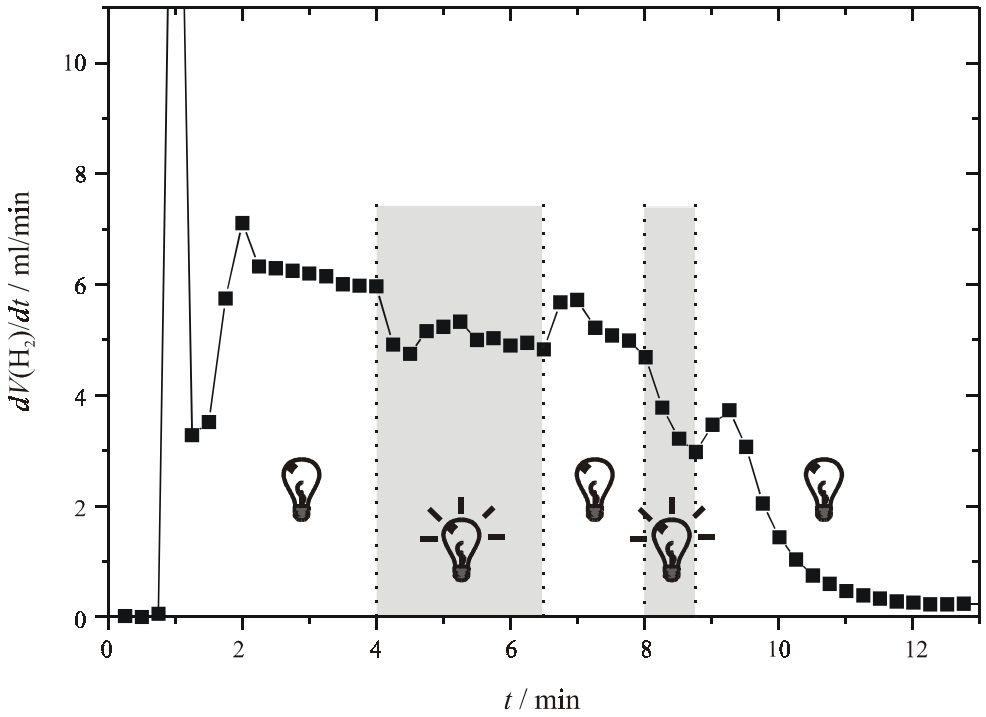


Abbildung 4.31: Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Ein- und Ausschalten der Halogenlampe. Die Beleuchtungsphasen sind grau unterlegt. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

Auch auf kurze Änderungen der Beleuchtungsverhältnisse reagierte der Katalysator sofort. So waren kurze Beleuchtungstintervalle von 10 Sekunden im Reaktionsverlauf sichtbar. In Abbildung 4.32 ist ein Reaktionsverlauf bei 20 °C gezeigt. In der ersten, vierminütigen Beleuchtungsphase ist zu erkennen, daß sich der Volumenstrom auf ein neues, niedrigeres Niveau einpendelt. Bei $t = 12$ min reicht ein Lichtpuls von 10 Sekunden aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit kurz, aber deutlich absinken zu lassen.

Allerdings folgten alle bisher gezeigten Messungen immer auf Rührphasen, in denen das Gemisch ebenfalls beleuchtet worden war. In der in Abbildung 4.33 gezeigten Messung wur-

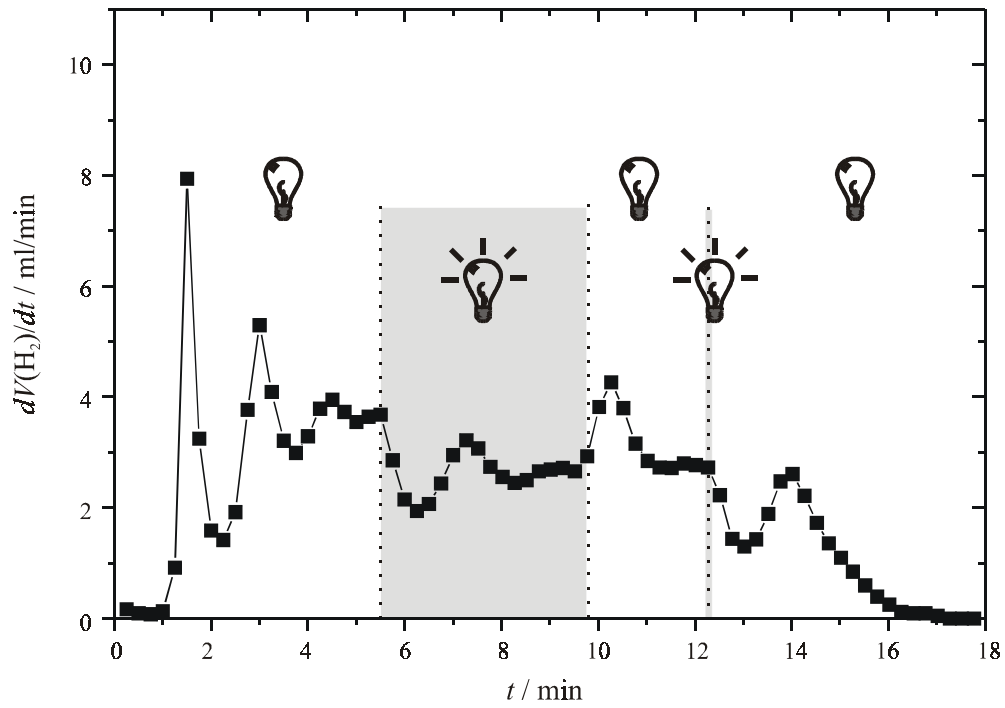


Abbildung 4.32: Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Ein- und Ausschalten der Halogenlampe. Die Beleuchtungsphasen sind grau unterlegt. Hydrierung von MAC in Wasser / Marlipal O13/80, $\vartheta = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

de das Reaktionsgemisch nur während der Reaktion beleuchtet. Hier ist die unabhängige Überlagerung der Aktivierung bzw. Deaktivierung besonders gut zu erkennen. Nachdem die Lampe bei $t = 22$ min eingeschaltet wurde, sank der Volumenstrom wie auch vorher schon beobachtet schnell um ab. Im Gegensatz zu den Reaktionsgemischen, die vor der Reaktion schon beleuchtet wurden, pendelte sich die Reaktionsgeschwindigkeit aber nicht bei einem konstanten niedrigerem Wert ein, sondern stieg langsam wieder. Offensichtlich wird in der zehnminütigen Beleuchtungsphase die Aktivitätserhöhung ausgelöst, die bisher immer durch die Beleuchtung vor der Reaktion hervorgerufen wurde. Die erhöhte Katalysatoraktivität, die durch die Beleuchtung ausgelöst wurde, kompensiert die Katalysatorhemmung, die ebenfalls durch die Beleuchtung ausgelöst wurde. Beide Effekte treten unabhängig voneinander auf und beeinflussen auch gleichzeitig die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Daß der langsame Anstieg des Volumenstroms tatsächlich durch eine Aktivitätssteigerung und nicht durch ein Ausbleiben der sonst während der Reaktion beobachteten Deaktivierung verursacht wird, ist im Kurvenverlauf nach dem Abschalten der Lampe zu erkennen. Im letzten Drittel der Reaktionszeit, nach der Beleuchtung des Gemisches, ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Ausgangswert zu Beginn der Reaktion deutlich um etwa 1 ml/min gestiegen.

Auch die normale Umgebungsbeleuchtung löste schon ein Absinken der Katalysatoraktivität aus. Durch Abdunkeln des Reaktorraums, z. B. durch Umhüllen des Reaktors mit schwarzer Pappe, wurde die Katalysatoraktivität deutlich gesteigert.

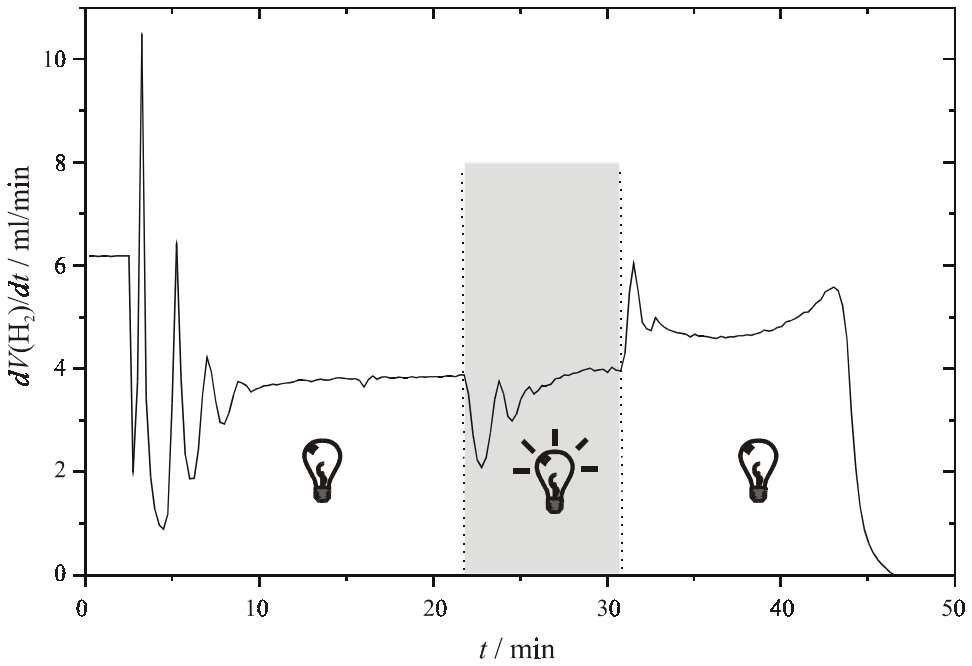
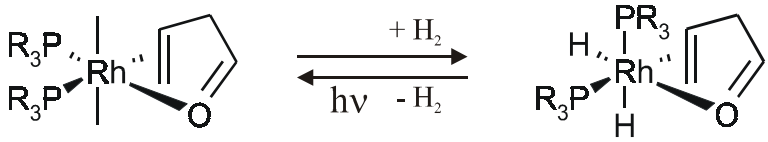


Abbildung 4.33: Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Ein- und Ausschalten der Halogenlampe. Die Beleuchtungsphasen sind grau unterlegt. Das Reaktionsgemsich wurde in diesem Fall nur während der Reaktion beleuchtet. Hydrierung von Itaconsäure in Wasser / Marlipal O13/80 mit einem Rhodium-TPP-Komplex, $\vartheta = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar.

4.4.2.1 Eine mögliche Erklärung des Effektes

Für die Erniedrigung der Katalysatoraktivität durch Bestrahlung während der Reaktion wurde die Destabilisierung des Substrat-Hydrid-Komplexes und das daraus folgende Auftreten einer reduktiven Eliminierung von Wasserstoff aus dem Komplex als mögliche Erklärung vorgeschlagen. Die reduktive Eliminierung wird durch Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes ermöglicht.



Unter Lichteinstrahlung ist die oxidative Addition des Wasserstoffs in den Komplex (Schritt 2 im Katalysekreislauf) nicht mehr irreversibel. Da die Wasserstoffaddition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysekreislauf ist, wird die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch das Auftreten der Rückreaktion verringert. Die Ermöglichung der Rückreaktion der Addition sollte unabhängig davon sein, ob der Wasserstoff an einen Komplex addiert wird, dessen Angriffsstellen in trans- oder in cis-Anordnung zueinander stehen. Die Aktivierung durch eine Koordinationsänderung und die Deaktivierung durch die Rückreaktion können parallel auftreten. Die möglichen Erklärungen der beiden beobachteten Effekte stehen also nicht im Widerspruch zueinander.

4.5 Kontinuierliche Reaktionsführung

Nach den bisher beschriebenen Messungen, die als Batch-Experiment durchgeführt wurden, wurde der Reaktor geöffnet, um die Reaktionsmischung zu entnehmen und zu analysieren. Dabei kam der gelöste Katalysator mit Sauerstoff in Berührung und wurde sofort irreversibel zerstört. Die Idee war daher, den in den Mizellen eingebetteten Katalysator vom frei im Wasser gelösten Produkt mit Hilfe einer Ultrafiltration zu trennen. Der Katalysator bleibt so aktiv im sauerstofffreien Reaktorraum und kann erneut für die Hydrierung von frisch hinzugegebenem Substrat eingesetzt werden. Diese Idee wurde bereits am IfOK in Rostock umgesetzt [35],[34]. Allerdings wurde dort die Reaktion in einer diskontinuierlich betriebenen Filtrationszelle durchgeführt, die abreagierte Lösung anschließend filtriert und neue Substratlösung durch eine Öffnung im Deckel der Filtrationszelle zugegeben. Dies hatte den Nachteil, daß bei der Zugabe der Substratlösung Sauerstoff in den Reaktorraum gelangen konnte. Außerdem war mit diesem Aufbau nur eine Hydrierung in Batch-Experimenten möglich. Im Gegensatz dazu wurde die Apparatur in dieser Arbeit so konzipiert, daß auch ein kontinuierlicher Prozeß mit durchgehender Substratdosierung und Filtration des Reaktionsgemisches möglich war. Eine größere Menge Substratlösung konnte in der Vorlage vom gelösten Sauerstoff befreit und bevorratet werden. Das Reaktionsgemisch wurde im Kreislauf direkt aus dem Reaktor durch die Filtrationszelle und zurück in den Reaktor gepumpt. Die Zuführung von der Vorlage mit der Substratlösung und der gesamte Filtrationskreislauf konnten mit dem Reaktorraum zusammen evakuiert werden. Beim Starten der Reaktion stand so eine vollständig geschlossene Reaktionsapparatur zur Verfügung, die zu keiner Zeit geöffnet werden mußte. Lediglich am Permeatausgang der Filtrationszelle war die Apparatur offen. Von dort konnte aber kein Sauerstoff zum Katalysator in der Reaktionsmischung gelangen. Zum Druckausgleich strömte während der ganzen Zeit Stickstoff durch die offene Vorlage.

4.5.1 Charakterisierung des Ultrafiltrationsmoduls

Wie schon in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wurde als Membranmaterial regenerierte Cellulose mit einem MWCO von 5000 g/mol eingesetzt. Membranen mit einem solchen MWCO haben sich als geeignet für die Filtration von Mizellen gezeigt. Die Ermittlung des Membranwiderstands R_M der verwendeten Membran erfolgte mittels einer Durchflußmessung. Filtriert wurde dabei eine Sammlung umgesetzter Reaktionsgemische, die als Tensid nur Marlipal O13/80 enthielten. Die Druckabhängigkeit der Permeatvolumenstromdichte ergab nach Gleichung (2.20) bzw. (4.58) eine Gerade, aus deren Steigung A_M der Membranwiderstand R_M berechnet werden konnte (Abbildung 4.34).

$$J_{Per} = A_M \cdot \Delta p \tag{4.58}$$

$$\begin{aligned} A_M &= 3{,}1 \cdot 10^{-4} \ \frac{kg}{s \cdot m^2 \cdot bar} \\ R_M &= \frac{1}{A_M \cdot \eta} \\ &= \frac{1}{3{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}798 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{s \cdot m^2 \cdot bar}{kg} \cdot \frac{m \cdot s}{kg} \\ &= 4{,}1 \cdot 10^{11} \ \frac{m^2}{kg} \end{aligned}$$

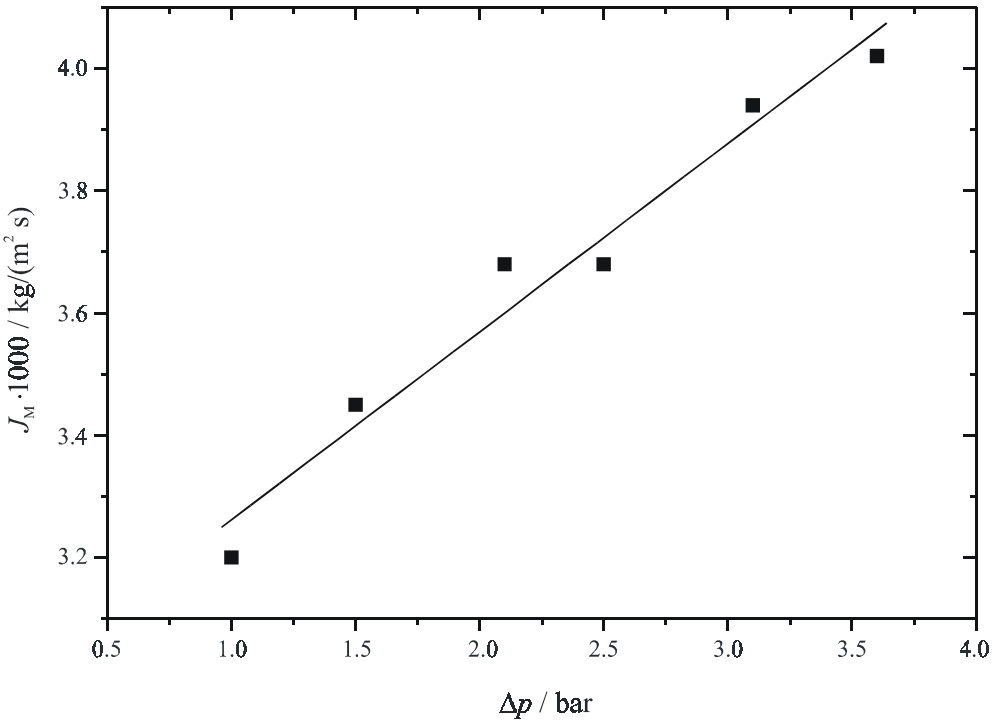


Abbildung 4.34: Permeatvolumenstromdichte J_M als Funktion des Transmembrandrucks Δp. Aus der Steigung ergibt sich der Membranwiderstand R_M.

Dieser Membranwiderstand ist vergleichbar zu anderen Membranen mit ähnlichem MWCO. Nach den in der ersten kontinuierlichen Messung aufgetretenden Problemen mit der Pumpe und den dabei beobachteten sinkenden Permeatströmen wurde die Durchflußmessung mit einer Tensidlösung mit einer Konzentration oberhalb der cmc wiederholt. Der Transmembrandruck wurde in diesem Fall nur im Bereich zwischen 0,6 und 1,6 bar variiert. Es ergab sich der Membranwiderstand $R_\mathrm{M} = 1{,}9 \cdot 10^{11}$ m^2/kg, der im gleichen Bereich lag wie der zuvor gemessene. Auch in den Durchflußmessungen zur Bestimmung des Membranwiderstandes zeigte sich die Verringerung des Permeatstroms mit der Zeit, die bei den beiden im Folgenden beschriebenen Messungen ein großes Problem darstellten. Die am Ende einer Meßreihe bestimmten Durchflüsse waren nicht mehr mit den zu Beginn bestimmten vergleichbar. Mit frisch eingefüllter Tensidlösung waren die gemessenen Durchflüsse höher als nach einiger Zeit, in der die Tensidlösung durch die Filtrationszelle gepumpt wurde. Alle diese Beobachtungen sind nur dadurch zu erklären, daß in der Filtrationszelle trotz der hohen Durchflußgeschwindigkeit des Retentats verstärkt Konzentrationspolarisation auftrat.

4.5.2 Messungen

Es wurden zwei Messungen mit kontinuierlicher Produktabtrennung und Eduktdosierung durchgeführt. In der ersten Messung wurden die Volumenströme des Permeatstroms und der Eduktdosierung so an die Reaktionsgeschwindigkeit anpaßt, daß das Reaktionsvolumen etwa konstant gehalten wurde und immer ausreichend Substrat für die Reaktion zur Verfügung stand. Für den dafür benötigten Permeatstrom war aber ein sehr hoher Transmembrandruck notwendig. Da bei dieser ersten Messung noch nicht das kleine Plastikgefäß am Ansaug-

schlauch eingebaut war, war die im Kreislauf durch die Filtrationszelle geführte Flüssigkeit mit Gasblasen gemischt. Der hohe Gegendruck und der große Gasgehalt der Flüssigkeit führte dazu, daß nach einiger Zeit die Graphit-Zahnräder der Pumpe abgerieben wurden. Die so in die Reaktionsmischung gelangten feinen Graphitpartikel deaktivierten den Katalysator vollständig. Außerdem war die ständige Anpassung des Permeatstroms und der Eduktdosierung an die Reaktionsgeschwindigkeit nur in Grenzen möglich, da beide Volumenströme gleich sein mußten, um das Reaktionsvolumen konstant zu halten. Der Permeatstrom nahm selbst bei einem hohen Transmembrandruck im Laufe der Messung durch Konzentrationspolarisation ab. Die mit gleichem Volumenstrom in den Reaktor dosierte Substratmenge reichte am Ende der Messung nicht mehr aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend hoch zu halten.

In der zweiten Messung wurden daher die drei Verfahrensschritte Reaktion, Dosierung und Filtration entkoppelt und sequentiell durchgeführt. Diese Verfahrensweise entspricht etwa derjenigen, die in [35] und [34] beschrieben wird. Dort wurde die Reaktion in einer diskontinuierlich betriebenen Membranfiltrationszelle durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde satzweise über die im Boden des Reaktionsgefäßes befestigte Membran filtriert, bis das zurückbleibende Volumen etwa 10 bis 30 % des Reaktionsvolumens betrug. Anschließend wurde neue Eduktlösung zugegeben und die Reaktion erneut gestartet.

In [35] wurde auf diese Weise eine Raum-Zeit-Ausbeute $RZA = 5{,}4$ mmol/(l·h) erreicht. Dieser geringe Wert ist auf die langen Filtrations- und Befüllzeiten zurückzuführen. Durch eine Erhöhung der eingesetzten Substratmenge auf das dreifache und eine Verringerung des Reaktionsvolumens von 50 auf 15 ml (daraus folgt eine Erhöhung der Substratkonzentration um den Faktor 12) konnte die Raum-Zeit-Ausbeute auf 101 mmol/(l·h) vergrößert werden. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung der *turn over frequency* etwa um den Faktor 40 von 0,0065 s^{-1} auf 0,25 s^{-1} beobachtet. Dies ist damit zu erklären, daß erst durch die Verringerung des Reaktionsvolumens mit der damit verbundenen verbesserten Durchmischung eine Limitierung durch Stofftransport über die gas/flüssig-Phasengrenze verhindert wurde. Der Permeatstrom der Ultrafiltration lag aufgrund der sehr feinen Filtrationsmembran (MWCO = 500 g/mol) bei 1,3 ml/min mit einem Rückhalt für den in einem Block-Copolymer immobilisierten Katalysator von $R = 99$ %. Der Katalysator behielt seine Aktivität in den folgenden Reaktionszyklen nur, wenn in den vorangegangenen Zyklen die Reaktion bei einem Umsatz $X < 1$ abgebrochen wurde. Sobald die Reaktion bis zum Umsatz $X = 1$ gelaufen und der Katalysator nicht mehr mit Substrat abgesättigt war, verlor er teilweise seine Aktivität. Die Reaktion war dann in den folgenden Reaktionszyklen langsamer. Es ist nicht auszuschließen, daß diese Deaktivierung auf eingetragenen Sauerstoff zurückzuführen ist.

Eine stetige Abnahme der Katalysatoraktivität in den Reaktionszyklen wird auch in [34] für einen in Partikeln aus polymerisierten Tensidmolekülen eingebetteten Rhodium-BPPM-Komplex beschrieben. Als Grund wird hier eine Absättigung des Katalysators mit Produktmolekülen genannt, da der Transport des Substrats und des Produkts in bzw. aus den kompakten Partikeln erschwert ist. Durch die Akkumulation des Produkts in den Partikeln wurde neben dem Katalysator ($R < 95$ %) auch das Produkt zu etwa 70 % durch die Ultrafiltrationsmembran zurückgehalten. Obwohl die Partikel ausreichend groß sind und daher eine grobporige Membran (MWCO = 10000 g/mol) verwendet werden konnte, wurde nur ein Permeatstrom von 1,25 ml/min erreicht. Vollständiger Umsatz wurde innerhalb von zwei Stunden nur im ersten Reaktionszyklus erreicht. In den folgenden Zyklen sank der Umsatz auf 60 bis 40 %, teilweise sogar bis auf 10 % ab. Ein Umsatz von $X = 0{,}5$ in zwei Stunden entspricht bei den angegebenen Substrat- und Katalysatormengen einer *turn over frequency* von 0,007 s^{-1} und einer Raum-Zeit-Ausbeute $RZA = 0{,}017$ mmol/(l·h).

Die in [35] und [34] vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß durch die Einbettung des Katalysators in Polymerpartikel ein hoher Rückhalt an einer Ultrafiltrationsmembran möglich ist. Grade durch die Einbettung in diese starren Partikel und die damit auftretenden Transportlimitierungen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch rapide ab.

4.5.2.1 Messung 1: Parallel ablaufende Verfahrensschritte

Ausgehend von den in Abschnitt 4.3 vorgestellten Ergebnissen der kinetischen Untersuchung der Reaktion konnten die kontinuierlichen Prozesse ausgelegt werden. Die Substratkonzentration der Dosierlösung in der Vorlage wurde aus typischen Werten für die Reaktions- und die Filtrationsgeschwindigkeit abgeschätzt. Der zur Aufrechterhaltung der Reaktion nötige Substratmengenstrom $\dot{n}_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S})$ ergab sich aus dem mit dem verwendeten Rhodium-BPPM-Katalysator üblicherweise erreichten Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}(\mathrm{H_2}) = 8$ ml/min.

$$\dot{n}_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S}) = -\dot{n}(\mathrm{P}) = \dot{n}(\mathrm{H_2}) = \frac{\dot{V}(\mathrm{H_2}) \cdot p_0}{R \cdot T_0} = 0{,}357\ \frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{min}} \tag{4.59}$$

Der Volumenstrom der zudosierten Substratlösung $\dot{V}_{\mathrm{dos}}$ mußte gleich dem vorher mit einer Tensidlösung ermittelten Permeatstrom $\dot{V}_{\mathrm{Per}} = 2{,}25$ ml/min sein, der mit einem mittleren Transmembrandruck von $\Delta p = 2$ bar erreicht wurde.

$$\dot{V}_{\mathrm{dos}} = \dot{V}_{\mathrm{Per}} = 2{,}25\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}} \tag{4.60}$$

Gemeinsam ergaben diese beiden Größen die notwendige Substratkonzentration in der Dosierlösung $c_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S})$.

$$c_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S}) = \frac{\dot{n}_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S})}{\dot{V}_{\mathrm{dos}}} = \frac{0{,}357}{2{,}25}\frac{\mathrm{mmol} \cdot \mathrm{min}}{\mathrm{min} \cdot \mathrm{ml}} = 0{,}159\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}} \tag{4.61}$$

Die Konzentration der Itaconsäure in der Lösung $c_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S})$ entsprach einem Massengehalt $b_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S}) = 20{,}7$ g/l oder etwa 1 g in 50 ml und war damit gleich der Konzentration, die in vielen Batch-Experimenten eingesetzt wurde.

Um auf Schwankungen der Reaktionsgeschwindigkeit schnell reagieren zu können, wurde der Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffvolumenstrom $\dot{V}(\mathrm{H_2})$ und dem Volumenstrom der dosierten Substratlösung $\dot{V}_{\mathrm{dos}}$ in einer einfachen Gleichung zusammengefaßt. Der Umsatz und damit die Substratmenge im Reaktor sollte konstant gehalten werden. Der nachdosierte Substratmengenstrom mußte daher der Produktbildungsgeschwindigkeit entsprechen, d. h. gleich dem verbrauchten Wasserstoffmengenstrom sein.

$$\dot{n}_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S}) = \dot{n}(\mathrm{H_2}) \tag{4.62}$$

$$\dot{V}_{\mathrm{dos}} \cdot c_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S}) = \frac{\dot{V}(\mathrm{H_2}) \cdot p_0}{R \cdot T_0} \tag{4.63}$$

$$\dot{V}_{\mathrm{dos}} = \frac{\dot{V}(\mathrm{H_2}) \cdot p_0}{R \cdot T_0 \cdot c_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S})} \tag{4.64}$$

Mit $c_{\mathrm{dos}}(\mathrm{S}) = 0{,}159$ mol/l und den Normalbedingungen p_0 und T_0 ergab sich die für diese Messung geltende Gleichung

$$\dot{V}_{\mathrm{dos}} = \dot{V}(\mathrm{H_2}) \cdot 0{,}28 \tag{4.65}$$

$$\text{mit} \qquad \left[\dot{V}_{\mathrm{dos}}\right] = \left[\dot{V}(\mathrm{H_2})\right] = 1\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}}\ .$$

Der Transmembrandruck Δp wurde dann so eingestellt, daß der Permeatstrom $\dot{V}_{\mathrm{Per}}$ gleich dem Volumenstrom der dosierten Substratlösung $\dot{V}_{\mathrm{dos}}$ war. Mathematische Grundlage hierfür war der zuvor mit einer Tensidlösung gemessene Zusammenhang zwischen dem Transmembrandruck und dem Permeatstrom. Analog zur oben gezeigten linearen Abhängigkeit der Permeatvolumenstromdichte J_{M} vom Transmembrandruck ergab sich eine Gerade mit der Gleichung

$$\dot{V}_{\mathrm{Per}} = 0{,}19\ \frac{\mathrm{ml}\cdot\mathrm{bar}}{\mathrm{min}}\cdot\Delta p + 1{,}82\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}} \tag{4.66}$$

$$\Delta p = \frac{\dot{V}_{\mathrm{Per}} - 1{,}82\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}}}{0{,}19\ \frac{\mathrm{ml}\cdot\mathrm{bar}}{\mathrm{min}}} \tag{4.67}$$

$$= \frac{\dot{V}_{\mathrm{dos}} - 1{,}82\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{min}}}{0{,}19\ \frac{\mathrm{ml}\cdot\mathrm{bar}}{\mathrm{min}}}\ . \tag{4.68}$$

Mit Gleichung (4.65) ergibt sich der Transmembrandruck, der abhängig vom gemessenen Wasserstoffmengenstrom eingestellt werden muß, um den nötigen Permeatstrom zu erreichen.

$$\Delta p = \dot{V}\,(\mathrm{H_2})\cdot 1{,}47\ \frac{\mathrm{bar}\cdot\mathrm{min}}{\mathrm{ml}} - 9{,}68\ \mathrm{bar} \tag{4.69}$$

Die Auslegung des Prozesses mit den obigen Gleichungen ging von einem mittleren Transmembrandruck von $\Delta p = 2$ bar aus. Diese Druckdifferenz konnte aufgrund der zu klein dimensionierten Pumpe nicht aufrechterhalten werden. Zusätzlich trat eine starke Konzentrationspolarisation auf, die den linearen Zusammenhang zwischen dem Permeatstrom und dem Transmembrandruck (Gleichung (4.66)) störte. Während der Messung wurde daher Gleichung (4.69) nicht verwendet, sondern der Transmembrandruck frei eingestellt und der Permeatstrom ständig gemessen.

In Abbildung 4.35 ist der Verlauf der 200 Minuten dauernden Messung anhand des verbrauchten Wasserstoffvolumens dargestellt. Die Messung wurde nachträglich in die Abschnitte 1 bis 8 unterteilt, in denen etwa gleiche Einstellungen und Bedingungen herrschten und die im Folgenden einzeln erläutert werden.

Die Gesamtmenge an Substrat, die für die Reaktion zur Verfügung stand, setzte sich aus der zu Anfang eingesetzten und der zudosierten Menge zusammen. Sie betrug 41,5 mmol, das entspricht 930 ml Wasserstoff. Davon wurden während der Reaktionszeit von 200 Minuten 710 ml verbraucht. Der Gesamtumsatz betrug damit $X = 76$ %. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Volumenstrom von 70 ml/min im Kreislauf durch die Filtrationszelle gepumpt. In einer Minute wurde also ein Großteil des Reaktorinhalt von 70 bis 110 ml an der Membran vorbeigeführt.

Nach dem Starten wurde die Reaktion im **Abschnitt 1** als Batch-Experiment geführt, bis der Umsatz etwa $X = 60$ % betrug. Der mittlere Wasserstoffvolumenstrom lag bei $\dot{V}\,(\mathrm{H_2}) = 7{,}4$ ml/min, was einer normalen Reaktionsgeschwindigkeit bei den eingesetzten Konzentrationen entsprach (TOF = 0,08 $\mathrm{s^{-1}}$). Die hier und im Folgenden angegebenen Wasserstoffvolumenströme wurden als integrale Größen aus der jeweiligen Zeitspanne und dem in dieser Zeitspanne insgesamt verbrauchten Wasserstoffvolumen berechnet. Beim Übergang zu **Abschnitt 2** nach etwa 30 Minuten wurde sowohl mit der Substratdosierung als auch mit der Ultrafiltration des durch die Filtrationszelle gepumpten Reaktionsgemisches begonnen. Die Reaktion lief mit gleichbleibender Geschwindigkeit ($\dot{V}\,(\mathrm{H_2}) = 7{,}5$ ml/min das entspricht $\dot{n}\,(\mathrm{H_2}) = 0{,}33$ mmol/min) weiter. Entsprechend wurde der Volumenstrom der Dosierung so eingestellt, daß Substrat mit einem Stoffmengenstrom von $\dot{n}\,(\mathrm{S}) = 0{,}35$ mmol/min in den

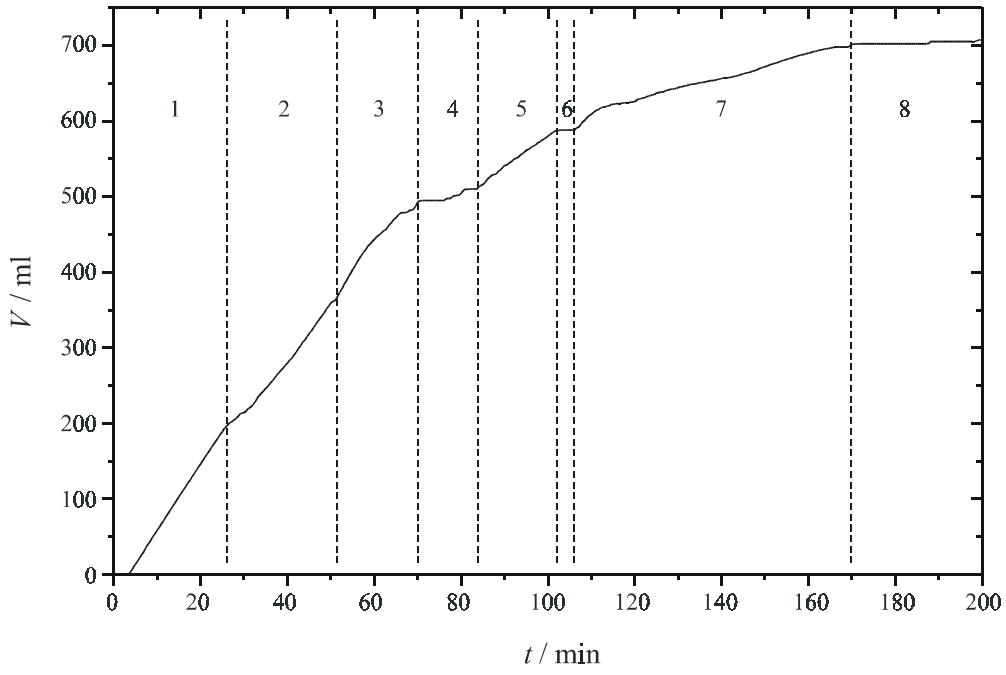


Abbildung 4.35: Verlauf der Messung mit parallel ablaufenden Verfahrensschritten. Gekennzeichnet sind die im Text beschriebenen Abschnitte der Messung.

Reaktor dosiert wurde. Um diesen Volumenstrom als Permeat der Ultrafiltration gewinnen zu können, mußte die Druckdifferenz über die Membran langsam von 0,5 auf 2,7 bar erhöht werden. Im Abschnitt 2 wurde nach etwa 50 min das Volumen von 340 ml Wasserstoff überschritten, das der zu Anfang eingesetzten Substratmenge $n\,(\mathrm{S}) = 15{,}1$ mmol entsprach. Der ab diesem Zeitpunkt verbrauchte Wasserstoff wurde zur Hydrierung von zudosiertem Substrat genutzt. Der Beginn von **Abschnitt 3** wurde durch das erstmalige Auftreten von Problemen mit der Zahnradpumpe festgelegt. Durch ein Gaspolster im Pumpenkopf sank die Förderleistung der Pumpe rapide. Die Reaktionsmischung färbte sich durch Abrieb der Graphit-Zahnräder schwarz. Das Gaspolster konnte durch vorsichtiges Pumpen bei sehr niedrigen Drehzahlen wieder durch Flüssigkeit verdrängt werden. Trotz dieser Schwierigkeiten lief die Reaktion zunächst mit nur leicht verminderter Geschwindigkeit weiter ($\dot{V}\,(\mathrm{H_2}) = 6{,}7$ ml/min). Da der Permeatstrom weiter absank, mußte die Substratdosierung zwischenzeitlich verringert werden, auch wenn dadurch die Gefahr einer Verarmung des Reaktionsgemisches an Substrat entstand. Nach 20 Minuten traten die Transportprobleme der Zahnradpumpe erneut auf. Die Reaktion wurde unterbrochen, indem der Rührer ausgeschaltet wurde. Gleichzeitig wurde auch die Substratdosierung abgestellt. Im folgenden **Abschnitt 4** konnten die Pumpenprobleme beseitigt und ein Teil des in Abschnitt 3 akkumulierten Reaktionsvolumens abfiltriert werden. Hier zeigten sich schon die Vorteile der in der zweiten Messung angewendeten Trennung der Verfahrenschritte. Danach konnte in **Abschnitt 5** die Reaktion wieder gestartet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit war weiter abgesunken ($\dot{V}\,(\mathrm{H_2}) = 4{,}3$ ml/min, $\dot{n}\,(\mathrm{H_2}) = 0{,}19$ mmol/min). Vermutlich deaktivierten die eingetragenen Graphitpartikel den Katalysator. Die Substratdosierung wurde in der Mitte des Abschnitts bei $t = 95$ min dieser verminderten Reaktionsgeschwindigkeit angepaßt und betrug dann nur noch $\dot{n}\,(\mathrm{S}) = 0{,}15$ mmol/min. In **Abschnitt 6** wiederholte sich

der Ablauf von Abschnitt 4. Reaktion und Substratdosierung waren unterbrochen, während das Gaspolster aus dem Pumpenkopf mit Flüssigkeit verdrängt wurde. Danach konnte zu Beginn des **Abschnitts 7** die Reaktion erneut gestartet werden. Allerdings sank die Reaktionsgeschwindigkeit bald stark ab. Im gesamten Abschnitt 7 wurde nur noch ein mittlerer Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}\,(\mathrm{H_2}) = 1{,}8$ ml/min erreicht. Dementsprechend wurde die Substratdosierung weiter abgesenkt und bei $t = 140$ min ganz abgeschaltet. Bei $t = 170$ min sank erneut die Pumpenleistung ab. Anschließend konnte die Reaktion nicht mehr wieder gestartet werden (**Abschnitt 8**). Die Messung wurde daher nach 200 Minuten beendet.

Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch das Pumpen der Reaktionsmischung durch die Filtrationszelle waren im Verlauf der Messung mehrmals unterbrochen und teilweise starken Schwankungen ausgesetzt. Die in Abbildung 4.35 verwendete linear laufende Zeitachse ist daher nicht ohne weiteres als Maß für den Reaktionsfortschritt bzw. die Durchläufe des Filtrationskreislaufes geeignet. In Abbildung 4.36 ist der Verlauf des verbrauchten Wasserstoffvolumens noch einmal dargestellt. Neben dem Verlauf des zur Reaktionsgeschwindigkeit proportionalen, gemessenen Wasserstoffvolumenstroms sind hier zwei weitere x-Achsen angefügt.

Zum einen wird die Anzahl der Durchläufe des Filtrationskreislaufes angegeben. Diese Anzahl N ergibt sich für jeden Zeitpunkt t_i aus der bis dahin erzielten Anzahl und dem zu diesem Zeitpunkt herschenden Volumenstrom durch die Filtrationszelle. Das Reaktionsvolumen V_R änderte sich ständig. Für die Berechnungen wurde daher das Anfangsvolumen $V_\mathrm{R} = 70$ ml genutzt.

$$N_i = N_{i-1} + \frac{\dot{V}_i \cdot (t_i - t_{i-1})}{V_\mathrm{R}} \tag{4.70}$$

Auf diese Weise ergab sich, daß der Filtrationskreislauf im Verlauf der gesamten Messung etwa hundertmal durchlaufen wurde, das Reaktionsgemisch also hundertmal mit der Membran in Berührung kam.

Analog kann auch die Anzahl der Durchgänge durch den Katalysekreislauf, die turn over number TON, berechnet werden. Nach Gleichung (2.27) ergibt sich die TON für einen bestimmten Zeitpunkt t_i aus der bis zum Zeitpunkt t_{i-1} erzielten Anzahl und der Produktmenge, die im letzten Zeitschritt entstanden ist, ausgedrückt durch das verbrauchte Wasserstoffvolumen.

$$\mathrm{TON}_i = \mathrm{TON}_{i-1} + \frac{V_i\,(\mathrm{H_2}) - V_{i-1}\,(\mathrm{H_2})}{n_0\,(\mathrm{K})} \cdot \frac{p_0}{\mathrm{R} \cdot T_0} \tag{4.71}$$

Als Bezugsgröße wurde für die gesamte Messung die ursprünglich eingesetzte Katalysatormenge $n_0\,(\mathrm{K})$ verwendet. Durch die langsame Deaktivierung und den Austrag von Katalysator während der Filtration war die tatsächlich im Reaktor aktive Katalysatormenge kleiner, aber nicht genau feststellbar. Die tatsächlich in der gesamten Messung erreichte TON dürfte daher höher sein als die hier angegebene TON = 474.

In den in dieser Arbeit durchgeführten und in den in der Literatur beschriebenen Batch-Experimenten zur Untersuchung der Reaktionskinetik wird meist mit einem Stoffmengenverhältnis $n(\mathrm{S})/n(\mathrm{K}) = 100$ gearbeitet. Dadurch kann nur eine maximale TON von 100 erreicht werden. Dieser Wert konnte um fast den Faktor 5 gesteigert werden. Das zeigt, daß der Katalysator in der Lage ist, länger zu arbeiten, wenn genügend Substrat zur Verfügung steht und der Ausschluß von Sauerstoff oder anderen deaktivierenden Stoffen gewährleistet ist. Auch die Aktivität des Katalysators bleibt dabei erhalten. Bis zur einer TON von etwa 320 ($t = 65$ min, Abschnitte 1 bis 3) bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit so gut wie konstant. Danach erst tritt die Deaktivierung des Katalysators durch Graphitpartikel oder eventuell

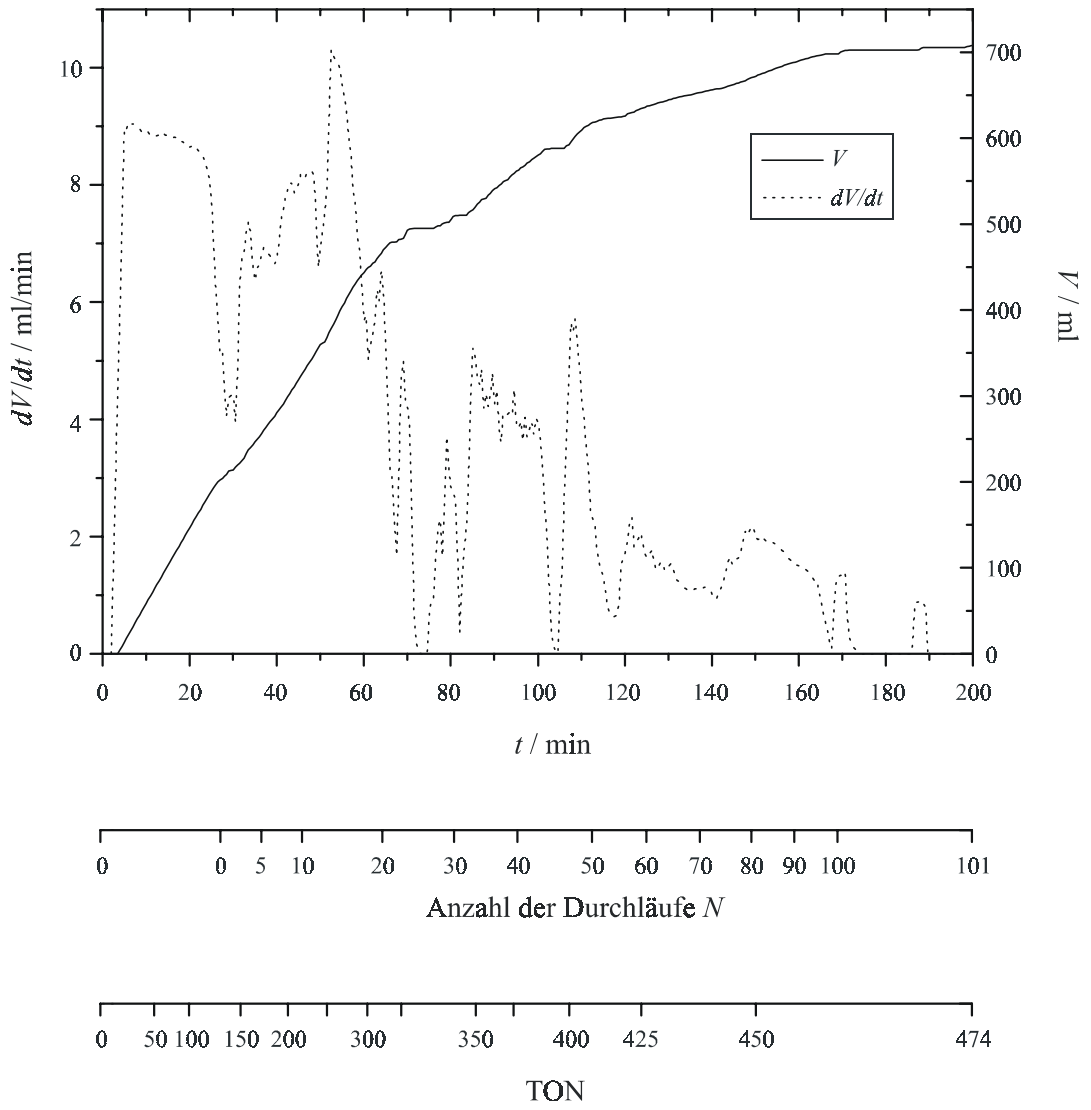


Abbildung 4.36: Verlauf der Messung mit parallel ablaufenden Verfahrensschritten. Als zusätzliche x-Achsen sind die Anzahl der Durchläufe des Filtrationskreislaufes N sowie die Anzahl der Durchläufe des Katalysekreislaufes TON angegeben.

eingetragenen Sauerstoff ein.

Mit dieser Messung wurde eine Raum-Zeit-Ausbeute von 134 mmol/(l·h) erreicht. Werden nur die Abschnitte 1 bis 3 betrachtet, erhöht sie sich weiter auf 270 mmol/(l·h). Trotz aller Schwierigkeiten konnte also eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden, als sie in [35] angegeben ist. Zum Vergleich ergibt sich für ein Standard-Batch-Experiment eine Raum-Zeit-Ausbeute von etwa 375 mmol/(l·h), wenn nur die Reaktionszeit betrachtet wird bzw. etwa 100 mmol/(l·h), wenn die Zeiten zur Vorbereitung der Messung zur Reaktionszeit hinzugezählt werden.

4.5.2.2 Messung 2: Sequentiell ablaufende Verfahrensschritte

Das Hauptproblem, das bei der oben beschriebenen Messung auftrat, war die Verknüpfung der Dosierung und der Filtration untereinander und mit der Reaktion. Für die Auslegung eines solchen Prozesses mit so stark verknüpften Verfahrensschritten ist es notwendig, daß alle Ströme bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten zeitlich konstant bleiben. Dies konnte aus den verschiedenen genannten Gründen nicht realisiert werden. In der im Folgenden beschriebenen Messung wurden daher die drei Verfahrensschritte unabhängig voneinander sequentiell durchgeführt. So konnten die Zeitspannen, die zur Dosierung und Reaktion einer bestimmten Substratmenge bzw. zur Filtration eines bestimmten Permeatvolumens notwendig waren, frei gewählt werden. Außerdem war es damit möglich, die Volumen- und Stoffmengenbilanzen sehr viel genauer zu berechnen und zu aussagekräftigeren Ergebnissen zu gelangen. In Abbildung 4.37 ist der zeitliche Verlauf des verbrauchten Wasserstoffvolumens dargestellt. Die Phasen mit Reaktion R1 bis R8, Dosierung D1 bis D8 und Filtration F1 bis F4 sind ebenfalls markiert. Der Wasserstoffverbrauch in den Reaktionsphasen ist gut erkennbar. Zusätzlich fließt auch während der Filtrationsphasen etwas Wasserstoff in den Reaktor. Da durch die Entnahme des Permeats das Flüssigkeitsvolumen im Reaktor sank, mußte das entsprechende Gasvolumen nachgefüllt werden, um den Druck im Reaktor beim Solldruck $p_{\mathrm{ges}} = 1{,}1$ bar zu halten. Im Gegensatz dazu stieg der Druck im Reaktor während der Dosierung von Substratlösung. Zu Beginn der auf die Dosierung folgenden Reaktionsphasen mußte dieser Überdruck zunächst abgebaut werden, bevor die Wasserstoffdosierung zur Aufrechterhaltung des Solldrucks begann. In diesen Bereichen stieg das gemessene Wasserstoffvolumen noch nicht an, obwohl die Reaktion schon ablief. Der im Abbau des Überdrucks enthaltene Wasserstoffverbrauch wurde für die Bilanzierung der Reaktionsphasen berücksichtigt.

In Tabelle 4.6 sind die einzelnen Phasen mit den wichtigsten Größen zusammengefaßt. Das Reaktionsvolumen V_{R} konnte durch dessen Änderung ΔV_{R}, die sich durch Dosierung oder Filtration ergab, genau festgestellt werden. $n\,(\mathrm{S})$ ist die Substratmenge, die sich nach Ablauf der jeweiligen Phase im Reaktor befand. Sie wurde, ausgehend von der zu Beginn eingesetzten Menge $n_0\,(\mathrm{S}) = 8{,}3$ mmol, aus der während der Reaktion verbrauchten Wasserstoffmenge bzw. aus dem dosierten Volumen mit bekannter Konzentration in der dosierten Substratlösung $c_{\mathrm{dos}}\,(\mathrm{S}) = 0{,}2$ mol/l berechnet. Nach den Reaktionsphasen R2, R4, R5 und R7 war das Substrat vollständig verbraucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit war dort auf Null abgesunken und die Reaktionslösung hatte ihre gelbe Färbung verloren. Die Färbung konnte aber durch die erneute Dosierung von Substratlösung wiederhergestellt werden. Die bisherige Annahme, daß der Katalysator irreversibel degeneriert, wenn kein Substrat mehr vorhanden ist, bestätigte sich nicht. Solange der Katalysator in einer sauerstofffreien Umgebung gehalten wird, ist er weiterhin aktiv, sobald neues Substrat zur Verfügung steht. Dies zeigte sich auch in den berechneten Katalysatoraktivitäten (*turn over frequency*, TOF). Die Werte schwanken zwar, bleiben aber konstant um einen Wert von etwa TOF $= 0{,}02\ \mathrm{s}^{-1}$. In Abbildung 4.37 ist erkennbar, daß sich die Steigungen des zeitlichen Volumenverlaufs in den Reaktionsphasen nicht wesentlich unterscheiden. Erst während der letzten, mit 4 Stunden sehr lange dauernden Filtrationsphase verliert der Katalysator an Aktivität. Dieser Aktivitätsverlust ist in der anschließenden Reaktionsphase R8 zu erkennen. Die Schwankungen und der stark abweichende Wert von R3 sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß diese Katalysatoraktivitäten aus dem integralen Volumenstrom berechnet wurden. Da sich auch vor und nach den Reaktionsphasen das Wasserstoffvolumen kontinuierlich änderte, ist die Festlegung des durch die Reaktion verbrauchten Wasserstoffvolumens nicht eindeutig. Auch die Katalysatorkonzentration $c\,(\mathrm{K})$ ist mit einer Unsicherheit behaftet. Sie wurde aus der

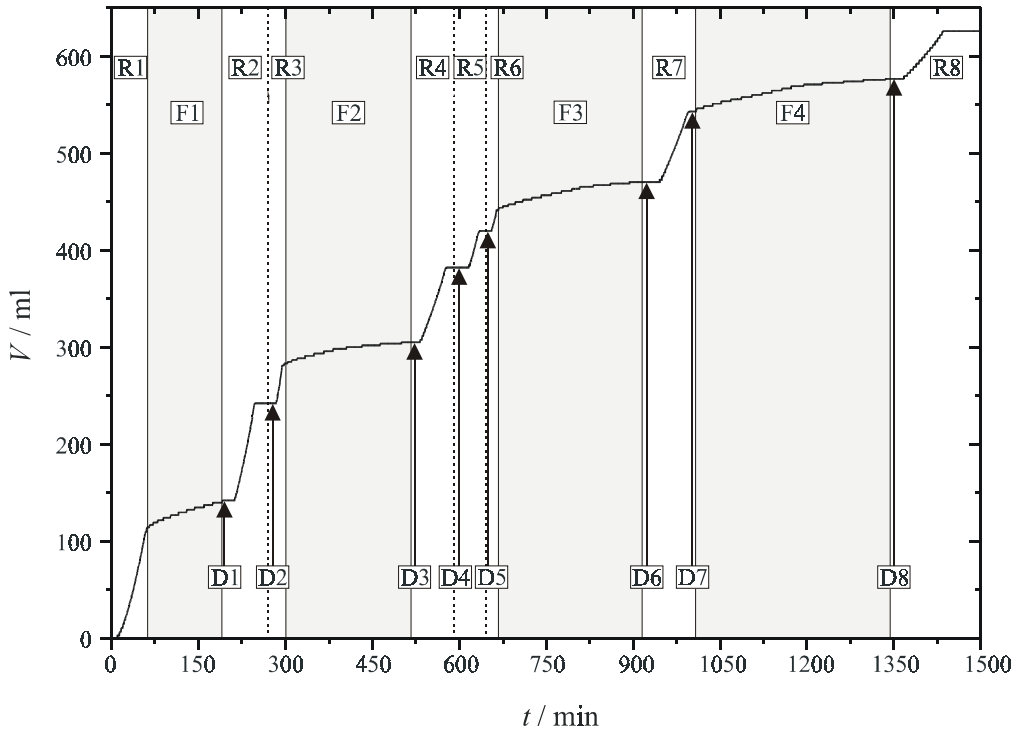


Abbildung 4.37: Verlauf der Messung mit sequentiell ablaufenden Verfahrensschritten. Gekennzeichnet sind die im Text beschriebenen Abschnitte der Messung.

Anfangskonzentration $c_0\,(\mathrm{K}) = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol/l und den Rhodiumgehalten $c_{\mathrm{Per}}\,(\mathrm{K})$ in den Permeatfraktionen bestimmt. Die Bestimmung dieser Rhodiumgehalte $c_{\mathrm{Per}}\,(\mathrm{K})$ mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie war nur mit einer Spannweite von 5 bis 10 % möglich.

Die Katalysatorkonzentration nahm durch die Verdünnung in den Dosierphasen ab. Mit der Filtration von Produktlösung erhöhte sie sich, da der in den Mizellen eingebettete Katalysator von der Ultrafiltrationsmembran zurückgehalten wurde. Der Rückhalt war allerdings nicht sehr hoch. Da immer nur 20 ml, d. h. nur etwa 20 % des Gesamtreaktionsvolumens, abfiltriert wurden, blieb der Rhodiumverlust in jeder Filtrationsphase zwischen 3 und 6 %. Der Permeatstrom war unerwartet niedrig (0,14 ml/min in F1 bis 0,07 ml/min in F4), so daß nur diese geringen Permeatvolumina filtriert wurden. Ursprünglich waren größere Volumina vorgesehen, die dann auch zu höheren Katalysatorverlusten geführt hätten. Der mit der vorhandenen Pumpe mögliche Transmembrandruck von $\Delta p = 1{,}4$ bar reichte nicht aus, um einen vertretbaren Permeatstrom aufrechtzuerhalten. Zusätzlich zur normalen Konzentrationspolarisation verstopften die Poren in der Membran eventuell mit assoziierten Tensidmolekülen, die von dem geringen Permeatstrom nicht ausgespült werden konnten. Bevor in einer anschließenden Arbeit die kontinuierliche Versuchsdurchführung weiter untersucht werden kann, muß auf jeden Fall zunächst die Filtration optimiert werden. Aufgrund der sehr langwierigen Filtration lag die in dieser Messung erzielte Raum-Zeit-Ausbeute nur bei 10 mmol/(l·h). In den Reaktionsphasen R1 bis R8 wurde insgesamt eine *turn over number* von TON = 405 erreicht.

Tabelle 4.6: Verlauf der Messung 2 mit sequentiell ablaufenden Verfahrensschritten

Phase	V_R	ΔV_R	n (S)	c (K)	TON	TOF	c_{Per} (K)	R
	ml	ml	mmol	10^{-4}mol/l		s^{-1}	10^{-4}mol/l	%
R1	100		2,52	6,9	75	0,022		
F1		−20	2,05	8,4			1,1	87
D1		+16	5,18	7,0				
R2	96		0,0	7,0	77	0,029		
D2		+8	3,17	6,4				
R3	104		1,07	6,4	31	0,044		
F2		−20	0,86	7,4			2,1	71
D3		+16	4,03	6,2				
R4	100		0,0	6,2	67	0,019		
D4		+8	1,58	5,7				
R5	108		0,0	5,7	27	0,017		
D5		+8	1,58	5,3				
R6	116		0,60	5,3	16	0,022		
F3		−20	0,49	6,2			1,4	77
D6		+16	3,66	5,3				
R7	112		0,0	5,3	58	0,015		
D7		+4	0,79	5,1				
F4		−25	0,63	6,2			1,3	78
D8		+19	4,43	5,1				
R8	110		1,42	5,1	54	0,010		

4.6 Inverse Mikroemulsionen als Reaktionsmedium

Bei der Durchführung der in dieser Arbeit untersuchten Hydrierung in wäßrig-mizellarer Umgebung ist der wasserunlösliche Katalysator in die Mizellen eingebettet. Das im Wasser gelöste Substrat diffundiert durch die äußere Mizellhülle zum Katalysator und wird dort umgesetzt. Ein Problem, das von Anfang an die Untersuchungen beschränkte, war jedoch die geringe Löslichkeit des verwendeten Substrats MAC in Wasser. Damit war die maximale Einsatzmenge in einem Batch-Versuch sehr eingeschränkt. Da MAC in polaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist, bot sich als Alternative an, die Reaktion in einer inversen Mikroemulsion durchzuführen. In solch einer inversen Mikroemulsion ist die wäßrige Phase in der kontinuierlichen organischen Phase dispergiert. In der organischen Phase könnte das Substrat in großer Menge gelöst werden, der Katalysator sollte weiterhin in die Mizellen eingebettet sein. Dies gäbe neben der höheren Raum-Zeit-Ausbeute die Möglichkeit, den Katalysator mit Hilfe einer Ultrafiltration von der Produktlösung abzutrennen.

Da das Substrat MAC nur in polaren und aromatischen organischen Lösungsmitteln löslich ist, wurden nur solche als organische Phase in Betracht gezogen. Andererseits durfte das ausgesuchte Lösungsmittel nicht mit Wasser mischbar sein. Diese beiden Tatsachen schränkten die Auswahlmöglichkeiten für das Lösungsmittel ein. Es wurden inverse Mikroemulsionen mit Chloroform, Toluol, Ethylacetat und Hexanol als kontinuierliche Phase und Wasser als dispergierte Phase mit unterschiedlichen Tensiden untersucht. Diese Untersuchung beschränkte sich auf die Bestimmung der Zusammensetzung, die bei einer Temperatur zwischen 20 und 40 °C eine einphasige Mikroemulsion bildet. Eine nähere Betrachtung des Phasenverhaltens der Gemische wurde nicht vorgenommen.

4.6.1 Chloroform / Wasser

In [196] ist eine Vielzahl von Mikroemulsionen aus Wasser und halogenierten Kohlenwasserstoffen mit ihren Zusammensetzungen und ihrem Phasenverhalten beschrieben. Da halogenierte Kohlenwasserstoffe ein extrem gutes Lösungsverhalten gegenüber fast allen organischen Stoffen haben, muß das verwendete Tensid sehr hydrophil sein, um es überhaupt an der Phasengrenze halten zu können. Als besonders geeignet zeigten sich dabei **Alkylpolyglucoside**. Sowohl mit Dichlorethan als auch mit Chloroform können Mikroemulsionen gebildet werden, die ein ausgeprägtes Phasenverhalten zeigen [196]. In Abbildung 4.38 ist das Phasenverhalten des Systems Chloroform-Wasser-Glucopon 215 CSUP mit dem Volumenverhältnis $\phi = 0{,}5$ dargestellt.

Oberhalb eines Tensid-Massenanteils $\gamma = 0{,}13$ und oberhalb von 20 °C sollte ein einphasiges Gebiet vorliegen. Diese Zusammensetzung wurde übernommen und für das Reaktionssystem verwendet. Die Mikroemulsion ME1 (Zusammensetzung in Tabelle 4.7. Hierbei wurde beachtet, daß das Tensid als 65% wäßrige Lösung vorlag.) war zwischen 15 und 40 °C einphasig, darüber und darunter zeigte sich eine leichte Trübung. Mit dieser Mikroemulsion als Reaktionsmedium lief jedoch keine Hydrierungsreaktion ab (Messung 65). Auch bei der Verwendung von Glucopon als Tensid im normalen Standardansatz fand keine Reaktion statt (Messung 66). In der Mizelle ordnet sich der Katalysatorkomplex in der hydrophilen Schicht an, also in der Schicht, die von den Zuckergerüsten bestimmt wird. Es liegt daher nahe, daß das Tensid mit der Carbonylgruppe im nicht cyclisierten Zuckergerüst an das Rhodiumatom komplexiert und so als Katalysatorgift wirkt. In [142] wird ebenfalls von einer starken Deaktivierung des Rhodium-Diphosphin-Katalysators bei der Verwendung von Alkylpolyglucosiden in wäßrig-mizellarer Lösung berichtet.

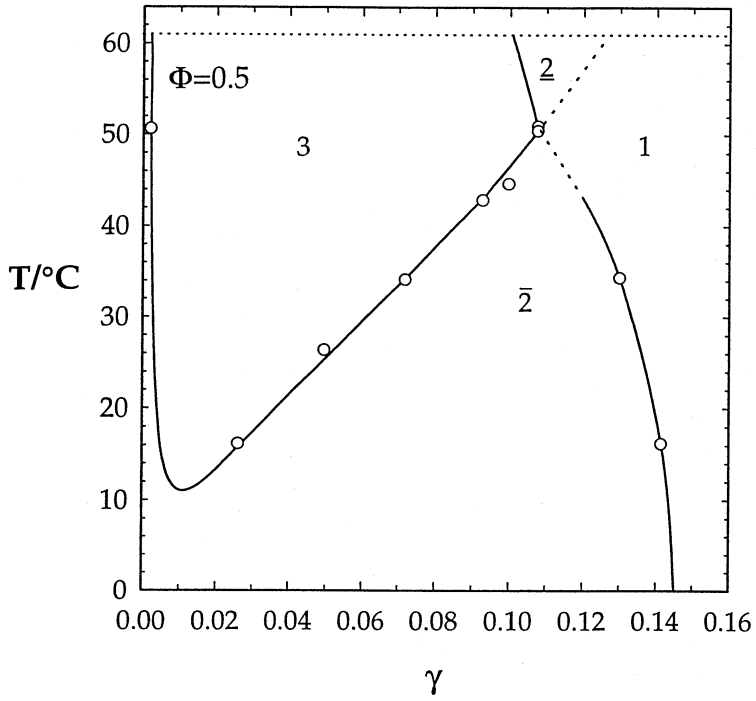


Abbildung 4.38: Phasendiagramm des Systems Wasser-Chloroform-Glucopon 215 CSUP aus [196]. Das Phasendiagramm ist nach oben durch die Siedetemperatur des Chloroforms begrenzt.

Tabelle 4.7: Zusammensetzungen der Mikroemulsionen aus Chloroform und Wasser. Angabe des untersuchten einphasigen Bereichs

	Tensid	α	γ	einphasig
ME1	Glucopon 215 CSUP	0,54	0,2	15 bis 40°C
ME2	Marlinat 242/90	0,85	0,15	unter 25 bis über 50°C
ME3	Marlinat 242/90	0,75	0,15	kein Einphasengebiet
ME4	Marlinat 242/90	0,85	0,2	unter 25 bis über 50°C
ME5	Marlinat 242/90	0,75	0,2	unter 25 bis über 50°C
ME6	Marlinat 242/90	0,85	0,25	unter 25 bis über 50°C
ME7	Marlinat 242/90	0,75	0,25	30 bis über 50°C
ME8	Marlinat 242/90	0,92	0,083	50°C
ME9	SDS + 0,45 g n-Butanol	0,91	0,083	35°C
ME10	SDS + 0,45 g n-Butanol	0,91	0,12	35 °C

Als weiteres, sehr hydrophiles Tensid stand das anionische **Marlinat 242/90** zur Verfügung. Es war vorher als Tensid im Standardansatz getestet worden und zeigte das gleiche Verhalten wie die Marlipal-Tenside. Es wurden Mikroemulsionen mit unterschiedlichen Wasser- und Tensidgehalten auf ihr Phasenverhalten hin untersucht. Mit niedrigen Wasseranteilen ($\phi > 0{,}7$) und Tensidanteilen über 20 % konnten viele, über einen großen Temperaturbe-

reich stabile Mikroemulsionen gefunden werden (Tabelle 4.7, ME2 und ME4 bis ME8). Bei höherem Wassergehalt ($\phi < 0{,}7$) wurden keine klaren, einphasigen Gemische mehr erhalten.

Die Mikroemulsion ME2 blieb auch nach der Zugabe von weiteren 8 g Chloroform (ME8) einphasig. Sie wurde als am besten geeignete Mischung zur Verwendung als Reaktionsmedium angesehen. Leider konnte auch hier keine Reaktion beobachtet werden (Messung 67).

Um alle Möglichkeiten einer Komplexierung des Katalysators durch das Tensid auszuschließen, wurde auch mit dem im Standardansatz gut untersuchten ionischen Tensid **SDS** versucht, eine Mikroemulsion aus Chloroform und Wasser zu stabilisieren. Als Cotensid wurde **n-Butanol** eingesetzt. Die Mischung aus Chloroform, Wasser und SDS bildete eine weiße, hochviskose Masse. Durch die Zugabe von jeweils 550 μl Butanol konnte der Niederschlag aufgelöst werden, die klare Lösung war bei der für die Suche eingestellten Temperatur von 35 °C einphasig (Tabelle 4.7, ME9 und ME10). Als organisches Lösungsmittel wurde bei der Suche nach der Zusammensetzung eines stabilen, einphasigen Gemisches nicht nur Chloroform, sondern auch Dichlormethan sowie Dichlorethan untersucht. Mit diesen beiden Lösungsmitteln konnte allerdings keine einphasige Mischung erreicht werden, auch durch Zugabe von mehr als 0,5 ml Butanol konnte der weiße, gallertartige Niederschlag nicht aufgelöst werden.

Die Zusammensetzung von ME9 wurde als Reaktionsmedium eingesetzt (Messung 68). Auch hier wurde kein Reaktionsfortschritt beobachtet. Allerdings konnte durch die Reaktionsvorbereitung nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil des Chloroforms vor Beginn der Reaktion verdampft war und daher die zur Bildung einer Mikroemulsion benötigten Massenverhältnisse nicht eingehalten wurden. Da Chloroform auch als Lösungsmittel für die Durchführung der Reaktion in homogener Lösung keinen Erfolg zeigte, wurde der Versuch, eine Mikroemulsion aus Chloroform und Wasser als Reaktionsmedium zu nutzen, fallengelassen.

4.6.2 Ethylacetat / Wasser

Ethylacetat wurde in verschiedenen Veröffentlichungen zur Zweiphasenkatalyse als polares, aber nicht mit Wasser mischbares Lösungsmittel eingesetzt. Seine Einsatzmöglichkeiten in Mikroemulsionen wurden daher untersucht. Auch aus Ethylacetat und Wasser konnten mit verschiedenen Tensiden stabile Mikroemulsionen gebildet werden. Es wurden drei verschieden hoch ethoxylierte **Marlipal**-Tenside sowie **Marlinat 242/90** getestet. Bei einem Wasseranteil von 50 % konnten mit Hilfe der Marlipal-Tenside Mikroemulsionen gefunden werden, deren Einphasengebiet sich mit steigendem des Ethoxylierungsgrades leicht zu höheren Temperaturen verschob (15 bis 30 °C für O13/60, 20 bis 35 °C für O13/70, 25 bis 40 °C für O13/80). Dadurch wäre bei einem Einsatz dieser Gemische als Reaktionsmedium eine Auswahl des Tensids passend zur gewählten Reaktionstemperatur möglich.

Die Mischung mit Marlinat blieb auch bei höheren Temperaturen zweiphasig. Erst bei niedrigeren Wasseranteilen wurde auch mit diesem Tensid ein einphasiges Gemisch erhalten. In Tabelle 4.8 sind die Zusammensetzungen der untersuchten Mikroemulsionen zusammengefaßt. Die Zusammensetzung von ME16 wurde als Reaktionsmedium eingesetzt (Messung 69). Die Reaktion lief zwar ab, wurde aber extrem verlangsamt. Nach 15 min Reaktionszeit waren erst 10 % des Substrates umgesetzt.

Auch die Anwesenheit von Ethylacetat im Standardansatz reduzierte die Reaktionsgeschwindigkeit stark (Messung 70). Durch die Zugabe von 20 ml Ethylacetat bildete sich eine trübe Emulsion. Die Reaktionszeit bis zu einem Umsatz von $X = 95$ % verlängerte sich auf 45 min. Zusätzlich wurde dabei die Enantioselektivität auf 80 % abgesenkt.

Tabelle 4.8: Zusammensetzungen der Mikroemulsionen aus Ehtylacetat und Wasser. Angabe des untersuchten einphasigen Bereichs

	Tensid	α	γ	einphasig
ME11	Marlipal O13/60	0,50	0,24	15 bis 30°C
ME12	Marlipal O13/70	0,50	0,24	20 bis 35°C
ME13	Marlipal O13/80	0,50	0,24	25 bis 40°C
ME14	Marlipal O13/60	0,75	0,24	15 bis 35 °C
ME15	Marlipal O13/70	0,75	0,24	15 bis 35°C
ME16	Marlipal O13/80	0,75	0,24	15 bis 40°C
ME17	Marlinat 242/90	0,75	0,20	33 bis über 50°C

Tabelle 4.9: Zusammensetzungen der Mikroemulsionen aus Toluol und Wasser. Angabe des untersuchten einphasigen Bereichs

	Tensid	α	γ	einphasig
ME18	Marlipal O13/80	0,995	0,24	50°C
ME19	Marlipal O13/100	0,995	0,17	50°C
ME20	SDS + 0,53 g n-Butanol	0,90	0,08	45°C
ME21	SDS + 0,96 g n-Butanol	0,91	0,11	45°C
ME22	SDS + 0,95 g n-Butanol	0,94	0,09	45°C

Auch kleine Mengen Ethylacetat, die sich noch ohne Trübung der Flüssigkeit in den Mizellen von SDS-haltigem Wasser lösen, erhöhten die Reaktionszeit und senkten die Selektivität deutlich auf ca. 80 % ab (Messung 71).

4.6.3 Toluol / Wasser

Obwohl Toluol keine polaren Gruppen enthält, löste sich das Substrat MAC sehr gut in diesem Lösungsmittel. Gleichzeitig konnte damit eine Störung des Katalysatorkomplexes durch komplexierende Sauerstoffunktionen des Lösungsmittels ausgeschlossen werden. Es wurde daher versucht, mit diesem Lösungsmittel eine Zusammensetzung einer stabilen Mikroemulsion zu finden. Mit **Marlipal**-Tensiden konnten bei der Testtemperatur von 50 °C jedoch lediglich dann klare, einphasige Mischungen hergestellt werden, wenn der Wassergehalt extrem niedrig gehalten wurde (unter 0,5 %, ME18 und 19). Aber auch in Emulsionen mit diesen Zusammensetzungen fand keine Reaktion statt (Messung 72).

Unter Zuhilfenahme des Cotensids **n-Butanol** konnten auch mit dem Tensid **SDS** einphasige Lösungen hergestellt werden. Um die Situation während einer Reaktion besser nachzubilden, wurde als wäßrige Phase in diesem Fall eine einprozentige Natriumchloridlösung verwendet. Bei 45 °C konnten so drei einphasige Gemische gefunden werden (ME20 bis ME22 in Tabelle 4.9), die sich in ihrer Zusammensetzung aber sehr ähnlich sind. Die drei Lösungen wurden erhalten, indem Butanol langsam in die Mischung aller übrigen Komponenten getropft wurde, bis das Gemisch einphasig wurde.

Auch hier fand allerdings bei der Verwendung einer Mischung mit der Zusammensetzung

von ME20 als Reaktionsmedium keine Reaktion statt (Messung 73).

Trotz der Untersuchung so vielfältiger Systeme konnte keine Mikroemulsion gefunden werden, in der die Reaktion zufriedenstellend ablief. Zusätzlich zu den schon oben erwähnten Anforderungen an das organische Lösungsmittel, das nicht mit Wasser mischbar sein darf und das Substrat gut lösen muß, wurden noch weitere Einschränkungen für die Durchführung der rhodiumkatalysierten Hydrierung in Mikroemulsionen gefunden. So darf weder das organische Lösungsmittel noch das verwendete Tensid Keto- oder Aldehydgruppen enthalten, da der Rhodium-Kern im Katalysatorkomplex mit Carbonylgruppen starke Komplexbindungen eingeht und dadurch dauerhaft deaktiviert wird.

Als weiterer Grund für die beobachtete vollständige Auslöschung der Katalysatoraktivität konnte nicht ausgeschlossen werden, daß der sehr unpolare Ligand, nicht aber das ionische Rhodiumsalz, in dem organischen Lösungsmittel gelöst wurde. Dann befänden sich die beiden Komponenten des Katalysators in zwei getrennten Phasen und es bestünde keine Möglichkeit zur Bildung des aktiven Komplexes.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Für die homogen katalysierte enantioselektive Hydrierung von MAC in wäßrig-mizellarer Lösung wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Der eingesetzte Katalysator war ein Rhodium-BPPM-Komplex. Es wurde eine Apparatur entworfen und aufgebaut, um die zeitlichen Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes computerunterstützt zu messen und aufzuzeichnen. Die Bestimmung der kinetischen Konstanten erfolgte durch eine nichtlineare Anpassung des Geschwindigkeitsgesetzes an diese Meßdaten mit Hilfe eines hierfür entwickelten Visual-Basic-Programms. Die kinetischen Daten dienten zur Auslegung einer erweiterten Apparatur, die eine kontinuierliche Reaktionsführung ermöglichte. Die Einstrahlung von sichtbarem Licht beschleunigte die Reaktion, was mit dem zur Zeit akzeptierten Reaktionsmechanismus nicht erklärt werden konnte. Um die neuen Beobachtungen zu erklären, wurde ein modifizierter Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Abbildung 4.30), aus dem weiterhin das auch in dieser Arbeit vergewendete Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden kann.
Im einzelnen wurden folgende Aspekte zur Reaktionskinetik behandelt:

- Zur mathematischen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit muß nur der Kreislauf zur Hauptproduktbildung betrachtet werden, da die Reaktion mit einer Selektivität von $S > 95$ % abläuft. Der Wasserstoffverbrauch für die Bildung des als Nebenprodukt entstehenden Enantiomers wird vernächlässigt.

- Geschwindigkeitsbestimmend ist die Addition des Wasserstoffmoleküls an den Katalysatorkomplex (k_2). Bei niedrigen Substratkonzentrationen und tiefen Temperaturen gewinnt die Anlagerung des Substratmoleküls in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion an Einfluß (K_{diss}). Diese Abhängigkeiten beschreibt ein zur Michaelis-Menten-Kinetik analoges Geschwindigkeitsgesetz.

$$\mathrm{K} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{SK} \xrightarrow[+\mathrm{H_2}]{k_2} \mathrm{P} + \mathrm{K}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} &= k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \\ \text{mit} \qquad K_{\mathrm{diss}} &= \frac{k_{-1}}{k_1} \\ \text{und} \qquad A &= \frac{k_2}{k_1} \end{aligned}$$

- In wäßrig-mizellaren Lösungen liegt das Gleichgewicht durch die Einbettung des Katalysators in die Mizellen weit auf der Seite des Substratkomplexes. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz von etwa 90 % unabhängig von der

Substratkonzentration. Im Vergleich zur Durchführung in methanolischer Lösung verringert sich die Dissoziationskonstante des Substratkomplexes von $K_{\mathrm{diss}} = 13{,}1$ mmol/l in Methanol auf $K_{\mathrm{diss}} = 2{,}5$ mmol/l in einer wäßrigen Lösung des Tensids Marlipal O13/80.

- Aufgrund des geringen Einflusses der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktion in mizellarer Lösung vollständig durch diejenige der Wasserstoffaddition bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffaddition und der Gesamtreaktion beträgt etwa $E_{\mathrm{A}} = 30$ kJ/mol. Dieser Wert ist unabhängig vom verwendeten Substrat und vom verwendeten Tensid. Demgegenüber unterscheiden sich die Aktivierungsenergien der Wasserstoffaddition und der Gesamtreaktion bei der Durchführung in Methanol erheblich.
  Die Bildung des Substratkomplexes in der Gleichgewichtsreaktion ist endotherm. Damit wird die Gleichgewichtslage bei steigender Temperatur zum Substratkomplex verschoben. Dies bewirkt den beobachteten sinkenden Einfluß der Gleichgewichtsreaktion auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur.

- Das Geschwindigkeitsgesetz ist erster Ordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration. Der Parameter A ist so klein, daß die Wasserstoffkonzentration im Nenner des Geschwindigkeitsgesetzes keinen Einfluß hat.

- Um Limitierungen durch Stofftransport über die gas/flüssig-Phasengrenze zu vermeiden, muß die Rührerdrehzahl ausreichend hoch gewählt werden. In dem verwendeten Reaktor ist dies oberhalb einer Drehzahl von $n = 800$ min^{-1} gewährleistet. Weitere Stofftransporteinflüsse innerhalb der Lösung und aus der Lösung in die Mizellen können vernachlässigt werden.

- Sobald die Tensidkonzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc des Tensids liegt, hat eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Temperaturen unterhalb von 20 °C wird bei einigen Tensiden die kritische Mizellbildungskonzentration cmc oder die Krafftgrenze unterschritten. Trotz der technischen Qualität der verwendeten Marlipal-Tenside können diese ohne Einschränkungen eingesetzt werden. Lediglich das verwendete Tensid Marlipal 1618/11 enthält eine Verunreinigung, die den Katalysator vollständig deaktiviert.

- Durch eine intensive Beleuchtung des Reaktionsgemisches mit sichtbarem Licht während der Reaktion verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Änderung tritt unverzüglich beim Einschalten der Lampe ein. Nach dem Ausschalten der Lampe steigt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder auf ihren ursprünglichen Wert. Ursache für diesen Effekt ist das Ermöglichen der reduktiven Eliminierung von Wasserstoff aus dem Komplex durch das Licht. Da die oxidative Addition des Wasserstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Einsetzen dieser Rückreaktion verringert.

- Dagegen führt die Bestrahlung der Reaktionslösung mit sichtbarem Licht während der Vorrührphase zu einer 50 %-igen Erhöhung der Katalysatoraktivität. Zum Auslösen dieses Effektes wird eine Zeitspanne mit ununterbrochener Beleuchtung benötigt. Die Länge dieser Zeitspanne ist noch nicht eindeutig bestimmt, nach einer ersten Abschätzung liegt sie zwischen 15 und 30 Minuten. Die Information über eine Beleuchtung

bleibt auch nach dem Ausschalten der Lampe für etwa 15 Minuten im Katalysatorkomplex gespeichert. Wird die Reaktion in dieser Zeit gestartet, bleibt die Information über die gesamte Reaktionszeit erhalten. Die Aktivitätserhöhung ist bei der Verwendung von Itaconsäure als Substrat stärker ausgeprägt als bei MAC. Sie tritt auch auf, wenn das nicht chelatisierende TPP als Phosphinligand eingesetzt wird.
Auslöser der Aktivitätserhöhung ist vermutlich eine Änderung der Koordinierung im Katalysatorkomplex. Durch die Beleuchtung wird eine Isomerisierung ermöglicht, in der die Doppelbindung des Substrats auf die axiale Position der oktaedrischen Umgebung des Zentralatoms verschoben wird. Auf diese Weise stehen die Angriffsstellen für den Wasserstoff in cis-Anordnung zueinander. Die Addition des Wasserstoffmoleküls wird dadurch erleichtert und beschleunigt.

- Um erklären zu können, warum der positive Einfluß der Beleuchtung vor Beginn der Reaktion auch nach dem Ausschalten der Lampe und während der Reaktion erhalten bleibt, muß der Reaktionsmechanismus in einigen Punkten modifiziert werden. Eine wichtige Änderung zum bisherigen Mechanismus ist die Anlagerung des neuen Substratmolekül an den Komplex, bevor das Produkt den Komplex verläßt. Unter Berücksichtigung einiger Vorgaben zur Koordinierung des Substratmoleküls an den Komplex bleibt die cis-Anordnung der Angriffsstellen für den Wasserstoff beim Durchlaufen eines Katalysekreises erhalten. Aus dem modifizierten Reaktionsmechanismus kann weiterhin das auch in dieser Arbeit verwendete Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die homogen katalysierte Hydrierung in wäßrig-mizellarer Lösung auch in einer an der Möglichkeit zur technischen Realisierung ausgerichteten Apparatur durchführbar ist. Die Kombination des Laborreaktors mit einem Ultrafiltrationsmodul ermöglichte die Abtrennung des in die Mizellen eingebetteten Katalysators von der Produktlösung. Die Ultrafiltrationsmembran hält den Katalysator im Reaktorraum, der inklusive aller Zu- und Abführungen sauerstoff frei gehalten werden kann. Mit diesem Aufbau läßt sich die Reaktion in einem Prozeß mit kontinuierlicher Produktabtrennung und Substratdosierung durchführen. Zusätzlich sind neben der Geometrie des Reaktors die Verwendung von Tensiden in technischer Reinheit und von Stickstoff als Schutzgas Schritte in Richtung einer technischen Durchführung.

Die Katalysatoraktivität (*turn over frequency*) beträgt bei dieser Reaktionsführung im Vergleich zu den als Batchversuch durchgeführten kinetischen Messungen unverändert etwa 0,2 s^{-1}. Aufgrund der mehrfachen Rezyklierung des Katalysators wurden *turn over numbers* TON von etwa 400 bzw. 500 erreicht. Der Rückhalt des Katalysators lag bei etwa $R = 80$ %. Da die Abstimmung der Substratdosierung und der Produktfiltration auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der ersten Messung nicht einwandfrei möglich war, wurde in einer zweiten Messung die sequentielle Durchführung der drei Verfahrensschritte (Reaktion, Filtration und Substratdosierung) gewählt.

Schwierigkeiten bei der Durchführung zeigten sich besonders bei der Ultrafiltration. Beim Übergang von einer einfachen Tensidlösung zum Reaktionsgemisch trat verstärkt Konzentrationspolarisation auf. Zusätzlich bereitete das Fördern der gasgesättigten Reaktionslösung durch den Filtrationskreislauf technische Probleme, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr gelöst werden konnten. Bevor die kontinuierliche Reaktionsführung weiter untersucht wird, sollte daher der Filtrationsschritt optimiert werden, so daß eine gesicherte Vorhersage der Permeatströme in Abhängigkeit vom Transmembrandruck möglich wird. Zusammen mit der

durch diese Arbeit sehr genauen Kenntnis der Reaktionskinetik ist damit ein verbessertes Abstimmen der Stoffströme für die Reaktion, Filtration und Substratdosierung und eine kontinuierliche Reaktionsführung über einen längeren Zeitraum möglich.

Wenn diese technischen Probleme gelöst sind, ist es sinnvoll, die Suche nach einer geeigneten Mikroemulsion wieder aufzunehmen. In dieser Arbeit beschränkte sich die Suche darauf, die Hydrierung von MAC zu ermöglichen. Durch die eingeschränkte Löslichkeit dieses Substrats war die Auswahl an möglichen organischen Lösungsmitteln klein. Die Ausweitung des Verfahrens auf andere, auch technisch interessantere Substanzen führt zu einer erweiterten Auswahl von Lösungsmitteln. Denkbar wäre die Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan, deren Mikroemulsionen mit Wasser sehr gut untersucht sind.

Der Einfluß von Lichteinstrahlung auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde erst zu einem späten Zeitpunkt dieser Arbeit entdeckt. Die Hintergründe dieses Effekts sind daher noch nicht vollständig geklärt. Folgende Fragen sind während der Diskussionen in den letzten Wochen und Monaten aufgetaucht und konnten bisher nicht beantwortet werden.

Wie unterscheiden sich die ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren des beleuchteten und unbeleuchteten Katalysatorkomplexes voneinander? Können einzelne Spezies aus dem Katalysekreislauf isoliert werden?

Wie lange muß in der Vorrührphase beleuchtet werden, um den Effekt auszulösen? Reicht es aus, wenn der in dieser Vorrührphase gebildete Katalysatorkomplex vor Beginn der Reaktion nur kurz beleuchtet wird?

Wie lange wird die Information über eine Beleuchtung während der Vorrührphase in einer anschließenden unbeleuchteten Rührphase gespeichert? Wann vergißt der Katalysator, daß er beleuchtet wurde?

Geht die Information über eine Beleuchtung verloren, wenn die Reaktion vollständig abgelaufen ist und kein Substrat zur Komplexierung vorhanden ist? Wird anschließend erneut zudosiertes Substrat mit erhöhter oder mit ursprünglicher Katalysatoraktivität hydriert?

Treten die Aktivitätserhöhung durch Beleuchtung vor der Reaktion und die Aktivitätssenkung durch Beleuchtung während der Reaktion tatsächlich vollkommen unabhängig voneinander auf?

Ist die Deaktivierung des Katalysators während der Reaktion ebenfalls auf einen bestimmten Energiebereich beschränkt?

Ist der vorgeschlagene modifizierte Reaktionsmechanismus ohne Widersprüche zu anderen Beobachtungen?

Lassen sich die beobachteten Effekte und die Erklärungen auf weitere Substrate und Liganden sowie auf andere übergangsmetallkatalysierte Reaktionen wie die Hydroformylierung, Metathese oder Polymerisationen übertragen?

Literaturverzeichnis

[1] Opensource, 2002.

[2] M. J. Burk. Modular Phospholane Ligands in Asymmetric Catalysis. *A. Chem. Res.*, 33:363–72, 2000.

[3] G. Oehme, E. Paetzold, R. Selke. Increase in activity and enantioselectivity in asymmetric hydrogenation reactions catalysed by chiral rhodium(I) complexes as a consequence of the action of amphiphiles. *Journal of Molecular Catalysis*, 71:L1–L5, 1992.

[4] J. Hagen. *Chemische Reaktionstechnik*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1993.

[5] E. Müller-Erlwein. *Chemische Reaktionstechnik*. B.G.Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1998.

[6] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999.

[7] R. I. Masel. *Chemical Kinetics and Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001.

[8] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990.

[9] D. Myers. *Surfaces, Interfaces, and Colloids*. Wiley-VCH, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999.

[10] I. Grassert, E. Paetzold, G. Oehme. Influence of Different Types of Amphiphiles on the Rhodium(I)Complex-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of (Z)-Methyl-α-acetamidocinnamate in Aqueous Medium. *Tetrahedron*, 49(30):6605–6612, 1993.

[11] R. Selke, M. Ohff, A. Riepe. Asymmetric Hydrogenation - Influence of the Structure of Carbohydrate Derived Catalysts on the Relative Enantioselectivity OH/Me Regarding Acid and Ester Substrates and its Inversion - Selectivity Increase in Water by Amphiphiles. *Tetrahedron*, 52(48):15079–15102, 1996.

[12] F. M. Menger. Aggregate organischer Moleküle mit Kollektiveigenschaften. *Angew. Chem.*, 103:1104–1118, 1991.

[13] A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla, D. O. Shah. Importance of Micellar Kinetics in Relation to Technological Processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245:1–15, 2002.

[14] M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, R. Schomäcker. On the nanoparticle synthesis in microemulsions: detailed characterization of an applied reaction mixture. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 163:3–15, 2000.

[15] C. Bravo, J. R. Leis, M. E. Pena. Effects of Alcohols on Catalysis by Dodecyl Sulfate Micelles. *J. Phys. Chem.*, 96:1957–61, 1992.

[16] M. Kahlweit. *Grenzflächenerscheinungen*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1981.

[17] P. López Cornejo, R. Jiménez, M. L. Moyá, F. Sánchez, J. Burgess. Use of the Brönsted Equation in the Interpretation of Micellar Effects in Kinetics. *Langmuir*, 12(21):4981–86, 1996.

[18] W. R. A. Vauck, H. A. Müller. *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1992.

[19] M. Lade. *Charakterisierung Von Mikroemulsionen Aus Technischen Nichtionischen Tensiden*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001.

[20] B. Orlich. Trennung von Mikroemulsionen durch eine kontinuierlich betriebene Ultrafiltration. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1997.

[21] I. Issid, M. Lavergne, D. Lemordant. Using micelles to determine the pore size of UF membranes. *Journal of Membrane Science*, 74(3):279–87, 1992.

[22] C. K. Kim, S. S. Kim, D. W. Kim, J. C. Lim, J. J. Kim. Removal of aromatic compounds in the aqueous solution via micellar enhanced ultrafiltration: Part 1. Behavior of nonionic surfactants. *Journal of Membrane Science*, 147:13–22, 1998.

[23] F. Grieser, T. W. Healy, W. P. Hsu, J. P. Kratohvil, G. G. Warr. The micelle size distribution of nonionic surfactants determined by ultrafiltration. *Colloids and Surfaces*, 42(1):97–112, 1989.

[24] M. Hebrant, N. Francois, C. Tondre. Comparison of micellar ultrafiltration and solvent extraction for the removal of copper ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 143(1):77–88, 1998.

[25] M. Belkacem, H. Matamoros, C. Cabassud, Y. Aurelle, J. Cotteret. New results in metal working wastewater treatment using membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 106:195–205, 1995.

[26] S. Akita, L. Yang, H. Takeuchi. Micellar-enhanced ultrafiltration of gold(III) with nonionic surfactant. *Journal of Membrane Science*, 133:189–194, 1997.

[27] C. Tondre, M. Hebrant. Micellar and microemulsion systems to perform heterogeneous reactions, biphasic extraction and solute transport. *Journal of Molecular Liquids*, 72(1-3):279–94, 1997.

[28] M. Hebrant, P. Mettelin, C. Tondre, J.-P. Joly, C. Larpent, X. Chasseray. AOT reversed micelles as carriers of amino acids across liquid membranes. Search for selectivity and chirality effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 75:257–67, 1993.

[29] E. Pramauro, E. Pelizzetti. The Effect of Surface Active Compounds on Chemical Processes Occuring in Aquatic Environments. *Colloids and Surfaces*, 48:193–208, 1990.

[30] T. J. M. De Bruin, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, L. M. Rodenburg, H. A. G. Niederländer, A. Koudijs, P. E. M. Overdevest, A. van der Padt, E. J. R. Sudhölter. Separation of amino acid enantiomers by micelle-enhanced ultrafiltration. *Chirality*, 12(8):627–36, 2000.

[31] P. E. M. Overdevest, A. van der Padt, J. T. F. Keurentjes, K. vant't Riet. Langmuir isotherms for enantioselective complexation of (D/L)-phenylalanine by cholesteryl-L-glutamate in nonionic micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 163(2-3):209–24, 2000.

[32] S. Marx, E. Weber. Extraction of a Dissolved Organic Contaminant from Water into an Aqueous Surfactant Solution across a Microporous Membrane. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80:224–230, 2002.

[33] C. de Bellefon, N. Tanchoux, S. Caravieilhes. New reactors and methods for the investigation of homogeneous catalysis. *J. Organomet. Chem.*, 567:143–150, 1998.

[34] H. Fuhrmann, T. Dwars, D. Michalik, G. Holzhüter, C. Grüttner, U. Kragl, G. Oehme. Catalyst Encapsulation and Substrate Solubilization in Polymer-Surfactant Complexes and Their Use in a Membrane Reactor. *Adv. Synth. Catal.*, 345(1+2):202–10, 2003.

[35] T. Dwars, J. Haberland, I. Grassert, G. Oehme, U. Kragl. Asymmetric hydrogenation in a membrane reactor: Recycling of the chiral catalyst by using a retainable micellar system. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 168:81–86, 2001.

[36] K. De Smet, S. Aerts, E. Ceulemans, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs. Nanofiltration-coupled catalysis to combine the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chem. Commun.*, Seiten 597–598, 2001.

[37] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Hrsg. *Comprehensive Asymmetric Catalysis I.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999.

[38] W. A. Herrmann, B. Cornils. Metallorganische Homogenkatalyse - Quo vadis? *Angew. Chem.*, 109:1074–1095, 1997.

[39] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner. Wasserlösliche Liganden, Metallkomplexe und Komplexkatalysatoren: Synergismen aus Homogen- und Heterogenkatalyse. *Angew. Chem.*, 105:1588–1609, 1993.

[40] F. G. Helfferich. *Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions*, volume 38 of *Comprehensive Chemical Kinetics*. Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001.

[41] S. I. Ahmad, S. Friberg. Catalysis in Micellar and Liquid-Cristalline Phases. I. The System Water-Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Hexanol. *J. Am. Chem. Soc.*, 94:5196–5199, 1972.

[42] R. Selke, H. Pracejus. Phosphinites of carbohydrates as chiral ligands for asymmetric synthesis catalysed by complexes Part II. Superiority of Phenyl 4,6-O-(R)-Benzylidene-2,3-O-bis(Diphenylphosphino)-β-D-Glucopyranoside for Rhodium(I)-catalysed hydrogenation of amino acid precursors. *Journal of Molecular Catalysis*, 37:213–225, 1986.

[43] J. You, X. Yu, K. Liu, Q. Xiang, R. Xie. Synthesis of novel chiral lipophilic pyridyl-containing β-amino alcohol ligands and enantioselective hydrolysis of α-amino acid esters by chiral metallomicelles. *Tetrahedron: Asymmetry*, 10:243–254, 1999.

[44] X. Zeng, Y. Zhang, X. Yu, A. Tian. Metallomicellar Catalysis. Cleavage of p-Nitrophenyl Picolinate in Copper(II) Coordinating N-Myristoyl-N-(β-hydroxyethyl)ethylenediamine in CTAB Micelles. *Langmuir*, 15(5):1621–24, 1999.

[45] S. Couderc, J. Toullec. Catalysis of Phosphate Triester Hydrolysis by Micelles of Hexadecyltrimethylammonium anti-Pyruvaldehyde 1-Oximate. *Langmuir*, 17(13):3819–28, 2001.

[46] E. F. De Souza, L. G. Ionescu. Micellar-catalyzed reactions of a phosphate ester: effect of the dielectric constant of the medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149(1-3):609–15, 1999.

[47] R. F. Bakeeva, L. A. Kudryavtseva, V. E. Beliskii, S. B. Fedorov, B. E. Ivanov. Catalysis of the hydrolysis of phosphorus acid esters by mixed n-decylammonium chloride/n-decylamine micelles. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya*, 8:2003–06, 1996.

[48] T. J. Broxton. Micellar catalysis of organic reactions. XXXVIII. A study of the catalytic effect of micelles of 3-hydroxymethyl-1-tetradecylpyridinium bromide on amide hydrolysis and nucleophilic aromatic substitution. *Australian Journal of Chemistry*, 51(7):541–43, 1998.

[49] T. J. Broxton, A. Nasser. Micellar catalysis of organic reactions. Part 37. A comparison of the catalysis of ester and amide hydrolysis by copper-containing micelles. *Canadian Journal of Chemistry*, 75(2):202–06, 1997.

[50] G. Moreno Hagelsieb, A. Gomez-Puyou, X. Soberon. Escherichia coli TEM1 β-lactamase in CTAB reverse micelles: exchange/diffusion-limited catalysis. *FEBS Letters*, 459(1):111–14, 1999.

[51] G. P. Panigrahi, R. Swain. Sodium lauryl sulfate catalysis in the oxidation of cyclohexanone and 2-hydroxycyclohexanone by V(V). *Journal of Surface Science and Technology*, 15(3-4):125–36, 1999.

[52] Kabir-Ud-Din, M. Akram, MD. Z. A. Rafiquee, Z. Khan. Micellar Effects on the Rates of the Condensation Reaction Between Copper(II)-Histidine Complex and Ninhydrin. *International Journal of Chemical Kinetics*, 31(10):729–36, 1999.

[53] G. K. van der Wel, J. W. Wijnen, J. B. F. N. Engberts. Solvent Effects on a Diels-Alder Reaction Involving a Cationic Diene: Consequences of the Absence of Hydrogen-Bond Interactions for Accelerations in Aqueous Media. *Journal of Organic Chemistry*, 61(25):9001–05, 1996.

[54] A. Dominguez, E. Iglesias. Micellar Effects on the Ionic-Redox Reaction BrO_3^-/Br^- in Acid Medium. *Langmuir*, 14(10):2677–83, 1998.

[55] J. Wang, Y. Liu, S. Cheng, Y. Shango, X. Zeng. Effects of Single micelle of Surfactant on the Hydride Transfer Reaction between Leuco Methylene Blue and 2,5-Dihydroxy-1,4-Benzoquinone. *Sichuan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 39(2):311–14, 2002.

[56] Y. Zhang, S. Cheng, X. Yu, J. Xie, X. Zeng, G. Li. Micellar catalysis for consecutive first order reactions. *Sichuan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 35(4):590–95, 1998.

[57] M. Haumann. *Hydroformylation of Higher Alkenes in Microemulsions*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001.

[58] B. Orlich, H. Berger, M. Lade, R. Schomäcker. Stability and Activity of Alcohol Dehydrogenases in W/O-Microemulsions: Enantioselective Reduction Including Cofactor Regeneration. *Biotechnol. Bioeng.*, 70(6):638–46, 2000.

[59] B. Orlich, R. Schomäcker. Enzymatic Reduction of a Less Water-Soluble Ketone in Reverse Micelles with NADH Regeneration. *Biotechnol. Bioeng.*, 65(3):357–62, 1999.

[60] F. M. Menger, C. E. Portnoy. *J. Am. Chem. Soc.*, 89:4689, 1967.

[61] A. Rodriguez, M. Munoz, M. del Mar Graciani, G. Fernandez, M. L. Moya. Study of the reaction 1-methoxy-4-(methylthio)benzene + IO_4^-: Importance of micellar medium effects. *New J. Chem.*, 25:1084–90, 2001.

[62] G. Calvaruso, F. P. Cavasino, C. Sbriziolo, M. Liria Turco Liveri. Interaction of the Chloropentaaminecobalt(III) Cation with Mixed Micelles of Anionic and Non-ionic Surfactants: A Kinetic Study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(7):1075–79, 1995.

[63] W. S. Knowles. Asymmetric Hydrogenation. *Acc. Chem. Res.*, 16:106–112, 1983.

[64] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff. Asymmetric Hydrogenation. Rhodium Chiral Bisphosphine Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(18):5946–52, 1977.

[65] B. E. Hanson. New directions in water soluble homogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 185-186:795–807, 1999.

[66] H.-U. Blaser. The Chiral Switch of (S)-Metolachlor: A Personal Account of an Industrial Odyssey in Asymmetric Catalysis. *Adv. Synth. Catal.*, 344(1):17–31, 2002.

[67] I. Ojima, N. Clos, C. Bastos. Recent advances in catalytic asymmetric reactions promoted by transition metal complexes. *Tetrahedron*, 45(22):6901–6939, 1989.

[68] B. Cornils, W. A. Herrmann, Hrsg. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998.

[69] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner. Die technische Anwendung wasserlöslicher Katalysatoren. *Chemie in unserer Zeit*, 35(5):306–12, 2001.

[70] H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer. Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments. *Adv. Synth. Catal.*, 345(1+2):103–51, 2003.

[71] A. Ohashi, S. Kikuchi, M. Yasutake, T. Imamoto. Unsymmetrical P-Chirogenic Bis(phosphane) Ligands: Their Preparation and Use in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation. *Eur. J. Org. Chem.*, Seiten 2535–46, 2002.

[72] M. van Den Berg, A. J. Minnaard, R. M. Haak, M. Leeman, E. P. Schudde, A. Meetsma, B. L. Feringa, A. H. M. de Vries, C. E. P. Maljaars, C. E. Willans, D. Hyett, J. A. F. Boogers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries. Monodentate Phosphoramidites: A Breakthrough in Rhodium-Catalysed Asymmetric Hydrogenation of Olefins. *Adv. Synth. Catal.*, 345(1+2):308–23, 2003.

[73] S. Gladiali, S. Medici, T. Kégl, L. Kollàr. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Rh(I) Complexes with (S)-BINAPO, an Axially Chiral Inducer Capable of Hemilabile P,O-Heterobidentate Coordination. *Monatshefte für Chemie*, 131:1351–1361, 2000.

[74] M. T. Reets, G. Mehler. Hoch enantioselektive Rh-katalysierte Hydrierungen unter Verwendung von chiralen Monophosphit-Liganden. *Angew. Chem.*, 112(21):4047–48, 2000.

[75] Q. Zeng, H. Liu, X. Cui, A. Mi, Y. Jiang, X. Li, M. C. K. Choi, A. S. C. Chan. Highly enantioselective hydrogenation of α-dehydroamino acids by rhodium complex with H_8-MonoPhos. *Tetrahedron: Asymmetry*, 13:115–17, 2002.

[76] I. V. Komarov, A. Börner. Highly Enantioselective or Not? – Chiral Monodentate Monophosphorus Ligands in the Asymmetric Hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(7):1197–1200, 2001.

[77] W. Li, Z. Zhang, D. Xiao, X. Zhang. Synthesis of Chiral Hydroxyl Phospholanes from D-mannitol and Their Use in Asymmetric Catalytic Reactions. *J. Org. Chem.*, 65:3489–96, 2000.

[78] J. Holz, R. Kadyrov, S. Borns, D. Heller, A. Börner. Cooperative attractive interactions in asymmetric hydrogenations with dihydroxyphosphine Rh(I) catalysts - a competition study. *J. Organomet. Chem.*, 603:61–68, 2000.

[79] S. Borns, R. Kadyrov, D. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, J. Holz, A. Börner. Catalytic and Structural Features of Hydroxy and Methoxy Groups as Hemilabile Coordinating Ligands in Chiral (Diphosphane)Rhodium(I) Hydrogenation Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Seiten 1291–1295, 1998.

[80] T. P. Dang, H. B. Kagan. The Asymmetric Synthesis of Hydratropic Acid and Aminoacids by Homogeneous Catalytic Hydrogenation. *Chem. Comm.*, Seite 481, 1971.

[81] K. Achiwa. Asymmetric Hydrogenation with New Chiral Functionalized Bisphosphine-Rhodium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 98:8265–8266, 1976.

[82] H. Shimizu, T. Saito, H. Kumobayashi. Synthesis of Novel Chiral Benzophospholanes and Their Application in Asymmetric Hydrogenation. *Adv. Synth. Catal.*, 345(1+2):185–89, 2003.

[83] W. Li, X. Zhang. Synthesis of 3,4-O-Isopropylidene-(3S,4S)-dihydroxy-(2R,5R)-bis(diphenylphosphino)hexane and Its Application in Rh-Catalyzed Highly Enantioselective Hydrogenation of Enamides. *J. Org. Chem.*, 65:5871–74, 2000.

[84] E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, E. Horwood, D. J. Hyett, A. G. Orpen, P. G. Pringle. Rationally designed improvement of the bis(phospholano)ethane ligands for asymmetric hydrogenation leads to a reappraisal of the factors governing the enantioselectivity of Duphos catalysts. *Chem. Commun.*, Seiten 1663–64, 2000.

[85] F. Maienza, F. Spindler, M. Thommen, B. Pugin, C. Malan, A. Mezzetti. Exploring Stereogenic Phosphorus: Synthetic Strategies for Diphosphines Containing Bulky, Highly Symmetric Substituents. *J. Org. Chem.*, 67:5239–49, 2002.

[86] F. Giullen, M. Rivard, M. Toffano, J.-Y. Legros, J.-C. Daran, J.-C. Fiaud. Synthesis and first application of a new family of chiral monophosphine ligand: 2,5-diphenylphospholanes. *Tetrahedron*, 58:5895–5904, 2002.

[87] I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto. Asymmetric Hydrogenation Catalyzed by (S,S)-R-BisP*-Rh and (R,R)-R-MiniPHOS Complexes: Scope, Limitations, and Mechanism. *Adv. Synth. Catal.*, 343(1):118–36, 2001.

[88] T. Imamoto, J. Watanabe, Y. Wada, H. Masuda, H. Yamada, H. Tsuruta, S. Matsukawa, K. Yamaguchi. P-Chiral Bis(trialkylphosphine) Ligands and Their Use in Highly Enantioselective Hydrogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:1635–1636, 1998.

[89] W. S. Knowles, M. J. Sabacky. Catalytic Asymmetric Hydrogenation employing a Soluble, Optically Active, Rhodium Complex. *Chem. Comm.*, Seiten 1445–1446, 1968.

[90] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff. Asymmetric Hydrogenation with a Complex of Rhodium and a Chiral Bisphosphine. *J. Am. Chem. Soc.*, 97:2567–2568, 1975.

[91] R. Kadyrov, D. Heller, R. Selke. New carbohydrate bisphosphites as chiral ligands. *Tetrahedron: Asymmetry*, 9:329–340, 1998.

[92] R. Selke, M. Schwarze, H. Baudisch, I. Grassert, M. Michalik, G. Oehme, N. Stoll, B. Costisella. Carbohydrate phosphinites as chiral ligands for asymmetric syntheses catalyzed by complexes. Part X. Importance off all-equatorial arrangement in vicinal bisphosphinite hexapyranoside ligands for rhodium catalyzed asymmetric hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis*, 84:223–237, 1993.

[93] W. Chen, J. Xiao. Enantioselective hydrogenation with inexpensive, easily available monodentate phosphite ligands. *Tetrahedron Letters*, 42:2897–99, 2001.

[94] M. T. Reetz, T. Neugebauer. Neue Diphosphitliganden für die katalytische asymmetrische Hydrierung: die entscheidende Rolle von konformationsenantiomeren Diolen. *Angew. Chem.*, 111:134–137, 1999.

[95] O. Pamies, M. Dieguez, G. Net, A. Ruiz, C. Claver. Highly Enantioselective Rh-Catalyzed Hydrogenation Based on Phosphine-Phosphite Ligands Derived from Carbohydrates. *J. Org. Chem.*, 66:8364–69, 2001.

[96] F. Maienza, M. Wörle, P. Steffanut, A. Mezzetti. Ferrocenyl Diphosphines Containing Stereogenic Phosphorus Atoms. Synthesis and Application in the Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation. *Organometallics*, 18:1041–49, 1999.

[97] L. Weber. Phosphorheterocyclen: von Laborkuriositäten zu Liganden in hocheffizienten Katalysatoren. *Angew. Chem.*, 114(4):583–92, 2002.

[98] C. Darcel, E. B. Kaloun, R. Merdès, D. Moulin, N. Riegel, S. Thorimbert, J. P. Genêt, S. Jugé. Direct use of chiral or achiral organophosphorus boranes as pro-ligands for transition metal catalyzed reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 624:333–43, 2001.

[99] M. Ostermeier, J. Prieá, G. Helmchen. Ein- und zweizähnige Phosphinane – neue chirale Liganden und ihr Einsatz in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung. *Angew. Chem.*, 114(4):625–28, 2002.

[100] U. Nagel, C. Roller. Enantioselektive Katalyse, XVIII [1]: Der Einfluß nicht koordinierter Stereozentren auf die enantioselektive Hydrierung. *Z. Naturforsch.*, 53b:211–223, 1998.

[101] O. Pàmies, G. Net, A. Ruiz, C. Claver. A New Diphosphane Derived from Carbohydrates as an Effective Ligand for Asymmetric Hydrogenation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Seiten 2011–2016, 2000.

[102] W. Leitner. Reactions in Supercritical Carbon Dioxide ($scCO_2$). *Top. Curr. Chem.*, 206:107–132, 1999.

[103] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher. Synthese N-substituierter (R,R-3,4-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidine und Anwendung ihrer Rhodiumkomplexe zur asymmetrischen Hydrierung von α-(Acylamino)acrylsäure-Derivaten. *Chem. Ber.*, 119:3326–3343, 1986.

[104] U. Kragl, T. Dwars. The development of new methods for the recycling of chiral catalysts. *Trends in Biotechnology*, 19:442–449, 2001.

[105] C. Merckle, S. Haubrich, J. Blümel. Immobilized rhodium hydrogenation catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry*, 627:44–54, 2001.

[106] H. Yang, H. Gao, R. J. Angelici. Hydrogenation of Arenes under Mild Conditions Using Rhodium Pyridylphosphine and Bipyridyl Complexes Tethered to a Silica-Supported Palladium Heterogeneous Catalyst. *Organometallics*, 19:622–29, 2000.

[107] H. Gao, R. J. Angelici. Rhodium-phosphine complex catalysts tethered on silica-supported heterogeneous metal catalysts: arene hydrogenation under atmospheric pressure. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 149(1-2):63–74, 1999.

[108] A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi. Combining the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis: rhodium complex on functionalized MCM-41 for the hydrogenations of arenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168:303–06, 2001.

[109] H. H. Wagner, H. Hausmann, W. F. Hölderich. Immobilization of Rhodium Diphosphine Complexes on Mesoporous Al-MCM-41 Materials: Catalysts for Enantioselective Hydrogenation. *J. Cat.*, 203:150–156, 2001.

[110] P. Mastrorilli, A. Rizzuti, G. Romanazzi, G. P. Suranna, R. Gobetto, C. F. Nobile. Synthesis and catalytic activity of new supported rhodium(I) complexes for the enantioselective hydrogenation of methyl-(Z)-α-N-acetamidocinnamate. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 180:177–185, 2002.

[111] P. Mastrorilli, A. Rizzuti, G. P. Suranna, C. F. Nobile. Supported rhodium catalysed hydrogenation reactions under mild conditions. *Inorganica Chimica*, 304:17–20, 2000.

[112] K. Polborn, K. Severin. Biomimetic Catalysis with an Immobilised Chiral Rhodium(III) Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Seiten 1687–92, 2000.

[113] T. Malmström, C. Andersson. Rhodium catalysed enantioselective hydrogenation in water using pyrphos bound to poly-acrylic acid as ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 157:79–82, 2000.

[114] H. Yu, Q. Hu, L. Pu. Synthesis of a rigid and optically active poly(BINAP) and its application in asymmetric catalysis. *Tetrahedron Letters*, 41:1681–85, 2000.

[115] Q. Fan, G. Deng, X. Chen, W. Xie, D. Jiang, D. Liu, A. S. C. Chan. A highly effective water-soluble polymer-supported catalyst for the two-phase asymmetric hydrogenation: preparation and use of a PEG-bound BINAP ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 159:37–43, 2000.

[116] A. Wolfson, S. Janssens, I. Vankelecom, S. Geresh, M. Gottlieb, M. Herskowitz. Aqueous enantioselective hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate with Rh-MeDuPhos occluded in PDMS. *Chem. Commun.*, Seiten 388–389, 2002.

[117] J. Jamis, J. R. Anderson, R. S. Dickson, E. M. Campi, W. R. Jackson. Modified silica-heterogenised catalysts for use in aqueous enantioselective hydrogenations. *Journal of Organometallic Chemistry*, 627:37–43, 2001.

[118] A. Borsla, A. M. Wilhelm, H. Delmas. Hydrogenation of olefins in aqueous phase, catalyzed by polymer-protected rhodium colloids: kinetic study. *Catalysis Today*, 66:389–95, 2001.

[119] F. Gelman, D. Avnir, H. Schumann, J. Blum. Sol-gel entrapped chiral rhodium and ruthenium complexes as recyclable catalysts for the hydrogenation of itaconic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 146(1-2):123–28, 1999.

[120] R. Abu-Reziq, D. Avnir, J. Blum. A three-phase emulsion/solid-heterogenization method for transport and catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(21):4132–34, 2002.

[121] A. Köckritz, S. Bischoff, V. Morawsky, U. Prüße, K.-D. Vorlop. A novel strategy for heterogenisation of homogeneous and colloidal chiral catalysts and their application in enantioselective reactions. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 180:231–243, 2002.

[122] S. Caravieilhes, C. de Bellefon, N. Tanchoux. Dynamic methods and new reactors for liquid phase molecular catalysis. *Catalysis Today*, 66:145–155, 2001.

[123] N. Tanchoux, C. de Bellefon. Kinetic and Mechanistic study of the H-Transfer Reduction of Dimethyl Itaconate by a Rh/TPPTS Catalyst under Biphasic Conditions: Evidence for a Rhodametallacycle Intermediate. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Seiten 1495–1502, 2000.

[124] C. de Bellefon, N. Tanchoux, S. Caravieilhes, D. Schweich. Concomitant use of liquid-liquid batch and continuous plug flow reactors for kinetic model discrimination. Application to the Rh/TPPTS catalysed reduction of the C-C double bond in dimethylitaconate. *Catalysis Today*, 48:211–219, 1999.

[125] B. Cornils, W. A. Herrmann, Hrsg. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.

[126] S. Trinkhaus, R. Kadyrov, R. Selke, J. Holz, L. Götze, A. Börner. Internal vs. external functionality - a comparative study in the asymmetric hydrogenation in water as solvent. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 144:15–26, 1999.

[127] B. Drießen-Hölscher, J. Heinen. Selective two-phase-hydrogenation of sorbic acid with novel water soluble ruthenium complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 570:141–146, 1998.

[128] J. Heinen, M. Sandoval Tupayachi, B. Drießen-Hölscher. Biphasic homogeneous hydrogenation of sorbic acid with water soluble ruthenium catalysts - aspects of mass transfer. *Catalysis Today*, 48:273–278, 1999.

[129] D. Chandrika Mudalige, G. L. Rempel. Novel water soluble catalysts for hydrogenation of olefins and low molecular weight polymers in aqueous and aqueous/organic biphasic media. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 116:309–316, 1997.

[130] M. Beller, J. G. E. Krauter, A. Zapf, S. Bogdanovic. Carbohydrate-substituted phosphines as new ligands for two-phase catalysis - synthesis and application. *Catalysis Today*, 48:279–290, 1999.

[131] P. Wasserscheid, W. Keim. Ionische Flüssigkeiten – neue „Lösungen“ für die übergangsmetallkatalyse. *Angew. Chem.*, 112:3926–45, 2000.

[132] S. Steines, P. Wasserscheid, B. Drießen-Hölscher. An Ionic Liquid as Catalyst Medium for Stereoselective Hydrogenations of Sorbic Acid with Ruthenium Complexes. *Journal für praktische Chemie*, 324(4):348–54, 2000.

[133] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont. Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Inorganica Chimica Acta*, 255:207–09, 1997.

[134] A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, J. Dupont. Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-n-butyl-3-methylimmidazolium tetrafluoroborate molten salt. *Tetrahedron Asymmetry*, 8(2):177–79, 1997.

[135] H. Fuhrmann, I. Grassert, T. Schareina, G. Holzhüter, G. Oehme. Polymerized Ionic Amphiphiles: Synthesis and Effects in the Enantioselective Hydrogenation of an Amino Acid Precursor. *Macromol. Chem. Phys.*, 202:426–34, 2001.

[136] I. Grassert, G. Oehme. Aqueous micellar and non-micellar effects during the asymmetric hydrogenation of dehydroamino acid derivates: influence of amphiphiles on enantioselectivity and α-CH/CD exchange. *Journal of Organometallic Chemistry*, 621:158–65, 2001.

[137] I. Grassert, V. Vill, G. Oehme. Investigations of the influence of carbohydrate amphiphiles on the complex catalysed asymmetric hydrogenation of (Z)-methyl-α-acetamidocinnamate in water. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 116:231–236, 1997.

[138] R. Selke, J. Holz, A. Riepe, A. Börner. Impressive Enhancement of the Enantioselectivity for a Hydroxy-Containing Rhodium(I) Bisphosphine Catalyst in Aqueous Solution by Micelle-Forming Amphiphiles. *Chem. Eur. J.*, 4(5):769–771, 1998.

[139] G. Oehme, I. Grassert, E. Paetzold, R. Meisel, K. Drexler, H. Fuhrmann. Complex catalyzed hydrogenation and carbon-carbon bond formation in aqueous micelles. *Coordination Chemistry Reviews*, 185-186:585–600, 1999.

[140] M. Ludwig, R. Kadyrov, H. Fiedler, K. Haage, R. Selke. Dependence of Enantioselectivity on the Distribution of a Chiral Hydrogenation Catalyst between an Aqueous and a Micellar Phase: Investigations Using Pulsed Field Gradient Spin Echo NMR Spectroscopy. *Chem. Eur. J.*, 7:3298–3304, 2001.

[141] F. Robert, G. Oehme, I. Grassert, D. Sinou. Influence of amphiphile concentration on the enantioselectivity in the rhodium-catalyzed reduction of unsaturated substrates in water. *J. Mol. Cat. A: Chem*, 156:127–32, 2000.

[142] V. Fehring, R. Kadyrov, M. Ludwig, J. Holz, K. Haage, R. Selke. Synthesis of achiral, but unsymmetric, seven-membered rhodium(I)-chelates for hydrogenation in the chiral environment of alkyl polyglucoside micelles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 621:120–29, 2001.

[143] D. Meißner. *Synthese und Charakterisierung Von Cholesterolamphiphilen Zur Untersuchung Stereoselektiver Wechselwirkungen in Mizellen und Vesikeln.* Dissertation, Universität Rostock, 1997.

[144] G. Oehme, I. Grassert, S. Ziegler, R. Meisel, H. Fuhrmann. Catalytic asymmetric hydrogenation in micellar media with amphiphilic and non-amphiphilic ligands. *Catalysis Today*, 42:459–470, 1998.

[145] K. Yonehara, K. Ohe, S. Uemura. Highly Enantioselective Hydrogenation of Enamides and Itaconic Acid in Water in the Presence of Water-Soluble Rhodium(I) Catalyst and Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Org. Chem.*, 64:9381–9385, 1999.

[146] R. Noyori. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture 2001). *Adv. Synth. Catal.*, 345(1+2):15–32, 2003.

[147] K. V. L. Crépy, T. Imamoto. Recent Developments in Catalytic Asymmetric Hydrogenation Employing P-Chirogenic Diphosphine Ligands. *Adv. Synth. Catal.*, 345(1+2):79–101, 2003.

[148] J. M. Buriak, J. C. Klein, D. G. Herrington, J. A. Osborn. Probing the Mechanisms of Enantioselective Hydrogenation of Simple Olefins with Chiral Rhodium Catalysts in the Presence of Anions. *Chem. Eur. J.*, 6(1):139–150, 2000.

[149] C. R. Landis, J. Halpern. Asymmetric Hydrogenation of Methyl-(Z)-α-acetamidocinnamate Catalyzed by {1,2-Bis((Phenyl-O-Anisoyl)Phosphino)Ethane}rhodium(I): Kinetics, Mechanism, and Origin of Enantioselection. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:1746 – 1754, 1987.

[150] J. Halpern. Asymmetric Catalytic Hydrogenation: Mechanism and Origin of Enantioselection. In J. D. Morrison, Hrsg., *Asymmetric Synthesis*. Academic Press, Inc., 1985.

[151] M. Sànchez-Delgado, M. Rosales. Kinetic studies as a tool for the elucidation of the mechanism of metal complex-catalyzed homogeneous hydrogenation reactions. *Coord. Chem. Rev.*, 196:249 – 280, 2000.

[152] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books, 1987.

[153] B. Bosnich. *Asymmetric Catalysis*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1986.

[154] P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, J. Bargon. Investigating the Kinetics of Homogeneous Hydrogenation Reactions Using PHIP NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:5311–18, 1999.

[155] I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto. Mechanism of Asymmetric Hydrogenation Catalyzed by a Rhodium Complex of (S,S)-1,2-bis(tert-butylmethylphosphino)ethane. Dihydride Mechanism of Asymmetric Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:7183–94, 2000.

[156] J. S. Giovannetti, C. M. Kelly, C. R. Landis. Molecular Mechanics and NOE Investigations of the Solution Structures of Intermediates in the [Rh(chiral bisphosphine)]$^+$-Catalyzed Hydrogenation of Prochiral Enamides. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:4040–4057, 1993.

[157] C. R. Landis, P. Hilfenhaus, S. Feldgus. Structures and Reaction Pathways in Rhodium(I)-Catalyzed Hydrogenation of Enamides: A Model DFT Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:8741–8754, 1999.

[158] A. Kless, A. Börner, D. Heller, R. Selke. Ab Initio Studies of Rhodium(I)-N-Alkenylamide Complexes with cis- and trans-Coordinating Phosphines: Relevance for the Mechanism of Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Prochiral Dehydroamino Acids. *Organometallics*, 16:2096–2100, 1997.

[159] M. Boudart, G. Djèga-Mariadassou. Kinetic coupling in and between catalytic cycles. *Catal. Lett.*, 29:7 – 13, 1994.

[160] C. de Bellefon, N. Pestre, T. Lamoille, P. Grenouillet, V. Hessel. High Throughput Kinetic Investigations of Asymmetric Hydrogenations with Microdevices. *Adv. Synth. Catal.*, 345(1+2):190–93, 2003.

[161] K. P. C. Vollhardt. *Organische Chemie*. VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990.

[162] Y. Sun, R. N. Landau, J. Wang, C. LeBlond, D. G. Blackmond. A Re-Examination of Pressure Effects on Enantioselectivity in Asymmetric Catalytic Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:1348–1353, 1996.

[163] A. Börner, D. Heller. The economic use of precious chiral diphosphine ligands - DuPHOS and its rhodium(I) COD and NBD complexes. *Tetrahedron Lett.*, 42:223 – 225, 2001.

[164] H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller. Part III. COD versus NBD precatalysts. Dramatic difference in the asymmetric hydrogenation of prochiral olefins with five-membered diphosphine Rh-hydrogenation catalysts. *J. Organomet. Chem.*, 621:89 – 102, 2001.

[165] O. Pàmies, G. Net, A. Ruiz, C. Claver. Chiral Diphosphites as Ligands for the Rhodium- and Iridium-Catalysed Asymmetric Hydrogenation: Precatalyst Complexes, Intermediates and Kinetics of the Reaction. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Seiten 1287–1294, 2000.

[166] V. Herrera, A. Fuentes, M. Rosales, R. A. Sanchez-Delgado, C. Bianchini, A. Meli, F. Vizza. Homogeneous Hydrogenation of Benzo[*b*]thiophene by Use of Rhodium and Iridium Complexes as the Catalyst Precursors: Kinetic and Mechanistic Aspects. *Organometallics*, 16:2465 – 2471, 1997.

[167] M. A. Esteruelas, J. Herrero, M. Martin, L. A. Oro, V. M. Real. Mechanism of the hydrogenation of 2,5-norbornadiene catalyzed by $[Rh(NBD)(PPh_3)_2]BF_4$ in dichloromethane: A kinetic and spectroscopic investigation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 599:178–84, 2000.

[168] S. Wang, F. Kienzle. Development of a Continuous Homogeneous Metal Complex Catalyzed, Asymmetric Hydrogenation under High Pressure (270 bar). *Organic Process Research & Development*, 2:226–229, 1998.

[169] J. Yu, J. B. Spencer. First evidence that the mechanism of catalytic hydrogenation with homogeneous palladium and rhodium catalysts is strongly influenced by substrate polarity. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997:5257–5258, 1997.

[170] A. Börner. The Effect of Internal Hydroxy Groups in Chiral Diphosphane Rhodium(I) Catalysts on the Asymmetric Hydrogenation of Functionalized Olefins. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Seiten 327–337, 2001.

[171] J. March. *Advanced Organic Chemistry.* John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1992.

[172] G. Oehme, B. Heller, P. Wagler. A solar-driven, complex catalyzed pyridine synthesis as alternative for a thermally-driven synthesis. *Energy*, 22(2/3):327–336, 1997.

[173] B. Heller, D. Heller, G. Oehme. Systematic investigations of the photocatalytic alkyne-nitrile heterotrimerisation to pyridine. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 110:211–219, 1996.

[174] B. Heller. Pyridinsynthese: Photokatalysiert und in Wasser. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 47(1):9–14, 1999.

[175] K. Kallio, A. Wartmann, K.-H. Reichert. Reactivation of a Poisened Metallocene Catalyst by Irradiation with Visible Light. *Macromol. Rapid Commun.*, 23:187–190, 2002.

[176] K. Kallio, A. Wartmann, K.-H. Reichert. Effect of Light on the Activity of Metallocene Catalysts in the Gas-Phase Polymerisation of Ethylene. *Macromol. Rapid Commun.*, 22:1330–1334, 2001.

[177] F.W. Grevels, K. Kerpen, W. E. Klotzbücher, R. E. D. McClung, G. Russell, M. Viotte, K. Schaffner. The Very Low Barrier of CO Site Exchange in Tricarbonyl (η^4-1,5-Cyclooctadiene)Iron: Picosecond Kinetics in Solution Investigated by Line Shape Simulation of the ν(CO) IR Bands and Complementary Evidence from the Course of ^{13}CO Incorporation in a Low-Temperature Matrix. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:10423–10433, 1998.

[178] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek. Origin of the Bite Angle Effect on Rhodium Diphosphine Catalyzed Hydroformylation. *Organometallics*, 19:872–883, 2000.

[179] C. J. Breheny, S. M. Draper, F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, C. Long, M. T. Pryce, G. Russell. Photochemistry of (η^6-2,6-$X_2C_5H_3N$)Cr(CO_3) (X=H, CH_3, $(CH_3)_3Si$). First Example of a Photoinduced Ring-Slip at an (η^6-Arene)M(CO_3) Center. Molecular Structures of (η^6-2,6-$(CH_3)_2C_5H_3N$)Cr(CO_3) and (η^6-2,6-$((CH_3)_3Si)_2C_5H_3N$)Cr(CO_3). *Organometallics*, 15:3679–3687, 1996.

[180] W. Abdelqadar, D. Chmielewski, F.-W. Grevels, S. Izkar, N. B. Peynircioglu. Photocatalytic Hydrosilylation of Conjugated Dienes with Triethylsilane in the Presence of $Cr(CO)_6$). *Organometallics*, 15:604–614, 1996.

[181] C. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallchemie*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1993.

[182] J. A. Davies, P. L. Watson, A. Greenberg, J. F. Liebman, Hrsg. *Selective Hydrocarbon Activation*. VCH Publishers, New York, 1990.

[183] A. Maldotti, L. Andreotti, A. Molinari, S. Borisov, V. Vasilev. Photoinitiated Catalysis in Nafion Membranes Containing Palladium(II) meso-Tetrakis(N-methyl-4-Pyridyl)Porphyrin and Iron(III) meso-Tetrakis(2,6-Dichlorophenyl)Porphyrin for O_2-Mediated Oxidations of Alkenes. *Chem. Eur. J.*, 7(16):3564–3571, 2001.

[184] L. A. Tai, K. C. Hwang. Control of Xanthine Oxidase Activity by Light. *Angewandte Chemie*, 39(21):3886–3888, 2000.

[185] J. Wang, T. Araki, T. Ogawa, M. Matsuoka, H. Fukuda. A method of graphically analyzing substrate-inhibition kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, 62(4):402–411, 1999.

[186] D. C. Harris. *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002.

[187] S. Hauptmann, G. Mann. *Stereochemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.

[188] E. L. Eliel, S. H. Wilen. *Organische Stereochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

[189] A. Liese. *Reaktorkonzepte für Biotransformationen in Zweiphasensystemen*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, 1998.

[190] D. R. Lide, Hrsg. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 75th Auflage, 1994.

[191] C. L. Young, Hrsg. *IUPAC Solubility Data Series*, volume 5/6: Hydrogen and Deuterium. Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1981.

[192] *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie.* Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

[193] I. Grassert, J. Kovacs, H. Fuhrmann, G. Oehme. Investigation of the Influence of pH on the Catalytic Asymmetric Hydrogenation in Aqueous Micellar Media. *Adv. Synth. Catal.*, 344(3+4):312–18, 2002.

[194] Anleitung Leica M6. Leica GmbH, Solms, 1988.

[195] N. Pestre, Laboratoire de Génie Des Procèdés Catalytique, CNRS-CPE Lyon, November 2002. Persönliche Mitteilung.

[196] H. Egger. Alternative Reaktionsmedien: Mikroemulsionen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen. Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1998.

[197] S. Santoso. Untersuchungen zur Kinetik einer homogen katalysierten asymmetrischen Hydrierung. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2000.

[198] M. Kratzat. Die Kinetik der Hydrierung von (2)-Methyl-α-acetamidocinnamat (MAC) in wässrigen mizellaren Lösungen. Studienarbeit, Technische Universität Berlin, 2001.

[199] F. Laurisch. Katalytische Hydrierung von Z-Acetamidozimtsäuremethylester mit einem optisch angeregten Rhodium-Katalysator. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2002.

[200] *Duden Rechtschreibung.* Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich, 1980.

[201] L. Papula. *Mathematische Formelsammlung Für Ingenieure und Naturwissenschaftler.* Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden, 1994.

[202] I. Grassert, IfOK Rostock. Vorschrift für die Herstellung des Z-α-Acetamidozimtsäuremethylesters, 1998. Persönliche Mitteilung.

A Verwendete Größen und Indizes

Tabelle A.1: Verwendete Stoffwerte und Konstanten

Konstanten		
R	$8,314$	J/(mol·K)
g	$9,81$	m/s^2
h	$6,626 \cdot 10^{-34}$	J·s
N_A	$6,022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
molare Massen		
MAC	$219,24$	g/mol
Itaconsäure	$130,10$	g/mol
Dimethylitaconat	$158,15$	g/mol
BPPM	$553,62$	g/mol
TPP	$262,30$	g/mol
$[Rh(cod)_2]BF_4$	$406,07$	g/mol
$[Rh(cod)_2]CF_4SO_3$	$468,34$	g/mol
SDS	288	g/mol
Marlipal O13/80	552	g/mol
Marlipal 1618/11	735	g/mol
Methanol	$32,04$	g/mol
Wasser	$18,01$	g/mol
Dichten		
Methanol	$0,79$	kg/l
Wasser	1	kg/l
Viskositäten		
Wasser	1	mPa·s
Wasser (30 °C)	0,798	mPa·s

Tabelle A.2: Verwendete Größen, lateinische Buchstaben

Symbol	Größe	Einheit
A	Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten	1
A_M	Membrankonstante	m/(Pa·s)
A	Absorption	1
b	Massengehalt	g/l
c	Konzentration	mol/l
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration	mol/l, g/l
d	Rührerdurchmesser	m
D	Reaktordurchmesser	m
ee	Enantiomerenüberschuß (*enantiomeric excess*)	1
er	Enantiomerenverhältnis (*enantiomeric ratio*)	1
E_A	Aktivierungsenergie	kJ/mol
F_R, F_S	Peakflächen Gaschromatographie	μV·s
Fr	Froudezahl	1
h	Höhe	mm
$\Delta_\mathrm{R}H$	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
J_Per	Permeatvolumenstromdichte	$\mathrm{m}^3/(\mathrm{s}\cdot\mathrm{m}^2)$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\mathrm{s}^{-1}\,(\mathrm{mol/l})^{-\Sigma n_i}$
k_∞	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei $T = \infty$	$\mathrm{s}^{-1}\,(\mathrm{mol/l})^{-\Sigma n_i}$
K	Gleichgewichtskonstante	$(\mathrm{mol/l})^{-\Sigma n_i}$
l	Schichtdicke	dm
m	Masse	g
M	molare Masse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
dn/dt, $\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol/min
n	Reaktionsordnung	1
n	Drehzahl	min^{-1}
N	Anzahl	1
Ne	Newtonzahl	1
p	Druck	bar, Pa
P	Leistung	kW
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(l·min)
R	Rückhalt	1
R_M	spezifischer Membranwiderstand	m^{-1}
Re	Reynoldszahl	1
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	mmol/(l·h)
S	Selektivität	1

Tabelle A.3: Verwendete Größen, lateinische Buchstaben (Fortsetzung)

Symbol	Größe	Einheit
t	Zeit	min, s
T	Temperatur	K
TOF	*turn over frequency*	s^{-1}
TON	*turn over number*	1
V	Volumen	ml, l, m^3
dV/dt, $\dot{V}$	Volumenstrom	ml/min
x	Stoffmengenanteil	1
X	Umsatz	1

Tabelle A.4: Verwendete Größen, griechische Buchstaben

Symbol	Größe	Einheit
α	Drehwinkel	°
$[\alpha]$	spezifische Drehung	$°dm^{-1}(g/100\ ml)^{-1}$
α	Massenanteil der organischen Phase	g/g
γ	Massenanteil des Tensids	g/g
γ	Oberflächenspannung	mN/m
η	Viskosität	Pa·s
λ	Wellenlänge	nm
ϱ	Dichte	g/ml
ϕ	Volumenanteil der organischen Phase	ml/ml
ϑ	Temperatur	°C

Tabelle A.5: Verwendete Indizes

Index	Bedeutung
0	Anfangswert, Normalbedingungen
ass	assoziiert
diss	dissoziiert, Dissoziation
dos	dosiert
eff	effektiv
g	Gas
ges	gesamt
i, j	Reaktionskomponenten
maj, min	im major- bzw. minor-Katalysekreislauf
Per	Permeat
R	Reaktor
Ret	Retentat
R, S	Substanz mit R- bzw. S-Konfiguration
sp	spezifisch
Σ	Summe

Tabelle A.6: Verwendete Abkürzungen für Stoffe und Stoffklassen

Abkürzung	Bedeutung
BPPM	(2S,4S)-1-tert-**B**utoxycarbonyl-4-di**p**henyl**p**hosphino-2-(diphenylphosphino**m**ethyl)-pyrrolidin
MAC	(Z)-α-Acetamidozimtsäureester (Z)-**M**ethyl-α-**a**cetamido-**c**innamic acid
TPP	**T**ri**p**henyl**p**hosphin
K	Katalysator
LM	Lösungsmittel
M	Membran
Mi	Mizelle
P	Produkt
PK	Produktkomplex
S	Substrat
SK	Substratkomplex
T	Tensid

B Mathematische Herleitungen

B.1 Produktbildungsgeschwindigkeit

Die Reaktionen wurden im Batchbetrieb durchgeführt. Das Reaktionsvolumen V_R war in allen Fällen konstant. Reaktionsgeschwindigkeiten können daher als zeitliche Konzentrationsänderungen angegeben werden. In den Stoffbilanzen müssen nur der Akkumulationsterm und der Reaktionsterm berücksichtigt werden.
Betrachtet wird folgende Reaktionsfolge.

$$\text{Schritt 1} \quad : \qquad \mathrm{K} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{SK}$$

$$\text{Schritt 2} \quad : \qquad \mathrm{SK} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{PK} \longrightarrow \mathrm{P} + \mathrm{K}$$

Der Produktkomplex PK zerfällt sehr schnell in das Produkt P und den freien Katalysator K. Die Produktbildungsgeschwindigkeit ist daher gleich der Bildungsgeschwindigkeit für den Produktkomplex. Für diese kann, da die Einzelreaktionen als Elementarreaktionen betrachtet werden, ein einfacher Potenzansatz aufgestellt werden.

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = \frac{dc\,(\mathrm{PK})}{dt} \tag{B.1}$$

$$= k_2 \cdot c\,(\mathrm{SK}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \tag{B.2}$$

Die Wasserstoffkonzentration $c\,(\mathrm{H_2})$ ist, solange Stofftransportlimitierung über die Phasengrenze ausgeschlossen ist, konstant. Der Substratkomplex SK wird in allen drei Reaktionen gebildet bzw. verbraucht.

$$\frac{dc\,(\mathrm{SK})}{dt} = k_1 \cdot c\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) - k_{-1} \cdot c\,(\mathrm{SK}) - k_2 \cdot c\,(\mathrm{SK}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \tag{B.3}$$

In der Enzymkinetik und damit auch in der analog aufgebauten Kinetik für chemisch katalysierte Prozesse wird als Näherung oft die Annahme getroffen, daß die Konzentration des Substratkomplexes zeitlich konstant ist. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_{-1} und k_2 zueinander ist während einer Reaktion konstant. Es ist zwar aufgrund unterschiedlicher Aktivierungsenergien der Einzelreaktionen temperaturabhängig, die Reaktionen wurden aber isotherm durchgeführt.

$$\frac{dc\,(\mathrm{SK})}{dt} = 0 \tag{B.4}$$

$$0 = k_1 \cdot c\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) - k_{-1} \cdot c\,(\mathrm{SK}) - k_2 \cdot c\,(\mathrm{SK}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \tag{B.5}$$

$$= k_1 \cdot c\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) - (k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})) \cdot c\,(\mathrm{SK}) \tag{B.6}$$

Mit

$$K_{\mathrm{diss}} = \frac{k_{-1}}{k_1} \tag{B.7}$$

$$A = \frac{k_2}{k_1} \tag{B.8}$$

folgt

$$0 = c(\mathrm{K}) \cdot c(\mathrm{S}) - (K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})) \cdot c(\mathrm{SK}) \ . \tag{B.9}$$

K_{diss} ist die Dissoziationskonstante des Substratkomplexes, sie entspricht der Michaelis-Menten-Konstanten. Die Gesamtkatalysatormenge verteilt sich auf den Substratkomplex SK und frei vorliegenden Katalysator K.

$$c(\mathrm{K}) = c_0(\mathrm{K}) - c(\mathrm{SK}) \tag{B.10}$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &= (c_0(\mathrm{K}) - c(\mathrm{SK})) \cdot c(\mathrm{S}) - (K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})) \cdot c(\mathrm{SK}) && \text{(B.11)} \\ &= c_0(\mathrm{K}) \cdot c(\mathrm{S}) - c(\mathrm{SK}) \cdot c(\mathrm{S}) - (K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})) \cdot c(\mathrm{SK}) && \text{(B.12)} \\ &= c_0(\mathrm{K}) \cdot c(\mathrm{S}) - (c(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})) \cdot c(\mathrm{SK}) && \text{(B.13)} \\ c(\mathrm{SK}) &= \frac{c_0(\mathrm{K}) \cdot c(\mathrm{S})}{c(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})} \ . && \text{(B.14)} \end{aligned}$$

Aus den Gleichungen (B.2) und (B.14) ergibt sich die Produktbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Substratkonzentration.

$$\begin{aligned} \frac{dc(\mathrm{P})}{dt} &= k_2 \cdot c(\mathrm{SK}) \cdot c(\mathrm{H_2}) && \text{(B.15)} \\ &= k_2 \cdot c(\mathrm{H_2}) \cdot \frac{c_0(\mathrm{K}) \cdot c(\mathrm{S})}{c(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})} && \text{(B.16)} \\ \frac{dc(\mathrm{P})}{dt} &= k_2 \cdot c(\mathrm{H_2}) \cdot c_0(\mathrm{K}) \cdot \frac{c(\mathrm{S})}{c(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})} && \text{(B.17)} \end{aligned}$$

B.2 Integration der Geschwindigkeitsgleichung

Die Konzentrationen $c(\mathrm{H_2})$ und $c_0(\mathrm{K})$ sind für eine Messung konstant und bekannt. Die zeitlichen Änderung der Produktkonzentration $dc(\mathrm{P})/dt$ und die Substratkonzentration $c(\mathrm{S})$ sind Wertepaare einer Messung.

$$\begin{aligned} \frac{dc(\mathrm{P})}{dt} &= \underbrace{k_2 \cdot c(\mathrm{H_2}) \cdot c_0(\mathrm{K})}_{k^*} \cdot \frac{c(\mathrm{S})}{c(\mathrm{S}) + \underbrace{K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c(\mathrm{H_2})}_{A^*}} && \text{(B.18)} \\ \frac{dc(\mathrm{P})}{dt} &= k^* \cdot \frac{c(\mathrm{S})}{c(\mathrm{S}) + A^*} && \text{(B.19)} \end{aligned}$$

Unter Vernachlässigung des minimalen Anteils, mit dem Substrat im Substratkomplex SK gebunden ist, und unter der Voraussetzung, daß keine Nebenreaktionen auftreten, ist die zum Zeitpunkt t vorhandene Produktmenge gleich der bis zum diesem Zeitpunkt abreagierten Substratmenge.

$$\begin{aligned} c(\mathrm{P}) &= c_0(\mathrm{S}) - c(\mathrm{S}) && \text{(B.20)} \\ \text{bzw.} \qquad c(\mathrm{S}) &= c_0(\mathrm{S}) - c(\mathrm{P}) && \text{(B.21)} \end{aligned}$$

Damit folgt

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = k^* \cdot \frac{c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})}{c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P}) + A^*} \tag{B.22}$$

$$\frac{1}{k^*} \cdot \frac{c_0\,(\mathrm{S}) + A^* - c\,(\mathrm{P})}{c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})} \cdot dc\,(\mathrm{P}) = dt \tag{B.23}$$

Das bestimmte Integral [201]

$$\int \frac{ax+b}{px+q}dx = \frac{ax}{p} + \frac{bp-aq}{p^2} \cdot \ln|px+q| + C \tag{B.24}$$

$$\text{mit} \quad a = -1 \tag{B.25}$$

$$b = c_0\,(\mathrm{S}) + A^* \tag{B.26}$$

$$p = -1 \tag{B.27}$$

$$q = c_0\,(\mathrm{S}) \tag{B.28}$$

gilt, wenn

$$bp - aq \neq 0 \tag{B.29}$$

$$bp - aq = (c_0\,(\mathrm{S}) + A^*) \cdot (-1) - c_0\,(\mathrm{S}) \cdot (-1) \tag{B.30}$$

$$= -c_0\,(\mathrm{S}) - A^* + c_0\,(\mathrm{S}) \tag{B.31}$$

$$= -A^* \neq 0 \qquad \text{q.e.d.} \tag{B.32}$$

Damit kann Gleichung (B.23) integriert werden.

$$\frac{1}{k^*} \cdot \int \frac{c_0\,(\mathrm{S}) + A^* - c\,(\mathrm{P})}{c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})} \cdot dc\,(\mathrm{P}) = \int dt \tag{B.33}$$

$$t = \frac{1}{k^*} \cdot \left[\frac{-c\,(\mathrm{P})}{-1} + \underbrace{\frac{(c_0\,(\mathrm{S}) + A^*) \cdot (-1) - (-1) \cdot c_0\,(\mathrm{S})}{(-1)^2}}_{=A^*} \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})| \right] + C \tag{B.34}$$

$$t = \frac{1}{k^*} \cdot [c\,(\mathrm{P}) - A^* \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})|] + C \tag{B.35}$$

Mit der Anfangsbedingung $c\,(\mathrm{P},\, t=0) = 0$ kann die Integrationskonstante C bestimmt werden.

$$0 = \frac{1}{k^*} \cdot [0 - A^* \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S}) - 0|] + C \tag{B.36}$$

$$C = -\frac{1}{k^*} \cdot [-A^* \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S})|] \tag{B.37}$$

$$C = \frac{A^*}{k^*} \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S})| \tag{B.38}$$

Aus Gleichung (B.35) folgt damit der zeitliche Verlauf der Produktkonzentration

$$\frac{1}{k^*} \cdot [c\,(\mathrm{P}) - A^* \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})|] + \frac{A^*}{k^*} \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S})| = t \tag{B.39}$$

$$\frac{1}{k^*} \cdot [c\,(\mathrm{P}) - A^* \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})| + A^* \cdot \ln|c_0\,(\mathrm{S})|] = t \tag{B.40}$$

$$\frac{1}{k^*} \cdot [c\,(\mathrm{P}) + A^* \cdot (\ln|c_0\,(\mathrm{S})| - \ln|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})|)] = t \tag{B.41}$$

$$\frac{1}{k^*} \cdot \left[c\,(\mathrm{P}) + A^* \cdot \ln\frac{|c_0\,(\mathrm{S})|}{|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})|}\right] = t \tag{B.42}$$

bzw. mit den Definitionen von k^* und A^*

$$\frac{1}{k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K})} \cdot \left[c\,(\mathrm{P}) + (K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})) \cdot \ln\frac{|c_0\,(\mathrm{S})|}{|c_0\,(\mathrm{S}) - c\,(\mathrm{P})|}\right] = t \tag{B.43}$$

Analog erhält man mit der aus denselben Überlegungen folgenden Beziehung

$$\frac{dc\,(\mathrm{S})}{dt} = -\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} \tag{B.44}$$

und der Anfangsbedingung $c\,(\mathrm{S},\, t = 0) = c_0\,(\mathrm{S})$ einen Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Substratkonzentration.

$$\frac{1}{k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K})} \cdot \left[(c\,(\mathrm{S}) - c_0\,(\mathrm{S})) + (K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})) \cdot \ln\frac{|c_0\,(\mathrm{S})|}{|c\,(\mathrm{S})|}\right] = t \tag{B.45}$$

B.3 Vergleich des Geschwindigkeitsgesetzes mit [149]

Die Produktbildungsgeschwindigkeit (Gleichung (2.31) bzw. (4.25)) ist gleich der negativen Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit.

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = -\frac{dc\,(\mathrm{H_2})}{dt} = k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \tag{B.46}$$

$$-\frac{dc\,(\mathrm{H_2})}{dt} = k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + \frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \tag{B.47}$$

Wenn von der in [149] angegebenen Gleichung für die Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit (2.30) nur die Terme berücksichtigt werden, die die Kinetik im für die Hauptproduktbildung verantwortlichen minor-Kreislauf beschreiben, ergibt sich folgender Ausdruck.

$$-\frac{dc\,(\mathrm{H_2})}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \cdot \frac{c_0\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) \cdot c\,(\mathrm{H_2})}{1 + \dfrac{k_1 \cdot c\,(\mathrm{S})}{k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})}} \tag{B.48}$$

Gleichung (B.48) läßt sich nun durch Äquivalenzumformungen in Gleichung (B.47) überführen.

$$\begin{aligned} -\frac{dc\,(\mathrm{H_2})}{dt} &= \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \cdot \frac{c_0\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) \cdot c\,(\mathrm{H_2})}{1 + \dfrac{k_1 \cdot c\,(\mathrm{S})}{k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})}} \\ &= k_2 \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \\ &\quad \cdot \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})) \cdot \left(1 + \dfrac{k_1 \cdot c\,(\mathrm{S})}{k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})}\right)} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
-\frac{dc\,(\mathrm{H_2})}{dt} &= k_2 \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \\
&\quad \cdot \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})) + (k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})) \cdot \dfrac{k_1 \cdot c\,(\mathrm{S})}{k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2})}} && \text{(B.49)} \\
&= k_2 \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) + k_1 \cdot c\,(\mathrm{S})} && \text{(B.50)} \\
&= k_2 \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{S}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot \frac{1}{\frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot c\,(\mathrm{H_2}) + c\,(\mathrm{S})} && \text{(B.51)} \\
-\frac{dc\,(\mathrm{H_2})}{dt} &= k_2 \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + \frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \qquad \text{q.e.d.} && \text{(B.52)}
\end{aligned}
$$

B.4 Stoffmengenanteil eines Enantiomers

Die optischen Aktivitäten von mehreren chiralen Substanzen in einer Lösung überlagern sich additiv. Die Zusammensetzung eines nicht-racemischen Enantiomerengemisches, das keine weiteren chiralen Substanzen enthält, kann daher aus dem Drehwert der Lösung α_Σ berechnet werden, wenn die Gesamtkonzentration der beiden Enantiomere R und S, c_Σ, bekannt ist.

$$
\begin{aligned}
\alpha_\Sigma &= \alpha_\mathrm{R} + \alpha_\mathrm{S} && \text{(B.53)} \\
&= [\alpha]_\mathrm{R} \cdot l \cdot c_\mathrm{R} + [\alpha]_\mathrm{S} \cdot l \cdot c_\mathrm{S} && \text{(B.54)} \\
&= [\alpha]_\mathrm{R} \cdot l \cdot c_\Sigma \cdot x_\mathrm{R} + [\alpha]_\mathrm{S} \cdot l \cdot c_\Sigma \cdot x_\mathrm{S} && \text{(B.55)} \\
&= l \cdot c_\Sigma \cdot ([\alpha]_\mathrm{R} \cdot x_\mathrm{R} + [\alpha]_\mathrm{S} \cdot x_\mathrm{S}) && \text{(B.56)} \\
\frac{\alpha_\Sigma}{l \cdot c_\Sigma} &= [\alpha]_\mathrm{R} \cdot (1 - x_\mathrm{S}) + [\alpha]_\mathrm{S} \cdot x_\mathrm{S} && \text{(B.57)}
\end{aligned}
$$

Die spezifischen Drehungen zweier Enantiomere haben denselben Betrag, aber das gegengesetzte Vorzeichen.

$$
[\alpha]_\mathrm{R} = -\,[\alpha]_\mathrm{S} \tag{B.58}
$$

Aus Gleichung (B.57) ergibt sich damit

$$
\begin{aligned}
\frac{\alpha_\Sigma}{l \cdot c_\Sigma} &= -\,[\alpha]_\mathrm{S} \cdot (1 - x_\mathrm{S}) + [\alpha]_\mathrm{S} \cdot x_\mathrm{S} && \text{(B.59)} \\
\frac{\alpha_\Sigma}{l \cdot c_\Sigma} &= [\alpha]_\mathrm{S} \cdot (2x_\mathrm{S} - 1) && \text{(B.60)}
\end{aligned}
$$

Für den Stoffmengenanteil x_S eines Enantiomers S in einem Enantiomerengemisch folgt

$$
x_\mathrm{S} = \frac{1}{2}\left[\frac{\alpha_\Sigma}{l \cdot c_\Sigma \cdot [\alpha]_\mathrm{S}} + 1\right] . \tag{B.61}
$$

C Zusätzliche Abbildungen

C.1 Fotografien der Meßapparatur

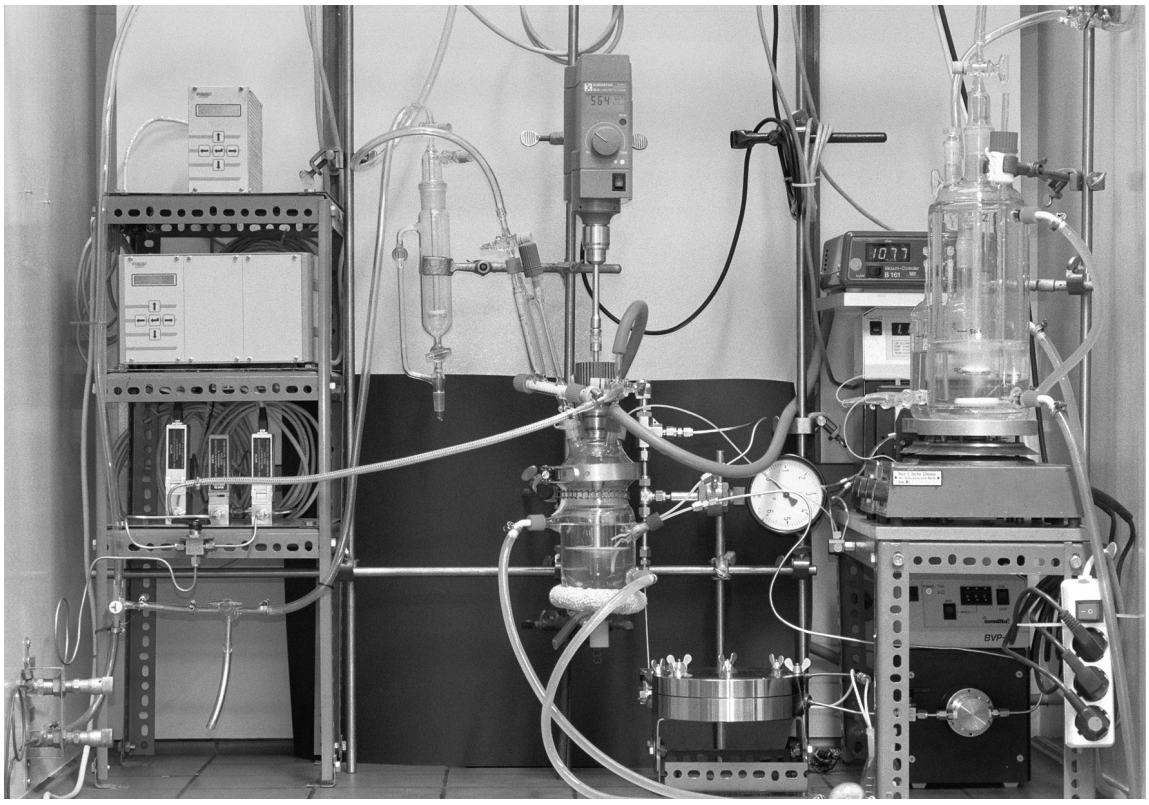


Abbildung C.1: Ansicht der gesamten Apparatur. Links ist die Meßwertaufnahme mit Volumenstromzählern, Druckregler und Steuereinheit zu sehen. In der Mitte befindet sich der Reaktor mit allen Ein- und Anbauten, rechts ist die Substratdosierung und der Filtrationskreislauf aufgebaut.

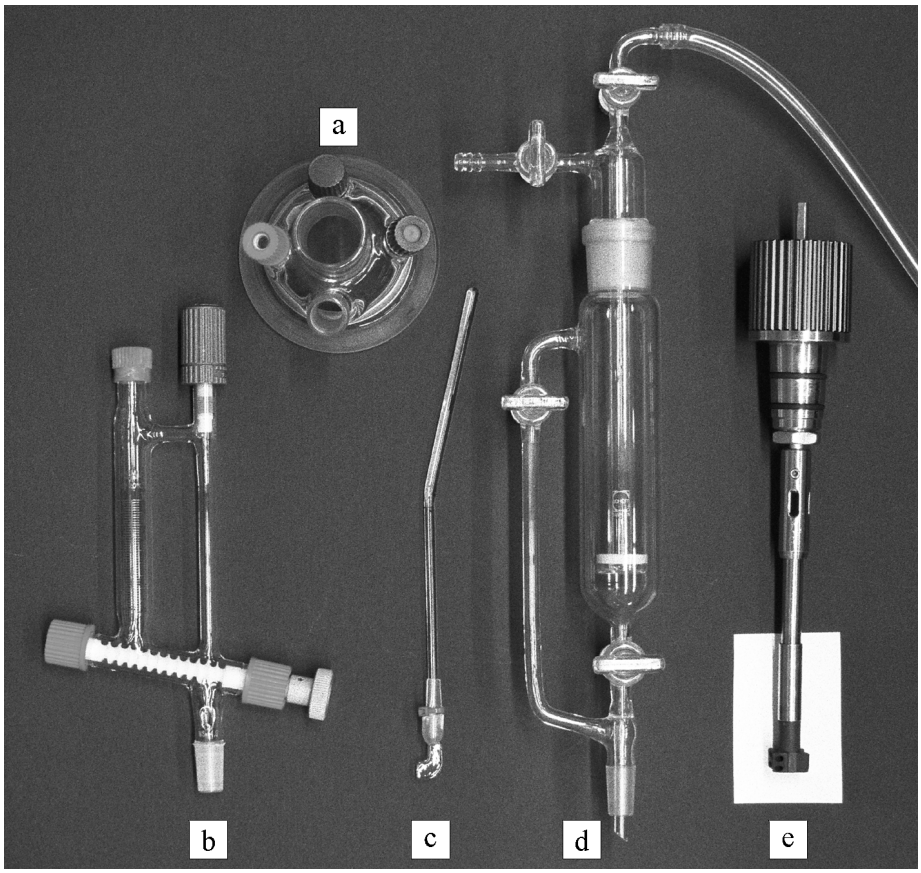


Abbildung C.2: Reaktordeckel (a) mit den Ein- und Anbauten: Feststoffdosiertrichter (b), Stromstörer (c), Tropftrichter (d) und Begasungsrührer mit Magnetkupplung (e)

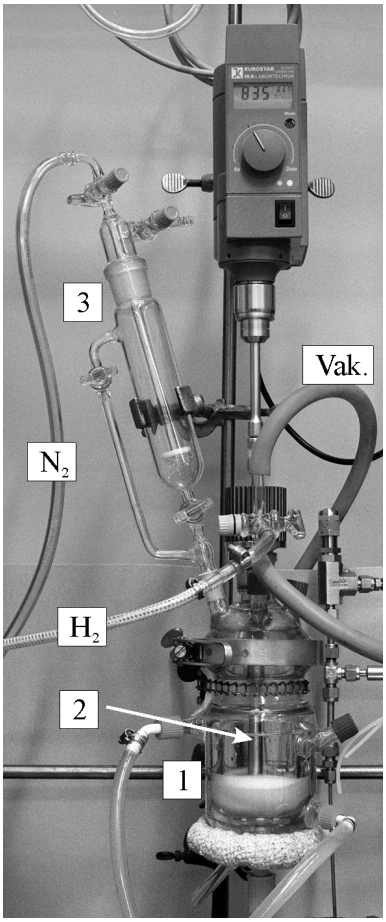


Abbildung C.3: Aufbau für die Batch-Experimente zur Untersuchung der Kinetik. Die Nummerierung bezieht sich auf die Angaben in Kapitel 3.

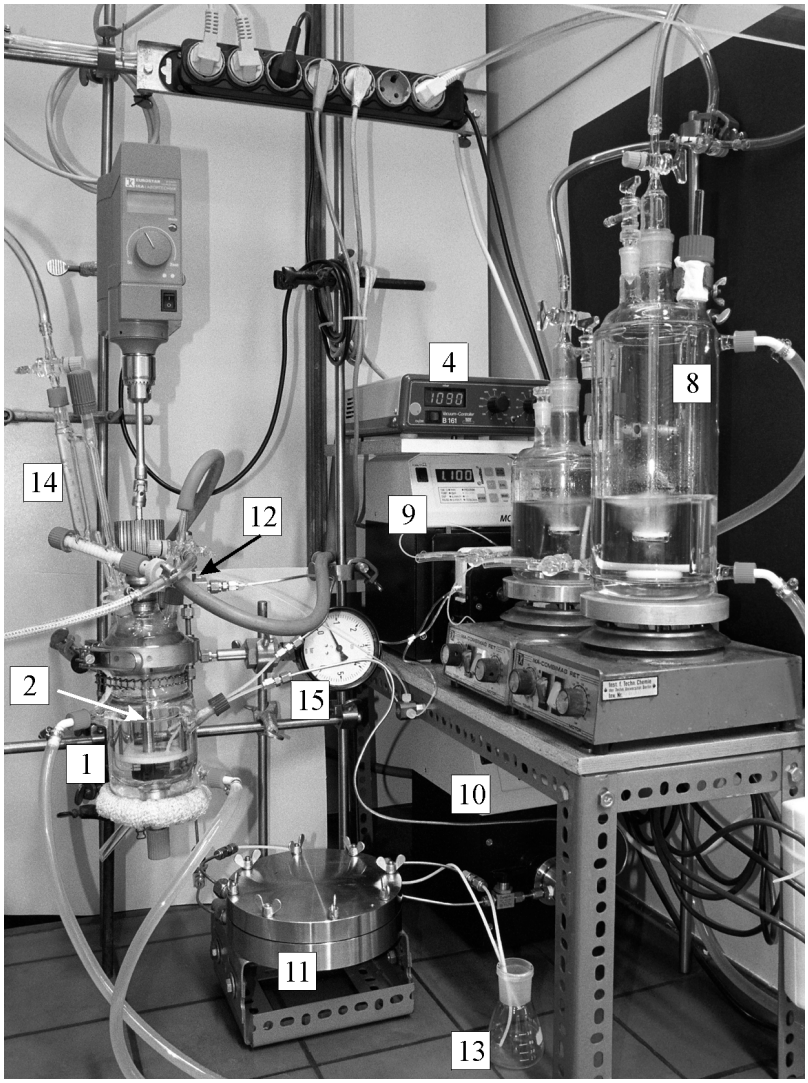


Abbildung C.4: Aufbau für die Experimente mit kontinuierlicher Produktabtrennung. Die Nummerierung bezieht sich auf die Angaben in Kapitel 3.

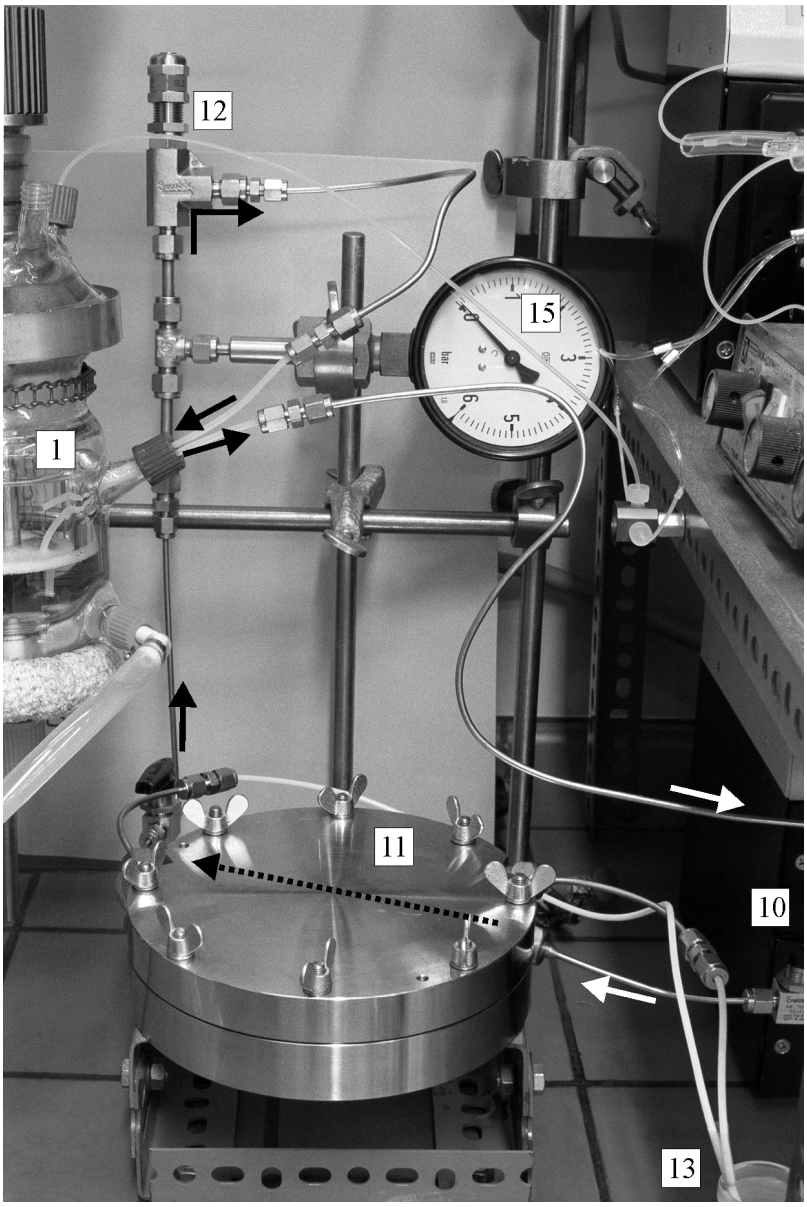


Abbildung C.5: Aufbau des Filtrationskreislaufs. Der Weg des Kreislaufs ist mit Pfeilen angedeutet. Das Reaktionsgemisch wird aus dem Reaktor durch die Zahnradpumpe, die Filtrationszelle und das Druckhalteventil zurück in den Reaktor gefördert. Die Nummerierung bezieht sich auf die Angaben in Kapitel 3.

C.2 Transmissionsspektren der verwendeten Farbfolien

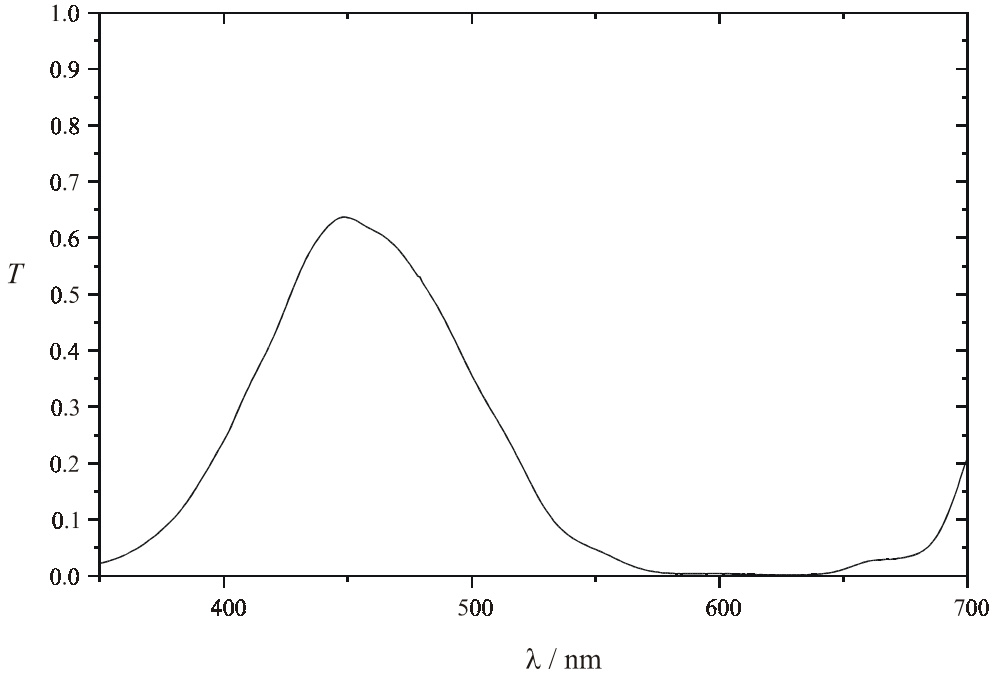


Abbildung C.6: Transmissionsspektrum der blauen Farbfolie

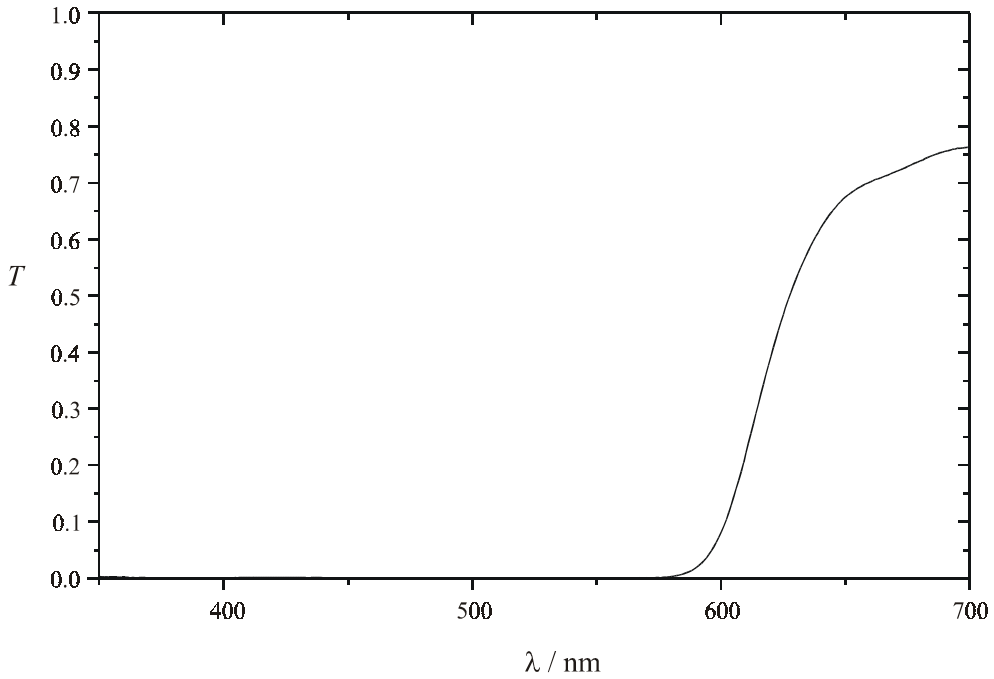


Abbildung C.7: Transmissionsspektrum der roten Farbfolie

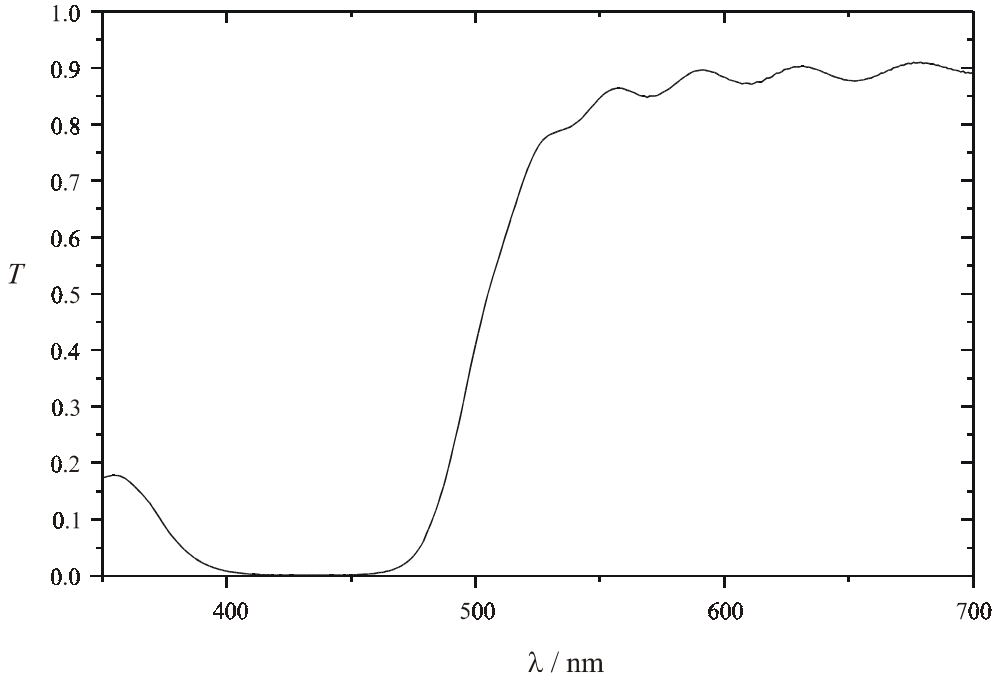


Abbildung C.8: Transmissionsspektrum der gelben Farbfolie

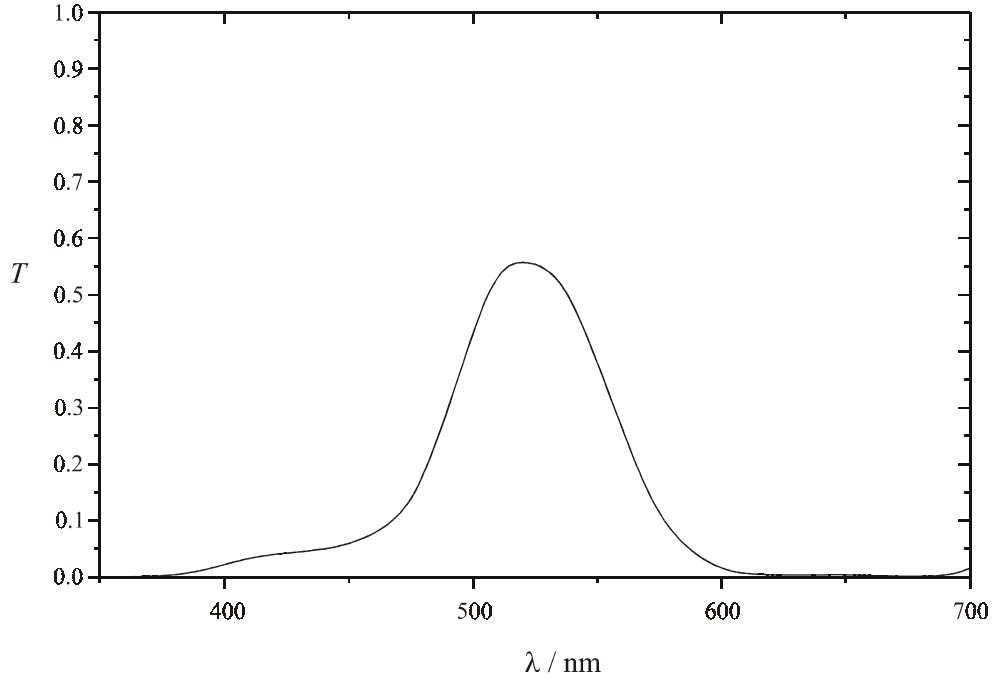


Abbildung C.9: Transmissionsspektrum der grünen Farbfolie

D Zusammenstellung aller Messungen

In den Tabellen D.1 bis D.7 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Messungen mit ihren Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Soweit nicht anders angegeben, wurden in allen Messungen die Reaktionsbedingungen der Standardmessung eingestellt: $V_R = 50$ ml, $n = 850$ min^{-1}, $\vartheta = 30$ °C, $p_{ges} = 1{,}1$ bar, $n\,(\mathrm{Rh}) = 0{,}033$ mmol, $n\,(\mathrm{S}) = 2$ mmol für MAC, $n\,(\mathrm{S}) = 15{,}4$ mmol für Itaconsäure, $m\,(\mathrm{T}) = 0{,}4$ g für Marlipal O13/80, $m\,(\mathrm{T}) = 1{,}0$ g für SDS. Der Ligand BPPM wurde immer 1,1-äquivalent zur Rhodiummenge eingesetzt, der Ligand TPP immer 2-äquivalent.
Die Zusammensetzungen der Gemische für die beiden Messungen mit kontinuierlicher Produktabtrennung sind im Experimentellen Teil dieser Arbeit genau beschrieben.

Tabelle D.1: Messungen zur Untersuchung der Druckabhängigkeit

Nr.	System	Substrat	p bar
1	Wasser / O13/80	MAC	0,6
2			0,9
3			1,1
4			1,4
5			1,6

Tabelle D.2: Messungen zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl

Nr.	System	Substrat	n min^{-1}
6	Methanol	MAC	400
7			900

Tabelle D.3: Messungen zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Tensideinsatzmenge

Nr.	System	Substrat	m (Tensid)
			g
8	Wasser / O13/80	MAC	0,40
9			0,50

Tabelle D.4: Messungen zur Untersuchung der Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormenge

Nr.	System	Substrat	n (Rh)
			mmol
10	Wasser / SDS	MAC	0,0165
11			0,033
12			0,066

Tabelle D.5: Messungen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit. Messungen 37 bis 42 mit Bestrahlung während der Rührphase, Messung 26 mit $m\,(\mathrm{T}) = 0{,}5\mathrm{g}$.

Nr.	System	Substrat	ϑ °C
13	Methanol	MAC	15
14			20
15			25
16			30
17			37
18			40
19	Wasser / SDS	MAC	15
20			20
21			30
22			35
23			45
24			50
25	Wasser / O13/80	MAC	10
26			10
27			15
28			20
29			30
30			40
31			50
32	Wasser / O13/80	Itaconsäure	10
33			20
34			30
35			40
36			50
37	Wasser / O13/80	MAC	10
38			20
39			30
40			30
41			40
42			50

Tabelle D.6: Messungen zur Untersuchung der Auswirkung von Lichteinstrahlung. Messungen 58 bis 64 mit dem Liganden TPP.

Nr.	System	Substrat	Beleuchtung
43	Wasser / O13/80	MAC	–
44			Rührphase (45 min) & Reaktion
45			Rührphase (45 min)
46			Rührphase (60 min)
47			Rührphase (30 min mit + 45 min ohne Licht)
48			Rührphase (15 min mit + 15 min ohne + 15 min mit Licht)
49			Rührphase (45 min) & Reaktion (4 bis 6,5 min, 8 bis 8,75 min)
50			Rührphase (45 min) & Reaktion (5,5 bis 9,75 min, 8,25 min (10 s))
51			Rührphase (45 min, blaue Folie)
52			Rührphase (45 min, gelbe Folie)
53			Rührphase (45 min, rote Folie)
54			Rührphase (45 min, grüne Folie)
55			Rührphase (45 min, 250 W-Glühlampe)
56	Wasser / O13/80	Itaconsäure	–
57			Rührphase (45 min)
58	Wasser / O13/80	Itaconsäure	–
59			Rührphase (45 min)
60			Rührphase (45 min, blaue Folie)
61			Rührphase (45 min, gelbe Folie)
62			Rührphase (45 min, rote Folie)
63			Rührphase (45 min, grüne Folie)
64			Reaktion (22,0 bis 31,0 min)

Tabelle D.7: Messungen zur Eignung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium

Nr.	System	Substrat	ϑ °C	n (S) mmol	m (Tensid) g	Bemerkungen
65	ME1	MAC	30	2,0		
66	Wasser / Glucopon	MAC	30	2,0	0,85	
67	ME2	MAC	30	1,24		
68	ME9	MAC	35	2,0		
69	ME16	MAC	30	2,0		
70	Wasser / O13/80	MAC	30	1,0	0,34	+ 20 ml Ethylacetat
71	Wasser / SDS	MAC	25	1,34	4,0	+ 5 ml Ethylacetat
72	ME18	MAC	50	2,0		
73	ME20	MAC	50	1,27		

E Verwendete Geräte und Chemikalien

E.1 Geräte

E.1.1 Reaktor mit Peripherie

Reaktor Doppelmantelglasgefäß, Duran, 100 ml Arbeitsvolumen, Sonderanfertigung. Normschliff Gerätebau, Wertheim

Kältethermostat Thermostat F6 mit Badgefäß C25. Haake, Karlsruhe

Rührer Begasungsrührer BR1 mit Teflonrührblatt. Buddeberg, Mannheim

Rührermotor Eurostar power control-visc. IKA Labortechnik, Staufen

Magnetkupplung MRK1 (10 Ncm). Buddeberg, Mannheim

Vakuumpumpe MZ 2C mit Steuereinheit CVC 2 II. Vacuubrand, Wertheim

Halogenstrahler Parabol-Reflektor mit Stiftsockel-Halogenlampe 24 V (HSS-24/5150). Conrad Electronics

E.1.2 Gasdosierung

Durchflußmeßgerät Hi-Tec digitaler Massendurchflußmesser (0 bis 8 ml/min). Bronkhorst, Modell F-110C-RA-11-V
Hi-Tec analoger Massendurchflußmesser (0 bis 50 ml/min). Bronkhorst, Modell F-111C-HA-33-V

Druckregler Hi-Tec digitaler Nachdruckregler P 602C (0 bis 2 bar abs). Bronkhorst, Modell P-602C-RA-005A

Steuergerät Hi-Tec FlowBus, digitales Auswerte- und Regelsystem E-7100. Bronkhorst

Datenaufzeichnung FlowDDE32 (Version 4.19). Bronkhorst Hi-Tec und Excel auf P133

E.1.3 Membranerweiterung

Membranzelle Thin-Channel-Modul. Leihgabe von Prof. Kragl, Universität Rostock

Membran NADIR® Ultrafiltrationsmembran C005F. Celgard GmbH, Wiesbaden (Celanese Group)

Zahnradpumpe Antrieb BVP-Z mit Pumpenkopf Modelnr. 186. ismatec Labortechnik GmbH, Wertheim

Schlauchpumpe Antrieb MCP mit Pumpenkopf MS/CA 4-12. ismatec Labortechnik GmbH, Wertheim

Vorlagen Doppelmantelglasgefäße, Duran, Füllvolumen 0,5 l und 1 l. Glaswerkstatt Herr Grimm

E.1.4 Analytik

Gaschromatographie GasChromatograph 5710A. Hewlett-Packard mit Säule Chirasil-Val-D, 25 m, 0,25 mm, 0,08 μm. Chrompack

Atomabsorptionsspektrometrie Atomic Absorption Spectrophotometer 2380. Perkin Elmer mit Rhodiumlampe Typ 5 UA Rh. LOT Oriel

Polarimetrie Polarimeter 341. Perkin Elmer

Absorptionsspektroskopie Uvicon 860 Spektralphotometer mit Plotter 800. Kontron Instruments

Fluoreszenzspektroskopie Fluoro-Max 2. ISA Jobin Yvon-Spec (Horiba Group) mit Software DataMax

Tensiometrie Digital-Tensiometer K 10ST. Krüss

Lichtwertmessung Belichtungsmeßgerät Digisix. Gossen

E.2 Chemikalien

Bis(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-tetrafluoroborat Hydrat $Rh(cod)_2BF_4$. Sigma-Aldrich, Katalognummer 33,498-7, Chargennummern 07810TS und 14103AI

Bis(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-trifluormethylsulfonat $Rh(cod)_2SO_3CF_3$. STREM, Katalognummer 45-0110, Chargennummern B3899081 und 00207AB04

(2S,4S)–1-tert-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-2-(diphenylphosphinomethyl)-pyrrolidin BPPM. Fluka, Katalognummer 20424, Chargennummern 11634/1 25101, 48401/1 10301 und 45877/1 43597. Merck, Katalognummer 8.24428, Chargennummern S22515 005, S22515 744 und S22515 820

Triphenylphosphin TPP. Fluka, Katalognummer 93090, Chargennummer 297046/1 192

(Z)-α-Acetaminozimtsäuremethylester MAC. Eigene Darstellung (siehe Abschnitt E.3)

Dimethylitaconat, Methylenbernsteinsäuredimethylester DMI. Fluka, Katalognummer 59970, Chargennummer 407491/1 22910

Itaconsäure, Methylenbernsteinsäure Merck, Katalognummer 8.04812, Chargennummer S17083 131

Wasserstoff Reinheit 5.0. Messer-Griesheim, Krefeld

Stickstoff Reinheit 5.0. Messer-Griesheim, Krefeld

Natriumdodecylsulfat SDS, $NaC_{12}H_{24}SO_4$. Sigma-Aldrich, Katalognummer 86,201-0, Chargennummer 27588-050

Marlipal O13/80 $C_{10-16}E_8$, technische Qualität. Contensio Chemicals GmbH, Marl, Chargennummer PT 19

Marlipal 1618/11 $C_{16-18}E_{11}$, technische Qualität. Sasol Germany GmbH, Marl, Chargennummer PT 01/4

Marlinat 242/90 $C_{12-14}E_9SO_4Na$, technische Qualität. Contensio Chemicals GmbH, Marl, Chargennummer PT 990003

Glucopon 215 CSUP $C_{12-14}(C_6H_{12}O_6)_{1-2}$, 65% Lösung in Wasser. Fluka, Katalognummer 49121, Chargennummer 358614/1 45098

Rhodium-Standardlösung für AAS Rhodium atomic absorption standard solution, 995 μg/ml in 5 wt% HCl. Aldrich, Katalognummer 20,741-1, Chargennummer 12227 AR

Wasser Reinwasser

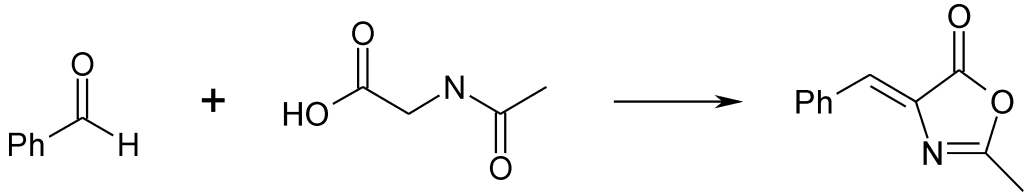
Methanol HPLC-Qualität, Fluka, Katalognummer 65541, verschiedene Chargen

Chloroform HPLC-Qualität, Fluka, Katalognummer 25690 und Acros Organics, Katalognummer 268320025, verschiedene Chargen

E.3 Darstellung des Eduktes MAC

Das in dieser Arbeit verwendete Edukt (Z)-α-Acetaminozimtsäuremethylester (MAC) wurde in kleinen Chargen selbst dargestellt. Als Grundlage wurde eine vom IfOK Rostock zur Verfügung gestellte Vorschrift genutzt [202]. Die Endprodukte zeigten unterschiedliche Reinheit. Es wurde aber darauf geachtet, daß nur Messungen einer Charge direkt miteinander verglichen wurden. Die Darstellung lief über zwei Stufen. Die Mengen sind für die Durchführung in 1000 ml-Glaskolben ausgelegt.

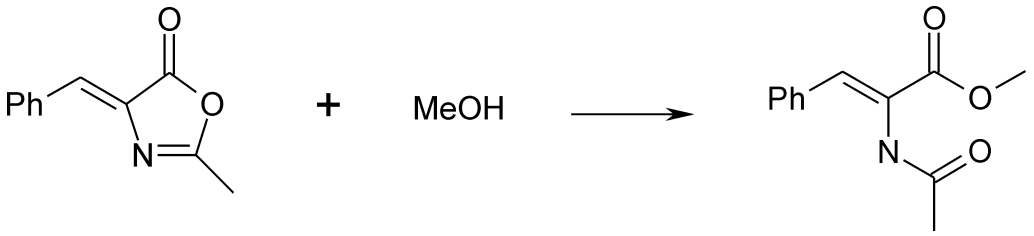
E.3.1 1. Stufe: Aclacton



Benzaldehyd	135 g	(1,27 mol)
Essigsäureanhydrid (95 %)	230 g	(2,15 mol)
Acetylglycin	100 g	(0,85 mol)
Natriumacetat, wasserfrei	51,3 g	(0,63 mol)

In einem Dreihalskolben werden frisch destilliertes Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid vorgelegt. Nach Zugabe der Feststoffe Acetylglycin und Natriumacetat wird die Mischung vorsichtig auf ungefähr 60 °C erwärmt, bis sich die Feststoffe vollständig gelöst haben. Dabei färbt sich die Lösung braungelb. Anschließend wird die Mischung 90 Minuten unter Rückfluß gekocht und heiß in ein Becherglas umgefüllt. Nach einer Nacht im Kühlschrank ist die Masse vollständig durchkristallisiert. Die Kristalle werden in 200 ml Wasser mit einem Stahllöffel aufgebrochen und in einer Nutsche vier- bis fünfmal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen. Um überschüssigen Benzaldehyd vollständig zu entfernen, wird zum Schluß einmal mit 50 ml Diethylether gewaschen. Das hellbraun-beige, amorphe Zwischenprodukt Aclacton wird über Nacht im Exsikkator getrocknet.

E.3.2 2. Stufe: MAC



Methanol	600 ml	
Natrium	1,34 g	(0,058 mol)
Aclacton	63 g	(0,34 mol)
Aktivkohle	1,5 g	

Frisch destilliertes Methanol wird in einem Dreihalskolben vorgelegt und Natrium vorsichtig zugegeben. Nach dem Abreagieren wird Aclacton dazugegeben und die dunkelbraune Mischung 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das als Lösungsmittel in großem Überschuß vorhandene Methanol wird anschließend am Rotationsverdampfer abgezogen, bis ein dunkelbrauner, sirupartiger Rückstand zurückbleibt. Dieser wird in 500 ml siedendem Wasser aufgenommen und nach Zugabe der Aktivkohle einige Minuten erhitzt. Die Suspension wird siedend über einen doppelten Faltenfilter filtriert. Im Auf fangbehälter kristallisiert das Produkt sofort aus. Eventuell muß der Filterrückstand nochmals mit etwas siedendem Wasser aufgenommen und erneut filtriert werden. Einige Chargen des Endproduktes MAC wurden anschließend in siedendem Wasser umkristallisiert.

F Software-Dokumentation

F.1 Datenaufzeichnung

Die Meßgeräte in der Wasserstoffzuleitung, der Druckregler und die beiden Volumenstrommesser, waren über eine Bus-Verbindung mit dem Steuergerät verknüpft. Die Kommunikation des PC mit dem Steuergerät über die serielle Schnittstelle wurde mit Hilfe der Software FlowDDE realisiert. Die wichtigsten Daten, insbesondere die aktuellen Meßwerte aller angeschlossenen Meßgeräte, wurden in regelmäßigen Abständen (ungefähr zweimal pro Sekunde) vom Steuergerät selbständig gesendet. Über eine DDE-Verbindung konnten diese Werte direkt in festgelegte Zellen einer Excel-Tabelle übertragen werden. Dort wurden sie automatisch aktualisiert.

Die Übertragung dieser Werte aus den festgelegten Zellen in Zeilen einer Tabelle wurde in Excel mit einem VBA-Makro realisiert. Nach einem vom Benutzer wählbaren Zeitintervall werden die zu diesem Zeitpunkt in den festen Zellen angegebenen Meßwerte (Zeit, Volumenstrom, akkumuliertes Volumen und Druck) fortlaufend in Spalten abgelegt. Abbildung F.1 zeigt eine Bildschirmansicht während einer Messung. Beim Beenden der Meßwertaufnahme wurde die Excel-Datei mit den enthaltenen zeitlichen Verläufen der Meßgrößen automatisch gespeichert. Der für das VBA-Makro entwickelte Code ist im Folgenden wiedergegeben.

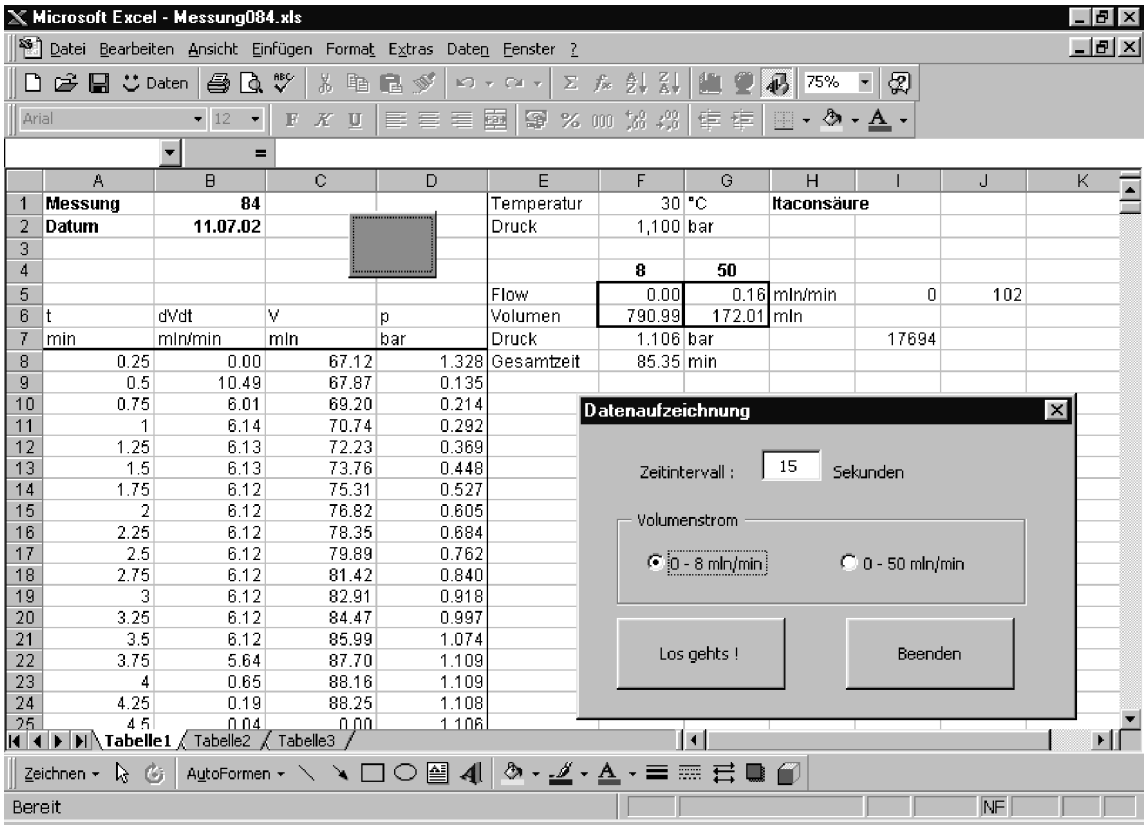


Abbildung F.1: Oberfläche einer Excel-Datei mit laufendem Makro zur Meßwertaufnahme

```
Option Explicit
'**************************CODEMODUL*********************************************
'
'********************************************************************************
'                           Deklaration der Variablen
'********************************************************************************
'
Public FlowQuelle       As Object
Public FlowZiel         As Object
Public VolQuelle        As Object
Public VolZiel          As Object
Public PresQuelle       As Object
Public PresZiel         As Object
Public Zeit             As Object
Public Gesamtzeit       As Object

Public Startzeit        As Variant
Public Laufzeit         As Variant

Public i                As Integer
Public j                As Integer

Public Intervall        As Single   'in Sekunden
Public dVdt             As Integer  'ausgewählter maximaler Volumenstrom

'********************************************************************************
'                           Sub Start
'********************************************************************************
'
Public Sub Start()
     Load Startformular
     Startformular.Show
End Sub

'********************************************************************************
'                           Sub einlesen
'
'Einlesen der aktuellen Werte aus den mit FlowDDE verbundenen Zellen
'********************************************************************************
'
Public Sub einlesen()
     FlowZiel.Value = FlowQuelle.Value
     VolZiel.Value = VolQuelle.Value
     PresZiel.Value = PresQuelle.Value
     Zeit.Value = Format(Val(Laufzeit - Startzeit) * 24 * 60, "0.00")         'in min
     Gesamtzeit.Value = Format(Val(Laufzeit - Startzeit) * 24 * 60, "0.00")   'in min

     i = i + 1
     Set FlowZiel = Tabelle1.Cells(i + 8, 2)
     Set VolZiel = Tabelle1.Cells(i + 8, 3)
     Set PresZiel = Tabelle1.Cells(i + 8, 4)
     Set Zeit = Tabelle1.Cells(i + 8, 1)
End Sub

'********************************************************************************
'                           Sub Save
'
'Speichern der Excel-Datei bei Beendigung der Messwertaufnahme
'********************************************************************************
'
Public Sub Save()
     Startformular.dlgSave.FileName = ""
     Startformular.dlgSave.Filter = "Excel Datei (*.xls)|*.xls"
     Startformular.dlgSave.ShowSave
     If Startformular.dlgSave.FileName <> "" _
                    And Startformular.dlgSave.CancelError = False Then
          Tabelle1.SaveAs Startformular.dlgSave.FileName
     End If
End Sub


'**************************STARTFORMULAR*****************************************
'
'********************************************************************************
'                           Sub cmdStart_Click
'
'Setzen der Startzellen und Entsperren des Timer-Objektes
'********************************************************************************
'
Private Sub cmdStart_Click()

     Select Case dVdt
     Case 8
          Set FlowQuelle = Tabelle1.Cells(5, 6)
          Set FlowZiel = Tabelle1.Cells(8, 2)
          Set VolQuelle = Tabelle1.Cells(6, 6)
          Set VolZiel = Tabelle1.Cells(8, 3)
          Set PresQuelle = Tabelle1.Cells(7, 6)
          Set PresZiel = Tabelle1.Cells(8, 4)
          Set Zeit = Tabelle1.Cells(8, 1)
          Set Gesamtzeit = Tabelle1.Cells(8, 6)
```

```
     Case 50
          Set FlowQuelle = Tabelle1.Cells(5, 7)
          Set FlowZiel = Tabelle1.Cells(8, 2)
          Set VolQuelle = Tabelle1.Cells(6, 7)
          Set VolZiel = Tabelle1.Cells(8, 3)
          Set PresQuelle = Tabelle1.Cells(7, 6)
          Set PresZiel = Tabelle1.Cells(8, 4)
          Set Zeit = Tabelle1.Cells(8, 1)
          Set Gesamtzeit = Tabelle1.Cells(8, 6)
     End Select

     i = 0
     j = 0

     Timer.Interval = Val(Startformular.txtIntervall.Text) * 1000
     Timer.Enabled = ValTrue
     Startzeit = Time

     'Call einlesen
End Sub

'*******************************************************************************
'                              Sub cmdEnd_Click
'
'Aufruf der Speicher-Prozedur und Beendigung der Messwertaufnahme
'*******************************************************************************
'
Private Sub cmdEnd_Click()
     Call Save
     Startformular.Hide
     Unload Startformular
End Sub

'*******************************************************************************
'                              Subs optdVdt50_Click und optdVdt8_Click
'
'Auswahl des Volumenstromzaehlers
'*******************************************************************************
'
Private Sub optdVdt50_Click()
     dVdt = 50
     Startformular.cmdStart.Enabled = True
End Sub

Private Sub optdVdt8_Click()
     dVdt = 8
     Startformular.cmdStart.Enabled = True
End Sub

'*******************************************************************************
'                              Sub Timer_Timer
'
'Aufruf der Einlese-Prozedur nach Ablauf des Timer-Intervalls
'*******************************************************************************
'
Private Sub Timer_Timer()
     Laufzeit = Time
     Call einlesen
End Sub
```

F.2 Anpassung

Die Anpassung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes

$$\frac{dc\,(\mathrm{P})}{dt} = k_2 \cdot c\,(\mathrm{H_2}) \cdot c_0\,(\mathrm{K}) \cdot \frac{c\,(\mathrm{S})}{c\,(\mathrm{S}) + K_{\mathrm{diss}} + A \cdot c\,(\mathrm{H_2})} \tag{F.1}$$

an die Meßdaten wurde mit Hilfe des Nelder-Mead-Algorithmus realisiert. Bei diesem Verfahren wird die Abstandsquadratsumme AQS als Funktion der Anpassungsparameter k_2, K_{diss} und A minimiert. Die Abstandsquadratsumme ist die Summe aller quadrierten Abstände der gemessenen Punkte zur angepaßten Funktion. Bei der optimalen Kombination der Anpassungsparameter ist diese Summe minimal. Als Ausgangspunkt muß ein Satz von Startwerten der Parameter vorgegeben werden. Da der Algorithmus auch lokale Minima als Ergebnis ausgibt, müssen diese Startwerte sinnvoll ausgewählt werden (siehe Abschnitt 4.2). Aus diesem Parametersatz werden zwei weitere Parametersätze generiert. Diese drei Parametersätze werden dann nach bestimmten Vorgaben variiert, bis sie ein Minimum der Funktion

$AQS = f(k_2, K_{\text{diss}}, A)$ einschließen und die Abstandsquadratsumme eines Parametersatzes unter eine vorgegebene Toleranz fällt. Als Ergebnis der Anpassung wird dieser Parametersatz mit der kleinsten Abstandsquadratsumme ausgegeben.

Zur Durchführung der Anpassung wurde ein Visual-Basic-Programm entwickelt. Die Benutzeroberfläche dieses Programms ist in Abbildung F.2 dargestellt.

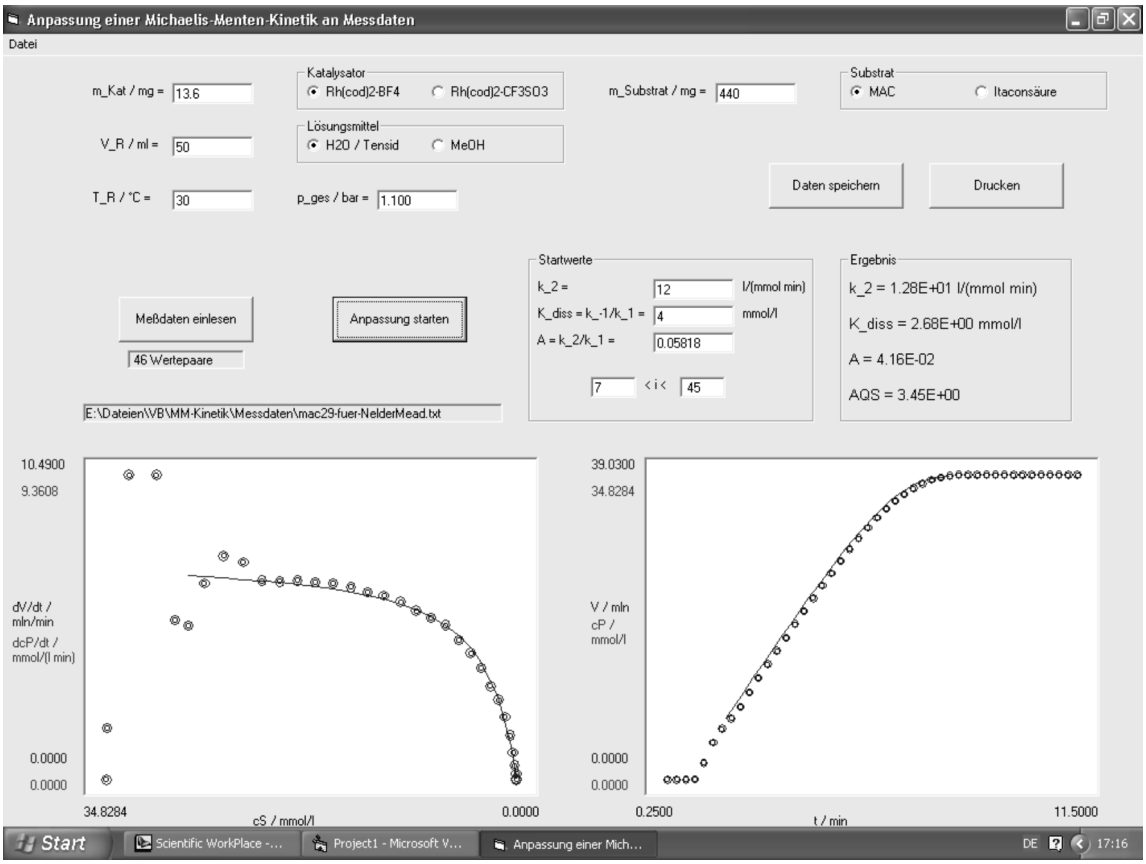


Abbildung F.2: Benutzeroberfläche des Anpassungsprogramms

Für alle variablen Betriebsparameter wie Temperatur, Gesamtdruck, Lösungsmittel und Einwaagen sind auf der Benutzeroberfläche Standardwerte angegeben. Diese können aber vom Benutzer vor jeder Anpassung entsprechend der konkreten Messung verändert werden. Die molaren Massen der Stoffe, Normaldruck und Normaltemperatur sowie die Gaskonstante R sind im Code hinterlegt. Ebenso stehen die Funktionen zur Berechnung des Dampfdrucks von Wasser und zur Berechnung der Sättigungskonzentration des Wasserstoffs (siehe Abschnitt 4.1.1) zur Verfügung. Als Meßwerte werden direkt die zeitlichen Verläufe des Volumenstroms bzw. des akkumulierten Volumens eingelesen. Diese werden intern mit Hilfe der Gleichungen (4.10) und (4.13) in die Produktbildungsgeschwindigkeit und die zugehörende Substratkonzentration umgerechnet. Aus den vom Benutzer eingegebenen Daten für die Temperatur und den Gesamtdruck wird die Wasserstoffkonzentration im Lösungsmittel nach den Gleichungen (4.4) bzw. (4.5) und (4.6) berechnet. Sowohl die Abhängigkeit der Produktbildungsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration als auch der zeitliche Verlauf des akkumulierten Volumens werden graphisch dargestellt. Der Benutzer hat nun die Möglichkeit, einen Teilbereich der Messung auszuwählen, an den die Gleichung angepaßt werden soll. So können z. B. die starken Schwankungen zu Beginn einer Messung von der Anpassung ausgeschlossen werden.

Nach dem Durchlaufen der Anpassungsroutine werden die mit den angepaßten Parametern k_2, K_{diss} und A berechneten Funktionen in die Graphik eingezeichnet, um eine Beurteilung der Anpassungsgüte zu ermöglichen. Gleichzeitig werden die Zahlenwerte der angepaßten Parameter ausgegeben. Die Ergebnisse der Anpassung können zum Abschluß in einer Textdatei gespeichert werden. Dabei werden neben den drei angepaßten Parametern und den berechneten Wasserstoff- und Katalysatorkonzentrationen auch die berechneten zeitlichen Verläufe der Substratkonzentration und der Produktbildungsgeschwindigkeit gespeichert.
Im Folgenden ist der für dieses Programm entwickelte Code wiedergegeben.

```
Option Explicit
'*******************************************************************************
'                    Deklaration der Variablen und Konstanten
'*******************************************************************************
'
'*******************************Variablen***************************************
'
Public cS(0 To 1000)     As Double       'Substratkonzentration
Public cP(0 To 1000)     As Double       'Produktkonzentration
Public V(0 To 1000)      As Double       'Wasserstoffverbrauch
Public dVdt(0 To 1000)   As Double       'Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit
Public dcPdt(0 To 1000)  As Double       'Produktbildungsgeschwindigkeit
Public t(0 To 1000)      As Double       'Zeit
Public cK0               As Double       'Katalysatorkonzentration zu Beginn
Public cH2               As Double       'Wasserstoffkonzentration in der Loesung
Public k_2               As Double       'Geschw-Konst 2. Reaktion
Public K_diss            As Double       '= k_-1 / k_1
Public A                 As Double       '= k_2 / k_1
Public mKat              As Double       'eingewogene Rh-Salz-Menge
Public mSubstrat         As Double       'eingewogene Substrat-Menge
Public V_R               As Double       'Reaktionsvolumen
Public T_R               As Double       'Reaktionstemperatur
Public pH2               As Double       'Wasserstoffdruck, konstant
Public M_Kat             As Double       'molare Masse Katalysatorverbindung
Public M_Substrat        As Double       'molare Masse Substrat
Public LoeMi             As String       'Loesungsmittel

Public alpha             As Double       'Reflexionsfaktor
Public beta              As Double       'Kontraktionsfaktor
Public gamma             As Double       'Expansionsfaktor
Public p1b               As Double       'Vektor B, beste Parameter
Public p2b               As Double
Public p3b               As Double
Public b                 As Double
Public p1z               As Double       'Vektor Z, zweitbeste Parameter
Public p2z               As Double
Public p3z               As Double
Public z                 As Double
Public p1s               As Double       'Vektor S, schlechteste Parameter
Public p2s               As Double
Public p3s               As Double
Public s                 As Double
Public p1q               As Double       'Vektor Q, Schwerpunkt
Public p2q               As Double
Public p3q               As Double
Public q                 As Double
Public p1r               As Double       'Vektor R, Parameter nach Reflexion
Public p2r               As Double
Public p3r               As Double
Public r                 As Double
Public p1e               As Double       'Vektor R, Parameter nach Expansion
Public p2e               As Double
Public p3e               As Double
Public e                 As Double
Public p1k               As Double       'Vektor R, Parameter nach Kontraktion
Public p2k               As Double
Public p3k               As Double
Public k                 As Double

Public N                 As Integer      'Anzahl der Messpunkte
Public Nmin              As Integer      'Grenzen für Anpassung
Public Nmax              As Integer      '
Public Ninit             As Integer      'Ende der Initialisierungsphase
Public i                 As Integer      'Laufzahlen
Public j                 As Integer      '

Public xmin              As Double       'Graphik
Public xmax              As Double
Public ymin              As Double
Public ymax              As Double
Public deltax            As Double
Public deltay            As Double
Public Radius            As Double

'*******************************Konstanten**************************************

Public Const Rgas        As Double = 8.314     'Gaskonstante in J/molK
Public Const p_0         As Double = 101325    'Normaldruck in Pa
Public Const T_0         As Double = 273.15    'Normaltemperatur
Public Const M_Rh        As Double = 102.9055  'molare Masse Rh in g/mol
Public Const M_RhBF4     As Double = 406.073   'molare Masse RhBF4 in g/mol
Public Const M_RhCF3SO3  As Double = 468.34    'molare Masse RhCF3SO3 in g/mol
Public Const M_AMe       As Double = 219.24    'molare Masse MAC in g/mol
Public Const M_Ita       As Double = 130.1     'molare Masse Itaconsaeure in g/mol
Public Const M_MAP       As Double = 221.256   'molare Masse MAP in g/mol
'*******************************************************************************
```

```
Public Sub Anfangswerte()
'*******************************************************************************
'                              sub Anfangswerte
'
'   Einlesen der vom Benutzer auf der Oberflaeche eingegebenen Werte
'*******************************************************************************
     mKat = Val(frmStart.txtmKat.Text)                                  'mg
     mSubstrat = Val(frmStart.txtmSubstrat.Text)                        'mg
     V_R = Val(frmStart.txtV_R.Text) / 1000                             'l
     T_R = Val(frmStart.txtT_R.Text) + 273                              'K
     pH2 = Val(frmStart.txtP.Text) * 10 ^ 5 - pLoemi(T_R)               'Pa

     cK0 = mKat / (M_Kat * V_R)                                         'mmol/l
     cH2 = H2Konz(T_R) * pH2 / p_0                                      'mmol/l
     cS(0) = V(N) * p_0 / (Rgas * T_0 * V_R) / 1000                     'mmol/l
     dcPdt(0) = dVdt(0) * p_0 / (Rgas * T_0 * V_R) / 1000

     For i = 1 To N
          cS(i) = cS(0) - V(i) * p_0 / (Rgas * T_0 * V_R) / 1000        'mmol/l
          dcPdt(i) = dVdt(i) * p_0 / (Rgas * T_0 * V_R) / 1000          'mmol/(l min)
          cP(i) = V(i) * p_0 / (Rgas * T_0 * V_R) / 1000                'mmol/l
     Next i
'*******************************************************************************
End Sub


Public Sub DatenEinlesen()
'*******************************************************************************
'                              sub DatenEinlesen
'
'   Einlesen der Messdaten
'   (als .txt-Datei mit 3 Spalten: Zeit, Volumenstrom und Volumen)
'*******************************************************************************
     Dim File As String
     Dim Bed1 As Boolean
     Dim Bed2 As Boolean

     frmStart.dlgOpenSave.FileName = Empty
     frmStart.dlgOpenSave.Filter = "Textdatei (*.txt) |*.txt|"
     frmStart.dlgOpenSave.ShowOpen

     Bed1 = (frmStart.dlgOpenSave.FileName <> Empty)
     Bed2 = (frmStart.dlgOpenSave.CancelError = False)

     If Bed1 = True And Bed2 = True Then
          File = frmStart.dlgOpenSave.FileName
          N = 0
          Open File For Input As #1
               While Not EOF(1)
                    Input #1, t(N), dVdt(N), V(N)                       't in min,
                    N = N + 1                                           'V in mln, dVdt in mln/min
               Wend
          Close #1
          frmStart.lblAnzahl.Caption = Str(N) & " Wertepaare"
          frmStart.txtNmax.Text = Str(N - 1)
          frmStart.lblFileName.Caption = File
          N = N - 1                                                     'N = hoechster Index
     Else                                                               '  = Anzahl-1
          Exit Sub
     End If

     frmStart.cmdAnpassungStarten.Enabled = True
     frmStart.picGraphik.Cls
     frmStart.picZeitgraphik.Cls
     Call Codemodul.Graphik_VolumenPunkte
     Call Codemodul.Graphik_VolumenZeitPunkte

     i = 0                                                              'Beginn der Wasserstoffdosierung
     Do                                                                 'Vermeidung des "Offset" bei Graphik
          Ninit = i
          i = i + 1
     Loop Until V(i) > 0
'*******************************************************************************
End Sub
```

```
Public Sub NelderMead()
'*****************************************************************************
'                              sub NelderMead
'
'   Anpassung der Funktion f (d.h. von dcP/dt = f(cS)) an die Messdaten
'   p1: k_2
'   p2: K_diss
'   p3: A
'*****************************************************************************
     alpha = 1
     beta = 0.5
     gamma = 2

     Nmin = Val(frmStart.txtNmin.Text)
     Nmax = Val(frmStart.txtNmax.Text)
     p1b = Val(frmStart.txtStartp1.Text)                 'Startwerte
     p2b = Val(frmStart.txtStartp2.Text)
     p3b = Val(frmStart.txtStartp3.Text)
     p1z = 1.3 * p1b
     p2z = 0.4 * p2b
     p3z = 0.6 * p3b
     p1s = 0.7 * p1b
     p2s = 0.7 * p2b
     p3s = 0.5 * p3b

     b = AQS(p1b, p2b, p3b)
     z = AQS(p1z, p2z, p3z)
     s = AQS(p1s, p2s, p3s)

     For j = 1 To 100
          If b > z Then                                  'sortieren
               Call swap(b, z)
               Call swap(p1b, p1z)
               Call swap(p2b, p2z)
               Call swap(p3b, p3z)
          End If
          If b > s Then
               Call swap(b, s)
               Call swap(p1b, p1s)
               Call swap(p2b, p2s)
               Call swap(p3b, p3s)
          End If
          If z > s Then
               Call swap(z, s)
               Call swap(p1z, p1s)
               Call swap(p2z, p2s)
               Call swap(p3z, p3s)
          End If

          p1q = 0.5 * (p1b + p1z)                        'Schwerpunkt berechnen
          p2q = 0.5 * (p2b + p2z)
          p3q = 0.5 * (p3b + p3z)

          p1r = p1q + alpha * (p1q - p1s)                'Reflexion
          p2r = p2q + alpha * (p2q - p2s)
          p3r = p3q + alpha * (p3q - p3s)
          r = AQS(p1r, p2r, p3r)

          If r < b Then                                  'R besser als B?
               p1e = p1q + gamma * (p1r - p1q)           'dann Expansion
               p2e = p2q + gamma * (p2r - p2q)
               p3e = p3q + gamma * (p3r - p3q)
               e = AQS(p1e, p2e, p3e)
               If e < b Then                             'E noch besser?
                    p1s = p1e                            'dann wird S durch E ersetzt
                    p2s = p2e
                    p3s = p3e
               Else
                    p1s = p1r                            'sonst wird S durch R ersetzt
                    p2s = p2r
                    p3s = p3r
               End If
          Else                                           'R schlechter als B?
               If r > z Then                             'R auch schlechter als Z?
                    If r < s Then                        'aber immerhin besser als S?
                         p1s = p1r                       'dann wird S durch R ersetzt
                         p2s = p2r
                         p3s = p3r
                    End If
                    p1k = p1q + beta * (p1s - p1q)       'auf jeden Fall Kontraktion
                    p2k = p2q + beta * (p2s - p2q)
                    p3k = p3q + beta * (p3s - p3q)
                    k = AQS(p1k, p2k, p3k)
```

```
                    If k > s Then                          'K schlechter als S?
                         p1b = 0.5 * (p1b + p1k)           'dann Totalkontraktion
                         p2b = 0.5 * (p2b + p2k)
                         p3b = 0.5 * (p3b + p3k)
                         p1z = 0.5 * (p1z + p1k)
                         p2z = 0.5 * (p2z + p2k)
                         p3z = 0.5 * (p3z + p3k)
                         p1s = 0.5 * (p1s + p1k)
                         p2s = 0.5 * (p2s + p2k)
                         p3s = 0.5 * (p3s + p3k)
                    Else
                         p1s = p1k                          'sonst wird S durch K ersetzt
                         p2s = p2k
                         p3s = p3k
                    End If
               Else                                         'R zwischen B und Z?
                    p1s = p1r                               'dann wird S durch R ersetzt
                    p2s = p2r
                    p3s = p3r
               End If
          End If
          b = AQS(p1b, p2b, p3b)                            'AQS aktualisieren
          z = AQS(p1z, p2z, p3z)
          s = AQS(p1s, p2s, p3s)

     Next j

     If s < b Then                                          'Ist S mit einem Superwert ueberschrieben worden?
          Call swap(b, s)                                   'dann wird in B der Superwert reingeschrieben
          Call swap(p1b, p1s)
          Call swap(p2b, p2s)
          Call swap(p3b, p3s)
     End If
     Call Codemodul.Ergebnisausgabe
'*******************************************************************************
End Sub


Public Sub Ergebnisausgabe()
'*******************************************************************************
'                              sub Ergebnisausgabe
'
'   Ausgabe der angepassten Parameter,
'   Aktualisieren der Graphiken mit
'   Zeichnen der Funktionen f (d.h. dcP/dt = dcP/dt(cS)) und g (d.h. cP = cP(t))
'*******************************************************************************
     frmStart.lblErgebnis.Caption = "k_2 = " & Format(p1b, "scientific") & " l/(mmol min)" & _
           vbCrLf & vbCrLf & _
          "K_diss = " & Format(p2b, "scientific") & " mmol/l" & _
           vbCrLf & vbCrLf & _
          "A = " & Format(p3b, "scientific") & _
           vbCrLf & vbCrLf & _
          "AQS = " & Format(b, "scientific")

     frmStart.picGraphik.Cls
     Call Codemodul.Graphik_VolumenPunkte
     Call Codemodul.Graphik_KonzPunkte
     For i = Nmin To Nmax - 1
          frmStart.picGraphik.Line (cS(i), f(cS(i), p1b, p2b, p3b))- _
                  (cS(i + 1), f(cS(i + 1), p1b, p2b, p3b)), QBColor(Rot)
     Next i

     frmStart.picZeitgraphik.Cls
     Call Codemodul.Graphik_VolumenZeitPunkte
     Call Codemodul.Graphik_KonzZeitPunkte
     For i = Nmin To Nmax - 2
          If (cS(0) - cP(i + 1)) > 0 Then
               frmStart.picZeitgraphik.Line (g(cP(i), p1b, p2b, p3b) + t(Ninit), cP(i))- _
                         (g(cP(i + 1), p1b, p2b, p3b) + t(Ninit), cP(i + 1)), _
                         QBColor(Rot)
          End If
     Next i
'*******************************************************************************
End Sub
```

```
Public Sub Graphik_KonzPunkte()
'*******************************************************************************
'                               sub Graphik_KonzPunkte
'
'   Zeichnen der Punkte (cS, dcP/dt)
'*******************************************************************************
     xmin = MinA(cS(), 0, N)
     xmax = MaxA(cS(), 0, N)
     ymin = MinA(dcPdt(), 0, N)
     ymax = MaxA(dcPdt(), 0, N)
     deltax = xmax - xmin
     deltay = ymax - ymin

     frmStart.lblcSMin.Caption = Format(xmin, "0.0000")
     frmStart.lblcSMax.Caption = Format(xmax, "0.0000")
     frmStart.lbldcPdtMin.Caption = Format(ymin, "0.0000")
     frmStart.lbldcPdtMax.Caption = Format(ymax, "0.0000")

     frmStart.picGraphik.Scale (xmax + 0.05 * deltax, ymax + 0.05 * deltay)- _
                     (xmin - 0.05 * deltax, ymin - 0.05 * deltay)

     Radius = 0.4

     For i = 0 To N
          frmStart.picGraphik.Circle (cS(i), dcPdt(i)), Radius, QBColor(Rot)
     Next i
'*******************************************************************************
End Sub


Public Sub Graphik_VolumenPunkte()
'*******************************************************************************
'                               sub Graphik_VolumenPunkte
'
'   Zeichnen der Punkte (V, dV/dt)
'*******************************************************************************
     xmin = MinA(V(), 0, N)
     xmax = MaxA(V(), 0, N)
     ymin = MinA(dVdt(), 0, N)
     ymax = MaxA(dVdt(), 0, N)
     deltax = xmax - xmin
     deltay = ymax - ymin

     frmStart.lblcSMin.Caption = Format(xmin, "0.0000")
     frmStart.lblcSMax.Caption = Format(xmax, "0.0000")
     frmStart.lbldVdtMin.Caption = Format(ymin, "0.0000")
     frmStart.lbldVdtMax.Caption = Format(ymax, "0.0000")

     frmStart.picGraphik.Scale (xmin - 0.05 * deltax, ymax + 0.05 * deltay)- _
                     (xmax + 0.05 * deltax, ymin - 0.05 * deltay)

     Radius = frmStart.picGraphik.ScaleWidth / 200

     For i = 0 To N
          frmStart.picGraphik.Circle (V(i), dVdt(i)), Radius, QBColor(Blau)
     Next i
'*******************************************************************************
End Sub


Public Sub Graphik_KonzZeitPunkte()
'*******************************************************************************
'                               sub Graphik_KonzZeitPunkte
'
'   Zeichnen der Punkte (t, cP)
'*******************************************************************************
     xmin = MinA(t(), 0, N)
     xmax = MaxA(t(), 0, N)
     ymin = MinA(cP(), 0, N)
     ymax = MaxA(cP(), 0, N)
     deltax = xmax - xmin
     deltay = ymax - ymin

     frmStart.lbltMin.Caption = Format(xmin, "0.0000")
     frmStart.lbltMax.Caption = Format(xmax, "0.0000")
     frmStart.lblcPMin.Caption = Format(ymin, "0.0000")
     frmStart.lblcPMax.Caption = Format(ymax, "0.0000")

     frmStart.picZeitgraphik.Scale (xmin - 0.05 * deltax, ymax + 0.05 * deltay)- _
                          (xmax + 0.05 * deltax, ymin - 0.05 * deltay)

     Radius = 0.1

     For i = 0 To N
          frmStart.picZeitgraphik.Circle (t(i), cP(i)), Radius, QBColor(Rot)
     Next i
'*******************************************************************************
End Sub
```

```
Public Sub Graphik_VolumenZeitPunkte()
'*******************************************************************************
'                               sub Graphik_VolumenZeitPunkte
'
'   Zeichnen der Punkte (t, V)
'*******************************************************************************
     xmin = MinA(t(), 0, N)
     xmax = MaxA(t(), 0, N)
     ymin = MinA(V(), 0, N)
     ymax = MaxA(V(), 0, N)
     deltax = xmax - xmin
     deltay = ymax - ymin

     frmStart.lbltMin.Caption = Format(xmin, "0.0000")
     frmStart.lbltMax.Caption = Format(xmax, "0.0000")
     frmStart.lblVMin.Caption = Format(ymin, "0.0000")
     frmStart.lblVMax.Caption = Format(ymax, "0.0000")

     frmStart.picZeitgraphik.Scale (xmin - 0.05 * deltax, ymax + 0.05 * deltay)- _
                          (xmax + 0.05 * deltax, ymin - 0.05 * deltay)

     Radius = frmStart.picZeitgraphik.ScaleWidth / 200

     For i = 0 To N
          frmStart.picZeitgraphik.Circle (t(i), V(i)), Radius, QBColor(Blau)
     Next i
'*******************************************************************************
End Sub


Public Sub DatenSpeichern()
'*******************************************************************************
'                               sub DatenSpeichern
'
'   Speichern des Ergebnisses der Anpassung und
'   Speichern der berechneten Punkte (t, cS) und (t, dcP/dt)
'*******************************************************************************
     Dim File As String
     Dim Bed1 As Boolean
     Dim Bed2 As Boolean

     frmStart.dlgOpenSave.FileName = Empty
     frmStart.dlgOpenSave.Filter = "Textdatei (*.txt) |*.txt|"
     frmStart.dlgOpenSave.ShowSave

     Bed1 = (frmStart.dlgOpenSave.FileName <> Empty)
     Bed2 = (frmStart.dlgOpenSave.CancelError = False)

     If Bed1 = True And Bed2 = True Then
          File = frmStart.dlgOpenSave.FileName
          i = 0
          Open File For Output As #1
               Print #1, "cH2 / mmol/l", cH2
               Print #1, "cK0 / mmol/l", cK0
               Print #1, "k_2 / l/(mmolmin)", p1b
               Print #1, "K_diss / mmol/l", p2b
               Print #1, "A / 1", p3b
               Print #1, "cS/mmol/l", "dcPdt/mmol/lmin"
               While Not i > N
                    Print #1, cS(i), dcPdt(i)                 'cS in mmol/l,
                    i = i + 1                                 'dcPdt in mmol/(l min)
               Wend
          Close #1
     Else
          Exit Sub
     End If
     MsgBox "Gespeichert!", vbOKOnly, "Uffffff"
'*******************************************************************************
End Sub


Public Function f(Konz As Double, p1 As Double, p2 As Double, p3 As Double)
'*******************************************************************************
'                               function f
'
'   Modellfunktion dcP/dt = f(cS)
'   Konz: cS(i)
'   p1: k_2
'   p2: K_diss
'   p3: A
'*******************************************************************************
     f = p1 * cH2 * cK0 * Konz / (Konz + p2 + p3 * cH2)
'*******************************************************************************
End Function
```

```
Public Function g(Konz As Double, p1 As Double, p2 As Double, p3 As Double)
'*******************************************************************************
'                               function g
'
'   Modellfunktion t = f(cP)
'   Konz: cP(i)
'   p1: k_2
'   p2: K_diss
'   p3: A
'*******************************************************************************
     g = 1 / (p1 * cH2 * cK0) * _
     (Konz + (p2 + p3 * cH2) * Log(cS(0) / (cS(0) - Konz)))
'*******************************************************************************
End Function


Public Function AQS(p1 As Double, p2 As Double, p3 As Double)
'*******************************************************************************
'                               function AQS
'
'   Berechnung der Abstandsquadratsumme AQS
'*******************************************************************************
     Dim sum As Double
     sum = 0
     For i = Nmin To Nmax
          sum = sum + (dcPdt(i) - f(cS(i), p1, p2, p3)) ^ 2
     Next i
     AQS = sum
'*******************************************************************************
End Function


Public Function H2Konz(theta As Double)
'*******************************************************************************
'                               function H2Konz
'
'   H2Konz: Wasserstoff-Konz in mmol/kgLoeMi = mmol/lH2O = 10^6 * mol/g
'                                            = 0.79 mmol/lMeOH
'   theta : ReaktorTemperatur in Kelvin
'*******************************************************************************
     If LoeMi = "Wasser" Then
          H2Konz = Exp(-48.1611 + 55.2845 / (theta / 100) _
          + 16.8893 * Log(theta / 100)) / 18.01 * 10 ^ 6
     ElseIf LoeMi = "Methanol" Then
          H2Konz = Exp(-7.3644 - 4.0838 / (theta / 100)) * 0.79 / 32.04 * 10 ^ 6
     End If
'*******************************************************************************
End Function


Public Function pLoemi(theta As Double)

'*******************************************************************************
'                               function pLoemi
'
'    pLoemi: Dampfdruck des Loesungsmittels in Pa (als Funktion der Temperatur in řC)
'    theta : ReaktorTemperatur in Kelvin
'*******************************************************************************
     If LoeMi = "Wasser" Then
          pLoemi = (0.1283 * (theta - 273) ^ 3 - 5.2425 * (theta - 273) ^ 2 _
          + 189.73 * (theta - 273) - 201.55)
     ElseIf LoeMi = "Methanol" Then
          pLoemi = (0.2631 * (theta - 273) ^ 3 + 0.06948688 * (theta - 273) ^ 2 _
          + 332.93 * (theta - 273) + 3905.5)
     End If
'*******************************************************************************
End Function
```

Lebenslauf

Name	Nora Weitbrecht
Geburtstag	18. April 1972
Geburtsort	Berlin

Schule & Studium

1978 bis 1991	Grundschule und Gymnasium in Berlin
Juni 1991	Abitur mit Durchschnittsnote 1,8
Oktober 1991 bis Dezember 1997	Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin, Abschluß mit dem Grad Diplom–Chemikerin, Gesamturteil: sehr gut (1,4)
Mai bis Dezember 1997	Diplomarbeit zum Thema *Untersuchungen zur Maßstabsübertragung an einer stark exothermen Reaktion* bei Prof. Dr. R. Schomäcker, TU Berlin angefertigt in der Abt. Verfahrenstechnik, Schering AG, Berlin unter der Anleitung von Dr. U. Budde

Berufspraxis

Juli bis August 1993	Industriepraktikum in der Abt. Pharma Syntheseoptimierung A, Schering AG, Berlin
März 1994 bis Dezember 1996	Werkstudentin in der Abt. Technik und Betriebsbetreuung, Schering AG, Berlin
April 1998 bis März 2003	Wissenschaftliche Angestellte mit Lehraufgaben im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin; Anfertigung der Dissertation *Reaktionstechnik von homogen katalysierten Hydrierungsreaktionen in wäßrig-mizellarer Lösung* unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Schomäcker

Teile dieser Dissertation sind in folgenden Publikationen enthalten:

- Kinetik von rhodiumkatalysierten Hydrierungsreaktionen in mizellaren Lösungen. N. Weitbrecht, R. Schomäcker. Poster P43, XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker. März 2001, Weimar
- Kinetik rhodiumkatalysierter Hydrierungen in mizellaren Lösungen. N. Weitbrecht, M. Kratzat, S. Santoso, R. Schomäcker. Poster 2285, GVC/DECHEMA Jahrestagungen 2002. Juni 2002, Wiesbaden
- Reaction Kinetics of Rhodium Catalysed Hydrogenations in Micellar Solutions. N. Weitbrecht, M. Kratzat, S. Santoso, R. Schomäcker. Vortrag. 4^{th} International Symposium: Catalysis in Multiphase Reactors, CAMURE IV. September 2002, Lausanne/Ch
- Reaction kinetics of rhodium catalysed hydrogenations in micellar solutions. N. Weitbrecht, M. Kratzat, S. Santoso, R. Schomäcker. *Catalysis Today*, 79-80 (2003), 401-08

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die eingereichte Dissertation selbständig verfaßt, alle benutzten Hilfsmittel und Quellen genannt und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.
Ich habe früher oder gleichzeitig keine Anmeldung der Promotionsabsicht oder ein Promotionsverfahren bei einer anderen Hochschule oder bei einem anderen Fachbereich beantragt.

Berlin, den