

Enantioselektive katalytische Hydrierung von
 α -Acetamidozimtsäure zu
 α -Acetamidophenylalanin mit Hilfe
polymerfixierter feststoffgeträgerter
Rhodium(I)-Komplexe

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

November 2004

vorgelegt von

Jens Dünkel

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 2004
Dekan: Prof. Dr. S. Laufer
1. Berichterstatter: Prof. Dr. U. Nagel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. A. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2001 bis August 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. rer. nat. Ulrich Nagel durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. U. Nagel danke ich für die interessante Themenstellung und die ständige Diskussionsbereitschaft. Seine weitreichenden interdisziplinären Fähigkeiten und Kenntnisse haben mich immer wieder motiviert und tief beeindruckt.

Für Sylke und Florian

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Ulrich Nagel danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und die interessante Themenstellung.

Herrn Manfred Steimann danke ich für die vielen wertvollen Hinweise bei der präparativen Arbeit, welche immer sehr hilfreich waren.

Herrn Prof. Dr. Klaus Albert und seinem Arbeitskreis insbesondere Gerd Fischer, danke ich für die freundliche Unterstützung und die stets erfrischende Arbeitsatmosphäre

Herrn Prof. Dr. Plies und seinem Arbeitskreis insbesondere Stefan Steinbrecher, danke ich für die Messungen am Elektronenmikroskop.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Nagel für das angenehme Arbeitsklima.

Bei meiner Lektorin Frau Maria Schlipf bedanke ich mich für die umfangreichen Korrekturlesearbeiten

Dem Graduiertenkolleg *Chemie in Interphasen* danke ich für die finanzielle Unterstützung

Bei meiner Ehefrau Sylke bedanke ich mich für die Hilfe und Motivation während der gesamten Dissertation.

Inhaltsverzeichnis

Danksagungen	I
Symbolverzeichnis	VI
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Stand des Wissens	4
2.1 Das Phänomen der Chiralität	4
2.2 Enantioselektive Synthesen	6
2.2.1 Katalytische enantioselektive Hydrierungen	8
2.2.1.1 Mechanismus der enantioselektiven Hydrierung	10
2.3 Heterogenisierte enantioselektive Katalysatoren	15
2.4 Der Pyrphosligand	18
2.4.1 Heterogenisierte Pyrphosliganden	22
2.5 Die Polyetherpolymere	26
3 Arbeitsweise und Vorgehensmethodik	30
3.1 Aufbau der Polymermatrix	30
3.1.1 Glycerolpropoxylatriglycidylether	30
3.1.1.1 Immobilisierung der aktiven Zentren	31
3.1.2 Propylenoxid, Epihalogenhydriene, Propylenglycol bis 2,3 epoxypropylether	33
3.1.2.1 Immobilisierung der aktiven Zentren	34
3.2 Coating zur Stabilisierung der Polymere	36
3.3 Modellierung des Strömungsrohreaktors	38
4 Experimenteller Teil	45
4.1 Gerätschaften zur Analyse	45
4.2 Allgemeine Voraussetzungen	46
4.2.1 Ausgangsverbindungen und Chemikalien	46

4.3	Darstellung der Liganden und Rhodium-Komplexe	47
4.3.1	(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidinium-chlorid, (<i>LigI</i>)	47
4.3.2	(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin, (<i>LigIa</i>) . .	47
4.3.3	(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidino)-1-pentanol, (<i>LigII</i>)	48
4.3.4	(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1-yl(2-methyl- oxiran-2-yl)methanon, (<i>LigIII</i>)	49
4.3.5	1-(4-vinylbenzyl)-(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-pyrro- lidin, (<i>LigIV</i>)	50
4.3.6	[(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-(1,5- cyclooctadien)-rhodium-hexafluoroantimonat, (<i>RhK1</i>) . .	51
4.3.7	[(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidino)-1-penta- nol-(1,5-cyclooctadien-P,P')]rhodium-hexafluoroantimonat	51
4.3.8	[(3R,4R)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1-yl(2-methyl- oxiran-2-yl)methanon-P,P'](1,5-cyclooctadien)rhodium-tetra- fluoroborat, (<i>RhK2</i>)	52
4.4	Darstellung der Polyetherpolymere	52
4.4.1	Polymerisation mit Trifluormethansulfonsäure	52
4.4.2	Polymerisation Ethyltriflat und Natriumpentanolat	53
4.4.3	Polymerisation mit Triethoxyoxoniumtrifluoroborat	54
4.4.4	Polymerisation mit Trialkylaluminium	55
4.4.4.1	Darstellung der Stammlösung	55
4.4.4.2	Polymerisationsversuche	55
4.4.5	Immobilisierungsreaktionen ohne Coating	56
4.4.5.1	Immobilisierung auf Glycerolpropoxylatetrigly- cidylether durch S_N -Reaktion ohne Kieselgel . .	56
4.4.5.2	Immobilisierung auf Glycerolpropoxylatdigly- cidylether durch Ringöffnung ohne Kieselgel . .	57
4.4.6	Immobilisierungsreaktionen mit Coating	57
4.4.6.1	Immobilisierung auf Propylenoxid und $1,5\mu m$ Kieselgel	57

4.4.6.2	Immobilisierung auf Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether und $5\mu\text{m}$ Kieselgel	58
4.4.6.3	Immobilisierung auf Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether, Propylenoxid und $5\mu\text{m}$ Kieselgel	58
4.4.6.4	Immobilisierung auf Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether, <i>RhK2</i> und $5\mu\text{m}$ Kieselgel	59
4.4.6.5	Immobilisierung auf Divinylbenzol und $1.5\mu\text{m}$ Kieselgel	59
4.5	Enantioselektive Hydrierungen	60
4.5.1	Durchführung im Autoklav	60
4.5.2	Bestimmung des Umsatzes und Turnoverfrequenzen	60
4.5.3	Bestimmung der Enantioselektivität	61
5	Ergebnisse und Diskussion	62
5.1	Darstellung der Polyetherpolymere	62
5.1.1	Polymerisation mit Trifluormethansulfonsäure	62
5.1.2	Polymerisation mit Ethyltriflat und Natriumpentanolat	63
5.1.3	Polymerisation mit Triethoxyoxoniumtrifluorborat	63
5.1.4	Polymerisation mit Aluminiumtrialkylkatalysatoren	64
5.2	Immobilisierung ohne Coating	65
5.2.1	Polymere auf Basis von Glycerolpropoxylatriglycidylether ohne Kieselgel	65
5.3	Immobilisierung mit Coating	68
5.3.1	Polymere auf Basis von Propylenoxid, Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether und Glycerolpropoxylatriglycidylether	68
5.3.2	Coatingergebnisse mit Glycerolpropoxylatriglycidylether	70
5.3.3	Coatingversuche mit Propylenoxid	73
5.3.4	Coatingversuche mit Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether	76
5.4	Hydrierungen	78
5.4.1	Hydrierungen auf Glycerolpropoxylatriglycidylether	79

5.4.2	Hydrierungen auf Propylenoxid/Kieselgel und Propylenglycol- bis 2,3 epoxypropylether/Kieselgel	82
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	85
7	Literaturverzeichnis	88

Symbolverzeichnis

Symbol	Dimension	Bezeichnung
k_1^{min}	$\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Nebenzwischenproduktes
k_1^{maj}	$\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Hauptzwischenproduktes
k_{-1}^{min}	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des Nebenzwischenproduktes
k_{-1}^{maj}	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des Hauptzwischenproduktes
k_2^{min}	$\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der oxidativen Addition des Nebenzwischenproduktes
k_2^{maj}	$\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der oxidativen Addition des Hauptzwischenproduktes
k_B	$\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$	Boltzmannkonstante
m_{Kat}	kg	Katalysatormasse
p_i	Pa	Partialdruck der Komponenten i
H_i	Pa	Henry-Koeffizient der Komponenten i
x_i	1	Molenbruch der Komponenten i
r_j	$\text{mol kg}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponenten j
ν_{ij}	1	Stoichiometrischer Koeffizient der Komponenten j in der i -ten Reaktion
R	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	allg. Gaskonstante
r^{TOF}	s^{-1}	Turnover-Frequenz
MAC	1	Acetamidozimtsäuremethylester
S_R	1	Anzahl der aktiven Zentren
T	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	Temperatur
t_r	s	Reaktionszeit
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Eingangsvolumenstrom
*	1	Chiralitätszentren
ee	%	Enantiomerenüberschuss

Symbol	Dimension	Bezeichnung
ΔE	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie
ΔH_{chem}	J mol^{-1}	Enthalpie
ΔS	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Entropie
<i>BR</i>		B atch R eaktor
<i>PFR</i>		P lug F low R eaktor
<i>COD</i>		Abkürzung für 1,5 C yclo o ct a dien
<i>DCM</i>		Abkürzung für 1,1 D ichl o r m ethan
<i>THF</i>		Abkürzung für T etra h ydro f uran

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Verbesserung und Optimierung bekannter katalytischer Reaktionen als auch die Darstellung neuer Katalysatoren stehen im Zentrum aller Arbeiten auf dem Gebiet der homogenen und heterogenen Katalyse. Ausgehend von der klassischen Definition des Katalysators nach Ostwald,¹⁰ laut welcher ein Katalysator die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert, die Aktivierungsenergie erniedrigt, ohne im Produkt nachweisbar zu sein, gibt es zahlreiche Beispiele für homogene als auch heterogene Laborreaktionen und großtechnische Verfahren. Ein typisches Beispiel zur heterogenen Katalyse wird durch die Ammoniaksynthese aus den Elementen nach dem Haber-Bosch Verfahren beschrieben.



Ohne Katalysator würden die Elemente Stickstoff und Wasserstoff so unmessbar langsam miteinander reagieren, dass die Darstellung von Ammoniak so nicht möglich wäre. Der großtechnische Einsatz der Homogenkatalyse gewann jedoch erst mit der Entwicklung der Metallorganischen Chemie in den 50er und 60er Jahren an Bedeutung.¹¹ Besondere Bedeutung erlangte hier die Hydroformylierung oder Oxosynthese, um Olefine in Aldehyde zu überführen. Der Name Hydroformylierung geht darauf zurück, dass formal ein Wasserstoffatom und eine Formylgruppe an eine olefinische Doppelbindung addiert werden. Die Hydroformylierung wurde von Otto Roelen¹² im Jahr 1938 patentiert. Er setzte Ethen mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Cobalt-Thorium-Katalysatoren um und beobachtete die Bildung von Propionaldehyd sowie Diethylketon. Heute ist die Hydroformylierung nach dem Ziegler-Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Polypropylen der bedeutendste Prozess, bei dem metallorganische Katalysatoren eingesetzt werden.¹³ Neben der Eigenschaft von Katalysatoren, die Aktivierungsenergie einer Reaktion herabzusetzen, zeigen insbesondere homogene metallorganische Katalysatoren sehr hohe Selektivitäten. Ein weiterer Vorteil homogener metallorganischer Katalysatoren liegt in der leichten Modifizierbarkeit dieser Systeme, da die Struktur und Zusammensetzung gut zu analysieren und

charakterisieren sind. Mit Hilfe gezielter Modifikationen können die Eigenschaften des Katalysators hinsichtlich der Produktverteilung verbessert oder verändert werden. Aufgrund der relativ leichten Modifizierbarkeit lassen sich mechanistische Untersuchungen besser durchführen. Das bessere mechanistische Verständnis trägt wiederum dazu bei, bestehende Verfahren zu optimieren und zu verbessern. Mit speziell modifizierten metallorganischen Katalysatoren können Synthesen bzw. Reaktionen enantioselektiv durchgeführt werden. Die enorme Bedeutung dieser Katalysatoren für die Synthese von Medikamenten wird nicht zuletzt durch das besonders tragische Beispiel des durch den Grünenthal Konzern verursachten Contergan[®]-Skandal deutlich.

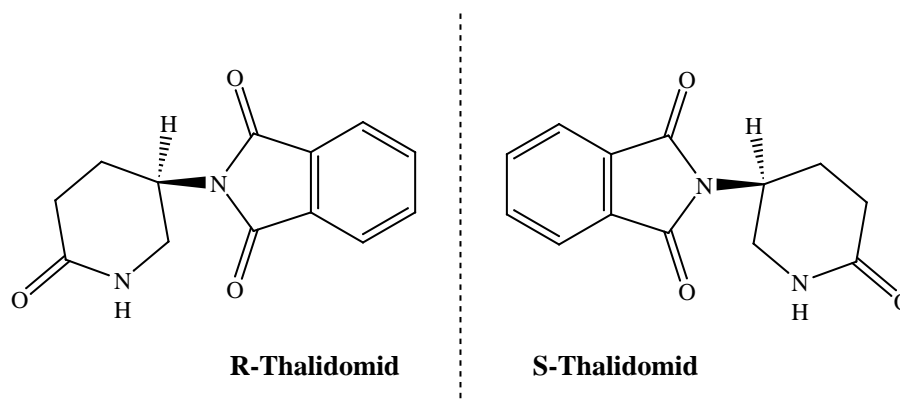


Abbildung 1.1: *R*- und *S*- Enantiomer des Thalidomids(Contergan[®]) Das *R*-Enantiomer ist ein Schlafmittel, das *S*-Enantiomer ist teratogen¹⁴

Unter den in der Literatur allgemein beschriebenen Verfahren zur enantioselektiven Darstellung von Präparaten, wie z. B. die Evans Aldolreaktion oder die Sharpless-Epoxidierung, stehen die enantioselektiven katalytischen Hydrierungen von α -Acylaminoacrylsäurederivaten im Zentrum dieser Arbeit. Diese enantioselektiven Katalysatoren wurden unter anderen von Nagel¹⁵ et al. entwickelt und basieren auf quadratisch planaren Rhodium(I) Komplexen. Diese Katalysatoren zeigen sehr große Enantioselektivitäten und haben unter homogenen Reaktionsbedingungen sehr hohe Aktivitäten bezüglich des zu hydrierenden Substrats. Der große Nachteil dieser Katalysatoren ist, wie auch bei allen anderen

Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren unter homogenen Reaktionsbedingungen, die nur schwierige Recyclingfähigkeit der Katalysatoren und deren Abtrennung vom Produkt nach der Reaktion. Aufgrund dieser Schwierigkeiten sind diese Katalysatoren reaktionstechnisch nur im batch- oder im semi-batch Betrieb einsetzbar. Eine Möglichkeit, diese Probleme zu lösen, besteht in der Immobilisierung bzw. Heterogenisierung dieser Katalysatoren. Die erfolgreiche Heterogenisierung dieser Katalysatoren würde die Vorteile von homogenen und heterogenen Systemen vereinen. Im Idealfall könnten auf diese Weise Katalysatorsysteme entwickelt werden, die leicht zu modifizieren sind und hohe Aktivitäten aufweisen, bei gleichzeitig konstant hohen Selektivitäten und leichter Recyclingfähigkeit. Diese Katalysatorsysteme könnten sowohl in absatzweise als auch in kontinuierlich betriebenen Systemen, wie z.B. einem Strömungsrohrreaktor, eingesetzt werden. Durch die resultierenden Vorteile der Heterogenisierung ergibt sich die Zielsetzung dieser Arbeit wie folgt:

- Entwicklung geeigneter Verfahren zur Immobilisierung der Katalysatoren
- Darstellung geeigneter Polymere zur Immobilisierung
- Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Polymer-Katalysatormatrix
- Testen der heterogenisierten Katalysatoren BR- und PFR-Reaktor
- Modellierungsversuche im Strömungsrohrreaktor(PFR)

Hinsichtlich der Immobilisierungsmethoden sollte das Interphasenkonzept miteinbezogen werden. Entsprechend dem Konzept der Interphasenchemie werden Katalysatoren bzw. potentielle aktive Zentren an ein Polymer fixiert, das in geeigneten Lösemitteln quellfähig ist. Das resultierende System ist somit im Idealfall zwischen homogenen und heterogenen Systemen einzuordnen.

2 Stand des Wissens

2.1 Das Phänomen der Chiralität

Eine wichtige Voraussetzung für die Entstehung von Leben ist die genaue räumliche Gestalt lebensnotwendiger Moleküle, wie z. B. Aminosäuren oder Zucker. Sehr viele dieser Moleküle kommen nur in einer von zwei spiegelbildlichen Formen vor, bzw. nur die eine Form ist in einem bestimmten Organismus oder für eine bestimmte Funktion brauchbar. Diese molekulare Asymmetrie der Natur nennt man Homochiralität. Den Begriff Chiralität prägte Lord Kelvin¹⁶ in einer Fußnote seiner Baltimore Lectures 1904. Chiralität ist die Erscheinung, dass ein Molekül oder sonstiger Gegenstand in zwei zueinander spiegelbildlichen Formen existieren kann. Chiralität heißt übersetzt Händigkeit, denn die Hände sind ein Beispiel eines 1:1-Gemisches zweier Enantiomere, das als Racemat bezeichnet wird.¹⁷ Homochiralität bedeutet, dass von den beiden Enantiomeren nur das eine in der Natur zu finden ist. Dieses Phänomen zeigt sich am Beispiel der in der Natur nur ausschließlich vorkommenden D-Glucose.

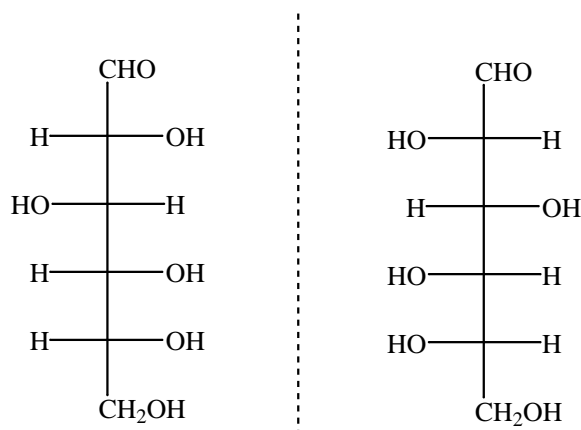


Abbildung 2.1: *D*- und *L*- Enantiomer der Glucose. Das *L*-Enantiomer kommt in der Natur nicht vor.

Bei der Entstehung des Lebens muss irgendwann die Entscheidung zugunsten eines der beiden Enantiomere gefallen sein. Enantiomere haben - bis auf einen sehr kleinen Unterschied - den gleichen Energieinhalt. Daher sind in einer abiotischen Umgebung beide Alternativen gleich wahrscheinlich und eine natürliche Ursache dieses Naturphänomens schwer vorstellbar.¹⁷ Dessen ungeachtet wurde und wird nach natürlichen Ursachen gesucht. (Bonner,¹⁸ Feringa¹⁹ und van Delden 1999, Cline,²⁰ Imming,²¹ Rikken²²). Allen Erklärungsversuchen ist eine von zwei Grundannahmen gemeinsam. Die erste Grundannahme postuliert ein statistisches, nahezu unmögliches, im Detail unbekanntes Ereignis, das das Gleichgewicht irgendwann zugunsten eines Enantiomers verschoben hat. Die zweite Grundannahme beruft sich auf physikalische Einflüsse, welche die Entstehung oder Zersetzung des einen Enantiomers begünstigt hat. Beide Grundannahmen konnten bisher jedoch nicht erfolgreich im Experiment untersucht werden. Ein Beispiel für die Erklärung auf Grundlage physikalischer Einflüsse sind die Arbeiten von Rikken²² et al. Rikken postuliert den magnetochiralen Dichroismus als Ursache der Homochiralität. Dieser Effekt wurde 1997 von Rikken²³ et al. beobachtet. Dichroismus bedeutet, dass die Absorption von Licht richtungsabhängig ist. Beim magnetochiralen Dichroismus wird ein Lichtstrahl parallel oder antiparallel zu einem Magnetfeld durch eine Lösung chiraler Moleküle geleitet. Das Licht wird jeweils unterschiedlich stark absorbiert. Dieser Effekt kann auch bei nicht polarisiertem Licht beobachtet werden.

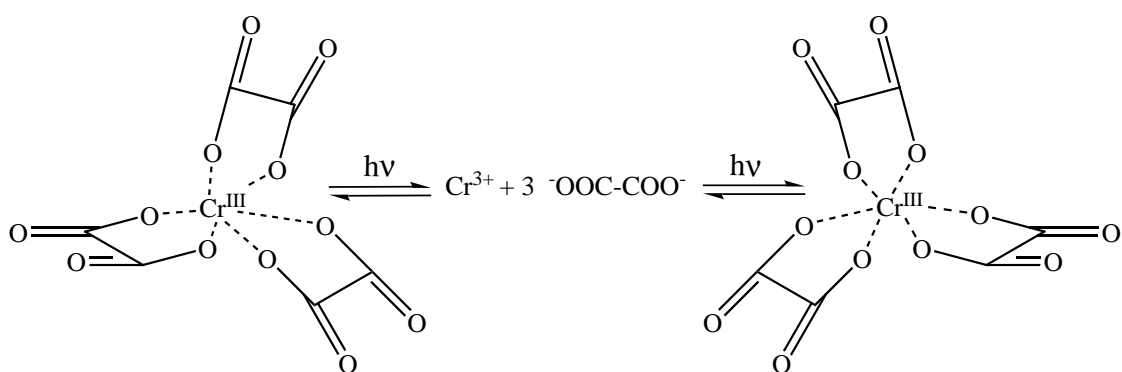


Abbildung 2.2: Experiment zum magnetochiralen Dichroismus nach Rikken²²

Abb. 2.2 zeigt die zugrundeliegende Modellreaktion der Forschungsarbeiten nach Rikken.²³ Es handelt sich um eine lichtkatalysierte Umlagerung des Chrom(III)trioxalat-Komplexes. Der Komplex ist kinetisch instabil, d.h. er zerfällt und entsteht rasch wieder neu. Da er helikal chiral, d.h. wie ein Propeller oder eine Schraube gebaut ist, kann er in zwei enantiomeren Formen vorliegen. In Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Magnetfeldes relativ zum katalysierenden Laser-Lichtstrahl entstand das eine oder das andere Enantiomer bevorzugt. Der Enantiomerenüberschuß bestand solange, bis das Magnetfeld oder der Laser abgeschaltet wurden; dann relaxierte das System wieder zum Racemat. Diese Modellreaktion könnte die Entstehung der Homochiralität erklären. Es ist jedoch anzumerken, dass der magneto-chirale Dichroismus viele Randbedingungen fordert, die nirgends auf der Erde alle vorgefunden werden können. An dieser Stelle sei insbesondere auf die kritischen Anmerkungen von Imming¹⁷ bezüglich dieser Ergebnisse verwiesen. Zusammenfassend lässt sich über die Frage der Entstehung bzw. Ursache der Homochiralität nur sagen, dass diese weit davon entfernt ist, beantwortet zu sein.²³

2.2 Enantioselektive Synthesen

Ungeachtet der schwierigen Verhältnisse und Erklärungen zur Homochiralität in der Natur, gibt es Methoden bzw. Verfahren, um die Stereochemie bestimmter Reaktionen zu kontrollieren. Die Kontrollierbarkeit der Stereochemie hängt von der Art des Moleküls und dem Ziel der Synthese ab. Grundsätzlich gibt es vier allgemeine Ansätze, um enantiomerenreine Verbindungen darzustellen.

- Separationsverfahren, z.B. Racematspaltungen durch Kristallisation,^{24–26} Chromatographie²⁷ oder mittels Enzyme
- Synthesen ausgehend von enantiomerenreinen Naturstoffen, dem “chiral pool”²⁸ z.B. Aminosäuren, Zucker, Terpene, Alkaloide
- Synthesen mit chiralen Auxiliaren, z.B. “SAMP”-Hydrazone²⁹
- Asymmetrische Synthesen mit Hilfe chiraler Katalysatoren

In der Praxis muss hinsichtlich der Auswahl des Verfahrens individuell entschieden werden, welches das günstigste ist. Hinsichtlich der Effizienz der Ausnutzung des chiralen Materials liegt die asymmetrische Synthese mit Hilfe chiraler Katalysatoren vor allen anderen Darstellungsmethoden. Ein chiraler Katalysator kann im Prinzip eine unbegrenzte Menge einer enantiomerenreinen Verbindung produzieren.³⁰ Im Folgenden wird auf die asymmetrische Synthese am Beispiel katalytischer enantioselektiver Hydrierungen eingegangen.

2.2.1 Katalytische enantioselektive Hydrierungen

Die katalytische Hydrierung von C-C-Doppelbindungen ist die wichtigste Methode, um Wasserstoff an eine Doppelbindung zu addieren. Als Katalysatoren werden hauptsächlich Übergangsmetalle, wie z.B. Platin,³¹ Palladium,³¹ und Nickel³² auf inerten Trägermaterialien eingesetzt. Die Enantioselektivität dieser feststoffgeträgerten Systeme ist jedoch nicht besonders hoch. Neben den inertstoffgeträgerten Edelmetallen kommen auch lösliche Metallkomplexe als Katalysatoren zum Einsatz. Der am häufigsten verwendete Katalysator dieser Klasse ist der Wilkinson-Katalysator³³ (Chlorotris-triphenylphosphanrhodium). Der Vorteil dieser Katalysatoren liegt in der sehr geringen Neigung zur Isomerisierung der Doppelbindung. Der verwendete Phosphanligand in diesem Katalysatorsystem sorgt zum einen für dessen Löslichkeit, und zum anderen wird die Reaktivität am Metallzentrum geregelt. Auf der Grundlage der Phosphane wurden eine Vielzahl chiraler Liganden untersucht und zu Katalysatoren mit hoher Enantioselektivität weiterentwickelt. Untersuchungen zur Hydrierung dieser Katalysatoren wurden sehr oft am Beispiel von α -Aminoacrylsäuren und deren Zimtsäurederivaten durchgeführt.^{34,35}

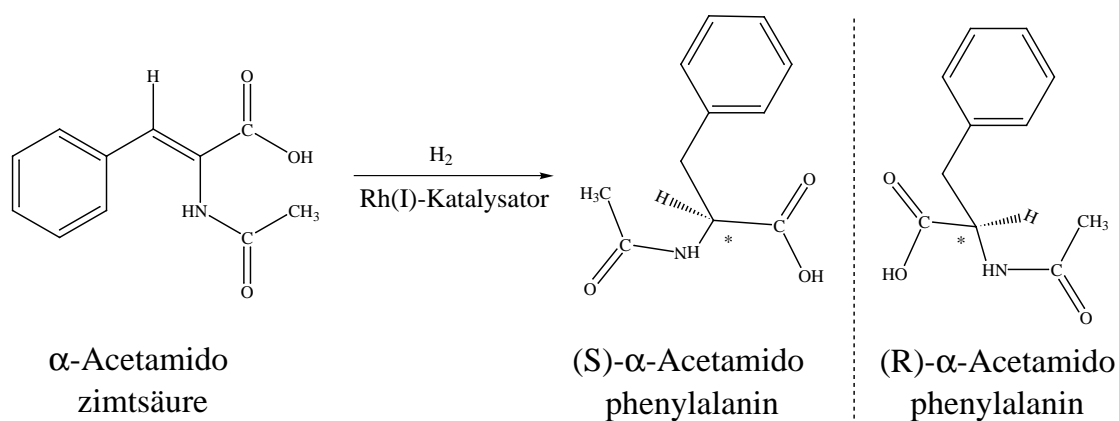


Abbildung 2.3: Enantioselektive Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure

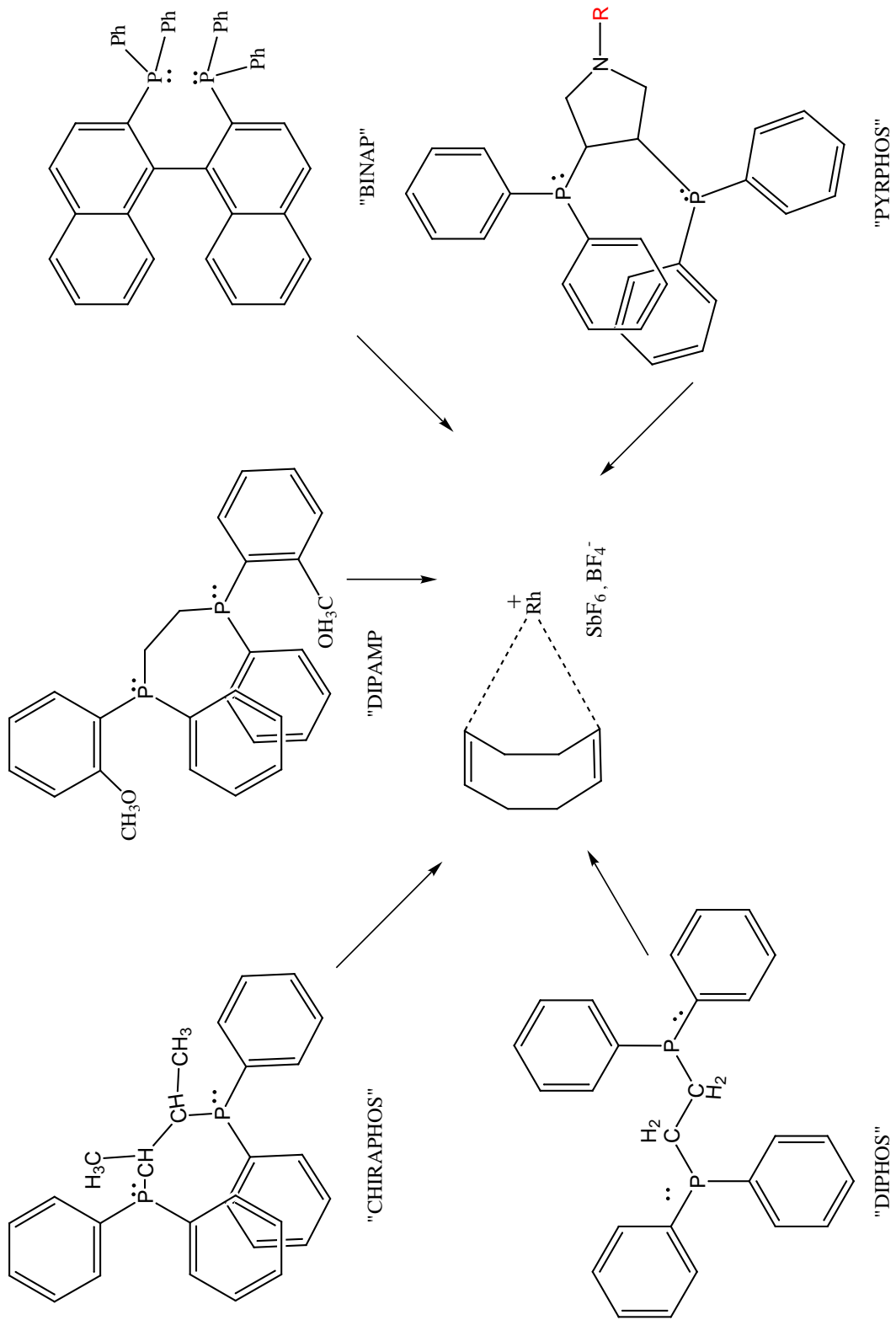


Abbildung 2.4: Übersicht chiraler Phosphanliganden: CHIRAPHOS,³⁶ DI-PAMP,³⁷ BINAP,³⁸ DIPHOS,³⁸ PYRPHOS¹⁵

Abbildung 2.4 zeigt eine Auswahl der über tausend³⁹ hergestellten Biphosphanliganden. Bei den Liganden handelt es sich um π -Akkzeptorliganden, welche zusammen mit einem Dien, hier 1,5 Cyclooctadien einen quadratisch planaren Rh(I) Komplex bilden. Neben 1,5 Cyclooctadien sind auch andere Diene, wie Norbornadien³⁶ möglich. Diese Rhodiumkomplexe zeichnen sich durch sehr hohe Enantioselektivitäten aus, diese sind besonders hoch, wenn das zu hydrierende Substrat mit dem Metallzentrum eine bestimmte räumliche Orientierung bevorzugt. Mechanistische Untersuchungen hierzu wurden von Halpern³⁵ et al. durchgeführt.

2.2.1.1 Mechanismus der enantioselektiven Hydrierung

Halpern^{34,35} et al. führten ihre mechanistischen Untersuchungen am Beispiel des "DIPHOS" Liganden durch. Abbildung 2.5 stellt den Verlauf der Hydrierung schematisch dar.

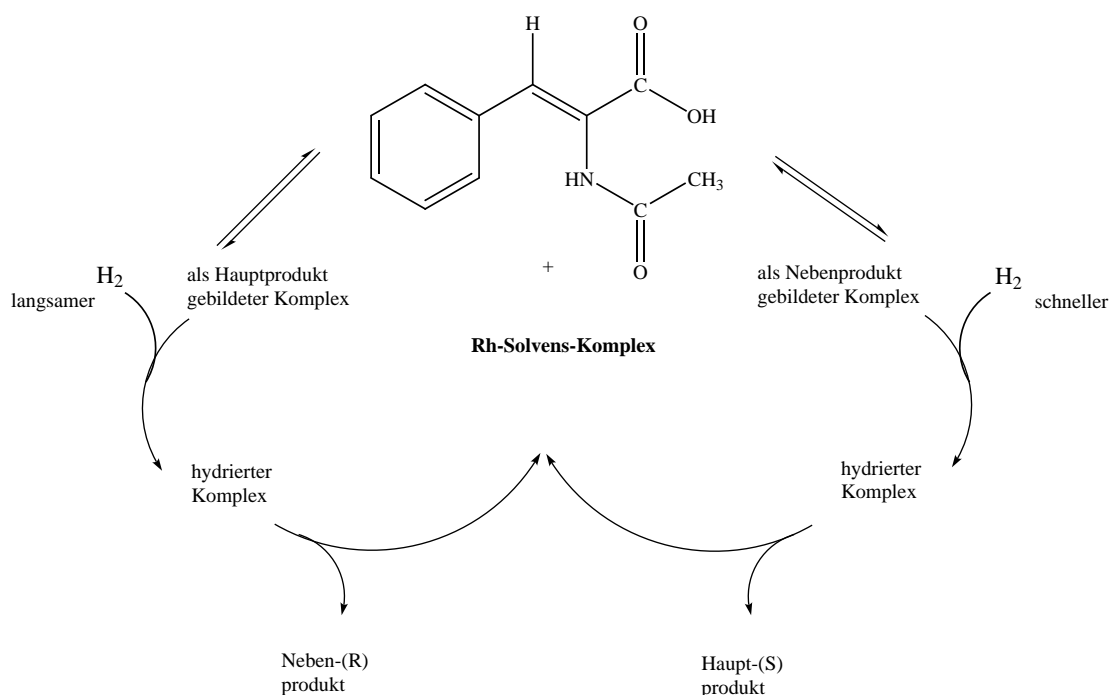


Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf enantioselektiver Hydrierungen

Der Ausgangspunkt des Mechanismus wird durch den solvenskoordinierten Rhodium-Phosphankomplex beschrieben. Dieser bildet sich zu Beginn der Reaktion, nachdem der diolefinische Ligand durch Addition von Wasserstoff zum Alkan umgesetzt wurde. Als Folge treten an die freien Koordinationsstellen zwei Lösungsmittelmoleküle. Im weiteren Verlauf reagiert der Solvenskomplex mit dem Substrat. Das Substrat kann auf unterschiedliche Weise mit dem Solvenskomplex reagieren, so dass bezüglich der beiden prostereogenen Seiten des Substrates (*Re* oder *Si*⁴⁰) zwei Orientierungen möglich sind. Diese unterschiedlichen Orientierungen führen in Abhängigkeit der chiralen Information des verwendeten Phosphanliganden zu mindestens zwei Precursorkomplexen. Abbildung 2.6 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

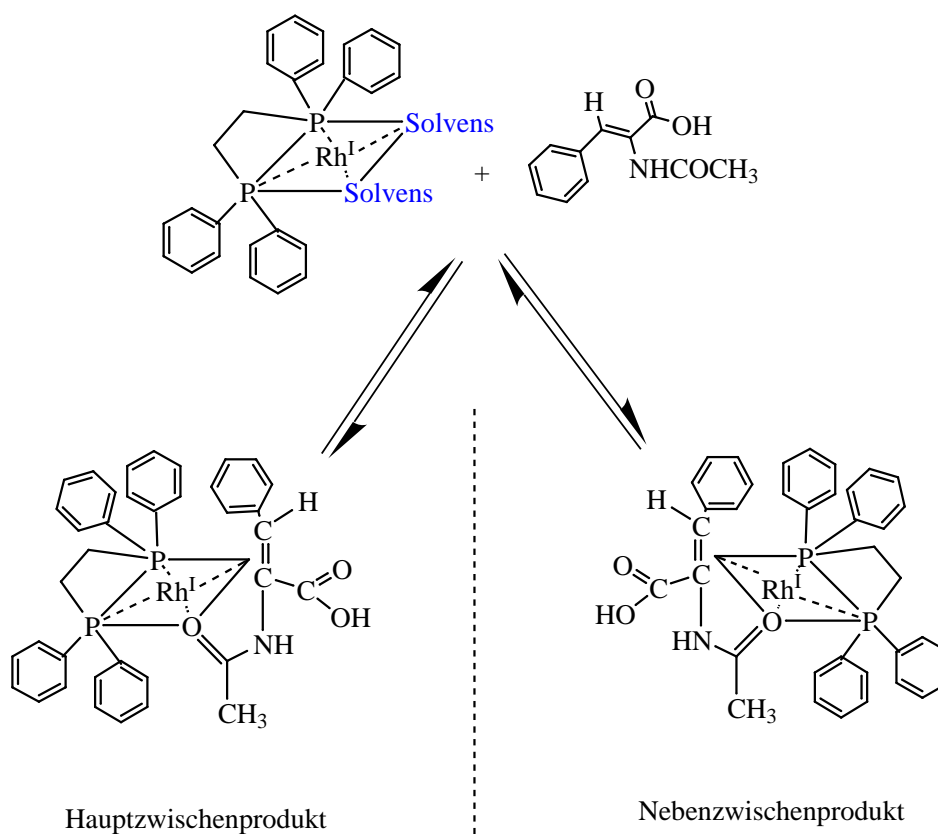


Abbildung 2.6: Bildung der substratkoordinierten Metallkomplexe⁴⁰⁻⁵⁰

Das Produktverhältnis der beiden Metallkomplexe wird durch die Thermodynamik bestimmt. Dieses Verhältnis beeinflusst zusammen mit der oxidativen Addition die Stereochemie des Endproduktes. Der thermodynamisch stabilere, als Hauptprodukt vorliegende Komplex, führt jedoch nicht zum Hauptendprodukt. Die im nächsten Schritt folgende oxidative Addition von Wasserstoff verläuft sehr schnell und im Allgemeinen irreversibel (Abbildung 2.7).

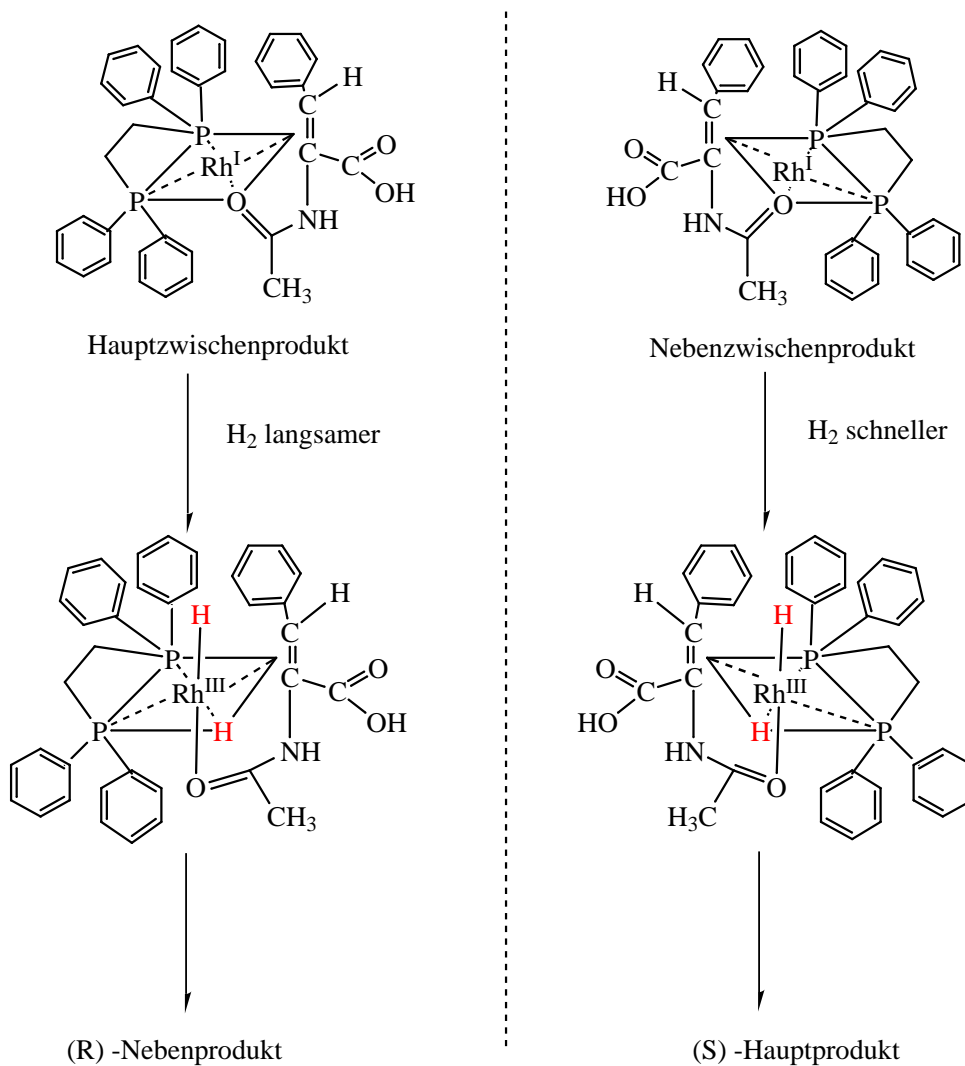


Abbildung 2.7: Oxidative Addition von Wasserstoff an die Phosphan-Substrat-Komplexe

Der thermodynamisch stabilere Komplex, der als Hauptzwischenprodukt gebildet wird, reagiert in Abhängigkeit von der Konzentration des Wasserstoffs langsamer als das instabilere Nebenzwischenprodukt. Dieser Unterschied bezüglich der Reaktivität bestimmt die Endproduktverteilung, die Stereochemie ist somit kinetisch kontrolliert.⁵¹ Umfangreiche kinetisch mechanistische Untersuchungen wurden von Halpern⁵¹ und Landis durchgeführt mit dem Ergebnis, dass die maximale erreichbare Enantioselektivität eine Funktion des Wassertoffpartialdruckes und der Temperatur ist. Die Druckabhängigkeit der Enantioselektivität steht in Übereinstimmung mit dem Gesetz nach Henry,⁵² welches die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten beschreibt.

$$x_{H_2} = p_{H_2}/H_{H_2} \quad (2.1)$$

Der Henrykoeffizient ist eine lösungsmittelspezifische Konstante und ist abhängig von der Temperatur. Die Konzentration des Wasserstoffs im Lösungsmittel ist somit bei konstanter Temperatur eine Funktion des Partialdrucks. Halpern und Landis beobachten bei hohen Wassertstoffpartialdrucken eine Abnahme der Enantioselektivität, bei niedrigen Partialdrucken ist die Enantioselektivität hoch. Der Einfluss der Temperatur auf die Enantioselektivität wurde nicht detailliert untersucht. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erhöhung der Enantioselektivität führt. Die Ursache der Erhöhung liegt in der Differenz der Aktivierungsenthalpien der beiden Elementarreaktionen, diese ist bei oxidativer Addition um 21 kJ/mol geringer als die Dissoziation der substratkoordinierten Komplexe. Den für die Enantioselektivität entscheidenden Elementarreaktionen folgen noch zwei Elementarschritte. Der dritte Elementarschritt beschreibt die Insertation der C=C Doppelbindung in die Rh-H Bindung, der vierte und letzte Schritt besteht in der reduktiven Eliminierung des Endproduktes unter Rückbildung des Rhodiumsolvenskomplexes. Beide Elementarreaktionen verlaufen schnell, irreversibel und haben keinen Einfluss auf die Enantioselektivität. Der vollständige zyklisch verlaufende Mechanismus der enantioselektiven Katalyse ist als Ganzes in Abbildung 2.8 entsprechend den Ergebnissen nach Halpern⁵¹ und Landis dargestellt.

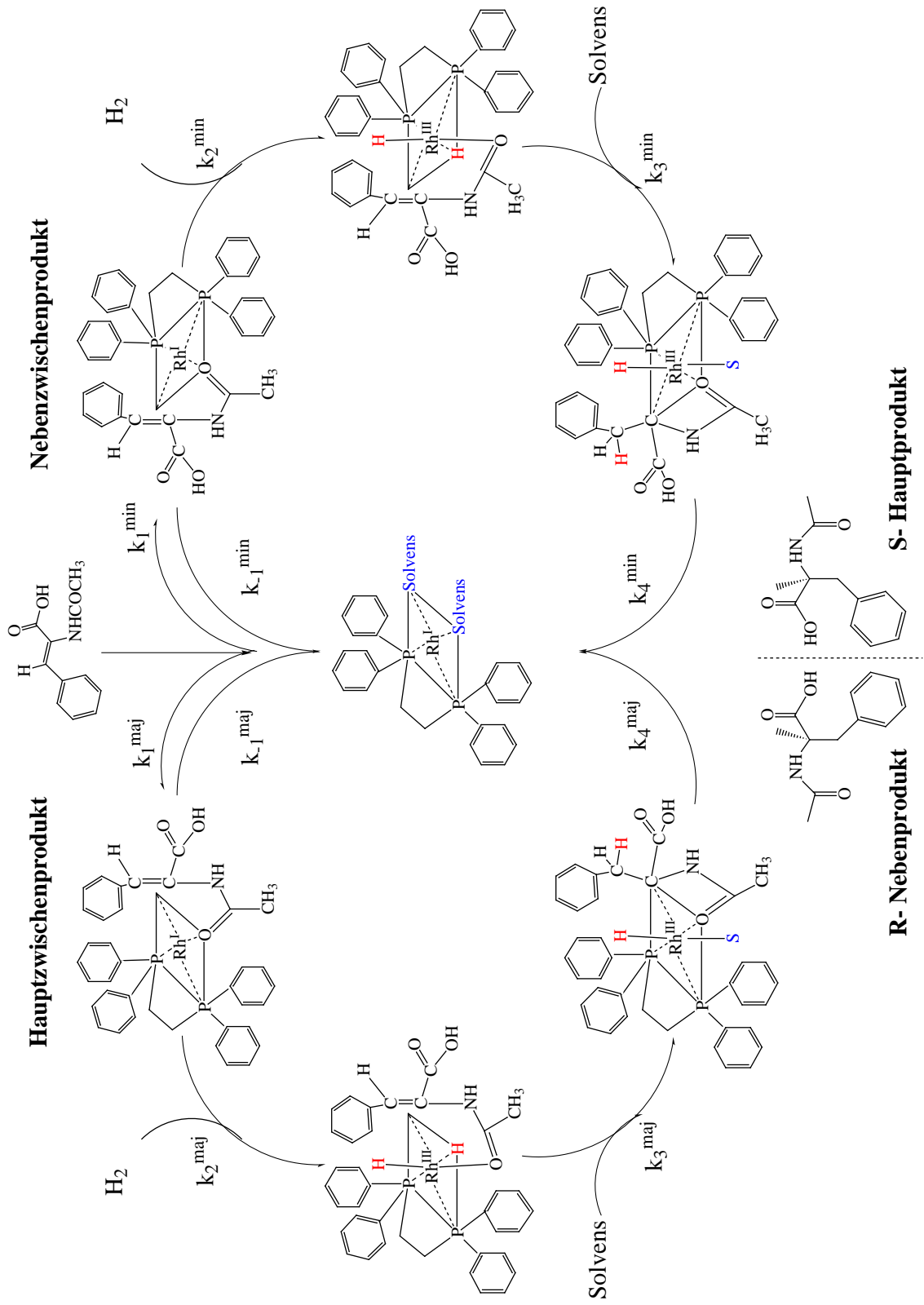


Abbildung 2.8: Mechanismus der enantioselektiven Katalyse nach Halpern⁵¹

Abbildung 2.8 zeigt den von Halpern³⁴ und Landis vorgeschlagenen Mechanismus am Beispiel des DIPAMP Liganden. Prinzipiell lässt sich dieser Mechanismus auch auf andere Diphosphanliganden, insbesondere den Pyrphosliganden, übertragen. Die Strukturen der formulierten Zwischenprodukte konnten weitläufig durch Brown^{42–50} et al. verifiziert werden. Hinsichtlich der beiden Elementarreaktionen, die die Enantioselektivität steuern, muss berücksichtigt werden, dass sowohl die Lage des Gleichgewichts bei der Bildung der Neben- und Hauptzwischenprodukte als auch die Reaktivität der gebildeten Zwischenprodukte gegenüber dem Wasserstoff stoffspezifisch ist, d.h abhängig von der Art des verwendeten Diphosphanliganden. Dieser Zusammenhang wird besonders deutlich, wenn die Ergebnisse der Untersuchungen von Halpern⁵¹ anhand des DIPAMP Liganden mit den experimentellen Befunden des Pyrphosliganden¹⁵ verglichen werden. In Bezug auf die Reaktionsbedingungen bei der Hydrierung mit dem Pyrphosliganden ist festzustellen, dass auch bei sehr viel höheren Wasserstoffkonzentrationen sehr hohe Enantioselektivitäten erreicht werden. Der beschriebene Mechanismus und die Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Enantioselektivität basieren auf vollständig solvatisierten homogenen Übergangsmetallkomplexen. Dennoch wurden und werden Versuche unternommen, diese homogenen Katalysatoren auf heterogene Systeme zu übertragen.

2.3 Heterogenisierte enantioselektive Katalysatoren

Bei der Übertragung von homogenen auf heterogene Katalysatoren, hinsichtlich der Verwendbarkeit innerhalb von Prozessen der chemischen Industrie, steht die Frage nach der Abtrennung und Wiederverwendung des teuren katalytischen Materials im Vordergrund. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Strategien für die Heterogenisierung oder Immobilisierung der Metallkomplexe entwickelt, um die Vorteile von leichter Abtrennbarkeit und Rückhaltung der heterogenen Katalysatoren mit der hohen Aktivität und Selektivität der homogenen zu kombinieren. In Abbildung 2.9 sind die verschiedenen Strategien zur Heterogenisierung von homogenen Übergangsmetallkomplexen schematisch dargestellt.⁵³

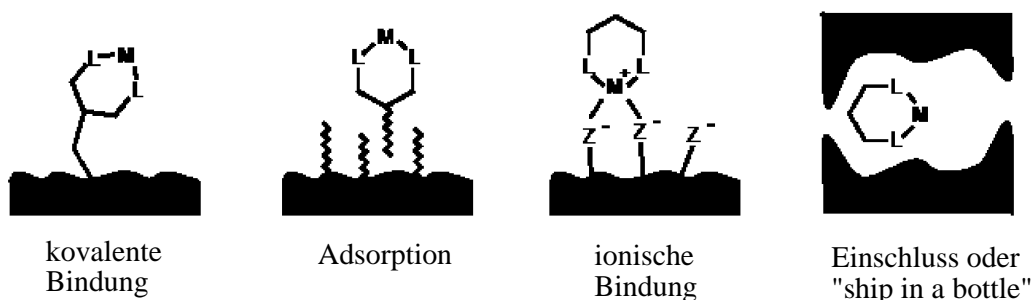


Abbildung 2.9: Methoden der Heterogenisierung von Metallkomplexen

Dabei ist die kovalente Anbindung der Liganden an einen Träger zur Zeit die wichtigste und gebräuchlichste Methode und im Allgemeinen auch die erfolgreichste.^{53,54} Der Metallkomplex wird in der Regel erst nach der Anbindung des Liganden geformt. Um eine Dissoziation von Metall und Liganden und somit ein Metall-Leaching in die Reaktionslösung zu verhindern, werden bevorzugt bi- oder polydentale Liganden eingesetzt (z. B. bidentale Phosphin- oder Aminoliganden). Die Verwendung von geeigneten bifunktionalen Linkern oder Spacergruppen^{53–58} bewirkt, dass der Verankerungspunkt des Liganden weit entfernt vom katalytisch aktiven Zentrum ist, damit die optimale Konformation des Metallkomplexes so wenig wie möglich sterisch verändert wird. Sowohl organische Polymere (z. B. Polystyrol^{59–65}) als auch anorganische Feststoffe (z. B. Silicamaterialien^{66–70}) sind für die kovalente Fixierung des Metallkomplexes geeignet, allerdings beeinflussen die Eigenschaften des Trägers (chemische Zusammensetzung, Porosität, Vernetzungsgrad etc.) meist die katalytischen Leistungen.⁶⁸ Die kovalente Anbindung des Liganden erfolgt zum einen über eine reaktive Gruppe des Trägers (Grafting),^{57,66–71} was zum Vorteil hat, dass die Trägereigenschaften wie Löslichkeit, Quellverhalten, Partikelgröße, Abtrennbarkeit und Reinheit bereits im Voraus bestimmt werden können. Zum anderen kann durch Co-Polymerisation des entsprechend funktionalisierten Liganden mit einem geeigneten Monomer der Metallkomplex auf dem Träger fixiert werden.^{58–65,72–74} Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass die Eigenschaften des resultierenden Polymers schwer vorzusagen und ebenso schlecht zu kontrollieren sind. Außerdem ist eine unerwünschte Polymerisation während der Synthese oder während der Lagerung des

funktionalisierten Liganden nicht ausgeschlossen. Generell stellt bei der Heterogenisierung mittels kovalenter Anbindung der Bedarf an funktionalisierten Liganden einen entscheidenden Nachteil dar. Neben der Synthese erfordert meist auch die Aufreinigung der Liganden einen sehr großen präparativen Aufwand. Allerdings ist der Metallkomplex über eine feste Bindung auf dem Träger fixiert, so dass kein Leaching des teuren Liganden auftritt.^{53,75} Die Ergebnisse, die in den letzten zwei Dekaden publiziert wurden, zeigen, dass die Idee der Heterogenisierung prinzipiell funktioniert. Jedoch ist die Realität weitaus komplizierter und komplexer. Die Anbindung der homogenen Katalysatoren an einen Träger führte leider oft zu einer unvorhersagbaren Veränderung der katalytischen Eigenschaften.⁵⁹ Ursache hierfür ist zum einen die Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen des Trägers und dem Metallzentrum. Zum anderen kann die starre, vorgeformte Konformation und geringe Flexibilität des Trägers verhindern, dass der chirale Metallkomplex seine für die hohe Selektivität nötige optimale Geometrie einnehmen kann. Außerdem kann die Anbindung des Katalysators an einen festen Träger zur sogenannten Site-Isolation⁵⁵ führen, d. h. unterschiedliche aktive Zentren können nicht mehr miteinander in Kontakt treten und dadurch ihre Aktivität verlieren. Zusätzliche Probleme, wie beispielsweise das Metall-Leaching und die unzureichende Stabilität des Katalysators, zeigen, dass sich die positiven Eigenschaften von zwei katalytischen Systemen nicht einfach addieren lassen. Eine Immobilisierungsmethode muss sehr sorgfältig für jeden Metallkomplex, für jeden Träger und für jede Reaktion, die katalysiert werden soll, angepasst werden.^{75,76} Im Bereich der Biokatalyse wird schon sehr lange mit heterogenisierten Systemen gearbeitet, wobei der Einschluss bzw. die Verkapselung von Enzymen, ganzen Zellen oder anderem biologischen Nutzmaterial das beliebteste Immobilisierungsverfahren darstellt.⁷⁷ Als Verkapselungsmatrizen werden in der Regel polymere organische Materialien verwendet, die die Fähigkeit zur Bildung von Gelen besitzen, da Gele aufgrund des hohen Flüssigkeitsgehalts (oft > 90 %⁷⁸) und der Möglichkeit des dreidimensionalen Stofftransports weitaus bessere Diffusionseigenschaften als poröse keramische Materialien aufweisen.⁷⁹ Neben natürlichen (z. B. Agar, Alginat, Gelatine, Pektinat oder -Carrageenan) und chemisch modifizierten Biopolymeren (wie Carboxymethylcellulose oder Sulfoethylcellulose) kommen auch synthetische Polymere (beispielsweise Acrylamid, Poly-

urethan oder Polyvinylalkohol (PVA)) zum Einsatz.^{80–82} Im Gegensatz zur Koppelung an feste Träger treten bei dieser Heterogenisierungsmethode normalerweise keine Bindungsreaktionen der Matrix mit den Biokatalysatoren auf, wodurch dieses Verfahren besonders gut für die Immobilisierung lebender Organismen geeignet ist.⁸³ Eine weit verbreitete Technik, Biokatalysatoren in ein Polymernetzwerk einzuschließen, ist die sehr einfache Methode der ionotropen Gelbildung ionischer Polymere.⁸⁴ Die Gelierung erfolgt schlagartig beim Einbringen einer wässrigen Polyelektrolytlösung, die das biologische Nutzmaterial enthält, in eine Lösung mit multivalenten Gegenionen (z. B. die ionotrope Gelbildung von Alginate mit Calciumionen^{85,86}). Die Möglichkeit, dass ein ionisch funktionalisierter chemischer Katalysator als Gegenion für einen Polyelektrolyten eingesetzt wird, wurde bisher noch nicht untersucht.⁸⁷

2.4 Der Pyrphosligand

Der Pyrphosligand bietet auf Grund seiner strukturellen Merkmale optimale Voraussetzungen zur kovalenten Anbindung an einen Träger. Die Darstellung des Pyrphosliganden basiert auf einer typischen chiral-pool Synthese. Der sogenannte "chiral pool"²⁸ besteht aus einfach erhältlichen enantiomerenreinen Naturstoffen, wie z.B. Aminosäuren, Zucker oder Weinsäure. Den Ausgangspunkt zur Synthese von Pyrphos bildet die in der Natur vorkommende (2R,3R)-2,3-Dihydroxybutandisäure, die auch als D-Weinsäure bezeichnet wird. Über eine mehrstufige Synthese kann unter Erhalt der Konfiguration an den beiden Kohlenstoffatomen das Pyrrolidingerüst synthetisiert werden. Abbildung 2.10 beschreibt das Reaktionsschema zur Synthese des Biphosphanliganden Pyrphos. Das Schema zeigt nur den prinzipiellen Syntheseweg, ohne die genauen Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen. In Bezug auf die genauen Reaktionsbedingungen sei auf die Literatur^{15,70} verwiesen.

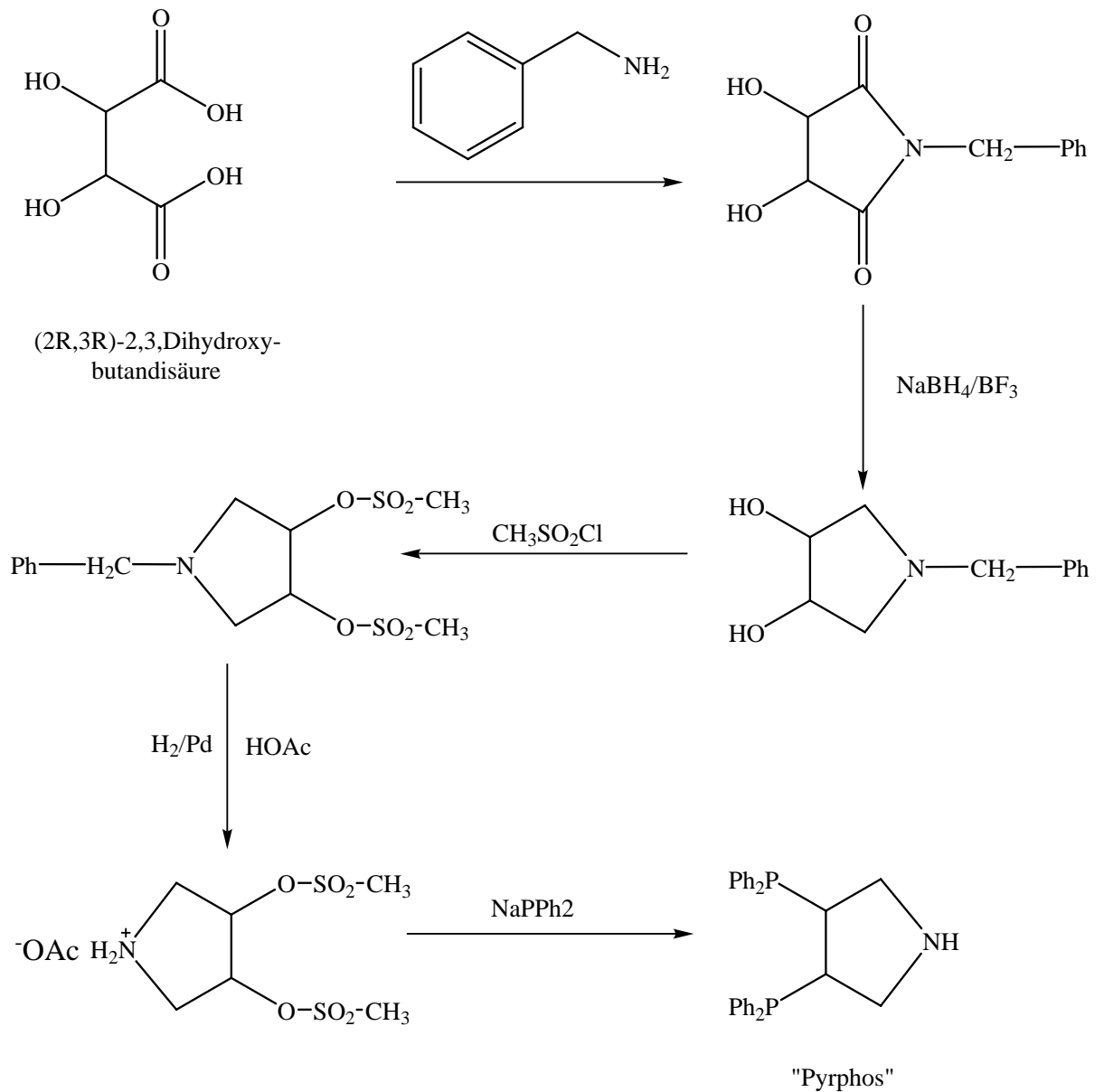


Abbildung 2.10: Synthese des Biphosphanliganden Pyrphos nach Nagel¹⁵ et al.

In Abbildung 2.10 wird die Darstellung des Pyrphos unter Verwendung des Diphenylphosphans im letzten Teilschritt der Synthese dargestellt. Mitte der 80iger Jahre wurden von Nagel et al. weitere, auf dem Pyrrolidingerüst basierende 1,2-

Bisphosphane synthetisiert. Eine Zusammenfassung der synthetisierten Liganden ist in **Abbildung 2.11** gegeben.

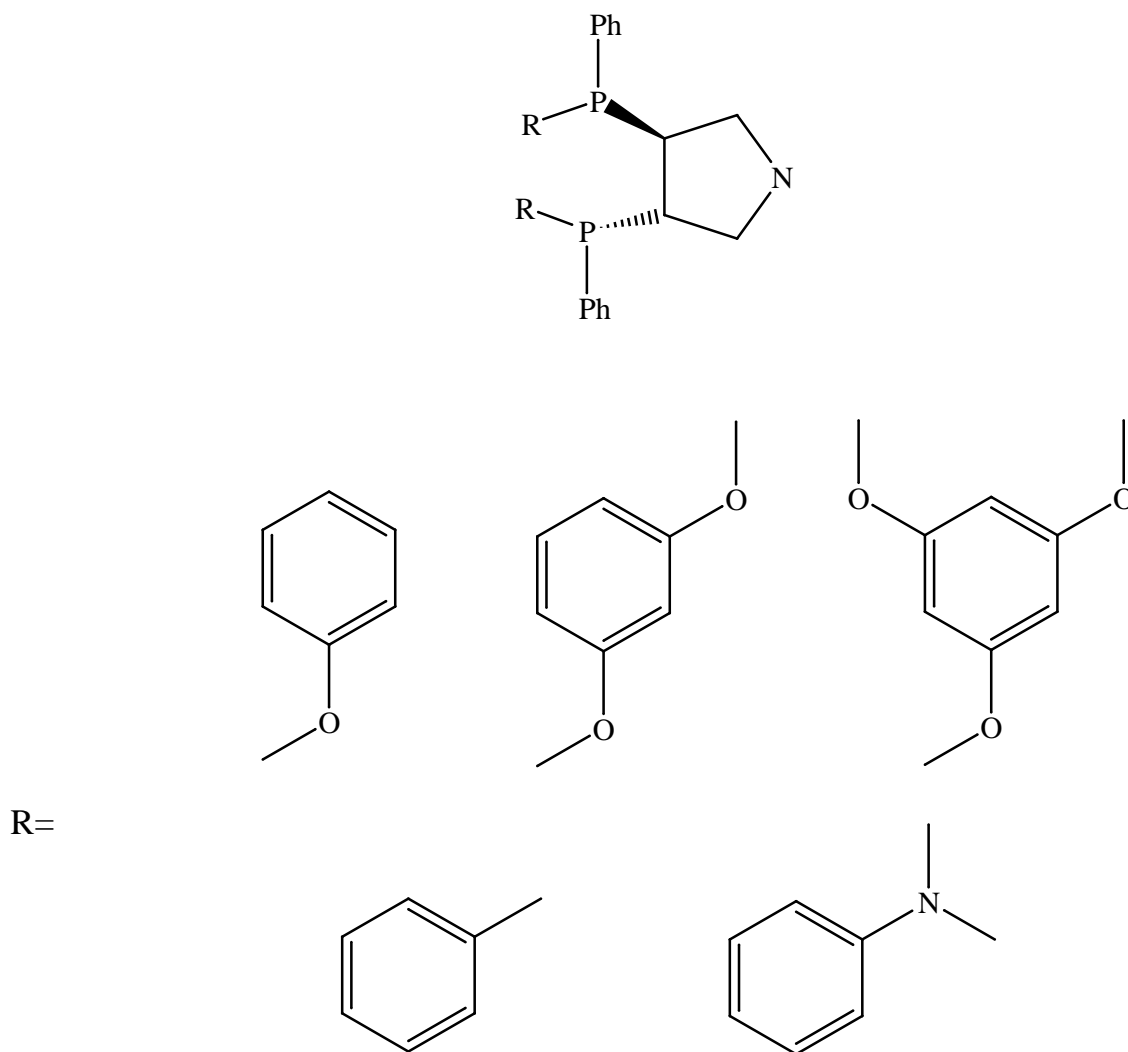


Abbildung 2.11: Beispiele unterschiedlich P-substituierter Pyrrhosderivate⁸⁸⁻⁹⁵

Durch die unterschiedliche Substitution des Phosphoratoms können bezüglich der Stereochemie bei der Darstellung des Rhodiumkomplexes unterschiedliche Diastereomere auftreten. Beim Aufbau des Pyrrolidingrundgerüsts bleiben die absoluten Konfigurationen an den Kohlenstoffatomen C3 und C4 erhalten. Koordiniert

nun der Bisphosphanligand mit dem Metallzentrum, ergibt sich für die beiden Phosphoratome ein Zustand asymmetrischer Substitution. Durch die Variation der organischen Reste sind insgesamt drei Diastereomere möglich. In der folgenden Tabelle sind die stereochemisch wichtigsten Strukturmerkmale des unterschiedlich substituierten Biphosphanliganden dargestellt. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde auf den Rest des Pyrrolidingerüsts und den dioelfinischen Liganden verzichtet. Die Blickrichtung erstreckt sich entlang einer imaginären Geraden, die durch das Rhodiumatom und den Mittelpunkt der Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom C3 und C4 verläuft. In dem resultierenden Fünfring, bestehend aus den Kohlenstoffatomen C3, C4, den beiden Phosphoratomen und dem Metallzentrum, liegen die Phosphoratome und das Metallzentrum in einer Ebene, während die Kohlenstoffatome oberhalb und unterhalb dieser Ebene liegen.

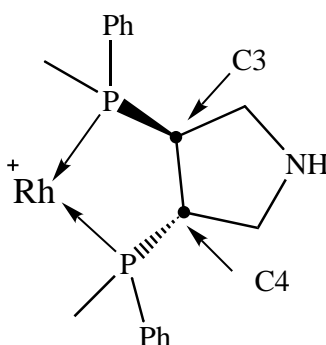


Abbildung 2.12: Konfiguration des Pyrphos Rhodium Komplexes

Aufgrund der Starrheit des Fünfrings orientieren sich die Substituenten am Phosphor axial und equatorial zu dieser Ebene. In Bezug auf die axiale Orientierung der Phenylgruppen werden unterschiedliche Bezeichnungen zur Unterscheidung der Diastereomere eingeführt. Stehen beide Phenylgruppen axial, wird das Diastereomer mit dem Buchstaben a gekennzeichnet. Die bisequatoriale Stellung der Reste erhält den Buchstaben b, und die equatorial-axiale Orientierung wird durch den Buchstaben c festgelegt. Eine Aufstellung der Diastereomere und die entsprechenden Bezeichnungen sind in Tabelle 2.1 wiedergegeben. Neben den Bezeichnungen für die Diastereomere sind die absoluten Konfigurationen nach der CIP⁴⁰ Regel angegeben. Betrachtet man nur den Biphosphanliganden ohne das Metall-

zentrum, fällt auf, dass sich die Konfiguration an den Phosphoratomen umkehrt. Diese Inversion ist eine Folge der Sequenzregel.

Tabelle 2.1: Stereochemie, unterschiedlich P-substituierter Pyrrhosliganden

Ligand	PS, 3R, 4R, P'S	PR, 3R, 4R, P'R	PR, 3R, 4R, P'S
Komplex	PR, 3R, 4R, P'R	PS, 3R, 4R, P'S	PR, 3R, 4R, P'S
Phenylreste	bisaxial	bisequatorial	equatorialaxial
Bezeichnung	a	b	c

Der Winkel zwischen den Substituenten R und dem von den Phosphoratomen, dem Metallzentrum und den beiden Kohlenstoffatomen beschriebenen Fünfring kann den Grad der Axialität quantifizieren. Wird der durchschnittliche Winkel der die beiden axialen Gruppen zu dieser Ebene vom durchschnittlichen Winkel der equatorialen Gruppen subtrahiert, kann dieser Betrag als Leitwert für die Selektivität eines Katalysators herangezogen werden. Die erreichbaren Enantio-selektivitäten beziehen sich jedoch nur auf homogene Reaktionsbedingungen. Im weiteren Verlauf der Forschungen wurde deshalb versucht, den Katalysator zu heterogenisieren.

2.4.1 Heterogenisierte Pyrrhosliganden

Bei der Heterogenisierung des Liganden bzw. des Katalysators gibt es hinsichtlich der Beschreibung des heterogenen Katalysatorzustandes drei unterschiedliche Ansätze. Der erste Ansatz basiert auf einem Zweiphasenmodell, d.h. der Katalysator als auch die Reaktanden befinden sich in unterschiedlichen Phasen. Dieser Ansatz orientiert sich an den Beispielen der heterogenkatalysierten Gasphasenreaktionen, wie die Ammoniaksynthese oder die katalytische Reinigung von Abgasen. Der zweite Ansatz basiert auf einem Einphasenmodell, bei dem der Ka-

talysator auf einem Polymer fixiert wird, dieses Polymer wiederum ist in einem zur Hydrierung geeigneten Lösungsmittel löslich. Der dritte Ansatz wird durch das Interphasenmodell beschrieben. Beim Interphasenmodell wird der Katalysator ebenfalls an ein Polymer gebunden, welches im Gegensatz zum Einphasenmodell nicht im Lösungsmittel löslich, sondern nur quellbar ist. Die Quellfähigkeit des Polymers garantiert auf diese Weise die Zugänglichkeit der aktiven Zentren. Nagel⁷⁰ und Kinzel versuchten auf Grundlage des Zweiphasenmodells den Pyrphosliganden bzw. den Metallkomplex auf porösen Kieselgelpartikeln zu heterogenisieren. (Abbildung 2.12)

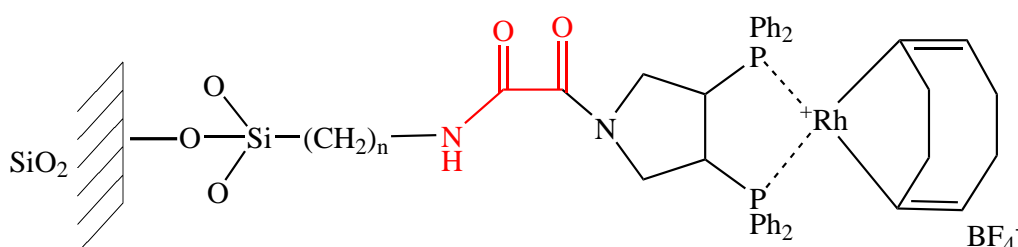


Abbildung 2.13: Heterogenisierter Pyrphos-Rhodium Katalysator⁷⁰

Die Ergebnisse bei der Hydrierung mit dem in Abbildung 2.12 dargestellten heterogenisierten Katalysator waren hinsichtlich der Enantioselektivität ($ee \geq 99\%$) und der Geschwindigkeit der Umsetzung sehr gut. Große Nachteile zeigten sich jedoch in Bezug auf die Recyclingfähigkeit des Katalysators. Bereits beim dritten Durchlauf zeigte sich starkes Leaching bei gleichzeitiger Verringerung der Selektivität.⁷⁰ Ein anderer Versuch der Immobilisierung mit Hilfe löslicher Polyesterpolymere wurde von Chan⁹⁶ et al. unternommen. Neben dem Pyrphosliganden verwendeten Chan⁹⁶ et al. auch andere Bisphosphanliganden wie z.B. BINAP.³⁸ Aus den heterogenisierten Liganden wurden sowohl Rhodium als auch Rutheniumkomplexe hergestellt, welche entsprechend den Beschreibungen von Chan⁹⁶ im Vergleich mit den homogen eingesetzten Katalysatoren zum Teil höhere Aktivitäten aufweisen. Neben den höheren Aktivitäten können diese polyesterfixierten Katalysatoren leicht recycelt werden, ohne Verlust der Aktivität oder der Enantio-

selektivität.⁹⁶ Der immobilisierte Pyrphosligand ist in Abbildung 2.14 dargestellt.

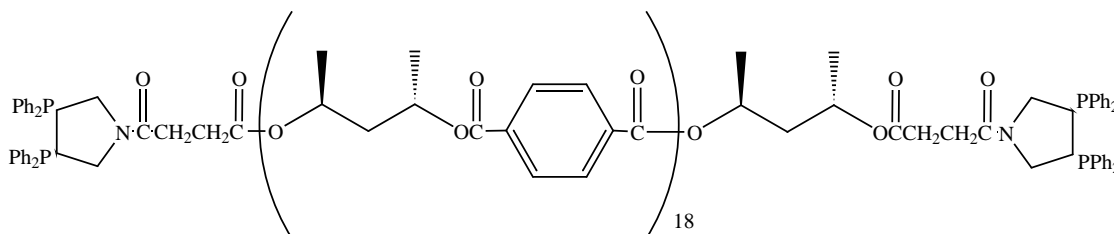


Abbildung 2.14: Auf Polyesterpolymeren fixierter Pyrphosligand⁹⁶

Ein großer Vorteil des Pyrphosliganden besteht in der Möglichkeit, das Wasserstoffatom am Stickstoff im Pyrrolidingerüst zu substituieren. Der nucleophile Charakter des sekundärenamins eröffnet nahezu unbegrenzte Möglichkeiten der Modifikation. Eine Übersicht der dargestellten N-substituierten Derivate ist bei Nagel¹⁵ et al. zu finden. Ein in der Vergangenheit oft benutztes Derivat ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

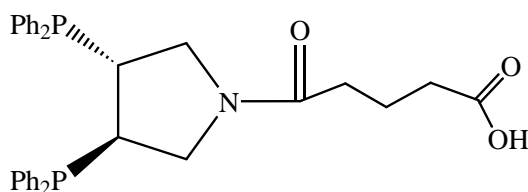


Abbildung 2.15: δ -[(3*R*, 4*R*)-3,4-Bis(Diphenylphosphino)pyrrolidino]- δ -oxopentansäure¹⁵

Dieses in Abbildung 2.15 dargestellte Derivat lässt sich leicht aus dem unsubstituierten freien Amin durch Umsetzung mit Glutarsäureanhydrid darstellen. Auf Grundlage dieses Liganden wurden zahlreiche Versuche unternommen, diesen mit Hilfe quellfähiger Polymere nach dem Interphasenkonzept zu heterogenisieren. Die Carboxylgruppe des Liganden lässt sich leicht aktivieren, so dass sich sehr leicht Veresterungen als Immobilisierungsreaktion durchführen lassen. Nach der

Immobilisierung wird der Rhodiumkomplex synthetisiert. Abbildung 2.16 zeigt einige Beispiele heterogenisierter Katalysatoren auf Interphasenpolymeren.

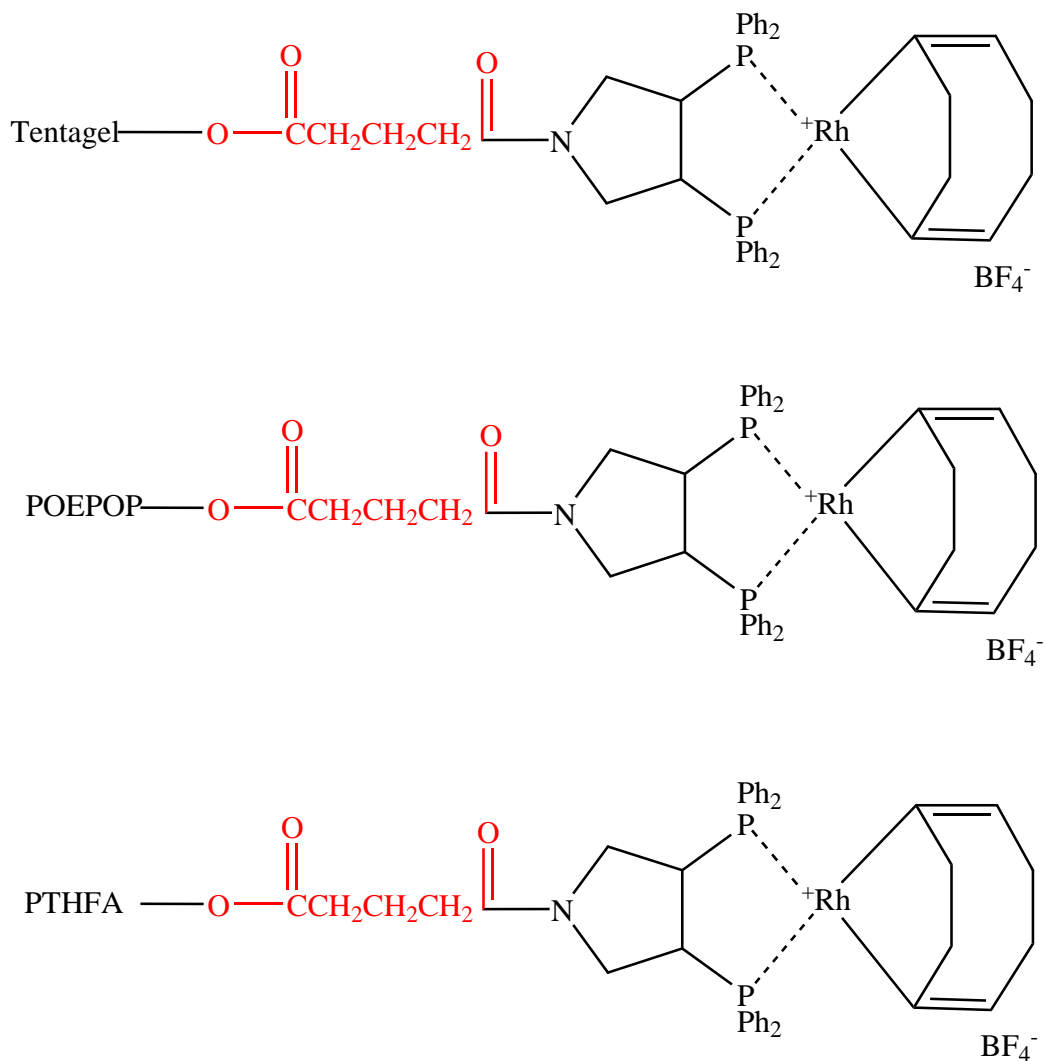


Abbildung 2.16: Beispiele heterogenisierter Katalysatoren auf Interphasen^{57,97}

Die in Abbildung 2.16 verwendeten Polymere zur Heterogenisierung der Katalysatoren zeigten ausnahmslos alle im Vergleich zum homogenen Katalysatorsystem schlechte Aktivitäten bei relativ konstanten Enantioselektivitäten. Neben der schlechteren Aktivität traten große Leachingeffekte auf beim Versuch, den Katalysator zu immobilisieren.

lyikator zu recyceln. Die schlechtere Aktivität dieser Katalysatoren gegenüber den homogenen Katalysatoren kann durch die schlechtere Zugänglichkeit der aktiven Zentren innerhalb des Polymers erklärt werden. Diese schlechtere Zugänglichkeit kann zum einen auf die Eigenschaften des Polymers hinsichtlich der schlechten Quellbarkeit in polaren Lösemitteln, wie Methanol, zurückgeführt werden, zum anderen kann die verminderte Zugänglichkeit in den schlechten mechanischen Eigenschaften des Polymers, insbesondere der Druckfestigkeit begründet sein. Tentagel[®] zum Beispiel ist hinsichtlich der Quellfähigkeit schlecht geeignet, da dieses Polymer unter der Einwirkung von Methanol schrumpft. Polymere, die hinsichtlich der Quellfähigkeit in Methanol sehr gut geeignet wären, sind die Polyetherpolymere, auf welche im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

2.5 Die Polyetherpolymere

Die reinen Polyetherpolymere sind sehr gut in polaren Lösemitteln quellbar. In Abhängigkeit vom Molekulargewicht sind linear aufgebaute Polyetherpolymere auch wasserlöslich. Polyetherpolymere können direkt aus Epoxiden synthetisiert werden. Die Polymerisation von Epoxiden verläuft unter Öffnung des Dreiring-systems, die Öffnung des Dreirings wird durch verschiedene Katalysatoren bzw. Initiatoren begünstigt.⁹⁸ Je nach Art des verwendeten Substrates kommt es entweder zu einem kationischen oder anionischen Verlauf der Polymerisation. Mögliche Katalysatoren sind sowohl starke Brønstedsäuren und -basen als auch Lewisäuren, wie z.B. Friedel-Crafts-Katalysatoren.⁹⁹ In Abhängigkeit von der elektronischen Grundkonfiguration des Katalysators greift dieser zur Ringöffnung entweder am elektronenreichen Sauerstoff oder an den elektronenärmeren benachbarten Kohlenstoffatomen an. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten der Ringöffnung gibt es mit Sicherheit Grenzfälle, welche nicht eindeutig zuzuordnen sind. Charakteristisch jedoch ist, dass die Ringöffnung eine Gleichgewichtsreaktion ist, wobei die Lage des Gleichgewichts sehr stark zugunsten der Produkt- oder Eduktseite verschoben sein kann. Bei der Polymerisation ein- und zweiwertiger Epoxide entstehen lineare, langkettige Polyethermoleküle. Die Kettenlänge bzw. das durchschnittliche Molekulargewicht hängt neben der Art des verwendeten Epoxids auch von der Art und der Menge des verwendeten Katalysators ab (Abb 2.17).

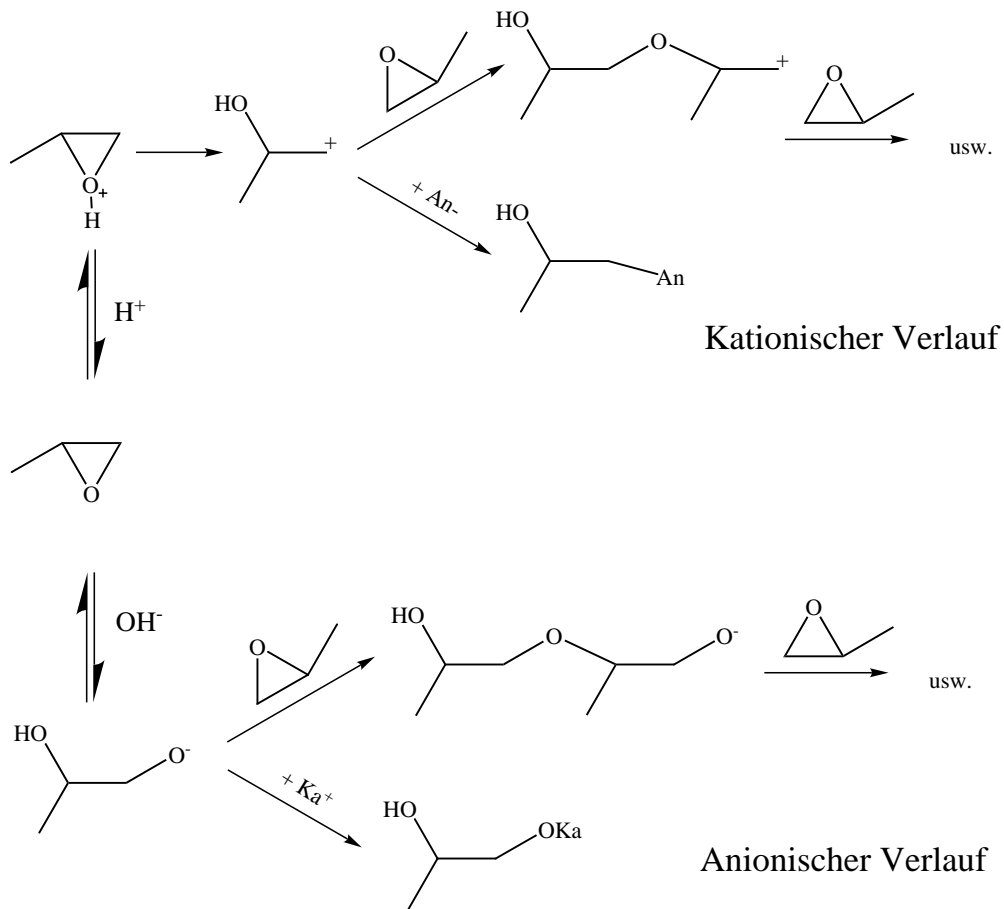


Abbildung 2.17: Kationische und anionische Polymerisation von Epoxiden⁹⁸

Abbildung 2.17 zeigt den Verlauf der Polymerisation durch Ringöffnung unter Verwendung von kationischen (lewis-sauren) und anionischen (lewis-basischen) Katalysatoren. Von den Katalysatoren sind nur diejenigen geeignet, bei denen ein vorhandenes Anion oder Kation eine geringe Neigung besitzt, sich an das entstehende Carbokation bzw. Anion zu addieren. Eine Addition eines Anions bzw. Kations hätte unmittelbar den Kettenabbruch unter Bildung von Glycolderivaten zur Folge. Abgesehen von den Alkali- und Erdalkalihydroxiden⁹⁸ und Seltenmetallen¹⁰⁰ bestehen geeignete Katalysatoren nicht selten aus einem Gemisch verschiedener Substanzen (Cokatalysatoren). Ein Beispiel für diese Form der Katalysatoren bilden die Mehrkomponentensysteme auf Basis von Trialkyl-

aluminium,¹⁰¹ Zink- und Magnesiumdialkyle. Die entstehenden Polymere zeichnen sich meist durch sehr hohe Molgewichte aus. Die besten Ergebnisse können mit diesen Katalysatoren erzeugt werden, wenn als Cokatalysatoren Wasser^{102–104} oder chelatbildende Verbindungen wie Acetylaceton¹⁰² verwendet werden. Andere sehr effektive Cokatalysatoren stellen die Phosphonamidate¹⁰⁵ und die Phosphorsäure¹⁰⁶ dar. Auf Basis dieser Metallalkyle existieren zahlreiche Patente und großtechnische Verfahren. In Abbildung 2.18 ist ein Katalysatorsystem auf Basis von Trialkylaluminium und einem Chelatbildner entsprechend den Darstellungen von Vandenberg^{102, 103} und Hong¹⁰⁶ dargestellt.

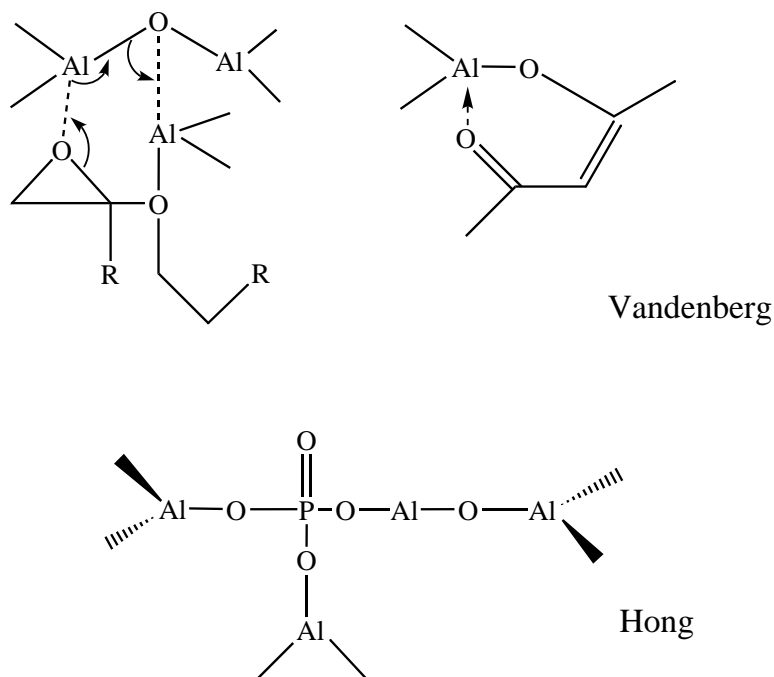

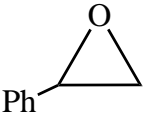


Abbildung 2.18: Trialkylaluminiumkatalysatoren nach Hong¹⁰⁶ und Vandenberg¹⁰²

Die Katalysatorsysteme von Hong und Vandenberg unterscheiden sich hinsichtlich der eingesetzten Cokatalysatoren. Diese beiden Systeme stellen aber nur einen kleinen Teil der in der Literatur⁹⁸ bekannten Katalysatorsysteme dar. Aus der großen Anzahl der verschiedenen in der Literatur beschriebenen Katalysatoren, insbesondere die Variationen der Cokatalysatoren und der zahlreichen Patente,

wird ersichtlich, dass es den einen optimalen Katalysator für die Polymerisation aller Epoxidmonomere nicht gibt. Die Gründe hierfür liegen sowohl beim Katalysator als auch bei den Epoxiden selbst. Die Wirkungsweise des Katalysators und somit auch der Mechanismus der Polymerisation ist nicht vollständig bekannt. Die Folge daraus ist, dass es sehr schwierig ist, für ein gegebenes Epoxid den optimalen Katalysator zu finden. Unterschiedlich substituierte Epoxide können mit dem gleichen Katalysator unterschiedlich reagieren. Beispiele hierfür sind bei Colclough¹⁰⁴ et al. zu finden, ein Teil dieser Ergebnisse ist in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Polymerisationsversuche von Colclough¹⁰⁴ mit FeCl₃

Katalysator	Epoxid	Bedingungen	Ergebnis
FeCl ₃		6d 80°C	22% Ausbeute hochmolekulares Produkt M=10 ⁸ gmol ⁻¹
FeCl ₃		6d 80°C	60% Ausbeute niedermolekulares Öl

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass zur Darstellung von Polyetherpolymeren immer der passende Katalysator für ein gegebenes System gefunden werden muss, um optimale Ergebnisse erreichen zu können.

3 Arbeitsweise und Vorgehensmethodik

3.1 Aufbau der Polymermatrix

3.1.1 Glycerolpropoxylatriglycidylether

Zum Aufbau einer geeigneten Polymermatrix wurde zunächst an die Arbeiten von Rentzsch¹⁰⁷ angeknüpft. Rentzsch versuchte unter anderem auf Basis mehrwertiger Epoxide Polymere zu erzeugen, die zum einen eine gewisse Kettenlänge und andererseits ein gewisses Maß an Vernetzung aufweisen. Als vorteilhaft sollte sich die Verwendung von Glycerolpropoxylatriglycidylether erweisen.

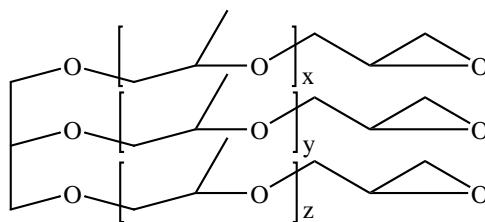


Abbildung 3.1: Glycerolpropoxylatriglycidylether

Aufgrund des hohen Molgewichts dieses Monomers sollte es mit einem geeigneten Katalysator möglich sein, in guter Ausbeute Polymere darzustellen. Im weiteren Verlauf wurde mit folgenden Katalysatoren experimentiert: Trifluormethansulphonsäure, Etyltriflat, Natriumpentanolat, Triethoxyxoniumtrifluoroborat. Da über die Mengenverhältnisse der eingesetzten Komponenten, insbesondere der Katalysatormenge nur wenig bekannt war, wurde zunächst die Menge an Katalysator variiert. Rentzsch¹⁰⁷ konnte innerhalb seiner Arbeit zeigen, dass der Erfolg der Polymerisation mit Hilfe von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator abhängig ist von der eingesetzten Menge an Alkoholkomponente und dem Stoffmengenverhältnis zwischen Alkohol und Katalysator. Entgegen den Erwar-

tungen stellte sich heraus, dass Trifluormethanosulfonsäure kein geeigneter Katalysator zur Polymerisation dieses Epoxides darstellt. Darüber hinaus erwiesen sich Ethyltriflat und auch Natriumpentanolat nicht als geeignete Katalysatoren. Der einzig verwendbare Katalysator wurde durch das Triethoxyxoniumtrifluoroborat beschrieben. Mit Hilfe dieses Katalysators war es auch möglich, Copolymerisationen mit Epihalogeniden durchzuführen. Diese Möglichkeit war hinsichtlich der späteren Immobilisierung sehr wichtig.

3.1.1.1 Immobilisierung der aktiven Zentren

Hinsichtlich der Immobilisierung der aktiven Zentren auf dem Polymer wurden verschiedene Verfahren angedacht und durchgeführt. Bei der ersten Methode sollten die Liganden oder der Rhodiumkomplex zu Beginn der Polymerisation in Form eines Alkoholderivates zugegen sein. Der Theorie nach sollten daraufhin die aktiven Zentren an den Kettenanfang der Polymere treten. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Liganden oder Komplex als anionischen Katalysator zu verwenden und somit die Polymerisation auszulösen.

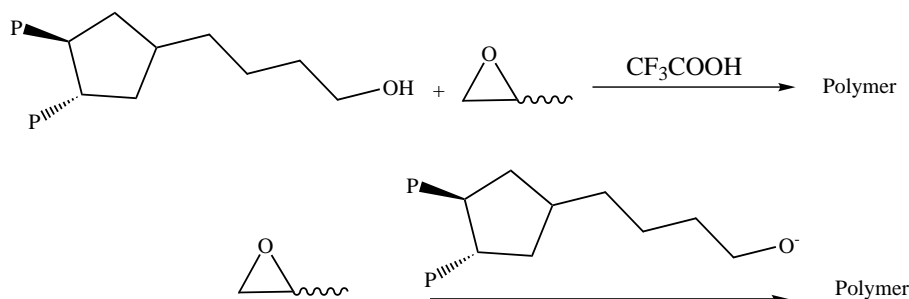


Abbildung 3.2: Anbindung über Alkohol und Alkoholat

Eine weitere Möglichkeit der Immobilisierung besteht darin, den Rhodiumkomplex über nucleophile Substitution an das Polymer zu binden. Für dieses Verfahren wird ein Copolymerisat aus Triglicidylether und Epibromhydrin dargestellt. Der Rhodiumkomplex wird anschließend mit dem Polymer umgesetzt.

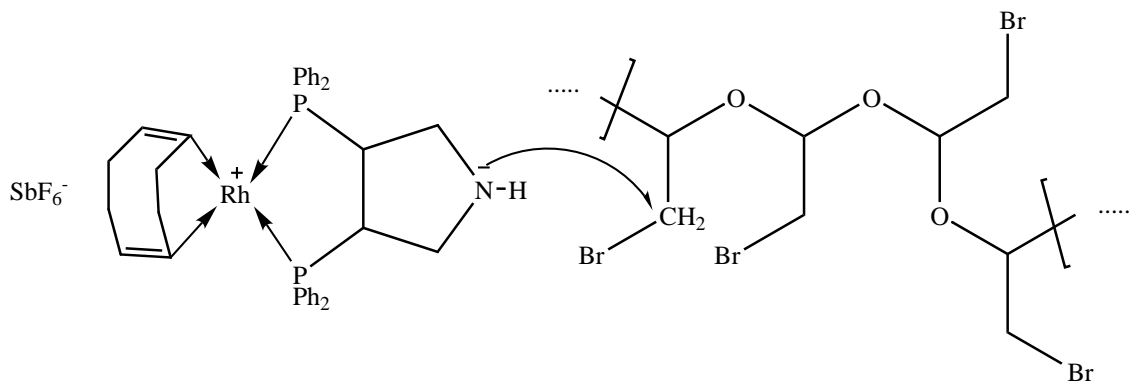


Abbildung 3.3: Nucleophile Substitution zur Immobilisierung des Katalysators

Ein weiteres Heterogenisierungsverfahren besteht in der direkten Umsetzung des Rhodiumkomplexes bei mäßigen Temperaturen mit den Epoxidkomponenten. Nach der Reaktion wird das Monomer mit einem geeigneten Katalysator polymerisiert.

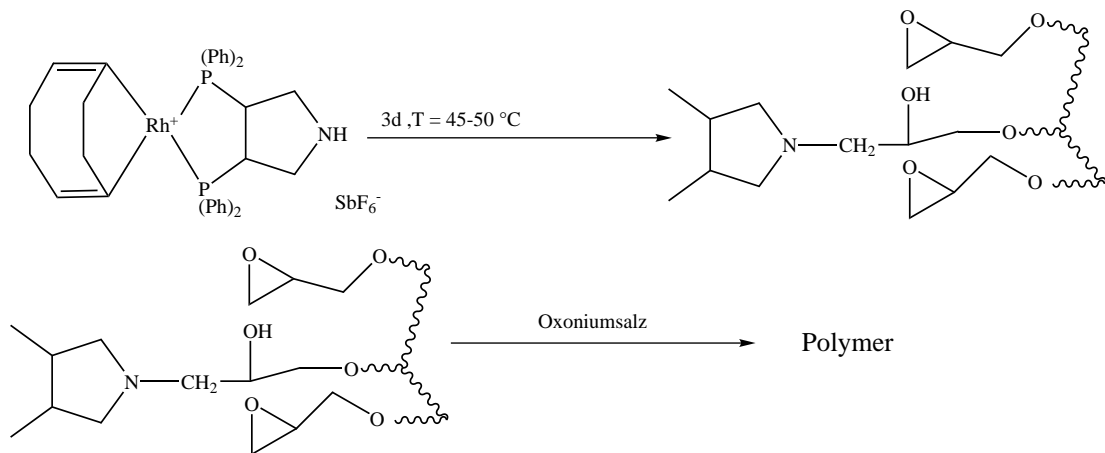


Abbildung 3.4: Direkte Umsetzung des Katalysators zur Immobilisierung


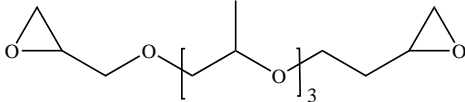
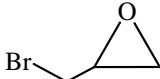
Die Ergebnisse der Polymerisations- und Heterogenisierungsversuche sind im Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* zusammengefasst. Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse bezüglich der Hydrierungen und der Materialeigenschaften des Polymers wurde versucht, alternative Polymere zu synthetisieren. Die Monomere

für die Darstellung dieser Polyether bestanden aus niedermolekularen, monofunktionalen und einem difunktionalen Epoxid.

3.1.2 Propylenoxid, Epihalogenhydriene, Propylenglycol bis 2,3 epoxypropylether

Zur Darstellung der Polymermatrix musste zunächst ein geeigneter Katalysator zur Polymerisation gefunden werden. Es stellte sich heraus, dass Triethoxyoxoniumtrifluorborat nicht geeignet ist, aus diesen Monomeren ein Polymer zu erzeugen. Die Versuche, Propylenoxid mit Oxoniumsalz zu polymerisieren, verlaufen explosionsartig. Der difunktionale 2,3 Epoxypropylether lässt sich mit Oxoniumsalz kaum polymerisieren, bei diesen Versuchen konnte maximal eine Erhöhung der Viskosität festgestellt werden. Eine Mischung aus Epibromhydrin, Propylenoxid und Propylenglycol-bis-2,3epoxypropylether führte bei Polymerisationsversuchen ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Polymerisationsversuche mit Oxoniumsalz

Nummer	Epoxid	Ergebnis
1		explosionsartiger Verlauf
2		leichte Viskositätserhöhung
3	1+2+ 	keine Reaktion

Aufgrund dieser aus den beiden Vorversuchen erhaltenen Ergebnisse musste nach alternativen Katalysatoren gesucht werden. Nach der Auswertung verschiedener

Literaturhinweise^{102–104, 106, 108–113} konnte schließlich ein geeigneter Katalysator auf Basis von Trialkylaluminium dargestellt werden.

3.1.2.1 Immobilisierung der aktiven Zentren

Hinsichtlich der Immobilisierung wurde versucht den Pyrphosliganden am Stickstoff zu epoxidieren. Nach der Epoxidierung sollte der Ligand bzw. der Rhodiumkomplex als Comonomer der Polymerisation zugesetzt werden. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit des Phosphanliganden gegenüber Sauerstoff sollten oxidative Verfahren zur Darstellung von Epoxiden nicht angewandt werden. Eine Möglichkeit der schonenden Epoxidierung basiert auf der Umsetzung von Epichlorhydrin mit sekundären Aminen. Diese Verfahren wurde von Gilman¹¹⁴ et al. beschrieben und durchgeführt (Abb 3.5).

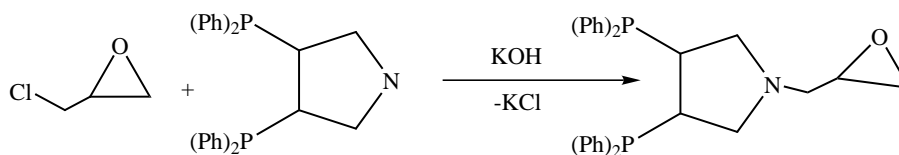


Abbildung 3.5: Epoxidierung nach Gilman¹¹⁴

Dieses Verfahren erwies sich jedoch als nicht brauchbar. Vorversuche mit Pyrrolidin haben gezeigt, dass bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung die Abtrennung des Produktes sehr schnell erfolgen muss, um eine Ringöffnung des Produktes zu vermeiden. Die Abtrennung wird im allgemeinen durch Vakuumdestillation vollzogen, da jedoch bei einer Verwendung des Pyrphosliganden ein festes Reaktionsprodukt zu erwarten ist, scheidet die Abtrennung durch Destillation aus. Eine andere Möglichkeit der Epoxidierung bestand in der Darstellung eines Carbonsäureamid-epoxides durch Umsetzung des Liganden mit 2,3-Epoxy-2-Methylpropionsäure.

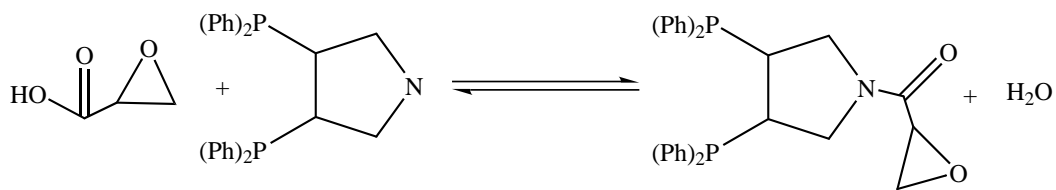


Abbildung 3.6: Epoxidierung durch Umsetzung mit 2,3Epoxy-2Methylpropionsäure

Das in Abbildung 3.6 dargestellte Verfahren zur Epoxidierung konnte erfolgreich angewandt werden. Neben der Epoxidierung wurde noch ein weiteres Verfahren zur Immobilisierung entwickelt. Grundlage dieses Verfahrens bildet ein Polymerisationskatalysator. Der Katalysatorlösung werden die aktiven Zentren in Form der Rhodiumkomplexe zugeführt. Diese modifizierte Katalysatorlösung wird anschließend zur Polymerisation verwendet. Der Theorie nach sollten bei diesem Verfahren die Rhodiumkomplexe am Kettenanfang der Polymere eingebaut werden.

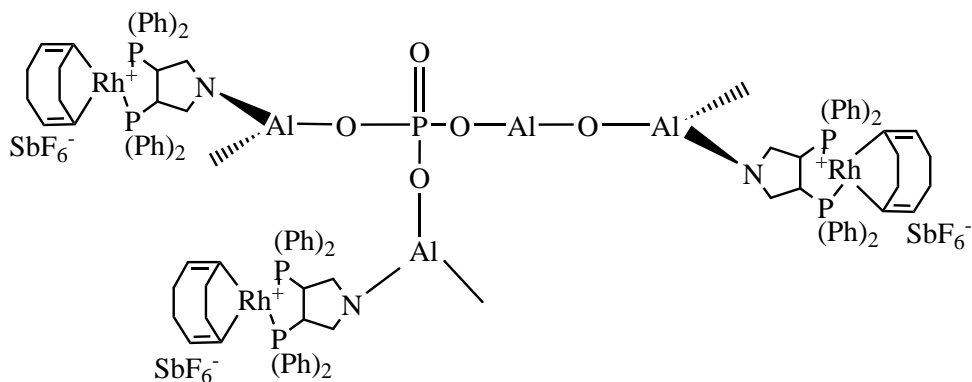


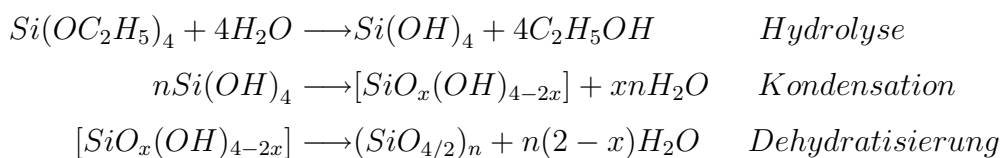
Abbildung 3.7: Epoxidierung durch Modifikation des Aluminiumalkylkatalysators

Abbildung 3.7 zeigt den Aluminiumalkyl-Hydrierkatalysatorkomplex. Die Grundlagen dieser Immobilisierungsmethode bestehen in der mechanistischen Annahme, dass nach der Ringöffnung durch den Katalysator zuerst eine Methylgruppe

übertragen wird. An die Stelle der Methylgruppe tritt bei dieser Methode der Rhodiumkomplex. Auch dieses Verfahren konnte erfolgreich angewandt werden. Neben der Immobilisierung und der Darstellung der Polymere wurden im Rahmen einer Kooperation innerhalb des Graduiertenkollegs Chemie in Interphasen mit G. Fischer¹¹⁵ aus dem Arbeitskreis von Professor Albert Methoden zur mechanischen Stabilisierung der Polymere entwickelt.

3.2 Coating zur Stabilisierung der Polymere

Der Begriff Coating beschreibt die Ummantelung von inerten, porösen und auch unporösen Feststoffen mit geeigneten Polymeren wie z.B. 1,4-Divinylbenzol. Die Feststoffe können aus unterschiedlichen Materialien, wie z.B. Kieselgel¹¹⁵ oder Titandioxid bestehen. Sphärische Kieselgelpartikel sind in der HPLC von großer Bedeutung. Einheitliche, sphärische Kieselgelpartikel lassen sich durch Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS) in Gegenwart von Ammoniumhydroxid im alkoholischen Milieu unter Einhaltung exakter Konzentrationsbedingungen in verschiedenen Größen darstellen. Die theoretische Grundlage der Synthese bildet der Sol-Gel-Prozess. Dieser kann durch Zerlegung in mehrere Einzelschritte wie folgt beschrieben werden:



Der Durchmesser der dargestellten Teilchen wird dabei im Wesentlichen durch die Anfangskonzentration aller beteiligten Edukte bestimmt. Neben den Anfangskonzentrationen der Edukte sind die eingehaltenen Bedingungen bei der Synthese entscheidend. Die Temperatur, die Rührgeschwindigkeit sowie der pH-Wert haben großen Einfluss auf den Durchmesser der resultierenden Partikel. Des Weiteren muss auf die Art der Zugabe der Komponenten geachtet werden. Nur ein exaktes Arbeiten unter Berücksichtigung aller Synthese- und Betriebsparameter führt zu einer erfolgreichen Synthese einheitlicher Kieselgelpartikel. Die Ausbildung der sphärischen Kieselgelpartikel kann durch folgendes mechanistisches Schema

erklärt werden.

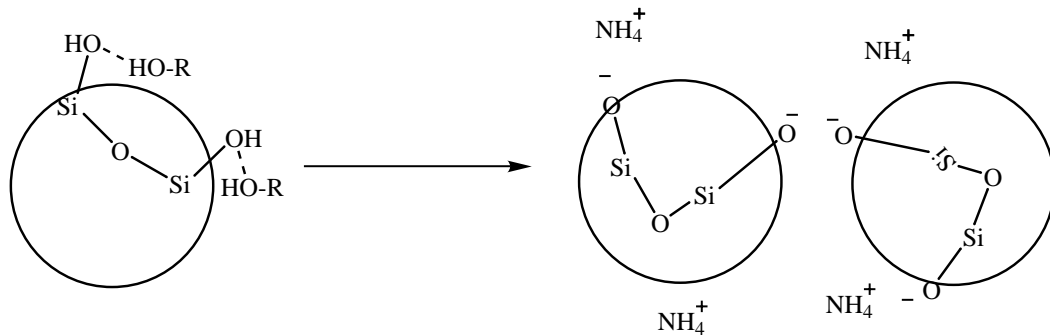


Abbildung 3.8: Mechanistisches Schema zur Bildung sphärischer Partikel¹¹⁶

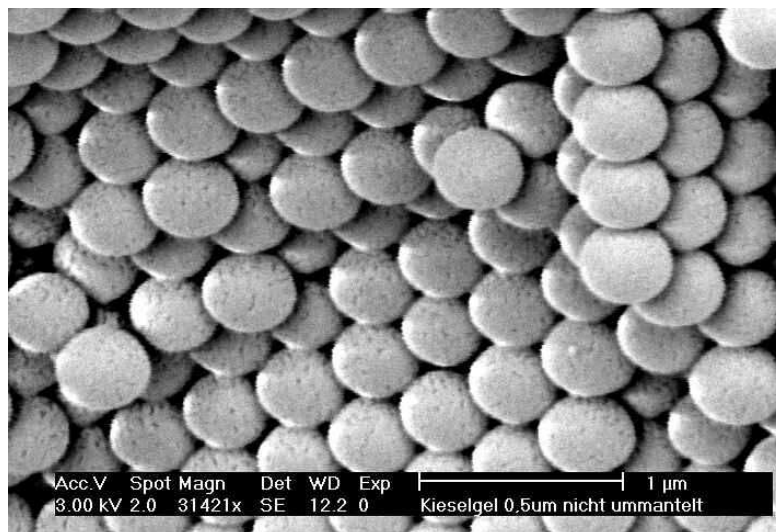


Abbildung 3.9: REM Aufnahmen sphärischer Kieselgelpartikel¹¹⁵

Die Grundlage des Coatings der sphärischen Kieselgelpartikel wird durch die radikalische Polymerisation von Divinylbenzol beschrieben. Als thermischer Radikalstarter wurde Dibenzoylperoxid verwendet. Die radikalische Polymerisation von Olefinen ist von Seiten der präparativen Chemie eine triviale Reaktion. Bei der Ummantelung der Kieselgelpartikel mit Hilfe dieses Verfahrens ist hauptsächlich

die Durchführung bzw. die Optimierung der Reaktionsparameter von Bedeutung, um eine möglichst einheitliche Polymerschicht auf den Kieselgelpartikeln zu erzeugen. Auf der Basis der Erfahrungen und Kenntnisse bei der Darstellung und Ummantelung der Kieselgelpartikel wurden innerhalb des AK-Albert Versuche unternommen, ein Coating auf Basis von Polyetherpolymeren zu entwickeln. Des Weiteren sollte auch eine Immobilisierung der Liganden mit Polydivenylbenzol auf Kieselgel versucht werden. Für dieses Vorhaben wurde ein speziell modifizierter Pyrophosphorligand synthetisiert.

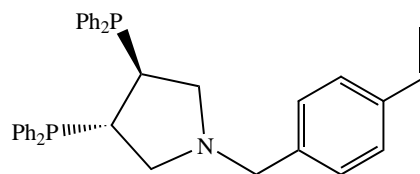


Abbildung 3.10: Vinylbenzolmodifizierter Pyrophosphorligand

Der Vorteil ummantelter Partikel bei der Hydrierung liegt in der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Polymers. Dieser Vorteil ist beim Hydrieren im batch-Reaktor weniger von Bedeutung. Bei Hydrierungen im Durchflussreaktor jedoch ist die Druckstabilität der Polymermatrix eine notwendige Bedingung.

3.3 Modellierung des Strömungsrohreaktors

Parallel zur präparativen Vorgehensweise wurden Versuche unternommen, den heterogenisierten Katalysator im Strömungsrohreaktor zu modellieren. Die reaktionstechnische Grundlage der Modellierungen bildet der ideale Strömungsrohreaktor, der auch als Plugflowreaktor (kurz: PFR) bezeichnet wird. Die Betriebsweise des PFR ist im Gegensatz zum batch-Reaktor (kurz: BR) kontinuierlich, d.h. es gibt einen Eingangsstoffstrom und einen Ausgangsstoffstrom und innerhalb des Reaktionsvolumens läuft im Katalysatorfestbett die Reaktion ab. Im PFR wird Pfropfenströmung angenommen, der PFR wird weiter durch den axialen Konzentrationsverlauf entlang der z-Achse des Reaktors charakterisiert. (Abb. 3.1)

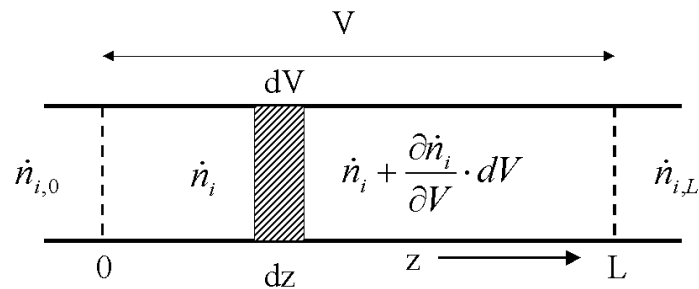


Abbildung 3.11: Stoffbilanz des PFR mit Einführung des differentialen Volumenelementes¹¹⁷

Neben dem für das Strömungsrohr charakteristischen Verlauf der Konzentration ist die hydrodynamische Verweilzeit τ charakteristisch. Die hydrodynamische Verweilzeit entspricht dem Quotienten aus Reaktorvolumen und Gesamtvolumenstrom.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (3.1)$$

Die Ein- und Ausgangsströme und deren Zusammensetzung sind konstant. Die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung aller idealen Reaktortypen sind Stoffbilanzen für Edukte und Produkte.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(u \cdot c_i) + \text{div}(D_i \text{grad} c_i) + \sum_j \nu_{ij} r_j$$

$$\text{Akkumulation} = \text{Konvektion} + \text{Diffusion} + \text{Reaktion} \quad (3.2)$$

Die Lösung einer allgemein gültigen Stoffbilanz, die sowohl konvektive als auch Stoffübergangsphänomene in Form von Diffusionsvorgängen beinhaltet, ist nur mit großem mathematischen Aufwand möglich^{118,119} und wird deshalb vernachlässigt. Für kontinuierlich betriebene Reaktoren ist im stationären Zustand die Änderung der Konzentration aller Komponenten gleich null, d.h. der Akkumulationsterm von Gleichung 3.2 kann vernachlässigt werden. Unter Berücksichtigung der Ein- und Ausgangsstoffmengenströme $\dot{V}_0 \cdot c_{i,0}$ und $\dot{V}_a \cdot c_i$ folgt die Bilanzgleichung für

das ideale Strömungsrohr.

$$\dot{V}_0 \cdot c_{i,0} - \dot{V}_a \cdot c_i = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (3.3)$$

Diese Bilanzgleichung stellt die Grundlage aller durchgeführten Modellrechnungen dar. Zur Berechnung der Bilanzgleichungen wurde ein kurzes Programm Hydrisim auf Basis von C++ geschrieben. Zur Berechnung des axialen Konzentrationsprofils im Strömungsrohr wurde das Zellenmodell¹¹⁷ verwendet. Das Zellenmodell beschreibt ein Strömungsrohr als Reihenschaltung von kontinuierlich betriebenen Rührkesseln. Bei einer solchen Rührkesselkaskade entspricht der Eingangstrom des betrachteten Kessels dem Ausgangsstrom des vorhergehenden Kessels. Für das ideale Strömungsrohr bedeutet dies, dass das Reaktionsvolumen in gleichgroße äquidistante Segmente aufgeteilt wird.

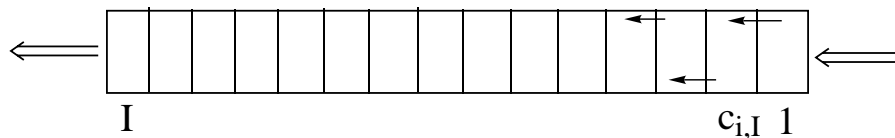


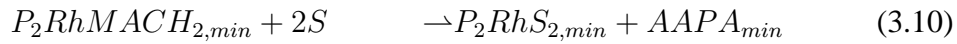
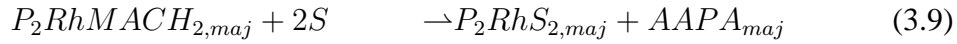
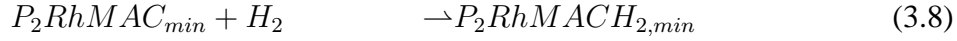
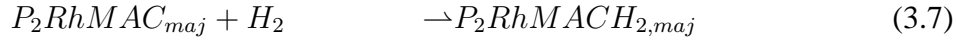
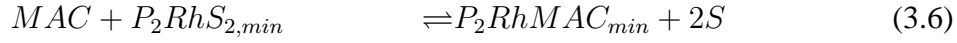
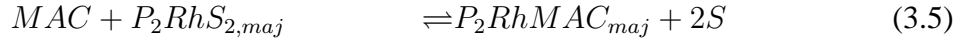
Abbildung 3.12: Beschreibung des PFR durch das Zellenmodell

Unter der Annahme, dass der Eingangs- und der Ausgangsstrom gleich groß sind ergibt sich aus Gleichung 3.3 unter Berücksichtigung der Segmente für die Konzentration der Komponenten i zwischen den Segmenten I folgende Bilanzgleichung.

$$\dot{V}_{gesamt}(c_{i,I-1} - c_{i,I}) = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (3.4)$$

Gleichung 3.4 kann nach $c_{i,I}$ aufgelöst und durch das iterative Wegsteinverfahren^{120–122} gelöst werden. Der Reaktionsterm in den Gleichungen 3.2 und 3.3 wird durch den von Halpern^{34,35,51} vorgeschlagenen Mechanismus ausgedrückt. Unter Bezugnahme auf das Reaktionsschema (Abb. 2.8) in Kapitel 2 ergibt sich zusammengefasst nach Halpern folgendes kombiniertes Reaktionsnetzwerk aus Parallel-

und Folgereaktionen.



Bei der Modellierung wird vorausgesetzt, dass im Reaktor bereits die Solvenskoordinierten Rhodiumkomplexe vorliegen. Die Gleichungen 3.4 und 3.5 beschreiben die Koordination des Substrates MAC and den solvenskoordinierten Komplex. Die Indices min und maj stehen jeweils für das hauptsächlich gebildete *majore* Zwischenprodukt bzw. für das im Unterschuss gebildete *minore* Zwischenprodukt. Die Gleichungen 3.6 und 3.7 beschreiben die oxidative Addition der substratkoordinierten Komplexe, die Gleichungen 3.8 und 3.9 die reduktive Eliminierung, die Bildung von Haupt- und Nebenprodukten und die Rückbildung des Katalysators. Aus den Gleichungen 3.4-3.9 können für die jeweilige Bildung des Produktes $r_i = \frac{\partial c_i}{\partial t}$ folgende kinetische Ansätze abgeleitet werden.

$$r_{P_2RhMAC_{maj}} = k_{1,maj} [P_2RhS_{2,maj}] \cdot [MAC] \quad (3.11)$$

$$r_{P_2RhMAC_{min}} = k_{1,min} [P_2RhS_{2,min}] \cdot [MAC] \quad (3.12)$$

$$r_{P_2RhMACH_{2,maj}} = k_{2,maj} \cdot [P_2RhMAC_{maj}] \cdot [H_2] \quad (3.13)$$

$$r_{P_2RhMACH_{2,min}} = k_{2,min} \cdot [P_2RhMAC_{min}] \cdot [H_2] \quad (3.14)$$

$$r_{AAPA_{maj}} = k_3 \cdot [P_2RhMACH_{2,maj}] \quad (3.15)$$

$$r_{AAPA_{min}} = k_3 \cdot [P_2RhMACH_{2,min}] \quad (3.16)$$

Diese sechs Differentialgleichungen müssen hinsichtlich der heterogenen Betrachtungsweise noch modifiziert werden. Im Allgemeinen werden in der heterogenen Katalyse die Reaktionsgeschwindigkeiten auf die Masse des Katalysators m_{Kat} im Festbettreaktor bezogen. Die Modifikation wird exemplarisch an Gleichung 3.11 durchgeführt. Aus Gleichung 3.11 wird durch Multiplikation mit m_{Kat} Gleichung

chung 3.17 erhalten.

$$r_{P_2RhMAC_{maj}} = \frac{\partial c_{P_2RhMAC_{maj}}}{\partial t \cdot m_{Kat}} = k_{1,maj} \cdot \frac{[P_2RhS_{2,maj}] \cdot [MAC]}{m_{Kat}} \quad (3.17)$$

Das Bezugsvolumen V wird mit dem Reaktionsvolumen V_R gleichgesetzt. Das Reaktionsvolumen wird durch die Masse des Katalysators bzw. dessen Dichte im Reaktor festgelegt. Es folgt durch Multiplikation von Gleichung 3.17 mit dem Reaktionsvolumen:

$$r_{P_2RhMAC_{maj}} = \frac{\partial n_{P_2RhMAC_{maj}}}{\partial t \cdot m_{Kat}} = k_{1,maj} \cdot \frac{[P_2RhS_{2,maj}] \cdot [MAC]}{m_{Kat}} \cdot V_R \quad (3.18)$$

$$\text{mit } m_{Kat} = \rho_{Kat} \cdot V_{Kat} \quad \text{und} \quad V_{Kat} = (1 - \epsilon_{mf}) \cdot V_R$$

$$\text{folgt } V_R = \frac{m_{Kat}}{(1 - \epsilon_{mf}) \cdot \rho_{Kat}} \quad (3.19)$$

Nach Substitution von V_R in Gleichung 3.18 ergibt sich schließlich

$$\frac{\partial n_{P_2RhMAC_{maj}}}{\partial t \cdot m_{Kat}} = k_{1,maj} \cdot \frac{[P_2RhS_{2,maj}] \cdot [MAC]}{\rho_{Kat} \cdot (1 - \epsilon_{mf})} \quad (3.20)$$

Die gleiche Behandlung der Gleichungen 3.12 bis 3.15 nach dieser Methode liefert die analogen katalysatormassebezogenen Geschwindigkeitsgesetze. Der Parameter ϵ_{mf} ist ein Kennwert aus der heterogenen Katalyse und bezieht sich auf das Zwischenkornvolumen einer lockeren Katalysatorschüttung. Dieser Wert kann nur experimentell bestimmt werden und ist leider unbekannt. Für die Simulationsrechnungen wurde der Wert daher gleich eins gesetzt. Bei den Gleichungen 3.11 und 3.12 muss die Reversibilität der Reaktionen noch berücksichtigt werden. Bei der Berechnung wird diese durch die Einführung eines weiteren Terms $(1 - \frac{Q_{maj}^1}{K_{maj}^1})$ berücksichtigt.

$$\frac{\partial n_{P_2RhMAC_{maj}}}{\partial t \cdot m_{Kat}} = k_{1,maj} \cdot \frac{[P_2RhS_{2,maj}] \cdot [MAC]}{\rho_{Kat} \cdot (1 - \epsilon_{mf})} \cdot (1 - \frac{Q_{maj}^1}{K_{maj}^1}) \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial n_{P_2RhMAC_{min}}}{\partial t \cdot m_{Kat}} = k_{1,min} \cdot \frac{[P_2RhS_{2,min}] \cdot [MAC]}{\rho_{Kat} \cdot (1 - \epsilon_{mf})} \cdot (1 - \frac{Q_{min}^1}{K_{min}^1}) \quad (3.22)$$

Dabei bedeuteten Q_{maj}^1 bzw. Q_{min}^1 das momentane Verhältnis der an der Reaktion beteiligten Komponenten gemäß $Q_{maj}^1 = \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i}$ bzw. $Q_{min}^1 = \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i}$ und K_{maj}^1 bzw. K_{min}^1 die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, die mittels den experimentell ermittelten Parameter nach Halpern⁵¹ berechnet werden können. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,maj}$, $k_{1,min}$, $k_{2,maj}$, $k_{2,max}$ und k_3 können entsprechend aus der Eyring¹²³⁻¹²⁵ Gleichung

$$k_i = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (3.23)$$

mit den von Halpern⁵¹ bestimmten Parametern berechnet werden. Hinsichtlich der kinetischen Modellierung muss herausgestellt werden, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen in Bezug auf den Pyrphosliganden unbekannt sind. Die Bestimmung aller analogen kinetischen Parameter des Pyrphosliganden ist mit einem großen experimentellen Aufwand verbunden und kann kurzfristig nicht realisiert werden. Als Folge ergibt sich für die Simulationsrechnungen, dass die experimentellen Hydrierungen mit dem Pyrphosliganden nicht simuliert werden können. Das abgeleitete Modell bildet dennoch die Grundlage für weitere Modellierungsversuche heterogener bzw. heterogenisierter Katalysatoren. Sollte es in Zukunft gelingen, kinetische Parameter von heterogenisierten Pyrphos basierten Katalysatoren zu bestimmen, kann dieses Modell durch Modifikationen der Parameter verwendet werden. Des Weiteren bleibt anzumerken, dass durch die Komplexität des Reaktionsmechanismus viele Parameter variiert werden können, um nahezu jedes Ergebnis hinsichtlich der Enantioselektivität und des Umsatzes zu erhalten. Eine Analyse sensitiver Modellparameter kann daher nur begrenzt und mit kritischer Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse durchgeführt werden. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse von Halpern,^{34,35,51} insbesondere der Druckabhängigkeit der Enantioselektivität, wurden Rechnungen durchgeführt; die Ergebnisse der Simulationsrechnungen werden im Folgenden dargestellt.

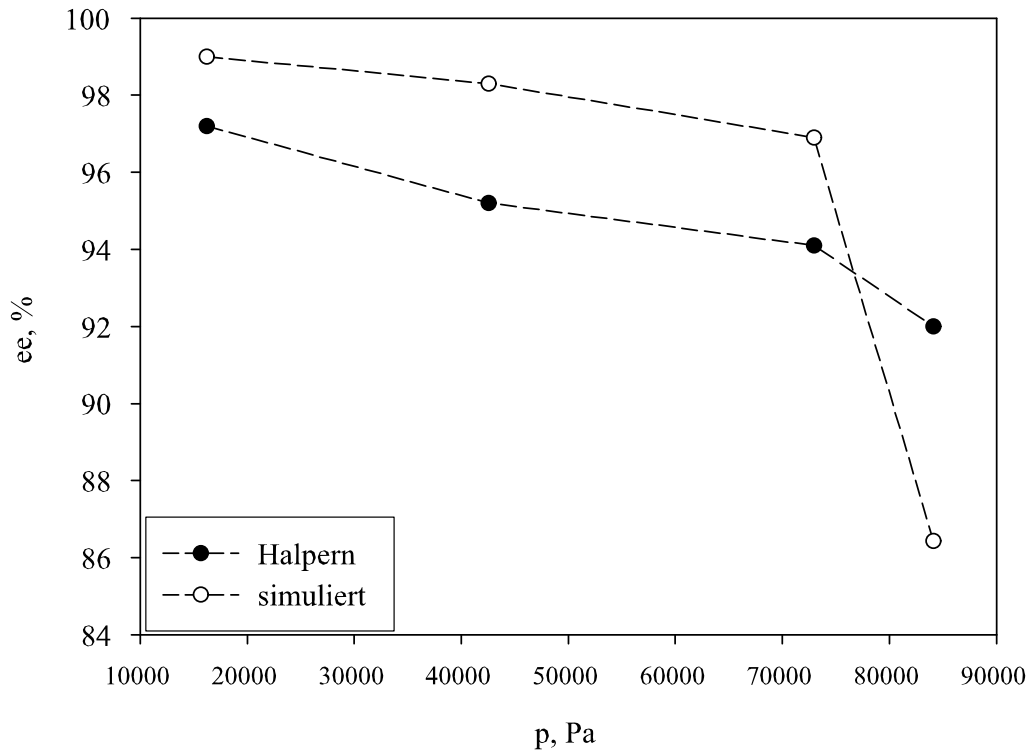


Abbildung 3.13: Druckabhängigkeit der Enantioselectivität nach Halpern⁵¹
T=0°C

Abbildung 3.13 zeigt die experimentellen Werte von Halpern im Vergleich mit den simulierten Ergebnissen. Die durch das Modell erhaltenen Werte stimmen nicht exakt mit den experimentellen Werten überein, doch die Tendenzen werden richtig wiedergegeben.

4 Experimenteller Teil

4.1 Gerätschaften zur Analyse

Alle Gerätschaften zur Analyse und Charakterisierung sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Die Geräte für die Festkörper NMR-Spektroskopie wurden vom Institut für Organische Chemie zur Verfügung gestellt.

NMR-Spektrometer:

³¹ P	Bruker AC 250 (101.26MHz), interner Standard Solventsignal
¹ H	Bruker AC 250 (250.13MHz), interner Standard Solventsignal
¹³ C	Bruker AC 250 (250.13MHz), interner Standard Solventsignal
¹³ C-CP/MAS	Bruker DSX 200 (4.7 T) mit Datensystem Silicon Graphics O2
²⁹ Si-CP/MAS	Bruker ASX 300 (7.05 T) mit Datensystem Silicon Graphics O2

Elementaranalytik:

Die mikroelementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Brom wurde vollautomatisch mit einem Gerät der Firma Carlo Erba, Modell 1106 mit Prozessor DP110 PRC und Computer CVT 960 durchgeführt.

Enantiomerenanalytik:

Die Enantiomerenanalytik wurde im Gaschromatograph durchgeführt. Chrompack Modell 438 A, Detektor: FID variabel, Split Injektor variabel, Splitverhältnis 1:80, Trägergas: Wasserstoff, Kapillarsäule 1: Macherey-Nagel Permabomd L-Chirasil-Val[®] (50m, 0.25mm i.D.), Kapillarsäule 2: Macherey-Nagel Fs-Lipodex[®]-E (50m, 0.25mm i.D.), Datenerfassung und Software zur Auswertung: Firma Kontron, Datasystem 450-MT2.

4.2 Allgemeine Voraussetzungen

Alle Arbeitsvorgänge wurden, soweit nicht ausdrücklich anders beschrieben, in Schlenkrohrtechnik unter einer Schutzgasatmosphäre im Ölpumpenvakuum und in abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt. Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie sowie die längerfristige Aufbewahrung und Einwaage oxidations- bzw. feuchtigkeitsempfindlicher Ausgangsverbindungen erfolgte ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden¹²⁶⁻¹²⁸ unter Schutzgasatmosphäre getrocknet und waren schutzgasgesättigt.

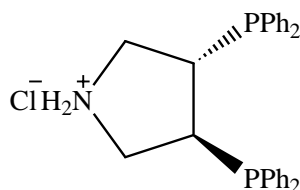
4.2.1 Ausgangsverbindungen und Chemikalien

Synthese nach der Literatur:	
Diphenylphosphan, Rh(COD) ₂ BF ₄	Lit., ¹⁵ Lit. ¹²⁹⁻¹³¹
Käuflich erworbene Substanzen:	
Glycerolpropoxylatrisglycidylether(M=1500gmol ⁻¹)	Aldrich
Polypropylenglycolbis-2,3epoxypropylether	Aldrich
Trifluormethansulfonsäure	Fluka
Triphenylphosphan	Fluka
Methyloxiran	Aldrich
Epichlorhydrin, Epibromhydrin	Aldrich
Diisopropylamin	Fluka
Trimethylaluminium(2.0mol ⁻¹ in Toluol)	Aldrich
n-Pentanol	Aldrich
N,N-Carbonyldiimidazol	Aldrich, Fluka
2,3Epoxy-2-methylpropionsäuremethylester	Aldrich
RhCl ₃ × 3H ₂ O	Degussa
1,5 Cyclooctadien	Aldrich
Chemikalienausgabe der Universität:	
Methanol, Ethanol, Toluol, DCM, THF, Pyrrolidin, Natrium, Pyridin	
Als Präparat vorhanden:	
AgSbF ₆ , α-Acetamidozimtsäure, Trimethyloxoniumtetrafluorborat	

4.3 Darstellung der Liganden und Rhodium-Komplexe

4.3.1 (3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidinium-chlorid, (*LigI*)

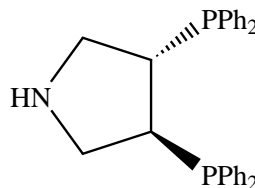
35ml(0.20mol) Diphenylphosphan werden in 50ml Dioxan zusammen mit 4.61g(0.2mol) Natrium entsprechend den Anweisungen in der Literatur¹⁵ unter Rückfluss über Nacht erhitzt bis alles Natrium sich gelöst hat. Nach dem Entfernen des Dioxans im Vakuum wird der gelbe Rückstand in 100ml DMF aufgenommen und auf -40°C gekühlt. 15,9g(0.05mol) (3S,4S)-3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat wird der Lösung auf einmal zugeetzt und unter Rühren auf -15°C erwärmt. Die zähe Suspension wird für 3 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das DMF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100ml Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit 1x100ml und weiteren 2x30ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolextrakte werden mit 100ml 2N HCl und 100ml Wasser versetzt und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 100ml Wasser und 200ml Toluol gewaschen und danach im Hochvakuum getrocknet.



Summenformel: $C_{28}H_{28}ClNP_2$ M: 475,93 g mol^{-1}
 $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = -15.3(\text{s})$ Ausbeute: 20.1g (88%)

4.3.2 (3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin, (*LigIa*)

Entsprechend der Vorschrift der Literatur¹⁵ werden 1.416g (2.98 mmol) *LigI* in 10ml 0.2M KOH und 20ml Toluol gerührt bis der ganze Feststoff in Lösung gegangen ist. Nach dem Abtrennen der Toluolphase wird zweimal mit je 15ml Toluol ex-

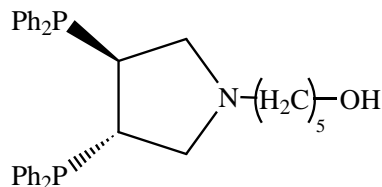


trahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des MgSO_4 , dem Entfernen des Toluols und anschließender Trocknung im Hochvakuum werden 1.2g(97.5%) *LigIa* erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ M: 439,16 g mol^{-1}
 ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = -5.63(\text{s})$ Ausbeute: 1.2g (97.5%)

4.3.3 (3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidino)-1-pentanol, (*LigII*)

1.6g (3.6 mmol)*LigIa* werden bei -30°C in 20ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden anschließend 0.41g Glutarsäureanhydrid gegeben und die Kühlung entfernt. Im Folgenden wird die Lösung über Nacht gerührt und anschließend das Toluol im Vakuum entfernt.



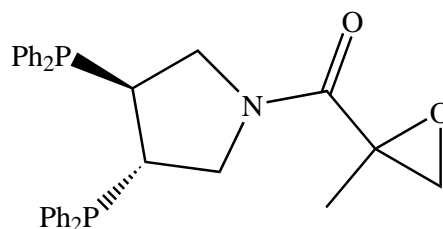
Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden 1.2g(97.5%) δ -[(3R,4R)-3,4-Bis(Diphenylphosphino)pyrrolidino]- δ -oxopentansäure erhalten. 1g Oxopentansäure(1,8mmol) werden in 50ml Diethylether gelöst und in einen Tropftrichter überführt. 0.35g LiAlH_4 (9.2mmol) werden in 5ml Ether suspendiert und die Lösung der Oxopentansäure tropfenweise unter Rühren der Suspension zugeführt. Nach vollständiger Zugabe wird noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch vorsichtige Zugabe und Kühlung von 0.37g(9.2mmol) NaOH in 50ml H_2O wird die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Durch Extraktion der wässrigen Phase mit dreimal 25ml Diethylether werden die vereinigten etherischen Phasen über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Diethylethers im Vakuum verbleibt 1g des farblosen, zähen, wachsartigen Produktes *LigII* als Rückstand.

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{NOP}_2$ M: 525,60 g mol^{-1}
 ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = -3.562(\text{s})$ Ausbeute: 1g (55.5%)

$$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \begin{array}{l} \delta = 1.1 - 1.5 \quad (\text{m}, J=7\text{Hz}; 6\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-) \\ \delta = 2.1 - 2.7 \quad (\text{m}, J=6\text{Hz}; 6\text{H}, -\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-) \\ \delta = 2.8 - 3.1 \quad (\text{m}, J=4\text{Hz}; 4\text{H}, -\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}) \\ \delta = 3.45 \quad (\text{m}, J=2\text{Hz}; 2\text{H}, \text{HO}-\text{CH}_2-) \\ \delta = 3.52 \quad (\text{s}, 1\text{H}, \text{HO}-) \\ \delta = 7.0 - 7.4 \quad (\text{m}, 20\text{H}, \text{Aromaten-H}) \end{array}$$

4.3.4 (3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1-yl(2-methyloxiran-2-yl)methanon, (*LigIII*)

1.89g (4.3 mmol) *LigIa* werden bei Raumtemperatur in 20ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden anschließend 0.49g ($\rho = 1.097\text{gcm}^{-3}$) 2,3Epoxy-2-methylpropionsäuremethylester zugegeben und auf 50°C erwärmt. Im Folgenden wird die Lösung über Nacht gerührt und anschließend das Toluol und Methanol im Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden 2.1g(93.3%) weißgelbes, pulverförmiges *LigIII* erhalten.



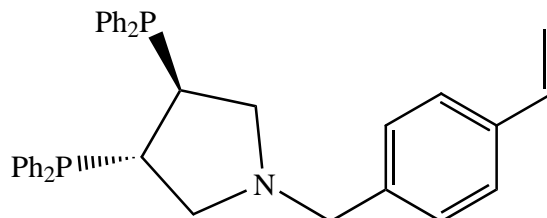
Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{P}_2$ M: 523,54 g mol^{-1}

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$ (AB Signal): $\delta = -3.80$ bis -4.53 Ausbeute: 2.1g (93.3%)

$$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \begin{array}{l} \delta = 1.20 \quad (\text{s}, 3\text{H}, -\text{CH}_3) \\ \delta = 2.94 - 3.10 \quad (\text{m}, J=5.8\text{Hz}; 2\text{H}, -\text{O}-\text{CH}_2) \\ \delta = 3.2 - 3.5 \quad (\text{m}, ; 6\text{H}, -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-) \\ \delta = 7.09 - 7.34 \quad (\text{m}, 20\text{H}, \text{Aromaten-H}) \end{array}$$

4.3.5 1-(4-vinylbenzyl)-(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidin, (*LigIV*)

Die Darstellung des Liganden basiert auf dem Verfahren nach Staab^{132,133} et al. zur Aktivierung von Carboxylgruppen mit Hilfe von N,N'-Carbonyl-di-imidazol. Eine Lösung von 0.33g(2.2mmol) p-Vinylbenzoesäure in 10ml THF wird bei Raumtemperatur 0,36g(2.2mmol) mit festem N,N'-Carbonyl-di-imidazol versetzt



(Vorsicht: Es muss darauf geachtet werden, dass das entstehende CO₂ entweichen kann !). Nach dem Ende der Gasentwicklung wird noch eine Stunde gerührt. Anschließend wird der Reaktionsmischung 1g(2.2mmol) (*LigIa*) zugesetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Carbonsäureamid zum Amin reduziert. Das Amid wird in Diethylether gelöst und zu einer Suspension von 0.25g(6.6mmol)LiAlH₄ in 15ml Diethylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und mit 10ml Wasser aufgearbeitet. Nach Abtrennung der organischen Phase wird noch dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird 1g(81.8% über 2 Stufen) glasartiger *LigIV* erhalten.

Summenformel:	$C_{37}H_{35}NP_2$	M:	555,63g mol ⁻¹
³¹ P-NMR(CDCl ₃):	$\delta = -2.41$	Ausbeute:	1g (81.8%)
¹ H-NMR(CDCl ₃):	$\delta = 1.20$	(s, 3H, -CH ₃)	
	$\delta = 2.94 - 3.10$	(m, J=5.8Hz; 2H, -O-CH ₂)	
	$\delta = 3.2 - 3.5$	(m, ; 6H, -CH-CH ₂ -N-CH ₂ -CH-)	
	$\delta = 7.09 - 7.34$	(m, 20H, Aromaten-H)	

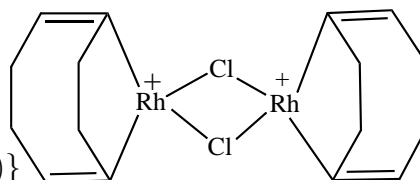
4.3.6 [(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-P,P')-(1,5-cyclooctadien)-rhodium-hexafluoroantimonat, (RhK1)

Die Darstellung dieses Rhodiumkomplexes wurde nach einem Verfahren durchgeführt, dessen Ausgangspunkt der von Schrock^{131,134} et al. und Chatt¹³⁵ et al. beschriebene

Bis [μ -chloro-{1,2 : 5,6 - η - 1,5(cyclooctadien)}]

rhodium] Komplex bildet. Dieser Komplex bil-

det die erste Stufe. 1g(3,8mmol)RhCl₃ × 3H₂O wird in 30ml Ethanol mit 2ml(16mmol)COD für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der orangefarbene Niederschlag abgefrittet und mit Ethanol gewaschen. Nach der Umkristallisation in Essigsäure werden 0.5g(53%) orangefarbenes Produkt erhalten.



0.501g(1.46mmol)AgSbF₆ werden in 10ml THF

gelöst. Unter Lichtausschluss werden 0.36g

(0.73mmol)(Rh(COD)Cl)₂ in 10ml THF auf ein-

mal zugegeben. Danach wird 0.64g(1.46mmol)

(LigIa)in 10ml DCM zugegeben und für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ab-

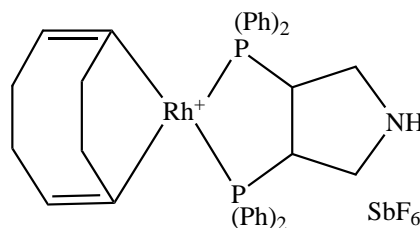
filtrieren des ausgefallenen AgCl wird das Löse-

Summenformel: C₃₆H₃₇F₆NP₂RhSb

M: 884,29g mol⁻¹

³¹P-NMR(CDCl₃): δ = -28.6(d, J_{Rh,P} = 155 Hz)

Ausbeute: 0.918g (71%)



4.3.7 [(3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidino)-1-pentanol-(1,5-cyclooctadien-P,P')rhodium-hexafluoroantimonat

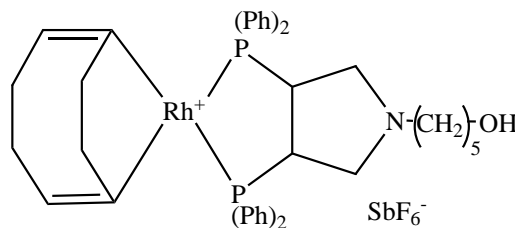
0.164g(0.47mmol)AgSbF₆ werden in 3ml THF

gelöst. Unter Lichtausschluss werden 0.11g

(0.23mmol)(Rh(COD)Cl)₂ in 2.5ml THF auf ein-

mal zugegeben. Danach werden 0.23g(0.47mmol)

(LigII)in 5ml DCM zugegeben und für 4 Stunden

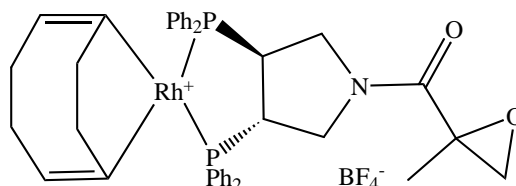


bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen AgCl wird das Lösemittel abgezogen, und als Rückstand verbleiben 0.163g(35%) Endprodukt.

Summenformel: $C_{41}H_{47}F_6NO_2P_2RhSb$ M: 970,42g mol^{-1}
 ^{31}P -NMR(CDCl₃): $\delta = -33.21(d, J_{Rh,P} = 146 \text{ Hz})$ Ausbeute: 0.136g (33.5%)

4.3.8 [(3R,4R)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1-yl(2-methyloxiran-2-yl)metha-non-P,P'](1,5-cyclooctadien)rhodium-tetra-fluorborat, (RhK2)

Analog den Anweisungen in der Literatur¹⁵ werden 0.32g (0.78mmol) Bis(1,5cyclooctadien)-rhodium-tetrafluorborat¹³¹ in 5ml DCM gelöst. Diese Lösung wird auf einmal zu einer Lösung von 0.41g *LigIII* in 15ml DCM unter starkem Rühren gegeben. Die Farbe der Lösung verändert sich von rot nach gelb. Es wird für weitere 4 Stunden gerührt, danach wird das Produkt unter Zugabe von Diethylether ausgefällt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Die anschließende Trocknung im Hochvakuum ergibt 0.51g(78.2%) Produkt.



Summenformel: $C_{40}H_{41}BF_4NO_2P_2Rh$ M: 819,42g mol^{-1}
 ^{31}P -NMR(CDCl₃)ABX-Signal: $\delta_P = -30.61, \delta'_P = -32.00$ Ausbeute: 0.51g (78.2%)
 $(J_{Rh,P} = J_{Rh,P} = 151 \text{ Hz})$

4.4 Darstellung der Polyetherpolymere

4.4.1 Polymerisation mit Trifluormethansulfonsäure

Unter Variation der Katalysatormenge und der Alkoholkomponenten wurden verschiedene Stoffmengen Glycerolpropoxylatetriglicidylether (M=1500g mol^{-1}) polymerisiert. Dazu wurde die entsprechende Menge Epoxid vorgelegt und anschließend mit dem Katalysator unter starkem Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Die Versuchsreihen sind in Tabelle 4.3 und 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Polymerisation mit CF_3COOH als Katalysator, Variation $n(Kat)$

$n(Kat)$	$n(Epoxid)$	$n(Pentanol)$	t_r	Ergebnis
1, <i>mmol</i>	0.52, <i>mmol</i>	1.53, <i>mmol</i>	20h	Viskositätserhöhung, Braunfärbung
0.2	2.04	6.12	20h	keine Reaktion
0.5	2.04	6.12	20h	keine Reaktion
1.0	2.04	6.12	20h	keine Reaktion
1.0	2.04	6.12	3d	Viskositätserhöhung, Braunfärbung
2.0	2.04	6.12	20h	Viskositätserhöhung, Braunfärbung

Tabelle 4.4: Polymerisation mit CF_3COOH als Katalysator, Variation $n(R-OH)$

$n(Kat)$	$n(Epoxid)$	$n(Pentanol)$	t_r	Ergebnis
3.0, <i>mmol</i>	6.12, <i>mmol</i>	6.12, <i>mmol</i>	3h	Viskositätserhöhung, Braunfärbung
3.0	6.12	3.12	4.5h	Viskositätserhöhung, Braunfärbung
1.5	6.12	3.12	3h	Polymer ¹
3.0	6.12	2.12	7h	Viskositätserhöhung, Braunfärbung
3.0	6.12	1.12	9h	Viskositätserhöhung, Braunfärbung
3.0	6.12	0.50	20h	Viskositätserhöhung, Braunfärbung

$$CF_3COOH \quad M= 150,08\text{g mol}^{-1} \quad \rho= 1.720\text{g ml}^{-1}$$

$$C_5H_{12}O \quad M= 88,09 \text{ g mol}^{-1} \quad \rho= 0.811\text{g ml}^{-1}$$

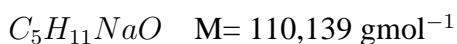
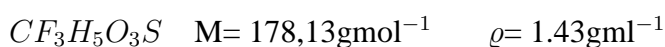
$$Epoxid \quad M:\approx 1500\text{g mol}^{-1} \quad \rho= \text{n.B.}$$

4.4.2 Polymerisation Ethyltriflat und Natriumpentanolat

Zu der vorgelegten Menge Glycerolpropoxylatetriglicidylether werden unter starkem Rühren die ausgewählten Katalysatoren auf einmal zugegeben. Die durchgeführten Versuchsreihen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Polymerisation Ethyltriflat und Natriumpentanolat als Katalysator

$n(Kat)$, mmol	$n(Epoxid)$	t_r	Ergebnis
1.0 Pentanolat	6.12, <i>mmol</i>	>24h	Gelbfärbung, Gasentwicklung
0.1 Pentanolat	6.12	>24h	Gelbfärbung, keine Polymer.
1.0 Ethyltriflat	6.12	>48h	schnitffeste Masse, Braunfärbung
0.1 Ethyltriflat	6.12	>14d	transparente schnitffesteMasse
0.0 thermisch(150°C)	6.12	4d	leichte Erhöhung der Viskosität



4.4.3 Polymerisation mit Triethoxyoxoniumtrifluoroborat

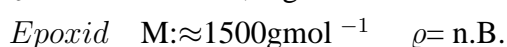
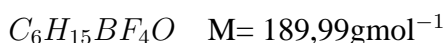
Zu der vorgelegten Menge Epoxid wird unter Rühren bei Raumtemperatur entweder festes Oxoniumsalz oder eine Lösung von Oxoniumsalz in DCM gegeben. Der Beginn der Reaktion wird durch die Erwärmung des Schlenkrohrs angezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 und 4.7 zusammengefasst, die Ausbeute an Polymer ist nahezu quantitativ.

Tabelle 4.6: Polymerisation mit Triethoxyoxoniumtrifluoroborat (fest)

$n(Kat)$, mmol	$n(Epoxid)$, mmol	t_r	Ergebnis
1.0	6.12	2.5h	transp. schnitffestes Polymer
0.5	6.12	4.5h	transp. schnitffestes Polymer
0.25	6.12	20h	transp. schnitffestes Polymer
0.1	6.12	>72h	transp. schnitffestes Polymer

Tabelle 4.7: 1mmol(0.18g) Triethoxyoxoniumtrifluoroborat in 10ml MeCl₂

n(<i>Kat</i>), mmol	n(<i>Epoxid</i>), mmol	t _r	Ergebnis
1.0	6.12	< 5min	Braunfärbung
0.3	6.12	10min	leichte Braunfärbung
0.2	6.12	25min	transp. schnittfestes Polymer
0.1	6.12	45min	transp. schnittfestes Polymer



4.4.4 Polymerisation mit Trialkylaluminium


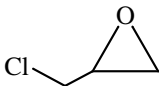
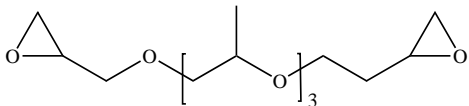
4.4.4.1 Darstellung der Stammlösung

Zur Polymerisation von Epoxiden mit Trialkylaluminiumkatalysatoren muss zunächst die Katalysatorstammlösung hergestellt werden. In Anlehnung an die Arbeiten von Hong¹⁰⁶ werden 10ml(20mmol) 2.0M(in Toluol) Al(CH₃)₃ vorgelegt und mit 22.9ml Toluol verdünnt. Das vorgelegte Aluminiumalkyl wird unter Eiskühlung und starkem Rühren tropfenweise mit einer Mischung aus 0.4ml(7.1mmol) 85% Phosphorsäure und 20.2ml Ether versetzt. Während der Zugabe der Phosphorsäure muss darauf geachtet werden, dass der Überdruck im Schlenk entweichen kann. In Abhängigkeit von der Kühlung und der Geschwindigkeit der Zugabe bildet sich eine klare bis leicht trübe Katalysatorlösung. Nach Abschluss der Zugabe werden noch 0.4ml(2.3mmol) N-Ethyl-diisopropylamin auf einmal zugegeben.

4.4.4.2 Polymerisationsversuche

Bei der Polymerisation von Epoxidverbindungen mit Hilfe von Trialkylaluminiumkatalysatoren müssen die Reaktionsbedingungen dem eingesetzten Epoxid angepasst werden. Es empfiehlt sich, bei den niedermolekularen Epoxiden wie Propylenoxid oder den Epihalogenhydrinen, in einem geeigneten Lösemittel zu arbeiten, da die eintretende Reaktion mitunter sehr heftig verlaufen kann. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der durchgeführten Reaktionen mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen.

Tabelle 4.8: Polymerisationsversuche mit Trialkylaluminium

Epoxid	Ergebnis
	10ml(0.2mol) des Epoxides und 30 ml Toluol werden mit 5ml(13mmol bez. auf Al) der Stammlösung versetzt und bei 25°C 24h Stunden gerührt. 100% Ausbeute hochmolekulares gummiartiges Produkt
	12.7ml(0.16mol) des Epoxides und 100 ml Toluol werden mit 5ml(13mmol bez. auf Al) der Stammlösung versetzt und bei 70°C 4h Stunden gerührt. 100% Ausbeute hochmolekulares hartgummiartiges Produkt
	10ml(0.02mol) des Epoxides und 20 ml Toluol werden mit 5ml(13mmol bez. auf Al) der Stammlösung versetzt und bei 100°C 24h Stunden gerührt. 100% Ausbeute hochmolekulares hartgummiartiges gelbliches Produkt

4.4.5 Immobilisierungsreaktionen ohne Coating

4.4.5.1 Immobilisierung auf Glycerolpropoxylatetriglycidylether durch S_N -Reaktion ohne Kieselgel

12g(6,12mmol)Glycerolpropoxylatetriglycidylether, 2ml(29mmol) Propylenoxid und 0,48ml(6,12mmol) Epibromhydrin werden unter starkem Rühren vereinigt und mit 0.18g(1mmol) Oxoniumsalz in 3ml DCM versetzt. Die Polymerisation ist nach 3 Stunden beendet und das Polymer wird in quantitativer Ausbeute erhalten. 1g des Polymers wird in Methylenchlorid aufgenommen mit 3,8mg *RhK1* versetzt und über Nacht gerührt. Die erhaltene Polymer/Katalysatormatrix wird

unter Zugabe von 1ml COD mit DCM 24 Stunden soxhletiert.

<i>Epoxid</i>	$M_1: \approx 1500 \text{g mol}^{-1}$	$M_2: = 58.08 \text{g mol}^{-1}$	$M_3: = 136.98 \text{g mol}^{-1}$
	$\rho_1 = \text{n. B.}$	$\rho_2 = 0.83 \text{g ml}^{-1}$	$\rho_3 = 1.66 \text{g ml}^{-1}$
<i>Ausbeute</i>	100%	Durch Auswaage bestimmt	

4.4.5.2 Immobilisierung auf Glycerolpropoxylatriglycidylether durch Ringöffnung ohne Kieselgel

12g(6,12mmol)Glycerolpropoxylatriglycidylether werden unter starkem Rühren vereinigt und mit 0.18g(1mmol) Oxoniumsalz in 3ml DCM versetzt. Die Polymerisation ist nach 3 Stunden beendet und das Polymer wird in quantitativer Ausbeute erhalten. 1g des Polymers wird in Methylenchlorid aufgenommen, mit 3,8mg *RhK1* versetzt und über Nacht gerührt. Die erhaltene Polymer/Katalysatormatrix wird unter Zugabe von 1ml COD mit DCM 24 Stunden soxhletiert.

<i>Epoxid</i>	$M_1: \approx 1500 \text{g mol}^{-1}$	$\rho_1 = \text{n. B.}$
<i>Ausbeute</i>	100%	Durch Auswaage bestimmt

4.4.6 Immobilisierungsreaktionen mit Coating

4.4.6.1 Immobilisierung auf Propylenoxid und 1,5 μm Kieselgel

5g 1,5 μm sphärische, unporöse Kieselgelpartikel werden in 50ml Toluol in einem Schlenkrohr mit KPG Rührer suspendiert und mit 10ml(0.14mol)Propylenoxid versetzt. Zu 5ml(13mmol bez. auf Al) Stammlösung werden 44mg *RhK1* gegeben und der Kieselgelsuspension unter starkem Rühren zugeführt. Es muss darauf geachtet werden, dass bei der Zugabe der Stammlösung bestehende Überdrucke entweichen können. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Kieselgelrückstand wird anschließend im Hochvakuum bei 40°C getrocknet.

<i>Epoxid, C₃H₆O</i>	$M: = 58.08 \text{g mol}^{-1}$	$\rho = 0.83 \text{g ml}^{-1}$
<i>Ausbeute</i>	100%	bezogen auf Gewichtszunahme des Kieselgels

4.4.6.2 Immobilisierung auf Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether und $5\mu\text{m}$ Kieselgel

2.98g $5\mu\text{m}$ sphärische, unporöse Kieselgelpartikel werden in 30ml Toluol in einem Schlenkrohr mit KPG Rührer suspendiert und mit 1.5g(3.9mmol)Polypropylenglykolbis2,3 epoxypropylether versetzt. Anschließend werden noch 0.13g(0.24mmol) *LigIII* der Suspension zugefügt. 10ml(26mmol bez. auf Al) Stammlösung werden im Vakuum der überschüssige Ether vollständig entzogen und der Suspension unter starkem Rühren zugegeben. Die Temperatur wird auf 90°C erhöht und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 20ml Methanol und 10.23mg(0.025mmol) $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ zugegeben und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Kieselgel mit Methanol 2 Tage unter Zugabe von 1ml COD soxhletiert.

Epoxid $M:=380.0\text{g}\text{mol}^{-1}$ $\rho=\text{n. B.}$
Ausbeute 100% bezogen auf Gewichtszunahme des Kieselgels

4.4.6.3 Immobilisierung auf Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether, Propylenoxid und $5\mu\text{m}$ Kieselgel

2.98g $5\mu\text{m}$ sphärische unporöse Kieselgelpartikel werden in 30ml Toluol in einem Schlenkrohr mit KPG Rührer suspendiert und mit 0.15g(0.39mmol)Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether und 1.8ml(0.02mol)Propylenoxid versetzt. Anschließend werden noch 0.13g(0.24mmol) *LigIII* der Suspension zugefügt. 10ml(26mmol bez. auf Al) Stammlösung werden im Vakuum der überschüssige Ether vollständig entzogen und der Suspension unter starkem Rühren zugegeben. Die Temperatur wird auf 110°C erhöht und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 20ml Methanol und 10.23mg(0.025mmol) $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ zugegeben und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Kieselgel mit Methanol 2 Tage unter Zugabe von 1ml COD soxhletiert.

Epoxid $M_1:=380.0\text{g}\text{mol}^{-1}$ $M_2:=58.08\text{g}\text{mol}^{-1}$
 $\rho_1=\text{n. B.}$ $\rho_2=0.83\text{g}\text{ml}^{-1}$
Ausbeute 100% bezogen auf Gewichtszunahme des Kieselgels

4.4.6.4 Immobilisierung auf Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether, RhK2 und 5 μ m Kieselgel

2.98g 5 μ m sphärische unporöse Kieselgelpartikel werden in 30ml Toluol in einem Schlenkrohr mit KPG Rührer suspendiert und mit 1.5g(3.9mmol)Polypropylenglykol-bis-2,3 epoxypropylether versetzt. Anschließend werden noch 10.3mg(12.5 μ mol) RhK2 der Suspension zugefügt. 10ml(26mmol bez. auf Al) Stammlösung werden im Vakuum der überschüssige Ether vollständig entzogen und der Suspension unter starkem Rühren zugegeben. Die Temperatur wird zwischen 45°C und 50 °C gehalten und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Kieselgel mit Methanol gewaschen.

Epoxid $M_1=380.0\text{g mol}^{-1}$ $\rho = \text{n. B.}$
Ausbeute 55% bezogen auf Gewichtszunahme des Kieselgels

4.4.6.5 Immobilisierung auf Divinylbenzol und 1.5 μ m Kieselgel

2g 1.5 μ m sphärische Kieselgelpartikel werden in 60 ml "Mineral Spirits" suspendiert und unter starkem Rühren (KPG-Rührwerk) auf 100°C erhitzt und mit 300mg(2.3mmol) DVB und 100mg(0.17mmol) LigIV versetzt. Nach 2 Stunden wird Azoisobutyronitrile (AIBN) im Molverhältnis 10:1 DVB / AIBN d.h. 37,7mg zugegeben. Nach weiteren 12 Stunden bei 100°C wird das ummantelte Kieselgel mit "Mineral Spirits" und Ethanol gereinigt und im Vakuum über Nacht getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 20ml Methanol und 10.23mg(0.025mmol) Rh(COD)₂BF₄ zugegeben und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Methanols im Vakuum wird das Kieselgel mit Methanol 2 Tage unter Zugabe von 1ml COD soxhletiert.

DVB $M_1=130.19\text{g mol}^{-1}$ $\rho_1=0.91\text{g ml}^{-1}$
LigIV $M_2=555.63\text{g mol}^{-1}$
AIBN $M_2=164.21\text{g mol}^{-1}$
Ausbeute 81.3% bezogen auf Gewichtszunahme des Kieselgels

4.5 Enantioselektive Hydrierungen

4.5.1 Durchführung im Autoklav

Der Autoklav wird drei- bis viermal evakuiert und wieder mit Argon gefüllt. Das entsprechende Substrat wird in einem 200ml Schlenkrohr abgewogen und mit Methanol versetzt. Dieses Gemisch wird mehrfach entgast und mit Argon gesättigt. Anschließend erfolgt die Füllung des Autoklaven, hierfür wird die Lösung mit einer Spritze unter Argon aufgenommen und im Argongegenstrom in den Autoklaven gefüllt. Der Autoklav wird nun vorsichtig unter Rühren fünfmal evakuiert. Nach dem Evakuieren darf nicht mehr belüftet werden, da der gesamte Gasraum nur mit dem Schutzgas aus dem Lösungsmittel gefüllt werden soll. Der Autoklav wird nun an die Hydrierapparatur angeschlossen, temperiert und 70 bar Wasserstoff aufgedrückt. Alle Hydrierexperimente erfolgten bei konstantem Wasserstoffpartialdruck. Die Hydrierung wird nach Eingabe der experimentellen Parameter in die Messeinheit durch Einschalten des Rührers gestartet.

4.5.2 Bestimmung des Umsatzes und Turnoverfrequenzen

Die Bestimmung des Umsatzes von α -Acetamidozimtsäure(AAZ) $X_{\alpha-AAZ}$ wird am Wasserstoff als Schlüsselkomponenten durchgeführt. Entsprechend der Bruttoreaktionsgleichung reagiert ein Mol Wasserstoff mit der äquimolaren Menge an AAZ, somit ist der Wasserstoffumsatz H_{H_2} proportional zu $X_{\alpha-AAZ}$. Die genaue Berechnung erfolgt mit Hilfe einer Auswerterroutine basierend auf MathCad® Plus 6.0 (Autor Prof. Dr. U. Nagel). Mit dieser Routine ist es auch möglich, die Turnoverfrequenzen r^{TOF} zu berechnen.

$$r^{TOF} = \frac{c_{AAZ}}{c_{Katalysator} \cdot dt}, s^{-1} \quad (4.1)$$

Aufgrund der meist starken Abweichungen immobilisierter Katalysatoren vom linearen Verhalten werden immer mehrere Turnoverfrequenzen bei verschiedenen Umsätzen angegeben. Neben der Auswerterroutine werden die Umsätze auch analytisch mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und eine Probe des Rückstandes in DMSO-d_6 aufgenommen. Durch den Vergleich der Integrale der

CH₃-Signale der Aclygruppe bzw. der NH-Signale kann der Umsatz exakt bestimmt werden. Durch diese Methode können eventuelle Fehler bei der Messung wie z.B. Undichtigkeiten in der Hydrierapparatur ausgeschlossen werden.

4.5.3 Bestimmung der Enantioselektivität

Zur Bestimmung der Enantioselektivität im Gaschromatographen muss das Gemisch der Carbonsäuren aus Edukten und Produkten in die korrespondierenden Methyl- bzw. Ethylester überführt werden. Nach dem Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit 15ml einer 2%-igen Acetylchlorid/Methanol Lösung versetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels und Trocknung des Rückstandes wird der Rückstand in 50ml tert-Buthylmethylether aufgenommen. Zur Abtrennung der Polymere und anderen Verunreinigungen wird über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt. Danach wird die Lösung mit tert-Buthylmethylether auf ca. 1% verdünnt und einer GC-Analyse unterzogen.

Kapillarsäule: 1
Temperaturen: Säule: 175°C Injektor: 250°C FID: 250°C
Säulenvordruck: 1,4bar
Elutionszeiten: (D/R)-N-Acetamidophenylalaninmethylester: 15.8 min,
(L/S)-: 16.2 min

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Darstellung der Polyetherpolymere

5.1.1 Polymerisation mit Trifluormethansulfonsäure

Im Folgenden werden die Ergebnisse der kationischen Polymerisationsversuche mit Hilfe von Trifluormethansulfonsäure unter Variation der Stoffmengen bzw. Stoffmengenverhältnisse diskutiert. Entsprechend den Untersuchungen von Rentzsch¹⁰⁷ sollte es möglich sein, aus einer Mischung von Trifluormethansulfonsäure mit einer Alkoholkomponente ein in polaren Lösemitteln quellfähiges Polymer zu erzeugen. Aus den experimentellen Ergebnissen muss geschlossen werden, dass dieser Zusammenhang kritisch betrachtet werden muss. Aus den Befunden wird ersichtlich, dass offenbar nicht jeder Alkohol zur Polymerisation verwendet werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse von Rentzsch basieren auf der Verwendung von Glyceroletoxyolat als Alkoholkomponente. Über den Einfluss dieser Komponenten auf die Ringöffnungspolymerisation kann nur spekuliert werden. Offenbar vermag die Alkoholkomponente die Aktivität der Trifluormethansulfonsäure zu moderieren, was auf den einwertigen Alkohol n-Pentanol nicht zutrifft. Die Ergebnisse zeigen, dass die Menge des eingesetzten Katalysators proportional zur Reaktionszeit t_r ist. Neben der eigentlichen Polymerisation als Hauptreaktion sind die Nebenreaktionen, wie z.B. der Kettenabbau durch acide Komponenten von Bedeutung. Ein Hinweis auf die Fragmentierung bzw. den Kettenabbau liefert die Braunfärbung der Reaktionsmasse. Selbst bei kleinsten Mengen an Katalysator tritt mit einiger Verzögerung stets eine Braunfärbung auf. Nach längerer Aufbewahrungszeit ($t \gg 20d$) der Reaktionsmasse kann eine Verflüssigung des Polymers beobachtet werden. Die Variation der Alkoholmenge hat keinen Einfluss auf die Qualität des resultierenden Polymers. Versuche, durch Zugabe von P_4O_{10} ¹ aus der Trifluormethansulfonsäure das Anhydrid in situ zu erzeugen, scheiterten ebenfalls. Das zunächst transparente Produkt verfärbte sich jedoch schon nach wenigen Stunden braun. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die ka-

¹Zugabe von P_4O_{10}

tionische Polymerisation mit Hilfe von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator unter Verwendung des einwertigen Alkohols als Comonomer nicht geeignet ist, einen Polymerträger zur Immobilisierung aufzubauen. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Literatur,⁹⁸ in der die Eignung von Brönstedsäuren als Katalysatoren zur Polymerisation von Epoxiden als nur bedingt bis ungeeignet beschrieben wird. Die Ursache hierfür könnte die große Komplexität der Reaktionen von Carbonsäuren mit Epoxiden sein,¹³⁶ die eine Optimierung der Reaktionsbedingungen sehr erschwert bzw. unmöglich macht.

5.1.2 Polymerisation mit Ethyltriflat und Natriumpentanolat

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse wurde nach alternativen Möglichkeiten für die Polymerisation gesucht. Neben Ethyltriflat wurde Natriumpentanolat als Katalysator eingesetzt. Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass die Polymerisation weder mit Natriumpentanolat noch mit Ethyltriflat in Bezug auf Qualität und Reaktionszeit befriedigend durchzuführen ist. Bei der Verwendung von Natriumpentanolat konnte neben der Gasentwicklung eine Verringerung der Viskosität beobachtet werden. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass bei dieser Reaktion hauptsächlich Eliminierungsreaktionen ablaufen. Ethyltriflat hingegen ist aufgrund der langen Reaktionszeit nur bedingt zur Polymerisation geeignet. Neben den Versuchen mit Triflat und Pentanolat wurde versucht, die Polymerisation thermisch durchzuführen. Auch diese Versuche ergaben nur unbefriedigende Ergebnisse, d.h. auch diese Methode ist nicht geeignet, das Trägerpolymer darzustellen.

5.1.3 Polymerisation mit Triethoxyoxoniumtrifluoroborat

Im weiteren Verlauf wurden Experimente mit Oxoniumsalzen nach Meerwein^{137, 138} durchgeführt. Diese Experimente waren sehr erfolgreich in Bezug auf Ausbeute Qualität und Reaktionszeit. Die Ergebnisse zeigen, dass Oxoniumsalze als Katalysator zur Polymerisation von Glycerolpropoxylatriglycidylether gut geeignet ist. Die eingesetzte Menge an Katalysator ist proportional zur Reaktionszeit t_r . Wird das Salz nicht als Feststoff sondern in Lösung (Methylenchlorid) dem Monomer zugegeben, kann die Stoffmenge an Oxoniumsalz um das Zehnfache verringert

werden, ohne das Produkt hinsichtlich Reaktionszeit Ausbeute und Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Die katalytische Aktivität des Oxoniumsalzes wird in einer Lösung von Methylenchlorid stark erhöht. Lösungen von Oxoniumsalz in Diethylether bewirken kaum eine Erhöhung der Aktivität, zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass Diethylether die Polymerisation als reaktive Komponente beeinflusst.¹³⁸ Die Eignung des Oxoniumsalzes als Katalysator steht in Übereinstimmung mit diversen Literaturstellen,⁹⁸ in denen die Eignung von Bortrifluoretheraten zur Polymerisation von Phenylglycidylethern beschrieben wird. Nachteile bei der Verwendung von Oxoniumsalz ergaben sich bei der Untersuchung des Polymers hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Methanol. Das entstandene Polymer war nicht beständig gegenüber Methanol, d.h. Methanol ist in der Lage, das entstandene Polymer vollständig zu lösen. Diese Eigenschaft schließt eine Verwendung des Polymers im Durchflussreaktor aus. Auch die Verwendung im batch-Reaktor ist nicht unproblematisch, da die Abtrennung des Polymers vom Lösungsmittel erschwert wird. Der Grund für die Löslichkeit des Polymers in Methanol ist in der zu hohen Aktivität des Oxoniumsalzes zu suchen. Aufgrund der hohen Aktivität werden nur relativ niedermolekulare Polymere gebildet. Das hohe Molgewicht des Monomers und die bei der Polymerisation eintretende Verfestigung des Polymers täuschen hohe Molgewichte vor. Oxoniumsalz ist darüberhinaus nicht geeignet, um niedermolekulare Epoxide wie Propylenoxid zu polymerisieren. Die Aktivität des Katalysators ist hier so hoch, dass Polymerisationsversuche einen explosionsartigen Verlauf nehmen. Besser geeignete Katalysatoren sind hier die Aluminiumalkyle.

5.1.4 Polymerisation mit Aluminiumtrialkylkatalysatoren

Die Verwendung von Aluminiumalkylen zur Darstellung der Polyetherpolymere eignet sich in besonderer Weise zur Polymerisation niedermolekularer Epoxide. Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist bei den Epihalogenhydrinen am höchsten und bei den Glycidylethern am niedrigsten. Durch die Polymerisationsversuche konnte gezeigt werden, dass diese Katalysatoren sehr gut geeignet sind, um sehr hohe Molgewichte zu erzeugen. Die Beständigkeit bzw. Unlöslichkeit der entstandenen Polymere gegenüber Methanol lässt auf sehr lange Polymerket-

ten mit hohen Molekulargewichten schließen. Bei der Polymerisation mit diesen Katalysatoren zeigt sich wie beim Oxoniumsalz eine Abhängigkeit der Aktivität vom verwendeten Monomer. Desweiteren müssen die Reaktionsbedingungen dem verwendeten Epoxid angepasst werden. Propylenoxid lässt sich ohne Lösemittel unter Eiskühlung und langsamer Erhöhung der Temperatur auf 25 °C über eine Dauer von 24 Stunden sehr gut polymerisieren. Bei der Verwendung eines Lösemittels muss jedoch die Reaktionstemperatur deutlich über Raumtemperatur gehalten werden. Die Aktivität des Katalysators welche unmittelbar die Eigenschaften des Polymers beeinflusst kann somit über die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Konzentration, die Auswahl der Edukte und die Temperatur beeinflusst werden. Der Einfluss der Temperatur wird am Beispiel der verwendeten Glycidylether deutlich. Die Glycidylether polymerisieren bei Raumtemperatur und gleicher Katalysatormenge nicht. Eine Erhöhung der Temperatur auf 90-100°C lässt den Glycidylether schließlich polymerisieren. Das erhaltene Polymer ist gegenüber Methanol beständig und eignet sich daher sehr gut zur Verwendung als Trägermatrix für die Katalysatoren. Auch Copolymerisationen mit Propylenoxid können erfolgreich durchgeführt werden, es müssen jedoch bei der Polymerisation Temperaturen um 90°C eingehalten werden. Selbst bei Verwendung geringer Mengen Glycidylether < 1% wird die Aktivität des Katalysators so weit erniedrigt, dass die Bedingungen zur Polymerisation sich nicht von denen bei der Polymerisation mit reinem Glycidylether unterscheiden.

5.2 Immobilisierung ohne Coating

5.2.1 Polymere auf Basis von Glycerolpropoxylatriglycidylether ohne Kieselgel

Bei der Immobilisierung der Rhodiumkomplexe wurden zunächst die Polymere verwendet, die mit Oxoniumsalz dargestellt werden können. Die Verwendung des Oxoniumsalzes kann sich hinsichtlich der Aktivität der Hydrierkatalysatoren negativ auswirken. Aufgrund der stark alkylierenden Wirkung des Oxoniumsalzes muss davon ausgegangen werden, dass eine Alkylierung am Stickstoff bzw. am Phosphor als dominierende Nebenreaktion sehr wahrscheinlich ist. Aus die-

sem Grund können die Rhodiumkomplexe nicht zu Beginn der Polymerisation des Epoxides zugegeben werden. Diese Vorgehensweise hätte zwangsläufig eine Alkylierung des Sauerstoffs (Pyrphanol), des Stickstoffs (Pyrphos) bzw. Phosphors zur Folge. In Abhängigkeit der durchgeführten Immobilisierung, d.h es wird entweder der Ligand immobilisiert und in einem zweiten Schritt der Rhodiumkomplex am immobilisierten Liganden dargestellt, oder aber der Rhodiumkomplex wird direkt auf dem Polymer fixiert, würde entweder die Synthese der Rhodiumkomplexe durch Phosphoralkylierung verhindert werden, bzw. im Falle der Alkylierung des Stickstoffs könnte der Katalysator nicht am Polymer fixiert werden. Aufgrund des ionischen Charakters dieser Polymerisation wurde davon ausgegangen, dass es sich bei dem entstandenen Polymer um ein lebendes Polymer mit aktiven Carbokationen handelt, das mit einem geeigneten nucleophilen Rhodiumkomplex gequenchet werden kann. Als Verbindung zum Quenchen wurde im Hinblick auf die Verwendung des Pyrphos-Liganden Pyrrolidin als Modellsubstanz verwendet. Für die Quenchversuche wurde ein Polymer verwendet, das zuvor mit 0,5 mmol Oxoniumsalz erzeugt wurde. Nach dem Quenchen mit Pyrrolidin und anschließender kontinuierlicher Extraktion über eine Dauer von 24 Stunden wurde eine Elementaranalyse angefertigt. Die Ergebnisse der Elementaranalysen sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 5.1: Elementaranalyse nach dem Quenchen mit Pyrrolidin

Anteil	H, %	B, %	C, %	N, %	O, %	S, %	F, %
berechnet	8.27	0.22	54.61	0.28	35.09	0.0	1.53
analysiert	11.85	0.0	59.74	0.058	28.29	0.056	0.0

Die Elementaranalyse lässt darauf schließen, dass neben den Abweichungen in Bezug auf den Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoffgehalt nur etwa 20% des eingesetzten Pyrrolidins mit dem Polymer reagiert hat. Diese Menge wäre jedoch ausreichend, um eine hydrierfähige Matrix aus Hydrierkatalysator und Polymer darzustellen, unter der Annahme, dass zur homogenen Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure bei einem Katalysator-Substratverhältnis von 1:1000, $4.12 \mu\text{mol}$ Katalysatormenge notwendig ist, um 1g α -Acetamidozimtsäure zu hydrieren. Anschließende Quenchversuche mit dem Katalysator führten zu keinem Ergebnis.

Die durchgeführten Hydrierversuche zeigten, dass die erzeugte Matrix keinerlei katalytische Aktivität besitzt. Die fehlende katalytische Aktivität kann damit begründet werden, dass der Katalysator keine chemische Bindung mit dem Polymer eingegangen ist. Diese Vermutung stützt sich auf Beobachtungen beim Aufbereiten der Reaktionsmasse. Das zu Beginn gelblich gefärbte Polymer, das auf das Vorhandensein des Katalysators deutet, wurde mit fortschreitendem Waschvorgang mit Methylenchlorid immer transparenter. Die gelbliche Färbung des Polymers ist somit ausschließlich auf adsorbierten Katalysator zurückzuführen. Analoge Beobachtungen wurden auch von Jaser¹³⁹ während der Darstellung des Polymers bzw. der Hydriermatrix gemacht. Aufgrund dieser Schwierigkeiten bei der Heterogenisierung des Katalysators an das Polymer wurde ein Bromsubstituent durch Copolymerisation mit Epibromhydrin und Methyloxiran in das Polymer eingefügt. Die anschließend durchgeführte Elementaranalyse des Polymers lieferte die in der folgenden Tabelle dargestellten Ergebnisse. Der stark abweichende Bromanteil kann unter Ausschluss eines Einwaagefehlers bei der Darstellung nicht erklärt werden. Hier handelt es sich um gerätespezifische Probleme bei der Analyse. Der Katalysator wurde in einem weiteren Schritt durch nucleophile Substitution des Broms durch die Aminogruppe an das Polymer gebunden.

Tabelle 5.2: Elementaranalyse des bromierten Polymers

Anteil	H, %	C, %	Br, %	O, %	S, %
berechnet	10.65	58.11	3.39	27.84	0.0
analysiert	10.45	55.06	12.83	21.66	0.089

Als Katalysator wurde der Rhodiumkomplex *RhK1* verwendet. Die Ergebnisse befinden sich im Kapitel Hydrierungen. Das erhaltene Polymer aus dieser Copolymerisation unterscheidet sich hinsichtlich der Eigenschaften nicht von denen ohne Verwendung von Comonomeren. Die Beständigkeit gegenüber Methanol ist geringfügig besser, jedoch war bei Hydrierversuchen keine messbare katalytische Aktivität vorhanden. Bei der Immobilisierung der Rhodiumkomplexe durch Ringöffnung und anschließender Polymerisation konnten hinsichtlich der katalytischen Aktivität bei den Hydrierversuchen positive Ergebnisse erhalten werden. Die Beständigkeit dieser Polymermatrix gegenüber Methanol ist wie bei den

vorangegangenen Polymeren schlecht. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass diese Polymere aufgrund dieser Unbeständigkeit gegenüber Methanol nicht für den Einsatz im Durchflussreaktor geeignet sind. Die Ergebnisse der Hydrierversuche im batch-Reaktor sind im Abschnitt Hydrierungen dargestellt.

5.3 Immobilisierung mit Coating

5.3.1 Polymere auf Basis von Propylenoxid, Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether und Glycerolpropoxylatriglycidylether

Die Heterogenisierung der aktiven Zentren auf Basis der niedermolekularen Monomere konnte zum Teil erfolgreich durchgeführt werden. Bei der ausschließlichen Verwendung von Propylenoxid oder Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether als Monomere konnten hydrierfähige heterogenisierte Katalysatoren dargestellt werden. Um die Beständigkeit gegenüber Methanol weitestgehend zu gewährleisten, wurde versucht, Polymere mit großen Molgewichten darzustellen. Da die erreichbaren katalytischen Aktivitäten bei der Hydrierung am höchsten sind, wenn die Rhodiumkomplexe immobilisiert werden, wurde zunächst versucht, die Rhodiumkomplexe bei Raumtemperatur auf Propylenoxid zu immobilisieren. Diese Immobilisierung wurde in Gegenwart von sphärischen Kieselgelpartikeln durchgeführt, um die Druckstabilität der Matrix zu erhöhen. Diese Matrix wurde nach der Synthese direkt im Durchflussreaktor getestet, jedoch konnte keinerlei Umsatz bzw. Aktivität festgestellt werden. Nach dem Öffnen des Reaktors waren die Kieselgelpartikel mit einem grauen Überzug von metallischem Rhodium überzogen. Das Auftreten des metallischen Rhodiums kann durch die Reduktion durch den Wasserstoff erklärt werden. Das Auftreten der Reduktion weist darauf hin, dass die koordinierenden Liganden entfernt wurden. Hierfür kann es verschiedene Ursachen geben. Zum einen wächst die Empfindlichkeit des immobilisierten Katalysators gegenüber Sauerstoff, sodass bereits geringe Verunreinigungen der Matrix durch Sauerstoff zur Oxidation des Phosphanliganden führen. Ein weiterer Grund könnten Peroxide innerhalb des Polymers sein, welche die Liganden oxidieren können. Die katalytische Aktivität im BR hingegen war zufrieden-

stellend. Die weiteren Immobilisierungsversuche mit Hilfe von Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether und Propylenoxid als Comonomer brachten geringfügige Verbesserungen hinsichtlich der katalytischen Aktivität. Bei der Heterogenisierung wurde der Ligand *LigIII* als Comonomer verwendet. Die katalytische Aktivität war schlecht bei der Copolymerisation von Propylenoxid und Glycidylether, bzw. nicht vorhanden bei ausschließlicher Verwendung von Glycidylether als Monomer. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde -wie schon zuvor- elementares Rhodium vorgefunden. Ein weiterer Immobilisierungsversuch mit dem epoxidierten Rhodiumkomplex *RhK2* resultierte in einem gegenüber Methanol wenig beständigen Polymer mit befriedigenden Hydrieraktivitäten im batch-Reaktor. Die zur Stabilisierung eingesetzten sphärischen, unporösen Kieselgelpartikel hatten unterschiedliche Durchmesser. Vorzugsweise wurde versucht, Partikel $\geq 1.5\mu$ als Träger zu verwenden. Die Auswahl der größeren Partikel hat hinsichtlich des Einsatzes im Durchflussreaktor Vorteile in Bezug auf die Fluidynamik innerhalb des Reaktors. Zur Charakterisierung der Feststoff/Polymermatrix wurden ^{31}P , ^{13}C Festkörperspektren und elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

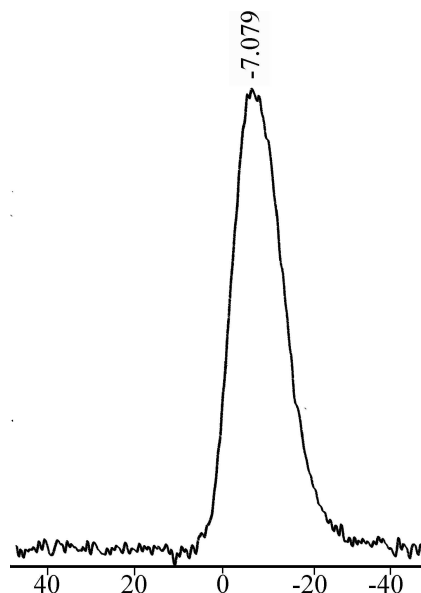


Abbildung 5.1: ^{31}P Festkörperspektrum des immobilisierten Liganden *LigIII* auf Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether

Abbildung 5.1 zeigt das Phosphorfestkörperspektrum des immobilisierten Liganden. Die chemische Verschiebung lässt vermuten, dass der Ligand immobilisiert wurde. Weiter lässt das Spektrum erkennen, dass der Phosphanligand offenbar nicht oxidiert wurde, da keine für das Phosphanoxid charakteristischen Signale zwischen +35 und 40ppm im Spektrum auftreten.

5.3.2 Coatingergebnisse mit Glycerolpropoxylatriglycidylether

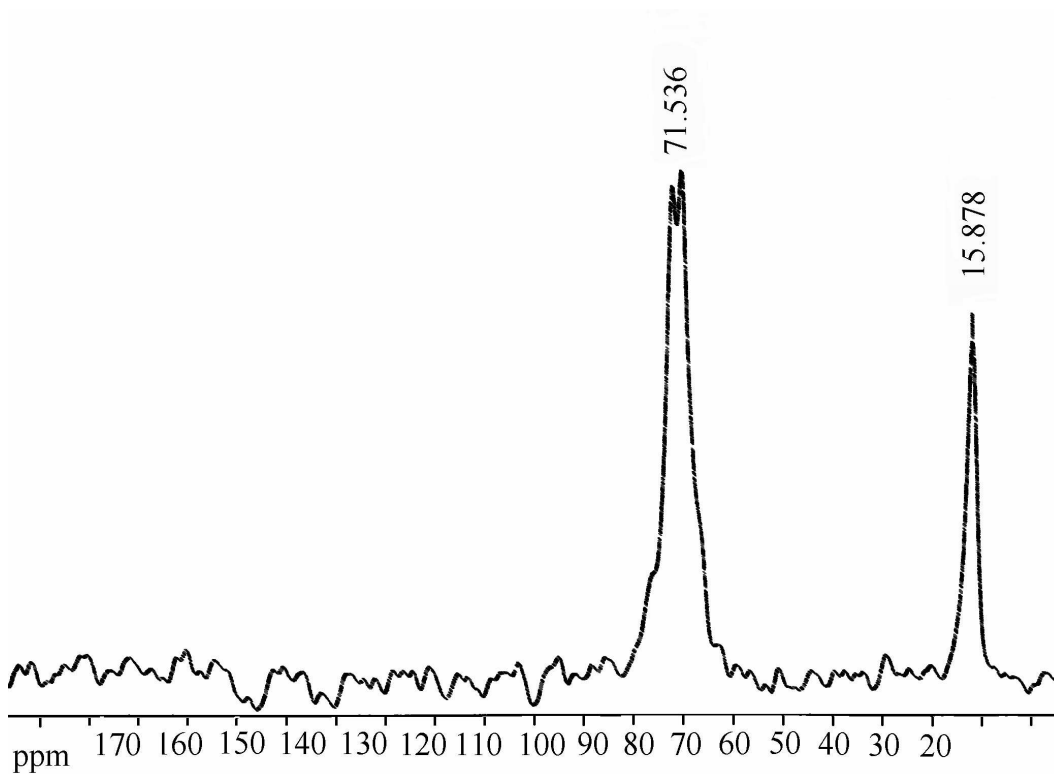


Abbildung 5.2: ^{13}C -CP/MAS-NMR Referenzspektrum des Glycerolpropoxylatriglycidylether

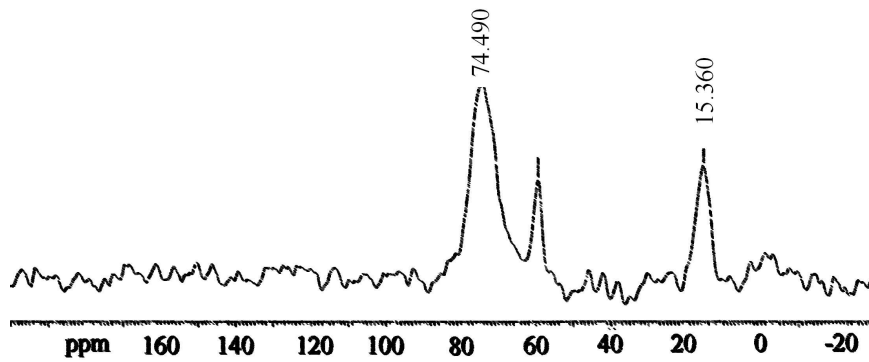


Abbildung 5.3: ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektrum ummantelter Kieselgelpartikel mit Glycerolpropoxylatriglycidylether

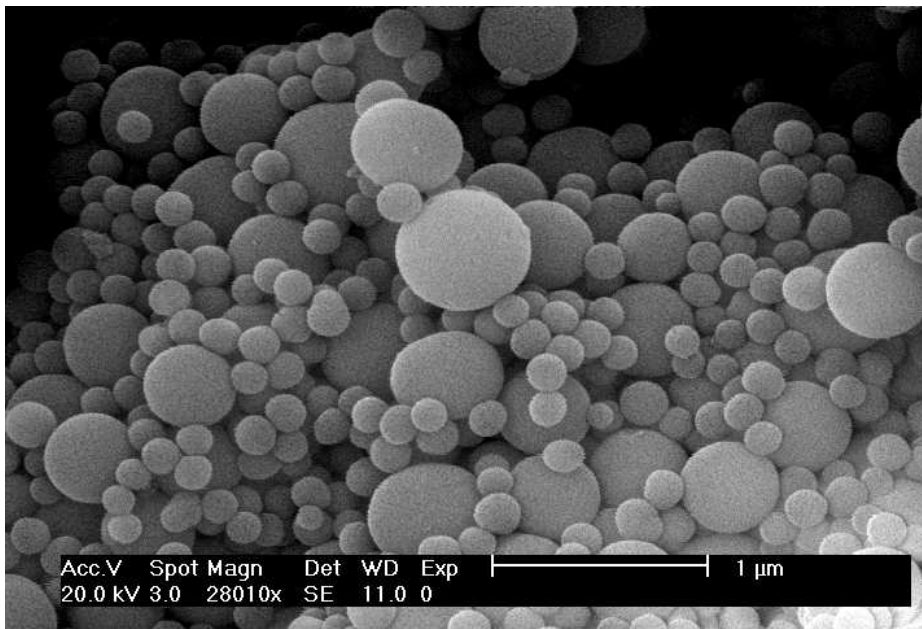


Abbildung 5.4: REM Aufnahme ummantelter Kieselgelpartikel mit Glycerolpropoxylatriglycidylether

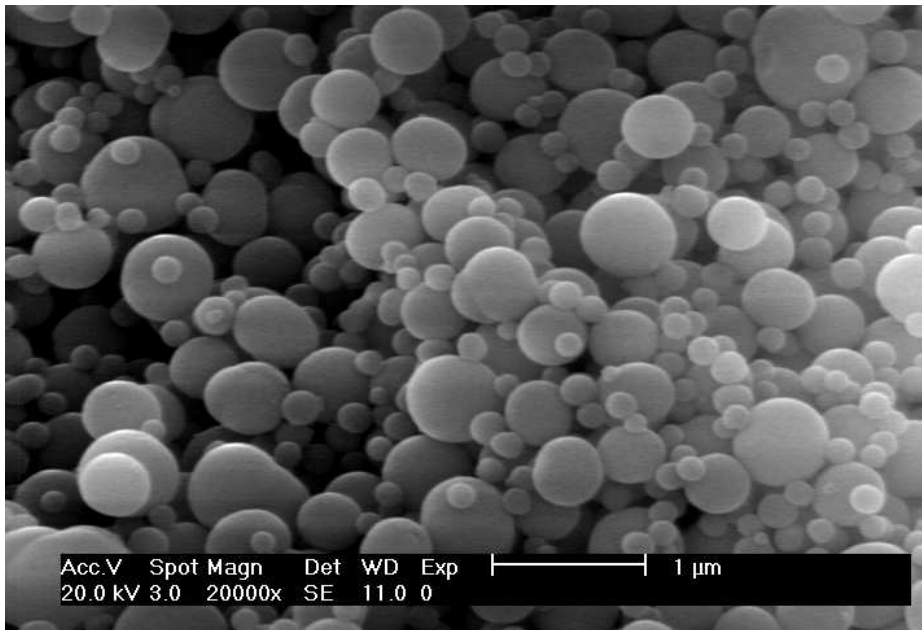


Abbildung 5.5: REM Aufnahme ummantelter Kieselgelpartikel mit Glycerolpropoxylatriglycidylether

Die Abbildungen 5.2 -5.8 zeigen die Ergebnisse der Charakterisierung der durchgeführten Immobilisierung. Abbildung 5.2 zeigt das Referenzspektrum des reinen Polyetherpolymers, das durch Polymerisation ohne Kieselgelpartikel dargestellt wurde. Das Spektrum weist Signale bei 15.8 ppm und 71.53 ppm auf. Abbildung 5.3 zeigt das Spektrum der ummantelten Kieselgelpartikel. Es zeigt sich, dass auch hier die entsprechenden Signale des Polymers vorhanden sind. Die Signalintensität ist schwächer als im Referenzspektrum, dies lässt auf eine sehr dünne Ummantelung schließen. Neben den Signalen des Polymers ist auch ein Signal bei 59 ppm zu beobachten. Dieses Signal kann als eine Verunreinigung durch Ethoxisilangruppen betrachtet werden. Diese Verunreinigung ist durch den Darstellungsprozess der Kieselgelpartikel bedingt. Zur Verifizierung des Coatings wurden von der Arbeitsgruppe die REM Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 5.4 und 5.5 dargestellt sind. Es zeigt sich zunächst, dass das verwendete Material nicht vollständig homogen ist. Desweiteren kann gezeigt werden, dass keine Verklumpung der Partikel aufgetreten ist. Dieser Sachverhalt bezieht sich sowohl auf die großen als auch auf die kleinen Partikel des Kieselgels. Bei der präparati-

ven Durchführung des Coatings wurde so viel Polymer eingesetzt, dass sich eine theoretische Belegung von 500mg pro Gramm Kieselgel ergeben sollte. Die Arbeiten von Bachmann¹¹⁶ haben gezeigt, dass ein Coating unter Verwendung von Polydivinylbenzol nur bis zu Polymermengen von 400mg pro Gramm Kieselgel möglich ist, wenn eine Verklumpung vermieden werden soll. Bei der Verwendung von Polyetherpolymeren muss jedoch sehr viel mehr Monomer eingesetzt werden, um eine messbare Ummantelung zu erzeugen.

5.3.3 Coatingversuche mit Propylenoxid

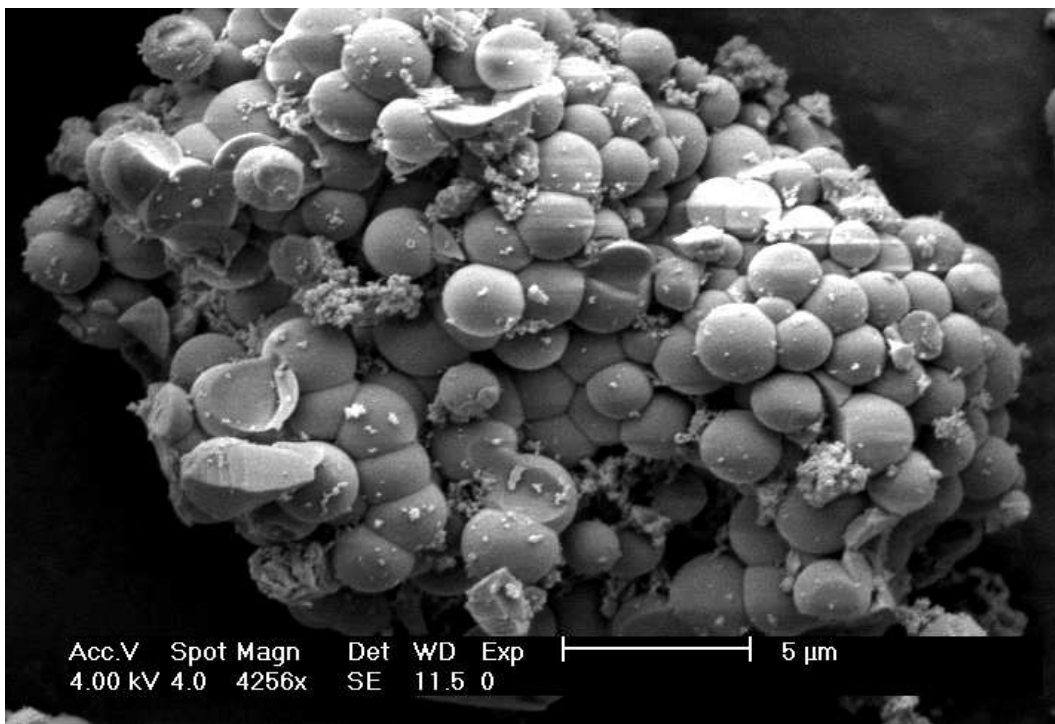


Abbildung 5.6: Kieselgelpartikel 1,5 μm mit Polyetherpolymer und heterogenisiertem Katalysator

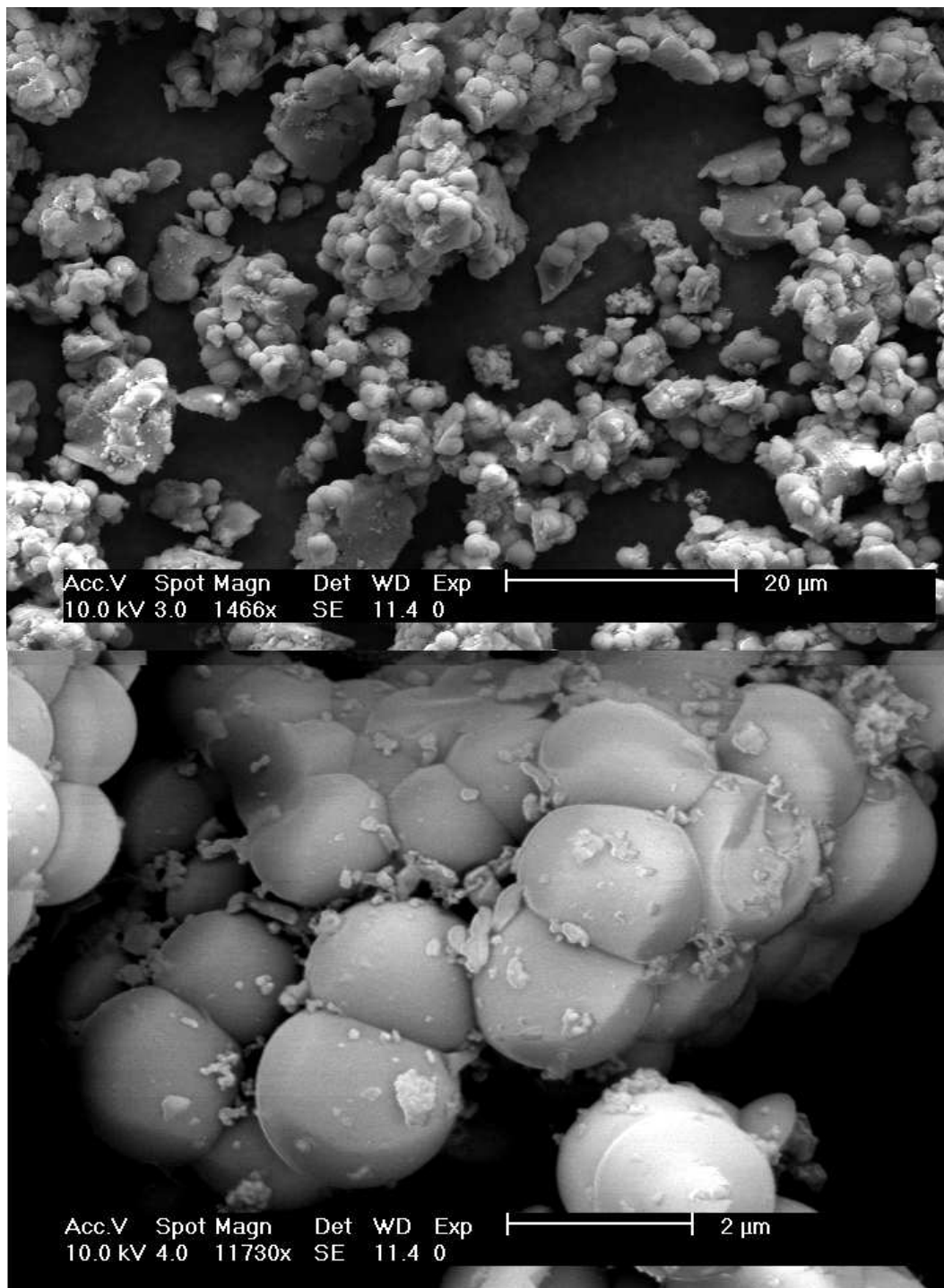


Abbildung 5.7: Kieselgelpartikel $1,5 \mu\text{m}$ mit Polyetherpolymer und heterogenisiertem Katalysator

Abbildung 5.6 zeigt einen Ausschnitt der Polymer-Kieselgelpartikel Matrix. Aufgrund der hohen elektrostatischen Aufladung während der Messungen mußte die Spannung reduziert werden, daher ist die Qualität der Aufnahmen vermindert. Bei den Kieselgelpartikeln handelt es sich um selbstsynthetisierte Partikel aus dem AK-Albert. Die Aufnahme lässt vermuten, dass die Kieselgelpartikel nicht gleichmäßig ummantelt wurden und aufgrund überschüssigem Polymer verklebt bzw. verklumpt sind. Die Abbildungen 5.6 und 5.7 lassen darüber hinaus erkennen, dass sich der Großteil des Polymers nicht auf, sondern neben den Partikeln befindet. Neben der offensichtlichen Verklumpung ist die Partikelgröße nicht einheitlich. Der Grund für die Verklumpung und das Scheitern des Coatings ist wahrscheinlich bei den nicht optimalen Reaktionsbedingungen zu finden. Eine zu niedrige Rührerdrehzahl bzw. eine zu hohe Menge an Monomer kann zu Verklumpungen und uneinheitlichen Beschichtungen führen. Auch könnte die Variation des Lösungsmittels die Ergebnisse verbessern. Eine teilweise Beschichtung der Partikel kann nicht ganz ausgeschlossen werden. Unter der Voraussetzung einer einheitlichen Größe der nichtummantelten Kieselgelpartikel würde dies auch die Größenverteilung innerhalb der Matrix erklären. In Bezug auf die katalytische Aktivität muss vermutet werden, dass sich die aktiven Zentren nicht auf der Oberfläche der Kieselgelpartikel befinden, sondern in den Zwischenräumen. Bei den Hydrierversuchen konnte gezeigt werden, dass diese Matrix befriedigende katalytische Aktivitäten aufweist, d.h der Zugang zu den aktiven Zentren scheint nicht beeinflusst zu werden.

5.3.4 Coatingversuche mit Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether

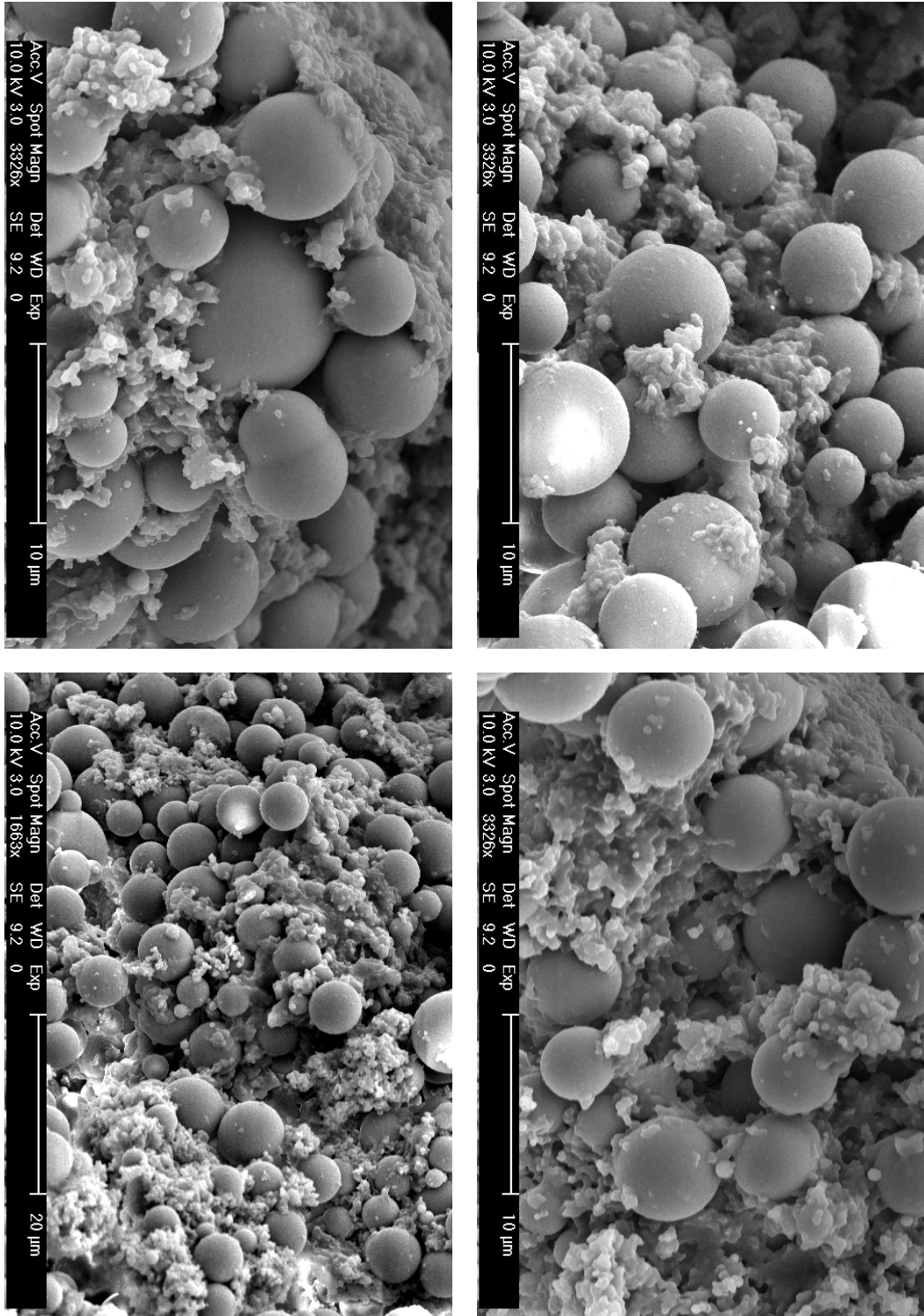


Abbildung 5.8: Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether auf 5 μm Kieselgelpartikeln vor der Extraktion

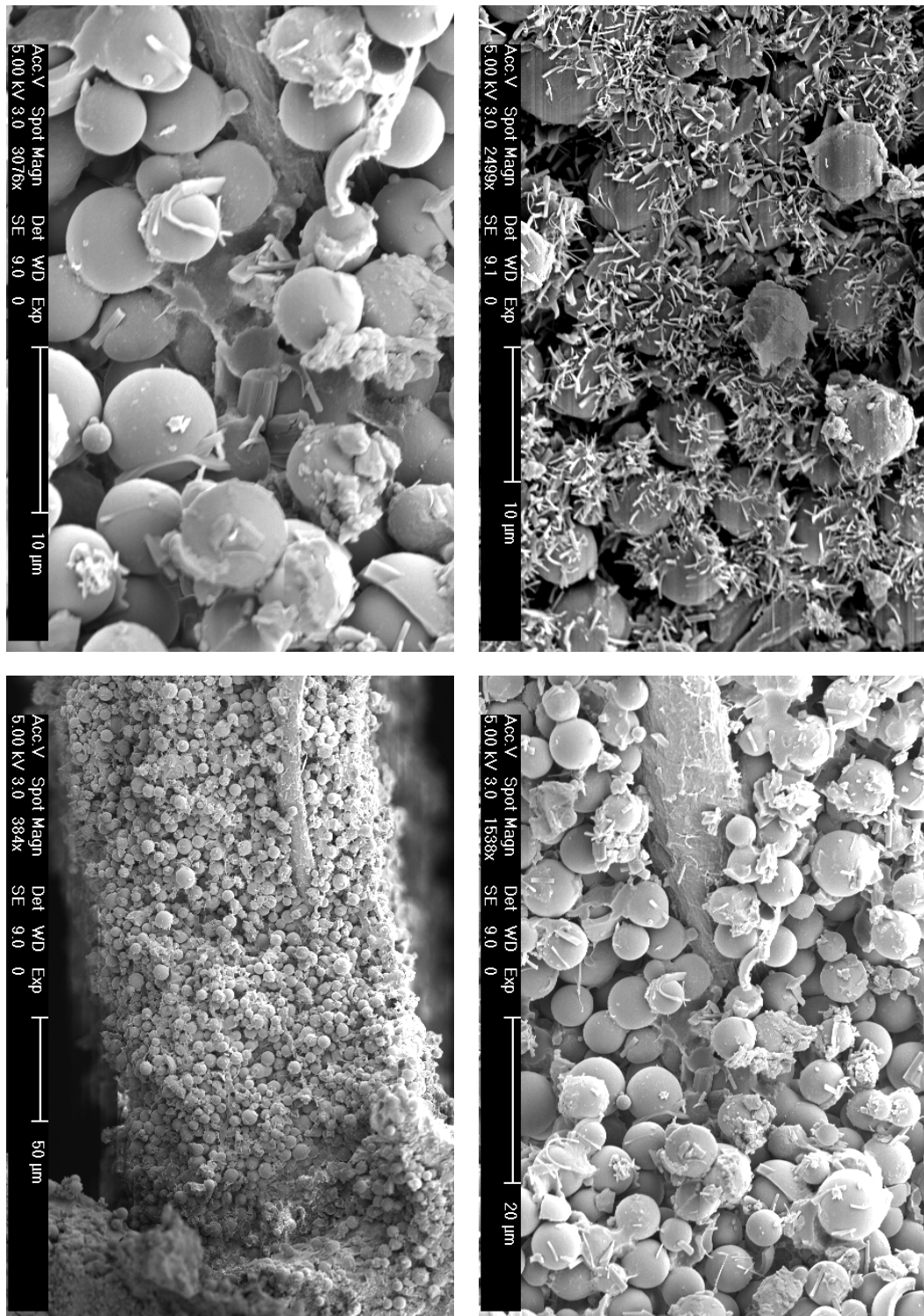


Abbildung 5.9: Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether auf 5 μm Kieselgelpartikeln nach der Extraktion

Die Abbildungen 5.8 und 5.9 zeigen die Ergebnisse der Ummantelung mit Propylen-glycol-bis 2,3 epoxypropylether. Neben dem Polymer wurde auch der epoxidierte Phosphanligand *LigIII* als Comonomer eingesetzt. Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der Matrix wurden Hydrierversuche sowohl vor als auch nach dem Soxlethieren durchgeführt. Keine der beiden Proben zeigte bei den Versuchen katalytische Aktivität. In Abbildung 5.8 lässt sich deutlich die Verklumpung der Partikel erkennen. Diese Verklumpung ist wiederum in den nicht optimalen Reaktionsbedingungen zu suchen. Im Speziellen müsste die Menge an Monomer verringert oder das Lösungsmittel variiert werden. Der Großteil des Polymers liegt zwischen den Partikeln, es sind aber durchaus auch Kontaktstellen mit den Partikeln vorhanden. Diese Kontaktstellen deuten auf eine Variation des Lösungsmittel hin. Die weißen Flecken auf den Partikeln zeigen elementares Rhodium, welches durch Reduktion des Rhodiums nach Zerstörung des Komplexes gebildet wird. Die Zerstörung des Komplexes kommt wahrscheinlich durch die Oxidation des Phosphanliganden zustande. Die Oxidation des Phosphanliganden wiederum kann durch Luftsauerstoff oder durch polymerresidente Hydroperoxide versucht werden. In Bezug auf die Lage der aktiven Zentren muss auch hier vermutet werden, dass sich diese zum Großteil zwischen den Partikeln im Polymer befinden und deren Zugänglichkeit aufgrund der fehlenden Hydrieraktivität stark behindert wird. Hinsichtlich der Eigenschaften des Polymers, insbesondere die Beständigkeit gegenüber Methanol, wäre dieses gut geeignet um im Durchflussreaktor eingesetzt zu werden. Der Gewichtsverlust nach der Extraktion mit Methanol liegt bei 33% nach Auswaage, d.h 67% des Polymers sind nicht in Methanol löslich. Doch die fehlende Hydrieraktivität macht den Einsatz unmöglich.

5.4 Hydrierungen

Im nun folgenden Abschnitt folgt eine Zusammenfassung der durchgeführten Experimente. Wie bereits beschrieben, führten nicht alle Immobilisierungsversuche zu hydrierfähigen Systemen. Es werden daher stellvertretend nur die Experimente beschrieben, bei denen reproduzierbare Ergebnisse vorliegen. Alle im folgenden Abschnitt nicht aufgeführten Systeme waren katalytisch nicht aktiv und werden daher vernachlässigt.

5.4.1 Hydrierungen auf Glycerolpropoxylatriglycidylether

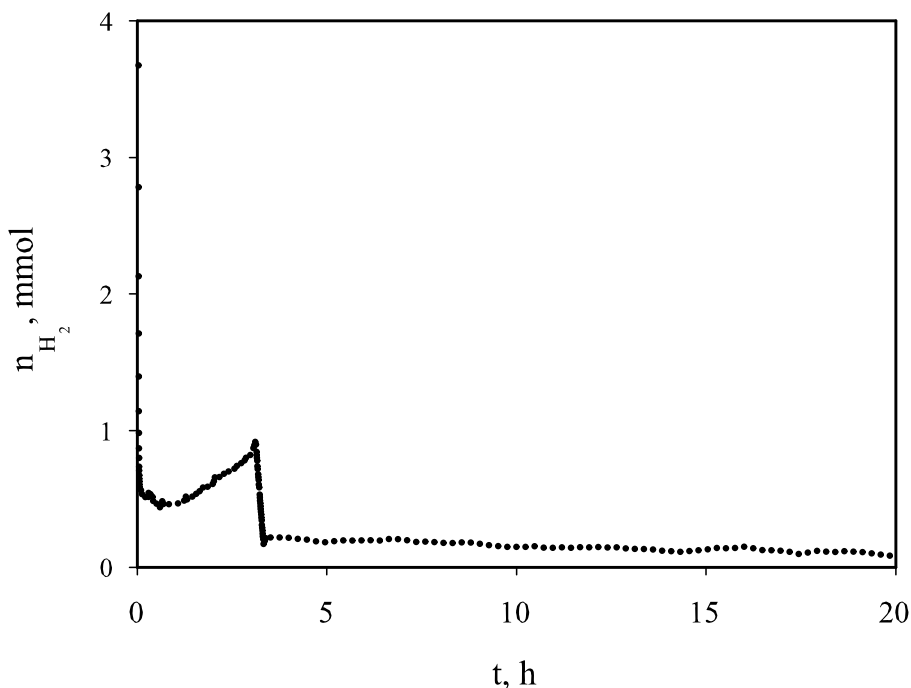


Abbildung 5.10: Hydrierversuch, Immobilisierung durch S_N Reaktion

In Abbildung 5.10 und 5.11 sind die Ergebnisse der Hydrierungen mit den polymerfixierten Rhodiumkomplexen dargestellt. Die Abbildungen zeigen hier zwei unterschiedliche Immobilisierungsverfahren. In Abb. 5.10 wurde der Rhodiumkomplex durch S_N Reaktion heterogenisiert. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Stoffmenge des gelösten Wasserstoffs im Verlauf der Reaktion kaum bzw. nicht verringert wird. Die scheinbare Stoffmengen Zunahme des Wasserstoffs zwischen 0 und 2.5 Stunden ist auf Temperaturschwankungen und den damit verbundenen Druckschwankungen innerhalb des Autoklaven zurückzuführen. Anschließend durchgeführte NMR-Untersuchungen zeigten, dass kaum Umsatz von Edukt nach Produkt nachzuweisen war. Diese Inaktivität des Katalysators ist ganz offensichtlich darauf zurückzuführen, dass der Ligand durch überschüssiges Brom am Phosphor alkyliert und somit deaktiviert wurde. Nach dem Aufarbeiten der Reak-

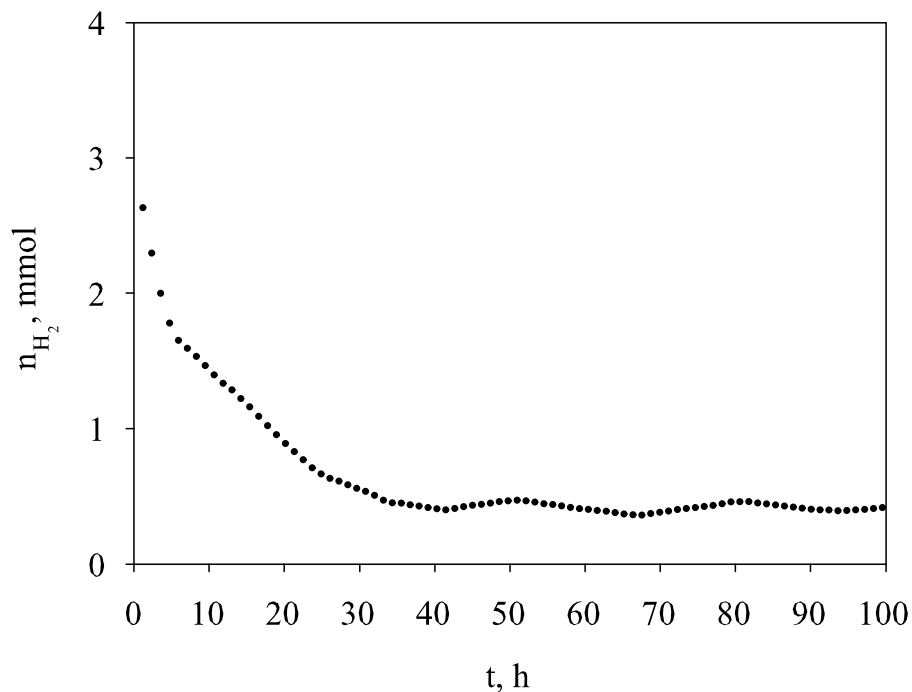


Abbildung 5.11: Hydrierversuch, Immobilisierung durch Ringöffnung

tionsmischung zeigte sich erneut ein graugrüner Niederschlag von elementarem Rhodium, was auf die Zerstörung des Liganden hinweist. Abbildung 5.11 zeigt die Hydrierversuche, bei denen die Fixierung des Katalysators durch die Reaktion des Rhodiumkomplexes mit dem Monomer und die anschließende Polymerisation dargestellt wurde. Unter Vernachlässigung der Temperaturschwankungen ist eine deutliche Abnahme des Wasserstoffs zu beobachten, was auf Hydrieraktivitäten hinweist. Untersuchungen mittels NMR bestätigten die nahezu quantitative Umsetzung der Edukte. Die relativ hohen Enantioselektivitäten zeigen, dass es möglich ist, diese Katalysatoren erfolgreich zu heterogenisieren. Hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umsetzung sind die Ergebnisse unbefriedigend. Für die langsame Hydriergeschwindigkeit kann es zwei verschiedene Ursachen geben. Die erste Ursache liegt in der Vergiftung bzw. Deaktivierung des Katalysators während der Reaktion. Die zweite Ursache basiert auf Transportphänomenen, d.h. entweder ist die Translation der Edukte zum aktiven Zentrum hin behindert

und wird somit geschwindigkeitsbestimmend bezüglich der Gesamtreaktion, oder die Translation der Produkte vom aktiven Zentrum weg ist behindert, was dieselben Konsequenzen bezüglich der Gesamtreaktion hätte. Zur Abschätzung dieser Effekte müssten separate Messungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten innerhalb des gequollenen Polymers durchgeführt werden. Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf diese beiden Immobilisierungsmethoden sagen, dass die katalytische Aktivität sehr gering, bzw. kaum vorhanden ist, und dass sie zur Verwendung im Durchflussreaktor ungeeignet sind. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der beiden Immobilisierungsversuche zusammengefasst.

Immobilisierungsmethode	$X_{AAZ}, \%$	r_{max}^{TOF}, s^{-1}	$ee, \%$	t_r
Immobilisierung durch S_N Reaktion	0.8	0.092	79.8	5h
Immobilisierung durch Ringöffnung	98.9	0.098	89.3	40h

5.4.2 Hydrierungen auf Propylenoxid/Kieselgel und Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether/Kieselgel

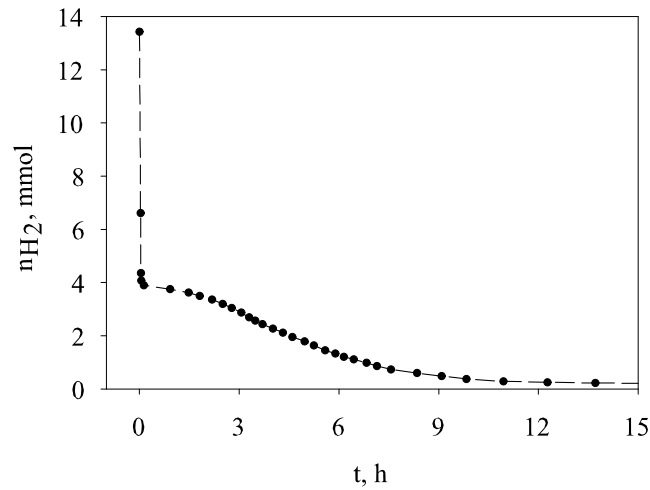


Abbildung 5.12: Hydrierversuch, Immobilisierung mit Propylenoxid auf $1.5\mu\text{m}$ Kieselgel

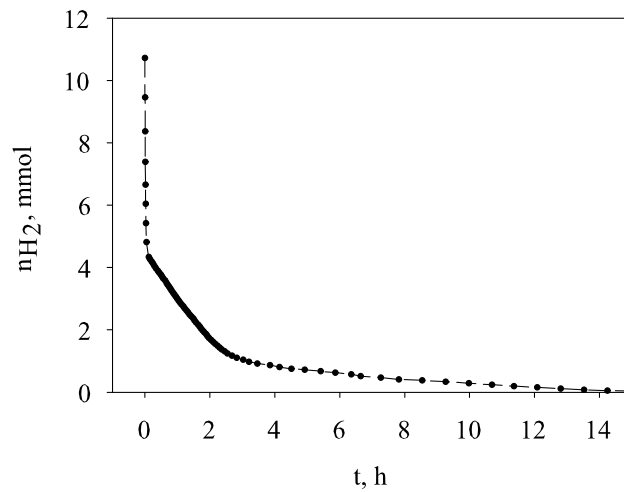


Abbildung 5.13: Hydrierversuch, Immobilisierung mit Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether auf $5\mu\text{m}$ Kieselgel

Die Abbildungen 5.12 und 5.13 zeigen den Verlauf der Hydrierungen der heterogenisierten Rhodiumkomplexe auf Propylenoxid und Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether. Die Kurvenform und der Verlauf unterscheiden sich deutlich von den vorhergehenden Hydrierungen. Die sogenannte "Einrührphase", bzw. Induktionsphase innerhalb welcher der diolefinische Ligand über das Olefin zum Alkan reagiert und der Wasserstoff in das Lösungsmittel übergeht, ist deutlich durch den beinahe senkrechten Abfall der Kurve zu Beginn der Hydrierung zu erkennen. Der detektierte Wasserstoffverbrauch bzw. der Stoffübergangskoeffizient ist innerhalb dieser Phase eine Funktion zahlreicher lösemittel- und gerätespezifischer Parameter¹⁴⁰⁻¹⁴⁵ und ist abhängig von der ursprünglich eingesetzten Katalysatormenge. Nach dieser kurzen Induktionsphase beginnt bereits die Reaktion. Bei den mit Propylenoxid immobilisierten Katalysatoren verläuft die Kurve sehr flach, nahezu waagrecht, und zeigt die Limitierung der Reaktion durch den Stoffübergang innerhalb der Matrix sehr deutlich. Die anderen Katalysatoren zeigen offensichtlich keine große Limitierung bezüglich des Stoffübergangs; dies zeigt sich im Kurvenverlauf und in der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ursache für die geringere Stoffübergangslimitierung ist auf das Polymer zurückzuführen. Bei der Immobilisierung wurden bei beiden Experimenten Rhodiumkomplexe verwendet. Die Verwendung von Rhodiumkomplexen hat zur Folge, dass die Polymerisationsbedingungen nicht über 50°C liegen dürfen, da höhere Temperaturen die Zerstörung der Komplexe nach sich ziehen. Da aber die Polymerisationskatalysatoren bei der Verwendung von Glycidylethern als Monomere erst bei Temperaturen > 90°C effektiv sind, liegt die Vermutung nahe, dass die entstandenen Polymere niedermolekularer sind. Einen Hinweis hierfür liefert die geringere Beständigkeit des Polymers gegenüber Methanol. Die Konsequenz der niedermolekularen Polymere ist eine höhere Beweglichkeit der aktiven Zentren, bzw. eine geringere Hemmung des Stoffübergangs und somit eine schnellere Gesamtreaktion. In Bezug auf die Recyclingfähigkeit der Katalysatoren konnten keine positiven Ergebnisse erhalten werden. Nach Beendigung der Reaktion und dem Aufarbeiten der Reaktionsmischung waren beide Proben mit einer graugrünen Schicht aus metallischem Rhodium überzogen. Die Ergebnisse der Hydrierungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Immobilisierungsmethode	$X_{AAZ}, \%$	r_{max}^{TOF}, s^{-1}	$ee, \%$	t_r
Propylenoxid	100	0.195	90.1	10h
Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether	95.3	0.307	100	10h

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das primäre Ziel dieser Arbeit bestand in der Heterogenisierung homogener Rhodium(I)-Katalysatoren zur enantioselektiven Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure. Die Grundlage der Immobilisierung bildeten die in polaren Lösungsmitteln gut quellbaren Polyetherpolymere. Neben der Immobilisierung sollte die Stabilisierung der Polymer/Katalysatormatrix eine zentrale Bedeutung erhalten. Diese Stabilisierung ist für den Einsatz der Katalysatoren in kontinuierlichen Reaktoren, wie z. B. einem Durchflussreaktor notwendig, um den Edukt- bzw. Produktstrom aufrechtzuerhalten. Bei der Synthese der Polymere wurde nach geeigneten Katalysatoren gesucht, die in der Lage waren hohe Molgewichte zu erzeugen. Hohe Molgewichte sind bei Polyetherpolymeren notwendig, um ein Auflösen der Makromoleküle durch das Lösungsmittel zu vermeiden. Neben teilweise erfolgreichen Versuchen mit anionischen und kationischen Katalysatoren gelang es, auf Basis von Aluminiumalkylen geeignete Polymerisationskatalysatoren zu synthetisieren, die in der Lage waren die hohen Molgewichte zu erzeugen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Effektivität dieser Katalysatoren entscheidend vom verwendeten Monomer und den gewählten Reaktionsbedingungen abhängt. Die dargestellten Polymere waren zum Teil sehr gut gegenüber Methanol beständig, was eine wichtige Grundvoraussetzung bei der Heterogenisierung erfüllte. Bei der mechanischen Stabilisierung der Polymere wurde versucht, in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Albert das dort aus der Trägermaterialsynthese bekannte Verfahren des Coatings von sphärischen Kieselgelpartikeln auf die Polyetherpolymere zu übertragen. Diese Übertragung gelang nur zum Teil, da die Optimierung dieses Verfahrens von vielen empirischen Parametern wie Rührerdrehzahl, Temperatur und Lösungsmittel abhängig ist. Die Ergebnisse des Coatings wurden mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen überprüft, und es stellte sich heraus, dass es zwar Kontaktstellen auf den Kieselgelpartikeln gibt, doch der größte Anteil des Polymers befindet sich in den Partikelzwischenräumen. Bei der Immobilisierung der Katalysatoren hat sich herausgestellt, dass es hinsichtlich der Hydrieraktivität

besser ist, die Rhodiumkomplexe zu immobilisieren -entgegen der herkömmlichen Praxis der Ligandenimmobilisierung mit anschließender Synthese der Rhodiumkomplexe. Die heterogenisierten Katalysatoren zeigten im Durchflussreaktor keine Aktivität; nach dem Aufarbeiten der Reaktorfüllung wurde durch das Auftreten von elementarem Rhodium deutlich, dass der Katalysator vermutlich durch Sauerstoff zerstört wurde. Im batch-Reaktor konnten jedoch einige erfolgreiche Hydrierungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 zusammengefasst.

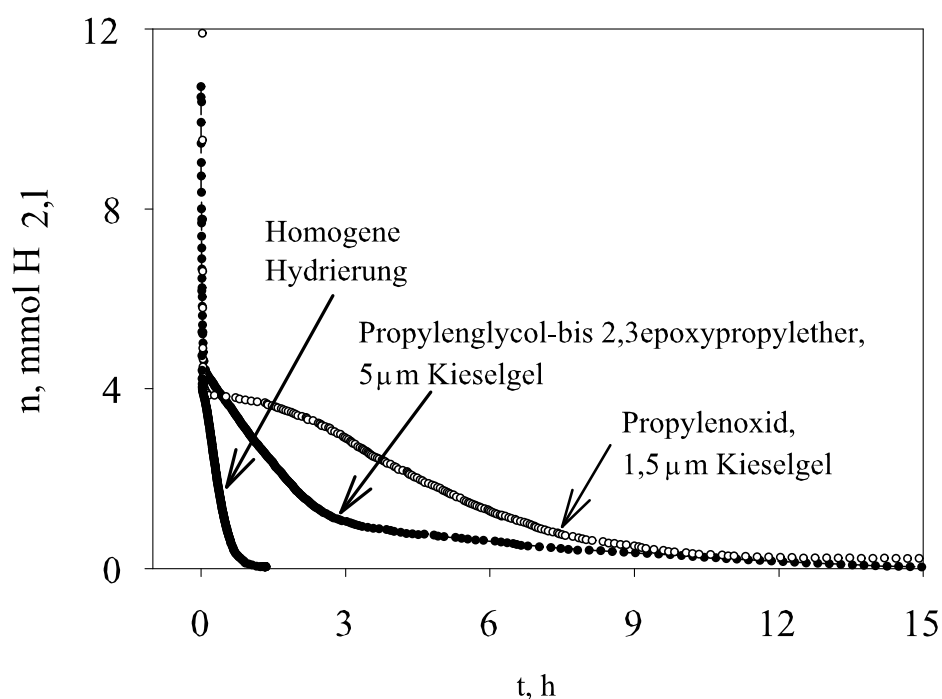


Abbildung 6.1: Hydrierversuch, Immobilisierung mit Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether auf 5 µm Kieselgel

Abbildung 6.1 zeigt die Zusammenfassung der erfolgreich durchgeführten Heterogenisierungen im Vergleich mit dem homogenen Katalysator. Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist diese Katalysatoren zu heterogenisieren. Außerdem werden die Veränderungen sichtbar die sich im Vergleich zum homogenen Katalysator ergeben. Bezüglich der Enantioselektivität gibt es kaum bzw. keine Un-

terschiede zu homogenen Katalysator. Der große Nachteil dieser Katalysatoren besteht jedoch nach wie vor in der hohen Oxidationsempfindlichkeit des Pyrophospholiganden. Dieser Nachteil ist für die Deaktivierung der Katalysatoren verantwortlich. Als Schlussfolgerung muss festgestellt werden, dass die Polymer-Katalysatormatrix den Anforderungen weitestgehend entspricht, aber dennoch scheint sie ungeeignet. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten⁹⁷ zu dieser Thematik. Eine Lösung des Problems der Heterogenisierung könnte im Verzicht auf das Polymer liegen. Beispiele für erfolgreiche Heterogenisierungen auf Feststoffträgern dieser Katalysatoren wurden von Nagel⁷⁰ et al. am Beispiel von Kieselgel demonstriert. Auch die Arbeiten von Arx¹⁴⁶ et al. zeigen, dass es möglich ist, Katalysatoren auf Festkörpern ohne Polymer erfolgreich zu synthetisieren bzw. zu heterogenisieren.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Leonard Weintraub, R. Oles Stanley und Norman Kalish. A Convenient General Synthesis of Amidines. *J. Org. Chem.*, **33**, 1679–1681, 1968.
- [2] George W. Parshall. *Homogeneous Catalysis*. Wiley-Interscience Publication. Wiley and Sons, New York, 1980.
- [3] E.L. Muetterties. Selective Reactions of Transition Metals and their Complexes. *Inorganica Chimica Acta*, **50**, 1–9, 1981.
- [4] R. Selke D. Heller, K. Kortus. Kinetische Untersuchungen zur Ligandenhydrierung in Katalysatorvorstufen für die asymmetrische Reduktion prochiraler Olefine. *Liebigs Ann. d. Chemie*, Seiten 575–581, 1995.
- [5] G. Innorta, A. Modelli, F. Scangnolari und A. Foffani. Kinetic Studies in various Media on Hydrogenation Reactions Catalyzed by Polymer-Anchored $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. *Journal of Organometallic Chemistry*, **185**, 403–412, 1980.
- [6] Miguel A. Esteruelas, Juana Herrero, Marta Martin, Luis A. Oro und Victor M.Real. Mechanism of the hydrogenation of 2,5-norbornadiene catalyzed by $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ in dichlormethane: a kinetic and spectroscopic investigation. *Journal of Organometallic Chemistry*, **599**, 178–184, 2000.
- [7] Arno Müller. Zur Kenntnis des Jonens. *Journal für praktische Chemie*, **154**, 82–155, 1939.
- [8] Christian Jarry, Rene Golse, Emanuelle Panconi und Marie-Helene Creuzet. Synthesis and pharmacological properties of some 5-dialkylaminomethyl 2-amino-2-oxazolines. *European journal of medicinal chemistry*, **21**, 138–142, 1986.
- [9] Klaus Naumann, Gerald Zon und Kurt Mislow. The Use of Hexachlorodisilane as a Reducing Agent. Stereospecific Deoxygenation of Acyclic Phosphine Oxides. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1291–1293, 1946.
- [10] W. Ostwald. xxxx. *Z. Physik. Chem.*, **15**, 706, 1894.
- [11] W. A. Hermann. *Zukunftstechnologie Katalyse*. Vortrag, TU München, September 2002.

- [12] O. Roelen. *DE Ruhrchemie AG.*, **849**(548), 1938.
- [13] C. W. Kohlpaintner C. D. Frohning. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, volume 1. VCH Weinheim, 1996.
- [14] *Merck Index*. 1996.
- [15] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade und G. Prescher. Synthese N-substituierter (R,R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidine und Anwendung ihrer Rhodiumkomplexe zur asymmetrischen Hydrierung von *alpha*-Acylaminoacrylsäure-Derivaten. *Chem. Ber.*, **119**, 3326–3342, 1986.
- [16] Lord Kelvin. *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*. CJ Clay and Sons, London, 1904.
- [17] P. Imming. Eine neue Erklärung für die Entstehung der Homochiralität? *Stud. Int. J.*, **8**(1), 34–36, 2001.
- [18] W. A. Bonner. Parity violation and the evolution of biomolecular homochirality. *Chirality*, **12**, 114–126, 2000.
- [19] B. L. Feringa und R. A. Delden. Absolute asymmetrische Synthese: Ursprung, Beeinflussung und Verstärkung von Chiralität. *Angew. Chem*, **111**, 3624–3645, 1999.
- [20] D. B. Cline. *Physical origin of homochirality in life.*, 1996.
- [21] P. Imming. Die fehlenden Spiegelbilder. *Stud. Int. J.*, **1**, 82–86, 1996.
- [22] G. Rikken und E. Raupach. Enantioselective magnetochiral photochemistry. *Nature*, **405**, 932–935, 2000.
- [23] G. Rikken und E. Raupach. Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature*, **390**, 493–494, 1997.
- [24] L. Pasteur. *C. R. Hebd. Seance Acad. Sci.*, **26**, 535, 1848.
- [25] L. Pasteur. *C. R. Hebd. Seance Acad. Sci.*, **45**, 1032, 1857.
- [26] L. Pasteur. *C. R. Hebd. Seance Acad. Sci.*, **46**, 615, 1858.
- [27] A. N. Collins, G. N. Sheldrake und J. Crosby. *Chirality in Industry*. Wiley, Chichester, 1992.
- [28] S. Hanessian. *Total Synthesis of Natural Products, the Chiron Approach*. Pergamon Press, New York, 1983.
- [29] D. Enders, H. Eichenbauer, U. Bas, H. Schubert und K.A.M. Kremer. *Tetrahedron*, **40**, 1345, 1984.

- [30] F. A. Carey und R. J. Sundberg. *Organische Chemie Ein weiterführendes Lehrbuch*. VCH Weinheim, 1995.
- [31] S. Siegel und G. V. Smith. Stereochemistry and the Mechanism of cycloolefins on a Platinum Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6082–6087, 1960.
- [32] S. Mitsui, Y. Senda und H. Saito. The Stereoselectivity of Catalysts in Hydrogenation. I. The Catalytic Hydrogenation of 2-Cyclopentylidenecyclopentanol and 2-Benzylidene-1-tetralol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 694, 1966.
- [33] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson. The Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halogenrhodium(I) and some reactions thereof including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and their Derivates. *J. Chem. Soc.*, **A**, 1711, 1966.
- [34] Jack Halpern. Mechanistic Aspects of Homogenous Catalytic Hydrogenation and Related Processes. *Inorganica Chimica Acta*, **50**, 11–19, 1981.
- [35] Jack Halpern. Mechanism and Stereochemistry of asymmetric Catalysis by Metal Complexes. *Pure and Appl. Chem.*, **55**(1), 99–106, 1983.
- [36] B. Fryzuk, M. D. and Bosnich. Asymmetric Synthesis. Production of Optically Active Amino Acids by Catalytic Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6262, 1977.
- [37] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman und D. J. Weinkauff. Asymmetric Hydrogenation Rhodium Chiral Bisphosphine Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5946, 1977.
- [38] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi und R. Noyori. Synthesis of 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl(BINAP), an Atropisomeric Chiral Bis(traryl)phosphine, and its use in the Rhodium(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of *alpha*-(Acylaminoacrylic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932, 1980.
- [39] H. Brunner. *In Topics in Stereochemistry*, volume 18. Interscience, New York, 1988.
- [40] D. Seebach und V. Prelog. Spezifikation des sterischen Verlaufs von asymmetrischen Synthesen. *Angew. Chem.*, **94**, 696, 1982.
- [41] J. A. Ramsden, T. D. W. Claridge und J. M. Brown. Structure and Dynamics of Intermediates in Asymmetric Hydrogena-

- tion by Rhodium Complexes of (2-Methoxyphenyl)-P-phenyl-P-(2'-diphenylphosphino)ethylphosphine. *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 2469, 1995.
- [42] J. M. Brown und P. A. Chaloner. The Mechanism of Asymmetric Hydrogenation Catalysed by Rhodium(I) DIPAMP Complexes. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1877, 1978.
- [43] J. M. Brown und P. A. Chaloner. Asymmetric Homogenous Hydrogenation Catalysed by Rhodium Complexes; the Binding Modes of Enamides Defined by ^{13}C N.M.R. Spectroscopy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 613, 1979.
- [44] J. M. Brown und P. A. Chaloner. Structural Characterisation of a Transient Intermediate in Rhodium-catalysed Asymmetric Homogenous Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 344, 1980.
- [45] J. M. Brown und D. Parker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 342, 1996.
- [46] J. M. Brown und B. A. Murrer. Arylphosphines Ligands in Rhodium-catalysed asymmetric Hydrogenation. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 581, 1980.
- [47] J. M. Brown und B. A. Murrer. The Mechanism of Asymmetric Hydrogenation. Chiral Bis(diphenylphosphino)- α -phenylalkane Complexes in Catalytic and Structural Studies. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, Seite 489, 1982.
- [48] J. M. Brown und D. Parker. Mechanism of Asymmetric Hydrogenation. Rhodium Complexes formed by unsaturated Carboxylic Acids, Carboxylates and Carboxamides. *J. Org. Chem.*, **47**, 2722, 1982.
- [49] J. M. Brown, P. A. Chaloner und G. A. Morris. Identification of a Further Transient Species relating to Rhodium-complex Catalysed Asymmetric Hydrogenation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 320, 1983.
- [50] J. M. Brown, I. Cutting und A. P. James. Stereoselective homogenous hydrogenation. The basis of preferential anti-isomer formation in acyclic systems. *Bull. Soc. Chmi. France 2*, Seite 211, 1988.
- [51] Clark R. Landis und Jack Halpern. 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.
- [52] W. Henry. *Nicholson's J.*, **8**, 297, 1804.
- [53] B. Pugin und H. U. Blaser. *Catalyst immobilization: Solid supports in Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Springer, Berlin, 1999.
- [54] B. Pugin und H. U. Blaser. *Scope and limitations of the application of heterogeneous enantioselective catalysts, in: Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis*. Plenum Press, New York,, 1995.
- [55] B. Pugin. Immobilized catalysts for enantioselective hydrogenation: The effect of site-isolation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 273–279, 1996.
- [56] B. Pugin und M. Müller. *Enantioselective metal complex catalysis immobilized on inorganic supports via carbamate links, in: Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 78. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [57] U. Nagel und J. Leipold. Synthesis of Bis(phosphane) Palladium and Rhodium complexes on a Polyethylen Oxide Grafted Polystyrene Matrix Tentalgel and the Catalytic Behavior of the Rhodium Complexes. *Chem.Ber.*, **129**, 815–821, 1996.
- [58] B.M. Kim und K.B. Sharpless. Heterogeneous catalytic asymmetric dihydroxylation: Use of a polymer-bounded alkaloid. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3003–3006, 1990.
- [59] S. Schlick, E. Bortel und K. Dyrek. Catalysis on polymer supports. *Acta Polymer*, **47**, 1–15, 1996.
- [60] S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, T. Maruyama, S. Nakahama und J. M. J. Fréchet. New solid-phase catalysis for asymmetric synthesis: Cross-linked polymers containing a chiral Schiff base-zinc complex. *J. Org. Chem.*, **55**, 304–310, 1990.
- [61] K. Kamahori, K. Ito und S. Itsuno. Asymmetric diels-alder reaction of methacrolein with cyclopentadiene using polymer-supported catalysts: Design of highly enantioselective polymeric catalysts. *J. Org. Chem.*, **61**, 8321–8324, 1996.
- [62] K. Nozaki, Y. Itoi, F. Shibahara, E. Shirakawa, T. Ohta, H. Takaya und T. Hiyama. Asymmetric hydroformylation of olefins in a highly cross-linked polymer matrix. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4051–4052, 1998.
- [63] F. Minutolo, D. Pini und P. Salvadori. Polymer-bound chiral (salen)Mn(III)

- complex as heterogeneous catalyst in rapid and clean enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3375–3378, 1996.
- [64] F. Minutolo, D. Pini, A. Petri und P. Salvadori. Heterogeneous asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by polymer-bound (salen)manganese complexes. *Tetrahedron Asymm.*, **7**, 2293–2302, 1996.
- [65] C. Saluzzo, R. ter Halle, F. Touchard, F. Fache, E. Schulz und M. Lemaire. Recent progress in asymmetric heterogeneous catalysis: Use of polymer-supported catalysts. *J. Organomet. Chem.*, **603**, 30–39, 2000.
- [66] D. Brunel. Functionalized micelle-template silicas (mts) and their use as catalysts for fine chemicals, micropor. *Mesopor. Mater.*, **27**, 329–344, 1999.
- [67] A. Heckel und D. Seebach. Verankerung von TADDOL auf porösem Kieselgel mit hoher Beladung und erste Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse. *Angew. Chem.*, **112**, 165–167, 2000.
- [68] A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino und F. Sanchez. New rhodium complexes anchored on modified usy zeolites. a remarkable effect of the support on the enantioselectivity of catalytic hydrogenation of prochiral alkenes. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, Seiten 1253–1255, 1991.
- [69] A. Corma, A. Fuerte und F. Iglesias, M. and Sanchez. Preparation of new chiral dioxomolybdenum complexes heterogenised on modified usy zeolites. efficient catalysts for selective epoxidation of allylic alcohols. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 225–234, 1996.
- [70] U. Nagel und E. Kinzel. The First Stereospecific Catalytic Hydrogenation with a Polymer Supported Optically Active Rhodium Complex. *J. Chem. Soc.*, Seiten 1098–1099, 1986.
- [71] T. Malström und C. Andersson. Rhodium catalysed enantioselective hydrogenation in water using pyrphos bound to poly-acrylic acid as ligand. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **157**, 79–82, 2000.
- [72] G. L. Baker, S. J. Fritschel und J. K. Stille. Transition-metal-catalyzed asymmetric organic synthesis via polymer-attached optically active phosphine ligands. 5. preparation of amino acids in high optical yield via catalytic hydrogenation. *J. Org. Chem.*, **46**, 2954–2960, 1981.

- [73] C. E. Song, J. W. Yang, H. J. Ha und S. Lee. Efficient and practical polymeric catalysts for heterogeneous asymmetric dihydroxylation of olefins. *Tetrahedron Asymm.*, **7**, 645–648, 1996.
- [74] K. Achiwa. Effective catalytic asymmetric synthesis of r(-)-pantolactone with polymer supported chiral pyrrolidinephosphine-rhodium complexes. *Heterocycles*, **9**, 1539–1543, 1978.
- [75] H. U. Blaser und B. Pugin. *Scope and limitations of the application of heterogeneous enantioselective catalysts*, in: *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis*, volume 33-57. Plenum Press, New York, 1995.
- [76] H. U. Blaser und B. Pugin. *Scope and limitations of heterogeneous enantioselective catalysts*, in: *Supported Reagents and Catalysts*, volume 101-109. RSC Publications, Cambridge, 1998.
- [77] B. P. Sharma, L. F. Bailey und R. A. Messing. Immobilisierte biomaterialien techniken und anwendungen. *Angew. Chem.*, **94**, 836–852, 1982.
- [78] *RÖMPP CHEMIE LEXIKON*,. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [79] U. Prüße, S. Hörold und K.-D. Vorlop. Verkapselung mikroskopischer katalysatoren in gelförmige polymernetzwerke. *Chem.-Ing.-Tech.*, **69**, 100–103, 1997.
- [80] M. Jekel und K.-D. Vorlop. *Bioencapsulation technology*; in: *Proceedings of the International Workshop BIOENCAPSULATION V*, volume V. Potsdam, 1996.
- [81] A. C. Jen, M. C. Wake und A. G. Mikos. Review: Hydrogels for cell immobilization. *Biotechnol. Bioeng.*, **50**, 357–364, 1996.
- [82] A. M. Mathur, S. K. Moorjani und A. B. Scranton. Methods for synthesis of hydrogel networks: A review. *Macromol. Chem. Phys.*, **C36**, 405–430, 1996.
- [83] *Immobilisierte Biokatalysatoren*,. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [84] K.-D. Vorlop und J. Klein. *New developments in the field of cell immobilization- formation of biocatalysts by ionotropic gelation*, in: *Enzyme Technology*. Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [85] J. Klein und K.-D. Vorlop. *Immobilization techniques: Cells*, in: *Comprehensive Biotechnology*. Pergamon Press, Oxford, 1985.
- [86] V. Smidsrod und G. Skjåk-Bræk. Alginate as immobilization matrix for

- cells. *Trends Biotechnol.*, **8**, 71–78, 1990.
- [87] Viola Morawsky. *Langzeitverhalten chiral modifizierter Platinkatalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2002.
- [88] U. Nagel und B. Rieger. Enantioselective Catalysis. 6. The Catalytic Hydrogenation of α -(Acetylamino)cinamic Acid with Rhodium(I)-Bis(phosphine) Complexes. On the Origin of the Enantioselection. *Organometallics*, **8**, 1534, 1989.
- [89] U. Nagel, B. Rieger und A. Bublewitz. VII . Komplexe von (P(R,S),3R,4R,P')(R,S))3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidinen. Die Darstellung optisch reiner 1,2-Bisphosphanliganden mit vier Stereozentren, die zusätzlich funktionelle Gruppen enthalten. *J. Organomet. Chem.*, **370**, 223, 1989.
- [90] U. Nagel und B. Rieger. Neue Liganden mit vier Stereozentren. Synthese und Trennung der drei diastereomeren [P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4bis(methylphenylphosphino)-pyrrolidine. *Chem. Ber.*, **121**, 1123, 1988.
- [91] U. Nagel und A Bublewitz. Neue 1,2-Bisphosphanliganden mit vier stereogenen Zentren und zusätzlichen Methoxygruppen für die asymmetrische katalytische Hydrierung. *Chem. Ber.*, **125**, 1061, 1992.
- [92] U. Nagel und Th. Krink. Neue optisch reine 3,4-Bis(phosphanyl)pyrrolidine mit Phenyl- und Anisylgruppen sowie deren Palladium- und Rhodiumkomplexe. *Chem. Ber.*, **126**, 1091–1100, 1993.
- [93] U. Nagel und Th. Krink. *Angew. Chem.*, **105**, 378, 1993.
- [94] U. Nagel und Th. Krink. Darstellung von optisch reinen Diphosphanen mit vier Stereozentren. *Chem. Ber.*, **128**, 309, 1995.
- [95] Thomas Krink. *Untersuchungen zur enantioselektiven katalytischen Hydrierung prochiraler Olefine, Ketone und Imine*. Dissertation, Universität Tübingen, 1990.
- [96] Albert Sun-Chi Chan und Qing-Hua Fan. *Soluble Polyester-supported chiral phosphines*. United States Patent, Patent Number 5,990,318, November 1999.
- [97] Jan Petzel. *Enantioselektive katalytische Hydrierung an immobilisierten*

- Interphasen*. Dissertation, Universität Tübingen, 1999.
- [98] Richard Wegeler. Polymerisations und Polyadditionsprodukte von cyclischen Monomeren mit Heteroatomen als Ringglieder. *Houben-Weyl*, Seiten 425–579.
- [99] R. A. Miller und C. C. Price. *Polymer Sci.*, **34**, 161, 1959.
- [100] H. Yasuda und E. Ihara. Rare Earth Metal-Initiated Living Polymerizations of Polar and Nonpolar Monomers. *Adv. Polym. Sci.*, **133**, 53–101, 1997.
- [101] C.C. Ebert, P.E. Price. Polyethers. VI. Aluminium Alkyls as Catalysts for Polymerization of Propylene Oxide. *Journal of Polymer Science*, **34**, 157–160, 1959.
- [102] E. J. Vandenberg. Organometallic Catalysts for Polymerizing Monosubstituted Epoxides. *Journal of Polymer Science*, **67**(149), 486–489, 1960.
- [103] Edwin J. Vandenberg. Chlorohydrin Elastomers. *Rubber and Plastic Age*, Seiten 1139–1143, 1965.
- [104] R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J.B. Jackson und M. Litt. The Polymerization of Epoxides by Metal Halide Catalysts. *Journal of Polymer Science*, **34**, 171–179, 1959.
- [105] K. Moonsuk, S. Fumio und E. Takeshi. Phosphoramidates as thermally latent initiators in the polymerisation of epoxides. *Polymer Bulletin*, **46**, 276–283, 2001.
- [106] Xie Hong-Quan, Guo Jun-Shi und Zu Guang-Quan, Yuand Jiang. Ring-Opening Polymerization of Epichlorhydrin and Its Copolymerization With Other Alkylene Oxides by Quarternary Catalyst System. *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 2446–2454, 2000.
- [107] M. Rentzsch. *Aufbau und Test organischer Trägermaterialien auf Kieselerde für die enantioselektive Katalyse*. Diplomarbeit, Universität Tübingen, 2001.
- [108] Wolfram Tänzer, K. Büttner und I. Ludwig. Anionic polymerisation of phenyl glycidylether. *Polymer*, **37**(6), 997–1003, 1996.
- [109] T. Colclough, J. I. Cuneen und C. G. Moore. The Analysis and Esterification of unsymmetrical Epoxides. *Tetrahedron*, **15**, 187–192, 1961.
- [110] Ch. C. Price M. Osgan. Polyethers. V. New Catalysts for the Preparation of Isotactic Polypropylene Oxide. *Journal of Polymer Science*, **34**, 153–156,

- 1959.
- [111] Ch. C. Price A. Noshay. Polyethers. VIII. Isotactic Polymerization of Phenyl Glycidyl Ether. *Journal of Polymer Science*, **34**, 165–170, 1959.
- [112] H. L. Hsieh. Polymerization of Alkylene Oxides with Trialkylaluminium, Metal Acetylacetonates and Water. *J. App. Polym. Sci.*, **15**, 2425–2438, 1971.
- [113] Perkins A.M. Mason M.R. Alkylaluminophosphonate-catalyzed ring-opening homopolymerization of epichlorhydrin and propylene oxide. *Journal of Organometallic Chemistry*, **599**, 200–207, 2000.
- [114] Henry Gilman, C. S. Sherman, C. Price, R. Elderfield, R. Maynard, R. Reitsma, L. Tolman, S. Massie, F. Marshall und L. Goldmann. Synthesis of 1-Diethylamino-2,3-epoxypropane, 3-Diethylamino-2-hydroxypropylamin, and 4-Diethylamino-3-hydroxybutylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1291–1293, 1946.
- [115] G. Fischer. *Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung neuer, funktionalisierter Hybridmaterialien für die HPLC*. Dissertation, Universität Tübingen, 2004.
- [116] Stefan Bachmann. *Entwicklung von neuen stationären Phasen auf der Basis von organisch/anorganischen Hybridmaterialien-Spektroskopische Charakterisierung und Anwendung in der Chromatographie*. Dissertation, Universität Tübingen, 2001.
- [117] A. Renken M. Baerns, H. Hofmann. *Chemische Reaktionstechnik*, volume 1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 2. auflage edition, 1992.
- [118] B. J. Lommerts, G. H. Graf und A. C. M. Beenackers. Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5589–5598, 2000.
- [119] S. Degaleesan und M. P. Dudukovic. A Two-Compartment Convective-Diffusion Model for Slurry Bubble Colum Reactors. *In. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4670–4680, 1997.
- [120] A. L. Myers und W. D. Seidler. *Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1976.
- [121] J.H. Wegstein. Accelerating convergence of iterative processes. *Comm. ACM*, **1**(6), 9–13, 1958.

- [122] J.H. Wegstein. Algorithm 2: Rootfinder. *Comm. ACM*, **3**(2), 74, 1960.
- [123] H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, **3**, 107, 1935.
- [124] H. Eyring. *Chem. Rev.*, **17**, 65, 1935.
- [125] H. Eyring. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 41, 1938.
- [126] W. L. F. Armarego Perrin und D. R. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, New York, 2 edition, 1980.
- [127] E. Merck. *Trocknen im Labor und Technikum*. Darmstadt.
- [128] Autorenkollektiv. *Organikum*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990.
- [129] M. Schwarze. *Darstellungen, Strukturen und Selektivitäten chiraler Rhodium(I)-Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung prochiraler Aminosäurevorstufen*. Dissertation, Universität Rostock, 1995.
- [130] G. Brauer. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- [131] Richard R. Schrock und John A. Osborn. Coordinatively Unsaturated Cationic Complexes of Rhodium(I), Iridium(I), Palladium(I), and Platinum(II). Generation, Synthetic Utility and some Catalytic Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(12), 3089–3091, 1971.
- [132] Heinz A. Staab, Martin Lüking und Felix H. Dürr. Darstellung von Imidazoliden. Synthese von Amidinen, Hydraziden und Hydroxamsäuren nach der Imidazolidmethode. *Chemische Berichte*, **95**, 1275–1283, 1962.
- [133] Heinz A. Staab und W. Rohr. Synthese von heterocyclischen Amidinen. *Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie*, **5**, 53–93, 1968.
- [134] Richard R. Schrock und A. Osborn. Preparation and properties of some cationic complexes of Rhodium(I) and Rhodium(III). *J. Amer. Chem. Soc.*, **19**, 2397–2407, 1971.
- [135] J. Chatt und L. M. Venanzi. Olefin Co-ordination compounds. Part VI. Diene complexes of Rhodium(I). *J. Chem. Soc. (London)*, **3**, 4735–4741, 1957.
- [136] W. J. Hickinbottom und D. R. Hogg. The Reaction of Epoxides with Carboxylic Acids. *J. Chem. Soc.*, Seiten 4200–4205, 1954.
- [137] Hans Meerwein, Gerhard Hinz, Paul Hofmann, Erwin Kroning und Emanuel Pfeil. Über tertiäre Oxoniumsalze, I. *J. prakt. Chem.*, **147**(10-12),

- 257–285, 1937.
- [138] Hans Meerwein, Ernst Battenberg, Heinrich Gold, Emanuel Pfeil und Georg Wilfang. Über tertiäre Oxoniumsalze, II. *J. prakt. Chem.*, **153**(1-5), 83–156, 1940.
- [139] Karl Jaser. laufende Dissertation. 2002.
- [140] Bai Liang, Zhao Yulong, Zhong Bing und Peng Shaoyi. Mass transfer coefficients of H₂, CO in methanol and methyl formate in a agitated reactor. *J. Fuel Chem. Tech.*, **24**, 549–553, 1996.
- [141] Bai Liang, Zhao Yulong, Zhong Bing und Peng Shaoyi. Mass Transfer Coefficients of H₂, CO in Methanol and Methyl Formate in a agitated Reactor. *Journal of fuel chemistry and technology*, **24**(6), 549–553, 1996.
- [142] Badie I. Morsi Min-Yan Chang. Mass transfer characteristics of gases in n-decane at elevated pressures and temperatures in agitated reactors. *The Chemical Engineering Journal*, **47**, 33–45, 1991.
- [143] Liu Qiusheng, Takemura Fumio und Yabe Akira. Solubility of Hydrogen in Liquid Methanol and Methyl Formate at 20 °C and 140 °C. *J. Chem. Data*, **41**, 1141–1143, 1996.
- [144] Mark S. Wainwright, Thomas Ahn und David L. Trimm. Solubility of Hydrogen in Alcohols and Esters. *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 22–24, 1987.
- [145] Nagraj Koneripalli, Tekie Zeru und I. Morsie Badie. Mass transfer characteristics of gases in methanol and ethanol under elevated pressures and temperatures. *Chem. Eng. J.*, **54**, 63–77, 1994.
- [146] M. von Arx, T. Mallat und A. Baiker. A new Reaction Pathway in the Enantioselective Hydrogenation of Activated Ketones on Cinchona- Modified Platinum. *J. Catal.*, **202**, 169–176, 2001.

Tabellenverzeichnis

2.1	Stereochemie, unterschiedlich P-substituierter Pyrphosliganden	22
2.2	Polymerisationsversuche von Colclough ¹⁰⁴ mit FeCl ₃	29
3.1	Polymerisationsversuche mit Oxoniumsalz	33
4.3	Polymerisation mit CF ₃ COOH als Katalysator, Variation n(Kat)	53
4.4	Polymerisation mit CF ₃ COOH als Katalysator, Variation n(R – OH)	53
4.5	Polymerisation Ethyltriflat und Natriumpentanolat als Katalysator	53
4.6	Polymerisation mit Triethoxyoxoniumtrifluorborat (fest)	54
4.7	1mmol(0.18g) Triethoxyoxoniumtrifluorborat in 10ml MeCl ₂ . .	54
4.8	Polymerisationsversuche mit Trialkylaluminum .	56
5.1	Elementaranalyse nach dem Quenchen mit Pyrrolidin	66
5.2	Elementaranalyse des bromierten Polymers	67

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>R</i> - und <i>S</i> - Enantiomer des Thalidomids(Contergan [®]) Das <i>R</i> -Enantiomer ist ein Schlafmittel, das <i>S</i> -Enantiomer ist teratogen ¹⁴	2
2.1	<i>D</i> - und <i>L</i> - Enantiomer der Glucose. Das <i>L</i> -Enantiomer kommt in der Natur nicht vor.	4
2.2	Experiment zum magnetochiralen Dichroismus nach Rikken ²²	5
2.3	Enantioselektive Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure	8
2.4	Übersicht chiraler Phosphanliganden: CHIRAPHOS, ³⁶ DIPAMP, ³⁷ BINAP, ³⁸ DIPHOS, ³⁶ PYRPHOS ¹⁵	9
2.5	Schematischer Verlauf enantioselektiver Hydrierungen	10
2.6	Bildung der substratkoordinierten Metallkomplexe ⁴⁰⁻⁵⁰	11
2.7	Oxidative Addition von Wasserstoff an die Phosphan-Substrat-Komplexe	12
2.8	Mechanismus der enantioselektiven Katalyse nach Halpern ⁵¹	14
2.9	Methoden der Heterogenisierung von Metallkomplexen	16
2.10	Synthese des Biphosphanliganden Pyrphos nach Nagel ¹⁵ et al.	19
2.11	Beispiele unterschiedlich P-substituierter Pyrphosderivate ⁸⁸⁻⁹⁵	20
2.12	Konfiguration des Pyrphos Rhodium Komplexes	21
2.13	Heterogenisierter Pyrphos-Rhodium Katalysator ⁷⁰	23
2.14	Auf Polyesterpolymeren fixierter Pyrphosligand ⁹⁶	24
2.15	δ -[(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)-3,4-Bis(Diphenylphosphino)pyrrolidino]- δ -oxopentansäure ¹⁵	24
2.16	Beispiele heterogenisierter Katalysatoren auf Interphasen ^{57,97}	25
2.17	Kationische und anionische Polymerisation von Epoxiden ⁹⁸	27
2.18	Trialkylaluminiumkatalysatoren nach Hong ¹⁰⁶ und Vandenberg ¹⁰²	28
3.1	Glycerolpropoxylatriglycidylether	30
3.2	Anbindung über Alkohol und Alkoholat	31
3.3	Nucleophile Substitution zur Immobilisierung des Katalysators	32
3.4	Direkte Umsetzung des Katalysators zur Immobilisierung	32
3.5	Epoxidierung nach Gilman ¹¹⁴	34

3.6	Epoxidierung durch Umsetzung mit 2,3Epoxy-2Methylpropionsäure	35
3.7	Epoxidierung durch Modifikation des Aluminiumalkylkatalysators	35
3.8	Mechanistisches Schema zur Bildung sphärischer Partikel ¹¹⁶	37
3.9	REM Aufnahmen sphärischer Kieselgelpartikel ¹¹⁵	37
3.10	Vinylbenzolmodifizierter Pyrophosligand	38
3.11	Stoffbilanz des PFR mit Einführung des differentialen Volumenelementes ¹¹⁷	39
3.12	Beschreibung des PFR durch das Zellenmodell	40
3.13	Druckabhängigkeit der Enantioselektivität nach Halpern ⁵¹ T=0°C	44
5.1	³¹ P Festkörperspektrum des immobilisierten Liganden <i>LigIII</i> auf Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether	69
5.2	¹³ C-CP/MAS-NMR Referenzspektrum des Glycerolpropoxylat-triglycidylether	70
5.3	¹³ C-CP/MAS-NMR Spektrum ummantelter Kieselgelpartikel mit Glycerolpropoxylat-triglycidylether	71
5.4	REM Aufnahme ummantelter Kieselgelpartikel mit Glycerolpropoxylat-triglycidylether	71
5.5	REM Aufnahme ummantelter Kieselgelpartikel mit Glycerolpropoxylat-triglycidylether	72
5.6	Kieselgelpartikel 1,5 μm mit Polyetherpolymer und heterogenisiertem Katalysator	73
5.7	Kieselgelpartikel 1,5 μm mit Polyetherpolymer und heterogenisiertem Katalysator	74
5.8	Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether auf 5μm Kieselgelpartikeln vor der Extraktion	76
5.9	Propylenglycol-bis 2,3 epoxypropylether auf 5μm Kieselgelpartikeln nach der Extraktion	77
5.10	Hydrierversuch, Immobilisierung durch S _N Reaktion	79
5.11	Hydrierversuch, Immobilisierung durch Ringöffnung	80
5.12	Hydrierversuch, Immobilisierung mit Propylenoxid auf 1.5μm Kieselgel	82

5.13	Hydrierversuch, Immobilisierung mit Propylenglycol-bis 2,3 epoxy-propylether auf 5 μ m Kieselgel	82
6.1	Hydrierversuch, Immobilisierung mit Propylenglycol-bis 2,3 epoxy-propylether auf 5 μ m Kieselgel	86

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

Eberhard-Karls-Universität Tübingen:

K. Albert - M. Brendle - H. Eckstein - F. Goennenwein - G. Häfelinger - M. Hahnack - V. Hoffmann - E. Lindner - H. A. Mayer - U. Nagel - H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann - H. Pommer - V. Schurig - F. F. Seelig - B. Speiser - H. Stegmann - J. Strähle - K.-P. Zeller

Ruhr-Universität Bochum:

M. Baerns - U. Bartmann - G. Bucher - W. Grünert - A. Haas - D. Hasselmann - K.-O. Hinrichsen - G. Kiedrowski - L. Mleczko - M. Muhler - L. Sabrowski - W. Sander - G. Schneider - F. Stuhl - K. Wieghardt - C. Wöll - H. Zanthoff

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jens Dünkel
Geburtsdatum: 27.09.1972
Geburtsort: Urach, jetzt Bad Urach
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulische Laufbahn und Wehrdienst

1979 – 1983 Grundschole Dettingen/Erms
1983 – 05/92 Graf Eberhard Gymnasium Bad Urach (Abitur)
10/92 – 10/93 Bundeswehr in Ulm und Memmingerberg JaBo 34
(Obergefreiter)

Studium

04/93 – 10/95 Studium Chemie/Englisch (Lehramt)
an der Universität Tübingen
10/95 – 10/96 Grundstudium Chemie an der Universität Tübingen
10/96 – 05/01 Hauptstudium Chemie an der Universität Bochum
Studienschwerpunkte:
*-Aufbau und Betrieb eines
Differentialkreislaufreaktors
-Modellierung und Simulation von Wirbelschichten
-Modellierung katalytischer
Elementarschrittprozesse*

31.10.01 – 30.04.01.	Diplomarbeit an der Ruhr-Universität Bochum Thema: <i>Modellierung von Elementarschrittprozessen im mikrokatalytischen Festbettreaktor</i>
30.04.01	Studienabschluss als Diplom-Chemiker
08/01–08/04	Promotion am Institut für Anorganische Chemie Tübingen bei Prof. U. Nagel Thema: <i>Enantioselektive katalytische Hydrierung von α-Acetamidozimtsäure zu α-Acetamidophenylalanin mit Hilfe polymerfixierter feststoffgeträgerter Rhodium(I)-Komplexe</i>
seit 14.09.04	LiV an der Gewerblichen Schule Tübingen

Beschäftigung

seit 09.04	LiV an der Gewerblichen Schule Tübingen
08.01 – 08.04	Promotion am Institut für Anorganische Chemie Universität Tübingen
09.01 – 05.02	ehrenamtlicher Systemadministrator im Rahmen der offenen Jugendarbeit im Jugendhaus Dettingen/Erms
seit 09.02	Systemadministrator und Netzwerkbetreuung an der Hauptschule Innenstadt Tübingen
05.00 – 11.00	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Chemie Bochum
07.99 – 01.00	Telefonist bei der Fernsprechauskunft der Deutschen Telekom AG Reutlingen
10.98 – 04.99	Werkstudent bei der Firma Bayer in Leverkusen

05.98 – 10.98	freiwilliges Praktikum als technischer Chemiker bei der Firma LTG Metal Decorating GmbH, Stuttgart
07.97 – 10.97	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für physikalische Chemie Bochum
11.97 – 05.98	Pförtner im Augusta Seniorenheim Bochum-Linden
07.97 – 10.97	Studentische Hilfskraft am Institut für physikalische Chemie Bochum
11.93 – 01.96	Fahrer beim Catering-Service CSG, jetzt Gate Gourmet am Flughafen Stuttgart