

Bericht zum Forschungsaufenthalt an der University of Edinburgh

## Reaction Monitoring with Different Rapid-Mixing NMR Set-Ups

*Richard Behrens*

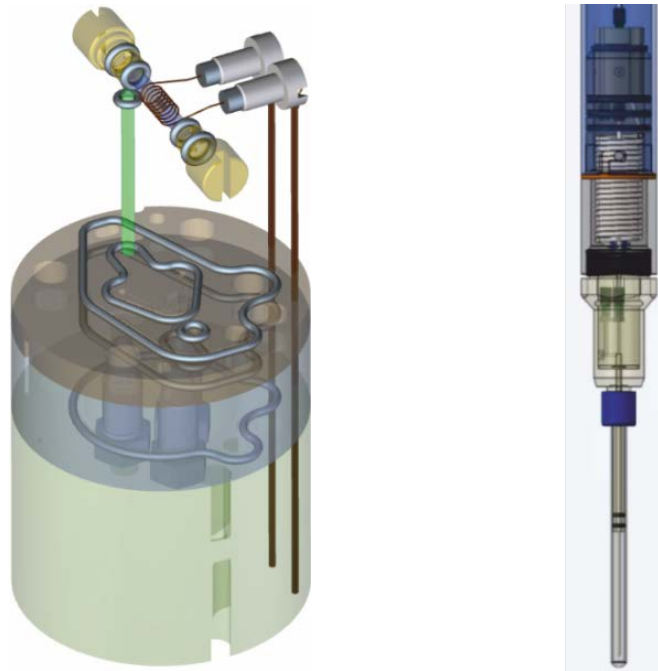
*Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Kaiserslautern*

[Richard.Behrens@mv.uni-kl.de](mailto:Richard.Behrens@mv.uni-kl.de)

Die NMR-Spektroskopie erlaubt quantitative, kalibrationsfreie, nicht-invasive Messungen bei gleichzeitig hohem Informationsgehalt, die die Unterscheidung von selbst sehr ähnlichen Molekülen erlauben. Die NMR-Spektroskopie ist oft die beste und in vielen Fällen auch die einzige analytische Methode, um komplizierte Reaktions- oder Prozesssysteme zu untersuchen. In jüngster Zeit wurden neue experimentelle Aufbauten basierend auf der stopped-flow rapid-mixing Technologie entwickelt, um mit der NMR Spektroskopie auch schnelle Reaktionen mit Halbwertszeiten unter 5 s untersuchen zu können. Ziel meines Forschungsaufenthaltes in der Gruppe von Prof. Lloyd-Jones an der School of Chemistry der University of Edinburgh (UoE) war der Vergleich zweier experimenteller Aufbauten zur NMR-spektroskopischen Untersuchung schneller Reaktionskinetiken und die vergleichende Untersuchung ihres Einsatzbereichs. Gefördert wurde der Aufenthalt durch ein Stipendium der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik und vom Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD) der Technischen Universität Kaiserslautern (TUK).

Am LTD der TUK wurde ein experimenteller Aufbau entwickelt, mit der Zielsetzung möglichst prozessnah Reaktionskinetiken zu untersuchen. Entscheidendes Kriterium hierfür ist die Möglichkeit der Untersuchung von unverdünnten Lösungen. Hierzu wurde ein flüssig thermostatisierter NMR Probenkopf entwickelt, in dem ein statischer Mischer mit Raupenstruktur integriert ist (vgl. Abbildung 1 links).

In Edinburgh liegt dagegen der Fokus darauf bei reaktionskinetischen Experimenten möglichst einfach und schnell die Katalysator- und Eduktkonzentrationen zu variieren, um so die Reaktionsmechanismen unbekannter Reaktionen untersuchen zu können. Diese Zielsetzung führte zu der Entwicklung eines Einsatzes für einen normalen Röhrchenprobenkopf (vgl. Abbildung 1 rechts). Dieser Einsatz wurde bis zur Marktreife optimiert und wird seit Kurzem von der Firma Bruker unter dem Namen InsightXpress vertrieben.



**Abb.1** Links: Mikromischer Probenkopf des LTD der TUK; Rechts: InsightXpress der Lloyd-Jones Research Group der UoE.

Für den Vergleich beider experimenteller Aufbauten wurden verschiedene Reaktionen ausgesucht. Vertreter prozessnaher Reaktionen waren die Schwefelsäure katalysierte Veresterungsreaktion von Methanol mit Essigsäure und die Carbamatbildungsreaktion bei der Vermischung von wässrigem Monoethanolamin (MEA) mit einer wässrigen  $\text{KHCO}_3$  Lösung. Vertreter einer typischen Reaktion zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus war die Protodeboronationsreaktion von verdünnter 2,6 Difluorphenylboronic acid bei der Vermischung mit einer verdünnten KOH Lösung.

Wichtigste Erkenntnis meines Forschungsaufenthaltes ist, dass mit dem InsightXpress keine unverdünnten Lösungen untersucht werden können. Beim Abstoppvorgang treten abhängig von den Volumenströmen und von den physikalischen Eigenschaften der unverdünnten Lösungen unterschiedlich starke Nachlaufeffekte in den Zuleitungen auf, die das Einstellen einer definierten Startzusammensetzung sehr schwierig machen. Dieser Effekt tritt bei verdünnten Lösungen nicht so stark bis gar nicht auf. Mit Simulationsstudien konnte zudem gezeigt werden, dass bei unverdünnten Lösungen in vielen Fällen eine so starke Wärmetönung entsteht, dass die Annahme isothermer Bedingungen nicht mehr gerechtfertigt ist. Im Gegensatz dazu tritt bei verdünnten Lösungen eine schwächere Wärmetönung auf, so dass die Annahme isothermer Bedingungen erlaubt ist. Eine weitere Erkenntnis ist, dass die Temperierung der Zuleitungen im InsightXpress sehr genau auf die Temperierung des Röhrchenprobenkopfes abgestimmt werden muss. Hierbei eignet sich die Protodeboronationsreaktion aufgrund ihrer hohen Temperatursensitivität hervorragend für die Identifikation eines ungewollten Abkühlens oder Aufheizens im Röhrchenprobenkopf.

Neben den fachlichen Erfahrungen konnte ich auch viele persönliche Erfahrungen an der Universität Edinburgh sammeln. Zum einen konnte ich als Maschinenbauer mit Fachrichtung Verfahrenstechnik zum ersten Mal einen tieferen Einblick in das Arbeiten eines Chemikers bekommen. Die handwerklichen Fertigkeiten und Kenntnisse meiner Kollegen haben mich diesbezüglich sehr beeindruckt. Zum anderen war interessant zu erfahren, dass das britische Bildungssystem dazu führt, dass eine Promotion in der Regel mit 21 Jahren begonnen wird. Gleichzeitig erschien mir der Aufgabenbereich eines Promovierenden in der Administration und in der Lehre nicht so umfangreich wie am LTD. Beides empfand ich so, dass eine Promotion vielmehr wie ein Studium und weniger als eine Anstellung angesehen wird. Nicht zuletzt lernte ich die Mentalität der Briten zu schätzen und übernahm deren Ruhe und Gelassenheit, wenn Defekte oder unvorhergesehene Verzögerungen eingetreten sind.

Außerhalb der Universität nahm ich die Möglichkeit wahr die wunderschöne Stadt Edinburgh, die Highlands und die Hebriden zu erkunden. Selbstverständlich durfte auch die Verkostung des weltbekannten schottischen Whiskys und der regionalen Spezialitäten nicht fehlen.

Zum Schluss danke ich Prof. Guy Lloyd-Jones und meinen Kollegen für eine wunderbare und lehrreiche Zeit. Trotz der Kürze des Aufenthaltes und trotz meines rein ingenieurwissenschaftlichen Bildungshintergrunds hatte ich stets das Gefühl ein vollwertiges Mitglied der Gruppe zu sein. Ein großer Dank gilt auch der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik für die finanzielle Unterstützung.



**Abb.2** Lloyd-Jones Research Group der UoE. V.l.n.r.: Eduardo Nieto, Harvey Dale, Ariana Jones, Dr. Craig Johnston, Hannah Hayes, Magdalene Teh, Alex Pagett, Veronica Forcina, Richard Behrens, Prof. Guy C. Lloyd-Jones FRS.