

Bericht zum Forschungsaufenthalt am A*STAR Institute of Chemical & Engineering Sciences, Singapur – Unterstützt durch die ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik

Andreas Jörke

Otto von Guericke Universität Magdeburg
andreas.joerke@ovgu.de

Die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden ist eine der wichtigsten industriellen Anwendungen der homogenen Übergangsmetallkomplekkatalyse [1]. Die Verwendung von langkettigen Olefinen oder ungesättigten und langkettigen Oleochemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen eröffnet attraktive Möglichkeiten für die Produktion von langkettigen Aldehyden (Abb. 1a) oder difunktionalisierten Oxo-Estern (Abb. 1b), die für die Produktion von pflanzenölbasierten Polymeren genutzt werden können [1–3].

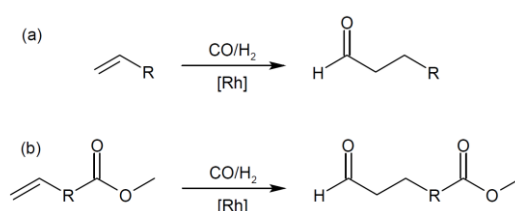


Abbildung 1: Hydroformylierung von (a): Olefinen zu Aldehyden und (b): ungesättigten Fettsäuremethylestern (UME) zu Oxo-Estern.

Wird ein hochselektiver und aktiver Rh-BiPhePhos Katalysator [4] für die Hydroformylierung verwendet, tritt als bedeutende Nebenreaktion die Isomerisierung der Substratdoppelbindung auf [5]. Während unter identischen Hydroformylierungsbedingungen kaum Unterschiede zwischen den verwendeten Substraten 1-decen und Undecensäuremethylester (UME) beobachtet werden konnten, unterschieden sich die Reaktionsraten unter Isomerisierungsbedingungen ($\text{H}_2 \rightarrow 0$) deutlich (Abb. 2). Interessanterweise beeinflusst das Lösungsmittel die Isomerisierung von Olefinen nicht [6] während die Reaktionsrate des Esters stark beeinflusst wird (Abb. 2). Diese Ergebnisse lassen signifikante Wechselwirkungen zwischen Ester, Katalysator und Lösungsmittel vermuten.

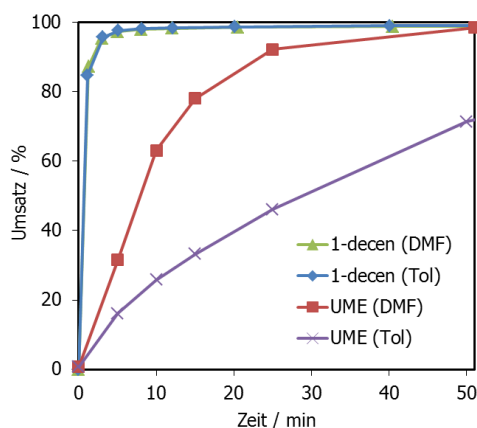


Abbildung 2: Experimentell bestimmter Umsatz von 1-decen bzw. UME zu Doppelbindungsisomeren ($T = 100^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}/\text{H}_2} = 0$ bar, Rh:Substrat = 1:10000, Rh:Ligand = 1:3) in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, DMF)

Infrarotspektroskopie ist geeignet um typische Hydroformylierungskatalysatoren zu beobachten, da es sich meist um Metallcarbonyle handelt [1]. Anhand der gut sichtbaren Metall-Carbonyl-Schwingungen im Infrarotspektrum können viele Informationen über Struktur-Wirkungsbeziehungen des Katalysators gewonnen werden [7]. Der experimentelle Nachweis der vermuteten Rh-Ester Wechselwirkungen könnte mit dieser Art der Analytik möglich sein. Dr. Marc Garland und seine Arbeitsgruppe am A*STAR Institute of Chemical & Engineering Sciences ICES, Singapur, sind als Spezialisten für homogen katalysierte organische Synthese, *In-Situ/Operando*

(IR) Spektroskopie und Chemometrie international bekannt. Besonders die Detektion und Identifikation von Katalysatorintermediaten ist Schwerpunkt der Arbeiten von Dr. Garland. Daher bewarb ich mich um das Stipendium der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik für einen achtwöchigen Auslandsaufenthalt (05.02.-31.03.2017) in der Arbeitsgruppe von Dr. Garland, um meine Kenntnisse in IR-Spektroskopie und Chemometrie dort über das Maß hinaus zu vertiefen, wie es in Magdeburg möglich wäre. Die Agency of Science, Technology and Research (A*STAR) ist dem Singapurischen Ministerium für Handel und Industrie unterstellt und betreibt 21 Institute, die in vielen Bereichen der Grundlagen- und Anwendungsforschung aktiv sind. Das Institute of Chemical and Engineering Sciences ist direkt im Herzen der chemischen Industrie Singapurs, Jurong Island, zuhause und beschäftigt über 100 Wissenschaftler in den Bereichen Biologie, Chemie und Verfahrenstechnik.

Während des Aufenthaltes wurde ein Versuchsstand, bestehend aus einem hochdruckfähigen Semi-Batch-Reaktor mit Spritzenpumpe für Perturbationen und einer externen Durchflusszelle für FTIR Messungen, in Betrieb genommen. Das verwendete Spektrometer (Bruker Vertex 70/70v) erlaubte die Detektion von IR Spektren in einem breiten Wellenzahlbereich von >4000 bis 200 cm^{-1} . Die gewonnenen Spektren wurden anschließend mit Band Target Entropy Minimization (BTEM) behandelt, um Reinstoff-IR-Spektren aus der Messung extrahieren und Katalysatorspezies zuordnen zu können [8]. Exemplarisch sind in Abb. 4 experimentell ermittelte *operando* FTIR Spektren der Hydroformylierung von UME dargestellt. Nachdem die Daten mit BTEM bearbeitet wurden konnte der Hydridodicarbonylkomplex $\text{HRh}(\text{BiPhePhos})(\text{CO})_2$ als einzig nachweisbare Katalysatorspezies unter Hydroformylierungsbedingungen identifiziert werden (Abb. 5, typische Carbonyl-schwingungen bei 2017 und 2074 cm^{-1}). Dies ist völlig analog zu Messungen mit 1-decen [9] und bestätigt die Beobachtung, dass die Substrate unter Hydroformylierungsbedingungen sehr ähnlich reagieren. Hinsichtlich der Substratisomerisierung kann noch keine Aussage getroffen werden, da die Messungen dazu Bestandteil momentan laufender Aktivitäten sind.

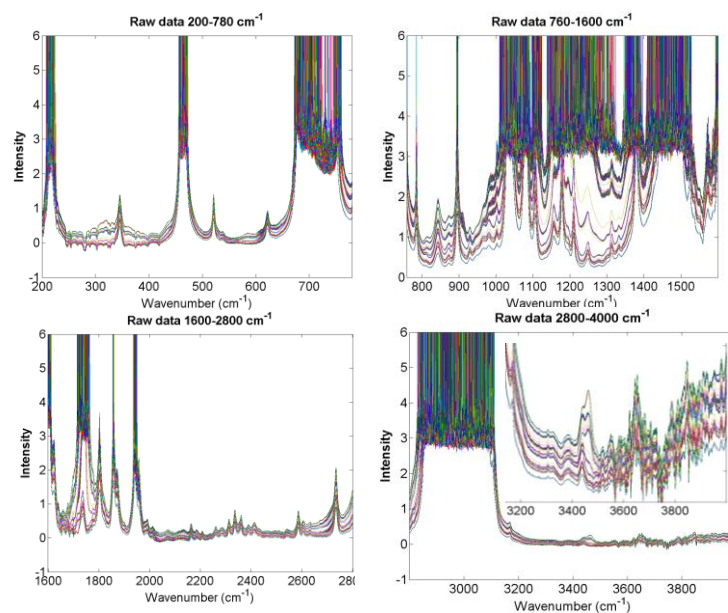


Abbildung 4: *Operando* FTIR Spektren der Hydroformylierung von UME (Toluol, $T = 40\text{ °C}$, $p = 20\text{ bar CO/H}_2$, Rh:Substrat = 1:250, Rh:Ligand = 1:2, Durchflusszelle mit Diamantfenster und $100\text{ }\mu\text{m}$ Spacer).

Der Aufenthalt in Singapur bestand für mich jedoch nicht nur aus homogener Katalyse und Laborarbeit. Die Metropole mit knapp 5,5 Millionen Einwohnern bietet eine unglaublich beeindruckende Vielfalt aus asiatischer Kultur, Küche und Lebensart, die wohl einzigartig in der Welt ist und die ich jeden Tag während meines Aufenthaltes ein bisschen näher kennenlernen durfte. Dennoch erscheint der kleine Stadtstaat über große Teile wie eine westliche Metropole mit atemberaubender moderner Architektur. Jeder, der lebendige Metropolen und die asiatische Küche liebt, sollte diese Stadt einmal besuchen und sich bei einem kühlen Tiger Bier durch die zahllosen Imbissbuden in den Hawker-Centern essen. Die Auswahl an Küchen reicht von Pakistan bis Japan und hat mich nie enttäuscht.

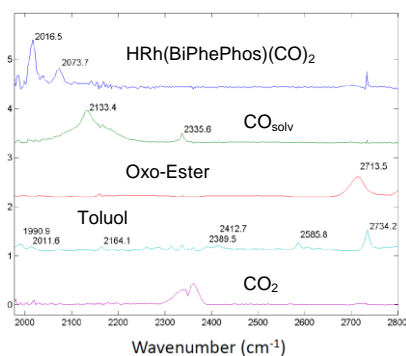


Abbildung 5: BTEM Analyse der Daten aus Abb. 4.

Zum Abschluss bleibt mir nur zu sagen, dass der Forschungsaufenthalt sowohl in fachlicher Hinsicht als auch für mich persönlich ein voller Erfolg war und ich mich an dieser Stelle bei der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik für die finanzielle Unterstützung bedanken möchte, ohne die dieser Aufenthalt nicht möglich gewesen wäre! Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Garland für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung herzlichst bedanken! Dankeschön!



Abbildung 3: Die PEC/SCAPAC Gruppe. Von links nach rechts: Dr. Cheng Shuying, Ong Nuan Qin, Foo Cechao, Dr. Martin Schreyer, Dr. Dinh Nguyen Tung, Dr. Marc Garland, Simon Choo Sze Shiong, Andreas Jörke, Dr. Guo Liangfeng und Dr. Marco Klähn.

Literatur

- [1] A. Behr, P. Neubert, *Applied homogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim ©2012.
- [2] E. N. Frankel, *Ann NY Acad Sci* **1973**, 214 (1 Fourth Confer), 79 – 93. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1973.tb49521.x.
- [3] A. Behr, A. J. Vorholt, in *Organometallics and Renewables*, Vol. 39, Topics in Organometallic Chemistry (Eds: M. A. Meier, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2012**.
- [4] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, *US Patent 4668651 A* (1987).
- [5] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 206 (1-2), 179 – 184. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00461-8.
- [6] A. Jörke, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 260, 513 – 523. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.015.
- [7] P. S. Braterman, *Metal carbonyl spectra*, Organometallic chemistry, Academic Press, London, New York **1975**.
- [8] E. Widjaja, M. Garland, *Journal of computational chemistry* **2002**, 23 (9), 911 – 919. DOI: 10.1002/jcc.10080.
- [9] A. Jörke, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, 426, 10 – 14. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.10.028.