

Untersuchungen zur Herstellung multifunktionaler Photokatalysator-Systeme

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaft

Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jan Bösche

geboren am 30.05.1970 in Nienburg/Weser

Hannover, 26. März 2001

Referent: Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent: Prof. Dr. G. Rotzoll

Tag der Promotion: 16. Mai 2001

Abstract

Untersuchungen zur Herstellung multifunktionaler Photokatalysator-Systeme

Anhand eines Modellsystems wurde untersucht, ob es möglich ist, multifunktionale Katalysatorsysteme mit homogenen Photokatalysatoren aufzubauen. Dazu mußten zuerst geeignete photokatalytische Reaktionen gefunden und zu einer Reaktionssequenz zusammengefügt werden. Trotz der begrenzten Auswahl an geeigneten Reaktionen wurde ein System gefunden und aufgebaut. Untersucht wurde ein Modellsystem bestehend aus einer photokatalytischen Isomerisierung, die mit einer photokatalysierten Hydroformylierung gekoppelt wurde. Dabei traten beim Zusammenfügen der beiden Teilsysteme in homogener Phase unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Reaktionskomponenten auf. Diese Probleme konnten umgangen werden, indem mit Hilfe von Phasengrenzen bzw. Membranen verschiedene Kompartimente für die einzelnen Teilsysteme geschaffen wurden. Das Prinzip der Kompartimentierung erforderte allerdings wasserlösliche Katalysatoren, was mit dem oben aufgeführten Modellsystem nicht zu realisieren war. Um das Konzept beizubehalten, wurde das Modellsystem abgeändert. Zum Einsatz kam eine photochemische Decarboxylierungsreaktion, die mit einer thermischen Hydrierung gekoppelt wurde. Die Kinetik der Einzelreaktionen wurde bestimmt und mit Hilfe dieser reaktionskinetischen Daten wurde versucht, den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Reaktanden im zusammengesetzten System zu beschreiben. Dabei genügte es nicht, allein die chemischen Reaktionen zu betrachten. Vielmehr mußte auch der Transport der Komponenten zwischen den Kompartimenten berücksichtigt werden. Der Transport der Komponenten durch die Membran erfolgte durch Diffusion. Unter Einbeziehung der Diffusionsprozesse gelang es, die Konzentrations-Zeit-Profile der Reaktanden hinreichend genau zu beschreiben. Dabei wurde deutlich, daß der Transport der Komponenten zwischen den Kompartimenten einen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen ausübt.

Schlagworte: **homogene Photokatalyse, multifunktionaler Katalysator, Transportprozesse**

Abstract

Investigation of the development of multifunctional photocatalytic systems

The problems occurring in the development of multifunctional photocatalytic systems were studied on model reactions. Therefore useful photocatalytic reactions had to be found and coupled to a reaction sequence.

Although there are only a limited number of suitable photocatalytic reactions, a model system containing a photocatalytic isomerisation and a hydroformylation was found and studied. In this system negative interaction between the different reaction components occurred. The problem was avoided by the creation of different compartments for the two reactions. This was realized by the use of a polymere membrane and the use of different homogeneous phases. Because such a system necessitates catalysts soluble in aqueous phases, the model reaction was changed. In order to obtain the concept, further investigations were made on a model system containing a photochemical decarboxylation coupled with a thermal activated catalytic hydrogenation. The kinetic of each reaction was investigated. Using the kinetic data, an attempt was made calculate the concentration-time-profile of the compounds in the system. It was shown that not only the chemical reaction was important but although diffusion processes. With this diffusion processes in the kinetic model it was possible to calculate the concentration-time-profile of the components. As a result, the diffusion of the compounds through the polymere membrane limited the velocity of the utilization.

Keywords: homogeneous photocatalysis, multifunctional catalyst, transport process

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	7
3. Theoretische Grundlagen	9
3.1 Probleme beim Aufbau multifunktionaler Systeme mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen	9
3.2 Aufheben der Beweglichkeit durch Heterogenisierung	11
3.3 Einschränken der Beweglichkeit durch Kompartimentierung	15
3.4 Multifunktionales Modellsystem mit homogenen Photokatalysatoren	21
3.5 Photoreaktorsysteme	22
3.5.1 Strahlungsquelle	22
3.5.2 Reaktormaterial	23
3.5.3 Lösungsmittel	24
4. Material und Methoden	27
4.1 Aufbau des Meßplatzes	27
4.1.1 Gasversorgung	28
4.1.2 Reaktorsystem	28
4.1.3 Strahlungsquelle	30
4.2 Herstellung der Chemikalien und Katalysatoren	32
4.3 Durchführung der Messungen	32
4.4 Analytik	34
4.4.1 HPLC-Analytik	34
4.4.2 UV-VIS-Analytik	35
4.5 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Komponenten nach der „diaphragm-cell-method“	35
5. Meßergebnisse und Diskussion	41
5.1 Auswahl der Katalysatoren für beide Teilsysteme	41
5.1.1 Wahl des Photodecarboxylierung-Katalysators	42

5.1.2	Auswahl des Hydrier-Katalysators.....	45
5.2	Charakterisierung der Teilreaktionen	47
5.2.1	Mechanismus der Photodecarboxylierung	47
5.2.2	Vergleich der Photodecarboxylierung von 2-Allylphenoxyessig- säure und 2-Propylphenoxyessigsäure.....	54
5.2.3	Einfluß der Eindringtiefe des Lichtes in den Reaktor auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Photodecarboxylierung.....	56
5.2.4	Einfluß des Phasenverhältnisses auf die Reaktionsge- schwindigkeit der Photodecarboxylierung	60
5.2.5	Bemerkungen zum Teilsystem der Photodecarboxylierung	62
5.2.6	Mechanismus der thermischen Hydrierung.....	63
5.2.7	Einfluß der Substrat-Konzentration auf die Reaktionsge- schwindigkeit der thermischen Hydrierung.....	66
5.2.8	Einfluß des Phasenverhältnisses auf die Geschwindigkeits- konstante der thermischen Hydrierung	69
5.2.9	Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung	72
5.2.10	Bemerkungen zum Teilsystem der thermischen Hydrierung.....	74
5.3	Kopplung der einzelnen Teilsysteme zu einem multifunktionalen System.....	76
5.3.1	Gekoppeltes Modellsystem ohne Transporteinflüsse	78
5.3.2	Gekoppeltes Modellsystem unter Berücksichtigung von Transporteinflüssen.....	86
5.3.3	Bemerkungen zum gekoppelten Modellsystem	93
5.4	Folgerungen aus dem Modellsystem für allgemeine Fälle.....	94
6.	Zusammenfassung.....	97
7.	Literaturverzeichnis.....	100
8.	Symbolverzeichnis	112

Kapitel 1

Einleitung

In der Chemischen Industrie kommen seit einer langen Zeit Katalysatoren mit dem Ziel zum Einsatz, sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Selektivität einer chemischen Reaktion zu steigern [1]. Obwohl die meisten dieser Katalysatoren eine komplexe Zusammensetzung aufweisen, ist das Hauptziel der bisherigen Entwicklungen gewesen, einen optimalen Katalysator für eine gegebene Reaktion zu finden bzw. herzustellen. Solche Katalysatoren, die nur eine Reaktion zu beschleunigen vermögen, sind monofunktional. Obwohl monofunktionale Katalysatoren sehr erfolgreich eingesetzt werden, besitzt diese Art von Katalysatoren einen entscheidenden Nachteil. Diese katalytisch aktiven Kontakte vermögen zwar die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, sie können allerdings kein thermodynamisches Gleichgewicht verschieben, um so eine höhere Ausbeute zu garantieren. Folglich ist in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion die Umsetzung des eingesetzten Eduktes u. U. relativ gering, selbst wenn ein aktiver Katalysator Verwendung findet.

Dieses Problem kann am Beispiel der Synthese von Methanol MeOH und dessen Folgeprodukten erläutert werden. Industriell wird MeOH aus einem Gemisch aus CO und H₂ bei 250°C und 100 bar produziert, wobei als monofunktionaler Katalysator ein gesintertes Gemisch aus CuO, ZnO und Al₂O₃ zum Einsatz kommt [1]. Da bei diesem Prozeß die maximale Ausbeute durch den Wert der chemischen Gleichgewichtskonstante der Reaktion limitiert ist, enthält das Abgas einen relativ hohen Anteil an Eduktgas. Um eine genügend hohe Umsetzung von Synthesegas zu

erhalten, müssen CO und H₂ nach der Reaktion vom Produktgas abgetrennt und wieder recycled werden. Diese zusätzlichen Verfahrensschritte erfordern einen hohen technischen Aufwand und sind deshalb aus wirtschaftlicher Sicht unerwünscht. Aus diesem Grund sind verschiedene Techniken in der Literatur bekannt, um diesen Nachteil zu vermeiden [2,3,4].

Wenn Methanol ein Zwischenprodukt in einer mehrstufigen Reaktionsfolge ist, in der ein gewünschtes Zielprodukt gebildet werden soll, z. B. Kraftstoff im *Mobile MTG-Prozess* [5], dann sollte der Einsatz eines bifunktionalen Katalysators die Ausnutzung des Synthesegases merklich steigern. Da im *MTG-Prozess* Dimethylether (DME) ein Zwischenprodukt ist, hat Sofianos et al. [6] einen multifunktionalen Katalysator hergestellt, indem er fein gemahlene Proben des Methanol Katalysators und γ -Aluminiumoxid, ein Säurekatalysator, welcher Methanol zu DME dehydratisiert, intensiv vermischt und zu Pellets zusammenpreßte (Abb. 1-1). Er konnte zeigen, daß mit diesem bifunktionalen Katalysator die CO Umsetzung vier mal höher war als mit dem normalen monofunktionalen Kontakt.



Abb. 1-1: Darstellung von DME nach Solfianos et al. [6]

Bei dem von Solfianos et al. hergestellten Katalysator handelt es sich um einen multifunktionalen Katalysator. Ein solcher ist definiert als ein Katalysator, welcher zwei oder mehrere katalytisch aktive Funktionen enthält, die in einer synergistischen Weise zusammenwirken, um eine Abfolge von katalytischen Reaktionen zu beschleunigen [7].

Um in einer "Eintopf-Reaktion" wie der in Abb. 1-1 gezeigten zu einem gewünschten Produkt zu gelangen, müssen an den polyfunktionalen Katalysator mehrere Anforderungen gestellt werden. Sollen die katalytisch aktiven Kontakte eine Synergie eingehen können, so müssen die Zeitkonstanten der einzelnen Teilreaktionen und der Abstand zwischen den aktiven Kontakten aufeinander abgestimmt werden. Wie Weisz in einer Arbeit über „Polyfunktionale heterogene Katalysatoren“ [8] zeigte,

behindert der Transport durch Diffusion die Bildung des Endproduktes nicht, wenn das Kriterium in Glg. (1.1) eingehalten wird:

$$\frac{r}{c_{MeOH}^e} = \frac{R^2}{D_{MeOH}} = f^2 < 1 \quad (1.1)$$

Hierbei ist r die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von DME, c_{MeOH}^e bezeichnet die Gleichgewichtskonzentration von Methanol, D_{MeOH} ist der Diffusionskoeffizient von Methanol und R der Abstand zwischen den beiden katalytisch aktiven Funktionen eines multifunktionalen Katalysators. Ist die Geschwindigkeitskonstante der zweiten Reaktion groß, so muß der Abstand zwischen den beiden katalytisch aktiven Komponenten nach Glg. (1.1) klein sein, um ein positives Zusammenwirken zwischen der Reaktion und der Diffusion zu gewährleisten. Neben dem oben aufgeführten Kriterium muß jeder monofunktionale Kontakt seine Aktivität auch bei Anwesenheit einer relativ großen Anzahl an Reaktionskomponenten beibehalten. Darüber hinaus muß die Selektivität jedes einzelnen katalytisch aktiven Kontaktes sehr hoch sein. Weist z. B. die katalytisch aktive Komponente, welche für die Beschleunigung des ersten Reaktionsschrittes verantwortlich ist, eine geringe Selektivität auf, so entstehen neben dem gewünschten Zwischenprodukt auch unerwünschte Nebenprodukte. Die Konzentration des Zwischenproduktes wird durch die entstandenen Nebenprodukte erniedrigt, was zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit des anschließenden zweiten Reaktionsschrittes führt. Das hat zur Folge, daß auch die Ausbeute des erwünschten Zielproduktes erniedrigt wird, wodurch dieses von den übrigen Reaktionsprodukten in zusätzlichen Aufarbeitungsschritten abgetrennt werden muß. Hierdurch würden die Vorteile, die der Betriebes einer Abfolge von Reaktionen in einer „Eintopf-Reaktion“ bietet, zunichte gemacht.

Diesen zuvor beschriebenen Anforderungen an die katalytisch aktiven Funktionen eines multifunktionalen Katalysators wird am besten ein Katalysator-Typ gerecht, der durch Auftragung eines monofunktionalen Kontaktes auf ein Trägermaterial, welches selber katalytische Eigenschaften besitzt, hergestellt wird. Obwohl die oben angeführten Anforderungen an die einzelnen katalytisch aktiven Kontakte des multifunktionalen Katalysators einschränkend wirken, spielen multifunktionale Katalysatoren in der Petrochemie eine große Rolle (Tab. 1-2).

Katalysator	Produkte	Funktionen
Pt-Re / Chloriertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Reforming von Petroleum- Destillaten	<i>Metall:</i> Dehydrierung von Paraffinen, Hydrierung von Olefinen, Isomerisierung von Olefinen und anderen Kohlenwasserstoffen <i>Säurefunktion (chloriertes Al_2O_3):</i> Isomerisierung und Cracking von Kohlenwasserstoffen, Träger für das Metall in dispergierter Form
Sulfidisches CoO-MoO ₃ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hydrodesulfurierung von Petroleumdestillaten	<i>Metallsulfid:</i> Dehydrosulfurierung von Reaktanden <i>Metallsulfid (separater Kontakt):</i> Hydrierung von Reaktanden, <i>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$-Träger</i> für das Metallsulfid in disperser Form
sulfidisches NiO-MoO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hydrodenitrogenation von Petroleum-Destillaten	<i>Metallsulfid:</i> Hydrierung der Reaktanden Metallsulfid (separater Kontakt) und/oder Säurefunktion: Hydrogenolysis von hydrierten Reaktanden <i>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$-Träger</i> für das Metallsulfid in disperser Form
Pd / Zeolite	Hydroisomerisierung und Hydrocracking von Petroleum- Destillaten	<i>Metall:</i> Dehydrierung von Paraffinen, Hydrocracking von Olefinen und coke precursern <i>Saure Zeolith:</i> Cracking und Isomerisierung von Paraffinen
Bismuthmolybdate	Amoxidation von Propylen	<i>erstes Metall:</i> Aktivierung von Propylen <i>zweites Metall:</i> Elektronentransfer-Reagenz

Tab. 1-2: Ausgewählte multifunktionale industrielle Katalysatoren und ihre Anwendung (nach Gates [9])

Ein bekanntes Beispiel für multifunktionale heterogene Kontakte sind Katalysatoren, die in der Produktion von Kraftstoffen mit hohen anti-Klopfeigenschaften eingesetzt werden. Im *Catalytic Reforming Prozess* werden Kraftstoffkomponenten mit einer niedrigen Oktanzahl in solche mit einer hohen Oktanzahl umgewandelt. In diesem Fall enthält der heterogene Kontakt eine optimierte Dehydrier/Hydrier-Funktion, die aus einem fein dispergierten Edelmetall der Nickelguppe besteht, und eine Säure-Funktion auf der Oberfläche des Aluminiumoxid-Trägers. Die an den Kontakten ablaufenden Reaktionen sind sehr komplex, das Prinzip lässt sich jedoch an einem einfachen Reaktionsschema (Abb. 1-3) veranschaulichen:

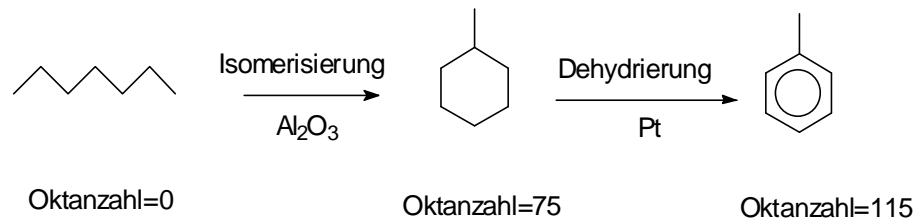


Abb. 1-3: Schematische Darstellung des *Catalytic Reforming Process*

Im oben angeführten Prozeß wird n-Heptan (Oktananzahl=0) zu Methylcyclohexan isomerisiert und dieses wird anschließend zu Toluol (Oktananzahl =115) dehydriert.

Bei den bisher angeführten multifunktionalen Katalysatoren handelt es sich ausschließlich um heterogene Kontakte. Voraussetzung für multifunktionale Katalysatorsysteme sind hochselektive Katalysatoren. Diese Forderung läßt sich mit homogenen Katalysatoren am besten erfüllen. Hierzu zählen vor allem Übergangsmetallkomplexe, die ihre katalytische Aktivität durch Abspaltung eines Liganden erlangen. In der Praxis erfolgt dieser Schritt durchweg durch Zufuhr von Wärmeenergie. Da diese Komplexe in der Regel thermisch empfindlich sind, ist der Einsatz einer anderen Art der Aktivierung interessant. Eine andere Möglichkeit der Aktivierung besteht darin, die Abspaltung eines Liganden mit Licht durchzuführen. Abb. 1-4 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Crotonsäureethylester mit dem Übergangsmetall-Komplex $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPH}_3)_2$ als Katalysator. Dieser Komplex kann sowohl thermisch als auch durch Bestrahlung mit Licht aktiviert werden. So kann im unten angeführten Beispiel bei Bestrahlung des Komplexes $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPH}_3)_2$ mit Licht bei Raumtemperatur die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden, die sonst bei der thermischen Aktivierung erst bei höherer Temperatur erreicht wird.

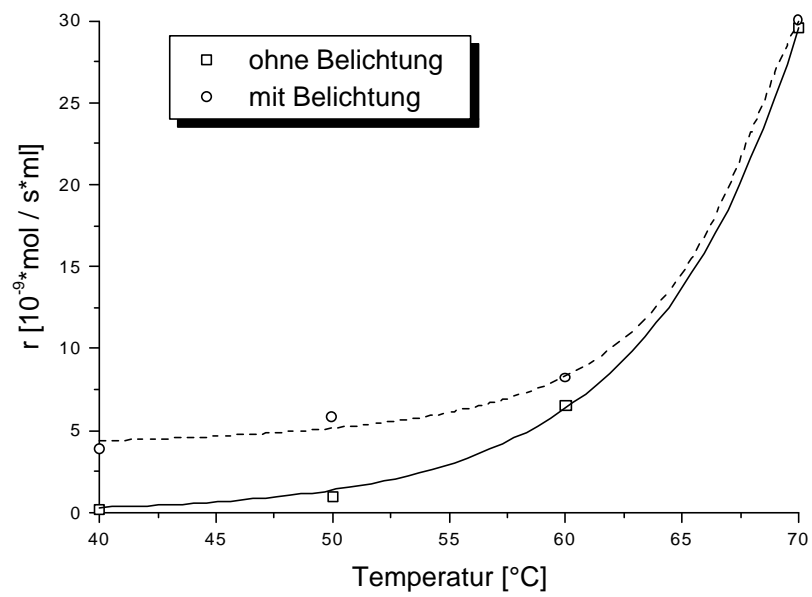


Abb. 1-4: Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Crotonsäureethylester mit $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ als Funktion der Temperatur, nach Jutka [10]

Kapitel 2

Problemstellung

Es stellt sich mithin die Frage, ob mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen ein multifunktionales Photokatalysator-System aufgebaut werden kann. Bei einem solchen System können durch Zu- bzw. Abschalten des jeweiligen aktivierenden Lichtes Einzelschritte gezielt an- bzw. abgeschaltet werden können. Zudem würden aus den Übergangsmetall-Komplexen die katalytisch aktiven Spezies erst durch die Bestrahlung mit Licht generiert. Eventuell auftretende unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den beiden verschiedenen Katalysatoren könnten dann durch die abwechselnde Aktivierung der Komplexe mit Licht verschiedener Wellenlänge umgangen werden.

Da dieser Gedanke in der Literatur noch nicht verfolgt wurde und zudem grundsätzlich interessant ist, soll diese Fragestellung an einem Modellsystem studiert werden. Dazu müssen zuerst aus den vielen in der Literatur beschriebenen photokatalytisch aktiven Komplexen zwei geeignete ausgewählt und zu einem multifunktionalen System zusammengeführt werden. Dabei kann es allerdings beim Stand des Wissens auf dem hier interessierenden Gebiet noch nicht darum gehen, ein technisch brauchbares multifunktionales System mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen aufzubauen. Vielmehr wird ein solches Modellsystem wahrscheinlich das Resultat vieler Kompromisse sein. So wird durch das Zusammenführen von zwei homogenen Teilreaktionssystemen ein sehr komplexes gekoppeltes System entstehen, in dem negative Wechselwirkungen zwischen den

verschiedenen Reaktionskomponenten zu erwarten sind. Diese Wechselwirkungen müssen verstanden und behoben werden.

Nach eingehender Voruntersuchung stellte sich heraus, daß die Problemstellung am Beispiel folgender Reaktionen studiert werden konnte. Es wurde eine photokatalytische Isomerisierung von Methylcyclohexen mit Palladiumdichlorid als Katalysator und eine anschließende photokatalytische Hydroformylierung des entstandenen Methylencyclohexans mit einem Wilkinson-Katalysator ausgewählt.

Eine Möglichkeit, die in diesem System zu erwartenden unerwünschten Wechselwirkungen zu beheben, kann die Heterogenisierung der homogenen Komplexe sein. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb eine geeignete Heterogenisierungstechnik ausgearbeitet werden, welche es erlaubt, die oben angesprochenen Wechselwirkungen in dem aufgebauten Photokatalysator-System zu unterbinden. Sind diese Probleme behoben, so sollen die beiden Teilsysteme charakterisiert und die Einflußgrößen auf das zusammengesetzte multifunktionale System herausgearbeitet werden. Mit Hilfe der aus dem Modellsystem gewonnenen Erkenntnisse sollten sich anschließend Aussagen über die Realisierung zukünftiger multifunktionaler Systeme ableiten lassen.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

3.1 Probleme beim Aufbau multifunktionaler Systeme mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen

Um die Brauchbarkeit des zuvor beschriebenen Konzeptes zu überprüfen, kann die gesamte Fragestellung an einem Modellreaktionssystem studiert werden. Tatsächlich sind in der Literatur eine größere Anzahl von Reaktionen beschrieben worden, die mit Hilfe von Licht aktivierten Übergangsmetall-Komplexen beschleunigt werden können [11-14]. Allerdings führte eine Überprüfung der Reaktionen zu dem Ergebnis, daß ein großer Teil der beschriebenen Reaktionen für den Aufbau eines multifunktionalen Reaktionssystems unbrauchbar sind. So fehlen z.B. oft wichtige Informationen wie etwa die exakte Wellenlänge des Lichtes, die zur Aktivierung der Katalysatoren unbedingt erforderlich ist. Weiterhin stellte sich bei der Umsetzung von einigen Reaktionen heraus, daß das aufgebaute Reaktionssystem nicht stabil betrieben werden konnte. Entweder wurde der Katalysator bei der Bestrahlung mit Licht im Laufe der Reaktion zerstört oder der Katalysator war sehr empfindlich gegenüber zusätzlichen Reaktionskomponenten, die für den Aufbau des gekoppelten Reaktionssystems erforderlich waren. Von daher ist die Auswahl der in der Literatur angegebenen Beispiele äußerst begrenzt. Trotzdem konnten zwei Reaktion

gefunden werden, die zu einem Modellsystem zusammengefügt wurden. Im folgenden soll dieses System vorgestellt werden und es sollen die Probleme aufgezeigt werden, die bei dem Zusammenfügen der einzelnen Reaktionen zu einem gekoppelten multifunktionalen Reaktionssystem auftauchen (Abb. 3-1).

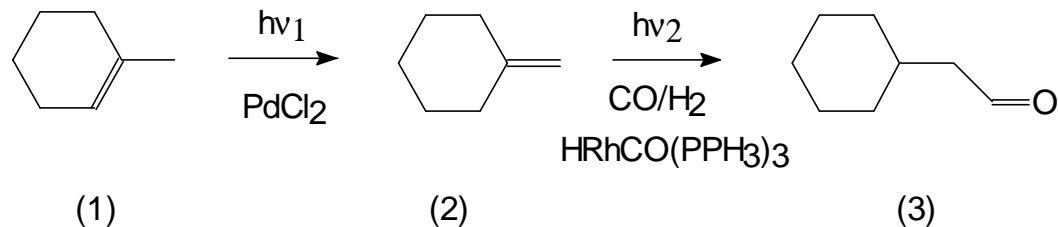


Abb. 3-1: Multifunktionales Photokatalysatorsystem in homogener Phase [15,16]

Abb. 3-1 zeigt ein System bestehend aus zwei gekoppelten Teilreaktionen, welche durch zwei Übergangsmetall-Komplexe katalysiert werden. In einem ersten Schritt wird in einer Isomerisierungsreaktion aus einer endocyclischen Doppelbindung (1) eine exocyclische Doppelbindung (2) generiert. In einem anschließenden zweiten Reaktionsschritt wird die Doppelbindung hydroformyliert, so daß ein Aldehyd (3) entsteht.

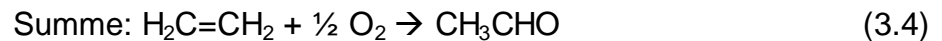
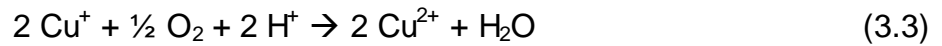
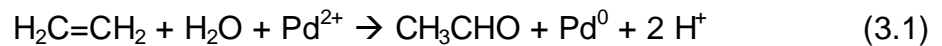
Ein Problem, welches bei multifunktionalen Systemen in homogener Phase fast immer auftaucht, ist die gegenseitige Beeinflussung der Katalysatoren untereinander. Es kann sein, daß der Ligand des einen Komplexes die Koordinationssphäre des anderen stört. Darüber hinaus kann im oben angeführten Beispiel das Synthesegas für den zweiten katalytischen Reaktionsschritt den Pd-Kontakt für die erste Isomerisierungsreaktion reduzieren. Durch die Aktivierung der Übergangsmetall-Komplexe mit Licht besteht jedoch die Möglichkeit, das System bei einer tiefen Temperatur zu betreiben. Dadurch wird nicht nur die Stabilität der thermisch empfindlichen Katalysatoren erhöht, sondern es werden auch die unerwünschten Reaktionen wie die Reduktion des Palladium-Komplexes durch das Synthesegas viel langsamer ablaufen als bei der thermischen Aktivierung der Komplexe. Trotz dieses Vorteils ließen sich die Reaktionen des oben angeführten Modellsystems nur einzeln betreiben, zusammen waren sie nicht lauffähig. Zudem konnte beim Aufbau des gekoppelten Systems ein ganz neues Problem ausgemacht werden, welches bei der thermischen Aktivierung der Komplexe gar nicht auftaucht: Werden nämlich beide Teilschritte in einer „Eintopf-Reaktion“ miteinander gekoppelt, so ist jeder Katalysator

beiden Strahlungen ausgesetzt: Der Wellenlänge, die für seine Aktivierung benötigt wird, sowie derjenigen Wellenlänge, welche für die Aktivierung des anderen Katalysators im System erforderlich ist. Das in den Reaktor eingestrahlte Licht enthält die Wellenlängen für beide Reaktionen. Im obigen System, welches in Abb. 3-5 dargestellt ist, zerstörte die harte Wellenlänge ν_1 für die erste Reaktion den Katalysator für die zweite Reaktion.

Das oben angeführte Modellsystem macht deutlich, daß es einiger Veränderungen bedarf, um ein multifunktionales System mit homogenen Photokatalysatoren zu betreiben. Da beide Katalysatoren in derselben Phase vorliegen, ist eine Ursache für die aufgetretenen unerwünschten Wechselwirkungen sicherlich in der Beweglichkeit der homogenen Katalysatoren zu suchen. Es müssen deshalb Wege gesucht werden, diese Beweglichkeit einzuschränken. Gleichzeitig muß dafür gesorgt werden, daß jeder Katalysator nur dem Licht ausgesetzt ist, welches für seine Aktivierung erforderlich ist.

3.2 Aufheben der Beweglichkeit durch Heterogenisierung

Eine Möglichkeit der Einschränkung der Beweglichkeit besteht in der Trennung der Katalysatoren durch Heterogenisierung der homogenen Komplexe. Das folgende Beispiel zeigt auf, wie ein Prozeß, der ansonsten in homogener Phase betrieben wird, durch Aufbringen der einzelnen katalytischen Komponenten auf ein Trägermaterial erfolgreich heterogenisiert werden kann. Die Reaktionsschritte in Gleichung (3.1) bis (3.4) beschreiben den sogenannten *Wacker Prozeß* [17], in welchem Ethylen in homogener Phase partiell zu Acetaldehyd oxidiert wird. Das Pd^{2+} koordiniert das Ethylen und aktiviert es für die Reaktion, um Acetaldehyd zu bilden. Cu^{2+} reoxidiert das entstandene Pd^0 in Glg. (3.1) und wird selber durch Sauerstoff zurückoxidiert (Glg. (3.3)).



Arai und Yoshi [18] entwickelten einen festen bifunktionalen Katalysator für das Wacker-Verfahren, indem sie den Palladiumkontakt und eine Chinon-Hydrochinon-Funktion auf einen polymeren Träger aufbrachten (Abb. 3-2). Hierbei übernahm die Chinon-Hydrochinon-Funktion die Redox-Rolle des Kupfer(II)-Ions in Glg. (3.2).

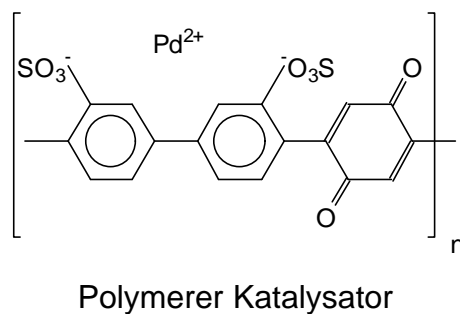


Abb. 3-2: Heterogenisierter bifunktionaler Katalysator für den Wacker Prozeß (adaptiert nach Gates [9])

Mit dem Lösungsansatz, welchen Arai et al. gewählt haben, lassen sich die unerwünschten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenartigen Katalysatoren umgehen. In dem beschriebenen photokatalytischen Modellsystem in Abb. 3-1 ließe sich der Pd-Komplex auf die gleiche Weise wie in den Untersuchungen von Arai auf einem Polymer fixieren. Ebenfalls sind in der Literatur Wege aufgezeigt, den Hydroformylierungs-Kontakt $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ an einen Träger anzubinden [19-20]. Allerdings könnte bei einem so aufgebauten heterogenisierten multifunktionalen Katalysator die Zerstörung eines Kontaktes bei der Bestrahlung mit Licht einer ungeeigneten Wellenlänge nicht unterbunden werden.

Ein besserer Ansatz wäre sicherlich, die beide Kontakte auf einem Träger in zwei verschiedenen Schichten aufzubringen. Gronewold [21] wendete diese Technik erfolgreich an, um die schnelle Desaktivierung eines katalytisch aktiven Kontaktes in einem multifunktionalen System mit zwei Übergangsmetall-Komplexen zu unterbinden. Er präparierte dabei einen heterogenisierten multifunktionalen homogenen Katalysator, indem er zwei verschiedene Heterogenisierungstechniken anwendete. Dieser Katalysator vermochte die in Glg. (3.5) und Glg. (3.6) angeführten Reaktionen in einer „Eintopf-Reaktion“ zu beschleunigen.

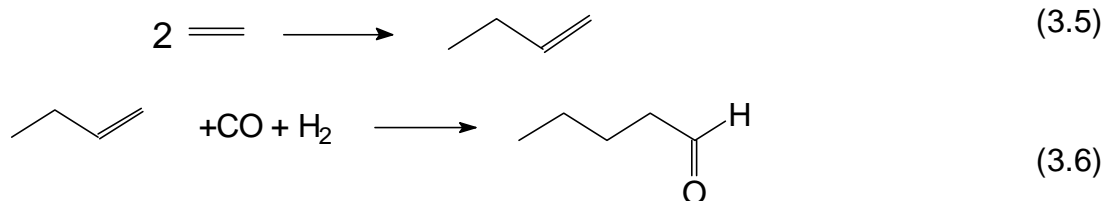


Abb. 3-3: Sequentielle mehrstufige Reaktionsfolge nach Gronewold [21]

Während die Dimerisierung von Ethylen durch RhCl_3 katalysiert wurde (Glg. (3.5)), konnte die anschließende Hydroformylierung mit dem Rh-Komplex $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPP})_2$ beschleunigt werden. Dieses Reaktionssystem wurde auf einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger heterogenisiert. Der Dimerisierungskatalysator wurde direkt auf den Träger durch Adsorptionskräfte gebunden, der Rhodium-Komplex hingegen wurde zuerst in Dimethylglykolphthalat gelöst. Die Lösung wurde anschließend benutzt, um das mit RhCl_3 beladene Trägermaterial zu imprägnieren. Der so erhaltene multifunktionale Katalysator kombinierte nun einen SSP (*Supported Solid Phase*)-Kontakt und einen SLP (*Supported-Liquid Phase*)-Kontakt. Die Desaktivierung des RhCl_3 durch das Synthesegas wurde umgangen, indem beide Gase nur geringfügig in Dimethylglykolphthalat löslich sind, während das Edukt für die Dimerisierung, Ethylen, gut in der Phthalat-Phase löslich ist. Auf diese Weise produzierte das System nach einer Induktionsperiode Valeraldehyd, obwohl unter sonst gleichen Bedingungen der einzelne Dimerisierungskontakt schon sehr schnell durch das Synthesegas CO und H_2 reduziert wurde.

Gronewold wendete das Konzept der Heterogenisierung in zwei Schichten an, um Wechselwirkungen zwischen den Katalysatoren mit anderen Reaktionskomponenten zu verhindern. Es stellt sich die Frage, ob mit derselben Technik auch die Probleme

mit den Wellenlängen, die bei der Aktivierung der homogenen Komplexe mit Licht auftreten, gelöst werden können. Vorstellbar wäre ein Modellkatalysator wie in Abb. 3-4 dargestellt. Dabei wird das harte Licht der Energie $h\nu_1$ vom ersten Katalysator absorbiert und der zweite Katalysator ist vor der harten Strahlung geschützt. Ob dieses Konzept funktioniert, bleibt zu prüfen. Zudem ist fraglich, ob das Licht der Frequenz ν_2 in die untere Schicht zu dem Katalysator 2 vordringen kann. So konnte Jutka zeigen [10], daß die Lichteindringtiefe in eine bestrahlte Katalysatorschüttung exponentiell abnimmt. Es ist deshalb anzunehmen, daß das Licht den katalytisch aktiven Kontakt gar nicht erreicht. Darüber hinaus müssen auch die Reaktanden zu den katalytisch aktiven Kontakten transportiert werden. Möglich wäre dieser Transport, indem die Reaktanden in die Gasphase gebracht werden. Allerdings sind im ausgewählten Modellsystem die Siedepunkte der verwendeten Komponenten sehr hoch. Sie lassen sich nicht bei einer niedrigen Temperatur, bei der gewöhnlich photokatalytische Reaktionen betrieben werden, in die Gasphase überführen.

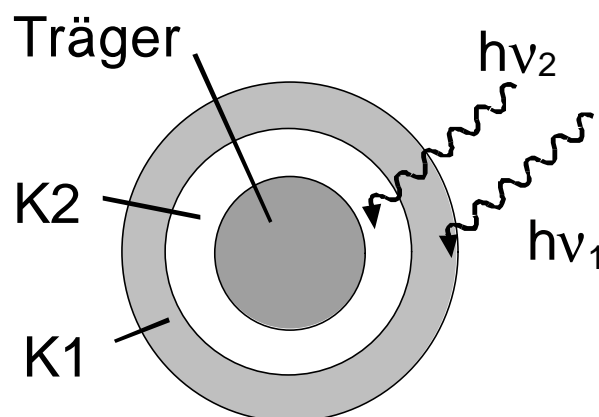


Abb. 3-4: Aufbringen von zwei Komplexen in mehreren Schichten auf einen Träger
K1: Katalysator 1; K2: Katalysator 2

Das oben vorgeschlagene Prinzip der Trennung der Katalysatoren scheint deshalb für den Aufbau eines multifunktionalen Systems mit homogenen Photokatalysatoren weniger geeignet.

3.3 Einschränken der Beweglichkeit durch Kompartimentierung

Eine andere Möglichkeit der Trennung, auf die auch die Natur zurückgreift, nutzt das Prinzip der Kompartimentierung. Dieses Prinzip beruht darauf, Reaktionsräume durch Membranen zu trennen und unerwünschte Reaktionsteilnehmer einschließlich des schädigenden Lichtes auszuschließen [22].

Im einfachsten Fall können durch das Zusammenfügen einer organischen und einer wäßrigen Phasen zwei Reaktionsräume entstehen, die durch eine Phasengrenze voneinander abgetrennt sind. Die Liganden der beiden homogenen Komplexe lassen sich derart modifizieren, daß der gesamte Komplex entweder in der wäßrigen Phase oder in der organischen Phase gelöst werden kann [23]. Werden beide Komplexe in derselben Phase gelöst, so sind sie zwar von den übrigen Reaktionsteilnehmern abgetrennt, sie können sich aber gegenseitig beeinflussen (Abb. 3-5 rechts). Wird hingegen nur ein Katalysator in die organische Phase gebracht und der ihn störende andere Katalysator in der wäßrigen Phase fixiert, so wird eine Trennung der beiden Kontakte erreicht (Abb. 3-5 links). Die Aktivierung der Komplexe ließe sich durch die Bestrahlung der einzelnen Phasen unabhängig voneinander durch zwei verschiedene Strahlungsquellen, welche parallel zu den Phasen angeordnet sind, realisieren.

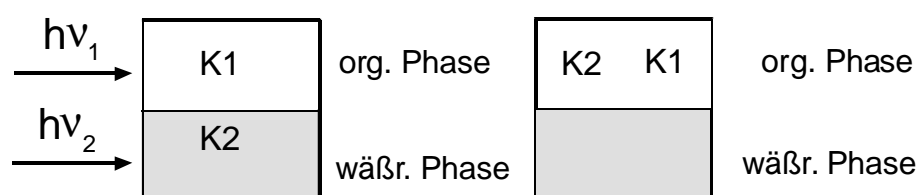


Abb. 3-5: Trennung in zwei Reaktionsräume durch eine Phasengrenze
K1: Katalysator 1; K2: Katalysator 2

Bei dieser Anordnung der Kontakte dürften die Phasen nicht vermischt werden, da die verschiedenen Kontakte sonst beiden Wellenlängen des eingestrahlt Lichtes ausgesetzt sein würden. Das würde bedeuten, daß die Phasengrenzfläche, die durch beide Phasen gebildet wird, sehr klein wäre. Um aber hinreichend hohe Umsätze der

einzelnen Reaktionen sicherzustellen, wird eine möglichst große Phasengrenzfläche benötigt.

Dieser Nachteil kann durch den Einsatz der Flüssigmembrantechnik behoben werden. Bei dieser Technik wird der Katalysator K1 in einer wäßrigen Phase 1 (w) gelöst und in einer organischen Phase 2 (o), in der sich auch die Edukte befinden, emulgiert. Die Emulsion wird mit einer weiteren wäßrigen Phase 3 (w), die den zweiten Katalysator K2 enthält, in Kontakt gebracht. Es entsteht ein Dreiphasensystem mit der Phasenfolge w / o / w, eine sogenannte multiple Emulsion [24]. Die organische Phase dient dabei zum einen als Membran zwischen den wäßrigen Phasen, zum anderen enthält sie die übrigen Reaktionskomponenten. Durch dieses Verfahren können die Katalysatoren voneinander getrennt werden. Es besitzt weiterhin den Vorteil, daß die Stoffaustauschfläche zwischen den Phasen sehr hoch ist, so daß die Reaktionen schnell ablaufen können. Allerdings wird das Problem mit der harten Strahlung $h\nu_1$ nicht behoben. Zudem ist anzunehmen, daß das Licht für die Aktivierung der Komplexe an den Tröpfchen der Emulsion gestreut wird.

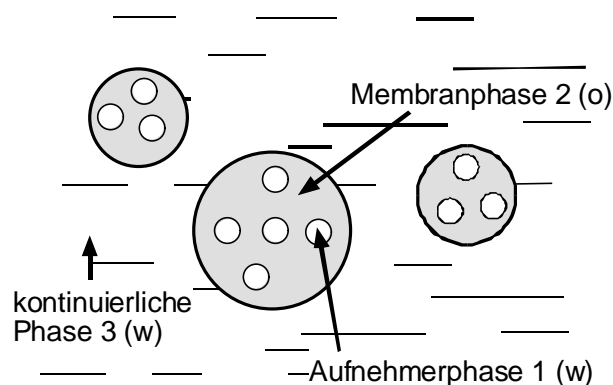


Abb. 3-6: Qualitativer Aufbau multipler Emulsionen (adaptiert von [24]);
mit (w): wäßrige Phase; (o): organische Phase

Trotz der einzelnen Vorteile der zuvor diskutierten Lösungsansätze konnte das Problem mit den verschiedenen Wellenlängen des eingestrahlten Lichtes in keinem der Beispiele zufriedenstellend gelöst werden. Die angestellten Überlegungen machen deutlich, daß die Trennung in zwei Reaktionsräume nach dem Prinzip der Kompartimentierung nicht nur notwendig ist, um die einzelnen Komponenten voneinander zu schützen, sondern sie muß auch gewährleisten, daß die beiden

Strahlungsquellen für die Aktivierung der Komplexe räumlich getrennt angeordnet werden können.

Eine räumliche Trennung der Strahlungsquellen ließe sich durch die Verwendung einer stabilen Polymermembran realisieren, welche zwischen zwei Lichtquellen angeordnet wird. Dabei kann angenommen werden, daß die Eindringtiefe des Lichtes in die Membran sehr gering sein wird. Denkbar wäre der Einsatz einer Membran mit hydrophoben Eigenschaften. An dieser werden auf der linken Seite eine wäßrige Phase mit dem Katalysator K2 und auf der rechten Seite eine organische Phase mit dem Katalysator K1 senkrecht heruntergeströmt. Bei einer solchen Anordnung erfüllt die Membran mehrere Funktionen. Zum einen besitzt sie eine stützende Funktion für die beiden Flüssigkeitsfilme, zum anderen trennt sie die Komplexe voneinander und schützt diese gleichzeitig vor der unerwünschten Strahlung. Auf diese Weise ist der Katalysator K2 auf der linken Seite vor der für ihn schädlichen Strahlung der Frequenz ν_1 , mit welcher der Katalysator K1 auf der rechten Seite aktiviert wird, geschützt. (Abb. 3-7).

Das Edukt A wird in der organischen Phase auf der rechten Seite der Membran mit an dem Katalysator K1 und mit Licht der Wellenlänge ν_1 zum Zwischenprodukt B umgesetzt. Sofern das Zwischenprodukt B in der wäßrigen Phase löslich ist, kann es durch die Membran auf die linke Seite diffundieren, wo es mit Hilfe des Katalysators K2 unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge ν_2 zum Endprodukt umgesetzt wird.

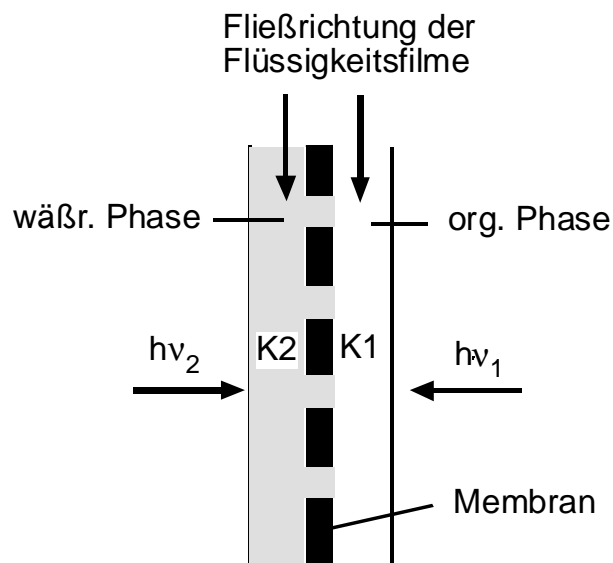


Abb. 3-7: Stabile Polymermembran mit entlangströmenden Flüssigkeitsfilmen mit K1: Katalysator 1; K2: Katalysator 2

Da der Katalysator K2 und das Endprodukt in der selben Phase vorliegen würden, könnte es Schwierigkeiten bereiten, das Produkt vom homogenen Kontakt abzutrennen. Möglich wäre dieser Prozeß durch eine zusätzliche Membran, die Komponenten aufgrund ihrer Größe auszuschließen vermag. So ließe sich der Komplex K2 durch Modifikation seiner Liganden derart voluminös gestalten, daß er aufgrund seiner Größe in der wäßrigen Phase fixiert bleibt. Das im Vergleich zum Katalysator kleinere Produkt hingegen könnte durch die zusätzliche Membran diffundieren und wäre von den übrigen Reaktionskomponenten abgetrennt.

Eine sicherlich elegantere Möglichkeit zur Abtrennung der homogenen Katalysatoren von den übrigen Reaktionspartnern besteht darin, die Katalysatoren in einer und die übrigen Reaktionskomponenten in einer anderen Phase zu lösen, wobei gleichzeitig dafür Sorge getragen werden muß, daß die verschiedenen Katalysator-Spezies voneinander getrennt sind. Denkbar wäre eine Anordnung wie bei dem „*bulk liquid membrane*“ Verfahren [25-29] in Abb. 3-8.

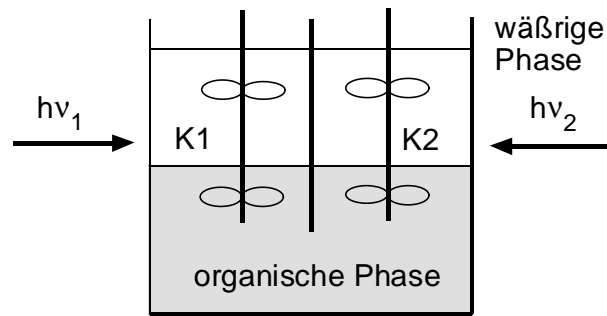


Abb. 3-8: „*bulk liquid membrane*“ Verfahren (adaptiert von [30]);

K1: Katalysator 1; K2: Katalysator 2

Bei diesem Membranverfahren wird in einem Gefäß eine schwere organische Phase mit zwei voneinander getrennten wäßrigen Phasen überschichtet. Die organische Phase wird als Membran betrachtet und ist gleichzeitig Träger der Reaktanden. Die Katalysatoren sollen sich jeweils in den wäßrigen Phasen befinden, welche durch eine Wand voneinander getrennt sind. Durch die Anordnung von zwei Strahlenquellen links und rechts neben der jeweiligen Kammer können die einzelnen Katalysatoren gezielt aktiviert werden.

Eine feste Trennwand zwischen den beiden wäßrigen Phasen ist allerdings mit dem Nachteil verbunden, daß nur ein sehr geringer Stoffaustausch zwischen den beiden Kammern stattfinden kann. Es stellt sich nun die Frage, ob die Trennwand, welche bei dem „*bulk liquid membrane*“ Verfahren benötigt wird, nicht durch eine zusätzliche Membran ersetzt werden kann. Denkbar wäre in dem oben beschriebenen Fall der Einsatz einer Polymermembran, die hydrophobe Eigenschaften besitzt. Eine solche Membran läßt die Reaktionsteilnehmer in der organische Phase passieren, die Katalysatoren in den wäßrigen Phasen hingegen nicht. Der Stoffaustausch zwischen den beiden Kammern wäre sicherlich höher als bei der Verwendung einer starren Wand zur Trennung der wäßrigen Phasen wie im zuvor beschriebenen Verfahren. Darüber hinaus ließe sich der Stoffaustausch zwischen den verschiedenen Phasen in den beiden Kammer erhöhen, indem die wäßrigen Phasen in den organischen Phasen dispergiert werden. Das kann durch intensives Vermischen der beiden Phasen mit Rührern realisiert werden. Nach beendeter Reaktion würden die Rührer abgestellt werden und die Phasen würden sich entmischen. Die Produkte könnten dann von den wäßrigen Katalysator-Phasen leicht „abgeschöpft“ werden.

Bei einer wie oben beschriebenen Anordnung entsteht ein System mit vier Kompartimenten. Die Phasengrenze sorgt für eine Trennung der Katalysatoren von den schädigenden Reaktionskomponenten, die Polymermembran trennt die Katalysatoren voneinander ab und ermöglicht zusätzlich den getrennten Einsatz zweier verschiedener Strahlungsquellen zu beiden Seiten der Membran. Aufgrund des Aufbaus des Reaktors erfolgt der Transport der Reaktanden durch eine Membran und durch eine Phasengrenze. Dabei ist der Transport durch die Phasengrenzfläche proportional der Größe der Grenzfläche. Um Transporteinflüsse durch die Phasengrenzfläche auf den Ablauf der Reaktion zu minimieren, muß eine möglichst große Phasengrenzfläche zur Verfügung gestellt werden. Das kann im Reaktor durch intensives Rühren der beiden Phasen geschehen. Deshalb kann nur der Transport der Komponenten durch die Membran Einfluß auf die Umsetzungen nehmen. Abb. 3-9 zeigt schematisch den so entstandenen Reaktor.

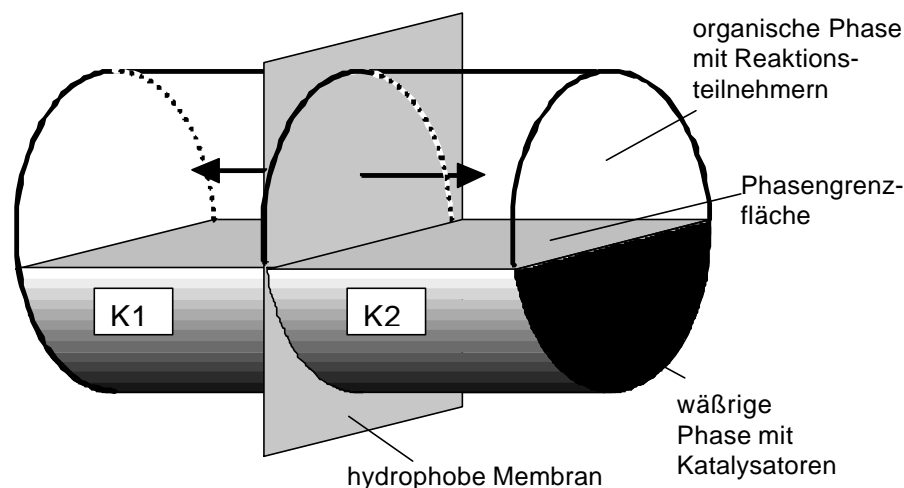


Abb. 3-9: Schematische Darstellung des Membranreaktors
K1: Katalysator 1; K2: Katalysator 2

Das diskutierte System setzt allerdings wasserlösliche Katalysatoren voraus. Bei dem vorgestellten multifunktionalen System mit homogenen Photokatalysatoren (Abb. 3-1) kann die Isomerisierungsreaktion nur unter wasserfreien Bedingungen mit PdCl_2 durchgeführt werden. Um das Konzept beizubehalten, wurde deshalb ein anderes Reaktionssystem ausgewählt.

3.4 Multifunktionales Modellsystem mit homogenen Photokatalysatoren

In dem in Abb. 3-10 dargestellten abgeänderten Modellsystem wird zuerst in einer Photodecarboxylierungs-Reaktion aus 2-Allylphenoxyessigsäure (ACS) unter CO_2 -Abspaltung 2-Allylphenol (AP) generiert, welches in einer anschließenden Hydrierung zu 2-Propylphenol (PP) umgesetzt wird. Da das eingesetzte Edukt zwei funktionelle Gruppen enthält, ist auch die umgekehrte Reaktionsabfolge denkbar. So kann zuerst die Hydrierung zu 2-Propylphenoxyessigsäure (PCS) erfolgen und in einem anschließenden Reaktionsschritt die Decarboxylierung zu 2-Propylphenol (PP) stattfinden.

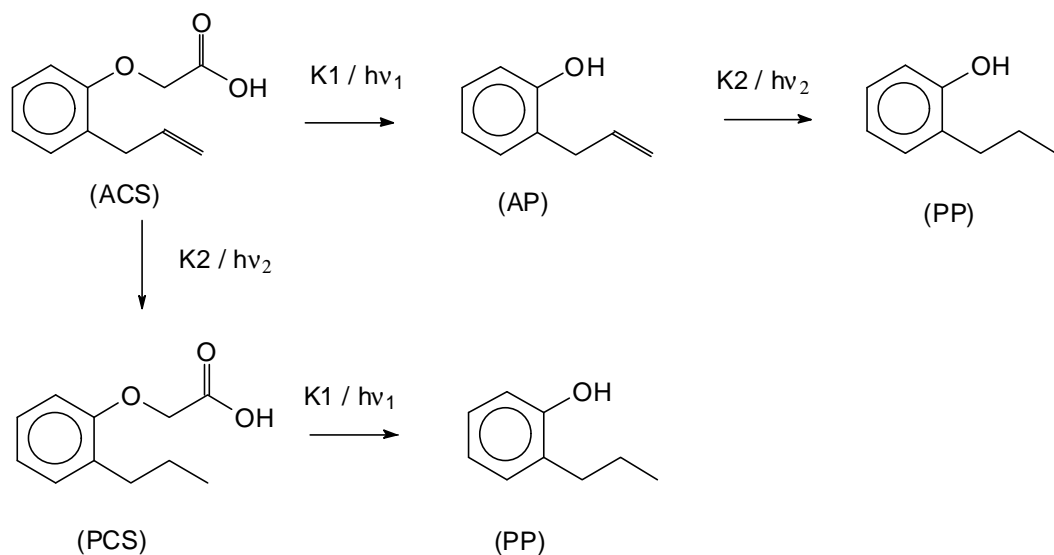


Abb. 3-10: Gekoppeltes Photokatalysator-System mit wasserlöslichen Katalysatoren

K1: Katalysator 1; $h\nu_1$: Wellenlänge zur Aktivierung von Katalysator K1

K2: Katalysator 2; $h\nu_2$: Wellenlänge zur Aktivierung von Katalysator K2

3.5 Photoreaktorsysteme

In dem vorangegangenen Kapitel wurden die Probleme beim Aufbau eines multifunktionalen Katalysatorsystems mit Übergangsmetall-Komplexen aufgezeigt. Es wurde ein Reaktor ausgewählt, mit dem die Fragestellung der Realisierung eines solchen Systems mit homogenen Photokatalysatoren anhand eines Modellsystems untersucht werden kann. Damit die homogenen Kontakte des Modellsystems mit Licht aktiviert werden können, muß gewährleistet sein, daß das Licht die Katalysatoren überhaupt erreicht. Dazu ist eine genaue Kenntnis der optischen Eigenschaften aller verwendeter Komponenten erforderlich.

3.5.1 Strahlungsquelle

Die Aktivierung der Übergangsmetall-Komplexe mit Licht erfordert eine geeignete Lichtquelle. Will man die Reaktionen unter definierten Bedingungen über einen gewählten Zeitraum untersuchen, so ist man auf den Einsatz geeigneter Lampen angewiesen. In der präparativen Photochemie werden als Quellen für ultraviolettes Licht am häufigsten Quecksilberdampflampen eingesetzt. Dabei handelt es sich um Gasentladungslampen, welche anhand des Quecksilberdampfdrucks in drei Gruppen eingeteilt werden können:

Typ	Hg-Dampfdruck
Quecksilber-Niederdruck	0,01 mbar - 0,1 mbbar
Quecksilber-Mitteldruck	100 mbar –20 bar
Quecksilber-Hochdruck	30 bar – 100 bar

Tab. 3-11: Quecksilber-Dampfdrucklampen nach [31]

Hg-Niederdrucklampen zeichnen sich durch eine Hauptemissionsbande bei 254 nm aus. Mit steigendem Dampfdruck verschiebt sich das Spektrum in den längerwelligen

Bereich, wobei sich die Emissionsbanden aufweiten. Im Gegensatz zu Hg-Niederdruckdampf lampen besitzen Hochdrucklampen eine Leistungsaufnahme im kWatt-Bereich. Ihre Lebensdauer ist jedoch mit ca. 10^2 Stunden [32] geringer als diejenige von Niederdrucklampen. Im folgenden ist das Spektrum von 2 Hg-Mitteldruckdampf lampen dargestellt, welche in der vorliegenden Arbeit für die Aktivierung der Komplexe verwendet wurden.

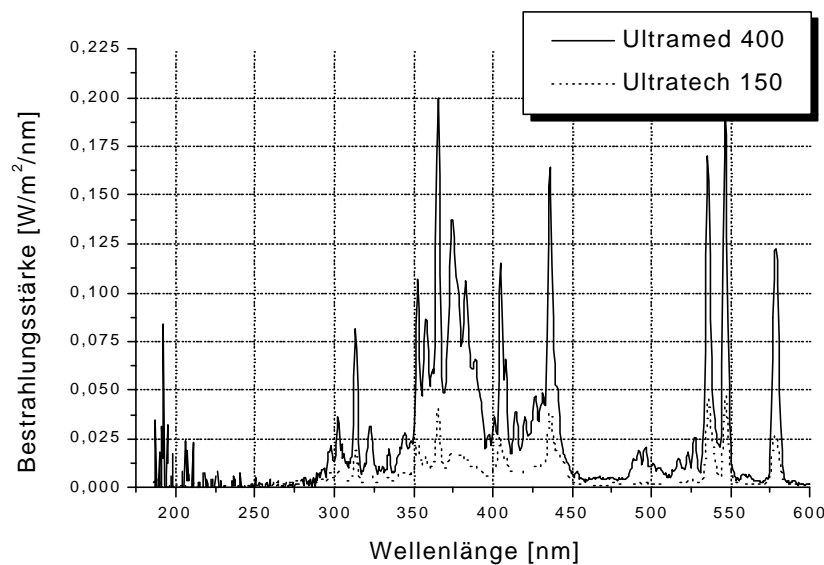


Abb. 3-12: Spektrum der maximalen Strahlungsfluß-Verteilung der Hg-Mitteldrucklampen des Typs Ultratech 150 und Ultramed 400 der Fa. Osram

3.5.2 Reaktormaterial

Um die Vorteile von Photokatalysatoren nutzen zu können, muß gewährleistet sein, daß das für die Aktivierung erforderliche Licht die Katalysatoren erreicht. Dazu muß es zuerst in den Reaktor gelangen. An das Material eines Photoreaktors werden deshalb besondere Anforderungen gestellt. Da die in den Untersuchungen verwendete Hg-Mitteldrucklampe neben der gewünschten UV-Strahlung auch einen hohen Anteil an Wärmestrahlung erzeugt, muß das verwendete Reaktormaterial temperaturbeständig sein. Darüber hinaus soll das Licht in den Reaktor möglichst

verlustfrei eingekoppelt werden. Im vorliegenden Fall muß dafür Sorge getragen werden, daß das betreffende Material Licht im UV-Bereich passieren läßt. Abb. 3-13 zeigt für ausgewählte Materialien deren kurzwellige Grenzwellenlänge, bei der noch 50% des eingestrahlteten Lichtes hindurchkommt.

Material	Grenzwellenlänge [nm]
Glas (1mm)	316
Pyrex (1mm)	306
Quarz (5 mm)	185
Calciumfluorid (10 mm)	157
Polymethylmethacrylat (2,5mm)	322

Abb. 3-13: Kurzwellige Grenze der Durchlässigkeit [50%] verschiedener Materialien [32]

Für photochemische Arbeiten im Bereich des sichtbaren Lichtes und des langwelligen UV-Lichtes können alle üblichen Glassorten verwendet werden. Für kurzwelliges Licht benötigt man Spezialgläser oder Quarzglas.

3.5.3 Lösungsmittel

In der vorliegenden Arbeit sollen zwei homogen katalysierte Reaktionen in einem flüssigen Zweiphasensystem miteinander gekoppelt werden. Die Katalysatoren werden in Lösungsmitteln fixiert, welche ebenfalls Licht absorbieren können (Abb. 3-14).

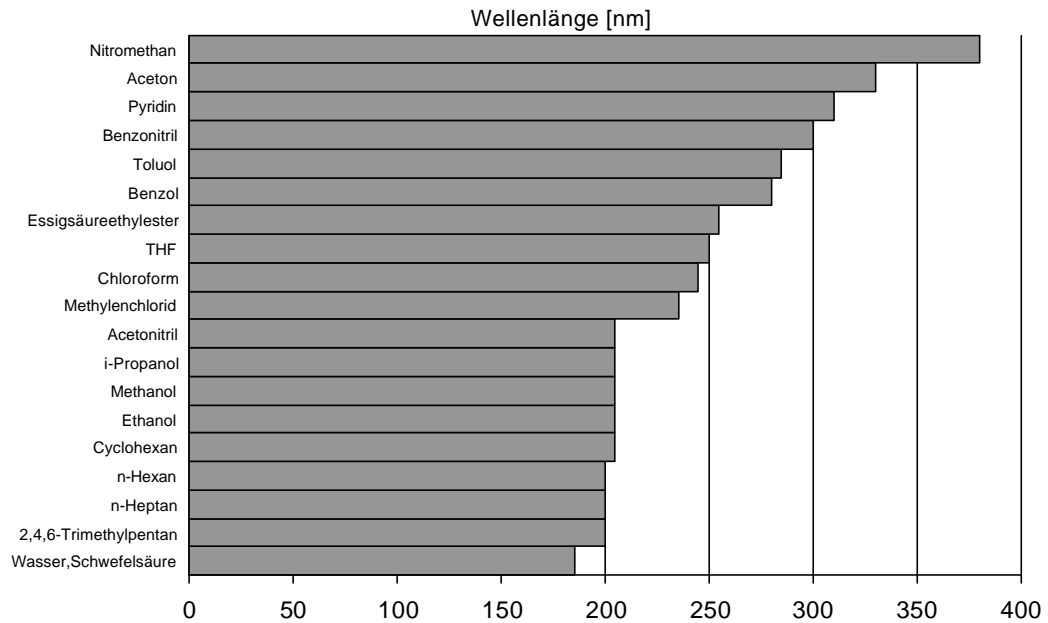


Abb. 3-14: Durchlässigkeitsgrenzen für UV-Licht für ausgewählte Lösungsmittel [33]

In dem gewählten Zweiphasensystem besteht eine Phase aus Wasser. Wasser absorbiert Licht erst unterhalb einer Wellenlänge von 200 nm. Es kann angenommen werden, daß in diesem Bereich die Absorption durch das Reaktormaterial wohl größer ist als durch das Lösungsmittel.

An die organische Komponente des Zweiphasensystems werden hohe Anforderungen gestellt: Sie muß chemisch inert sein und darf weder mit Wasser mischbar sein, noch darf sie die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes in dem betreffenden Wellenlängenbereich absorbieren, der für die Aktivierung der Kontakte erforderlich ist.

Die Diskussion der Auswahlkriterien für die einzelnen Komponenten eines photokatalytischen Systems macht deutlich, daß für eine erfolgreiche und effiziente Photoaktivierung der einzelnen Übergangsmetall-Komplexe die optischen Eigenschaften der Strahlungsquelle, des Reaktormaterials, der Lösungsmittel, sowie die Absorptionsspektren der Komplexe berücksichtigt werden müssen. Abb. 3-15 zeigt das Emissionsspektrum der Strahlungsquelle, sowie das Absorptionsspektrum des aktivierten Fe-(III)-Carboxylato-Komplexes der Decarboxylierungs-Reaktion. Weiterhin sind die Durchlässigkeitsgrenzen der Lösungsmittel und des Reaktormaterials berücksichtigt worden.

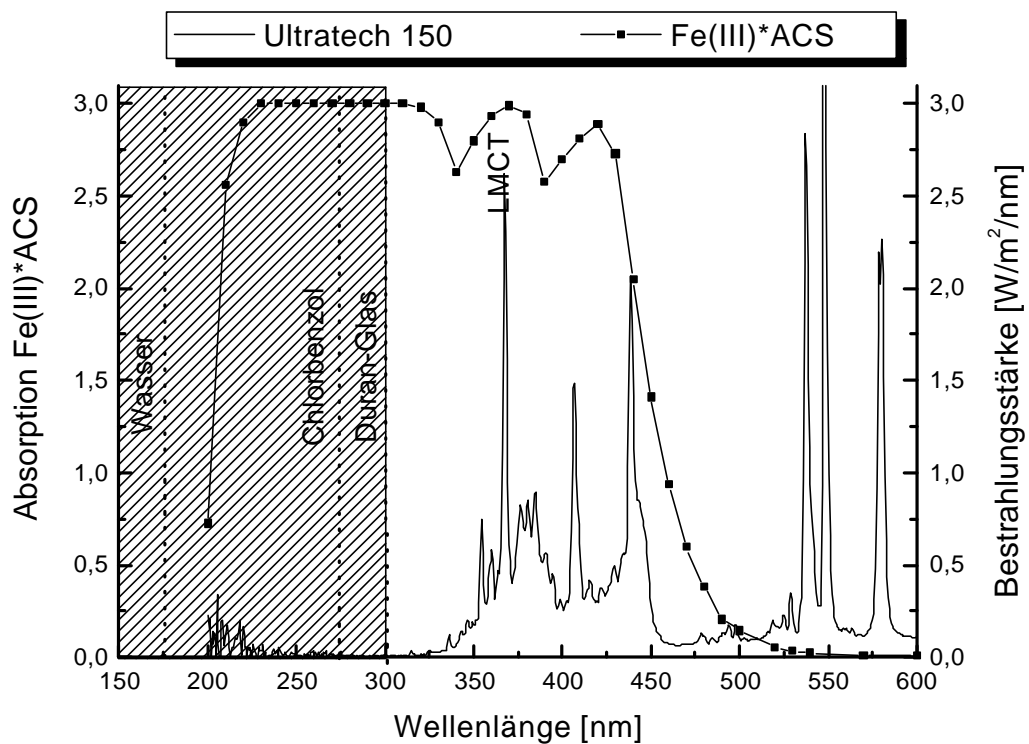


Abb. 3-15: Strahlungsdichte der Lampe Ultratech 150 und Absorptionsspektren der verwendeten Komponenten des Reaktionssystems

Der angeregte Fe-Carboxylato-Komplex absorbiert Licht im nahen UV-Bereich, wobei die erforderliche Wellenlänge für den *ligand metal charge transfer* LMCT bei ca. 375 nm liegt. Um den Carboxylato-Komplex bei dieser Wellenlänge zu aktivieren, muß auch die Strahlungsquelle bei dieser Wellenlänge ein Emissionsmaximum besitzen. Aus Abb. 3-15 geht hervor, daß diese Forderung mit der Lampe Ultratech 150 erfüllt wird. In dem oben dargestellten Zweiphasensystem liegen die unteren Grenzwellenlängen der Lösungsmittel bei 185 nm für Wasser bzw. 270 nm für Chlorbenzol und diejenige des Reaktormaterials Duran bei 300 nm. Es ist erkenntlich, daß die Lösungsmittel und das Reaktormaterial für die betreffende Photodecarboxylierungs-Reaktion gut geeignet sind, da die einzelnen unteren Grenzwellenlängen alle deutlich unterhalb von 375 nm liegen, so daß die Aktivierung des Carboxylato-Komplexes durch diese Komponenten nicht wesentlich beeinflußt wird.

Kapitel 4

Material und Methoden

Nach eingehender Voruntersuchung stellte sich heraus, daß die Problemstellung am Beispiel folgender Reaktionen studiert werden konnte. Es wurde eine Decarboxylierung von 2-Allylphenoxyessigsäure zu 2-Allylphenol ausgewählt, an die sich eine Hydrierung des entstandenen Zwischenproduktes zu 2-Propylphenol anschließt. In diesem Kapitel wird der Meßplatz beschrieben, der zur Untersuchung der Einflüsse auf das beschriebene Reaktionssystem Verwendung findet. Weiterhin wird auf die Analytik eingegangen, die es ermöglicht, die Konzentration der einzelnen Komponenten des Reaktionssystems in Abhängigkeit von der Zeit zu verfolgen. Anschließend wird die verwendete Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei der Diffusion der Komponenten durch die Polymermembran behandelt.

4.1 Aufbau des Meßplatzes

Zur Untersuchung des photokatalytischen Modellsystems wurde ein Meßplatz aufgebaut, welcher schematisch in Abb. 4-1 dargestellt ist. Der Aufbau gliedert sich in die Bereiche Gasversorgung, Reaktorsystem, Kühlkreislauf und Strahlungsquelle.

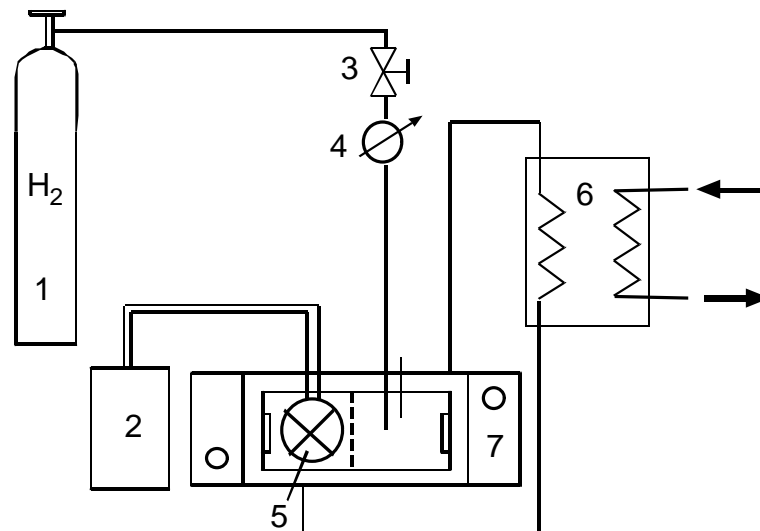


Abb. 4-1: Schematischer Aufbau des Meßplatzes

- | | | | |
|----|----------------------|----|--------------------------------|
| 1. | Gasflasche | 5. | Quecksilbermitteldrucklampe |
| 2. | Lampenvorschaltgerät | 6. | Thermostat mit äußerer Kühlung |
| 3. | Nadelventil | 7. | Reaktorsystem |
| 4. | Manometer | | |

4.1.1 Gasversorgung

Die Gasversorgung mit Wasserstoff zur Durchführung der Hydrier-Reaktion erfolgte aus handelsüblichen Stahlflaschen der Firma Linde (Wasserstoff der Reinheit 5.0). Die Gasflasche ist mit einem Druckminderventil und einem Nadelventil ausgestattet, um einen konstanten Volumenstrom über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten.

4.1.2 Reaktorsystem

Das Reaktorsystem wird als Batch-Reaktor betrieben. Er besteht aus zwei doppelwandigen Duran-Glashälften, die mit Hilfe eines mechanischen Gestells an ihren plan geschliffenen Längsseiten zusammengepreßt werden können. Zwischen

den beiden Glashälften werden zwei Dichtungsringe aus Teflon eingespannt, welche die Teflonmembran fixieren. Hierdurch entsteht ein Reaktor mit zwei Kammern. In jede Glashälfte ist ein Zu- und Ablauf für einen Wasserkühlkreislauf eingearbeitet. Zudem enthält jede Hälfte an der Oberseite eine 14,5 mm Öffnung mit Schraubgewinde, über welche die Lösungsmittel eingefüllt werden können und über die die Gasversorgung erfolgt. Die Öffnungen beider Glashälften werden über einen Aufsatz miteinander verbunden, damit sich während der Begasung mit Wasserstoff im Laufe der Reaktion zwischen den beiden Kammern keine Druckdifferenz aufbaut. Der Aufsatz läßt sich an den oberen beiden Öffnungen mit Schraubkappen, in denen Gummisepten integriert sind, abdichten. Durch die Septen können während der Reaktion mit Hilfe von Spritzen mit aufgesteckten Kanülen in jeder Kammer Proben der organischen Phase entnommen werden.

An den beiden Längsseiten des Reaktors sind je ein handelsüblicher Magnetrührer der Fa. Ismatek senkrecht befestigt. An den Rührern wurden die Heizplatten entfernt. Auf diese Weise können mit den darunter liegenden magnetischen Drehscheiben im Reaktor zwei Rührfische an den planaren Längsseiten gehalten werden. So ist auch bei hohen Rührgeschwindigkeiten sichergestellt, daß die Rührfische im Inneren des Reaktors an den Wänden gehalten werden. Abb. 4-2 zeigt schematisch das Reaktorsystem.

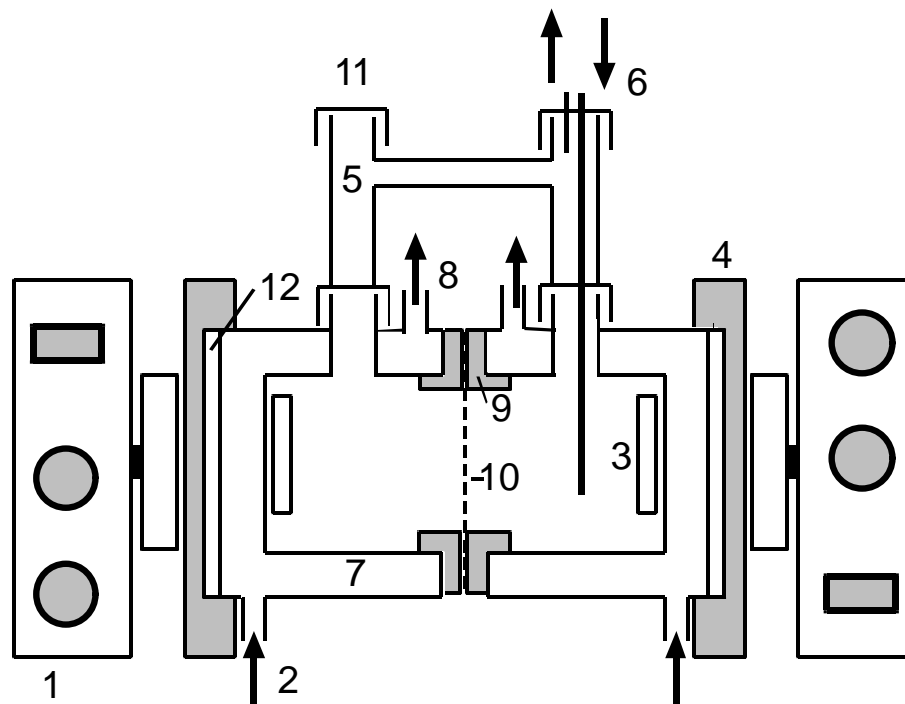


Abb. 4-2: Reaktorsystem mit Magnetrührern

- | | | | |
|----|---|-----|--|
| 1. | Magnetrührer ohne Heizplatte | 7. | Doppelwandige Reaktorhälfte aus Duran-Glas |
| 2. | Zulauf für Kühlkreislauf | 8. | Auslauf für Kühlkreislauf |
| 3. | Rührfisch | 9. | Dichtungsring aus Teflon |
| 4. | Haltegestell für Reaktor | 10. | Teflon-Membran |
| 5. | Glasaufsatz mit Schraubgewinde | 11. | Schraubkappe mit Septum |
| 6. | Kanülen für H ₂ -Gasversorgung | 12. | Gummidichtung |

4.1.3 Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle kam eine Hg-Mitteldrucklampe der Fa. Osram zum Einsatz. Bei der technischen Ausführung der Lampe Ultratech 150 handelt es sich um einen kugelförmigen Punktstrahler, der über handelsübliche Pohlschuhe mit einem Hochspannungskabel verbunden wurde (Abb. 4-3). Da der Strahler mit einer Leistung von 150 W neben der gewünschten ultravioletten Strahlung auch einen

hohen Anteil an Wärmestrahlung emittiert, sind die Drähte in unmittelbarer Nähe der Birne mit temperaturbeständigem Keramikmaterial ummantelt. Aufgrund der Wärmestrahlung mußte die Lampe in einem Abstand von 5 cm vom Reaktor entfernt aufgestellt werden. Die Strahlungsquelle wurde von drei Seiten von einem Aluminiumreflektor umschlossen. Die Abmessung des Reflektors wurde so bemessen, daß die Lampe die zu bestrahlende Kammer ausleuchtet. Gleichzeitig schützten die beiden Seitenflächen des Reflektors den Katalysator in der anderen Kammer vor Streulicht (Abb. 4-4).

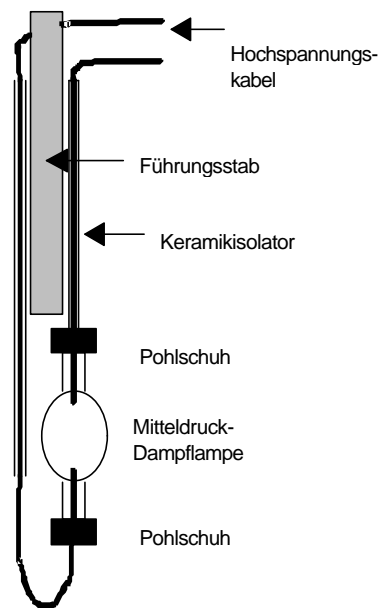


Abb. 4-3: Schematische Darstellung der Strahlungsquelle und der verwendeten Halterung

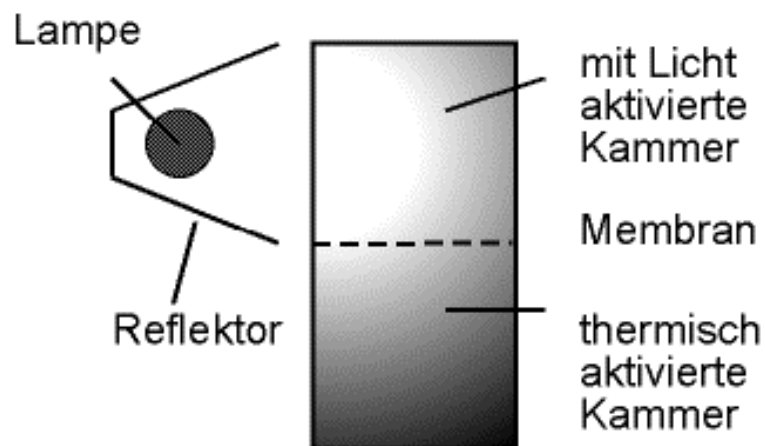


Abb. 4-4: Anordnung der Strahlungsquelle mit Reflektor am Reaktor

4.2 Herstellung der Chemikalien und Katalysatoren

Die Herstellung des Hydrierkatalysators $\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$ erfolgte gemäß der Literatur [34]. 100 mg RhCl_3 und 0,7 g Na-TPPTS wurden mit 3 ml EtOH und 3 ml Wasser versetzt und entgast. Die tiefrote Lösung wurde 2h rückflusiert und der verbleibende schwarze Rückstand wurde zum Trocknen 6 h bei 60 °C im Ölvakuum belassen.

2-Allylphenoxyessigsäure wurde hergestellt durch Kochen von 2-Allylphenol mit Chloressigsäure in wäßriger NaOH-Lösung [35, 46].

2-Propylphenolphenoxyessigsäure wurde hergestellt durch Kochen von 2-Propylphenol mit Chloressigsäure in wäßriger NaOH-Lösung [35, 46].

$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2-Allylphenol und 2-Propylphenol wurden über die Firma Lancaster bezogen und besaßen die Reinheit p.a..

4.3 Durchführung der Messungen

Der Reaktor wird mit den beiden Lösungsmitteln und dem Edukt 2-Allylphenoxyessigsäure befüllt und mit Schraubkappen mit eingelegten Septen gasdicht verschlossen (Abb. 4-5). Durch die Septen werden Kanülen gestochen, über welche die Versorgung mit Wasserstoff erfolgt. Der Reaktor wird vor jedem Versuch 30 min. mit Wasserstoff gespült. In dieser Zeit wird der Thermostat auf die gegebene Temperatur eingestellt.

Die beiden Katalysatoren werden in fester Form in zwei Einwegspritzen vorgelegt. Über die Kanülen an den Spritzen wird zuerst ein Teil der wäßrigen Phase aus dem Reaktor in die Spritzen aufgezogen, so daß sich die festen Katalysatoren in dem wäßrigen Medium lösen. Anschließend werden die beiden flüssigen Phasen mit den darin gelösten Katalysatoren über die Septen in die jeweilige Kammer des Reaktors injiziert.

Die Strahlungsquelle und die Magnetrührer sind während des Versuches eingeschaltet.

Vor jeder Probenentnahme werden die Strahlungsquelle und der Magnetrührer abgestellt. Die beiden flüssigen Phasen trennen sich innerhalb weniger Sekunden. Die Probenentnahme in den organischen Phasen erfolgte mittels Einwegspritzen mit aufgesetzten Kanülen. Nach jeder Entnahme werden die Magnetrührer und die Lampe wieder angestellt. Die in den entnommenen Proben enthaltenen Komponenten werden mittels HPLC analysiert. Auf diese Weise lassen sich die Konzentrationen der Reaktanden in den Kompartimenten mit den organischen Lösungsmitteln als Funktion der Zeit bestimmen.

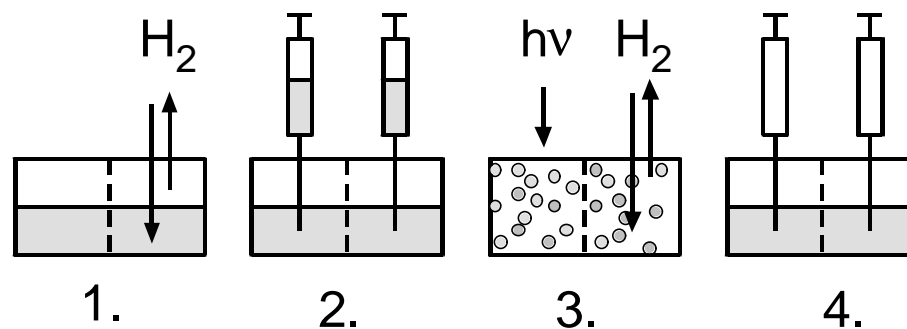


Abb. 4-5: Schematische Abfolge der einzelnen Teilschritte während eines Versuches:

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1. Sättigen mit H_2 | 2. Katalysatorzugabe |
| 3. Reaktion | 4. Probenentnahme |

Für die Untersuchung der einzelnen Teilreaktionen wurde nur eine Kammer des Reaktors verwendet. Die Polymermembran wurde durch eine undurchlässige Teflonscheibe ersetzt. Die nicht benötigte Kammer wurde vollständig mit Wasser gefüllt, um das Totvolumen der Apparatur zu verringern.

Bei der Untersuchung der Decarboxylierungs-Reaktion wurde der Reaktor 30 min mit N_2 anstelle von H_2 gespült. Die Versuchsabfolge und Probenentnahme erfolgte analog den zuvor beschriebenen Schritten.

4.4 Analytik

4.4.1 HPLC-Analytik

Die Analyse der Komponenten wurde mittels Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (*high pressure liquid chromatographie HPLC*) mit einer Anlage der Firma Spectra-Physics durchgeführt. Die Anlage bestand aus einem Autosampler SP 8875 mit 10 µL Probenschleife, einer isokratischen Pumpe der Fa. Schambeck SFD, einem UV/VIS-Detektor SP 8440, sowie einem A/D-Wandler SP 4500 CH2 mit angeschlossenen Computer und der Spectra-Physics-Software „Winner on Windows“ zur Anlagensteuerung und Datenauswertung. Die HPLC-Trennsäule wurde durch einen Säulenthmostaten der Fa. Knauer temperiert.

Die flüssigen Proben wurden mit Einwegspritzen aus dem Reaktionssystem entnommen und durch Spritzenaufsätze mit eingelegtem Filterpapier von 5 µm Porendurchmesser gepreßt und auf diese Weise von Feststoffpartikeln befreit. Die so gereinigten Proben wurden in Probenaufgabengefäße für den Autosampler gefüllt.

Die Anlage wurde mit einem isokratischen Lösungsmittelgemisch bestehend aus 65 % MeOH und 35 % Wasser nach dem Prinzip der *inversed phase chromatographie* betrieben [36]. Bei dieser Art der Chromatographie adsorbieren die Analyten auf der unpolaren stationären Phase entsprechend ihres hydrophoben Charakters. Das bedeutet, daß polare Komponenten schneller eluiert werden als nicht polare Komponenten. Als stationäre Phase kam eine Säule mit den Maßen 250 x 4,6 mm Innendurchmesser der Fa. Schambeck SFD zum Einsatz, welche mit dem Säulenmaterial Nucleosil-100-5C18, einem Silica-Gel mit aufgebracht unpolaren Oktadecyl-Gruppen, gefüllt war. Die Säule wurde im Säulenthmostaten auf 20°C temperiert. Die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase betrug 0,6 ml/min. Die Detektion der Komponenten erfolgte spektrometrisch mit dem UV-VIS-Detektor bei einer Wellenlänge von 275 nm. Das vom Detektor aufgezeichnete analoge Signal wurde von dem A/D-Wandler in digitale Signale umgewandelt und in dem Computer mit dem Auswertprogramm bearbeitet. Die Software ermöglichte es, die Peaks der

Komponenten im Chromatogramm zu integrieren. Die Bestimmung der Konzentration der Komponenten in der Probe erfolgte durch einen externen Standard.

4.4.2 UV-VIS-Analytik

Die Aufnahme der Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten des Reaktionssystems erfolgte mit einem UV-VIS-Spektrometer des Typs U-1000 der Fa. Hitachi, Ltd.

Die Emissionsspektren der eingesetzten Strahlungsquellen wurden mit einem kalibrierten Photodiodenarray-Spektrometer der Firma Gröbel ermittelt.

4.5 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Komponenten nach der „*diaphragm-cell-method*“

In dem zu untersuchenden Modellsystem finden die Reaktionen in verschiedenen Kammern eines Reaktors statt. Die entstehenden Zwischenprodukte 2-Allylphenol und 2-Propylphenoxyessigsäure müssen aus der Kammer, in welcher sie entstehen, in diejenige Kammer transportiert werden, in der sie zum entsprechenden Endprodukt umgesetzt werden. Der Transport geschieht dabei mittels Diffusion. Es ist deshalb erforderlich, die Geschwindigkeit der Diffusion der einzelnen Komponenten durch die Membran zu kennen.

Eine einfache Möglichkeit, die Diffusionskoeffizienten der Komponenten zu bestimmen, ist die Anwendung der „*diaphragm cell method*“ [37, 38]. Bei dieser Methode unterteilt eine poröse Membran (*diaphragm*) eine Zelle, die mit einem Lösungsmittel gefüllt ist, in zwei Kammern. In der einen Kammer wird in dem Lösungsmittel eine gegebene Komponente A gelöst. Die Konzentration von A ist in den beiden Kammern der Zelle folglich verschieden groß. Wenn beide Lösungen

mechanisch intensiv durchmischt werden, kann angenommen werden, daß bei einer Membran mit konstanter Dicke l alle Konzentrationsgradienten nur in der Membran auftreten (Abb. 4-6).

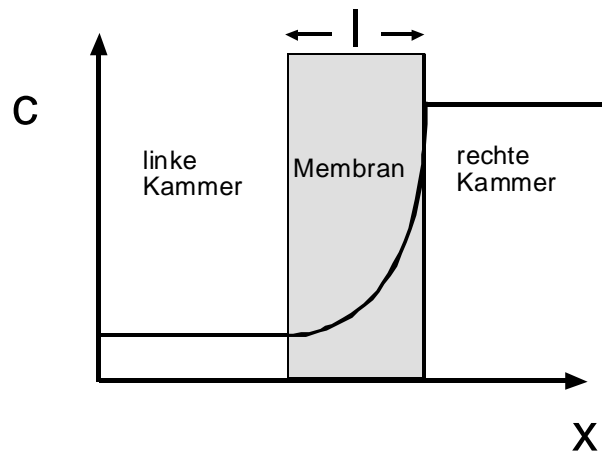


Abb. 4-6: Konzentrationsverlauf einer gegebenen Komponente A in der Membran und in beiden Kammern; l : Membrandicke; c : Konzentration der Komponente A

Wird darüber hinaus angenommen, daß quasi-stationäre Verhältnisse vorliegen, dann gilt für die zeitliche Änderung der Konzentrationen der Komponente A in der linken Kammer [39]:

$$\frac{dC_A^L}{dt} = J_A(t) \frac{A_f}{V_L} \quad (4.1)$$

In der rechten Kammer ist einzusetzen:

$$\frac{dC_A^R}{dt} = -J_A(t) \frac{A_f}{V_R} \quad (4.2)$$

mit:

$J_A(t)$: Fluß der Komponente A zur Zeit t

V_R : Volumen der rechten Kammer

V_L : Volumen der linken Kammer

A_f : freie Fläche der Membran

C_A^R : Konzentration von A in der rechten Kammer

C_A^L : Konzentration von A in der linken Kammer

Subtrahiert man Glg. (4.1) von Glg. (4.2), so ergibt sich:

$$\frac{d(\Delta C_A)}{dt} = -J_A(t) A_f \left(\frac{1}{V_L} + \frac{1}{V_R} \right) \quad (4.3)$$

mit:

$$\Delta C_A = C_A^R - C_A^L \quad (4.4)$$

Da die Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten konzentrationsabhängig sind, mißt man bei dem Verfahren einen mittleren Diffusionskoeffizient $\bar{D}(t)$, der durch die Beziehung

$$\bar{D}(t) = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_A^L}^{C_A^R} D dc \quad (4.5)$$

gegeben ist.

Da

$$\frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_A^L}^{C_A^R} D dc = -\frac{1}{\Delta C_A} \int_{l=0}^l D \frac{\partial C}{\partial x} dx \quad (4.6)$$

gilt, wird mit

$$J_A(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.7)$$

daher:

$$\bar{D}(t) = \frac{1}{\Delta C_A} J_A(t) \int_{l=0}^l dx \quad (4.8)$$

d. h.:

$$\bar{D}(t) = \frac{1}{\Delta C_A} J l \quad (4.9)$$

Damit gilt für Glg. (4.3):

$$\frac{d\Delta C_A}{dt} = \bar{D}(t) \frac{A_f}{l} \left(\frac{1}{V_L} + \frac{1}{V_R} \right) \Delta C_A \quad (4.10)$$

Zusammenfassen aller Konstanten zu einer spezifische Zellenkonstante

$$\mathbf{b} = \frac{A_f}{l} \left(\frac{1}{V_L} + \frac{1}{V_R} \right) \quad (4.11)$$

und Umformen ergibt:

$$\frac{1}{\Delta C_A} \frac{d\Delta C_A}{dt} = \mathbf{b} \bar{D}(t) \quad (4.12)$$

Integriert man Glg. (4.12), so ergibt sich

$$\ln \frac{\Delta C_A^0}{\Delta C_A^t} = \mathbf{b} \int_{t=0}^t \bar{D}(t) dt \quad (4.13)$$

Hierbei bezeichnen ΔC_A^0 die Konzentrationsdifferenz der Komponente A in den beiden Kammern zur Zeit 0 und ΔC_A^t die Konzentrationsdifferenz der Komponente A in den beiden Kammern zur Zeit t. Da die Messung über eine längere Zeit läuft, wird ein über die Meßzeit gemittelter Diffusionskoeffizient, \tilde{D} , eingeführt.

Mit

$$\tilde{D} = \frac{1}{t} \int_0^t \bar{D}(t) dt \quad (4.14)$$

ergibt sich mit Glg. (4.13) schließlich:

$$t \ln \frac{\Delta C^0}{\Delta C^t} = b \tilde{D} \quad (4.15)$$

Zur Bestimmung des Produktes $b \cdot \tilde{D}$ wurde der Reaktor mit dem Lösungsmittel Chlorbenzol gefüllt und auf 60 °C temperiert. In die rechte Kammer des Reaktors wurde anschließend 2-Allylphenol bzw. 2-Propylphenol gegeben und beide Kammern wurden intensiv mit Hilfe der Magnetrührer gerührt. Die Entnahme der Proben in beiden Kammern erfolgte mit Einwegspritzen wie in der Durchführung in Kapitel 4.3 beschrieben. Die Konzentrationen der Komponenten wurden mittels HPLC-Analytik bestimmt. Auf diese Weise konnte der Konzentrationsverlauf von 2-Allylphenol als Funktion der Zeit in beiden Kammern ermittelt werden (Abb. 4-7).

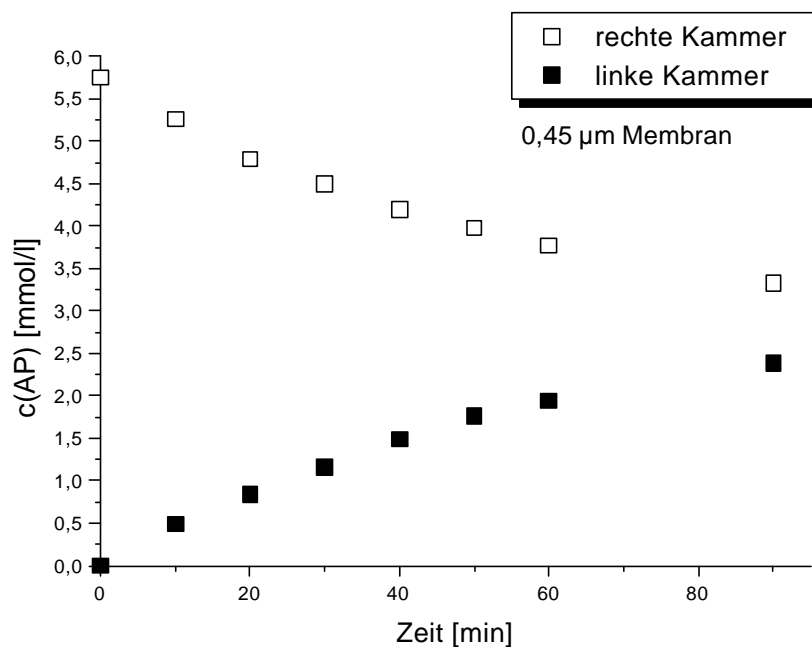


Abb. 4-7: Konzentrationsverlauf von 2-Allylphenol in beiden Kammern des Reaktors; 0,45 µm Membran; 60°C

Durch Auftragung von $\ln \frac{\Delta C_A^0}{\Delta C_A^t}$ als Funktion der Zeit kann das Produkt $b \cdot \tilde{D}$ aus der Steigung der Geraden bestimmt werden (Abb. 4-8).

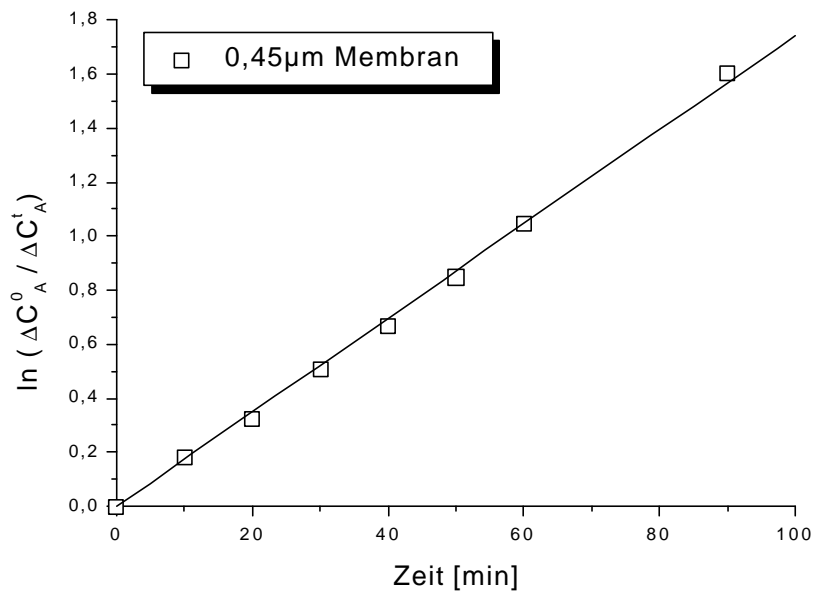


Abb. 4-8: Bestimmung des Produktes aus $b \cdot \tilde{D}$

Wie später gezeigt wird, wird bei der Auswertung der kinetischen Untersuchungen nicht der Wert von \tilde{D} benötigt, sondern der des hier bestimmten Produktes $b \cdot \tilde{D}$. Diese Werte sind für die Komponenten AP und PP in Tabelle 4-9 aufgelistet.

Komponente	$b \cdot \tilde{D}$ [1/min]
AP	0,018
PP	0,018

Tab. 4-9: Produkt $b \cdot \tilde{D}$ für die Komponenten AP, PP

Innerhalb der Meßgenauigkeit sind die Werte identisch. Dies überrascht nicht, da die Moleküle praktisch gleiche Masse und gleiche Molekülgröße haben. Tatsächlich unterscheiden sich die beiden Moleküle nur in einer Doppelbindung.

Kapitel 5

Meßergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird anhand des beschriebenen Modellsystems diskutiert, ob es möglich ist, ein multifunktionales Photokatalysatorsystem mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen aufzubauen. Dazu werden zuerst geeignete Katalysatoren für die einzelnen Teilreaktionen des Modellsystems ausgewählt. Die Teilsysteme werden mit den gewählten Katalysatoren betrieben und die wesentlichen Einflußgrößen auf die einzelnen Reaktionen werden bestimmt. Anschließend werden die Teilsysteme zu einem gekoppelten System zusammengefügt. Dabei wird untersucht, ob die Unterteilung des Reaktors in Kompartimente auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen der Reaktionen einen wesentlichen Einfluß ausübt. Abschließend werden aus dem Modellsystem Folgerungen gezogen, wie sich multifunktionale System mit homogenen Katalysatoren aufbauen lassen.

5.1 Auswahl der Katalysatoren für beide Teilsysteme

Für die beiden Teilsysteme des vorgestellten gekoppelten Reaktionssystems kommen mehrere homogene Photokatalysatoren in Frage. Im folgenden sollen die möglichen Kontakte hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz im Reaktor betrachtet werden. Darüber hinaus soll überprüft werden, ob unerwünschte Wechselwirkungen, die zwischen den Reaktionskomponenten der einen Teilreaktion und dem

Katalysator der anderen Teilreaktion (vgl. Modellsystem I) auftreten, schon von vornherein durch die Auswahl eines geeigneten Kontaktes umgangen werden können.

5.1.1 Wahl des Photodecarboxylierung-Katalysators

Tab. 5-1 zeigt mögliche Photokatalysatoren und Photosensibilisatoren, welche Säuren des Types $R-XCH_2COOH$ unter Bestrahlung mit Licht decarboxylieren.

Name	Stoff	wasserlöslich	Literatur
Benzophenon	Sensibilisator	nein	[40-42]
Xanthon	Sensibilisator	nein	[40-42]
Fluorenon	Sensibilisator	nein	[40-42]
Anthracen	Sensibilisator	nein	[43]
Perylen	Sensibilisator	nein	[43]
Phenanthren	Sensibilisator	nein	[43]
Acridin	Sensibilisator	nein	[44]
Phenazin	Sensibilisator	nein	[44]
Titandioxid	Katalysator	nein	[45]
Methylenblau	Sensibilisator	ja	[44], [46]
$FeCl_3$	Reaktand	ja	[47], [48]

Tab. 5-1: Photodecarboxylierung von Säuren des Typs $R-X-CH_2COOH$
($X=O, S, NH, NR$)

Photosensibilisatoren wie die Heteroaromaten Acridin, Perylen, Phenanthren oder Phenazin sind für die Verwendung im betrachtete Modellsystem ungeeignet, da sie nur in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Aus dem gleichen Grund können die aromatischen Ketone Benzophenon, Xanthon und Fluorenon nicht verwendet werden.

Die Verwendung des Photokatalysators Titandioxid für die Decarboxylierung würde den Vorteil bringen, daß das System mit einem chemisch unempfindlichen Katalysator betrieben werden könnte. Zum einen ist Titandioxid chemisch inert

gegenüber Wasserstoff, welcher für die Hydrierung benötigt wird und deshalb im System vorhanden ist, zum anderen kann angenommen werden, daß der Halbleiter durch Strahlung nicht so schnell zerstört wird wie die empfindlicheren Übergangsmetall-Komplexe. Allerdings würden durch den Einsatz eines heterogenen Kontaktes zusätzliche Transportprobleme in das Modellsystem hineingebracht werden. Da die einzelnen Komponenten entlang der Reaktionsfolge schon eine Polymermembran durchdringen müssen, soll jeder weitere Transportprozeß vermieden werden.

Der Sensibilisator Methylenblau, ein Phenothiazinfarbstoff, liegt in ionischer Form vor. Er ist deshalb sehr gut wasserlöslich und wäre für ein Zweiphasensystem geeignet. Darüber hinaus könnte durch den Einsatz eines Farbstoffes während der Reaktion anhand der Färbung jederzeit kontrolliert werden, ob dieser noch intakt ist oder bereits zerstört wurde. Methylenblau ist aber auch ein Redoxindikator mit einer Elektromotorischen Kraft von $EMK=+0,01\text{ V}$ [49]. Er wird deshalb von Wasserstoff reduziert. Wasserstoff wird für die Hydrierungsreaktion in der anderen Kammer des Membranreaktors benötigt. Der Wasserstoff kann durch die Polymermembran in die Kammer der Photodecarboxylierungsreaktion diffundieren und dort den Sensibilisator reduzieren. Vorversuche haben gezeigt, daß nach maximal zwei Stunden das eingesetzte Methylenblau zerstört wurde, was an der Entfärbung des Farbstoffes erkennbar war.

Es stellt sich die Frage, ob der reduzierte Farbstoff nicht wieder reaktiviert werden kann. Eine Oxidation mit Sauerstoff kommt nicht in Frage, da zum einen die Hydrierkontakte sauerstoffempfindlich sind und zum anderen Sauerstoff und Wasserstoff ein explosives Gemisch bilden können. Jedoch läßt sich die reduzierte Leuko-Form des Sensibilisators durch Zugabe von Fe(III)-Salzen wieder zurückoxidieren, wobei das Eisen(III)-Ion zum Eisen(II)-Ion reduziert wird. Hierbei stellt sich dabei ein photostationäres Gleichgewicht ein [50].

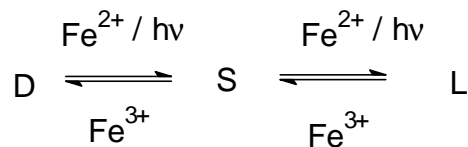


Abb. 5-2: Schematische Photoredoxreaktion zwischen dem Farbstoff Methylenblau (D: Dye) und Eisen-Ionen; S: Semiquinone-Form des Farbstoffes, L: Leuko-Form des Farbstoffes [50]

Das Teilsystem mit der Photodecarboxylierungs-Reaktion ließe sich mit dem Sensibilisator Methylenblau in Verbindung mit einem Eisen(III)-Salz als Überschußkomponente realisieren. Allerdings ist schon Fe(III)chlorid allein ohne weitere Zusätze in der Lage, in einer photochemischen Reaktion die oben angeführten Carbonsäuren zu decarboxylieren. Da angestrebt wird, ein möglichst einfaches System aufzubauen, damit möglichst wenige Reaktionsteilnehmer unerwünschte Wechselwirkungen eingehen können, soll für alle weiteren Untersuchungen das Eisen(III)-Salz für die Decarboxylierungs-Reaktionen verwendet werden.

5.1.2 Auswahl des Hydrier-Katalysators

Tabelle 5-3 zeigt mögliche homogene Katalysatoren für die Hydrierung von 2-Allylphenol und 2-Allylphenoxyessigsäure.

Katalysator	mögliche Art der Aktivierung	wasserlöslich	Literatur
$\text{Rh}(\text{PPH}_3)_3\text{Cl}$	<i>hm</i> + Δ	nein	[51-54]
$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPH}_3)_2$	<i>hm</i> + Δ	nein	[55], [56], [10], [57-60]
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_3$	Δ	nein	[61]
$[\text{RhCl}(\text{dpm})_3]^{3-}/$ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Ascorbat}$	<i>hm</i>	ja	[62-64]
$\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$	Δ	ja	[65-69], [34]

Tab. 5-3: Auswahl möglicher Katalysatoren für die Hydrierung von AP und ACS;
 Δ : thermische Aktivierung; *hm* : Aktivierung mit Licht;
dpm: 3-diphenylphosphino-benzenesulphonate;
TPPTS: Triphenylphosphintrisulfonat

Der klassische Wilkinson-Katalysator $\text{Rh}(\text{PPH}_3)_3\text{Cl}$ läßt sich sowohl thermisch [54] als auch durch Bestrahlung mit Licht [51-53], durch Abspaltung eines PPH_3 -Liganden, aktivieren. Jedoch ist er nur in organischen Lösungsmitteln löslich, so daß er für eine Hydrierung im Zweiphasensystem nicht geeignet ist. Allerdings kann durch Modifikation der Liganden der gesamte Rhodium-Komplex wasserlöslich gemacht werden. So führt die Sulfonierung einer Phenylgruppe zumindest einer der PPH_3 -Gruppen zu dem Komplex $\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$, welcher sich gut in einer wässrigen Phase löst und auch in der Industrie im Rhône-Poulenc-Verfahren [65] für die Hydroformylierung in Zweiphasensystemen eingesetzt wird. Dieser Hydrierkontakt läßt sich jedoch nur thermisch aktivieren. Der Iridium-Komplex $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPH}_3)_2$, der oft als Vaska-Komplex bezeichnet wird, kann zwar durch Bestrahlung aktiviert werden [55-56], besitzt aber ebenso wie der Wilkinson-Katalysator den Nachteil, daß er nur in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Darüber hinaus ist er feuchtigkeitsempfindlich [70], so daß er für die Hydrierung in einem wässrigen

Zweiphasensystem ungeeignet ist. Die gleichen Einschränkungen gelten für den Rhodium-Komplex $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPH}_3)_3$.

Es existiert aber ein Katalysatorsystem, das sowohl wasserlöslich ist als auch durch Bestrahlung mit Licht aktiviert werden kann [62]. Als Hydrier-Katalysator kommt dabei der Komplex $[\text{RhCl}(\text{dpm})_3]^{3-}$ zum Einsatz. Für den Aufbau eines photokatalytischen Systems mit diesem thermischen aktivierten Komplex wird zusätzlich $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Sensibilisator, sowie Ascorbinsäure als künstlicher Elektronen-Donator benötigt [62]. Dieses Katalysatorsystem besitzt jedoch den Nachteil, daß es nicht stabil ist.

Aus praktischen Gründen soll deshalb für die Hydrierung von 2-Allylphenol und 2-Allylphenoxyessigsäure der einfacher zu handhabende Rhodium-Katalysator $\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$ verwendet werden, auch wenn das mit dem Nachteil verbunden ist, daß sich dieser Kontakt nur thermisch aktivieren läßt.

Die oben aufgeführte Auswahl an Katalysatoren zeigt, daß es prinzipiell möglich ist, das Modellsystem mit zwei Photokatalysatoren zu realisieren. Die Freiheiten, welche mit einer Aktivierung beider Teilschritte mit Licht verbunden wären, würden jedoch durch ein komplexeres System mit zusätzlichen Reaktionsteilnehmern, sowie mit einer geringeren Stabilität erkauft werden. Da sich die Untersuchungen bezüglich der Brauchbarkeit und Grenzen des gewählten Reaktors auch mit dem vereinfachten Modellsystem durchführen lassen, soll für alle folgenden Untersuchungen dieses vereinfachte System, bestehend aus einer photochemischen Decarboxylierung mit Fe(III)chlorid und einer thermischen Hydrierung mit $\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$ als Katalysator, verwendet werden.

5.2 Charakterisierung der Teilreaktionen

5.2.1 Mechanismus der Photodecarboxylierung

Das Eisen(III)-Salz ist in der wäßrigen Phase gelöst, die Edukte ACS oder PCS befinden sich in der organischen Phase. Der Reaktion findet deshalb an der Phasengrenze statt. Hierbei bildet in einem ersten Schritt das Eisen(III)-Ion mit der Carboxylatgruppe der substituierten Essigsäure (ACS oder PCS) einen Koordinationskomplex oder zumindest ein locker gebundenes Ionenpaar [71], (Abb. 5-4).

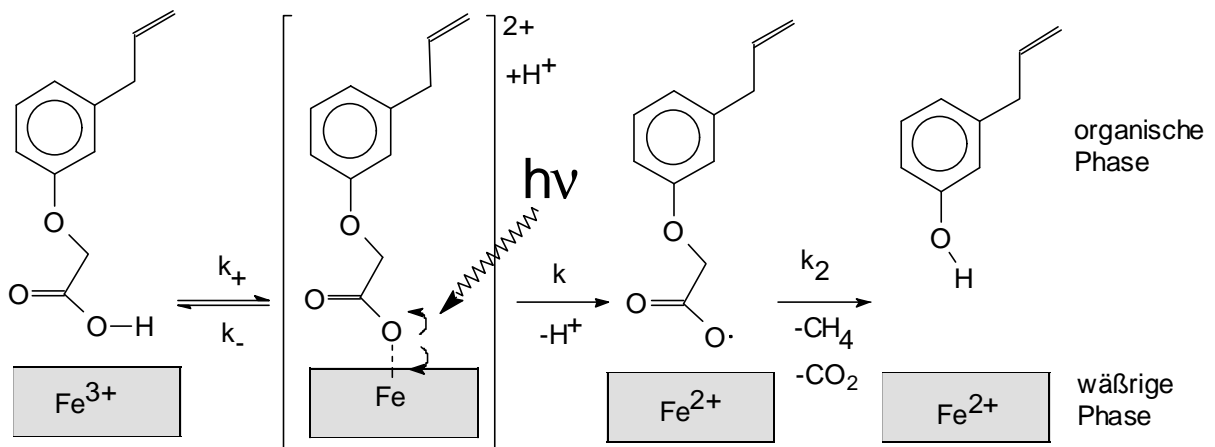


Abb. 5-4: Vereinfachter Mechanismus der Photodecarboxylierung

In einem zweiten Schritt erfolgt in einer photochemischen Reaktion ein intramolekularer Elektronenübertrag vom Carboxylat-Anion zum Eisen(III)-Ion. Dieser Schritt wird sehr wahrscheinlich durch einen LMCT (*Ligand-Metal-Charge-Transfer*) eingeleitet [72]. Das in dieser Reaktion gebildete Radikal vermag in einem folgenden Schritt einen Komplex im Grundzustand zu reduzieren, so daß nach anschließender Decarboxylierung das Produkt entsteht. Es wird angenommen, daß der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Unter der Annahme, daß es kein vorgelagertes Gleichgewicht gibt, kann für die Reaktionen, an denen der Eisen-Carboxylato-

Komplex beteiligt ist, das Stationaritätsprinzip nach Bodenstein angewandt werden. Hierbei wird davon ausgegangen, daß die zeitliche Änderungen der Konzentration des Komplexes Null gesetzt werden kann [73]. D.h. es gilt:

$$\frac{dc_K}{dt} = k_+ c_{Fe}^0 c_{ACS}^0 - k_- c_K^0 - kI c_K^0 = 0 \quad (5.1)$$

mit:

- c_{ACS}^0 : Konzentration der Säure ACS an der Phasengrenze
- c_{Fe}^0 : Konzentration an Fe(III)-Ionen an der Phasengrenze
- c_K^0 : Konzentration des Fe(III)-Carboxylato-Komplexes an der Phasengrenze
- $k_+ c_{Fe}^0 c_{ACS}^0$: thermische Bildung des Komplexes K
- $k_- c_K^0$: thermischer Zerfall des Komplexes K
- $kI c_K^0$: photochemischer Zerfall des Komplexes K

Für c_K^0 gilt daher:

$$c_K^0 = \frac{k_+}{k_- + kI} c_{Fe}^0 c_{ACS}^0 \quad (5.2)$$

Für die zeitliche Zunahme des Produktes 2-Allylphenol wird angesetzt:

$$\frac{dy}{dt} = kI c_K^0 \quad (5.3)$$

Hierbei bezeichnet y die Konzentration des Produktes 2-Allylphenol. Bei dem oben beschriebenen Ansatz tritt das Problem auf, daß die Oberflächenkonzentrationen c_K^0 , c_{ACS}^0 , c_{Fe}^0 an der Phasengrenze nicht direkt meßbar sind. Unter der Annahme einer Gibbs'schen Adsorptionsisotherme an der Phasengrenze, gilt für die Oberflächenkonzentrationen der Reaktanden:

$$c_{ACS}^0 = \frac{b_{ACS}c_{ACS}}{1 + b_{ACS}c_{ACS} + b_{Fe}c_{Fe}} \quad (5.4)$$

und

$$c_{Fe}^0 = \frac{b_{Fe}c_{Fe}}{1 + b_{ACS}c_{ACS} + b_{Fe}c_{Fe}} \quad (5.5)$$

Hierbei ist b_{ACS} der Adsorptionskoeffizient von Allylphenoxyessigsäure. Weiterhin ist:

b_{Fe} : Adsorptionskoeffizient von Eisen(III)chlorid

c_{ACS} : Konzentration der Säure in der organischen Phase

c_{Fe} : Konzentration von Eisen(III)chlorid in der wäßrigen Phase

Setzt man

$$\frac{b_{ACS}}{1 + b_{Fe}c_{Fe}} = B_{ACS} \quad (5.6)$$

so ergibt sich für das Zeitgesetz der Produktzunahme:

$$\frac{dy}{dt} = k\bar{I} \frac{b_{Fe}c_{Fe}}{(1 + b_{Fe}c_{Fe})} \frac{B_{ACS}c_{ACS}}{(1 + B_{ACS}c_{ACS})^2} \quad (5.7)$$

Da das Eisen(III)chlorid in der wäßrigen Phase im Vergleich zur Säurekonzentration in einem hohen Überschuß vorhanden ist, kann die Konzentration c_{Fe} im Verlauf der Reaktion als konstant angesehen werden. Der erste Bruch in der Differentialgleichung (5.7) wird deshalb zu einer neuen Konstante

$$K' = k\bar{I} \frac{b_{Fe}c_{Fe}}{1 + b_{Fe}c_{Fe}} \quad (5.8)$$

zusammengefaßt, so daß sich für die Glg. (5.7) ergibt:

$$\frac{dy}{dt} = K' \frac{B_{ACS}c_{ACS}}{(1 + B_{ACS}c_{ACS})^2} \quad (5.9)$$

Unter der Voraussetzung einer stöchiometrischen Umsetzung der Carbonsäure 2-Allylphenoxyessigsäure zu 2-Allylphenol ergibt sich die Konzentration y des Produktes 2-Allylphenol aus der Differenz zwischen der Anfangskonzentration c_{ACS}^{Anf} der Carbonsäure und der Säurekonzentration c_{ACS} zur Zeit t :

$$y = c_{ACS}^{Anf} - c_{ACS} \quad (5.10)$$

D.h. es gilt:

$$c_{ACS} = c_{ACS}^{Anf} - y \quad (5.11)$$

Durch Substitution von $z = B_{ACS} (c_{ACS}^{Anf} - y)$ erhält man aus Glg. (5.9):

$$\frac{dz}{dt} = -K' B_{ACS} \frac{z}{(1+z)^2} \quad (5.12)$$

Die Dgl. (5.12) kann für hinreichend kleine Werte von z angenähert werden durch:

$$\frac{dz}{dt} \approx -K' B_{ACS} z(2-2z) \quad \text{für } z \ll 1 \quad (5.13)$$

Trennung der Variablen ergibt:

$$\int_{z_0}^z \frac{dz}{z(1-2z)} = -K' B_{ACS} t \quad (5.14)$$

D.h. es ist:

$$-\ln \left(\left(\frac{1-2z}{z} \right) \left(\frac{z_0}{1-2z_0} \right) \right) = -K' B_{ACS} t \quad (5.15)$$

Zusammenfassen der Konstanten

$$B^* = \frac{z_0}{1 - 2z_0} = \frac{1 - 2B_{ACS}c_{ACS}^{Anf}}{B_{ACS}c_{ACS}^{Anf}} \quad (5.16)$$

liefert:

$$z = \frac{1}{2 + B^* e^{K'B_{ACS}t}} \quad (5.17)$$

Damit wird:

$$y(t) = c_{ACS}^{Anf} - \frac{1}{B_{ACS}} \left(\frac{1}{2 + B^* e^{K'B_{ACS}t}} \right) \quad (5.18)$$

Aus den Messungen sind die Konzentration y des Produktes sowie die Anfangskonzentration c_{ACS}^{Anf} der Carbonsäure bekannt. Da in der Konstante B^* ebenfalls B_{ACS} enthalten ist, kann Glg. (5.18) in Glg. (5.19) umgeformt werden zu:

$$y(t) = c_{ACS}^{Anf} - \left(\frac{A}{\left(\frac{A}{c_{ACS}^{Anf} - 1} \right) e^{Bt}} \right) \quad (5.19)$$

mit

$$A = \frac{1}{2B_{ACS}} \quad (5.20)$$

und

$$B = K'B_{ACS} \quad (5.21)$$

In Abb. 5-5 ist die Produktzunahme von 2-Allylphenol als Funktion der Zeit für eine geringe Anfangskonzentration dargestellt. Nach Glg. (5.19) können die Parameter A und B bestimmt werden. Aus A läßt sich anschließend die Konstante B_{ACS} ermitteln.

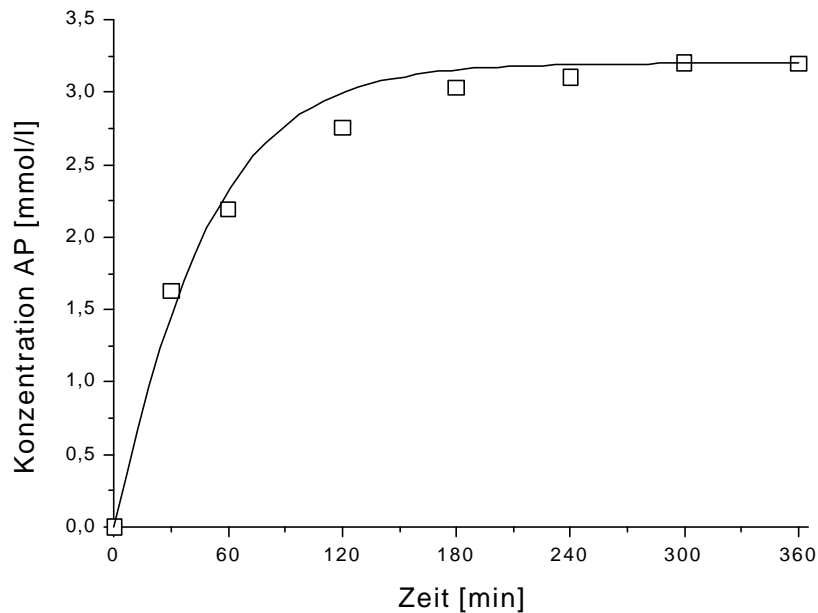


Abb. 5-5: Zunahme von 2-Allylphenol als Funktion der Zeit für eine geringe Säureanfangskonzentration
Phasenverhältnis: 25 ml wäßrige zu 50 ml organische Phase

In Tab. 5-6 sind die Werte für die Parameter A und B_{ACS} für eine geringe Säureanfangskonzentration beispielhaft aufgeführt.

Anfangskonzentration c_{ACS}^{Anf} [mmol/l]	A	B_{ACS}
1,4	13,18	0,038

Tabelle 5-6: Parameter A und B_{ACS} bei der Photodecarboxylierung von ACS bei geringer Anfangskonzentration der Carbonsäure ACS

Bei einer Anfangskonzentration der Carbonsäure von $c_{ACS}^{Anf} = 1,4$ mmol/l und einer Produktkonzentration zur Zeit $t = 0$ von Null ergibt sich für z_0 :

$$z_0 = B_{ACS} (c_{ACS}^{Anf} - y(t=0)) = 0,038 (1,4 - 0) = 0,053$$

Dieser Wert ist klein gegenüber eins. Für geringe Anfangskonzentrationen kann die Zunahme von 2-Allylphenol deshalb gut durch die Näherung (5.13) beschrieben werden. Für hohe Produktkonzentrationen hingegen ist die Bedingung $z \ll 1$ nicht mehr erfüllt. Die zeitliche Änderung der AP-Konzentration muß durch Glg. (5.12) ausgedrückt werden.

$$\frac{dz}{dt} = -K' B_{ACS} \frac{z}{(1+z)^2} \quad (5.12)$$

Trennung der Veränderlichen und Integration ergibt:

$$\int_{z_0}^z \frac{dz(1+z)^2}{z} = -K' B_{ACS} t$$

Die Lösung des Integrals lautet:

$$\ln \frac{z}{z_0} + 2(z - z_0) + \frac{1}{2}(z^2 - z_0^2) = -B_{ACS} K' t \quad (5.22)$$

Die Konstante B_{ACS} läßt sich für geringe Konzentrationen nach Glg. (5.19) aus A ermitteln. Somit ist es möglich, in Glg. (5.22) z zu bestimmen.

Durch Auftragung als Geradengleichung $-F(z) = -\left(\ln \frac{z}{z_0} + 2(z - z_0) + \frac{1}{2}(z^2 - z_0^2) \right)$

gegen die Zeit t erhält man durch Berechnung der Steigung das Produkt $B_{ACS} K'$, welches nach Glg. (5.21) zu dem Parameter B zusammengefaßt wird (Abb.5-7).

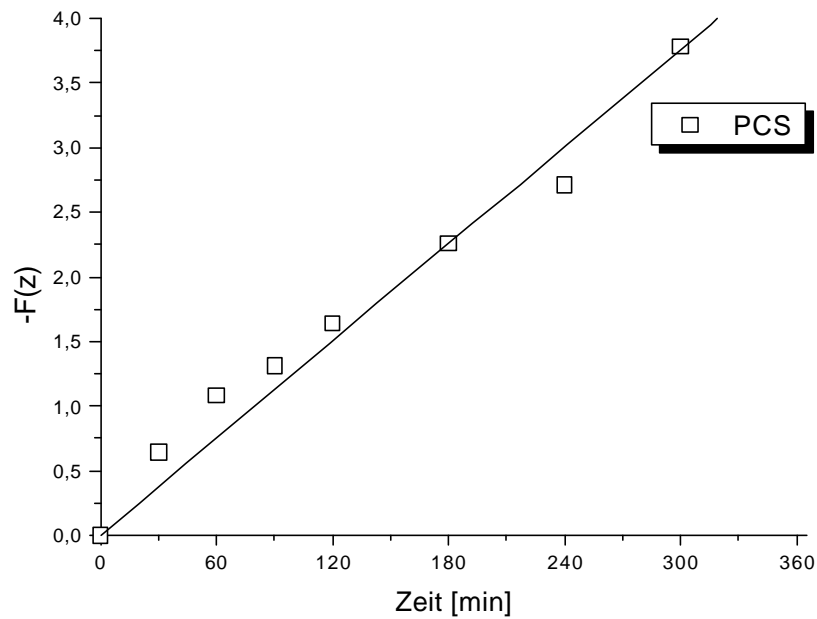


Abb. 5-7: $-F(z)$ als Funktion der Zeit t bei hohen Säurekonzentrationen
 ($c_{PCS}^{Anf} = 7,5$ mmol/l; Phasenverhältnis: 25 ml wäßrige zu 50 ml organische Phase)

5.2.2 Vergleich der Photodecarboxylierung von 2-Allylphenoxyessigsäure und 2-Propylphenoxyessigsäure

In Tabelle. 5-8 sind die Parameter für die Photodecarboxylierung von ACS und PCS einander gegenübergestellt. Dabei wurden die Parameter B für niedrige Anfangskonzentrationen mit der Näherung nach Glg. (5.19) und für hohe Anfangskonzentrationen nach der graphischen Methode nach Glg. (5.22) ermittelt.

ACS	c^{Anf} [mmol/l]	Methode	B [1/min]	B_{ACS}
	1,4	Näherung	0,03	0,038
	3,3	Näherung	0,017	0,038
	7,5	Graphische Methode	0,011	0,038
PCS	c^{Anf} [mmol/l]	Methode	B [1/min]	B_{PCS}
	3,2	Näherung	0,025	0,040
	8,5	Graphische Methode	0,013	0,040

Tab. 5-8: Vergleich der Photodecarboxylierung von ACS und PCS
Phasenverhältnis: 25 ml wäßrige zu 50 ml organische Phase

Ein Vergleich der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Parameter zeigt, daß die photochemische Decarboxylierung von PCS etwas schneller verläuft als die Decarboxylierung von ACS. So beträgt der Wert des Parameters B bei ansonsten gleicher Anfangskonzentration 0,025/min für PCS und 0,017/min für ACS. Die Parameter B_{ACS} und B_{PCS} , welche mit Hilfe der Näherung bei kleiner Säurekonzentration ermittelt wurden, sind nahezu gleich groß. Da auch die Menge des vorgelegten Fe(III)-chlorids in beiden Reaktionen gleich ist, sind auch die Adsorptionskoeffizienten b_{ACS} und b_{PCS} der Säuren gleich. D. h., die beiden Säuren adsorbieren annähernd gleich stark an der Phasengrenze. Diese Tatsache ist verständlich, da sich beide Stoffe nur in einer Doppelbindung unterscheiden und die Bildung des Komplexes an der Phasengrenzfläche nur über die Carboxylat-Gruppe des betreffenden Stoffes erfolgt. Es stellt sich die Frage, warum die Decarboxylierung der 2-Allylphenoxyessigsäure langsamer abläuft. Wenn die Säure ACS bzw. der aus ihr gebildete Carboxylato-Komplex, das eingestrahelte Licht stärker absorbiert als die Säure PCS, dann ist die Intensität des eingestrahelten Lichtes ebenso geringer und nach Glg. (5.23) der Parameter B kleiner. Die Decarboxylierung würde langsamer ablaufen.

Denkbar wäre auch, daß das Fe(III)-Kation und die elektronenreiche Doppelbindung der Allyl-Funktion eine Wechselwirkung eingehen, wobei ein Komplex gebildet wird,

welcher stabiler ist als der entsprechende Carboxylato-Komplex ohne Doppelbindung.

5.2.3 Einfluß der Eindringtiefe des Lichtes in den Reaktor auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Photodecarboxylierung

Da das Eisen(III)-Salz bei der Photodecarboxylierung im Überschuß vorgelegt wird, kann die Konzentration im Laufe der Reaktion als konstant angesehen werden. Es ist deshalb zu erwarten, daß auch der Parameter B bei verschiedenen Anfangskonzentrationen von ACS konstant ist, da er nach Glg. (5.23) nur von der Eisen(III)-Konzentration abhängig ist.

$$B = B_{ACS} K' = \frac{b_{ACS}}{1 + b_{Fe} C_{Fe}} k \bar{I} \frac{b_{Fe} C_{Fe}}{1 + b_{Fe} C_{Fe}} \quad (5.23)$$

Abb. 5-9 zeigt die ermittelten Werte für den Parameter B bei verschiedenen Anfangskonzentrationen von ACS. Dabei wurde B für geringe Anfangskonzentrationen mit der Näherung nach Glg. (5.18) berechnet, für hohe Konzentrationen erfolgte die Bestimmung von B nach der zuvor beschriebenen graphischen Methode durch Auftragung von $-F(z)$ gegen die Zeit nach Glg. (5.22).

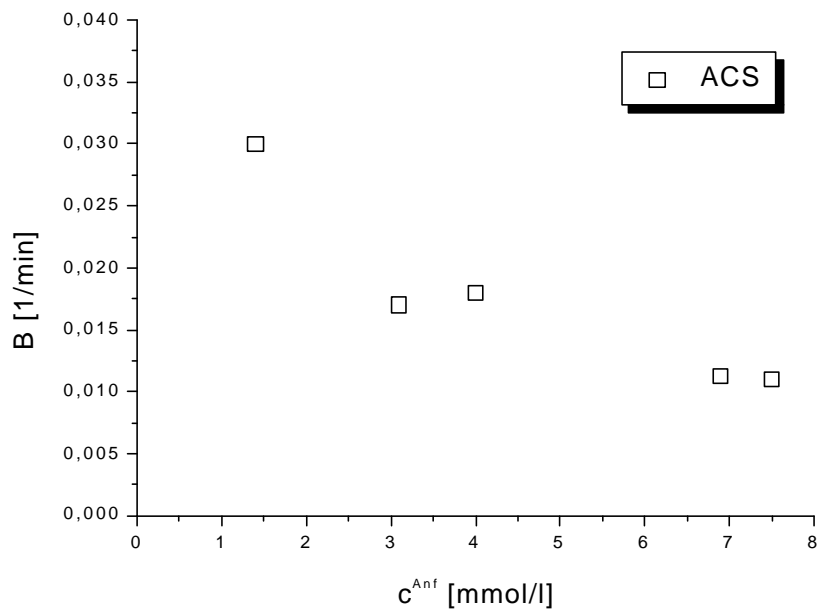


Abb. 5-9: Abhängigkeit des die Decarboxylierung bestimmenden Parameters B von der Anfangskonzentrationen von ACS

Phasenverhältnis: 25 ml wäßrige zu 50 ml organische Phase

Es ist ersichtlich, daß der Parameter B nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Anfangskonzentration von ACS kleiner wird. Eine Möglichkeit diese Beobachtung zu deuten, besteht in der Annahme, daß die mittlere Intensität \bar{I} des in den Reaktor eingestrahlten Lichtes nicht konstant ist. Abb. 5-10 zeigt schematisch den Reaktor mit der räumlichen Ausdehnung L , in welchen Licht mit der Anfangsintensität I_0 von außen eingestrahlt wird.

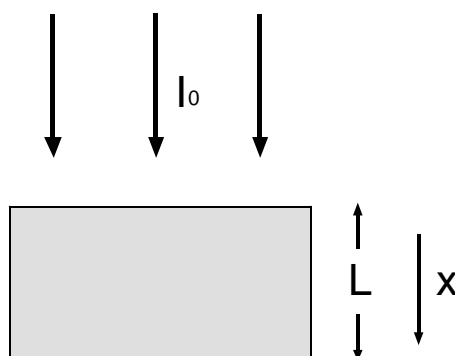


Abb. 5-10: Eindringen von Licht der Intensität I_0 in den Reaktor mit der Länge L

Da das Licht im Reaktor von dem Komplex K absorbiert wird, schwächt sich die Lichtintensität entlang der Einstrahlrichtung ab. Unter Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes [74] gilt für die Intensität I in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x :

$$I(x) = I_0 e^{-acx} \quad (5.24)$$

mit:

I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichtes am Anfang des Reaktors

c : Konzentration des Komplexes K

x : Ortskoordinate

a : Schwächungsfaktor

Mittelt man über die gesamte Länge L des Reaktors, so ergibt sich die mittlere Intensität \bar{I} :

$$\bar{I} = \frac{1}{L} \int_0^L I(x) dx$$

Eingesetzt in Glg. (5.24):

$$\bar{I} = \frac{I_0}{L} \frac{1}{ac} [1 - e^{-acL}] \quad (5.25)$$

Für den Parameter B gilt:

$$B = B_0 \bar{I} = B_0 \frac{1}{acL} [1 - e^{-acL}] \quad (5.26)$$

d.h. es ist:

$$cB = B_0 \frac{1}{aL} [1 - e^{-acL}] \quad (5.27)$$

In der folgenden Abbildung ist das Produkt $c^{Anf} \cdot B$ als Funktion von c^{Anf} aufgetragen.

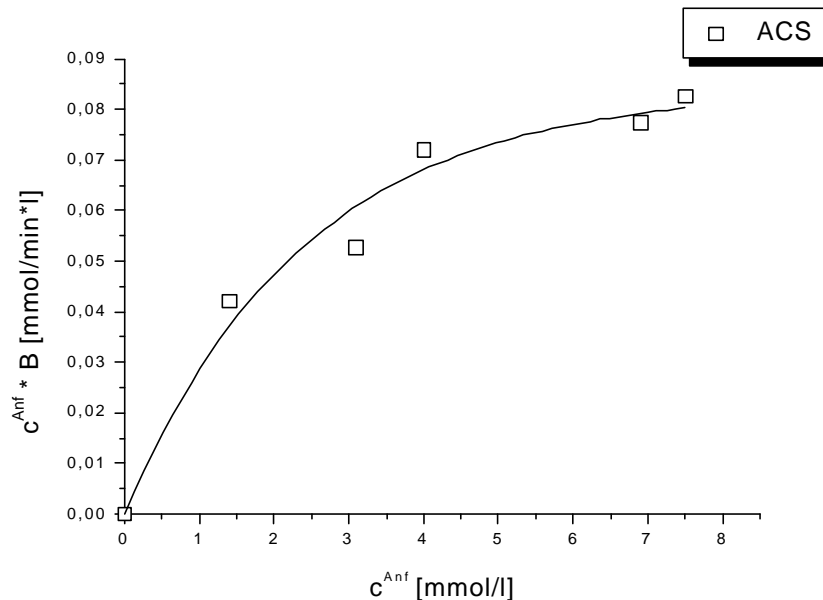


Abb. 5-11: Konzentrationsabhängigkeit des Parameters B

Phasenverhältnis: 25 ml wäßrige zu 50 ml organische Phase

Für hohe Anfangskonzentrationen wird der Wert der e-Funktion in Glg. (5.27) sehr klein, so daß sich das Produkt $c \cdot B$ asymptotisch dem Wert $\frac{B_0}{aL}$ annähert. Ist $\frac{B_0}{aL}$ bekannt, so lassen sich die ermittelten Meßwerte in Abb. 5-11 an die Funktion nach Glg. (5.27) anpassen. Auf diese Weise kann ein Wert für das Produkt aL erhalten werden und der Parameter B_0 läßt sich berechnen. Aus den oben angeführten Meßwerten wird für B_0 ein Wert von 0,035/min ermittelt.

Für sehr kleine Konzentrationen ist das Produkt $acL \ll 1$. Dann gilt:

$$e^{-acL} \approx 1 - acL$$

Glg. (5.26) liefert dann:

$$B = B_0 \frac{1}{acL} [1 - (1 - acL)] = B_0$$

Geht die Konzentration des Komplexes gegen Null, so nähert sich B dem Wert von B_0 an und es gilt:

$$\bar{I} = I_0 \quad (5.28)$$

Das bedeutet, das gesamte in den Reaktor eingestrahlte Licht wird für die photochemische Reaktion genutzt.

5.2.4 Einfluß des Phasenverhältnisses auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Photodecarboxylierung

Es kann angenommen werden, daß die Photodecarboxylierung der Säuren über einen Carboxylato-Komplex verläuft, welcher anschließend durch Bestrahlung mit Licht decarboxyliert. Diese Reaktion findet an der Phasengrenzfläche statt. Es stellt sich deshalb die Frage, ob sich die Reaktionsgeschwindigkeit steigern läßt, wenn die Fläche der Phasengrenze erhöht wird. Abb. 5-12 zeigt die Abhängigkeit des die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Parameters B vom Phasenverhältnis.

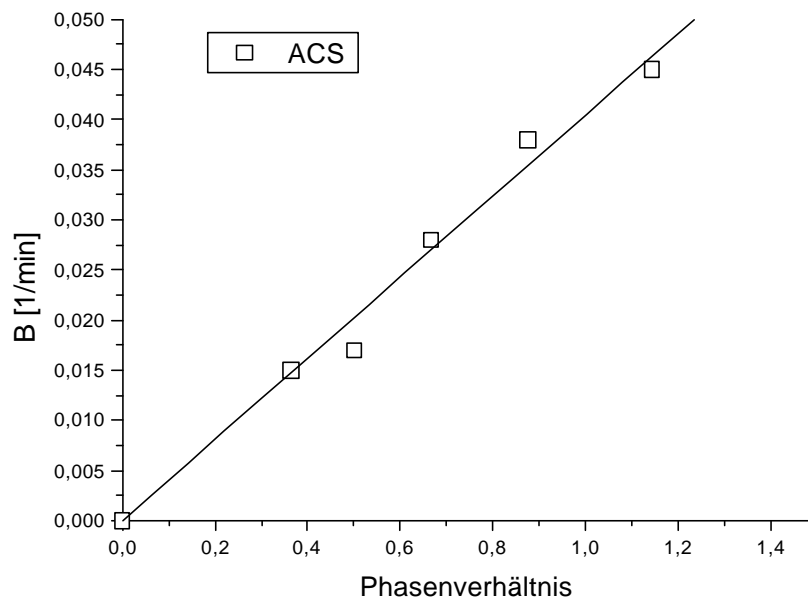


Abb. 5-12: Abhängigkeit des die Decarboxylierungsgeschwindigkeit bestimmenden Parameters B vom Phasenverhältnis wäßriger zu organischer Phase

Es wird in Abb. 5-12 deutlich, daß bei einer Zunahme der wäßrigen Phase bei sonst gleichen Konzentrationen der Komponenten in den Phasen die Reaktionsgeschwindigkeit linear ansteigt. Im betrachteten Teilsystem ist die wäßrige Phase in der organischen Phase dispergiert. Durch das Durchmischen beider Phasen mit Hilfe des Magnetrührers entstehen Flüssigkeitstropfen mit einer bestimmten Größe. Die Größe der Tröpfchen ist abhängig von der Beschaffenheit der beiden verwendeten Lösungsmittel (Oberflächenspannung) und von der Rührgeschwindigkeit des Magnetrührers. Da die Rührgeschwindigkeit konstant gehalten wird, kann angenommen werden, daß die Tröpfchen immer gleich groß sind. Durch eine Vergrößerung der Menge der wäßrigen Phase wird die Anzahl der Flüssigkeitströpfchen erhöht. Mit der Anzahl der Tröpfchen steigt auch die Gesamtoberfläche an. Da die Reaktion an der Phasengrenzfläche stattfindet, bedeutet eine größere Grenzfläche eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

5.2.5 Bemerkungen zum Teilsystem der Photodecarboxylierung

Es konnte gezeigt werden, daß die Decarboxylierung an der Phasengrenze stattfindet und daß sich die Geschwindigkeit der Reaktion durch Steigerung der Austauschfläche erhöhen läßt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Decarboxylierung der verschiedenen Komponenten ACS und PCS unterscheidet sich nicht sehr stark voneinander. Das ist damit zu erklären, daß die beiden Stoffe sehr ähnlich sind und sich nur in einer Doppelbindung unterscheiden.

Die Eindringtiefe des Lichtes in den Reaktor ist noch nicht optimal. Es ist anzunehmen, daß nur die äußeren Bereiche des Reaktors, die der Lampe zugewandt sind, für die photochemische Reaktion genutzt werden. Sicherlich wäre eine bessere Ausleuchtung des Reaktors mit mehreren Lampen möglich. Vorstellbar wäre eine Anordnung von mehreren Lampen um die zylindrische Achse des Reaktors wie sie z. B. von Krüchel [75] für die Bestrahlung eines auf SiO_2 heterogenisierten Iridium-Komplexes in einer Wirbelschicht verwendet wurde (Abb. 5-13).

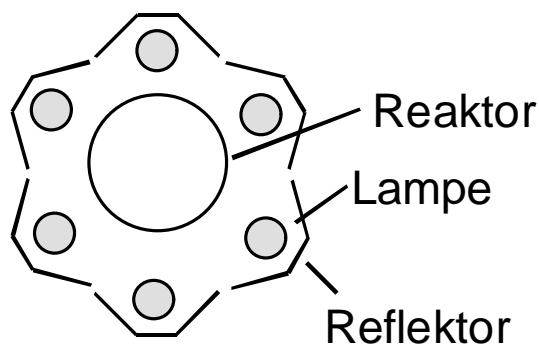


Abb. 5-13: Mögliche Anordnung der Lampen um den Reaktor nach Krüchel [75]

Eine Anordnung der Lampen wie in Abb. 5-13 dargestellt, wurde aus praktischen Gründen nicht durchgeführt. Da mit dem verwendeten Material nicht ausgeschlossen werden konnte, daß geringe Lösungsmittelmengen zwischen dem Übergang von der Teflonmembran und der Glaswand aus dem Reaktor austreten, würde der Kontakt des brennbaren organischen Lösungsmittels mit einer unter dem Reaktor angeordneten heißen Strahlungsquelle ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen.

5.2.6 Mechanismus der thermischen Hydrierung

Bei der thermischen Hydrierung im Zweiphasensystem befindet sich der Hydrierkontakt $Rh(TPPTS)_3Cl$ in der wäßrigen Phase, und das Edukt AP ist in der organischen Phase gelöst. Es kann angenommen werden, daß die Reaktion an der Phasengrenze stattfindet. In einem ersten Schritt spaltet der Katalysator einen Liganden ab, so daß eine koordinativ ungesättigte Verbindung entsteht [54, 76],



wobei TPPTS Triphenylphosphintrisulfonat und L das Lösungsmittel bezeichnet.

Da der Katalysator in der wäßrigen Lösung in einer sehr geringen Konzentration vorliegt, kann angenommen werden, daß ein einmal abgespaltener Ligand nicht sofort wieder an den Komplex koordiniert. Es ist dagegen wahrscheinlicher, daß die freie Koordinationsstelle von einem Lösungsmittelmolekül besetzt wird [10]. Aufgrund dieser Überlegung kann davon ausgegangen werden, daß das Gleichgewicht von der Reaktion (5.29) auf der rechten Seite liegt. Somit läßt sich der katalytische Kreisprozeß vereinfacht unter Beteiligung einer Biphosphin-Spezies beschreiben [77]. Hierbei sind zwei verschiedene Reaktionswege möglich [54]:

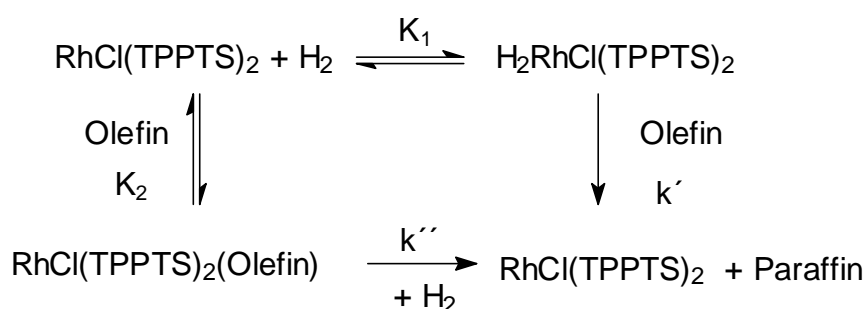


Abb. 5-14: Mechanismus der thermischen Olefin-Hydrierung nach [54]

Bei dem „hydrid-route“ genannten Weg lagert sich in einem ersten Schritt in einer oxidativen Addition Wasserstoff an den koordinativ ungesättigten Komplex an. In

einem zweiten Schritt erfolgt die Addition des Olefins an den zuvor gebildeten Hydridokomplex, sowie eine anschließende reduktive Eliminierung zum Paraffin.

Bei dem anderen möglichen Reaktionsweg wird zuerst der Olefinkomplex gebildet. Dieser Weg wird deshalb auch „olefin-route“ oder „substrat-route“ genannt. In einem anschließenden Schritt wird der Olefin-Komplex vom Wasserstoff angegriffen. Unter der Voraussetzung, daß der Rhodium-Komplex vollständig dissoziiert ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung beschrieben werden durch:

$$r = \frac{(k'K_1 + k''K_2) c_{H_2} c_{Rh} c_S}{1 + K_1 c_{H_2} + K_2 c_S} \quad (5.30)$$

mit:

c_{H_2} : Wasserstoff-Konzentration

c_S : Substrat-Konzentration

c_{Rh} : Katalysator-Konzentration des aktivierten Komplexes

K_1 : Gleichgewichtskonstante

K_2 : Gleichgewichtskonstante

k' : Geschwindigkeitskonstante der „hydrid-route“

k'' : Geschwindigkeitskonstante der „substrat-route“

Unter der Voraussetzung, daß sich die Gleichgewichte schnell einstellen, sind beide Reaktionswege kinetisch gleichwertig und ununterscheidbar [53], d.h. sowohl k' der „hydrid-route“ als auch k'' der „substrat-route“ können geschwindigkeitsbestimmend sein. Für den Fall der Hydrierung im 2-Phasensystem findet die Reaktion an der Phasengrenze statt. Hierbei müssen zwei Grenzfälle betrachtet werden. Am Anfang der Reaktion ist das Substrat noch nicht verbraucht. Folglich ist die Konzentration des Substrates an der Phasengrenze sehr hoch. Es gilt:

$$K_2 c_S \gg K_1 c_{H_2}$$

Gleichung (5.30) vereinfacht sich dann zu:

$$r_{\text{Anfang}} = \frac{(k'K_1 + k''K_2) c_{Rh} c_S}{1 + K_2 c_S} c_{H_2} \quad (5.31)$$

Da die Substrat-Konzentration an der Phasengrenzfläche nahezu unverändert bleibt, kann der linke Term in Glg. (5.31) als konstant angesehen werden. Somit gilt:

$$r_{\text{Anfang}} = k_{\text{Hydr.}} c_{H_2} \quad (5.32)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung ist deshalb am Anfang der Reaktion nur abhängig von der Wasserstoff-Konzentration an der Phasengrenze. Die „*hydrid-route*“ ist zu diesem Zeitpunkt geschwindigkeitsbestimmend. Gegen Ende der Reaktion ist der größte Teil des ungesättigten Substrates umgesetzt. Die Substrat-Konzentration an der Phasengrenze ist somit sehr klein. Es gilt:

$$K_2 c_S \ll K_1 c_{H_2}$$

Gleichung (5.30) liefert dann

$$r_{\text{Ende}} = \frac{(k'K_1 + k''K_2) c_{H_2} c_{Rh}}{1 + K_1 c_{H_2}} c_S \quad (5.33)$$

$$r_{\text{Ende}} = k_{\text{Substr.}} c_S \quad (5.34)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist folglich am Ende der Reaktion proportional zur Substrat-Konzentration. Die Reaktion verläuft gemäß der „*substrat-route*“.

5.2.7 Einfluß der Substrat-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Hydrierung

Abb. 5-15 zeigt den Einfluß der Substrat-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Hydrierung von 2-Allylphenol. Hierbei wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei gegebener AP-Konzentration aus der Anfangssteigung ermittelt.

Es ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht linear ansteigt, sondern sich einem konstanten Wert annähert.

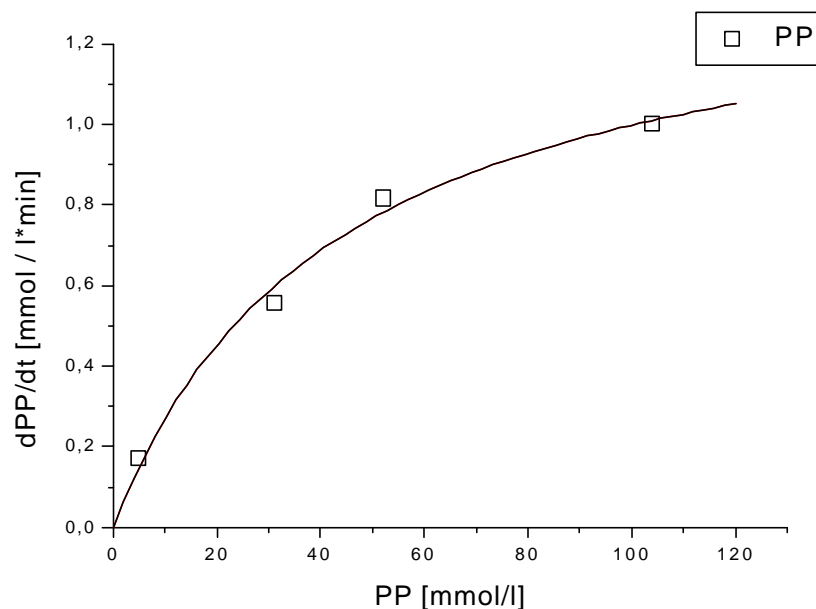


Abb. 5-15: Einfluß der Substrat-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Hydrierung von AP

Da bei der Hydrierung zu Reaktionsbeginn die Substrat-Konzentration an der Phasengrenze sehr hoch ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nach Glg. (5.32) nur noch von der Wasserstoffkonzentration abhängig und der Mechanismus der thermischen Hydrierung folgt ausschließlich der „hydrid-route“. Deshalb kann zu diesem Zeitpunkt angenommen werden, daß k'' , die Geschwindigkeitskonstante der „substrat-route“, Null ist. Glg. (5.30) vereinfacht sich deshalb zu [54]:

$$r = \frac{k'K_1 c_{H_2} c_{Rh} c_S}{1 + K_1 c_{H_2} + K_2 c_S} \quad (5.35)$$

Durch Bildung des Kehrwertes von Glg. (5.35) erhält man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substrat-Konzentration:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + K_1 c_{H_2}}{k'K_1 c_{H_2} c_{Rh}} \frac{1}{c_S} + \frac{K_2}{k'K_1 c_{H_2} c_{Rh}} \quad (5.36)$$

Die Auftragung der reziproken Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Substrat-Konzentration liefert eine Gerade mit positiver Abszisse (Abb. 5-16). Dabei stellt der reziproke Wert dieser Abszisse die maximale Reaktionsgeschwindigkeit dar, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen wie Temperatur und Phasenverhältnis möglich ist. Der Wert der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit ist identisch mit dem asymptotischen Wert in Abb. 5-15.

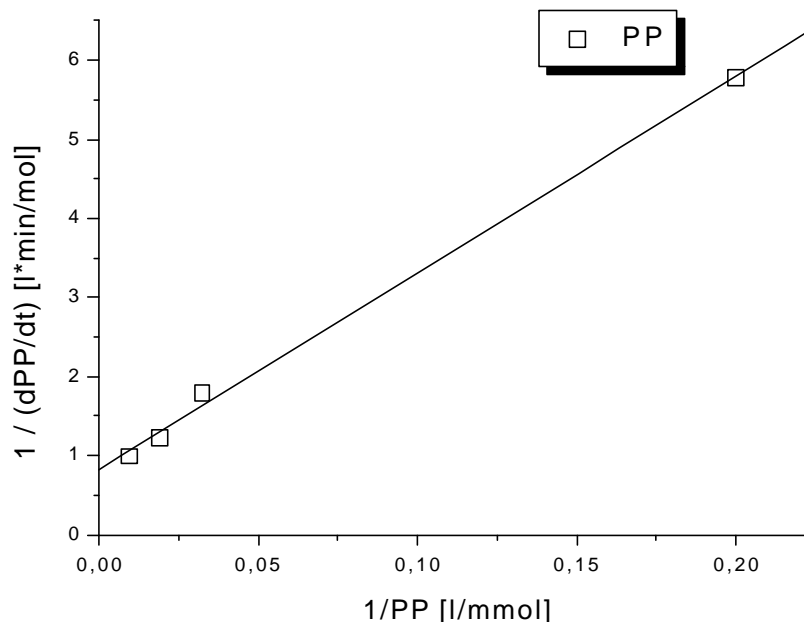


Abb. 5-16: Darstellung der reziproken Hydriergeschwindigkeit von AP gegen die reziproke Substrat-Konzentration nach [54]

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von AP läßt sich mit der Hydrierung anderer Substrate mit wasserlöslichen Rh-Komplexen vergleichen. In Tab. 5-17 ist die maximale Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von AP der Hydriergeschwindigkeit anderer ungesättigter Substrate sowohl im Zweiphasensystem als auch in homogener Phase gegenübergestellt. Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bezogen auf mol H₂ pro mol Katalysator pro Stunde berechnet.

Substrat	Katalysator ^a	Temp. [°C]	H ₂ -Druck	Anfangsgeschwindigkeit ^b	Lit.
Hydrierung im Zweiphasensystem					
2-Allylphenol	C	60	1	45	
Styrol	B	25	3	84	[78]
homogene Hydrierung in wäßriger Phase					
Trans-HOOC-CH=CH-COOH	C	60	0,8	53	[67]
Cis-HOOC-CH=CH-COOH	C	60	0,8	1270	[67]
Trans-H ₃ C-CH=CH-COOH	C	60	0,8	180	[67]
Ph-CH=CH-COOH	C	60	0,8	46	[67]
CH ₂ =CH-CH ₂ -OH	C	60	0,8	111	[67]
homogene Hydrierung in organischer Phase					
Cyclohexen	A	25		960	[54]
1-Hexin	A	25		7	[54]

Tab. 5-17: Anfangsgeschwindigkeiten für die Hydrierung ungesättigter Substrate in homogener Phase und im Zweiphasensystem

^a A: Rh(TPP)₃Cl; B: [NBDRh(amphos)₂]³⁺; C: Rh(TPPTS)₃Cl

^b ausgedrückt als mol H₂ pro mol Katalysator pro Stunde

Mit $960 \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } [Rh] \text{ h}}$ verläuft die Hydrierung von Cyclohexen in homogener organischer Phase etwa um den Faktor 20 schneller als die Hydrierung von 2-Allylphenol mit $Rh(TPPTS)_3Cl$ im System Chlorbenzol/Wasser. Allerdings können auch mit dem wasserlöslichen Katalysator $Rh(TPPTS)_3Cl$ in homogener Phase hohe Hydriergeschwindigkeiten erreicht werden. So beträgt der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von cis-Fumarsäure in homogener wäßriger Phase $1270 \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } [Rh] \text{ h}}$. Bei wasserunlöslichen ungesättigten Substraten, bei denen davon ausgegangen werden kann, daß die Hydrierung im Zweiphasensystem an der Grenzfläche stattfindet, ist die Anfangsgeschwindigkeit im Vergleich zur homogenen Hydrierung gering. So liegt auch die Hydriergeschwindigkeit des wasserunlöslichen Substrates Styrol mit $84 \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } [Rh] \text{ h}}$ in der gleichen Größenordnung wie die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Hydrierung von 2-Allylphenol.

5.2.8 Einfluß des Phasenverhältnisses auf die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung

Eine Möglichkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung im Zweiphasensystem zu beeinflussen, besteht darin, die Austauschfläche zu verändern. Das kann durch Variation des Phasenverhältnisses geschehen.

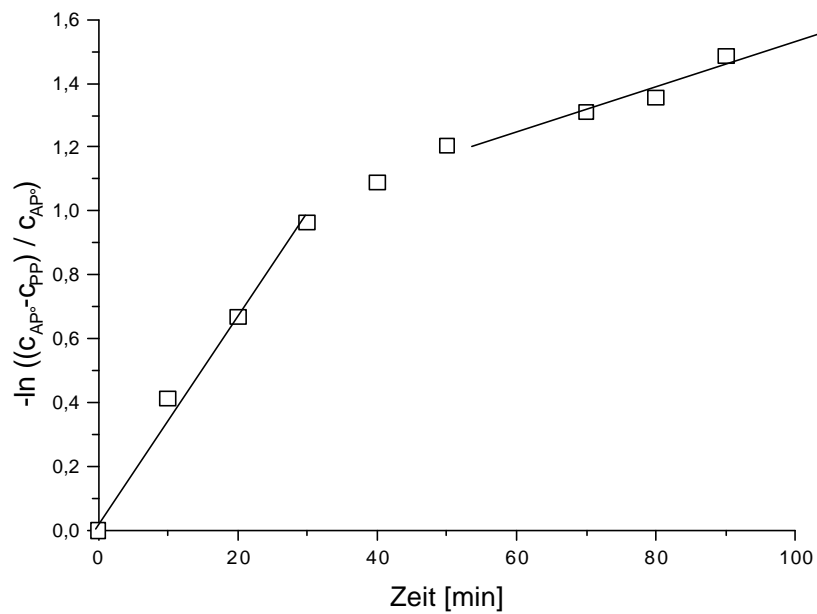


Abb. 5-18: Diagramm zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Hydrierung von AP bei einem Phasenverhältnis von 37 ml wäßriger Phase zu 37 ml organischer Phase

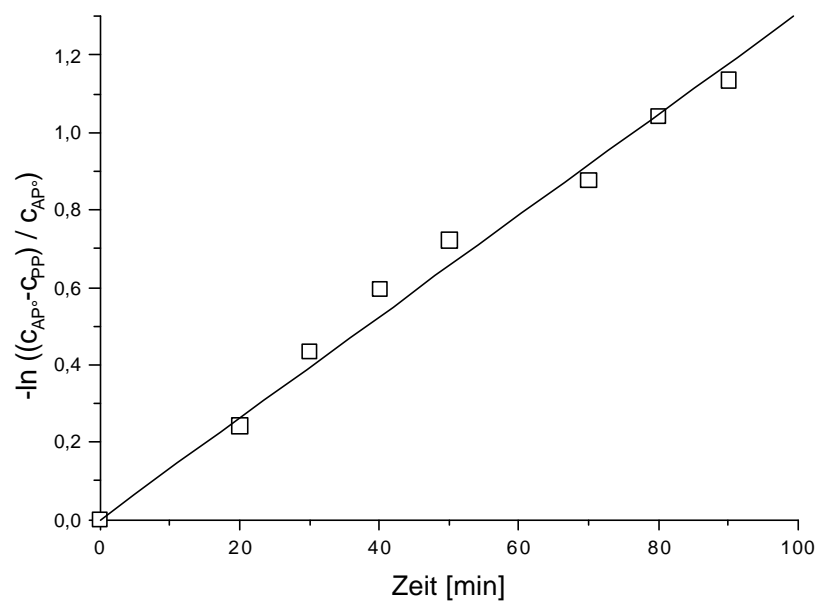


Abb. 5-19: Diagramm zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Hydrierung von AP bei einem Phasenverhältnis von 10 ml wäßriger Phase zu 65 ml organische Phaser

In Abb. 5-18 ist die Abnahme von 2-Allylphenol entsprechend einer Reaktion pseudo-erster Ordnung für ein niedriges Phasenverhältnis aufgetragen. Dabei sind die zwei möglichen Grenzfälle erkennbar, welche zuvor in 5.2.6 erläutert wurden. Zu Reaktionsbeginn ist die Substrat-Konzentration an der Phasengrenze sehr hoch und die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Glg. (5.32) nur noch von der Wasserstoffkonzentration abhängig. Der Mechanismus folgt der „*hydrid-route*“. Im Verlauf der Hydrierung sinkt die Substrat-Konzentration, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach Glg. (5.33) beschrieben werden kann und der Mechanismus der „*substrat-route*“ folgt. Der Wechsel im Mechanismus ist in Abb. 5-18 an den verschiedenen großen Steigungen am Reaktionsanfang und Reaktionsende erkennbar. Dabei wird deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit entlang der „*hydrid-route*“ am Anfang etwa um den Faktor 4 bis 5 schneller verläuft als entlang der „*substrat-route*“ gegen Ende der Reaktion.

Ein hohes Phasenverhältnis bedeutet eine kleinere wäßrige Katalysator-Phase im Verhältnis zur organischen Substrat-Phase. Die Phasengrenzfläche bei einer Hydrierung mit einem Phasenverhältnis von 10 ml wäßriger Phase zu 65 ml organischer Phase (Abb. 5-19) ist kleiner als bei der Hydrierung mit einem Phasenverhältnis von 37 ml wäßriger Phase zu 37 ml organischer Phase in Abb. 5-18. Deshalb kann bei einer Hydrierung mit hohem Phasenverhältnis bei ansonsten gleicher Substrat-Anfangskonzentration in der organischen Phase die Grenzfläche eine längere Zeit lang mit ausreichend Substrat beliefert werden. Folglich verarmt die Phasengrenze nicht so schnell an Substrat und die Hydrierung verläuft länger nach dem Mechanismus entlang der „*hydrid-route*“. In der in Abb. 5-19 dargestellten Hydrierung verläuft die Reaktion so lange entlang der „*hydrid-route*“, so daß die Bestimmung der Steigung der „*substrat-route*“ in der untersuchten Zeit gar nicht mehr möglich ist.

Bei einer Auftragung entsprechend einer Reaktion pseudo-erster Ordnung wie in Abb. 5-18 stellen die Steigungen zu Reaktionsbeginn und am Ende der Reaktion ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit entlang der beiden Routen dar.

Abb.5-20 zeigt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die „*hydrid-route*“ und die „*substrat-route*“ bei einem zunehmenden Anteil der wäßrigen Katalysator-Phase am Gesamtvolumen des Reaktionssystems.

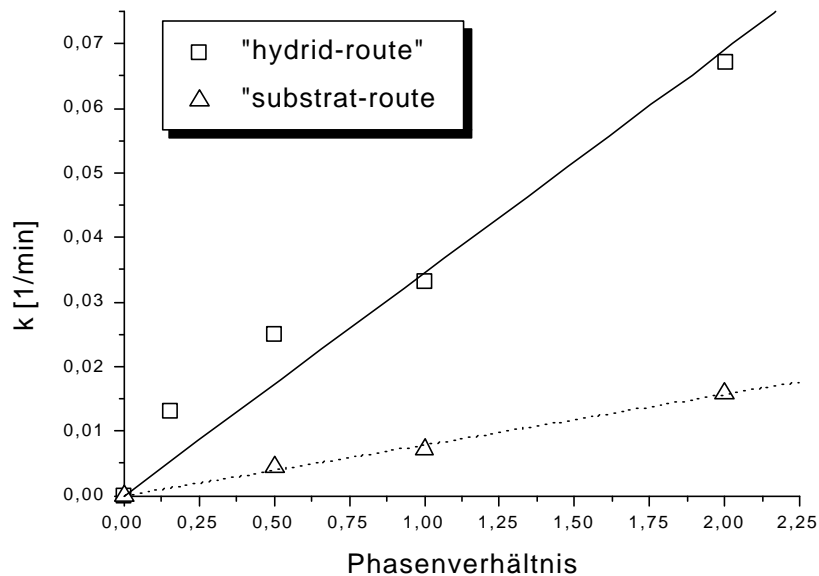


Abb. 5-20: Einfluß des Phasenverhältnisses auf die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung von AP; $T=60^{\circ}\text{C}$; Substrat-Konzentration=30 mmol/l

Wie schon bei der photochemischen Decarboxylierung in 5.2.4 erläutert, hat eine Erhöhung des Anteils der wäßrigen Phase eine größere Phasengrenzfläche zur Folge. Da angenommen wird, daß die Reaktion an der Austauschfläche stattfindet, steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl entlang der „*hydrid-route*“ als auch entlang der „*substrat-route*“ mit zunehmender Phasengrenzfläche an.

5.2.9 Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung

Eine weitere Möglichkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen, besteht in der Erhöhung der Temperatur. Für den Fall der homogenen Hydrierung von Cyclohexen mit $\text{Rh}(\text{TPP})_3\text{Cl}$ in einer organischer Phase konnte Wilkinson [54] zeigen, daß die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur dem Gesetz von Arrhenius folgt. Die gleiche Gesetzmäßigkeit wurde von Taqui Khan et

al. [79] für die homogene Hydrierung von Cyclohexen mit dem wasserlöslichen Rutheniumkomplex $\text{Na}[\text{Ru}(\text{EDTA-H})\text{N}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer wäßrigen Phase gefunden.

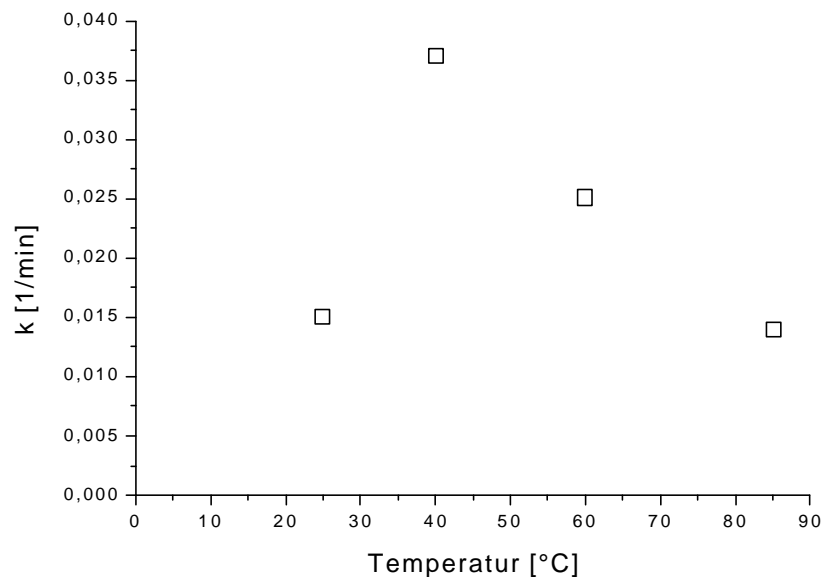


Abb. 5-21: Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung von AP; Phasenverhältnis 25 ml wäßr. zu 50 ml org. Phase, Substrat-Konzentration 30 mmol/l

Tatsächlich ist aber bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der katalytischen Hydrierung von AP im Zweiphasensystem zu erkennen, daß der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ein Maximum durchläuft (Abb. 5-21). Zuerst hat eine Erhöhung der Temperatur eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung zur Folge. Eine weitere Temperaturänderung bewirkt allerdings eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten. Der Verlauf kann also nicht durch ein einfaches Arrhenius-Gesetz beschrieben werden.

Dies kann mehrere Gründe haben. Bei einer höheren Temperatur können beispielsweise neben der chemischen Reaktion noch andere Prozesse eine Rolle spielen. So kann sich die Beschaffenheit des Zweiphasensystems mit der Temperatur ändern. Die Oberflächenspannung der verwendeten Lösungsmittel ist zudem temperaturabhängig. Mit der Oberflächenspannung ändern sich weitere Eigenschaften des Zweiphasensystems, wie z. B. die Tröpfchengröße der Emulsion.

Eine Änderung der Tröpfchengröße hat Auswirkungen auf die Größe der Phasengrenzfläche. Da die Hydrierung an der Grenzfläche stattfindet, hat dies Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung und somit auch auf den Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion.

Zudem kann eine Verminderung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Hydrierung auch bedeuten, daß der Hydrierkatalysator bei hoher Temperatur zerstört wird.

Eine weitere wichtige Einflußgröße ist die Löslichkeit von Wasserstoff in den verwendeten Lösungsmitteln. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Wasserstoff in den beiden Phasen ab. Somit verringert sich auch die Konzentration von Wasserstoff an der Phasengrenzfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der Wert der Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung nimmt ab.

5.2.10 Bemerkungen zum Teilsystem der thermischen Hydrierung

Die Untersuchungen der katalytischen Hydrierung haben gezeigt, daß die Hydrierung nahezu quantitativ verläuft. Es konnten keine Nebenreaktionen wie Isomerisierung oder Decarboxylierung nachgewiesen werden. Die Komponenten der Modellreaktion ACS, PCS, AP und PP sind alle wasserunlöslich und auch das verwendete Lösungsmittel Chlorbenzol ist nicht mit Wasser mischbar. Da der Hydrier-Katalysator ausschließlich in der wäßrigen Phase löslich ist, wurde angenommen, daß die Hydrierung an der Phasengrenze stattfindet. Zur Beschreibung der Kinetik der Reaktion wurde der Mechanismus von Wilkinson aufgegriffen, der für die thermische Hydrierung von Cyclohexen mit dem Katalysator $\text{Rh}(\text{TPP})_3\text{Cl}$ in homogener Phase aufgestellt wurde. Mit diesem Mechanismus wurden die thermische Hydrierung von AP mit dem Katalysator $\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$ in einem System aus Chlorbenzol/Wasser beschrieben. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Hydrierung im Zweiphasensystem im Gegensatz zur homogenen Hydrierung nach Wilkinson [54] nicht ausschließlich nach dem Mechanismus der „*hydrid-route*“ verläuft, sondern auch nach dem Mechanismus der „*substrat-route*“. Ein Grund für das unterschiedliche Verhalten im Mechanismus kann darin gesehen werden, daß in den

hier durchgeführten Untersuchungen die Reaktion an einer Phasengrenzfläche stattfindet und sich die Bedingungen an dieser Grenzfläche im Laufe der Reaktion verändern.

Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung von Allylphenol kann durch Variation des Phasenverhältnisses erhöht werden. Da ein zunehmendes Phasenverhältnis auch eine Erhöhung der Phasengrenzfläche bedeutet, kann diese Abhängigkeit als weitere Bestätigung dafür gesehen werden, daß als Ort der Reaktion die Phasengrenze und nicht die wäßrige oder organische Phase angenommen werden kann.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion genügt nicht die einfache Arrhenius-Beziehung, sondern es müssen noch weitere Prozesse, wie etwa die Veränderung der Beschaffenheit des Zweiphasensystems mit der Temperatur oder die Löslichkeit von Wasserstoff an der Phasengrenze, berücksichtigt werden.

Eine Möglichkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit dennoch zu steigern, besteht darin, Cosolventien zu verwenden. Hierdurch besteht jedoch die Gefahr, daß auch die Katalysatoren nicht mehr in der wäßrigen Phase fixiert bleiben, sondern in die organische Phase gelangen. Die Trennung der Katalysatoren durch Kompartimentierung würde aufgehoben werden und der eine Katalysator könnte über die organische Phase durch die Membran in die Reaktionskammer des anderen Katalysators gelangen und ihn dort zerstören. Beispielsweise ließ sich das für die Photodecarboxylierung benötigte FeCl_3 durch den Zusatz von Ethanol zu dem Chlorbenzol/Wassergemisch nicht mehr alleine in der wäßrigen Phase fixieren.

Eine bessere Möglichkeit zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wäre sicherlich der Austausch des thermisch aktivierten Hydrier-Kontaktes durch einen Photokatalysator. Da dieser Katalysator mit Licht aktiviert wird, kann bei einer niedrigen Reaktionstemperatur gearbeitet werden, so daß die oben diskutierten Effekte, welche bei einer hohen Reaktionstemperatur auftreten, vermieden werden.

5.3 Kopplung der einzelnen Teilsysteme zu einem multifunktionalen System

In dem vorangegangenen Kapitel wurden die wesentlichen Einflußgrößen der einzelnen Teilreaktionen bestimmt. Dabei wurde schon bei der Auswahl der Katalysatoren für die einzelnen Reaktionen darauf geachtet, das gesamte System mit möglichst wenigen Komponenten zu realisieren, um so die Wahrscheinlichkeit für unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zu verringern. Auf diese Weise ließ sich z. B. die Zerstörung des Photokatalysators durch Wasserstoff, der für die thermische Hydrierung in der Folgereaktion erforderlich ist, durch den Einsatz eines gegenüber Wasserstoff unempfindlichen Photokatalysators umgehen. Neben dieser Unempfindlichkeit gegenüber einer großen Anzahl an Komponenten müssen die verwendeten Katalysatoren eine weitere Forderung erfüllen. Sie müssen eine hohe Selektivität aufweisen und dürfen nur die ihnen zugedachten Edukte umsetzen. So hydriert z. B. der Katalysator $\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$ die Allyl-Funktion der Carbonsäuren mit einer hohen Selektivität und greift die Carbonyl-Funktionen der Säuren nicht an. Allerdings werden Rhodium-Komplexe des oben genannten Typs auch für die Decarboxylierung von Carbonylverbindungen eingesetzt [80, 81]. Die Decarboxylierung von Carbonsäuren mit $\text{Rh}(\text{TPP})_3\text{Cl}$ als Katalysator laufen jedoch erst bei einer hohen Temperatur (ca. 170°C) ab. Im untersuchten Modellsystem konnten bei den dort herrschenden milden Bedingungen von $20\text{--}85^\circ\text{C}$ keine thermische Decarboxylierung mit dem Rhodium-Katalysator beobachtet werden.

Als weitere mögliche Nebenreaktionen müssen unerwünschte Oxidationen ausgeschlossen werden, die insbesondere durch das Eisen(III)chlorid in Verbindung mit Licht und unter Anwesenheit von Sauerstoff bzw. durch Sauerstoff und Licht auftreten können. Vorversuche haben gezeigt, daß die Oxidation der Komponenten AP, PP, ACS und PCS durch den strikten Ausschluß von Sauerstoff vernachlässigt werden können. Um das zu gewährleisten, wurde der Reaktor vor der Zugabe der Katalysatoren 30 min. mit Wasserstoff gespült. Zusätzlich sorgte ein leichter Überdruck von Wasserstoff im Reaktorsystem während der gesamten Reaktionsführung dafür, daß von außen kein Sauerstoff in das System gelangen konnte.

Nachdem die unerwünschten Wechselwirkungen und Nebenreaktionen zum einen durch die Kompartimentierung und zum anderen durch die Wahl geeigneter Reaktionskomponenten ausgeschlossen werden konnten, mußte für das zusammengefügte System ein geeigneter Temperaturbereich gefunden werden, in dem beide Teilsysteme ausreichend gut betrieben werden können. Hierbei war zu erwarten, daß bei der Wahl des Temperaturbereiches Kompromisse eingegangen werden müssen. Da das Teilsystem mit den Photodecarboxylierungen durch Licht aktiviert wird, kann dieses System generell bei einer sehr niedrigen Temperatur betrieben werden. Allerdings wird die untere Grenze des Temperaturbereichs bestimmt durch die Löslichkeit der Komponenten in dem organischen Lösungsmittel. So ließen sich die polaren Carbonsäuren ACS und PCS im relativ unpolaren Lösungsmittel Chlorbenzol erst ab einer Temperatur von ca. 40 –60 °C lösen. Hiermit wird im eigentlichen Sinne der Vorteil einer photokatalytischen Reaktion, nämlich der Einsatz bei sehr tiefen Temperaturen, eingeschränkt.

Das für die Photodecarboxylierungs-Reaktionen eingesetzte Salz FeCl_3 ist im Gegensatz zu homogenen Übergangsmetall-Komplexen sehr temperaturstabil. Somit besteht die Möglichkeit, die obere Temperatur für den Betrieb des Teilsystems mit den thermischen Hydrier-Reaktionen in einem großen Bereich frei zu wählen, ohne daß das FeCl_3 zersetzt wird. Eine hohe Temperatur ist allerdings für die thermische Hydrierung gar nicht erforderlich, da mit dem Katalysator $\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}$ ein sehr aktiver Hydrier-Kontakt zur Verfügung steht, der schon unter milden Bedingungen bei 20°C die Edukte AP und ACS mit ausreichender Geschwindigkeit umzusetzen vermag. Zudem treten bei der thermischen Hydrierung im Zweiphasensystem mit steigender Temperatur auch unerwünschte Effekte auf, wie etwa die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion durch die abnehmende Löslichkeit von Wasserstoff im Reaktionssystem. Zudem macht eine weitere Erhöhung der Temperatur über 100 °C hinaus keinen Sinn, da in einem wäßrigen System gearbeitet wird.

Unter Berücksichtigung der Eigenschaften beider Teilsysteme, sowie der Löslichkeit der Komponenten, bleibt nur ein sehr kleines Temperaturfenster für die erfolgreiche Kopplung der Teilschritte offen. Die beiden Teilsysteme wurden in den folgenden Untersuchungen bei einer Temperatur von 60 °C miteinander gekoppelt.

5.3.1 Gekoppeltes Modellsystem ohne Transporteinflüsse

Durch das Zusammenfügen der beiden Teilsysteme zu dem gekoppelten Modellsystem können folgende Reaktionen ablaufen, die in Abb. 5-22 schematisch dargestellt sind:

Reaktionen ohne Transporteinfluß

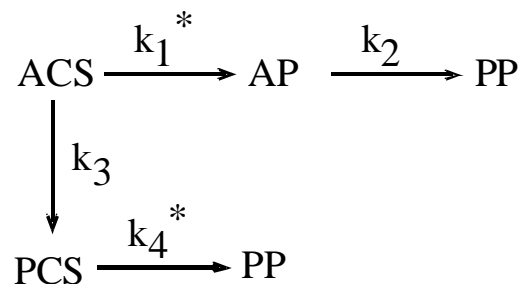


Abb. 5-22: Schematische Darstellung der gekoppelten Reaktionen ohne Berücksichtigung von Transportprozessen

ACS: 2-Allylphenoxyessigsäure; AP: 2-Allylphenol;

PP: 2-Propylphenol; PCS: 2-Propylphenoxyessigsäure

Die Carbonsäure ACS wird in einem ersten Schritt decarboxyliert. In einem anschließenden Schritt erfolgt die Hydrierung des entstandenen AP zum Endprodukt PP. Da die eingesetzte Säure ACS zwei funktionelle Gruppen besitzt, ist gleichzeitig eine andere Reaktionsabfolge möglich: So kann die Allyl-Gruppe der Säure zuerst hydriert werden und die dabei entstandene 2-Propylphenoyessigsäure PCS wird anschließend decarboxyliert.

Aus den durchgeführten kinetischen Messungen sind die Zerfalls- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Reaktionsprodukte bekannt. Mit diesen Aussagen sollten sich die Konzentrations-Zeit-Verläufe für die einzelnen Komponenten im System dann hinreichend gut beschreiben lassen, wenn der Stofftransport durch die Membran keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen ausübt. Dieser Ansatz soll im folgenden auf seine Brauchbarkeit hin überprüft werden.

2-Allylphenoxyessigsäure wird abgebaut durch die Photodecarboxylierung zu 2-Allylphenol und durch die Hydrierung zu PCS. Für die Abnahme gilt:

$$\frac{dc_{ACS}}{dt} = -k_1 \bar{I}K^* \frac{B_{ACS}c_{ACS}}{(1 + B_{ACS}c_{ACS})^2} - k_3c_{ACS} \quad (5.37)$$

Da man für kleine Konzentrationen von ACS davon ausgehen kann, daß

$$1 \gg B_{ACS}c_{ACS}$$

gilt (vergleiche 5.2.1), folgt:

$$\frac{dc_{ACS}}{dt} = -k_1 \bar{I}K^* B_{ACS}c_{ACS} - k_3c_{ACS} \quad (5.38)$$

Mit den Abkürzungen

$$k_1^* = k_1 \bar{I}K^* B_{ACS} \quad \text{und} \quad L^* = k_1^* + k_3$$

ergibt sich daher die Dgl.

$$\frac{dc_{ACS}}{dt} = -L^* c_{ACS} \quad (5.39)$$

Für $c_{ACS} = c_{ACS}^0$ bei $t = 0$ folgt daher für diese Gleichung die Lösung

$$c_{ACS}(t) = c_{ACS}^0 e^{-L^*t} \quad (5.40)$$

2-Allylphenol wird gebildet in der photochemischen Reaktion aus ACS und abgebaut durch die anschließende Hydrierung. Die Konzentrationsänderung läßt sich ausdrücken durch:

$$\frac{dc_{AP}}{dt} = k_1^* c_{ACS}(t) - k_2 c_{AP} \quad (5.41)$$

Hierbei handelt es sich um eine inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung, die sich mit Hilfe der *Lagrangeschen Methode* der „Variation der Konstanten“ lösen läßt [82]. Die Lösung lautet:

$$c_{AP}(t) = \frac{k_1^* c_{ACS}^0}{k_2 - L^*} \left(e^{-L^* t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (5.42)$$

Das Zwischenprodukt PCS wird gebildet durch die Hydrierung aus ACS und abgebaut durch die photochemische Decarboxylierung zu PP. Es gilt für die Konzentrationsänderung

$$\frac{dc_{PCS}}{dt} = k_3 c_{ACS} - k_4^* c_{PCS} \quad (5.43)$$

mit

$$k_4^* = k_4 \bar{I} K^* B_{PCS}$$

Diese inhomogene Differentialgleichung kann analog gelöst werden. Dabei ergibt sich für die Zeitabhängigkeit der Konzentration:

$$c_{PCS}(t) = \frac{k_3 c_{ACS}^0}{k_4^* - L^*} \left(e^{-L^* t} - e^{-k_4^* t} \right) \quad (5.44)$$

Die Zunahme des Endproduktes 2-Propylphenol kann beschrieben werden durch:

$$\frac{dc_{PP}}{dt} = k_2 c_{AP}(t) + k_4^* c_{PCS}(t) \quad (5.45)$$

Der Konzentrationsverlauf von $c_{AP}(t)$ wird durch Glg. (5.42), der von $c_{PCS}(t)$ durch Glg. (5.44) beschrieben. Durch Einsetzen dieser beiden Gleichungen in (5.45) und Trennung der Variablen erhält man:

$$\int_0^{PP} dc_{PP} = \int_0^t \left[k_2 C_1 \left(e^{-L^* t} - e^{-k_2 t} \right) + k_4^* C_2 \left(e^{-L^* t} - e^{-k_4^* t} \right) \right] dt$$

mit:
$$C_1 = \frac{k_1^* c_{ACS}^0}{k_2 - L^*} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{k_3 c_{ACS}^0}{k_4^* - L^*}$$

Durch Integration gelangt man zu:

$$c_{PP}(t) = C_1 e^{-k_2 t} + C_2 e^{-k_4^* t} - \left(c_{ACS}^0 + C_1 + C_2 \right) e^{-L^* t} + c_{ACS}^0 \quad (5.46)$$

Die kinetischen Daten k_1^* , k_2 und k_4^* der einzelnen Teilschritte wurden in 5.1 und 5.2 ermittelt. Tab. 5-23 faßt die bestimmten Parameter für eine Substrat-Konzentration von 3,3 mmol/l zusammen.

Reaktion	Parameter	[1/min]
ACS→AP	k_1^*	0,017
AP→PP	k_2	0,1
PCS→PP	k_4^*	0,025
ACS→PCS	k_3	0,05

Tab. 5-23: Parameter der einzelnen Teilreaktionen

Phasenverhältnis 25 ml wäßr. zu 50 ml org. Phase; T=60°C

Substrat-Konzentration 3,3 mmol/l

Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_3 der thermischen Hydrierung von 2-Allylphenoxyessigsäure ist aufgrund der Analytik nicht zugänglich. Unter der Annahme, daß die Hydrierung von ACS langsamer verläuft als die Hydrierung von AP, ergeben sich mit $k_3 = 0,5 \cdot k_2$ für die einzelnen Komponenten folgende Konzentrations-Zeit-Kurven.

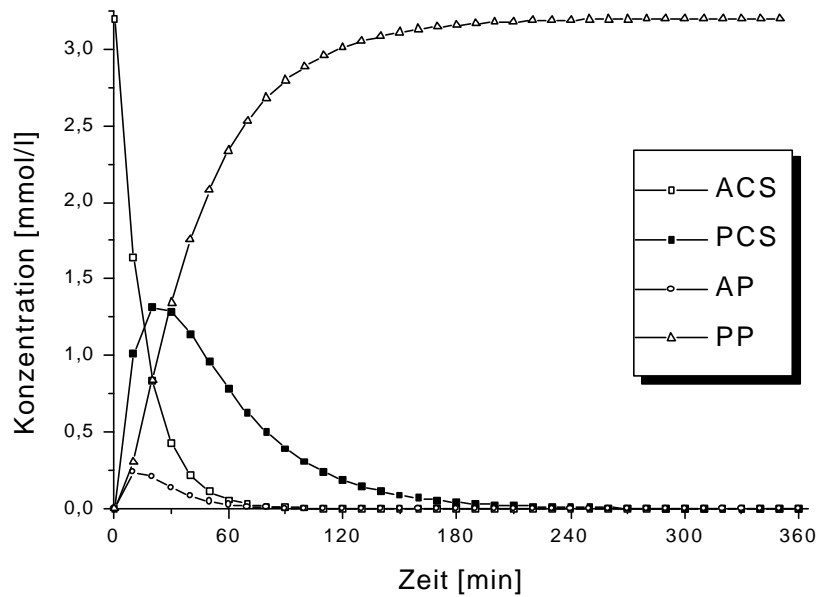


Abb. 5-24: Berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für die Reaktanden
 ACS: 2-Allylphenoxyessigsäure; AP: 2-Allylphenol;
 PP: 2-Propylphenol; PCS: 2-Propylphenoxyessigsäure

Von den vier in Abb. 5-24 gezeigten Komponenten des Reaktionssystems ermöglicht es die verwendete Analytik allerdings nur, die Stoffe AP und PP während des Reaktionsverlaufes zu verfolgen. Bei der Charakterisierung der einzelnen Teilreaktionen ergab sich, daß die Hydrierung von 2-Allylphenol (AP) im Vergleich zur Photodecarboxylierung von 2-Allylphenoxyessigsäure (ACS) schnell verläuft. Aus diesem Grund sollte das entstandene AP schnell zu 2-Propylphenol (PP) hydriert werden. Die Konzentration von AP ist folglich klein. Abb. 5-25 verdeutlicht diese Zusammenhänge.

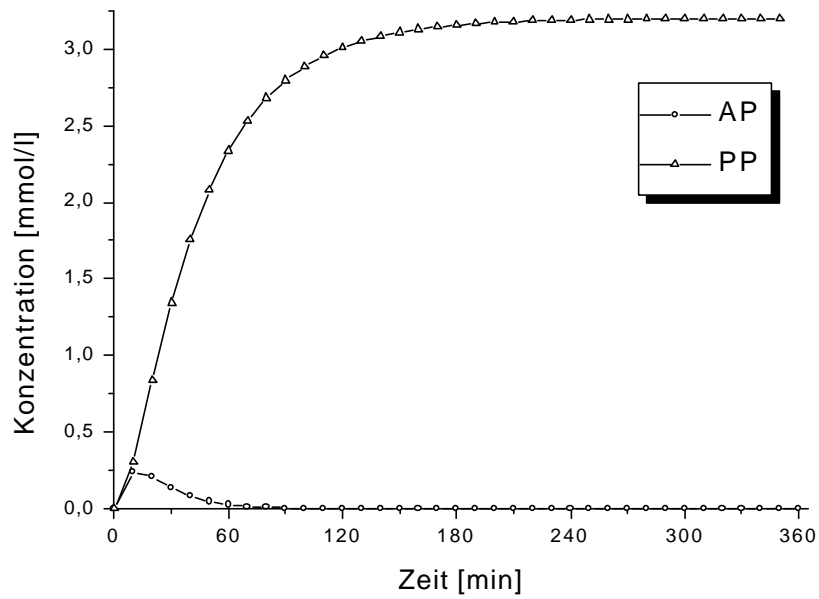


Abb. 5-25: Berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für die Reaktanden
AP: 2-Allylphenol; PP: 2-Propylphenol

Vergleicht man diese Aussagen mit der tatsächlich gemessenen Konzentrations-Zeit-Kurve von 2-Allylphenol (AP), wie sie auf der Abbildung 5-26 dargestellt ist, so stellt man zunächst fest, dass die Konzentrationswerte in den einzelnen Kammern nicht gleich sind, sondern erheblich voneinander abweichen.

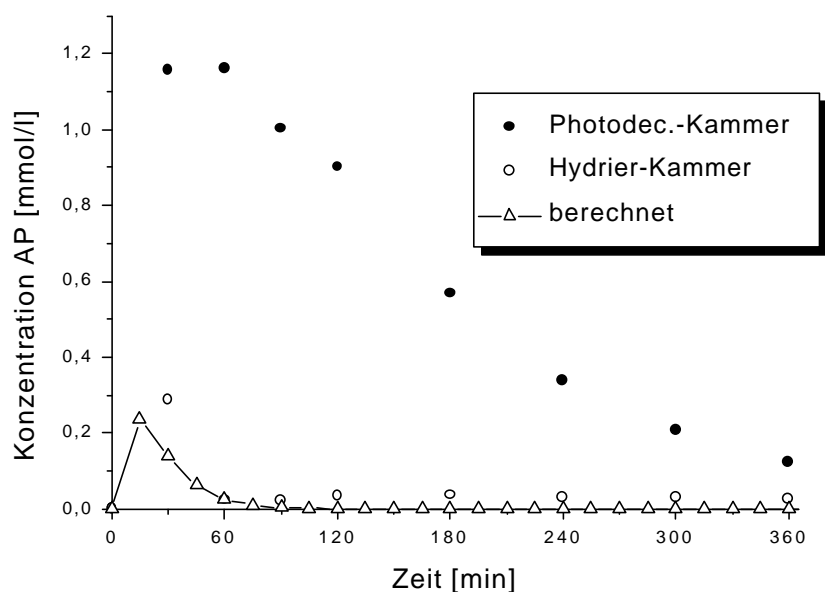


Abb. 5-26: Vergleich der berechneten und gemessenen Konzentration von AP als Funktion der Zeit

Ein möglicher Grund für eine hohe AP-Konzentration wäre der Wechsel im Mechanismus der Hydrierung gemäß 5.2.6, welcher in den oben angeführten Berechnungen zur Kopplung der Einzelreaktionen nicht berücksichtigt wurde. Durch den Wechsel von der „hydrid-route“ zur „substrat-route“ nimmt die Hydriergeschwindigkeit etwa um den Faktor 5 ab. Das könnte ein Grund dafür sein, weshalb die Konzentration von AP selbst nach 360 Minuten noch nicht auf Null zurückgegangen ist. Ferner würde auch eine Desaktivierung oder Zerstörung des Hydrierkontaktes eine vollständige Hydrierung des Zwischenproduktes verhindern.

Vergleicht man hingegen die Konzentrations-Zeit-Kurven von AP in den beiden Kammern, so wird deutlich, daß die Allylphenol-Konzentrationen in der Kammer, in welcher die Photodecarboxylierung stattfindet, sehr viel höher ist als in derjenigen, in welcher die Hydrierung abläuft (Abb. 5-26). Im folgenden werden die Kammer, in der die Photodecarboxylierungs-Reaktionen ablaufen, als Photodecarboxylierungs-Kammer und die Kammer mit den Hydrier-Reaktionen als Hydrier-Kammer bezeichnet. Da das AP in der Hydrier-Kammer über den gesamten Reaktionsverlauf

fast vollständig umgesetzt wird, kann eine Desaktivierung des Hydrier-Katalysators ausgeschlossen werden. Falls ein Wechsel im Mechanismus stattfindet, so ist die damit verbundene verminderte Hydriergeschwindigkeit trotzdem noch ausreichend hoch, um das 2-Allylphenol vollständig zu hydrieren.

Die hohe Konzentration von AP in der Photodecarboxylierungs-Kammer läßt allerdings den Schluß zu, daß das Allylphenol nicht ausreichend schnell in die angrenzende Hydrier-Kammer transportiert werden kann. Dies deutet auf den Einfluß von Diffusionsprozessen hin. Dafür sprechen auch die deutlichen Unterschiede von Messung und Rechnung. Während die Rechnung ohne Transporteinfluß eine schnelle Hydrierung von AP zu PP voraussagt, blockiert der langsame Transport von AP durch die Membran die Ausnutzung des aktiven Hydrier-Katalysators. In der Photodecarboxylierungs-Kammer bleibt die Konzentration des AP deshalb sehr hoch, in der Hydrier-Kammer andererseits, ist die AP-Konzentration praktisch Null (siehe Abb. 5-26).

Für Propylphenol (PP) sind die Verhältnisse entsprechend Abb. 5-27 noch verwickelter. Hier stellt man fest, daß die Konzentrationswerte in den einzelnen Kammern nahezu gleich sind und deutlich von den berechneten Werten abweichen.

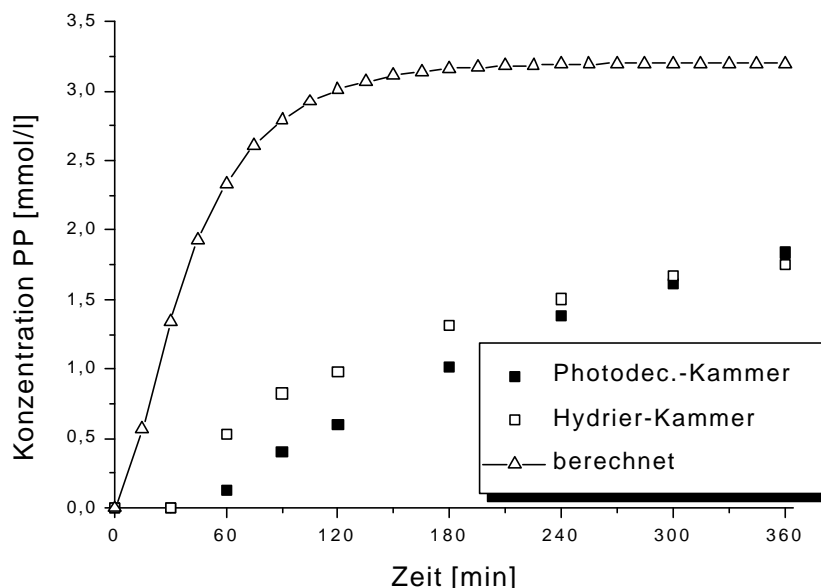


Abb. 5-27: Vergleich der berechneten und gemessenen Konzentration von PP als Funktion der Zeit

Ursache hierfür ist die Tatsache, daß das Reaktionsgeschehen nicht nur durch Diffusionsprozesse beeinflusst wird, sondern daß PP zusätzlich in der Photodecarboxylierungs-Kammer aus 2-Propylphenoxyessigsäure (PCS) gebildet werden kann. Auf diesen Sachverhalt wird im anschließenden Kapitel näher eingegangen.

5.3.2 Gekoppeltes Modellsystem unter Berücksichtigung von Transporteinflüssen

Die vorangegangene Diskussion macht deutlich, daß es nicht zulässig ist, die Transportprozesse der Reaktionskomponenten zwischen den einzelnen Kompartimenten zu vernachlässigen. Aufgrund des Aufbaus des Reaktors erfolgt der Transport der Reaktanden durch eine Membran und durch eine Phasengrenze. Dabei ist der Transport durch die Phasengrenzfläche proportional der Größe der Grenzfläche. Um Transporteinflüsse durch die Phasengrenzfläche auf den Ablauf der Reaktion zu minimieren, muß eine möglichst große Phasengrenzfläche zur Verfügung gestellt werden. Das ist in den vorliegenden Untersuchungen durch intensives Rühren der Phasen in den beiden Kammern des Reaktors geschehen. Deshalb kann nur der Transport der Komponenten durch die Membran Einfluß auf die Umsetzungen nehmen. Abb. 5-28 zeigt den Reaktor mit den Kompartimenten, in welchen die Reaktanden vorliegen, und die möglichen Teilreaktionen und Transportprozesse.

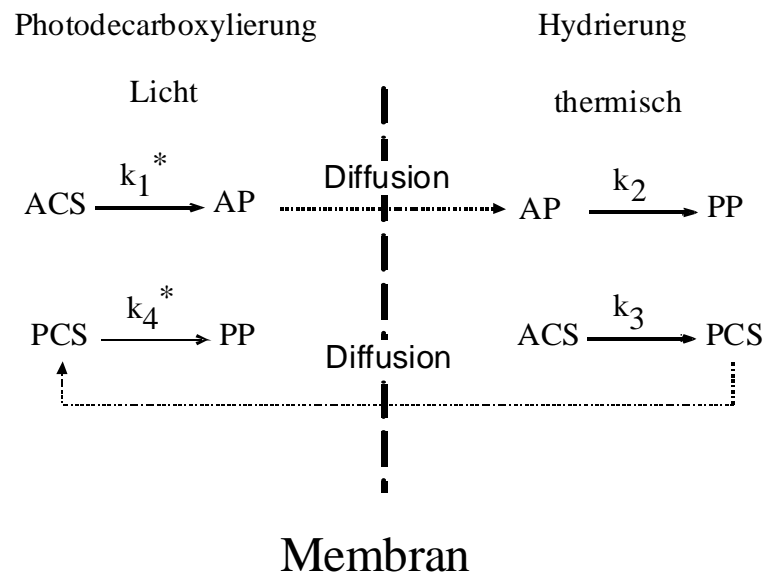


Abb. 5-28: Schematische Darstellung der Reaktionen und Diffusionsprozesse im Reaktor

In der linken Kammer finden die beiden Photodecarboxylierungen statt. In ihr werden die Carbonsäuren 2-Allylphenoxyessigsäure (ACS) und 2-Propylphenoxyessigsäure (PCS) zu 2-Allylphenol (AP) bzw. 2-Propylphenol (PP) umgesetzt. In der rechten Kammer des Membranreaktors werden die Olefine thermischen hydriert. In ihr werden das Zwischenprodukt AP zu PP hydriert und die Carbonsäure ACS wird zu PCS hydriert. Die beiden Zwischenprodukte AP und PCS müssen aus derjenigen Kammer, in welcher sie gebildet worden sind, in die jeweils angrenzende Kammer transportiert werden, damit sie dort zum Endprodukt PP umgesetzt werden können. D.h., das Zwischenprodukt AP wird in der Photodecarboxylierungs-Kammer gebildet und muß in die Hydrier-Kammer transportiert werden und die in der Hydrier-Kammer gebildete Carbonsäure PCS muß in die Photodecarboxylierungs-Kammer gelangen, um dort zu PP umgesetzt werden zu können (Abb. 5-28). Der Transport durch die Membran erfolgt dabei mittels Diffusion. Es bleibt zu überprüfen, ob die chemische Reaktionen oder die Diffusionsprozesse für die Geschwindigkeit der Umsetzungen bestimmend sind.

Zunächst wird die Menge an AP betrachtet, die aus der Photodecarboxylierungs-Kammer durch die Membran in die Hydrier-Kammer diffundiert. Der

Stoffmengenstrom \dot{n}_{AP} der Komponente AP durch die Membran mit der Fläche A_F und der Dicke l kann ausgedrückt werden durch:

$$\dot{n}_{AP} = \frac{\tilde{D}_{AP} A_F}{l} (c_{AP}^{Photodec.-K.} - c_{AP}^{Hydr.-K.}) \quad (5.47)$$

Hierbei bezeichnen \tilde{D}_{AP} den Diffusionskoeffizienten der Komponente AP und $c_{AP}^{Photodec.-K.}$ die Konzentration von AP in der Photodecarboxylierungs-Kammer, sowie $c_{AP}^{Hydr.-K.}$ die Konzentration von AP in der Hydrier-Kammer. Die Konzentration der Komponente AP in der Photodecarboxylierungs-Kammer wird bestimmt durch die Bildung von AP aus der Säure ACS und durch den Abtransport der Komponente AP in die angrenzende Hydrier-Kammer. Für die zeitliche Änderung der AP-Konzentration kann angesetzt werden,

$$\frac{dc_{AP}}{dt} = k_1^* c_{ACS} - \frac{\dot{n}_{AP}}{V_K} \quad (5.48)$$

wobei $k_1^* c_{ACS}$ die Bildung von AP durch die Decarboxylierung und $\frac{\dot{n}_{AP}}{V_K}$ den Abbau durch Diffusion in die angrenzende Kammer beschreibt. V_K bezeichnet das Volumen des Kompartiments, in dem die Reaktion stattfindet. Unter Berücksichtigung von Glg. (5.47) ist das auch:

$$\frac{dc_{AP}}{dt} = k_1^* c_{ACS} - \frac{\tilde{D}_{AP} A_f}{l V_K} (c_{AP}^{Photo.-K.} - c_{AP}^{Hydr.-K.}) \quad (5.49)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Hydrierung von AP ist recht groß (Tabelle 5-4). Es kann deshalb angenommen werden, daß das gesamte 2-Allylphenol, welches durch die Polymermembran gelangt, sofort von dem aktiven Hydrier-Katalysator zu PP umgesetzt wird. Deshalb ist die Konzentration von AP in der Hydrier-Kammer, $c_{AP}^{Hydr.-K.}$, praktisch Null und Glg. (5.49) vereinfacht sich zu:

$$\frac{dc_{AP}}{dt} = k_1^* c_{ACS} - \frac{\tilde{D}_{AP} A_f}{l V_K} c_{AP}^{Photo.-K.} \quad (5.50)$$

Die Komponente ACS wird in der Photodecarboxylierungs-Kammer durch die Decarboxylierung und durch die Diffusion in die Hydrier-Kammer, wo ACS am aktiven Hydrier-Kontakt umgesetzt wird, abgebaut. Die zeitliche Abnahme läßt sich beschreiben durch:

$$\frac{dc_{ACS}}{dt} = -k_1^* c_{ACS} - \frac{\tilde{D}_{ACS} A_f}{l V_K} (c_{ACS}^{Photo.-K.} - c_{ACS}^{Hydr.-K.}) \quad (5.51)$$

Hierbei ist

\tilde{D}_{ACS} : der Diffusionskoeffizient der Komponente ACS,

$c_{ACS}^{Photo.-K.}$: die Konzentration von ACS in der Photodecarboxylierungs-Kammer und

$c_{ACS}^{Hydr.-K.}$: die Konzentration von ACS in der Hydrier-Kammer.

Da auch die thermische Hydrierung von ACS zu PCS recht schnell verläuft (Tab. 5-4), ist die Konzentration von ACS in der rechten Kammer zu vernachlässigen, und Glg. (5.51) vereinfacht sich zu:

$$\frac{dc_{ACS}}{dt} = -k_1^* c_{ACS} - \frac{\tilde{D}_{ACS} A_f}{l V_K} c_{ACS}^{Photo.-K.} \quad (5.52)$$

Lösen der Dgl. (5.52) und Einsetzen in (5.50) liefert für die zeitliche Konzentrationsabhängigkeit der Komponente AP in der Photodecarboxylierungs-Kammer:

$$c_{AP}(t) = \frac{k_1^* c_{ACS}^0}{d - (k_1^* + g)} (e^{-(k_1^* + g)t} - e^{-g t}) \quad (5.53)$$

mit:

$$\mathbf{g} = \frac{\tilde{D}_{ACS} A_f}{l V_K} \quad (5.54)$$

und

$$\mathbf{d} = \frac{\tilde{D}_{AP} A_f}{l V_K} \quad (5.55)$$

Die Bestimmung des Wertes des Parameters \mathbf{g} wurde in Kapitel 4.5 erläutert. Der Wert des Diffusionskoeffizienten der Komponente ACS konnte mit der Analytik nicht ermittelt werden. Vereinfacht wird deshalb angenommen, daß die Diffusion von ACS durch die Membran genauso schnell erfolgt wie die Diffusion von AP. Tabelle 5-29 zeigt die ermittelten kinetischen Daten der Reaktionen sowie der Diffusionsprozesse.

Reaktion	Parameter	[1/min]
ACS→AP	k_1^*	0,017
Diffusion der Komponente		
ACS	\mathbf{g}	0,0135 ^a
AP	\mathbf{d}	0,0135 ^a

Tab. 5-29: Kinetische Parameter der Reaktionen und Diffusionsprozesse

^a bei den Werten für die Parametern \mathbf{g} und \mathbf{d} wurde die Verringerung des Reaktionsvolumen V_K von 75ml auf 50 ml aufgrund der Zugabe von 25 ml wäßriger Katalysator-Phase im gekoppelten System berücksichtigt

Mit diesem Ansatz, der die Diffusionsprozesse berücksichtigt, läßt sich die Konzentrations-Zeit-Kurve für die Komponente AP in der Photodecarboxylierungskammer hinreichend genau beschreiben (Abb. 5-30).

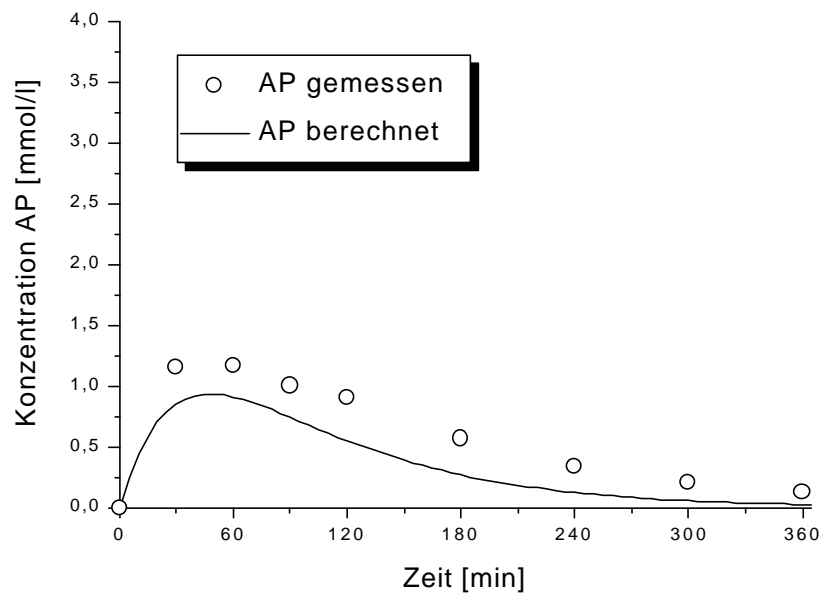


Abb. 5-30: Konzentrations-Zeit-Kurve der Komponente AP in der Photodecarboxylierungs-Kammer

Die Konzentration des Endproduktes PP wird in der Hydrier-Kammer durch die Menge an AP, die aus der Photodecarboxylierungs-Kammer in das Kompartiment der Hydrier-Reaktion diffundiert und dort zu PP umgesetzt wird, erhöht. Die zeitliche Änderung der PP-Konzentration in der Hydrier-Kammer kann ausgedrückt werden durch:

$$\frac{dc_{PP}^{Hydr.-K}}{dt} = d c_{AP}^{Photo.-K.} \quad (5.56)$$

Die Integration unter der Bedingung $c_{AP}^{Photo.-K.} = 0$ zur Zeit $t = 0$ ergibt:

$$c_{PP}(t) = d \int_0^t c_{AP}^{Photo.-K.}(t) dt \quad (5.57)$$

Die Konzentration der Komponente AP in der Photodecarboxylierungs-Kammer wird durch Glg. (5.53) beschrieben. Somit ist die Konzentration von PP zur Zeit t proportional der Fläche unter der Konzentrations-Zeit-Kurve der Komponente AP bis zur Zeit t. In Abbildung 5-31 sind die gemessene Konzentration von PP, sowie die

nach Gleichung (5.57) berechnete Konzentration dargestellt. Es wird deutlich, daß die gemessenen Konzentrationen und die Berechnungen nach Glg. (5.57) in guter Näherung übereinstimmen.

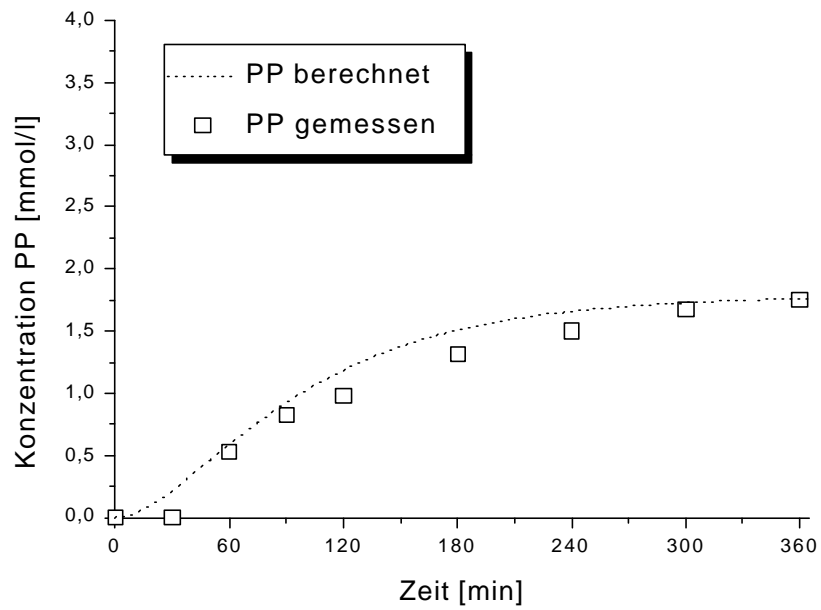


Abb. 5-31: Konzentrations-Zeit-Kurve der Komponente PP in der Hydrier-Kammer

5.3.3 Bemerkungen zum gekoppelten Modellsystem

Es wurden die Zerfalls- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Komponenten des Reaktionssystems bestimmt. Mit diesen kinetischen Daten wurde versucht, das zusammengesetzte System zu beschreiben. Dabei wurde deutlich, daß es nicht ausreichend ist, allein die chemischen Reaktionen zu betrachten. Vielmehr mußten auch der Transport der Reaktanden zwischen den verschiedenen Kompartimenten des Reaktors berücksichtigt werden. Im untersuchten System fand der Transport über eine Phasengrenze und eine Polymermembran statt. Durch intensives Rühren der beiden Phasen in den entsprechenden Kammern des Reaktors wurde der Einfluß der Phasengrenze minimiert. Deshalb blieb nur der Einfluß der Polymermembran auf die Geschwindigkeit der einzelnen Umsetzungen. Der Transport der Komponenten durch die Membran erfolgte mittels Diffusion. Die Diffusionskoeffizienten für die Komponenten des Reaktionssystems wurden bestimmt. Unter Einbeziehung der Diffusion gelang es, die Konzentrations-Zeit-Profile der Komponenten hinreichen genau zu beschreiben. Dabei wurde deutlich, daß der Transport der Komponenten zwischen den Kompartimenten des Reaktors einen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen ausübt.

5.4 Folgerungen aus dem Modellsystem für allgemeine Fälle

Die durchgeführten Untersuchungen an dem Modellsystem zeigen, daß mehrere Forderungen erfüllt werden müssen, damit multifunktionale Katalysatorsysteme erfolgreich betrieben werden können.

Zu allererst erfordert ein multifunktionales System hochselektive Katalysatoren. Diese Forderung kann am besten mit homogenen Katalysatoren, insbesondere Übergangsmetall-Komplexen, erfüllt werden. Allerdings sind diese Komplexe nicht sehr temperaturstabil. Dieser Nachteil kann durch die Aktivierung der Komplexe mit Licht anstelle von Wärmeenergie umgangen werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, das gesamte System bei einer niedrigen Reaktionstemperatur zu betreiben. Der Betrieb bei einer niedrigen Temperatur besitzt zudem den Vorteil, daß mögliche unerwünschte Wechselwirkungen und Nebenreaktionen ebenfalls sehr langsam ablaufen. Allerdings setzt eine erfolgreiche Aktivierung der Komplexe mit Licht voraus, daß hinreichende Informationen über die benötigten Strahlungsquellen, die optischen Eigenschaften der Reaktionskomponenten, der verwendeten Lösungsmittel und der Reaktormaterialien vorliegen. Die Untersuchungen haben deutlich gemacht, daß die Auswahl an photokatalytischen Reaktionen, die zu einem gekoppelten System zusammengefügt werden können, zur Zeit äußerst begrenzt ist. Können trotz dieser Einschränkung für eine gegebene Reaktionsfolge homogene Photokatalysatoren gefunden werden, so müssen mehrere Probleme umgangen werden.

Bei einer Aktivierung der homogenen Komplexe mit Licht müssen die Wellenlängen des eingestrahlten Lichtes dicht beieinander liegen. Andernfalls besteht die Gefahr, daß die energiereichere Strahlung, welche für die Aktivierung des einen Komplexes erforderlich ist, zu einer Zerstörung des anderen Komplexes führt, welcher nur für die Aktivierung mit einer schwächeren Strahlung ausgelegt ist. Ein ähnliches Problem tritt auch bei der Kopplung von zwei Reaktionen auf, die mit zwei thermisch

aktivierten Komplexen beschleunigt werden sollen. In diesem Fall muß die Temperatur für die Aktivierung der Komplexe in einem engen Temperaturbereich liegen. Eine interessante Lösung zu diesem Problem bietet sich, wenn eine mit Licht beschleunigte Reaktion und eine thermisch aktivierte katalytische Reaktion miteinander gekoppelt werden sollen. Dieses Beispiel wird am Ende dieser Diskussion noch genauer erläutert.

Ein weiteres Problem bei der Realisierung eines multifunktionalen Katalysatorsystems stellt die Forderung dar, daß die gewählten Katalysatoren gegenüber einer großen Zahl an Reaktionskomponenten im System unempfindlich sein müssen. Dabei ist zu beachten, daß jede weitere dem System zugeführte Komponente die Eigenschaften (etwa Aktivität und Selektivität) des gesamten Systems beeinflusst. So kann z. B. ein Ligand, der von einer katalytischen Spezies abgespalten wird, zu einem Blockieren des aktiven Zentrums der anderen katalytisch aktiven Spezies führen.

Die Untersuchungen haben deutlich gemacht, daß es vorteilhaft ist, schon bei der Auswahl der Katalysatoren darauf zu achten, ein System mit möglichst wenigen Reaktionskomponenten zu realisieren. Auf diese Weise kann die Wahrscheinlichkeit, daß unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten auftreten, verringert werden.

So wäre es z. B. möglich gewesen, das diskutierte Modellsystem mit einer photokatalytischen Hydrier-Reaktion aufzubauen. Dieses photokatalytische Reaktionssystem erforderte allerdings neben dem Katalysator zusätzliche Reaktionskomponenten wie einen Sensibilisator und einen Elektronendonator. Zudem war das System nicht stabil. Deshalb wurde die photokatalytische Hydrierung durch eine thermische Hydrierung mit einem unempfindlicheren Katalysator ersetzt.

Die zuvor beschriebenen Probleme zwischen den Teilsystemen können zum Teil umgangen werden, indem man das Prinzip der Kompartimentierung nutzt, wozu Membranen bzw. Phasengrenzen als Trennwände verwendet werden können. Bei dem Aufbau von Kompartimenten muß aber gewährleistet sein, daß der Stofftransport der Komponenten zwischen den Kompartimenten hinreichend schnell verläuft. Die Untersuchungen an dem Modellsystem haben gezeigt, daß selbst wenn alle Maßnahmen ergriffen werden, um das Transportproblem durch die

Phasengrenzfläche zurückzudrängen, der Einfluß der Membran auf den Stofftransport bestehen bleibt.

Um den Einfluß der Transportprozesse auf die Umsetzungen zu verringern, muß der Abstand zwischen den katalytische aktiven Spezies verringert werden. Das kann durch eine Miniaturisierung des Reaktionssystems geschehen. Gronewold [21] hat in seinen Untersuchungen ein multifunktionales System mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen miniaturisiert, indem er mit verschiedenen Heterogenisierungstechniken zwei verschiedenen Katalysatoren auf einen Träger aufbrachte.

In den eigenen Untersuchungen erfolgte die Heterogenisierung durch den Aufbau von Kompartimenten. Dabei trennten die Kompartimente nicht nur die Reaktionskomponenten voneinander, sondern sie waren zusätzlich notwendig, um die jeweiligen Katalysatoren vor der für sie ungeeigneten Strahlung zu schützen. Eine weitere Miniaturisierung des untersuchten Systems würde es nicht ermöglichen, die Strahlungsquellen für die Aktivierung der Photokatalysatoren räumlich zu trennen. Das aufgebaute Reaktionssystem kann deshalb nicht weiter miniaturisiert werden.

Eine interessante Alternative besteht allerdings in dem Aufbau eines multifunktionalen Systems mit homogenen Katalysatoren, in dem der eine Katalysator durch Licht und der andere Katalysator thermisch aktiviert wird. In diesem Fall muß zwar ebenfalls die Trennung der homogenen Katalysatoren gewährleistet sein, das Problem mit den verschiedenen Wellenlängen tritt nicht auf. Denkbar wäre dann der Aufbau einer multiplen Emulsion [23] (vergl. Abb. 3-6), in welcher die beiden Katalysatoren in getrennten Phasen vorliegen. Der Einsatz einer multiplen Emulsion bietet ferner den Vorteil von hohen Stoffaustauschflächen, so daß die in den hier durchgeführten Untersuchungen aufgetretenen Transportprobleme umgangen werden könnten.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist, ein multifunktionales Photokatalysatorsystem mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen aufzubauen. Diese Fragestellung wurde an einem Modellsystem studiert. Hierbei mußten zuerst zwei katalytische Reaktionen ausgewählt und zu einem gekoppelten Modellsystem zusammengefügt werden. Eine Überprüfung der in der Literatur angegebenen Reaktionen führte zu dem Ergebnis, daß ein großer Teil der beschriebenen Systeme für den Aufbau eines multifunktionalen Reaktionssystems unbrauchbar ist. So fehlen oft wichtige Informationen, wie etwa die Wellenlänge des Lichtes, die zur Aktivierung der Katalysatoren erforderlich ist. Weiterhin stellte sich beim Studium der angegebenen Fälle heraus, daß das aufgebaute Reaktionssystem nicht stabil betrieben werden konnte. Entweder wurde der Katalysator bei der Bestrahlung mit Licht im Laufe der Reaktion zerstört oder der Katalysator war sehr empfindlich gegenüber zusätzlichen Reaktionskomponenten, die beim Aufbau eines gekoppelten Reaktionssystems eingesetzt werden. Somit war die Hilfe bei der Auswahl der Systeme durch die in der Literatur angegebenen Beispiele äußerst begrenzt. Trotzdem konnten zwei Reaktionen gefunden werden, die zu einem gekoppelten Modellsystem zusammengefügt wurden. Es wurde eine Reaktionsfolge bestehend aus einer photokatalytischen Isomerisierung und einer photokatalytischen Hydroformylierung ausgewählt. Allerdings traten beim Zusammenfügen der beiden Teilreaktionen unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden der einzelnen Reaktionen und den Katalysatoren auf. Ein Beispiel für diese Art der

Wechselwirkung ist die Reduktion des Pd-Katalysators der Isomerisierungsreaktion durch das Synthesegas, welches für die Hydroformylierung erforderlich ist. Ein weiteres Problem stellt das Licht mit unterschiedlichen Wellenlängen dar, die für die Aktivierung der Übergangsmetall-Komplexe notwendig sind. So mußte verhindert werden, daß die für die Aktivierung des einen Katalysators erforderlich Lichtenergie den anderen Katalysator desaktiviert. Darüber hinaus mußten auch negative Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Katalysatoren umgangen werden. Das können zum einen Redoxreaktionen zwischen den verschiedenen aktiven Spezies sein, zum anderen ist es ebenso möglich, daß ein Ligand, welcher von der einen Spezies abgespalten wird, das aktive Zentrum der anderen Spezies blockiert.

Die beschriebenen Probleme konnten zum Teil umgangen werden, indem das Prinzip der Kompartimentierung genutzt wurde, wozu Membranen bzw. Phasengrenzen als Trennwände verwendet wurden. Mit Hilfe dieses Prinzips wurde ein Reaktionssystem mit 4 Kompartimenten geschaffen, in dem homogen katalysierten Reaktionen ohne störende Wechselwirkungen miteinander gekoppelt werden können. Dazu wurden die katalytisch aktiven Komplexe in zwei verschiedenen wäßrigen Phasen fixiert. Die übrigen Reaktionsteilnehmer wurden in einer organischen Phase gelöst. Zudem kam eine Polymermembran mit hydrophoben Eigenschaften zum Einsatz, welche die Katalysatoren in den beiden wäßrigen Phasen voneinander abtrennte. Allerdings ließen sich im gewählten Modellsystem nicht beide Teilsysteme mit wasserlöslichen Komplexen beschleunigen. Um das Konzept beizubehalten, wurde das Modellsystem abgeändert. Zum Einsatz kam eine photochemische Decarboxylierungsreaktion, die mit einer thermischen Hydrierung gekoppelt wurde.

Zur Bestimmung der Kinetik der einzelnen Teilreaktionen wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der wichtigsten Einflußgrößen bestimmt. Mit Hilfe der reaktionskinetischen Daten der Teilreaktionen wurde versucht, den Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten im zusammengesetzten System zu beschreiben. Hierbei wurde festgestellt, daß es nicht ausreichend ist, allein die chemischen Reaktionen zu betrachten. Vielmehr mußte auch der Transport der Komponenten zwischen den Kompartimenten berücksichtigt werden. Im untersuchten System fand der Transport über eine Phasengrenze und eine

Polymermembran statt. Der Einfluß der Phasengrenze wurde minimiert, indem die beiden Phasen in den entsprechenden Kammern des Reaktors intensiv gerührt wurden. Deshalb blieb nur der Einfluß der Polymermembran auf die Geschwindigkeit der einzelnen Umsetzungen. Der Transport der Komponenten durch die Membran erfolgte mittels Diffusion. Unter Einbeziehung der Diffusionsprozesse gelang es, die Konzentrations-Zeit-Profile der Komponenten hinreichend genau zu beschreiben. Dabei wurde deutlich, daß der Transport der Komponenten zwischen den Kompartimenten des Reaktors einen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen ausübt.

Als Resultat ist festzustellen, daß es prinzipiell möglich ist, ein multifunktionales Photokatalysator-System mit homogenen Übergangsmetall-Komplexen aufzubauen. Das untersuchte Beispiel zeigt aber, daß der Aufbau eines multifunktionalen Photokatalysatorsystems erhebliche Probleme aufweist. So kann zwar durch die Kompartimentierung eine Stabilisierung des Reaktionssystems erreicht werden, doch muß dies auf Kosten des Einflusses von Transportprozessen auf den Ablauf der Reaktionen erkaufte werden. Zudem stellt ein solches System sehr hohe Forderungen gerade an die Katalysatoren der einzelnen Reaktionen. Da jede Forderung sehr einschränkend wirkt, scheint es, daß der praktische Einsatz von multifunktionalen Photokatalysatoren in der nahen Zukunft eher die Ausnahme bleiben wird.

Kapitel 7

Literaturverzeichnis

- [1] K. Weissermehl, H.-J. Arpe
Industrial Organic Chemistry
VCH Weinheim (1993)
- [2] K. R. Westerterp
A Method for a Countercurrent Gas-Solid-Solid Trickle Bed Reactor for Equilibrium Reactions. The Methanol Synthesis
Chem. Eng. Sci., 42, 1871, (1987)
- [3] W. Agar, W. Ruppel
Multifunktionale Reaktoren für die heterogene Katalyse
Chem. Ing. Tech., 60, 731, (1988)
- [4] R. Westerterp
Multifunctional Reactors
Chem. Eng. Sci., 47, 2195 (1995)
- [5] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp
Handbook of Heterogeneous Catalysis
Wiley, 5, 1895, (1997)
- [6] A. C. Sofianos, M. S. Scurell

- Conversion of synthesis Gas to Dimethylether over bifunctional Catalytic Systems
Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2372, (1991)
- [7] B. Cornils, W. A. Hermann, et al. (Ed.)
Catalysis from A to Z, A Concise Encyclopedia
VCH Wiley (2000)
- [8] P. B. Weisz
Polyfunctional Heterogeneous Catalysis
Advances in Catalysis, 13, 137-190, (1962)
- [9] G. C. A. Schuit, B. C. Gates
The winning catalysts are multifunctional
CHEMTECH September 556, (1983)
- [10] C. Jutka
Untersuchung zum Einsatz von heterogenisierten Übergangsmetall-Komplexen als Photokatalysatoren
Dissertation Universität Hannover (1993)
- [11] F. Chanon, M. Chanon
Transition Metal Complexes in Photocatalysis, in: Photocatalysis
Fundamentals and Applications (Ed.: N. Serpone)
Wiley, 489-541, (1989)
- [12] R. G. Salomon
Homogeneous Metal-Catalysis in Organic Photochemistry
Tetrahedron 39, 4, 485, (1983)
- [13] M. Julliard, M. Chanon
Photoelectron-Transfer Catalysis: Its Connections with Thermal and Elektrochemical Analogues
Chem. Rev. 83, 425-506, (1983)

- [14] M. Chanon (Editor)
Homogeneous Photocatalysis
Wiley (1997)
- [15] T. M. Wong
Ph.D Thesis University of Arizona (1974)
- [16] A. Saus et al.
Photochemical Hydroformylation of Olefins with Rhodium Catalysts at
Elevated Pressure
J. Mol. Catal., 18, 117, (1983)
- [17] R. Taube
Homogene Katalyse
Akademie Verlag Berlin, 303, (1988)
- [18] H. Arai, M. Yoshiro
Catalytic Oxidation of Ethylen Using Functional Quinone-Polymer-Anchored
Palladium Catalysts
J. Mol. Cat., 3, 427, (1978)
- [19] C. U. Pittmann, Jr.
Catalytic Reactions Using Polymer-Bond vs. Homogeneous Complexes of
Nickel, Rhodium, and Ruthenium
J. Am. Chem. Soc., 97, 1743, (1975)
- [20] D. C. Bailey, S. H. Langer
Immobilized Transition-Metal Carbonyls and Related Catalysts
Chem. Rev., 81, 2, 110, (1981)
- [21] B. Gronewold
Untersuchungen zur Herstellung und Anwendung heterogenisierter Mehrkatalysator-Systeme

- Dissertation Universität Hannover (1993)
- [22] J. Falbe, M. Regitz
Römpp Chemie Lexikon
Thieme Verlag New York (1995)
- [23] P. Kalck, F. Monteil
Use of Water-Soluble Ligands in Homogeneous Catalysis
Adv. Organomet. Chem., 34, 219, (1992)
- [24] O. Machhammer
Ein Beitrag zur Flüssigmembrantechnik
Dissertation TH Aachen (1998)
- [25] J. D. Lamo, R.M. Izatt et al.
The Influence of Macrocyclic Ligand Structure on Carrier-Facilitated Cation
Transport Rates and Selectivities through Liquid Membranes
J. of Mem. Sci., 9, 83, (1981)
- [26] J. D. Lamb, P. R. Brown et al.
Cation transport at 25°C from binary $\text{Na}^+\text{-M}^{n+}$ and $\text{Cs}^+\text{-M}^{n+}$ and $\text{Sr}^{2+}\text{-M}^{n+}$ Nitrat
Mixtures in $\text{H}_2\text{O-CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ liquid membrane system containing a series of
macrocyclic polyether carriers
J. of Mem. Sci., 13, 89, (1983)
- [27] P. R. Brown, R.M. Izatt et al.
Transport of Eu^{2+} in $\text{H}_2\text{O-CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ liquid membrane system containing the
macrocyclic polyether 18-crown-6
J. of Mem. Sci., 13, 85, (1983)
- [28] K. H. Pannell, B. J. Rodriguez et al.
Dibenzo-Crown facilitated transport across a CHCl_3 liquid Membrane
J. of Mem. Sci., 11, 169, (1982)

- [29] R. M Izatt, D. W. Mc Bride et al.
Cation transport at 25°C from binary Tl^+-M^{n+} and K^+-M^{n+} nitrat mixtures in $H_2O-CHCl_3-H_2O$ liquid membrane system containing a series of macrocyclic polyether carriers
J. of Mem. Sci., 22, 31, (1985)
- [30] M. Fröhlich
Ein Leistungsvergleich zwischen dem trägergestützten Flüssigmembranapparat und dem Extraktions-/Reaktraktionsapparat am Beispiel der Phenol-extraktion im System Wasser/Dibuthylether/Natronlauge
Dissertation TU München (1990)
- [31] Houben-Weyl (Herausgeber)
Methoden der organische Chemie
Thieme Verlag, Stuttgart, 4, 41ff, (1975)
- [32] H. G. O. Becker
Einführung in die Photochemie
Dt. Verlag der Wissenschaften Berlin (1991)
- [33] Reichardt
Lösungsmittelleffekte in der Organischen Chemie
Verlag Chemie (1973)
- [34] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin
Catalytic Hydrogenation of Olefins in Biphasic Water-Liquid System
Tetrahedr. Lett., 28, 22, 2507, (1987)
- [35] B. B. Corson, W. J. Heintzelmann, H. E. Tiefenthal, J. E. Nickels
Decomposition of 1-Phenoxy-2-Propanol over Activated Alumina
J. Org. Chem., 17, 971-974, (1952)
- [36] T. Hanai
HPLC A Practical Guide

- RSC Chromatography Monographs
Loughborough, UK (1999)
- [37] R. H. Stokes
An Improved Diaphragm-cell for Diffusion Studies, and Some Tests of Method
J. Am. Chem. Soc., 763 (1950)
- [38] R. H. Stokes
The Diffusion Coefficients of Eight Uni-univalent Electrolytes in Aqueous
Solutions at 25 °
J. Am. Chem. Soc., 2243 (1950)
- [39] A. Weissberger, B. W. Rossiter (Ed.)
Physical Methods of Chemistry; Part IV: Determination of Mass, Transport,
and Electrical-Magnetic Properties
Wiley , 260, (1972)
- [40] R. S. Davidson and P. R. Steiner
The Photosensitized Decarboxylation of Carboxylic Acids by Benzophenone
and Quinones
J. Chem. Soc. (C), 1682, (1971)
- [41] R. S. Davidson, P. R. Steiner
Mechanism of the Benzophenone Photosensitized Decarboxylation of
Carboxylic Acids
Chem. Comm., 1115, (1971)
- [42] R. S. Davidson, S. Korkut, P. R. Steiner
The Photoinduced Decarboxylation of N-(2-Chlorophenyl)glycine and
(Phenylthio)acetic acid sensitized by Aromatic Nitro-compounds
Chem. Commun., 1052, (1971)
- [43] D. R. G. Brimage and R. S. Davidson,
Photoreactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with N-Arylglycines

- J. Chem. Soc. Perkin 1, 496, (1973)
- [44] D. R. G. Brimage, R. S. Davidson and P. R. Steiner
Use of Heterocyclic Compounds as Photosensitizers for the Decarboxylation
of Carboxylic Acids
J. C. S. Perkin 1, 526, (1973)
- [45] N. Somasundaram; C. Srinivasa
Photoredox reactions of ArXCOOH (X=CH₂, OCH₂, SCH₂, SOCH₂ or SO₂CH₂)
on TiO₂
J. Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, 99, 67, (1996)
- [46] C. S. Rajesh, T. L. Thanulingam, S. Das
Photochemical Electron Transfer Across a Liquid/Liquid Interface: Methylene
Blue-Sensitized Decarboxylation of Substituted Carboxylic Acids
Tetrahedron, 53, 49, 16817, (1997)
- [47] J. J. Pignatello
Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy
Herbicides by Hydrogen Peroxide
Environ. Sci. Technol., 26, 944, (1992)
- [48] Y. Sun, J. J. Pignatello
Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by
Fe³⁺/H₂O₂/UV
Environ. Sci. Technol., 27, 304, (1993)
- [49] Koizumi, Kato, Mataga, Matsuura
Photosensitized Reactions
Kagakudojin Publishing Co., Kyoto, Japan, 174, (1978)
- [50] E. Rabinowitch
The Potogalvanic Effekt: The Photochemical Properties of the Thionine-Iron
System

- J. Chem. Phys. 8, 551, (1940)
- [51] R. A. Faltynek
Transition-Metal Photocatalysis: Rhodium(I)-Promoted Hydrosilation Reactions
Inorg. Chem., 20, 1357, (1981)
- [52] W. A. Strohmeier, E. Hitzel
Photoaktivierte und Photoinduzierte katalytische Hydrierung von Cycloocten mit $\text{Rh}(\text{PPH}_3)_3\text{Cl}$
J. Organomet. Chem., 87, 353-357, (1975)
- [53] J. R. Peterson, D. W. Bennett, L. D. Spicer
Photoassistance in Homogeneous Catalysis: Direct Modification of Rates and Selectivity of Wilkinson's Catalyst
J. Catalysis, 71, 223-225, (1981)
- [54] J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson
The Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and Some Reactions thereof including Catalytic Homogenous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and their Derivatives
J. Chem. Soc. (A), 1711, (1966)
- [55] W. Strohmeier und G. Csontos
Photochemische Aktivierung des Hydrierkatalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$
J. Organomet. Chem., 72, 277, (1974)
- [56] W. Strohmeier und K. Gruenter
Photoaktivierte selektive Hydrierung von Butindiol zu Butendiol mit dem Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
J. Organomet. Chem., 90, C48, (1975)
- [57] W. Strohmeier

- Photoaktivierte, photoinduzierte und photoreaktivierte homogenen katalytische Hydrierung mit Übergangsmetall-Komplexen
Chemie-Technik, 12, 433, (1975)
- [58] W. Strohmeier, J. P. Stasch
Photoaktivierung und Photosensibilisierung des homogenen Hydrierkatalysators $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$
Z. f. Naturforschung, 34b, 755, (1979)
- [59] W. Strohmeier, H. Steigerwald, L. Weigelt
Einfluß des Quantenflusses ϕ auf die Photoaktivierung des homogenen Hydrierkatalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$
J. Organomet. Chem., 129, 243, (1977)
- [60] W. Strohmeier, L. Weigelt
Photoaktivierte, homogene Hydrierung mit $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ bei Normaldruck mit Umsatzzahlen bis 14000
J. Organomet. Chem., 133, C43, (1977)
- [61] W. Strohmeier
Photochemische Reaktivierung des Hydrierungs-Katalysators $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_3$
J. Organomet. Chem., 67, C27-C29, (1974)
- [62] I. Willner, R. Maidan
Visible-light-photoinduced Hydrogenation and Hydroformylation by Use of Water-soluble Rhodium Triphenylphosphine Complexes
J. Chem. Soc. Chem., Comm., 876, (1988)
- [63] F. Joó, E. Csuhai
Hydrogenation of Membrane Lipids by Catalyzed Hydrogen Transfer from Ascorbate
J. Mol. Catal. 49, L1, (1988)

- [64] Y. Degani, I. Willner
Photoinduced Hydrogenation of Ethylen and Acetylene in Aqueous Media: The Function of Palladium and Platinum Colloids as Catalytic Charge Relays
J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 37, (1986)
- [65] B. Cornils und E. G. Kuntz
Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes
J. Organomet. Chem., 502, 177-186, (1995)
- [66] W. A. Hermann, C. W. Kohlpaintner
Wasserlösliche Liganden, Metallkomplexe und Komplexkatalysatoren: Synergismen aus Homogen- und Heterogenkatalyse
Angew. Chemie, 105, 1588, (1993)
- [67] F. Joó, L. Somsák, M. T. Beck
Peculiar Kinetics of Hydrogenation Catalyzed by Chlorotris-(sulphonated Triphenylphosphine)rhodium(I) in Aqueous Solutions
J. Mol. Cat., 24, 71, (1984)
- [68] Y. Dror, J. Manassen
Hydrogenation of olefins with rhodium-phosphine complexes, having substrate and catalyst in two different immiscible phases. An alternative method for the heterogenization of a homogeneous catalyst
J. Mol. Cat., 2, 219, (1977)
- [69] C. Larpent, H. Patin
Formation and behavior of stable cis-fac and cis-mer water-soluble rhodium(III)dihydrides
J. of Organomet. Chem., 335, C13, (1987)
- [70] L. A. Paquette (Ed.)
Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis
Wiley, 8, 1010, (1995)

- [71] V. Balzani, V. Carassiti
Photochemistry of Coordination Compounds
Academic Press New York, 172, (1970)
- [72] Y. Yamada, Y. Minai, H. Sato, T. Tominaga
Mössbauer Studies on Photoaggregation and Photoreduction of Tris/ β -
Diketonato/Iron/Complexes isolated in low Temperature Matrices
J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 87, 6, 359, (1984)
- [73] M. Jakubith
Chemische Verfahrenstechnik; Einführung in die Reaktionstechnik und
Grundoperationen
VCH Weinheim, 92, (1991)
- [74] G. Wünsch
Optische Analysenmethoden
De Gruyter Berlin, 36, (1976)
- [75] F. Krüchel
Untersuchung zum Einsatz von heterogenen Photokatalysatoren in hoch ex-
pandierten Wirbelschichten
Dissertation Universität Hannover (1996)
- [76] M. A. Bemmett, P. A. Longstaff
Complexes of Rhodium(I) with Triphenylphosphine
Chem. Ind. (London), 846, (1965)
- [77] F. A. Cotton, G. Wilkinson
Anorganische Chemie
VCH Weinheim Deutschland 4. Auflage, 1290, (1985)
- [78] R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird
Rhodium Complexes of the Water-Soluble Phosphine $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Nme}^{3+}$. Their
Complexes with Hydride, Olefin, and Carbon Monoxide Ligands. Their Use as

- Olefin Hydrogenation and Hydroformylation Catalysts in Aqueous /Organic Two-Phase Systems and Adsorbed on a Cation-Exchange Resin
Organometallics, 2, 1138, (1983)
- [79] M. M. Taqui Khan, S. A. Samad, M. R. H. Siddiqui
Thermodynamics of Homogeneous Hydrogenation Part VII. Thermodynamics of the Homogeneous Homogenation of Cyclohexene Catalyzed by some Water-Soluble Ruthenium Complexes Containing π -Acidic Ligands
- [80] J. B. Blum
The Decarbonylation of Aroyl to Aryl Chlorids
Tetrahedr. Lett., 15, 1605, (1966)
- [81] J. B. Blum, E. Oppenheimer
Decarbonylation of Aromatic Carbonyl Compounds Catalyzed by Rhodium Complexes
J. Amer. Chem. Soc., 89, 2338,
- [82] G. Wedler
Lehrbuch der Physikalischen Chemie
3. Auflage, Weinheim, 749, (1987)

Kapitel 8

Symbolverzeichnis

A :	Werte des Parameters in Glg. (5.19)
A_F :	freie Fläche der Membran
b_{ACS} :	Adsorptionskoeffizient von 2-Allylphenoxyessigsäure
b_{Fe} :	Adsorptionskoeffizient von Eisen(III)chlorid
b_{PCS} :	Adsorptionskoeffizient von 2-Propylphenoxyessigsäure
B :	Werte des Parameters in Glg. (5.19)
B_{ACS} :	Parameter in Glg. (5.6)
B_{PCS} :	Parameter in Glg. (5.6)
B_0 :	Anfangswert des Parameters B
B^* :	Parameter in Glg. (5.16)
c :	Konzentration des Eisen(III)-Carboxylato-Komplexes K
c_{ACS} :	Konzentration der Säure ACS in der organischen Phase
c_{ACS}^0 :	Konzentration der Säure ACS an der Phasengrenze
c_{ACS}^{Anf} :	Anfangskonzentration der Säure ACS
$c_{ACS}^{Hydr.-K.}$	Konzentration von ACS in der Hydrier-Kammer
$c_{ACS}^{Photo.-K.}$	Konzentration von ACS in der Photodecarboxylierungs-Kammer
$c_{AP}^{Hydr.-K.}$	Konzentration von AP in der Hydrier-Kammer
$c_{AP}^{Photo.-K.}$	Konzentration von AP in der Photodecarboxylierungs-Kammer

Symbolverzeichnis

c_{Fe}	:	Konzentration von Eisen(III)chlorid in der wäßrigen Phase
c_{Fe}^0	:	Konzentration von Fe(III)chlorid an der Phasengrenze
c_{H_2}	:	Wasserstoff-Konzentration
c_K^0	:	Konzentration des Fe(III)-Carboxylato-Komplexes an der Phasengrenze
c_{MeOH}^e	:	Gleichgewichtskonzentration von Methanol
c_{Rh}	:	Katalysator-Konzentration des aktivierten Komplexes
c_S	:	Substrat-Konzentration
C_A^L	:	Konzentration der Komponente A in der linken Kammer
C_A^R	:	Konzentration der Komponente A in der rechten Kammer
C_1	:	Parameter in Glg. (5.46)
C_2	:	Parameter in Glg. (5.46)
ΔC_A	:	$C_A^R - C_A^L$
ΔC_A^0	:	Konzentrationsdifferenz in beiden Kammern zur Zeit 0
ΔC_A^t	:	Konzentrationsdifferenz in beiden Kammern zur Zeit t
$\bar{D}(t)$:	mittlerer Diffusionskoeffizient
\tilde{D}	:	zeitlich gemittelter Diffusionskoeffizient
\tilde{D}_{ACS}	:	zeitlich gemittelter Diffusionskoeffizient der Komponente ACS
\tilde{D}_{AP}	:	zeitlich gemittelter Diffusionskoeffizient der Komponente AP
D_{MeOH}	:	Diffusionskoeffizient von Methanol
h	:	Planck'sche Konstante
\bar{I}	:	mittlere Lichtintensität
I_0	:	Intensität des einfallenden Lichtes
$J_A(t)$:	Fluß der Komponente A
k'	:	Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung entlang der „hydridroute“ nach Wilkinson
k''	:	Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung entlang der „substratroute“ nach Wilkinson
k_+	:	Geschwindigkeitskonstante der thermischen Bildung des Eisen-Carboxylato-Komplexes

Symbolverzeichnis

k_-	: Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls des Eisen-Carboxylato-Komplexes
$k_{Hydr.}$: Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung von AP entlang der „hydrid-route“
$k_{Substr.}$: Geschwindigkeitskonstante der thermischen Hydrierung von AP entlang der „substrat-route“
k_1^*	: Geschwindigkeitskonstante der Decarboxylierung von ACS
k_2	: Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung von AP
k_3	: Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung von PCS
k_4^*	: Geschwindigkeitskonstante der Decarboxylierung von PCS
K_1	: Gleichgewichtskonstante
K_2	: Gleichgewichtskonstante
K'	: Parameter in Glg. (5.8)
l	: Dicke der Membran
L	: Länge des Reaktors
L^*	: Parameter in Glg. (5.39)
r	: Reaktionsgeschwindigkeit
r_{Anfang}	: Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der thermischen Hydrierung
r_{Ende}	: Reaktionsgeschwindigkeit am Ende der thermischen Hydrierung
R	: Abstand zwischen zwei katalytisch aktiven Kontakten
T	: Temperatur
V_K	: Volumen eines Kompartiments
V_L	: Volumen der linken Kammer
V_R	: Volumen der rechten Kammer
a	: Schwächungsfaktor
b	: spezifische Zellenkonstante
g	: Parameter in Glg. (5.54)
d	: Parameter in Glg. (5.55)
v_1	: Wellenlänge für die Aktivierung des Katalysators K1
v_2	: Wellenlänge für die Aktivierung des Katalysators K2