

# **Heterogen katalysierte Copolymerisation von Kohlendioxid und Propylenoxid**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
im Fachbereich Chemie

vorgelegt von:  
Diplomchemiker Revaz Korashvili

Aus Tiflis, Georgien

Universität Hamburg  
März 2012



Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 2008 bis März 2012 in der Arbeitsgruppe von Prof. G. A. Luinstra im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie des Fachbereiches Chemie durchgeführt.

- 1. Gutachter: Prof. Dr. G. A. Luinstra*
- 2. Gutachter: Prof. Dr. P. Burger*

Tag der Disputation: 13. April 2012

- Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. G. A. Luinstra*
- 2. Prüfer: Prof. Dr. A. Mews*
- 3. Prüfer: Dr. W. Pauer*



<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>I</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>IV</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>V</b>
<b>KAPITEL 1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1 Kohlendioxid	3
1.2 Kunststoffe	5
1.3 Polypropylencarbonat	7
1.4 Heterogene Katalyse	10
1.5 Metallorganische Gerüstverbindungen	11
1.6 Zinkglutarat	14
1.7 Stand der Technik	16
<b>KAPITEL 2 MOTIVATION</b>	<b>19</b>
<b>KAPITEL 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Neue Katalysatorsysteme</b>	<b>22</b>
3.1.1 Metall-organische Gerüste (MOF-s)	22
3.1.2 Cu-BTC	22
3.1.3 MIL-53	27
3.1.4 Lithium-MOF	30
3.1.5 Zn-Fumarat $Zn_4O(C_4H_4O_4)_3$	33
3.1.6 MOF-4 $(Zn_2(BTC)(NO_3) \cdot (H_2O)(C_2H_5OH)_5)$	35
3.1.7 Zn-iminodiacetat	38
3.1.8 Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat	40
3.1.9 Zinkdicarboxylate mit den Dicarbonsäuren mit konjugierten Doppelbindungssystem	42
3.1.10 Zinkmonocarboxylate	45
3.1.11 Zusammenfassung	48

<b>3.2 Neue Synthesewege von Zinkdicarboxylaten</b>	<b>49</b>
3.2.1 Zinkglutarat aus Toluol	49
3.2.2 Zinkadipat aus Toluol	51
3.2.3 Templatsynthesen	53
3.2.4 Zinkglutarate mit Schichtstrukturen	58
3.2.5 Andere Zinkdicarboxylate mit Schichtstrukturen	62
3.2.6 Nadelförmige Zinkglutarate	65
3.2.7 TON- und TOF- Berechnungen	78
3.2.8 Aktivierungsversuche von Katalysatoren	80
3.2.9 Zusammenfassung	82
<b>3.3 Polymerisationen</b>	<b>83</b>
3.3.1 Polymeranalytik	84
3.3.2 Reaktionszeiten	85
3.3.3 Polymerisationsversuche in der Lösung	87
3.3.4 Steuerung des Carbonatanteils durch CO <sub>2</sub> Druck	88
3.3.5 Steuerung des Carbonatanteils durch Reaktionstemperatur	89
3.3.6 Katalysator/Propylenoxid Verhältnisse	91
3.3.7 Molmassenkontrolle von PPC	92
3.3.8 Abbau von PPC	94
3.3.9 Zusammenfassung	97
<b>KAPITEL 4 ANALYTISCHE METHODEN</b>	<b>99</b>
4.1 Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung	99
4.2 Oberflächenmessung	100
4.3 Infrarotspektroskopie	103
4.4 Thermoanalyse	103
4.5 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	104
4.6 Elektronenmikroskopische Untersuchung	105
<b>KAPITEL 5 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>107</b>
5.1 Synthese von Cu-BTC aus Kupferacetat	107
5.2 Hydrothermale Synthese von Cu-BTC aus Kupfernitrat	107
5.3 Synthese von MIL-53	108

5.4	Synthese von Lithium-MOF	108
5.5	Synthese von Zinkfumarat $Zn_4O(FMA)_3$	109
5.6	Synthese von MOF-4 ( $Zn_2(BTC)(NO_3) \cdot (H_2O)(C_2H_5OH)_5$ )	109
5.7	Synthese von Zinkiminodiacetat aus Zinkoxid	110
5.8	Synthese von Zinkiminodiacetat aus Zinkacetat	110
5.9	Synthese von Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat	111
5.10	Synthesen von Zinkmuconate	111
5.11	Synthese von Zn-Monocarboxylate	113
5.12	Synthese von Zinkglutarat aus Toluol	114
5.13	Synthese von Zinkadipat aus Toluol	115
5.14	Templatsynthesen	115
5.15	Aktivierungsversuche von Katalysatoren	118
5.16	Allgemeine Synthesebedingungen bei den Polymerisationen	118
5.17	Reaktionsdurchführung bei Standardreaktionen	118
5.18	Polymerisationen mit den unterschiedlichen Reaktionszeiten	119
5.19	Polymerisationsversuche mit Lupranolzusatz	120
5.20	Polymerisationsversuche Temperaturabhängigkeit	120
5.21	Polymerisationsversuche Druckabhängigkeit	121
5.22	Polymerisationsversuche in der Lösung	122
<b>KAPITEL 6 ANHANG</b>		<b>123</b>
6.1	Chemikalienliste	123
6.2	Liste der KMR Stoffe	129
6.3	Entsorgung	129
<b>KAPITEL 7 LITERATUR</b>		<b>131</b>





## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der heterogenen Katalyse der CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation. Mit dem Ziel, einen möglichst effizienten Katalysator zu erhalten, wurden bekannte und neue heterogene Katalysatorsysteme betrachtet. Neue Katalysatorsysteme wie z.B. CO<sub>2</sub>-speichernde MOF-s oder neuartige Zink- Mono- und Dicarboxylate erwiesen sich als wenig aktiv. Zwei unterschiedliche nanoskalige Strukturen des Zinkglutarats wurden mit dem Einsatz kationischer Emulgatoren dargestellt. Diese zeigen eine vielfach höhere Aktivität für die Polypropylencarbonat-Synthese, als alle bislang bekannten Katalysatoren dieser Art.

Infolge der Katalysatorsynthese wurde die konventionelle Templatsynthese weiterentwickelt, indem die als Schablone genutzten langkettigen Amine destillativ unter milden Bedingungen abgetrennt wurden. Die neuen nanoskaligen Katalysatoren wurden in größeren Mengen synthetisiert und für Copolymerisationsversuche verwendet.

Es konnte gezeigt werden, dass über den Druck- und die Temperatur der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Polymer gesteuert werden kann. Bei Lösungspolymerisationen erwies sich Toluol als geeignetes Reaktionsmedium. Es wurde eine optimale Polymerisationstemperatur gefunden, bei der während einer beliebig langen Reaktionszeit kein Polymerabbau stattfindet.

Die maximale Aktivität von 283 g PPC/g Zn·h wurde mit dem nanoskaligen Katalysator K-161 erreicht. Die Produktivität konnte dabei um das Achtfache gesteigert werden. Durch die höhere Produktivitäten können Aufarbeitungsschritte gespart werden.

Über den Katalyseprozess wurden neue Erkenntnisse gewonnen. Es konnte bestätigt werden, dass hohe Kristallinitäten und größere spezifische Oberflächen positive Einflüsse auf die Katalysatoraktivität haben. Dabei spielt die Oberflächengröße eine wichtigere Rolle als die Kristallinität, anders als es bisher berichtet wurde<sup>1</sup>.

Der Einsatz von Lupranol als Polymerisationsstarter ermöglicht die Synthese von PPC-s mit unterschiedlichen Molmassen. Durch Variieren des Zn/Lupranol-Verhältnisses lässt sich das PPC gezielt mit Molmassen (M<sub>n</sub>) im Bereich zwischen 20 000 und 60 000 g/mol synthetisieren. Durch das Einstellen der Molmasse lassen sich die physikalische Eigenschaften der Polymere steuern, was sowohl für die industrielle Verarbeitung als auch für spätere Anwendungsbereiche von PPC entscheidend ist.



## Abstract

This work focuses on the heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub>/PO copolymerization. With the aim of developing the most efficient catalyst, some well-known as well as new systems for heterogeneous catalysis have been studied. The new catalyst systems such as CO<sub>2</sub> storable MOF-s or the new zinc mono and dicarboxylates showed low catalytic activity.

Two different structures of nanoscale zinc glutarates were received with the use of cationic emulsifiers. Catalytic activities of these structures for the PPC synthesis were several times higher than other similar structures known until now.

The conventional template synthesis has been advanced in the process of synthesis of catalyst. The long-chain amines, which were used as template, were removed by distillation under mild conditions. The new nanoscale catalyst systems were synthesized in large quantities and used for Copolymerization experiments. These experiments confirmed that it was possible to control CO<sub>2</sub> content in the polymer by means of controlling pressure and temperature. The optimal polymerization temperature was established, based on which polymer dissolution did not take place during any length of the reaction. Toluene was found to be the optimal solvent in solution polymerizations.

The activity of nanoscale catalyst K-161 reached 283 g of PPC/g Zn·h and the productivity was improved eight times. The increased productivity eliminated the need for processing polymer.

New insights were gained for the catalytic process. It was confirmed that the high crystallinity and the large surface area have positive influences on catalyst activity. Contrary to what was reported until now, the surface area plays a more important role than the crystallinity.

The use of Lupranol as a polymerization starter enabled the synthesis of the PPCs with different molecular masses. By varying the Zn/Lupranol ratio, PPCs can be synthesized with molecular masses ranging from 20000 to 60000, as desired. By adjusting the molecular mass, physical characteristics of the polymers also change, which is crucial both for industrial processing as well as for future applications of PPCs.



# Abkürzungsverzeichnis

Å Angström  
Abb. Abbildung  
Abs. Absolutiert  
AcOH Essigsäure  
AcOOH Peressigsäure  
bsp. Beispiel  
bzw. beziehungsweise  
cPC cyclisches Propylencarbonat  
DCM Dichlormethan  
DEF Diethylformamid  
dest. destilliert  
DIN Deutsche Industrie Norm  
DMF Dimethylformamid  
DSC *differential scanning calorimetry (englisch)*  
EA Ethylacetat  
EN Europäische Norm  
et al. *et alii oder et aliae (lateinisch)*  
EtOH Ethanol  
g. Gramm  
GPC Gelpermeationschromatographie  
Gew.-% Gewichtsprozent  
HDA Hexadecylamin  
h Stunde  
HCl Salzsäure  
i.A. Im Allgemeinen  
IR Infrarot  
Kat. Katalysator  
L Liter  
Lit. Literatur  
Lsg. Lösung  
Max. Maximal

MeOH Methanol  
Min Minuten  
mL Mililiter  
 $M_n$  zahlenmittlere Molmasse  
 $M_w$  gewichtsmittlere Molmasse  
nm Nanometer  
NMR *nuclear magnetic resonance (englisch)*  
ODA Octadecylamin  
P Druck  
PBA Polybutylenadipat  
PD Polydispersitat  
PET Polyethylenterephtalat  
PHB Polyhydroxybuttersäure  
PLA Polylactid  
PO Propylenoxid  
Poly Polymer  
PPC Polypropylencarbonat  
RT Raumtemperatur  
SEM *Scanning Electron Microscope (englisch)*  
T Temperatur  
Tab. Tabelle  
TEA Triethylamin  
TEM Transmissionselektronenmikroskop  
 $T_g$  Glasübergangstemperatur  
THF Tetrahydrofuran  
TOF *turn-over frequency (englisch)*  
TON *turnover number (englisch)*  
u.a. unter anderem  
UV Ultra-Violet  
z.B. zum Beispiel  
Zn Zink  
ZnGa Zinkglutarat  
z.T. zum Teil  
XRD *X-ray diffraction (englisch)*

# KAPITEL 1 EINLEITUNG

Die industrielle Entwicklung der letzten 200 Jahre hat die Menschheit vor große Herausforderung gestellt. Während die Erdbevölkerung stetig wächst, werden die fossilen Ressourcen immer knapper. Dies gilt insbesondere für Erdöl und Erdgas. Ein Maximum in der Erdölförderung ist bereits erreicht, es wird jedoch erwartet, dass wegen der wachsenden Anzahl an Marktteilnehmern die Nachfrage noch steigen wird.

Erdöl ist neben seiner Bedeutung als Energieträger auch ein wichtigster Rohstoff für die chemische Industrie. 90% der heutzutage verwendeten Grundchemikalien werden auf Basis von Erdöl hergestellt. Dies gilt insbesondere für die kostengünstigen Kunststoffe, die immer häufiger verwendet werden und den Einsatz von Metallen sowie anorganischen Baustoffen überflüssig machen. Das stetige Wachstum der Polymerindustrie und das schlechte Management der Kunststoffabfälle in vielen Bereichen der Welt hat ein neues Problem verursacht. Massenkunststoffe wie Polyolefine, PET oder Polystyrol werden unter natürlichen Bedingungen nur langsam abgebaut und verbleiben über Jahrzehnte oder sogar Jahrhunderte in der Umwelt. Riesige schwimmende Müllinseln in den Ozeanen belasten die umgebenden Ökosysteme.

Die globale Erwärmung ist zu einem Umweltproblem geworden. Hauptursache dafür ist vermutlich unter anderem eine steigende Konzentration von Kohlendioxid in der Atmosphäre, die durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe verursacht wird. Kohlendioxid ist ein bedeutendes Treibhausgas, jedes Jahr gelangen 7.2 Gt Kohlenstoff durch Verbrennung fossiler Brennstoffe als  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre<sup>2</sup>. Außer dem Treibhauseffekt bewirkt der erhöhte  $\text{CO}_2$ -Gehalt auch sauren Regen. Diese Phänomene bewirken Erderosion auf der Erdoberfläche sowie pH-Wert- und Temperaturveränderungen in den Ozeanen, die viele Wasserlebewesen gefährden.

In den letzten Jahrzehnten haben Forscher und Politiker angefangen, Lösungswege für diese Probleme zu suchen. Ein erster Ansatz ist das Einsparen von Rohstoffen und Energie und das Konzept des Recyclings. Langfristige Lösungen entsprechen eher dem Prinzip der Nachhaltigkeit. Nachhaltige Entwicklungen können die Bedürfnisse der heutigen Generation befriedigen, ohne künftigen Generationen ihrer Möglichkeiten zu berauben, ihre eigenen Bedürfnisse zu befriedigen und ihren Lebensstil zu wählen. Für nachhaltige Prozesse benötigt man nachhaltige Rohstoffe. Früher oder später wird die gesamte Industrie auf nachhaltige Rohstoffe umsteigen müssen. Erdöl wird in diesem

Jahrhundert entweder verbraucht oder viel zu teuer für die Herstellung von Massenkunststoffe werden. Daher ist eines der wichtigsten Ziele unserer Zeit, rechtzeitig alternative Ressourcen auf Basis nachhaltiger Rohstoffe zu suchen.

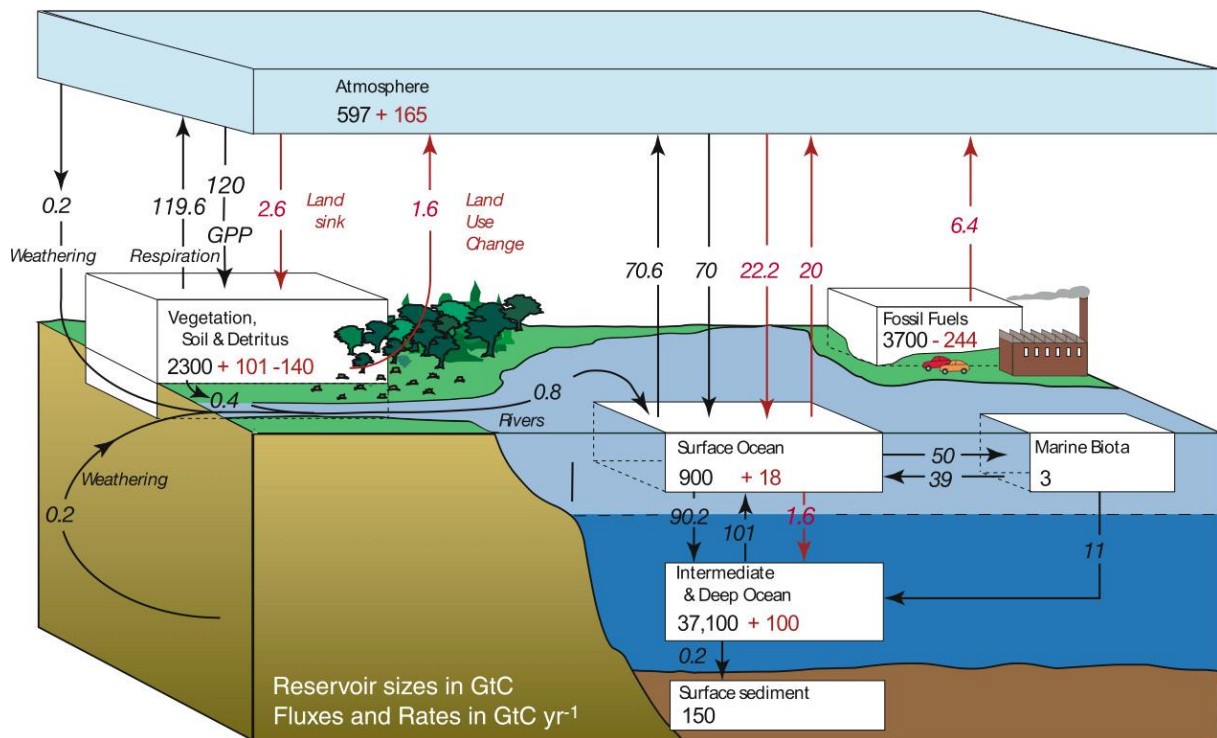
CO<sub>2</sub> als Rohstoff zu nützen wäre eine kreative Lösung. Einerseits kann man dadurch den Kohlendioxidausstoß in der Atmosphäre verringern, andererseits ist CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffquelle ein nachhaltiger Rohstoff und sehr günstig. Im Bereich der Kunststoff-Entwicklung ist es besonders attraktiv, wenn das Endprodukt zusätzlich biologisch abbaubar ist und die Natur nicht belasten kann wie einige der heutigen Massenkunststoffe.

Die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid liefert Polypropylencarbonat (PPC), ein biologisch abbaubarer Kunststoff der bis zu 43 Gew.-% aus Kohlendioxid besteht. PPC ist seit Ende der 60er Jahre bekannt<sup>3</sup> und kann aus den oben genannten Gründen an Bedeutung gewinnen. Um das Polymer auf dem Markt konkurrenzfähig anbieten zu können, muss es noch deutlich preisgünstiger werden. In der Preisentstehung spielen neben günstigen Monomeren auch die Effizienz der eingesetzten Katalysatoren und die Reaktionszeit des Syntheseprozesses entscheidende Rollen. Ein besserer, effizienterer Katalysator würde Aufarbeitungsschritte und Zeit sparen. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich diese Arbeit mit der Entwicklung derartiger Katalysatoren.



## 1.1 Kohlendioxid

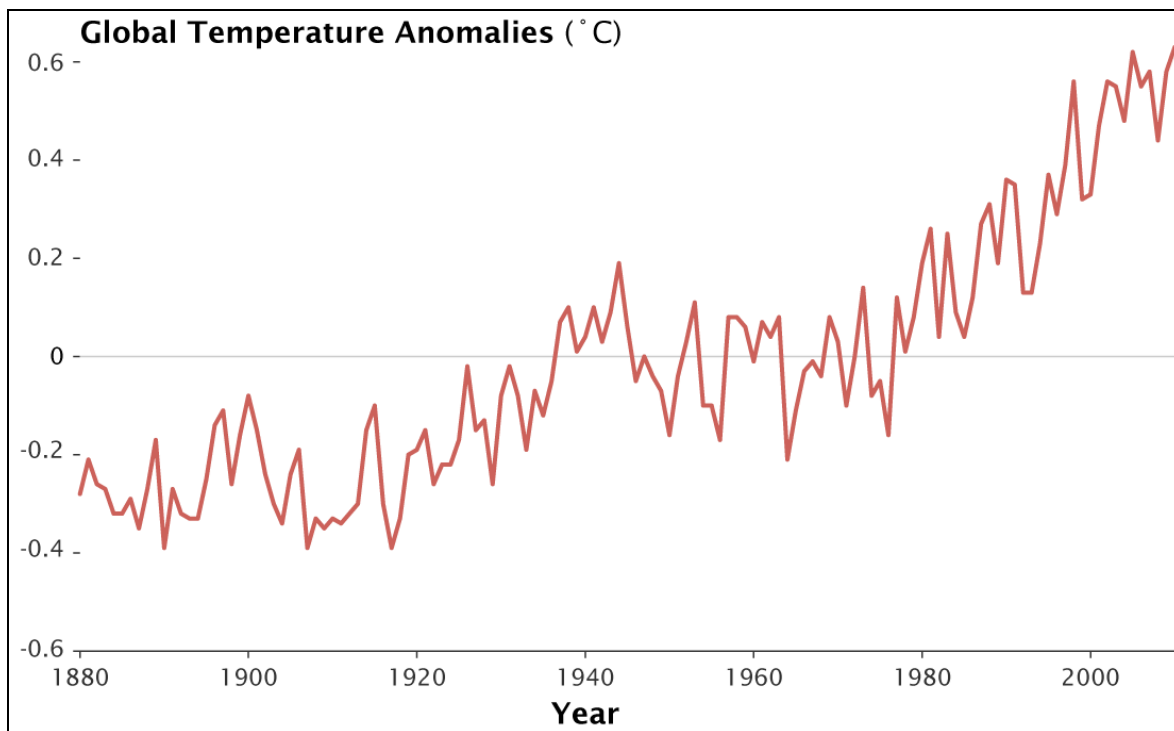
Kohlendioxid ist ein natürlich vorkommender C-1 Rohstoff. In der Atmosphäre sind ca. 762 Gt Kohlenstoff hauptsächlich als CO<sub>2</sub> zu finden, in der Hydrosphäre 38 100 Gt und in der Biosphäre 2 269 Gt. Deutlich mehr Kohlenstoff ist in der Lithosphäre mit  $77 \times 10^6$  Gt gebunden, hauptsächlich als Carbonat. Es besteht ein natürlicher Kreislauf von CO<sub>2</sub> zwischen Wasser, Luft und Oberflächensedimenten. Es lässt sich beobachten, dass seit der industriellen Revolution zunehmend mehr CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre gelangt ist. Die Aufnahme von Kohlendioxid durch Biomasse wird u.a. wegen der Veränderung der Landnutzung gestört. In Abbildung 1 sind die Speichermengen und Kohlenstoffströme dargestellt.



**Abbildung 1:** Wesentliche Stoffströme<sup>2</sup> in Gt Kohlenstoff pro Jahr. Vorindustrielle Stoffmengen sind schwarz, anthropogene Anteile rot dargestellt.

Es wird angenommen, dass die Zunahme des CO<sub>2</sub>-Gehalts in der Atmosphäre eine der Hauptursachen der globalen Erwärmung darstellt<sup>4,5,6</sup>. Sonnenstrahlen dringen durch die Atmosphäre ein und erwärmen die Erdoberfläche. CO<sub>2</sub> absorbiert Infrarotstrahlung (Valenzschwingung in Bereich von 2349 cm<sup>-1</sup>), wirkt so als Wärmespeicher und verhindert dadurch die Rückstrahlung der Wärme von der Erdoberfläche. Auf diese Weise wird die Erdatmosphäre wärmer (Treibhauseffekt). In Abbildung 2 ist die

Temperaturänderung<sup>7</sup> in den letzten 200 Jahren dargestellt, was unter anderem auf den Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre zurückgeführt wird.



**Abbildung 2:** Globale Temperaturänderung<sup>7</sup> seit 1880.

Kohlendioxid in der Atmosphäre kann zwar durch die Ozeane aufgenommen werden, dieser Prozess verläuft aber sehr langsam. Der Temperaturanstieg und der steigende Säuregehalt im Wasser machen den Lösungsprozess noch langsamer. Sinkende pH-Werte und steigende Temperaturen verursachen Probleme für Wasserorganismen und die Biosphäre.

Direkte Gründe für die steigenden humanen CO<sub>2</sub>-Emissionen sind die Energiewirtschaft, die Mobilität von Menschen und Gütern, die Stahlherstellung, die Zementherstellung und Raffinerien. Fossile Brennstoffe kann man nicht in kurze Zeit durch umweltneutrale Energiequellen ersetzen, es wird sicher einige Jahrzehnte dauern, bis nachhaltige Energieressourcen einen erheblichen Umfang erlangen. In dieser Zeit wird man versuchen, den CO<sub>2</sub> Ausstoß zu verringern und Speichermöglichkeiten für Kohlendioxid zu finden.

Jede Art von CO<sub>2</sub>-Speicherung ist mit einem zusätzlichen Energieaufwand verbunden. Besonders kreativ wäre, statt CO<sub>2</sub> als Abfallprodukt zu entsorgen, dieses als nachhaltiger Rohstoff zu nützen und daraus wertvolle Produkte herzustellen. Kohlendioxid ist sehr günstig und fast unerschöpflich vorhanden.

## 1.2 Kunststoffe

Kunststoffe (auch als Plastik oder Polymer bezeichnet) sind organische Makromoleküle, die sich aus wiederholenden Einheiten (Monomere) zusammensetzen. Wenn man die Menschheitsgeschichte seit der Steinzeit nach den dominierenden Werkstoffen einteilt, könnte man das einundzwanzigste Jahrhundert als Kunststoffzeit bezeichnen. Seit Anfang der 1950er bis 2010 ist die Kunststoffproduktion von 1.5 auf 265 Mio. tonen pro Jahr (Abbildung 3) gestiegen<sup>8</sup>. Mit einem jährlichen Wachstum von 9% könnte die Kunststoffproduktion in der Zukunft alle anderen Werkstoffe im Produktionsvolumen überholen. Wegen der vielfältig gestaltbaren Eigenschaftsprofile und günstigen Preise werden in allen Industriebereiche immer mehr traditionellen Werkstoffe durch Polymere ersetzt. Durch unbegrenzten Möglichkeiten im Molekulardesign und Compounding werden jedes Jahr weitere Kunststoffe und Komposite/Blends angeboten und neue Anwendungsgebiete erschlossen.

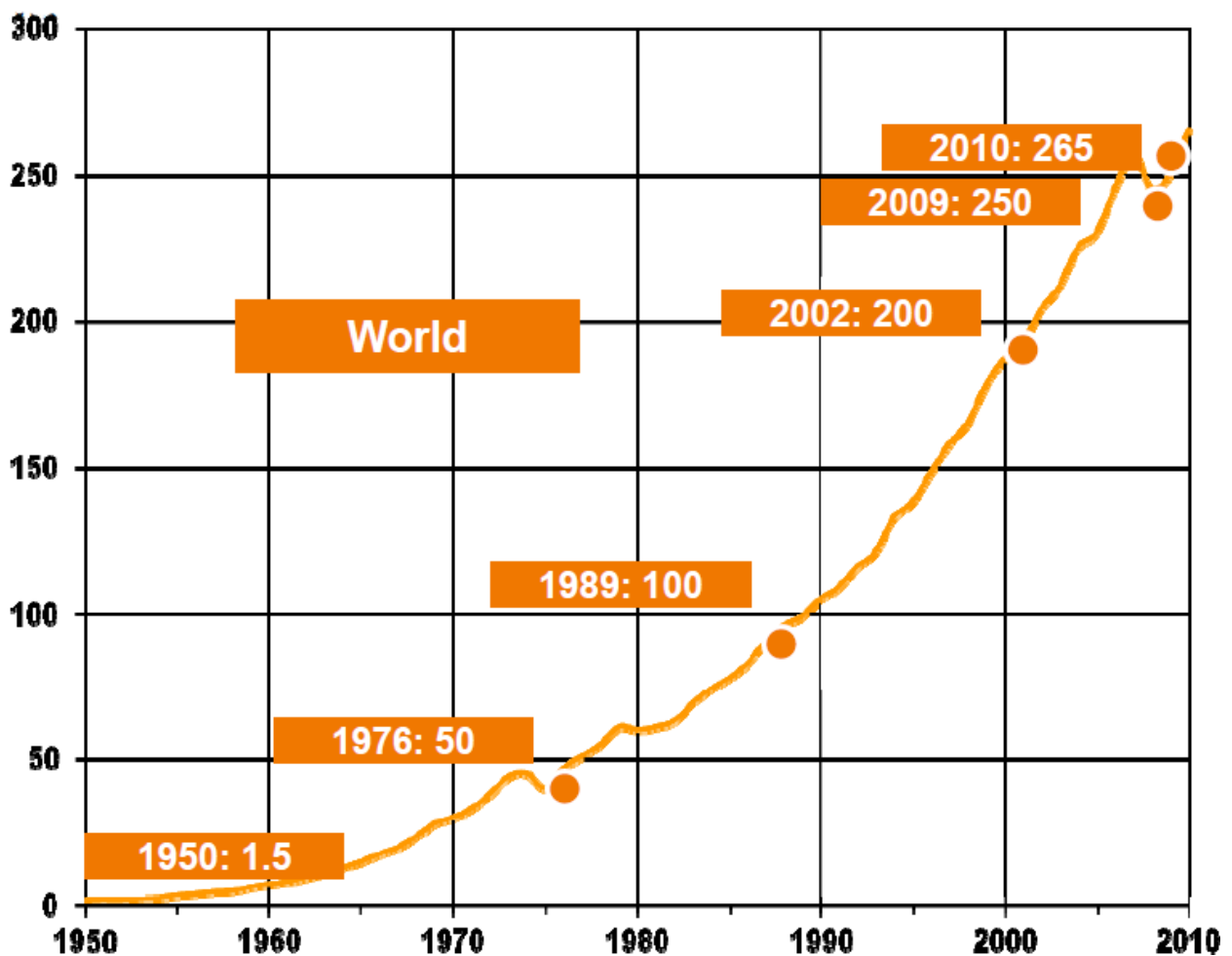


Abbildung 3. Weltkunststoffproduktion<sup>8</sup> in Mio. Tonen.

Das größte Volumen an Kunststoffe (etwa 35%) wird heutzutage für Verpackungen verwendet (Abbildung 4). Dafür werden hauptsächlich LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PVC, PS, EPS und PET benutzt. Im Bausektor werden 24% der Kunststoffe verwendet, gefolgt von Fahrzeug- und Elektronikbranchen mit 9% und 6%.

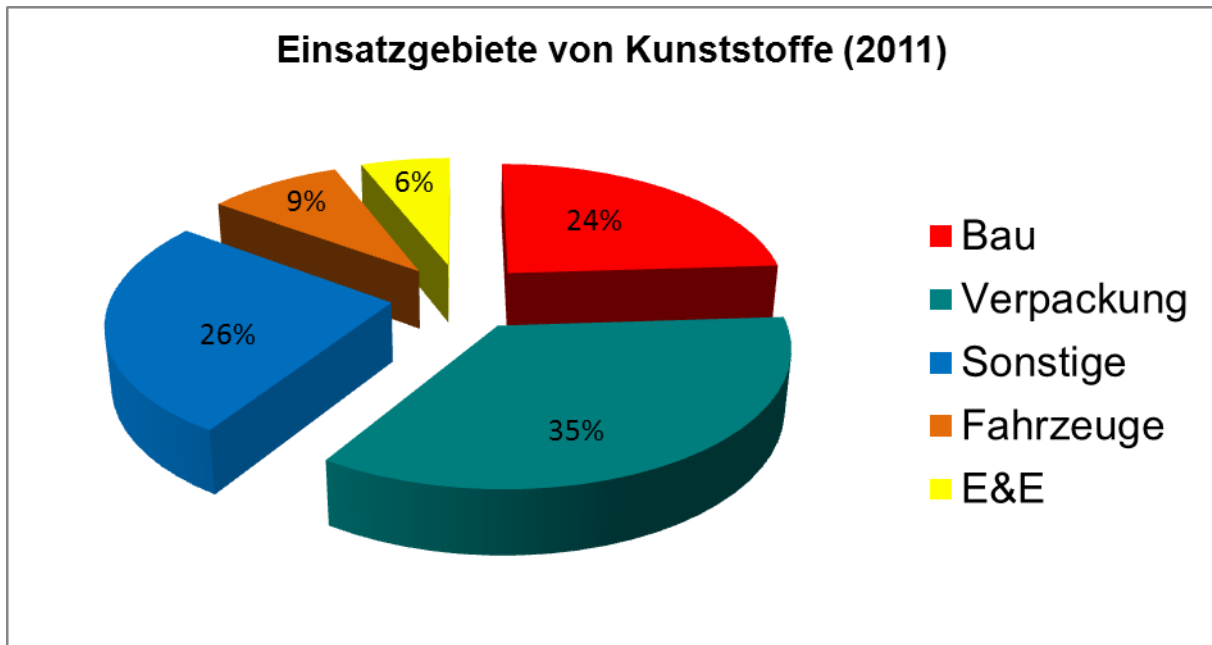


Abbildung 4: Einsatzgebiete von Kunststoffwerkstoffen in Deutschland.

Die als Verpackung verwendeten Kunststoffe werden in Deutschland gewöhnlich recycelt und wiederverwendet oder verbrannt. Der verantwortungslose Umgang mit diesen Materialien verursacht aber auch Probleme für die Umwelt. Die heutzutage verwendeten Massenkunststoffe bauen sich oftmals unter natürlichen Bedingungen nur langsam ab. Dies führt schlussendlich zur Ansammlung der Kunststoffe in den Ozeanen, wo diese größeren Schwimminseln bilden und die umgebende Natur belasten.

Wegen des steigenden Umweltbewusstseins wird in letzter Zeit immer häufiger über einen Wandlung der Wirtschaft, vor allem in Richtung nachhaltiger Rohstoffe, diskutiert. Es gibt auch schon konkrete Erfolge in Richtung von biologisch abbaubaren Kunststoffe aus nachhaltigen Ressourcen. Beispiele dafür sind PHB und auf Cellulose/Stärke basierende bioabbaubare Polymere (Abbildung 5). Die biologisch abbaubaren Kunststoffe werden aus fossilen (z.B. Polyester) oder nachwachsenden Rohstoffe (Cellulose, PHB) hergestellt. WPCs (engl. **W**ood-**P**lastic-**C**omposites) aus Holz und Polyolefinen sind gewöhnlich nicht biologisch abbaubar.

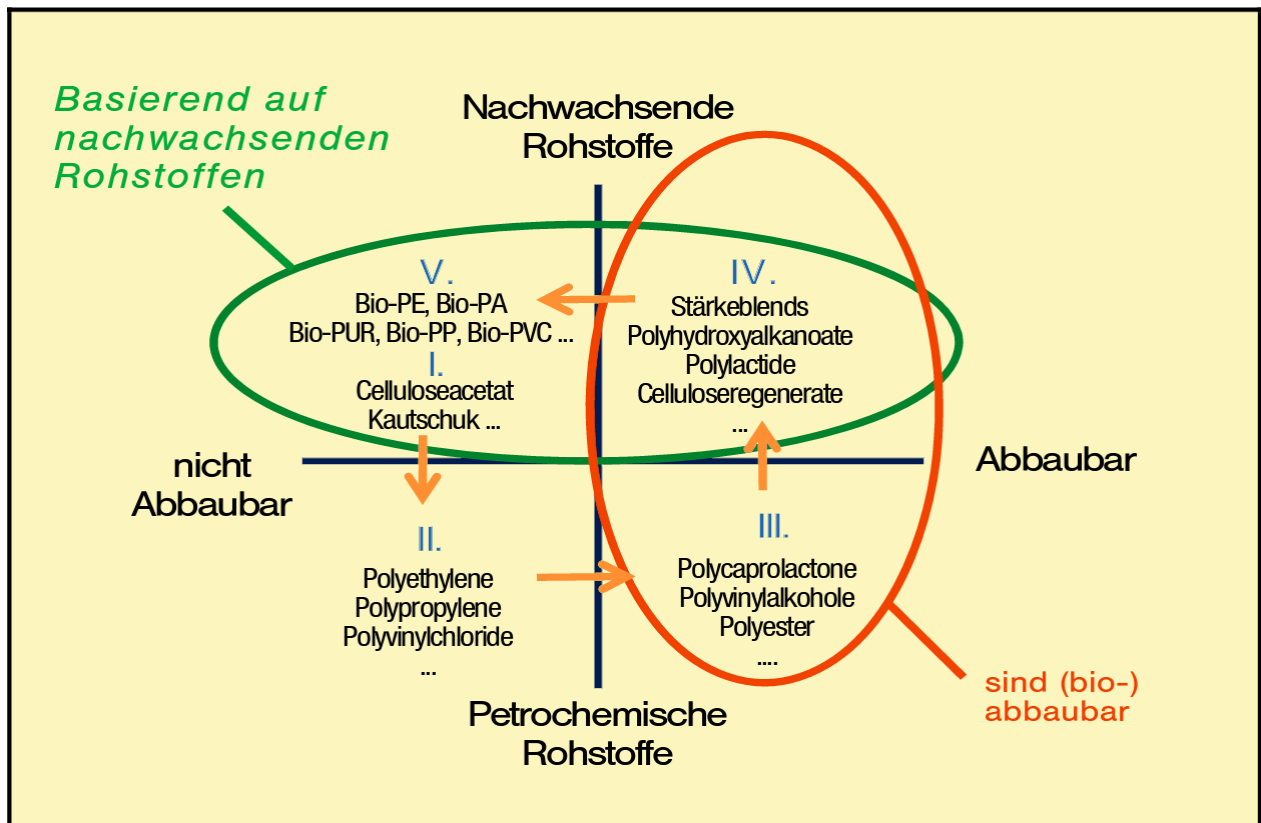


Abbildung 5. Kunststoffe eingeteilt nach Rohstoffquelle und Bioabbaubarkeit<sup>9</sup>.

Nachhaltige Polymere sind meistens teurer, nicht in großen Volumina verfügbar und werden entsprechend noch nicht häufig eingesetzt. Steigende Preise für fossile Rohstoffe werden in der Zukunft auch die synthetischen Polymere auf Erdölbasis verteuern, wodurch die nachhaltigen Kunststoffe konkurrenzfähiger werden. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, schon heute die Technologie für die nachhaltige Kunststoffindustrie zu entwickeln, damit in der Zukunft ein Übergang zu schaffen ist.

### 1.3 Polypropylencarbonat (PPC)

PPC ist ein biologisch abbaubarer Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 30 und 45 °C je nach Zusammensetzung und Molekulargewicht. Es ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und mit einigen anderen Polymeren mischbar.

PPC wurde erstmals 1969 von Inoue et al. durch umsetzen von CO<sub>2</sub>, Propylenoxid und Diethylzink/Wasser als Katalysator hergestellt<sup>3</sup>.

PPC ist gewissermaßen ein nachhaltiges Polymer, es besteht bis zu 43 Gew.-% aus CO<sub>2</sub>, was heutzutage in große Mengen als „Industrieabfall“ in die Atmosphäre gelangt.

Abgesehen davon, dass CO<sub>2</sub> sehr günstig ist, ist es auch für den Naturschutz ein sehr wichtiges Ziel, Kohlendioxid zu binden oder zwischen zu speichern.

Das andere Monomer bei der PPC-Synthese ist eine Massenchemikalie – Propylenoxid (PO). Heutzutage wird PO hauptsächlich durch Oxidation von Propen mit Luftsauerstoff hergestellt, es gibt aber bereits die Möglichkeiten, Propylenoxid aus nachwachsenden Rohstoffen u.a. durch Dehydratisierung von Glycerin zu gewinnen<sup>10</sup>. Glycerin ist ein Abfallprodukt bei der Synthese von Biodiesel. Da die Menge von produziertem Biodiesel ebenso steigt, wächst auch die Menge an ungenutztem Glycerin und macht es günstiger.

In Vergleich zu einigen „nachhaltigen“ Kunststoffen auf pflanzlicher Basis, wird für die PPC-Produktion kaum eigene Landfläche benötigt, entsprechend steht PPC nicht in Konkurrenz zu Nahrungskettenindustrie, was bei den meisten Biopolymeren der Fall ist.

Ein weiterer Vorteil von PPC im Vergleich zu heutzutage verbreiteten Massenkunststoffen wie Polyolefinen oder Polystyrol ist seine hohe Dichte. PPC schwimmt nicht auf der Wasseroberfläche, sollte es ins Wasser gelangen, würde es auf den Meeresgrund sinken und abgebaut werden, ohne das Ökosystem groß zu belasten. Die schwimmenden Inseln von Polymerabfällen verursachen gewaltige Probleme für Mensch und Umwelt, besonders wenn sie sehr langsam zerfallen und Jahrzehntlang auf der Wasseroberfläche schwimmen.

### **Mögliche Anwendungsbereiche**

PPC ist ein amorpher, transparenter Thermoplast. Je nach Synthesebedingungen kann PPC mit unterschiedlichen Molmassen und Carbonatanteilen hergestellt werden, was die mechanischen Eigenschaften stark beeinflusst. PPC kann sehr weich sein (mit hohem Etheranteil und niedriger Molmasse) oder hart und spröde (mit dem hohen Carbonatanteil). Diese Möglichkeiten machen die Anwendungsbereiche von PPC sehr breit.

Die größte Perspektive ist die Verpackungsmittelindustrie. PPC lässt sich leicht schmelzen und verarbeiten. Man kann aus PPC Folien, Einkaufstüten oder Schaumstoffe herstellen, die biologisch abbaubar sind und keine zusätzlichen Kosten beim Recycling verursachen. Die niedrige Glasübergangstemperatur kann bei Bedarf durch Zusatz von anderen Biopolymeren oder Füllstoffe erhöht werden, z. B. PLA oder auch Holzmehl. Wegen der biologischen Abbaubarkeit und der nicht vorhandenen Toxizität könnte PPC in medizinischen Bereich Verwendung finden. Da die Glasübergangstemperatur im

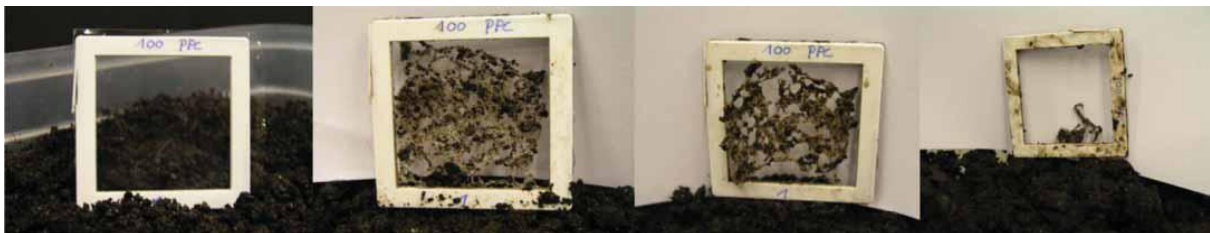
Bereich der Körpertemperatur liegt, können aus PPC verschiedene Implantate hergestellt werden, die in Abhängigkeit der Temperatur hart oder weich sind.

Durch Erhitzen auf 270 °C baut sich PPC thermisch ab und verdampft rückstandslos. Diese Eigenschaft macht PPC als Klebemittel in der Keramikindustrie verwendbar.

Die Verpackungsindustrie verwendet momentan die Kunststoffe LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PVC, PS, EPS und PET. Das Volumen beträgt etwa 90 Mio. Tonnen pro Jahr. Bei Vollsubstitution dieser Kunststoffe durch PPC könnten 38 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> pro Jahr gebunden werden.

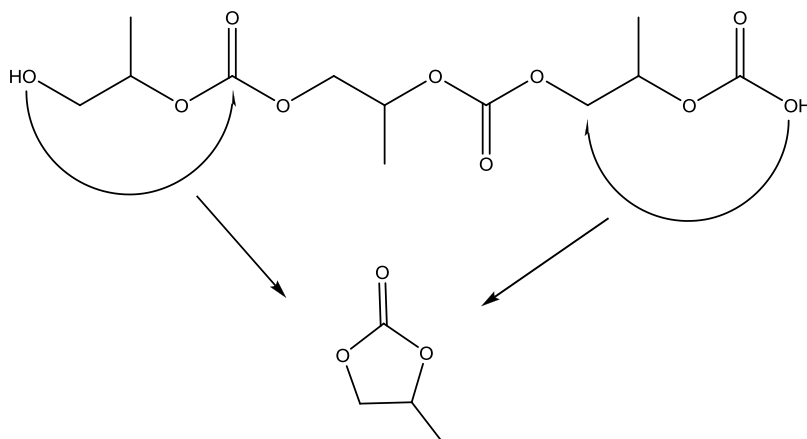
## Abbau

PPC ist ein biologisch abbaubarer Kunststoff. Sowohl in Wasser, als auch in der Atmosphäre wird Polypropylencarbonat durch Mikroorganismen abgebaut. In 2 Monaten wird eine 25 µm dicke Folie aus PPC vollständig kompostiert<sup>11</sup> (Abbildung 6):



**Abbildung 6.** Kompostierung von PPC von links original und nach 16, 30 und 69 Tage<sup>11</sup>.

Der thermische Abbau von PPC verläuft zunächst über backbiting-Mechanismus (Abbildung 7). Die nukleophilen Endgruppen greifen bei erhöhter Temperatur die elektrophilen Kohlenstoffatome an.



**Abbildung 7.** Möglicher thermischer Abbaumechanismus von PPC.

Zyklisches Propylencarbonat ist wasserlöslich und für Pflanzen und Tiere unbedenklich (LD50 oral Ratte: 34.6 g/kg)<sup>12</sup>. Es findet auch Verwendung als Lösungsmittel in der Lackindustrie.

## 1.4 Heterogene Katalyse

Fast alle großvolumigen industriellen Syntheseverfahren laufen katalytisch ab. Davon sind etwa 80% heterogen katalysiert. Der Grund dafür ist die einfache Reaktionsführung und die leichte Trennmöglichkeit von Produkten und Katalysatoren. Trotz ggf. geringerer Selektivität im Vergleich zu homogenen Katalysatoren sind die heterogenen Katalysatoren in ihrer Wirkung und Wirtschaftlichkeit auf Grund hoher Stabilität und niedrigerer Preise meistens überlegen.

Die makrokinetischen Abläufe der heterogenen Katalyse sind schon länger bekannt und gut untersucht. Die Reaktionen laufen auf der Katalysatoroberfläche, in so genannten aktiven Zentren ab. Von daher sollte Katalysator eine möglichst große spezifische Oberfläche besitzen, oder auf ein spezielles Trägermaterial aufgetragen werden. Als Katalysatorträger werden häufig Substanzen mit hohen spezifischen Oberflächen verwendet, z. B. Aluminiumoxid, Aktivkohle oder Kieselgel.

Heterogen katalysierte Reaktionen kann man schematisch in sieben Teilschritte beschreiben<sup>13</sup> (Abbildung 8).

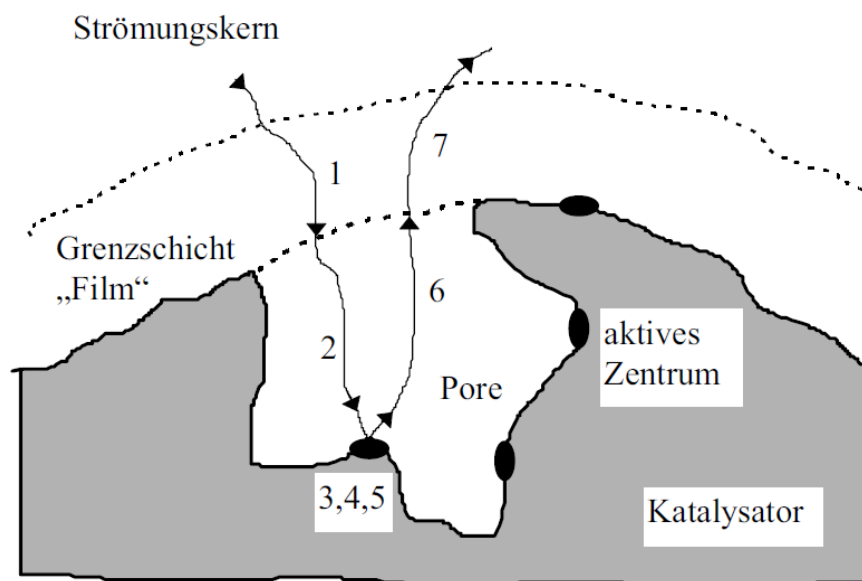


Abbildung 8. Schematische Darstellung<sup>13</sup> der Teilschritte der heterogenen Katalyse.



Die Edukte diffundieren zunächst durch die Grenzschicht um den Katalysator(1), um in die Pore zu gelangen. Es folgt Porendiffusion (2) und Absorption an das aktive Zentrum (3). Wenn die Monomere genügend Aktivierungsenergie besitzen, werden diese das Produkt oder die Produkte bilden (4) und dann vorteilhafterweise desorbieren (5). Anschließend erreichen die Produktmoleküle durch Porendiffusion wieder den Porenausgang (6) und durchdringen schließlich die Grenzschicht (7). Der langsamste von diesen sieben Schritten bestimmt die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Variieren der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) ist es möglich, die relative Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte zu verändern.

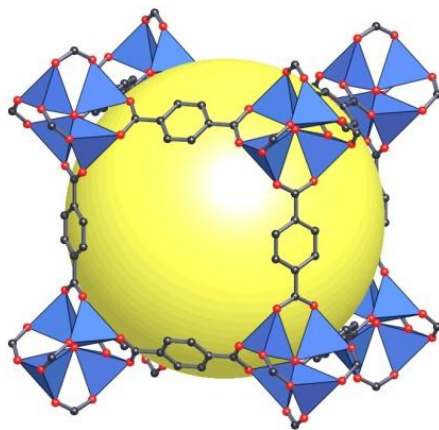
Während einer Polymerisationsreaktion verlaufen die Stufen 5, 6 und 7 anders: an das aktive Zentrum bleibt eine Polymerkette gebunden. Diese wächst aus der Pore langsam heraus. Je nach dem, wie viele aktive Zentren sich in einer Pore befinden und welche geometrische Form eine Polymerkette annimmt, können die Poren durch Polymerknäule blockiert werden. In diesem Fall werden die Monomere die aktiven Zentren nicht mehr erreichen und der Polymerisationsprozess wird inhibiert, bis die Pore wieder frei wird. Solcher Porenblockierung ist wahrscheinlicher bei langen und verzweigten Poren, besonders wenn die Poreneingänge eng sind. Diese Tatsache kann man beim Katalysatordesign berücksichtigen. Es ist möglich ein Katalysator mit breiten Poren herzustellen. Eine weitere Möglichkeit besteht daran, Katalysatoren als Nanoteilchen herzustellen, die sich während der Polymerisationsreaktion in der Lösung dispergieren lassen.

## 1.5 Metallorganische Gerüstverbindungen (MOF-s)

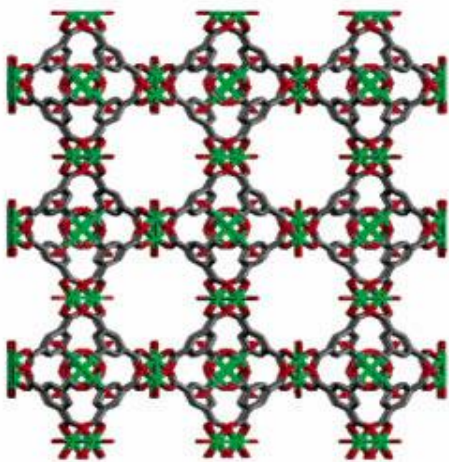
Der Begriff „MOF“ (engl. **metal-organic frameworks**) wurde erst vor einigen Jahren eingeführt um kristalline metallorganische Gerüstverbindungen zu bezeichnen. MOF-s bestehen aus Metall-oder Metalloxidzentren und an diese koordinierte organische Linker. Die Linker verbinden zwei oder mehrere anorganische Bauteile, die sog. „SBU-s“ (Engl. SBU = **S**econdary **B**uilding **U**nits) miteinander. So entstehen sich periodisch wiederholende Netzwerkstrukturen. MOF-s können zwei oder dreidimensional sein. Heutzutage sind mehr als 5000 verschiedene MOF-s bekannt<sup>14</sup>. Deren spezifische Oberflächen können eine Oberfläche von bis 6000 m<sup>2</sup>/g aufweisen<sup>15</sup>. Ihre Poren-

durchmesser liegen fast ausschließlich im Mikroporenbereich. Viele MOF-s sind chemisch und thermisch stabil, was sie interessant für die technische Anwendung als Katalysatorträger oder Gasspeicher macht.

Die klassische Methode für die MOF-Synthese verläuft unter erhöhtem Druck. Ein anorganisches Salz (meistens ein Nitrat) des gewählten Metalls wird in einem Lösungsmittel gelöst und mit einem organischen verbrückenden Ligand umgesetzt. Nach einigen Stunden bis mehrere Tage bei erhöhter Temperatur entsteht eine metallorganische Gerüststruktur. Die MOF-s werden anschließend gewaschen und zur Aktivierung vakuumgetrocknet, um die Poren von Edukten und Lösungsmitteln zu befreien. Als organische Linker werden häufig folgende Säuren benutzt: 1,4-Benzoldicarbonsäure ( $H_2BDC$ ), 1,3,5-Benzoltricarbonsäure ( $H_3BTC$ ), und 2,6-Naphthalendicarbonsäure ( $H_2NDC$ ). Als anorganische Strukturelemente werden gewöhnlich Übergangsmetalloxide verwendet. In den folgenden Abbildungen sind zwei bekannte MOF-s dargestellt (Abbildung 9).



**Abbildung 9 a.** Schematische Darstellung<sup>16</sup> von MOF-5 mit anorganischen SBU  $[Zn_4O]$  und Terephthalsäure als organischer Linker



**Abbildung 9 b.** Cu-BTC (HKUST-1)<sup>17</sup> rot- Sauerstoff, grün- Kupfer, schwarz- Kohlenstoff.

Während der Synthese sind an die Metallatome noch Lösungsmittelmoleküle koordiniert. Im Aktivierungsschritt entstehen an den Metallzentren freie Koordinationsstellen. Diese freien Koordinationsstellen ermöglichen eine gute Physisorption vieler Gase. Das ist die Grundlage für die heterogene Katalyse auf den MOF-Oberflächen.

Die Physisorptionsmodelle einiger bekannter MOF-s sind gut untersucht. Cu-BTC kann z.B. bei Raumtemperatur und 10 bar Druck 44 Gew.-%  $\text{CO}_2$  absorbieren<sup>18</sup> (Abbildung 10). MOF-s, die auf der gleichen Netzstruktur basieren, heißen isoretikulär und die entsprechenden Koordinationsverbindungen werden IRMOFs genannt. So gibt es zum Beispiel eine ganze Reihe von MOF-s mit tetraedrischen  $\text{Zn}_4\text{O}$  als anorganischen Baustein und unterschiedlich langen organischen Linkern. Sie wurden erstmals von Yaghi et al. Synthetisiert<sup>18</sup> und besitzen extrem hohe spezifische Oberflächen. In all diesen MOF-s sind die Zn-Zn Abstände gleich und alle Zinkatome tetraedrisch koordiniert. Fast alle dieser IRMOF-s können  $\text{CO}_2$  absorbieren, diese Eigenschaft macht sie interessant für die katalytische Aktivierung von  $\text{CO}_2$ . In Abbildung 10 sind die Absorptionsisothermen von  $\text{CO}_2$  auf verschiedene IRMOF-s dargestellt.

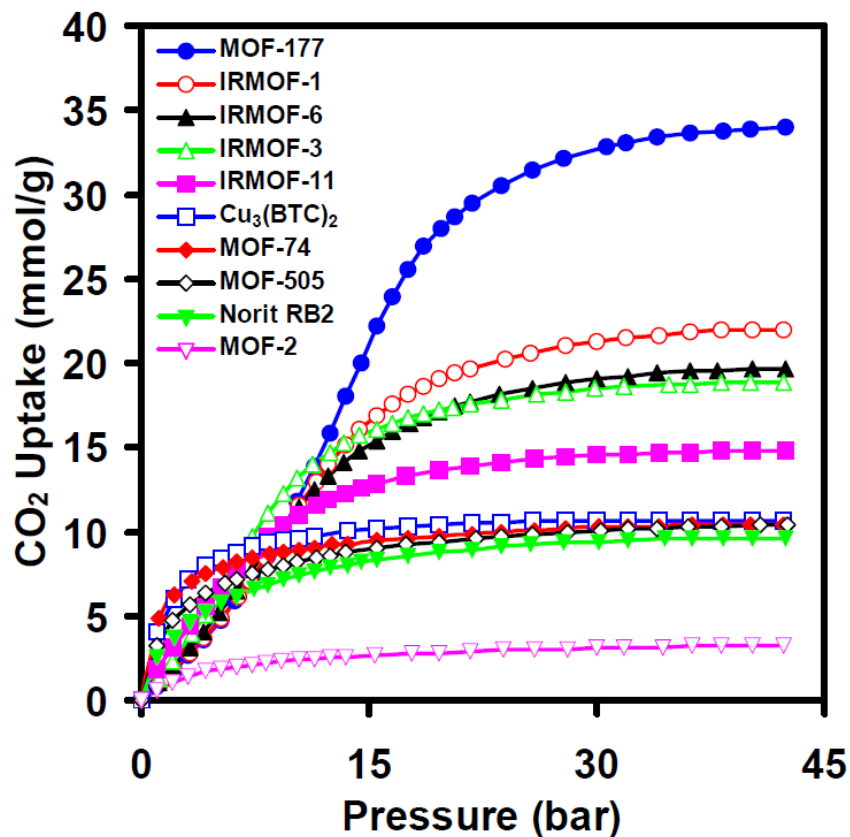


Abbildung 10. Absorptionsisothermen<sup>18</sup> von  $\text{CO}_2$  bei der Raumtemperatur.

Die hohe Affinität für Gase und kleine Moleküle resultiert aus der großen spezifischen Oberfläche und der relativ hohen Physisorptionsenthalpie. In der aktivierten Form der meisten MOF-s befinden sich die freien Koordinationsstellen an Metallatomen, an denen die Gasabsorption besonders begünstigt ist.

B. Han berichtete<sup>19</sup> 2009 über die katalytische Aktivität von MOF-5 bei der Reaktion von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid. Als Reaktionsprodukt entsteht das zyklische Propylencarbonat und kein PPC-Polymer, aber es zeigt, dass ein MOF in der Lage ist, CO<sub>2</sub> für die chemische Reaktion zu aktivieren.

## 1.6 Zinkglutarat

Über Zinkglutarat als Katalysator für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid wurde im Jahr 1981 von der Arbeitsgruppe Hatori berichtet<sup>20</sup>.

Wird Zinkglutarat in Wasser hergestellt, entsteht zuerst das Trihydrat<sup>21</sup>, was durch Erhitzen sukzessive drei Wassermoleküle verliert und in wasserfreies Zinkglutarat umgewandelt wird. Durch weiteres Erhitzen auf 320 °C entsteht Zinkcarbonat und bei 500 °C Zinkoxid (Abbildung 11).

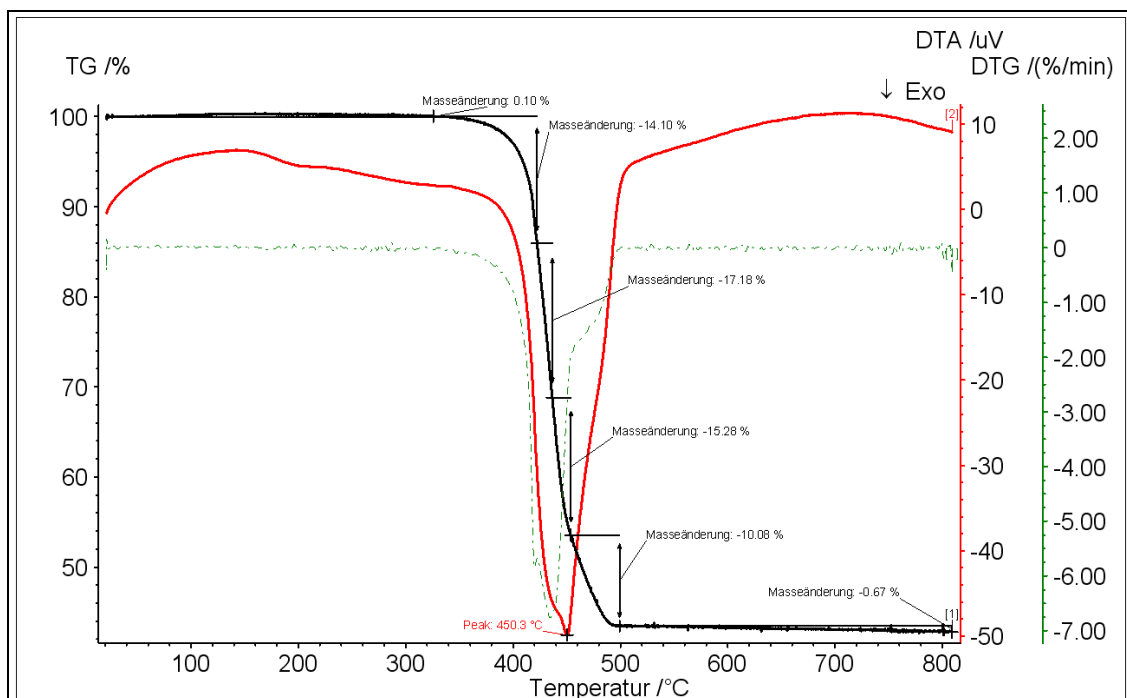
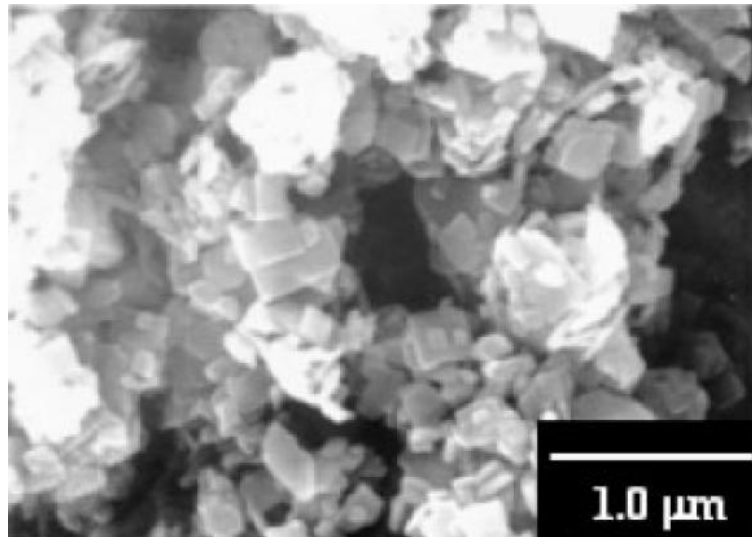


Abbildung 11. TG/DTA Kurven von wasserfreiem Zinkglutarat

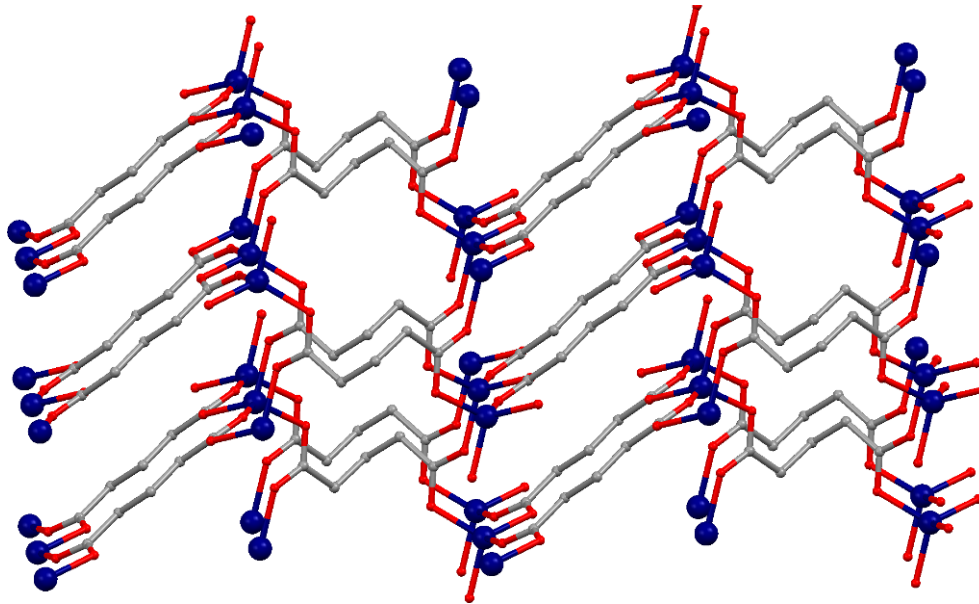
In starken Säuren und Laugen löst sich Zinkglutarat, deswegen ist die Synthese in Lösung nur zwischen einem pH-Wert von 4 und 10 möglich. Je nach Herstellungsmethode hat das Zinkglutarat unterschiedlich große Oberfläche, Teilchenform und Kristallinität. Mit diesen morphologischen Unterschieden ändert sich auch die katalytische Aktivität des jeweiligen Zinkglutarats. Mit hohem kristallinen Anteil und großer spezifischer Oberfläche ist es als Katalysator scheinbar aktiver.

Die beste bekannte<sup>11</sup> Methode, um Zinkglutarat als Katalysator herzustellen, ist die Synthese aus Zinkoxid und Glutarsäure in Toluol. Das entstehende Wasser wird dabei durch azeotrope Destillation entfernt. So erhaltenes Zinkglutarat weist hohe Kristallinität auf und besitzt eine BET-Oberfläche von etwa 20 m<sup>2</sup>/g. Die Kristallteilchen sind zwischen 200 und 600 nm groß und haben rechteckige Formen (Abbildung 12).



**Abbildung 12.** SEM Bild von Zinkglutarat aus Toluol<sup>1</sup>.

Wasserfreies Zinkglutarat<sup>22</sup> besteht aus monoklinen Kristallzellen, in denen jedes Zinkatom tetraedrisch an vier Sauerstoffatome gebunden ist. Die vier Sauerstoffatome gehören zu vier verschiedenen Glutarsäuren, die über die Sauerstoffatome an weitere Zinkatome gebunden sind und ein metallorganisches Netzwerk bilden (Abbildung 13). Zinkglutarat besteht aus zwei unterschiedlichen Schichten, in denen die Glutarsäuremoleküle abwechselnd gestreckt oder gestaucht vorliegen. Trotz dieses Unterschieds in den Schichten sind die Metallatomabstände zwischen benachbarten Zinkatomen in beiden Schichten identisch.

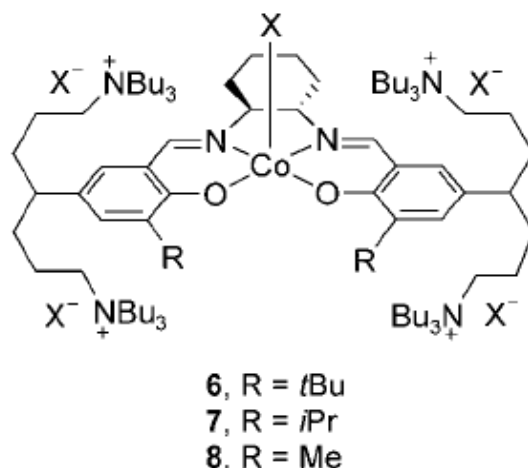


**Abbildung 13.** Einkristallstruktur von Zinkglutarat<sup>22</sup>, blau sind Zinkatome, rot- Sauerstoff, grau Kohlenstoff.

Bisherige Einsichten<sup>23</sup> lassen vermuten, dass immer zwei benachbarte Zinkatome notwendig sind, um die Reaktion zwischen  $\text{CO}_2$  und Propylenoxid zu katalysieren. In Zinkglutarat betragen die Zn-Zn Abstände 4.6 und 4.8 nm. Weitere Zinkdicarboxylate haben ähnliche Zn-Zn Abstände mit nur kleinen Unterschieden. Anscheinend sind jedoch diese kleinsten Unterschiede entscheidend bei der Katalyse, da alle Zinkdicarboxylate unterschiedliche Aktivitäten zeigen. Auch einige Zinkmonocarboxylate besitzen ähnliche Strukturen und fast die gleichen Metallabstände wie Zinkglutarat.

## 1.7 Stand der Technik

Polypropylencarbonat wird durch die alternierende Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Propylenoxid erhalten. Hierfür werden verschiedene homogene, wie heterogene Katalysatoren eingesetzt<sup>24</sup>. Als homogene Katalysatoren<sup>25</sup> sind Porphirinkomplexe, Salenkomplexe<sup>26</sup> und weitere Komplexe mit zwei Metallzentren bekannt. Metallzentren in den Katalysatoren sind heufig Co, Cr, Ni, Zn, Mg, Al. Besonders aktiv sind Cobalt-Salen-Komplexe mit ionischen Gruppen<sup>27</sup>, worüber 2008 Lee et al. Berichteten,<sup>28</sup> (Abbildung 14).



**Abbildung 14.** Cobalt-Salen-Komplex mit ionischen Gruppen

Mit der maximalen Aktivität von TON 22 000 und einer Produktivität von 18 kg Polymer/g Cobalt ist es mit Abstand der aktivste bis jetzt bekannte Katalysator<sup>29</sup>. Nachteilhaft sind der sehr hohe Preis des Katalysators aufgrund der aufwendigen 10-stufigen Synthese und die Notwendigkeit der sofortigen Abtrennung des Polymers, weil dieser Katalysator auch den Abbau von PPC katalysiert und Schwermetall Cobalt enthält. Alle anderen homogenen Katalysatoren besitzen eine deutlich niedrigere Aktivität.

Die heterogene DMC (engl. double metal cyanide) Katalysatoren sind seit 1984 bekannt<sup>30</sup>. Es sind Zn-Zn, Zn-Fe, Zn-Co Co-Ni, Co-Pd und Co-Pt Cyanidkomplexe ggf. mit koordinierenden Liganden. Zn-Co basierte DMC-Katalysatoren zeigen eine Produktivität von 2.5 kg Polymer/g Kat. Allerdings sind die DMC Katalysatoren in erster Linie für die Polyethersynthese geeignet<sup>31</sup>. Der Einbau von CO<sub>2</sub> in das Polymer verläuft unvollständig. Die erhaltenen Polymere mit unter 50% CO<sub>2</sub>-Gehalt haben niedrige Glasübergangspunkte und sind bei Raumtemperatur eher Flüssigkeiten.

Über Katalysatoren mit Seltenerdmetallen wird seit 1991 berichtet<sup>32</sup>. Trichloracetate von Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy mit Zusatz von Diethylzink/Glycerin können PPC mit hohen Molmassen (Mn 227 000 g/mol) und 98% Carbonatanteil produzieren<sup>25</sup>. Bemerkenswert ist, dass durch das Verhältnis von Seltenerdmetall zu Zink das Molekulargewicht des PPCs gesteuert werden kann. Die Wirkung dieses Systems ist unbekannt.

Die heterogenen Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation werden in der Regel durch einfache Umsetzung von Zinksalzen (ZnO) mit Dicarbonsäuren (Glutarsäure) in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln (Toluol) erhalten. Vor allem wird Zinkglutarat wegen der einfachen Synthese, günstigen Preisen und der Atoxizität auch in Industrieanlagen verwendet. Über Zinkadipat als Katalysator wird von Meng et al.

Berichtet<sup>33</sup>. Es hat eine etwas geringere Aktivität als Zinkglutarat. Andere Zinkdicarboxylate sind deutlich weniger aktiv.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen um die katalytische Wirkung dieser Zinkdicarboxylate zu verbessern. Ree et. al. Haben<sup>1</sup> die Katalysatorherstellung in Gegenwart von amphiphilen Block-Copolymeren (z.B. PO-EO-PO) beschrieben, wobei die BET Oberfläche von Zinkglutarat mehr als verdoppelt wurde (Abbildung 15).

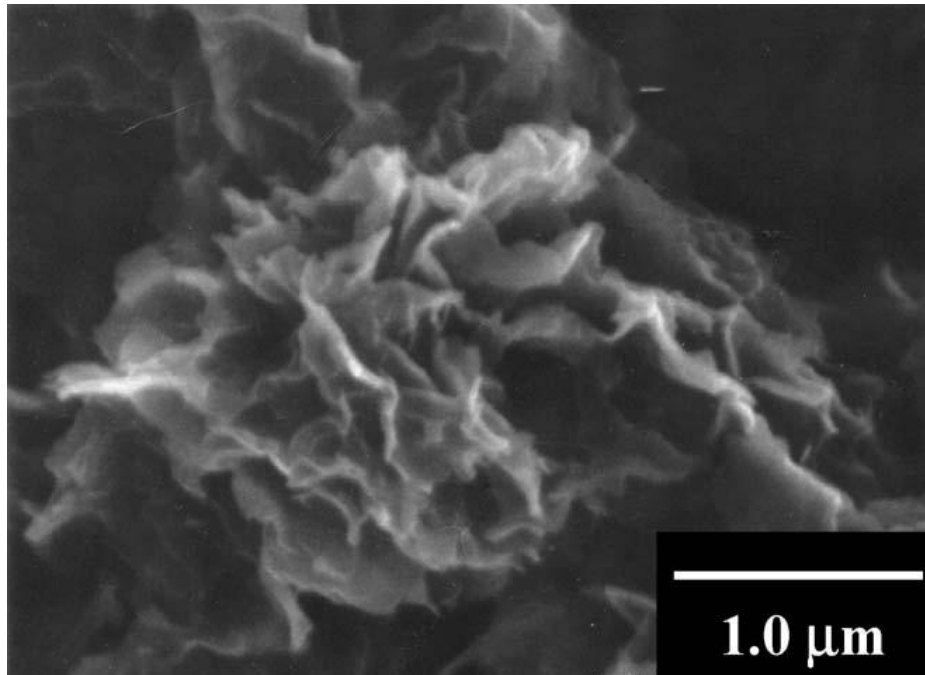


Abbildung 15. SEM Bild von Zinkglutarat mit Schichtstruktur<sup>1</sup>.

Die BET-Oberfläche dieser Schichten liegt zwischen 14 und 48.5 m<sup>2</sup>/g, allerdings sank mit der steigenden Oberflächengröße die Kristallinität. Die maximale Produktivität bei der CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisationsreaktion betrug 83 g PPC/g Kat.

Die BASF AG beschreibt<sup>34</sup> die Synthese modifizierter Zinkglutarate durch Umsetzung von ZnEt<sub>2</sub> mit Glutarsäure und anschließender Behandlung mit SO<sub>2</sub>. Bis jetzt wurde eine maximale Aktivität von 10 g PPC/g Zn·h und eine Produktivität 350 g PPC/g Zn mit erreicht. Nanopartikuläre Systeme sind bislang kaum beschrieben worden.



## KAPITEL 2 MOTIVATION

Die industrielle Herstellung von Kohlendioxidbasierten Kunststoffen wie PPC ist noch in der Anfangsphase. Die heutigen Reaktorkapazitäten sind mit den Massenkunststoffen nicht vergleichbar. Hauptursache dafür ist der relativ hohe Preis von PPC. Zwar sind die beiden Monomere günstig, aber die niedrige Katalysatoraktivität und darauffolgende aufwendige Aufarbeitungsschritte machen das Polymer teurer. Es besteht sehr großes Interesse, neue, günstige und aktivere Katalysatorsysteme zu entwickeln und den Prozess zu optimieren, um so die Produktionskosten zu senken.

Als neue heterogene Katalysatoren kommen natürlich in erste Linie die MOF-s in Frage. Einige von denen sind gut untersucht, besitzen extrem hohe spezifische Oberflächen und sind auch als CO<sub>2</sub>-Speicher gut geeignet.

Eine weitere Möglichkeit wäre schon bekannte Katalysatorsysteme zu optimieren. Es ist bekannt, dass konjugierte Systeme Elektronendichte über das ganze Molekül verteilen können. Dadurch werden häufig Übergangszustände bei chemischen Reaktionen energetisch begünstigt. Als solche Systeme können Zinkdicarboxylate mit konjugierten Dicarbonsäuren dienen. Die gezielte Veränderung der Elektronendichte am Zinkatom könnte einen positiven Einfluss auf die Aktivierungsenergie, beziehungsweise auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Es ist auch denkbar durch Austausch von einem Kohlenstoff oder Wasserstoffatom durch ein Heteroatom in Dicarbonsäuren einen positiven Effekt für die Elektronendichteumverteilung zu erreichen. Die Kristallstruktur der Zinkdicarboxylate und damit die Zn-Zn Abstände dürfen dabei nicht verändert werden.

Natürlich bleibt noch die Möglichkeit, die schon bekannten heterogenen Systeme zu verbessern. Das Vergrößern der spezifischen Oberfläche würde den heterogenen Katalysator aktiver machen. Es sind einige Methoden in der anorganischen und physikalischen Chemie bekannt, Verbindungen mit großen Oberflächen herzustellen. Darunter sind die Sol-Gel-Synthese, das Nanocasting oder die Templatsynthese. Wenn man überlegt, die bekannten Methoden auf Zinkdicarboxylate anzuwenden, stößt man auf einige Probleme. Die gewöhnlich hergestellten Nanoteilchen oder poröse Stoffe sind Metalle, Metalloxide, Silikate oder andere thermisch sehr stabile Verbindungen, bei denen Templatgerüst ausgebrannt (bei etwa 700 °C) wird. Zinkdicarboxylate dagegen sind nur bis etwa 300 °C stabil, bei höherem Erhitzen fangen sie an zu zerfallen. Auch die

anderen Trennmethode n wie saures oder alkalisches Herauswaschen (z.B. bei Silica-Template) sind ungeeignet, weil Zinkdicarboxylate nur in einem begrenzten pH-Bereich stabil sind. Sowohl stark alkalisch, als auch stark saure Lösungen lösen die Zinkdicarboxylate wegen des amphoteren Charakters von Zink.

Außer der großen Oberfläche, ist bei der heterogenen Katalyse die Oberflächenbeschaffenheit sehr wichtig. Für die heterogene Katalyse der Polymerisationsreaktion sind Katalysatoren mit großen Poren vorteilhaft, die sich nicht durch Polymerketten blockieren lassen. Eine weitere Möglichkeit wäre, Katalysatoren als Nanoteilchen herzustellen, die sich gut in der Lösung dispergieren lassen und hohe spezifische Oberfläche haben. Heterogene Katalysatoren sind effektiver, wenn sich Möglichst viele aktive Zentren auf der Oberfläche befinden, die nicht von Verunreinigungen blockiert werden oder sich wieder regenerieren können. Mit dem Ziel, die Oberfläche zu aktivieren, wurde geplant den Katalysator vor dem Einsatz mit verschiedenen Gasen zu behandeln.

Ein weiteres Ziel neben der Katalysatorsynthese ist die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation. Es gibt einige Studien<sup>35</sup>, die beschreiben, dass sich durch CO<sub>2</sub>-Druck der Carbonatanteil in PPC steuern lässt. Über die Molmassenkontrolle oder die Veränderung der Polymereigenschaften durch Variation der Reaktionstemperatur wurde noch nicht berichtet.

Neben der Verarbeitungstemperatur sind die mechanischen Eigenschaften der Polymere entscheidend für die jeweilige Anwendung. Aus diesen Gründen wurde geplant zu erforschen, ob das PPC die nötigen Eigenschaften z.B. für Verpackungsmittel besitzt und wie diese durch Veränderung der Reaktionsbedingungen in die gewünschte Richtung gesteuert werden können.

## KAPITEL 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bisherigen Studien zeigen<sup>11</sup>, dass bei der PPC-Synthese durch Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid die Wahl des Katalysatorsystems den Schlüssel zum Erfolg darstellt. Homogenene Katalysatorsysteme<sup>36</sup> sind hochaktiv aber teuer ggf. wenig produktiv und enthalten toxische Metalle. Heterogene DMC-Katalysatoren<sup>30,31</sup> sind ebenfalls toxisch und produzieren PPC mit hohem Etheranteil, was meist unerwünscht ist. Zinkdicarboxylate<sup>11,33</sup> sind dagegen günstig und nicht toxisch, weisen jedoch eine niedrige Aktivität auf. So ist beispielsweise Zinkglutarat mit einer Produktivität<sup>11</sup> von maximal 350 g Polymer/g Zn in 40 Stunden das aktivste Zinkdicarboxylat. Obwohl dies für industrielle Anwendung sehr niedrig ist, wird dieser Katalysator bevorzugt bei der PPC Synthese eingesetzt. Durch zweifaches Umfällen aus Dichlormethan in Methanol wird der heterogene Katalysator, bzw. Zink aus dem Polymer entfernt. Diese Aufarbeitung steigert den Preis des Polymers auf etwa 50 \$/kg PPC<sup>24</sup>.

Homogene Katalysatoren mit Metallzentren wie Al, Cr, Co, Mn, Mg, Li, Zn, Cu, Cd und einige Seltenerdmetalle erwiesen sich<sup>37,38</sup> in Komplexen mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Liganden als aktiv für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub>.

Auf Basis einiger dieser Metalle wurden neue, heterogene Katalysator-Systeme für die PPC-Synthese geplant, hergestellt und getestet. Hierfür eignen sich bevorzugt Verbindungen mit großen spezifischen Oberflächen. Die Oberfläche spielt bei der heterogenen Katalyse im Allgemeinen eine entscheidende Rolle<sup>39</sup>.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die neuen Katalysator-Systeme vorgestellt. Es wird über deren Planung, Synthese und Einsatz als Katalysator in der PPC-Darstellung sowie die daraus folgenden Ergebnisse berichtet. Im zweiten Teil werden Möglichkeiten zur Verbesserung und Modifizierung bekannter heterogener Katalysatorsysteme durch neue Synthesestrategien diskutiert. Im dritten Teil werden die synthetisierten Katalysator-Systeme in CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisationen genutzt und die erhaltenen Polypropylencarbonate charakterisiert.

## 3.1 Neue Katalysatorsysteme

### 3.1.1 Metall-organische Gerüste (MOFs)

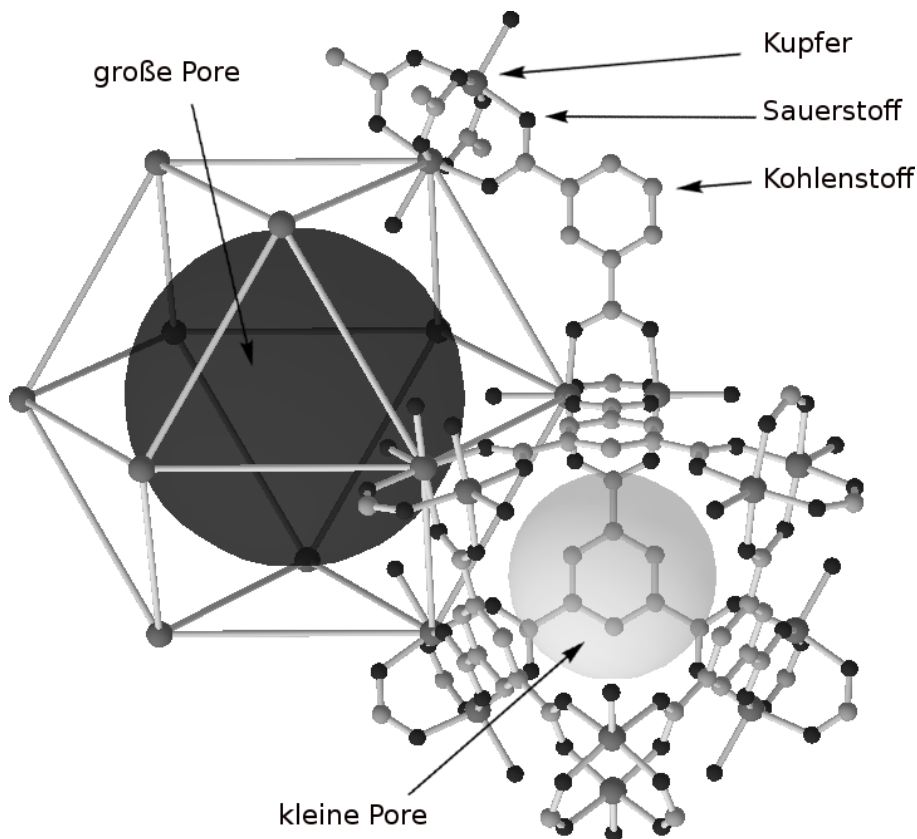
Seit der Entdeckung der MOFs (engl. Metall-organic frameworks) Anfang der Neunziger werden sie sehr intensiv untersucht. Viele von ihnen besitzen sehr hohe spezifische Oberflächen und eignen sich daher gut zur Gasspeicherung<sup>18</sup>. Freie Koordinationsstellen an den Metallzentren sowie geordnete Mikroporen (mit einem Durchmesser < 2 nm) begünstigen die Physisorption verschiedener Gase. Einige MOFs eignen sich besonders gut zur Speicherung von CO<sub>2</sub>. Z.B. Cu-BTC kann bei Raumtemperatur und einem Druck von 10 bar 44 Gew.-% CO<sub>2</sub> speichern<sup>40</sup> und unter Druckverminderung wieder freisetzen. Die hohe Affinität zur CO<sub>2</sub>-Absorption einiger MOFs lässt vermuten, dass sich diese als heterogene Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Aktivierung eignen könnten. Daher wurden einige MOFs mit bekanntem CO<sub>2</sub>-Speichervermögen hergestellt, um sie als heterogene Katalysatoren in CO<sub>2</sub>/PO Copolymerisationen zu untersuchen. Dabei wurden MOFs mit Metallzentren bevorzugt, die sich in anderen Katalysator-Systemen bei der CO<sub>2</sub>/PO Katalyse als aktiv erwiesen haben.

Insgesamt wurden vier MOFs mit Zinkatomzentren hergestellt sowie jeweils ein MOF mit Kupfer-, Lithium- und Aluminium als Metallzentrum. Als organischer Linker wurden dabei Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Carbonsäurederivate verwendet. Außerdem wurden einige Zinkmonocarboxylate und Zinkdicarboxylate synthetisiert, die bislang noch nicht als Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation verwendet wurden.

### 3.1.2 Cu-BTC (BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat)

Cu-BTC wurde über zwei literaturbekannte<sup>17,41</sup> Synthesewege hergestellt. Zum einen wurde Kupfernitrat unter hydrothermalen Konditionen, d.h. unter Druck im Autoklaven umgesetzt. Dabei wurde eine Ausbeute des Produkts von ca. 72% erhalten. Diese Synthese<sup>17</sup> ist seit 1999 bekannt, die Verbindung wurde damals unter dem Namen „HKUST-1“ (Hong Kong University of Science and Technology) veröffentlicht. Zum anderen wurde Cu-BTC aus der Reaktion von Kupferacetat mit Benzol-1,3,5-

tricarbonsäure in DMF mit 61% Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt ist ein blaues Pulver, das durch Erhitzen auf 150 °C unter Vakuum Lösungsmittelreste, wie DMF und Wasser verliert. Getrocknet verfärbt sich Cu-BTC dunkelblau-violett. Auf Abbildung 16 ist kristallines Cu-BTC schematisch dargestellt. An die zwei Kupferzentren im Cu-BTC sind acht Sauerstoffatome von den 4 BTC-Liganden koordiniert. Zwei freie axiale Koordinationsstellen können durch Lösungsmittelmoleküle oder Gasmoleküle reversibel besetzt werden.



**Abbildung 16.** Schematische Darstellung<sup>42</sup> von bimodaler Porenstruktur der Cu-BTC.

Abbildung 17 zeigt ein typisches Pulverdiffraktogramm (P-XRD) des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Cu-BTCs. Die P-XRD Messung entspricht den in der Literatur angegebenen Werten<sup>43</sup>. Zur weiteren Charakterisierung wurde Cu-BTC mithilfe der thermogravimetrische Differenzthermoanalyse (TG/DTA) in einer Argonatmosphäre untersucht. Dadurch können wichtige Eigenschaften wie beispielsweise der Restwassergehalt und die thermische Stabilität des MOFs untersucht werden.

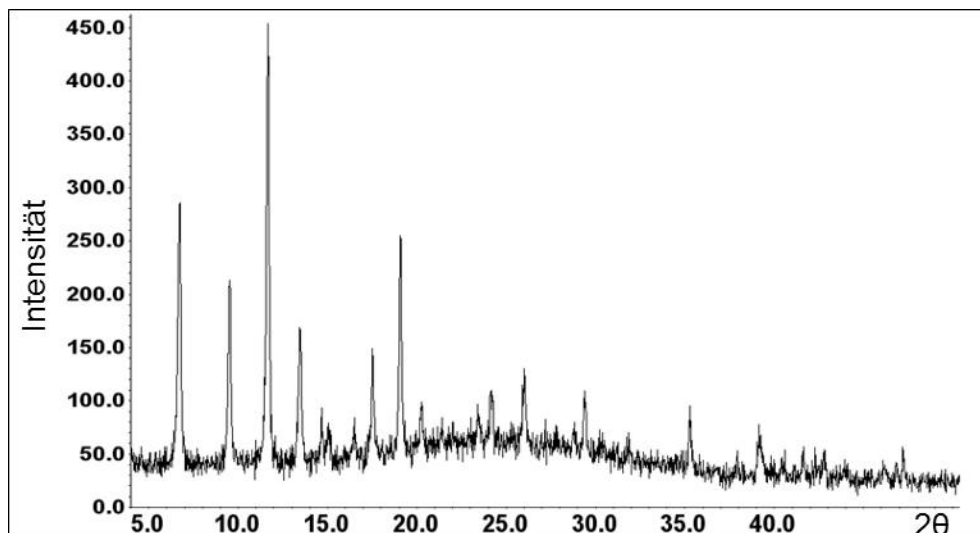


Abbildung 17. P-XRD Diagramm von Cu-BTC Rohprodukt.

Während der Messung wurden 20 mg des Cu-BTCs mit einer Heizrate von 5 °C/min bis 500 °C erhitzt und die Gewichtsänderung sowie die Temperaturdifferenz zu einer Referenzprobe aufgenommen. Parallel zur thermogravimetrischen Analyse wurden die Zersetzungsgase mithilfe der IR-Spektroskopie detektiert.

Abbildung 18 zeigt die Gewichtsänderung in Abhängigkeit zum Temperaturverlauf (TG, schwarze Kurve) und Temperaturdifferenz zur Vergleichsprobe in Abhängigkeit zum Temperaturverlauf (DTA, blaue Kurve).

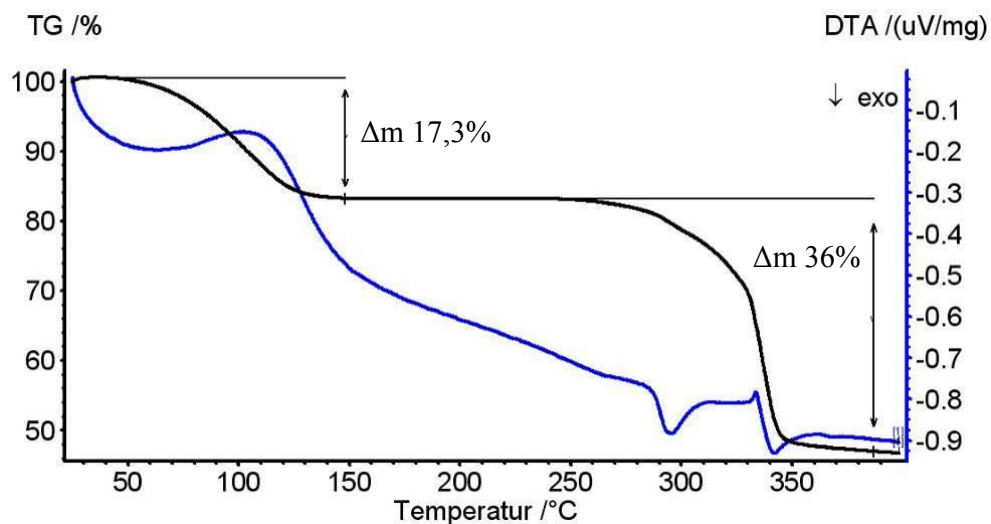
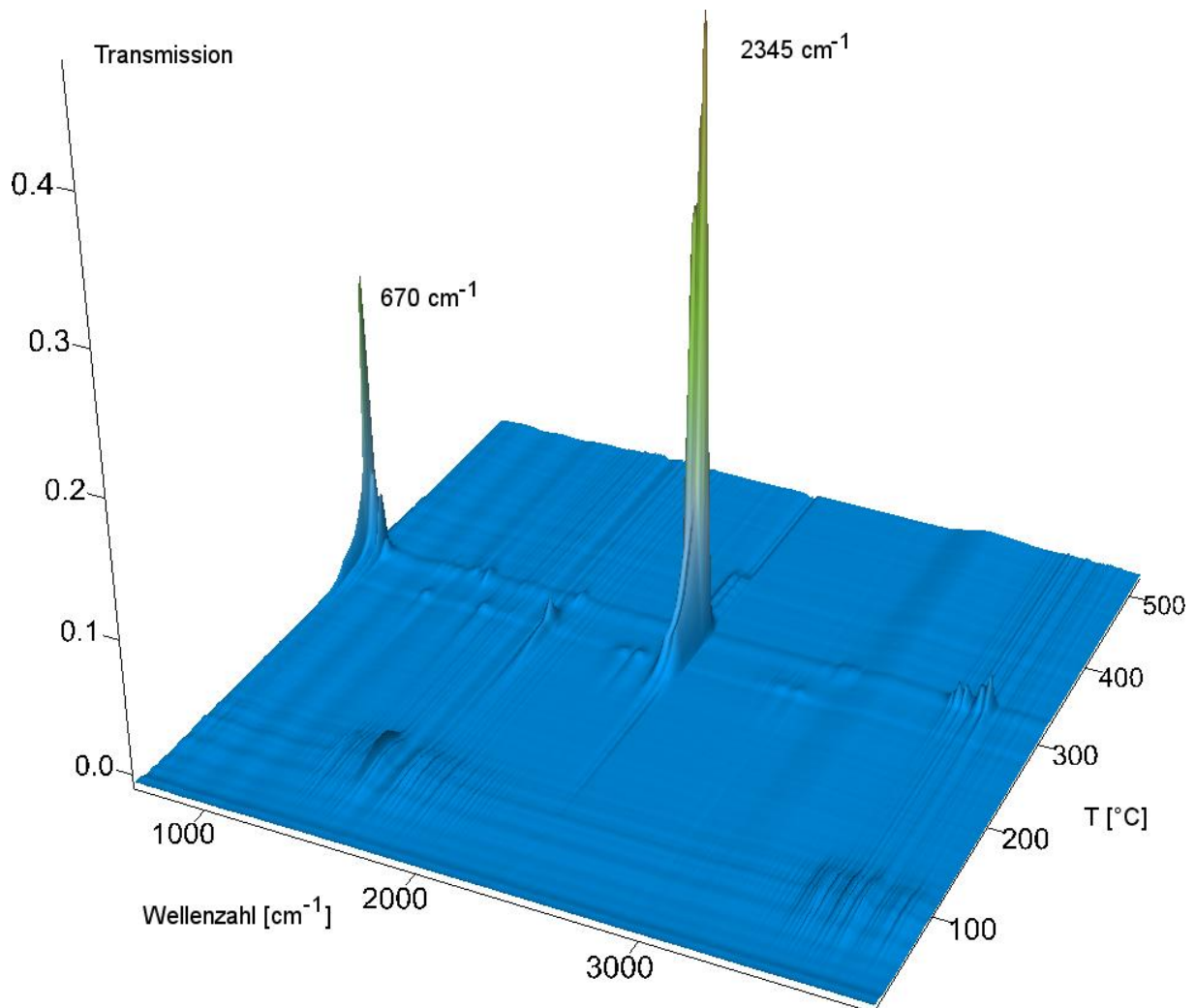


Abbildung 18. TG-DTA von Cu-BTC. TG-Kurve schwarz, DTA blau.

Die thermische Analyse zeigt, dass bei 150 °C enthaltendes Kristallwasser vollständig entfernt wurde. Das Wasser macht ca. 17 Gew.-% des Rohproduktes aus. Dieser Masseverlust entspricht genau der erwarteten Summenformel  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Damit entsprechen sowohl die Summenformel, als auch das P-XRD Diagramm den

Literaturangaben<sup>43</sup> von Cu-BTC (as made). Ab 260 °C beginnt die Zersetzung des Cu-BTC, die ab 290 °C stark zunimmt, wie der TG-Kurve entnommen werden kann.

Aus dem 3D-IR Spektrum (Abbildung 19), das parallel zur thermogravimetrischen Analyse aufgenommen wurde, konnten charakteristische Signale der Zersetzungsprodukte zugeordnet werden.



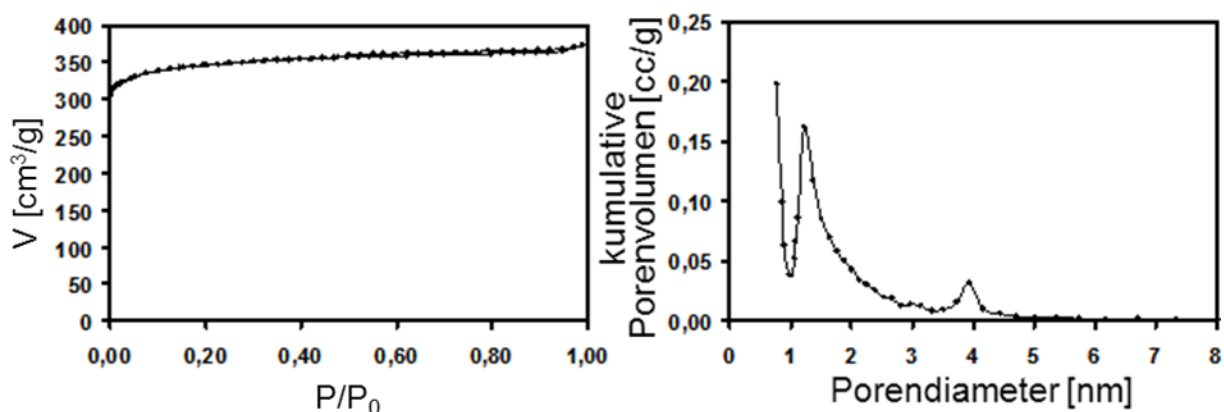
**Abbildung 19.** 3D-Darstellung von der IR-Messung bei der thermischen Zersetzung von Cu-BTC.

Diese finden sich in Tabelle 1. Bei 100 °C wurden die zwei für das Wassermolekül charakteristischen breiten Signale bei einer Wellenzahl von 1430 cm⁻¹ (O-H-Deformationsschwingung) und einer Wellenzahl von 3600 cm⁻¹ (O-H-Valenzschwingung) detektiert. Ab 260 °C können charakteristischen Wellenzahlen bei 2345 cm⁻¹ und 670 cm⁻¹ für freiwerdendes CO<sub>2</sub> gefunden werden sowie für CO bei 2100 cm⁻¹ und 2180 cm⁻¹ und H<sub>2</sub>O. Dies deutet ebenfalls auf den Zerfall des BTC-Liganden hin. Die Zuordnung der charakteristischen Banden des Spektrums ist Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1.** Absorptionsbanden der IR-Messung bei der thermischen Zersetzung von Cu-BTC.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
3600	O-H Valenzschwingung	$\text{H}_2\text{O}$
1430	O-H Deformationsschwingung	$\text{H}_2\text{O}$
2345	C=O Valenzschwingung	$\text{CO}_2$
670	Deformationsschwingung	$\text{CO}_2$
2180	Valenzschwingung	CO
2100	Valenzschwingung	CO

Die spezifische Oberflächengröße, eine wichtige Kerngröße des MOFs, wurde über die Stickstoff-Adsorption mittels BET-Analyse bestimmt. Aktiviertes Cu-BTC besitzt zwei unterschiedlichen Porentypen<sup>42</sup>. Die BET-Oberflächenmessungen von im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Produkte zeigten literaturähnliche Ergebnisse (ca.  $1180 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Abbildung 20 (links) zeigt den Verlauf der Physisorptionsisotherme.



**Abbildung 20.** Physisorptionsisothermen von Cu-BTC (links) und Porengrößenverteilung berechnet nach BJH (Barret-Joyner-Halenda) Desorption von Cu-BTC (rechts).

Diese entspricht dem Verlauf einer Isotherme des Typs 1 (Abbildung 84, Kapitel 4) und weist demnach auf das Vorliegen von Mikroporen hin. Die gemessenen Porendurchmessern bestätigen das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Porenarten mit Durchmessern von ungefähr 1.2 nm und  $< 0.7 \text{ nm}$  (Abbildung 20 rechts). Das Maximum bei 4 nm Porendurchmesser ist auf einen Kavitätseffekt zurückzuführen und nicht auf das Vorliegen weiterer Poren<sup>44</sup>.

Alle durchgeführten Messungen bestätigen die für Cu-BTC in der Literatur angegebenen Werte. Daher konnte ausgehend von diesem Cu-BTC dessen Aktivität als Katalysator für die  $\text{CO}_2/\text{PO}$  Copolymerisation untersucht werden.



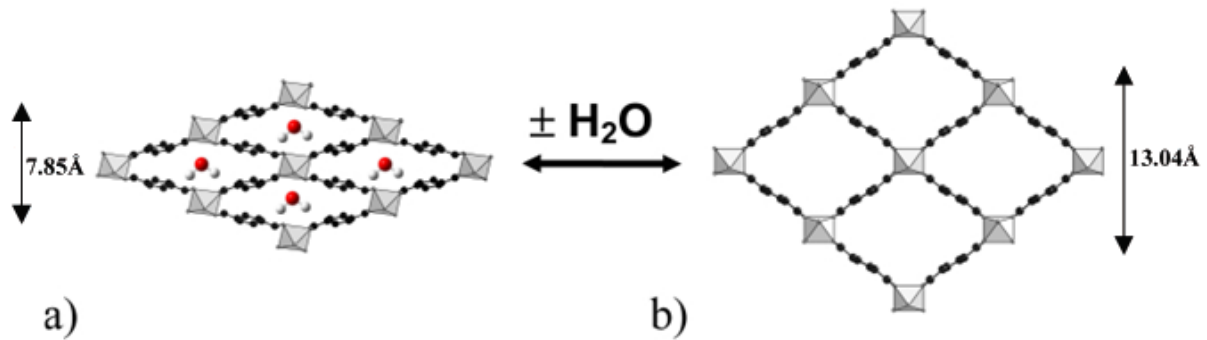
Der Polymerisationsversuch wurde in einem 1 L Glasreaktor unter 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck und bei 60 °C durchgeführt. Cu-BTC zeigte nahezu keine Aktivität als Katalysator. Die Copolymerisation wurde unter verschiedenen Bedingungen (50 bis 80 °C, 2 bis 20 h) mehrmals wiederholt. Auch in diesen Versuchen konnte kein PPC isoliert werden. CO<sub>2</sub>-gesättigtes Cu-BTC war ebenfalls katalytisch inaktiv.

Weiterhin wurde Cu-BTC als Cokatalysator zusammen mit Diethylzink oder mit Zinkglutarat in Copolymerisationen eingesetzt. Die gemessenen Aktivitäten entsprachen jedoch denen, die in Vergleichsversuchen ohne Cu-BTC bestimmt wurden. Auch das erhaltene Polymer unterschied sich hinsichtlich der Molmasse und der Zusammensetzung nicht von PPC welches ohne Cu-BTC hergestellt wurde.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Cu-BTC trotz starker Affinität zur CO<sub>2</sub>-Physisorption nicht als Katalysator oder Cokatalysator für die Polymerisationsreaktion von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid geeignet ist. Das kann verschiedene Ursachen haben. Zum Einen sind die Abstände zwischen zwei Metallatomen relativ groß, sodass die Wechselwirkung zwischen absorbierten Monomeren nicht optimal sein wird. Außerdem sind die Porendurchmesser mit 1.2 nm sehr gering, sodass die Beweglichkeit von Monomere in den Poren behindert sein könnte.

### 3.1.3 MIL-53

MIL-53 (MIL = **M**atériaux de l'**I**nstitut **L**avoisier) ist ein MOF, der erstmals 2002 von der Gruppe Ferey unter Verwendung von Chrom als Metallatom synthetisiert<sup>45</sup> wurde. Später wurde der gleiche MOF auch mit Aluminium als Metallzentrum hergestellt<sup>46</sup>. In diesem MOF sind anorganische AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> Oktaeder über Terephthalsäure-Linker miteinander verbunden. MIL-53 ist der erste und einer der wenigen MOFs, in denen das Kristallgitter je nach Anwesenheit von Gastmolekülen auf Zwischengitterplätzen zu einer „atmungsartigen“ Bewegung fähig ist (Abbildung 21). Aufgrund dieser Eigenschaft ist MIL-53 für viele Gase ein sehr guter Speicher, da sich die Poren immer den jeweiligen Gastmolekülgrößen anpassen können.

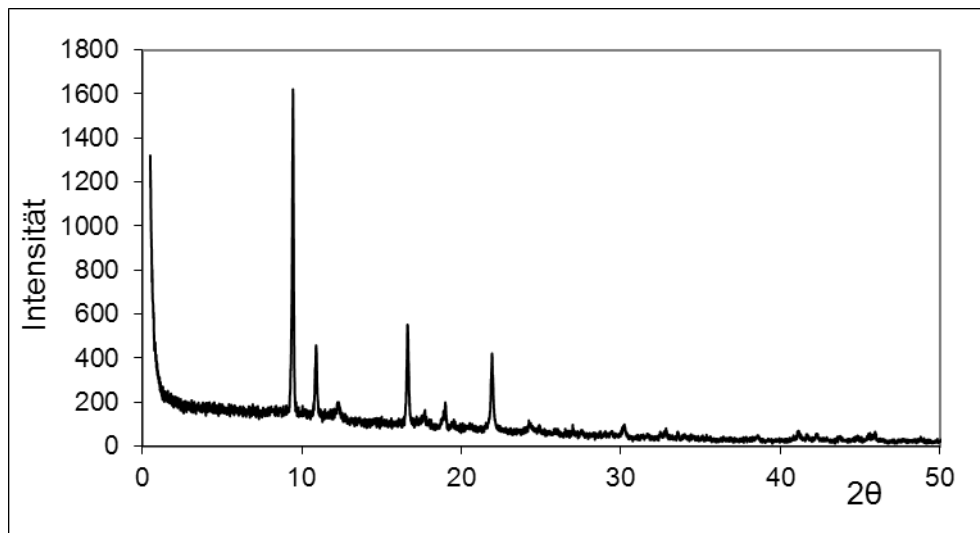


**Abbildung 21.** „Atmung“ von MIL-53 a) Poren mit Wassermolekülen und b) Poren ohne Gastmoleküle<sup>47</sup>.

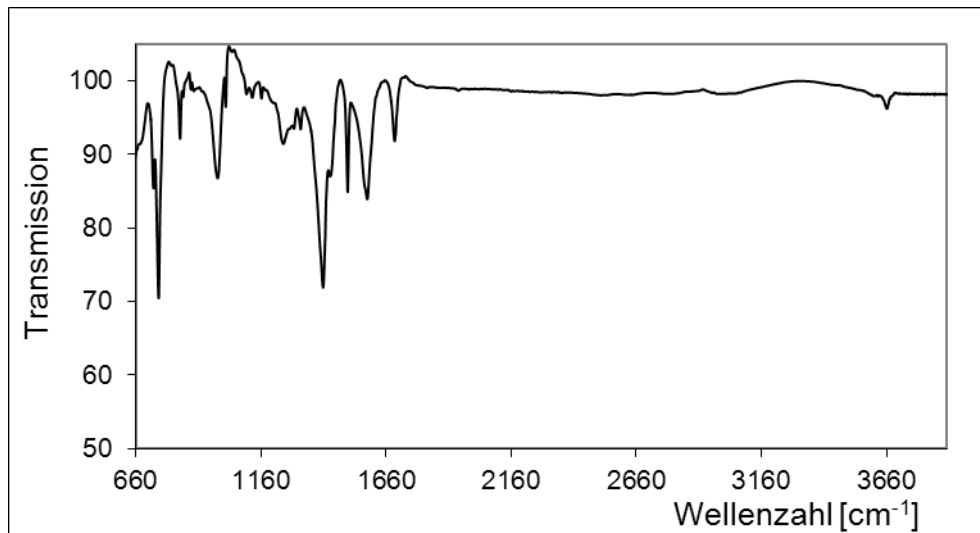
Im Unterschied zu Cu-BTC sind die Abstände zwischen den Metallzentren in MIL-53 nicht festgelegt sondern flexibel. Diese Tatsache gab Anlass zur Überlegung, dass an Metallzentren koordinierte  $\text{CO}_2$ - und Propylenoxidmoleküle sich annähern und miteinander in chemische Wechselwirkung treten können.

MIL-53 wurde wie beschrieben<sup>46</sup> hydrothermal mit einer Ausbeute 68% hergestellt. Nach der Isolation und Reinigung wurde das Rohprodukt bei 300 °C aktiviert. Es handelt sich um ein farbloses Pulver, welches durchs Aktivieren gelblich wird.

Das Produkt wurde mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert und mit den in der Literatur angegebenen Werten verglichen. Auf diese Weise konnte das Vorliegen der MIL-53-Struktur nachgewiesen werden (Abbildung 22, 23).



**Abbildung 22.** P-XRD Diagramm von aktiviertem MIL-53.



**Abbildung 23.** IR-Spektrum von aktiviertem MIL-53.

Die IR-Banden sind in der Tabelle 2 entsprechend zugeordnet:

**Tabelle 2.** Absorptionsbanden von der IR-Messung von MIL-53.

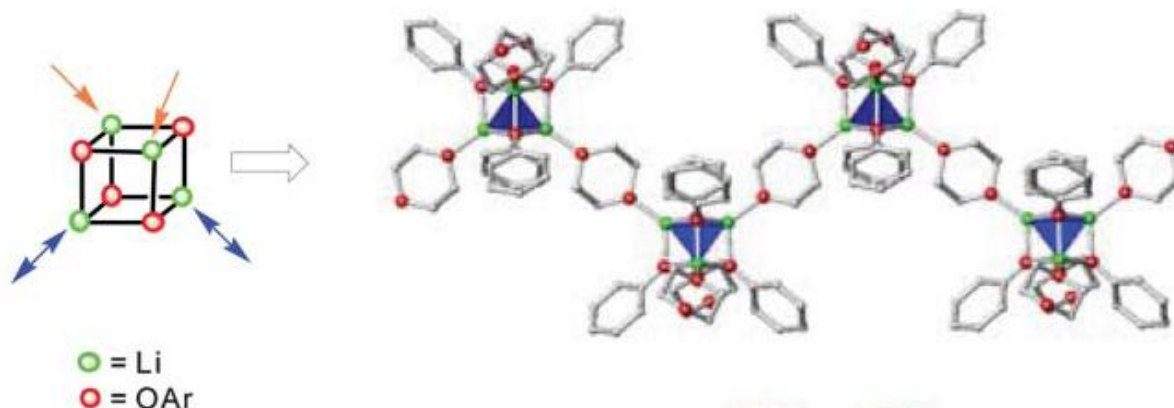
Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Absorptionsbande	Zuordnung
3 661	O-H Valenzschwingung	H <sub>2</sub> O
1 694	C=O Valenzschwingung	Carboxylat
1 584	C=C Valenzschwingung	Aromatisch
1 506	C=C Valenzschwingung	Aromatisch
1 408	O-H Deformationsschwingung	H <sub>2</sub> O
730	C-H Deformationsschwingung	Aromatisch

Zur Untersuchung einer Aktivität als Katalysator für die CO<sub>2</sub>/PO Copolymerisation wurde die Verbindung in üblichen Mengen als Katalysator eingesetzt. Der Polymerisationsversuch wurde entsprechend in einem Glasreaktor unter 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck und 60 °C durchgeführt. MIL-53 zeigte als Katalysator keine Aktivität. Versuche bei höheren Temperaturen zeigten keinen Erfolg, ebenso wie der Einsatz des CO<sub>2</sub> gesättigten MIL-53.

Als mögliche Ursache wurde vermutet, dass wegen der Abwesenheit freier Koordinationsstellen auf den Aluminiumzentren die Monomere nur physisorbiert werden, was nicht genug wäre, diese für chemische Wechselwirkung zu aktivieren.

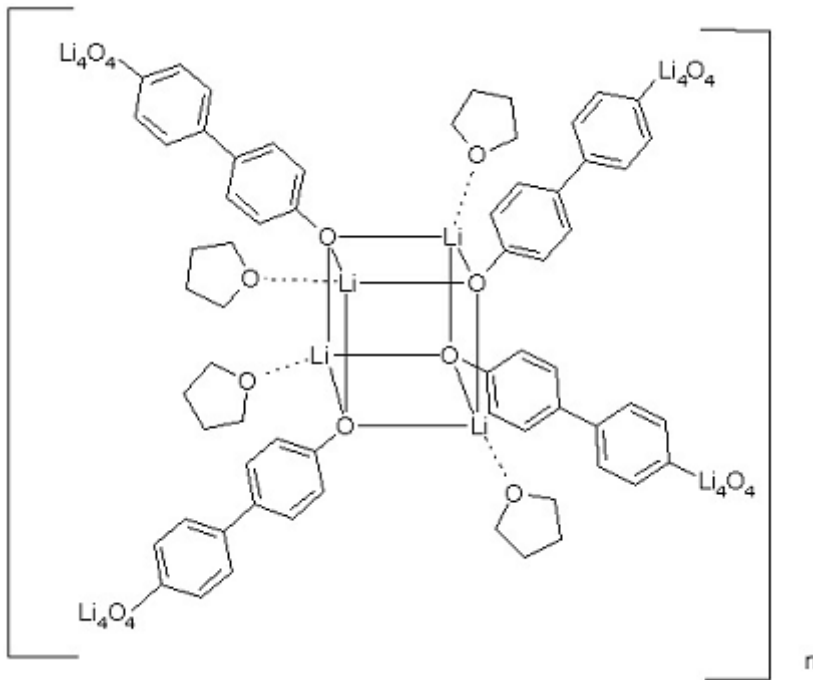
### 3.1.4 Lithium-MOF

Es sind nur wenige lithiumhaltige Verbindungen mit hoher spezifischer Oberfläche bekannt. 2004 berichteten Henderson<sup>48</sup> und Mitarbeiter über kristalline lithiumhaltige Verbindungen, in denen  $\text{Li}_4\text{O}_4$  Einheiten über Dioxan miteinander verbrückt sind (Abbildung 24):



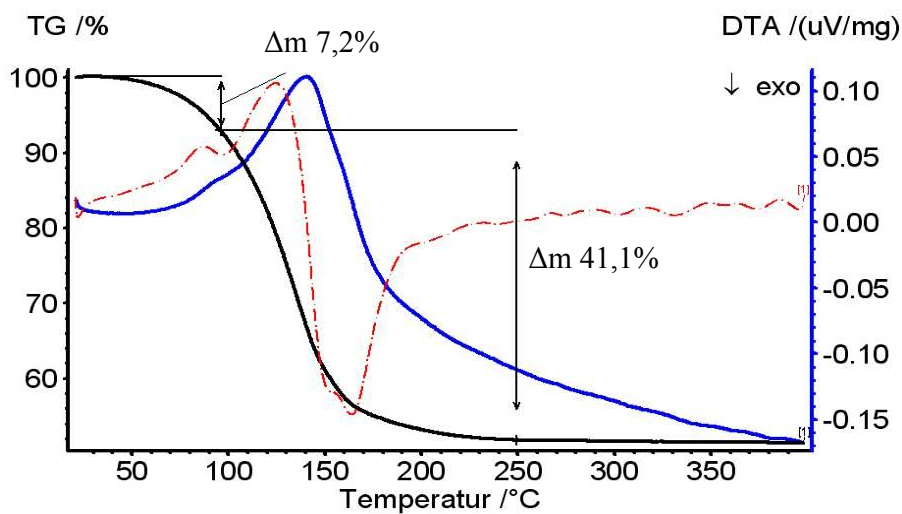
**Abbildung 24.** Vernetzte Struktur<sup>48</sup> von  $\text{Li}_4\text{O}_4(\text{Dioxan})_2(\text{Phenol})_4$ .

Bereits in früheren Veröffentlichungen konnte gezeigt werden<sup>49</sup>, dass die Synthese kristalliner Verbindungen mit  $\text{Li}_4\text{O}_4$ -Einheiten und größerer spezifischer Oberfläche möglich ist. Von denen wies „Li-MOF-2“ mit der Formel  $\text{Li}_4(4,4'\text{-Dihydroxybiphenyl})_2\text{THF}_2$  die höchste Stabilität und größte BET Oberfläche mit  $470 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Bei dem Li-MOF-2 wurde anstelle des Dioxans 4,4'-Dihydroxybiphenyl eingesetzt, das zwei  $[\text{Li}_4\text{O}_4]$ -SBU-s (engl. SBU = **S**ecundary **B**uilding **U**nits) tetraedrisch miteinander verbinden sollte (Abbildung 25). Die freie Koordinationsstelle des Lithiums wird durch THF besetzt. Die Synthese erfolgte durch Umsetzen von 4,4'-Dihydroxybiphenyl mit n-Butyllithium in THF in Ausbeuten von 82%. Li-MOF-2 ist ein weißes Pulver, das durch eine längere Lichteinstrahlung THF freisetzen kann und dann grün erscheint.



**Abbildung 25.** Angenommene Struktur von Li-MOF-2.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität des Produkts wurde eine TG/DTA Messung mit gekoppelter IR-Analytik unter Argon durchgeführt. Abbildung 26 zeigt die Massenabnahme (schwarze Kurve), die bereits bei 60 °C beginnt und bei 250 °C endet, wobei der Li-MOF-2 48.3% seines Gewichts verliert. Dies entspricht etwa den aus der Literatur erwarteten Ergebnissen. Nach der angenommenen Struktur (Abbildung 25) sollten im Li-MOF-2 Kristall 42 Gew.-% THF vorhanden sein. Der hier etwas höher ermittelte Wert wurde auf THF-Reste aus den Poren zurückgeführt.



**Abbildung 26.** TG-DTA von Li-MOF-2. TG-Kurve (schwarz), DTA (blau) und die erste Ableitung des DTA-Signals (rot).

In Abbildung 27 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von Li-MOF-2 dargestellt, in dem scharfe Kristallreflexe beobachtet werden können.

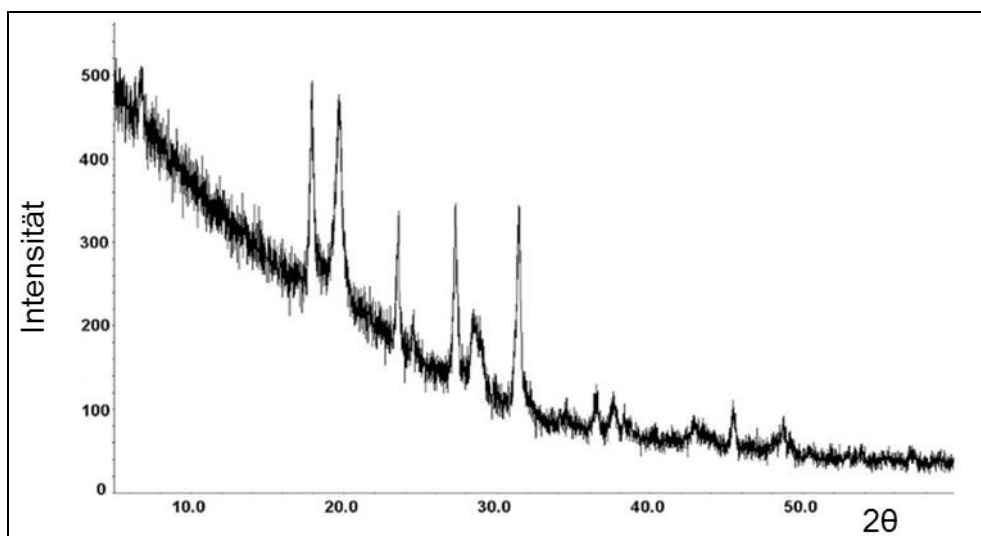


Abbildung 27. Röntgenpulverdiffraktogramm von Li-MOF-2.

Die spezifische Oberflächengröße wurde mittels Stickstoff-BET Analyse untersucht. Dazu wurde der Li-MOF-2 bei 150 °C unter Vakuum aktiviert. Die gemessene BET-Oberfläche betrug 474 m<sup>2</sup>/g. Die Adsorptionsisotherme (Abbildung 28 links) ist eindeutig dem Typ-1 zuzuordnen. Der Verlauf der Hysterese vom Typ H4 weist auf schlitzförmige Mikroporen hin. Diese weisen eine Größe von 0.72 nm auf und sind eng verteilt (Abbildung 28 rechts).

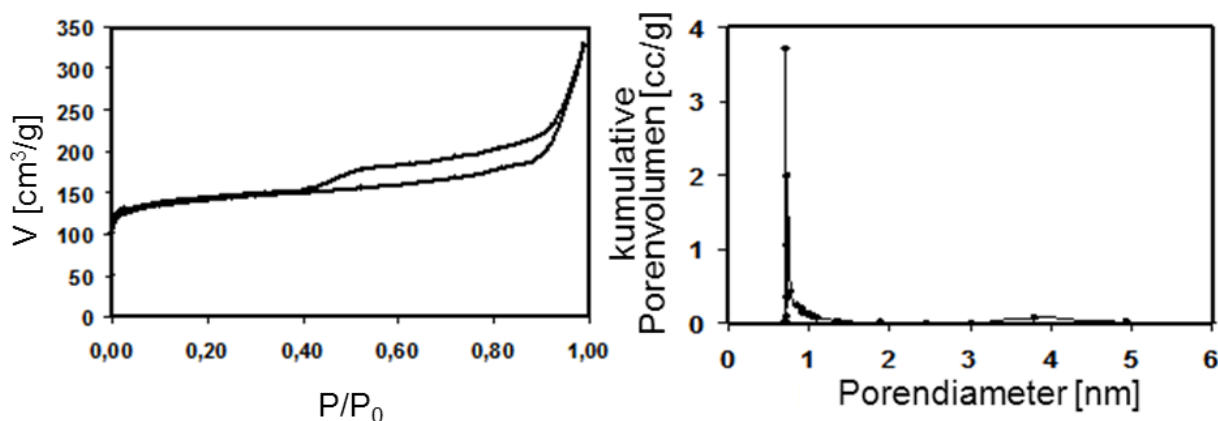


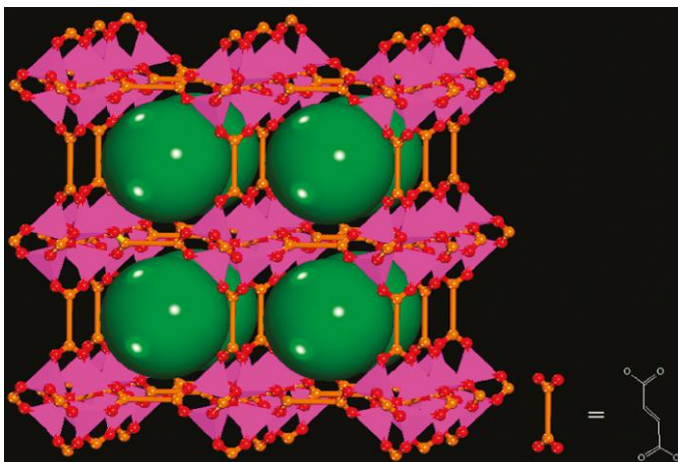
Abbildung 28. BET-Isothermen von Li-MOF-2 (links) und deren Porengrößenverteilung (rechts).

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität bei der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation wurde die Verbindung in einem Glasreaktor unter 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck und bei Temperaturen von 50 °C, 60 °C sowie 80 °C geprüft. Es konnte keine Aktivität des Li-MOF-2 nachgewiesen werden.

### 3.1.5 Zn-Fumarat $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3$

Aufgrund der bisherigen Erfahrungen bezüglich der Katalyse-Aktivität der hier synthetisierten lithium-, kupfer- und aluminiumhaltigen MOFs wurde entschieden, sich im Folgenden auf zinkhaltige heterogene Katalysatorsysteme zu beschränken.

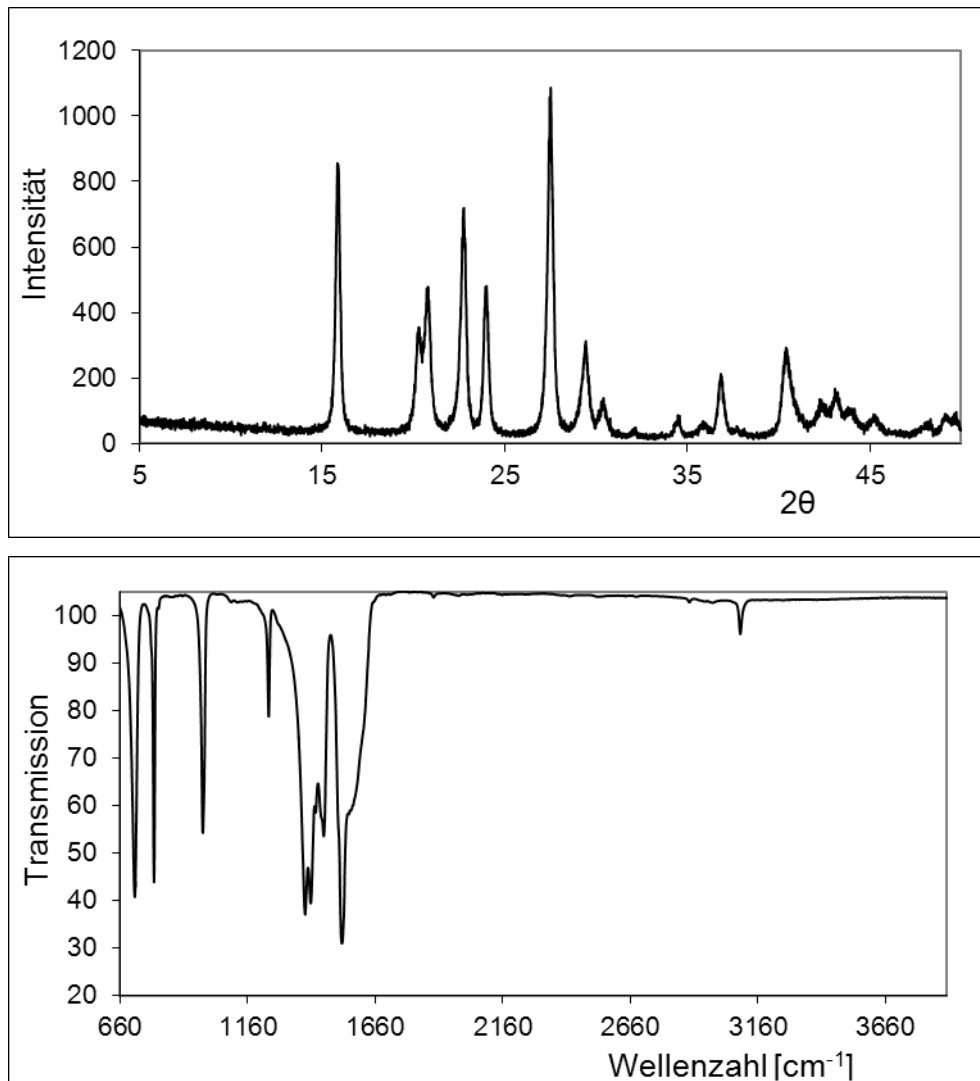
Solvothermal hergestelltes Zinkfumarat<sup>50</sup> gehört zur IRMOF-Reihe (**I**soreti**ca**l **MOF**-s) mit  $\text{Zn}_4\text{O}$  Tetraedereinheiten und kubischer Struktur (Abbildung 29). Mittlerweile gibt es ganze Reihe von IRMOF-s mit gleicher Strukturen und unterschiedlichen Linkern<sup>18</sup>.



**Abbildung 29.** Kristallstruktur<sup>50</sup> von Zinkfumarat (IRMOF-1).  $\text{Zn}_4\text{O}$  SBU-s sind über Fumarsäurelinker verbunden. Die Hohlräume sind grün dargestellt.

Die vier Zinkatome sind oktaedrisch über drei Sauerstoffatome dreier verschiedener Fumarsäuren und einem vierten Zentralsauerstoff gebunden. Zn-Fumarat mit der Formel  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{FMA})_3(\text{DEF})_{4,5}(\text{H}_2\text{O})_2$  besitzt Poren mit Durchmesser  $6,8 \text{ \AA}$  und einer BET-Oberfläche von  $1618 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es ist thermisch stabil bis  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  und kann bei Raumtemperatur und einem Druck von 28 bar etwa 69 Gew.-%  $\text{CO}_2$  speichern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Zn-Fumarat nach Literaturvorschrift<sup>50</sup> erfolgreich in Ausbeuten von 78% synthetisiert. Dazu wurde Fumarsäure in DEF gelöst und mit Zinknitrat bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in Autoklaven umgesetzt. Das Produkt wurde gewaschen, getrocknet und durch P-XRD und Infrarotspektroskopie analysiert. Die Ergebnisse der Untersuchung finden sich in Abbildung 30. Die Reflexe in der XRD Messung stimmen mit den in der Literatur dokumentierten Werten überein.



**Abbildung 30.** P-XRD Diagramm (oben) und Infrarotspektrum von Zinkfumarat (unten).

In Tabelle 3 finden sich die Werte der IR-Spektroskopie und die Zuordnung der Banden.

**Tabelle 3.** IR-Absorptionsbanden von Zinkfumarat.

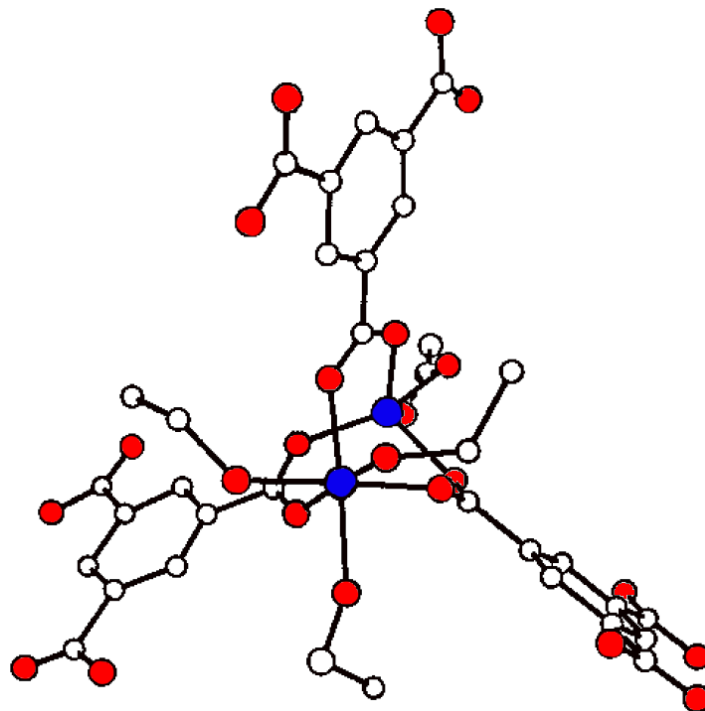
Wellenzahl $\text{cm}^{-1}$	Absorptionsbande	Zuordnung
3091	C-H Valenzschwingung	C=C-H
1529	Antisymmetrische Schwingung	COO <sup>-</sup>
1385	Symmetrische Schwingung	COO <sup>-</sup>
1242	Valenzschwingung	C-O
984	C-H Deformationsschwingung	C=C-H
793	Out-of-plane Deformationsschwingung	C-H
717	Out-of-plane Deformationsschwingung	C-H



Die katalytische Aktivität der Verbindung für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurde ein Versuch wie vorher beschrieben in einem Glasreaktor unter 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck und 60 °C durchgeführt, wobei die Verbindung in Propylenoxid dispergiert wurde. Das Zn-Fumarat zeigte eine niedrige katalytische Aktivität mit 1.2 g Polymer/g Zn·h. Da viele IRMOF-s ähnliche Strukturen besitzen, die aus Zn<sub>4</sub>O-Einheiten und unterschiedlichen organischen Linker bestehen, kann das Ergebnis möglicherweise für alle IRMOF-s mit Zn<sub>4</sub>O-Einheiten verallgemeinert werden. Es gibt jedoch weitere zinkhaltige MOFs ohne Zn<sub>4</sub>O Einheiten.

### 3.1.6 MOF-4 (Zn<sub>2</sub>(BTC)(NO<sub>3</sub>)·(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>5</sub>)

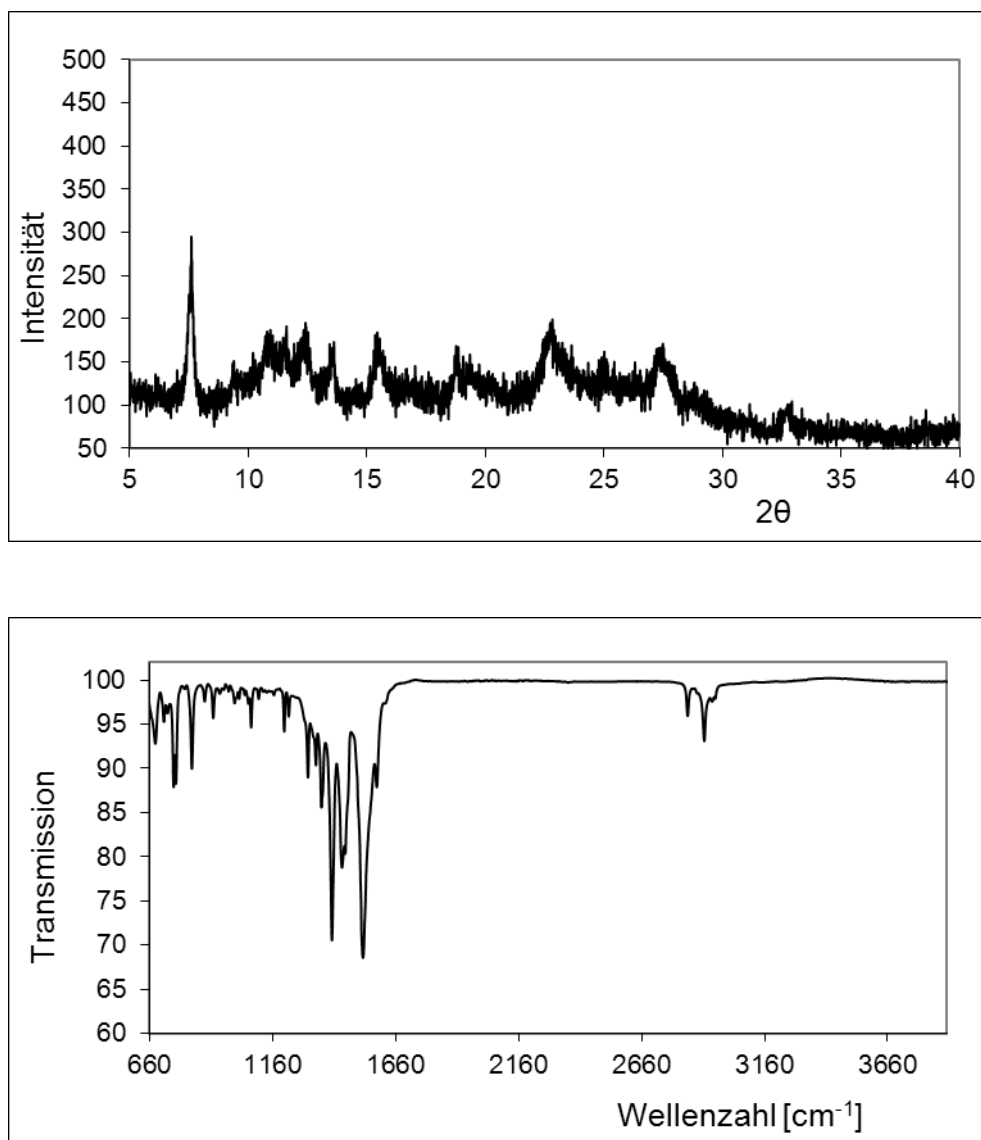
MOF-4 ist einer der ersten MOFs der von Yaghi et al. 1997 hergestellt wurde<sup>51</sup>. Im Gegensatz zu den meisten Zn-MOFs, sind im MOF-4 keine anorganische Zn<sub>4</sub>O SBU-s vorhanden, sondern nur zwei benachbarte Zinkatome, die durch BTC-Moleküle verbrückt sind<sup>51</sup> (Abbildung 31). Im MOF-4 betragen die Zn-Zn Abstände, ähnlich wie im Zinkglutarat, etwa 4 Å.



**Abbildung 31.** Einkristallstruktur von MOF-4<sup>51</sup>. Blau Zink, rot Sauerstoff, weiß Kohlenstoff.

Jedes Zinkatom im MOF-4 ist an drei BTC-Sauerstoffatome gebunden, die axiale Position wird durch Ethanol besetzt. Durch Erhitzen unter Vakuum kann das Ethanol entfernt werden, sodass Koordinationsstellen für andere Gastmoleküle frei werden. Theoretisch sollte die Koordinationsstelle auch durch PO oder CO<sub>2</sub> besetzbar sein. Dies wäre eine Voraussetzung für die Katalyse der Copolymerisation.

Die Synthese wurde nach Literatur<sup>52</sup> durchgeführt und das Produkt konnte mit Ausbeuten von 12% erhalten werden. Nach der Aktivierung durch Trocknung wurde MOF-4 mittels P-XRD und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Abbildung 32 dargestellt.



**Abbildung 32.** P-XRD Diagramm (oben) und IR-Spektrum (unten) von MOF-4.

In Tabelle 4 finden sich die Werte der IR-Spektroskopie und die Zuordnung der Banden.

**Tabelle 4.** IR-Absorptionsbanden von MOF-4.

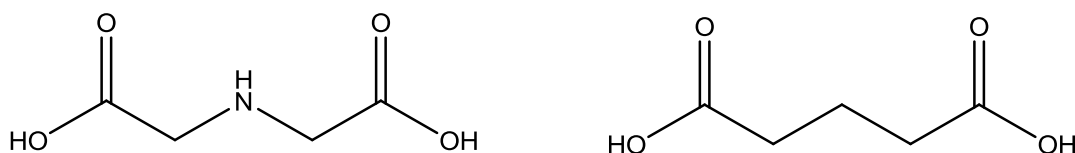
Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Absorptionsbande	Zuordnung
2914	Aryl-H Valenzschwingung	C-H
1530	C=C Valenzschwingung	Aromat
1442	Antisymmetrische Schwingung	COO <sup>-</sup>
1402	Symmetrische Schwingung	COO <sup>-</sup>
768	Deformationsschwingung	C-H

Die katalytische Aktivität bei der Copolymerisation von PO/CO<sub>2</sub> wurde untersucht. Die Experimente wurden wieder in einem Glasreaktor bei 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck und 60 °C durchgeführt. Als Katalysator zeigte MOF-4 keine Wirkung. Auch bei anderen Reaktionstemperaturen konnte kein Polymer isoliert werden.

Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Koordination der Gastmoleküle sein. Die Einkristallstruktur (Abbildung 31) zeigt, dass die zinkkoordinierten Ethanolmoleküle in unterschiedlichen Richtungen gerichtet sind. Wären die Monomere auf dieselbe Weise koordiniert, hätten diese keine Möglichkeit sich anzunähern, um eine chemische Reaktion einzugehen.

### 3.1.7 Zn-iminodiacetat

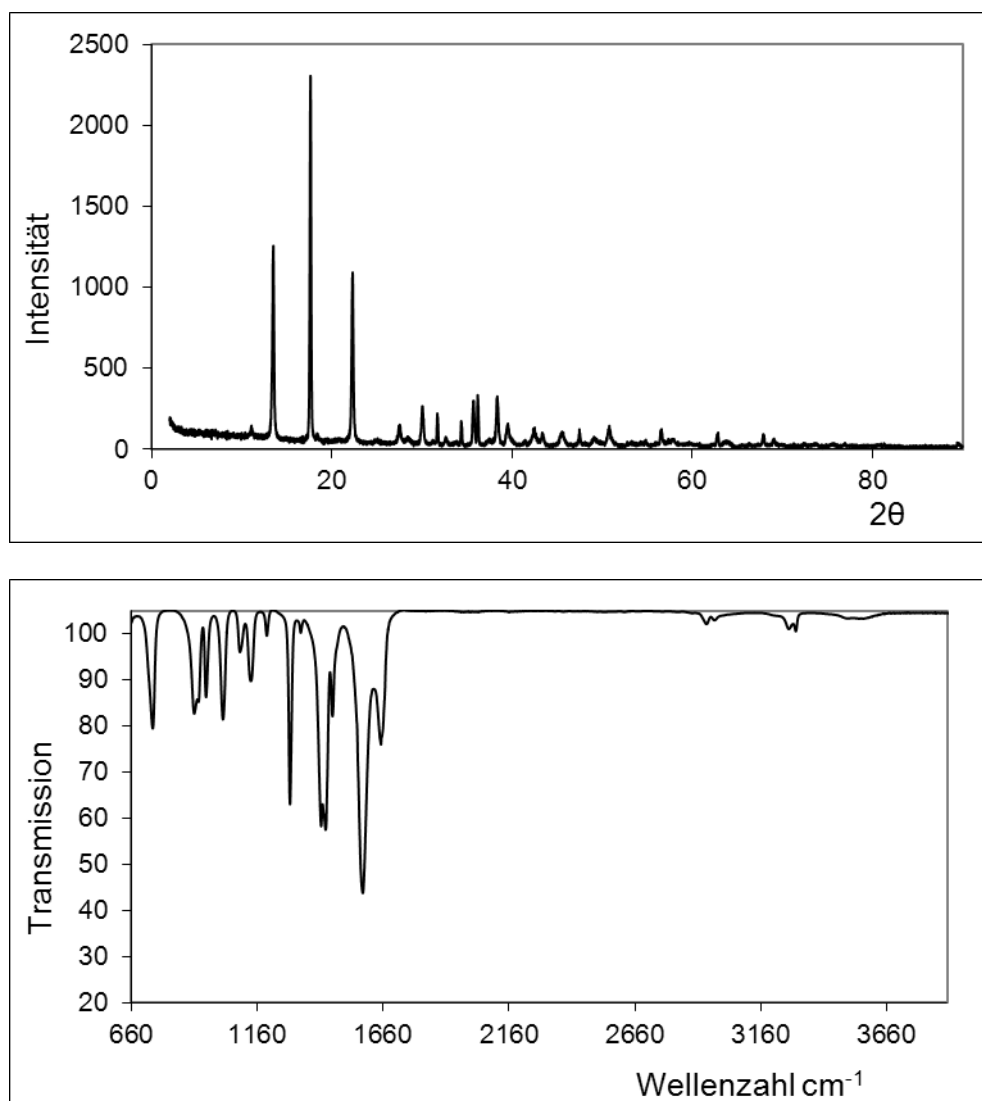
Zinksalze verschiedener Glutarsäure-Derivate wurden bereits als Katalysatoren in PPC-Synthesen eingesetzt<sup>53</sup>, einige der Materialien zeigten auch eine gewisse Aktivität. Iminodiessigsäure kann als Glutarsäure betrachtet werden, bei der ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt wurde (Abbildung 33).

**Abbildung 33.** Iminodiessigsäure und Glutarsäure.

Diese Ähnlichkeit war der Grund für die Annahme, dass Zinksalze der Iminodiessigsäure eine gewisse strukturelle Verwandtschaft mit Zinkglutarat bezüglich der Zn-Zn Abstände haben könnten, die offensichtlich eine Bedeutung für die katalytische Aktivität

haben. Die Anwesenheit des Stickstoffatoms im Säuremolekül spielt durch einen negativen induktiven Effekt eine Rolle bei der Elektronendichteverringung am Zinkatom, was die Elektrophilie des Zinks erhöht und damit vielleicht auch die Reaktivität bei der Katalyse steigert.

Zinkiminodiacetat wurde auf zwei verschiedenen Routen synthetisiert. Zunächst wurde Iminodiessigsäure mit Zinkoxid in Toluol umgesetzt. Die Produktausbeute betrug 96%. In einem weiteren Weg wurde das Produkt durch die Umsetzung von Iminodiessigsäure mit Zinkacetat in Wasser mit einer Ausbeute von 90% erhalten. Die erhaltenen Feststoffe wurden gereinigt, getrocknet und durch P-XRD und IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 34). Die Signale des XRD zeigen eine hohe Kristallinität von Zinkiminodiacetat. Auf dem IR-Spektrum sieht man charakteristische Absorptionsbanden für Carboxylatgruppen und sekundäre Amingruppen.



**Abbildung 34.** P-XRD Diagramm (oben) und IR-Spektrum (unten) von Zinkiminodiacetat.

Die IR-Banden sind in der Tabelle 5 entsprechend zugeordnet:

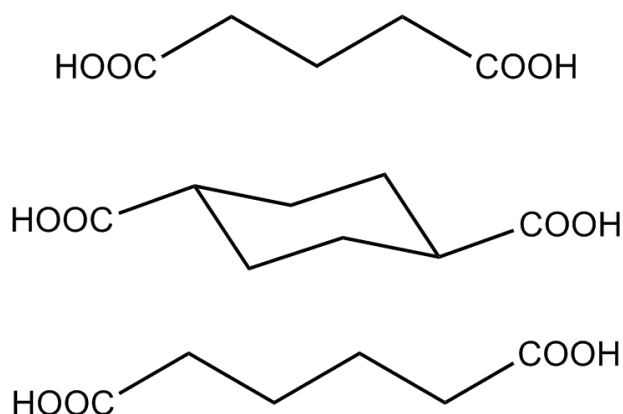
**Tabelle 5.** IR-Absorptionsbanden von Zinkiminodiacetat.

[Wellenzahl $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
3 298	N-H Valenzschwingung	-NH-
1 579	N-H Deformationsschwingung	-NH-
1 432	Deformationsschwingung	C-H
1 414	Symmetrische Valenzschwingung	COO-
746	Rocking-Schwingung	CH <sub>2</sub>

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität fand im Polymerisationsversuch bei 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck statt. Während der Reaktion entstand kein Polymer, es konnte nur zyklisches Propylencarbonat isoliert werden. Dabei betrug die Katalysatoraktivität 3.8 g cPC/g Zn·h. Die Inaktivität der Verbindung bezüglich der PPC Synthese ist evtl. auf die Struktur der Verbindung zurück zu führen. Diese konnte nicht exakt bestimmt werden, weil Zinkiminodiacetat nur als Pulver und nicht als Einkristalle isoliert werden konnte. Möglicherweise besitzt Zinkiminodiacetat, anders als angenommen, eine andere Struktur als Zinkglutarat. Längere Iminodicarbonsäuren können Chelatkomplexe mit Zink bilden<sup>54</sup>, was vermutlich auch bei Zinkiminodiacetat der Fall ist.

### 3.1.8 Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat

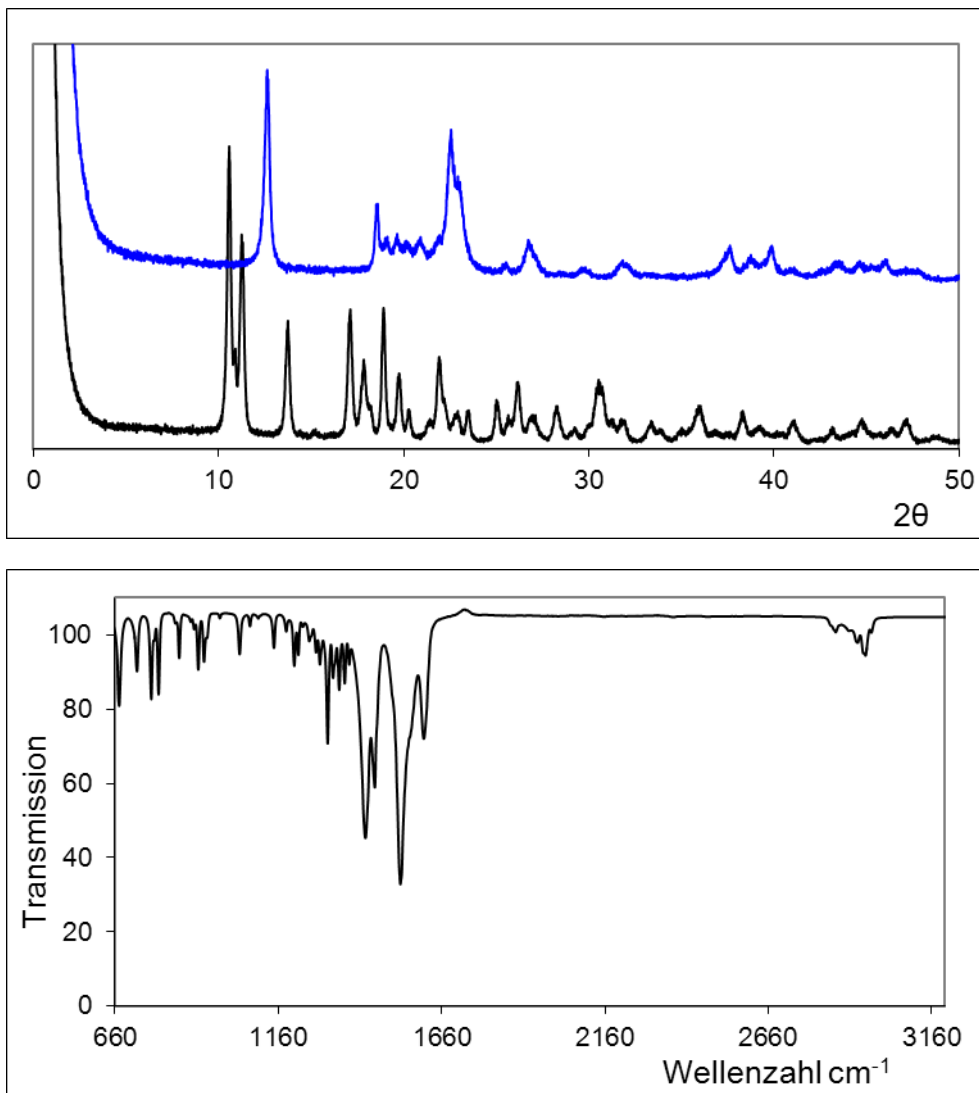
Die Länge von 1,4-Cyclohexandicarbonsäure liegt zwischen der von Adipinsäure und Glutarsäure (Abbildung 35).



**Abbildung 35.** Von oben nach unten: Glutarsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und Adipinsäure.

Zinksalze dieser Säure könnten eine ähnliche Struktur besitzen wie lineare gesättigte Zinkdicarboxylate. Daher wurden diese Zinksalze synthetisiert und als Katalysator getestet. Die Synthese erfolgte bei Raumtemperatur aus 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und Zinknitrat in Ausbeuten von 90%. Der erhaltene Feststoff wurde mittels P-XRD und IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 36).

Das Pulverdiffraktogramm zeigt, dass kaum eine Ähnlichkeit zwischen den XRD-Signalen von Zinkglutarat und Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat besteht.



**Abbildung 36.** Diagramme von Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat (oben schwarz), Zinkglutarat (blau) und IR-Spektrum von Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat (unten).

Die IR-Banden sind in der Tabelle 6 entsprechend zugeordnet:

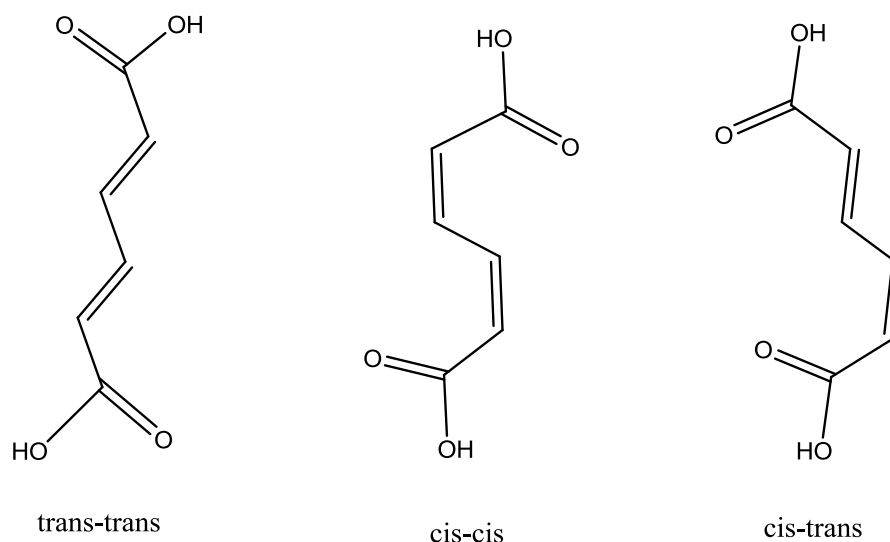
**Tabelle 6.** IR-Absorptionsbanden von Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Absorptionsbande	Zuordnung
2 957	C-H Valenzschwingung	-CH <sub>2</sub> -
1 605	Antisymmetrische Valenzschwingung	COO <sup>-</sup>
1 426	C-H Deformationsschwingung	-CH <sub>2</sub> -
1 310	Symmetrische Valenzschwingung	COO <sup>-</sup>
793	Rocking-Schwingung	CH <sub>2</sub>

Zink-1,4-Cyclohexandicarboxylat wurde als Katalysator für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub>/Propylenoxid getestet. Dabei konnte eine Aktivität von etwa 0.1 g PPC/g Zn·h bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck ermittelt werden.

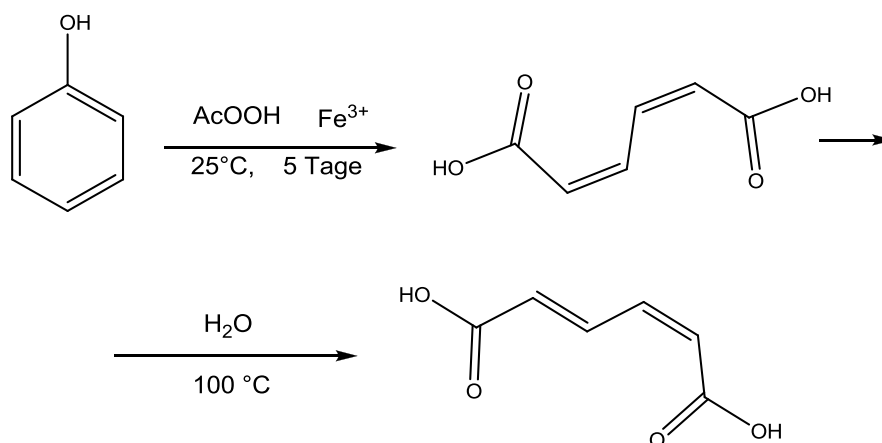
### 3.1.9 Zinkdicarboxylate mit den Dicarbonsäuren mit konjugierten Doppelbindungssystem

Die Möglichkeit, die Ladung zu delokalisieren, spielt in den Übergangszuständen von vielen chemischen Reaktionen eine entscheidende Rolle. Während der heterogen katalysierten Polymerisationsreaktion von Propylenoxid mit Kohlendioxid und Zinkglutarat als Katalysator wird nach angenommenem Mechanismus<sup>23</sup> die Ladung am Zinkatom konzentriert. Es wäre denkbar, mithilfe einer Dicarbonsäure mit konjugierter Doppelbindungssystem die Ladung zu delokalisieren und somit die Energie des Übergangszustandes zu senken. Prinzipielle Voraussetzung für die katalytische Aktivität wäre eine Kristallstruktur mit ähnlichen Zn-Zn-Abständen wie bei gesättigten Zinkdicarboxylaten. Es wurden drei konjugierte Säuren bzw. deren Zinksalze als Katalysatoren für die Copolymerisation getestet: *trans-trans*-Muconsäure, *cis-cis*-Muconsäure und *cis-trans*-Muconsäure (Abbildung 37).



**Abbildung 37.** *trans-trans*-Muconsäure, *cis-trans*-Muconsäure und *cis-cis*-Muconsäure.

*Trans-trans*-Muconsäure konnte käuflich erworben werden, die anderen Verbindungen wurden nach literaturbekannter Vorschrift<sup>55</sup> synthetisiert. *cis-cis*-Muconsäure wurde so aus Phenol eisenkatalysiert mit Peressigsäure synthetisiert. Ein Teil der *cis-cis*-Muconsäure wurde anschließend durch Erhitzen in die thermodynamisch stabilere *cis-trans*-Muconsäure umgewandelt (Abbildung 38). Die hergestellten Säuren wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

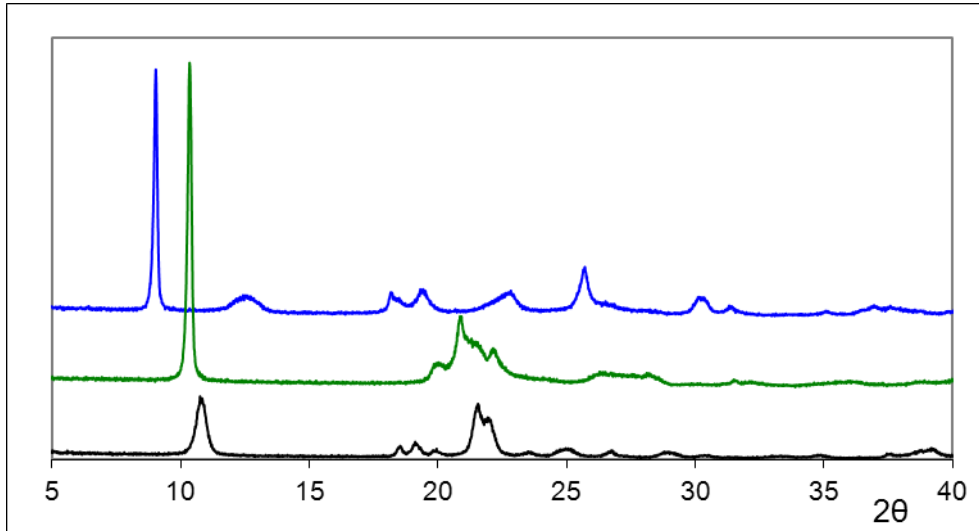


**Abbildung 38.** Synthese von Muconsäuren aus Phenol.

Die Zinksalze der drei Säuren wurden mit Zinknitrat und Zinkoxid sowohl hydrothermal im Autoklaven, als auch in Toluol bei Normaldruck hergestellt und durch P-XRD und IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 39, 40). Es konnten keine Einkristalle erhalten werden, um die vollständigen Informationen über die Kristallstrukturen und die Zn-Zn-Abstände zu gewinnen. Die Katalysatoraktivitäten wurden standardmäßig bei 60 °C und

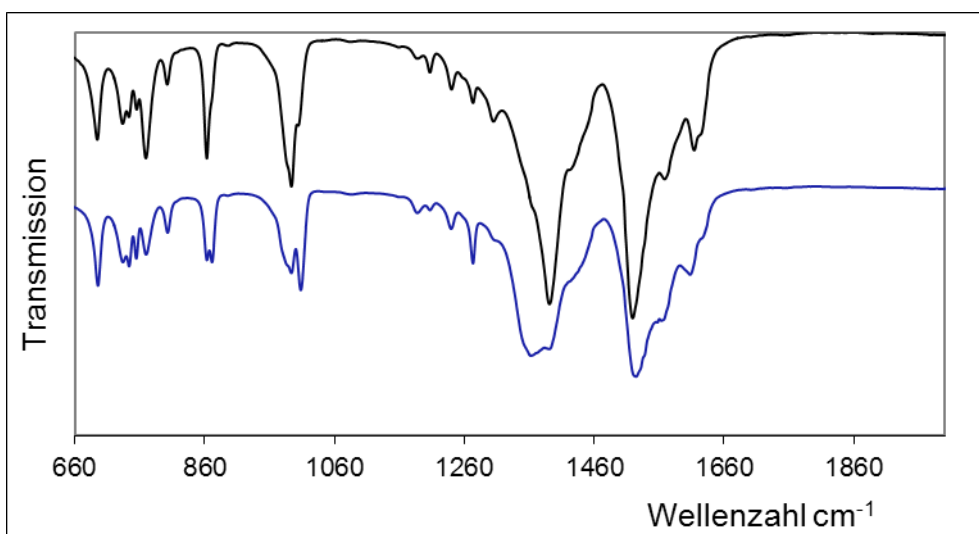


8 bar CO<sub>2</sub>-Druck gemessen. Diese waren relativ niedrig, maximal 1.8 g PPC/g Zn·h bei *trans-trans*-Muconat und 0.4 g/g·h beim *cis-cis*-Isomer. Das *cis-trans*-Isomer war amorph und inaktiv.



**Abbildung 39.** P-XRD Diagramme von Zinkadipat (schwarz), *trans-trans*-Zinkmuconat grün und *cis-cis*-Zinkmuconat blau.

Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme zeigt, dass *cis-cis*-Zinkmuconat eine andere Kristallstruktur besitzt als Zinkadipat. Das P-XRD-Diagramm von *trans-trans*-Zinkmuconat hat mehr Ähnlichkeit mit dem P-XRD-Diagramm von Zinkadipat, was die höhere Aktivität bei der Katalyse erklärt.



**Abbildung 40.** IR-Spektren von *cis-cis*-Zinkmuconat oben und *trans-trans*-Zinkmuconat unten.

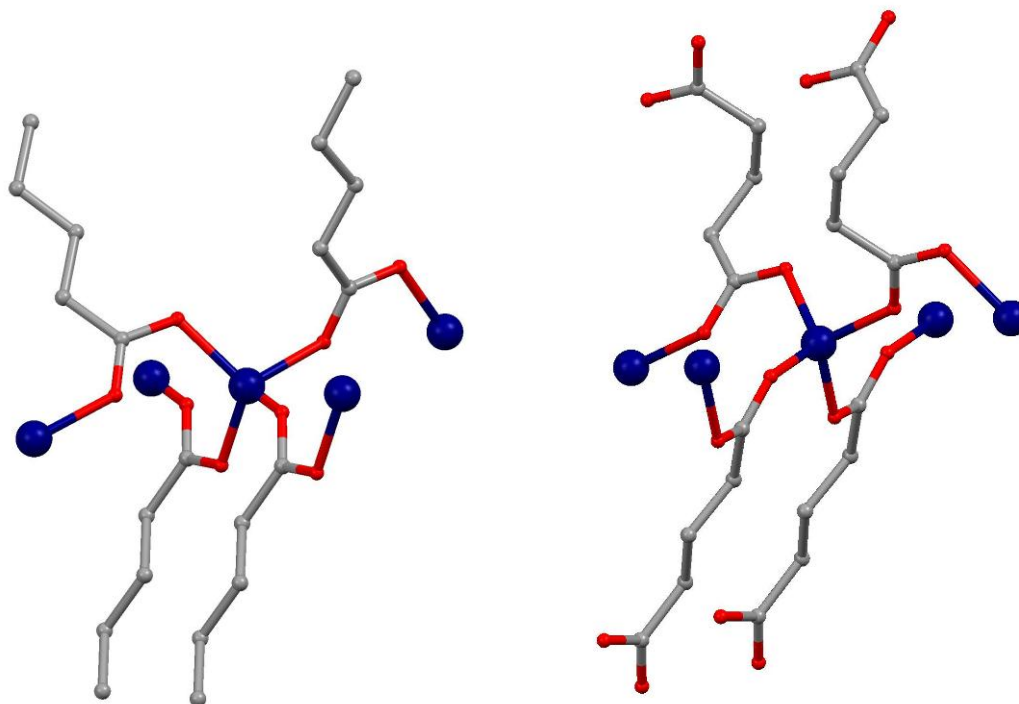
Die IR-Banden sind in der Tabelle 7 entsprechend zugeordnet. Die IR-Spektren der Zinkmuconate sind nahezu deckungsgleich. Die meisten Absorptionsbanden sind identisch.

**Tabelle 7.** IR-Absorptionsbanden von Zinkmuconate.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
1530	Antisymmetrische Schwingung	$\text{COO}^-$
1362	Symmetrische Schwingung	$\text{COO}^-$
993	C-H Deformationsschwingung	C=C-H
695	Out-of-plane Deformationsschwingung	C-H

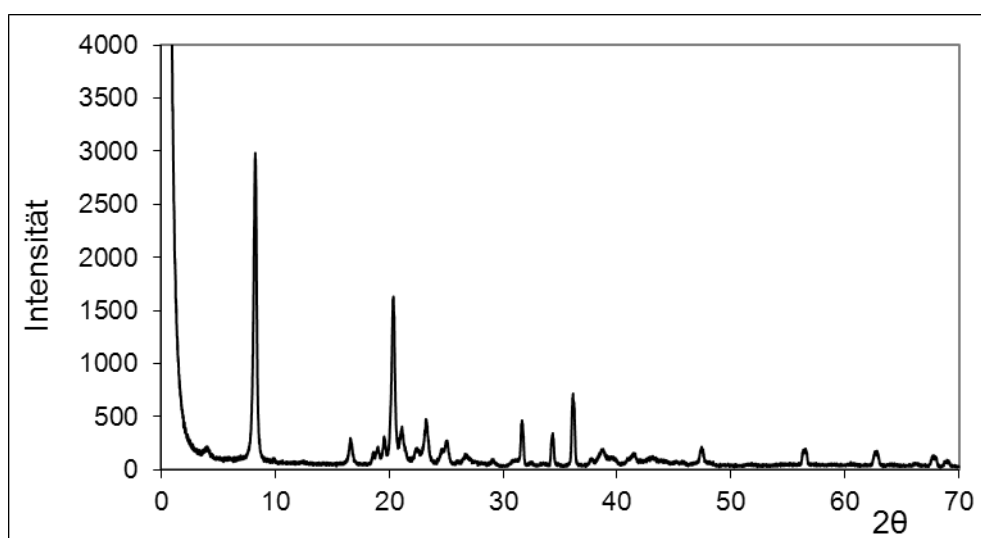
### 3.1.10 Zinkmonocarboxylate

Wenn die Einkristallstrukturen von Zinkcarboxylate<sup>22, 56</sup> betrachtet werden, können Ähnlichkeiten mit den Zinkdicarboxylaten festgestellt werden, die für die PPC-Katalyse verwendet werden. Sowohl die Abstände zwischen zwei Zinkatomen, als auch die tetraedrische Anordnung der vier Carbonsäuren um jedes Zinkatom haben beide Verbindungen gemeinsam (Abbildung 41).



**Abbildung 41.** Einkristallstrukturen von Zinkvalerat<sup>56</sup> (links) und Zinkglutarat<sup>22</sup> (rechts). Blau-Zn, rot-Sauerstoff, grau-Kohlenstoff.

Nach dem angenommenen Mechanismus<sup>23</sup> werden zwei Zinkatome für die Reaktionskatalyse gebraucht, die einen definierten Abstand zueinander haben und über eine freie Koordinationsstelle verfügen. Bei Zinkglutarat ist dieser Abstand 3.8 nm, was bei den meisten Zinkmonocarboxylaten sehr ähnlich ist. Aus diesem Grund wurde entschieden, einige Zinkmonocarboxylate herzustellen und hinsichtlich einer Aktivität bei der CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation zu untersuchen. Insgesamt wurden sechs Monocarbonsäuren verwendet: Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Heptansäure, Octansäure und Stearinsäure. Synthesen wurden in Toluol mit Zinkoxid als Zinkquelle durchgeführt. Alle Zinkcarboxylate wurden als Pulver mit kristalliner Struktur isoliert (Abbildung 42).



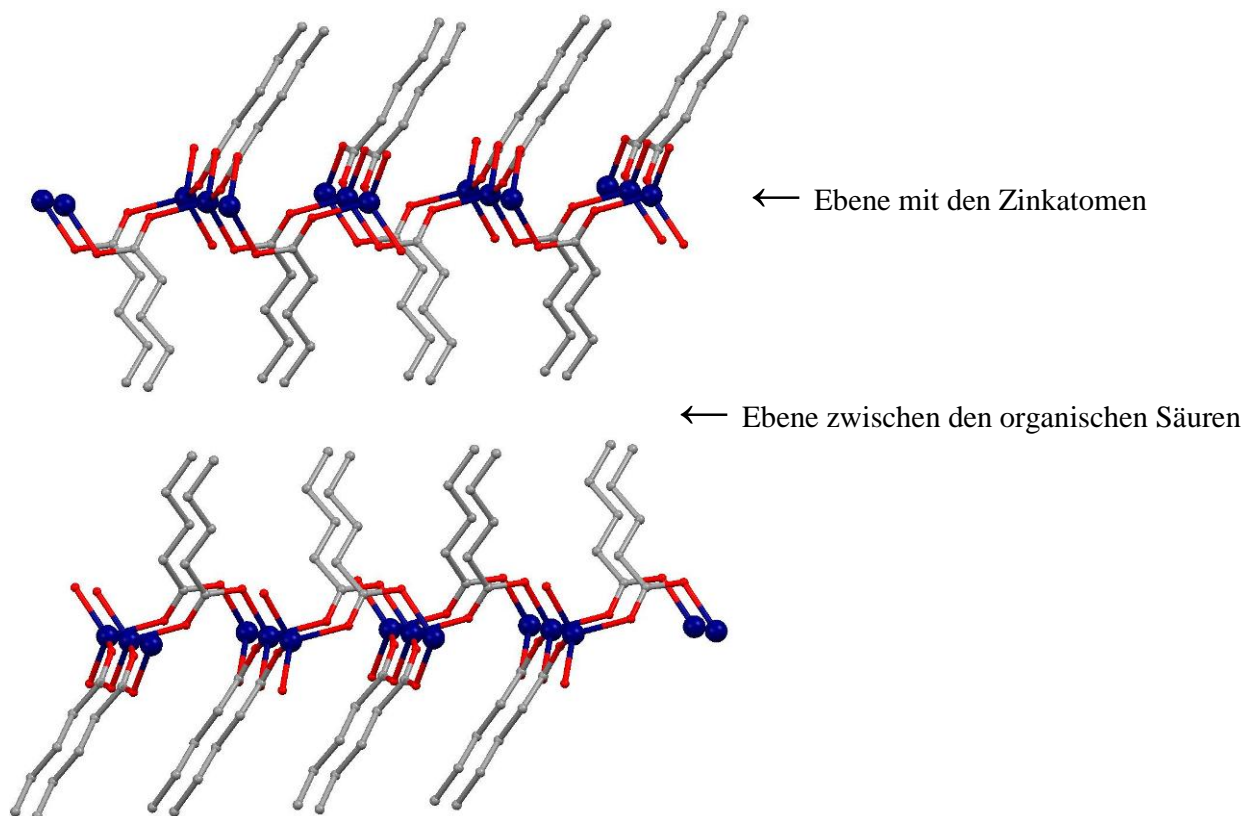
**Abbildung 42.** P-XRD-Diagramm von Zinksüberat.

Die Einkristallstruktur von Zinkformiat<sup>57</sup> unterscheidet sich gänzlich von denen der anderen Zinksalze mit den langkettigeren Carbonsäuren. Auch die Zn-Zn Abstände unterscheiden sich mit 3.2 Å und 3.0 Å bei Zinkformiat<sup>57</sup>, wobei die langkettigeren Zinksalze ähnlich wie die Zinkdicarboxylate Zn-Zn-Abstände um die 3.8 Å aufweisen.

Zinkcarboxylate mit kurzen Säureketten sind löslich in Wasser und Ethanol, wohingegen solche mit längeren Ketten wasserunlöslich sind. Letztere lösten sich sowohl teilweise in Toluol als auch in Propylenoxid.

Die katalytischen Aktivitäten der Zinkmonocarboxylate wurde im 1 L-Glasreaktor bei 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck getestet. Dabei wurden sehr geringe bis gar keine Aktivitäten beobachtet. Dass die Zinkmonocarboxylate trotz der gleichen Zn-Zn Abstände wenig bis gar nicht aktiv waren, könnte dadurch erklärt werden, dass die Kristalle viel leichter

zwischen den organischen Säureschichten spaltbar sind als innerhalb der Ebene mit den Zinkatomen (Abbildung 43). Obwohl bei den Synthesen Zink in Überschuss verwendet wurde, befanden sich wahrscheinlich keine Zinkatome an der Kristalloberfläche. Um die Säureschicht von den Kristallflächen zu entfernen, wurden die Proben mit verdünnter KOH-Lösung gewaschen. Es konnte jedoch keine Erhöhung der Aktivität festgestellt werden.



**Abbildung 43.** Einkristallstruktur von Zinkvalerat<sup>56</sup> (blau-Zn, rot-Sauerstoff, grau-Kohlenstoff).

Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Zinkmonocarboxylate sich teilweise in Propylenoxid lösen können. Auf diese Weise wird die aktive Zinkschicht gelöst, zurück bliebe eine mutmaßlich passive säurehaltige Oberfläche. Auch nach erneutem Auskristallisieren der gelösten Zinkmoleküle würde die Oberfläche durch die Säure wieder vollständig passiviert.

Aus diesen Versuchen wurde der Schluss gezogen, dass kristalline Zinkmonocarboxylate trotz Ähnlichkeit mit den aktiven Zinkdicarboxylaten für die Katalyse der PO/CO<sub>2</sub>-Copolymerisation ungeeignet sind. Auch die in Propylenoxid löslichen langkettigen Zinkcarboxylate konnten die Reaktion nicht homogen katalysieren. Das ist im Einklang mit der Annahme, dass zwei benachbarte Zinkatome für die Katalyse benötigt werden<sup>23</sup>.

### 3.1.11 Zusammenfassung

Es wurden literaturbekannte MOFs, Zinkmuconate, Zinkiminodiacetat, Zink-1,4-cyclohexandicarboxylat und mehrere Zinkmonocarboxylate erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Diese Verbindungen wurden auf ihre katalytische Wirkung bei der CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisationsreaktion untersucht. Die MOFs zeigten mit Ausnahme von Zinkfumarat keine Aktivität, auch die als CO<sub>2</sub>-Speicher bekannten MOFs nicht. Die CO<sub>2</sub>-Physisorptionsenergie der MOFs ist scheinbar zu niedrig, um CO<sub>2</sub> für die chemische Reaktion zu aktivieren.

Die synthetisierten Zinkmonocarboxylate konnten trotz starker struktureller Ähnlichkeit zu den katalyseaktiven Zinkdicarboxylaten weder heterogen noch homogen die Copolymerisationsreaktion mit einer bedeutenden Geschwindigkeit katalysieren. Das lässt vermuten, dass keine katalytisch aktive Oberfläche gebildet wird.

Konjugierte Dicarbonsäuren, *cis,cis*-Muconsäure und *trans,trans*-Muconsäure, bilden kristalline Zinksalze, die für die Katalyse der PPC-Synthese niedrige Aktivitäten zeigten. Aus den Pulverdifraktogrammen geht hervor, dass die Struktur von Zn-*trans,trans*-muconat der des Zinkadipats ähnelt, weil die Reflexe im P-XRD Diagramm nur leicht verschoben sind. Das konjugierte  $\pi$ -System hat dabei keinen oder eher einen negativen Einfluss auf die Katalyse.

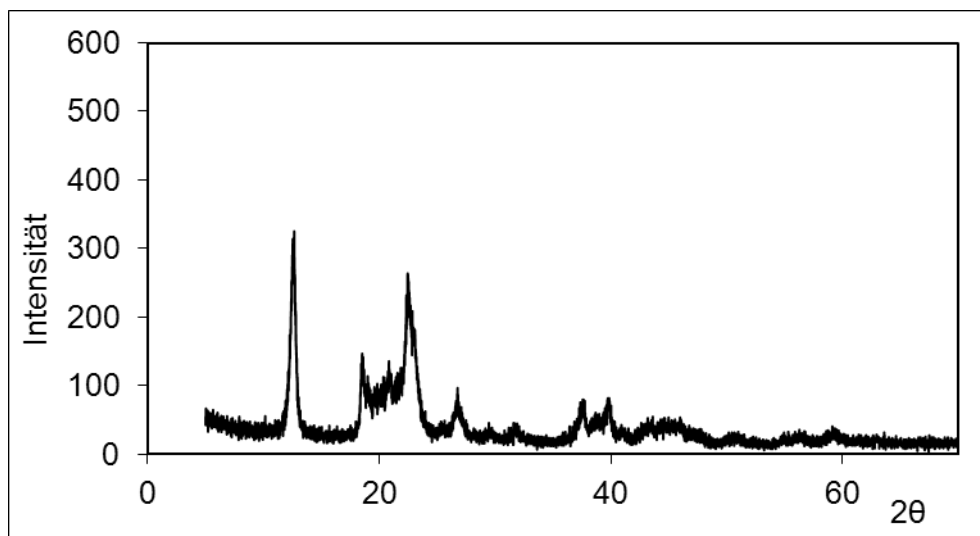
Für Zn-Iminodiacetat sowie von Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat konnten keine katalytische Aktivitäten festgestellt werden. Deren Kristallstrukturen (Abbildung 34, 36) wiesen auch keine Ähnlichkeit mit der Zinkglutaratstruktur auf. Abschließend kann festgehalten werden, dass kein MOF-System für die heterogen katalysierte CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation gefunden werden konnte, das besser geeignet wäre als Zinkglutarat. Im Folgenden wurde daher an etablierten Systemen gearbeitet und diese optimiert.

## 3.2 Neue Synthesewege von Zinkdicarboxylaten

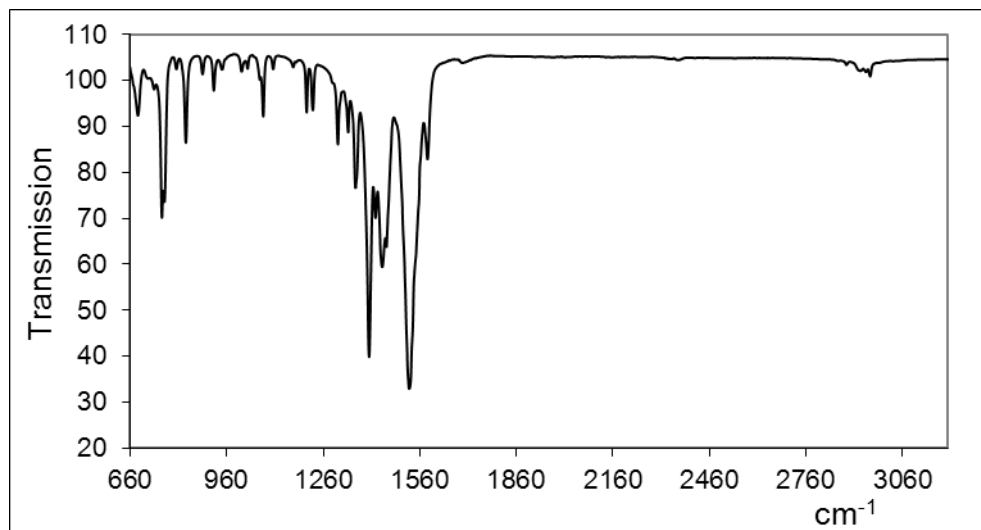
### 3.2.1 Zinkglutarat aus Toluol

Zunächst wurde Zinkglutarat über unterschiedliche Synthesewege aus Toluol nach publizierten Vorschriften<sup>22, 58</sup> hergestellt, um Referenzmaterialien zu erhalten. Die Ergebnisse der Katalysatorsynthese waren im Einklang mit den Literaturdaten. Die katalytische Aktivität der erhaltenen Zinkglutarate wurden in einem 1-L-Glasreaktor bei verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet.

Die Zinkglutaratsynthesen erfolgten wie beschrieben<sup>22, 58</sup>. Zinkoxid wurde zusammen mit Glutarsäure in Toluol 5 Stunden lang bei 55 °C gerührt und anschließend filtriert. Die Rohprodukte - farblose Pulver - wurden anschließend bei 100 °C in einem dynamischen Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten betragen ca. 98%. Der erhaltene Katalysator wurde mittels P-XRD und IR-Spektroskopie (Abbildung 44) charakterisiert.



**Abbildung 44a.** P-XRD-Diagramm von Zinkglutarat aus Toluol.



**Abbildung 44b.** IR-Spektrum von Zinkglutarat aus Toluol.

Die IR-Banden sind in der Tabelle 8 entsprechend zugeordnet:

**Tabelle 8.** IR-Absorptionsbanden von Zinkglutarat.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
2958	Valenzschwingung	-CH <sub>2</sub> -
1583	Antisymmetrische Schwingung	COO-
1526	Antisymmetrische Schwingung	COO-
1443	Deformationsschwingung	-CH <sub>2</sub> -
1402	Symmetrische Schwingung	COO-
758	Rocking-Schwingung	-CH <sub>2</sub> -

Die spezifische Oberfläche des Zinkglutarates wurde mittels Stickstoff-Physisorption in einer BET-Analyse gemessen, sie betrug  $19.8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Vor dem Einsatz bei der PO/CO<sub>2</sub> Copolymerisation wurde das Zinkglutarat im Glasreaktor noch mal 24 h bei 90 °C unter Vakuum erhitzt, um die Oberfläche von flüchtigen Komponenten zu befreien und so zu aktivieren. Nach 4 Stunden Reaktionszeit bei 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck betrug die durchschnittliche Katalysatoraktivität  $6 \text{ g PPC/g Zn}\cdot\text{h}$ . Die erhaltenen Polymere wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und GPC charakterisiert. Aus der <sup>1</sup>H-NMR-Messung wurden die Anteile an zyklischem Nebenprodukt (cPC) mit ca. 4% und der Carbonatanteil mit ca. 82% bestimmt. Über die GPC wurde eine gewichtsmittlere Molmasse von etwa  $185\,000 \text{ g/mol}$  ermittelt (PDI = 3.2).

Die verschiedenen Zinkglutarat-Chargen zeigten als Katalysatoren während der Polymerisation verschiedene Aktivitäten, unabhängig von den Reaktionsbedingungen.

Es war schwierig, Zinkglutarat mit derselben Aktivität zu produzieren. Temperaturschwankungen von 3–5 °C während der Zinkglutarat-Synthese hatten über vier Stunden gemittelte Aktivitäten zwischen 2 und 6 g PPC/g Zn·h zur Folge. Den IR Spektren und P-XRD Diagramme der Katalysatoren konnten keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Ansätzen entnommen werden. Die Reproduzierbarkeit der Katalysatorsynthese aus Toluol ist somit sehr kritisch.

### 3.2.2 Zinkadipat aus Toluol

Zinkadipat als Katalysator wurde erstmals von I. Hattori erwähnt<sup>20</sup>. Die Gruppe Meng<sup>33</sup> beschreibt eine herausragende Aktivität von Zinkadipat für die CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisationsreaktion, die der Aktivität von Zinkglutarat ähnelt. Der kommerzielle Vorteil von Adipinsäure gegenüber Glutarsäure, macht diese Verbindung als Katalysator interessant. Deswegen wurde beschlossen, Zinkadipat herzustellen.

Zinkadipat wurde wie beschrieben<sup>33</sup> synthetisiert. Dazu wurde Zinkoxid zusammen mit Adipinsäure in Toluol 12 h bei 80 °C gerührt und anschließend das Produkt filtriert. Das erhaltene farblose Pulver wurde mehrmals gewaschen und bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 97%. Die Produkte wurden durch P-XRD und IR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 45).

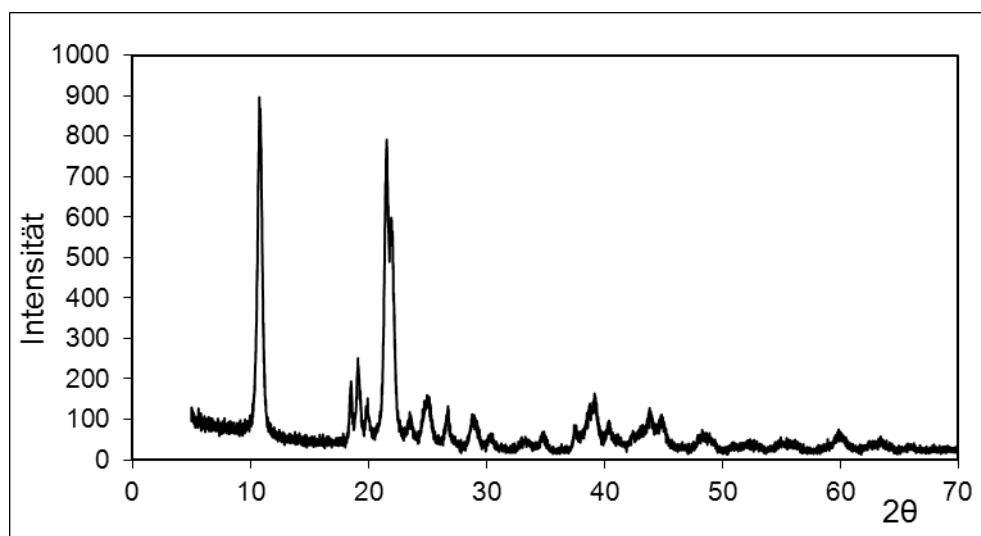
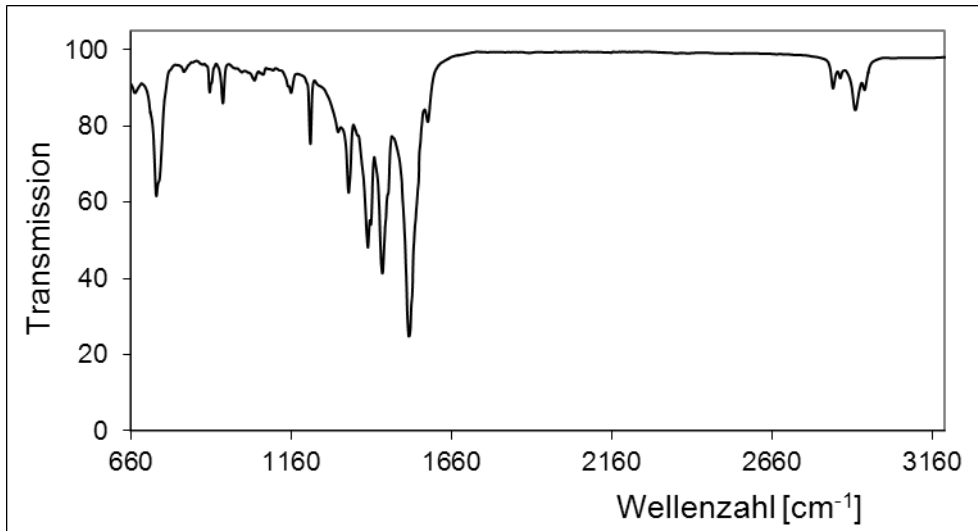


Abbildung 45a. P-XRD Diagramm von Zinkadipat aus Toluol.





**Abbildung 45b.** IR-Spektrum von Zinkadipat aus Toluol.

Die IR-Banden sind in der Tabelle 9 entsprechend zugeordnet.

**Tabelle 9.** IR-Absorptionsbanden von Zinkadipat.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
2920	Valenzschwingung	-CH <sub>2</sub> -
2851	Valenzschwingung	-CH <sub>2</sub> -
1530	Antisymmetrische Schwingung	COO <sup>-</sup>
1444	Deformationsschwingung	-CH <sub>2</sub> -
1399	Symmetrische Schwingung	COO <sup>-</sup>
738	Rocking-Schwingung	-CH <sub>2</sub> -

Zinkadipat wurde genauso wie Zinkglutarat im Reaktor über 24 h bei 90 °C getrocknet. Es konnte festgestellt werden, dass in 4 h Reaktionszeit bei 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck die Katalysatoraktivität durchschnittlich 3 g PPC/g Zn·h betrug. Das erhaltene Polymer wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht. Der Anteil zyklischen Carbonats (cPC) betrug 6%, der Anteil der Carbonatverknüpfungen in PPC lag bei 84%. Die gewichtsmittlere Molmasse wurde mittels GPC auf 261 000 g/mol (PDI = 3.4) bestimmt.

### 3.2.3 Templatsynthesen

Eine wesentliche Rolle bei der heterogenen Katalyse spielt die spezifische Oberflächengröße des Katalysators. Literaturbekannte<sup>1</sup> Zinkglutarate haben BET-Oberflächen von etwa 20 bis 50 m<sup>2</sup>/g, je nach Synthese. Standardmäßig in Toluol hergestelltes Zinkglutarat besitzt eine spezifische Oberfläche von 19.6 m<sup>2</sup>/g. Die Kristalle sind würfelförmig und weisen Seitenlängen von etwa 300 nm auf. Vermutlich sind nur zwei Seiten von sechs für die Katalyse von Bedeutung. Dies lässt sich über Zn-Zn Abstände begründen, die in die verschiedenen Richtungen unterschiedlich groß sind. Mutmaßlich wird nur eine Kombination von Relevanz sein. Bei halbierten Seitenlängen der Kristallite sollten sich die BET-Oberfläche und damit auch die Flächengröße der aktiven Seite verdoppeln.

Besonders effektiv wäre es, die Kristalle parallel zu den aktiven Seiten zu spalten, da sich hierbei nur die aktive Fläche entsprechend vergrößern würde. Derzeit gibt es jedoch kein technisches Verfahren um 300 nm große Kristalle mechanisch zu spalten. Mittels moderner Kugelmühlen können Kristalle auf maximal 100-300 nm zerkleinert werden, jedoch auch nicht jedes Material. Für Zinkglutarat ist diese Methode deshalb nicht sinnvoll anwendbar. Auch die Zerkleinerung mittels Ultraschall führte nicht zu deutlich effektiveren Katalysatoren. Darüber berichtet die Gruppe Meng<sup>58</sup> 2002.

Um zu derartig dünnen Schichten (im Bereich von 10-20 nm) zu gelangen, müssen andere Methoden angewandt werden. Es sind chemische Verfahren bekannt, in denen über den Einsatz oberflächenaktiver Verbindungen dünne Kristallschichten hergestellt werden. 2005 konnte die Gruppe Ree<sup>1</sup> aus Korea durch Verwendung des nichtionischen Tensids PE6400 Zinkglutarat mit einer BET-Oberfläche von bis 48.5 m<sup>2</sup>/g herstellen, dessen Schichtstruktur auf dem SEM-Bild in Abbildung 15 im Theorieteil dargestellt ist. Trotz 2.5-fach größerer Oberfläche war die katalytische Aktivität des ZnGA-PE3 nicht annähernd so viel höher (nur 30%). Die Autoren erklären das mit der niedrigeren Kristallinität von ZnGA-PE3 im Vergleich zu ZnGA-T (aus Zinkoxid in Toluol hergestellter Katalysator).

Über die Verwendung von kationischen oder anionischen Tensiden in Zinkglutaratsynthesen wurde bislang noch nicht berichtet. In Templatsynthesen wird typischerweise ein System von Tensiden und Lösungsmittel benutzt, in dem eine Selbstorganisation stattfindet. Um die in der Lösung gebildeten Strukturen wie z.B.

Mizellen werden Kristalle aus der gewünschten Verbindung gebildet. Anschließend werden die Mizellen durch Waschen oder Ausbrennen entfernt. So wurden ein erstes mesoporöses Silicat MCM-41 und eine ganze Reihe von ähnlichen Verbindungen mit geordneten Porenstrukturen hergestellt<sup>59,60</sup>. Da Mizellen in Lösung verschiedene Größen und geometrische Formen annehmen können, kann man auch die Strukturen und Porengrößen der entstehenden Silicaphasen steuern<sup>61</sup>. Die gebildeten porösen Silicaphasen können selbst wieder als Template für die Herstellung anderer nanoskaliger Materialien wie Metalloxide oder Kohlenstoff genutzt werden.

Nachteil der Templat-Synthesen ist das aufwendige Entfernen der Template. Die als Schablonen genutzten Mizellen können ausgebrannt werden, indem sie mehrere Stunden bis Tage in einem Ofen über 550 °C erhitzt (calciniert) werden. Werden die Silicaphasen selbst als Templat genutzt, können diese durch stark alkalische Lösungen aufgelöst werden, was ebenfalls mehrere Tage dauert. Für Zinkglutarat oder andere Zinkdicarboxylate können diese Methoden nicht angewandt werden, da die Verbindungen sich ab 300 °C thermisch zersetzen und in alkalischer Lösung vollständig löslich sind.

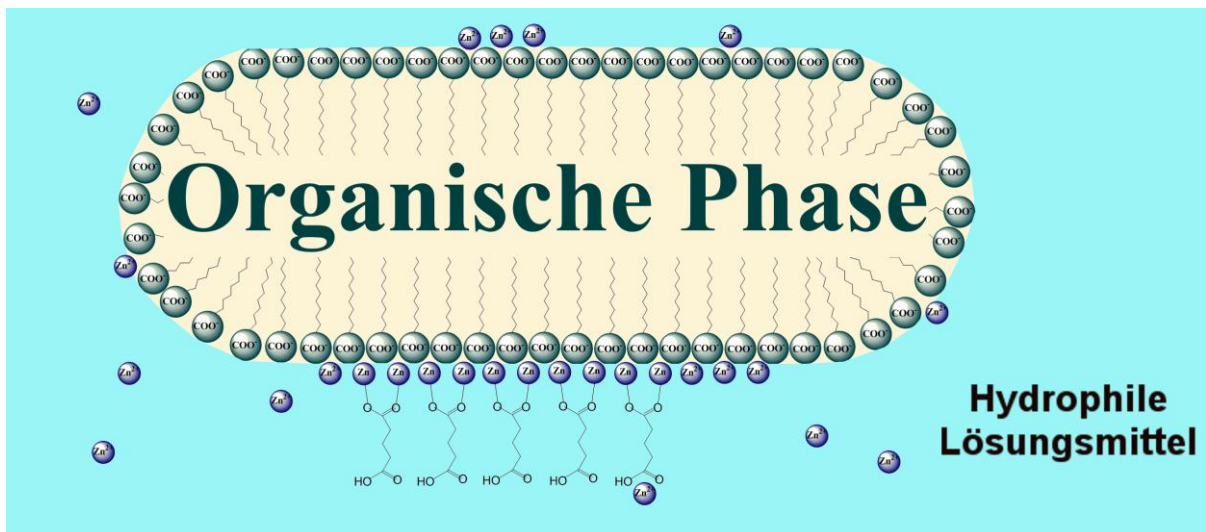
Um das Templatverfahren für die Synthese von Zinkglutarat-Katalysatoren nutzbar zu machen, müssen die Template entweder durch Lösungsmittel entfernt werden wie bei der ZnGA-PE3 Synthese<sup>1</sup> von Ree et al., oder bei niedrigerer Temperatur isolierbar sein. Robuste poröse Materialien wie Zeolithe, Aktivkohle, mesoporöse Silicaphasen und Organosilicas können daher als Schablone für die Zinkdicarboxylate nicht verwendet werden. Bei der Nutzung mizellarer Strukturen als Templat sollten die Zinkdicarboxylat-Kristalle direkt auf der Mizellen-Oberfläche wachsen können. Um die Templat-Mizellen wieder mit dem Lösungsmittel entfernen zu können, sollten diese lamellar vorliegen. Durch Variation von Konzentration, Temperatur und pH-Werten können Mizellenform und -größe gesteuert werden<sup>61</sup>.

Es wurde entsprechend beschlossen, durch den Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen Mizellen in der Lösung herzustellen und in dieser Lösung anschließend Zinkdicarboxylate zu bilden. Feststoffkristalle, die an Mizellen-Oberflächen wachsen, können durch die Mizellen dirigierte geometrische Formen annehmen. Im Rahmen

dieser Arbeit wurden dazu sowohl anionische, als auch kationische und nichtionische Tenside einbezogen und auf ihre steuernden Eigenschaften hin geprüft.

### Anionische Tenside

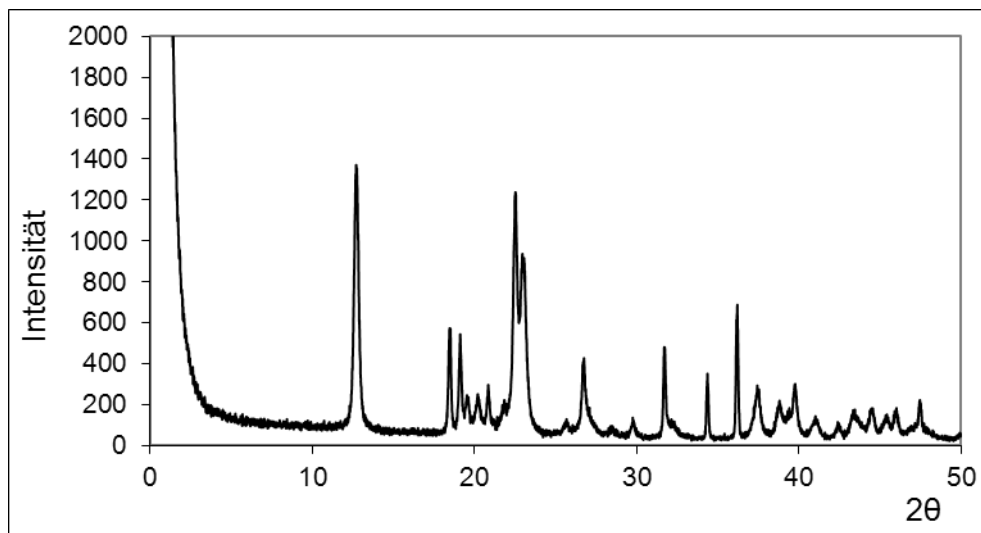
Als anionische Tenside wurden langkettige Carbonsäuren und Carbonsäuresalze verwendet. Als Zinkquelle dienten Zinkoxid und die wasserlöslichen Zinksalze (Nitrat, Acetat und Perchlorat). Die Synthesen wurden in Wasser, Alkohol und Toluol durchgeführt sowohl unter Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck in einem Autoklaven. Verschiedene Typen der Zinksalze wurden in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert und in Anwesenheit der anionischen Tenside mit Glutarsäure umgesetzt. Im Falle des Zinkoxids als Basis wurde die Reaktion nur in Toluol durchgeführt. Langkettigen Carbonsäuren bilden in hydrophilen Lösungsmitteln Mizellen wie in Abbildung 46 dargestellt, deren Säuregruppen nach außen in die Lösung zeigen.



**Abbildung 46.** Schematische Darstellung von Kristallwachstum an die Mizellenoberfläche in hydrophiler Lösungsmittel.

An diesen Säuregruppen können sich Zinkionen aus der Lösung binden. Es ist leicht vorstellbar, dass auf diese Weise Zinkdicarboxylatkristalle direkt auf der Mizellenoberfläche wachsen können. In der vorliegenden Arbeit wurde Zinkglutarat auf diese Weise synthetisiert. Die Zinkglutarat-Bildung wurde durch KOH Zugabe in die Lösung initiiert. Das entstandene Zinkglutarat fiel aus und wurde abfiltriert. Die Tenside konnten durch mehrfaches Waschen mit dem Lösungsmittel entfernt werden. Die auf diese Weise synthetisierten Feststoffe konnten durch P-XRD und IR-Messungen

als Zinkglutarat identifiziert werden. Bei der Polymerisationsreaktion von  $\text{CO}_2/\text{PO}$  wiesen diese jedoch keinerlei katalytische Aktivitäten auf. Trotz sehr hohen Kristallinität, die aus dem P-XRD Diagramm hervorgeht (Abbildung 47), waren die Verbindungen inaktiv. Das Ergebnis zeigte, dass für die Katalyse nicht nur die Kristallinität entscheidend ist, sondern auch die Anwesenheit von aktiven Zink-Zentren auf der Oberfläche. Eine auf der Hand liegende Erklärung dafür ist, dass die Zinkatome durch langkettige Carbonsäuren irreversibel blockiert werden, ähnlich wie bei den Zinkmonocarboxylaten. Es war auch nicht möglich, die Oberfläche durch saure oder alkalische Behandlung von den Carbonsäureresten zu befreien. Daraus wurde geschlossen, dass die langkettigen Carbonsäuren als anionische Tenside für die Synthese von heterogenen Katalysatoren mit aktiven Metallzentren ungeeignet sind.



**Abbildung 47.** P-XRD-Diagramm von Hydrothermal hergestelltem Zinkglutarat.

### **Nichtionische Tenside:**

Versuche mit nichtionischen Tensiden wurden in Wasser, Ethanol und Ethanol-Wasser Gemischen durchgeführt, ähnlich wie es bereits von Ree et al. publiziert wurde<sup>31</sup>. Als Tenside wurden Polyethylenglykole mit Molmassen 500 bis 10 000 g/mol eingesetzt. Synthesen wurden sowohl im Autoklaven als auch unter Normaldruck erfolgreich durchgeführt. Dazu wurden die Zinksalze in Ethanol/Wasser Gemischen gelöst und in Anwesenheit von Polyethylenglycol mit Glutarsäure umgesetzt. Die erhaltenen Feststoffe wurden durch IR und P-XRD charakterisiert. Die Polymerisationsversuche zur Untersuchung der Katalytischer Wirkung wurden in einem 1-L-Glasreaktor bei 60 °C

und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck durchgeführt. Die Aktivitäten der erhaltenen Katalysatoren lagen zwischen 3 und 4 g PPC/g Zn·h und waren somit niedriger als die von Standard-Zinkglutarat, welches wie beschrieben in Kapitel 3.2.1 synthetisiert wurde.

### Kationische Tenside

Als kationische Tenside wurden langkettige Amine, Diamine und langkettiges Ammoniumbromid verwendet. Für die Zinkglutaratsynthesen wurden als Zinkquellen lösliche Zinksalze wie Zinknitrat verwendet. Aus stöchiometrischer Lösung von Zinknitrat mit der Dicarbonsäure fällt bei Raumtemperatur kein Niederschlag aus. Der pH-Wert der Lösung sinkt schnell bei der Zinkglutarat-Bildung und verhindert eine weitere Reaktion. Werden Mizellen aus langkettigen Aminen verwendet, dienen diese gleichzeitig als Basen. Diese deprotonieren die Glutarsäure und bewirken die Bildung des Zinksalzes. Es wurde festgestellt, dass es für die Synthese sehr vorteilhaft ist, da dadurch die Feststoffkristalle direkt auf den Tensid-Oberflächen wachsen.

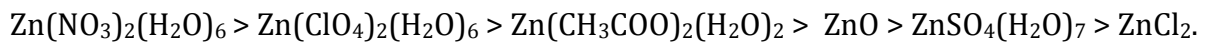
Durch Variation der Aminkonzentration in der Lösung wurden Mizellen und daher auch Zinkdicarboxylate mit unterschiedlichen Formen und Größen erhalten. Insgesamt wurden 8 unterschiedliche Amine, 19 Lösungsmittel, 10 Dicarbonsäuren und 6 verschiedene Zinkquellen in unterschiedlichen Konzentrationen miteinander kombiniert. In der nachfolgenden Tabelle 10 sind die Reagenzien aufgeführt.

**Tabelle 10.** verwendete Reagenzien für die Templatsynthesen.

<b>Verwendete Amine</b>	1-Hexylamin, 1-Dodecylamin, 1-Tetradecylamin, 1-Hexadecylamin, 1-Octadecylamin, 1-Hexadecyltrimethylammoniumbromid, N,N-Dimethylhexadecylamin, Triethylamin.
<b>Verwendete Lösungsmitteln</b>	Wasser, Methanol, Ethanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, 2-ethyl-hexanol, 1,6-Hexandiol, Aceton, THF, DMF, Dioxan, Toluol, Dichlormethan, Diethylether, Ethylacetat.
<b>Zinkquellen</b>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> , Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> , ZnSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , ZnO.
<b>Dicarbonsäuren</b>	Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelinsäure, Sebacinsäure, Tridecandisäure.

Aufgrund der Vielzahl an Kombinationen (ca. 9000) wurde strategisch vorgegangen. Zunächst wurde nur eine Reagenzgruppe variiert. Wenn dabei ein katalytisch aktives Produkt erhalten wurde, wurden auch die anderen Reagenzien variiert.

Im Falle der Amine war das Ergebnis eindeutig: Je länger die Aminkette, desto aktiver war der erhaltene Katalysator. Für die verschiedenen Zinkquellen wurde folgende Reihenfolge festgestellt:



Von den Dicarbonsäuren bildeten Glutarsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure besonders aktive Katalysatoren. Die verschiedenen Lösungsmitteln haben ebenfalls einen Einfluss auf das Produkt. Je nach Zinkquelle und Dicarbonsäure waren unterschiedlichen Lösungsmittel mehr geeignet. Durch Variation des Lösungsmittels, bzw. der Amin-Konzentrationen konnten Mizellen unterschiedlicher Oberflächengrößen und Architektur erhalten werden, was sich auf Katalysatoraktivität auswirkte. Als besonders aktiv zeigten sich hierbei zwei Morphologien, die lamellare und die stäbchenförmige Form. Im Folgenden werden die Resultate in Detail vorgestellt und diskutiert.

### 3.2.4 Zinkdicarboxylate mit Schichtstrukturen

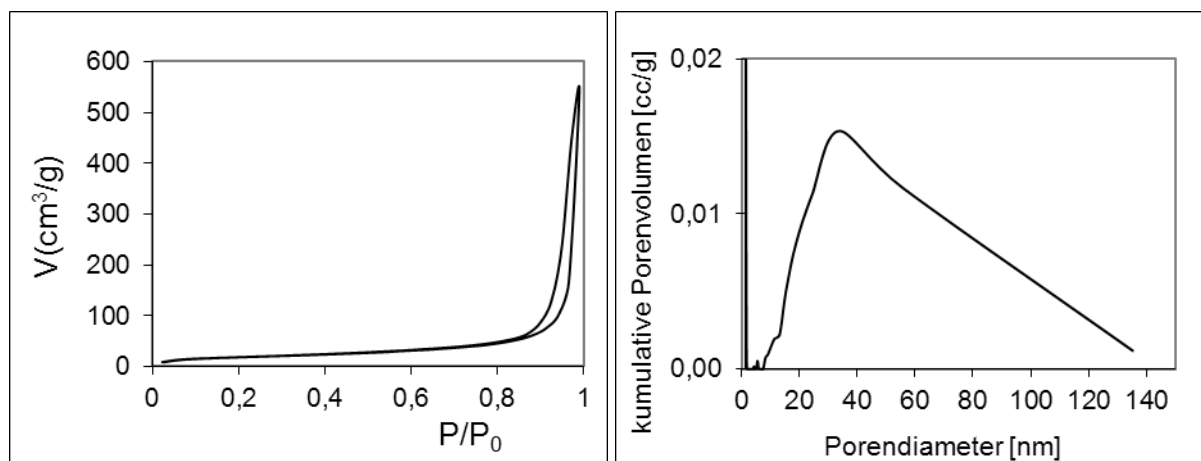
Bei der Variation der Amin/Zink/Lösungsmittel-Verhältnisse wurde entdeckt, dass bei dem Verhältnis 1:1.2:500 Zinknitrat/Hexadecylamin/Ethanol ein erheblich aktiverer Katalysator mit einer Aktivität von 10 g PPC/g Zn·h entsteht. Eine weitere Steigerung der Katalysatoraktivität konnte durch Variation des Lösungsmittels der Synthese erreicht werden. Es wurde festgestellt, dass 1-Hexanol und Dioxan für die Synthese von katalytisch aktivem Zinkglutarat am besten geeignet sind. In diesen Lösungsmitteln wurden Katalysatoren synthetisiert, deren Aktivität mit über 20 g PPC/g Zn·h 100% höher lag, als diejenige von literaturbekanntem Zinkglutarat<sup>11</sup>.

Der feste Katalysator fällt erst bei Zugabe der Aminlösung aus, davor ist die Lösung zu sauer. Ausbeuten betragen 60 bis 65% bezogen auf Glutarsäure. In der Tabelle 11 sind die Synthesebedingungen und entsprechende Aktivitäten der Katalysatoren dargestellt:

**Tabelle 11.** Aktivitäten (g PPC /g Zn ·h) von Zinkglutarate mit den Schichtstrukturen bei 60 °C, 8 bar CO<sub>2</sub> Druck und 4 Stunden Reaktionszeit.

Katalysator	Zinkquelle	Lösungsmittel	Aktivitäten [g PPC/g Zn·h]
K-108	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Methanol	8
K-25	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Ethanol	10
K-113	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Butanol	8
K-121	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Pentanol	11
K-90	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Hexanol	24
K-122	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Heptanol	19
K-106	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Decanol	11
K-112	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	2-ethyl-hexanol	10
K-115	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	1,6-Hexandiol	7
K-96	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Aceton	10
K-93	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	THF	14
K-85	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	DMF	7
K-88	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	Dioxan	20
K-100	ZnO	Toluol	18
K-134	ZnO	Dichlormethan	17
K-94	ZnO	Diethylether	2

Die beiden aktivsten Katalysatoren mit Schichtstrukturen aus der Synthese in Hexanol und Dioxan wurden mittels Stickstoffphysisorption auf ihren spezifischen Oberflächengrößen mittels BET-Messungen untersucht (Abbildung 48).



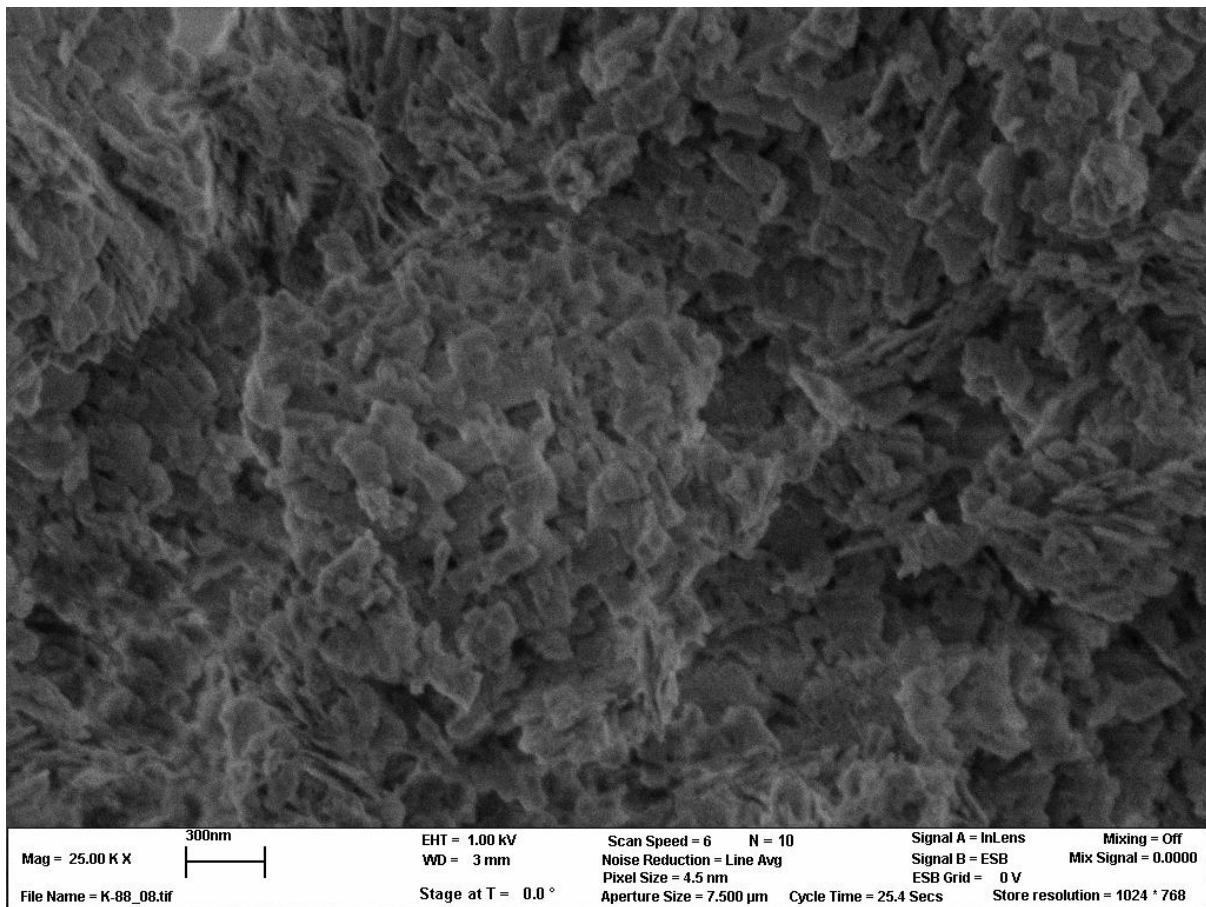
**Abbildung 48.** Adsorptionsisotherme und Porengrößenverteilung von K-88 (aus Dioxan).

Die BET-Oberflächen betragen 65 m<sup>2</sup>/g und 61 m<sup>2</sup>/g. Damit sind die Oberflächen dieser über das Templatsystem mit kationischen Tensiden synthetisierten Zinkglutarat-Katalysatoren dreimal so groß wie herkömmlich synthetisierte Zinkglutarat-Katalysatoren. Auch verglichen mit dem von Ree et al. publizierten Wert<sup>1</sup> liegen die hier ermittelten Oberflächen etwa 30% höher. Ein weiteres Ergebniss der BET-Messung ist



die Porendurchmesserverteilung. Der Porendurchmesser hatte eine breite Verteilung von 10 nm bis zu 150 nm mit einem Maximum bei ca. 35 nm. Die Adsorptionsisotherme weist eine Hysterese auf, die charakteristisch für Mesoporen ist.

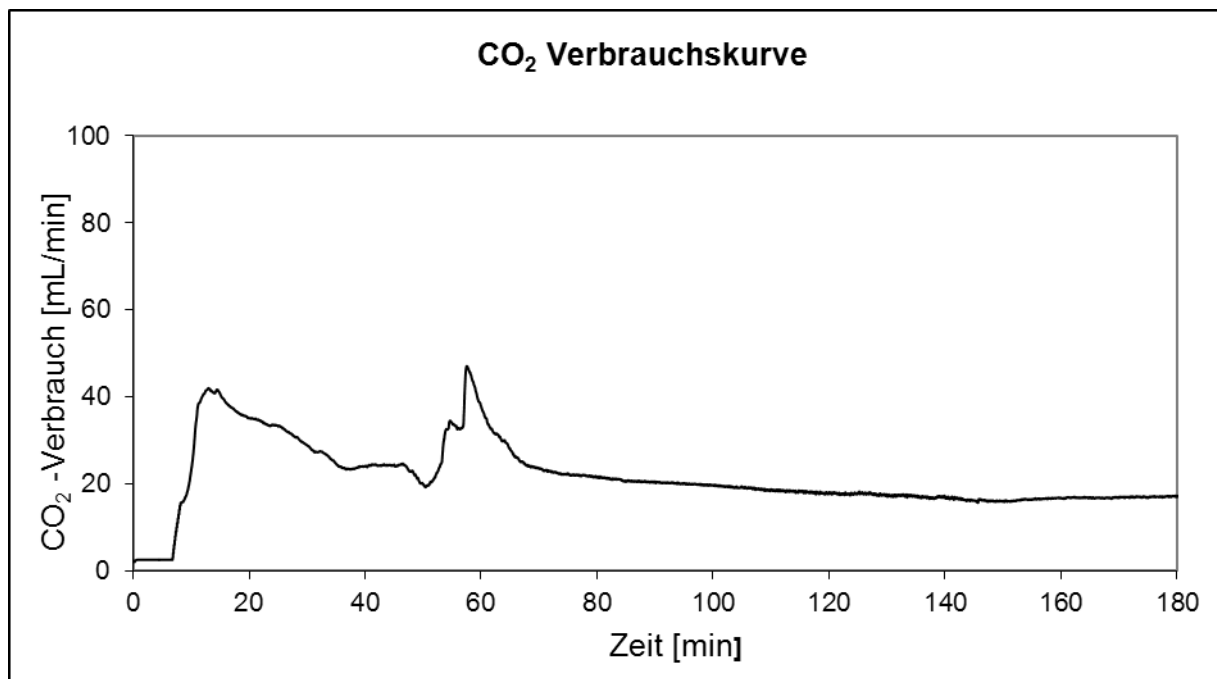
Der Katalysator K-88 wurde zusätzlich mittels SEM untersucht (Abbildung 49). Hier können die Schichten des Zinkglutarats erkannt werden. Diese haben eine Dicke von 8 nm bis 20 nm und eine Länge von bis zu 400 nm. Sie weisen eine breite, ungleichmäßige Form auf und liegen als Agglomerate vor. Sie unterscheiden sich somit nur in der Schichtdicke von Standard-Zinkglutarat.



**Abbildung 49.** Schichtstrukturen von Zinkglutarat K-88.

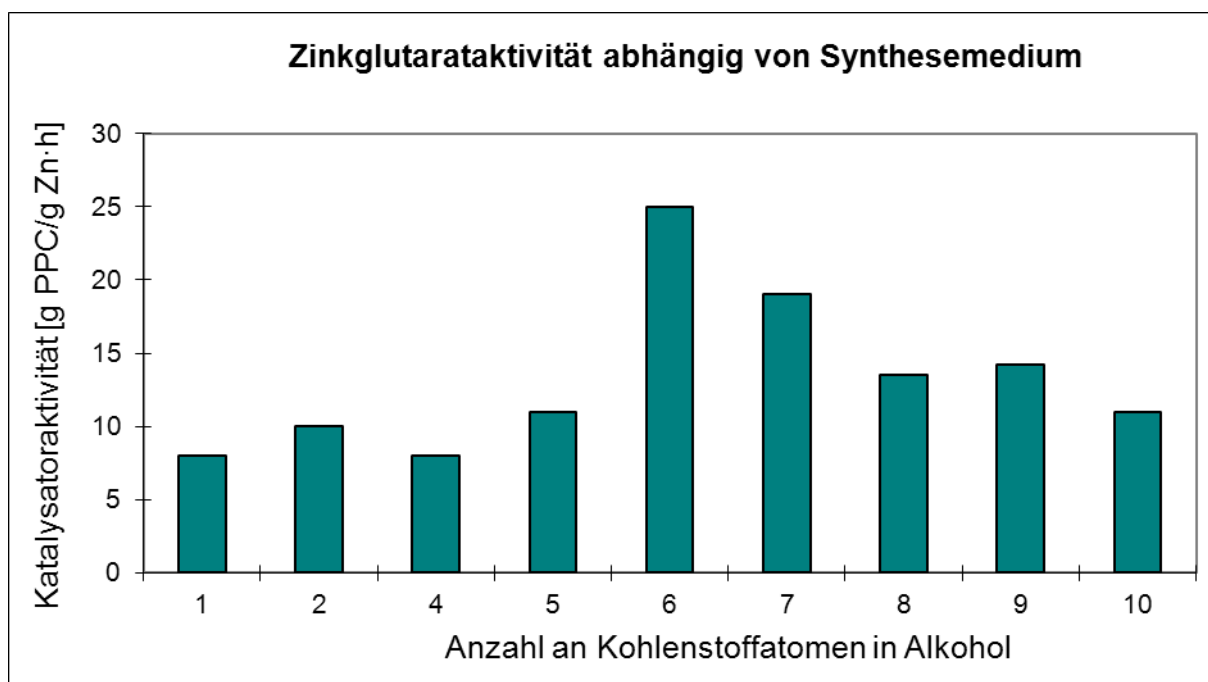
In Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Ethanol können die Teilchen suspendiert und mit geeigneten Glasfritten wieder durch Filtration isoliert werden. Während der Polymerisationsreaktion trennen sich die Schichten voneinander und verteilen sich jedoch in der Reaktionslösung. Die CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation mit K-88 hat eine Aktivierungszeit von etwa 15 min. Der CO<sub>2</sub> Verbrauch beginnt erst dann zu steigen (Abbildung 50). Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht nach der Induktionsphase

schnell einen maximalen Wert und sinkt dann wieder. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit wird auf die Abnahme der PO-Konzentration zurückgeführt. Ein scheinbarer kurzfristiger Verbrauchsanstieg nach 60 min ist reaktorspezifisch und wird durch Polymerklumpenbildung um den Rührer herum verursacht. Nach der Reaktion konnte der Katalysator einfach aus dem Polymer entfernt werden. Dafür wurde PPC in Dichlormethan gelöst und die Lösung 10 min lang zentrifugiert. Der recycelte Feststoff wurde nochmals als Katalysator eingesetzt, wobei die Aktivität nur 10% der Aktivität des frisch synthetisierten Katalysators erreichte.



**Abbildung 50.** CO<sub>2</sub>-Verbrauchskurve bei der Polymerisationsreaktion mit K-88 60 °C, 8 bar Druck.

Die katalytische Aktivität der Zinkglutarat-Katalysatoren mit den Schichtstrukturen hat eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel in dem diese synthetisiert werden. In Abbildung 51 sind die Aktivitäten der Zinkglutarate bei der CO<sub>2</sub>/PO-Copolymerisation dargestellt, die in verschiedenen Alkoholen als Lösungsmittel synthetisiert wurden. Die höchste Aktivität wurde bei dem Katalysator K-90 gemessen, der in 1-Hexanol als Synthesemedium synthetisiert wurde. Als Ursache wird vermutet, dass die Kettenlänge des Alkohols, die etwa so lang ist wie das Glutarsäuremolekül, bei der Synthese eine wichtige Rolle spielt.



**Abbildung 51.** Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Synthesemedium.

Diese Beobachtung wird ebenso für die Aktivitäten von Zinkadipaten gemacht. Hier wurde der aktivste Zinkadipat-Katalysator (8.5 g PPC/g Zn·h) in einem 1-Heptanol-Medium hergestellt.

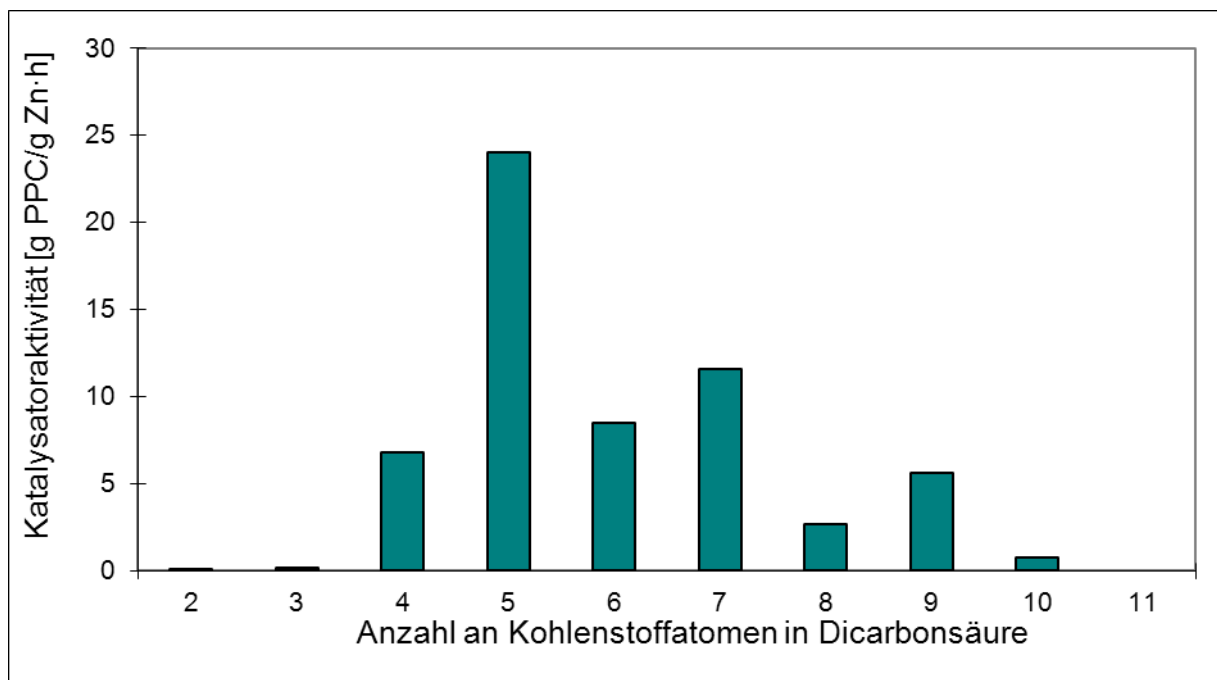
### 3.2.5 Andere Zinkdicarboxylate mit Schichtstrukturen

Außer Zinkglutarat wurden weitere Zinkdicarboxylate unter ähnlichen Tensid / Zn / Lösungsmittel Verhältnissen (1.2 : 1 : 500) synthetisiert. Die Produkte wurden durch P-XRD und IR Spektroskopie charakterisiert. Als Lösungsmittel wurden verschiedene Alkohole, Aceton, THF und Dioxan verwendet. In der Tabelle 12 sind die Katalysatoren mit den jeweils höchsten Aktivitäten dargestellt.

Werden die Aktivitäten der Zinkdicarboxylate mit der Länge der Dicarbonsäurekette verglichen, können auch hier Abhängigkeiten gefunden werden. Die Aktivitäten wachsen mit der Kettenlänge bis zu einer Länge von C5 (Glutarsäure), danach sinken sie wieder. Dabei erscheinen Zinkcarboxylate mit einer ungeraden Kohlenstoffanzahl aktiver als die mit gerader Kohlenstoffatomanzahl (Abbildung 52).

**Tabelle 12.** Zinkdicarboxylate und deren Aktivitäten bei 8 bar CO<sub>2</sub> Druck, 60 °C 4 Stunden CO<sub>2</sub>/PO Copolymerisation.

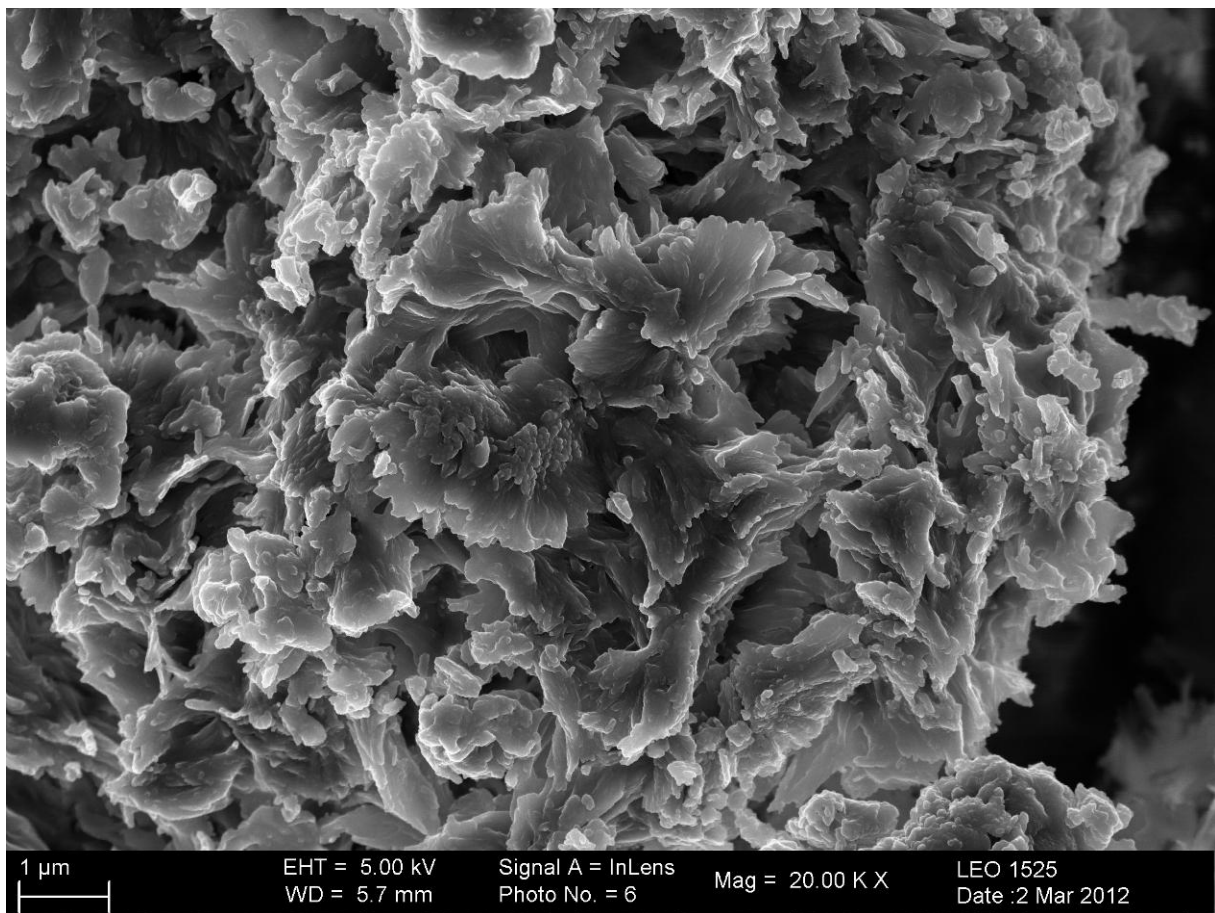
Katalysator	Hergestellt in	Aktivität [g PPC/g Zn·h]	Mn [g/mol]	cPC[%]
Zinkoxalat	Ethanol	0,1	-	-
Zinkmalonat	Ethanol	0,1	-	-
Zinksuccinat	Ethanol	6,8	-	3
Zinkglutarat	Hexanol	24	57000	5
Zinkadipat	Heptanol	8,5	65000	6
Zinkpimelat	Octanol	11,6	-	9
Zinksuberat	Nonanol	2,7	-	-
Zinkazelat	Decanol	5,6	-	-
Zinksebacat	Ethanol	0,7	-	-



**Abbildung 52.** Katalysatoraktivitäten im Abhängigkeit von der Carbonsäurekettenlänge.

Abschließend kann festgehalten werden, dass von allen hier synthetisierten Zinkcarboxylaten Zinkglutarat bei weitem die höchste katalytische Aktivität aufweist. Hier konnte durch die Verwendung eines Templatverfahrens mit 1-Hexadecylamin als mizellbildende Komponente eine Verbesserung der katalytischen Aktivität von 140% auf 24 g PPC/g Zn·h erzielt werden. Dies ist maßgeblich auf eine Vergrößerung der

spezifischen Oberfläche des Zinkglutarats zurückzuführen, die mit diesem Templatverfahren nahezu verdreifacht wurde, im Vergleich zu konventionell hergestelltem Zinkglutarat. Weiterhin konnten erfolgreich katalytisch aktives Zinkpimelat (11.6 g PPC/g Zn·h) und Zinkadipat (8.5 g PPC/g Zn·h) hergestellt werden, die ähnliche Aktivitäten wie klassisch synthetisiertes Zinkglutarat aufwiesen. Die SEM Untersuchung hatte bestätigt, dass Zinkadipat K-128 aus Heptanol ebenfalls eine Schichtstruktur besitzt, wie man auf dem Abbildung 53 sehen kann.



**Abbildung 53.** Schichtstruktur von Zinkadipat K-128.

Aus längeren Dicarbonsäuren, wie Tridecandisäure konnte kein katalytisch aktives Zinkdicarboxylat hergestellt werden. Kurzkettige Dicarbonsäuren bilden mit Zink Dicarboxylate, deren Kristallstruktur sich deutlich von Zinkglutarat unterscheidet und kürzere Zn-Zn-Abstände aufweist, weshalb sie möglicherweise nicht für die Katalyse geeignet sind.

Zusammenfassend konnten die Ergebnisse als 3D-Diagramm dargestellt werden, in dem die Aktivitäten der Zinkcarboxylate mit den Schichtstrukturen in Abhängigkeit des Synthesemediums aufgetragen sind (Abbildung 54).

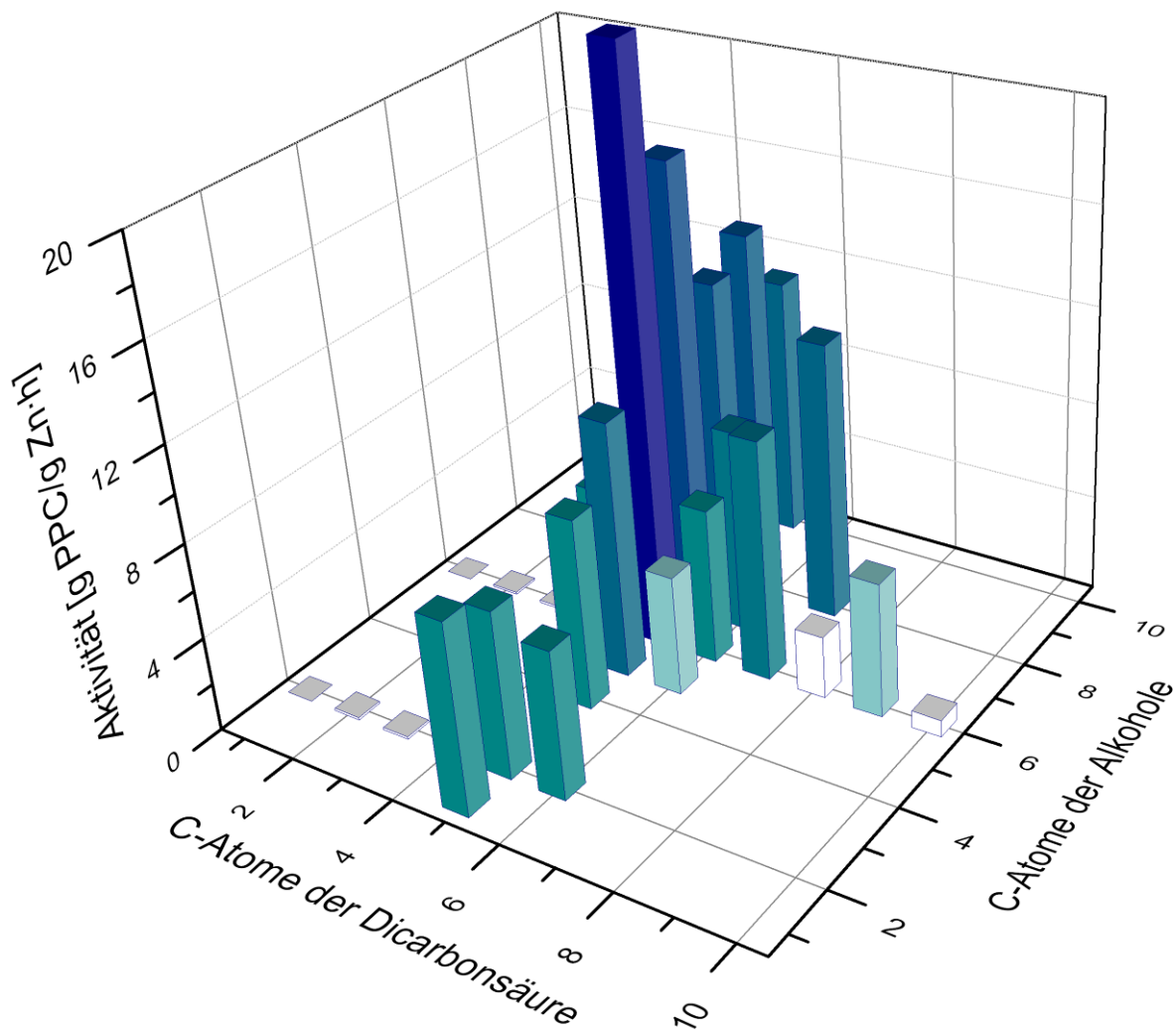
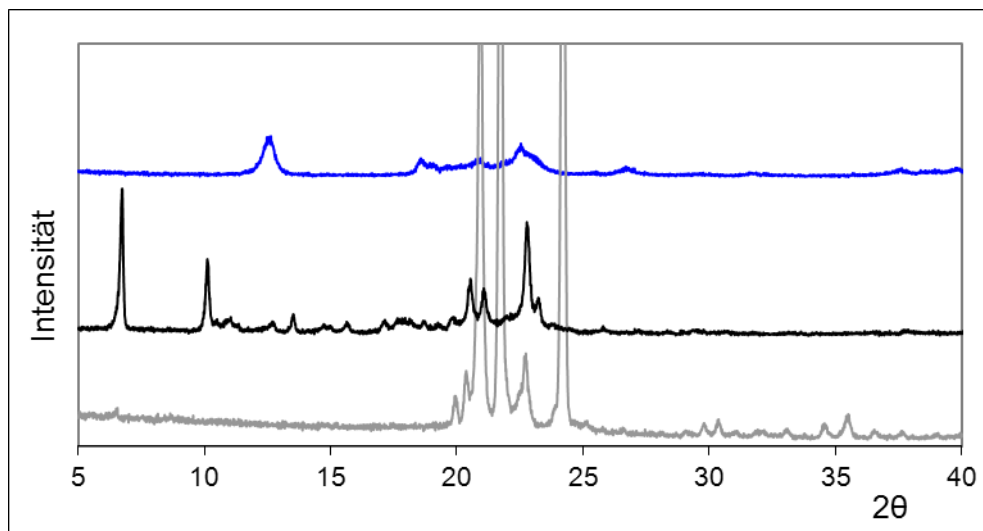


Abbildung 54. Abhängigkeit der Zinkdicarboxylataktivität von Synthesemedium.

### 3.2.6 Nadelförmiges Zinkglutarat

Durch Variation der Tensid / Zn-Verhältnisse bei der Templatsynthese gelang es darüber hinaus, stäbchenförmiges nanoskaliges Zinkglutarat mit einer Länge von ca. 300 nm und einem Durchmesser von ca. 20 nm herzustellen. Mit einem Verhältnis von 4 : 1 : 250 für Amin, Zink und Lösungsmittel entstand eine völlig neue Struktur, die bislang noch nicht literaturbekannt war. Die Reinigung des hergestellten Zinkglutarats vom Tensid gestaltete sich als anspruchsvoll. Das Tensid konnte nicht durch Auswaschen entfernt werden, erst ab 170 °C unter dynamischen Vakuum ließ sich das Amin durch Destillation abtrennen.

Abbildung 55(mitte) zeigt das Röntgenstrukturdiagramm des Rohprodukts von K-161.



**Abbildung 55.** P-XRD Diagramm von K-161-Aktiviert (oben), K-161-Roh (mitte) und Hexadecylamin (unten).

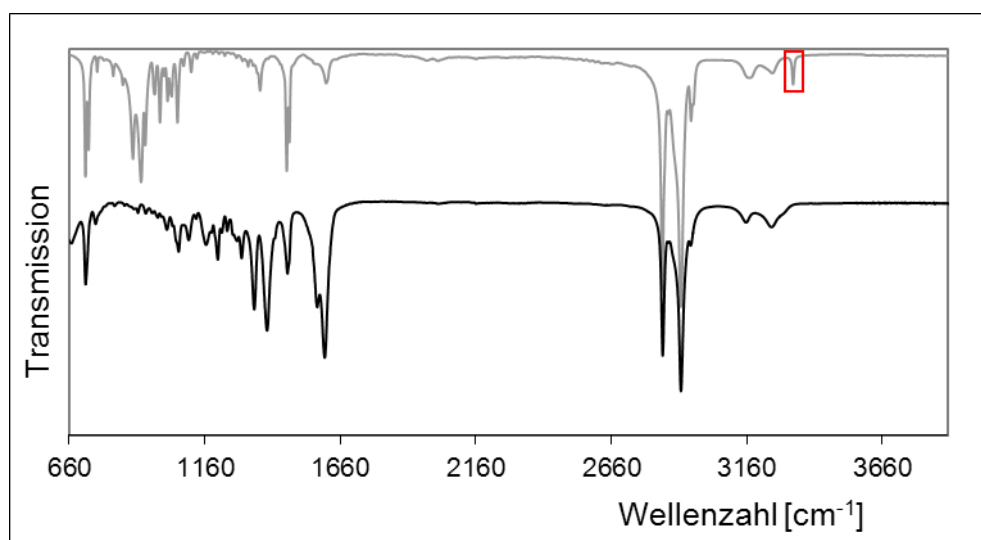
Die beiden intensiven Reflexe von K-161-Roh bei  $6.7^\circ$  und  $10.1^\circ$  können weder einem Edukt, noch möglichen Produkten, wie dem Zinkglutarat zugeordnet werden. Die intensivsten Reflexe des Hexadecylamins bei  $21.6^\circ$  und  $24.1^\circ$  sind im K-161-Roh nicht mehr vorhanden. Das zeigt, dass Hexadecylamin (HDA) nicht mehr in freier Form vorliegt, sondern vollständig in der Reaktion umgesetzt wurde. Es liegt nun ein neues geordnetes System mit neuer Symmetrie vor. In einem einfachen Gemisch von Zinkglutarat und HDA würden die charakteristischen Reflexe beider Verbindungen detektiert werden. Die durchgeführte Elementaranalyse (Tabelle 13) zeigte, dass an jedem Zinkglutarat-Molekül genau zwei Amin-Moleküle gebunden sind. Dieses Ergebnis wurde durch eine Massenbilanz bestätigt werden.

**Tabelle 13.** Elementaranalyse von K-161-Roh.

Vorhandene Elemente	C	H	N
% Gehalt berechnet	65.5	11.29	4.13
% Gehalt gefunden (1)	65.25	11.32	4.28
% Gehalt gefunden (2)	64.93	11.4	4.27

Die exakte Struktur der Verbindung  $C_5H_6O_4Zn(HDA)_2$  konnte nicht ermittelt werden, da keine Einkristalle erhalten wurden. Mittels Infrarot-Spektroskopie wurde K-161-Roh untersucht. Abbildung 56 zeigt sowohl die IR-Banden des K-161-Rohprodukts (unten), als auch die des reinen Hexadecylamins (oben).

Für Hexadecylamin liegt eine schmale, kleine Absorptionsbande bei  $3330\text{ cm}^{-1}$  vor, die für die N-H Valenzschwingung in primären Aminen charakteristisch ist. Im Spektrum des K-161-Rohprodukts ist diese Bande nicht mehr vorhanden. Die Valenzschwingung der freien N-H-Bindung findet nicht statt, da das primäre Amin in K-161-Roh in gebundener Form vorliegt.



**Abbildung 56.** IR-Spektren von K-161-R mit Hexadecylamin (unten) und nur Hexadecylamin (oben).

Die IR-Banden sind in der Tabelle 14 entsprechend zugeordnet.

**Tabelle 14.** Absorptionsbanden von den IR-Messungen von Hexadecylamin, Zinkglutarat mit HDA und Zinkglutarat ohne Amin.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Absorptionsbande	Molekül	Zuordnung
3330	N-H Valenzschwingung	HDA	-NH <sub>2</sub>
2930	Deformationsschwingung	Glutarsäure	CH
2920	Valenzschwingung	HDA	-CH <sub>2</sub> -
2848	Valenzschwingung	HDA	-CH <sub>2</sub> -
1607	Deformationsschwingung	HDA	N-H
1530	Antisym. Deformationsschwingung	Glutarsäure	COO <sup>-</sup>
1462	Deformationsschwingung	HDA	-CH <sub>2</sub> -
1440	Deformationsschwingung	Glutarsäure	-CH <sub>2</sub> -
1400	Symmetrische Deformationsschwingung	Glutarsäure	COO <sup>-</sup>
1363	Symmetrische Deformationsschwingung	HDA	-CH <sub>3</sub>
720	Rocking-Schwingung	HDA	-CH <sub>2</sub> -



Die für Hexadecylamin charakteristischen scharfen Absorptionsbanden bei 2 848 und 2 920  $\text{cm}^{-1}$  sind auch in dem Spektrum von K-161-Rohprodukt deutlich wiederzuerkennen. Diese Signale werden durch Valenzschwingung von  $\text{CH}_2$ -Gruppen erzeugt und ändern sich bei der Reaktion des Amins nicht. Weitere Signale unter 1 300  $\text{cm}^{-1}$  überlappen sich mit den Zinkglutarat-Signalen und können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Um besser zu verstehen, wie das K-161-Rohprodukt aufgebaut ist und wann es durch Verlust von Hexadecylamin in aktivierte Zinkglutarat umgewandelt wird, wurden TG/DTA/IR Messungen durchgeführt. Unter Argonatmosphäre wurde K-161-Roh bis 500 °C erhitzt und der Massenverlust gemessen. Gleichzeitig wurden die entstandenen Dämpfe mittels IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 57, 58).

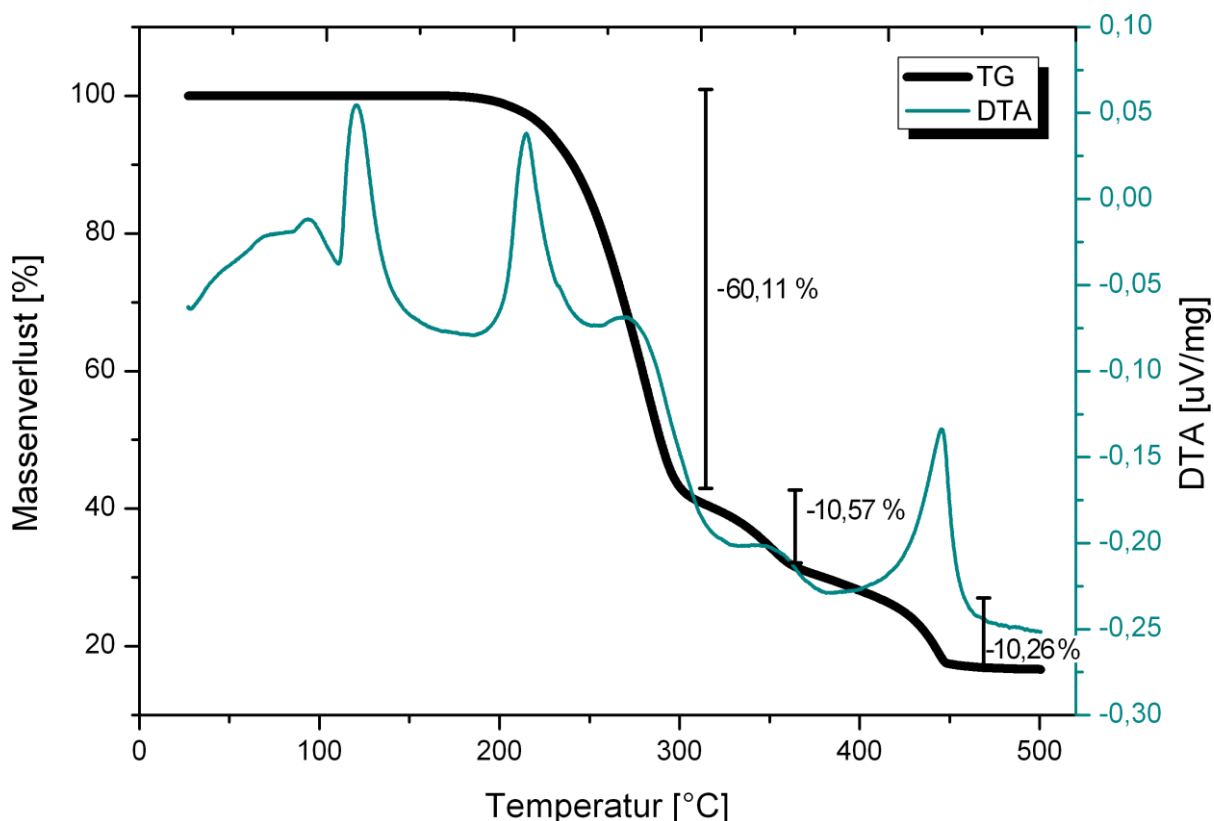


Abbildung 57. TG/DTA Messung von K-161-Roh.

Der Massenverlust findet in drei Stufen statt. Zuerst wird ab 200 °C ein Großteil des Hexadecylamins verdampft (etwa 60%), ab 300 °C verdampft das restliche HDA und es bleibt nur Zinkglutarat (29%) zurück. Ab 370 °C zerfällt Zinkglutarat in Zinkoxid,  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoffe (Massenverlust 10,26%). Das zurückgebliebene Zinkoxid macht 18% der Anfangsmasse von K-161-Roh aus. Die Ergebnisse stimmen mit den

theoretischen Berechnungen (17%) gut überein. Der DTA Kurve kann ein erster endothermer Peak bei 120 °C entnommen werden. Hier fand jedoch kein Masseverlust statt, es ist das Schmelzsignal des Hexadecylamins in K-161-Roh. Ab 200 °C folgt weiterer endothermer Peak, zeitgleich tritt ein 60%-iger Massenverlust auf. Das Hexadecylamin verdampft in zwei Stufen, ein Großteil bis 300 °C und der Rest zwischen 300 und 360 °C. Die schlussendliche Umwandlung von Zinkglutarat in Zinkoxid verläuft ebenfalls endotherm (letzter Peak bei 445 °C).

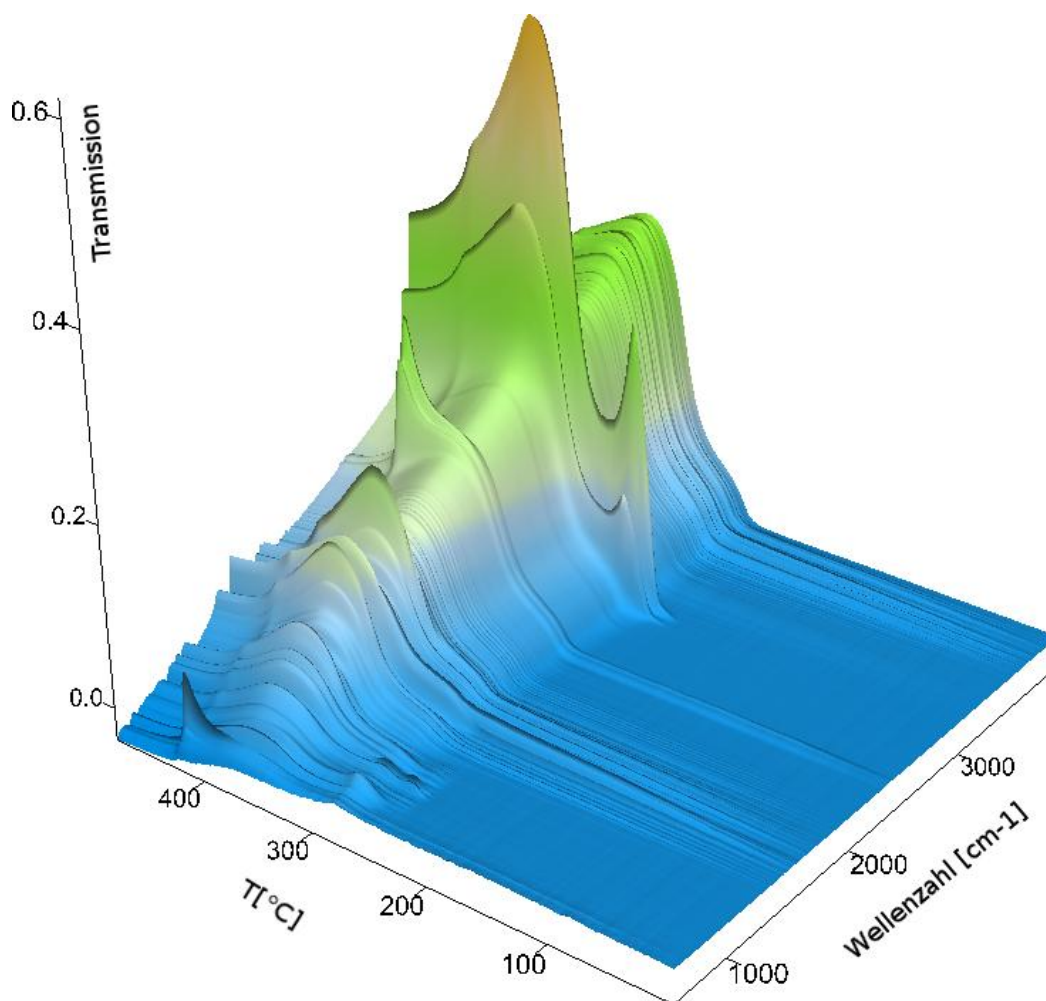


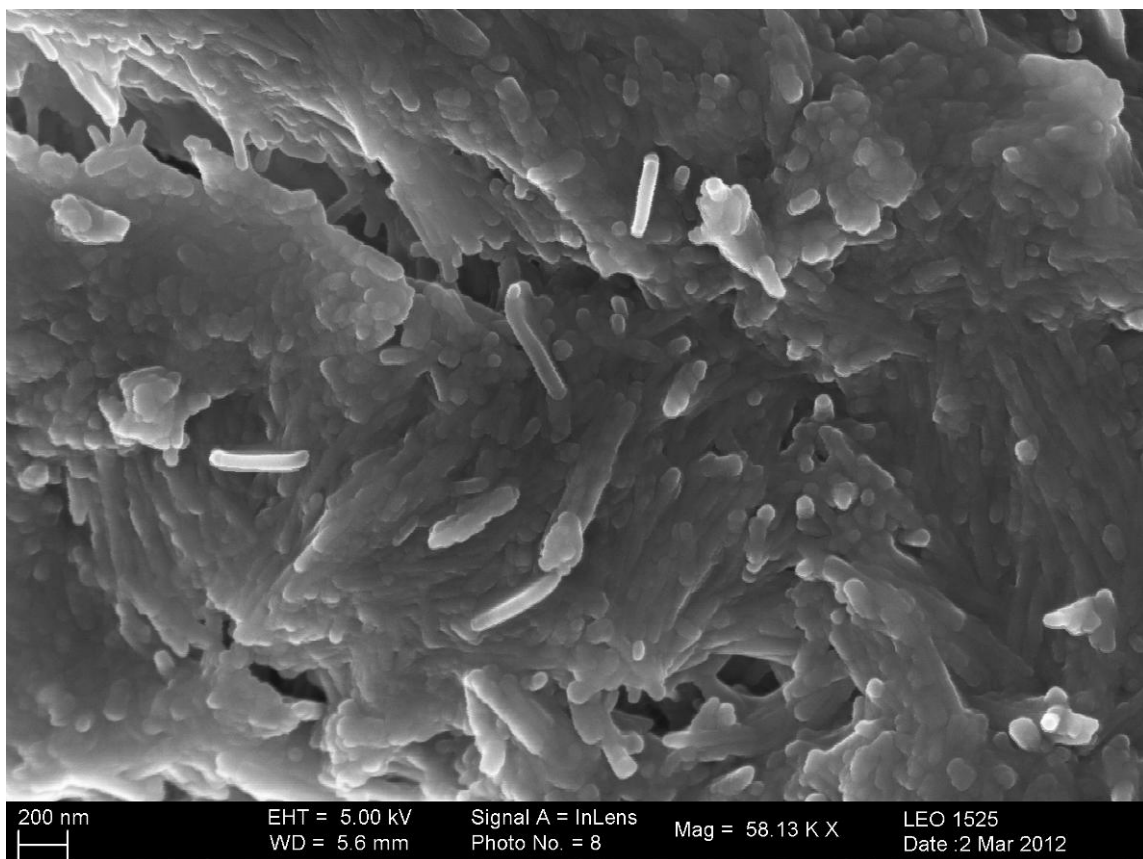
Abbildung 58. 3D-IR Spektrum der Zersetzungsprodukte von K-161-Roh.

Mittels der 3D-IR Spektroskopie wurden die gasförmigen Zerfallsprodukte detektiert, die während des Erhitzens von K-161-R entstanden. In der Tabelle 15 sind die IR-Banden entsprechend zugeordnet.

**Tabelle 15.** IR-Messung bei der thermischen Zersetzung von K-161-R.

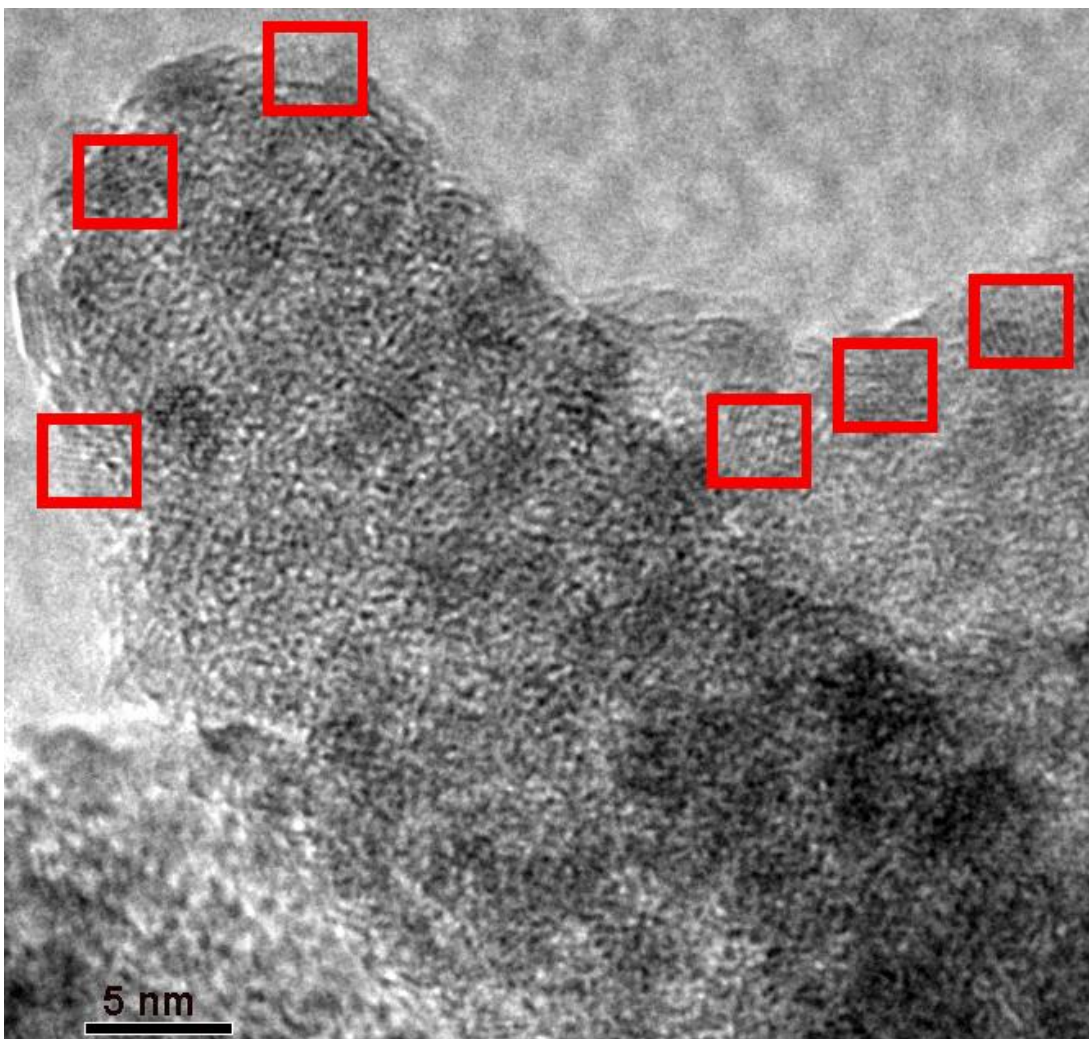
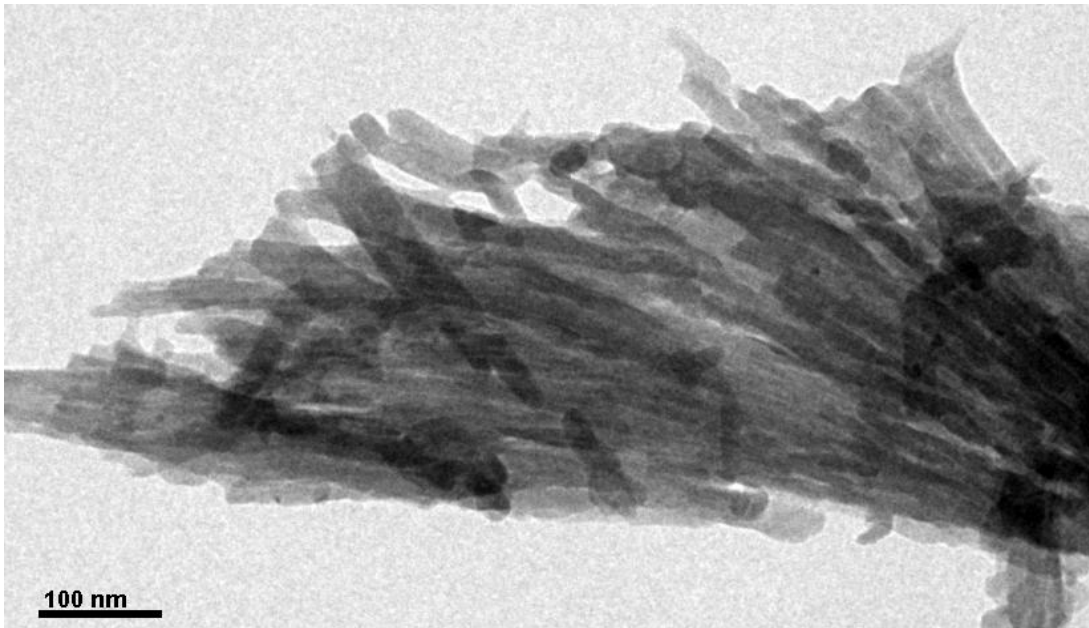
Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
3 600	O-H Valenzschwingung	H <sub>2</sub> O
2 920	-CH <sub>2</sub> - Valenzschwingung	HDA
2 848	-CH <sub>2</sub> - Valenzschwingung	HDA
2 345	C=O Valenzschwingung	CO <sub>2</sub>
1 650	N-H Deformationsschwingung	HDA
670	Deformationsschwingung	CO <sub>2</sub>

Sowohl die Katalysatorvorstufe K-161-R, als auch der aktivierte Katalysator K-161-A wurden mittels SEM- und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Auf dem SEM-Bild von K-161-Roh (Abbildung 59) können stäbchenförmige Nanoteilchen mit 65 nm Durchmesser und bis zu 300 nm Länge erkannt werden.

**Abbildung 59.** Sem Bild von K-161-Roh.

Vermutlich sind bei K-161-Roh die Zinkglutarat-Nanostäbchen noch in eine Matrix aus Hexadecylamin eingebettet. Durch Erhitzen unter Vakuum wird K-161-Roh von Hexadecylamin befreit und es entsteht ein nanoskaliger Katalysator. Die Nanostäbchen von K-161 sind auf Abbildung 60 zu erkennen. Der Durchmesser dieser Stäbchen beträgt

ca. 20 nm und die Länge 50 bis 300 nm. Sie liegen als Agglomerate vor, die während der Polymerisationsreaktion in der Lösung dispergiert werden.



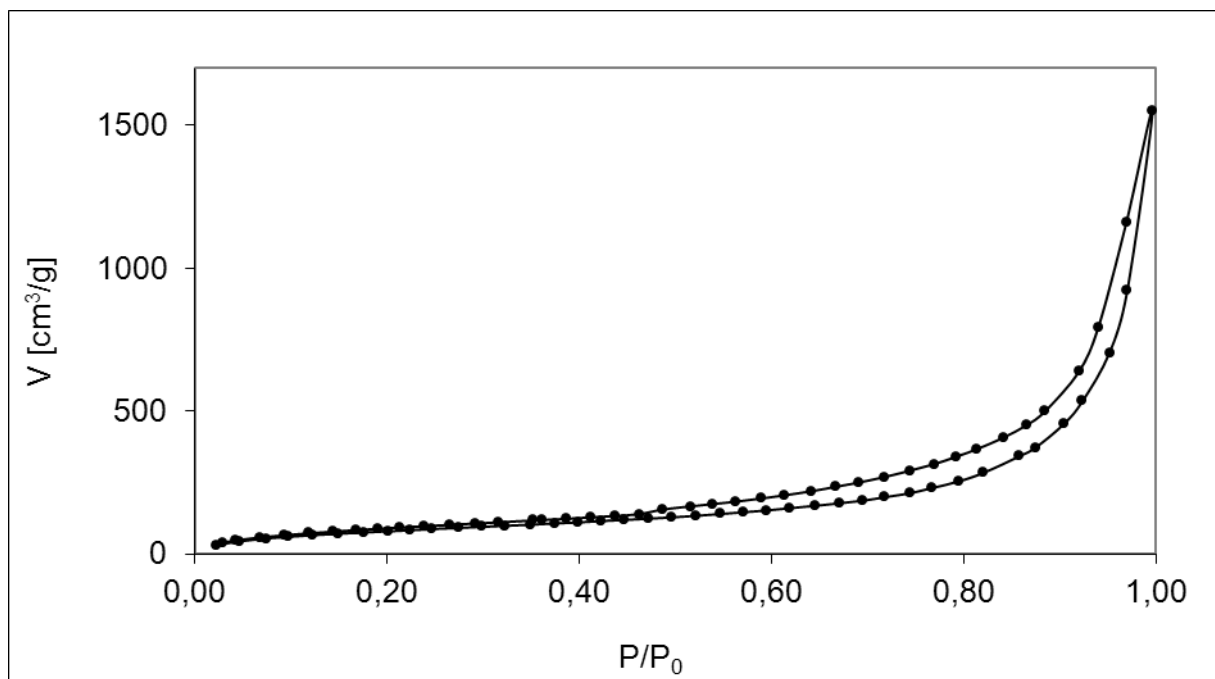
**Abbildung 60.** TEM-Bild von Zinkglutarat K-161 Nanostäbchen (oben) und Spitze eines Nanostäbchen, an dem mehrere kristalline Bereiche mit verschiedenen Gitterrichtungen zu sehen sind.

Durch weitere 20-fache Vergrößerung wird sichtbar, dass die einzelnen Nanostäbchen (Abbildung 60 unten) keine Einkristalle bilden, sondern multikristallin vorliegen. Die 3-4 nm großen kristallinen Bereiche mit unterschiedlichen Kristallgitterrichtungen bilden zusammen ein Nanostäbchen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden sowohl das K-161-Rohprodukt, das destillativ entfernte Hexadecylamin als auch das erhaltene nanoskalige K-161 mittels P-XRD, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht. Daraus geht hervor, dass das destillativ entfernte Hexadecylamin in reiner Form vorliegt und für weitere Synthesen wieder verwendet werden kann.

Der kristalline Anteil des reinen Zinkglutarats K-161, das über das Templatverfahren synthetisiert wurde, ist niedriger als der des herkömmlich aus Toluol hergestellten Zinkglutarats. Das kann aus den breiteren Linien im P-XRD Diagramm auf Abbildung 55 geschlossen werden.

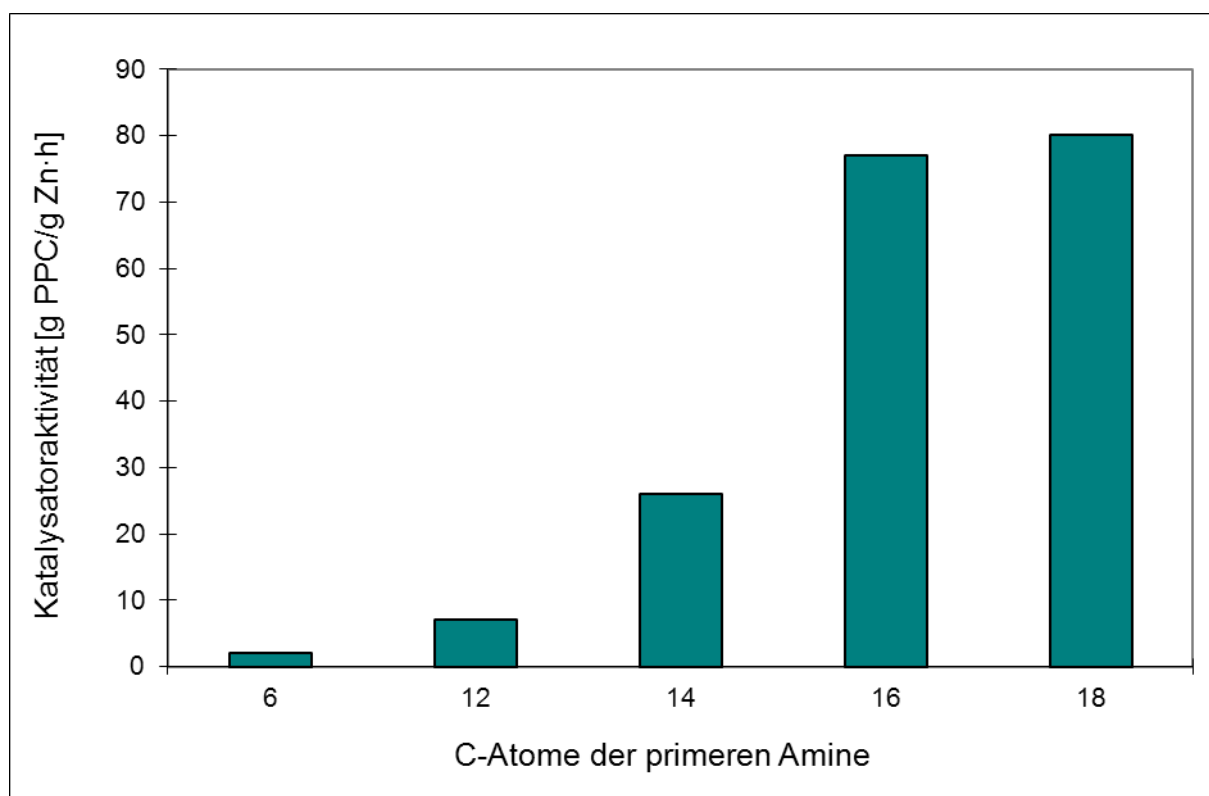
Die Oberfläche des nanostäbchenförmigen Zinkglutarats wurde über eine BET-Physisorptionsmessung (Abbildung 61) mit  $314 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt.



**Abbildung 61.** Stickstoffphysisorptions-Isotherme von K-161.

Damit sind die Oberflächen dieser über das Templatsystem mit kationischen Tensiden synthetisierten Zinkglutarat-Katalysatoren Faktor 15 so groß wie herkömmlich synthetisierte Zinkglutarat-Katalysatoren.

In dem entwickelten Templatverfahren wurden fünf verschiedene langkettige primäre Amine als Tenside eingesetzt. Davon erwiesen sich Hexadecylamin und Octadecylamin als besonders geeignet um aktive Katalysatoren zu erhalten. Das Diagramm (Abbildung 62) zeigt die Abhängigkeit der Aktivität der so hergestellten Katalysatoren von der Kettenlänge des eingesetzten Tensids.



**Abbildung 62.** Katalysatoraktivitäten (bei 60°C 8 bar und 4 h) in Abhängigkeit von der Tensidlänge.

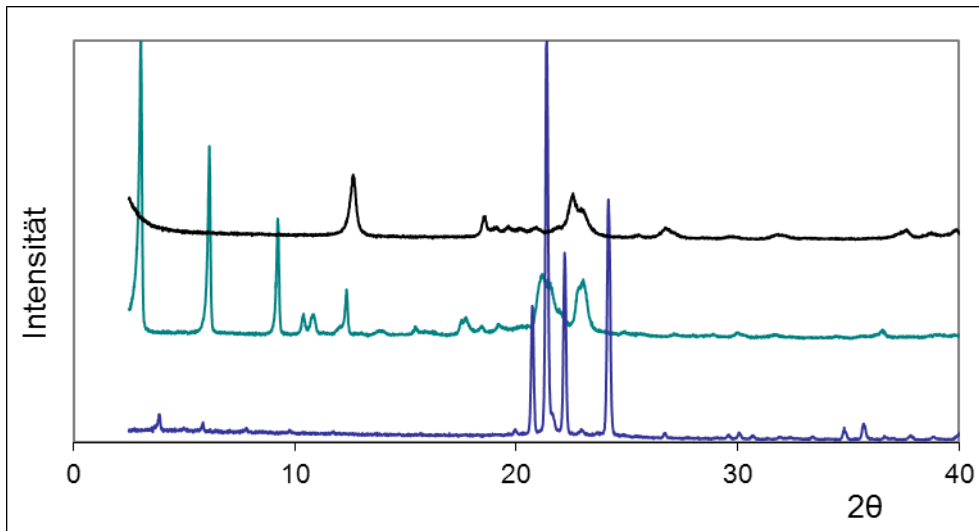
Es zeichnet sich ab, dass der Einsatz von Aminen mit längeren Methylenketten noch aktivere Katalysatoren ergeben könnte. Primäre Amine sind ab einer Länge von C-18 nicht mehr kommerziell erhältlich. Deswegen wurden nur Amine mit einer Kettenlänge von bis zu 18 Kohlenstoffatomen getestet. Außer der Verfügbarkeit gab es auch ein weiteres Hindernis: Längere Amine besitzen höhere Siedepunkte und können daher schwerer abgetrennt werden, ohne den Katalysator zu überheizen.

Neben primären Aminen wurden für die Synthese auch Hexadecyltrimethylammoniumbromid und *N,N*-Dimethylhexadecylamin als Tenside verwendet. Dabei konnte kein aktiver Katalysator hergestellt werden.

Mit langkettigeren Aminen wurden aktivere Katalysatoren hergestellt. Durch den Einsatz von Octadecylamin wurde der aktivste Katalysator K-173 hergestellt. Die

Vorstufe des K-173 (K-173-Roh) enthielt ähnlich wie K-161-Roh zwei Aminmoleküle, die sich erst bei 200 °C im Vakuum entfernen ließen. Bei dieser Temperatur zersetzt sich Octadecylamin teilweise und färbt den Katalysator braun.

Das P-XRD-Diagramm von K-173-Roh (Abbildung 63) enthält wie K-161-Roh ebenfalls neue Signale bei 3 °, 6.1 ° und 9.2 ° und unterscheidet sich stark von den Signalen des reinen Octadecylamins und allen weiteren Edukten.



**Abbildung 63.** P-XRD-Diagramme von Octadecylamin (unten), K-173-Roh in der Mitte und K-173 oben.

Sowohl die Vorstufe K-173-Roh als auch das reine K-173 wurden mittels TG/DTA/IR untersucht. Wie erwartet, verliert K-173-Roh durch die thermische Behandlung Octadecylamin. Anschließend folgt die bereits dokumentierte thermische Zersetzung von Zinkglutarat (Abbildung 64). Der Verlauf der TG-Kurve ähnelt dem von K-161, wohingegen die DTA-Kurve wie erwartet deutliche Unterschiede aufweist. Die Verdampfung von Octadecylamin erfolgt erst ab 200 °C und wird von einer Pyrolyse des Amins begleitet, worauf der exotherme Peak in der DTA-Kurve bei 304 °C hindeutet. Als Rückstand wurden bei 500 °C 12 Gew.-% Zinkoxid detektiert. Dies liegt sehr nah bei dem theoretisch errechneten Wert von 11%.

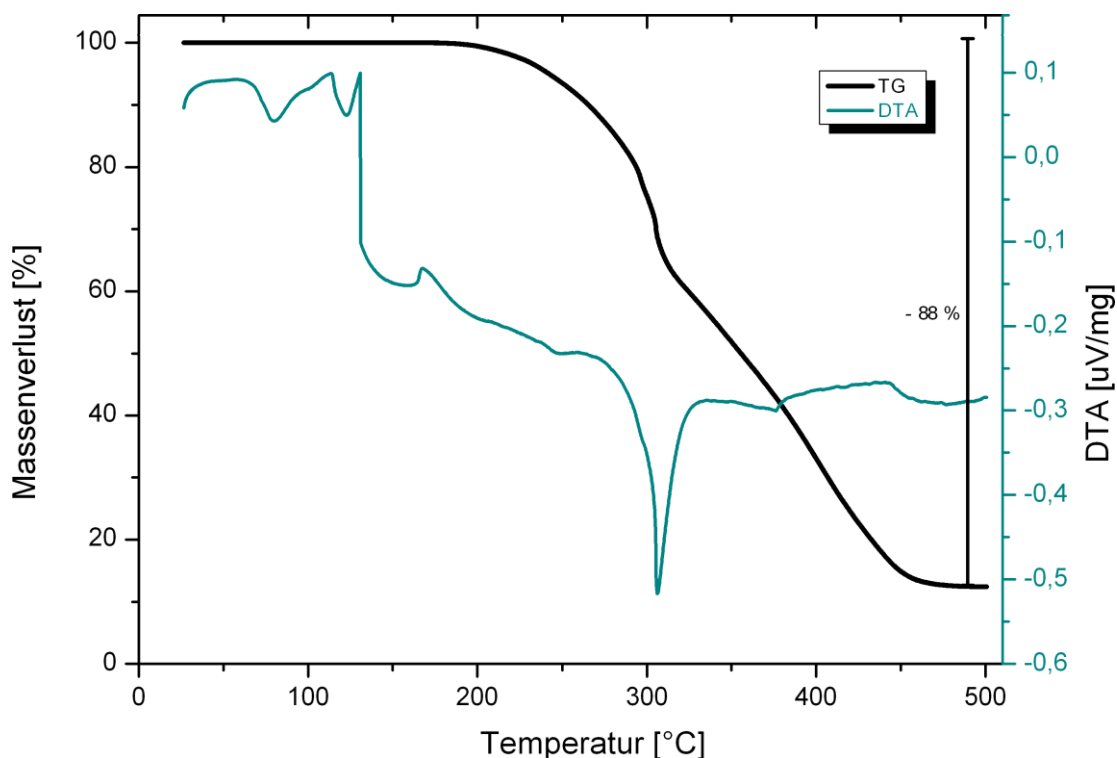


Abbildung 64. TG/DTA von K-173-R.

Ab 300 °C finden beide Prozesse parallel statt. Das erklärt, warum es nicht möglich war, K-173 als reines Zinkglutarat zu isolieren bevor es sich durch die Octadecylamin-Rückstände braun verfärbte. Auch in (bei 200 °C) aktiviertem K-173 sind Spuren von Octadecylamin zu sehen. Die TG/DTA/IR Messung (Abbildung 65, 66) und auch die Elementaranalyse haben dies bestätigt.

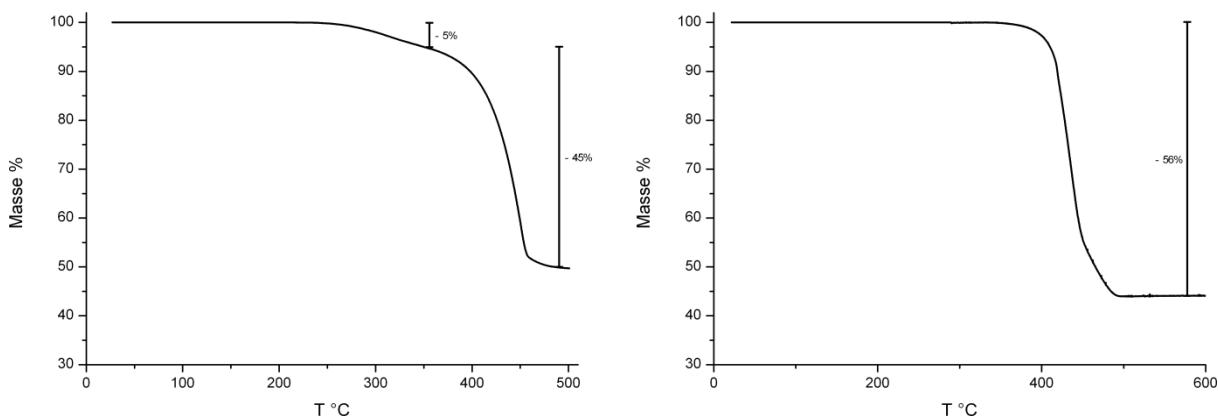
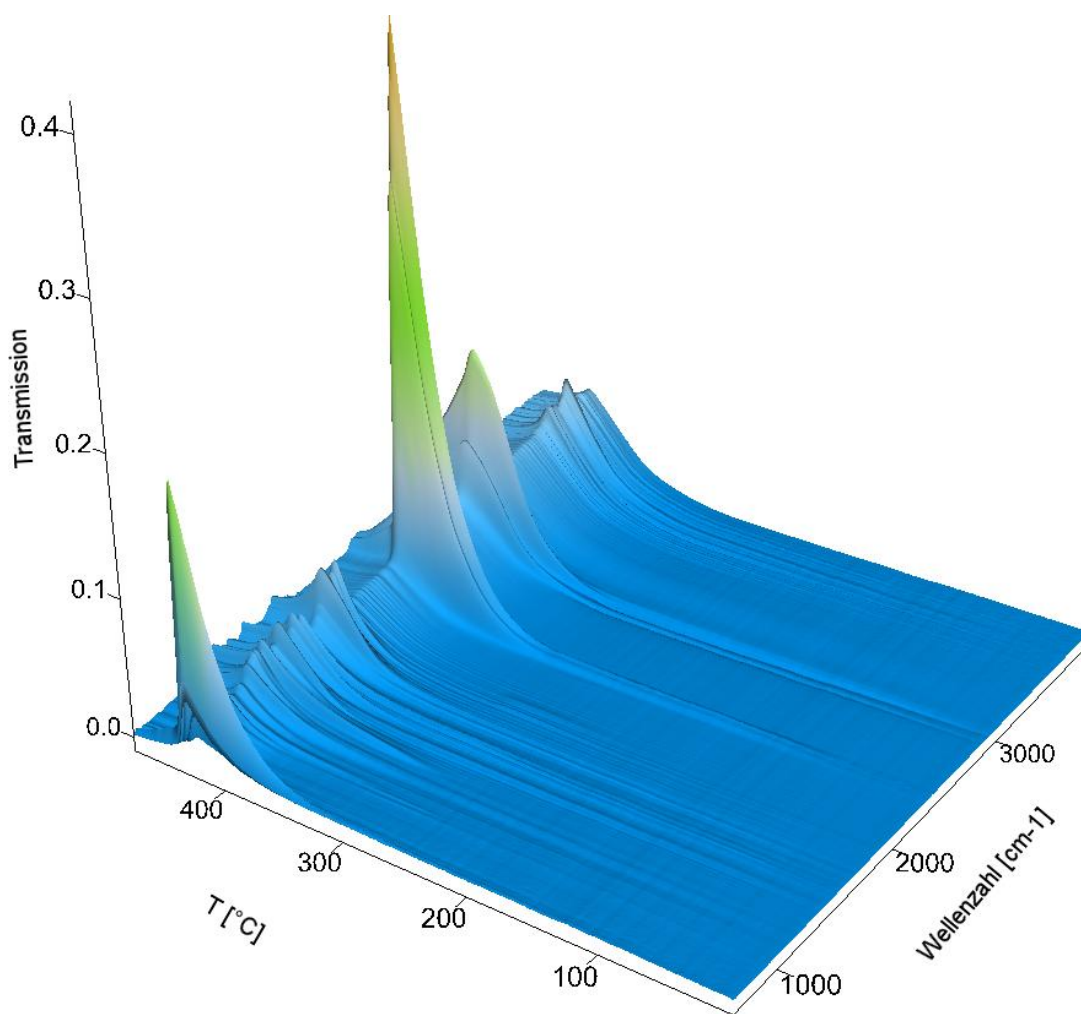


Abbildung 65. TG-Kurven von K-173 links und Zinkglutarat aus Toluol rechts.

Wie der TG-Kurve des bis 200 °C ausgeheiztem K-173 auf Abbildung 65 entnommen werden kann, verliert die Probe bis 360 °C bereits 5 Gew.-% bevor der eigentliche Zerfall des Zinkglutarats beginnt (vergl. TG-Kurve von Zinkglutarat aus Toluol, Abbildung 65 rechts).





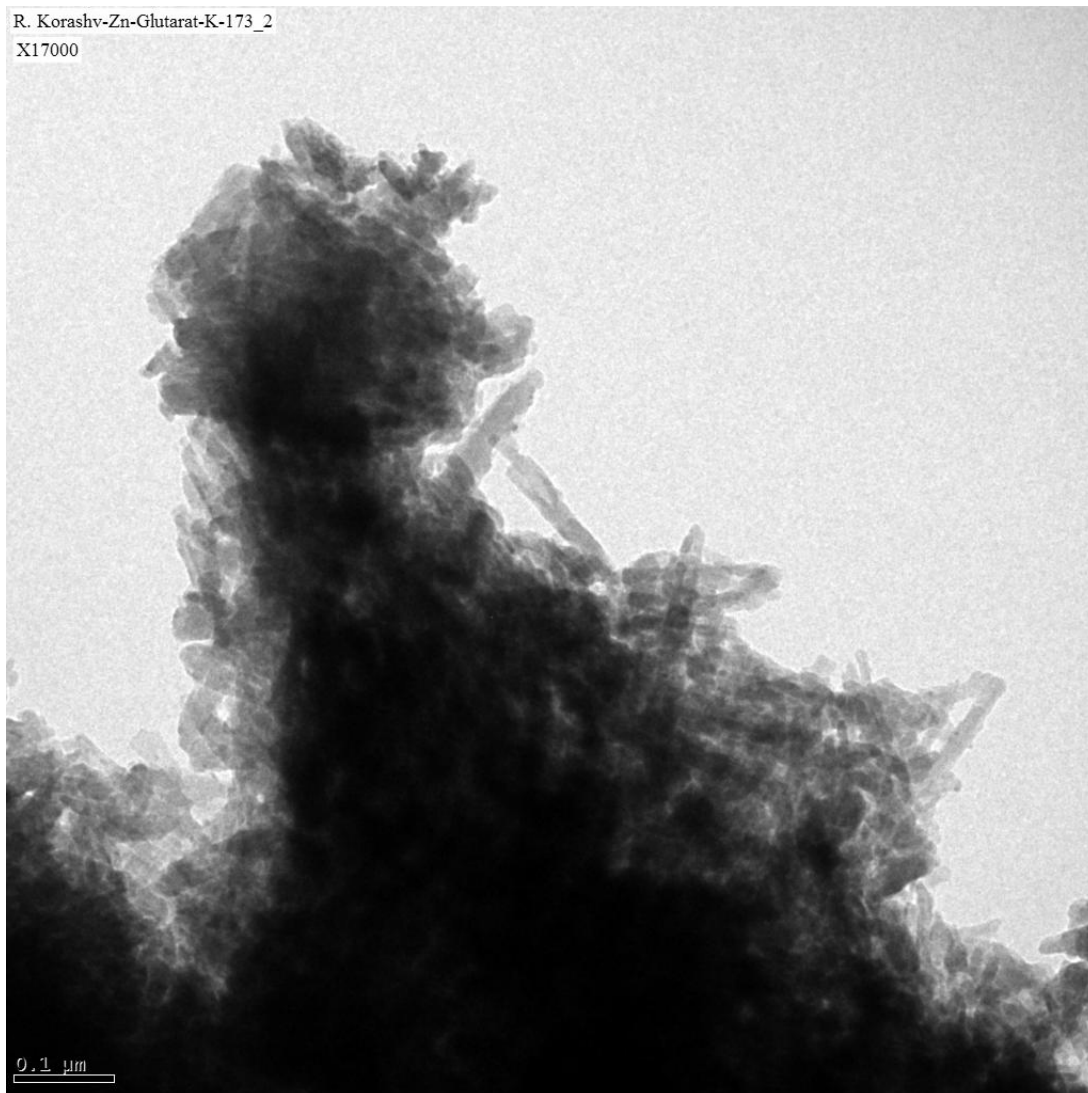
**Abbildung 66.** 3D-IR Spektrum von Zersetzungsprodukte von K-173.

In der Tabelle 16 sind die IR-Banden entsprechend zugeordnet:

**Tabelle 16.** IR-Banden der 3D-IR-Spektren thermischer Zersetzung von K-173-R und K-173.

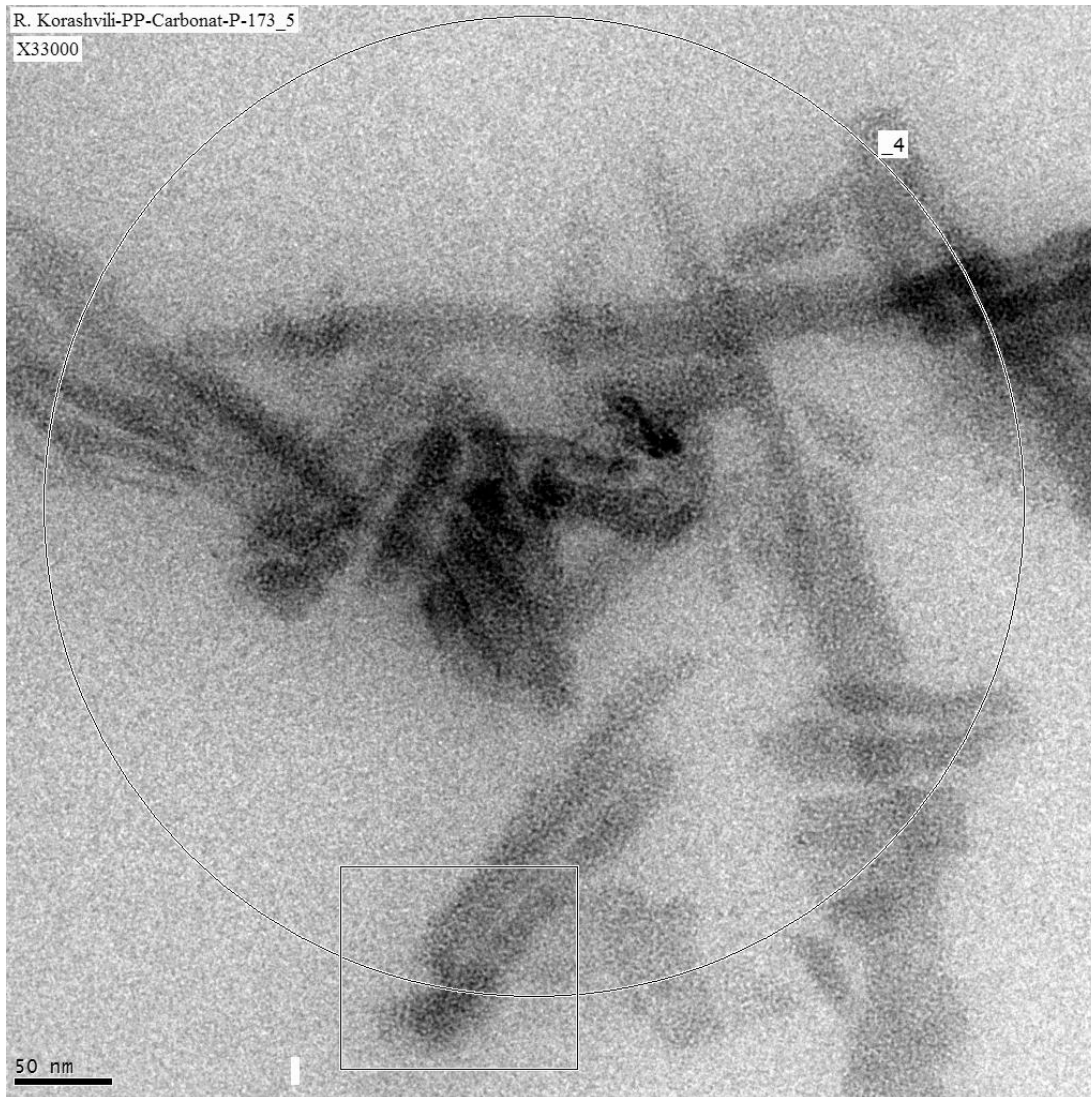
Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
3700	O-H Valenzschwingung	H <sub>2</sub> O
2930	-CH <sub>2</sub> - Valenzschwingung	ODA
2860	-CH <sub>2</sub> - Valenzschwingung	ODA
2350	C=O Valenzschwingung	CO <sub>2</sub>
1680	N-H Deformationsschwingung	ODA
670	Deformationsschwingung	CO <sub>2</sub>

Auf den TEM Bildern von K-173 (Abbildung 67) sind die nanostäbchenförmigen Katalysatorpartikel in agglomerierter Form zu sehen.



**Abbildung 67.** TEM Aufnahme von K-173.

Die hohe Katalyseaktivität deutet jedoch darauf hin, dass während der Polymerisationsreaktion die Agglomerate fragmentiert werden und die Kristallite in der Lösung homogen verteilt werden. Im Rohpolymer können vereinzelt die Nanostäbchen wiedergefunden werden (Abbildung 68).



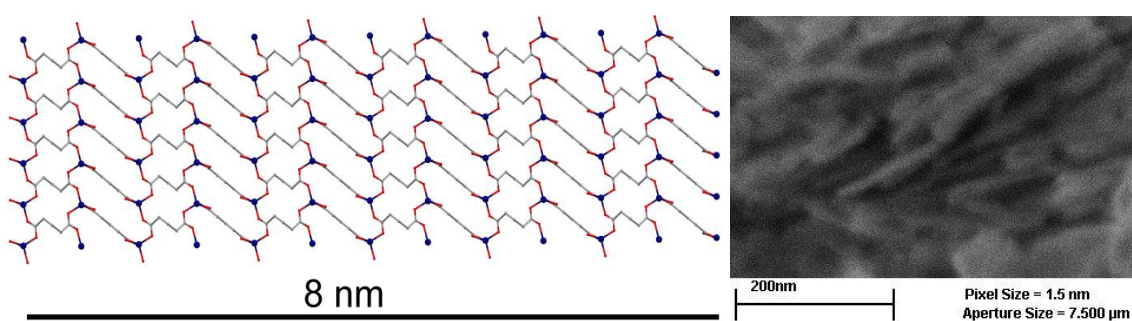
**Abbildung 68.** TEM-Bild von Zinkglutarat K-173 Nanostäbchen in Polymer.

### 3.2.7 TON- (engl. Turnover Number) und TOF- (engl. Turnover Frequency) Berechnungen

Bei der homogenen Katalyse werden TOF und TON zur Beschreibung für die Reaktionsgeschwindigkeit und Produktivität verwendet. Hierbei wird die Reaktionsgeschwindigkeit pro aktives Zentrum berechnet. Bei der heterogenen Katalyse ist es etwas schwieriger die Reaktionsgeschwindigkeit pro aktives Zentrum zu berechnen, da nicht genau bekannt ist, wie viele aktive Zentren auf der Oberfläche pro Katalysatormasse vorhanden sind. Bei Zinkglutarat wird es noch komplexer, da nicht bekannt ist, wie viele Zinkzentren für die Katalyse benötigt werden. Deswegen wird die

Aktivität meist über den Quotienten der Produktmasse pro Zinkmasse und Zeiteinheit angegeben. Jedoch ist es möglich, wenn Kristallform und Dimensionen bekannt sind, die Anzahl an Zinkatomen oder Zinkpaaren, die sich an der Oberfläche befinden und somit potenzielle aktive Zentren darstellen, zu berechnen. Bei dem Zinkglutarat mit der Schichtstruktur K-90 und einer Schichtdicke von 8 nm (Abbildung 69) befindet sich jedes dreizehnte Zinkatom an der Kristalloberfläche. Damit ist die maximale Anzahl an aktiven Zentren (Zinkpaare auf der Oberfläche) 3.8% der Gesamtzinkatommenge. Daraus folgt eine TOF von  $420 \text{ h}^{-1}$  für K-90.

Die K-161 Nanostäbchen haben etwa 20 nm Breite und entsprechend weniger Zinkatome auf die Oberfläche als bei der Schichtstruktur. Die deutlich höhere Aktivität von K-161 lässt darauf schließen, dass die Oberfläche von Nanostäbchen sechzehnmal aktiver ist als die von K-90. Dies lässt sich dadurch erklären, dass mutmaßlich mehr für die Katalyse wichtige defekte Stellen vorhanden sind als bei der Schichtstruktur, oder es besitzen mehr Zinkatome freien Koordinationsstellen. Keiner von den beiden Gründen lässt sich ausschließen, wenn man die Form und das Syntheseverfahren von K-161 in Betracht zieht. Die theoretisch berechnete TOF der 20 nm breiten K-161-Stäbchen bei  $80 \text{ °C}$  beträgt somit  $11830 \text{ h}^{-1}$ . Daraus kann berechnet werden, dass sich pro aktives Zentrum 20 Polymerketten (mit  $M_n = 60\,000$ ) pro Stunde bilden können. Insgesamt ist dies eine langsame Reaktion. Die maximale TON wurde für K-161 in 14 Tage Reaktion auf 120 800 berechnet.



**Abbildung 69.** Einkristall-Struktur von Zinkglutarat mit dem Schichtdicke 8 nm.

### 3.2.8 Aktivierungsversuche von Katalysatoren

Nach der Synthese der Katalysatoren wurde versucht die Oberfläche nachträglich zu aktivieren. Um den Einfluss von Wasserspuren auf den Katalysator zu untersuchen, wurde K-161 eine Stunde lang mit Wasserdampf behandelt und anschließend 48 h unter Vakuum bei 170 °C wieder ausgeheizt. Die Katalysatoraktivität konnte nur bis zu 52% regeneriert werden, d. h. 48% der aktiven Zentren wurden irreversibel von Wasser verändert. Mehrere Minuten Luftkontakt von K-161 führte nicht zu einem Aktivitätsverlust.

Es ist bekannt<sup>35</sup>, dass die Anwesenheit von Ethylsulfonatgruppen auf der Zinkglutaratoberfläche die katalytische Aktivität verbessern kann. Dabei wird der Katalysator aus Diethylzink und Glutarsäure in Anwesenheit von SO<sub>2</sub> hergestellt. Es konnten jedoch keine Katalysator-Monoschichten aus Diethylzink erhalten werden.

In protischen Lösungsmitteln kann Diethylzink nicht verwendet werden, da es in diesen Lösungsmitteln sofort hydrolysiert wird. In hydrophoben Lösungsmitteln bilden langkettige Amine inverse Mizellen, bei denen die Amingruppe nach innen orientiert ist und Zinkdicarboxylate nicht an der Mizellenoberfläche wachsen können. Es wurde auch versucht, den nadelförmigen Zinkglutaratkatalysator K-161 nachträglich mit SO<sub>2</sub> zu behandeln, wobei sich die Katalysatoraktivität jedoch verschlechterte.

#### Aktivierungsversuch mit Wasserstoff

Wasserstoff kann bei bestimmten Bedingungen Zinkoxid zu Zinkhydroxid reduzieren. Das könnte die Katalysatoroberfläche zusätzlich aktivieren, wenn die Oberfläche zum Teil oxidisch vorliegt. Dafür wurden die Katalysatoren mit Wasserstoff begast. Das Begasen wurde über 15 h unter 60 °C und 5 bar durchgeführt. Anschließend wurde der Katalysator in einer Copolymerisation mit CO<sub>2</sub> und 50 mL Propylenoxid bei 60 °C und 8 bar getestet. Bei einem Versuch von 4 h konnte kein Aktivitätsunterschied festgestellt werden im Vergleich zur gleichen Reaktion ohne Wasserstoffbegasung. Es konnte nur ein minimaler Unterschied bei der CO<sub>2</sub>-Verbrauchskurve bemerkt werden, die weniger stark anstieg als die von Vergleichsreaktionen. Deswegen wurde der Versuch mit längerer Reaktionszeit wiederholt. Bei 10 Stunden Reaktion konnte allerdings kein

Aktivitätsunterschied festgestellt werden. Daraus wurde geschlossen, dass Wasserstoff für die Aktivierung des Zinkglutarat-Katalysators ungeeignet ist.

Außerdem wurde versucht die Copolymerisation in Anwesenheit von Wasserstoff durchzuführen, um eventuell während der Reaktion hydrolysierten Katalysator zu regenerieren. Auch hierbei konnte keine Aktivitätsverbesserung nachgewiesen werden.

### **Aktivierungsversuch mit CO<sub>2</sub>**

Eine CO<sub>2</sub>-Begasung der Katalysatoren wurde wie bei Wasserstoff über 15 h unter 5 bar Druck durchgeführt. Anschließend wurde eine Standardpolymerisation bei 60 °C und 8 bar Druck mit 50 mL Propylenoxid durchgeführt. In der Anfangsphase der Reaktion konnten deutliche Unterschiede gesehen werden. Die Reaktion startete ohne Aktivierungsphase, wobei in Vergleichsreaktionen ohne vorherige Begasung 10 bis 15 Minuten Aktivierungszeit benötigt werden, bevor der CO<sub>2</sub> Verbrauch das Maximum erreicht. Allerdings macht dies für längere Reaktionszeiten kaum einen Unterschied, maximale Aktivität und Produktivität blieben unverändert.

### **Aktivierungsversuch mit Diethylzink**

Der Katalysator mit der Nanostäbchen-Struktur K-161 wurde mit 1 M Diethylzinklösung in Hexan behandelt und wieder getrocknet. Anschließend wurde das Produkt 12 h im Vakuum und 150 °C ausgeheizt und als Katalysator getestet. Es wurden deutliche Aktivitätsverluste beobachtet, der Katalysator wurde etwa zu 80% deaktiviert in Vergleich zum unbehandeltem K-161.

### 3.2.9 Zusammenfassung

Durch tensidgesteuerte Templatsynthesen gelang es, Zinkdicarboxylate mit deutlich besseren Aktivitäten für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit Propylenoxid herzustellen. Die Aktivitätsverbesserung ist einerseits auf die erhöhte spezifische Oberfläche und andererseits auf die höhere Dichte an aktiven Zentren auf die Oberfläche zurückzuführen. Im Vergleich zu konventionellen Zinkglutarat, hergestellt in Toluol, wurde die BET-Oberfläche bei stäbchenförmigen Zinkglutarat um das 16-fache erhöht, was die Aktivität mehr als verzehnfacht hat.

Bei dieser Form der Templat-Synthese eigneten sich langkettige Amine als oberflächenaktive Spezies am besten. Durch Verwendung anionischer und nicht-ionischer Tenside konnte keine Aktivitätsverbesserung der erhaltenden Zinkdicarboxylate erzielt werden. Durch Variation der Lösungsmittel, Tenside und deren Konzentrationen konnten zwei verschiedene Strukturen des Katalysators hergestellt werden. So wurde neben der konventionellen, literaturbekannten Schichtstruktur von Zinkglutarat auch neuartige nadelförmige Zinkdicarboxylate im Nanomaßstab erhalten. In beiden Fällen zeigte sich Zinkglutarat als aktivste Spezies von neun unterschiedlichen Zinkdicarboxylaten. Die Synthese und Aktivität der lamellaren Zinkdicarboxylate ist stark von Lösungsmittel abhängig, wohingegen bei den nadelförmigen Zinkdicarboxylaten die Wahl des Lösungsmittels keine Einfluß besaß. Die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Kettenlänge der primären Amine zeigte, dass diese mit der Kettenlänge steigt. So wiesen die Katalysatoren mit Hexadecylamin und Octadecylamin die höchsten Aktivitäten auf. Der Katalysator, der mittels Hexadecylamin synthetisiert wurde, hatte eine BET-Oberfläche von 314 m<sup>2</sup>/g (16-fache Verbesserung) und Aktivität von 284 g PPC/g Zn·h bei 80 °C (28-fache Verbesserung) im Vergleich zu Standard-Zinkglutarat. Die nadelförmigen Katalysatoren wurden durch P-XRD, IR, BET, TEM und Elementaranalyse untersucht und konnten als Nanopartikel im Polymer (Abbildung 68) wiedergefunden werden, was für eine homogene Durchmischung bei der Katalyse spricht.

Die konventionelle Templatsynthese wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt, indem die als Schablone genutzten Tenside durch Destillation unter milderer Bedingungen entfernt wurden. Dieses Verfahren war bislang nicht bekannt.

Die beiden leistungsstärksten Katalysatoren, K-161 und K-173 wurden in größeren Mengen hergestellt und für Polymerisationsversuche verwendet.

### 3.3 Polymerisationen

Die Polymerisationsreaktionen bei 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck wurden standardmäßig in einem 1-L-Doppelmantel-Glasreaktor der Firma Büchi durchgeführt (Abbildung 70). Der Katalysator wurde als Pulver vorgelegt und Propylenoxid aus einem Druckbehälter zugegeben. CO<sub>2</sub> wurde aus der Druckgasflasche zudosiert, der Verbrauch mittels eines Massflow-Messgerätes gemessen und durch die Delphin-Software aufgenommen. Die Temperatur wurde über einen Thermostaten (mit Wasser als Medium) eingestellt und ebenfalls über die Delphin-Software verfolgt.



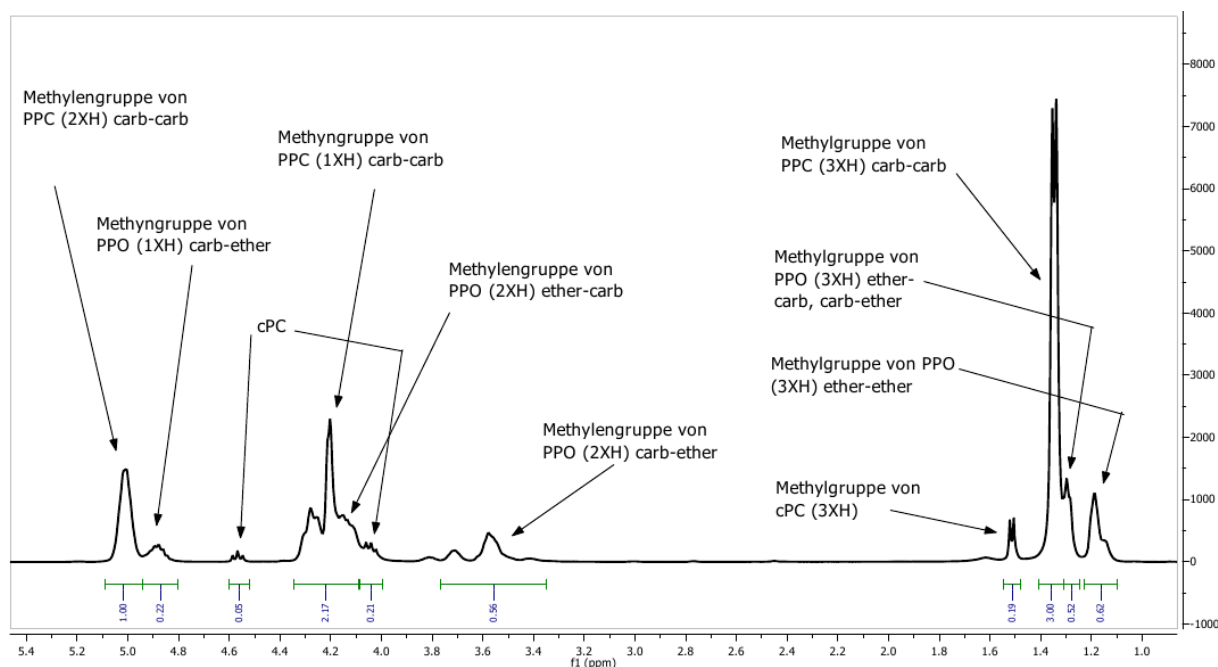
**Abbildung 70.** Glasreaktor links und Druckreaktor aus Stahl rechts.

Hochdruckpolymerisationen (8 bis 40 bar) wurden in Stahlreaktoren der Firma Paar durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur, der CO<sub>2</sub>-Verbrauch und der Druck aufgenommen. Die meisten Versuche wurden bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, unter semi-batch Bedingungen in CO<sub>2</sub> durchgeführt. Nicht umgesetztes Propylenoxid wurde mittels Vakuum entfernt.



### 3.3.1 Polymeranalytik

Die erhaltenen Rohpolymere wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, um die Carbonat/Etheranteile und Nebenproduktmengen (cPC) zu bestimmen (Abbildung 71). Die Polymere wurden anschließend zweimal aus Dichlormethan in Methanol gefällt. Die Methylgruppen des PPCs erscheinen im Protonenspektrum zwischen 1.32 und 1.40 ppm, getrennt von den Ether-Methylgruppen bei 1.10 – 1.22 ppm. Die Methylgruppe des cyclischen Carbonats erscheint als Dublett bei 1.52 ppm. Durch Vergleich der Intensitäten der verschiedenen Methylengruppen können die Etheranteile in Polymer und die Anteile von zyklischem Propylencarbonat bestimmt werden.



**Abbildung 71.**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von PPC-Roh nach 4 h-Reaktion bei 60 °C und 8 bar  $\text{CO}_2$  Druck.

Um den Katalysator zu entfernen, wurde eine Dichlormethanolösung des Polymers mit wässriger Essigsäure gewaschen. Die gereinigten Polymere wurden weiter untersucht. Die Molmassen wurden mittels GPC bestimmt, wobei für die Kalibrierung Polystyrol verwendet wurde. In DSC und TG/DTA Messungen konnten Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen gefunden werden. In den Infrarotspektren konnte das eingebaute  $\text{CO}_2$  als Carbonatgruppe identifiziert werden (Abbildung 72).



Abbildung 72. IR Spektrum von PPC.

Die IR-Banden sind in der Tabelle 17 entsprechend zugeordnet. Es konnten jedoch auf Basis der IR-Spektren keine quantitativen Aussagen bezüglich der Etheranteile gemacht werden.

Tabelle 17. IR-Absorptionsbanden von PPC.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Absorptionsbande	Zuordnung
2986	Valenzschwingung	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -
1737	C=O Valenzschwingung	-CO-
1455	Deformationsschwingung	-CH <sub>2</sub> -
1230	C=O Valenzschwingung	=C-CO-
1064	Valenzschwingung	C-O
785	Rocking-Schwingung	-CH <sub>2</sub> -

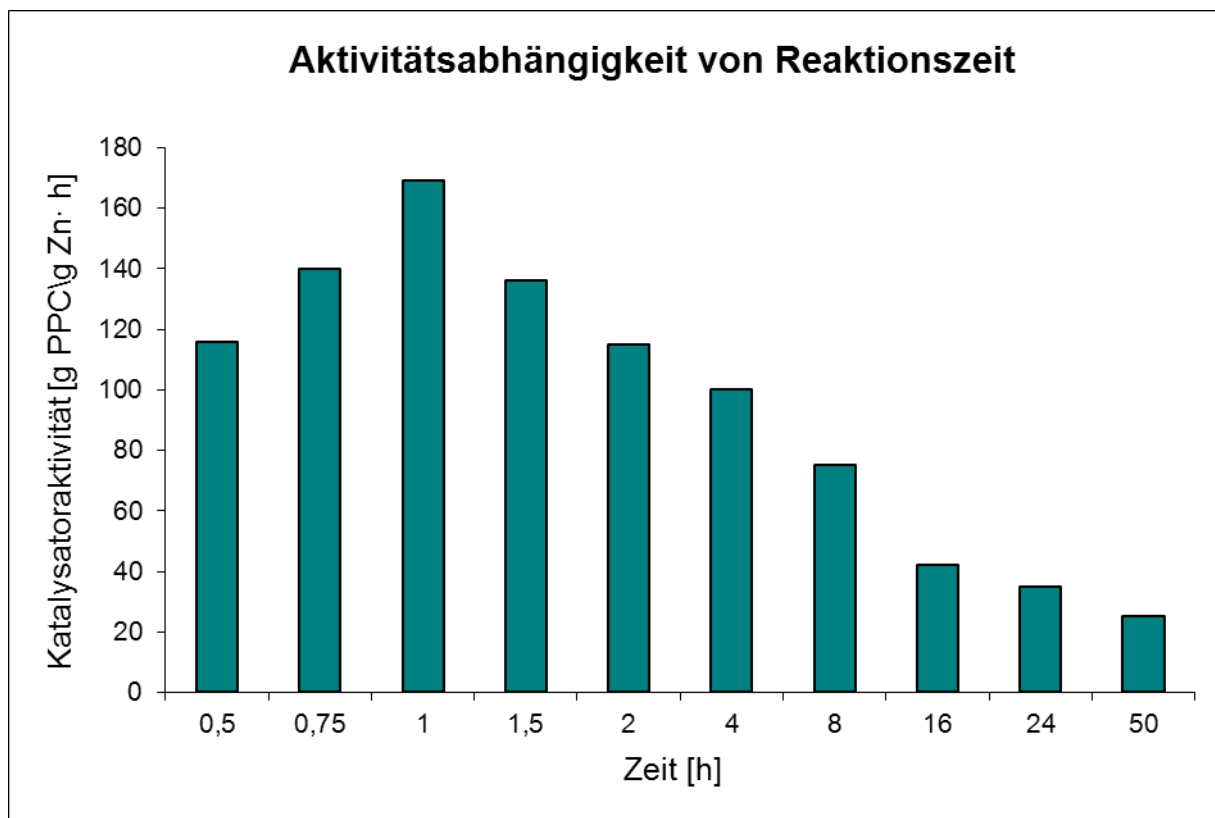
### 3.3.2 Reaktionszeiten

Es wurden Polymerisationsreaktionen mit unterschiedlich langen Reaktionszeiten durchgeführt mit dem Ziel einen Einblick in die zeitabhängige Aktivität zu gewinnen. Insbesondere wurde der Frage nachgegangen, ob eine Aktivitätsveränderung der Katalysatoren im Laufe der Zeit auftritt. Für diesen Zweck wurden verschiedene Reaktionen mit jeweils gleichen Mengen Katalysator und Monomeren zu verschiedenen Zeitpunkten gestoppt und die Umsätze bestimmt. Es ergab sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 16 Stunden schnell abnahm und dann für etwa

34 Stunden relativ konstant blieb (Abbildung 73). Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach einer Stunde erreicht, danach sank diese.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich zum einen mit der während des Versuchs sinkenden Monomerkonzentration erklären. Zum anderen wird das Reaktionsgemisch durch die Polymerbildung schnell viskos und die Diffusion wird dadurch langsamer.

Neben dem Propylenoxid-Verbrauch und der damit sinkenden Konzentration gibt es weitere Gründe für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit: An der Kristalloberfläche des Katalysators wachsende Polymerketten verhindern aufgrund sterischer Effekte den Zugang weiterer Monomere zur Kristalloberfläche. Außerdem sinkt die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in der Reaktionslösung, da immer weniger Propylenoxid und immer mehr PPC in der Lösung vorliegt. Die Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit ist komplexer als erwartet.



**Abbildung 73.** Abhängigkeit der durchschnittlichen Katalysatoraktivität von der Reaktionszeit.

## cPC Bildung

Durch Langzeitversuche konnte die PPC-Abbautemperatur während der Polymerisationsreaktion bestimmt werden: bei 50 °C Reaktionstemperatur wurden 4% zyklische Nebenprodukt erhalten, sowohl nach einer Stunde, als auch nach 24 h und 96 h. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass bei 50 °C kein Abbau von PPC stattfindet, auch nicht bei beliebig langer Reaktionszeit. Unter gleichen Bedingungen entstanden bei 60 °C Reaktionstemperatur 5% cPC nach 4 h und 19% nach 96 h. Bei Temperaturen über 60 °C entsteht noch mehr cPC, was auf den PPC-Abbau zurückgeführt wird.

### 3.3.3 Polymerisationsversuche in der Lösung

Während der Masse-Polymerisation von CO<sub>2</sub>/PO steigt die Viskosität der Lösung sehr schnell an. Nach etwa 60% Umsatz ist es nicht mehr möglich, das Reaktionsgemisch effektiv zu Rühren. Die Aufarbeitung des Produkts ist aufwendig, da die Reaktorwände und der Rührer meistens durch das Polymer verklebt werden. Aus diesen Gründen ist es sinnvoll, die Reaktion in einem Lösungsmittel durchzuführen. Als Polymerisationsmedium wurden mehrere Lösungsmittel getestet. Wasser und Alkohole wurden ausgeschlossen, weil sie den Katalysator sofort deaktivieren würden. Getestet wurden Toluol, Hexan, THF und Ethylacetat. PPC ist in Hexan unlöslich, deswegen fiel das Polymer schnell aus. In der CO<sub>2</sub>-Verbrauchskurve wurde ein Maximum nach 1 h Reaktionszeit detektiert, danach sinkt der Verbrauch sehr schnell. Zu diesem Zeitpunkt sind die PPC-Agglomerate so groß, dass sie ausfielen. Zusammen mit dem PPC fiel auch der suspendierte Katalysator aus und die Reaktionsgeschwindigkeit ließ nach. Es wurden jeweils zwei Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmittel/PO Verhältnisse durchgeführt. In der Tabelle 18 sind die Ergebnisse dargestellt.

**Tabelle 18.** Lösungspolymerisationen von PO/CO<sub>2</sub>. 60 °C, 8 bar, 4 Stunden.

Lösungsmittel	Po/Lömi Volumen	Ausbeute [g]	Kat-Aktivität [g PPC/g Zn·h]	cPC [%]	Mn [g/mol]
Hexan	1:1	23.3	46	3	44 000
Hexan	1:3	4.9	10.3	4	11 000
Toluol	1:1	37.6	74.6	1	43 000
Toluol	1:3	17.9	35.2	1	42 000
THF	1:1	2.1	3.7	-	-
Ethylacetat	1:1	15.3	29.5	9	20 000

Die maximale Aktivität wurde in Toluol erreicht, ebenso wie die maximale Produktivität. In Hexan wurde bei einem Verhältnis von 1:3 das niedrigste Molekulargewicht erhalten. In THF war die Katalysatoraktivität mit 3.7 g PPC/g Zn·h am niedrigsten. Die Selektivität war in Toluol, mit nur 1% cPC als Nebenprodukt, am höchsten. Nach diesen Ergebnissen ist Toluol von den getesteten Lösungsmitteln als Reaktionsmedium am besten geeignet.

### 3.3.4 Steuerung des Carbonatanteils durch CO<sub>2</sub> Druck

Nach Literaturangaben<sup>35</sup> ist der Anteil an eingebautem Kohlendioxid in PPC druckabhängig. Das ist auch zu erwarten, da an der Katalysatoroberfläche zwei Konkurrenzreaktionen ablaufen. Wenn nur Propylenoxid vorliegt, wird dessen Polymerisation zum entsprechenden Polyether katalysiert. Je höher die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Lösung, desto wahrscheinlicher ist die Bildung des gewünschten Polycarbonats. Mit den neuartigen Katalysatoren wurde ein ähnlicher Zusammenhang beobachtet (Abbildung 74).

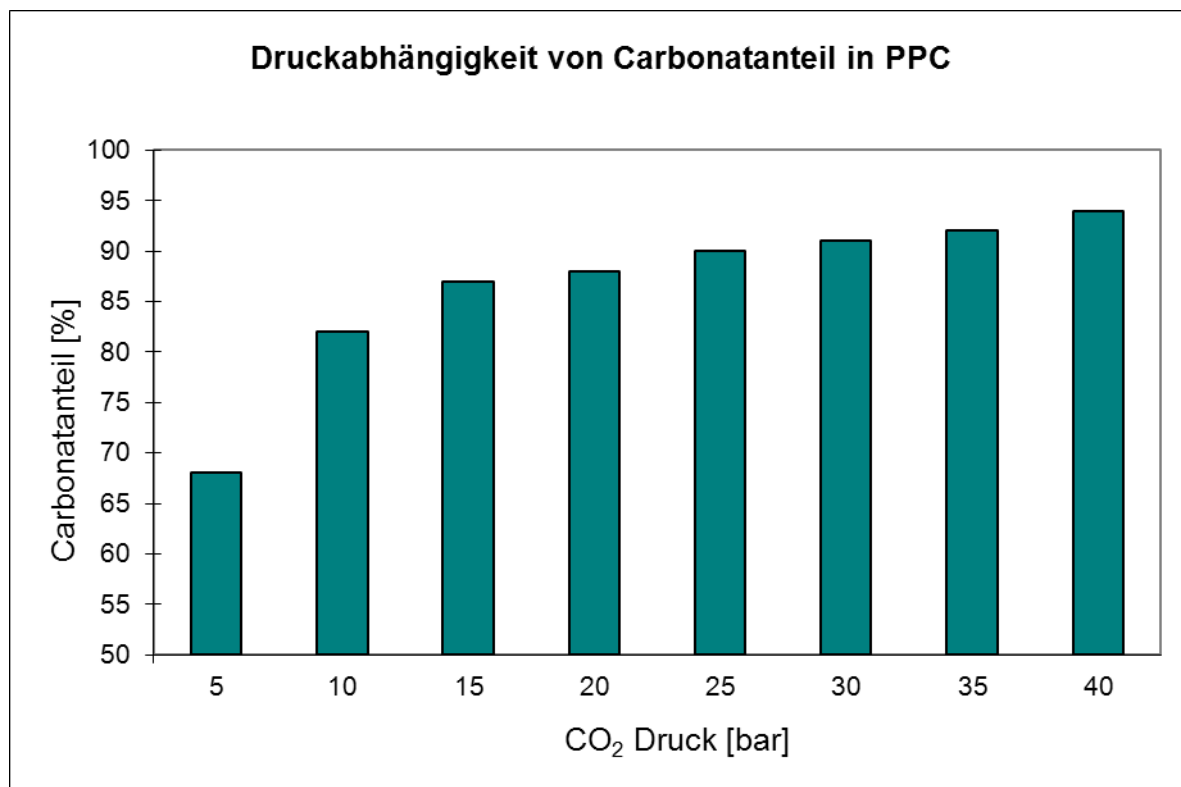


Abbildung 74. Abhängigkeit des Carbonatanteils vom Reaktionsdruck.

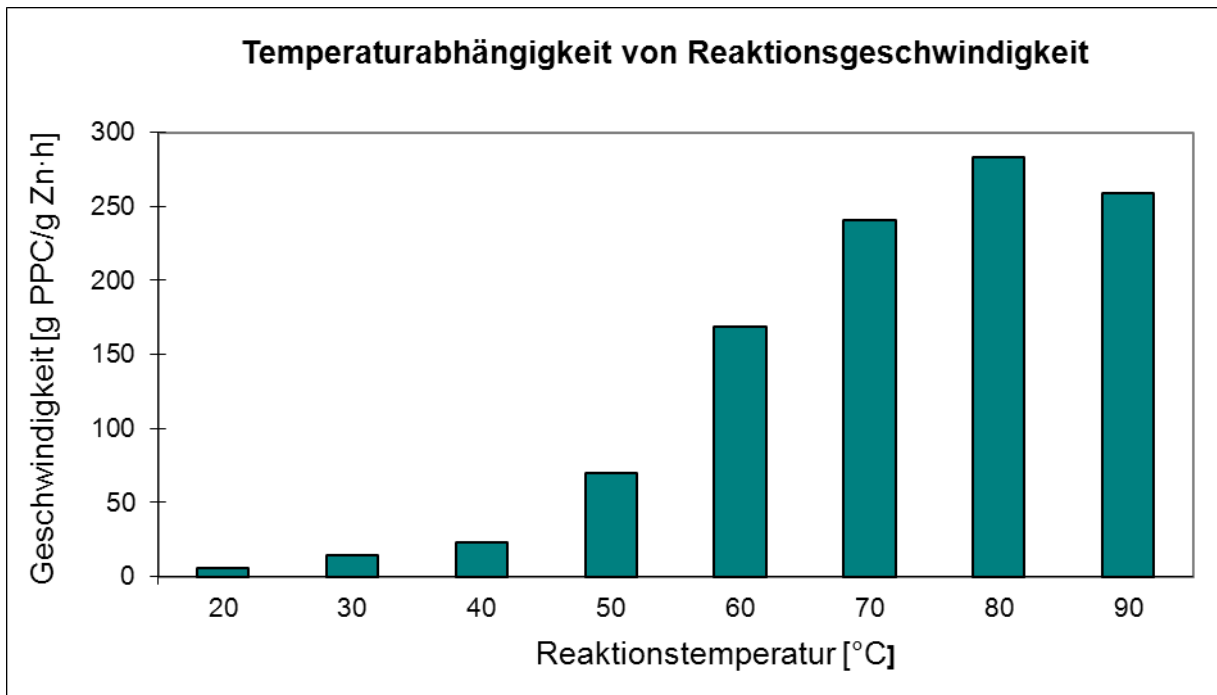
Die Copolymerisation wurde bei 60 °C Temperatur und acht verschiedenen Drücken durchgeführt. Der Etheranteil lag zwischen 6% und 32%. Mit steigendem CO<sub>2</sub>-Druck steigt auch der Carbonatanteil im Polymer. Dabei scheint der Carbonatanteil im Bereich von 15-40 bar linear vom CO<sub>2</sub>-Druck abhängig zu sein. Unter 15 bar fällt der Carbonatanteil abrupt ab.

Das Verhältnis von Ethergruppen zu Carbonatgruppen ist vor allem aufgrund seiner Wirkung auf die Materialeigenschaften des Polymers von Interesse. Durch die Ethergruppen nimmt die Glasübergangstemperatur des Polymers ab. Die Anwesenheit von Ethergruppen kann außerdem die Polymerabbaubarkeit und Stabilität beeinflussen (Abschnitt 3.3.8 Abbau von PPC), da Backbiting nur bei Carbonatgruppen stattfindet. Auf diese Weise kann durch den Reaktionsdruck der Carbonatanteil und somit sowohl die Materialeigenschaften als auch die Bio-Abbaubarkeit von PPC gezielt gesteuert werden.

### **3.3.5 Steuerung des Carbonatanteils durch Reaktionstemperatur**

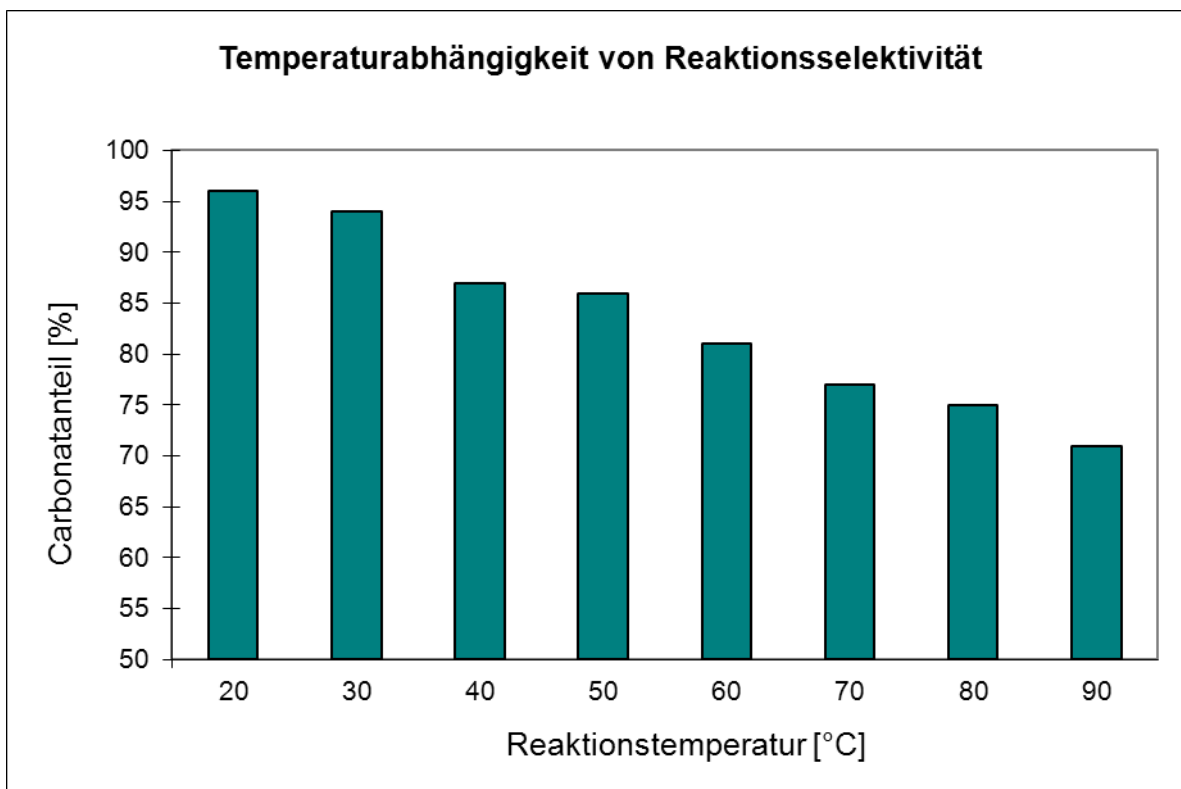
Die bis jetzt bekannten homogen katalysierten CO<sub>2</sub>/PO Copolymerisationsreaktionen wurden gewöhnlich bei 60 °C und gelegentlich auch bei 80 °C durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit von Produkteigenschaften und Reaktionsselektivität wurde kaum untersucht. Die Variation der Reaktionstemperaturen bei sonst gleichen Bedingungen ergab sehr interessante Ergebnisse. In dem 1 L-Glasreaktor wurden die Reaktionstemperaturen zwischen 20 °C und 90 °C bei konstantem Druck variiert. Die erhaltenen Polymere wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR und GPC untersucht.

Durch eine Erhöhung der Temperatur stieg die Reaktionsgeschwindigkeit wie erwartet an (Abbildung 75). Da sich die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Propylenoxid durch steigende Temperatur verringert, sank bei erhöhter Temperatur auch der Carbonatanteil im Polymer. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht bei 80 °C Reaktionstemperatur ein Maximum. Bei höheren Reaktionstemperaturen sank die Reaktionsgeschwindigkeit wieder leicht, was auf die sinkende CO<sub>2</sub> Konzentration in der Lösung zurück geführt wurde. Der Anteil an zyklischem Carbonat steigt ebenfalls mit der Temperatur. Bei höherer Temperatur läuft auch die Abbaureaktion von PPC schneller ab.



**Abbildung 75.** Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeit.

Am interessantesten hierbei war jedoch die Abhängigkeit des Carbonatanteils von der Reaktionstemperatur. Wie man in Abbildung 76 sieht, sinkt der Carbonatanteil mit steigender Temperatur deutlich von 96% auf nur 71%, da die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in PO verringert wird.



**Abbildung 76.** Temperaturabhängigkeit von Carbonatanteil in PPC bei 8 bar  $\text{CO}_2$  Druck.

Es wurde festgestellt, dass es möglich ist schon bei 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck PPC mit 96% Carbonatanteil herzustellen. Nach bisherigen Studien<sup>35</sup> konnte PPC mit so hohem Carbonatanteil über eine heterogene Katalyse nur bei deutlich höheren Drücken von 40-60 bar erhalten werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier zwar niedriger als bei höheren Temperaturen, aber da kein PPC Abbau stattfindet, könnte die Polymerisation auch über einen längeren Zeitraum ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Nano-Katalysator K-161 bei 40 °C Reaktionstemperatur verdoppelte sich gegenüber dem konventionell verwendeten Zinkglutarat bei 80 °C.

Für eine industrielle Anwendung ist es besonders wichtig, mit niedrigerem Druck arbeiten zu können, da bei dem Anlagenbau enorme Kosten eingespart werden können. Hochdruckreaktoren sind deutlich teurer und komplexer zu bedienen als Reaktoren, die unter 10 bar Druck bedient werden können. Die Energiemehrkosten aufgrund längerer Reaktionszeiten werden als Heizkosten bei den Tieftemperatursynthesen gespart.

### 3.3.6 Katalysator/Propylenoxid Verhältnisse

Während der Polymerisationsreaktion spielt das Katalysator/Monomer Verhältnis eine bedeutende Rolle. Einerseits wird dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit geregelt, andererseits auch die Zinkmenge im Endprodukt.

Wenn die Zinkmenge im PPC keine Rolle spielt, kann eine größere Menge des Katalysators verwendet und entsprechend schnelle Reaktionen durchgeführt werden. Wird jedoch ein transparentes Produkt gewünscht oder soll das Produkt in sensiblen Bereichen, wie der Lebensmittelindustrie zum Einsatz kommen, sind zu große Zinkrückstände störend. Hierfür muss das Polymer aufwendig aufgearbeitet werden, um das Zink zu entfernen. Die Aufarbeitung kann gespart werden, wenn die Katalysatormenge minimiert und entsprechend längere Reaktionszeiten genutzt werden.

Es wurden mehrere Katalysator/Propylenoxid Verhältnisse getestet, um die optimalen Reaktionsbedingungen bezüglich der Katalysatoraktivität und Produktivität zu bestimmen. Die maximale Aktivität in einer Stunde (283 g PPC/g Zn·h) wurde bei dem Verhältnis 0.4 g Zinkglutarat pro 100 mL PO erreicht. Bei einem höheren



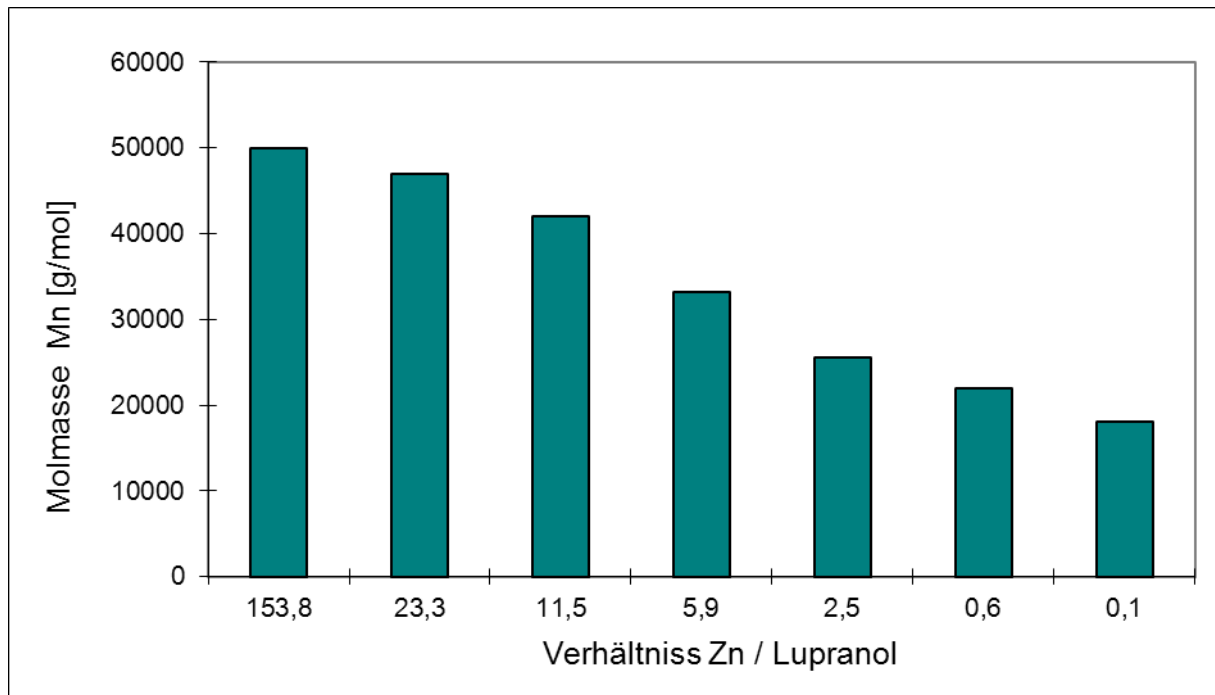
Katalysatoranteil wurde das Reaktionsmischung schnell viskos und das Rühren wurde erschwert. Bei einem niedrigeren Katalysator-Anteil wurde der Katalysator durch Propylenoxid-Verunreinigungen zu einem großem Teil deaktiviert, so dass im Endeffekt eine niedrigere Aktivität erhalten wird.

Für die Durchmischung spielte auch die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle. Daher ist die optimale Reaktionsbedingung auch temperaturabhängig. Während unterhalb von 50 °C die Polymerisation beliebig lang laufen könnte, wird bei höheren Temperaturen das PPC wieder abgebaut. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit wurden mit 6% bis 19% (in 10 Tagen) deutlich höhere Anteile an cPC als Nebenprodukt gefunden. Andererseits ist die Reaktionslösung bei höheren Temperaturen leichter zu Rühren, unterhalb von 30 °C ist sie nach einem Umsatz von 40% fest.

### **3.3.7 Molmassenkontrolle von PPC**

Die physikalischen Eigenschaften von PPC sowie die aller Thermoplaste, sind stark abhängig von der Molmasse. Deswegen ist es wichtig, die Molmasse während der Synthese zu kontrollieren. Es ist bekannt, dass langkettige Diöle als Regler bei der Polymerisationsreaktion von PO mit DMC-Katalysatoren verwendet werden können<sup>37</sup>. Entsprechendes wurde auch mit Zinkglutarat K-161 als Katalysator erprobt. Durch Zusatz unterschiedlicher Mengen an Lupranol 1200 (Polypropylenglykol vom Molekulargewicht 450) konnte PPC mit unterschiedlichen Molmassen hergestellt werden. Abbildung 77 zeigt, dass die Molmasse der Polymere mit steigender Lupranolmenge sinkt. Das wurde auch so erwartet, da mit einer größeren Konzentration Reaktionsstarter mehr Ketten auf einmal entstehen und entsprechend nicht so lang werden. Die Molekulargewichte sind vom Lupranol/Zink-Verhältnis nicht linear abhängig.

Bei einem Lupranol/Zink Verhältnis von 0.6 beträgt die zahlenmittleren Molmasse 23000 g/mol, eine weitere Erhöhung der Lupranolmenge hat keine signifikante Auswirkung auf die Molmasse. Wenn die Menge an Lupranol die Anzahl von Aktivzentren auf der Katalysatoroberfläche übertrifft, sind vermutlich alle reaktive Zentren abgesättigt und die Molmasse strebt trotz steigender Lupranolmenge einem konstanten Wert entgegen. Über  $M_n$  23 000 wird die Kurve steiler.

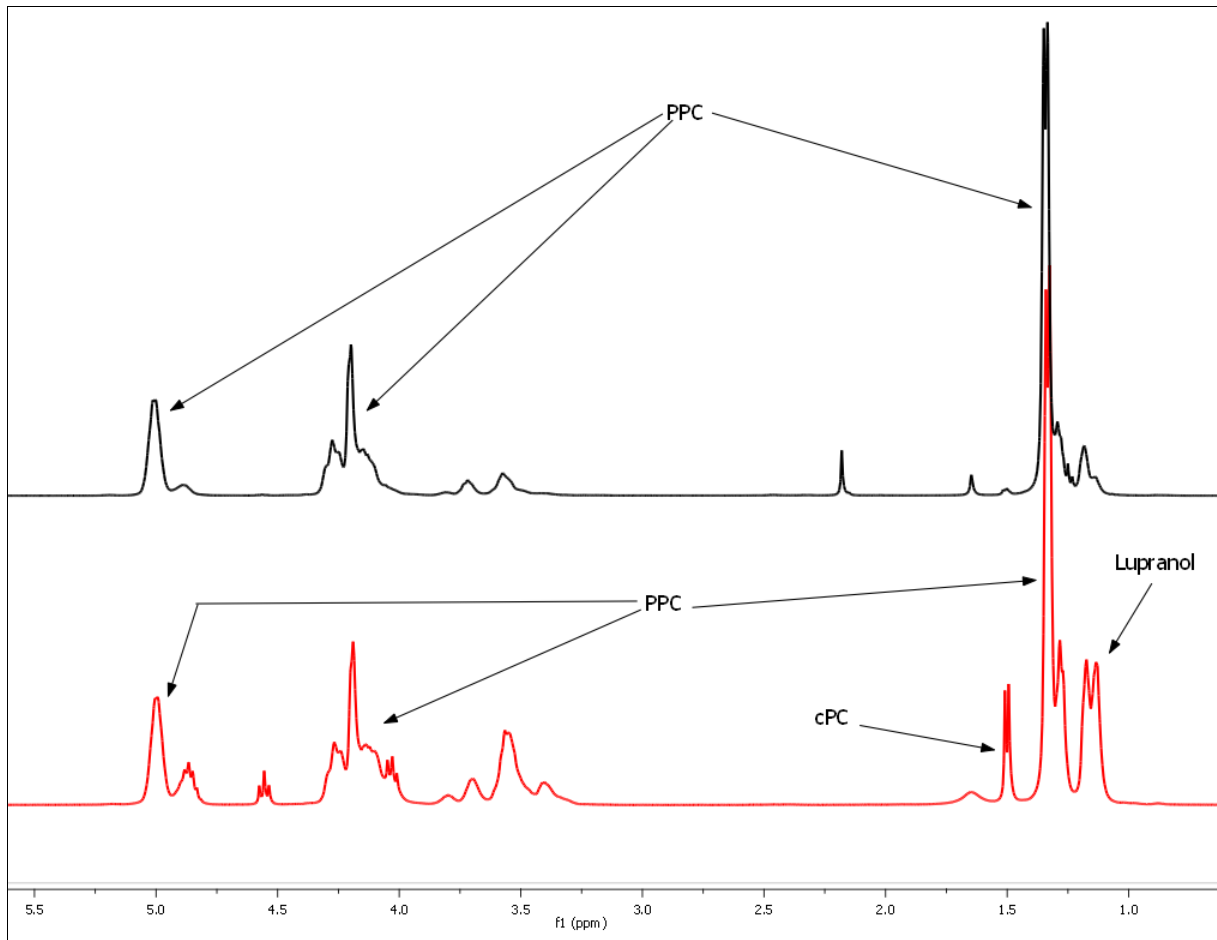


**Abbildung 77.** Abhängigkeit der Molmasse von der Lupranolmenge während der Polymerisationsreaktion bei 8 bar CO<sub>2</sub> Druck und 60 °C Temperatur.

Die Lupranolsignale können im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohpolymers gefunden werden (Abbildung 78).

Nach der Aufarbeitung des Polymers sind die Signale nicht mehr vorhanden. Das bedeutet, dass Lupranol nicht in das Polymer eingebaut wurde, sondern nur beim Reaktionsstart und Abbruch beteiligt war. Die Aktivität des Katalysators sank durch die steigende Lupranolmenge, was zu erwarten war, da Lupranol direkt ohne vorherige Reinigung und Trocknung eingesetzt wurde.

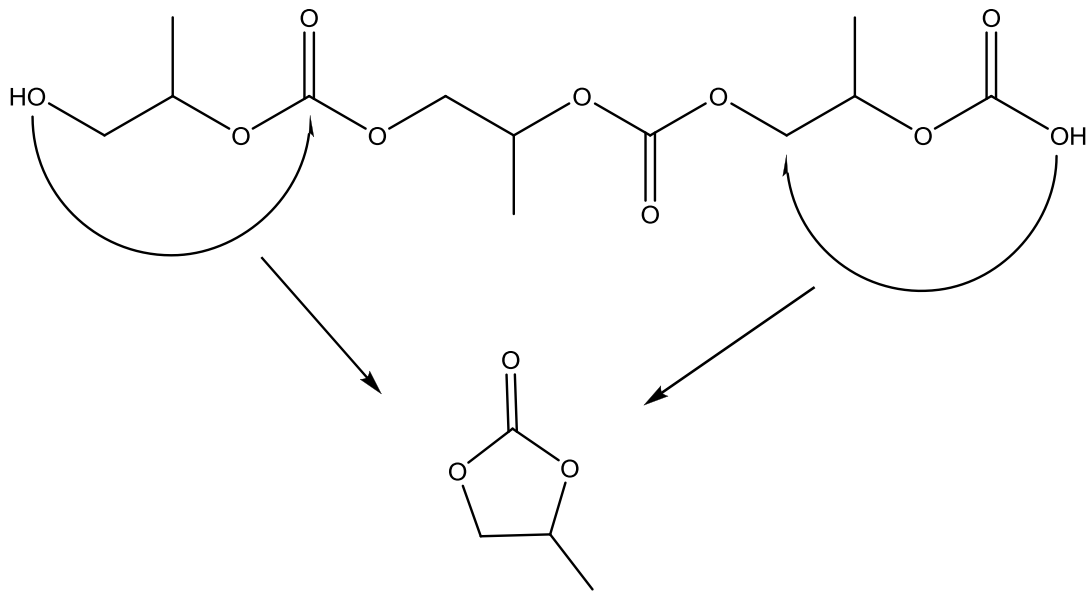
Es ist also möglich, während der heterogenen Katalyse mit Zinkglutarat/Lupranol die zahlenmittlere Molmasse Mn von PPC zwischen 18000 und 50000 durch das Lupranol/Katalysator Verhältnis zu steuern. Mit der Molmasse ändern sich auch Materialeigenschaften und die Mischbarkeit des PPC mit anderen Polymeren, was bei der Herstellung von Polymer-Blends eine enorme Bedeutung hat.



**Abbildung 78.** <sup>1</sup>H-NMR Spektren von PPC-Roh (unten) und nach Aufarbeiten (oben).

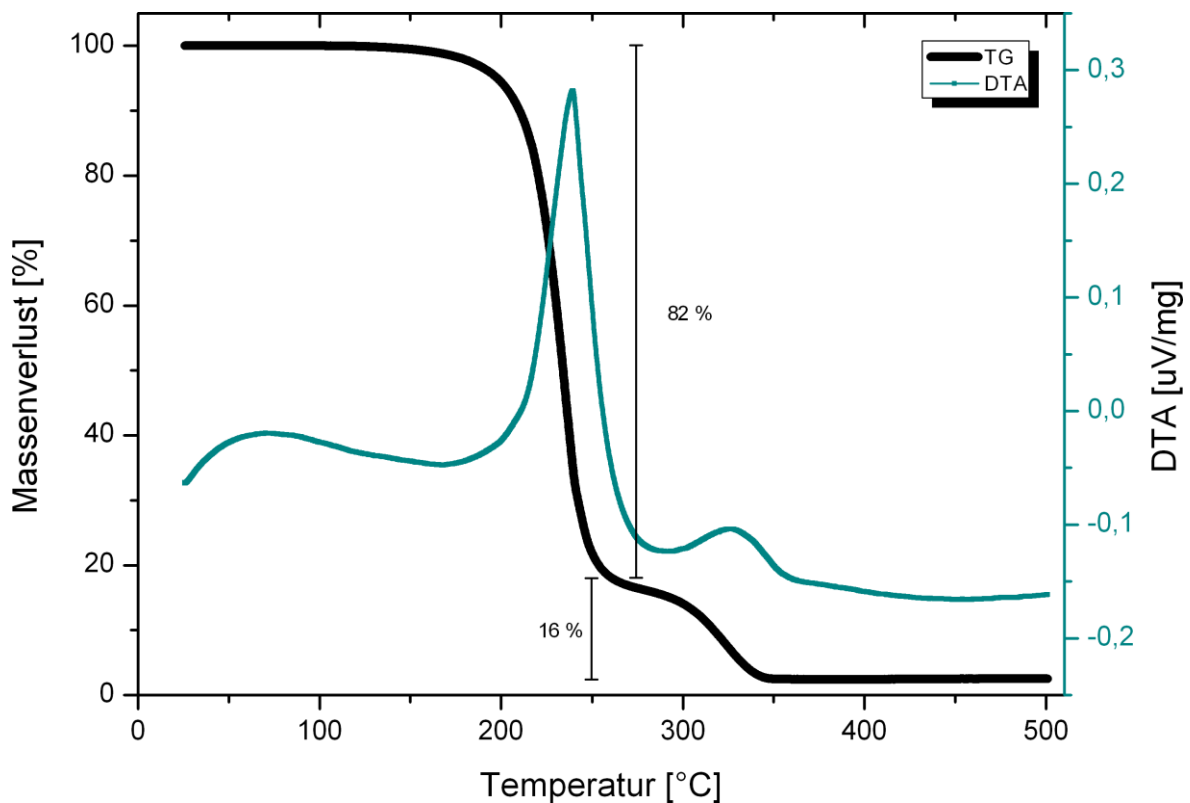
### 3.3.8 Abbau von PPC

Abbau von PPC kann sowohl thermisch erfolgen, als auch durch Mikroorganismen katalysiert werden<sup>1</sup>. Der thermische Abbau von PPC verläuft durch den backbiting-Mechanismus (Abbildung 79). Die nukleophilen Endgruppen greifen bei erhöhter Temperatur die elektrophilen Kohlenstoffatome an. Entweder findet ein Alkoxid-backbiting oder Carbonat-backbiting statt, in beiden Fällen entsteht ein zyklischer Fünfring, das zyklische Propylencarbonat. Wenn im PPC zwei Ethergruppen nebeneinander stehen, ist der backbiting nicht mehr möglich und der Polymerabbau wird stoppen.



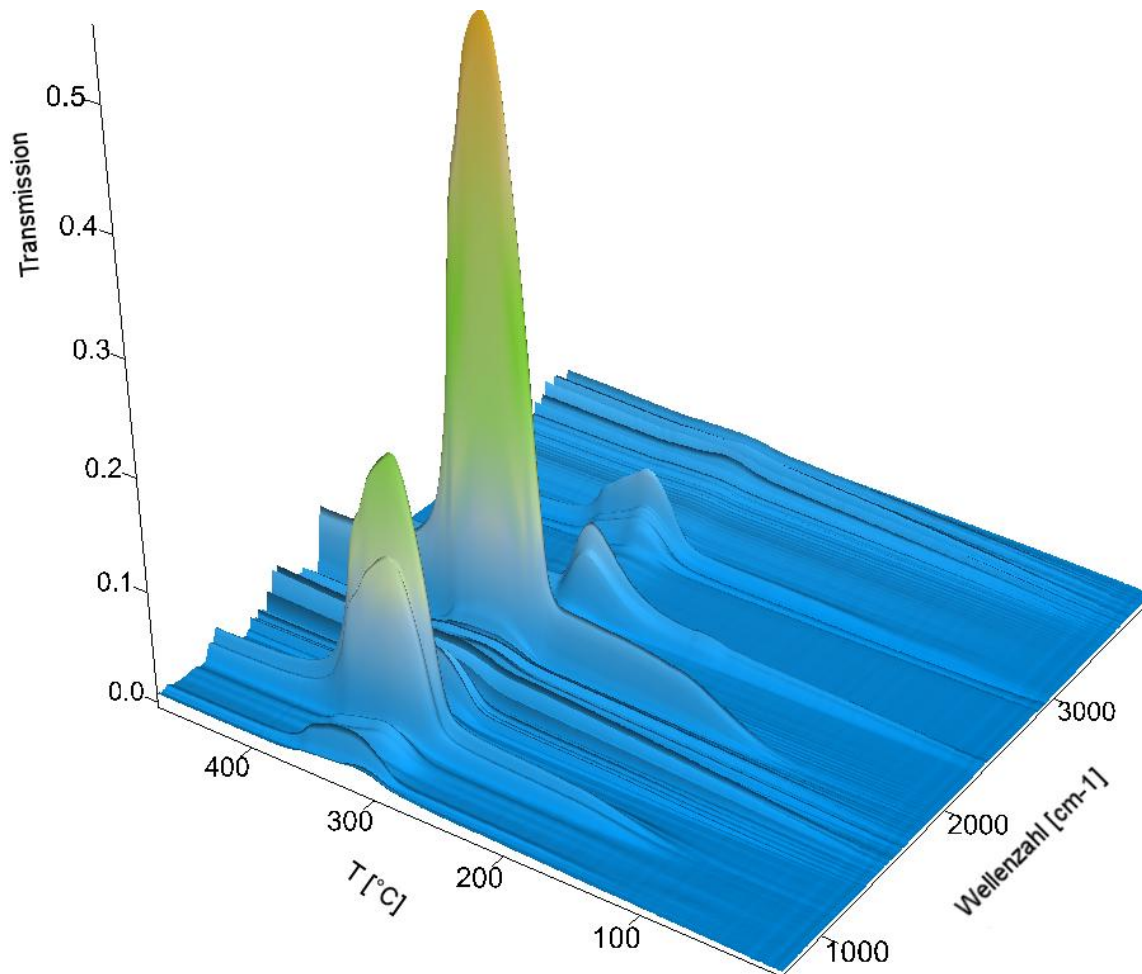
**Abbildung 79.** Abbaumechanismus von PPC durch Alkoxid Backbiting (Links) und Carbonat Backbiting (rechts).

Der thermische Abbau wurde durch TG/DTA/IR Messung unter Argon untersucht (Abbildung 80, 81). Gemessen wurde eine Probe von rohem PPC, die bei 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck synthetisiert wurde und 16% Polyetheranteil und Restkatalysator enthielt. Das zyklische Abbauprodukt cPC siedet bei 242 °C, deswegen sieht man in der TG-Kurve vor 242 °C noch kein Massenverlust (Abbildung 80):



**Abbildung 80.** TG/DTA von PPC mit Katalysator K-173.

Im Unterschied zu PPC ohne Etheranteil, zerfiel ein Teil des PPCs (16% in diesem Fall) erst ab 340 °C. Dies entspricht genau dem (durch  $^1\text{H-NMR}$ ) berechneten Polyetheranteil und bestätigt den Abbaumechanismus, wonach das Backbiting nur in Polycarbonat stattfindet. Der Rückstand von 1.4% resultiert aus Zinkoxid, das aus dem Katalysator entsteht.



**Abbildung 81.** 3D-IR-Spektrum der Zersetzungsprodukte von PPC mit 1.4% K-173.

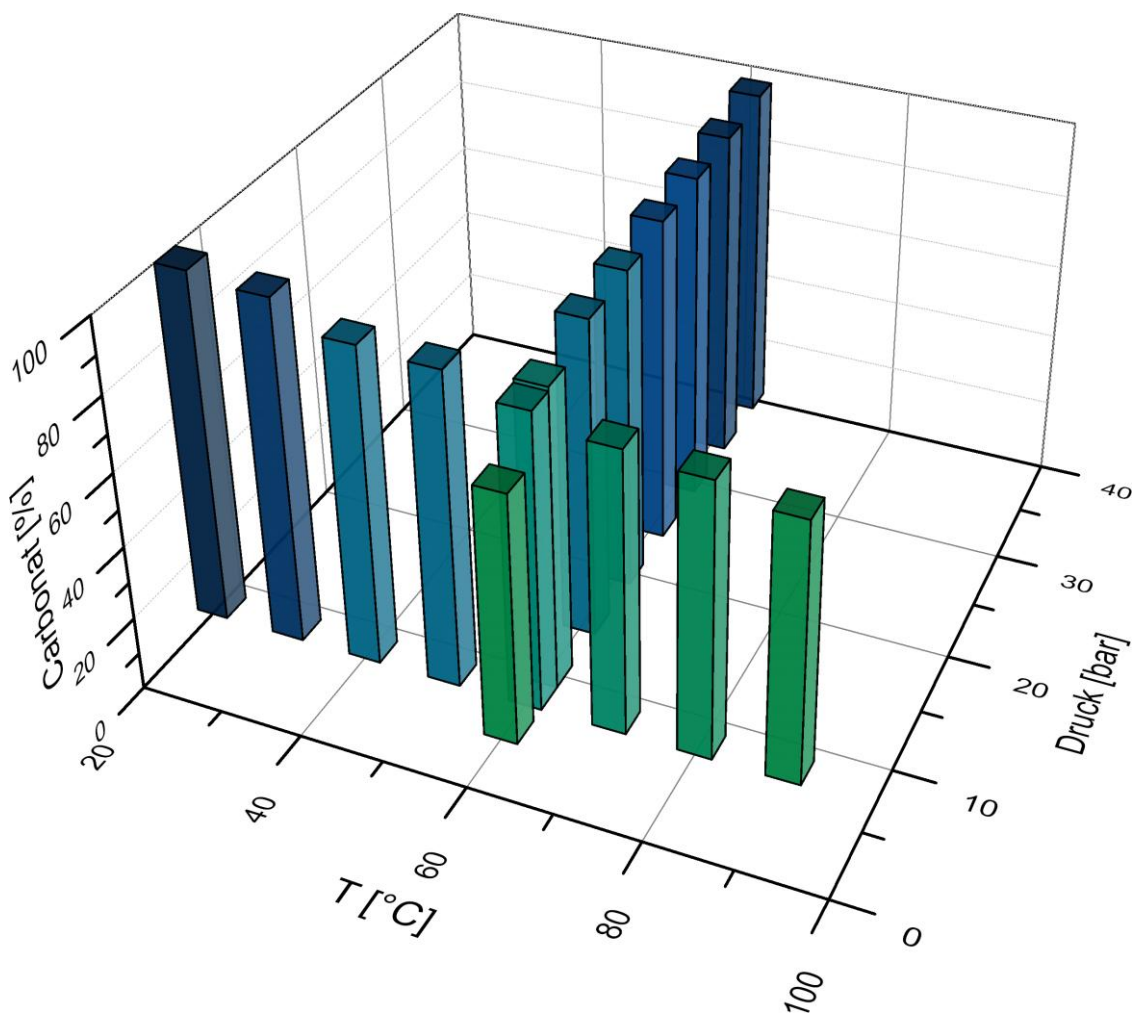
**Tabelle 19.** IR-Messung bei der thermischen Zersetzung von PPC mit 1 Massenprozent K-173.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsbande	Zuordnung
2 980	Valenzschwingung	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -
2 349	C=O Valenzschwingung	CO <sub>2</sub>
1 860	C-H Valenzschwingung	-CHO
1 110	Valenzschwingung	C-O
770	Rocking-Schwingung	-CH <sub>2</sub> -

### 3.3.9 Zusammenfassung

Mithilfe von neuen Katalysatoren wurden Copolymerisationen von PO/CO<sub>2</sub> erfolgreich durchgeführt. Dabei wurden diverse Parameter (Druck, Temperatur, Konzentrationen, Reaktionszeiten, Lösungsmittel) der Reaktion variiert, um optimale Reaktionsbedingungen für einen effizienten Syntheseprozess zu ermitteln. Die maximale katalytische Aktivität wurde für ein nanostäbchenförmiges Zinkglutarat bei 80 °C Massenpolymerisation gemessen (283 g PPC/g Zn·h oder 181 mol/mol·h), was alle bislang bekannten heterogenen Katalysatoren übertrifft. Dieser Katalysator ist auch den meisten homogenen Katalysatoren überlegen, mit Ausnahme der ionischen Cobalt-Salen-Complexe<sup>38</sup>.

Durch Variation des Reaktionsdrucks und/oder Temperatur konnte der Carbonatgehalt (Abbildung 82) im PPC und der cPC-Anteil gesteuert werden.



**Abbildung 82.** 3D-Darstellung des Carbonatgehalts in Abhängigkeit von Reaktionsdruck und Synthesetemperatur.

Die Molmassen konnten innerhalb eines gewissen Bereichs ( $M_n$  20 000 bis 60 000 g/mol) durch die Zugabe von Lupranol 1200 gesteuert werden. Von den eingesetzten Lösungsmitteln für die Lösungspolymerisationen war Toluol für die Synthese am besten geeignet. Neben der erzielten hohen Aktivität und Umsatz wurde auch die Reaktionsselektivität verbessert im Vergleich zur Massepolymerisation.

Es wurde weiterhin festgestellt, dass bei längeren Reaktionszeiten über 60 °C PPC abgebaut wird und der cPC-Anteil steigt. Unterhalb von 50 °C tritt der Abbau nicht auf. Aus diesem Grund ist eine Langzeitreaktion nur unter 50 °C zu empfehlen. Eine maximale Produktivität (2.9 kg/g Zn) der Copolymerisation wurde bei 60 °C in einer 14-tägigen Reaktion erreicht, was das bisherige Maximum<sup>1</sup> von (350 g/g Zn) 8-fach übertrifft.





# KAPITEL 4 ANALYTISCHE METHODEN

## 4.1 Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung

Röntgendiffraktometrie ist die wichtigste analytische Methode für kristalline Feststoffe. Sie basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den Gitterebenen von kristallinen Materialien. Eine wichtige charakteristische Eigenschaft von Wellen ist ihre Fähigkeit zur Interferenz, die zu einer Verstärkung oder Abschwächung der Amplitude führt. Die Wechselwirkung eines gebeugten Röntgenstrahls mit Gitterebenen eines Kristalls erzeugt positive oder negative Interferenzen, die über einen Detektor aufgezeichnet werden. Das so erzeugte Beugungsdiagramm eines Materials ist charakteristisch und lässt sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über den Anteil kristalliner Phasen zu. Eine Beugung tritt auf, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge der auftreffenden Wellen liegt. Daher wirken die Kristallgitter auf Röntgenlicht wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Treffen die Röntgenstrahlen auf den Kristall unter dem Einfallswinkel  $\theta$  (Abbildung 83), kann die Reflexion unter demselben Austrittswinkel erfolgen, wenn die Bragg-Gleichung<sup>62</sup> 1 erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

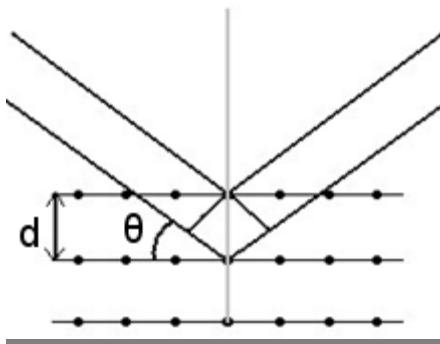


Abbildung 83. "Reflexion" von Röntgenstrahlen an Netzebenen.

Mit

$\theta$  = Einfallswinkel

$\lambda$  = Wellenlänge

$d$  = Abstand der Netzebenen

$n = 1, 2, 3, \dots$

Wenn die Wegdifferenz zwischen an benachbarten Kristallebenen reflektierten Röntgenstrahlen das ganzzahlige Vielfache von der Wellenlänge dieser Strahlen beträgt, kommt es zu einer positiven Interferenz. In allen anderen Fällen erfolgt eine Auslöschung der Strahlung durch negative Interferenz. So wie Fingerabdrücke, sind die Röntgenpulverdiffraktogramme charakteristisch für das gemessene Kristallpulver.

Bei den größeren Kristallen (ab 0.2 mm) kann man die Einkristall-Röntgendiffraktometrie anwenden. Sie ist die einzige Analysemethode, die eine vollständige Kristallstrukturlösung und auch die absolute Konfiguration ergibt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit dem Transmissionsdiffraktometer STADI P von der Firma STOE aufgenommen. Die gemessenen Daten wurden mit dem Programm Win XPOW Version 2.20 von der Firma STOE & Cie GmbH ausgewertet.

Die Einkristalle wurden am Einkristall-Röntgendiffraktometer Bruker APEX 1 gemessen und die Messdaten mit dem Programm Shelxtl Version 5.1 von Bruker AXS ausgewertet.

## 4.2 Oberflächenmessung

Es gibt verschiedene Methoden, die Oberfläche eines Adsorbens zu bestimmen. Die Größe der Oberfläche lässt sich z.B. mit Hilfe der Gasadsorptionsmethode experimentell ermitteln. Von den verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Gesamtoberfläche besitzen die Gasadsorptionsmethoden den breitesten Anwendungsbereich. Ein Gas (meistens Stickstoff oder Argon) wird auf der Oberfläche adsorbiert und dann wieder desorbiert. Aus der BET-Formel (Formel 2) wird  $V_{\text{mono}}$  und die Stoffkonstante  $C$  berechnet. Wenn man den Platzbedarf eines Adsorptivmoleküles kennt (für  $N_2$ :  $1.62 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ ), kann man die Oberflächengröße mit der Formel 2 berechnen:

$$A = \frac{N_A V_{\text{mono}}}{V_{\text{mol}}} \cdot a_m \quad (2)$$

Mit

$N_A$  = Avogadro-Konstante

$a_m$  = Platzbedarf eines Adsorptivmoleküles

$V_{\text{mol}}$  = Molvolumen

Nach IUPAC werden Adsorptionsisothermen in sechs Typenklassen unterteilt (Abbildung 84):

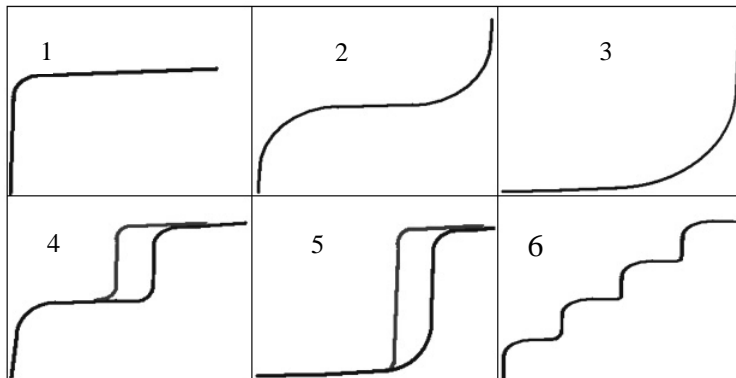


Abbildung 84. Verschiedene Isotherm-Typen<sup>63</sup>.

1. Mikroporöse Verbindungen (oder Chemisorption)
2. Unporös oder Makroporös
- 3; 5. Sonderfälle bei schwachen Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkungen bei 2 und 4.
4. Mesoporöse Materialien
6. Stufenweise Adsorption bei unterschiedlich großen Poren.

Unterschiedliche Poren verursachen auch unterschiedliche Hysteresen. Nach IUPAC werden vier verschiedene Hysteresetypen unterschieden (Abbildung 85):

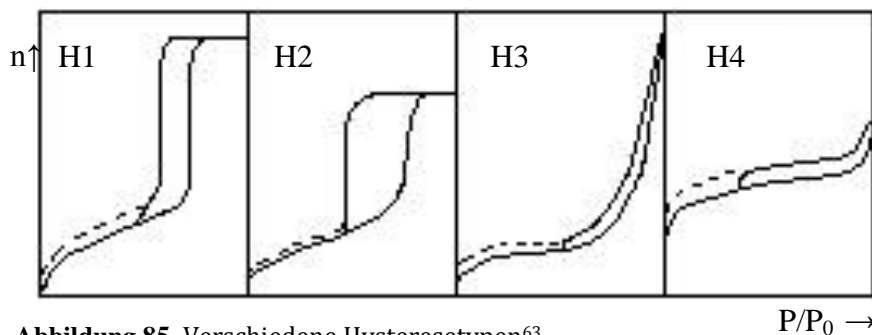


Abbildung 85. Verschiedene Hysteresetypen<sup>63</sup>.

- H1: An beiden Enden offene, zylinderförmigen Poren mit enger Porengrößenverteilung.
- H2: Uneinheitliche Porengrößen und Formen.
- H3: Agglomerate plättchenförmiger Teilchen oder Schlitzporen.
- H4: Schlitzförmige Mikroporen.

Wenn man die Porenform kennt, kann man aus den Sorptionsisothermen die Porengrößen bestimmen. Die Porengrößenverteilung wird aus der Desorptionskurve nach der BJH-Methode<sup>64</sup> (**B**arrett, **J**oyner und **H**alenda) berechnet, die auf der Kelvin-Gleichung beruht (Gleichung 3):

$$\log(P/P_0) = -\frac{2\sigma V_{mol}}{RT} \cdot \frac{1}{r_k} \quad (3)$$

Mit

$\sigma$  = Oberflächenspannung

$R$  = Gaskonstante (8.31441 J/K·mol)

$T$  = Temperatur

$r_k$  = Kelvin Radius

$P$  = Porenkondensationsdruck

$P_0$  = Sättigungsdampfdruck

Für Stickstoffphysisorption sieht sie so aus:  $\log(P/P_0) = -4.14/r_k$

Die BET-Methode ist für mikroporöse Materialien nicht gut geeignet, weil die BET-Konstanten bei der Berechnung negativ werden können und dies keinen physikalischen Sinn ergibt. Trotzdem wird diese Methode von den meisten Forschern benutzt, da sie schnell und einfach ist. Was man sicher anhand der BET-Messung feststellen kann, ist die Information über die Porösität. Durch die BET-Methode kann man zwar die Oberflächengrößen von mikroporösen Verbindungen nicht genau bestimmen, aber sie reicht aus, um sie miteinander zu vergleichen. Damit die BET-Konstanten nicht negativ werden, setzt man die Messpunkte bei den Oberflächenmessungen von den mikroporösen Stoffen tiefer, nämlich im Relativdruckbereich zwischen 0.01 und 0.08 bar.

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden an der Universität Hamburg an einem Messgerät Quadrasorb SI der Firma Quantachrome Instruments durchgeführt. Die Proben wurden vorher an einer Degasser-Station der Firma Quantachrome aktiviert. Die Messdaten wurden mit dem Programm Quadra Win Version 3.0 ausgewertet.

### 4.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist ein physikalisches Analyseverfahren, das mit infrarotem Licht arbeitet. Die IR-Spektroskopie wird zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen genutzt. Außerdem dient die IR-Methode zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen. Die Infrarotstrahlung liegt energetisch im Bereich der Rotations- und Schwingungsniveaus von Molekülbindungen. Der normale Bereich eines Infrarot-Spektrums liegt zwischen den Wellenzahlen 4000 und 400  $\text{cm}^{-1}$ . Bei der Bestrahlung einer Probe mit IR-Strahlen werden nur bestimmte Frequenzbereiche absorbiert. Die Energien von adsorbiertem Licht entsprechen den Anregungsenergien der Rotationen oder Schwingungen der in dem Molekül vorhandenen funktionellen Gruppen. Man kann aus dem IR-Spektrum Rückschlüsse über die in der Probe vorhandenen funktionellen Gruppen machen.

Die IR-Messungen wurden an der Universität Hamburg durchgeführt. Die Proben wurden an dem Messgerät Vertex 70 vermessen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm OPUS Version 6.5.

### 4.4 Thermoanalyse

Bei der Thermoanalyse wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen, wobei deren physikalische und chemische Eigenschaften als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit gemessen werden. Besonders wichtig für die Festkörperchemie sind die Thermogravimetrie (TG) und die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC). Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung der Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Bei der DSC werden mit dem Wärmeeffekt verbundene physikalische und chemische Vorgänge beobachtet. Oft werden die beiden Methoden kombiniert verwendet. Während des Erhitzens der Probe ist es nützlich, die Zersetzungsprodukte zu analysieren. Dafür werden die IR-Spektroskopie oder die Massenspektroskopie (MS) durchgeführt. Abbildung 86 zeigt eine schematische Darstellung einer Thermoanalyse. Die Probe befindet sich in einem Tiegel, der zusammen mit einer Referenzprobe im Ofen mit einer bestimmten Heizrate erhitzt wird.

Durch die hochempfindliche Waage wird eine Massenänderung gemessen und zur Datenverarbeitung weitergeleitet. Die auftretende Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Referenzmaterial gibt Hinweise auf die ablaufenden Prozesse, wie z.B. Schmelzen, Zersetzen oder Ligandenabspaltung. Durch die MS- und IR-Parallelmessung kann man sehr genau bestimmen, wann welche Produkte von der Probe abgespalten werden.

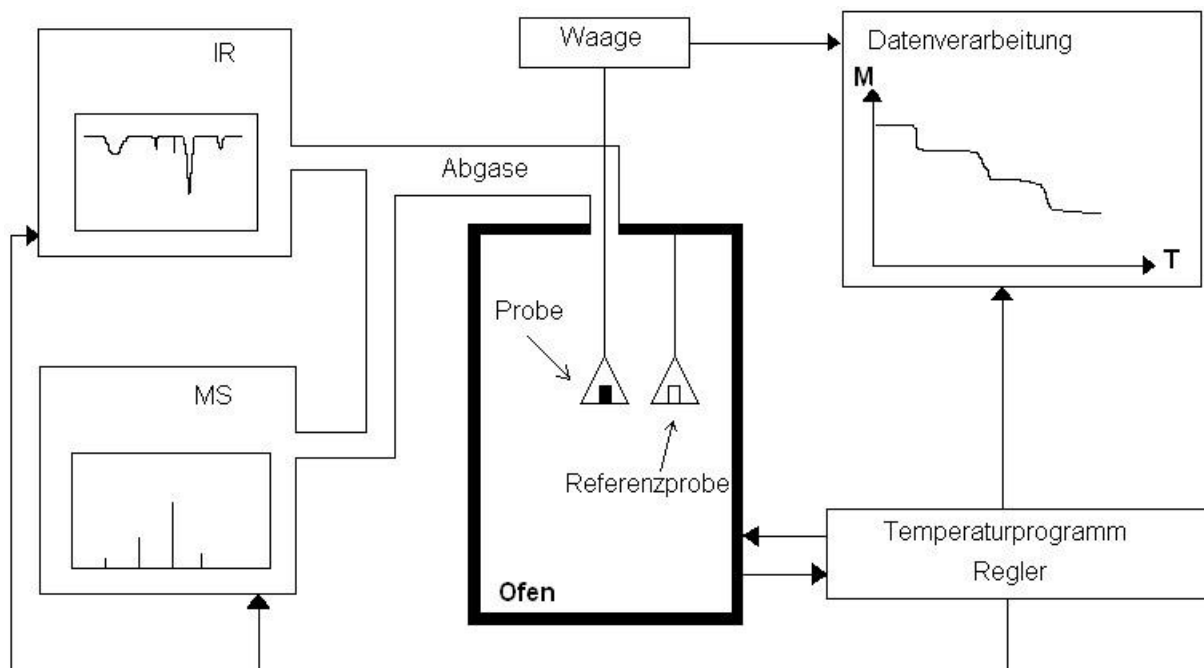


Abbildung 86. Schematische Darstellung des Thermoanalyseablaufs.

Die Messungen wurden an einem STA-Gerät STA 409 CIMS, das mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMS 421 (von Firma Balzers) und einem IR-Spektrometer Tensor 27 (von Firma Bruker) gekoppelt war, an der Universität Hamburg durchgeführt. Die Thermoanalysedaten wurden durch das NETSCH Programm ausgewertet.

## 4.5 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

NMR (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance) ist ein Phänomen, das beobachtet wird, wenn man Kerne gewisser Atome mit Kernspin in ein statisches Magnetfeld platziert und diese dann zusätzlich einem zweiten, oszillierenden Magnetfeld aussetzt. Ein Kernspin besitzt

zum Beispiel  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Atome, deswegen ist die NMR-Spektroskopie die wichtigste Methode für die Analyse der organischen Verbindungen. Aus der Messung erhält man die Informationen über chemische Verschiebung und Multiplizität. Mit diesen Informationen kann man die Atome eindeutig erkennen und zuordnen. Die NMR-Messungen wurden an der Universität Hamburg an dem Spektrometer AVANCE 400 von der Firma BRUKER durchgeführt. Die NMR-Messdaten wurden mit dem Programm MestReNova Version 5.2.0-3404 ausgewertet.

#### **4.6 Elektronenmikroskopische Untersuchung**

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden TEM (Transmissions-elektronenmikroskop) und REM (Rasterelektronenmikroskop) ermöglichen bis zu 500 000-fache Vergrößerungen, wodurch Auflösungsvermögen bis etwa 0.2 nm möglich werden. Im Unterschied zum Lichtmikroskop, werden bei dem Elektronenmikroskop anstelle von Licht Elektronen zur Abbildung verwendet. Durch ein magnetisches Feld wird der erzeugte Elektronenstrahl gelenkt und gebündelt. Bei dem TEM werden die Elektronen detektiert, die die Probe durchdringen, bei dem REM hingegen werden aus der Probe austretende Sekundärelektronen detektiert.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem CM30-ST Gerät der Firma Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt.

Für die Probenpräparation wurde die zu untersuchende Probe in einem Mörser vorsichtig zerstoßen (nicht zerrieben) und mit wenigen Millilitern Aceton versetzt. Ein Tropfen dieser Suspension wurde anschließend auf ein Kupferdrahtnetz gegeben. Nachdem das Aceton verdampft war, wurde das Kupferdrahtnetz in den Probenhalter eingesetzt und dieser dann in das Elektronenmikroskop eingeschleust.

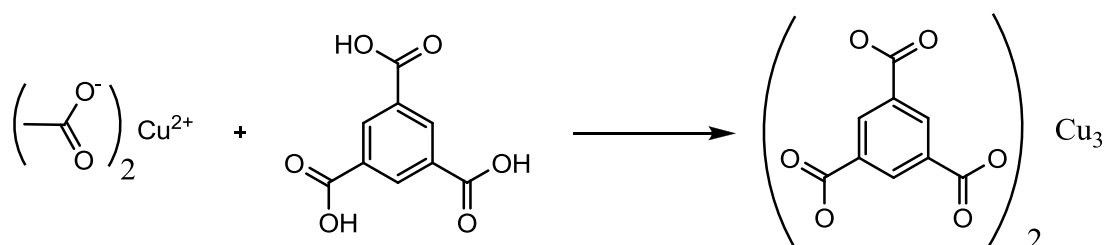
SEM-Untersuchungen wurden mittels Rasterelektronen-Mikroskop LEO 1525 Gemini durchgeführt.





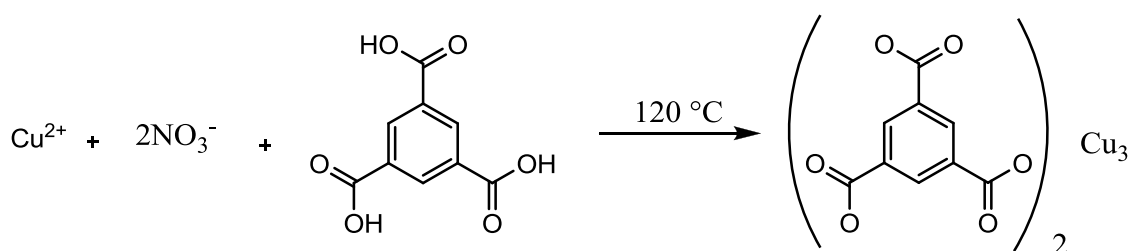
## KAPITEL 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Synthese von Cu-BTC aus Kupferacetat



0.99 g  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5 mmol) wurden in 20 mL DMF gelöst. Eine Lösung von 1.042 g 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (5 mmol) in 15 mL DMF wurde hinzugefügt. Die Lösung wurde 12 Stunden lang bei 160 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der blaue Feststoff isoliert und in siedendem DMF 1 Stunde lang gewaschen. Das feste Produkt wurde durch Filtration abgetrennt, bei 130 °C unter Luft getrocknet und anschließend unter Vakuum bei 150 °C 12 Stunden lang erhitzt. Cu-BTC wurde durch P-XRD, TG/IR und BET-Physisorption untersucht.

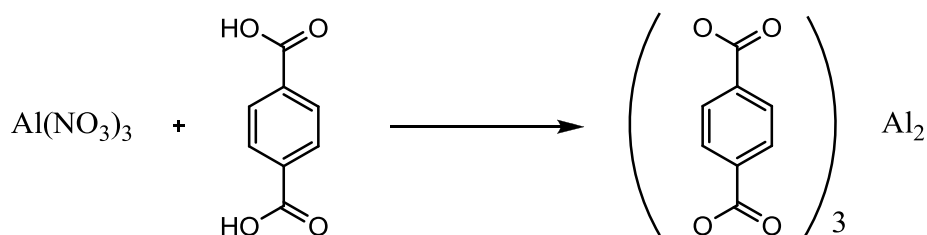
### 5.2 Hydrothermale Synthese von Cu-BTC aus Kupfernitrat



1.75 g (7.2 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde in 24 mL demineralisiertem Wasser gelöst. 0.84 g (4 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure wurde in 24 mL Ethanol gelöst und zu der Kupfernitratlösung zugegeben. In fünf Minuten wurde die Lösung trüb. Nach 15 Min. Rühren wurde die Lösung in einen 100 mL großen teflonbeschichteten Autoklav

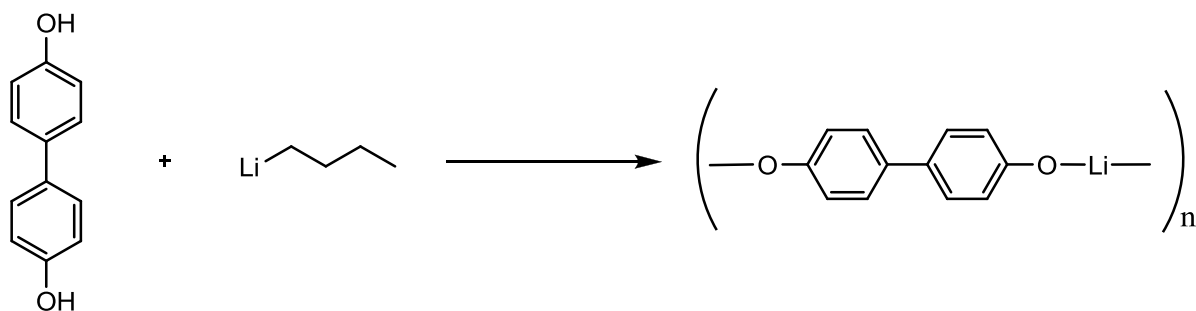
eingeführt und zugeschraubt. Der Autoklav wurde 12 Stunden lang bei 120 °C im Trockenschrank erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein blaugrüner Feststoff isoliert, mit Ethanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde durch P-XRD, TG/IR und BET-Physisorption untersucht.

### 5.3 Synthese von MIL-53



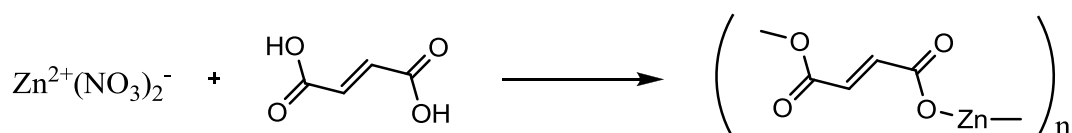
1.30 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat wurde zusammen mit 0.288 g Benzoldicarbonsäure und 23 mL Wasser in einen teflonbeschichteten 50 mL großen Autoklaven eingeführt. Nach einer halben Stunde Rühren wurde der Autoklav verschlossen und 3 Tage lang auf 220 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. MIL-53 (roh) wurde durch P-XRD und IR-Spektroskopie charakterisiert. Zum Aktivieren wurde das Rohprodukt 3 Tage lang bei 330 °C erhitzt. Die Aktivierung geht mit einem Farbwechsel von farblos nach gelb einher, auch P-XRD Signale haben sich verändert.

### 5.4 Synthese von Lithium-MOF



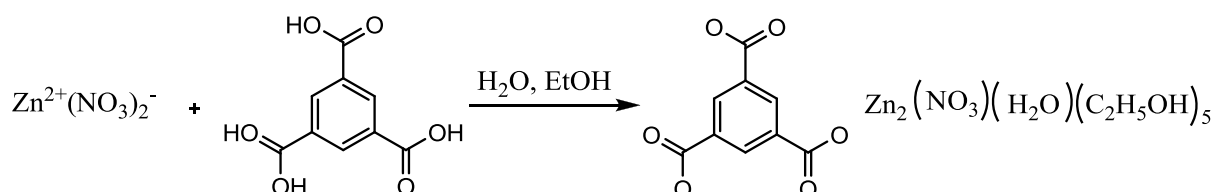
0.73 g (3.9 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl wurden in 20 mL trockenem THF gelöst und bis zu  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. 5 mL 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (7.8 mmol) in Hexan wurden unter Argon langsam zu der THF-Lösung zugegeben. Es entstand ein weißer Niederschlag, die Lösung blieb aber klar. Die Reaktionsmischung wurde intensiv gerührt und sehr langsam bis zum Erreichen der Raumtemperatur erwärmt. Ab  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bildete sich eine homogene, farblose Suspension. Der Feststoff wurde isoliert, mit THF gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Lithium-MOF wurde durch P-XRD, TG/IR-Messungen und BET-Physisorptionsmessung untersucht.

### 5.5 Synthese von Zinkfumarat $\text{Zn}_4\text{O}(\text{FMA})_3$



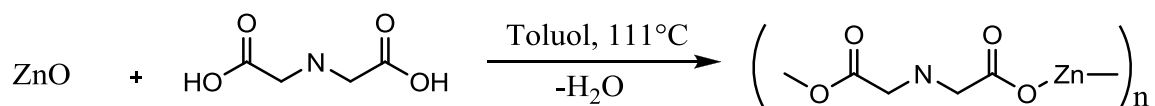
2.97 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  und 1.16 g Fumarsäure (jeweils 10 mmol) wurden in 50 mL DEF gelöst und 24 Stunden lang bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Autoklaven erhitzt. Der leicht gelbliche Feststoff mit der Zusammensetzung  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{FMA})_3(\text{DEF})_{4,5}(\text{H}_2\text{O})_2$  wurde durch Filtrieren isoliert. Nach Erhitzen unter Vakuum verlor das Produkt die Lösungsmittelmoleküle. Das Produkt wurde durch P-XRD und IR-Spektroskopie charakterisiert.

### 5.6 Synthese von MOF-4 ( $\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5$ )



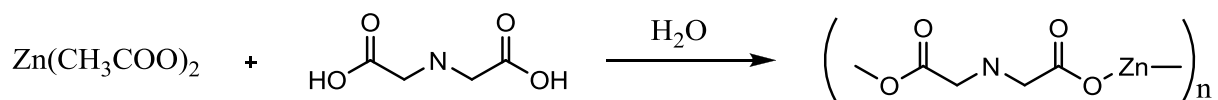
2.97 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  (10 mmol) wurden zusammen mit 1.05 g Benzoltricarbonsäure (5 mmol) in 100 mL Ethanol gelöst. Die Mischung wurde in ein Becherglas überführt, welches wiederum in ein größeres Glas mit 20 mL Triethylamin gestellt wurde. Das Glas wurde verschlossen und 6 Tage lang bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt wurde durch P-XRD und IR-Spektroskopie charakterisiert.

### 5.7 Synthese von Zinkiminodiacetat aus Zinkoxid



4.05 g (50 mmol) Zinkoxid und 6.2 g Iminodiessigsäure (47 mmol) wurden in einen 250 mL Kolben mit 100 mL Toluol überführt und 1 Stunde lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde mit einem Wasserabscheider das entstandene Wasser abdestilliert. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und 24 Stunden lang unter Vakuum bei 100 °C getrocknet. Zn-iminodiacetat wurde durch P-XRD und Infrarotspektroskopie charakterisiert.

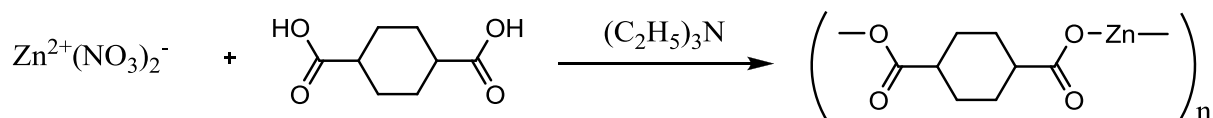
### 5.8 Synthese von Zinkiminodiacetat aus Zinkacetat



2.2 g Zinkacetat-Dihydrat (12 mmol) wurden zusammen mit 1.33 g Iminodiessigsäure (10 mmol) in 50 mL Wasser gelöst. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur ist ein weißer Niederschlag entstanden. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 20 mL Wasser gewaschen. Nach 24 Stunden Trocknen unter Vakuum bei 100 °C wurde der

Feststoff durch P-XRD und IR-Spektroskopie charakterisiert und als Katalysator eingesetzt.

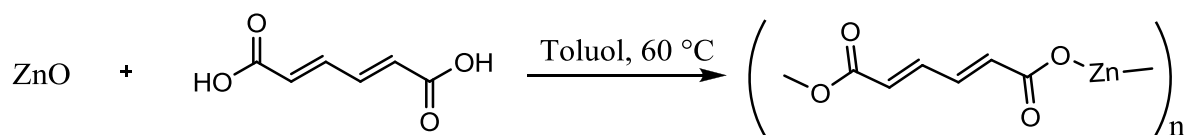
## 5.9 Synthese von Zn-1,4-Cyclohexandicarboxylat



5.94 g (20 mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  und 3.27 g 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (19 mmol) wurden mit 19 mmol Triethylamin in 150 mL Ethanol über Nacht gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 20 mL Ethanol gewaschen. Anschließend wurde das Produkt bei 100 °C unter Vakuum getrocknet und durch IR-Spektroskopie und P-XRD charakterisiert.

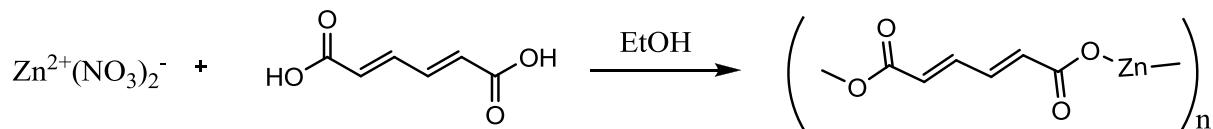
## 5.10 Synthesen von Zinkmuconate

### Synthese von *Trans,trans*-Muconsäure Zinksalz in Toluol



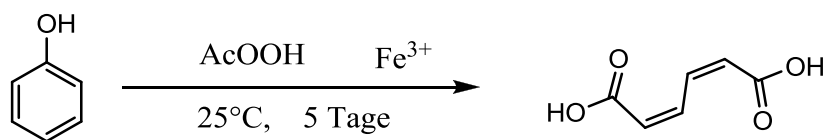
*Trans-trans*-Muconsäure wurde bei Alfa-Aesar gekauft. 1 g Säure (6.9 mmol) wurde mit 0.6 g Zinkoxid (7.4 mmol) in 100 mL Toluol bei 60 °C fünf Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Mischung erhitzt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und mit 20 mL Toluol und zweimal mit je 20 mL THF gewaschen. Vor dem Einsatz wurde das weiße Pulver bei 200 °C unter Vakuum getrocknet und durch IR-Spektroskopie und P-XRD untersucht.

### Synthese von *Trans,trans*-Muconsäure Zinksalz in Ethanol/THF



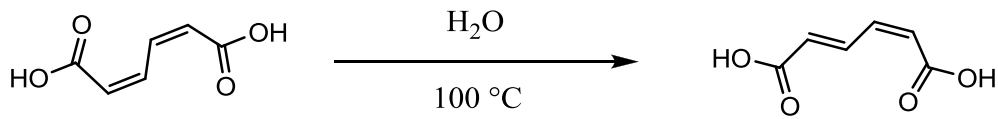
1 g *Trans-trans*-Muconsäure (6.9 mmol) wurde in 150 mL Ethanol/THF gelöst und es wurden 2.2 g (7.4 mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wurden 7.4 mmol Triethylamin zugegeben. Die Lösung wurde trüb, ein weißer Niederschlag entstand. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde mit Ethanol/THF gewaschen und bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Vor dem Einsatz wurde das weiße Pulver bei 200 °C unter Vakuum getrocknet und durch IR-Spektroskopie und P-XRD charakterisiert.

### Synthese von *Cis,cis*-Muconsäure



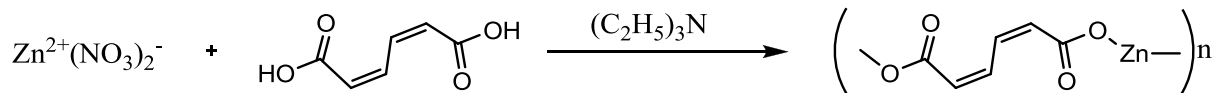
10 g Phenol (106 mmol) wurden in 20 mL Eisessig gelöst. 0.021 g Eisenacetat (0.12 mmol) wurde als Katalysator zugegeben. Nachdem die Mischung komplett gelöst war, wurden 61 g (80 mmol) Peressigsäure zusammen mit 11 g Eisessig langsam zugetropft. Die Lösung wurde fünf Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 10 °C abgekühlt und filtriert. Der weiße Niederschlag wurde mit 2 mL Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

## Synthese von *Cis,trans*-Muconsäure



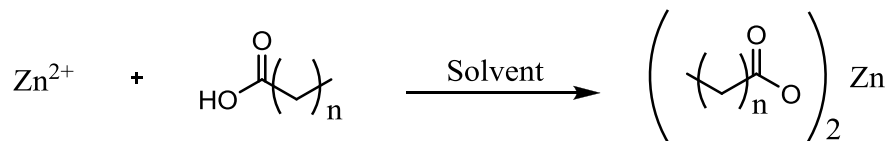
4 g *cis,cis*-Muconsäure (27.7 mmol) wurde in 20 mL Wasser gelöst und erhitzt. Die Lösung wurde 5 Stunden lang unter Rückfluss gerührt und anschließend abgekühlt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. *Cis,trans*-Muconsäure wurde durch  $^1\text{H-NMR}$  charakterisiert.

## Synthese von *Cis,cis*-Muconsäure Zinksalz



1 g *Cis,cis*-Muconsäure (6.9 mmol) wurde zusammen mit 2.2 g Zinknitrat-hexahydrat (7.4 mmol) in 100 mL THF gelöst. 6.9 mmol Triethylamin in 50 mL THF wurde langsam hinzugegeben. Ein weißer Niederschlag fiel aus. Nach 15 Stunden Rühren wurde der Feststoff abfiltriert, zweimal mit 20 mL THF nachgewaschen und unter Vakuum bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Produkt wurde durch IR und P-XRD untersucht.

## 5.11 Synthese von Zn-Monocarboxylate

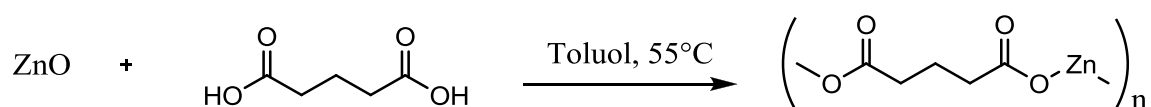


Als Zinkquellen wurden Zinkoxid, Zinknitrat und Zinkacetat verwendet. Die Reaktionen wurden in Toluol und Ethanol durchgeführt. Folgende Carbonsäuren wurden verwendet: Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Heptansäure, Octansäure und Stearinsäure.

In Toluol wurde Zinkoxid als Zinkquelle verwendet und das entstandene Wasser azeotrop mit Toluol durch einen Wasserabscheider abdestilliert. Die entstandenen Feststoffe wurden abfiltriert, mit Toluol gewaschen, unter Vakuum getrocknet und durch IR-Spektroskopie und P-XRD Charakterisiert.

Bei den Synthesen in Ethanol wurden die löslichen Zinksalze verwendet und Zinkcarboxylate bei Raumtemperatur synthetisiert. Die Produkte wurden abfiltriert, mit Ethanol nachgewaschen und unter Vakuum getrocknet. Die Zinkcarboxylate wurden durch Infrarotspektroskopie und P-XRD untersucht.

### 5.12 Synthese von Zinkglutarat aus Toluol

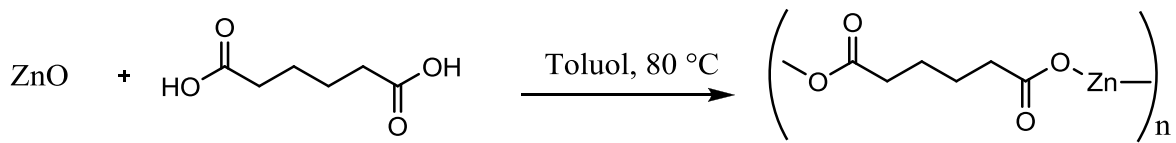


Die Synthese von Zinkglutarat aus Toluol wurde mit alle in der Literatur bekannten Methoden<sup>11</sup> durchgeführt: Erster Weg: 100 mmol ZnO und 98 mmol Glutarsäure wurden in einem 250 mL Rundkolben in 150 mL Toluol überführt und bei 55 °C fünf Stunden lang gerührt. Anschließend wurde Feststoff abfiltriert und mit Toluol und Aceton gewaschen. Das erhaltene Zinkglutarat wurde bei 100 °C unter Vakuum getrocknet und durch IR-Spektroskopie und P-XRD charakterisiert.

Zweiter Weg: 100 mmol ZnO und 95 mmol Glutarsäure wurden in einem 250 mL Rundkolben in 150 mL Toluol gemischt. Die Mischung wurde acht Stunden lang unter Rückfluss gerührt und das entstandene Wasser azeotrop mit Toluol durch einen Wasserabscheider abdestilliert. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert, mit Toluol und Aceton gewaschen und unter Vakuum bei 100 °C getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte durch Infrarotspektroskopie, BET-Stickstoffphysisorption und eine P-XRD Untersuchung.



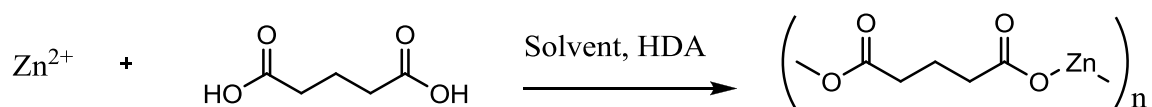
### 5.13 Synthese von Zinkadipat aus Toluol



Die Synthese von Zinkadipat aus Toluol wurde auf dem in der Literatur bekannten Weg<sup>x</sup> durchgeführt. In einem 250 mL Rundkolben wurden 19.2 mmol Adipinsäure in 150 mL Toluol gelöst. 20 mmol Zinkoxid wurden zugegeben, und die Mischung wurde 12 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bis Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und mehrmals mit Aceton gewaschen. Die Ausbeute wurde aus der zurückgebliebenen Adipinsäure bestimmt, diese betrug 97%. Zinkadipat wurde getrocknet und 48 Stunden lang bei 100 °C unter Vakuum erhitzt. Das Produkt wurde durch IR-Spektroskopie und P-XRD charakterisiert.

### 5.14 Templatsynthesen

#### Synthesen von Zinkkatalysatoren mit Schichtstrukturen in hydrophilem Lösungsmittel



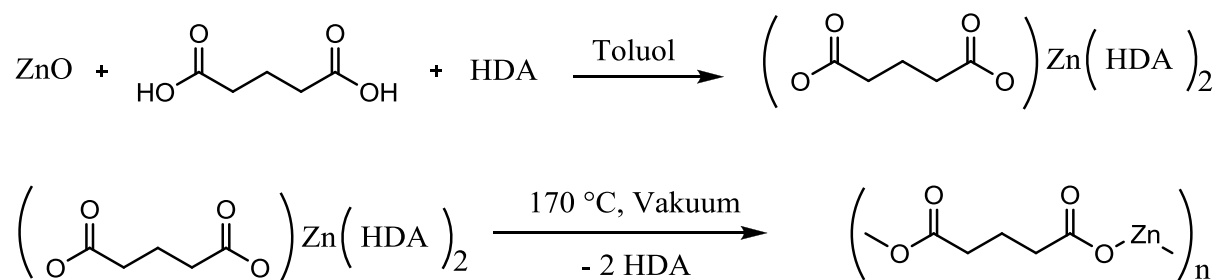
#### Allgemeine Synthesevorschrift:

In einem 300 mL Erlenmeyerkolben wurden 6 g Zinknitrat-Hexahydrat (20 mmol) und 2.5 g (19 mmol) Glutarsäure in 150 mL Lösungsmittel gelöst. 5.8 g Hexadecylamin wurden unter Rühren zur Zinknitratlösung gegeben und über Nacht gerührt. Nach ca. 15-stündigem Rühren wird die viskose Masse über eine Glasfritte (Porengröße D4) filtriert. Der Niederschlag wurde dreimal mit je 50 mL des Lösungsmittels gewaschen und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Der erhaltene Katalysator (60% Ausbeute,

bezogen auf Glutarsäure) wurde vor dem Einsatz gemörsert und mindestens 3 Stunden lang bei 200 °C unter Vakuum erhitzt. Folgende Lösungsmittel wurden verwendet: Methanol, Ethanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 2-Ethyl-1-Hexanol, Dioxan, Aceton, THF, DMF und Essigsäure. Alle Produkte wurden durch IR-Spektroskopie und P-XRD charakterisiert, Die Oberflächenbeschaffenheit der aktivsten Katalysatoren wurden durch BET-Stickstoffphysisorption und SEM untersucht.

Zinkdicarboxylate mit anderen Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Tridecandisäure) wurden analog dazu synthetisiert.

### Synthese von Zinkkatalysatoren mit Schichtstrukturen im hydrophoben Lösungsmittel

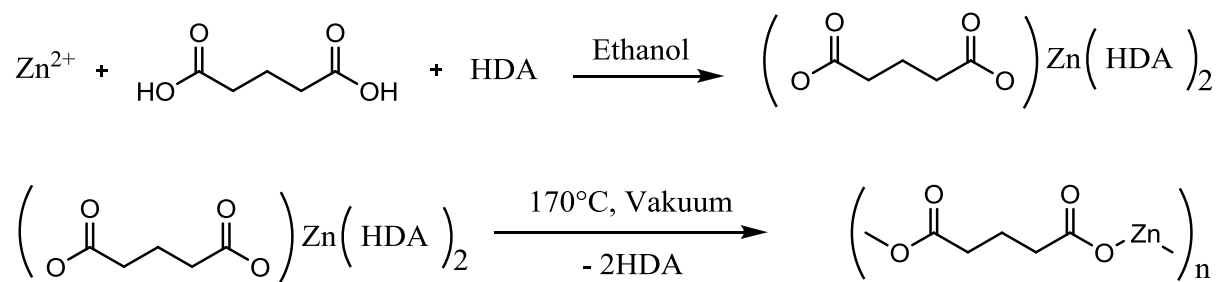


#### Allgemeine Synthesevorschrift:

9.66 g Hexadecylamin (40 mmol) und 19 mmol Glutarsäure wurden in 150 mL Lösungsmittel gelöst. Nach einer Stunde Rühren wurden 1.63 g ZnO (20 mmol) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit Ethanol gewaschen. Der Feststoff wurde im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Hexadecylamin wurde bei 170 °C im Vakuum entfernt (abdestilliert). Das Produkt wurde mindestens 6 Stunden lang bei 200 °C unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Folgende Lösungsmittel wurden verwendet: Toluol, Hexan, Dichlormethan, Ethylacetat und Diethylether. Alle Produkte wurden durch IR-Spektroskopie und P-XRD charakterisiert. Die Oberflächenbeschaffenheit der aktivsten Katalysatoren wurde durch BET-Stickstoffphysisorption untersucht.

Zinkdicarboxylate mit den anderen Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelinsäure, Sebacinsäure, Tridecandisäure) wurden analog dazu synthetisiert.

### Templatsynthesen von Zinkglutarat Nanostäbchen



In einem 300 mL Erlenmeyerkolben wurden 3 g Zinknitrat-Hexahydrat (10 mmol) und 1.26 g (9.5 mmol) Glutarsäure in 150 mL Ethanol gelöst. 10 g Hexadecylamin wurden unter Rühren zur Zinknitratlösung gegeben und über Nacht gerührt. Nach ca. 15-stündigem Rühren wurde die viskose Masse über eine Glasfritte (Porengröße D3) filtriert. Der Niederschlag wurde dreimal mit 50 mL Ethanol gewaschen und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Der erhaltene weiße Feststoff mit der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}(\text{HDA})_2$  wurde gemörsert und gewogen (etwa 6.5 g). Das restliche Hexadecylamin wurde bei 170 °C unter Ölpumpenvakuum ( $6 \times 10^{-2}$  bar) entfernt (ca. 4 bis 6 Stunden). Der erhaltene Katalysator (100% Ausbeute) wurde vor dem Einsatz noch einmal gemörsert und mindestens 3 Stunden lang bei 200 °C im Vakuum erhitzt. Sowohl das Zwischenprodukt als auch das K-161 wurden durch P-XRD, IR-Spektroskopie, BET-Stickstoffphysisorption, TG/IR-Messungen und TEM untersucht.

Die Synthese wurde in allen anderen Lösungsmitteln durchgeführt, die bei den Schichtstrukturen verwendet wurden. Im Unterschied zu den Schichtstrukturen, waren die Eigenschaften von K-161 kaum vom Synthesemedium abhängig.

Außer Glutarsäure wurden auch Adipinsäure und Pimelinsäure für die Synthesen verwendet, es wurden außerdem andere Tenside eingesetzt: 1-Hexylamin, 1-Dodecylamin, 1-Tetradecylamin, 1-Octadecylamin, 1-Hexadecyltrimethylammoniumbromid, und *N,N*-Dimethylhexadecylamin.

## 5.15 Aktivierungsversuche von Katalysatoren

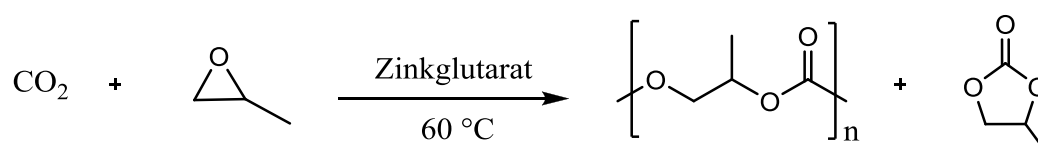
0.3 g stäbchenförmigen Zinkglutarats K-161 wurden zwecks Aktivierung im Reaktor vorgelegt. Der Reaktor wurde mit 5 bar (Versuch a: Wasserstoff; Versuch b: CO<sub>2</sub>) gefüllt und auf 60 °C erwärmt. Nach 17 Stunden Begasen wurde der Überdruck auf ein bar reduziert. Anschließend wurden 50 mL Propylenoxid zügig zugegeben und CO<sub>2</sub> zudosiert, bis der Reaktordruck 8 bar erreichte. Der Versuch wurde nach vier Stunden beendet, der Umsatz wurde aus der Polymermasse und dem CO<sub>2</sub>-Verbrauch berechnet.

## 5.16 Allgemeine Synthesebedingungen bei den Polymerisationen

Die meisten Massenpolymerisationsreaktionen wurden unter 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck bei 60 °C durchgeführt. Der 1-L-Doppelmantel-Glasreaktor wurde bei 500 U/min mit einem Propellerrührer gerührt. Die Temperatur wurde mittels eines Wasserthermostaten eingestellt. CO<sub>2</sub> wurde kontinuierlich nachdosiert und dessen Verbrauch mit einem Massendurchflussregler gemessen. Der Temperaturverlauf und der CO<sub>2</sub>-Verbrauch wurden am Rechner mit der Software Profi-Signal der Firma Delphin aufgenommen und ausgewertet.

Die Polymerisationsreaktionen mit dem höheren CO<sub>2</sub>-Druck (bis 40 bar) wurden in den Stahlreaktoren der von Firma Parr durchgeführt. Die Stahlreaktoren wurden von außen geheizt und mit einem Propellerrührer gerührt. CO<sub>2</sub> wurde kontinuierlich nachdosiert und dessen Verbrauch mit einem Massendurchflussregler gemessen. Der Temperaturverlauf, der Reaktionsdruck und der CO<sub>2</sub>-Verbrauch wurden am Rechner mit der Software Profi-Signal der Firma Delphin aufgenommen und ausgewertet.

## 5.17 Reaktionsdurchführung bei Standardreaktionen



Die Katalysatoren wurden gemörsert und sechs Stunden lang im Vakuum bei 200 °C aktiviert. Anschließend wurden 0.15 mmol Katalysator unter Luft zügig abgewogen und in den Glasreaktor überführt. Der Reaktor wurde evakuiert und auf 60 °C erwärmt. 50 mL Propylenoxid wurden aus einer Druckflasche hinzugegeben und unter 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck vier Stunden lang gerührt. Nach vier Stunden wurde der Druck durch Ablassen von CO<sub>2</sub> auf ein bar reduziert. Nicht umgesetztes Propylenoxid wurde im Vakuum entfernt und gewogen. Das erhaltene Polymer wurde aus dem Reaktor isoliert, in Dichlormethan aufgelöst und aus Methanol ausgefällt, um Katalysator und Nebenprodukt zu entfernen. Die Charakterisierung erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GPC. Der Anteil an Nebenprodukt und Ethergruppen in PPC wurden aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohpolymers bestimmt.

### 5.18 Polymerisationen mit den unterschiedlichen Reaktionszeiten

Polymerisationsversuche wurden in einem 1 L Glasreaktor bei 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub> Druck durchgeführt. Die Zeit wurde zwischen 0.5 und 50 Stunden variiert (Tab. 1).

**Tabelle 1:** Polymerisationen mit den unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Reaktionszeit (St)	T °C	Katalysatormenge (g)	Propylenoxid (mL)	Kat-Aktivität g Poly/g Zn*St
0.5	60	0.3	40	116
0.75	60	0.3	40	140
1	60	0.3	40	169
1.5	60	0.3	50	136
2	60	0.3	50	115
4	60	0.3	50	100
8	60	0.3	50	75
16	60	0.2	50	42
24	60	0.1	50	35
50	60	0.1	100	25

Der Katalysator/Monolmervverhältniss wurde an die Reaktionszeit angepasst. Die erhaltenen Polymere wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GPC analysiert.

## 5.19 Polymerisationsversuche mit Lupranolzusatz

Lupranol 1200 (Molmasse 500 g/mol) wurde von der Firma BASF zur Verfügung gestellt, es wurde ohne weitere Reinigung oder Trocknung verwendet. Der Katalysator K-161 wurde wie oben beschrieben hergestellt. Es wurden sieben verschiedene Katalysator/Lupranol Verhältnisse getestet (Tab. 2).

Die Reaktionen wurden standardmäßig bei 60 °C und 8 bar CO<sub>2</sub> Druck im 1-L-Glasreaktor durchgeführt. Das erhaltene Polymer wurde vom überschüssigen Propylenoxid abgetrennt, mit Dichlormethan/Methanol zweimal ausgefällt und getrocknet. Für die Analytik wurde GPC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und DSC verwendet.

**Tabelle 2:** Polymerisationsversuche mit Lupranolzusatz.

Zn/Lupranol	Reaktionsdauer	Temperatur °C	Mn	PDI
0.1	4	60	18100	1.91
0.6	4	60	21900	2.12
2.5	4	60	25600	2.68
5.9	4	60	33300	2.22
11.5	4	60	42000	1.85
23.3	4	60	47100	1.83
153.8	4	60	50500	1.98

## 5.20 Polymerisationsversuche Temperaturabhängigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden Polymerisationsversuche bei 8 verschiedenen Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C durchgeführt (Tabelle 3). Als Katalysator wurde K-161 verwendet.

Die Reaktionen wurden bei 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck im 1-L-Glasreaktor über einen Zeitraum von vier Stunden durchgeführt. Das erhaltene Polymer wurde getrocknet, mit Dichlormethan/Methanol zweimal umgefällt und getrocknet. Für die Analytik wurde GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verwendet.

**Tabelle 3:** Polymerisationsversuche bei den unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur °C	Kat-Aktivität g Poly/g Zn*St	Kat (g)/PO (mL)	Carbonatanteil (%)
20	6	0.3/40	96
30	14	0.3/40	94
40	23	0.3/40	87
50	70	0.3/50	86
60	169	0.3/50	81
70	241	0.3/50	77
80	283	0.3/50	75

## 5.21 Polymerisationsversuche Druckabhängigkeit

Polymerisationen wurden in 300 mL Stahlreaktoren durchgeführt. Der Reaktionsdruck wurde zwischen 5 und 40 bar variiert (Tab. 4)

**Tabelle 4:** Polymerisationen mit den unterschiedlichen Reaktionsdrücken.

Reaktionsdruck	Kat (g) /PO (mL)	Kat-Aktivität	Carbonat %	Polymer/Zn
5	0,2 / 30	70	68	300
10	0,2 / 30	77	82	318
15	0.2 / 30	76	87	308
20	0.2 / 30	83	88	335
25	0.2 / 30	94	90	380
30	0.2 / 30	86	91	349
35	0.2 / 30	78	92	317
40	0.2 / 30	67	94	271

Alle Reaktionen wurden bei 60 °C durchgeführt und nach 4 Stunden abgebrochen. Überschüssiges Propylenoxid wurde im Vakuum entfernt. Das Rohpolymer wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molmassen wurden nach Umfällen aus Dichlormethan/Methanol durch GPC bestimmt.

## 5.22 Polymerisationsversuche in der Lösung

Als Lösungsmittel wurden Toluol, Hexan, THF, Ethylacetat und Dichlormethan verwendet (Tabelle 5). Alle Reaktionen wurden im 1-L-Glasreaktor bei 8 bar CO<sub>2</sub> Druck und 60 °C durchgeführt.

Das Lösungsmittel wurde vorher getrocknet und im Reaktionsgefäß zusammen mit dem Katalysator vorgelegt. Die Reaktionen wurden nach 4 Stunden abgebrochen und die Polymere wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GPC untersucht.

**Tabelle 5:** Polymerisationsversuche in der Lösung.

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Lösungsmittel/PO Volumenverhältnis</b>	<b>Kat-Aktivität g Poly/g Zn*St</b>	<b>Mn [Da]</b>
Toluol	1	67	43 000
Toluol	3,3	33	42 000
Hexan	1	46	44 000
Hexan	3,3	10	11 000
THF	1	3	-
Ethylacetat	1	29	20 000
Dichlormethan	1	44	15 700



# KAPITEL 6 ANHANG

## 6.1 Chemikalienliste

Chemikalie	GHS-Piktogramm	H Sätze	P Sätze
Aceton	F, !	H066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501.
Adipinsäure	!	H302	P264, P301+312, P330, P501
Aluminiumnitrat nonahydrat	!	H315, H319	P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P321, P332+P313, P337+P313, P362
Ameisensäure	C	H314	P260, P264, P280, P303+P361+P353, P304 + P340, P305 + P351+ P338, P309 + P310
Argon	Kein gefährlicher Stoff		
Benzoltricarbonsäure	!	H315, H319, H335	P261, P305 + P351 + P338
1-Butanol	F, C, !	H226, H302, H315, H318, H335, H336	P261, P280, P305 + P351 + P338
Chloroform	!, L	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352
1-Decanol	!, N	H315, H319, H331, H335, H411	P261, P273, P305 + P351 + P338, P311

<b>Chemikalie</b>	<b>GHS-Piktogramm</b>	<b>H Sätze</b>	<b>P Sätze</b>
Dichlormethan	L	H351	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501
Dimethylformamid	!, L	H226, H312, H319, H332, H360	P201, P280, P305 + P351 + P338, P308 + P313
1,4-Dioxan	F, !, L	H225, H319, H335, H351	P210, P261, P281-P305 + P351 + P338
1-Dodecylamin	C, !, N	H302, H314, H410	P260, P264, P273, P280, P310, P321, P391
Essigsäure	F, C	H226, H314	P280, P305 + P351 + P338, P310
Ethanol	F	H225	P210
Ethylacetat	F, !	H225, H319, H336	P210, P261, P305 + P351 + P338
Fumarsäure	!	H319	P305 + P351 + P338
Glutarsäure	!	H319	P264, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313
1-Heptanol	!	H302, H312, H319	P280, P305 + P351 + P338
Heptansäure	C	H314	P260, P264, P280, P301 + P330 + P331, P310, P321, P405, P501
1-Hexadecylamin	C	H314	P260, P264, P280, P301 + P330 + P331, 303 + P361 + P353, P304 + P340, P305 + P351 + P338, P310, P321, P405, P501
<i>n</i> -Hexan	F, !, L, N	H225, H304, H315, H336, H361f***, H373, H411	P281, P301+P310, P302 + P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501
1-Hexanol	!	H302	P264, P301+P312, P501

<b>Chemikalie</b>	<b>GHS- Piktogramm</b>	<b>H Sätze</b>	<b>P Sätze</b>
1-Hexylamin	F, C, !	H226, H302, H312, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P304+P340
Iminodiessigsäure	!	H315, H319, H335	P261, P305 + P351 + P338
Kaliumcarbonat	!	H302, H315, H319, H335	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337 + P313, P362
Kaliumhydroxid	C, !	H302, H314	P260, P264, P280, P301+P312, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P304 + P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Kohlenstoffdioxid	!	H280	P410 + P403
Korksäure	!	H319	P264, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313
Kupferacetat - monohydrat	!, N	H302, H315, H319, H335, H400	P261, P273-P305 + P351 + P338
Kupfernitrat - trihydrat	C, !	H302, H314	P260, P264, P280, P301 + P312, P310, P321, P405, P501
Lupranol® 1200	Kein gefährlicher Stoff		
Magnesiumnitrat hexahydrat	!	H315, H319, H335	P305 + P351 + P338
Malonsäure	C, !	H302, H318, H332	P261, P264, P280, P301+P312, P304+P340, P305+P351+P338 P310, P330, P501

Chemikalie	GHS-Piktogramm	H Sätze	P Sätze
Methanol	F, T, L	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P280, P301+P310, P302 + P352, P303+PP361+P353, P304 + P340, P307 + P311, P321, P330, P370 + P378 P403 + P235, P405, P501
<i>trans,trans</i> -Muconsäure	!	H315, H319, H335	P261, P305 + P351 + P338
Natriumhydroxid	C	H314	P260, P264, P280, P301 + P330 + P331, P303 + PP361+ P353, P304 + P340 P305 + P351+P338, P310, P321, P405, P501
Natriumhydrogen-carbonat	Kein gefährlicher Stoff		
1-Nonanol	!, N	H319, H331	P261, P305 + P351 + P338, P311
1-Octadecylamin	!	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302 + P352, P312, P321, P362, P405
1-Octanol	!	H315, H319	P305 + P351 + P338
Octansäure	C	H314	P260, P264, P280, P301 + P330 + P331, P310, P321, P405, P501
1-Pentanol	F, !	H226, H315, H332, H335	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P280
Terephthalsäure	!	H315, H319, H335	P261, P305 + P351 + P338
Pimelinsäure	!	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302 + P352, P405
1-Propanol	F, C, !	H225, H318, H336	P210, P261, P280, P305 + P351 + P338

<b>Chemikalie</b>	<b>GHS- Piktogramm</b>	<b>H Sätze</b>	<b>P Sätze</b>
Propylenoxid	F, !, L	H224,H302, H312,H315, H319,H332, H335,H340, H350	P201, P210, P261, P280, P305 + P351 + P338, P308 + P313
Salpetersäure Konz.	O, C	H272, H314	P210, P220, P221, P260, P264, P280, P310, P321, P370 + P378, P405, P501
Salzsäure konzentriert	C, !	H314, H335	P260, P364, P280, P301+P330+P331, P303+PP361+P353
Schwefelsäure konz.	C	H 314	P280, P305 + P351 + P338, P310
Stearinsäure	!	H315	P264, P280, P302 + P352, P321, P332 + P313, P362
1-Tetradecylamin	!	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P305 + P351 + P338, P362, P405
Tetrahydrofuran	F, !	EUH019, H225, H319, H335	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P303+PP361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P337+P313, P370+P378, P501, P403+P233, P403+P235, P405,
Toluol	F, !, L	H225, H304, H315, H336, H361d***, H373**	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P281, P301 + P310, P302 + P352, P303 + P361 + P353, P308 + P313, P321, P331, P332+P313, P370 + P378, P403 + P235, P403 + P235, P405, P501

<b>Chemikalie</b>	<b>GHS- Piktogramm</b>	<b>H Sätze</b>	<b>P Sätze</b>
Triethylamin	F, C, !	H225, H302, H312, H314 H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301 + P312, P301 + P330 + P331, P302 + P352, P303 + PP361 + P353, P304+P340, P305+ P351 + P338, P310, P321, P370 + P378, P403 + P235, P405, P501
Valeriansäure	C	H314, H412	P260, P264, P273, P280, P310, P321, P405, P501
Wasserstoff	F, G	H220	P210, P337, P381, P403
Zinkacetat dihydrat	!, N	H302, H319, H410	P273, P305 + P351 + P338
Zinkdichlorid	C, !, N	H302, H314, H410	P260, P264, P273, 280, P301+P312, P301+P330+P331, P303 + PP361+ P353, P304 + P340, P305 + P351+ P338, P310, P321, P391, P405, P501
Zinknitrat hexahydrat	!	H272, H302, H315, H319, H335	P220, P261, P305 + P351 + P338
Zinkoxid	N	H410	P273, P391, P501
Zinkperchlorat- Hexahydrat	O, A	H272, H314	P220, P280, P305 + P351 + P338, P310
Zinksulfat	C, !, N	H302, H318, H410	P273, P280, P305 + P351 + P338, P501

## 6.2 Liste der KMR Stoffe unter Angabe der verwendeten Mengen und Häufigkeiten.

Chemikalie	Gesamtmenge	Häufigkeit	Kategorie
Chloroform	0.3 L	3	C 1b, M 2, R 2
Chloroform-d <sub>1</sub>	0.15 L	200	K 1B
Dichlormethan	2.7 L	20	K 2
<i>N,N</i> -dimethylformamid	0.1 L	2	R 1B
1,4-Dioxan	3 L	10	K 2
n-Hexan	0.3 L	3	R 2
Propylenoxid	16 L	312	K 1B, M 1B
Toluol	5 L	20	R 2

## 6.3 Entsorgung

Die verwendeten Chemikalien wurden gemäß den Bestimmungen des Chemikaliengesetzes und der Gefahrstoffverordnung entsorgt. Die Lösungen wurden nach halogenhaltige und halogenfreie Lösungsmittel getrennt und in entsprechenden Kanistern entsorgt. Saure und basische wässrige Lösungen wurden in dafür geeigneten Kanistern entsorgt. Gefährliche Feststoffe wurden getrocknet und anschließend zusammen mit den kontaminierten Betriebsmitteln entsorgt. Propylenoxid wurde unter Rühren in 1%ige Schwefelsäure getropft und die Lösung anschließend in den entsprechenden Kanister für anorganische Säuren nitrat/nitrit-frei entsorgt.





## KAPITER 7. LITERATUR

1. Kim, J.-S., Kim, H., Yoon, J., Heo, K. & Ree, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, *43*, 4079-4088.
2. F. Ausfelder, A. Bazzanella, *Dechema e. V. Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>*, **2008**.
3. S. Inoue, *Carbon*, **1969**, *130*, 210-220.
4. World Energy Outlook **2010**, International Energy Agency, Paris.
5. Jeremy D. Shakun, *NATURE*, **2012**, *484*, 49-55.
6. C. Brandt, *Chemie in Unserer Zeit*, **2002**, *4*, 214-224.
7. Hansen, J. *et al.* Global temperature change. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2006**, *103*, 14288-93.
8. <http://www.plasticseurope.de> **2012**.
9. Hans-Josef Endres, Andrea Siebert-Raths, *Technische Biopolymere* **2009**.
10. Zhengxi Yu, Zhongmin Liu, *Chem. Commun*, **2009**, 3934-3936.
11. Luinstra, G. *Polymer Reviews* , **2008**, *48*, 192-219.
12. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) **2012**.
13. Erwin Müller Erwin, *Chemische Reaktionstechnik* **1998**.
14. O. M. Yaghi, J. L. C. Rowsell, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 4748 -4758.
15. J. Collins, H. Zhou, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3154-3160.
16. N. L. Rosi, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, *300*, 1127-1129.
17. S.-Y. Chui, M.-F. Lo, P. H. Charmant, A. G. Orpen, D. Williams, *Science*, **1999**, *283*, 1148-1150.
18. Millward, A.R. & Yaghi, O.M. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 17998-9.
19. Song, J. *et al.* *Green Chemistry*, **2009**, *11*, 1031.
20. K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym. J.* **1981**, *13(4)*, 407-410.
21. P. S. Bassi, C. M. Khajuria, *Thermochimica Acta*, **1983**, *62*, 375-378.
22. Kim, J.-seong, Kim, H. & Ree, M. *Communications*, **2004**, 2981-2983.
23. Luinstra, G. a. & Molnar, F. *Macromolecular Symposia*, **2007**, *259*, 203-209.
24. Coates, G.W. & Moore, D.R. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2004**, *43*, 6618-39.
25. qin, Y. & Wang, X. *Biotechnology journal*, **2010**, *5*, 1164-80.
26. Mackiewicz, R.M., Phelps, A.L. & Billodeaux, D.R. *Accounts of Chemical Research*, **2004**, *37*, 836-844.
27. Alisch, D. *Kohlenstoffdioxid als Polymerbaustein*. **2011**.

28. Seong, J.E., Na, S.J., Cyriac, A., Kim, B.-W. & Lee, B.Y. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 903-908.
29. Sujith S, Lee B.Y. *Angewandte Chemie (International ed.)* **2008**, *47*, 7306-9.
30. Zhang, W. *et al. Polymer*, **2011**, 1-9.
31. Chen, S, Yan, H.-Q. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, *42*, 5284-5291.
32. Liu, B., Zhao, X., Wang, X. & Wang, F. *Polymer*, **2001**, 2751-2754.
33. Wang, J.T., Shu, D., Xiao, M. & Meng, Y.Z. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, *99*, 200-206.
34. Eberhardt, R. G. A. Luinstra, B. Rieger\*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2004**, *205*, 42-47.
35. Jintang, D., Jiajun, W., Lianfang, F., Long, W. & Xueping, G. *Polymer*, **2010**, 2-7.
36. N. A. Sung, B. J. Lee, *Inorganic chemistry*, **2009**, *48*, 10455-65.
37. Williams, C. *Intrnational Patent* WO2009/130470A1, **2009**.
38. Tan, C.-sung & Hsu, T.-ju. **1997**, 9297, 3147-3150.
39. U. S. Ozkan, *Design of Heterogeneous Catalysts*, **2009**, S. 27.
40. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/06/carbon-seq/Tech%20Session%20193.pdf>
41. S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, *73*, 81-88.
42. Krawiec, P. *et al. Advanced Engineering Materials*, **2006**, *8*, 293-296.
43. Panella, B.B., Hirscher, M., Pütter, H. & Müller, U. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520-524.
44. J. Groen, J. Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *60*, 1-17.
45. Férey, G. *et al. Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*, 13519-26.
46. Ramsahye, N. a *et al. Physical chemistry chemical physics*, **2007**, *9*, 1059-63.
47. Loiseau, T., Férey G., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373 – 1382.
48. MacDougall, Henderson, K.W. *Chemical communications (Cambridge, England,)* **2005**, 456-8.
49. R. Korashvili, *Diplomarbeit* **2008**, Universität Hamburg.
50. Xue, M. *et al. Inorganic chemistry*, **2009**, *48*, 4649-51.
51. Yaghi, O.M., Davis, C.E., Li, G. & Li, H. *Science*, **1997**, *7863*, 10694-10701.
52. Eddaoudi, M., Li, H. & Yaghi, O.M. *Nature*, **2000**, *122*, 1391-1397.
53. Ree, M., Bae, J.Y., Jung, J.H. & Shin, T.J. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, **2000**, *40*, 1542-1552.
54. Anderegg, G. *Helvetica Chimica Acta*, **1964**, *7*, 1801-1814.
55. Lin, Z. *Catalysis Letters*, **2003**, *89*, 69-72.
56. Taylor, R. Ellis, H. *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*, **2008**, *64*, 895.
57. Viertelhaus, M, Powell, A. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2005**, *631*, 2365-2370.

58. Meng, Y.Z. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, *40*, 3579-3591.
59. C.T. Kresge, *Nature*, **1992**, 359,710-712.
60. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. & Fröba, M. *Angewandte Chemie*, **2006**, *118*, 3290-3328.
61. Tiddy, G. *Physics Reports*, **1980**, *57*, 1-46.
62. P.W. Atkins, *Physikalische Chemie, 2. Auflage*, **1996**, S. 686.
63. Prof. M. Fröba, *Skript zur Vorlesung „Spezielle Anorganische Chemie III“*, **2008**, S. 74-75.



## Danksagung

Als erstes gilt mein Dank vor allem Prof. Gerrit Luinstra für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die hervorragende Betreuung. Wegen viel Freiheit und interessanten Forschungsbereiche hatte ich meine Arbeit ganze Zeit genossen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Burger für die Übernahme des Zweitgutachtens. Hr. Prof. Dr. Mews und Hr. Dr. Pauer danke ich für die Teilnahme an meiner Disputation.

Ich danke allen AK-Mitglieder für die angenehme Atmosphäre, Hilfsbereitschaft und die gute Stimmung. Mit euch hatte ich sehr viel Spaß, sowohl an der Uni als auch in Freizeit. Die unvergesslichen Urlaubsfahrten (Seminarfahrten), Mojito-🍹-Partys und gewonnener Fußballturnier bleiben für mich als beste Erinnerung von Hamburg. Ich werde euch sehr vermissen.

Franzi, Benni und Endres möchte ich außerdem für die Korrektur dieser Arbeit danken. Und natürlich danke ich Ju, ohne sie wäre ich verhungert. Meine Labornachbarn danke ich für eine angenehme Zusammenarbeit.

Außerdem möchte ich einige fleißige Mitarbeiter der Uni Hamburg danken, die mir viel geholfen haben. Dazu gehören Inge Schult, Stefan Bleck, Kathleen Pruntsch, Jens Pagel, Peter Harry, Uta Sazama, Sandra Maracke und Isabelle Nevoigt.

Zum Schluß bedanke ich mich bei meiner Familie, deren Beistand trotz größeren Abstands ich immer gefüllt habe.