



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6085

**Untersuchungen zur
elektrochemischen
Carboxylierung von
Alkinen**

F. Köster

Institut für Technische Chemie

April 1998

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6085

**Untersuchungen zur elektrochemischen
Carboxylierung von Alkinen**

Frank Köster

Institut für Technische Chemie

Von der Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Kurzfassung:

Diese Arbeit beschäftigt sich damit, das reaktionsträge und thermodynamisch stabile CO₂ als Synthesebaustein für die Elektrosynthese von Feinchemikalien nutzbar zu machen. Zur Carboxylierung von Alkinen wurden zunächst geeignete Elektrolysezellen angefertigt und auf ihre Funktionstüchtigkeit hin untersucht. Es wurden eine Reihe unterschiedlicher kommerzieller und selbstsynthetisierter Alkine eingesetzt, um Informationen über den Einfluß weiterer funktioneller Gruppen auf den Reaktionsverlauf zu erhalten. Diese Alkine wurden direkt elektrochemisch mit CO₂ umgesetzt. Ebenso wurden die Reaktionen in Anwesenheit von verschiedenen Nickel(II)-Komplexen durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Ausgewählte Parametereinflüsse, wie CO₂-Druck und Lösungsmittel, wurden näher auf den Reaktionsverlauf hin untersucht.

Unter den als optimal ermittelten Bedingungen, in DMF bei einem CO₂-Druck von 0,5 bar mit einem Strom von 50 mA, wurden die Reaktionen zur elektrochemischen Carboxylierung von Alkinen zu den entsprechenden Alkincarbonsäuren durchgeführt. Als besonders geeignetes Elektrodenmaterial erwiesen sich dabei Silber-Kathoden (99,99 %) und Magnesium-Anoden (99,99 %).

Dabei wurde festgestellt, daß die Carboxylierung ohne Katalysator mit guten Ausbeuten und guter Selektivität verläuft.

Investigation of the electrochemical carboxylation of alkynes

The abundance and benignity of carbon dioxide makes it an attractive low-cost C₁-synthon in organic chemistry. We became interested in the electrosynthesis of valuable molecules, e.g. unsaturated carboxylic acids from carbon dioxide. We developed and optimized suitable electrolytic cells able to operate, on one hand, under atmospheric CO₂ (glass vessels, 1 bar) and, on the other hand, under middle-to-high CO₂ pressures (316 Stainless Steel autoclave, 10 to 100 bar). We undertook a reactivity study (screening) of the alkynes/carbon dioxide system by modulating the nature of the electrodes, the CO₂ pressure, the influence of the solvent, and, at least, by investigating the role which could play nickel complexes as catalysts of this CO₂ insertion. We synthesized and tested, for this purpose, a group of ionic complexes of nickel(II), already reported to display interesting catalytic activities in organic electrosyntheses.

We could provide proof of a carbon dioxide insertion in unsaturated organic substrates and isolated, with good yields and selectivities, the corresponding alkynes monocarboxylic acids. The optimal operating conditions were reached with a partial CO₂ pressure of 0.5 bar, a current of 50 mA and with DMF (dimethylformamide) as a solvent. The best electrodes system was constituted by a silver cathode (99.99%, foil) and a magnesium anode (99.99%, rod). Surprisingly, in contrast to the related literature, the nickel complexes were found to exhibit no catalytic activity in the CO₂ insertion.

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	3
3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂	5
3.1 Reaktionen von CO ₂ mit Übergangsmetallen	5
3.2 Direkte Reduktion des CO ₂	10
4. Experimenteller Teil	12
4.1 Analytische Methoden	12
4.1.1 Cyclovoltammetrie	13
4.1.2 Linear Sweep Methode	18
4.1.3 Coulometrie	19
4.2 Arbeitsweise	21
4.3 Lösungsmittel und Reagentien	21
4.4 Darstellung der Nickel-Komplexe	22
4.4.1 Tris-2, 2'-bipyridylnickel Tetrafluoroborat	22
4.4.2 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecannickel Bromid	23
4.4.3 2,4,4,9,11,11-Hexamethyl-1,5,8,12-tetraazacyclotetradeca-1,8- diennickel Perchlorat	24
4.4.4 2,4,4-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecennickel Tetrafluoroborat	26
4.4.5 1,5-Bis(2-pyrrolcarbiminy)pentannickel	27
4.4.6 Trispicolylaminnickel Tetrafluoroborat	29
4.4.7 Bishomopiperazinnickel Tetrafluoroborat	30
4.5 Darstellung der eingesetzten funktionalisierten Alkine	31
4.5.1 Methyl-3-butinylother	31
4.5.2 3-Butinyl-4-pentenylether	32
4.6 Versuchsaufbau und Durchführung	33
4.6.1 Elektrolysezellen für Hochdruckbedingungen	33
4.6.2 Glaselektrolysezellen	35

4.6.3	Versuchsaufbau	37
4.6.4	Versuchsdurchführung	38
5.	Ergebnisse und Diskussion	39
5.1	Carboxylierung von Alkinen ohne Katalysatoren	39
5.1.1	Parametereinflüsse	46
5.1.2	Diskussion des Mechanismus	49
5.2	Carboxylierung von Alkinen mit Nickel-Katalysatoren	58
5.2.1	Tris-2, 2'-bipyridylnickel Tetrafluoroborat	61
5.2.2	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecannickel Bromid	66
5.2.3	2,4,4,9,11,11-Hexamethyl-1,5,8,12-tetraazacyclotetradeca-1,8-diennickel Perchlorat	68
5.2.4	2,4,4-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecennickel Tetrafluoroborat	73
5.2.5	1,5-Bis(2-pyrrolcarbiminy)pentannickel	75
5.2.6	Trispicolylaminnickel Tetrafluoroborat	79
5.2.7	Bishomopiperazinnickel Tetrafluoroborat	81
5.4	Vergleich der Ergebnisse	83
5.5	Reaktionen im überkritischen CO ₂	87
6.	Zusammenfassung und Ausblick	89
7.	Literatur	94
8.	Anhang	100

1. Einleitung

Kohlenstoff ist ein wesentlicher Bestandteil aller Organismen, dennoch ist es nur das dreizehnhäufigste Element auf der Erde [1]. Reiner Kohlenstoff existiert in den Modifikationen Diamant, Graphit und Fullerenen. In Verbindungen kommt er in der Atmosphäre als gasförmiges Kohlendioxid vor. In der Erdkruste findet man ihn in Carbonaten und als fossilen Rohstoff in Form von Kohle, Erdgas und Erdöl. Diese fossilen Rohstoffe sind einerseits die Grundlage unserer Energiewirtschaft und andererseits stellen sie die Ausgangsquelle für die große Vielfalt organischer und polymerer Verbindungen dar, die weltweit genutzt werden. Aufgrund der Tatsache, daß diese Ressourcen limitiert sind, ist die Wissenschaft gefordert, sowohl für die Energiegewinnung als auch für die chemischen Rohstoffe neue Alternativen zu suchen und neue Prozesse bereitzustellen (Sonnenenergie oder Nutzung nachwachsender Rohstoffe). Dabei stand auch häufig das CO_2 im Mittelpunkt dieser Forschungen [2, 3].

In jüngerer Zeit wird das Spurengas CO_2 aufgrund seiner ansteigenden Konzentration in der Erdatmosphäre für den Treibhauseffekt verantwortlich gemacht [4, 5] und ist deshalb Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten zur globalen Erwärmung der Erdatmosphäre. Bei der Verbrennung von Kohle, Gas oder Erdöl in Gegenwart von Luftsauerstoff entsteht bei der exothermen Reaktion in erster Linie Wasser und Kohlendioxid. In Folge zunehmender Industrialisierung wurde immer mehr CO_2 freigesetzt, mit der Auswirkung, daß die mittlere CO_2 -Konzentration anstieg, von 260 ppm (1900) auf heute 360 ppm [4].

Diesem einseitig vom Menschen verursachten Fluß von in der Erde gelagertem Kohlenstoff in die Atmosphäre, stehen als natürliche Prozesse die pflanzliche Photosynthese und die Speicherung im Meer gegenüber, um die Akkumulation des CO_2 auszugleichen. Im Photosyntheseprozess wird CO_2 mit Wasser durch das Chlorophyll unter Aufnahme von Lichtenergie zu Glucose und Sauerstoff umgesetzt [6], wie in Abbildung 1.1 dargestellt. Dieser katalytische Prozess, bei dem Sonnenenergie direkt in chemische Energie umgewandelt wird, ist ein Beispiel dafür, daß das thermodynamisch stabile "Abfallprodukt" CO_2 erfolgreich als Synthesebaustein wieder genutzt werden kann.

1. Einleitung

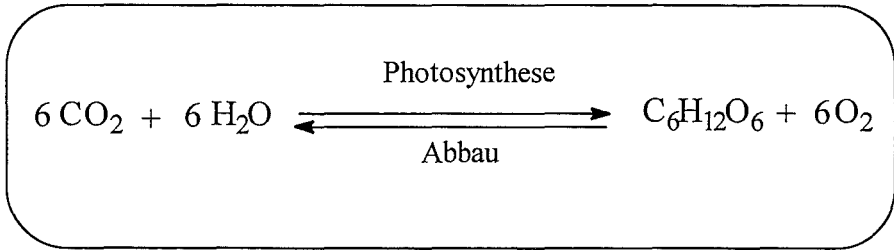


Abbildung 1.1: Reaktionsgleichung der Photosynthese bzw. Abbau von Glucose

Allerdings kann durch die Verwendung des CO_2 als C1-Baustein in der organischen Elektrosynthese dem Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Erdatmosphäre nur marginal entgegengewirkt werden, da die Mengen einer chemischen Nutzung des CO_2 gegenüber den CO_2 -Emissionen aus der thermischen Nutzung fossiler Energieträger sehr gering ist. Dennoch ist es von großem wissenschaftlichen und technischen Interesse, CO_2 als Edukt nutzbar zu machen, um es zur Synthese von Feinchemikalien zu verwenden. In Abbildung 1.2 sind die bekanntesten Reaktionen mit CO_2 dargestellt. Damit läßt sich auch ein anderer ökologischer Effekt erzielen: die Substitution problematischer Substanzen (CO , Phosgen). Außerdem ist CO_2 preisgünstig, nicht toxisch und einfach zu handhaben.

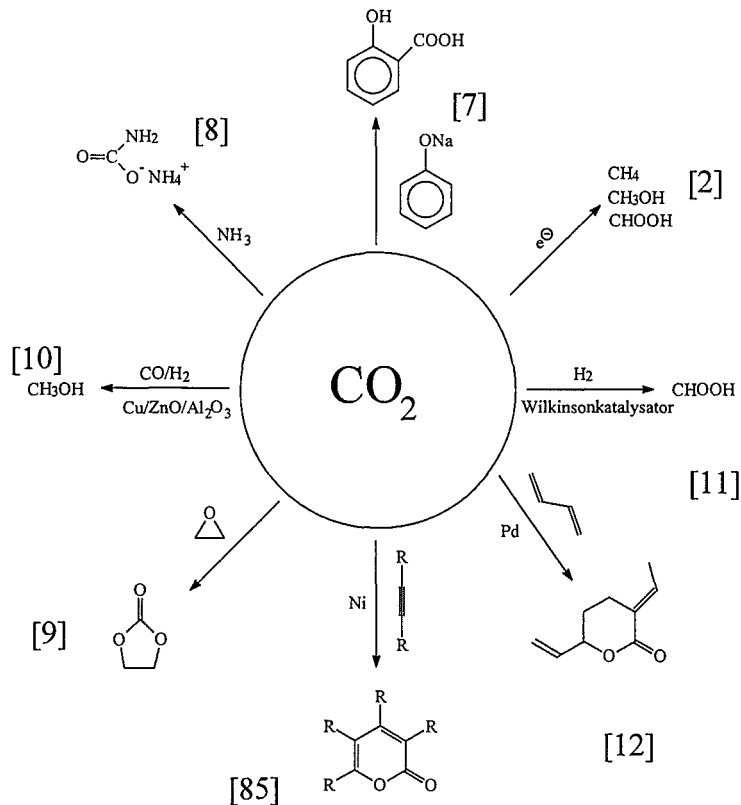


Abbildung 1.2: Reaktionen mit CO_2

2. Problemstellung

Um CO₂ effektiv für die Synthese zu nutzen, müssen jedoch thermodynamische und kinetische Hemmnisse durch geschickte Reaktionsführung und Entwicklung geeigneter Katalysatoren überwunden werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, CO₂ als Synthesebaustein für die Elektrosynthese von Feinchemikalien prinzipiell nutzbar zu machen. Hierzu müssen zunächst entsprechende Elektrolysezellen entwickelt, auf ihre Funktionsfähigkeit und auf ihre Einsatzmöglichkeiten hin untersucht werden. Anschließend sollen Versuche zur direkten elektrochemischen Carboxylierung von Alkinen und Alkenen durchgeführt und näher untersucht werden. Der Schwerpunkt soll dabei auf der Carboxylierung unterschiedlicher Alkine liegen, während zu den Alkenen nur Screening-Versuche durchgeführt werden sollen.

Die Einflüsse einiger ausgewählter experimenteller Parameter, wie Kathodenmaterial, Druck, Stromdichte und Lösungsmittel sollen eingehender auf den Reaktionsverlauf untersucht werden. Mit Hilfe von elektrochemischen Untersuchungsmethoden, wie Cyclovoltammetrie und Linear Sweep Methode sollen Einblicke in Teilschritte der Reaktion erlangt werden, um Aussagen des möglichen Mechanismus und Vorschläge einer effektiven Reaktionsführung zu machen.

Weiterhin soll der Einsatz unterschiedlicher Nickel(II)-Komplexe in elektrochemischen Reaktionssystemen auf deren katalytische Aktivität gegenüber der Carboxylierung von Alkinen untersucht werden. Dazu werden die möglichen Wechselwirkungen zwischen den Katalysatoren und den Substraten mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und der Linear Sweep Methode untersucht. Insbesondere die Variation der Liganden im Komplex soll im Hinblick auf eine Veränderung des Reaktionsverlaufes untersucht werden. Dabei sollen neben kommerziellen auch unterschiedlich funktionalisierte, synthetisierte makrocyclische Liganden zum Einsatz kommen.

2. Problemstellung

Zusätzlich soll versucht werden die elektrochemische Carboxylierung von Alkinen auch in überkritischem Kohlendioxid durchzuführen, indem das herkömmliche Lösungsmittel durch CO_2 substituiert wird.

Die erzielten Ergebnisse der elektrochemischen Carboxylierung von Alkinen ohne Zusatz von Katalysatoren, sowie der Umsetzungen mit Nickel(II)-Komplexen sollen mit bisher publizierten Ergebnissen verglichen und diskutiert werden.

3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂

In der Literatur sind eine Vielzahl von Synthesen mit CO₂ beschrieben worden. Diese Reaktionen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

- Reaktionen von CO₂ mit Übergangsmetallen
- direkte Reduktion des CO₂

3.1 Reaktionen von CO₂ mit Übergangsmetallen

Ende der 70er und besonders in den 80er Jahren dieses Jahrhunderts nahm die Zahl der Untersuchungen zur Aktivierung von CO₂ durch Übergangsmetalle stark zu. Neben Beispielen einer direkten Koordination an Metallen sind besonders CO₂-Insertionen in Metall-Sauerstoff-, Metall-Stickstoff- und Metall-Kohlenstoff-Bindungen bekannt geworden [3]. INOUE konnte mit Hilfe des Wilkinson-Katalysators (Rhodium-Phosphinkomplex) H₂ und CO₂ unter Druck in einer katalytischen Reaktion zu Ameisensäure umsetzen [11]. Weiterhin beschrieb INOUE die Palladium(0) katalysierte Reaktion von Butadien mit Kohlendioxid zu einem Lacton [12] sowie die stöchiometrische Umsetzung terminaler Alkine mit CO₂ und Bromalkanen zu Estern, wobei Kupfer(I) oder Silber(I) als Katalysatoren eingesetzt wurden [13].

Mit anderen Übergangsmetallen konnte ebenfalls gezeigt werden, daß sie in der Lage waren das reaktionsträge CO₂ zu aktivieren. So wurden CO₂, H₂ und Dimethylamin mit einem Ruthenium-Phosphin-Komplex zu Dimethylformamid umgesetzt [14]. DIXNEUF konnte ebenfalls mit Hilfe von Ruthenium-Komplexen primäre Amine mit terminalen Alkinen und CO₂ zu Urethanen umsetzen [15].

Besonders mit elektronenreichen Nickel(0)-Verbindungen, die in der technischen Katalyse eine wichtige Rolle spielen [16], konnte eine Aktivierung des CO₂ beobachtet werden [17, 18].

3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂

TSUDA berichtet von einer Reihe durch Nickel(0) katalysierte Reaktionen, die Pyrone als Endprodukte lieferten [19]. Die Umsetzung von CO₂ mit aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von 2,2'-Bipyridyl-1,5-Cyclooctadien-Nickel führte unter Normaldruck zu einer oxidativen Kopplung am Zentralatom, dessen Molekül- und Kristallstruktur ermittelt werden konnten [20, 21]. Bei Umsetzungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen und CO₂ kam es zu einer C-C Verknüpfung. Dabei wurden Carbonsäuren als Endprodukte identifiziert [22, 23], wobei lediglich nur stöchiometrische Umsetzungen erzielt werden konnten. Zahlreiche Untersuchungen zur Charakterisierung von Zwischenprodukten haben zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beigetragen [24].

Eine weitere Möglichkeit die Reaktivität und Selektivität von Metall-Komplexen als Katalysatoren und eine Kathode als Elektronenquelle zu nutzen, bieten neu entwickelte Systeme, in denen das CO₂ indirekt elektrochemisch reduziert wird [25, 26]. Dabei wird ein geeigneter Metall-Komplex bei einem Potential, bei dem das CO₂ noch nicht reduziert wird, an der Kathode zu einer niederen Oxidationsstufe reduziert. Dieser reduzierte Metall-Komplex reagiert dann in einer homogenen, katalytischen Folgereaktion mit dem CO₂. Dabei wird das CO₂ in ein Produkt mit einer niederen Kohlenstoffoxidationsstufe überführt. Gleichzeitig wird der Metall-Komplex reoxidiert und steht damit für eine erneute elektrochemische Reduktion zur Verfügung, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, so daß ein weiterer Katalysezyklus ablaufen kann.

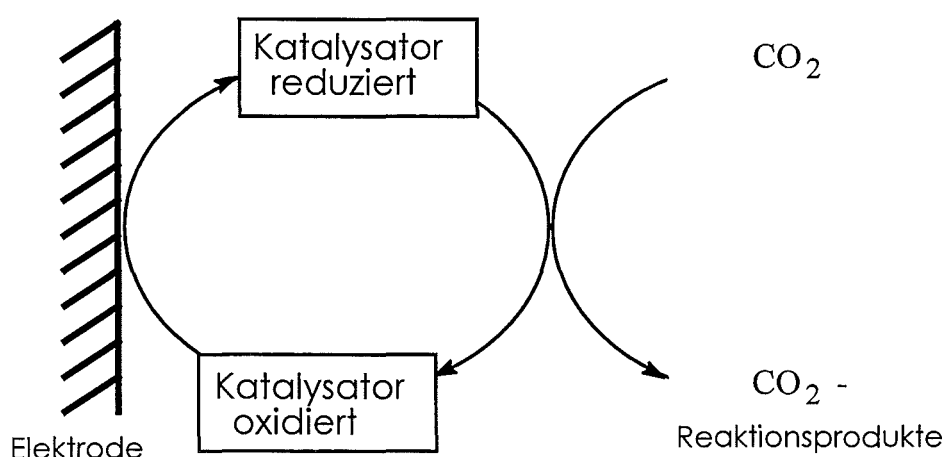


Abbildung 3.1: Prinzip der indirekten elektrochemischen CO₂ - Reduktion

3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂

Die ersten Arbeiten hierzu wurden von TAKAHASHI durchgeführt. Er setzte tetrasulfonierte Kobalt-Porphyrine ein und erhielt Ameisensäure als Reaktionsprodukt [25]. Auch Kobalt- und Nickel-Komplexe mit Tetraazaliganden zeigen eine katalytische Aktivität [27], bei denen Kohlenmonoxid als Produkt gebildet wird. PEARCE und PLETCHER [28] untersuchten weitere makrocyclische Liganden sowie den Einsatz unterschiedlicher Phosphin-Liganden und diskutierten auch den Mechanismus der elektrokatalytischen Reduktion des CO₂. Der Reduktion des Nickel-Katalysators folgte die CO₂-Bindung an den Katalysator. Erst danach kam es zu einer 2-Elektronen-Reduktion des CO₂ zu CO.

SLATER und WAGENKNECHT [29] erhielten Ameisensäure als Reduktionsprodukt bei der Verwendung eines Rhodium-Phosphin-Komplexes in Acetonitril als Lösungsmittel. DUBOIS und MIEDANER [30] untersuchten eine Reihe von isoelektronischen Nickel-, Palladium- und Platin-Phosphin-Komplexen. Lediglich der Palladium-Komplex zeigte in Gegenwart der starken Brønstedt-Säure HBF₄ katalytische Aktivität, während die Umsetzung mit dem Platinkomplex eine irreversible Reaktion mit CO₂ zeigte.

SAUVAGE berichtete von der Reduktion des CO₂ zu CO mit Ni-Cyclam-Komplexen in wäßrigen Lösungen [31] mit hoher Ausbeute und guter Selektivität. Bei mechanistischen Untersuchungen, die sich auf die Cyclovoltammetrie und die UV-Vis-Spektroskopie stützten, wurde die Bildung eines Nickel-Cyclam-Carbonyl-Komplexes während der Reaktion postuliert.

In einem Übersichtsartikel von COLLIN und SAUVAGE wurden Reaktionen mit weiteren Übergangsmetall-Komplexen und Reaktionsmechanismen beschrieben [32]. BONTEMPELLI [33] untersuchte die elektrochemische Reduktion von CO₂ in organischen Lösungsmitteln mit Nickel-Bipyridyl-Komplexen, bei denen an der Kathode zunächst Nickel(II) in die aktive Oxidationsstufe (0) reduziert wurde und dann mit CO₂ reagierte. Neben Kohlenmonoxid als Reaktionsprodukt wurden auch Carbonate nachgewiesen.

DUÑACH und PÉRICHON [34] führten eine Reihe elektrochemischer Umsetzungen von CO₂ mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch. Luftstabile Nickel(II)-Komplexe wurden in-situ elektrochemisch zu Nickel(0) reduziert. Dieser elektronenreiche Nickel(0)-Komplex war dafür verantwortlich, daß das CO₂ in eine Doppelbindung insertiert. Bei einer Vielzahl

3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂

von untersuchten funktionalisierten Alkenen wurden als Reaktionsprodukte Mono- und Dicarboxylierungsprodukte identifiziert. Als Ligand des Nickel(II)-Komplexes wurde hierbei 2, 2'-Bipyridin verwendet. Auch Alkine wurden mit diesen Nickel(II)-Komplexen elektrokatalytisch mit CO₂ umgesetzt [35]. Dabei zeigte sich, daß in Abhängigkeit der eingesetzten Liganden unterschiedliche Produktverteilungen auftraten. Neben den möglichen Isomeren bei der Monocarboxylierung von Alkinen, wurden auch Dimere und Trimere nachgewiesen. Mit Nickel-Cyclam-Komplexen kam es zu einer stöchiometrischen CO₂-Insertion in die terminale C-H-Bindung der Alkingruppe [26]. Bei dieser Reaktion beobachtete man keine Reduktion der Dreifachbindung, während bei den vorher erwähnten Reaktionen [34] diese reduziert wurde. Die Selektivität der Reaktion war stark abhängig vom sterischen und elektrochemischen Einfluß des Liganden auf das Zentralatom. Cyclovoltammetrische Untersuchungen stützten den in Abbildung 3.2 postulierten Mechanismus für die elektrokatalytische Carboxylierung von Octin mit dem Nickel-Bipyridyl-Komplex [36].

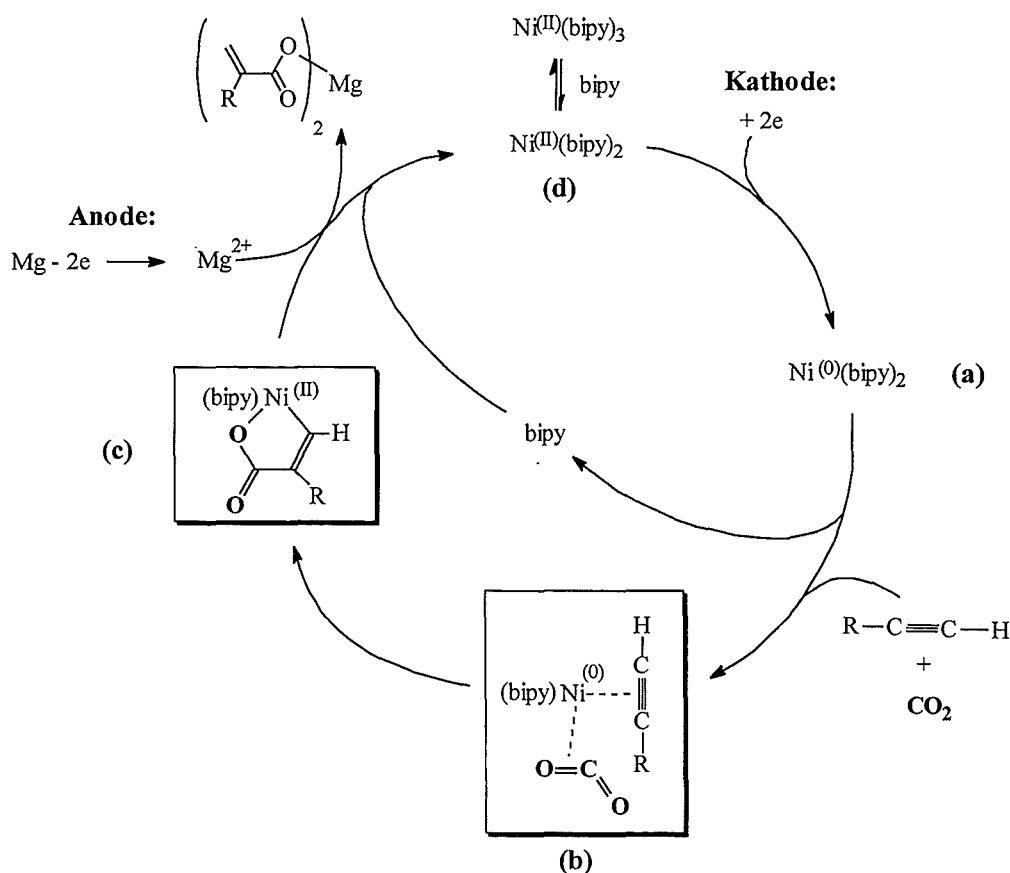


Abbildung 3.2: Postulierter Reaktionsmechanismus der Ni(bipy)₃(BF₄)₂ katalysierten Carboxylierung von Alkinen [36]

3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂

Durch die Reduktion des Nickels an der Kathode erhält man einen elektronenreichen Nickel(0)-Übergangszustand (**a**), der in der Lage ist mit dem Alkin und dem CO₂ gleichzeitig in Wechselwirkung zu treten (**b**). Es kommt zu einer oxidativen Kopplung, wobei das Nickel(0) wieder zu Nickel(II) aufoxidiert und das CO₂ reduziert wird. Dieses Zwischenprodukt (**c**) ist von HOBERG schon zuvor charakterisiert worden [37]. Er konnte diesen Komplex bei der Umsetzung von Nickel(0) mit einem Alkin und CO₂ isolieren. Es kam dabei zu einer Knüpfung einer neuen C-C-Bindung. Ebenso konnte durch die Arbeiten von WALTHER und BRÄUNLICH [38, 39] der Mechanismus geklärt werden. Anschließend muß sich das neu gebildete Molekül vom Metallzentrum ablösen und das Nickel(II) wieder freisetzen (**d**). Es kommt zur Eliminierung des Produktes und der freigesetzte Nickel(II)-Komplex kann wiederum reduziert werden und einen neuen Katalysezyklus durchlaufen.

3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂

3.2 Direkte Reduktion des CO₂

Die direkte elektrochemische Reduktion von CO₂ stellt grundsätzlich eine weitere Möglichkeit dar, das reaktionsträge CO₂ wieder in nutzbare Kohlenstoffverbindungen umzuwandeln, und dadurch dem Kohlenstoffkreislauf wieder zurückzuführen. Erste Versuche wurden schon Anfang des 20. Jahrhunderts in wäßrigen Lösungen mit amalgamierten Elektroden unter Druck durchgeführt. Als Hauptreduktionsprodukt wurde Ameisensäure gefunden [40].

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der direkten Reduktion des CO₂ das Produktspektrum von Ameisensäure über Oxalsäure, Methanol, Formaldehyd bis hin zum Methan reichte [2, 41]. Die Stromausbeuten waren jedoch meistens gering. Das Kathodenmaterial wirkte sich stark auf Selektivität und Ausbeute aus. An Kathoden aus Pb, Sn und Hg, die eine hohe Wasserstoffüberspannung besitzen, wurden Kohlenmonoxid und Ameisensäure als Hauptreaktionsprodukte nachgewiesen [42, 43]. Mit Halbleiterelektroden konnte zudem auch Methanol gebildet werden [44, 45]. An Kupferelektroden wurde über eine, allerdings stark von der Temperatur abhängige, Bildung von Methan, Ethen, Ethanol und sogar von n-Propanol berichtet [46, 47, 48]. Die Stromdichten sind jedoch durch die konkurrierende Wasserstoffbildung begrenzt. Außerdem trugen die geringen CO₂-Konzentrationen im wäßrigen System zu den geringen Wirkungsgraden bei.

Untersuchungen von HORI und SHIRATSUCHI lassen die Annahme zu, daß die unterschiedlichen Produkte durch die Bildung von absorbierten Zwischenprodukten an der Elektrodenoberfläche zustande kommen [49, 50].

Die elektrochemische Reduktion von CO₂ in nichtwäßrigen Systemen an unterschiedlichen Metallelektroden führte zu Kohlenmonoxid, Ameisensäure und Oxalsäure [51]. In diesen Systemen wurden mechanistische und kinetische Untersuchungen zur Reduktion an Quecksilberelektroden, in Dimethylformamid als Lösungsmittel, von AMATORE und SAVÉANT [52] durchgeführt. Die Reduktion von CO₂ zu Oxalsäure an Platinelektroden in Acetonitril wurde mit Hilfe von in-situ-FTIR-Messungen näher untersucht [53].

3. Literaturübersicht zu Reaktionen mit CO₂

Die Carboxylierung von C-C-Dreifachbindungen wurde schon Ende der 50er Jahre entdeckt [54]. Bei polarographischen Untersuchungen von Diphenylacetylen in DMF und Acetonitril wurde unter einer CO₂-Atmosphäre gearbeitet. Dabei fanden WEARING und WAWZONEK unter anderem Diphenylfumar- und Diphenylmaleinsäure als Endprodukte [54].

Die Carboxylierung von C-C-Doppelbindungen wurde von SILVESTRI erfolgreich durchgeführt [55, 56, 57]. Dabei werden Opferanoden, aus Magnesium, Zink und Aluminium verwendet, um die Reoxidation der oxidierbaren Reaktionsprodukte in der ungeteilten Zelle zu vermeiden. Als Mechanismus wurde die Reduktion des Olefins zum Radikal diskutiert, das anschließend mit dem CO₂ reagiert.

4. Experimenteller Teil

4. Experimenteller Teil

4.1 Analytische Methoden

Für die analytischen Untersuchungen wurden folgende Geräte und Methoden zur Charakterisierung der eingesetzten synthetisierten Nickel-Komplexe sowie der erzeugten Carboxylierungsprodukte verwendet:

Schmelzpunkt:	Büchig Melting Point B-545
IR-Spektroskopie:	BioRad Absorptionen werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Für die Intensitäten der Absorptionsbanden werden als Abkürzungen w (schwach), m (mittelstark), s (stark), vs (sehr stark), und sh (Schulter) verwendet.
GC-MS:	Hewlett Packard G1800 A; Säule HP5 25 m
^1H-NMR-Spektroskopie:	Varian (400 MHz) Chemische Verschiebungen werden in ppm relativ zum Lösungsmittelpeak angegeben.
^{13}C-NMR-Spektroskopie:	Varian (400 MHz) Chemische Verschiebungen werden in ppm relativ zum Lösungsmittelpeak angegeben.
Massenspektren:	Finnigan Mat
Elementaranalysen:	Leco Chans 932 Institut für organische Chemie der FSU Jena

Potentiostat: AUTOLAB PGSTAT 20 der Firma Echo-Chemie in Verbindung mit einem VA-Stand der Firma Deutsche Metrohm. Als Referenz- bzw. Arbeitselektroden werden Ag/AgCl bzw. Carbon Fiber verwendet. Die Messungen werden in frisch destilliertem DMF durchgeführt. Die jeweilige Scangeschwindigkeit (v) wird angegeben.

4.1.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Unter den elektrochemischen Meßverfahren hat sich die Cyclovoltammetrie neben der Polarographie als eine attraktive Methode zur Aufnahme von substanzcharakteristischen Strom-Spannungs-Kurven etabliert [58-61]. Man spricht auch von elektrochemischer Spektroskopie. Einfach anzuwendende diagnostische Kriterien und eine relativ leicht zugängliche Meßtechnik haben diese Entwicklung begünstigt. Die Attraktivität der Cyclovoltammetrie ist begründet durch den Erhalt von Informationen über thermodynamische Größen von Redoxprozessen, Kenntnissen über die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen [62, 63] sowie von gekoppelten chemischen Reaktionen. Im cyclovoltammetrischen Experiment wird eine Dreielektrodenanordnung verwendet. Neben einer stationären Arbeitselektrode und einer Hilfselektrode wird eine Referenzelektrode benötigt. Während der Messung tauchen diese Elektroden in eine ruhende Elektrolytlösung.

Als Arbeitselektroden werden Platin, Gold oder Carbon Fiber [64], als Hilfselektroden werden Graphit oder Platin eingesetzt. Da keine absoluten Einzelpotentiale gemessen werden können, ist das Arbeitspotential auf eine nicht polarisierte Referenzelektrode bezogen. Als Referenzelektrode wird in der Regel Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl; +0,222 V (NHE)) oder eine gesättigte Kalomel (SCE; +0,268 V (NHE)) verwendet.

Ausgehend von einem einstellbaren Anfangspotential $E(a)$ wird an der Arbeitselektrode ein mit der Zeit linear ansteigendes Potential angelegt. Nach dem Erreichen des Umkehrpotentials $E_{(1)}$ und des Umkehrpotentials $E_{(2)}$ erreicht das Potential wieder seinen Ausgangswert.

4. Experimenteller Teil

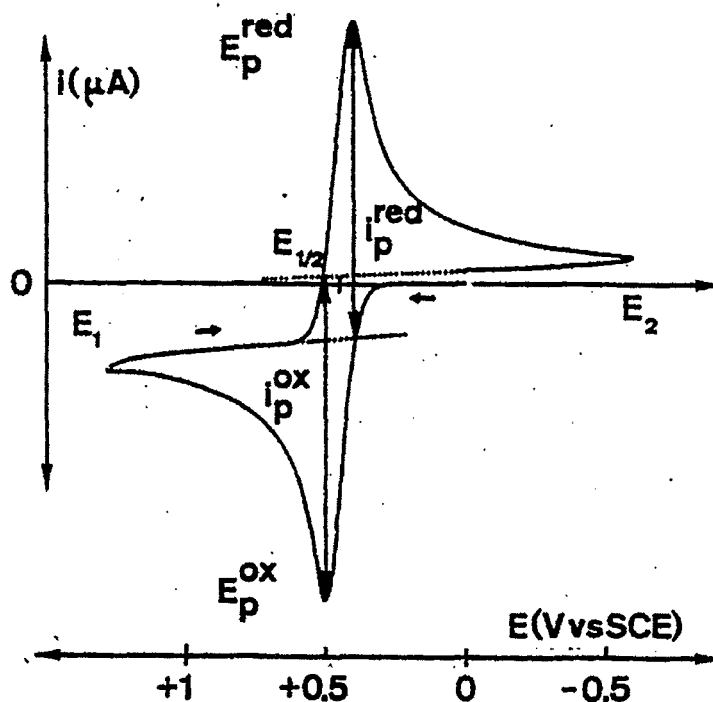


Abbildung 4.1: Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer; Ferrocen in DMF/n-Bu₄NPF₆, $E = +0,45$ V; $i_p^{(\text{Red})} / i_p^{(\text{Ox})} = 1$ [59]

Als Folge der Potentialänderung wird ein Stromfluß registriert, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Ein computergesteuerter Potentiostat regelt die Spannung (Potential) und zeichnet die Meßwerte (Stromfluß) auf. Bei der Darstellung der Cyclovoltammogramme werden die negativen Potentiale nach rechts und der kathodische Stromfluß einer Reduktion nach oben aufgezeichnet.

Der durch die Zelle fließende Strom ist abhängig vom eingestellten Potential der Arbeitselektrode, vom Redoxpotential der anwesenden Substanz und davon, wieviel dieser Substanz pro Zeiteinheit auf die Elektrodenoberfläche gelangt (Diffusion). Da sich die Elektrode und die Lösung relativ zueinander in Ruhe befinden, sollte bei isothermen Bedingungen die Konvektion als Massentransport keine Rolle spielen. Ebenso kann die Migration von Ionen im elektrischen Feld aufgrund der hohen Konzentration des Leitsalzes vernachlässigt werden. Somit ist der aus der Redoxreaktion resultierende Stromfluß nur diffusionsabhängig. Durch die planare Elektrodengeometrie handelt es sich um einen eindimensionalen, diffusionskontrollierten Vorgang.

Die Vorgänge an der Elektrodenoberfläche sind bekannt und in der Literatur detailliert beschrieben [65-68], so daß reversible Vorgänge quantitativ ausgewertet und simuliert werden können [69]. Diese Tatsache ist der Grund dafür, daß diese Meßtechnik eine breite Anwendung in der metallorganischen Chemie gefunden hat [70].

Die Peakpotentiale $E_p^{(\text{Red})}$ und $E_p^{(\text{Ox})}$, die Peakstromdichten (i_p) sowie deren Abhängigkeit von der Potentialvorschubgeschwindigkeit (v_p) sind wichtige Parameter zur Auswertung der cyclischen Voltammogramme. So kann man aus den Peakpotentialen und aus den Peakstromdichten wichtige elektrochemische Informationen über die zu untersuchende Substanz erhalten. In Abhängigkeit von den eingesetzten Substraten erhält man unterschiedliche Ladungsübergänge, die in reversible, quasireversible und irreversible Ladungstransfers eingeteilt werden. Die einzelnen Elektronenübergänge sind durch folgende Kriterien genauer charakterisiert [62, 71]:

Reversibler Elektronenübergang:

- E_p ist unabhängig von v_p
- $\Delta E_p \approx 60 \text{ mV}$ und unabhängig von v_p
- $i_p^{(\text{Red})} / i_p^{(\text{Ox})} = 1$ und unabhängig von v_p
- $k > 10^{-1} \text{ cm/s}$

Quasireversibler Elektronenübergang:

- E_p ist abhängig von v_p
- $\Delta E_p \geq 60 \text{ mV}$ und abhängig von v_p , E_p nimmt mit v_p zu
- bei hohem v_p gleicht das Cyclovoltammogramm dem eines irreversiblen Ladungstransfers
- $10^{-1} > k > 10^{-5} \text{ cm/s}$

Irreversibler Elektronenübergang:

- E_p verschiebt sich mit v_p
- kein Stromfluß nach Umkehrpotential, da der Stromfluß extrem langsam ist und nur der kathodische oder anodische Strom gemessen werden kann
- $k < 10^{-5} \text{ cm/s}$

4. Experimenteller Teil

Für den reversiblen Prozeß sind die beiden Spitzenpotentiale $E_p^{(Ox)}$ und $E_p^{(Red)}$ wichtige Größen zur weiteren Auswertung (Gleichung 4.1).

$$\Delta E_p = E_p^{(Ox)} - E_p^{(Red)} \quad (4.1)$$

Daraus läßt das aus der klassischen Polarographie bekannte Halbstufenpotential der Redoxaktion auf diesem Wege leicht bestimmen (Gleichung 4.2):

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_p^{(Ox)} + E_p^{(Red)}) \quad (4.2)$$

$E_{1/2}$ ist nach der Gleichung 4.3 mit dem thermodynamischen Redoxpotential E^0 verknüpft.

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (D_{Red} - D_{Ox})^{1/2} \quad (4.3)$$

Da die Diffusionskoeffizienten von oxidiertes und reduziertes Form oft kaum Unterschiede zeigen, folgt damit:

$$E_{1/2} = E^0 \quad (4.4)$$

Damit entspricht das Halbstufenpotential dem Redoxpotential der zu untersuchenden Substanz.

Für elektrochemische Untersuchungen ist es wichtig organische Lösungsmittel zu verwenden, die ein großes elektrochemisches Fenster besitzen und somit für einem großen Potentialbereich eingesetzt werden können. Unter einem elektrochemischen Fenster versteht man dabei in der Elektrochemie ein Potentialbereich in dem das Lösungsmittel elektrochemisch inert ist. Das Lösungsmittel wird weder reduziert noch oxidiert. Als besonders geeignete Lösungsmittel haben sich Methylenechlorid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Acetonitril (AN) oder Dimethylformamid (DMF) erwiesen. Voraussetzung für derartige Arbeiten in organischen Lösungsmittel ist die Abwesenheit von Wasser, da ansonsten das elektrochemische Fenster stark verkleinert wird.

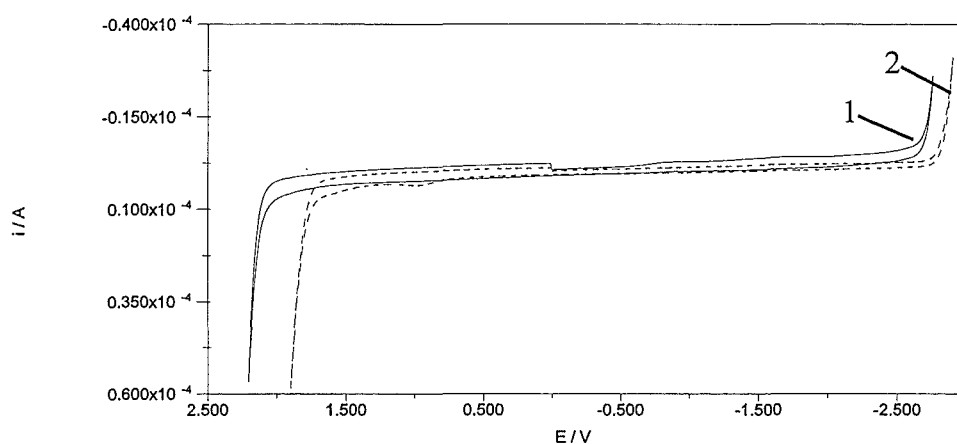


Abbildung 4.2: Elektrochemisches Fenster von Acetonitril (1) und DMF (2) unter N_2 , v : 200 mV/s

Da für die präparative Arbeit im Rahmen dieser Dissertation Acetonitril und DMF eingesetzt wurden, wurden diese Lösungsmittel auch für die elektrochemischen Untersuchungen verwendet. In Abbildung 4.2 sind die Cyclovoltammogramme der beiden genannten Lösungsmittel dargestellt.

Das elektrochemische Fenster bei Acetonitril reicht von $2,10$ bis $-2,67$ V, bei DMF von $1,81$ bis $-2,83$ V. Der Potentialbereich in beiden Lösungsmitteln ist annähernd gleich groß, nur mit dem Unterschied, daß DMF für negative und Acetonitril für positive Potentiale besser geeignet ist. Da für die Reduktion der Nickel(II)-Komplexe, Alkine und CO_2 negative Potentiale benötigt werden, werden die folgenden Messungen in DMF durchgeführt.

4. Experimenteller Teil

4.1.2 Rotierende Scheibe (Linear Sweep Methode)

Die Untersuchungsmethode der rotierenden Scheibe (Linear Sweep Methode) wurde von LEWITSCH in die Elektrochemie eingeführt [72]. Dabei wird eine Elektrode in Form eines rotierenden Zylinders mit einer Kreisscheibe verwendet (siehe Abb.: 4.3). Die Elektrolytlösung wird bei der Rotation längs der Achse angesaugt und an der Oberfläche der Scheibenelektrode radial weggeschleudert. Im laminaren Strömungsbereich hat eine solche Scheibe über der gesamten Oberfläche eine konstante Grenzschicht und damit auch eine konstante Diffusionsschicht. Diese Diffusionsschichtdicke hängt unmittelbar mit der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode zusammen, so daß man die Diffusionsschichtdicke variieren kann.

$$j = 1,56 \cdot z \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot n^{1/2} \cdot c \quad (4.5)$$

j = gemessener Grenzstrom

z = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = Faradaykonstante [As/mol]

D = Diffusionskoeffizient [cm^2/s], ν = kinematische Zähigkeit [cm^2/s],

n = Drehzahl [s^{-1}], c = Konzentration [mol/l]

Mit dieser Meßmethode lassen sich die elektrochemischen Reaktionen hinsichtlich einer elektrochemischen oder chemischen kinetischen Hemmung genauer untersuchen. Außerdem kann man mit Grenzstrommessungen an der rotierenden Scheibe mit guter Genauigkeit die Anzahl der übertragenen Elektronen (z), Diffusionskoeffizienten (D) und Konzentrationen (c) bestimmen (siehe Gleichung 4.5) [73].

Die Messungen mit der rotierenden Scheibe sollen in dieser Arbeit zur Bestimmung von z (Anzahl der übertragenen Elektronen) herangezogen werden, um sichere Aussagen über die einzelnen Elektronenübergänge machen zu können. Ebenfalls sollen qualitative Messungen durchgeführt werden, damit Konzentrationsveränderungen nach der Elektrolyse gemessen sowie neu gebildete Zwischenprodukte registriert werden.

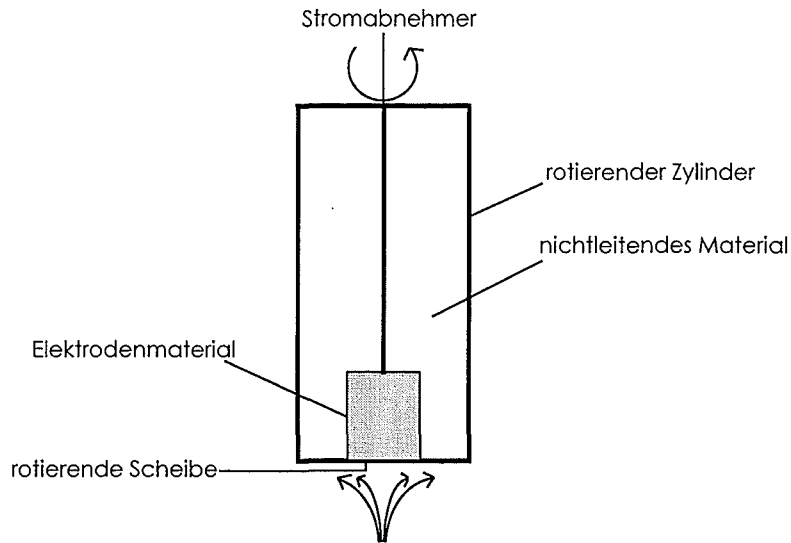


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer rotierenden Scheibe

4.1.3 Coulometrie

Die Abhängigkeit der übertragenen Ladungsmenge von der bei einem elektrochemischen Vorgang umgesetzten Stoffmenge wird durch das FARADAY'sche Gesetz wiedergegeben (siehe Gleichung 4.6) [74]. Man kann damit aus der an den Elektroden umgesetzten Stoffmenge den zur Umsetzung verbrauchten Strom berechnen.

Faradaysches Gesetz:
$$Q = \frac{m}{M / zF} \quad [\text{As}] \quad (4.6)$$

Q = die durch den Elektrolyten geflossene Ladung,
 m = elektrochemisch umgesetzte Menge, M = Molare Masse,
 z = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = Faradaykonstante

Während der Durchführung der coulometrischen Messung findet der Reduktions- bzw. Oxidationsvorgang an einer Arbeitselektrode statt, deren Potential mit Hilfe eines Potentiostaten gegen eine Bezugslektrode konstant gehalten wird. Man wählt das Potential

4. Experimenteller Teil

bei der kathodischen Reduktion bzw. bei der anodischen Oxidation bis zu 0,2 V negativer bzw. positiver als das Halbstufenpotential der entsprechenden Elektrodenreaktion. Bei einer Elektrolyse fließt ein zeitabhängiger Strom $I(t)$. Die durch den Elektrolyten geflossene Ladung Q wird bei coulometrischen Messungen genau bestimmt. Diese Integration wird vom verwendeten Potentiostaten automatisch durchgeführt (siehe Gleichung 4.7).

$$Q = \int I(t) dt \quad (4.7)$$

Die Ladung von einem Mol Elektronen beträgt:

$$N_A \cdot e_0 = 96484 \text{ C/mol} = 1 \text{ F} \quad (4.8)$$

$$N_A = \text{Avogadro-Konstante } (6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}), e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ [As]}$$

Während einer Reaktion, bei der ein Mol Substrat umgesetzt wird, benötigt man bei einer Stromausbeute von 100 % einen Faraday, wenn pro Molekül ein Elektron erforderlich ist [74]. Unter Stromausbeute versteht man dabei das Verhältnis von der während der Elektrolyse entstandenen Stoffmenge in bezug auf die theoretisch aus dem FARADAY'schen Gesetz ermittelte Stoffmenge.

Die Stromausbeute der CO_2 -Reaktionsprodukte wurde nach folgender Gleichung (4.9) berechnet:

$$\text{Ausbeute}(\%) = \frac{mzF}{C} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

C = während der Elektrolyse durch die Zelle geflossene Ladung

m, z, F : siehe Gleichung 4.6

4.2 Arbeitsweise

Alle Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen wurden unter Inertgas-Atmosphäre (Argon 6,0) durchgeführt (Kombination aus Schlenk- und Kanülentechnik [75]). Alle synthetisierten Feststoffe wurden vor der Weiterverarbeitung im Ölpumpenvakuum (3-5 mbar) getrocknet.

4.3 Lösungsmittel und Reagentien

Dimethylformamid (Fluka) wurde in einer Umlaufapparatur über CaH_2 getrocknet und vor jeder Reaktion frisch destilliert in einer Argonatmosphäre entnommen. Weiter verwendete Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden [76, 77] getrocknet und destilliert. Ethanol (Roth; 99,8 %) und Diethylether (Fluka; > 99,5 %; mit Septum und über Molsieb gelagert) wurden ohne weitere Aufarbeitung direkt eingesetzt. Darüber hinaus wurden Methanol, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dichlormethan (alle Fluka) und Hexan, Aceton (beide Merck) als Lösungsmittel und Reagentien genutzt.

Folgende Reagentien wurden von Fluka bezogen und ohne weitere Aufarbeitung direkt eingesetzt: Nickelbromid ($\text{NiBr}_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$; > 98 %), Nickelperchlorat ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$; > 98,5 %), Picolylamin (> 98 %), Homopiperazin (> 98 %), Ethylendiamin (> 99,5 %), Bis(3-aminopropyl)-amin (> 97 %), 2,2'-Bipyridyl (> 99 %), 1,4,8,11-Tetraazacyclo-tetradecane (Cyclam; > 98 %), Calciumhydrid (> 97 %), Natriumhydrid (> 97 %), 5-Chloro-1-pentin (> 98 %), Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; > 97 %), Methyljodid (> 99,5 %), Kaliumcarbonat (K_2CO_3 ; > 99,5 %), 1-Oktin (> 98 %), 3-Oktin (> 98 %), Phenylacetylen (> 97 %), 3-Butin-1-ol (> 99 %), 1-Hexen (> 98 %), 1,7-Oktadien (> 97 %), 5-Brom-1-penten (> 97 %), 1-Okten (> 97 %), Diphenylacetylen (> 99 %), Pyrrol-2-carbaldehyd (> 97 %), Diaminopentan (> 97 %).

Als Leitsalze wurden n-Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat ($\text{n-Bu}_4\text{NBF}_4$; > 99 %) und n-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$; > 99 %) von Fluka eingesetzt. Von Strem wurde $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (> 99 %) bezogen und ohne weitere Aufarbeitung direkt eingesetzt.

4. Experimenteller Teil

Von der Firma Chempur wurde als Kathodenmaterial Silber (4.5), Platin (4.0), Nickel (3.0) und als Anodenmaterial Magnesium (99,9 %) bezogen. Außerdem wurde noch Carbon Fiber (Firma Strand Glass) als Kathodenmaterial verwendet.

Folgende Substanzen wurden von Aldrich bezogen: 1-Nonin (> 97 %), 1,8-Nonadiin (> 98 %), 1,7-Oktadiin (> 99 %), 2-Methyl-3-butin-1-en (> 99 %), Propargylether (> 99 %) und Butadien (> 99 %).

Als deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden CDCl_3 und DMSO (beide Fluka) verwendet.

Von Messer Griesheim wurden die Gase Ethylen (3.5), Acetylen (tech.), Argon (6,0) und CO_2 (4,5) bezogen.

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurde von der Arbeitsgruppe CO_2 -Chemie in Jena zur Verfügung gestellt.

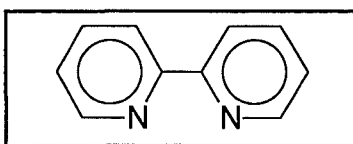
4.4 Darstellung der Nickel-Komplexe

In diesem Abschnitt werden die Synthesen der eingesetzten Nickel(II)-Komplexe, deren katalytischen Aktivität zur Carboxylierung von Alkinen untersucht werden soll, sowie deren Charakterisierung beschrieben. Die Ergebnisse der Carboxylierungsversuche werden in Kapitel 5.2 vorgestellt.

4.4.1 Tris-2,2'-bipyridylnickel Tetrafluoroborat^[78]

1,70 g $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol) werden in 50 ml absolutem Methanol gelöst. 2,34 g Bipyridin (0,015 mol) werden in 40 ml absolutem Methanol in einem 200 ml Rundkolben aufgenommen. Die $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ -Methanol-Lösung wird der Bipyridin-Lösung langsam unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich orange und ein Niederschlag gleicher Farbe fällt aus. Nach drei Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ligand:



Ausbeute: 2,95 g ($\approx 84\%$)

Summenformel: $\text{NiC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{B}_2\text{F}_8$ $M = 700,81 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 357°C

MS: 614 ($\text{Ni}(\text{bipy})_3\text{BF}_4^+$; 0,05); 526 ($\text{Ni}(\text{bipy})_3^+$; 0,8); 370 ($\text{Ni}(\text{bipy})_2^+$; 0,3);
156 (bipy^+ ; 100)

IR: 3102 (s), 3072 (s), 3055 (s), 3028 (s), 1606 (vs), 1598 (vs), 1443 (vs),
1314 (s), 1160 (m), 1020 (sh), 735 (s), 533 (m)

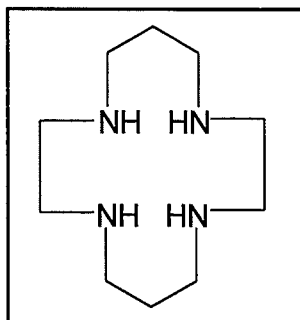
C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 3,45 %; C: 51,41 %; N: 11,99 %

Gefunden: H: 3,64 %; C: 50,29 %; N: 11,71 %

4.4.2 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecannickel Bromid^[79]

1,36 g $\text{NiBr}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol) werden in 50 ml absolutem Ethanol gelöst. 1,01 g Cyclam (0,001 mol) werden in 40 ml absolutem Ethanol in einem 200 ml Rundkolben aufgenommen. Die NiBr_2 -Ethanol-Lösung wird langsam der Cyclam-Lösung unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich rosa und ein Niederschlag gleicher Farbe fällt aus. Nach drei Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ligand:



Ausbeute: 1,48 g ($\approx 71\%$)

4. Experimenteller Teil

Summenformel: $\text{NiC}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Br}_2$ $M = 418,83 \text{ g/mol}$
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 294°C
MS: 337 (NicyclamBr^+ ; 2); 257 (Nicyclam^+ ; 4); 200 (cylam^+ ; 54);
80 (Br^+ ; 100)
IR: 3167 (s), 3150 (sh), 2972 (s), 2945 (m), 1604 (s), 1437 (m), 1410 (m),
1324 (s), 1088 (vs), 991 (s), 630 (s)
C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 5,78 %; C: 28,68 %; N: 13,38 %; Br: 38,16 %
Gefunden: H: 5,85 %; C: 28,96 %; N: 13,26 %; Br: 37,85 %

4.4.3 2,4,4,9,11,11-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,8-diennickel

Perchlorat ($\text{NiMe}_6[14]1,8 \text{ dieneN}_4 (\text{ClO}_4)_2$)^[80]

1. Stufe: Darstellung des Tris(ethylendiamin)nickel Perchlorat-Komplexes

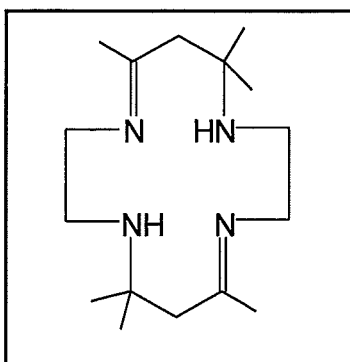
1,701 g $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ (0,005 mol) werden in absolutem Ethanol gelöst. 1,965 g Ethylendiamin (0,015 mol) werden in 40 ml absolutem Ethanol in einem 200 ml Rundkolben aufgenommen. Die $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ -Ethanol-Lösung wird langsam der Ethylendiamin-Lösung unter Rühren zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung violett und ein Niederschlag gleicher Farbe fällt aus. Nach drei Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,69 g ($\approx 77 \%$)
Summenformel: $\text{NiC}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$ $M = 437,89 \text{ g/mol}$
Schmelzpunkt: Zersetzung ab 251°C
MS: 338 ($\text{Ni}(\text{en})_3\text{ClO}_4^+$; 0,5); 238 ($\text{Ni}(\text{en})_3^+$; 0,8); 100 (ClO_4^+ ; 45);
60 (en; 100)
IR: 3366 (s), 3292 (vs), 3245 (s), 2956 (m), 2943 (m), 2885 (m), 1602 (m),
1124 (sh), 1084 (vs), 1028 (vs), 981 (w), 771 (w), 656 (m)
C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 5,52 %; C: 16,45 %; N: 19,19 %
Gefunden: H: 5,82 %; C: 17,47 %; N: 20,08 %

2.Stufe: Darstellung des Hexamethyltetraazacyclododecennickel Perchlorat-Komplexes

1,69 g (0,0039 mol) des Tris(ethylendiamin)nickel Perchlorat-Komplexes werden in Aceton gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der Hexamethyltetraazacyclododecennickel Perchlorat-Komplex fällt als gelber Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ligand:



Ausbeute: 0,95 g ($\approx 45\%$)

Summenformel: $\text{NiC}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8$ $M = 538.05 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 225°C

MS: 438 ($\text{NiN}_4\text{BF}_4^+$; 0,2); 338 (NiN_4^+ ; 0,8); 280 (Ligand N_4^+ ; 100);
100 (ClO_4^+ ; 35)

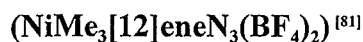
IR: 3194 (s), 3170 (sh), 2982 (s), 2943 (m), 1654 (s), 1467 (m), 1415 (m),
1374 (s), 1098 (vs), 997 (s), 621 (s)

C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 5,99 %; C: 35,72 %; N: 10,41 %; Cl: 13,18 %

Gefunden: H: 5,89 %; C: 35,22 %; N: 10,50 %; Cl: 13,53 %

4. Experimenteller Teil

4.4.4 2,4,4-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecennickel Tetrafluoroborat



1. Stufe: Darstellung des Tris(bis-(aminopropyl)-amin)nickel Tetrafluoroborat-Komplexes

1,71 g $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol) werden in 50 ml absolutem Ethanol gelöst. 1,31 g Bis-(aminopropyl)-amin (0,01 mol) werden in 30 ml absolutem Ethanol in einem 200 ml Rundkolben aufgenommen. Die $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ -Ethanol-Lösung wird langsam der Bis-(aminopropyl)-amin-Lösung unter Rühren zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung zunächst dunkelviolett, und ein Niederschlag gleicher Farbe fällt aus. Nach drei Stunden wird dieser Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,05 g ($\approx 83 \%$)

Summenformel: $\text{NiC}_{12}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{B}_2\text{F}_8$ M = 494,23 g/mol

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 228°C

MS: 408 ($\text{Ni}(\text{amin})_2\text{BF}_4^+$; 0.2); 321 ($\text{Ni}(\text{amin})_2$; 11); 131 Bis-(aminopropyl)-amin⁺; 100)

IR: 3437 (s), 3273 (vs), 3157 (s), 2947 (m), 2925 (m), 2887 (m), 1601 (s), 1445 (w), 1149 (sh), 1119 (vs), 1068 (vs), 977 (m), 883 (w), 796 (w)

C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 6,93 %; C: 29,13 %; N: 16,99 %

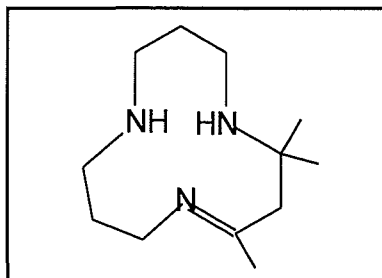
Gefunden: H: 6,85 %; C: 29,10 %; N: 16,79 %

2. Stufe: Darstellung des Trimethyltriazacyclododecennickel Tetrafluoroborat-Komplexes ($\text{NiMe}_3[12]\text{eneN}_3(\text{BF}_4)_2$)

2,05 g (0,0041 mol) des Tris(bis-(aminopropyl)-amin)nickel Tetrafluoroborat-Komplex werden in 50 ml Aceton gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der Trimethyltriazacyclododecennickel Tetrafluoroborat-Komplex fällt als blauer Feststoff aus.

Dieser wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ligand:



Ausbeute: 1,12 g ($\approx 62\%$)

Summenformel: $\text{NiC}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{B}_2\text{F}_8$ $M = 443,65 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 236°C

MS: 443 ($\text{NiN}_3(\text{BF}_4)_2^+$; 0,1); 356 ($\text{NiN}_3\text{BF}_4^+$; 3,4); 269 (NiN_3^+ ; 100); 211 (N_3^+ ; 83,6);

IR: 3285 (s), 3154 (m), 2958 (s), 2913 (sh), 1663 (vs), 1461 (m), 1371 (s), 1163 (s), 1083 (sh), 1058 (vs), 904 (m), 847 (w), 766 (w)

C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 5,68 %; C: 32,49 %; N: 9,47 %

Gefunden: H: 5,91 %; C: 31,98 %; N: 10,04 %

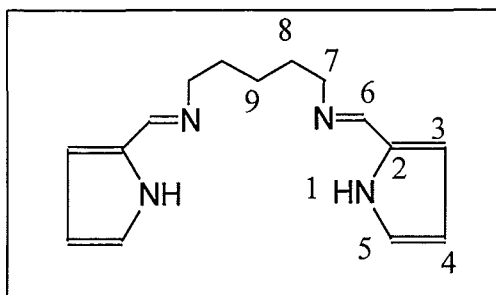
4.4.5 1,5-Bis (2-pyrrolyl)pentannickel

1. Stufe: Darstellung des 1,5-Bis (2-pyrrolyl)pentan

0,5 g 1,5-Diaminopentan (0,005 mol) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. 0,94 g Pyrrol-2-aldehyd (0,01 mol) werden in 20 ml Tetrahydrofuran in einem 100 ml Rundkolben aufgenommen. Die 1,5-Diaminopentan-Lösung wird langsam bei Zimmertemperatur der Pyrrol-Lösung unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe wird ein Tropfen konz. HCl zugegeben. Die Lösung erwärmt sich leicht und färbt sich gelb. Die Reaktionslösung wird eingengt und der so erhaltene gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4. Experimenteller Teil

Ligand:



Ausbeute: 1,05 g ($\approx 82\%$)

Summenformel: $C_{15}H_{20}N_4$ $M = 256,35$ g/mol

1H -NMR (in DMSO): 5) 6,39 ppm (d), 4) 6,07 ppm (d), 3) 6,82 ppm (t), 6) 8,04 ppm (s),
7) 3,44 ppm (t), 8) 1,60 ppm (quin) 9) 1,39-1,28 ppm (m),
1) 11,30 ppm (s)

^{13}C -NMR (in DMSO): 5) 113,2 ppm, 4) 108,8 ppm, 3) 121,9 ppm, 2) 130,2 ppm,
6) 151,6 ppm, 7) 60,4 ppm, 8) 30,9 ppm, 9) 26,7 ppm,

2. Stufe: Darstellung des 1,5-Bis (2-pyrrolylcarbinyl)-pentannickel:

1,37 g $Ni(COD)_2$ (0,005 mol) werden in 50 ml THF gelöst. 1,28 g Pyrrol (0,001 mol) werden in 50 ml THF in einem 200 ml Rundkolben aufgenommen. Die $Ni(COD)_2$ -THF-Lösung wird langsam der Pyrrol-Lösung unter Rühren zugetropft. Die Lösung färbt sich rötlich. Nach Zugabe der $Ni(COD)_2$ -THF-Lösung wird noch 24 Stunden gerührt. Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,91 g ($\approx 58\%$)

Summenformel: $NiC_{15}H_{18}N_4$ $M = 313,02$ g/mol

Schmelzpunkt: Zersetzung ab $179^\circ C$

MS: 313 (M^+ ; 3,3), 255 (Ligand $^+$; 100)

IR: 3007 (m), 2925 (m), 2902 (m), 1595 (vs), 1584 (vs), 1396 (s),
1319 (m), 1041 (vs), 736 (vs)

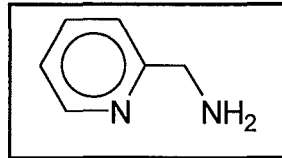
C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 5,80 %; C: 57,56 %; N: 17,90 %

Gefunden: H: 5,84 %; C: 56,17 %; N: 17,12 %

4.4.6 Trispicolylaminnickel Tetrafluoroborat

1,71 g $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol) werden in 50 ml absolutem Ethanol gelöst. 1,62 g Picolylamin (0,015 mol) werden in 30 ml absolutem Ethanol in einem 100 ml Rundkolben aufgenommen. Die $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ -Ethanol-Lösung wird langsam der Picolylamin-Lösung unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich violett und ein Niederschlag gleicher Farbe fällt aus. Nach drei Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet.

Ligand:



Ausbeute: 1,93 g ($\approx 69\%$)

Summenformel: $\text{NiC}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{B}_2\text{F}_8$ $M = 556,65 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 260°C

MS: 469 ($\text{Ni}(\text{pico})_3\text{BF}_4^+$; 0,1); 382 ($\text{Ni}(\text{pico})_3^+$; 0,9); 274 ($\text{Ni}(\text{pico})_2^+$; 1);
108 (pico^+ ; 100)

IR: 3375 (s), 3320 (s), 3080 (w), 2963 (w), 1610 (vs), 1288 (m), 1093 (vs),
1058 (vs), 763 (s), 643 (w)

C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 4,53 %; C: 38,27 %; N: 15,10 %

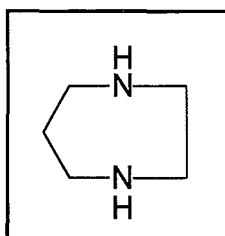
Gefunden: H: 4,37 %; C: 38,76 %; N: 14,96 %

4. Experimenteller Teil

4.4.7 Bishomopiperazinnickel Tetrafluoroborat

1,71 g $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol) werden in 50 ml absolutem Ethanol gelöst. 1,51 g Homopiperazin (0,015 mol) werden in 30 ml absolutem Ethanol in einem 200 ml Rundkolben aufgenommen. Die $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ -Ethanol-Lösung wird langsam der Homopiperazin-Lösung unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich gelb und ein Niederschlag gleicher Farbe fällt aus. Nach drei Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ligand:



Ausbeute: 1,89 g ($\approx 71 \%$)

Summenformel: $\text{NiC}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{B}_2\text{F}_8$ $M = 432,71 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 291°C

MS: 345 ($\text{Ni}(\text{hpip})_2\text{BF}_4^+$; 0,08); 245 ($\text{Ni}(\text{hpip})_2^+$; 1); 100 (hpip^+ ; 100);

IR: 3301 (s), 3123 (s), 2984 (m), 2881 (m), 1474 (s), 1310 (m), 1298 (m),
1124 (vs), 1084 (vs), 1076 (sh), 1038 (sh), 988 (s), 786 (w), 522 (w)

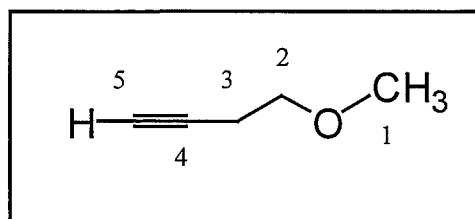
C, H, N-Analyse: Berechnet: H: 5,59 %; C: 27,76 %; N: 12,95 %

Gefunden: H: 5,52 %; C: 27,88 %; N: 12,88 %

4.5 Darstellung der eingesetzten funktionalisierten Alkine

4.5.1 Methyl-3-butyne-1-ol

1,06 g (0,015 mol) 3-Butin-1-ol werden in 20 ml Diethylether gelöst und anschließend in eine Suspension bestehend aus 375 mg (0,015 mol) Natriumhydrid in 60 ml Diethylether langsam unter Rühren zugetropft. Es wird dabei ein leichter Überschuß an Natriumhydrid eingesetzt. Während der Zugabe der 3-Butin-1-ol-Diethylether-Lösung ist eine starke Wasserstoffgasentwicklung zu beobachten. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung noch weitere 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die graue trübe Lösung wird über eine Fritte filtriert. Man erhält ein klares gelbes Filtrat. Der Natrium-3-butinalkoholat-diethyletherlösung wird unter Rühren bei Zimmertemperatur langsam 2,13 g (0,015 mol) Methyljodid, gelöst in 20 ml Diethylether, zugetropft und über Nacht gerührt. Das ausgefallene Natriumjodid wird abfiltriert und die Lösung fraktioniert destilliert.

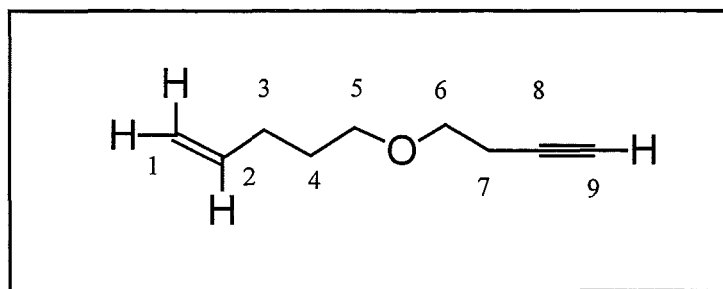


Summenformel:	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ $M = 84,12 \text{ g/mol}$
Ausbeute:	0,74 g ($\approx 58 \%$)
GC-MS:	84 (M+), 69, 51
^{13}C -NMR (CDCl_3):	1) 43,6 ppm; 2) 61,4 ppm; 3) 21,3 ppm; 4) 83,1 ppm; 5) 66,3 ppm
^1H -NMR (CDCl_3):	1) 3H (s) 3,22 ppm; 2) 2H (t) 4,16 ppm; 3) 2H (t) 2,57 ppm; 5) 1H (s) 1,81 ppm

4. Experimenteller Teil

4.5.2 3-Butinyl-4-pentenylether

1,06 g (0,015 mol) 3-Butin-1-ol werden in 20 ml Diethylether gelöst. Diese Lösung wird langsam unter Rühren in eine Suspension aus 375 mg (0,015 mol) Natriumhydrid in 60 ml Diethylether zugetropft. Während der Zugabe der 3-Butin-1-ol-Diethylether-Lösung ist eine starke Wasserstoffgasentwicklung zu beobachten. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung noch weitere 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die graue, trübe Lösung wird durch eine Fritte filtriert. Man erhält ein klares gelbes Filtrat. Der Natrium-3-butinalkoholat-diethyletherlösung wird unter Rühren bei Zimmertemperatur langsam 2,24 g (0,015 mol) Brompenten, gelöst in 20 ml Diethylether, zugetropft und über Nacht gerührt. Das ausgefallene Natriumbromid wird abfiltriert und die Lösung fraktioniert destilliert.



Summenformel:	$C_9H_{14}O$ $M = 138,21$ g/mol
Ausbeute:	1,03 g ($\approx 49\%$)
GC-MS:	138 (M ⁺), 85, 69, 53
^{13}C -NMR ($CDCl_3$) :	1) 115,1 ppm, 2) 137,3 ppm, 3) 29,5 ppm, 4) 33,2 ppm, 5) 60,1 ppm, 6) 59,3 ppm, 7) 18,8 ppm, 8) 77,1 ppm, 9) 77,1 ppm
1H -NMR ($CDCl_3$) :	1) 2H (t) 5,02 ppm; 2) 2H (m) 5,70 ppm; 3) 2H (m) 2,78 ppm; 4) 2H (t) 2,52 ppm; 5) 2H (t) 3,90 ppm; 6) 2H(t) 4,16 ppm; 7) 2H (t) 2,57 ppm; 9) 1H (s) 1,80 ppm

4.6 Versuchsaufbau und Durchführung

Als Reaktionsgefäße wurden vier unterschiedliche Elektrolysezellen eingesetzt, die für verschiedene Druckbereiche ausgelegt sind. Bei diesen Zellen handelt es sich um einen Edelstahlfensterautoklaven (Abb.: 4.4), Edelstahlzelle (Abb.: 4.5), eine Glaszelle (Abb.: 4.6) und eine geteilte Glaszelle (Abb.: 4.7).

Für die Cyclovoltammetrie, Coulometrie und die Untersuchung mit der rotierenden Scheibe werden eine geteilte bzw. eine ungeteilte Elektrolysezelle mit einer Dreielektrodenanordnung verwendet.

4.6.1 Elektrolysezellen für Hochdruckbedingungen

Der Edelstahlfensterautoklav (Abb.: 4.4) wird als Hochdruckzelle eingesetzt und ist für Temperaturen bis 120°C und Drücke bis zu 200 bar ausgelegt. Im Deckel befinden sich zwei isolierte Durchführungen, die als Elektrodenhalterung dienen.



Abbildung 4.4: Edelstahlfensterautoklav

4. Experimenteller Teil

An den Messingdurchführungen werden die entsprechenden Elektroden befestigt, so daß dieser Fensterautoklav für elektrochemische Reaktionen bis zu 200 bar geeignet ist. Als Kathode wird ein Silberblech, mit einer Fläche von 16 cm^2 , und als Opferanode ein Magnesiumstab von 4 cm Länge mit einem Durchmesser von 1 cm verwendet. Die Magnesiumopferanode besitzt ein niedriges Anodenpotential, wodurch eine anodische Oxidation der kathodisch gebildeten Produkte vermieden wird (eine andere Möglichkeit dieses auszuschließen, ist die Verwendung eines Diaphragmas).

Weitere Durchführungen im Deckel dienen der CO_2 -Zufuhr, der Druck- und Temperaturmessung. Der Autoklavendeckel wird mit Schrauben am Autoklaven befestigt und durch einen O-Ring abgedichtet. Das Volumen des Autoklaven beträgt 100 ml. Bei den Experimenten wurde in Glaseinsätzen gearbeitet, um Einflüsse der Edelstahlwand auf den Reaktionsablauf auszuschließen. Die Lösung wird mit einem Magnetrührer gerührt.

Für Reaktionen in einem Druckbereich von bis zu 10 bar wurde ein Edelstahlautoklav angefertigt, wie er in Abbildung 4.5 zu sehen ist.

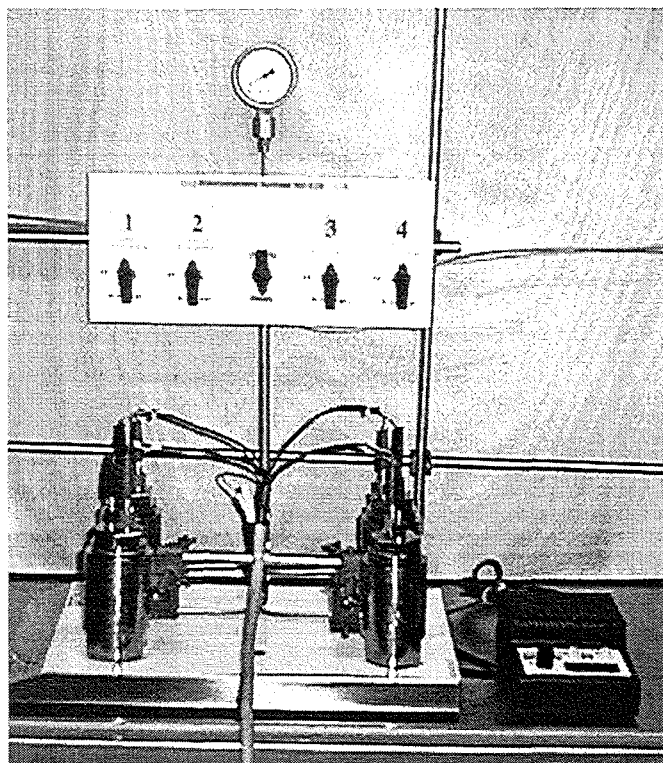


Abbildung 4.5: Versuchsaufbau der vier Edelstahlautoklaven

Der Deckel ist direkt mit dem Edelstahlmantel verschraubt und mit einem O-Ring gedichtet. Wie beim Fensterautoklaven, ist der Deckel mit zwei isolierten Elektrodendurchführungen versehen, an denen die entsprechenden Elektroden angebracht sind. Als Anodenmaterial wird Magnesium und als Kathodenmaterialien werden Silber, Platin und Nickel verwendet. Der Abstand der Elektroden zueinander beträgt ca. 1 cm. Auch bei dieser Elektrolysezelle wird mit Glaseinsätzen gearbeitet. Das Volumen dieser Zelle beträgt 20 ml. Der Vorteil dieser kleineren Elektrolysezelle gegenüber dem Fensterautoklaven liegt zum einen in der einfacheren Handhabung (Dichtung und Transport) und zum anderen im geringeren Chemikalienverbrauch. Ein weiterer Vorteil ist der konstante Abstand der Elektroden, die einfach gereinigt und ausgetauscht werden können. Es wurden vier Elektrolysezellen angefertigt, um umfangreiche Screening-Versuche oder Reproduzierbarkeiten einzelner Versuchsergebnisse gleichzeitig durchführen zu können.

4.6.2 Glaselektrolysezellen

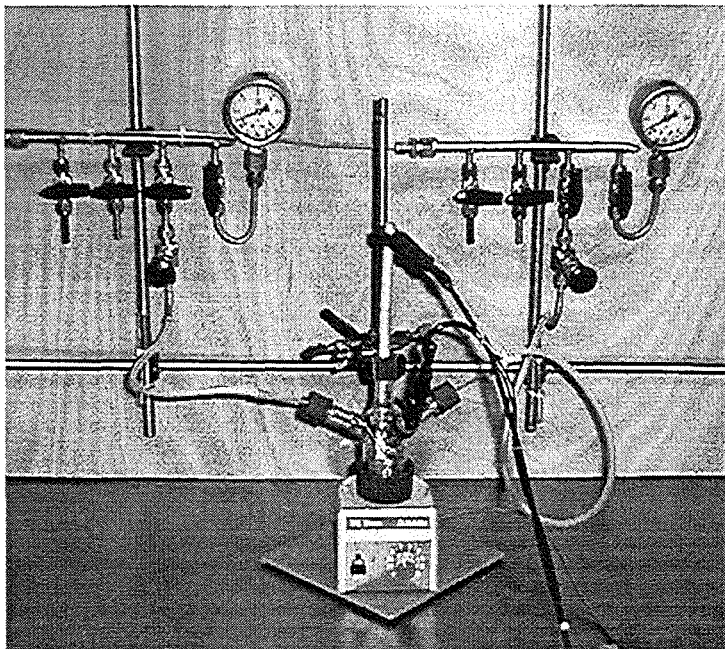


Abbildung 4.6: Glaselektrolysezelle

4. Experimenteller Teil

Die verwendete Glaszelle (Abb.: 4.6) ist mit Kunststoffverschraubungen und Septen versehen. Diese Elektrolysezelle entspricht im Aufbau der von DUÑACH [37] verwendeten Anordnung. Als Anodenmaterial wird ein Magnesiumstab mit einem Durchmesser von 1 cm verwendet. Als Kathodenmaterial kommt neben einer Silberelektrode auch eine Elektrode aus Carbon Fiber zum Einsatz, die aus einer Carbon Fiber Matte und einem Kunststoffgitter selbst angefertigt wurde. Die Anode ist dabei von der Kathode konzentrisch umgeben, während bei den anderen beiden Elektrolysezellen die Elektroden parallel zueinander angeordnet sind. In der Glaszelle wird mit CO_2 bis zu einem Druck von bis max. 1 bar gearbeitet. Das Volumen beträgt 40 ml. Eine weitere Zuführung erlaubt die Zugabe eines weiteren gasförmigen Reaktanden.

Neben der ungeteilten Glaselektrolysezellen wurde noch eine geteilte Glaselektrolysezelle verwendet (Abb.: 4.7).

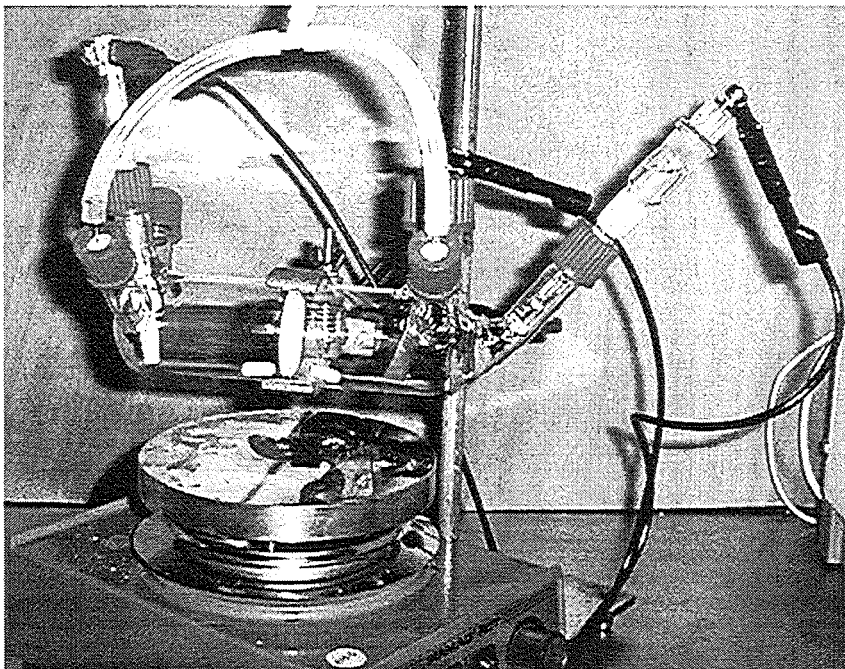


Abbildung 4.7: Geteilte Elektrolysezelle

Diese Zelle wurde zur Untersuchung des Einflusses der Magnesiumionen und zur Bestimmung der Stromausbeuten eingesetzt. Sie ist durch ein Diaphragma in einen Anoden- und einen Kathodenraum geteilt. Der Kathodenraum besitzt vier Zuführungen. Diese werden für die Kathode, Referenzelektrode und Gaszufuhr verwendet. Zusätzlich

sind auch Messungen mit einer Dreielektrodenanordnung unter einer Inertgasatmosphäre möglich. Der Anodenraum ist mit drei Zuführungen versehen, die für die Magnesiumanode und Gaszufuhr genutzt werden.

4.6.3 Versuchsaufbau

In Abbildung 4.8 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Das CO_2 wird ohne weitere Aufarbeitung aus der Gasflasche entnommen und über Druckminderventile wird der entsprechende CO_2 -Druck für die jeweilige Reaktion eingestellt. Die Elektrolysezelle ist je nach den gewünschten Versuchsbedingungen austauschbar. Die Reaktionen werden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Elektrolysezelle wird während der gesamten Reaktionszeit mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, wobei der CO_2 -Druck konstant gehalten wird. Als Spannungsquelle wird ein Netzgerät der Firma Conrad verwendet, mit dem man galvanostatische (konstanter Strom) Elektrolysen durchführen kann.

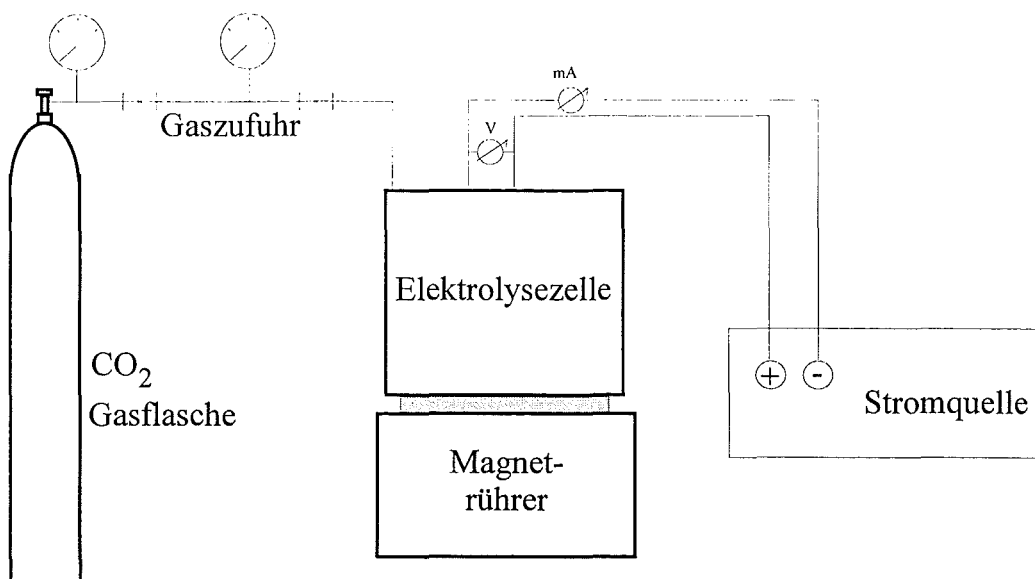


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Die Reaktionen mit gasförmigen Reaktanden wurden in der Glaszelle durchgeführt, wobei der Versuchsaufbau dann dementsprechend um eine weitere Gaszufuhr zur Elektrolysezelle erweitert wurde.

4. Experimenteller Teil

4.6.4 Versuchsdurchführung

Vor dem Befüllen wurde die jeweils verwendete Elektrolysezelle mit CO_2 gespült, um Luftsauerstoff aus der Zelle zu entfernen. Das als Lösungsmittel eingesetzte Dimethylformamid wurde über Calciumhydrid getrocknet, frisch abdestilliert und sofort verwendet. Der Nickel(II)-Komplex und das Edukt werden im molaren Verhältnis von 1:10 (0,3 mmol des Nickel(II)-Komplexes und 3 mmol des Eduktes) eingesetzt. Diese werden, zusammen mit 0,3 mmol $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ als Leitsalz, in Dimethylformamid gelöst und anschließend in die Elektrolysezelle gegeben. Unter ständigem Rühren wird der gewünschte CO_2 -Druck aufgepreßt. Die elektrochemische Reaktion wird erst nach 15 Minuten gestartet, um sicherzustellen, daß sich das Lösungsgleichgewicht CO_2 im Dimethylformamid eingestellt hat. Die Experimente werden unter galvanostatischen Bedingungen bei einer Stromstärke von 50 mA durchgeführt.

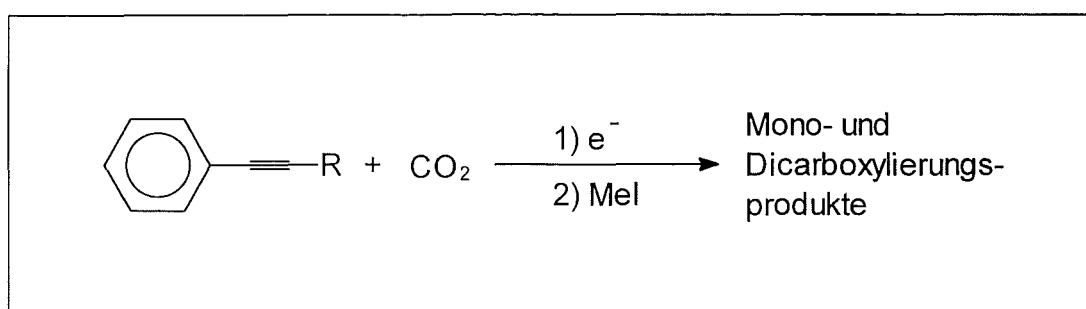
Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung aus der Elektrolysezelle entnommen und direkt in einem Einhalskolben weiterverarbeitet. Dem Elektrolyt werden 4 mmol Kaliumcarbonat und ein Überschuß von Methyljodid (30 mmol) zugegeben. Die gebildeten Säuren werden bei 50°C über 12 Stunden verestert. Anschließend wird die Lösung mit 1 M Salzsäurelösung hydrolysiert und die gebildeten Ester mit Diethylether extrahiert, wodurch alle wasserlöslichen Bestandteile (Katalysator, Leitsalz) von den organischen Bestandteilen getrennt werden. Die Diethyletherphase wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Produkte werden säulenchromatographisch aufgearbeitet. Als Säulenmaterial wird Kieselgel und als Lösungsmittel werden Gemische aus Dichlormethan und Hexan verwendet. Anschließend werden die Produkte analysiert.

Die Reaktionen zur direkten Carboxylierung der Alkine wurden analog, jedoch ohne den Zusatz an Nickel(II)-Komplexen, durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Carboxylierung von Alkinen ohne Katalysator

Die Carboxylierung von Alkinen wurde schon in den fünfziger Jahren von WAWZONEK und WEARING [58] beobachtet, aber nicht näher untersucht. Dabei wurde in einer CO_2 -Atmosphäre das Redoxverhalten von Diphenylacetylen untersucht, wobei als Endprodukte in erster Linie die Mono- und Dicarboxylierungsprodukte, unter anderem Diphenylfumar- und Diphenylmaleinsäure, identifiziert wurden, wie in Abbildung 5.1 zu erkennen ist. Mit der Carboxylierung kam es parallel zu einer Reduzierung der Dreifachbindung zur Doppelbindung.



R = -H, -Ph

Abbildung 5.1: Carboxylierung von Phenylacetylen (d1) und Diphenylacetylen (d2)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit einer direkten Carboxylierung von Alkinen mit CO_2 untersucht. Als Elektrodenmaterial wurde Silber (Kathode) und Magnesium (Anode) benutzt. Die direkte Carboxylierung von Alkinen wurde in den bereits vorgestellten Elektrolysezellen (ungeteilte Glaszelle, Edelstahlautoklav und Edelstahlfensterautoklav) in DMF mit $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ als Leitsalz bei Zimmertemperatur durchgeführt. Außerdem wurden unterschiedliche Parametereinflüsse, wie Druck, Lösungsmittel und Kathodenmaterial untersucht.

5. Ergebnisse und Diskussion

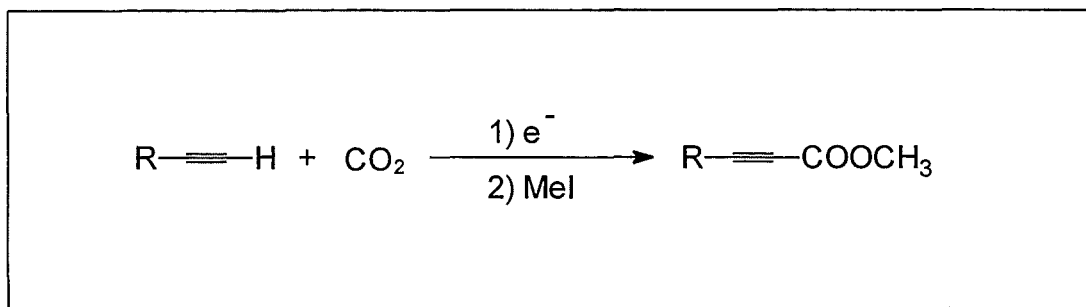
Als Edukt für die Untersuchungen werden sowohl kommerziell erhältlich als auch selbst synthetisierte unterschiedlich funktionalisierte Mono- und Dialkine eingesetzt (Tab.: 5.1).

Alkine	Name	Formel	Struktur
terminale Monoalkine (a)	1) 1-Oktin	C_8H_{14}	
	2) 1-Nonin	C_9H_{16}	
	3) Cyclohexylacetylen	C_8H_{12}	
	4) Acetylen	C_2H_2	
terminale Dialkine (b)	1) 1,7-Oktadiin	C_8H_{10}	
	2) 1,8-Nonadiin	C_9H_{12}	
	3) Propargylether	C_6H_6O	
terminale Alkine (c)	1) 2-Methyl-3-butin-1-en	C_5H_8	
	2) Butinpentenether	$C_9H_{14}O$	
substituierte Alkine (d)	1) Phenylacetylen	C_8H_6	
	2) Diphenylacetylen	$C_{14}H_{10}$	
	3) Methoxy-3-butin	C_5H_8O	
	4) 1-Chlor-4-pentin	C_5H_7Cl	
	5) 3-Butinol	C_4H_6O	
nichtterminale Alkine (e)	1) 3-Octin	C_8H_{14}	

Tabelle 5.1: Eingesetzte Alkine zur Carboxylierung

Die Carboxylierungsversuche wurden bei Zimmertemperatur und 0,5 bar CO₂-Druck im Edelstahllautoklav durchgeführt. Die Auswirkungen der Variation ausgewählter Reaktionsparameter wird in Kapitel 5.1.1 vorgestellt. Die jeweiligen Alkincarbonsäuren wurden zur analytischen Bestimmung mit Methyljodid (MeI) in die Carbonsäureester überführt. Bei der Umsetzung der in Tabelle 5.1 aufgelisteten funktionalisierten Alkine mit CO₂ sollen mit den erhaltenen Versuchsergebnissen, Aussagen zur Selektivität und Ausbeute gemacht werden.

Mit den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Alkine konnte unter milden Bedingungen (0,5 bar CO₂-Druck, Zimmertemperatur) im Edelstahllautoklaven eine selektive Monocarboxylierung, die formal einer CO₂-Insertion in die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindungen entspricht, mit guten Ausbeuten erreicht werden. Zunächst wurden terminale Alkine (**a**) eingesetzt, die mit CO₂ zu Carbonsäuren umgesetzt werden konnten. Dabei blieb die Dreifachbindung erhalten und das CO₂ wurde in die terminale C-H-Bindung des Alkins eingebaut. Das Reaktionsprodukt wird schließlich durch die nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid in ein Ester überführt (siehe Abbildung 5.2).



R = Alkyl

Abbildung 5.2: Carboxylierung von nichtfunktionalisierten terminalen Alkinen (**a**)

Bei Versuchen mit Diphenylacetylen (**d1**) (Abbildung 5.1) wurde ein breites Spektrum an Produkten gefunden, vergleichbar mit den Befunden von WAWZONEK und WEARING [58]. Mit Phenylacetylen (**d2**) entstanden in erster Linie die entsprechenden Dicarboxylierungs- und Monocarboxylierungsprodukte. Diese Reaktionen zeigten, daß mit Phenylresten keine selektive Carboxylierung der terminalen C-H-Bindung stattfindet.

5. Ergebnisse und Diskussion

Mit Cyclohexylresten in α -Stellung zur Dreifachbindung (**a3**), beobachtet man eine gute Selektivität, während bei aromatischen Phenylacetylen (siehe Abb.: 5.1) schlechte Selektivitäten zu beobachten ist. Das zeigt den großen Einfluß, den Alkyl- bzw. Phenylreste auf die Reaktivität und damit auch auf den Reaktionsverlauf ausüben. Durch die α -Stellung des Phenylrestes wird die Dreifachbindung „aktiviert“ und kann dadurch wesentlich leichter direkt reduziert werden. Der Übergangszustand wird durch den Phenylrest mesomeriestabilisiert, wodurch es auch zu einer Carboxylierung ohne terminale Protonen kommt.

Bei Versuchen nichtterminale Alkine (**e1**) unter diesen Bedingungen mit CO_2 umzusetzen, wurde keine CO_2 -Insertion festgestellt. Es wurde statt dessen die Ausgangssubstanz nach der Elektrolyse wiedergewonnen, wie in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Eine Erklärung könnte darin gesehen werden, daß sich kein Proton in α -Stellung zur Dreifachbindung befindet.

Es wird deutlich, welchen Effekt unterschiedliche Substituenten auf die Carboxylierung haben. Phenylreste bewirken durch ihren Induktiven Effekt (-I-Effekt), daß die Dreifachbindung direkt reduziert und der Übergangszustand gut stabilisiert werden kann. Alkylreste dagegen besitzen einen I-Effekt und sind nicht in der Lage den Übergangszustand zu stabilisieren. Dadurch beobachtet man beim Diphenylacetylen und Phenylacetylen eine unselektive Carboxylierung, während beim nichtterminalen 3-Octin keine Carboxylierungsprodukte gefunden werden. Alkine mit Alkylresten und terminalen Protonen werden dagegen selektiv monocarboxyliert. Aus diesen experimentellen Ergebnissen kann man erkennen, daß das Vorhandensein eines terminalen Protons eine unbedingte Voraussetzung für eine Carboxylierungsreaktion ist.

Um den Einfluß von weiteren funktionellen Gruppen, wie weitere Dreifachbindungen, Doppelbindungen oder Heteroatomen auf die Reaktion zu untersuchen, wurden entsprechende Versuche mit funktionalisierten Alkinen (**b**, **c**, **d**) und CO_2 durchgeführt. Dabei wurde ebenfalls eine CO_2 -Insertion in die terminale C-H-Bindung mit einer hohen Selektivität und hohen Ausbeuten beobachtet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.2 dargestellt.

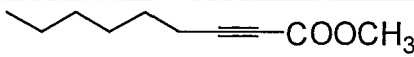
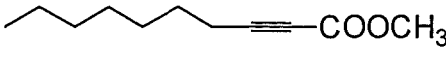
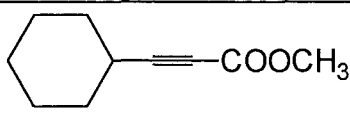
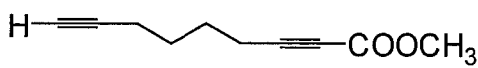
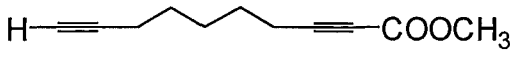
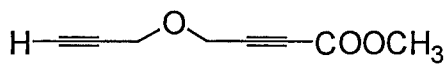
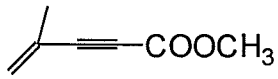
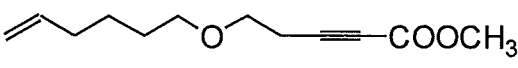
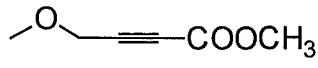
Edukt	Produkt	Ausbeute
a1		90 %
a2		90 %
a3		80 %
b1		90 %
b2		90 %
b3		90 %
c1		70 %
c2		80 %
d3		80 %

Tabelle 5.2: Carboxylierungsprodukte von Alkinen an einer Silberkathode in DMF bei 0,5 bar CO₂,
Zimmertemperatur, 50 mA, ca. 25 ml DMF, 3 mmol Bu₄NBF₄, Edelstahlautoklav

So konnten Methyl-3-butinylother (**d3**) und 3-Butinyl-4-pentenylether (**c2**) mit guten Ausbeuten umgesetzt werden. Neben 3-Butinyl-4-pentenylether (**c2**) wurde auch 2-Methyl-3-butin-1-en (**c1**) als Substrat mit einer Dreifach- und Doppelbindung Carboxylierungsversuche durchgeführt. Als Hauptprodukt wurde auch hier die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung bevorzugt monocarboxyliert und ebenfalls kam es zur Carboxylierung der C-C-Doppelbindung, allerdings nur mit etwa 10 %.

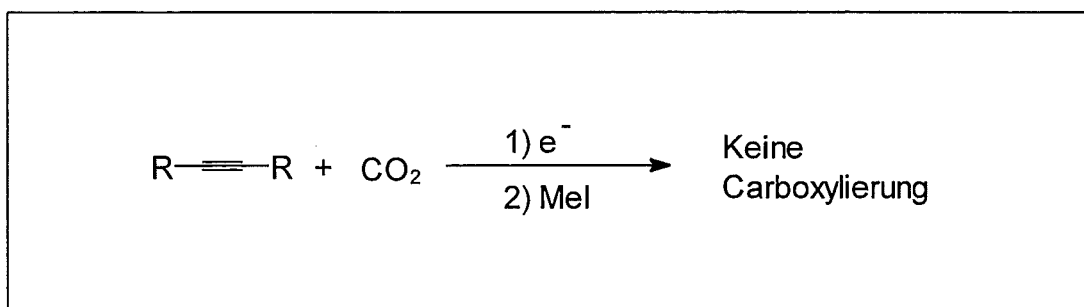
Völlig unerwartet wurden bei terminalen Dialkinen (**b**) ebenfalls nur Monocarbonsäuren erhalten. Eine weitere CO₂-Insertion in die zweite terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung wurde konnte nicht nachgewiesen werden. Die Ursache dafür ist

5. Ergebnisse und Diskussion

wahrscheinlich, daß nach der ersten Carboxylierung das Molekül als Anion vorliegt und aufgrund der Migration nicht wieder zur Kathode gelangt, um erneut reduziert zu werden. Eine ausführliche Diskussion eines möglichen Mechanismus erfolgt in Kapitel 5.1.2.

Heteroatome, wie Sauerstoff als Etherfunktion, (**b3**, **c2**, **d3**) beeinflussen den Verlauf der Carboxylierungsreaktion nicht. Bei diesen Umsetzungen werden die Alkine mit guten Ausbeuten monocarboxyliert (Tab.: 5.2).

Es fand auch keine Carboxylierung statt, wenn am Substrat (**d5**) Protonen vorhanden waren, die eine höhere Acidität, als das Proton der terminalen Dreifachbindung (Abb.: 5.3) besitzen. So konnte 3-Butinol, ebenso wie 3-Octin, nicht direkt mit CO_2 umgesetzt werden. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5.1.2 eingehender diskutiert.



R = Alkyl, - OH

Abbildung 5.3: Carboxylierungsversuch mit 3-Octin und 3-Butinol

Kurzkettige Alkine, wie Acetylen (**a4**), konnten hingegen auf diese Art in einer Glaszelle an einer Silberkathode carboxyliert werden. Die Reaktion fand unter einem konstanten Druck von 0,5 bar Acetylen und 0,5 bar CO_2 statt. Als Produkt entsteht nach der Veresterung ausschließlich Propionsäuremethylester.

Bei Carboxylierungen von Alkinen, die Halogene enthalten, werden starke Veränderungen beobachtet: Bei der elektrochemischen Carboxylierung von 1-Chlor-5-pentin (**d4**) erhielt man zwei Produkte, 6-Chlor-2-hexinsäuremethylester und 6-Hexinsäuremethylester, die durch GC-MS nachgewiesen wurden.

Bei dieser Reaktion kam es zur electrochemischen Eliminierung des Chlors oder des terminale Wasserstoffs. Für die Bildung des Carbanions ist es entscheidend, ob das Chlor oder das Proton der Dreifachbindung zuerst an die Kathode gelangt. Die so gebildeten Carbanionen reagierten dann mit dem CO_2 zur Carbonsäure (Abb.: 5.4). Die Produktverteilung liegt bei 1:1. Weitere Dicarboxylierungsprodukte konnte nicht nachgewiesen werden.

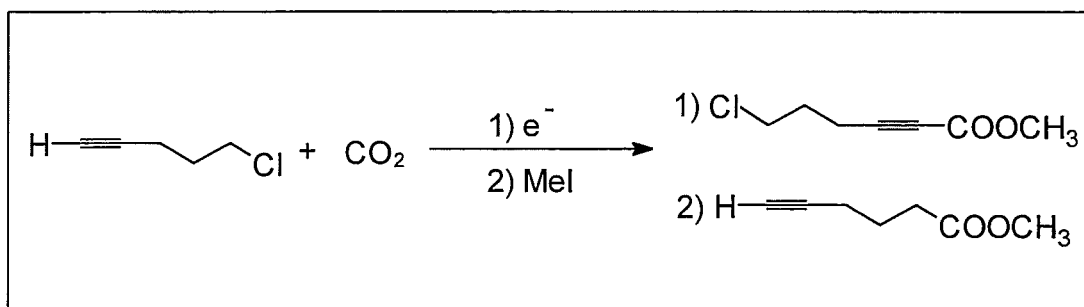


Abbildung 5.4: Carboxylierung von 1-Chlor-5-pentin (d4)

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1.1 Parametereinflüsse

Die Versuche zur Abhängigkeit der Reaktion von den Parametern: Druck, Lösungsmittel, Kathodenmaterial und Stromdichte wurden mit Nonin und Nonadiin durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden polare aprotische Medien, wie Dimethylformamid und Acetonitril verwendet, und es wurde der Einfluß unterschiedlicher Drücke (0,5 bar und 5 bar) untersucht. Als erster Parameter wurde der Einfluß des Kathodenmaterials untersucht.

Kathode	Nach Reaktionsablauf identifizierte Substanzen	Ausbeute
Silber	$C_7H_{15}-C\equiv C-COOCH_3$	90 %
	$C_7H_{15}-C\equiv C-H$	5 %
Nickel	$C_7H_{15}-C\equiv C-COOCH_3$	55 %
	$C_7H_{15}-C=C-COOCH_3$	5 %
	$C_7H_{15}-C\equiv C-H$	35 %
Platin	$C_7H_{15}-C\equiv C-COOCH_3$	5 %
	$C_7H_{15}-C=C-COOCH_3$	40 %
	$C_7H_{15}-C\equiv C-H$	35 %
Carbon Fiber	$C_7H_{15}-C=C-COOCH_3$	20 %
	$C_7H_{15}-C\equiv C-H$	75 %

Tabelle 5.3: Einfluß des Kathodenmaterials auf die Carboxylierung von Nonin
Reaktionsbedingungen sind analog zu Tabelle 5.1

Als Kathodenmaterial wurden Nickel, Platin, Silber und Carbon Fiber eingesetzt. Ein Vergleich der Ergebnisse (Tab: 5.3) zeigt den Einfluß des Kathodenmaterials auf den Reaktionsverlauf. Unter den ausgewählten Kathodenmaterialien besaß Silber mit Abstand die beste Selektivität (mit 100 %). Dabei wurden hohe Ausbeuten von 90 % erreicht. Bei den anderen Materialien erfolgte neben der Monocarboxylierung zum Teil auch eine Reduzierung der Dreifachbindung zur Doppelbindung, so daß neben den Nonincarbonsäureestern auch Nonencarbonsäureester gebildet wurden. Neben der geringeren Selektivität waren auch die Ausbeuten an den anderen Kathodenmaterialien schlechter als an Silberkathoden.

Bei Versuchen mit Nonadiin erhielt man in etwa die gleichen Ergebnisse wie bei Nonin. Mit Silberelektroden erhielt man als einziges Produkt den Monocarbonsäureester mit Ausbeuten um 90 %. Mit Nickel-, Platin- und Carbon Fiber-Elektroden erhielt man schlechtere Umsätze und Ausbeuten.

Der Einfluß des Kathodenmaterials auf den Reaktionsverlauf wurde durch diese Ergebnisse eindeutig nachgewiesen, was darauf hindeutet, daß die Reaktion auf der Elektrodenoberfläche abläuft. Gerade an Silberelektroden zeigte sich, daß diese ein besonders günstiges Verhalten auf den Reaktionsverlauf besitzen. Durch die Eliminierung des terminalen Wasserstoffs bildet sich das Carbanion. Dieser Vorgang ist an Silberelektroden begünstigt und als Übergangszustand werden vermutlich Silberacetylide gebildet, die dann mit dem CO_2 weiter reagieren. Neben den verschiedenen Elektrodenmaterialien wurden außerdem die Lösungsmittel (Dimethylformamid (DMF) und Acetonitril (AN)) und der Druck als weitere Parametereinflüsse variiert und die Ergebnisse in Tabelle 5.4 dargestellt. Man kann erkennen, daß mit Acetonitril und höheren Drücken die Umsetzung der Alkine mit CO_2 zu den entsprechenden Carbonsäuren stark negativ beeinträchtigt wird.

Möglicherweise ist dafür die Löslichkeit des CO_2 in AN oder die Solvatation während des Reaktionsverlaufes nicht ausreichend. Die Versuche bei höheren Drücken in DMF zeigten, daß sich ein erhöhter CO_2 -Druck negativ auf die Umsetzung auswirkt. Man erhält als Endprodukt den Monocarbonsäureester mit nur geringen Ausbeuten. Insgesamt kann man sagen, daß sich mit Änderung von Solvent und Druck, die Selektivität nicht verändert, aber die Ausbeuten stark zurückgehen und ein Großteil der Ausgangssubstanz nicht umgesetzt werden konnte.

5. Ergebnisse und Diskussion

Alkin	Druck / Solvent	Ausbeute
Nonin	5 bar / DMF	5 % Nonincarbonsäureester
	0,5 bar / DMF	90 % Nonincarbonsäureester
	0,5 bar / AN	10 % Nonincarbonsäureester
Nonadiin	5 bar / DMF	5 % Nonincarbonsäureester
	0,5 bar / DMF	90 % Nonincarbonsäureester
	0,5 bar / AN	5 % Nonincarbonsäureester

Tabelle 5.4: Einfluß des Druckes und des Lösungsmittels auf die Ausbeute, Reaktionsbedingungen analog Tab. 5.1

Um Experimente mit höheren Stromdichten durchführen zu können, mußte die Leitsalzkonzentration auf 0,6 mmol erhöht werden. Es wurden Versuche mit Stromdichten von 5 bis zu 25 mA/cm² mit Nonin durchgeführt. Was bei einer Kathodenoberfläche von ca. 10 cm² einer Stromdichte von 5 - 25 mA/cm² entspricht.

Die Stromausbeuten bei den jeweiligen Stromdichten lagen im Bereich von 40 %. Ausbeuten und Selektivität wurden bei variablen Stromdichten nur gering verändert. Bei höheren Stromdichten kam es zu Nebenreaktionen, beispielsweise wurde die Bildung von Oxalsäure festgestellt.

5.1.2 Diskussion des Mechanismus

Die Versuchsergebnisse, die in Kapitel 5.1 und 5.1.1 vorgestellt wurden, sollen mit Hilfe cyclovoltammetrischen Untersuchungen und Messungen mit einer rotierenden Scheibe untermauert werden. Aus den so erhaltenen Informationen soll ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen werden. Die direkte Reduktion des CO_2 zum Radikal findet bei sehr negativen Potentialen ($< -2,2 \text{ V}$) statt. Dieses wiederum ist sehr stark vom Elektrodenmaterial und vom eingesetzten Solvens abhängig. Um sicher zu gehen, daß das CO_2 unter den genannten Versuchsbedingungen (Carbon Fiber Elektrode, DMF) bei einem negativeren Potential reduziert wird als die Alkine, muß das Potential jedes einzelnen Substrates ermittelt werden. Das Reduktionspotential wurde mit der Cyclovoltammetrie und mit der Linear Sweep Methode ermittelt. Dazu wurde eine Minute lang CO_2 in eine DMF-Lösung geleitet und anschließend gemessen. Es zeigte sich, daß bereits nach einminütigem Einperlen die Konzentration des CO_2 , aufgrund der guten physikalischen Löslichkeit in DMF, schnell ansteigt. In der Abbildung 5.5 sind die Cyclovoltammogramme von CO_2 bei unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt.

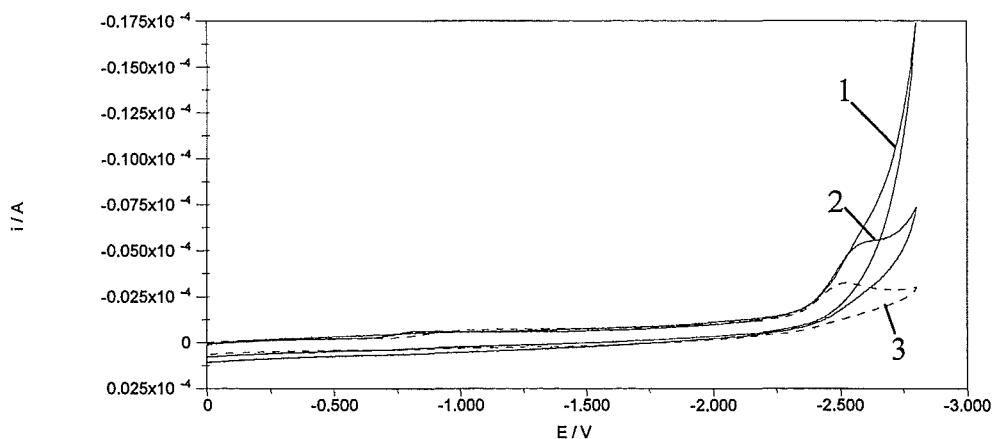


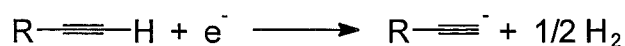
Abbildung 5.5: Cyclovoltammogramm des CO_2 , nach Einleiten (1), nach 30 min. Ausgasen mit N_2 (2), nach 45 min. Ausgasen mit N_2 (3), $E_S: 0 \text{ V}$; $E_U: -2,8 \text{ V}$; $v: 100 \text{ mV/s}$

5. Ergebnisse und Diskussion

Man erkennt, daß nach dem Einperlen des CO₂ das elektrochemische Fenster stark verkleinert ist (Abb.: 5.5; Kurve 1). Da CO₂ bei sehr negativen Potentialen reduziert wird, kann man daraus schließen, daß aufgrund der relativ hohen CO₂-Konzentration der Reduktionspeak des CO₂ in den Reduktionspeak des DMF übergeht. Dadurch läßt sich die Reduktion des Lösungsmittels und die Reduktion des CO₂ nicht mehr unterscheiden. In der Abbildung 4.2 erkennt man, daß das elektrochemische Fenster von reinem DMF bis zu einem Reduktionspotential von - 2,8 V reicht. Erst bei einem negativeren Potential wurde das DMF reduziert. Nachdem CO₂ in die Lösung eingeleitet wurde, fand eine Reduktion bei einem Potential von - 2,5 V statt. Man beobachtete aber keinen Peak, sondern es findet ein kontinuierlicher Anstieg des Stromes statt. Um die Reduktion im Cyclovoltammogramm zu zeigen und damit zu bestimmen, bei welchem Potential das CO₂ unter diesen Bedingungen reduziert wird, wurde Stickstoff in die Lösung eingeleitet um das CO₂ auszutreiben. Die DMF-Lösung wurde 30 und 45 Minuten mit Stickstoff gespült und anschließend wurden die Cyclovoltammogramme bei geringeren CO₂-Konzentrationen aufgenommen. In der Abbildung 5.5 kann man gut erkennen, daß nach dem Ausgasen ein irreversibler Reduktionspeak bei einem Potential von - 2,51 V zu erkennen ist (Abb.: 5.5; Kurve 2). Nach weiterem Ausgasen verkleinert sich der Peak stark (Abb.: 5.5; Kurve 3). Bei erneuter Zugabe von CO₂ erhält man wieder die Anfangskurve. Damit ist es möglich diesen Peak eindeutig der Reduktion des CO₂ zuzuordnen. Gleichzeitig ist damit auch sichergestellt, daß die Reduktion des CO₂ in diesem System im Vergleich zu den eingesetzten Alkinen bei einem negativeren Potential stattfand.

Der Befund, daß nichtterminale Dreifachbindungen (e1) und Substrate (d5) mit aciden Protonen mit CO₂ nicht umgesetzt werden konnten, läßt den Schluß zu, daß für eine Umsetzung nur terminale Alkine in Frage kommen. Bei denen unter Freisetzung von Wasserstoff ein Elektron übertragen werden kann. Anode findet die Auflösung des Magnesiums unter Freisetzung von Elektronen statt.

Kathodenreaktion:



Anodenreaktion:



Ein unter Stickstoffatmosphäre aufgenommenes Cyclovoltammogramm des Nonadiins ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Man erkennt deutlich einen Reduktionspeak bei etwa -1,9 V (Kurve 1).

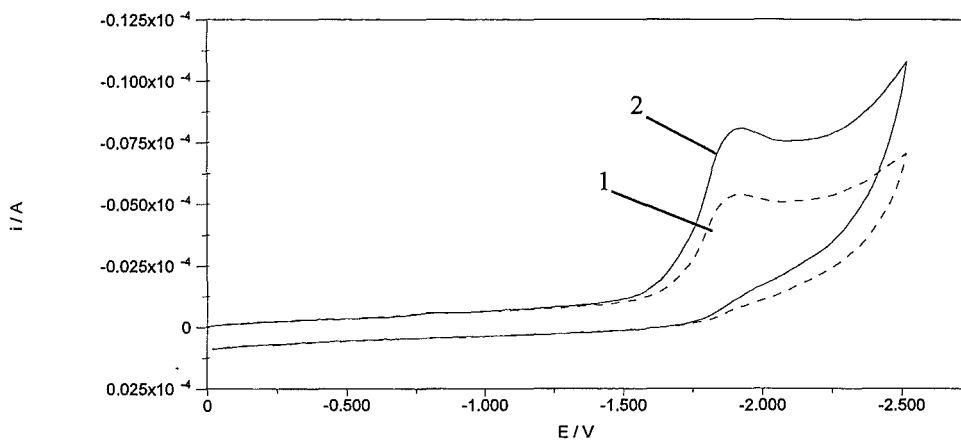


Abbildung 5.6: Cyclovoltammogramm des Nonadiins, $50 \mu\text{l}$ (1); $100 \mu\text{l}$ (2), E_s : 0 V, E_u : -2,5 V; v : 200 mV/s

Durch weitere Zugabe von Nonadiin erhöht sich der Reduktionspeak des Nonadiins (Kurve 2). Dadurch kann dieser Peak eindeutig der Reduktion des Alkin zugeordnet werden. Da dem kathodischen Reduktionsstrom kein anodischer Oxidationsstrom zugeordnet werden kann, handelt es sich hierbei um einen irreversiblen Vorgang. Damit wird das Alkin offenbar bei einem positiveren Potential als das CO_2 reduziert.

Wenn der Lösung einige Minuten CO_2 zugeführt und die Messung unter einer CO_2 Atmosphäre durchgeführt wurde, erkennt man, daß sich der Reduktionspeak vom ursprünglichen Reduktionspeak des Nonadiins unterscheidet, wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Die Reduktion des Nonadiins ist zu etwas positiveren Potentialen hin verschoben und ein leichter Anstieg des Stromes ist zu erkennen. Eine solche Verschiebung läßt den Schluß zu, daß es zu Wechselwirkungen zwischen beiden Substraten kommt, wodurch die Veränderung im Cyclovoltammogramm hervorgerufen wird. Der Anstieg des Stromes kann

5. Ergebnisse und Diskussion

auf einen Mehrelektronenübergang hindeuten oder aber auch auf das Vorliegen einer katalytischen Reaktion. In solch einen katalytischen Zyklus kann eine oxidierte Spezies stetig kathodisch reduziert werden und somit einer erneuten Reaktion zur Verfügung stehen.

Außerdem erkennt man, daß in einer mit CO_2 gesättigten DMF-Lösung das elektrochemische Fenster stark verkleinert ist. Dies ist eine Folge der CO_2 -Einleitung, das erkennt man daran, daß schon bei einem Potential von -2,5 V ein kontinuierlicher Anstieg des Stromes zu beobachten ist, während sich in reinem DMF das elektrochemische Fenster bis -2,8 V erstreckt.

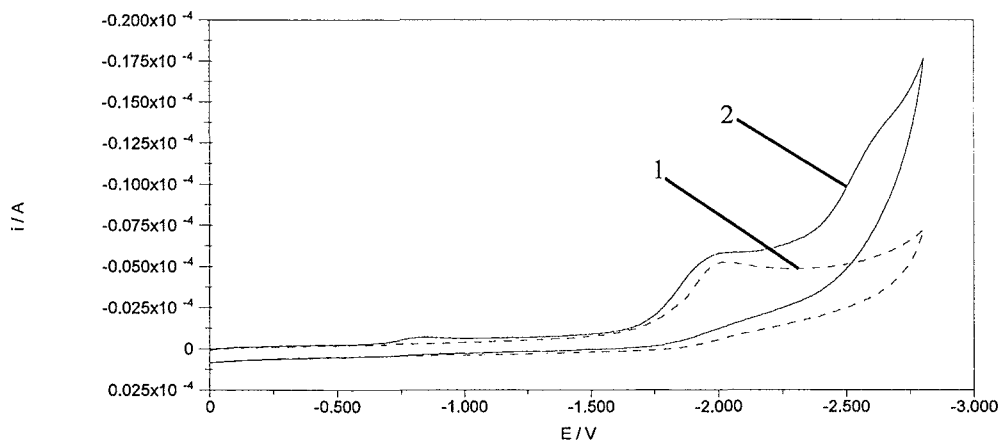


Abbildung 5.7: Cyclovoltammogramm des Nonadiins (1); Nonadiin mit CO_2 (2); E_s : 0,1 V;
 E_u : -2,9 V; v : 100 mV/s

Durch Messungen mit der rotierenden Scheibe konnte gezeigt werden, daß eine ausreichend hohe Konzentration des CO_2 (unter der Annahme, daß ein Elektron übertragen wird, verbleibt ein Überschuß an CO_2) in der Lösung vorliegt, wie in der Abbildung 5.8 zu sehen ist. Die unterschiedlichen Reduktionsstufen der einzelnen Komponenten sind gut zu erkennen. Das DMF wird bei -2,8 V reduziert. Mit der Zugabe von Nonadiin und CO_2 tritt die Reduktionsstufe für das Nonadiin bei einem Potential von -1,9 V und diejenige für das CO_2 bei einem negativeren Potential von -2,5 V auf.

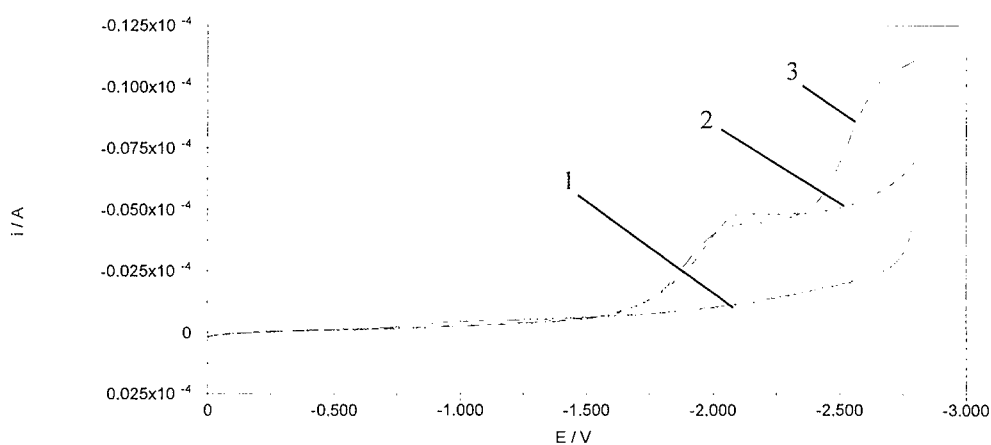


Abbildung 5.8: Linear Sweep Messungen von DMF (1), 100 μ l Nonadiin (2) und Nonadiin + CO₂ (3),
 v : 100 mV; E_S : 0 V; E_{Ende} : -2,8 V

Tabelle 5.6 faßt die Reduktionspotentiale der verwendeten Komponenten zusammen. Die einzelnen Reduktionspotentiale der Nickel(II)-Komplexe werden in Kapitel 5.2 ausführlich beschrieben.

Substrat	E (V) vs. Ag/AgCl
Nickel-Komplexe	> -1,9 V
Alkin	- 1,9 V
Alken	- 2,2 V
CO ₂	- 2,5 V
DMF	- 2,8 V

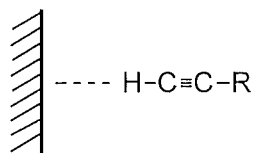
Tabelle 5.6: Vergleichende Darstellung der Reduktionspotentiale

Dieser Tabelle kann man entnehmen, daß die verwendeten Nickel(II)-Komplexe bei wesentlich positiveren Potentialen reduziert werden als die eingesetzten Substrate. Ebenso erkennt man, daß die Alkine bei positiveren Potential reduziert werden, als Alkene und CO₂. Dadurch wird das Alkin bevorzugt reduziert und das führt dazu, daß die

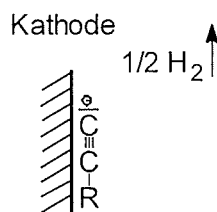
5. Ergebnisse und Diskussion

Alkylcarbonsäure mit guten Selektivitäten gebildet wird. In der Abbildung 5.9 ist ein Überblick des möglichen Reaktionsmechanismus, unter Berücksichtigung aller experimentellen Versuchsergebnisse, dargestellt:

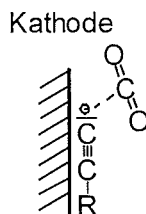
Kathode



1. Schritt: Anlagerung des Alkyls an die Kathodenoberfläche

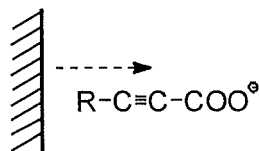


2. Schritt: Reduktion des Alkyls und Bildung des Carbanions



3. Schritt: Reaktion des Carbanions mit CO_2

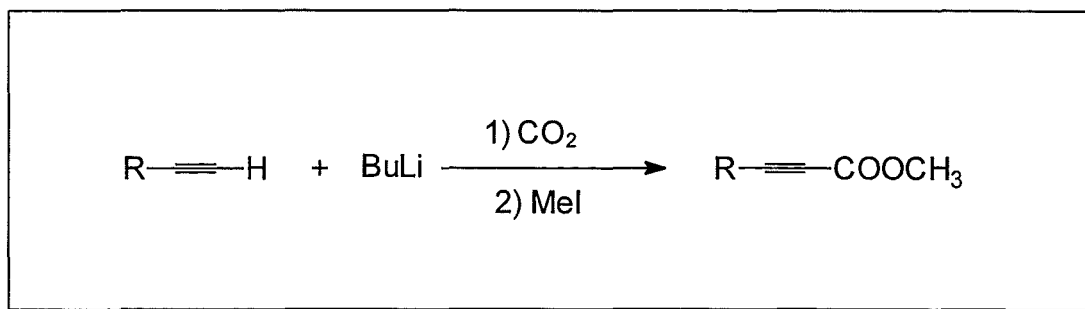
Kathode



4. Schritt: Ablösung des Produktes, Migration im elektrischen Feld

Abbildung 5.9: Schematische Darstellung eines möglichen Reaktionsmechanismus

Aufgrund der C-H-Acidität der Alkine ($pK_a = 25$) [82] ist es möglich, diese elektrochemisch zu deprotonieren und somit in ein reaktives Carbanion umzuwandeln. Daß es durchaus möglich ist, den terminalen Wasserstoff der Dreifachbindung zu eliminieren, konnte die Synthese von Alkincarbonsäuren durch die Umsetzung von Butyllithium, Nonin und CO_2 nachgewiesen werden, wie in Abbildung 5.10 zu erkennen ist.



R = - C_7H_{15}

Abbildung 5.10: Carboxylierung von Nonin mit BuLi

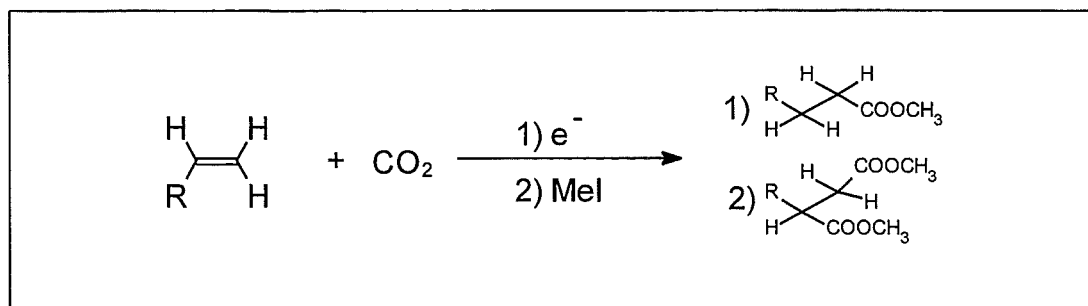
Mit Hilfe einer starken Base (BuLi) konnte das Alkin deprotoniert werden. Fügt man anschließend der Lösung CO_2 zu, so erhielt man nach der Aufarbeitung den Methylester der gebildeten Säure. Bei dieser Carboxylierung handelt es sich um eine chemische Reaktion ohne Elektronenquelle.

In den zuvor beschriebenen Carboxylierungsreaktionen wurde das Alkin elektrochemisch deprotoniert. Das so gebildete Carbanion ist nun in der Lage das CO_2 nukleophil anzugreifen und ein Carboxylat zu bilden. Es scheint, als ob dieser Reaktionsschritt auf der Kathode (oder in unmittelbarer Nähe) abläuft. Einen Hinweis darauf gibt der starke Einfluß des Kathodenmaterials auf die Produktverteilung. Würde das Carbanion mit dem CO_2 in der Lösung weiter reagieren, so wäre zu erwarten, daß das Kathodenmaterial keine große Auswirkung auf diese Folgereaktionen haben sollte. Ebenso scheint es sehr entscheidend zu sein, in einem stark polaren aprotischen Lösungsmittel zu arbeiten, da anscheinend Solvatationseffekte eine große Rolle für den Reaktionsverlauf spielen. Nach der Reaktion des CO_2 mit dem Carbanion löst sich das Molekül von der Kathodenoberfläche ab und entfernt sich aufgrund der Migration von der Kathode. Dadurch gelingt auch keine weitere CO_2 -Insertion bei den Dialkinen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Versuchsergebnisse stehen mit dem vorgestellten Mechanismus im Einklang. Bei gleichzeitiger Anwesenheit einer C-C-Doppelbindung und einer C-C-Dreifachbindung kommt es aufgrund der geringeren C-H-Acidität der Alkene ($pK_a = 37$) [82] es bevorzugt nur zur Carboxylierung der Dreifachbindung. Mit nichtterminalen Alkinen, im Falle des 3-Octin, konnten keine Carboxylierung beobachtet werden. Ursache dafür ist das Fehlen eines endständigen Protons, was für die Bildung des elektrochemisch generiertem Acetylids eine Voraussetzung ist. Ebenso findet keine Carboxylierung statt, wenn Protonen mit einer höheren Acidität vorhanden sind, wie es bei 3-Butinol der Fall war. In diesem Fall wird vermutlich das Alkoholat gebildet und dieses Anion ist nicht in der Lage unter diesen Bedingungen mit CO_2 weiter zu reagieren.

Die Screening-Versuche zur elektrochemischen Carboxylierung mit Alkenen ohne Katalysatoren ergaben vielversprechende Ergebnisse. Mit Butadien und Ethylen konnten erfolgreich carboxyliert werden, wobei man als Endprodukte Mono- und Dicarboxylierungsprodukte im GC-MS identifizierte (siehe Abbildung 5.11).



$\text{R} = -\text{H}; \text{C}_2\text{H}_5$

Abbildung 5.11: Carboxylierung von Alkenen

Um quantitative Aussagen zu diesen Reaktionen machen zu können, müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen anderen Reaktionsmechanismus, da auch Dicarboxylierungsprodukte beobachtet wurden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß unter milden Bedingungen (0,5 bar CO_2 -Druck Zimmertemperatur) eine direkte Carboxylierung von terminalen Alkinen und Alkenen

erfolgreich durchgeführt werden konnte. Bei den Alkinen kam es zu einer CO₂-Insertion in die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung, wobei die Dreifachbindung erhalten blieb und es zu einer Kettenverlängerung um ein C1-Baustein kam. Diese Reaktionen ergaben gute Ausbeuten, mit bis zu 90 %, und besitzen eine Selektivität von bis zu 100 %. Bei Reaktionen mit funktionalisierten terminalen Alkinen (Dialkinen, Ethern und Alkinen) wurden keine negativen Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf beobachtet.

Versuche mit nichtterminalen Dreifachbindungen, Substraten mit acideren Wasserstoff (als die des terminalen Alkins) führten zu keiner Carboxylierung. Leicht reduzierbare Halogenverbindungen erwiesen sich ebenfalls als ungeeignet für derartige Reaktionen. Für erfolgreiche Monocarboxylierungen sind folgende Voraussetzungen notwendig:

- terminales Wasserstoff an der Dreifachbindung.
- acidere Wasserstoffe als pK_a 25 dürfen nicht vorhanden sein.
- ebenso dürfen keine leicht reduzierbaren Verbindungen (Ester, Halogene) vorhanden sein.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.2 Carboxylierung von Alkinen mit Nickel-Komplexen

Da die Carboxylierung von terminalen Alkinen an Silberelektroden auch ohne Zusatz von Katalysatoren mit guten Ausbeuten und Selektivitäten realisiert werden konnte, sollte die Bedeutung des Katalysators untersucht werden. Dazu wurden unterschiedliche Nickel(II)-Komplexe in-situ elektrochemisch zu Nickel(I)- oder Nickel(0)-Komplexen reduziert, um dann eine CO₂-Insertion an einer ungesättigten Kohlenstoffbindung zu katalysieren. Da die Übergangsmetall-Komplexe in der Regel immer bei positiveren Potentialen als die Alkine oder das CO₂, reduziert werden, erwartet man einen anderen Mechanismus und möglicherweise auch eine andere Produktverteilung. Die erzeugten reaktiven Nickel(I)- oder Nickel(0)-Komplexe, die sowohl mit dem Alkin als auch mit dem CO₂ koordinieren können, sind eventuell bei der Reaktion zwischen diesen beiden Substraten beteiligt. Aufgrund dieser Koordination an einem elektronenreichen Übergangsmetallzentrum und dessen Ligandensystems kann die Reaktion zu unterschiedlichen Produkten führen. Häufig werden diesen katalysierten Reaktion sehr stark vom Liganden beeinflusst. In manchen Untersuchungen wird versucht, maßgeschneiderte Liganden zu entwickeln, die mit guter Selektivität und Ausbeute zum gewünschten Produkt führen.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche, luftstabile und einfach zu synthetisierende Nickel-Komplexe zur elektrochemischen Carboxylierung von Alkinen eingesetzt und mit den bekannten Ergebnissen verglichen. Die Reduktionspotentiale der verwendeten Nickel-Komplexe, die in der Tabelle 5.7 zusammengefaßt sind, wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmt. Außer mit Nickel-Bipyridyl (1) und Nickel-Cyclam (2) wurden mit den hier aufgelisteten Komplexen bisher noch keine derartigen Versuche durchgeführt.

Bei dem N₃- (3) und N₄-Liganden (4) handelt es sich um makrocyclische Liganden, sogenannte CURTIS-Liganden. Homopiperazin (6) und Picolylamin (5) sind kommerzielle erhältliche Liganden, die mit Nickel(II)-Salzen umgesetzt wurden. In dem Nickel-Pyrrol-Komplex (7), dessen Ligand aus der Umsetzung primärer Amine mit Aldehyden synthetisiert wurde, ist das Zentralatom vierfach mit Stickstoffatomen koordiniert, wovon zwei eine Nickel-Stickstoff- σ -Bindung bilden.

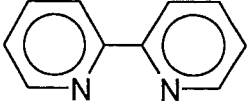
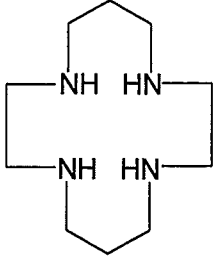
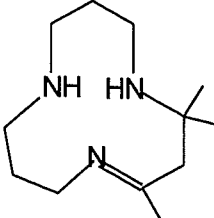
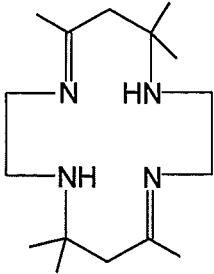
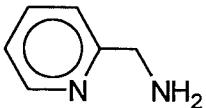
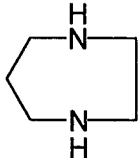
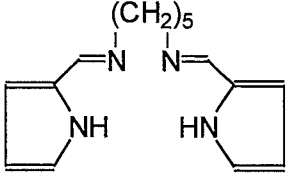
Nr.	Nickel-Komplex	Abkürzung	Ligand
(1)	Tris-2,2'-bipyridylnickel Tetrafluorborat	$\text{Ni}(\text{bipy})_3(\text{BF}_4)_2$	
(2)	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan- nickel Bromid	NicyclamBr ₂	
(3)	2,4,4-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecennickel Tetrafluorborat	$\text{NiMe}_3[12]\text{eneN}_3(\text{BF}_4)_2$ Kurz: NiN3	
(4)	2,4,4,9,11,11-Hexamethyl- 1,5,8,12-triaza- cyclotetradeca-1,8- dienenickel Perchlorat	$\text{NiMe}_6[14]1,8\text{dieneN}_4$ (ClO ₄) ₂ Kurz: NiN4	
(5)	Trispicolylaminnickel Tetrafluorborat	$\text{Ni}(\text{Pico})_3(\text{BF}_4)_2$	
(6)	Bishomopiperazinnickel- Tetrafluorborat	$\text{Ni}(\text{hpip})_2(\text{BF}_4)_2$	
(7)	1,5-Bis(2pyrrolcarbiminyl) pentannickel	Nipyrrol	

Tabelle 5.7: Eingesetzte Nickel-Komplexe

5. Ergebnisse und Diskussion

Um die Vergleichbarkeit mit den Literaturangaben zu gewährleisten, wurde auf die Variation der einzelnen Reaktionsparameter verzichtet. Die Reaktionsbedingungen der Carboxylierungsversuche sind in der Tabelle 5.10 dargestellt. Im Fall von Nickel-Bipyridyl und Nickel-Cyclam werden die aus den Experimenten erzielten Ergebnisse mit den in der Literatur bekannten Ergebnissen verglichen.

Die wesentlichen Unterschiede, zu den in der Literatur beschriebenen Reaktionen, bestehen in der Variation der eingesetzten Nickel-Komplexen, dem verwendeten Kathodenmaterial und der leicht veränderten Zellgeometrie. Als Ausgangssubstanzen wurden eine Reihe unterschiedlich funktionalisierter Alkine eingesetzt.

5.2.1 Tris-2,2'-bipyridylnickel Tetrafluorborat

Zur Elektrocarboxylierung von Alkinen wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Nickelkomplexen hinsichtlich des Einflusses der Liganden untersucht [36]. Es handelte sich meist um stickstoff- und phosphorhaltige Liganden, wobei auch Nickel-Bipyridyl eingesetzt wurde. Mit letzterem Nickel-Komplex konnten katalytische Umsetzungen von CO_2 mit Alkinen und Alkenen erzielt werden. Mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert, wie er in der Einleitung (Kapitel 3.1) dargestellt ist [36]. Nickel-Bipyridyl wurde gewählt, weil dieser Komplex eindeutig zugeordnete reversible Elektronenübergänge besitzt [36], wie in Abbildung 5.12 zu erkennen ist.

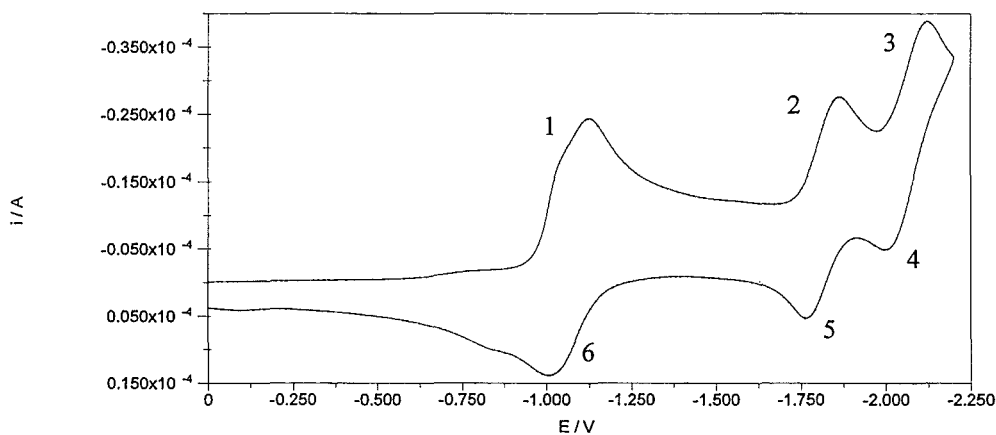
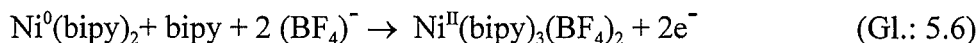
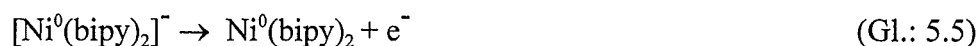
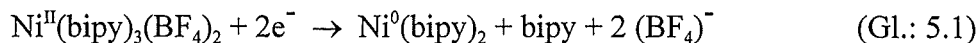


Abbildung 5.12: Cyclovoltammogramm von $\text{Nickel}(\text{bipy})_3(\text{BF}_4)_2$, $E_s: 0 \text{ V}$, $E_u: -2,2 \text{ V}$,
 $v: 100 \text{ mV/s}$

Bei der Reduktion des Nickel-Bipyridyl-Komplexes beobachtet man drei reversible Elektronenübergänge. Zuerst wird der Nickel(II)-Komplex in einem Zweielektronenschritt zu Nickel(0) bei einem Potential von $-1,2 \text{ V}$ reduziert (Gl.: 5.1). Dabei wird ein Bipyridinmolekül freigesetzt. Dieser Nickel(0)-Bipyridyl-Komplex wird weiter in einem Einelektronenschritt reduziert (Gl.: 5.2), wobei die negative Ladung am Liganden lokalisiert ist. Anschließend wird der durch die Reduktion des Nickel(II)-Komplexes freigesetzte Ligand in einem Einelektronenschritt weiter reduziert (Gl.: 5.3).

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Einzelnen laufen folgende Reaktionsschritte an der Arbeitselektrode ab:



Fügt man dem System $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipy})_3(\text{BF}_4)_2$ gelöst in DMF ein Substrat wie ein Alkin (Nonadiin) zu, beobachtet man eine signifikante Veränderung im Cyclovoltammogramm, wie in Abbildung 5.13 zu erkennen ist.

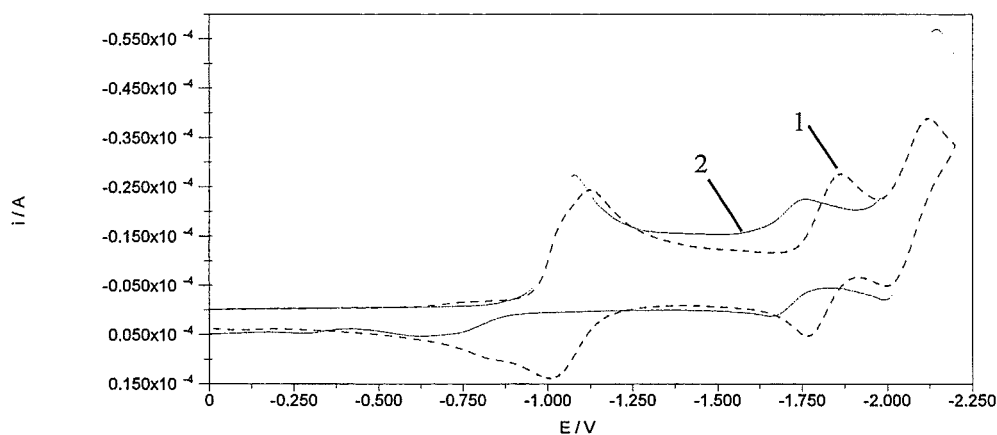


Abbildung 5.13: Cyclovoltammogramm von Nickel(bipy)₃(BF₄)₂ ohne Nonadiin (1), nach Zugabe von 50 µl Nonadiin (2), E_s: 0 V, E₀: -2,2 V, v: 200 mV/s

Beim Vergleich der beiden Cyclovoltammogramme des Nickel-Bipyridyls vor und nach der Zugabe von Nonadiin stellt man folgende Unterschiede fest:

- 1) Bei der Reduktion von Nickel(II) zu Nickel(0) beobachtet man einen leichten Anstieg des Stromflusses.
- 2) Der zweite Reduktionsschritt verschiebt sich zu einem positiveren Potential.
- 3) Der Reduktionspeak des Bipyridin steigt stark an.
- 4) Der Oxidationspeak des Nickel(0) zum Nickel(II) ist nicht vorhanden.

Daraus kann als Schlußfolgerung gezogen werden, daß es zu einer Koordination des Alkins an den Nickel(0)-Komplex kommt, damit verbunden ist eine Veränderung der Ligandenumgebung. Dadurch erfolgt eine Verschiebung des zweiten Reduktionspeaks zu einem positiveren Potential. Die starke Stromerhöhung der Ligandenreduktion legt die Vermutung nahe, daß noch ein weiteres Bipyridinmolekül vom Komplex abgelöst wird. Diese Beobachtungen werden durch Messungen mit der rotierenden Scheibe bestätigt. In der Abbildung 5.14 sind die Kurven der Linear Sweep Methode des Nickel(II)-Bipyridyls vor und nach der Zugabe des Alkins dargestellt. In der Kurve 1 sind die drei Reduktionsstufen der Nickel(II)-Komplexes deutlich zu erkennen. Kurve 2 wurde nach der Zugabe des Alkins aufgenommen, wobei man eine deutliche Verschiebung des Potentials erkennt.

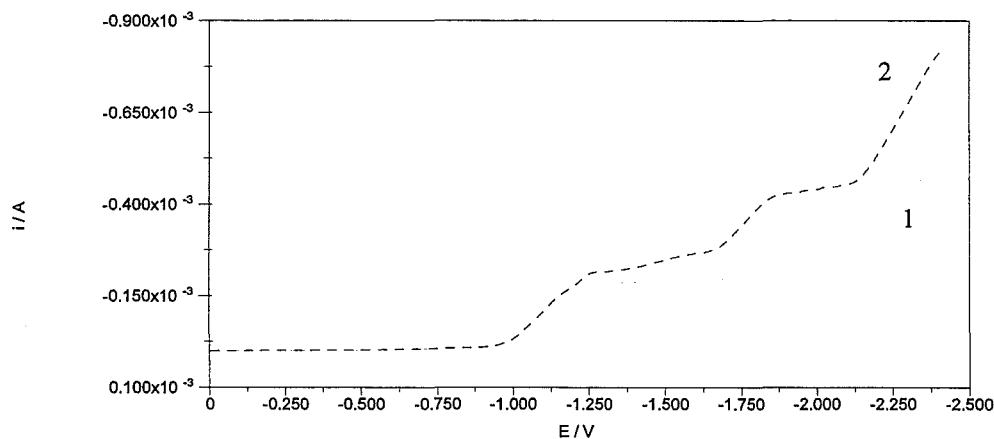


Abbildung 5.14: Linear Sweep Messung von Nickel(bipy)₃(BF₄)₂ ohne Nonadiin (1), nach Zugabe von 50 μ l Nonadiin (2), E_s : 0 V, E_{Ende} : -2,2 V, v : 200 mV/s

5. Ergebnisse und Diskussion

Während der erste Reduktionsschritt noch bei beiden Kurven übereinstimmt, setzt die zweite Reduktion in Kurve 2 schon bei einem positiveren Potential (- 1,75 V) ein und deutet somit auf eine neue Spezies hin. Da der Grenzstrom proportional zur Konzentration ist (Gleichung 4.5), muß sich die Bipyridinkonzentration im Vergleich der beiden Kurven in Kurve 2 erhöht haben, was auf einen Ligandenaustausch zwischen dem Alkin und dem Bipyridin hindeutet.

Aus dem Cyclovoltammogramm und der Linear Sweep Messung können folgende Aussagen zum Reaktionsverlauf gemacht werden:

Zwischen dem elektrochemisch generierten Nickel(0)-Bipyridyl-Komplex und dem Nonadiin kommt es zu einer oxidativen Addition, so daß formal wieder ein Nickel(II) vorliegt. Fügt man diesem System anstelle des Nonadiins CO_2 zu, beobachtet man ebenfalls das Verschwinden des Oxidationpeaks des Nickel(0)-Komplexes. Mit Hilfe der elektrochemischen Untersuchungsmethoden konnte somit Wechselwirkungen des Alkins und CO_2 mit dem elektrochemisch generiertem Ni(0) nachgewiesen werden.

DUÑACH setzte verschiedene Substrate mit CO_2 , wie Oxirane zu cyclischen Carbonaten und Alkine zu Carbonsäuren, an Nickel-Bipyridyl als Katalysator in Glaselektrolysezellen um [36, 26]. Zunächst wurde versucht, die publizierten Ergebnisse zu reproduzieren und damit zu zeigen, daß die eingesetzten Elektrolysezellen für derartige Reaktionen geeignet sind.

Als Modellsubstanzen wurden hierzu Styroloxid und 1-Octin ausgewählt, die mit CO_2 an elektrochemisch generiertem Ni(0) umgesetzt werden sollen. Die Reaktionsbedingungen, abgesehen von der Zellgeometrie und dem Kathodenmaterial, waren identisch mit den publizierten Parametern. Bei diesen Reaktionen gibt es eine große Anzahl von Parametern, die eventuelle Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf haben können (Elektrodenabstand, Rührgeschwindigkeit, etc.). So beobachtet man beispielsweise schon bei geringen Veränderungen der Rührergeschwindigkeit eine Veränderung des Stromflusses der Zelle.

Auch eine elektrochemische Umsetzung von CO_2 und 1-Octin wurde erfolgreich nachvollzogen. Dabei kommt es, wie auch in der Literatur beschrieben [36], zu einer Reduzierung der Dreifachbindung zur Doppelbindung (siehe Abbildung 5.15). Neben der bevorzugten Bildung der Alkensäuren wird auch die Bildung von Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukten beobachtet.

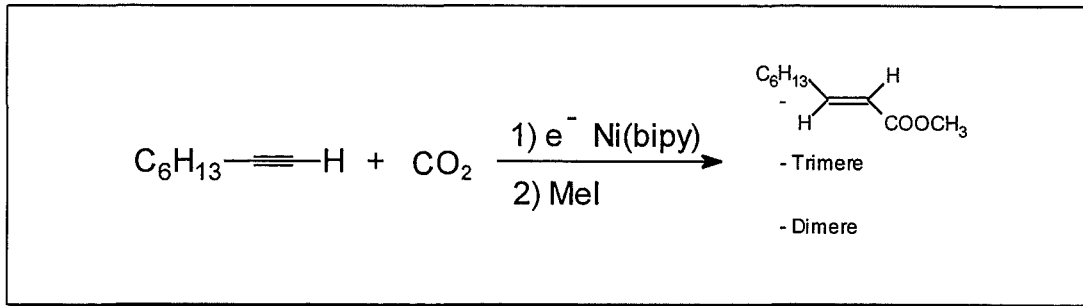
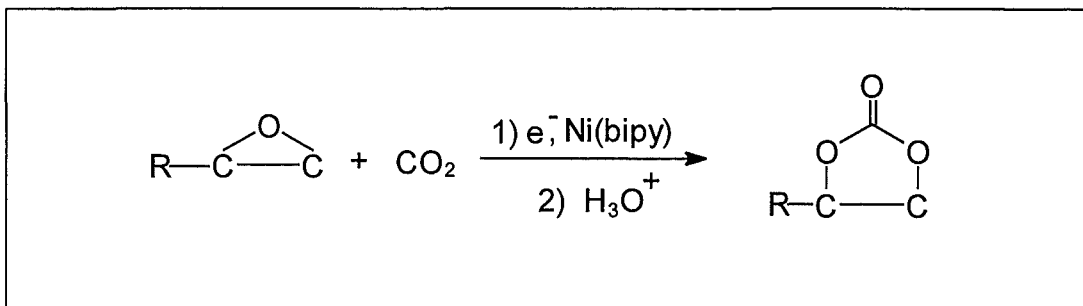


Abbildung 5.15: Umsetzung von 1-Octin und CO₂ mit Ni(bipy)₃(BF₄)₂

Ebenso konnte eine erfolgreiche Umsetzung Von Styroloxid und CO₂ zu cyclischen Carbonaten beobachtet werden (siehe Abbildung 5.16).



R = -Ph

Abbildung 5.16: Umsetzung von Oxiranen und CO₂ mit Ni(bipy)₃(BF₄)₂

Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, daß die Elektrolysezellen für derartige Reaktionen mit CO₂ geeignet sind und somit für weitere Versuche eingesetzt werden können.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.2.2 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecannickel Bromid

Mit dem oktaedrischen Nickel(II)-Bipyridyl-Komplex (siehe Kapitel 5.2.1) wurde ein Nickel(II)-Komplex vorgestellt und elektrochemisch untersucht, der in einem Zweielektronenschritt direkt zu Nickel(0) reversibel reduziert wird. Bei dem in diesem Kapitel untersuchten planaren Nickel(II)-Cyclam-Komplex beobachtet man ein anderes elektrochemisches Verhalten. Bei diesem Komplex beobachtet man einen reversiblen Einelektronenschritt. In der Abbildung 5.17 ist das Cyclovoltammogramm von Nickel(II)-Cyclam vor und nach der Zugabe von Nonadiins dargestellt.

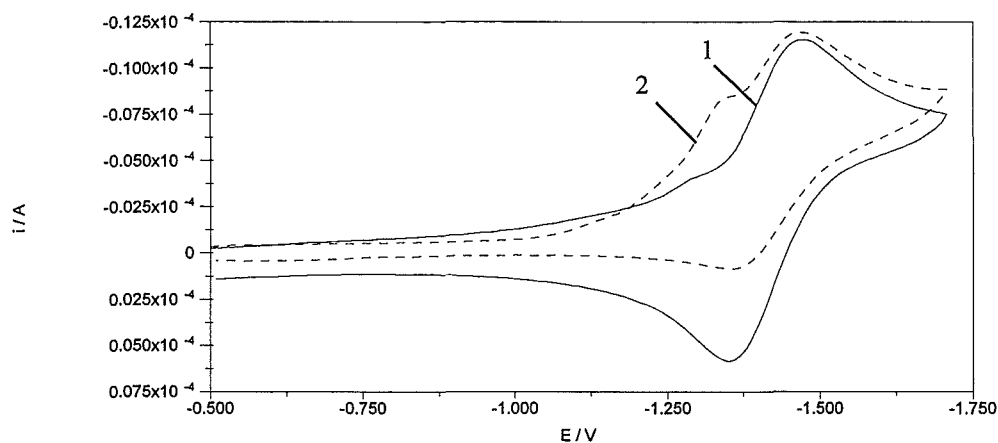
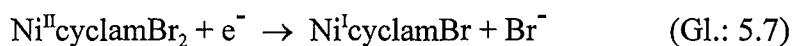


Abbildung 5.17: Cyclovoltammogramm von NicyclamBr₂ ohne Nonadiin (1), nach Zugabe von 50 µl Nonadiin (2), E_S: -0,5 V, E₀: -1,7 V, v: 100 mV/s

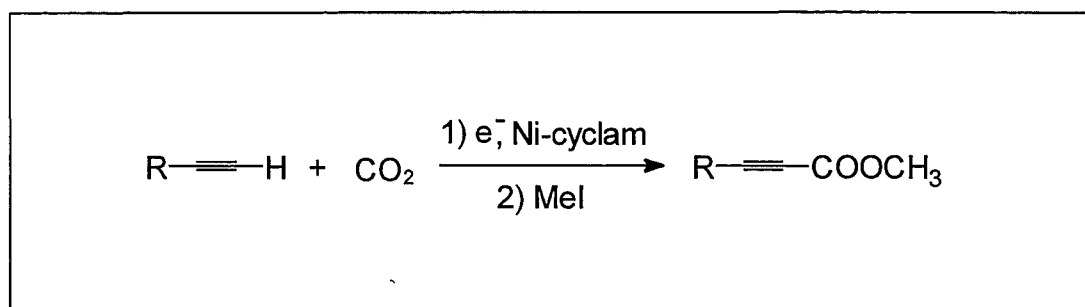
Dieser Nickel(II)-Komplex wird bei - 1,45 mV zu Nickel(I) reduziert (1) und zeigt einen reversiblen Einelektronenübergang im Cyclovoltammogramm, wie er in der Literatur beschrieben ist [77].

Reaktionsgleichung:



Gibt man der Lösung Nonadiin zu, erkennt man eine Veränderung im Cyclovoltammogramm (Abb.: 5.17; Kurve 2). Es bildet sich eine neue Spezies, die bei -1,35 V reduziert wird. Erst danach erfolgt die eigentliche Reduktion des Nickel-Komplexes bei dem gleichen Potential. Bei dieser neuen Spezies handelt es sich wahrscheinlich um eine Koordination des Alkins an den Nickel-Komplex. Bei diesem ersten Reduktionsschritt wird nicht das Zentralatom reduziert, da der eigentliche Reduktionspeak des Nickels bei -1,45 V im Vergleich der beiden Kurven annähernd gleich sind. Wahrscheinlich wird aufgrund der neuen Anordnung der α -Wasserstoff aus dem Alkin eliminiert. Der Oxidationspeak ist wesentlich flacher und fast nicht mehr erkennbar. Daraus läßt sich folgern, daß das Nickel(I) mit dem Alkin reagiert hat, wodurch es wieder oxidiert worden ist und somit wieder formal als Nickel(II) in der Lösung vorliegt. Damit kann das Nickel nicht elektrochemisch reoxidiert werden.

Mit diesem Nickel-Komplex wurde eine stöchiometrische Umsetzung von terminalen Alkinen und CO_2 erzielt (Abbildung 5.18). Als Produkt erhielt man die gleiche Alkincarbonsäure, wie auch bei der Carboxylierung von Alkinen mit CO_2 an Silberelektroden ohne Nickel-Katalysatoren (siehe Kapitel 5.1).



R = - C_6H_{14}

Abbildung 5.18: Umsetzung von Oktin mit CO_2 mit Nickel-Cyclam

5. Ergebnisse und Diskussion

5.2.3 2,4,4,9,11,11-Hexamethyl-1,5,8,12-tetraazacyclotetradodeca-1,8-diennickel

Perchlorat (NiN4)

Mit dem Hexamethyltetrazacyclotetradecennickel Perchlorat (NiN4-Komplex) wurden die Reaktionen in der Glaszelle und in dem kleinen Edelstahlautoklaven durchgeführt. Der N4-Ligand ist ein makrocyclischer ungesättigter Ligand mit vier Stickstoffatomen (siehe Kapitel 5.2). Dieser Ligand unterscheidet sich vom Cyclam durch zwei Doppelbindungen (Azomethingruppen) und sechs Methylreste am Ring. Die räumliche Anordnung, die Koordination über die vier Stickstoffatome, ist identisch mit dem Nickel-Cyclam-Komplex. Mit dem NiN4-Komplex wurden vertiefte Untersuchungen zur Reaktivität mit Alkinen und CO_2 durchgeführt. Dazu wurden neben den Elektrolysen und der Cyclovoltammetrie auch Untersuchungen mit der rotierende Scheibenelektrode durchgeführt. Mit Versuchen in einer geteilten Zelle wurde darüber hinaus der Einfluß der Mg(II)-Ionen bei konstantem Potential auf die Produktbildung untersucht.

Im Cyclovoltammogramm zeigt der NiN4-Komplex bei - 1,15 V einen reversiblen Einelektronenübergang (Abb.: 5.19). Ein analoger Übergang findet, allerdings bei einem negativeren Potential, beim Nickel-Cyclam (- 1,48 V) statt. Dieses Ergebnis zeigt, wie stark sich die Ligandenperipherie auf die Redoxpotentiale auswirkt. Damit kann das elektrochemische Verhalten durch die Ligandenumgebung verändert werden.

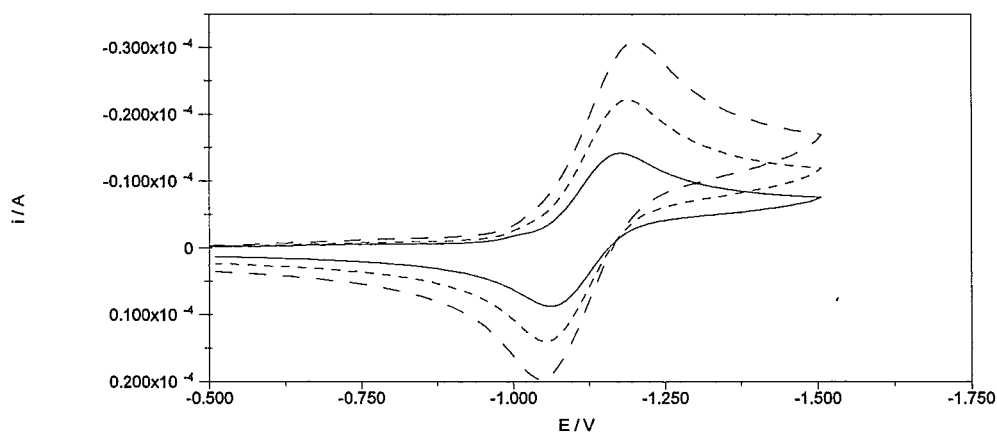
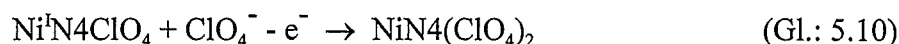
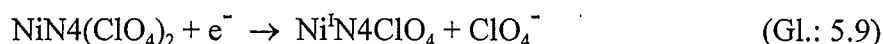
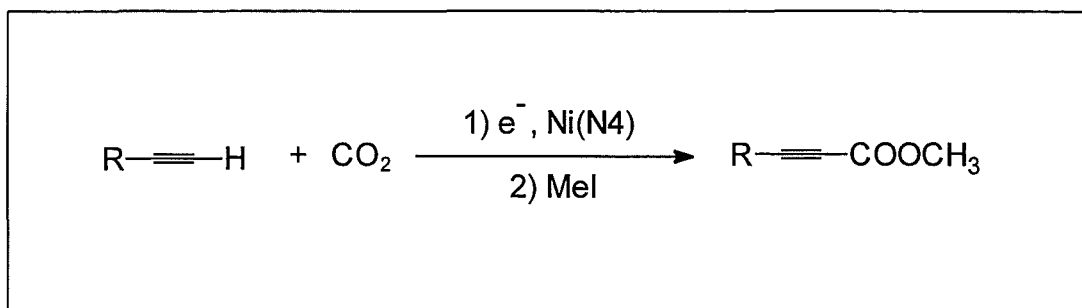


Abbildung 5.19: Cyclovoltammogramm von NiN4 bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten, v : 50 mV (1); 100 mV (2); 200 mV (3); E_s : -0,5; E_U : -1,5

Reaktionsschritte:



Die Reaktionen wurden bei Zimmertemperatur und unter einem Druck von 0,5 bar CO_2 durchgeführt. Als Ausgangssubstanzen wurden eine Reihe unterschiedlicher terminaler Alkine eingesetzt, wie sie auch bei der direkten Carboxylierung ohne Nickel-Komplexe eingesetzt wurden (siehe Tabelle 5.1).



R = - Alkyl

Abbildung 5.20: Umsetzung von terminalen Alkine und CO_2 mit NiN4

Bei dieser Reaktion beobachtet man ebenfalls eine Insertion des CO_2 in die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung. Als Reaktionsprodukt erhält man nach der Aufarbeitung ebenfalls einen Alkensäuremethylester. Auch hier zeigen sich Parallelen im Reaktionsverlauf mit dem Nickel-Cyclamkomplex. Dabei kam es zu stöchiometrischen Umsetzungen, d. h. nach der Reduktion des Nickels kommt es zu einer oxidativen Kopplung mit dem Alkin und dem CO_2 . Die Reaktion bleibt dann auf dieser Stufe stehen und somit kann das Nickel nicht wieder für einen erneuten Katalysezyklus freigesetzt werden.

Da die Reaktionen unter galvanostatischen Bedingungen (konstanter Strom von 50 mA) durchgeführt wurden, ist das Potential, das an der Kathode, vorliegt nicht bekannt. Dadurch kann man nicht ausschließen, daß die Produkte direkt über die Reduktion des Alkins gebildet werden und der Nickel-Komplex für die Carboxylierung keine bedeutende Rolle spielt. Außerdem wurden teilweise Nebenreaktionen beobachtet. So wurde Oxalsäure und

5. Ergebnisse und Diskussion

Carbonat qualitativ nachgewiesen, was auf eine Katalyse der Disproportionierung des CO_2 zu CO und CO_3^- durch den elektronenreichen Nickel(I)-Komplex hinweist.

Zunächst wurde das System DMF-NiN4-Nonadiin mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht um eventuelle Veränderungen bei den Elektronenübergängen zu beobachten. In der Abbildung 5.20 sind die Cyclovoltammogramme des NiN4-Komplexes vor und nach der Zugabe von Nonadiin dargestellt. Es wurde dabei zuerst 20 mg NiN4 in DMF gelöst und anschließend wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen. Dann wurde dem System Nonadiin zugefügt ($50 \mu\text{l} = 0,3 \text{ mmol}$), und ein weiteres Cyclovoltammogramm aufgenommen. Man erkennt, daß sich die beiden Kurven voneinander unterscheiden. Nach der Zugabe des Nonadiins beobachtet man im Cyclovoltammogramm (Kurve 2), daß sich eine neue Nickelspezies gebildet hat, die kurz vor dem Potential des NiN4 bei $-1,00 \text{ V}$ reduziert wird. Der eigentlich Reduktionspeak des NiN4 bleibt aber unverändert in Höhe und Fläche. Der Oxidationspeak dagegen wird kleiner. Das bedeutet, daß das elektrochemisch generierte Ni(I) wieder zum Teil aufoxidiert wird (Abb.: 5.21).

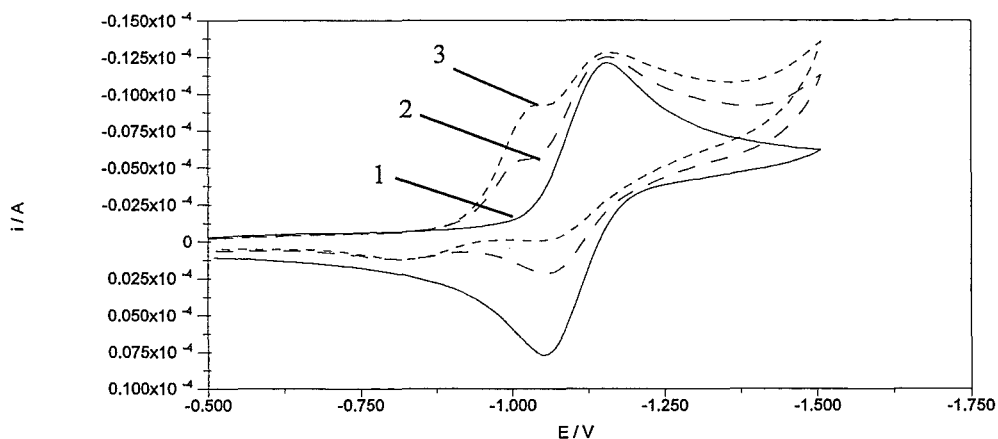
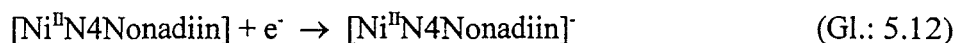
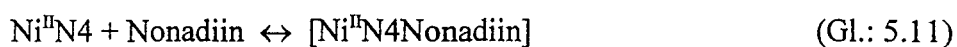


Abbildung 5.21: Cyclovoltammogramm von NiN4 20 mg (1), mit/ohne $50 \mu\text{l}$ (2)/ $100 \mu\text{l}$ Nonadiin (3),
 v : 200 mV , E_S : $-0,5 \text{ V}$; E_U : $-1,5 \text{ V}$

Bei weiterer Zugabe von Nonadiin erhöht sich der Reduktionspeak proportional zur zugegebenen Menge an Nonadiin, parallel dazu verschwindet der Oxidationspeak bei hohen Konzentrationen an Nonadiin fast vollständig (Kurve 3).

Dieser Befund deutet darauf hin, das Nonadiin an den NiN4-Komplex, unter Änderung der Nickelkoordinationszahl, koordiniert (Gl.: 5.11). Diese neue Koordination des Nickel-Zentralatoms würde den zweiten Reduktionspeak erklären, der bei - 1,00 V auftritt. Mit weiterer Zugabe von Nonadiin steigt der Peakstrom an. Da sich der eigentliche Reduktionspeak des NiN4-Komplexes nicht signifikant verändert, kann man davon ausgehen, daß das Ni(II) zu Ni(I) reduziert wird (Gl.: 5.12).

Reaktionsgleichung:



Um den Einfluß des elektrochemisch generierten Nickel(0) auf den Reaktionsverlauf genauer zu untersuchen, wurden Versuche in einer geteilten Zelle und unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführt. Vor und nach der Elektrolyse wurden Linear Sweep Messungen durchgeführt.

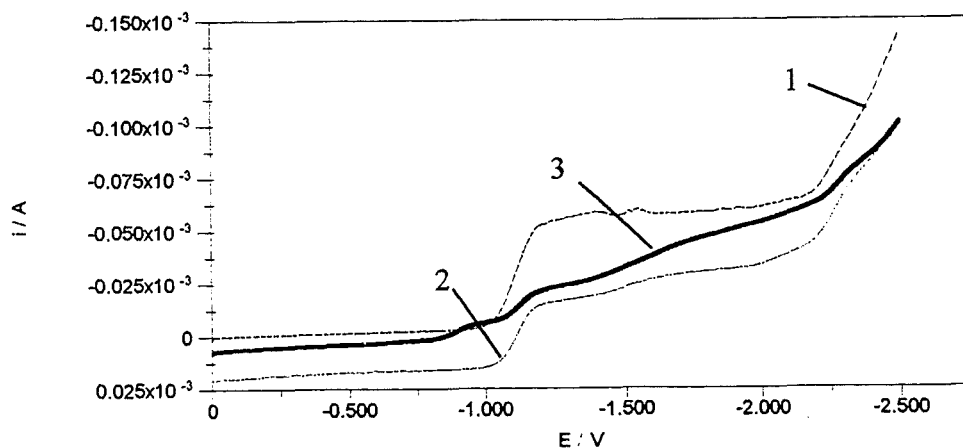


Abbildung 5.22: Linear Sweep Messung von 0,1 mmol NiN4 (1), nach 1F (2), nach 1F und Zugabe von Nonadiin (3), v : 100 mV, E_S : 0 V; E_{Ende} : -2,5 V

5. Ergebnisse und Diskussion

Hierzu wurde 0,1 mmol NiN4 reduziert (9,6C), so daß das Nickel als Ni(I) vorliegen muß. Während der Elektrolyse verfärbte sich die Lösung von gelb nach schwarz. Bei Anwesenheit von Nonadiin trat keine deutliche Farbänderung auf.

Bei den Linear Sweep Messungen in Abbildung 5.22 erkennt man, daß das Nickel größtenteils als Ni(I) vorliegt, da der gemessene Strom nach der Elektrolyse (Kurve 2) geringer als der vor der Elektrolyse (Kurve 1) ist. Mit der Zugabe von Nonadiin tritt eine starke Veränderung auf (Kurve 3). Der eigentliche Anstieg der Nickelreduktion verschwindet fast vollständig. Daraus kann man folgern, daß es zwischen Nonadiin dem Ni(I) zu Wechselwirkungen kam und damit zu einem neuen Kurvenverlauf.

Ebenso wurden Reaktionen unter potentiostatischen Bedingungen sowohl in einer geteilten Zelle als auch in einer ungeteilten Zelle mit jeweils 0,1 mmol NiN4, Nonadiin unter CO₂-Atmosphäre durchgeführt. Es wurde ein Potential gewählt, bei dem der NickelN4-Komplex sicher reduziert und die übrigen Komponenten (Nonadiin, CO₂) aber noch nicht. Auch unter diesen Bedingungen erfolgt eine Carboxylierung der terminalen C-H-Bindung. Damit konnte gezeigt werden, daß der Nickel-Komplex für die Umsetzung des Nonadiins mit CO₂ verantwortlich ist.

Weiterhin wurde ein Einfluß der Mg(II)-Ionen auf den Reaktionsverlauf festgestellt. In Abwesenheit der Mg(II)-Ionen (geteilte Zelle) wird nur ein geringer Teil (ca. 1%) des Alkins mit CO₂ umgesetzt. In Anwesenheit von Mg(II)-Ionen (ungeteilte Zelle) werden bis zu 10 % des Alkins zur Alkinmonocarbonsäure umgesetzt. Das deutet darauf, daß die Mg(II)-Ionen einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf nehmen. Diese Beobachtungen wurden auch von DUÑACH gemacht [36], als der Einfluß der Mg(II)-Ionen auf den Reaktionsverlauf der Carboxylierung von Alkinen mit Nickel-Bipyridyl untersucht wurde.

5.2.4 2,4,4-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecennickel Tetrafluoroborat

Der N3-Ligand ist als makrocyclischer ungesättigter Ligand mit drei Stickstoffatomen am Nickelatom koordiniert. In der Abbildung 5.23 sind die Cyclovoltammogramme des NiN3-Komplex mit und ohne Zugabe von Nonadiin abgebildet. Man erkennt einen irreversiblen Reduktionsschritt bei einem Potential von - 1,86 V. Damit weicht dieser Nickel-Komplex stark von den bisher vorgestellten Komplexen in seinem elektrochemischen Verhalten stark ab.

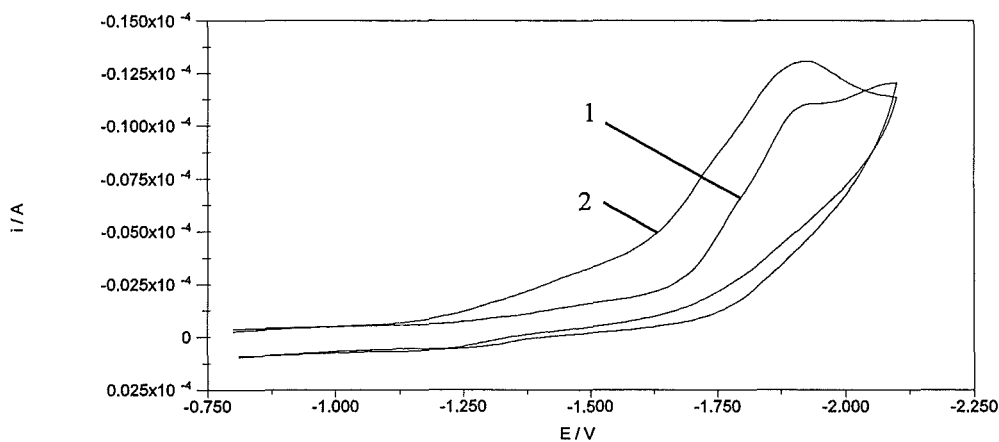
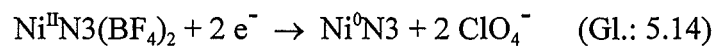


Abbildung 5.23: Cyclovoltammogramm des NiN3 vor (1) und nach Zugabe von Nonadiin (2)
 v : 200 mV; E_s : 0,8 V; E_U : - 2,2 V

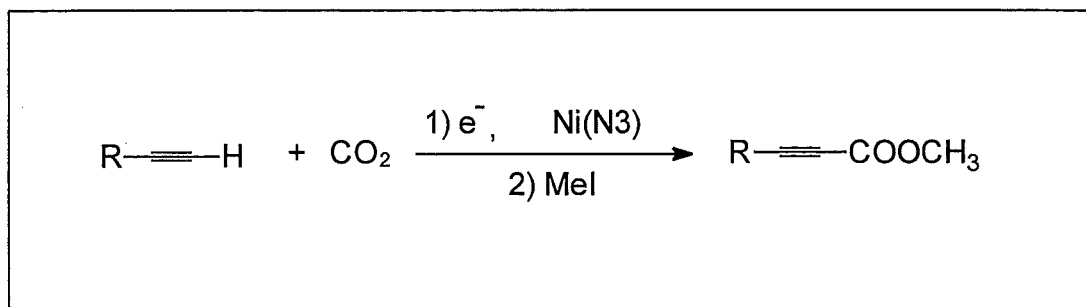
Reaktionsgleichung:



Es ist auffällig, daß die Reduktion des NickelN3-Komplexes als irreversibler Reduktionsschritt bei einem verhältnismäßig negativem Potential stattfindet. Aus dem zweiten Cyclovoltammogramm erkennt man, daß es mit Nonadiin zu einem leichten Anstieg des Reduktionsstromes kommt, was für eine Wechselwirkung zwischen dem Nickel mit dem Nonadiin spricht. Zusätzlich erfolgte eine deutliche Farbänderung. Die ursprünglich blaue Lösung verfärbte sich nach Zugabe von Nonadiin gelb, was auf eine

5. Ergebnisse und Diskussion

Koordination des Dialkyls zu dem Nickel-Komplex hindeutet. Ebenso wie mit dem NiN4-Komplex wurden auch mit NickelN3-Komplex eine Reihe unterschiedlich funktionalisierter Alkine mit CO₂ umgesetzt (Tabelle: 5.1). Die Reaktionen wurden in den kleinen Edelstahlautoklaven in DMF mit Magnesium- und Silberelektroden bei einem CO₂-Druck von 0,5 bar und einem Strom 50 mA durchgeführt.



R = - Alkyl

Abbildung 3.24: Carboxylierung von Alkinen mit NickelN3-Komplex

Wie auch bei NiN4 wurde die Bildung von Alkincarbonsäuren beobachtet. Weitere Produkte wie Dimerisierungs- oder Trimerisierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Bei diesen Reaktionen beobachtete man ebenfalls Schwankungen in der Reproduzierbarkeit der Ausbeuten.

Bei Umsetzungen von Acetylen und CO₂ mit dem NickelN3-Komplex wurde neben der Propiolsäuremethylester auch noch weitere Produkte im GC-MS identifiziert. Dabei handelt es sich um Benzol, das aufgrund einer Trimerisierung des Acetylens gebildet wurde, sowie Benzoessäuremethylester. Der Benzoessäuremethylester wurde wahrscheinlich durch die Trimerisierung von zwei Molekülen des Acetylens und einem Molekül der gebildeten Propiolsäure erzeugt. Bei dieser Reaktion wurde das CO₂ nicht in den Ring eingebaut, wie es bei der Lacton- oder Pyronsynthese der Fall war [22], sondern man erhält die freie Säure.

Die Reaktion zur Carboxylierung von Acetylen wurde in der Glaszelle mit Silber- und Magnesiumelektroden bei 0,5 bar CO₂-Druck und Zimmertemperatur in DMF durchgeführt.

5.2.5 1,5-Bis(2-pyrrolcarbiminy)pentannickel

Der Ligand wird durch Kondensationsreaktion aus einem primären Amin mit einem Aldehyd synthetisiert. Mit diesem Syntheseweg sind eine Reihe neuer Stickstoffliganden zugänglich. Durch Veränderung der Kettenlänge oder zusätzlicher Reste können die Liganden breit variiert und damit ihr elektrochemisches Verhalten verändert werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Ligand 1,5-Bis(2-pyrrolcarbiminy)pentan mit Nickel(COD)₂ umgesetzt, elektrochemisch untersucht und mit einer Reihe von unterschiedlichen Alkinen umgesetzt. Im Nickel-Komplex ist das Nickelatom vierfach mit Stickstoffatomen koordiniert, wovon zwei eine Nickel-Stickstoff-σ-Bindung bilden. In der Abbildung 5.25 ist das Cyclovoltammogramm des 1,5-Bis(2-pyrrolcarbiminy)-pentannickel dargestellt. Man erkennt, daß das 1,5-Bis(2-pyrrolcarbiminy)pentannickel bei einem Potential von -1,45 V einen reversiblen Einelektronenübergang besitzt. Darüber hinaus ist keine weitere Reduktion zu beobachten.

Reaktionsgleichung:

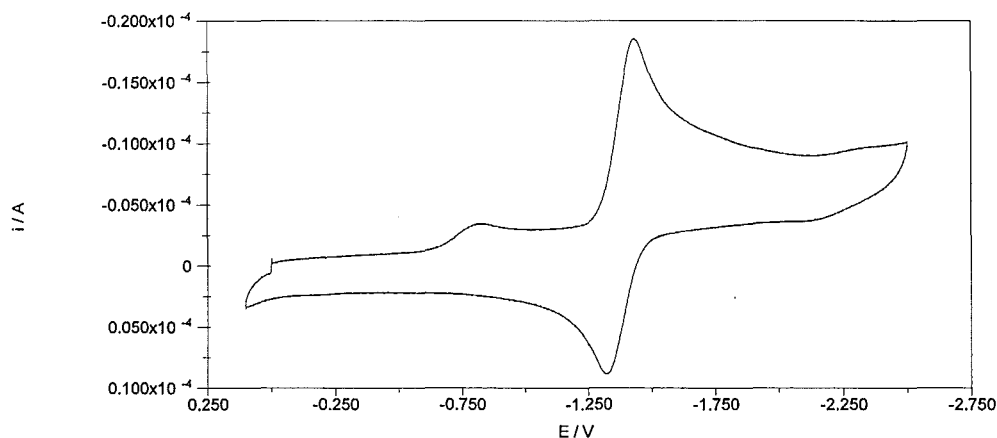
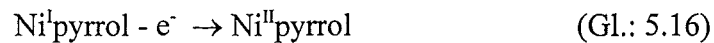
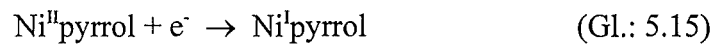


Abbildung 5.25: Cyclovoltammogramm des Nickel-Pyrrol-Komplexes, v : 500 mV, E_s : 0 V, E_U : -2,5 V

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen wurden bei relativ hohen Scangeschwindigkeiten aufgenommen, da der Redoxvorgang bei kleineren Scangeschwindigkeiten nicht eindeutig als reversibler Schritt zu identifizieren war. Die Ursachen dafür könnten sein, daß die reduzierte Spezies sehr schnell von der Elektrode diffundiert, oder daß der Ligand den elektronenreichen und damit reaktiven Nickel(I)-Übergangszustand nicht ausreichend stabilisieren kann. Die Ergebnisse zeigen aber, daß das Nickel(I) stabilisiert wird und, daß es sich um einen reversiblen Elektronenübergang handelt.

Fügt man diesem System Nonadiin zu, so beobachtet man starke Veränderungen im Cyclovoltammogramm, wie aus Abbildung 5.26 zu erkennen ist:

- 1) Der Reduktionspeak des Nickel-Komplexes weist eine starke Stromerhöhung auf.
- 2) Ein zweiter Reduktionspeak tritt bei - 1,90 V auf.
- 3) Der Oxidationspeak des Nickel-Komplexes bei - 1,3 V verschwindet.

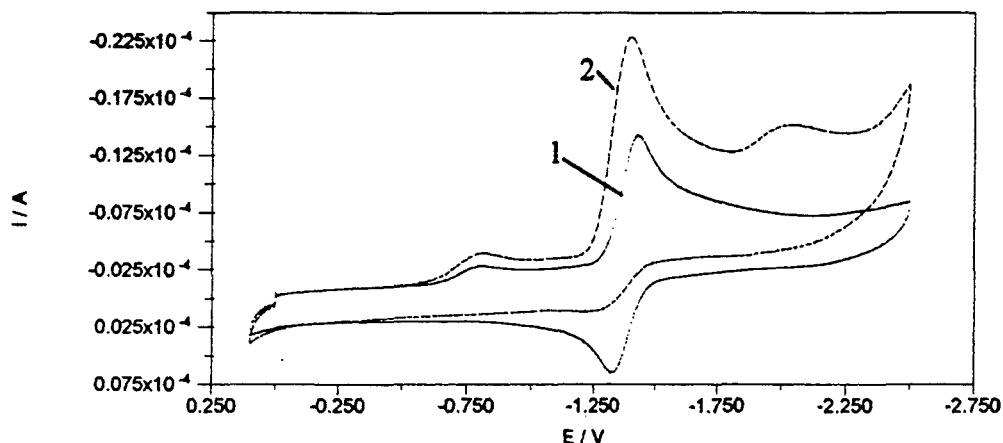


Abbildung 5.26: Cyclovoltammogramm des Nickel-Pyrrol-Komplexes vor (1) und nach Zugabe von Nonadiin (2), v : 500 mV, E_s : 0 V, E_U : - 2,5 V

Die Stromerhöhung des Reduktionspeaks (Kurve 2) ist dadurch zu erklären, daß der elektrochemisch generierte Nickel(I)-Komplex mit dem zugesetzten Nonadiin reagiert und wieder zu Nickel(II) oxidiert wird. Somit kann es sofort wieder an der Arbeitselektrode reduziert werden, wodurch der größere kathodische Stromfluß zu erklären ist. Der zweite schwach ausgeprägte Reduktionspeak resultiert aus der Reduktion des zugegebenen

Nonadiins. Das Verschwinden des Oxidationspeaks des Nickel(I) ist vermutlich auf die Wechselwirkung des Nonadiins mit Nickel(I) zurückzuführen. Wenn das Oxidationpotential des Nickel(I)-Pyrrol-Komplexes erreicht wird, liegt das Nickel bereits wieder als Nickel(II) vor. Fügt man weiter Nonadiin zu, kommt es zu einer weiteren Stromerhöhung der beiden Reduktionspeaks.

Abbildung 5.27 zeigt das Cyclovoltammogramm nachdem die Nickelpyrrol-Nonadiin-Elektrolytlösung eine Minute mit CO_2 gesättigt wurde.

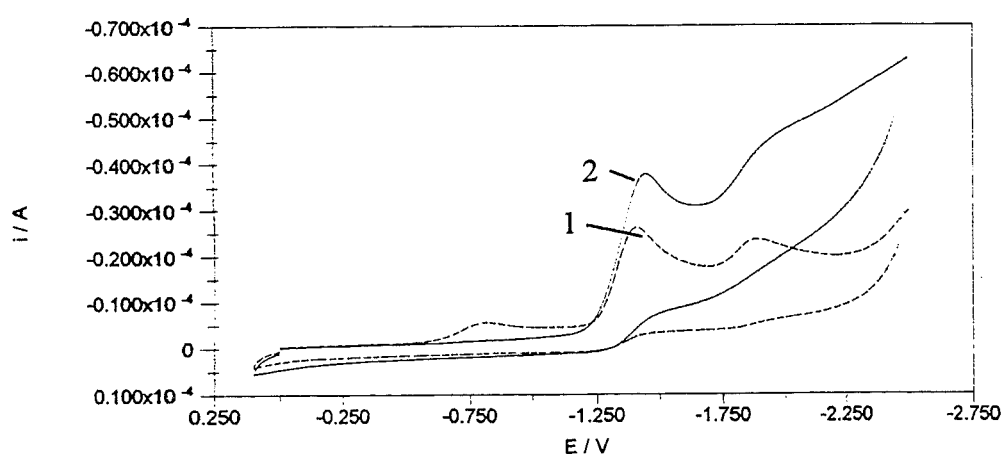
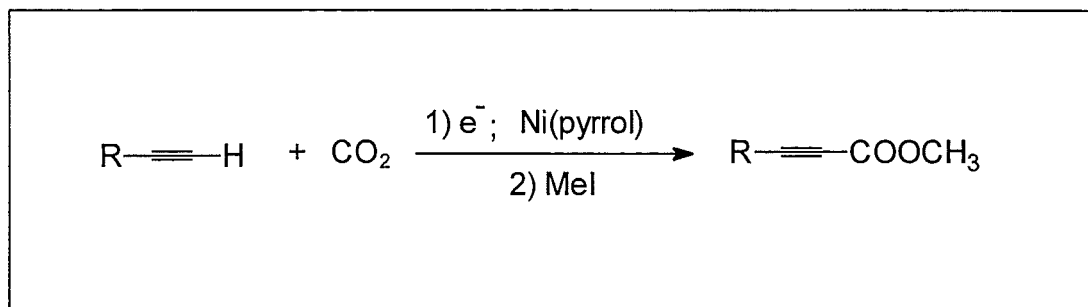


Abbildung 5.27: Cyclovoltammogramm des Nickel-Pyrrol-Komplexes mit Nonadiin (1) und CO_2 (2),
scan rate: 500 mV, E_s : 0 V, E_U : -2,5 V

Ein weiterer Anstieg des Reduktionspeaks des Nickel-Komplexes ist bei CO_2 -Zugabe zu erkennen. Ebenfalls beobachtet man eine Stromerhöhung des Nonadiinreduktionspeaks. Dies deutet darauf hin, daß es zu Reaktionen mit den gebildeten reduzierten Übergangszuständen kommt. Die starken Stromerhöhungen werden auch als Katalysepeaks bezeichnet.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß der Nickel(I)-Pyrrol-Komplex mit den eingesetzten Substraten reagiert und dabei wieder zu Nickel(II) oxidiert wird, wurden Elektrolysen mit Alkinen durchgeführt. Dabei gelang es eine Reihe von funktionalisierten Alkinen und CO_2 mit dem Nickel-Pyrrol-Komplex zu Alkincarbonsäuren umzusetzen (Abb.: 5.28).

5. Ergebnisse und Diskussion



R = - Alkyl

Abbildung 5.28: Umsetzungen von Alkinen und CO₂ dem mit Nickel-Pyrrol-Komplex

Die beobachteten Schwankungen in den Produktausbeuten sind vermutlich auf die Versuchsführung unter galvanostatischen Bedingungen zurückzuführen.

5.2.6 Trispicolylaminnickel Tetrafluoroborat

Trispicolylaminnickel Tetrafluoroborat ist ein oktaedrischer Komplex, der dem Nickel-Bipyridyl sehr ähnlich ist. Bei diesem Komplex ist das Nickelatom an drei Stickstoffatome des Pyridins und an den drei primären Aminen koordiniert, während beim Nickel-Bipyridyl das Nickel an sechs identischen Stickstoffatomen koordiniert ist.

Im Cyclovoltammogramm (Abb.: 5.29) erkennt man einen deutlichen Unterschied im elektrochemischen Verhalten zum Nickel-Bipyridyl (Abb.: 5.12). Man beobachtet einen irreversiblen Zweielektronenschritt bei einem Potential von -1,6 V und eine irreversible Reduktion des freigesetzten Picolylamins bei -2,3 V (Kurve 1).

Reaktionsgleichung :

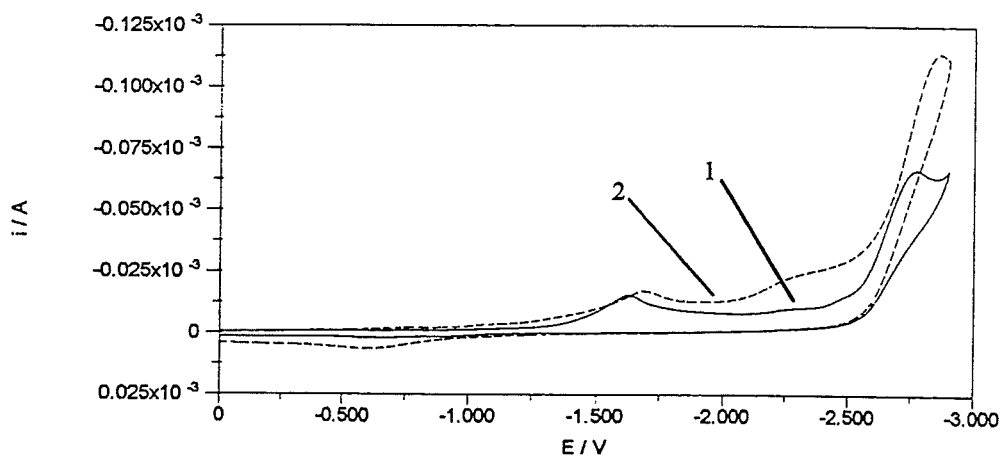
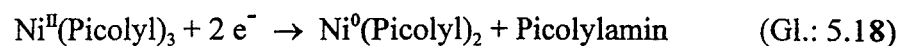


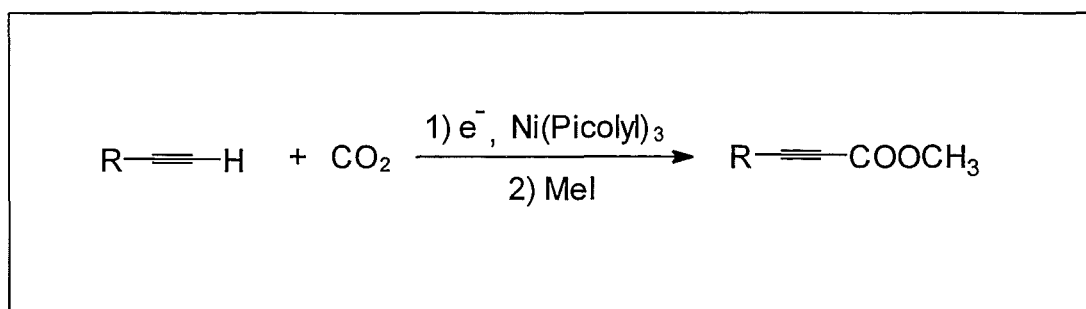
Abbildung 5.29: Cyclovoltammogramm von Nickel-Picolylamin mit (2) / ohne (1) Nonadiin in DMF,
v: 100 mV/s,

Fügt man diesem System Nonadiin zu, kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem Nickel-Komplex. Es kommt zu einer leichten Verschiebung des Nickelreduktionspeaks zu einem negativeren Potential. Außerdem kommt es zu einer starken Erhöhung des

5. Ergebnisse und Diskussion

Picolylaminreduktionspeaks. Dieser ist etwa doppelt so groß wie der ursprüngliche Reduktionspeak. Das deutet darauf hin, daß ein Aminligand des Nickels gegen ein Nonadiin ausgetauscht wurde, und somit direkt reduziert wurde.

Die Reaktionen wurden in den in Kapitel 4.6.2 beschriebenen Edstahlautoklaven in DMF mit Magnesium- und Silberelektroden bei einem CO₂-Druck von 0,5 bar und einem Strom 50 mA durchgeführt. Die Reaktionen wurden nur mit Nonadiin und Nonadiin durchgeführt.



R = - Alkyl

Abbildung 5.30: Carboxylierung von Nonadiin mit Nickel-Picolylamin

In Anwesenheit von Nickelpicolylamin werden als Endprodukte Alkincarbonsäuren gebildet. Die Ausbeuten lagen im stöchiometrischen Bereich. Eine Mehrfach-carboxylierung wurde wie bei den anderen eingesetzten Nickel-Komplexen nicht beobachtet.

5.2.7 Bishomopiperazinnickel Tetrafluoroborat

Im Nickel-Homopiperazin-Komplex ist das Nickelatom, im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen anderen Komplexen, tetraedrisch mit Stickstoffatomen koordiniert.

Im Cyclovoltammogramm des Nickel-Homopiperazins erkennt man einen irreversiblen Zweielektronenübergang bei einem Potential von - 1,45 V, wie in Abbildung 5.31 zu erkennen ist. Dem kathodischen Reduktionsstrom folgt nach dem Umkehrpotential kein anodischer Oxidationsstrom. Führt man die Messungen bei hohen Scangeschwindigkeiten durch, beobachtet man eine Aufspaltung des Peaks. Es handelt sich um zwei irreversible Einelektronenübergänge, die zeitlich sehr schnell nacheinander ablaufen.

Fügt man Nonadiin zu und nimmt weitere Strom-Spannungskurven auf, beobachtet man, daß Veränderungen im Vergleich zum ursprünglichen Cyclovoltammogramm des Nickel-Homopiperazins auftreten. Abbildung 5.31 zeigt die drei Cyclovoltammogramme des Nickel-Homopiperazins (1), 10 s nach Zugabe des Nonadiins (2) und 60 s nach Zugabe des Nonadiins (3). Man erkennt im Cyclovoltammogramm, daß es zu Wechselwirkungen zwischen Komplex und Alkin kommt.

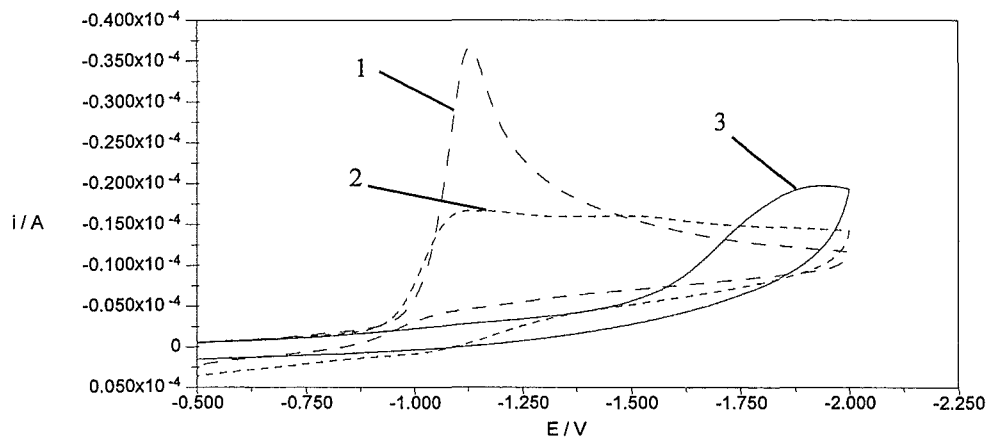
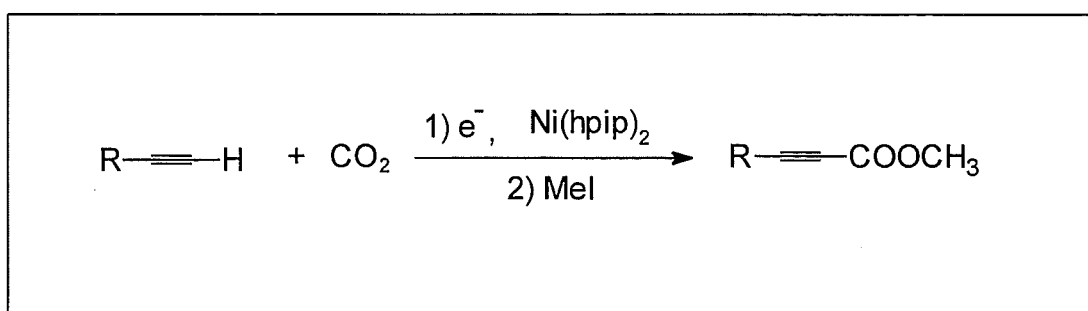


Abbildung 5.31: Cyclovoltammogramm des Nickel-Homopiperazins (1), 10s nach Zugabe von 50 µl Nonadiin (2), nach 60 s (3), v : 100 mV, E_s : - 0,5 V, E_U' : -2,0 V

5. Ergebnisse und Diskussion

Der Reduktionspeak des Nickel-Homopiperazin-Komplexes nimmt nach der Zugabe von Nonadiin kontinuierlich ab und verschwindet vollständig. Parallel dazu erscheint ein neuer Peak bei - 1,9 V. Das bedeutet, daß eine neue Nickelspezies gebildet wurde, in der das Homopiperazin gegen das Nonadiin ausgetauscht wurde.

Der Nickel-Homopiperazin-Komplex wird zur Carboxylierung von Nonin verwendet. Die Reaktionen werden in DMF bei 0,5 bar CO₂-Druck in den kleinen Edelstahlautoklven durchgeführt. Als Elektroden werden Silber und Magnesium verwendet. Als Reaktionsprodukte erhält man das Monocarboxylierungsprodukt (Abb.: 5.32).



R = - C₇H₁₅; - C₇H₁₁

Abbildung 5.32: Carboxylierung von Alkinen mit Nickel-Homopiperazin

Wie auch schon bei den anderen untersuchten Nickelverbindungen kommt es formal zu einer CO₂-Insertion in die terminale C-H-Bindung unter Erhaltung der Dreifachbindung. Die Ausbeuten der Reaktionen lagen im stöchiometrischen Bereich.

5.3 Vergleich der Ergebnisse

Die Potentiale und die Elektronenübergangsarten für die verwendeten Nickel-Komplexe sind tabellarisch in Tabelle 5.8 zusammengefaßt. Man erkennt, daß sich der Potentialbereich, in dem die Nickel(II)-Komplexe reduziert werden, für die unterschiedlichen Nickel-Komplexe mit verschiedenen Liganden von - 1,15 V bis - 1,86 V erstreckt. Sämtliche Nickel-Komplexe werden bei einem deutlich positiveren Potential reduziert als die eingesetzten Alkine und CO₂. Eine Erklärung, warum es sich bei einigen Komplexen um irreversible bzw. um reversible Ein- bzw. Zweielektronenübergänge handelt, kann nicht gegeben werden.

Nr.	Nickel-Komplex	E (V) (vs Ag/AgCl)	Elektronenübergang
(1)	Ni(bipy) ₃ (BF ₄) ₂	- 1,2	reversibler Zweielektronenübergang
(2)	NicyclamBr ₂	- 1,45	reversibler Einelektronenübergang
(3)	NiMe ₆ [14]4,11dieneN4(ClO ₄) ₂	- 1,15	reversibler Einelektronenübergang
(4)	NiMe ₃ [12]eneN3(BF ₄) ₂	-1, 86	irreversibler Einelektronenübergang
(4)	Ni(hpip) ₂ (BF ₄) ₂	- 1,25	irreversibler Zweielektronenübergang
(5)	Ni(Picolyl) ₃ (BF ₄) ₂	- 1,6	irreversibler Zweielektronenübergang
(6)	Nipyrrol	- 1,45	reversibler Einelektronenübergang

Tabelle 5.8: Reduktionspotential der eingesetzten Nickel-Komplexe

5. Ergebnisse und Diskussion

Mit den in Tabelle 5.8 aufgeführten Komplexen wurden Reaktionen zur Carboxylierung von Alkinen durchgeführt und im Hinblick auf Veränderungen der Selektivität und Ausbeute mit den bekannten Ergebnissen von Nickel-Bipyridyl (1) und -Cyclam (2) verglichen. Mit dem NiN4-Komplex (3) wurden intensivere Untersuchungen zur Carboxylierung von Alkinen durchgeführt, um eventuelle Abhängigkeiten von Mg(II)-Ionen auf den Reaktionsverlauf festzustellen. Um Aussagen über den Einfluß des Katalysators auf die Reaktion machen zu können, wurden Versuche in einer geteilten Elektrolysezelle sowie Reaktionen unter galvanostatischen sowie auch potentiostatischen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden folgende Parallelen zum Nickel-Cyclam-Komplex festgestellt:

- reversibler Einelektronenübergang.
- Wechselwirkungen zwischen Alkin und Nickel(II)-Komplex.
- stöchiometrischer Umsatz zu Alkincarbonsäuren.

Mit dem Ni-N3 (4), -Homopiperazin (5), Picolylamin (6) und -Pyrrol (7), wurden lediglich die Reaktionen in den ungeteilten Zellen unter galvanostatischen Bedingungen mit Nonin und Nonadiin durchgeführt. Als Reaktionsprodukt erhielt man bei allen eingesetzten Nickel-Komplexen, wie mit dem Nickel-Cyclam-Komplex, die Alkincarbonsäure als Endprodukt. Es kam zu einer formalen CO₂-Insertion in die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung.

Im Vergleich zu direkter Carboxylierung, in der CO₂ ohne Katalysator mit dem elektrochemisch gebildetem Carbanion weiter reagiert, wird bei Reaktionen mit Nickel-Komplexen von einer Aktivierung des CO₂ gesprochen. Durch Koordination an einem elektronenreichen Metallzentrum kann CO₂ mit dem Substrat weiter reagieren und es kann dann zu einer C-C-Verknüpfung zwischen Substrat und CO₂ kommen. Einen Reaktionsverlauf wie er beim Nickel-Bipyridyl (1) zu beobachten war, wurde mit weiteren vorgestellten Nickel(II)-Komplexen nicht beobachtet. Beim Nickel-Bipyridyl (1) kam es zu einer CO₂-Insertion in die Dreifachbindung, womit eine Reduktion der Dreifach- zur Doppelbindung verbunden war, wie in Tabelle 5.9 zu erkennen ist. Mit den anderen Nickel(II)-Komplexen kam es zu einer C-C-Verknüpfung unter Beibehaltung der Dreifachbindung.

Nickel-Komplex	Reaktionsprodukt
(1)	Alkencarbonsäure
(2), (3), (4), (5), (6), (7)	Alkincarbonsäure

Tabelle 5.9: Übersicht der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Nickel-Komplexe

Tabelle 5.10 stellt eine Übersicht über die Reaktionsparameter sowohl für die Reaktionen elektrochemischen Carboxylierung von Alkinen ohne Katalysatoren, mit Nickel(II)-Komplexen als auch die von DUÑACH [36] publizierten Reaktionsbedingungen dar.

Parameter	DUÑACH [40]	Diese Arbeit mit Katalysator	Diese Arbeit ohne Katalysator
CO ₂ -Druck	1 bar	0,5 bar	0,5 - 10 bar
Anode	Mg-Stab	Mg-Stab	Mg-Stab
Kathode	Carbon Fiber (CF)	Ag, CF	Ag, Ni, Pt, CF
Lösungsmittel	DMF	DMF	DMF/AN
Strom	50 mA	50 mA	50 -250 mA
Leitsalz	n-Bu ₄ NBF ₄	n-Bu ₄ NBF ₄	n-Bu ₄ NBF ₄
Katalysator	Ni(II)-Komplexe	Ni(II)-Komplexe	-
Edukte	Alkene, Alkine, Oxirane, substituierte Alkene, etc.	Alkine	Alkine

Tab. 5.10 Übersicht der Reaktionsparameter

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der direkten Umsetzung von CO₂ mit Alkinen lag, wurden einige Parametereinflüsse auf den Reaktionsverlauf näher untersucht, wie in Tabelle 5.10 zu erkennen ist. Die so ermittelten günstigen Bedingungen wurden für die Reaktionen mit Nickel-Komplexen übernommen. Die wesentlichen Unterschiede zu den in

5. Ergebnisse und Diskussion

der Literatur untersuchten Parametern sind, neben der Variation der Nickel-Komplexe, unterschiedliche Kathodenmaterialien und die Zellgeometrie.

Aus dem Vergleich der erzielten Versuchsergebnisse, die in der Tabelle 5.11 zusammengefaßt sind, wird deutlich, daß die elektrochemisch induzierte Umsetzung von CO₂ und Alkinen zu Alkincarbonsäuren auch ohne Zusatz von Katalysatoren mit guten Ausbeuten (> 70 %) verwirklicht werden kann. Mit dem untersuchten NickelN4-Komplex (3) beobachtete man ebenfalls eine CO₂-Insertion in die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung. Die Ausbeuten lagen dabei nur im stöchiometrischem Bereich, während mit Nickel-Bipyridyl katalytische Umsetzungen festgestellt wurden.

	Reaktion	Produkt	Ausbeute
DUÑACH [39]	Nickel-Bipyridyl	Alkencarbonsäure	75 % *
DUÑACH [39]	Nickel-Cyclam	Alkincarbonsäure	stöchiometrisch *
diese Arbeit	Nickel-N4	Alkincarbonsäure	stöchiometrisch *
diese Arbeit	ohne Nickel-Komplex	Alkincarbonsäure	> 70 % **

Tabelle 5.11: Vergleich der Umsetzungen von CO₂ und Alkinen mit und ohne Nickel-Komplexe,

* bezogen auf den Nickel-Komplex; ** bezogen auf das Alkin

5.4 Reaktionen in überkritischem CO₂

Nachdem die Carboxylierungen der Alkine in organischen Lösungsmitteln erfolgreich umgesetzt werden konnte, sollte versucht werden diese Reaktion in einem überkritischen Fluid durchzuführen. Unter überkritisch versteht man, wenn die kritische Temperatur und der kritische Druck eines Fluids überschritten wird, und dadurch weder eine flüssige noch gasförmige Phase vorliegt, sondern eine überkritische Phase mit neuen physikalischen Eigenschaften.

Der Vorteil bei der Verwendung überkritischer Fluide liegt darin, daß sich die Dichte und damit das Lösevermögen des Fluids über den Druck und die Temperatur einstellen läßt und das Fluid prinzipiell für eine integrierte Trennung genutzt werden kann [83]. Darüber hinaus besitzen überkritische Fluide sehr günstige Transporteigenschaften (Viskosität, Diffusion). Speziell für CO₂ ergeben sich relativ niedrige kritische Daten (31°C und 72,9 bar) [84], die eine technische Anwendung relativ leicht durchführbar machen.

Erfolgreiche Synthesen mit Nickel-Katalysatoren konnten bereits in überkritischen Fluiden durchgeführt werden [85]. REETZ erzielte eine erfolgreiche Umsetzung von CO₂ mit 3-Hexin zu Tetraethyl-2-pyronen [85] in überkritischem Kohlendioxid, wobei er einen Nickel-Phosphin-Komplex als Katalysator einsetzte. NOYORI setzte mit einem Rutheniumkatalysator unter überkritischen Bedingungen CO₂ und H₂ zu Ameisensäure um [86].

Darüberhinaus wurden auch Elektrosynthesen in überkritischen Fluiden durchgeführt. DOMBRO und MCHUGH setzten CO mit Methanol in einem überkritischem Methanol-CO₂-Gemisch zu Dimethylcarbonate um [87].

Auch in reinem überkritischem CO₂ wurden Hochdruckelektrolysen durchgeführt. BANDI berichtet von Reduktion des CO₂ zu Methanol und Dimethylether mit Stromausbeuten von über 50 % [88]. Die Leitfähigkeit in dem unpolarem Lösungsmittel überkritischem CO₂ wurde durch Zusatz von Spuren an Wasser und durch den Einsatz von Ammoniumsalzen eingestellt. Es wurden RuO₂-TiO₂-Elektroden und als Leitsalz Morpholinium-perfluorooktanat und Tetrabutylammoniumbromid verwendet. In flüssigem und überkritischen CO₂ wurden damit Stromdichten von bis zu 10 mA/cm² erzielt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die bisher veröffentlichten Ergebnisse gaben Anlaß dazu, daß auch die elektrochemische Carboxylierung von Alkinen, die in DMF mit guten Ausbeuten und Selektivitäten abläuft, auf diese Bedingungen erfolgreich transferiert werden kann. Die Versuche hierzu wurden in dem Edelstahlfensterautoklaven bei einem Druck von ca. 100 bar und einer Temperatur von 50°C durchgeführt.

Während dieser Versuche konnte jedoch keine Leitfähigkeit gemessen werden. Auch durch Zugabe von Spuren an Wasser und der Einsatz verschiedener Ammoniumsalze konnte die Leitfähigkeit nicht erhöht werden. Beim Übergang vom flüssigen in den überkritischen Zustand beobachtete man eine Solvation einiger Ammoniumsalze (TBAHP, TBATB), wobei es jedoch anscheinend nicht zur Dissoziation kommt. Somit liegen in dem Fluid keine geladenen Teilchen vor, die für einen Ladungstransport notwendig sind. Bei Versuchen mit Nickel-Komplexen wurde festgestellt, daß die eingesetzten Komplexe keine Löslichkeit in überkritischem CO₂ zeigten und als Feststoff vorlagen.

Als Fazit läßt sich sagen, daß die Ergebnisse von BANDI (gute Leitfähigkeit und Stromausbeuten) nicht nachvollzogen und keine erfolgreiche Carboxylierung der Alkine im überkritischem CO₂ durchgeführt werden konnte. Die verwendeten Nickel-Komplexe lösten sich nicht und waren damit für diese Reaktionsbedingungen nicht einsatzfähig.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war zu untersuchen, ob sich unter milden Bedingungen das reaktionsträge und thermodynamisch stabile CO_2 als Synthesebaustein für die Elektrosynthese von Feinchemikalien nutzbar gemacht werden kann. In der Literatur sind viele Reaktionen beschrieben worden, die sich mit dieser Thematik auseinander gesetzt haben. Diese wurden in einem kurzen Überblick wiedergegeben.

Zur Carboxylierung von Alkinen wurden zunächst geeignete Elektrolysezellen angefertigt und auf ihre Funktionstüchtigkeit hin untersucht. Es wurde eine Reihe kommerziell erhältlicher und selbstsynthetisierter Alkine eingesetzt, um Informationen über den Einfluß funktioneller Gruppen auf den Reaktionsverlauf zu erhalten. Diese Alkine wurden zum einen direkt elektrochemisch mit CO_2 und zum anderen mit ausgewählten Nickel(II)-Komplexen umgesetzt.

Bereits unter milden Bedingungen gelang es überraschenderweise CO_2 ohne Verwendung zusätzlicher Katalysatoren unter C-C-Verknüpfung mit Alkinen zur Reaktion zu bringen. Bei diesen Reaktionen, die bei einem CO_2 -Druck von 0,5 bar und Zimmertemperatur ablaufen, wird das CO_2 formal in die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung insertiert. Die Dreifachbindung bleibt bei dieser Reaktionsführung erhalten und wird nicht reduziert, wie es im Gegensatz dazu bei der Umsetzung von Alkinen und CO_2 in Gegenwart von elektrochemisch generiertem Nickel(0)-Bipyridyl der Fall ist.

Durch die gezielte Variation ausgewählter Reaktionsparameter wie Kathodenmaterial, Stromdichten, Lösungsmittel, CO_2 -Druck und den Einsatz unterschiedlich funktionalisierter Alkine lassen sich aufgrund der experimentellen Ergebnisse folgende Aussagen zur elektrochemischen Carboxylierung von Alkinen machen:

- Für diese Reaktion benötigt man keinen Katalysator.
- CO_2 wird nicht reduziert sondern als Gesamtmolekül als C1-Baustein genutzt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

- Es kommt zu einer Insertion in die terminale C-H-Bindung der Dreifachbindung
- Die Dreifachbindung bleibt erhalten.
- Die Reaktion läuft unter milden Bedingungen ab.
- Silberkathoden sind besonders geeignet.
- Nichtterminale Dreifachbindungen werden nicht carboxyliert.
- Acidere Wasserstoffe als pK_a 25 dürfen nicht vorhanden sein.
- Leicht reduzierbare funktionelle Gruppen (Ester, Halogene) sind ungeeignet.
- Eine Carboxylierung in überkritischem CO_2 war nicht möglich.

Aus den experimentell ermittelten Daten läßt sich folgender Reaktionsmechanismus zur direkten Carboxylierung von Alkinen postulieren, der auch durch die elektrochemisch ermittelten Ergebnisse untermauert wird (Abbildung 6.1).

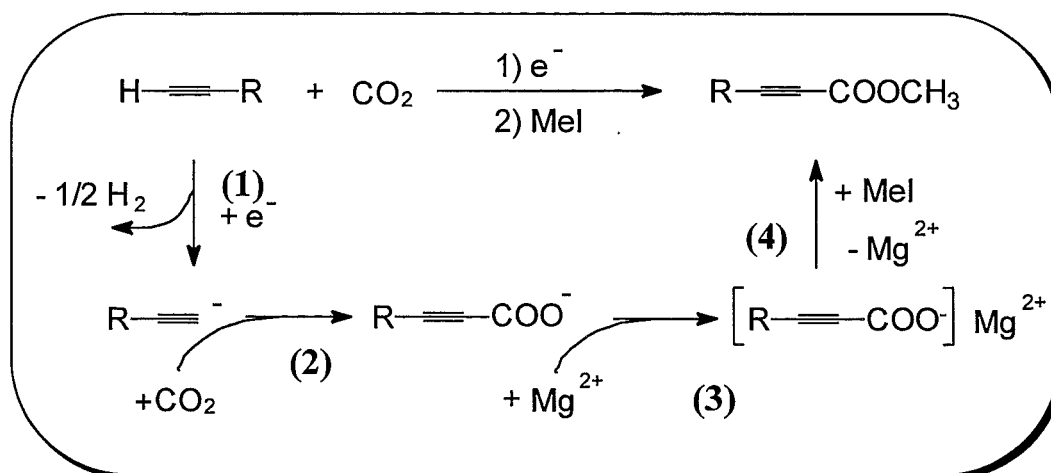


Abbildung 6.1: Postulierter Reaktionsmechanismus zur elektrochemischen Carboxylierung von Alkinen

Zu Beginn der Reaktion wird das Alkin irreversibel in einem Einelektronenschritt reduziert (1). Dieser Schritt konnte mit Hilfe der Cyclovoltammetrie nachgewiesen werden. Dabei kommt es zur Abspaltung des notwendigen terminalen Wasserstoffs der Dreifachbindung, verbunden mit der Bildung eines reaktiven Carbanions.

Dieses Carbanion ist vermutlich an der Oberfläche der Silberkathode gebunden und liegt intermediär vermutlich als ein Silberacetylid vor, wodurch der große Einfluß des Kathodenmaterials zu erklären ist. Das so elektrochemisch gebildete Carbanion ist in der Lage, das CO_2 nukleophil anzugreifen (2). Dabei bildet sich ein Alkincarboxylation, dessen Dreifachbindung unverändert bleibt und nicht angegriffen wird. Das Alkincarboxylat wird durch Mg(II) -Ionen komplexiert und dadurch wahrscheinlich von der Elektrodenoberfläche entfernt (3). Durch die folgende Aufarbeitung (Veresterung mit MeI) erhält man den entsprechenden Carbonsäureester (4). Mit diesem Syntheseweg erhält man eine Kettenverlängerung um ein C1 -Baustein von Alkinen und damit verbunden eine weitere Funktionalisierung.

Bisher wurden nur mit Nickel-Bipyridyl und Nickel-Cyclam derartige Versuche durchgeführt. In dieser Arbeit wurden neben der direkten Carboxylierung von Alkinen ebenfalls unterschiedliche Nickel-Komplexe zur Carboxylierung von Alkinen eingesetzt. Bei diesen Nickel(II)-Komplexen handelte es sich um Nickel-Bipyridyl, -Cyclam, -Trimethyltriaza-cyclododecen (N3), -Hexamethyltetraazacyclotetradeca-4,11-diene (N4), -Picolylamin, -Homopiperazin und -1,5-Bis(2-pyrrolcarbiminy)pentan.

Offensichtlich wird durch den Zusatz von Nickel-Komplexen (als Katalysatoren) ein anderer Reaktionsmechanismus durchlaufen. Da die Metall-Komplexe bei wesentlichen positiveren Potentialen reduziert werden als die eingesetzten Substrate CO_2 und Alkin (siehe Abbildung 6.1), kommt es zur Reduktion des Nickelatoms, wobei die Reduktion stark vom jeweiligen Ligandem beeinflusst wird und entsprechend zu Ni(0) und zu Ni(I) Übergangszuständen führen kann.

Substrat	E (V) vs. Ag/AgCl
Nickel-Komplexe	> -1.9
Alkin	- 1,9
Alken	- 2,2
CO_2	- 2,5
DMF	- 2,8

Tabelle 6.1: Übersicht der Reduktionspotentiale

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Reaktionspotentiale und die Anzahl der übertragenen Elektronen wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und Linear Sweep Methode bestimmt. In Abhängigkeit von unterschiedlichen Liganden erstreckte sich der Potentialbereich von - 1,15 V bis - 1,86 V. Diese elektronenreichen Nickel-Komplexe können mit den eingesetzten Substraten (Alkin und CO₂) in Wechselwirkung treten und somit eine Aktivierung des CO₂ bewirken, wodurch es zu einer CO₂-Insertion kommt.

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie konnten Wechselwirkungen zwischen allen eingesetzten Nickel(II)- bzw. den reduzierten Nickel-Komplexen mit dem Alkin oder CO₂ nachgewiesen werden.

Mit diesen Komplexen werden Versuche zur Carboxylierung von Alkinen durchgeführt. Als Reaktionsprodukt, dieser mit den neuen Nickel(II)-Komplexen durchgeführten Versuche, erhält man unter milden Reaktionsbedingungen (Zimmertemperatur, 0,5 bar CO₂) immer das Monocarboxylierungsprodukt unter Erhalt der Dreifachbindung. Darüber hinaus werden auch Oxalate und Carbonate qualitativ nachgewiesen. Das deutet darauf hin, daß es an den elektrochemisch generierten Nickel (I)- bzw. Nickel (0)-Komplexen zu Nebenreaktion kommt. Es zeigt sich, daß die Ausbeuten der Reaktionen starken Schwankungen unterliegen, da lediglich unter galvanostatischen und nicht unter potentiostatischen Bedingungen gearbeitet wird. Dadurch ist es durchaus möglich, daß ein Teil der Produkte ohne Mitwirkung des Nickel-Komplexes gebildet wurden.

Um den Einfluß des Nickel-Komplexes auf die Carboxylierung zu untersuchen, wurden mit dem NiN4-Komplex Experimente unter potentiostatischen Bedingungen und in einer geteilten Zelle durchgeführt. Als Reaktionsprodukt erhält man Alkinmonocarbonsäuren. Die Ausbeute liegt lediglich im stöchiometrischem Bereich (im Bezug auf den eingesetzten Nickel-Komplex) und bei Abwesenheit der Mg(II)-Ionen (Anodenmaterial) wird eine Ausbeute von 1 % erzielt. Damit konnte gezeigt werden, daß der Nickel-Komplex für die Insertion des CO₂ verantwortlich ist und daß die Mg(II)-Ionen einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben.

Um zu den weiter eingesetzten Nickel-Komplexen genauere Aussagen über Ausbeuten machen zu können, müssen auch hier Untersuchungen mit geteilten Zellen und Reaktionen unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführt werden.

In dieser Arbeit ist es gelungen, einen neuen Syntheseweg zur C-C-Verknüpfung zu beschreiben, in der CO_2 ohne Katalysator als Edukt fungiert. Dabei wird das CO_2 mit dem elektrochemisch generiertem Carbanion zu einer Carbonsäure umgesetzt. Die elektrochemische Carboxylierung wurde auch mit Nickel-Komplexen erfolgreich durchgeführt, die ebenfalls zu den Alkylcarbonsäuren führen. Nur mit elektrochemisch generiertem Nickel(0)-Bipyridyl kommt es zu einer CO_2 -Insertion in die Dreifachbindung, womit eine Reduktion zur Doppelbindung verbunden ist.

In Bezug auf die elektrochemische Carboxylierung von Alkinen zu Alkylcarbonsäuren erwiesen sich die hier vorgestellten und untersuchten Nickel-Komplexe als nur bedingt geeignet, da die Reaktion bereits ohne Katalysator und dort mit besseren Ausbeuten abläuft.

Dennoch ist die Elektrosynthese mit Katalysator ein interessanter Weg, bei dem eine Kathode als Elektronenquelle genutzt werden könnte. Dadurch können Reaktionen, die bisher mit Katalysatoren nur stöchiometrische Umsetzungen ergaben, attraktiver verlaufen. Der Katalysator könnte elektrochemisch regeneriert werden und somit erneut einen Katalysezyklus durchlaufen.

7. Literaturverzeichnis

- 1) Hollemann, A. F.; Wiberg, E.;
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, New York (1985)
- 2) Sullivan, B. P.; Krist, K.; Guard, H.E.;
Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide, Elsevier Science Publishers (1993)
- 3) Behr, A.;
Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes, VCH Weinheim (1988)
- 4) Freyer, H.D.;
Technik heute, Juli (1984) 38
- 5) Campbell, I. M.;
Energy and the Atmosphere, 2nd ed., New York (1986)
- 6) Reichel, H.; Harding, U.;
Physiologie und Biochemie in schematischer Darstellung, Band 3, *Die Funktionen des CO₂ in der belebten Natur*, F. K. Schattauer Verlag
- 7) *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*,
4. Aufl., Bd. 13, S. 163; Bd. 20, S. 299, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- 8) Fumasoni, S.; Pochetti, G.; Roberti, G.;
DOS 2.319.327 (18.10.1973)
- 9) Chemische Werke Hüls AG,
Firmenschrift: Alkylencarbonate, Juni 1980
- 10) Schwob, Y.;
Actual Chim., Jan. (1982) 8
- 11) Inoue, Y.; Izumida, Y.; Hashimoto, H.;
Chem Lett., (1976) 863
- 12) Inoue, Y.; Itoh, Y.; Hashimoto, H.;
Bull. Chem. Soc. Japan, 53 (1980) 3329
- 13) Inoue, Y.; Fukue, Y.; Shuichi, O.;
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1994) 2091
- 14) Noyori, R.; Jessop, G. P.; Ikariya, T.;
J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 8851

- 15) Fournier, J.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.;
J. Org. Chem., 56 (1991) 4456
- 16) Keim, W.;
Angew. Chem., 102 (1990) 251
- 17) Walther, D.;
Coord. Chem. Rev., 79 (1987) 135
- 18) Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D.;
Chem. Rev., 88 (1988) 747
- 19) Tsuda, T.;
Gazzetta Chim. Italiana, 125 (1995) 101
- 20) Dinjus, E.; Kaiser, J.; Sieler, J.; Walther, D.;
Z. Anorg. Allg. Chem., 483 (1982) 63
- 21) Kaiser, J.; Sieler, J.; Walther, D.; Dinjus, E.;
J. Organomet. Chem., 224 (1982) 81
- 22) Hoberg, H.; Peres, Y.; Milchereit, A.;
J. Organomet. Chem., 307 (1986) C41
- 23) Hoberg, H.; Apotecher, B.;
J. Organomet. Chem., 270 (1984) C15
- 24) Sakaki, S.; Mine, K.; Taguchi, D.; Arai, T.;
Bull. Chem. Soc. Jpn., 66 (1993) 3289
- 25) Takahashi, K.; Hiratsuka, K.; Sasaki, H.; Toshiba. S.;
Chem. Lett., (1997) 305
- 26) Duñach E.; Périchon J.; Labbé E.;
J. Organomet. Chem., 353 (1988) C51
- 27) Fischer, B.; Eisenberg, R.;
J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7361
- 28) Pearce, D. J.; Pletcher D.;
J. Electroanal. Chem., 197 (1986) 317
- 29) Slater, S.; Wagenknecht, J. H.;
J. Am. Chem. Soc., 106 (1986) 5367
- 30) Dubois, D. L.; Miedaner, A.;
J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 113

7. Literaturverzeichnis

- 31) Beley, M.; Collin J. P.; Ruppert, R.; Sauvage J. P.;
J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 7461
- 32) Collin J. P.; Sauvage J. P.;
Coord. Chem. Rev., 93 (1989) 245
- 33) Bontempelli, G.; Daniele, S.; Ugo, P.; Fiorani, M.;
J. Electroanal. Chem., 219 (1987) 259
- 34) Duñach E.; Dérien S.; Clinet J. C.; Périchon J.;
Tetrahedron, 48 (1992) 25, 2535
- 35) Duñach E.; Périchon J.;
J. Org. Chem., 58 (1993) 2578
- 36) Duñach E.; Dérien S.; Clinet J. C.; Périchon J.;
J. Org. Chem., 58 (1993) 2578
- 37) Hoberg H.; Schäfer D.; Burkhart G.; Krüger C.; Romao M. J.;
J. Organomet. Chem., 266 (1984) 203
- 38) Walther D.; Bräunlich G.; Sieler J.;
J. Organomet. Chem., 436 (1992) 109
- 39) Walther G.; Dinjus E.; Sieler J.;
J. Organomet. Chem., 334 (1987) 377
- 40) Coehn, A.; Jahn, S.;
Ber. dt. chem. Ges., 37 (1904) 2836
- 41) Halmann, M.; *Chemical fixation of CO₂ (Methods of Recycling CO₂ into useful products)*, VCH Verlag Weinheim (1993)
- 42) Hori, Y.; Kikuchi, K.; Suzuki, S.;
Chem. Lett., (1985) 1695
- 43) Kapusta, S.; Hacherman, N.;
J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 607
- 44) Canfield, D.; Frese, K. W.;
J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 1772
- 45) Canfield, D.; Frese, K. W.;
J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 1873
- 46) Hori, Y.; Murata, A.; Kikuchi, K.; Suzuki, S.;
J. Chem. Soc., Chem Commun., (1987) 728

- 47) Hori, Y.; Murata, A.; Takahashi, R.;
J.Chem. Soc., Faraday Trans, 85 (1989) 2309
- 48) Noda, H.; Ikeda, S.; Oda, Y.; Ito, K.;
Chem. Lett., (1989) 289
- 49) Shiratsuchi, R.; Hongo, K.; Nogami, G.; Ishimaru, S.;
J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2544
- 50) Hori, Y.; Aramata, A.; Enyo, M.; Koga, O.;
Chem. Lett., (1991) 749
- 51) Ikeda, S.; Takagi, T.; Ito, K.;
Bull. Chem. Soc. Japan, 60 (1987) 2517
- 52) Amatore, C.; Saveant, J. M.;
J. Am. Chem. Soc., (1981) 5021
- 53) Desilvestro, J.; Pons, S.;
J. Electroanal. Chem., 267 (1989) 207
- 54) Wawzonek, S.; Wearing, D.;
J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 2067
- 55) Gambino, S.; Silvestri, G.;
Tetrahedron Lett., 32 (1973) 3025
- 56) Gambino, S.; Gennaro, A.; Filardo, G.; Silvestri, G.; Vianello, E.;
J. Electrochem. Soc., 134 (1987)
- 57) Gambino, S.; Silvestri, G.; Filardo, G.;
Acta Chem. Scand., 45 (1991) 987
- 58) Speiser, B.;
Chemie i. u. Zeit, 15 (1981) 1; 21
- 59) Speiser, B.;
Chemie i. u. Zeit, 15 (1981) 2; 62
- 60) Feldmann, M.; Koberstein, E.;
Chemie-Technik, 6 (1977) 517
- 61) Mabott, G.;
J. Chem. Educ., 60 (1983) 697
- 62) Heinze, J.,
Angew. Chem., 96 (1984) 823

7. Literaturverzeichnis

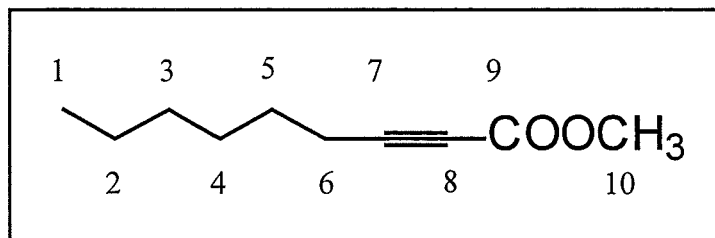
- 63) Heinze, J.;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84 (1980) 706
- 64) Adams, R. N.; *Electrochemistry at Solid Electrodes*,
Marcel Dekker, New York (1971)
- 65) Weissberger, A.; (ed.), *Techniques of Chemistry*, Vol.1, Part II a,
Electrochem. Methods, Wiley-Interscience, New York (1971)
- 66) Heinze, J.;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85 (1985) 1096
- 67) Nicholson, R. S.;
Anal. Chem., 37 (1965) 1351
- 68) Nicholson, R. S.; Shain, I.;
Anal. Chem., 37 (1965) 178
- 69) Heinze, J.; Störzbach, M.; Mortensen, J.;
J. Electroanal. Chem., 61 (1984) 61
- 70) Geiger, W. E.; Connelly, N. G.;
Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 24 (1985) 87 ff
- 71) Heitz, E.; Kreysa, G.; *Grundlagen der Technischen Elektrochemie*
Verlag Chemie, Weinheim (1977)
- 72) B.Lewitsch;
Acta Physicochim. USSR 17, (1942) 257
- 73) Beck; F.; *Elektroorganische Chemie*
Verlag Chemie, Weinheim (1974) 73
- 74) Vielstich, W.; Hamann, C. H.;
Elektrochemie I +II, Verlag Chemie (1984)
- 75) Wayda, A. L.; Darensbourg, M. Y.; *Experimental Organometallic Chemistry*, AS
Symposium Series 357, American Chemical Society, Washington, DC, (1987)
- 76) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.;
Purification of Chemicals, 3. Ausgabe, Pergamon Press, (1988)
- 77) Organikum, *Organisch- Chemisches Grundpraktikum*;
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin (1986)
- 78) Bosnich, B.; Tobe, M. L.; Webb, G. A.;
Inorg. Chem., 4 (1965) 1109

- 79) Périchon, J.;
Nouv. J. Chem., 22 (1987) 593
- 80) House, D. A.; Curtis, N. F.;
J. Chem. Soc., (1965) 5502
- 81) Curtis, N. F.;
J. Chem. Soc. (1960) 4409
- 82) Sykes, P.; *Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie*;
VCH Verlag Weinheim (1986)
- 83) McHugh, M. A.; Krukonis, V. J.;
Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practise Butterworth Publishers (1986)
- 84) Atkins, P. W.;
Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
- 85) Reetz, M. T.; Könen, W.; Strack, T.;
Chimia, 47 (1993) 493
- 86) Noyori, R.; Jessop, P. G.; Hasio, Y.; Ikariya T.;
J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 344
- 87) Dombro R. A.; Prentice G. A.; McHugh M. A.
J. Electrochem. Soc., Sept. (1988) 2219
- 88) Bandi A.; Maier C. U.; Schwarz J.; Bloss W. H.;
Dechema-Monographien Band 128 VCH Verlagsgesellschaft (1993) 563

8. Anhang

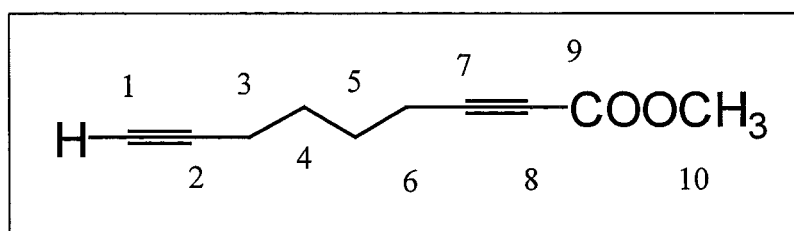
8.1 Charakterisierung der erhaltenen Carboxylierungsprodukte:

Oktincarbonsäuremethylester:



Summenformel:	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (M = 168,24 g/mol)
IR:	2957 (vs), 2871 (s), 2238 (m), 1719 (vs), 1434 (m) 1255 (vs), 1077 (m), 753 (m)
GC-MS:	168 (M ⁺), 153 (-CH ₃), 137 (-OCH ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	10: 52,3 ppm; 9: 152 ppm; 8: 71,5 ppm; 7: 88,5 ppm; 6: 19,1 ppm; 5: 27,1 ppm; 4: 29,5 ppm; 3: 30,7 ppm; 2: 21,8 ppm; 1: 14,1 ppm;
¹ H-NMR (CDCl ₃):	10: 3H (s) 3,49 ppm; 6: 2H (t) 2,10 ppm; 5: 2H (qui) 1,38 ppm; 4,3,2: 6H (m) 1,16 ppm; 1: 3H (t) 0,7 ppm;

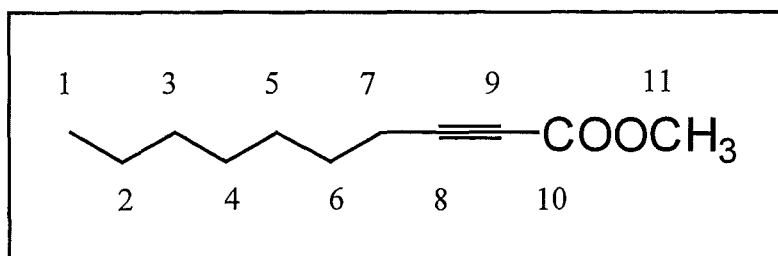
Oktdiincarbonsäuremethylester:



Summenformel:	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ (M = 164,20 g/mol)
IR:	2959 (vs), 2865 (s), 2239 (m), 1717 (vs), 1435 (m) 1256 (vs), 1079 (m), 753 (m) 636 (s)

GC-MS:	164 (M+), 149 (-CH ₃), 133 (-OCH ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	10: 52,2 ppm; 9: 152 ppm; 8: 71,5 ppm; 7: 88,5 ppm; 6: 19,1 ppm; 5: 27,1 ppm; 4: 29,5 ppm; 3: 20,6 ppm; 2: 83,1 ppm; 1: 66,1 ppm
¹ H-NMR (CDCl ₃):	10: 3H (s) 3,51 ppm; 6, 3: 4H (t) 2.12 ppm; 5, 4: 2H (m) 1,53 ppm 1: 1H (s) 1,8 ppm

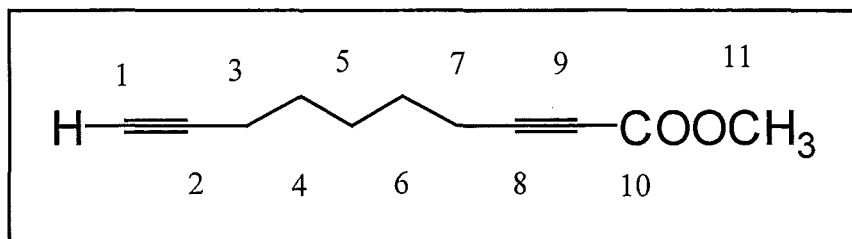
Nonincarbonsäuremethylester:



Summenformel:	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ (M = 182,26 g/mol)
IR:	2938 (vs), 2862 (s), 2238 (s), 1717 (vs), 1435 (m), 1258 (vs), 1078 (m), 753 (m), 636 (s)
GC-MS:	182 (M+), 167 (-CH ₃), 153 (-OCH ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	11: 52,2 ppm; 10: 153 ppm; 9: 71,5 ppm; 8: 88,5 ppm; 7: 19,1 ppm; 6: 27,5 ppm; 5: 29,7 ppm; 4: 30,7 ppm; 3: 22,2 ppm; 2: 21,8 ppm; 1: 14,1 ppm
¹ H-NMR (CDCl ₃):	11: 3H (s) 3,50 ppm; 7: 2H (t) 2.10 ppm; 5: 2H (qui) 1,38 ppm; 4,3,2: 6H (m); 1: 3H (t) 0,7 ppm;

8. Anhang

Nonadiinscarbonäuremethylester:



Summenformel: $C_{11}H_{14}O_2$ (M = 178,23 g/mol)

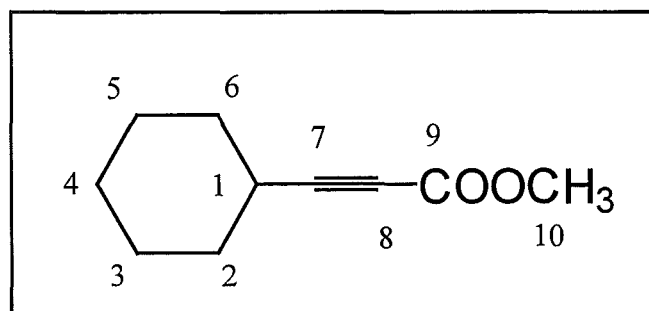
IR: 2960 (vs), 2869 (s), 2238 (m), 1718 (vs), 1690 (sh), 1434 (m)
1255 (vs), 1077 (m), 753 (m)

GC-MS: 180 (M⁺), 165 (-CH₃), 151 (-OCH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): 10: 52,2 ppm; 9: 152 ppm; 8: 71,5 ppm; 7: 88,5 ppm;
6: 19,1 ppm; 5: 27,1 ppm; 4: 29,5 ppm; 3: 20,6 ppm;
2: 83,1 ppm; 1: 66,1 ppm

¹H-NMR (CDCl₃): 10: 3H (s) 3,51 ppm; 6, 3: 4H (t) 2,12 ppm; 5,
4: 2H (m) 1,53 ppm 1: 1H (s) 1,8 ppm

Cyclohexylacetylen-carbonsäuremethylester:



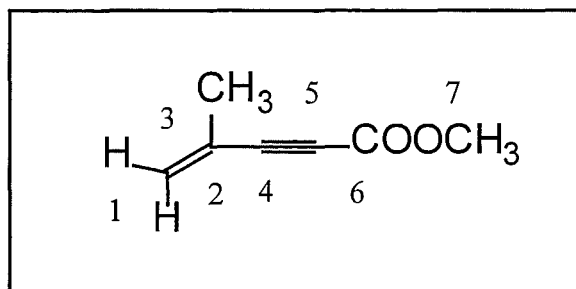
Summenformel: $C_{10}H_{14}O_2$ (M = 166,22 g/mol)

IR: 2931 (vs), 2855 (s), 2238 (m), 1734 (vs), 1436 (m) 1259 (vs),
1134 (m), 995 (w), 819 (m)

GC-MS: 168 (M⁺), 153 (-CH₃), 137 (-OCH₃)

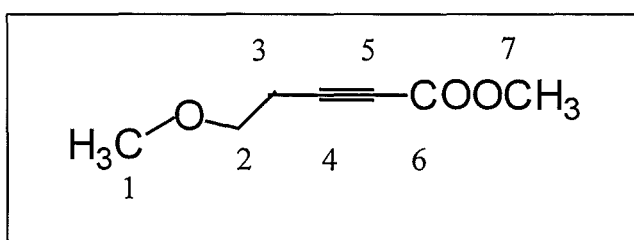
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : 1: 30,1 ppm; 2, 6: 35,3 ppm; 3, 5: 28,8 ppm; 4: 31,6 ppm;
 7: 87,3 ppm; 8: 72,3 ppm; 9: 152,3 ppm; 10: 52,3 ppm;
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1: 1H (m) 2,63 ppm; 2, 6: 4H (m) 1,73 ppm;
 3, 4, 5: 6H (m) 1,35 ppm; 10: 3H (s) 3,50 ppm;

3-Methyl-3-enbutincarbonsäuremethylester:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ ($M = 124,14 \text{ g/mol}$)
 IR: 2931 (vs), 2861 (s), 2235 (m), 1723 (vs), 1464 (m) 1379 (w),
 1244 (vs), 1102 (m), 903 (w) 678 (m)
 GC-MS: 124 (M^+), 109 ($-\text{CH}_3$), 95 ($-\text{OCH}_3$)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : 1: 107,4 ppm; 2: 145,9 ppm; 3: 21,8 ppm; 4: 85,6 ppm;
 5: 72,3 ppm; 6: 152,3 ppm; 7: 52,3 ppm;
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1: 2H (d) 5,25 ppm; 3: 3H (d) 2,51 ppm; 7: 3H (s) 3,51 ppm;

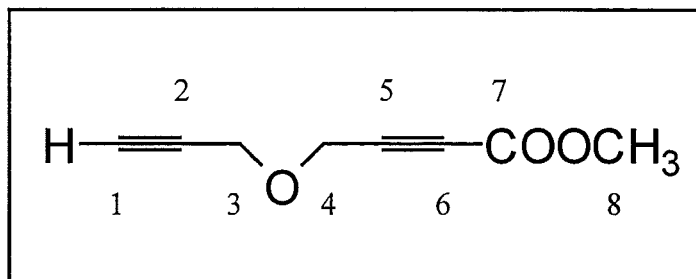
Methoxybutincarbonsäuremethylester:



8. Anhang

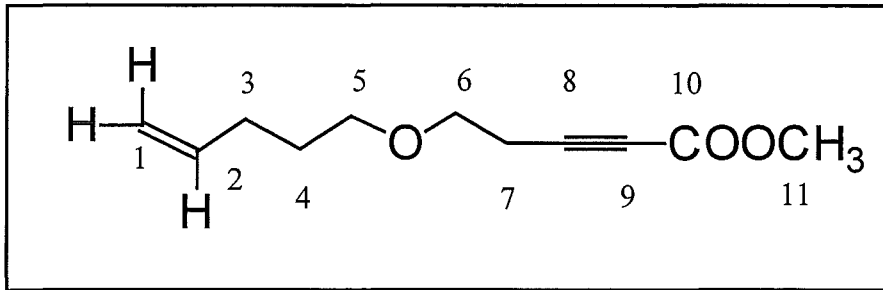
Summenformel:	$C_7H_{10}O_3$ ($M = 142,15$ g/mol)
IR:	2950 (vs), 2927 (s), 2239 (m), 1720 (vs), 1436 (m) 1261 (vs), 1079 (m), 803 (m)
GC-MS:	142 (M+), 127 (-CH ₃), 113 (-OCH ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) :	1: 43,6 ppm; 2: 61,4 ppm; 3: 21,5 ppm; 4: 83,2 ppm; 5: 72,1 ppm; 6: 152,3 ppm; 7: 52,3 ppm;
¹ H-NMR (CDCl ₃) :	1: 3H (s) 3,22 ppm; 2: 2H (d) 4,16 ppm; 3: 2H (d) 2,57 ppm; 7: 3H (s) 3,51 ppm;

Propargylethercarbonsäuremethylester:



Summenformel:	$C_8H_8O_3$ ($M = 152,15$ g/mol)
IR:	2953 (vs), 2910 (s), 2238 (m), 1734 (vs), 1586 (w), 1437 (m), 1259 (vs), 1134 (m), 995 (w), 762 (m)
GC-MS:	136 (M+), 121 (-CH ₃), 107 (-OCH ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) :	1: 66,1 ppm; 2: 83,1 ppm; 3: 47,7 ppm; 4: 47,7 ppm; 5: 85,6 ppm; 6: 72,3 ppm; 7: 152,3 ppm; 8: 52,3 ppm;
¹ H-NMR (CDCl ₃) :	1: 1H (s) 1,81 ppm; 3, 4: 4H (s) 4,49 ppm; 8: 3H (s) 3,51 ppm;

Butinpentenethercarbonsäuremethylester:



Summenformel: $C_{11}H_{16}O_3$ (M = 196,25 g/mol)

IR: 2926 (vs), 2861 (s), 2232 (m), 1720 (vs), 1568 (m), 1466 (m),
1379 (m) 1244 (vs), 1101 (m), 904 (w), 676 (m)

GC-MS: 196 (M⁺), 181 (-CH₃), 167 (-OCH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃) : 1: 115,1 ppm; 2: 137,3 ppm; 3: 29,5 ppm; 4: 33,2 ppm;
5: 60,1 ppm; 6: 59,2 ppm; 7: 18,8 ppm; 8: 85,6 ppm;
9: 72,3 ppm; 10: 152,3 ppm; 11: 52,3 ppm;

¹H-NMR (CDCl₃) : 1) 2H; 5,02 (t), 2) 2H; 5,70 (m), 3) 2H; 2,78 (m),
4) 2H; 2,52 (t), 5) 2H; 3,90 (t), 6) 2H; 4,16 (t), 7) 2H; 2,57 (t),
11) 3H; (s) 3,51 ppm;

8. Anhang

8.2 Technische Zeichnung der Elektrolysezellen

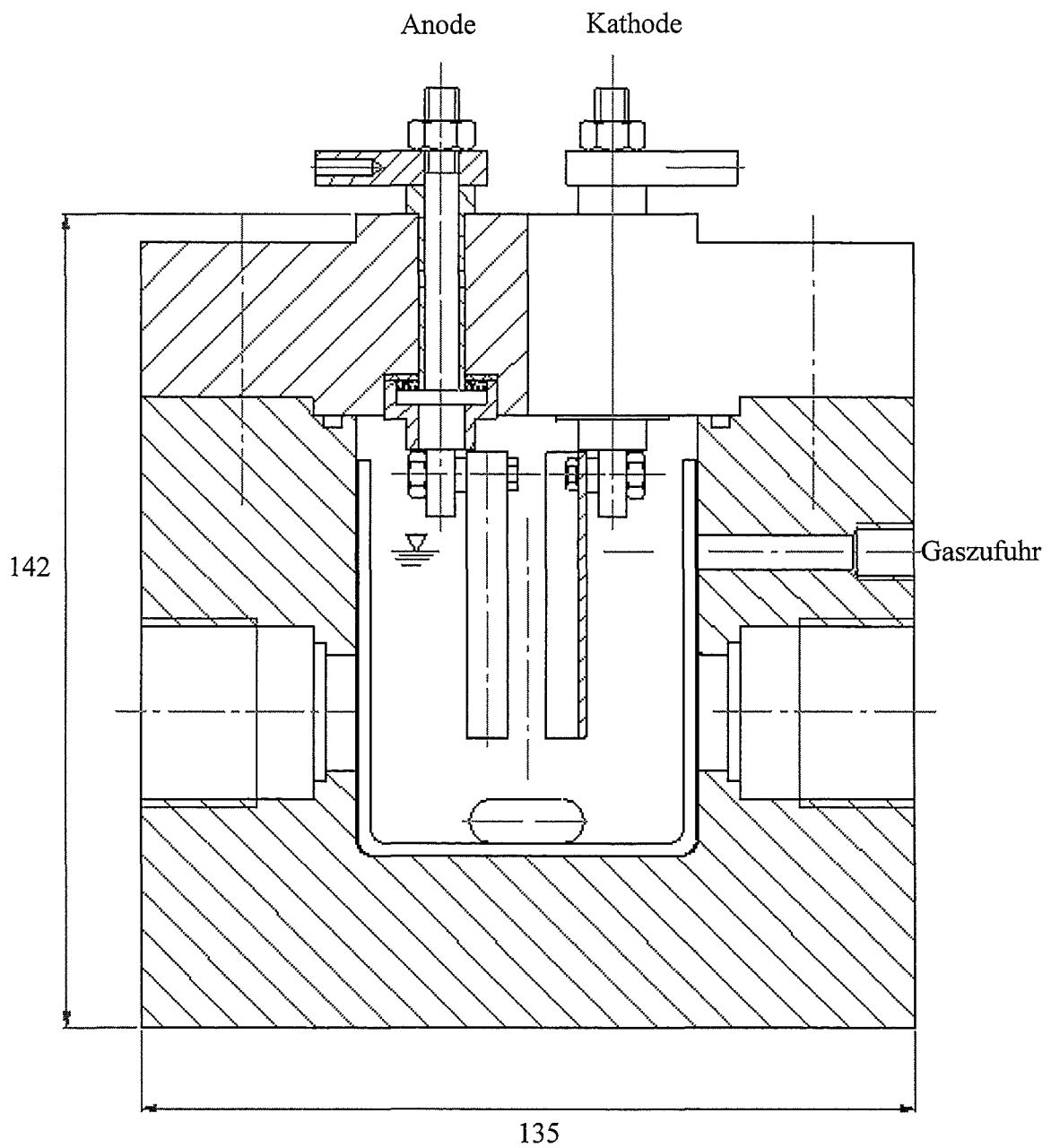


Abbildung 8.1: Technische Zeichnung des Hochdruckedelstahlauklaven

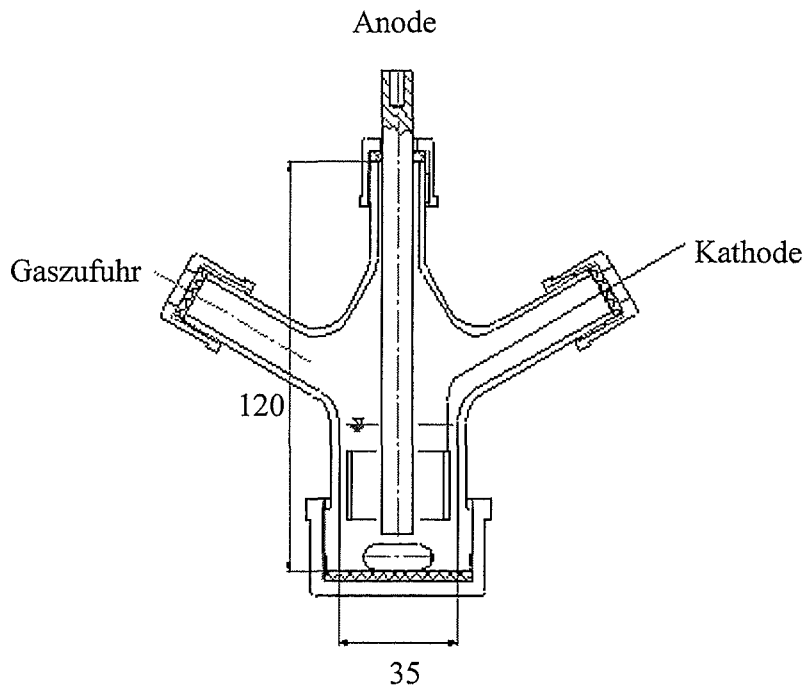


Abbildung 8.2: Technische Zeichnung der verwendeten Glaszellen

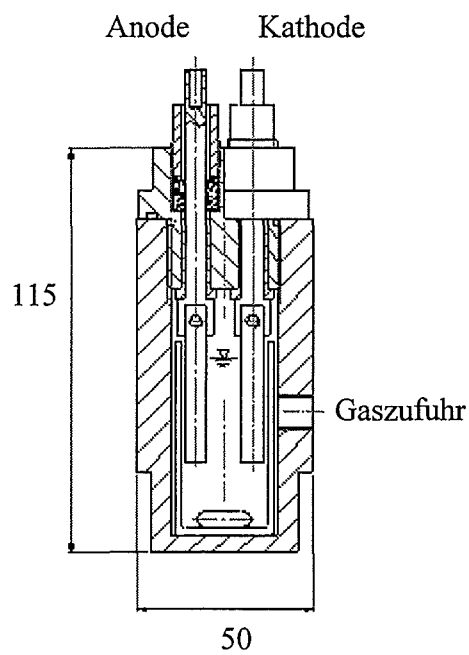


Abbildung 8.3: Technische Zeichnung des in der Werkstatt hergestellten Autoklaven

8. Anhang

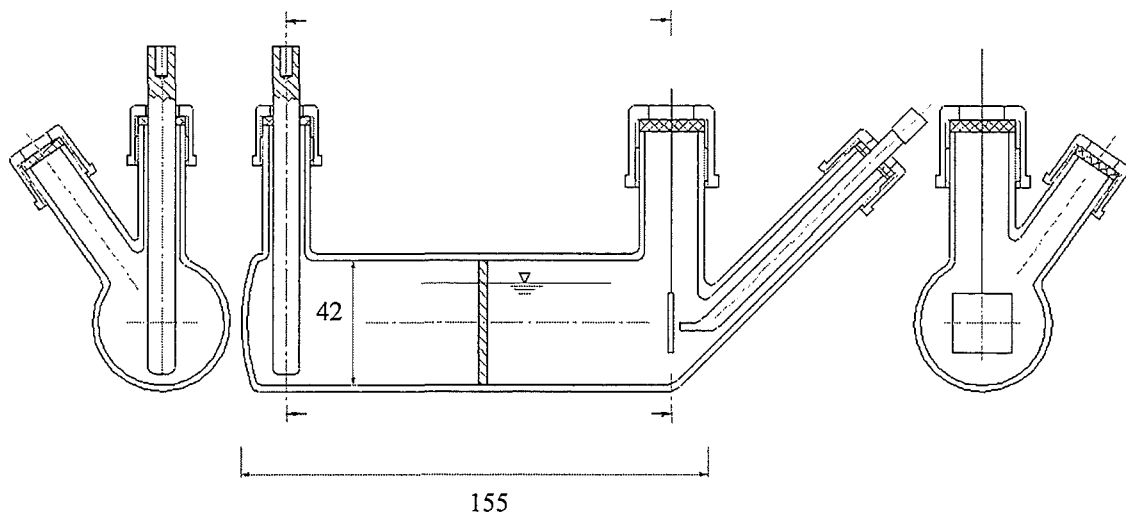


Abbildung 8.4: Technische Zeichnung der geteilten Glaszellen