**Aus Traum wird Wirklichkeit: Evonik und LIKAT gelingt Durchbruch bei „Dream Reaction“ in der Carbonylierungs-Chemie**

Bei der Herstellung von Feinchemikalien in großem Maßstab ist der Kostenfaktor ein entscheidender Punkt und die Nachfrage an kostengünstigen und effizienten Syntheserouten entsprechend groß. Die Optimierung chemischer Reaktionen und industrieller Prozesse mit Hilfe der Katalyse als Schlüsseltechnologie ermöglicht einen nachhaltigeren Umgang mit Rohstoffen und Energieträgern sowie einer verlustfreien Verwertung der Ausgangsstoffe. Ein maßgeschneiderter Katalysator beschleunigt die Reaktion, verhindert die Bildung von Nebenprodukten und verringert auf diese Weise den Energiebedarf des gesamten Prozesses

Carbonylierungsreaktionen gehören zu den wichtigsten Anwendungen der industriellen Katalyse. Dabei erfolgt die katalysierte Einführung der CO-Gruppe durch den Einsatz von Kohlenmonoxid (CO), das als wichtiger C1-Baustein der chemischen Industrie sowohl aus fossilen Ressourcen (Kohle, Gas) als auch aus erneuerbaren Quellen (CO2 oder Bioabfall) gewonnen werden kann. Carbonylverbindungen (Aldehyde, Säuren, Ester) werden jährlich im Maßstab von mehreren Mio. Tonnen hergestellt und für zahlreiche Konsumgüter verwendet.

Trotz der ersten Entdeckung homogen katalysierter Carbonylierungsprozesse vor fast achtzig Jahren bleiben Herausforderungen ungelöst, allen voran die direkte Dicarbonylierung von 1,3-Dienen.

Diese Reaktion ist eine sogenannte „Dream Reaction“ und ermöglicht eine umweltfreundlichere, atomwirtschaftlichere Produktion von Adipatdiestern ermöglichen. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Bausteine von Polyamiden und Polyestern, die in großem Maßstab hergestellt werden. Im Speziellen finden Adipatdiester Verwendung in Weichmachern, Parfüms, Schmierstoffen, Lösungsmitteln, verschiedenen pharmazeutischen Wirkstoffen. Eine weitere Hauptanwendung ist dieHerstellung von Nylon.

Derzeit werden Adipatsäurediester industriell durch Oxidation einer Mischung aus Cyclohexanol und Cyclohexanon mit einem Überschuss an Salpetersäure hergestellt, gefolgt von der Veresterung mit den entsprechenden Alkoholen. Dieser Prozess erfordert aufgrund der korrosiven Wirkung der Säure eine spezielle Ausrüstung. Außerdem werden dabei stöchiometrische Mengen an Distickstoffmonoxid (Lachgas, N2O) freigesetzt, welches einerseits stratosphärisches Ozon bindet und andererseits als Treibhausgas 300-fach stärker wirkt als CO2.

Die Arbeit der Wissenschaftler des LIKATs (Prof. Dr. Matthias Beller, Dr. Ralf Jackstell, Dr. Helfried Neumann, Jiawang Liu, JiYang) in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Robert Franke, Evonik Performance Materials GmbH und außerplanmäßiger Professor für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum haben daher ein großes Potential für die Carbonylisierungschemie. Sie entwickelten einen Palladiumkatalysator mit einem speziell designten pyridylfunktionalisierten Bisphosphinliganden, der die hochselektive und effiziente Doppelalkoxy-Carbonylierung von 1,3-Butadien zu Adipinsäureestern in einem Schritt ermöglicht.

Der Schlüssel zum Erfolg war das Liganden-Design. Die Kombination aus einem zweizähnigen Phosphinliganden mit einem basischen Pyridylsubstituenten am Phosphor und einem Palladium-Precursor liefert in der Dicarbonylierung von 1,3-Butadien Dialkyladipate in ≥95% Ausbeute und mit ≥97% Selektivität.

Die Schwierigkeit liegt in der Komplexität der Dicarbonylierungsreaktion, die in der Regel zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte neigt (Abb. 1). Aus der gleichzeitigen Einführung zweier CO-Gruppen ergeben sich in diesem katalytischen Prozess mehrere Herausforderungen: (i) Die parallele Förderung zwei verschiedener Carbonylierungsreaktionen an einem Dien-Substrat (was zuvor keiner anderen Arbeitsgruppe gelungen war); (ii) Die selektive Bildung des linearen Dicarbonylierungsprodukts, obwohl die Isomerisierung des ursprünglich gebildeten monocarbonylierten Zwischenprodukts zum terminalen Olefin thermodynamisch besonders ungünstig ist; (iii) die Unterdrückung anderer Nebenreaktionen wie Telomerisierung, Hydroalkoxylierung und (Co)Polymerisation.



Abb. : Komplexes Netzwerk an Reaktionen, die bei der Synthese von Adipatdiestern aus 1,3-Butadien, Kohlenmonoxid und Alkohol beteiligt sind. (DEUTSCHES SCHEMA???)

Bei der Entwicklung eines geeigneten Katalysators fiel die Wahl auf Palladium-koordinierte, basenmodifizierte Derivate des 1,2-Bis[(di-tert-butylphosphino)methyl]benzol-Liganden (L1, dtbpx), der für die Großproduktion von Methylmethacrylat verwendet wird. Erste Optimierungsstudien mit diesem Liganden zeigten eine geringe Aktivität, aber eine gute Selektivität (Tab. 1). Der Einbau geeigneter basischer Gruppen führt zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivität. Wie der direkte Vergleich zwischen L1 und dem zweifach basenmodifizierten L4 zeigt, geht dies allerdings auf Kosten der Selektivität. Die Lösung war die Kombination beider Strukturelemente. Der speziell entwickelte L5 (HeMaRaPhos) vereint die hervorragende Selektivität von L1 und die hohe Reaktivität von L4.



Tab. : Vergleich der unterschiedlichen Phosphinliganden hinsichtlich Reaktivität und Selektivität.

Durch ergänzende Studien zur Leistungsfähigkeit und Optimierung des Katalysatorsystems ist nun die direkte zweifache Carbonylierung von 1,3-Butadien zu Adipatdiestern mit hohen Katalysator-Umsatzzahlen (> 60.000), großen Ausbeuten (bis 95%) und herausragender Selektivität (>97%) möglich. Das Katalysatorsystem lässt sich außerdem auf weitere Diene übertragen und ebnet auf diese Weise den Weg für eine gänzlich neue Syntheseroute vieler feinchemischer Produktionen.

**Unsere Informationen entsprechen unseren heutigen Kenntnissen und Erfahrungen nach unserem besten Wissen. Wir geben sie jedoch ohne Verbindlichkeit weiter. Unsere Informationen beschreiben weder die Beschaffenheit unserer Produkte und Leistungen noch stellen sie Garantien dar. Dies gilt auch hinsichtlich der Wahrung von Schutzrechten Dritter. Änderungen im Rahmen des technischen Fortschritts und der betrieblichen Weiterentwicklung bleiben vorbehalten. Der Abnehmer ist von einer sorgfältigen Prüfung der Funktionen bzw. Anwendungsmöglichkeiten der Produkte durch dafür qualifiziertes Personal nicht befreit. Die Erwähnung von Handelsnamen anderer Unternehmen ist keine Empfehlung und schließt die Verwendung anderer gleichartiger Produkte nicht aus.**

**EVONIK PERFORMANCE MATERIALS GMBH**

**Performance Intermediates**

**Business Line**

**C4-chemicals@evonik.com**

**www.evonik.com/C4chemicals**