

LIKAT/Evonik gelingt Durchbruch in der Carbonylierungs-Chemie

- Realisierung einer „Dream Reaction“: Erstmals direkte Carbonylierung von 1,3- Butadien gelungen
- Dadurch kostengünstigerer und umweltfreundlicherer Weg zu industriell wichtigen Adipinsäurederivaten geebnet
- Erfolg durch Kooperation
- Besondere Würdigung durch Veröffentlichung von in renommierter Fachzeitschrift Science

Zwei Teams („Organische Großchemikalien“ und „Synthese von Feinchemikalien“) unter der Leitung von Prof. Dr. Matthias Beller, Direktor des Leibniz-Instituts für Katalyse in Rostock, ist in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Robert Franke, Evonik Performance Materials GmbH und außerplanmäßiger Professor für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum, ein Durchbruch auf dem Gebiet der Carbonylierungs-Chemie gelungen. Die Carbonylierung ist eine der bedeutendsten chemischen Reaktionsklassen, die sowohl für die Grundlagenforschung aber auch für die Industrie von zentraler Bedeutung ist. Es geht dabei um die katalysierte Einführung einer CO-Gruppe (Carbonyl-Gruppe) in organische Verbindungen.

Wissenschaft und Industrie suchen schon seit mehr als 60 Jahren nach einer Möglichkeit, den Ausgangsstoff 1,3-Butadien auf direktem Wege zweifach zu carbonylieren, um daraus Adipate herzustellen. Adipate (Salze der Adipinsäure) können derzeit nur durch eine komplizierte mehrstufige, energie- und kostenaufwendige Synthese hergestellt werden. Diese basiert nicht nur auf der Verwendung vieler Chemikalien, sondern setzt auch klimarelevante Stickoxide (N₂O) frei, die zu den wesentlichen Treibhausgasen gehören.

Der Hebel für die Innovation ist groß: Adipate werden jährlich in großem Maßstab von mehreren Millionen Tonnen produziert und dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung zahlreicher Produkte wie Weichmacher, Parfüms, Schmierstoffe, Lösungsmittel, verschiedene pharmazeutische Wirkstoffe und vor allem Nylon.

Die beteiligten Projektpartner legen mit ihrem neuen Verfahren den Grundstein für eine umweltfreundlichere und kostengünstigere Syntheseroute in großem Maßstab.

Was ist der Schlüssel zum Durchbruch? Die Entwicklung eines neuen Palladium-Katalysators auf Basis eines spezifischen Phosphinliganden (HeMaRaPhos). Dieser Ligand bindet an Palladium und ergibt so einen hochselektiven (97%), effizienten und langlebigen (TON > 60.000) Katalysator, der unter industriell realisierbaren Bedingungen Ausbeuten der Adipinsäurederivate von 95% erbringen kann.

Aufgrund der besonderen Bedeutung dieser Innovation publizierte die renommierte Fachzeitschrift Science die Ergebnisse des Projektes (DOI: [10.1126/science.aaz1293](https://doi.org/10.1126/science.aaz1293)).

Wie geht es weiter? Die großtechnische Evaluierung hinsichtlich ökonomischer und technischer Gesichtspunkte startet ab sofort.

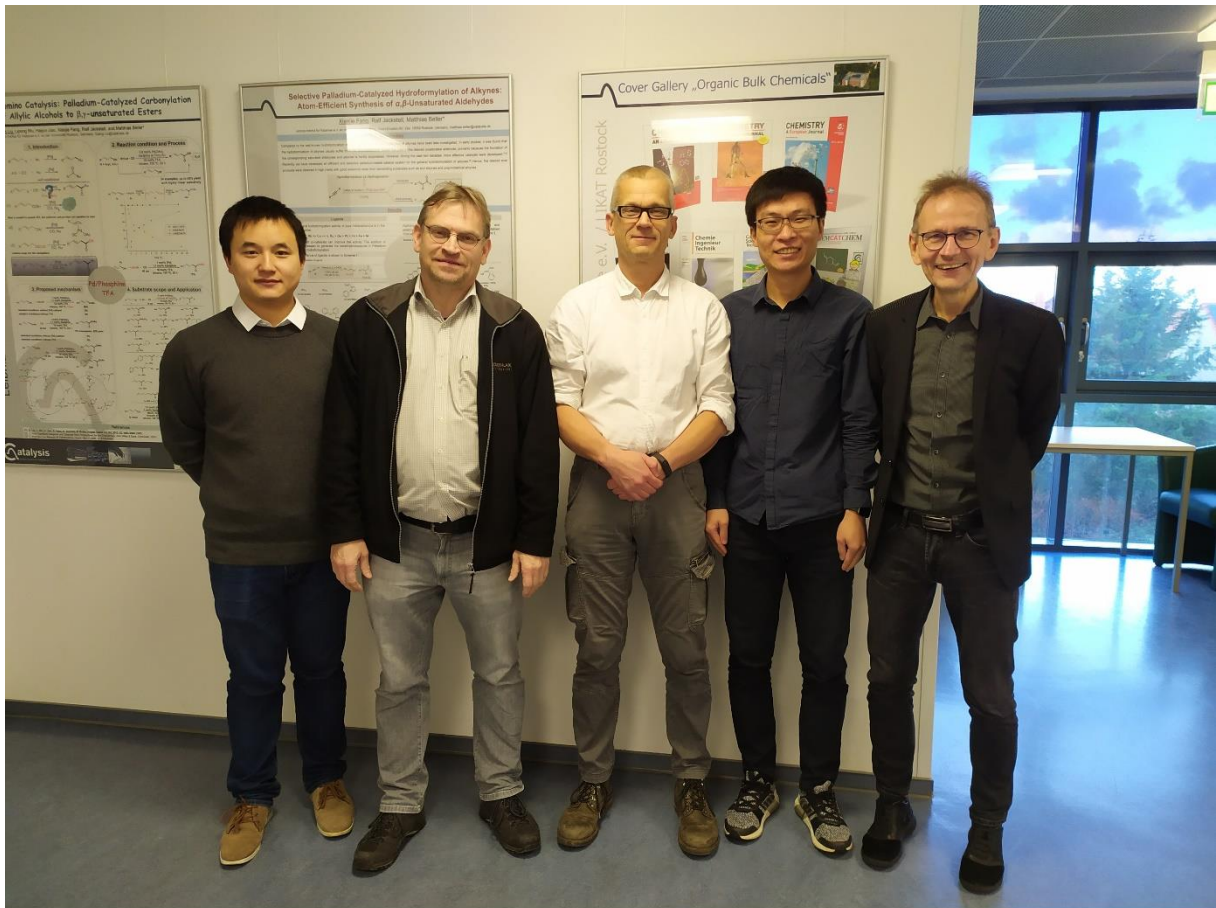


Abb. 1: Dr. Jiawang Liu (l.), Dr. Helfried Neumann, Dr. Ralf Jackstell, Ji Yang und Prof. Matthias Beller

Weiterführende Informationen:

Aus Traum wird Wirklichkeit: LIKAT und Evonik gelingt Durchbruch bei der „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 Dicarboxylierung von 1,3-Dienen.

Diese sogenannte „Dream Reaction“ würde 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 und mengenmäßig hauptsächlich für die Herstellung 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 Lachgas (N₂O) freigesetzt, welches einerseits stratosphärisches Ozon bindet und andererseits als Treibhausgas 300-fach stärker wirkt als CO₂.

Umso beeindruckender und bedeutsamer ist 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. 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 zweizähligen Phosphinliganden mit einem basischen Pyridylsubstituenten am Phosphor und einem Palladium-Precursor liefert in der Dicarboxylierung von 1,3-Butadien Dialkyladipate in $\geq 95\%$ Ausbeute und mit $\geq 97\%$ Selektivität.

Die Schwierigkeit liegt in der Komplexität der Dicarboxylierungsreaktion, 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 Dicarboxylierungsprodukts, 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.

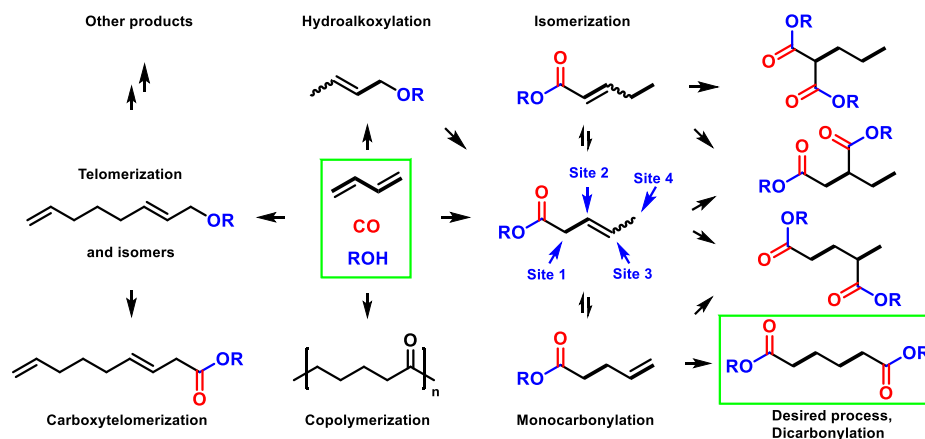



Abb. 2: Komplexes Netzwerk an Reaktionen, die bei der Synthese von Adipatdiestern aus 1,3-Butadien, Kohlenmonoxid und Alkohol beteiligt sind.

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.

Ligand	L1		L2		L3		L4		L5		L6		L7		L8		L9	
Reaktivität		18%		13%		0%		77%		85%		0%		0%		0%		0%
Selektivität		97%		95%		0%		48%		97%		0%		0%		0%		0%



Tab. 1: 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 revolutionäre Syntheseroute vieler feinchemischer Produktionen.