

Technische Universität München
Fakultät für Chemie
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Aspekte der Hydrierung von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren

Pierre Manfred Göppert

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Hon.-Prof. Dr. Werner Obrecht
2. Univ.-Prof. Dr. Fritz E. Kühn

Die Dissertation wurde am 21.08.2012 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch das Department Chemie am 06.11.2012 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2008 bis August 2011 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der TU München.

Mein besonderer Dank gebührt *Prof. Dr. Werner Obrecht*, der mir zum einen die Möglichkeit gab, dieses interessante und fordernde Thema zu bearbeiten, und der mir zum anderen stets hilfreich zur Seite stand.

Ferner danke ich *Prof. Dr. B. Rieger* der mir die Arbeit am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie ermöglichte.

Spezieller Dank gilt meinem Laborkollegen *Dr. Sergej Vagin* für zahlreiche angenehme Gespräche und Diskussionen, nicht nur fachlicher Natur.

Für seine Ratschläge und Hilfestellungen, besonders bei technischen Problemen, bedanke ich mich bei Herrn *Dr. Carsten Troll*. *Aleksandra Jonovic* möchte ich für die GPC-Messungen danken.

Bei dem gesamten Lehrstuhl möchte ich mich für die stets gute Zusammenarbeit und die nette Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonderer Dank gilt hierbei der "Kaffeerunde".

Für die andauernde Aufmunterung und Unterstützung während der gesamten Studienzeit möchte ich mich bei meiner *Familie*, meinen *Schwiegereltern* sowie meinen *Freunden* bedanken.

Der größte Dank gebührt meiner Partnerin *Annette*, die mir stets Kraft gab und mir mit Rat und Tat zur Seite stand.

Der Dank für die Finanzierung dieser Arbeit gebührt der *Lanxess Deutschland GmbH*.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	4
2.1 Kautschuk	4
2.1.1 Nitrilkautschuk.....	6
2.1.2 Hydrierter Nitrilkautschuk	11
2.2 Katalytische Hydrierung	15
2.2.1 Heterogene Katalyse	18
2.2.1.1 Heterogene Katalysatoren.....	18
2.2.1.2 Mechanismus der heterogenen Katalyse	25
2.2.2 Homogene Katalyse	31
2.2.2.1 Homogene Katalysatoren.....	31
2.2.2.2 Mechanismus der homogenen Katalyse	36
2.3 Hydridübertragung	39
2.3.1 Hydridüberträger zur Reduktion von Nitril-Gruppen.....	40
2.3.2 Mechanismus der Reduktion von Nitril-Gruppen	41
2.4 Hydrierung von Nitrilkautschuk	42
2.4.1 Heterogen katalysierte Hydrierung von NBR.....	44
2.4.2 Homogen katalysierte Hydrierung von NBR.....	45
3 Zielsetzung	49
4 Ergebnisse und Diskussion	52
4.1 Hydrierung der Doppelbindungen in NBR.....	52

4.1.1	Heterogene Katalysatoren	52
4.1.2	Hydrierversuche mit homogenen Katalysatoren	65
4.1.2.1	Rhenium-Katalysatoren	65
4.1.2.2	Additive für den Wilkinson-Katalysator.....	73
4.2	Reduktion der Nitril-Gruppen in H-NBR	86
4.2.1	Heterogene Katalysatoren	87
4.2.2	Homogene Katalysatoren	91
4.2.3	Hydridübertragung von Aluminium- und Borverbindungen	95
5	Zusammenfassung	101
6	Summary	106
7	Experimenteller Teil.....	110
7.1	Allgemeines	110
7.1.1	Geräte und Hilfsmittel	110
7.1.2	Chemikalien	113
7.2	Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen von Nitrilkautschuk	115
7.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der heterogenen Katalyse	115
7.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der homogenen Katalyse	116
7.3	Reduktion der Nitril-Gruppen in H-NBR	117
7.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der heterogenen Katalyse	117
7.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der homogenen Katalyse	118
7.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Hydridübertragung.....	119
7.4	Angewandte Analysemethoden.....	119

7.4.1	^1H -NMR-Spektren	120
7.4.2	^{13}C -NMR-Spektren	122
7.4.3	IR-Spektren	123
7.4.4	Berechnung des Hydriergrads.....	125
Tabellen		I
Literaturverzeichnis		V

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Begriffe

ASTM	engl.: A merican S ociety for T esting and M aterials
ATR-IR	abgeschwächte Totalreflexions IR engl.: A ttenuated t otal r eflection IR
BET-Oberfläche	B runauer- E mmet- T eller-Oberfläche, Analyseverfahren
BUNA®	B utadien N atrium
BUNA® N	B utadien N atrium mit Acrylnitril
COD	1,5- C yclooctadien
DIBAH	D iisobutylaluminiumhydrid
DFT	D ichtefunktional T heorie
E_A	Aktivierungsenergie für thermisch induzierte Reaktionen
E_{Kat}	Aktivierungsenergie für Katalysator aktivierte Reaktionen
E-BR	Emulsions-Butadien (engl.: E mulsion B utadiene- R ubber)
GC-MS	G aschromatographie mit M assenspektrometrie-Kopplung
Gew.-%	Gewichtsprozent
H-NBR	(teil)hydrierter Nitrilkautschuk (engl.: H ydrogenated- N itrile- B utadiene- R ubber)
INS	unelastische Neutronenstreuung (engl.: i nelastin n eutron s cattering)
IR	I nfrarot
NBR	Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Copolymer (engl.: N itrile- B utadiene- R ubber)
PAN	P oly(a cryl n itril)
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle

Pt/C	Platin auf Aktivkohle
ROMP	Ringöffnungsmethathesepolymerisation engl.: R ing O pening M etathesis P olymerisation)
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung

Bereits 1770 verkaufte der britische Optiker und Mechaniker Edward Nairne in seinem Laden kleine Würfel aus Naturkautschuk als Radiergummi zu 33 Schilling das Stück. Durch Zufall hatte er entdeckt, dass sich dieser, aus der neuen Welt stammende Stoff zur Entfernung von Bleistiftstrichen besser eignet als die bis dato verwendeten Brotkrumen. Er benannte die Kautschukwürfel nach ihrer Funktion „rubber“.¹ Dies stellt die erste bekannte kommerzielle Nutzung des Kautschuks in Europa dar. ^[1]

In den darauf folgenden Jahren wurden immer mehr Artikel aus Naturkautschuk hergestellt, was zu einem ersten Kautschukboom führte. Die negativen Eigenschaften des unvulkanisierten Kautschuks bremsten die Entwicklung jedoch; im Jahr 1838 wurden viele Kautschukartikel sogar panikartig verbrannt, da sie während des ungewöhnlich heißen Sommers unbrauchbar wurden. ^[2] Ursache war, dass der unvulkanisierte Kautschuk bei höheren Temperaturen sowie unter mechanischer Belastung zu fließen beginnt. Eine weitere negative Eigenschaft des unvulkanisierten Naturkautschuks ist, dass er bei niedrigeren Temperaturen spröde wird. Diese negativen Eigenschaften konnten im Jahre 1839 mit der Entdeckung der Schwefelvulkanisation durch *Charles Goodyear* beseitigt werden. ^[3] Zusammen mit der bereits im Jahr 1824 durch *Hancock* entdeckten Mastikation² ermöglichte sie erstmals eine breite Nutzung des Naturkautschuks und führte zu einem rasanten Anstieg der Produktionszahlen von zahlreichen Produkten, die nun erstmals aus Naturkautschuk hergestellt werden konnten. Eine der wichtigsten Erfindungen während dieser Phase stellt gewiss die Entwicklung

¹ engl.: to rub (dt.: reiben)

² Mastikation: Mechanisches Zerreißen der Kautschukketten zur Verringerung der Viskosität und zur Verbesserung der Plastizität

des luftgefüllten Gummireifens durch *Thomson* im Jahre 1845 dar,^[4] machte die Gummibereifung doch erst den Siegeszug von Fahrrad, Motorrad und Automobil und damit auch den Siegeszug des Kautschuks selbst möglich.

Ende des 19. Jahrhunderts kam es zu einer erheblichen Verteuerung des Rohstoffes, die aus dem stetig steigenden Bedarf und einem Monopol Brasiliens bei der Gewinnung des Naturkautschuks resultierte. Südamerika, vor allem aber Brasilien, war die einzige Region weltweit, in der Naturkautschuk gewonnen wurde. Zur Kautschukernte wird die Rinde des Kautschukbaumes, den die Ureinwohner Südamerikas „caa-o-chu“ (tränendes Holz) nannten, angeritzt, um den milchigen Saft (Kautschuklatex) zu gewinnen. Der Latex enthält neben den Hauptbestandteilen Wasser und *cis*-1,4-Polyisopren auch noch weitere Bestandteile wie Öle, Fette und Proteine.^[5] Um das bestehende Monopol zu brechen und damit die Kautschukpreise zu senken, legten die Engländer in Südostasien, insbesondere in Malaysia, Kautschukplantagen an. Von den bekannten Kautschuk produzierenden Bäumen wurde der *Hevea brasiliensis* genannte Baum ausgewählt, da er den technisch wertvollsten Kautschuk und die höchsten Erträge lieferte.^[5]

Besonders in Deutschland wurde früh an der Entwicklung eines synthetischen Kautschuks gearbeitet, um vom Import des Naturkautschuks unabhängig zu werden. Bereits 1909 beantragte die Farbenfabrik Bayer (Erfinder: *Fritz Hofmann*) ein Patent für die Herstellung von synthetischem Polyisopren.^[6] Die erste industrielle Produktion von synthetischem Kautschuk begann *Bayer* im Jahr 1915, da Deutschland im ersten Weltkrieg von Naturkautschukimporten abgeschnitten war. Als Ausgangsstoff diente hierfür das leichter zugängliche 2,3-Dimethylbutadien. Die Produktion wurde nach dem Ende des Krieges wegen der im Vergleich zum Naturkautschuk schlechteren Eigenschaften dieses Synthesekautschuks und der sinkenden Naturkautschukpreise wieder eingestellt. Weitere Arbeiten wurden aber bald wieder aufgenommen, da der Naturkautschukpreis in den 1920er Jahren aufgrund steigender Nachfrage wieder zunahm. Bald darauf gelang auch die Polymerisation anderer Monomere, zum Beispiel die 1910 durch *Harries* und

Mathews unabhängig voneinander entdeckte, durch Natrium beschleunigte Polymerisation von Butadien. Das Produkt wurde *BUNA*®¹ genannt. 1929 gelang *Walter Bock* die Synthese eines Butadien-Styrol-Copolymers ^[7]. Später gelang *Konrad* und *Tschunkur* 1930 bei der *IG Farbenindustrie* die Copolymerisation von Butadien mit Acrylnitril. ^[8]

Dieser erst *BUNA*® *N*² und später *Perbunan*® *N* genannte Spezialkautschuk zeigte im vulkanisierten Zustand eine gute Alterungs-, Öl- und Benzinbeständigkeit. Außerdem verfügte er über sehr gute mechanische Eigenschaften. Um die immer größer werdenden Ansprüche, besonders aus der Ölförder- und Automobilindustrie, zu erfüllen, wurde in den 1970er Jahren intensiv an einer Weiterentwicklung des Nitrilkautschuks geforscht. Ein erster Erfolg stellte sich 1972 ein, als sich *Finch* erstmals die Hydrierung von Nitrilkautschuk patentieren ließ. ^[9] Durch diese Modifizierung wurden Alterungs- und Hitzebeständigkeit des Nitrilkautschuks erheblich verbessert. Die Idee, ungesättigte Polymere zu hydrieren, war zu dem Zeitpunkt allerdings nicht neu. Bereits 1922 war *Staudinger* und *Fritsch* die Hydrierung von Naturkautschuk gelungen. ^[10]

Heute ist eine Vielzahl verschiedener hydrierter und unhydrierter Nitrilkautschuk-Typen mit unterschiedlichsten Eigenschaften, die auf die Anforderungen der verschiedenen Einsatzgebiete abgestimmt sind, erhältlich.

¹ *BUNA*® abgeleitet von *Butadien* und *Natrium*

² *BUNA*® *N* das "N" steht für Acrylnitril

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Kautschuk

Als Kautschuke bezeichnet man unvernetzte, meist amorphe Polymere, deren Glasübergangstemperaturen (T_g) unterhalb der Gebrauchstemperatur liegen. Unter Deformationsbeanspruchung und bei erhöhter Temperatur sind unvernetzte Kautschuke vollständig plastisch verformbar. Ursache hierfür ist, dass die Polymerketten voneinander abgleiten. ^[11]

Um dieses Abgleiten der Ketten zu verhindern, werden sie chemisch miteinander verbunden. Nach Durchführung dieses, auch Vulkanisation genannten Prozesses, werden vernetzte Kautschuke erhalten, die auch als Elastomere oder Gummi bezeichnet werden.¹ Um Vulkanisate mit einer ausreichenden Kettenbeweglichkeit zu erhalten und damit eine hohe reversible Deformation zu ermöglichen, wird bei der Vulkanisation nur weitmaschig vernetzt. ^[12]

Bei mechanischer Belastung werden die im Normalzustand als statistisches Knäuel vorliegenden Ketten gestreckt und gehen in einen Zustand größerer Ordnung über. Hierdurch nimmt die Entropie des Systems ab. Ein Abgleiten der Ketten ist durch die Vernetzung nicht mehr möglich. Deshalb gehen die Ketten bei Nachlassen der Krafteinwirkung wieder in ihre Ausgangslage zurück und die Entropie nimmt wieder zu. Dieses Phänomen wird Entropieelastizität genannt. ^[13]

Die Glasübergangstemperatur liegt sowohl bei Elastomeren als auch bei Kautschuken unterhalb der Gebrauchstemperatur, üblicherweise weit unter 0 °C. Unterhalb des Glaspunktes sind Kautschuke und Elastomere glasartig

¹ Nach ASTM² D 1566-98

² engl.: **A**merican **S**ociety for **T**esting and **M**aterials

und spröde. Bei höheren Temperaturen haben sie durch die Vulkanisation keinen Fließbereich, sie bleiben bis zu ihrer Zersetzung elastisch (Abb. 2.1).^[14] Deshalb müssen sie vor der Vernetzung in die gewünschte Form gebracht werden.

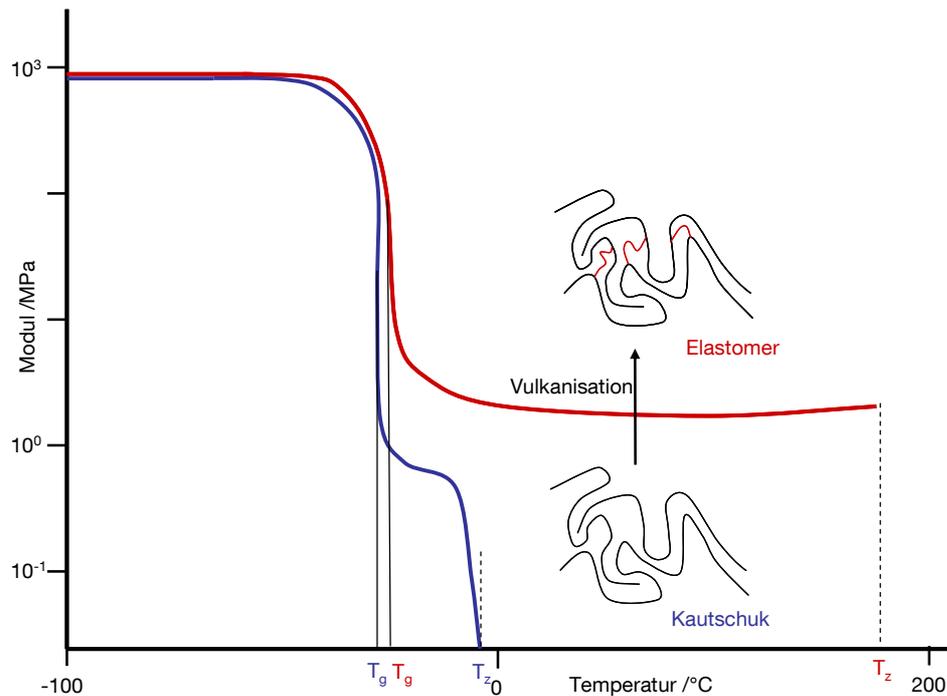


Abb. 2.1: Beispiele für den Verlauf der Modul-Temperatur-Kurven bei Kautschuken und Elastomeren mit Glasübergangstemperatur (T_g) und Zersetzungstemperatur (T_z) des jeweiligen Werkstoffes.

Diese Eigenschaften machen Vulkanisate zu einem idealen Werkstoff zur Kraftübertragung, Schwingungsdämpfung oder auch zur Abdichtung zweier Bauteile. In Abhängigkeit ihrer Glasübergangstemperatur und ihrer Hitzebeständigkeit können sie bei hohen und niedrigen Temperaturen eingesetzt werden. Kautschuke, die polare Gruppen enthalten, sind aufgrund ihrer geringen Quellung in unpolaren Medien auch für Einsatzgebiete geeignet, bei denen sie mit Öl und Benzin in Kontakt kommen. Das größte Einsatzgebiet für Kautschuke sind Reifen sowie andere Komponenten im Automobilbereich wie Dichtungen, Schläuche, Scheibenwischer, Antriebsriemen u.s.w. Weitere wichtige Einsatzgebiete finden sich im Maschinenbau, der

Elektrotechnikbranche und der Bauindustrie. Der Kautschukverbrauch in verschiedenen Branchen ist in Abb. 2.2 dargestellt.

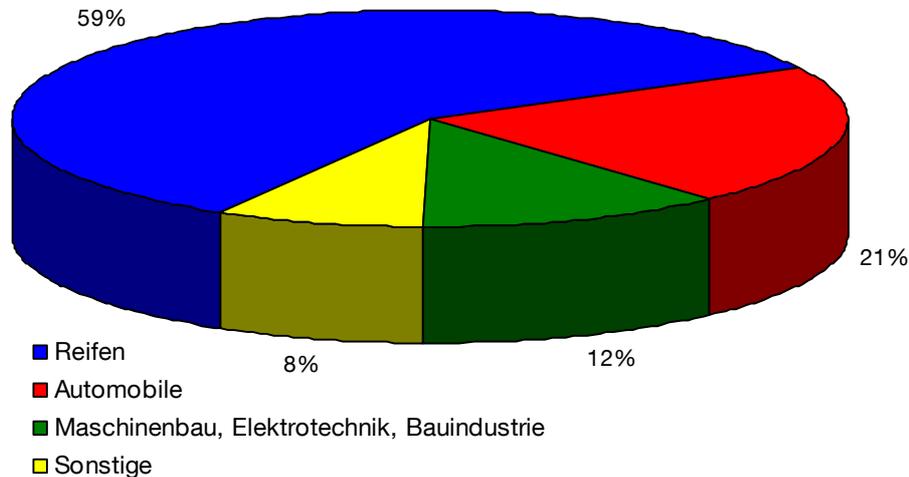


Abb. 2.2: Übersicht über den Kautschukverbrauch einzelner Industriebranchen in Deutschland (Stand 2009). ^[15]

Die vorliegende Arbeit befasst sich schwerpunktmäßig mit hydriertem und nicht hydriertem Nitrilkautschuk. Deswegen werden diese beiden Kautschuke im Folgenden näher beschrieben. Genaue Kenngrößen der in dieser Arbeit verwendeten Kautschuke sind in Kapitel 7.1.2 zusammengefasst.

2.1.1 Nitrilkautschuk

Nitrilkautschuk (NBR¹) ist ein Polymer, das durch Copolymerisation von Acrylnitril und 1,3-Butadien erhalten wird. Das Copolymerisationsverhalten der beiden Monomere lässt sich mit Hilfe der Copolymerisationsparameter² beschreiben. Die graphische Darstellung wird Copolymerisationsdiagramm genannt. In diesem Diagramm wird, bei sehr kleinen Umsätzen (<5 %), der Stoffmengenanteil eines Monomers im Monomergemisch gegen den

¹ NBR: **N**itrile-**B**utadiene-**R**ubber (engl.)

² bei 5 °C: $r(\text{Butadien}) = 0,28$; $r(\text{Acrylnitril}) = 0,02$ ^[17]

Stoffmengenanteil des Bausteins im Polymer aufgetragen. Im Falle, dass beide Copolymerisationsparameter kleiner eins sind, wird im Graph ein Wendepunkt erhalten. In diesem Punkt, auch azeotroper Punkt¹ genannt, entspricht die Zusammensetzung des Monomergemisches zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation der Zusammensetzung des Polymers. Die Lage des Wendepunktes und damit die in diesem Punkt erhaltene Zusammensetzung sind von der Temperatur abhängig. Bei anderen Zusammensetzungen als der des azeotropen Punktes wird eines der Monomere bevorzugt in das Polymer eingelagert. Bei einem Acrylnitrilgehalt größer dem des azeotropen Punktes wird bevorzugt Butadien eingebaut. Bei einer kleineren Acrylnitrilmenge wird Acrylnitril bevorzugt eingebaut. Bei einer Monomierzusammensetzung außerhalb des Azeotrops ändert sich die Zusammensetzung des Polymers mit fortschreitendem Umsatz und es werden chemisch uneinheitliche Polymere erhalten.^[16] Der Acrylnitrilgehalt kommerziell erhältlicher Nitrilkautschuke liegt zwischen 15-53 Gew.-%. Die Typen mit dem größten Umsatzvolumen sind diejenigen mit 28-38 Gew.-% Acrylnitril.^[17]

Der Butadieneinbau erfolgt sowohl durch 1,2- als auch durch 1,4-Addition, wobei der 1,4-Einbau sowohl zu *cis*- als auch zu *trans*-ständigen Doppelbindungen führt. Durch 1,2-Addition werden, vinylische Doppelbindungen erhalten. Die Art des Butadieneinbaus und damit die Mikrostruktur lässt sich nur in geringem Umfang durch die Polymerisationstemperatur beeinflussen. Bei einer Copolymerisation mit 72 Gew.-% Butadien und 28 Gew.-% Acrylnitril, die bei 28 °C durchgeführt wird, ergibt sich eine Verteilung von 78 % *trans*-1,4-, 13 % *cis*-1,4- und 10 % 1,2-Doppelbindungen.^[18] An den durch 1,2-Addition eingebauten Monomeren kann es zur Seitenkettenpolymerisation kommen. Hierdurch werden verzweigte Polymere erhalten. In Abb. 2.3 ist zur Verdeutlichung der vorkommenden Strukturelemente ein möglicher Ausschnitt aus der Polymerkette dargestellt.

¹ bei 5 °C: 38 Gew.-% ACN^[17]

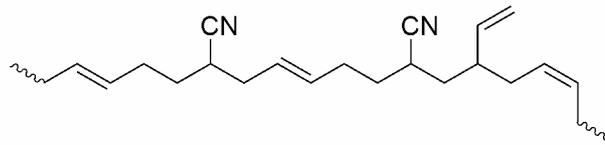


Abb. 2.3: Mögliche Mikrostruktur eines Acrylnitril-Butadien-Copolymers.

Hergestellt wird NBR durch Emulsionspolymerisation entweder in Batch-Fahrweise oder als kontinuierliche Polymerisation. Abhängig von der verwendeten Temperatur wird zwischen der gängigeren Kalt- (5-15 °C) und der Wärmepolymerisation (30-40 °C) unterschieden. Die bei der Kaltpolymerisation erhaltenen Kautschuke haben einen höheren Gehalt an *trans*-1,4-Doppelbindungen und sind weniger verzweigt als die entsprechenden Wärmepolymerisate. Wegen der niedrigen Verzweigung sind sie besser zu verarbeiten.^[19] Zur Initiierung des Kettenwachstums werden unterschiedlichste Redoxsysteme eingesetzt. Hydroperoxide oder Persulfate dienen als Oxidationsmittel. Als Reduktionsmittel werden zum Beispiel Natriumdithionit, Natriumsulfit oder Natrium-Formaldehydsulfoxylat eingesetzt. Um sowohl die Monomeremulsion in Wasser als auch die sich bei der Emulsionspolymerisation bildenden Latexteilchen zu stabilisieren, werden Emulgatoren verwendet. Zur Kontrolle der Molmassen und um eine Vernetzung bei höheren Polymerisationsumsätzen zu verhindern, werden länger-kettige Mercaptane als Regler eingesetzt. Die Polymerisation wird üblicherweise bei einem Umsatz von 70-80 % durch Zugabe eines Abstoppmittels beendet.^[8] Der Kautschuklatex wird mit Alterungsschutzmitteln versetzt und die verbleibenden Edukte werden in zwei Stufen entfernt. Das niedrig siedende Butadien wird größtenteils durch Verdampfung abgetrennt. Anschließend erfolgt eine Wasserdampfdestillation (Strippen), in der verbliebene Monomere entfernt werden. Zuletzt wird der Latex koaguliert und die hierbei erhaltenen Kautschukkrümel gewaschen und getrocknet. Abb. 2.4 zeigt die notwendigen Verfahrensschritte bei der großtechnischen Herstellung von Nitrilkautschuk.

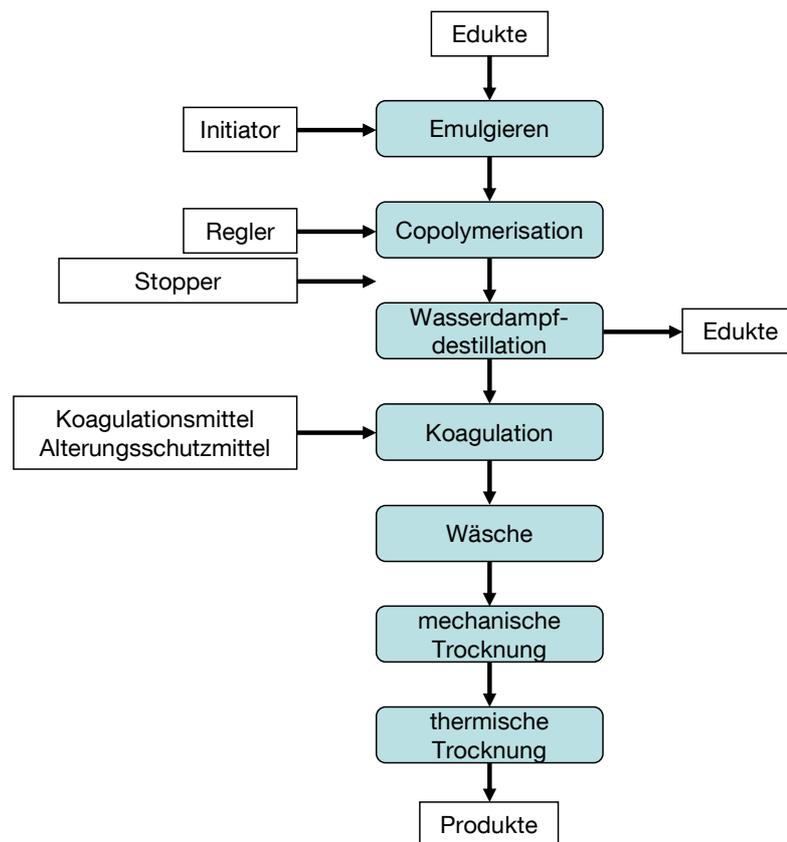


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der industriellen NBR-Herstellung. ^[18]

Bei der Durchführung der Emulsionspolymerisation und bei der anschließenden Aufarbeitung der erhaltenen Latices werden unterschiedlichste Hilfsmittel eingesetzt, die bei der Latexkoagulation und der darauffolgenden Wäsche der Kautschukkrümel nur teilweise entfernt werden bzw. vollständig im Nitrilkautschuk verbleiben. Aus diesem Grund enthalten Emulsionspolymerisate Fremdstoffe aus dem Emulgator-^[20-22] und Aktivatorsystem sowie Reste von Abstopfmitteln, Stripphilfsmitteln und Koagulationshilfsmitteln sowie Antioxydantien, die bei nachfolgenden Verfahrensschritten, wie z. B. einer Hydrierung, als Katalysatorgifte wirken können. Insbesondere Mercaptane, die bei der Emulsionspolymerisation als Regler eingesetzt werden, kommen als direkte (nicht umgesetzte Restmengen) oder als indirekte (in polymerfixierter Form) Katalysatorgifte infrage. ^[23] Bei Verwendung von Raney-Nickel als Hydrierkatalysator können im Polymer vorhandene Schwefelverbindungen mit Nickel unter Bildung von NiS reagieren. ^[24]

Da die Reinheit des durch Emulsionspolymerisation hergestellten Nitrilkautschuks für nachfolgende Verfahrensschritte wie Metathese und Hydrierung eine bedeutende Rolle spielt, werden bei der Aufarbeitung des Nitrilkautschuks in großtechnischen Verfahren besondere Anstrengungen unternommen, um einen möglichst reinen Nitrilkautschuk bereitzustellen. ^[25]

Die Eigenschaften des Nitrilkautschuks hängen neben den bisher genannten Faktoren ganz entscheidend vom Mengenverhältnis der beiden Monomere ab. Der Elastomercharakter nimmt mit steigendem Acrylnitrilgehalt ab. Dies wird deutlich durch die Veränderung der Glasübergangstemperatur infolge der Veränderung der Menge an Acrylnitril im Polymer (Abb. 2.5). Sie steigt mit zunehmendem Acrylnitrilgehalt linear an. Auf dieser Geraden liegen auch die beiden Homopolymere Poly(butadien) (0 % ACN) und Poly(acrylnitril) (100 % ACN). Der lineare Zusammenhang wird Gordon-Taylor-Beziehung genannt. ^[14]

Da Rückprallelastizität und Kälteflexibilität von Vulkanisaten von der Glasübergangstemperatur abhängen, nehmen sie mit Zunahme des ACN-Gehaltes ab. Die Polarität des Polymers und somit die Verträglichkeit mit polaren Lösemitteln nimmt dagegen mit steigendem Acrylnitrilgehalt zu. Die Quellung der Vulkanisate in unpolaren Ölen und Kraftstoffen nimmt ebenfalls mit steigendem Acrylnitrilgehalt ab. ^[17]

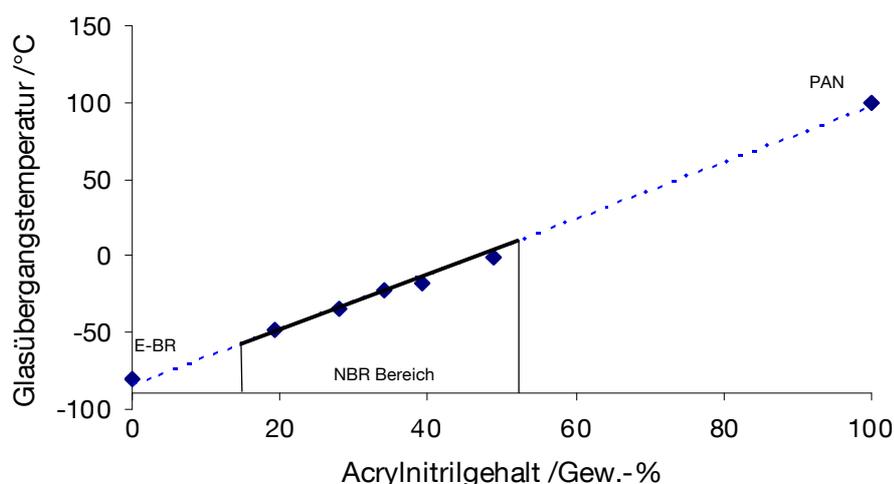


Abb. 2.5: Einfluss des Acrylnitrilgehalts auf die Glasübergangstemperatur von Nitrilkautschuk (NBR). Der Wert bei 0 % Acrylnitril entspricht Emulsions-Poly(butadien) (E-BR). Der Wert bei 100 % Acrylnitril entspricht Poly(acrylnitril) (PAN) (Quellen ^[17, 26, 27]).

Verwendung findet Nitrilkautschuk aufgrund seines Eigenschaftsprofils vor allem in technischen Gummiartikeln, bei denen eine hohe Beständigkeit gegenüber Ölen und Kraftstoffen gefragt ist, wie zum Beispiel in der Automobilindustrie und bei der Ölförderung. Beispiele hierfür sind Dichtungen, Formteile und Schläuche. Die Einsatzgebiete des Nitrilkautschuks sind jedoch wegen der maximalen Dauergebrauchstemperatur sowie der mäßigen Ozonbeständigkeit beschränkt. Die Alterungseigenschaften in heißer Luft sind zwar besser als bei Naturkautschuk, die maximale Dauergebrauchstemperatur des Nitrilkautschuks liegt jedoch nur bei 120 °C. Unter Luftausschluss lässt sich diese auf 150 °C verbessern.^[17] Für viele Anwendungen ist jedoch eine höhere Temperaturbeständigkeit notwendig. Eine Verbesserung der Alterungseigenschaften lässt sich durch selektive Hydrierung der C=C-Doppelbindungen erreichen.

2.1.2 Hydrierter Nitrilkautschuk

Hydrierter Nitrilkautschuk (H-NBR¹) wird durch teilweise oder vollständige Hydrierung der C=C-Doppelbindungen des Polymerrückgrads von NBR erhalten. Formal handelt es sich bei vollhydriertem Nitrilkautschuk um ein Ethylen-1-Buten-Acrylnitril-Terpolymer (Abb. 2.6).^[26] Es wird zwischen vollhydrierten und teilhydrierten Typen unterschieden, wobei die Grenze willkürlich bei einem Hydriergrad² von 99 % angesetzt wird. Kommerziell erhältlich sind hydrierte Nitrilkautschuke mit Hydriergraden von 82 % bis über 99 %. Teilhydrierte Typen mit einem Hydriergrad von 90-98 % bieten den Vorteil, dass sie mit Schwefel vulkanisierbar sind. Kautschuke mit höheren Hydriergraden können nicht mit Schwefel vulkanisiert werden. Sie werden peroxidisch vulkanisiert, da peroxidische Vulkanisationssysteme auch mit

¹ H-NBR: **H**ydrogenated **N**itrile-**B**utadiene-**R**ubber (engl.)

² Hydriergrad: %-Anteil der hydrierten ursprünglich vorhandenen C-C-Doppelbindungen

gesättigten Polymerketten reagieren können. Die Acrylnitrilgehalte kommerziell erhältlicher Kautschuke variieren zwischen 17-50 %. [28, 29]

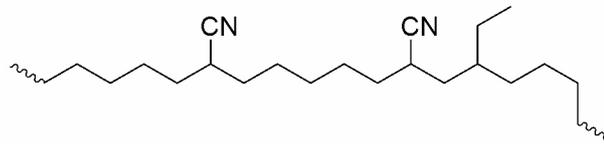


Abb. 2.6: Mikrostruktur eines vollständig hydrierten Acrylnitril-Butadien-Copolymers.

Die industrielle Hydrierung von H-NBR erfolgt diskontinuierlich in Wasserstoffatmosphäre. Als Katalysator werden zwei verschiedene Systeme verwendet, nämlich zum einen Rhodium-Komplexe mit Phosphanliganden und zum anderen geträgerte Systeme mit Palladium als aktivem Metall. Trägermaterialien sind Kohlenstoff, SiO_2 oder CaCO_3 . Bei Verwendung homogener Katalysatoren erfolgt die Hydrierung bei Temperaturen von 100-150 °C und einem Druck von 1-190 bar. [17] Als Lösemittel werden halogenierte Aromaten eingesetzt. Bei Verwendung heterogener Katalysatoren werden Ketone als Lösemittel eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen liegen hier bei Temperaturen von 50 °C und einem Druck von 50 bar Wasserstoff. [17]

Nach erfolgter Hydrierung wird der Katalysator vom Reaktionsgemisch entfernt. Lösliche Komplexe werden adsorptiv abgetrennt. Unlösliche Katalysatoren werden durch Filtration oder Zentrifugation entfernt. Anschließend wird der Kautschuk durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Die bei der Herstellung von hydriertem Nitrilkautschuk angewandten Verfahrensschritte sind Abb. 2.7 schematisch dargestellt.

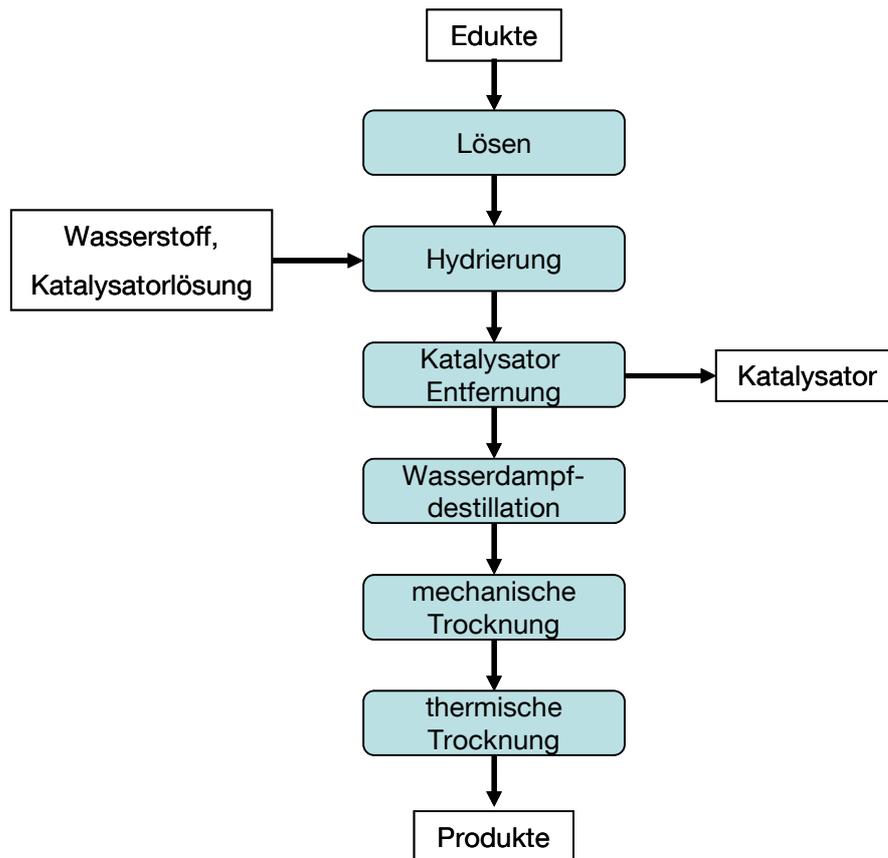


Abb. 2.7: Verfahrensschritte zur H-NBR Herstellung. ^[17]

Die Glasübergangstemperatur von hydriertem Nitrilkautschuk hängt sowohl vom Acrylnitril-Gehalt als auch vom Hydriergrad ab. der Einfluss des Acrylnitril-Gehalts auf die Glasübergangstemperatur ist in Abb. 2.8 dargestellt. ^[30] Oberhalb eines Comonomergehalts von 35 Gew.-% nimmt T_g mit zunehmendem Acrylnitril-Gehalt zu. Bei Acrylnitril-Gehalten kleiner 35 Gew.-% ist die Glasübergangstemperatur nahezu unabhängig vom Acrylnitril-Gehalt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in einer durch die Nitril-Gruppen hervorgerufenen Störung der Kristallisation der in hydriertem Nitrilkautschuk vorliegenden Ethylensequenzen.

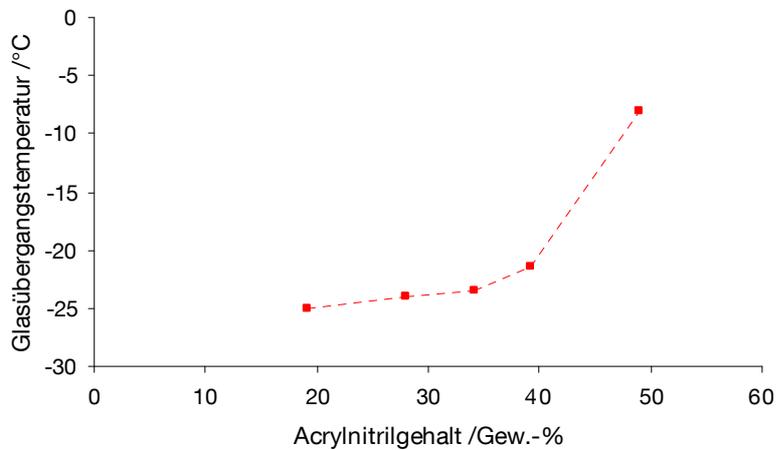


Abb. 2.8: Einfluss des Acrylnitrilgehalts auf die Glasübergangstemperatur von vollständig hydriertem Nitrilkautschuk (Quelle: [26]).

Mit Zunahme des Hydriergrads durchläuft T_g erst ein Minimum, steigt dann aber stark an und liegt am Ende höher als bei dem Ausgangsprodukt. [31] Während NBR vollständig amorph ist, zeigt der hydrierte Nitrilkautschuk bei niedrigen Acrylnitrilgehalten und hohen Hydriergraden Kristallinität von Ethylensequenzen. So sind in vollständig hydriertem H-NBR mit weniger als 39 % Acrylnitril kristalline Bereiche zu finden. [26]

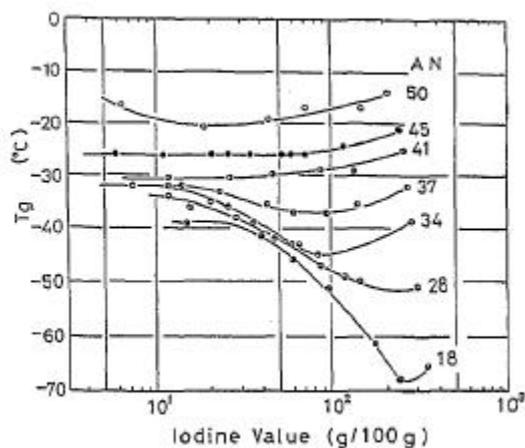


Abb. 2.9: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Hydriergrad und Acrylnitrilgehalt. Die angegebene Iodzahl (Iodine Value) ist ein Maß für die Menge an Doppelbindungen im Polymer. AN steht für den Gehalt an Acrylnitril im Copolymer (Quelle [31]).

Durch zunehmende Hydrierung der Doppelbindungen gewinnt der Kautschuk an Stabilität bei höheren Temperaturen und gegenüber Umwelteinflüssen wie Ozon und UV-Strahlung. So liegt die Dauergebrauchstemperatur von vollhydriertem H-NBR mit 155 °C deutlich über der des unhydrierten Kautschuks. Mechanische Eigenschaften wie Zugdehnung und Abriebswiderstand verbessern sich ebenfalls, besonders bei höheren Temperaturen. ^[32] Wie bei NBR hat der Acrylnitrilgehalt auch bei H-NBR einen bedeutenden Einfluss auf einzelne Eigenschaften des Werkstoffs.

H-NBR wird überall da eingesetzt, wo NBR an die thermische Leistungsgrenze stößt. Er wird im Automobilbereich für Dichtungen, Zahnriemen und Kupplungsbeläge verwendet. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Ölförderindustrie, wo H-NBR zum Beispiel in so genannten Blowout-Preventern oder Rotor-Stator-Pumpen Anwendung findet.

2.2 Katalytische Hydrierung

Seit der französische Chemiker *Paul Sabatier* 1897 die Entdeckung machte, dass sich Ethen zusammen mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel geleitet zu Ethan hydrieren lässt, ^[33] hat sich die katalytische Hydrierung zu einer der wichtigsten und vielfältigsten Reaktionen in der Chemie entwickelt. Einige wichtige Beispiele sind die Margarineherstellung durch Härtung ungesättigter Fette, ^[34] das Hydrocracken¹ ^[35] oder das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese. ^[36]

Hydrierung bezeichnet die Addition von Wasserstoff an ungesättigte Bindungen anderer Moleküle, meist als *syn*-Addition. Es handelt sich hierbei um eine Reduktion. Wie in Abb. 2.10 zu sehen ist, kann die Reaktion an einer

¹ engl.: Hydrosplalten. Verfahren zur Herstellung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus schwereren Bestandteilen des Erdöls

Vielzahl funktioneller Gruppen durchgeführt werden, was zu einer großen Bandbreite an möglichen Produkten und Einsatzgebieten führt.

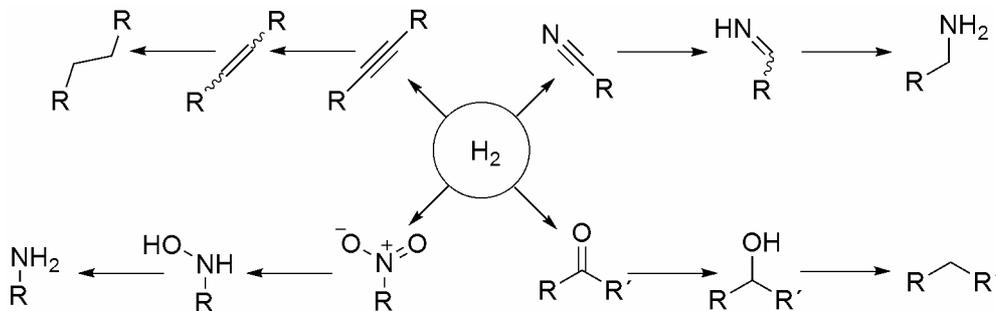


Abb. 2.10: Überblick über mögliche Substrate bei der Hydrierung und deren Produkte (R = H, Alkyl, Aryl R' = R, OR und NHR).

Auch eine chemoselektive Hydrierung, also die gezielte Hydrierung einer bestimmten funktionellen Gruppe trotz Vorhandensein einer anderen, ist möglich. Dabei gilt die in Abb. 2.11 gezeigte Reaktivitätsreihenfolge. Die benötigten Reaktionsbedingungen sind dabei von der Reaktivität der zu reduzierenden Gruppe sowie von dem gewählten Katalysator abhängig. Generell ist die Reduktion von Alkenen, Alkinen und Nitro-Gruppen unter milden Bedingungen möglich. Ketone und Aldehyde benötigen schärfere Bedingungen, Carbonyl-Gruppen ebenso. ^[37]

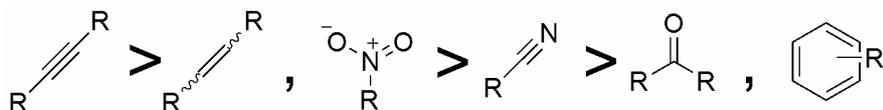


Abb. 2.11: Reaktivitätsreihenfolge unterschiedlicher funktioneller Gruppen (R = H, Alkyl, Aryl) ^[37].

Obwohl die Reaktion exotherm ist, also die Reaktionsprodukte energetisch gesehen niedriger liegen als die Ausgangsstoffe, läuft die Reaktion, wenn überhaupt, nur sehr langsam ab. Der Grund hierfür ist, dass die Reaktion kinetisch gehemmt ist. Das heißt, zwischen Edukten und Produkten liegt ein sehr großer Potentialberg. Um die vorhandenen Bindungen zu lösen und somit vom Edukt zum Produkt zu kommen, muss dem System eine dem

Potentialberg entsprechende Energiemenge, die Aktivierungsenergie (E_A), zugeführt werden. Dieser Energiebetrag liegt wegen der großen Stabilität des Wasserstoffs zu hoch, um allein durch thermische Energie erreicht zu werden. Bei Wasserstoff beträgt die Dissotiationsenergie 434 kJ/mol. ^[37] Bei den dafür notwendigen Temperaturen wären die Prozesse unrentabel oder es käme zur Zersetzung der eingesetzten Substanzen. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Verwendung von geeigneten Katalysatoren. Mit ihrer Hilfe lässt sich die Aktivierungsenergie weit genug senken, um eine Reaktion bei niedrigeren Temperaturen zu ermöglichen (Abb. 2.12). ^[38] Eine weitere Möglichkeit zur Hydrierung funktioneller Gruppen ist die Verwendung von Reagenzien, die entweder H-Atome oder Hydride übertragen. Auf die Gruppe der Hydridüberträger wird in Kapitel 2.3 eingegangen.

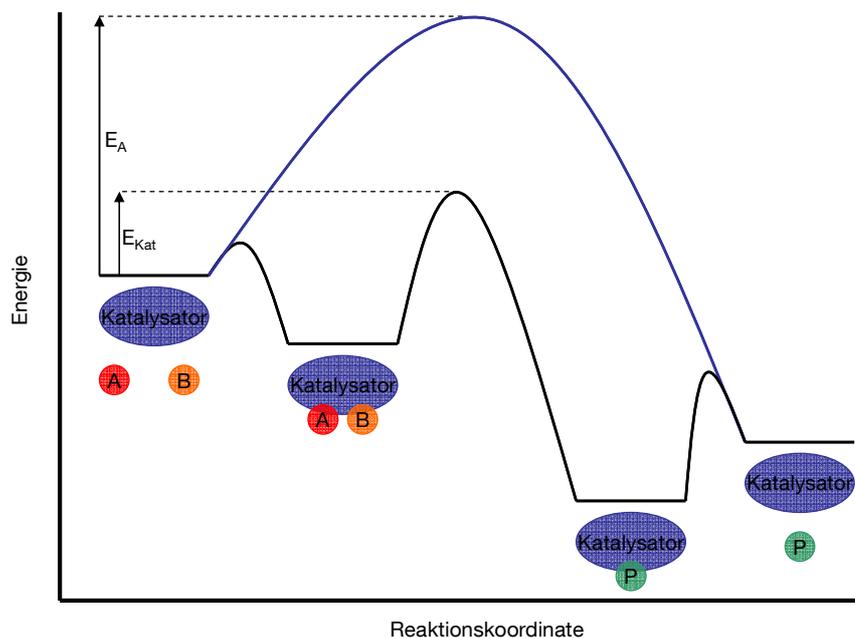


Abb. 2.12: Energiediagramm einer Hydrierung. Es wird der Energieverlauf einer Reaktion $A+B \rightarrow P$ mit (schwarze Linie) und ohne Katalysator (blaue Linie) gezeigt. Bei Verwendung eines heterogenen Katalysators ergeben sich folgende Schritte: Adsorption, Reaktion und Desorption. Die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie ohne Katalysator (E_A) wird durch einen geeigneten Katalysator auf den Wert E_{Kat} vermindert.

Die verwendeten Katalysatoren werden in zwei Gruppen, nämlich homogene und heterogene Katalysatoren, eingeteilt. Erstere sind im Reaktionsmedium

löslich. Die Vorteile der homogenen Katalyse liegen in selektiven und asymmetrischen Hydrierungen. Zusätzlich lassen sich die Reaktionsmechanismen einfacher nachvollziehen, was die Herstellung maßgeschneiderter Katalysatoren erleichtert.^[39] Bei heterogenen Katalysatoren ergeben sich mehrphasige Reaktionssysteme, was die Betrachtung von Transportphänomenen notwendig macht. In großindustriellen Prozessen überwiegt die heterogene Katalyse. Nach der Reaktion lassen sich die heterogenen Katalysatoren leicht abtrennen und wieder einsetzen, was eine kostengünstige Aufreinigung der entstandenen Polymere ermöglicht.^[40] Sowohl für homogene als auch für heterogene Katalysatorsysteme werden überwiegend die Edelmetalle der 8.-10. Nebengruppe sowie Nickel verwendet.

Für diese Arbeit wichtige Vertreter beider Katalysatorklassen werden in den folgenden Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 ausführlich beschrieben.

2.2.1 Heterogene Katalyse

2.2.1.1 Heterogene Katalysatoren

Die erste heterogene Hydrierung und damit auch die erste katalytische Hydrierung überhaupt erfolgte im Jahr 1897 durch *Paul Sabatier*.^[41] Er leitete Ethylen und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel und erhielt Ethan. Später gelang ihm die Hydrierung weiterer ungesättigter Verbindungen. Für seine Arbeiten wurde er 1912 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Basierend auf dieser Entdeckung entwickelte *Normann* eine erste wirtschaftliche Anwendung. Er stellte 1902 fest, dass sich flüssige Fette durch Nickel zu Hartfetten hydrieren lassen.^[42] In der Folgezeit wurde die reduzierende Wirkung weiterer Metalle erkannt. Besonders Platin und Palladium standen hierbei im Fokus. Diese wurden entweder in Kolloidaler Form^[43] oder als so genanntes Platin- oder Palladiumschwarz^[44] eingesetzt. Als Kolloide sind diese Metalle wesentlich aktiver, lassen sich aber nur schwer wieder abtrennen. Bei Platin-

oder Palladiumschwarz handelt es sich um eine undefinierte Mischung aus dem Metall und dem Metalloxid. Es wurde lange vermutet, dass das Metalloxid die eigentliche katalytisch aktive Spezies ist.^[45] Jedoch erst *Adams* gelang 1922 der Nachweis, indem er reines PtO_2 herstellte und bei Hydrierungen einsetzte. Hierbei zeigte sich, dass PtO_2 eine wesentlich höhere Aktivität als die bisher verwendeten Platinkatalysatoren aufwies.^[46] Heute ist Platinoxid als Adamskatalysator bekannt.

Ein weiterer Durchbruch gelang 1925 *Raney*. Er stellte eine Legierung aus 50 % Nickel und 50 % Silizium her, die er mit Natronlauge behandelte. Bei der Hydrierung von Baumwollsaamenöl zeigte die Legierung eine fünfmal höhere Aktivität als die bisher verwendeten Nickelkatalysatoren.^[47] Diese basierten auf einem geträgerten Nickeloxid, welches durch Wasserstoff reduziert wird. Zwei Jahre später entwickelte er eine Legierung aus Nickel und Aluminium, die nach Behandlung mit NaOH eine noch höhere Aktivität zeigte.^[48] Diese ist heute als Skelettmittel oder Raney-Nickel bekannt. 1936 entdeckten *Lieber* und *Smith*, dass die Aktivität von Raney-Nickel durch Zugabe von Platinchlorid erhöht wird.^[49] Zur selben Zeit erkannten *Delépine* und *Horeau*, dass sich die Reaktivität noch weiter steigern lässt, wenn Elemente der Edelmetallgruppe auf dem Katalysator aufgetragen werden.^[50]

Eine weitere katalytisch aktive Spezies wurde in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckt. Die Reduktion von Metallsalzen, besonders von Nickel- und Cobaltsalzen durch NaBH_4 oder KBH_4 , gibt in einigen Fällen katalytisch aktive Metallboride.^[51-53] Als Metalle werden hierfür überwiegend Nickel und Cobalt verwendet. Diese sind in ihrer Aktivität dem Raney-Nickel vergleichbar und für viele funktionelle Gruppen verwendbar.^[54] Gesteigert werden kann die Aktivität ebenfalls durch Zugabe von Promotoren wie Mo, Fe, Cr oder Pd.^[51]

Zur Hydrierung werden heute üblicherweise die Edelmetalle der 8.-10. Nebengruppe, insbesondere Pt, Pd, Ru, Rh, verwendet. Neben den als Gruppe der Platinmetalle bezeichneten Metallen werden auch Cu, Co und Ni eingesetzt.^[40]

Entscheidend für die Wahl dieser Metalle ist die Stärke, mit der die Reaktanden, Wasserstoff und Olefin, adsorbiert werden. Bei einer zu starken Adsorption des Reaktanden desorbiert das Reaktionsprodukt nicht vom Metall. Es kommt zur Vergiftung des Katalysators. Eine zu schwache Bindung an die Oberfläche führt nicht zu einer genügend hohen Absenkung der Aktivierungsenergie; es kommt zu keiner oder nur zu einer geringen Reaktion. ^[40] Dieses von *Sabatier* aufgestellte Prinzip lässt sich, wie in Abb. 2.13 gezeigt, auch graphisch darstellen.

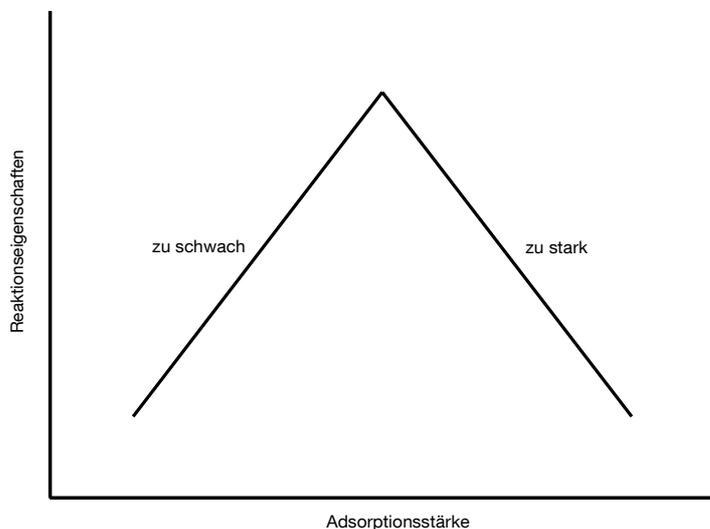


Abb. 2.13: Vulcanokurve: Auftragung von Adsorptionsstärke gegen Reaktionseigenschaften wie Reaktionsrate. ^[53]

Seit der Entdeckung der katalytischen Hydrierung wurde kontinuierlich versucht, die Aktivität der heterogenen Katalysatoren zu verbessern. Wichtige Parameter bei der Optimierung waren hierbei die Änderung der chemischen Zusammensetzung und der Oberflächenstruktur. So entstanden die unterschiedlichsten Formen heterogener Katalysatoren. ^[40, 55] Eine gängige Methode zur Herstellung eines heterogenen Katalysators ist das Auftragen des Metalls auf ein poröses Material, auch Träger genannt. Dadurch wird eine größere Oberfläche erzeugt, und somit die Aktivität erhöht. Der Träger, verwendet werden Aluminium, Silicagel, Zeolith oder Aktivkohle, kann hierbei

sogar selbst katalytisch aktiv sein.^[53] Die bekanntesten Beispiele geträgerter Metallkatalysatoren sind Palladium oder Platin auf Aktivkohle (Pd/C bzw. Pt/C).

Weiter können die Metalle in Verbindung mit anderen Elementen, beispielsweise als Metalloxid, -nitrid, -sulfid, -carbid oder -borid, eingesetzt werden. Hier seien vor allem der Adamskatalysator (PtO₂) und Nickelborid (NiB) genannt.

Es können aber auch die reinen Metalle ohne Fremdsubstanzen eingesetzt werden. Diese lassen sich abhängig von Herstellung und Größe der Oberfläche in verschiedene Klassen unterteilen. Es gibt sie, aufgeführt in der Reihenfolge zunehmender Oberfläche, als kompakte Metalle, als Metallschwamm mit unterschiedlicher Porengröße, als wässrige Suspension von feinstverteiltem Metallmohr oder als kolloidale Lösung. Zur Verdeutlichung wird in Tab. 2.1 gezeigt, dass die Löslichkeit von Wasserstoff an Palladium mit steigender Oberfläche des Metalls zunimmt.

Tab. 2.1: Wasserstofflöslichkeit von verschiedenen Palladiummetall-Katalysatoren bei Raumtemperatur (Quelle ^[56]).

Katalysator	Menge an gelöstem Wasserstoff / Gew.-%
kompaktes Palladium	600
Palladiumschwamm	850
Palladiummohr	1200
kolloidale Palladium-Lösung	3000

Metallschwämme werden durch thermische Zersetzung der Metallsalze hergestellt. Metallmohre und kolloidale Metalle werden auch durch Reduktion der Metallsalze mit Hydrazin oder Ethanol in wässriger Lösung erhalten.^[56]

Die katalytisch aktiven Metalle lassen sich auch mit anderen Elementen verbinden. Ein wichtiges Beispiel hierfür sind die Nickelboride. Sie werden bei der Reduktion von Nickelsalzen mit Borhydriden in wässriger Lösung gebildet.^[53] Als Salze sind Acetate, Chloride, Sulfide und Nitrate verwendbar. Es zeigte sich, dass die Aktivität des fertigen Katalysators stark von dem

eingesetzten Metallsalz abhängt. Acetate ergeben neben Chloriden die aktivsten Katalysatoren. Aus Nickelnitrat lässt sich nur inaktives NiB herstellen.^[57] Die Zusammensetzung und damit auch die katalytische Aktivität hängen von der Herstellungsmethode ab.^[58] In wässrigem Medium unter Sauerstoffausschluss ist Ni₂B das Hauptprodukt. Weitere Bestandteile sind reines Nickel, Ni(BO₂)₂ und B₂O₃, falls Sauerstoff vorhanden ist.^[59]

Als Skelettmetalle oder Metallschwämme werden am häufigsten Nickel und Kobalt eingesetzt. Bekannteste Beispiele hierfür sind Raney-Nickel und Raney-Kobalt¹. Skelettkatalysatoren sind aber auch für Cu, Fe, Ru, Pd, Mo sowie für Cr bekannt.^[40] Zur Herstellung von Raney-Nickel werden die beiden Komponenten, Aluminium und Nickel, miteinander geschmolzen.^[60] Es werden 40-50 Gew.-% Nickel eingesetzt, wobei sich bei Verwendung von 50 Gew.-% die höchste Reaktivität zeigt. Anschließend wird die Schmelze abgeschreckt. Das schnelle Kühlen führt zur Bildung kleiner Kristallite. Um diese weiter zu zerkleinern, werden die Teilchen gemahlen. Zuletzt werden die unterschiedlichen Partikel nach Größen getrennt. Zur Aktivierung wird das Aluminium mit einem Überschuss an konzentrierter Natronlauge (20-40 Gew.-%) entfernt. Es bleibt eine aktive Nickelspezies in Form eines Schwamms. Wird nicht genügend Base eingesetzt, bildet sich Aluminiumhydroxid, das zu Bayerit weiterreagiert. Dieses fällt aus und verstopft die Poren des Katalysators. Die bei der Aktivierung ablaufenden Reaktionen sind in Abb. 2.14 dargestellt.

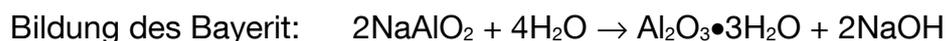


Abb. 2.14: Herstellung eines Skelettmetalls. M-Al steht für die Metall-Aluminium-Legierung und M bezeichnet das aktive Skelettmittel.

¹ Raney®-Nickel und Raney®-Kobalt sind eingetragene Warenzeichen der Firma W.R. Grace and Company

Der Prozess der Aktivierung bietet die Möglichkeit, auf die Struktur und damit auf die Reaktivität Einfluss zu nehmen. Maßgebliche Faktoren sind unter anderem Konzentration und Temperatur der Natronlauge. So bilden sich größere Kristallite und somit kleinere Oberflächen, wenn das Auslaugen bei höheren Temperaturen stattfindet. Der Grund dafür ist eine strukturelle Neuordnung der Kristallite.^[61] Durch Variation dieser Faktoren werden unterschiedliche Raney-Nickel-Typen erhalten, die sich in Reaktivität und Selektivität unterscheiden. Eine Übersicht über die verschiedenen Herstellungsmethoden ist in der Literatur zu finden.^[53]

Meistens wird Raney-Nickel aus einer Legierung mit jeweils 50 Gew.-% Nickel und Aluminium hergestellt. Diese Zusammensetzung stellt einen Kompromiss aus guten mechanischen Eigenschaften und einer einfachen Herstellung dar. Morphologisch besteht der Katalysator aus verschiedenen intermetallischen Phasen, deren Verteilung durch den Herstellungsprozess bestimmt wird. Bekannt sind NiAl, Ni₂Al₃, NiAl₃ und das eutektische Gemisch. Jede dieser Phasen entspricht einer anderen Zusammensetzung, so steht NiAl₃ für 42 Gew.-% Nickel und Ni₂Al₃ für 60 Gew.-% Nickel. Diese Phasen besitzen unterschiedliche Eigenschaften. So kann das Aluminium aus dem eutektischen Gemisch und NiAl₃ einfach entfernt werden. Ni₂Al₃ dagegen lässt sich schwieriger auslaugen und bei NiAl ist dies nahezu unmöglich. Ni₂Al₃ zeigt die besten mechanischen Eigenschaften und NiAl₃ die schlechtesten.^[62]

Raney-Nickel zeichnet sich durch eine sehr hohe Aktivität aus. Verantwortlich hierfür ist die große Oberfläche. Die BET-Oberfläche¹ liegt bei 50-100 m²/g. Weitere Vorteile sind die leichte Lagerbarkeit des aktivierten Katalysators unter Wasser, die gute Variabilität der Eigenschaften sowie der niedrige Preis.

¹ BET-Oberfläche: **Brunauer-Emmet-Teller-Oberfläche**, Analyseverfahren zur Größenbestimmung von porösen Festkörpern über Gasadsorption

Um die Selektivität und / oder die Aktivität des Katalysators zu verändern, gibt es neben dem bisher Besprochenen auch noch die Möglichkeit, ein weiteres Metall als Promotor hinzuzufügen. Hierfür werden meist Co, Cr, Cu, Fe, Mo oder Pd eingesetzt. ^[62]

Wegen der hohen Reaktivität lässt sich Raney-Nickel zur Hydrierung jeder erdenklichen ungesättigten Gruppe einsetzen, insbesondere von niedermolekularen Nitrilen und Olefinen.

Für die Hydrierung von ungesättigten Polymeren wurden kolloidale Metalle, wie Nickel oder Kobalt, ebenfalls eingesetzt ^[63]. Beispiele hierfür sind die Hydrierung von Butadien-Isopren-Copolymeren ^[64] und die Hydrierung von Vinyl-Polybutadien. ^[65]

Die Hydrierung ungesättigter Nitrile stellt eine besondere Herausforderung dar. Eine selektive Hydrierung einer der beiden funktionellen Gruppen, Doppelbindung oder Nitril, ist oft nicht möglich. Aus thermodynamischer Sicht sollten die Doppelbindungen schneller reagieren als die Nitrile. Untersuchungen mit heterogenen Nickel- und Kobalt-Katalysatoren haben jedoch gezeigt, dass bei der Hydrierung ungesättigter Nitrile die CN-Gruppen schneller hydriert werden, da diese bevorzugt an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. ^[66, 67] Zusätzlich kann es, bevor eine vollständige Hydrierung aller Doppelbindungen erreicht ist, zu einer erneuten Reduktion der bereits gebildeten primären Amine kommen. Hierdurch werden sekundäre oder tertiäre Amine erhalten. Eine Möglichkeit die Selektivität für primäre Amine zu erhöhen, ist der Zusatz von Additiven wie NH_3 ^[66] oder Hydrazinmonoformiat. ^[68]

Für die Herstellung selektiv gesättigte primäre Amine, werden immer wieder neue Katalysatorsysteme bekannt. Ein Beispiel hierfür ist der von *Evonik* entwickelte Katalysator B 113 W. Hierbei handelt es sich um einen modifizierten Nickel-Katalysator, der für die Reduktion ungesättigter Fettnitrile zu gesättigten Fettaminen eingesetzt wird. ^[69]

2.2.1.2 Mechanismus der heterogenen Katalyse

Die heterogene Katalyse findet an besonders aktiven Stellen der Katalysatoroberfläche, den aktiven Zentren (engl.: active sites), statt. Geprägt wurde der Begriff active sites 1925 von *Taylor*, der erstmals die These formulierte, dass heterogene Reaktionen nicht auf der gesamten Oberfläche stattfinden, sondern nur an wenigen so genannten aktiven Zentren.^[70] Da Katalysator und Reaktanden in verschiedenen Phasen vorliegen, ist die Erreichbarkeit der aktiven Zentren von entscheidender Bedeutung. Wichtig hierfür sind die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators sowie Transportprozesse vom Bulk zum aktiven Zentrum des Katalysators. Die Oberfläche des Katalysators muss möglichst groß sein, um hohe Umsätze zu erreichen. Typischerweise liegt sie zwischen 100 und 1000 m²/g. Derart große Oberflächen können nur bei porösen Feststoffen erreicht werden. Dies hat aber den Nachteil, dass die Reaktanden erst durch die Poren diffundieren müssen. Deswegen spielen Poren- und Korngröße sowie Porosität eine entscheidende Rolle. Für sehr aktive Katalysatoren liegen die Porengrößen bei 100 nm und die Porositäten bei 30 %.^[71]

Heterogen katalysierte Reaktionen lassen sich im Allgemeinen in sieben Einzelschritte unterteilen.^[71] Diese sind in Abb. 2.15 gezeigt. Zuerst erfolgt die Diffusion der Reaktanden an die Oberfläche des Katalysatorkorns (1). Nach Diffusion in die Katalysatorpore (1→2) werden die Reaktanden am aktiven Zentrum adsorbiert (2→3), dort findet die chemische Reaktion (4) statt. Anschließend werden die vorherigen Schritte in umgekehrter Reihenfolge erneut durchlaufen, nämlich Desorption (4→5), Porendiffusion (5→6) und abschließend Diffusion aus der Grenzschicht des Katalysators (6→7).

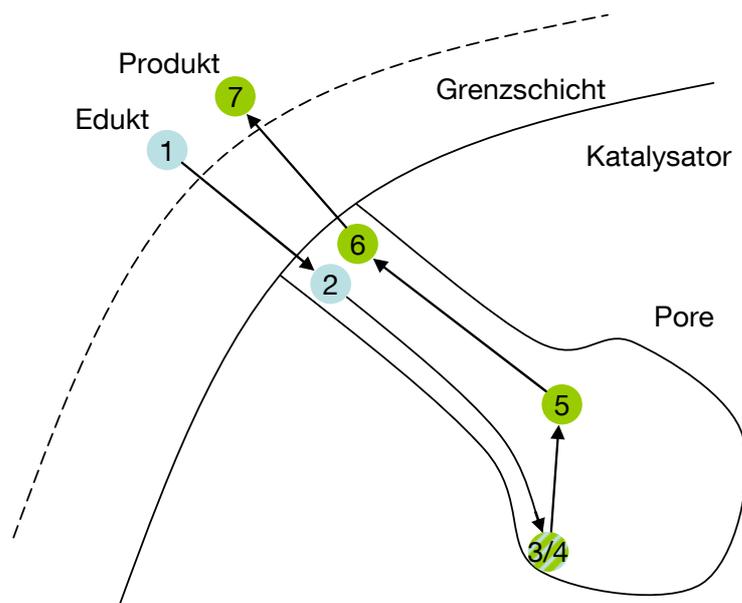


Abb. 2.15: Einzelschritte der heterogenen Katalyse. 1/7) Diffusion an die Katalysatoroberfläche, 2/6) Porendiffusion, 3/5) Adsorption/Desorption und 4) Reaktion.

Die Aufklärung der Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen stellt häufig ein noch nicht gelöstes Problem dar. Die hierfür notwendige Isolierung von Zwischenprodukten gestaltet sich schwierig, da diese nur in geringen Mengen von der Katalysatoroberfläche desorbieren und somit schwer nachzuweisen sind. Zudem verfügen heterogene Katalysatoren, anders als es bei den löslichen molekularen Katalysatoren der Fall ist, nicht über eine definierte Struktur. Die Anordnung der aktiven Atome an der Oberfläche hat Einfluss auf Struktur und Zusammensetzung der gesamten Oberfläche; besonders bei Mehrkomponentensystemen sind die aktiven Zentren nicht homogen über die Oberfläche und das Partikelinnere verteilt. Effekte wie kristalline Anisotropie und Fehlstellen sorgen für weitere Komplexität. Vor diesem Hintergrund müssen die für die Reaktionen verantwortlichen aktiven Zentren aufwändig charakterisiert werden. Die Inhomogenität der aktiven Zentren erschwert zusätzlich die Suche nach optimalen Reaktionsbedingungen. Die Reaktanden werden unterschiedlich stark an die aktiven Zentren gebunden, was sich in unterschiedlichen Aktivitäten äußert. Deshalb kann auch bei Temperaturen, bei der die meisten Zentren inaktiv sind, eine Reaktion beobachtet werden. ^[72]

Im Folgenden wird auf die Mechanismen der Olefin- sowie der Nitrilhydrierung im Detail eingegangen.

Nachdem der genaue Mechanismus der Olefinhydrierung über viele Jahre hinweg unbekannt blieb, gelang *Horiuti* und *Polanyi* im Jahr 1934 die Aufklärung des Mechanismus. Sie untersuchten die Geschwindigkeitsunterschiede von Hin- und Rückreaktion bei dem Wasserstoffaustausch zwischen Benzol und einer Platin- oder Nickeloberfläche.^[73] Dieser postulierte Mechanismus ist mit leichten Veränderungen heute noch gültig (Abb. 2.16). Im ersten Schritt des nach *Horiuti* und *Polanyi* benannten Mechanismus erfolgt die Adsorption beider Edukte, des Wasserstoffmoleküls und des Olefins, an der Katalysatoroberfläche, wodurch es zur Aktivierung der Moleküle kommt. Der Wasserstoff wird gespalten, es entstehen zwei reaktive Metall-Wasserstoff-Spezies und im Olefin wird die π -Bindung geschwächt. Nun folgt nacheinander die Übertragung zweier aktivierter Wasserstoffe auf das gebundene Olefin. Hierbei entsteht eine Metallalkyl-Spezies, die im zweiten Schritt irreversibel zum Alkan reagiert. Bis auf den letzten Schritt sind alle Reaktionen reversibel. Damit lässt sich auch die bei heterogenen Metallkatalysatoren häufig auftretende *cis/trans*-Isomerisierung erklären. Im ersten Schritt der *cis/trans*-Isomerisierung kommt es zuerst zu einer Rotation um die neu gebildete σ -Bindung der intermediär gebildeten Metallalkyl-Spezies. Danach erfolgen unter Umkehrung der bisherigen Reaktionen erst eine Dehydrierung und anschließend die Desorption des Moleküls. Die Tendenz zur *cis/trans*-Isomerisierung nimmt in folgender Reihe ab: Pd > Ni > Rh > Ru > Pt. Verantwortlich für die hohe Isomerisierungstendenz bei Palladium und Nickel ist die Adsorption über ein π -Allyl-Intermediat.^[74, 75]

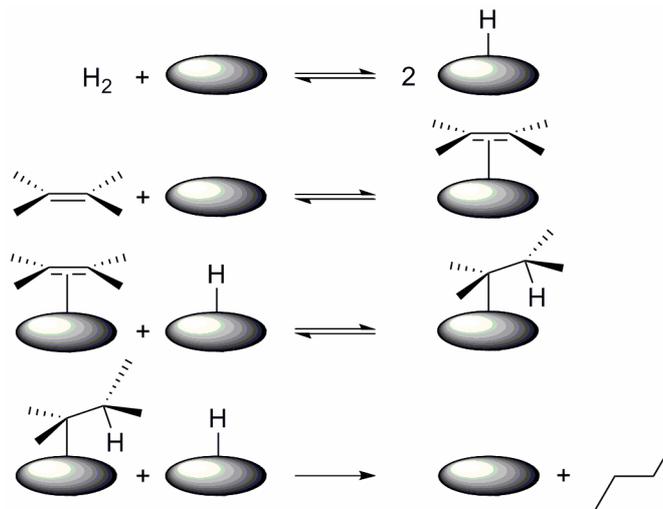


Abb. 2.16: Mechanismus der Alkenhydrierung nach *Horiuti* und *Polanyi*.

Ungeklärt ist bis jetzt die Frage, wie die Olefine genau an das Metallzentrum koordinieren. Diskutiert werden die zwei in Abb. 2.17 gezeigten Strukturen. Struktur **I** zeigt eine di- σ -Adsorption. Hier bilden sich bei der Adsorption des Alkens zwei Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Die Hybridisierung der Kohlenstoffatome liegt zwischen sp^3 und sp^2 . Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der Struktur **II** um eine σ -Hin- π -Rück-Bindung, die von einem bindenden π -Orbital des Olefins in ein leeres d-Orbital des Metalls erfolgt. Die Rück-Bindung erfolgt von einem vollen d-Orbital in ein antibindendes π^* -Orbital des Olefins. Hierbei ist nur ein Metallatom beteiligt. Theoretische Berechnungen für die Hydrierung von Ethen und Butadien mit Platin und Palladium zeigten, dass die Art der Wechselwirkung von der Art des Metalls und von der Geometrie abhängig ist. Die di- σ -Adsorption wird faktisch gegenüber der π -Adsorption bevorzugt. ^[76]



Abb. 2.17: Struktur **I**: di- σ -Adsorption, Struktur **II**: π -Adsorption.

Im Gegensatz zur Hydrierung ungesättigter C=C-Bindungen ist der Mechanismus der Hydrierung von Nitrilen nicht abschließend geklärt. Der erste Vorschlag hierzu kam 1905 von *Sabatier* und *Senderens*.^[77] Sie schlugen eine zweistufige Reaktion vor, in der sich zuerst ein Imin **I** bildet, welches im zweiten Schritt mit einem weiteren Wasserstoffmolekül zum primären Amin **II** weiterreagiert (Abb. 2.18). Neben der Bildung der gewünschten primären Amine wurde aber auch die Entstehung von sekundären Aminen **V** und tertiären Aminen **VII** beobachtet. Um die Bildung sekundärer Amine zu erklären, schlug *von Braun* 1923 zwei Routen vor, die heute noch diskutiert werden.^[78] Beide sind in Abb. 2.18 gezeigt. In der ersten Variante kommt es durch nucleophilen Angriff einesamins an einem Imin zur Bildung eines 1-Amino-dialkylamins **IV**. Die direkte Hydrogenolyse von **IV** ergibt das sekundäre Amin. Bei der zweiten Route greift ebenfalls ein Amin am Imin an. Hierbei bildet sich unter Abspaltung von Ammoniak eine Schiff'sche Base **III**. Durch Hydrierung der C=N-Doppelbindung entsteht **V**. Im Gegensatz zu dem durch *von Braun* vorgeschlagenen Mechanismus, wird heute von der Reversibilität der Teilschritte ausgegangen.^[79]

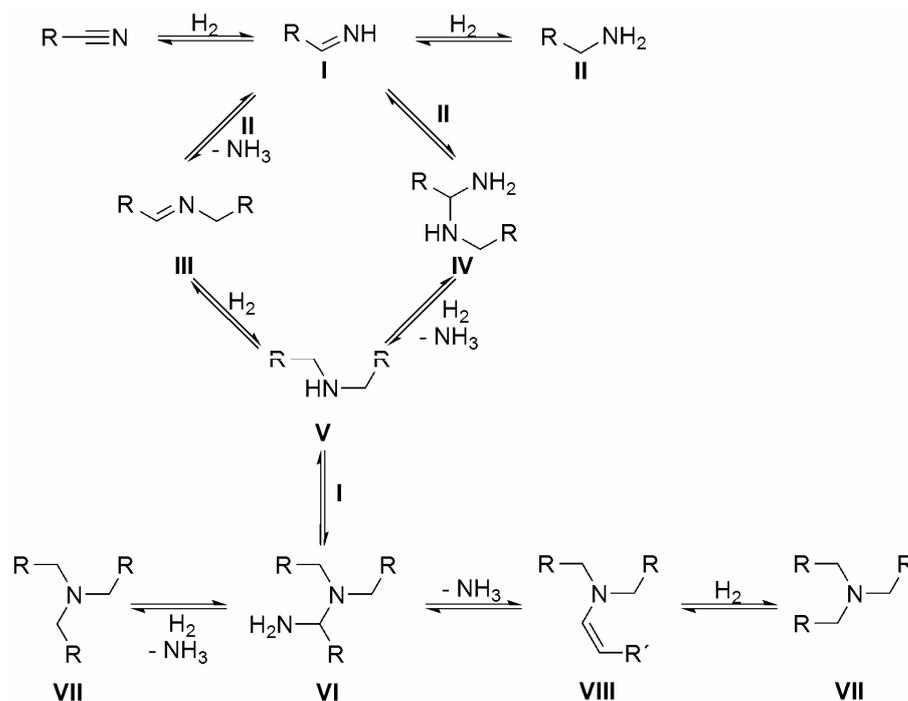


Abb. 2.18: Reaktionsschema zur Hydrierung von Nitrilen.

Die Bildung tertiärer Amine (Abb. 2.18) wurde erstmals von *Kindler* und *Hesse* beschrieben.^[80] Laut den Autoren erfolgt die Bildung der tertiären Amine entsprechend des durch *von Braun* für die Bildung sekundärer Amine beschriebenen Mechanismus. Ein Angriff von **V** an einem Imin führt zur Bildung eines Amino-trialkylamins **VI**, welches unter Hydrogenolyse zum tertiären Amin weiterreagiert. 34 Jahre später schlug *Greenfield* 1967 vor, dass **VI** unter NH_3 Abspaltung ein Enamin **VIII** bildet, welches dann zum *tert*-Amin **VII** hydriert wird.^[81]

Bis heute fehlt jedoch der endgültige Nachweis, nach welchem Mechanismus die Bildung der primären, sekundären und tertiären Amine erfolgt. Insbesondere fehlt der Nachweis der im Reaktionsschema 2.18 postulierten Zwischenprodukte **I**, **III** und **VI**. Die Literatur bleibt zu diesem Thema bis heute widersprüchlich. *Juday* und *Adkins* untersuchten 1955 die Reduktion von aliphatischen und aromatischen Nitrilen.^[82] Sie kamen zu dem Schluss, dass aliphatische Nitrile über den nach *von Braun* benannten Weg der direkten Hydrogenolyse von **IV** zum sekundären Amin reagieren. Aromatische Nitrile jedoch reagieren über eine Schiff'sche Base **III**. In anderen Untersuchungen konnte dagegen auch für aliphatische Nitrile die Entstehung von **III** und **VIII** mittels GC-MS nachgewiesen werden.^[79] Im Gegensatz dazu erfolgt die Bildung von Tribenzylamin bei der reduktiven Aminierung von Benzaldehyd über die direkte Hydrogenolyse, da hier kein für die Enamin-Bildung notwendiges β -H-Atom vorhanden ist.^[83]

Da die für den *von Braun*-Mechanismus wichtige Verbindung **I** sich bisher nicht nachweisen ließ, wurden weitere Konzepte entwickelt, um den Ablauf der Reaktion zu beschreiben (Abb. 2.19). So ist neben der symmetrischen Hydrierung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs, welche zu einem Imin (**I**) führt, noch die zweifache Hydrierung eines der beiden Atome denkbar. Werden zwei Wasserstoff-Atome an den Stickstoff angelagert, so bildet sich ein Carben (**II**). Bei der zweifachen Wasserstoffanlagerung an den Kohlenstoff wird ein Nitren (**III**) erhalten. Allerdings konnte keine dieser Strukturen und damit die

Art der Adsorption an der Oberfläche für diese Reaktion abschließend bewiesen werden. Neben den hier dargestellten Möglichkeiten sind unter anderem auch noch die Adsorption an mehrere Metallzentren sowie eine η^2 -Koordinierung denkbar. [84]

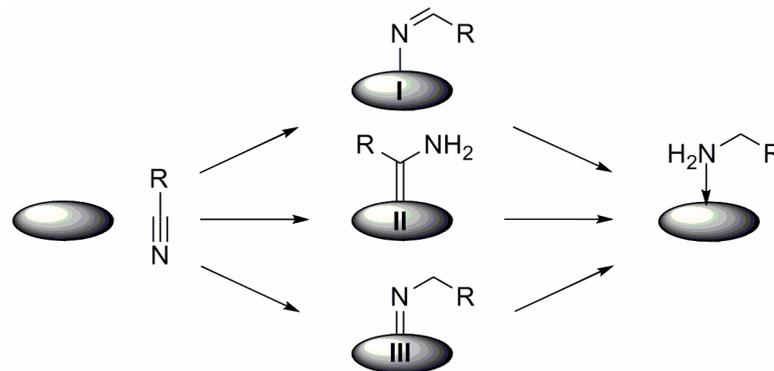


Abb. 2.19: Mögliche Oberflächenreaktionen bei der Hydrierung von Nitrilen.

Als sicher gilt hingegen, dass sowohl die Bildung des primärenamins als auch die des Dialkylimins an der Oberfläche des Katalysators ablaufen. [79, 85, 86] Dies geschieht an verschiedenen Arten von aktiven Zentren. [85] Dabei wird das Imin erst vom aktiven Zentrum desorbiert, nach Abnahme der Nitril-Konzentration wieder adsorbiert und anschließend hydriert.

2.2.2 Homogene Katalyse

2.2.2.1 Homogene Katalysatoren

Die wichtigsten homogenen Hydrierkatalysatoren sind neutrale oder kationische Komplexe der Metalle Ru, Rh und Ir. Die Metalle liegen in der Oxidationsstufe +1 beziehungsweise bei Ruthenium +2 vor. Als Liganden werden meist Halogene, Phosphane, Phosphite oder zweizählige Chelatliganden verwendet. Bei den zweizähligen Chelatliganden handelt es sich häufig um verbrückte PP- oder PN-Chelatliganden, wie Diphosphane oder Aminophosphane. [87]

Es gibt eine Vielzahl an Hydrierkatalysatoren, die auf diesem Bauprinzip beruhen,^[88] wobei der erste und bis heute wichtigste Katalysator zur homogenen Hydrierung von Olefinen der 1966 von *Wilkinson* entdeckte Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I)-Komplex (Wilkinson-Katalysator, Abb. 2.20) ist.^[89]

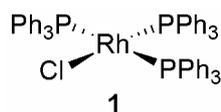


Abb. 2.20: Wilkinson-Katalysator $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Die übliche Synthese des Wilkinson-Katalysators erfolgt durch Reaktion von Rhodium(III)chlorid-Hydrat mit einem Überschuss an Triphenylphosphan in Ethanol. Dieser Katalysator ermöglichte erstmals eine kontrollierte Hydrierung von C=C-Doppelbindungen unter milden Bedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck). Ein weiterer Vorteil dieses Katalysators ist die hohe Selektivität für C=C-Doppelbindungen. Funktionelle Gruppen wie -CN, -OR, -COOR oder andere werden toleriert. Terminale Olefine reagieren schneller als interne oder cyclische.

Bei höheren Temperaturen oder hohem Druck kann eine Dimerisierung von zwei Katalysatormolekülen unter Abspaltung von zwei Phosphan-Liganden erfolgen (Abb. 2.21).^[90] Der hierbei gebildete Dimer-Komplex ist katalytisch inaktiv. Die Dimerisierung kann durch Phosphan-Zugabe verhindert werden, wodurch es zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zur aktiven Spezies **1** kommt.

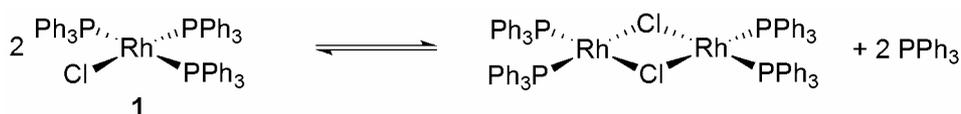


Abb. 2.21: Dimerisieren des Wilkinson-Katalysators.

Zur Beschleunigung der Hydrierung von Olefinen mit dem Wilkinson-Katalysator wurden Zusätze von Lewis-Säuren, wie $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ oder AlBr_3 untersucht.^[91, 92] Die Arbeitshypothese, dass durch die Lewis-Säuren die

Phosphanabspaltung vom Katalysator **1** beschleunigt wird, bestätigte sich allerdings für die untersuchten Lewis-Säuren nicht. Es wird vermutet, dass die Beschleunigung der Hydrierung mit $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ durch Bildung des Komplexes **2** verursacht wird (Abb. 2.22). Die beschleunigende Wirkung von AlBr_3 ist auf die Bildung des aktiveren Katalysators $\text{RhBr}(\text{PPh}_3)_3$ erklärt.

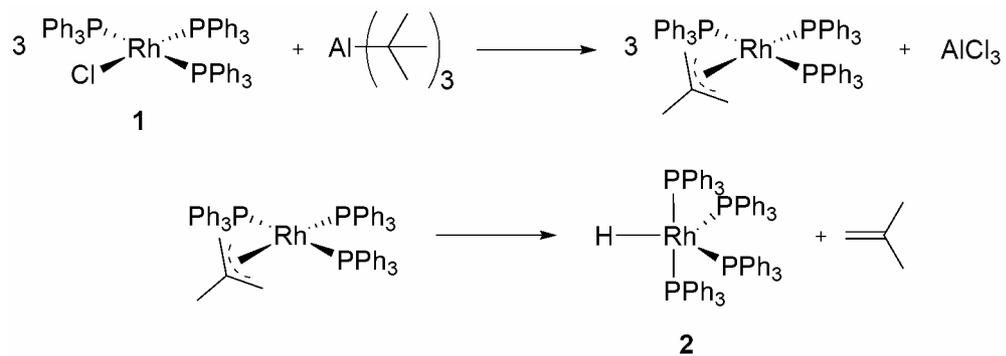


Abb. 2.22: Bildung von $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ aus **1** und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$.^[91]

Der Reaktionsmechanismus der Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator ist bis heute noch nicht abschließend geklärt; verschiedene Modelle diskutiert. Die bekanntesten Vorschläge stammen von *Halpern* und *Brown*. Eine genauere Betrachtung dieser beiden Mechanismen ist in Kapitel 2.2.2.2 zu finden.

Neben den Katalysatoren des Wilkinsons Typs zeichnen sich auch Rhodiumhydridokomplexe durch eine hohe Selektivität aus. Ein Vertreter dieses Typs ist $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Dieser Komplex wird zur selektiven Hydrierung von terminalen C=C-Doppelbindungen eingesetzt.^[93] Ionische Übergangsmetallkomplexe sind meist kationisch, wie der von *Schrock* und *Osborn* untersuchte $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Komplex.^[94] Zur Durchführung asymmetrischer Hydrierungen werden Katalysatoren mit optisch aktiven Diphosphan-Liganden verwendet. Wichtige Beispiele hierfür sind Katalysatoren vom Noyori-Typ.^[93]

Ein weiteres wichtiges Metall für die Hydrierung ungesättigter Verbindungen ist Ruthenium. Katalysatoren mit Ruthenium als Metallzentrum weisen jedoch bei der Hydrierung von C=C-Doppelbindungen generell eine schlechtere Aktivität als Rhodium-Katalysatoren auf. Dies ist besonders bei der Hydrierung von C=C-Doppelbindungen im Polymerrückgrad der Fall. ^[95, 96] Durch Anwendung härterer Reaktionsbedingungen z.B. durch Temperaturerhöhung kann die Aktivität von Katalysatoren auf Rutheniumbasis gesteigert werden. ^[97] Des Weiteren sind Ruthenium-Komplexe weniger selektiv. Sie reagieren mit Nitril-Gruppen zu primären, sekundären oder tertiären Aminen.

Das Potential von Ruthenium-Komplexen für die Hydrierung von Nitril-Gruppen wird mit Katalysator **3** (Abb. 2.23) demonstriert. ^[98] Mit diesem Katalysator ist die quantitative Hydrierung von Benzonnitril zu Benzylamin möglich.

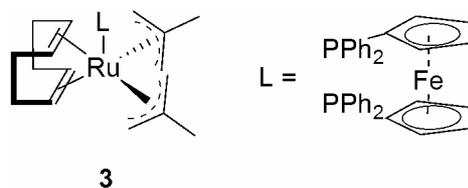


Abb. 2.23: Abbildung des Ruthenium-Komplexes **3** nach *Beller et al.*

Spezielle Katalysatoren auf der Basis von Ruthenium sind für die unterschiedlichsten Metathesereaktionen geeignet. Für die Metathese von Nitrilkautschuk eignen sich Katalysatoren vom *Grubbs-II-Typ*, vom *Grubbs-III-Typ* und vom *Hoveyda-Typ*. Bei der Metathese von Nitrilkautschuk liegt die durchschnittliche Zahl an effektiven Metatheseschnitten pro Katalysatormolekül bei Werten < 60. Durch den Zusatz von Lewis-Säuren wie Titan-(IV)-Ethoxylat und von ausgewählten ionischen Verbindungen wie LiBr gelang eine signifikante Steigerung der Metatheseaktivität dieser Katalysatoren. ^[99, 100] Es ist zu vermuten, dass die Beschleunigung mit Lewis-Säuren durch die Abspaltung von Liganden wie Triphenylphosphan, Pyridin- und Pyridinderivaten etc. verursacht wird. Über die Gründe für die

beschleunigende Wirkung ausgewählter Salze kann bisher nur spekuliert werden, zumal Cu(I) und Cu(II)-Salze die Aktivität der Katalysatoren bei der NBR-Metathese reduzieren. Dies ist insofern überraschend als *Grubbs* mit Cu(I) und Cu(II)-Salzen eine Beschleunigung von Metathesereaktionen (die NBR-Metathese wurde von *Grubbs* nicht untersucht) beobachtete. *Grubbs* erklärt den beschleunigenden Effekt durch eine Erhöhung der Abspaltungsgeschwindigkeit von Phosphan-Liganden mit Cu-Salzen. ^[101]

Über die Verwendung von Rhenium als Hydrierkatalysator wurde vor kurzen berichtet. ^[102] Falls Rhenium in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt, werden Olefine reversibel an das Metall angelagert. Liegt Rhenium in einer niedrigen Oxidationsstufe vor, werden Olefine stärker gebunden und die Bildung einer koordinativ ungesättigten Rheniumspezies ist nicht möglich. Die Rhenium(I)-Komplexe **4**, **5** und **6** zeichnen sich dadurch aus, dass nach Komplexierung eines Olefins durch β -Hydrid-shift eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum gebildet wird, an der eine oxidative Addition von Wasserstoff erfolgen kann.

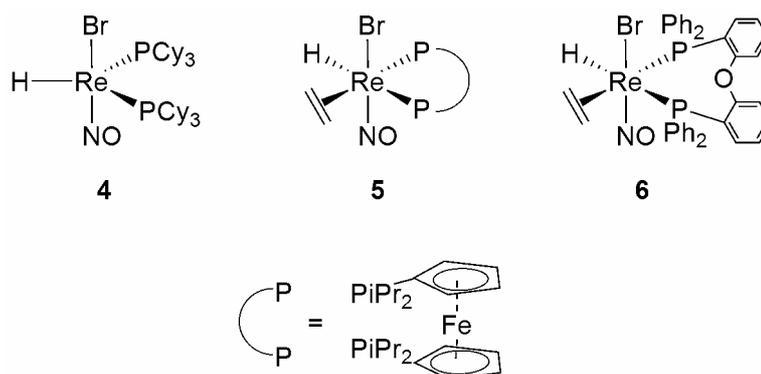


Abb. 2.24: Rhenium-Katalysatoren nach *Berke et al.*

Mit den Komplexen gelang die Hydrierung niedermolekularer Olefine in hohen Ausbeuten. ^[103] Des Weiteren ließen sich niedermolekulare Nitrile wie zum Beispiel Benzotrinitril zu Aminen hydrieren. ^[104]

2.2.2.2 Mechanismus der homogenen Katalyse

Homogene Hydrierungen können nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen, je nachdem welches der beiden Substrate zuerst an das Metallzentrum koordiniert wird. Wird Wasserstoff zuerst an den Katalysator koordiniert, spricht man von einem „Hydridmechanismus“. Erfolgt zuerst eine Anlagerung des Olefins spricht man von einem „Olefinmechanismus“.^[105] Beide Reaktionsmechanismen sind in Abb. 2.25 dargestellt. Der Hydridmechanismus wird bei ungeladenen Katalysatoren bevorzugt. Die Hydrierung mit kationischen Komplexen mit Diphosphan-Chelatliganden kann über den Olefinmechanismus beschrieben werden.^[105]

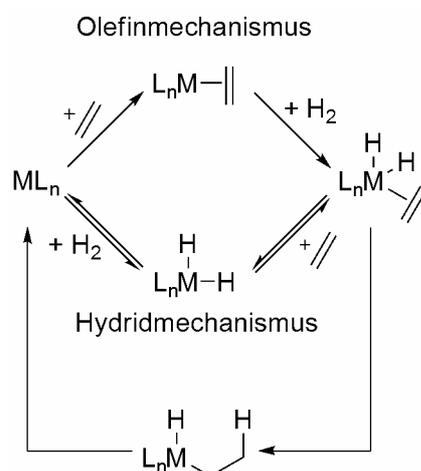


Abb. 2.25: Schema des Hydrid- und des Olefinmechanismus im Vergleich.^[105]

Von den vorgeschlagenen Modellen zur Olefinhydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator sollen die von *Halpern* und *Brown* im Detail diskutiert werden, da sie diejenigen sind, die am häufigsten in der Literatur zitiert werden, wobei der von *Halpern* veröffentlichte Mechanismus heute der meisten akzeptierte ist.^[88, 106, 107] Der vollständige Katalysezyklus nach *Halpern* (Abb. 2.26) gliedert sich in fünf Schritte. Im ersten Schritt wird einer der schwach gebundenen Phosphan-Liganden abgespalten und der Rhodium-Komplex **1** in seine aktive Form überführt. Hierbei entsteht der trigonal planare 14-Valenzelektronen-Komplex **I**. An diesen wird ein Wasserstoffmolekül durch oxidative Addition angelagert. Der entstehende Komplex **II** ist trigonal

bipyramidal. In den nächsten Schritten folgen Koordination und Insertion eines Olefins. Dabei bilden sich nacheinander die Verbindungen **III** und **IV**. Im Komplex **IV** sind der verbleibende Wasserstoff und die gebundene Kohlenstoffkette *trans*-ständig. Vor der Abspaltung des Alkans erfolgt eine Isomerisierung, wobei eine *cis*-Stellung der beiden Substituenten erreicht wird. ^[108] Durch reduktive Eliminierung des Alkans erfolgt aus **V** die Bildung des aktiven Katalysators **I**.

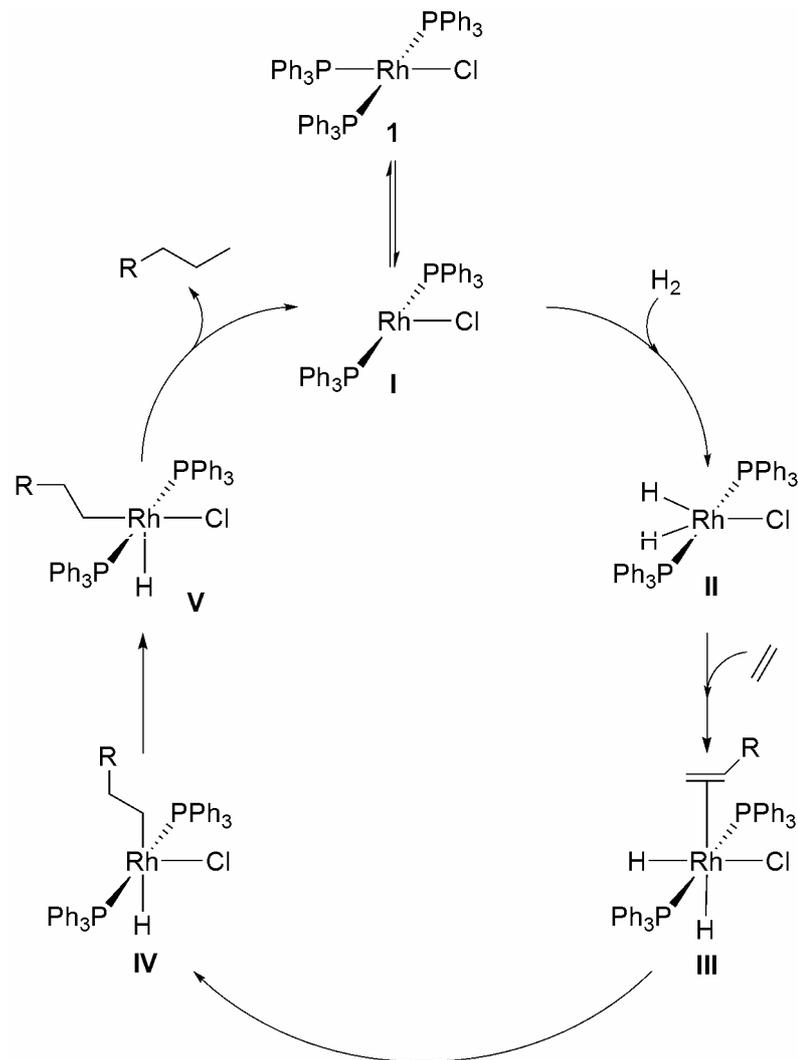


Abb. 2.26: Mechanismus der Olefinhydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator nach Halpern.

Ein weiterer wichtiger Vorschlag zum Reaktionsmechanismus ist von *Brown* veröffentlicht worden (Abb. 2.27).^[106] Im Gegensatz zum Mechanismus von *Halpern* erfolgt nach *Brown* vor der Anlagerung des Olefins eine Isomerisierung (**II**→**IIa**). Hierbei wird aus dem Intermediat **II**, in dem die Phosphan-Liganden in *trans*-Stellung stehen, das Intermediat **IIa** mit *cis*-ständigen Phosphanliganden gebildet. Der im *Halpern*-Mechanismus folgende Isomerisierungsschritt entfällt im Reaktionsschema nach *Brown*. Da im Komplex **IIIa** die sterische Abstoßung zwischen Phosphan-Ligand und Olefin im Vergleich zu Komplex **IV** des Reaktionsschemas 2.26 reduziert ist, nehmen die Autoren an, dass die Hydrierung sterisch anspruchsvoller Olefine bevorzugt nach dem in Abb. 2.27 skizzierten Mechanismus abläuft.

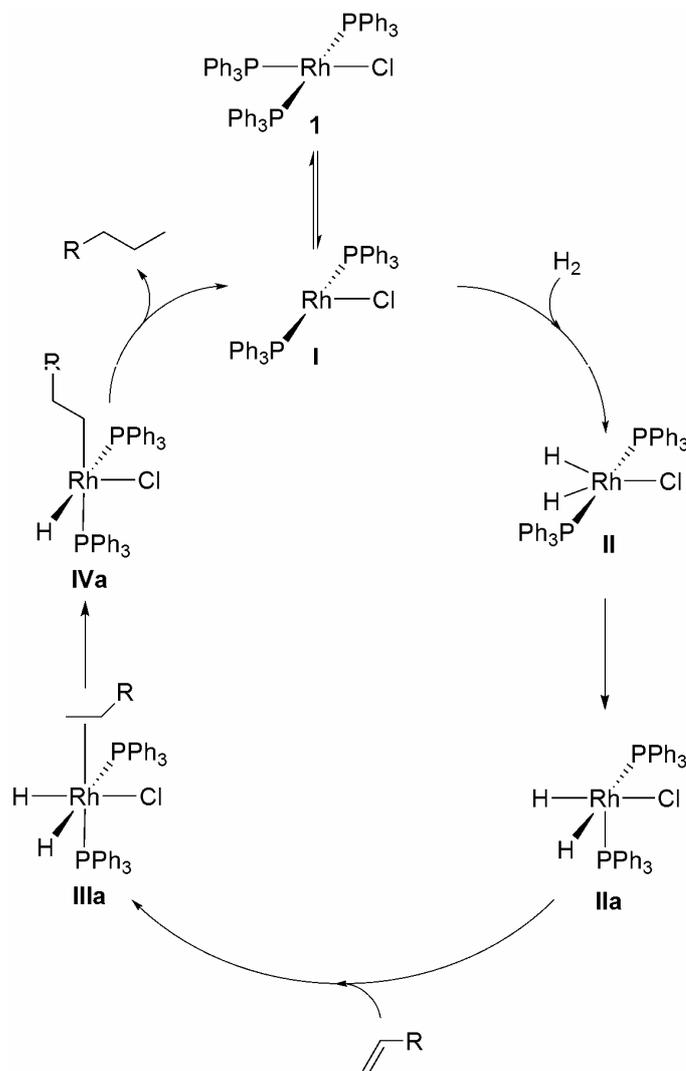


Abb. 2.27: Mechanismus der Olefinhydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator nach *Brown*.

Bisher sind nur wenige Intermediate bei der Olefinhydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator nachgewiesen (**I**, **II**, **III**). Die Restlichen wurden nur postuliert. Theoretische Berechnungen des Energieprofils des Mechanismus nach *Halpern* zeigten, dass die Insertion des Olefins und die anschließende Isomerisierung die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind. Die restlichen Reaktionen sind exotherm mit geringen oder vernachlässigbaren Energiebarrieren. ^[109] Die gleichen Berechnungen für den *Brown* Mechanismus zeigen hohe Energiebarrieren für den Isomerisierungsschritt von **II** zu **IIa** und für die Eliminierung des Alkans. ^[110] Für die Koordination des Olefins wurde nur eine geringe Energiebarriere berechnet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Eliminierung des Alkans. In einer zusammenfassenden Betrachtung ist der von *Halpern* vorgeschlagene Mechanismus aus elektronischen Gründen zu bevorzugen.

2.3 Hydridübertragung

Die reduzierende Wirkung von Metallhydridverbindungen - insbesondere auf Basis von Bor- und Aluminiumverbindungen - ist schon seit den 40er Jahren bekannt. Die wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Natriumtetrahydridoborat (NaBH_4) und Lithiumtetrahydridoaluminat (LiAlH_4). ^[111] ^[112] Eine geringere Bedeutung hat das so genannte „Superhydrid“ (Trialkylborohydrid¹). Die Trialkylborohydride sind sehr starke Reduktionsmittel, die mit geringer Selektivität mit den meisten funktionellen Gruppen reagieren. LiAlH_4 ist ein etwas schwächeres Reduktionsmittel, mit dem sehr viele funktionelle Gruppen reduziert werden können. Die Reaktivität von NaBH_4 ist im Vergleich mit diesen zwei Reduktionsmitteln wesentlich schwächer. Mit NaBH_4 lassen sich nur Aldehyde, Ketone und Säurechloride reduzieren. Durch Auswahl des Lösemittels, Gegenions und/oder der Substituenten können die

¹ allgemeine Formel: MHBR_3 ; wobei M = Li, Na und K; R= Alkyl- oder Alkoxyrest

sterischen und elektronischen Eigenschaften sowohl von Tetrahydridoborat als auch von Tetrahydridoaluminat derart beeinflusst werden, dass die Reaktiväten gezielt erhöht und/oder reduziert werden können. ^[113, 114]

2.3.1 Hydridüberträger zur Reduktion von Nitril-Gruppen

Für die Reduktion von Nitril-Gruppen zu Aminen sind starke Reduktionsmittel notwendig. Geeignete Reagenzien hierfür sind Trialkylborohydride, DIBAH¹ und LiAlH₄, wobei die Reaktivität der genannten Reduktionsmittel vom ersten zum dritten abnimmt. LiAlH₄ zeigt eine so hohe Reaktivität, dass es fast alle Kohlenstoff-Heteroatom-Mehrfachbindungen reduziert. Dagegen werden isolierte C=C-Doppelbindungen nicht angegriffen. NaBH₄ ist normalerweise nicht in der Lage, Nitrile zu reduzieren. Durch den Zusatz von Übergangsmetallsalzen, wie CoCl₂ oder NiCl₂ (Cokatalysatoren), lässt sich die Reaktivität von NaBH₄ entsprechend erhöhen. Hierbei reagiert das Borhydrid mit dem Metallsalz und bildet eine intermetallische Verbindung in Analogie zu den bereits erwähnten Nickelboriden (vergleiche Kapitel 2.2.1.1). ^[115]

Die erste LiAlH₄-Synthese erfolgte durch die Umsetzung von LiH mit einem Überschuss an AlCl₃. ^[111] Die industrielle Synthese erfolgt aus den Elementen Na und Al, die unter hohem Wasserstoffdruck bei hohen Temperaturen unter Bildung von NaAlH₄ reagieren, das anschließend mit LiCl zu LiAlH₄ umgesetzt wird. ^[56] Natriumborhydrid kann durch die Reaktion von Trimethylborat mit NaH bei Temperaturen von 250 °C hergestellt werden. ^[116] Trialkylborohydride werden durch die Reaktion der entsprechenden Trialkylborane mit Metallhydriden hergestellt. ^[116]

¹ DIBAH: Diisobutylaluminiumhydrid

protoniert. Dies tritt laut Literatur besonders bei Substanzen auf, die das dabei intermediär entstehende Carbanion gut stabilisieren können. ^[120]

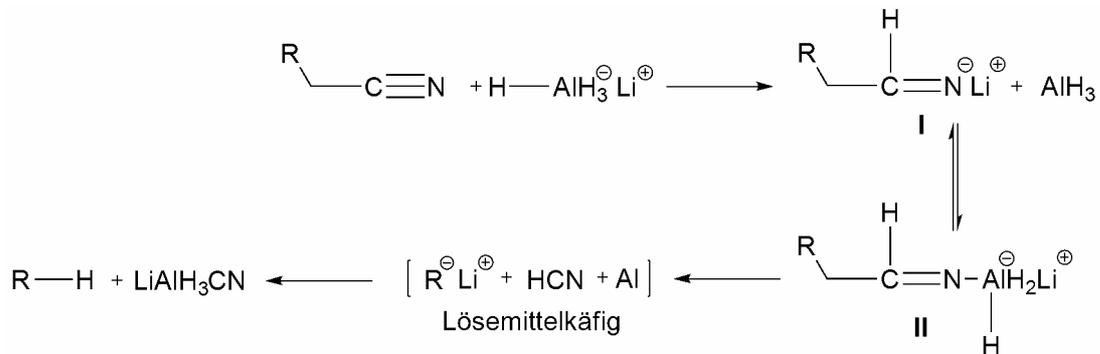


Abb. 2.29: Mechanismus der Decyanierung von Nitrilen mit LiAlH₄. ^[120]

2.4 Hydrierung von Nitrilkautschuk

Durch nachträgliche Modifizierung können Polymere hergestellt werden, die auf direktem Weg nicht oder häufig nur mit schlechter Wirtschaftlichkeit herstellbar sind. Ausgewählte Beispiele für die industrielle Modifikation von Polymeren sind Hydrolyse, Metathese, Halogenierung, Sulfochlorierung und Hydrierung. Eine sehr wichtige Modifikationsreaktion ist die Hydrierung ungesättigter Polymerer.

Bei Hydrierreaktionen sind die Wahl des Katalysators und die Reaktionsbedingungen entscheidende Faktoren. Der Katalysator muss für eine quantitative Hydrierung über eine ausreichend hohe Aktivität verfügen. Falls das Polymer ausser olefinischen Doppelbindungen weitere funktionelle Gruppen enthält, muss der Katalysator ausserdem eine hohe Selektivität aufweisen. Dies wird am Beispiel des Nitrilkautschuks besonders deutlich. Werden in einer nichtselektiven Reaktion außer olefinischen Doppelbindungen auch Nitrilgruppen hydriert, kann dies zur Bildung von sekundären und tertiären Aminen führen, wobei auch eine Verknüpfung von zwei oder mehreren Polymerketten stattfinden kann. Auch wenn nur wenige intermolekulare Reaktionen stattfinden, führt dies zu einer Vergrößerung der Molmasse. ^[17] und

gegebenenfalls zu einer Vernetzung des Polymeren. Im Extremfall führt eine derartige Nebenreaktion zu einer Vergelung des gesamten Reaktionsansatzes.

Ein weiterer wichtiger Aspekt sind die Katalysatorkosten. Da die für die industrielle Hydrierung von Nitrilkautschuk eingesetzten Katalysatoren auf teuren Edelmetallen basieren, müssen die Edelmetalle zurück gewonnen werden, um die Katalysatorkosten in einem wirtschaftlich vertretbaren Rahmen zu halten. Durch die Katalysatorrückgewinnung entstehen zusätzliche Kosten, da hierfür ein separater Verfahrensschritt notwendig ist.

Unabhängig von der Art des eingesetzten Katalysatorsystems und der Art der Rückgewinnungsmethode ist die Metallausbeute bei der Rückgewinnung nicht quantitativ. Bei Verwendung von Hydrierkatalysatoren auf Basis teurer Edelmetalle (Rhodium und Palladium) und teurer Liganden führen diese Ausbeuteverluste, selbst wenn diese niedrig sind, zu einer signifikanten Erhöhung der effektiven Katalysatorkosten. Auf der anderen Seite sind diese Ausbeuteverluste die Basis für erhebliche Einsparpotentiale, falls es gelingt, die Katalysatoren auf der Basis teurer Edelmetalle durch preiswertere Metalle zu ersetzen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass bei Verwendung von preiswerten Katalysatoren unter wirtschaftlichen Aspekten eine Katalysatorrückgewinnung ganz unterbleiben kann.

Am besten geeignet für die Hydrierung von NBR sind homogene Rhodium(I)- und heterogene Palladium-Katalysatoren. Die für diese Reaktion bekannten Katalysatoren werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

Neben den erwähnten Verfahren ist es auch möglich, H-NBR über ein Redox-System, bestehend aus Hydrazinhydrat und Wasserstoffperoxid mit Borsäure als Katalysator, herzustellen.^[121] Bei diesem Verfahren verläuft die Hydrierung in der Latexphase. Nachteil des Verfahrens ist, dass der Kautschuk bei der Hydrierung sehr stark vergelt.

2.4.1 Heterogen katalysierte Hydrierung von NBR

Die heterogene Hydrierung von NBR erfolgt großtechnisch mit Palladium als aktivem Metall. Palladium zeigt sowohl eine hinreichend hohe Aktivität als auch eine ausreichende Selektivität. Eine komplette Hydrierung des Kautschuks wird mit 0,01-1 Gew.-% Palladium bezogen auf den Kautschuk erreicht. Um eine vollständige Hydrierung mit geringerer Palladiummenge zu erzielen, werden Metalle der 1.-6. Gruppe, wie Ca, Ti, Zr und V als Promotoren eingesetzt. ^[122]

Palladium wird in geträgerter Form eingesetzt, wobei sowohl poröse Träger wie Aktivkohle, Silicagel, Diatomeenerde oder Aluminiumoxid als auch nicht poröse wie Erdalkalicarbonat geeignet sind. ^[123] Die Menge an Palladium beträgt ca. 1 % bezogen auf den Träger. Zur Herstellung des aktiven Katalysators wird der Träger, zum Beispiel Aktivkohle, in eine wässrige Lösung der Palladiumsalze getaucht; wobei insbesondere Chloride oder Acetate verwendet werden. Nach der Imprägnierung des Trägers werden die Metallsalze mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie Formaldehyd, im Alkalischen reduziert. ^[124]

Üblicherweise wird die Hydrierung in niedermolekularen Ketonen bei 50 °C und einem Wasserstoffdruck von 50 bar in Polymerlösungen mit 10 Gew.-% Kautschuk durchgeführt. ^[125]

Nach der Hydrierung wird der Katalysator durch Zentrifugation oder Filtration abgetrennt. Hierfür muss die hochviskose Polymerlösung verdünnt werden. Edelmetall, das sich bei der Hydrierung vom Träger ablöst, liegt in so feinteiliger Form vor, dass es mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nicht abgetrennt werden kann. Der heterogene Katalysator ist nach der Abtrennung im Prinzip wieder verwendbar, wobei nur das vom Träger abgelöste Metall ersetzt werden muss. In der Praxis zeigen zurückgewonnene heterogene Katalysatoren jedoch reduzierte Aktivitäten. Zur Kompensation dieses Aktivitätsverlusts muss deshalb ein erheblicher Anteil des zurückgewonnenen Katalysators durch frischen Katalysator ersetzt werden, um die Hydriereffizienz des Katalysators beim erneuten Einsatz konstant zu halten.

2.4.2 Homogen katalysierte Hydrierung von NBR

Für die Hydrierung von Nitrilkautschuk mit homogenen Katalysatoren haben nur der Wilkinson-Katalysator **(1)** und $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ **(2)** (Abb. 2.30) großtechnische Bedeutung.^[126] Mit beiden Katalysatoren gelingt eine quantitative Hydrierung der C=C-Doppelbindungen, ohne dass es zu einer Reduktion von Nitril-Gruppen kommt.

Üblicherweise wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 100 °C und 150 °C und einem Druck von 30-85 bar durchgeführt.^[126] Im unteren Druckbereich dauert eine vollständige Hydrierung über 10 Stunden. Bei Erhöhung des Drucks und ansonsten gleichen Bedingungen kann die Reaktionsdauer auf wenige Stunden reduziert werden. Für die Hydrierung wird eine Lösung mit 10 Gew.-% Kautschuk eingesetzt, was eine hohe Viskosität der Kautschuklösung zur Folge hat.

Kinetische Untersuchungen der Hydrierung des Nitrilkautschuks wurden sowohl für **1**^[127] als auch für **1** und **2** durchgeführt.^[128] Als Lösemittel wurden bei diesen Untersuchungen sowohl Chlorbenzol als auch 2-Butanon eingesetzt. Bei Verwendung von Chlorbenzol ist eine höhere Temperatur (80 °C) notwendig, um in derselben Zeitspanne den gleichen Hydriergrad wie mit 2-Butanon (40 °C) zu erzielen. Dagegen wird mit Chlorbenzol eine höhere Selektivität für endständige Doppelbindungen gefunden.^[127] Bei Verwendung von Brombenzol und 1,2-Dichlorbenzol wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen niedrigere Hydriergrade als mit Chlorbenzol gefunden.^[129]

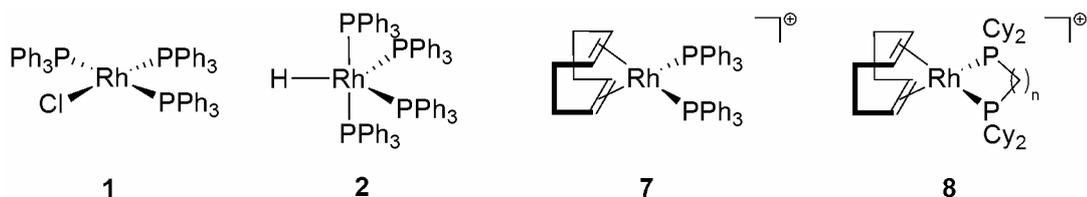


Abb. 2.30: Rh-basierte Katalysatoren für die Hydrierung von Nitrilkautschuk ($n = 2,3,4$).

Mit den Komplexen **1** und **2** werden durch Erhöhung von Temperatur und Wasserstoffdruck die Hydriergeschwindigkeiten gesteigert. Bei niedrigem Wasserstoffdruck beträgt die Reaktionsordnung bezüglich des Wasserstoffdrucks 1. Bei hohem Wasserstoffdruck ändert sich die Reaktionsordnung (0. Ordnung bezüglich des Wasserstoffdrucks).^[127] Bezüglich der Konzentrationen des Katalysators und der Doppelbindungen werden mit beiden Katalysatoren Reaktionen 1. Ordnung gefunden. Dagegen nimmt bei beiden Katalysatoren die Hydriergeschwindigkeit mit steigendem Acrylnitrilgehalt des Kautschuks ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Nitril-Gruppen an aktive Zentren der Katalysatoren gebunden werden, wodurch der Katalysator partiell vergiftet wird.^[127] Als Ergebnis der kinetischen Untersuchungen lässt sich zusammenfassen, dass der Wilkinson-Katalysator (**1**) eine etwas höhere Aktivität als **2** aufweist.^[95]

Ein Reihe weiterer Rh-basierter Katalysatoren, in denen Rhodium in der Oxydationsstufe +1 vorliegt, wurde auf ihre Eignung für die selektive Nitrilkautschukhydrierung untersucht (Abb. 2.30). Wird ein COD-Ligand (Komplex **7**) an das Metallzentrum gebunden, resultiert eine geringfügig schlechtere katalytische Aktivität als bei **1**. Werden bei Katalysator **7** die beiden Triphenylphosphan-Liganden durch einen zweizähligen Diphosphan-Liganden (**8**) ersetzt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter ab, wobei die Aktivität umso geringer ist, je kürzer die verbrückende Kette der Diphosphane ist.^[130]

In der Literatur wurde auch über den Einsatz von Ruthenium-Komplexen für die Hydrierung von Nitrilkautschuk berichtet. Die meisten der untersuchten Ruthenium-Komplexe weisen geringere Selektivitäten als die bekannten Rhodium-Komplexe auf. Als Folge hiervon neigen diese Rutheniumkomplexe zur Bildung sekundärer und tertiärer Amine. Durch die Nebenreaktionen nimmt die Molmasse des Nitrilkautschuks bei der Hydrierung zu. Häufig tritt auch eine Vergelung des Polymers ein. Die Vergelung kann durch Zugabe primärer Amine oder organischer Säuren teilweise oder ganz verhindert werden.^[131]

Mit speziellen Ruthenium-Komplexen, die in ihrer Struktur dem Wilkinson-Katalysator ähnlich sind, werden quantitative Hydrierungen ohne

Gelbildung erreicht. Ein Beispiel für einen derartigen Rutheniumkatalystor ist der in Abb. 2.31 gezeigte Komplex **9**. Eine Verbesserung der Selektivität von **9** gelingt durch Substitution eines Triphenylphosphan-Liganden mit einem Liganden „R“, der Wasserstoff, Styryl und Aryl sein kann (**10**).^[95] Als Lösemittel für Komplexe des Typs **10** eignen sich insbesondere Ketone. Spezielle Varianten von **10** können auch in Chlorbenzol eingesetzt werden.^[97] Mit Komplexen des Typs **11** ist bei hohen Temperaturen und ohne Zusatz von Additiven eine quantitative Hydrierung von NBR möglich.^[97] Charakteristisch für die hohe Selektivität von **11** ist der geringe Anstieg der Molmasse des Nitrilkautschuks bei der Hydrierung. Komplexe des Typs **10** mit Osmium als Zentralatom wurden ebenfalls mit Erfolg eingesetzt.^[97]

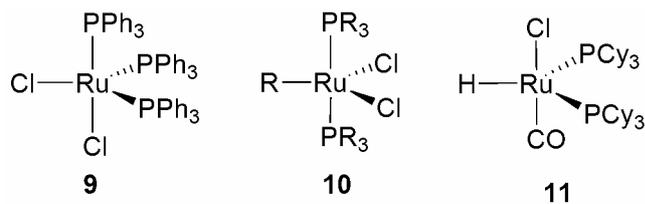


Abb. 2.31: Ru-basierte Katalysatoren für die Hydrierung von Nitrilkautschuk (R = H, Styryl, Aryl).

Nach der Hydrierung wird das im Katalysator enthaltene Edelmetall zurückgewonnen. Hierzu muss die Viskosität der Kautschuklösung vor der Katalysatorrückgewinnung durch Verdünnung reduziert werden. Übliche Feststoffkonzentrationen bei der Katalysatorrückgewinnung liegen bei unter 5 Gew.-%.

Bei Verwendung löslicher Katalysatoren erfolgt die Katalysatorrückgewinnung durch Adsorption an einem geeigneten Träger, wie zum Beispiel Siloxan-Copolymerisaten.^[132] Bei dieser Art der Rückgewinnung werden nur das Edelmetall und keine Liganden aus der Polymerlösung abgetrennt. Vor diesem Hintergrund ist darauf zu achten, dass die Kosten für die Liganden der bei der Hydrierung eingesetzten Katalysatoren nicht zu hoch sind. Aufgrund des Ligandenverlusts etc. sind homogene Katalysatoren nach der

Rückgewinnung inaktiv und können nicht ohne chemische Modifikation wieder verwendet werden. Zur Wiederverwendung der Edelmetalle werden die mit Edelmetall beladenen organischen Trägermaterialien verascht. Das in der Asche enthaltene Edelmetall wird extrahiert und einer ab initio Synthese des Katalysators zugeführt.

Sämtliche Katalysatoren (Basis Rhodium, Ruthenium, Osmium und Palladium) führen bei der Hydrierung des Nitrilkautschuks zu einem mehr oder weniger deutlichen Anstieg der Molmasse. Aus diesem Grund waren zu Beginn der Markteinführung von hydriertem Nitrilkautschuk nur Typen mit hohen Molmassen, die insbesondere im Spritzgußverfahren schwierig zu verarbeiten sind, verfügbar. Erst durch die Reduktion der Molmasse des Nitrilkautschuks vor der Hydrierung mittels eines weiteren Reaktionsschrittes, nämlich der Kreuzmetathese mit einem niedermolekularen Olefin, wurden H-NBR-Typen mit niedrigen Molmassen zugänglich.

3 Zielsetzung

Die Hydrierung von Nitrilkautschuk wird in technischem Maßstab sowohl mit homogenen als auch mit heterogenen Katalysatoren durchgeführt. Als homogene Katalysatoren werden die beiden Rhodium-Komplexe $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ eingesetzt. Bei der heterogenen Katalyse kommt geträgertes Palladium zum Einsatz. Sowohl die homogenen als auch die heterogenen Katalysatoren sind wegen der hohen Preise der verwendeten Edelmetalle teuer. Für eine wirtschaftliche Herstellung des hydrierten Nitrilkautschuks ist daher bei beiden Verfahren die Rückgewinnung der Edelmetalle nach Abschluss der Hydrierung notwendig.

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens für hydrierten Nitrilkautschuk sollten im ersten Schritt Katalysatoren auf der Basis preiswerter Metalle, die aus wirtschaftlichen Gründen nach der Hydrierung nicht zurück gewonnen werden müssen, geprüft werden. Hierfür sollten sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren eingesetzt werden.

Bei den heterogenen Katalysatoren ist Nickel von besonderem Interesse, da es preiswert ist und eine hohe Aktivität bei der Hydrierung niedermolekularer Olefine aufweist. Auch eine selektive Hydrierung niedermolekularer Olefine ist mit Nickel möglich. In der vorliegenden Arbeit sollten folgende Nickel-Katalysatoren, die kommerziell verfügbar sind bzw. problemlos im Labor hergestellt werden können, untersucht werden:

- undotiertes Raney-Nickel
- mit Mo, Fe oder Pd dotiertes Raney-Nickel
- kolloidales Nickel
- Nickelborid

Im Zusammenhang mit der heterogenen Katalyse sollten außerdem Raney-Cobalt, Palladium und Platinoxid geprüft werden.

Bei der homogenen Hydrierung sollte geprüft werden, inwiefern sich neuartige Rhenium-Komplexe, die vom Arbeitskreis *Berke* von der Universität Zürich zur Verfügung gestellt wurden, für die selektive Hydrierung der Doppelbindungen des Nitrilkautschuks eignen. Diese Katalysatoren wurden im Arbeitskreis *Berke* mit Erfolg für die selektive Hydrierung niedermolekularer olefinischer Nitrile eingesetzt. ^[59]

Des Weiteren sollte untersucht werden, inwiefern die Aktivität des Wilkinson-Katalysators durch geeignete Zusätze gesteigert werden kann. Aus der Literatur ist bekannt, dass Lewis-Säuren einen positiven Einfluss auf die Hydrierung von 1-Hexen. ^[91, 92] haben. Es sollte geprüft werden, inwiefern die beschleunigende Wirkung dieser Zusätze auf die Hydrierung von Nitrilkautschuk übertragbar ist. Zudem sollte die Wirkung von Salzen wie KBr und Bu₄NBr sowie weiterer Lewis-Säuren wie Ti(OEt)₄, Nb(OEt)₅, Ti(OiPr)₄, Ti(OtBu)₄ und Ti(OnBu)₄ untersucht werden. Für diese Additive wurde vor kurzem bei Ruthenium-haltigen Katalysatoren des *Grubbs-II-* und des *Hoveyda-II-* Typs bei der Kreuzmetathese von Nitrilkautschuk mit 1-Olefinen eine beschleunigende Wirkung festgestellt. ^[99]

Bisher kann vollhydrierter Nitrilkautschuk nur peroxidisch vulkanisiert werden. Für alternative Vernetzungsreaktionen müssen im Polymer eine ausreichende Zahl funktioneller Gruppen wie zum Beispiel Carboxyl-, Säureanhydrid-, Ester- und Amino-Gruppen vorhanden sein. Da die Einführung von Amino-Gruppen durch Reduktion bereits vorhandener Nitril-Gruppen prinzipiell möglich ist, sollten in einer weiteren Zielrichtung der vorliegenden Arbeit, Möglichkeiten zur Einführung von Aminogruppen durch Reduktion von Nitrilgruppen untersucht werden.

Prinzipiell ist eine Reduktion von Nitril-Gruppen des Nitrilkautschuks in zwei Verfahrensvarianten möglich:

- 1) parallel mit der Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen des Nitrilkautschuks

2) im Anschluss an die Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen des Nitrilkautschuks

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wurde in dieser Arbeit ausschließlich Verfahrensvariante 2) angewandt.

Für die Reduktion der CN-Gruppen von vollhydriertem Nitrilkautschuk sollten wiederum sowohl heterogene als auch homogene Katalysatoren sowie polare Hydrierreagenzien (Hydridüberträger), die für die Reduktion niedermolekularer Nitrile geeignet sind, geprüft werden.

Als heterogene Katalysatoren sollten undotiertes Raney-Nickel, Raney-Cobalt und geträgertes Palladium getestet werden.

Bei den homogenen Katalysatoren sollte die Eignung neuartiger Rhenium-Katalysatoren, die von *Prof. Berke* von der Universität Zürich zur Verfügung gestellt wurden, sowie bekannte Ruthenium-Katalysatoren untersucht werden.

Des Weiteren sollten für die Reduktion der CN-Gruppen Hydridüberträger wie das „Superhydrid“ (Natriumtriethylborohydrid), LiAlH_4 sowie NaBH_4 mit CoCl_2 -Zusätzen eingesetzt werden.

Zusammengefasst ergeben sich folgende zwei zentrale Fragestellungen, die in der vorliegenden Arbeit systematisch untersucht wurden:

- Suche nach neuen wirtschaftlichen Katalysatoren für die selektive Hydrierung der C=C-Doppelbindungen von NBR
- Selektive Reduktion der Nitril-Gruppen von H-NBR zu Amino-Gruppen

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hydrierung der Doppelbindungen in NBR

Im ersten Teil der Arbeit wurde geprüft, ob für die selektive Hydrierung der olefinischen Doppelbindung von Nitrilkautschuk Katalysatoren auf der Basis preiswerterer Metalle geeignet sind. Hierfür wurden zunächst heterogene und dann homogene Katalysatoren untersucht.

4.1.1 Heterogene Katalysatoren

Aufgrund der Eignung heterogener Nickelkatalysatoren für die Hydrierung niedermolekularer Olefine stand Nickel im Fokus der Untersuchungen. Es wurden drei undotierte Katalysatoren (Ra-Ni₁, Ra-Ni₂ und Ra-Ni₃) von verschiedenen Herstellern getestet. Des Weiteren wurden die Hydrieraktivitäten von mit Promotoren (Fe, Mo, Pd) dotierten Raney-Katalysatoren untersucht (Tab. 4.1). Die Katalysatoren wurden in aktivierter Form und unter Wasser gelagert, bezogen. Weitere charakteristische Kenngrößen der verwendeten Katalysatoren sind in Kapitel 7.1.2 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Die verwendeten Raney-Katalysatoren.

Kürzel	Al Gew.- %	Promoter		Hersteller
		Art	Gew.-%	
Ra-Ni ₁	3-6	-	-	<i>Strem</i>
Ra-Ni ₂	3-7	-	-	<i>H.C Stark</i>
Ra-Ni ₃	< 15	-	-	<i>Evonik</i>
Ra-Ni ₄	2-5	Mo	0,5-3	<i>H.C Stark</i>
Ra-Ni ₅	4-7	Fe	12-15	<i>H.C Stark</i>
Ra-Ni ₆		Pd	Gew.-%	<i>H.C Stark</i>
Ra-Co	< 5	-	-	<i>H.C Stark</i>

Neben den Skelett-Katalysatoren wurde auch die Eignung von kolloidalem Nickel, das in-situ hergestellt wurde, sowie NiB auf seine Eignung als Hydrierkatalysator geprüft. Zur Vervollständigung des Sortiments heterogener Hydrierkatalysatoren wurden auch Katalysatoren auf der Basis von Co, Pt und Pd, auf ihre Verwendungsmöglichkeit geprüft. Raney-Cobalt wurde in Form eines Skelettmetalls und Palladium in geträgerter Form (Aktivkohle) eingesetzt. Platin wurde als PtO₂ (Adams-Katalysator) verwendet.

Die Hydrierversuche wurden mit dem Nitrilkautschuk Perbunan® N 3435, der von der *Lanxess Deutschland GmbH* zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. Dieser Nitrilkautschuk wurde durch Emulsionspolymerisation hergestellt und hat einen Gehalt von 34 Gew.-% Acrylnitril und eine Mooneyviskosität (ML1+4/100°C) von 35 Mooneyeinheiten. Bei den Versuchen wurden zwei Produktionspartien desselben Nitrilkautschuks (NBR₁ und NBR₂) eingesetzt.

Um den Einfluss der im Kautschuk enthaltenen Nitril-Gruppen zu untersuchen, wurde ein Vergleichsversuch mit einem Kautschuk ohne Nitril-Gruppen, nämlich Emulsions-Polybutadien (E-BR), der als Labormuster ebenfalls von der *Lanxess Deutschland GmbH* zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt.

Außerdem wurde Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en) als Feedstock für die Hydrierung eingesetzt (Abb. 4.1), das von *Schneider* in seiner Doktorarbeit durch ROMP¹⁶ in DCM hergestellt wurde. Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en) enthält im Gegensatz zu den durch Emulsionspolymerisation hergestellten Kautschuken (NBR₁, NBR₂ und E-BR) keine Restmengen an Hilfsstoffen aus der Emulsionspolymerisation.^[100] Das für die Untersuchungen eingesetzte Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en) hat eine Molmasse von M_n=7 kg/mol und

¹⁶ ROMP: **R**ing **O**pening **M**ethathesis **P**olymerisation (engl.)

entspricht in seiner Mikrostruktur einem teilhydrierten NBR mit 40 % Acrylnitril. Im Gegensatz zu Nitrilkautschuk, der sowohl *cis*- als auch *trans*-ständige Doppelbindungen enthält, weist Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en) ausschließlich *cis*-ständige Doppelbindungen auf.

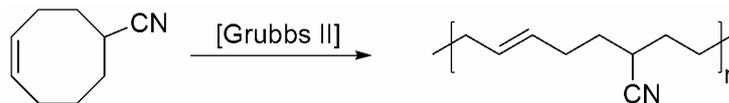


Abb. 4.1: Reaktionsschema der ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en.

In einem typischen Hydrierversuch wurde das doppelbindungshaltige Polymer (NBR₁, NBR₂, E-BR bzw. Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en)) klein geschnitten und über Nacht bei Raumtemperatur unter Argon in einem Kolben gelöst. Vor dem Einsatz des unter Wasser gelagerten Raney-Katalysators wurde das Wasser unter Schutzgas entfernt und der wasserfeuchte Katalysator drei Mal mit Ethanol gespült. Restmengen an Ethanol wurden anschließend unter Hochvakuum entfernt. Nach dem Trocknen des Katalysators wurde die Kautschuklösung im Argongegenstrom zum dem, in einem Schlenk-Kolben vorgelegten Katalysator, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einen inertisierten 250 ml-Laborautoklaven gegeben, der mit Wasserstoff beaufschlagt und in einem Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Um die Reaktion zu beenden, wurde der Wasserstoff abgelassen und das Polymer in Methanol gefällt. Das Polymer wurde erneut in THF gelöst und wieder in Methanol gefällt. Anschließend wurde das restliche Lösemittel im Hochvakuum restlos entfernt. Nach der Aufarbeitung wurden die erhaltenen Polymere durch NMR- und ATR-IR-Spektroskopie sowie durch GPC-Messungen charakterisiert. Die Hydriergrade wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Des Weiteren wurde mittels ATR-IR- und NMR-Spektroskopie geprüft, ob bei der Hydrierung Amino-Gruppen gebildet wurden.

Die mit dem Raney-Katalysator Ra-Ni₁ durchgeführten Versuche sowie wesentliche Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2: Einfluss von Katalysatormenge und Reaktionszeit auf die Hydrierung von NBR. Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% NBR in THF, Ra-Ni₁, 100 bar, 160 °C.

Versuch	Kautschuk	Katalysator 10 ⁻³ mol / g NBR	Reaktionszeit h	Hydriergrad %
1	NBR ₁	0,17	6	3
2	NBR ₁	3,4	17	5
3	NBR ₁	6,8	17	14
4	NBR ₁	3,4	43	12
5	NBR ₂	6,8	17	3

Die Versuche wurden jeweils in THF bei 160 °C und 100 bar Wasserstoffdruck durchgeführt, wobei die Katalysatorkonzentration (0,17 Gew.%, 3,4 Gew.% und 6,8 Gew.%) und die Reaktionszeit (6, 17 und 43 Stunden) variiert wurden. Des Weiteren wurde die Hydrierung mit den Nitrilkautschukchargen NBR₁ und NBR₂ unter identischen Bedingungen durchgeführt (Versuche 3 und 5).

Wie man in Tab. 4.2 sieht, nimmt der Hydriergrad durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration und durch Verlängerung der Hydrierzeit zu. Bei Versuch 3 wird mit 14 % der höchste Hydriergrad erreicht. Des Weiteren zeigt sich, dass unter identischen Reaktionsbedingungen der bei NBR₂ erzielte Hydriergrad mit 3 % sehr viel niedriger als bei NBR₁ ist (14 %).

Es ist zu vermuten, dass als Ursache für die unterschiedliche Hydrierfähigkeit von NBR₁ und NBR₂ unterschiedliche Restgehalte der bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Hilfsstoffe infrage kommen.

Die mit dem Raney-Katalysator Ra-Ni₂ durchgeführten Versuche sowie wesentliche Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefasst.

Tab. 4.3: Einfluss der Katalysatormenge auf die Hydrierung von NBR₁.
Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% NBR₁ in THF, Ra-Ni₂, 100 bar, 160 °C, 17 h.

Versuch	Katalysator 10 ⁻³ mol / g NBR ₁	Hydriergrad %
6	3,4	14
7	6,8	9
8	13,6	2

Die Versuche mit Ra-Ni₂ wurden wie in der vorhergehenden Versuchsserie in THF bei 160 °C und 100 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Im Gegensatz zur vorhergehenden Versuchsserie wurde die Reaktionszeit bei 17 Stunden konstant gehalten und nur die Katalysatorkonzentration variiert (3,4, 6,8 und 13,6 Gew.-%). In der Versuchsserie 4.3 wurde ausschließlich die Nitrilkautschukcharge NBR₁ eingesetzt.

Die Versuche mit Ra-Ni₂ zeigen ein anderes Bild als die vorhergehende Versuchsserie mit Ra-Ni₁. Im Gegensatz zu Ra-Ni₁ wird mit Ra-Ni₂ bei der niedrigsten Katalysatorkonzentration der höchste Hydriergrad gefunden.

In Abb. 4.2 werden die mit Ra-Ni₁ und Ra-Ni₂ bei Katalysatorkonzentrationen von $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol Katalysator / g NBR₁ und $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol Katalysator / g NBR₁ erzielten Hydriergrade (Werte aus Tab. 4.2 und Tab. 4.3) in einer graphischen Darstellung verglichen.

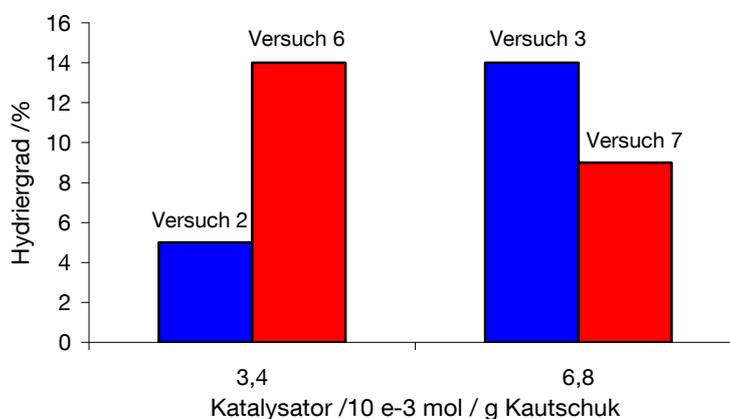


Abb. 4.2: Vergleich der erreichten Hydriergrade mit Ra-Ni₁ (blau) und Ra-Ni₂ (rot).
Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% NBR₁ in THF, 100 bar, 160 °C, 17 h.

Wie man in Abb. 4.2 sieht, weist Ra-Ni₁ (Versuch 2) bei der niedrigen Katalysatorkonzentration von $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol Katalysator / g NBR₁ eine geringere Aktivität als Ra-Ni₂ (Versuch 6) auf. Bei Verdopplung der Katalysatorkonzentration auf $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol Katalysator / g NBR₁ kehren sich die Aktivitäten der beiden Katalysatoren um. Als Resultat wird bei Ra-Ni₁ (Versuch 3) eine höhere Aktivität als bei Ra-Ni₂ (Versuch 7) gefunden. Eine Erklärung für diesen Effekt kann nicht gegeben werden.

Außer Ra-Ni₁ und Ra-Ni₂ wurde in einer weiteren Versuchsserie der undotierte Raney-Katalysator Ra-Ni₃ eingesetzt (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Einfluss des Katalysators auf die Hydrierung von NBR₂.

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% NBR₂ in THF, Katalysator: $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol / g NBR₂, 100 bar, 160 °C, 17 h.

Versuch	Katalysator	Hydriergrad %
6	Ra-Ni ₂	3
9	Ra-Ni ₃	2

Ziel der Versuche 6 und 9 ist ein Aktivitätsvergleich von Ra-Ni₂ und Ra-Ni₃. Die Reaktionsbedingungen sind identisch mit denen der beiden vorhergehenden Versuchsserien, wobei der schlecht hydrierbare NBR₂ eingesetzt wurde. Nach 17 h Hydrierzeit wurden bei beiden Versuchen innerhalb der Fehlergrenze identische Hydriergrade von 2 und 3 % gefunden, so dass nicht entschieden werden kann, welcher der beiden Katalysatoren der aktivere ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Hydrieraktivitäten der undotierten Raney-Katalysatoren Ra-Ni₁, Ra-Ni₂ und Ra-Ni₃ selbst unter den gewählten harten Reaktionsbedingungen von 100 bar / 160 °C für die Hydrierung von NBR nicht ausreichend ist (maximaler Hydriergrad nach 17 h: 14 %). Des Weiteren ist anzumerken, dass die Qualität des NBR-Feedstocks

auf die Hydrieraktivität von undotiertem Raney-Nickel einen starken Einfluss hat, mit NBR₁ höhere Hydriergrade als mit NBR₂ erreicht wurden.

Im nächsten Schritt wurden in den Versuchen 10 bis 13 die Hydrieraktivitäten von Raney-Nickel-Katalysatoren, die sich in der Art der Dotierung (Mo, Fe, Pd) unterscheiden, untersucht (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Einfluss von Promotoren auf die Hydrierung von NBR.

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% NBR₁ in THF, $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol Nickel / g NBR₁, 17 h.

Versuch	Promoter		Druck bar	Temperatur °C	Hydriergrad %
	Art	Gew.-%			
10	Mo	0,5-3	100	160	6
11	Mo	0,5-3	140	180	0
12	Fe	12-15	140	180	1
13	Pd	0,25	140	180	3

Die Reaktionsbedingungen sind bei Versuch 10 identisch mit denen der vorhergehenden Versuchsserien. Bei den Versuchen 11, 12 und 13 wurden die Reaktionsbedingungen verschärft (Erhöhung des Drucks von 100 auf 140 bar und Erhöhung der Temperatur von 160 auf 180°C). Wie man in Tab. 4.5 sieht, sind die mit den dotierten Katalysatoren erzielbaren Hydriergrade unabhängig von den Reaktionsbedingungen niedriger als die mit dem bisher besten undotierten Katalysator Ra-Ni₁.

Als wesentliche Ergebnisse müssen festgehalten werden:

1. Bei Nitrilkautschuk beträgt der mit undotiertem Raney-Nickel maximal erzielbare Hydriergrad nur 14%. Auch durch Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen kann dieser Wert nicht erhöht werden.
2. im Gegensatz zur Hydrierung niedermolekularer Olefine^[40] führt eine Dotierung des Raney-Nickels bei der Hydrierung von Nitrilkautschuk zu keiner Aktivitätssteigerung.

3. Die Hydrieraktivität hängt von der Charge des eingesetzten Nitrilkautschuks ab.
4. Die bei Nitrilkautschuk erzielbaren Hydriergrade liegen deutlich unter den Hydriergraden, die bei der Hydrierung niedermolekularer Olefine gefunden werden. ^[67]

Denkbare Ursachen für die unterschiedliche Hydrierbarkeit von Nitrilkautschuk und niedermolekularen Olefinen sind eine Deaktivierung der Katalysatoren durch Katalysatorgifte oder eine Blockierung aktiver Katalysatorzentren durch eine Adsorption des Nitrilkautschuks. Mögliche Ursachen für die schlechte Hydrierbarkeit von Nitrilkautschuk werden in Kapitel 2.1.1 zusammen mit weiteren experimentellen Befunden im Detail diskutiert.

Für eine umfassende Bewertung der Hydrieraktivität von Nickel wurde auch der Einsatz von kolloidalem Nickel geprüft. Diese Versuche wurden insbesondere deswegen durchgeführt, da kolloidales Nickel bereits im großtechnischen Maßstab für die Hydrierung doppelbindungshaltiger Polymere eingesetzt wurde (Styrol/Isopren/Styrol-Blockcopolymeren von *Shell/Kraton*). Des Weiteren gibt es in der Patentliteratur Beispiele für die Verwendung von kolloidalem Nickel für die Hydrierung von Vinyl-Polybutadien ^[133] und für die Hydrierung von statistischen Butadien/Isopren-Copolymeren. ^[65]

Das eingesetzte kolloidale Nickel wurde durch Reduktion von Nickel-(II)-Octanoat mit Triethylaluminium in-situ hergestellt ^[65]. Die Reaktionsbedingungen und die wesentlichen Ergebnisse der mit kolloidalem Nickel durchgeführten Hydrierversuche 14 bis 18 sind in Tab. 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.6: Hydrierung mit kolloidalem Nickel bei Variation der Katalysatorkonzentrationen.
Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₁ in Toluol, 3 h.

Versuch	Katalysator 10 ⁻⁵ mol Ni / g NBR ₁	Lösemittel	Druck bar	Temperatur °C	Hydriergrad %
14	2,44	Toluol	10	60	3
15	4,88	Toluol	100	130	6
16	9,76	Toluol	100	130	5
17	4,88	Toluol	100	160	3
18	4,88	THF	100	130	6

Druck und Temperatur von Versuch 14 entsprechen den Bedingungen der Patentbeispiele^[65]. Bei den Versuchen 15, 16, 17 und 18 wurden der Druck und die Temperatur gegenüber den Patentbeispielen drastisch erhöht.

Wie man in Tab. 4.6 sieht, wurden bei der Hydrierung von Nitrilkautschuk mit kolloidalem Nickel bei sämtlichen Reaktionsbedingungen nur mäßige Hydriererfolge erzielt. Da kolloidales Nickel für Isopren/Styrol-Blockcopolymere, Vinypolybutadien und Butadien/Isopren-Copolymere ein guter Hydrierkatalysator ist, kann die schlechte Hydrierbarkeit des Nitrilkautschuks nicht dadurch erklärt werden, dass in den Versuchen 15 -18 ein polymerer Feedstock eingesetzt wurde. Die schlechte Hydrierbarkeit des Nitrilkautschuks muss durch die Anwesenheit von Nitril-Gruppen und/oder durch Restmengen an Hilfsmitteln in dem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Nitrilkautschuk erklärt werden.

Da mit den bisher eingesetzten Nickel-Katalysatoren nur geringe Hydriergrade erzielt wurden, wurde auch die Eignung von NiB sowie von Katalysatoren auf Basis der Metalle Pt, Pd und Co geprüft. Eingesetzt wurden PtO₂, NiB, Pd und Raney-Cobalt. NiB wurde, wie in der Literatur bekannt, aus NaBH₄ und NiCl₂ hergestellt.^[53] Das erhaltene schwarze Pulver wurde direkt für die Hydrierung eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen sowie die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.7 zusammengefasst.

Tab. 4.7: Vergleich verschiedener heterogener Katalysatoren für die Hydrierung von NBR₁.
Reaktionsbedingungen: 0,62 Gew.-% NBR₁ in DCM, 100 bar, 17 h.

¹⁾ auf Aktivkohle

Versuch	Katalysator		Temperatur °C	Hydriergrad %
	Art	10 ⁻³ mol / g NBR ₁		
19	PtO ₂	0,022	130	0
20	NiB	1,7	160	9
21	Pd ¹⁾	6,8	160	0
22	Ra-Co	6,8	180	0

Die untersuchten Pt-, Pd- und Co-Katalysatoren zeigten weder Hinweise auf eine Hydrierung der C=C-Doppelbindungen noch auf die Reduktion der Nitril-Gruppen. Ausnahme ist NiB, mit dessen Hilfe 9 % der olefinischen Doppelbindungen hydriert werden konnten.

Obwohl die ausgewählten Pt-, Pd- und Co-Katalysatoren alle dafür bekannt sind, dass sie ungesättigte niedermolekulare Verbindungen auch unter milden Bedingungen hydrieren, war mit diesen Katalysatoren eine quantitative Hydrierung von Nitrilkautschuk nicht möglich. ^[67]

Obwohl bei den bisherigen Untersuchungen eine große Bandbreite heterogener Katalysatoren eingesetzt wurde und obwohl die Reaktionsbedingungen in weiten Bereichen variiert wurden, konnte kein heterogener Katalysator, der für die Hydrierung von Nitrilkautschuk geeignet ist, gefunden werden. Da die bisher eingesetzten heterogenen Katalysatoren eine Hydrierung niedermolekularer Olefine, teilweise unter milderem als den angewandten Bedingungen ermöglichen, muss angenommen werden, dass bei der Hydrierung von Nitrilkautschuk die Katalysatoren vergiftet werden. Prinzipiell denkbar ist eine Deaktivierung durch Nitril- oder Amino-Gruppen, die stärker als Olefine an die aktiven Zentren der Katalysatoren gebunden werden und die aktiven Stellen des Katalysators blockieren. ^[66, 67] Weitere denkbare Ursachen sind Restmengen an Hilfsmitteln wie Emulgatoren, Molmassenregler, Abstoppageantien, Alterungsschutzmittel etc., die bei der Herstellung des

Nitrilkautschuks durch Emulsionspolymerisation eingesetzt werden und als Katalysatorgifte bei der Hydrierung wirken.

Um herauszufinden, wodurch die heterogenen Katalysatoren vergiftet werden, wurden weitergehende Hydrierversuche mit dem bei den bisherigen Untersuchungen als aktivstem Katalysator identifizierten (Ra-Ni_1) durchgeführt. Hierfür wurden zwei Kontrollversuche durchgeführt, bei denen NBR zum einen durch Polybutadien (E-BR), das durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurde und zum anderen durch Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en), abgekürzt als PCCO, das mittels ROMP in einem Lösungsprozess hergestellt wurde, ersetzt wurde.

Da Polybutadien ebenso wie NBR ein ungesättigtes Polymerrückgrad, aufweist, ist im Falle, dass E-BR hydrierbar ist, offensichtlich, dass die im NBR enthaltenen Nitril-Gruppen direkt oder indirekt (nach Hydrierung zum Amin) als Katalysatorgift wirken. Für den Fall, dass E-BR nicht hydrierbar ist, kommen sowohl die Nitril-Gruppen als auch Restmengen an Hilfsstoffen aus der Emulsionspolymerisation als Katalysatorgifte infrage. Da Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en) mittels Lösungspolymerisation hergestellt wurde, enthält es keine für eine Emulsionspolymerisation spezifischen Hilfsmittel. Für den Fall, dass PCCO nicht hydrierbar ist, wirken Nitril-Gruppen als Katalysatorgifte. Falls PCCO hydrierbar ist, stören die polymerfixierten Nitril-Gruppen die Hydrierung nicht, sondern die gesuchten Katalysatorgifte sind unter den Restmengen der bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Hilfsstoffe zu suchen.

Die Ergebnisse der Versuche zur Hydrierung von E-BR sind in Tab. 4.8 zusammengefasst.

Tab. 4.8: Hydrierung von E-BR mit Raney-Nickel.Reaktionsbedingungen: $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol Ra-Ni₁ / g Kautschuk, 100 bar, 160 °C, 17 h.

Versuch	Kautschuk		Lösemittel	Hydriergrad %
	Art	Gew.-%		
3	NBR ₁	1	THF	14
23	E-BR	1	Toluol	0
24	E-BR	0,6	DCM	0

Die Hydrierung von E-BR erfolgte mit den Lösemitteln Toluol und DCM (Versuche 23 und 24). Im Vergleich mit dem bei NBR (Versuch 3, aus Tab. 4.2 übernommen) erzielten Hydriergrad (14 %) sind die Hydriergrade von E-BR (0%) signifikant schlechter. Dies ist ein starker Hinweis dafür, dass Restmengen eines oder mehrerer der bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Hilfsmittel bei den Hydrierungen von E-BR und NBR als Katalysatorgifte wirken können.

Die mit Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en) (PCCO) durchgeführten Hydrierversuche sowie die bei diesen Versuchen erzielten Ergebnisse sind in Tab. 4.9. zusammengefasst.

Tab. 4.9: Untersuchung des Einflusses der Nitril-Gruppen auf die Hydrierung von NBR.Reaktionsbedingungen: 0,9 Gew.-% Kautschuk in THF, $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol Ra-Ni₁ / g Kautschuk, 100 bar, 160 °C, 17 h.¹⁾ Poly-*cis*-cyanocyclooct-4-en (PCCO).

Versuch	Kautschuk	Hydriergrad %
25	PCCO ¹⁾	40
3	NBR ₁	14
26	NBR ₂	3
27	NBR ₂ aus Versuch 26	1

Bei der Hydrierung von PCCO wurde ein Hydriergrad von 40 % erzielt. Dieser Hydriergrad liegt deutlich über dem höchsten mit NBR erhaltenen Wert

(14 % bei Versuch 3 in Tabelle 3.2). Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass NBR ein Katalysatorgift enthält.

Um herauszufinden, ob das im NBR enthaltene Katalysatorgift mit Raney-Nickel entfernt oder unschädlich gemacht werden kann, wurde NBR₂, das eine niedrigere Hydrieraktivität als NBR₁ aufweist, zweimal mit Ra-Ni₁ umgesetzt. Hierfür wurde das nach Hydrierung mit Ra-Ni₁ erhaltene Polymer (Versuch 26) nach der üblichen Aufarbeitung mit frischem Katalysator versetzt und erneut hydriert (Versuch 27).

Es ist überraschend, dass der Hydriergrad bei Versuch 27 (1 %) niedriger als bei Versuch 26 (3 %) ist. Das bedeutet, dass das oder die in NBR₂ enthaltene(n) Katalysatorgift(e) sind durch Umsetzung mit Raney-Nickel nicht oder nur unvollständig entfernbar. Dies ist ein Hinweis dafür, dass das fragliche Katalysatorgift entweder nicht schwefelhaltig ist oder dass es mehrere Katalysatorgifte gibt, von denen nur das schwefelhaltige Gift deaktiviert wird.

Da schwefelhaltige Verbindungen mit Triphenylphosphan reagieren, sollte außerdem untersucht werden, ob durch Triphenylphosphanzusätze höhere Hydriergrade zu erzielen sind (Tab. 4.10).

Tab. 4.10: Einfluss von PPh₃ auf die Hydrierung von NBR.

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in THF, $2 \cdot 10^{-3}$ mol Ra-Ni₂ / g NBR₂, 100 bar, 160 °C, 17 h.

Versuch	Additiv		Hydriergrad %
	Art	10^{-3} mol / g NBR	
28	PPh ₃	0,038	0

Wie man in Tab. 4.10 sieht, ergab sich auch bei Zusatz von Triphenylphosphan nur ein Hydriergrad von 0 %. Hieraus kann gefolgert werden, dass als Katalysatorgift(e) mit hoher Wahrscheinlichkeit andere als schwefelhaltige Verbindungen infrage kommen.

Das Ziel, mit heterogenen Katalysatoren einen vollhydrierten Nitrilkautschuk herzustellen, wurde trotz Variation des Katalysators (Metallart, Form, Promoter), Katalysatorkonzentration, Druck, Temperatur, Lösemittel und Substrat nicht erreicht. Eine wesentliche Erkenntnis dieser Versuche ist, dass die im Nitrilkautschuk enthaltenen Nitril-Gruppen mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht für die schlechte Hydrierbarkeit verantwortlich sind. Der Hauptgrund für die schlechte Hydrierbarkeit sind im Nitrilkautschuk enthaltene Restmengen der bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Hilfsstoffe. Da die Hydrieraktivität des Nitrilkautschuks weder durch Umsetzung mit Raney-Nickel noch durch Zusatz von Triphenylphosphan verbessert werden kann, muss vermutet werden, dass andere als schwefelhaltige Verbindungen als Katalysatorgift infrage kommen.

4.1.2 Hydrierversuche mit homogenen Katalysatoren

Im Rahmen der Arbeiten zur Reduktion der Katalysatorkosten mit homogenen Katalysatoren wurden zwei Arbeitsrichtungen verfolgt. Zum Einen wurde die Eignung von Rheniumkatalysatoren, die vom Arbeitskreis *Berke* (Universität Zürich) zur Verfügung gestellt wurden, geprüft (Kapitel 4.1.2.1). In einer zweiten Arbeitsrichtung wurde geprüft, ob sich die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators durch geeignete Zusätze erhöhen lässt (Kapitel 4.1.2.2).

4.1.2.1 Rhenium-Katalysatoren

Für die Versuche wurden die neuartigen Rhenium(I)-Komplexe **4**, **5** und **6**, die am Lehrstuhl von *Prof. Berke* in Zürich synthetisiert wurden, als Katalysator für die Hydrierung von Nitrilkautschuk geprüft (Abb. 4.3).

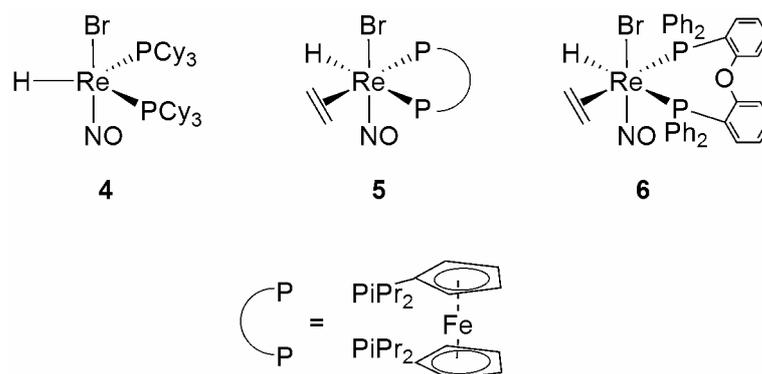


Abb. 4.3: Rhenium-Katalysatoren aus dem Arbeitskreis *Berke* (Universität Zürich).

Da sich nach Untersuchungen von *Berke* die in Abb. 4.3 aufgeführten Rhenium-Verbindungen für die selektive Hydrierung niedermolekularer nitrilhaltiger Olefine eignen, schien ihr Einsatz für die Hydrierung von Nitrilkautschuk vielversprechend.

In einem typischen Hydrierversuch wurde der Nitrilkautschuk bzw. 5-Hexennitril über Nacht in einem Laborautoklaven mit Rührer und Elektroheizung unter Argon-Atmosphäre und bei Raumtemperatur in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. In einigen Versuchen wurde auf Empfehlung von *Berke* versucht, die Aktivität der Katalysatoren mit NBu_4Br -Zusätzen zu erhöhen. Nach Zugabe des potentiellen Aktivators NBu_4Br wurden der vorgesehene Wasserstoffdruck und die Reaktionstemperatur eingestellt. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe des im gleichen Lösemittel gelösten Katalysators gestartet. Zur Beendigung des Versuchs wurde der Wasserstoff abgelassen und das Polymer in Methanol gefällt. Nach der Aufarbeitung wurden die erhaltenen Polymere durch NMR- und ATR-IR-Spektroskopie sowie durch GPC-Messungen charakterisiert.

Vor der Durchführung von Hydrierversuchen mit Nitrilkautschuk wurde im ersten Schritt geprüft, ob sich die Rhenium-Verbindungen tatsächlich, wie von *Berke* kommuniziert, für eine selektive Hydrierung olefinischer Doppelbindungen in Gegenwart von Nitril-Gruppen eignen. Hierfür wurde in

einem Modellexperiment die Hydrierung von 5-Hexennitril durchgeführt. 5-Hexennitril wurde ausgewählt, da der Abstand zwischen der Nitril-Gruppe und der Doppelbindung dem einer alternierenden Sequenz von Butadien und Acrylnitril in Nitrilkautschuk entspricht (Abb. 4.4).

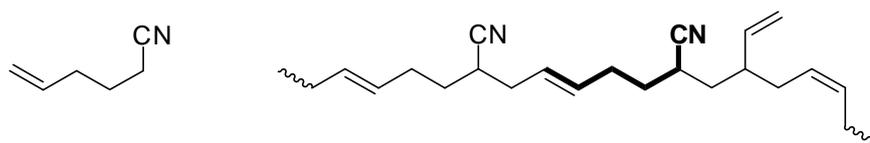


Abb. 4.4: 5-Hexennitril und Nitrilkautschuk.

Für die Hydrierung von 5-Hexennitril mit dem Rheniumkomplex **4** wurden die in Tab. 4.11 zusammengefassten Reaktionsbedingungen angewandt.

Tab. 4.11: Hydrierung von 5-Hexennitril mit **4**.

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% 5-Hexennitril in Toluol.

Versuch	Löse- mittel	Katalysator 10 ⁻⁶ mol / g 5- Hexennitril	Druck bar	Temperatur °C	Zeit h	Hydriergrad %
1	Toluol	20	84	130	3	100

Wie aus Tab. 4.11 hervorgeht, wurde bei der Hydrierung von 5-Hexennitril schon nach 3 Stunden Reaktionszeit eine quantitative Hydrierung sämtlicher olefinischer Doppelbindungen erreicht (¹H-NMR). Des Weiteren konnten weder mittels ¹H-NMR- noch mit ATR-IR-Spektroskopie Amine detektiert werden; d. h. der Rheniumkomplex **4** ermöglicht eine hochselektive Hydrierung olefinischer Doppelbindungen in Gegenwart von Nitrilgruppen.

Nachdem dies sichergestellt war, wurde im zweiten Schritt Verbindung **4** für die Hydrierung von Nitrilkautschuk eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 4.12 zusammengefasst.

Tab. 4.12: Hydrierung von NBR₁ mit **4**.Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% H-NBR₁ in Toluol.

Versuch	Löse- mittel	Katalysator 10 ⁻⁶ mol / g NBR ₁	Druck bar	Temperatur °C	Zeit h	Hydriergrad %
2	THF	0,69	84	80	5	3
3	Toluol	2,1	84	120	3	2
4	Toluol	2,1	100	130	3	2

Die Hydrierungen wurden sowohl in THF als auch in Toluol bei Wasserstoffdrücken von 84 und 100 bar durchgeführt. Die Temperaturen wurden zwischen 80, 120 und 130 °C und die Katalysatorkonzentrationen zwischen $0,69 \cdot 10^{-6}$ mol / g NBR₁ und $2,1 \cdot 10^{-6}$ mol / g NBR₁ variiert.

Wie man in Tab. 4.12 sieht, wurden bei der Hydrierung von Nitrilkautschuk mit der Rheniumverbindung **4** nur geringe Hydriergrade von 2 und 3 % erzielt. Eine Aminbildung konnte sowohl mit NMR- als auch mit ATR-IR-Messungen ausgeschlossen werden. Auch eine Änderung der Molmasse erfolgte bei der Hydrierung nicht (GPC-Messungen).

Da mit dem Rheniumkomplex **4** eine Hydrierung von 5-Hexennitril möglich ist, ist offensichtlich, dass entweder polymergebundene Nitril-Gruppen schädlich sind oder dass in NBR mindestens eine Substanz enthalten ist, die den Rheniumkatalysator vergiftet.

Um die Hypothese, dass im Nitrilkautschuk ein Katalysatorgift enthalten ist, zu prüfen, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem eine gleichzeitige Hydrierung von Nitrilkautschuk und von 5-Hexennitril versucht wurde. Die bei diesem Versuch gewählten Reaktionsbedingungen sind in Tab. 4.13 zusammengefasst.

Tab. 4.13: Hydrierung von NBR₁ und 5-Hexennitril mit **4**.

Reaktionsbedingungen: 5 Gew.-% NBR₁ in Toluol, $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol **4** / g NBR₁,
 $2,1 \cdot 10^{-5}$ mol **7** / g 5-Hexennitril, 130 °C, 100 bar, 3 h.

Versuch	Hydriergrad NBR ₁ %	Hydriergrad 5-Hexennitril %
5	3	0

Nach dreistündiger Reaktionszeit war 5-Hexennitril überhaupt nicht hydriert. Der Hydriergrad von Nitrilkautschuk betrug 3 % (Bestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie). Die Bildung von Aminen konnte sowohl für Nitrilkautschuk als auch für 5-Hexennitril mittels NMR- und ATR-IR-Messungen ausgeschlossen werden.

Mit Versuch 5 wird gezeigt, dass die Hydrierung von 5-Hexennitril durch die Anwesenheit von Nitrilkautschuk gestört wird. Dies ist ein eindeutiger Hinweis dafür, dass im Nitrilkautschuk mindestens eine Substanz vorliegt, die Katalysator **4** vergiftet oder dass polymergebundene Nitril-Gruppen die Hydrierung mit **4** stören.

Im nächsten Schritt wurde die Eignung der Rhenium-Verbindungen **5** und **6** als Katalysator für die Hydrierung von Nitrilkautschuk geprüft. Die Reaktionsbedingungen dieser Versuche sind in Tab. 4.14 zusammengefasst.

Tab. 4.14: Hydrierung von NBR₁ mit **5** und **6**.Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₁ in Toluol.

Versuch	Katalysator		Druck bar	Temperatur °C	Hydrier- zeit h	Hydrier- grad %	Gel
	Art	Menge 10 ⁻⁶ mol / g NBR ₁					
6	5	1,9	84	120	3	0	-
7	5	1,9	100	130	3	2	-
8	5	1,9	100	160	3	2	-
9	5	3,2	100	160	3	3	-
10	6	0,8	100	60	6	3	-
11	6	0,8	100	100	6	0	-
12	6	0,8	100	130	6	0	-
13	6	0,8	100	160	6	0	-
14	6	0,8	100	200	6	n.b. ¹⁾	+
15	6	1,6	100	160	6	n.b. ¹⁾	+
16	6	3,2	100	160	6	n.b. ¹⁾	+

¹⁾ bei den vergelten Proben war eine Bestimmung des Hydriergrads mittels NMR nicht möglich.

Wie man in Tab. 4.14 sieht, wurde mit den Rheniumverbindungen **5** und **6** bei Drücken von 60 und 100 bar und Hydriertemperaturen von 60 bis 160°C nur ein maximaler Hydriergrad von 3 % ohne Vergelung des Nitrilkautschuks erzielt. Mit Katalysator **6** vergelte der Nitrilkautschuk sowohl bei einer Reaktionstemperatur von 160°C als auch bei 200°C.

Bei keinem der bei den Versuchen 6 bis 16 erhaltenen Reaktionsprodukte konnte mittels ATR-IR-Messungen die Bildung von Aminen nachgewiesen werden.

Um eine Aktivitätssteigerung der Rheniumkomplexe zu erreichen, wurde auf Empfehlung von *Berke* der Einfluss von NBu₄Br als Additiv geprüft. Der Hinweis von *Berke* resultierte aus der Beobachtung, dass bei der Hydrierung niedermolekularer Olefine durch den Zusatz von NBu₄Br eine Aktivitätssteigerung der Rheniumkomplexe gelang.

Die Versuche zur Hydrierung von Nitrilkautschuk mit NBu_4Br als Zusätzen wurden mit der Rheniumverbindung **6** durchgeführt (Tab. 4.15).

Tab. 4.15: Hydrierung von NBR_1 mit **6** und NBu_4Br .

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR_1 in Toluol.

Versuch	Katalysator		NBu_4Br 10^{-6} mol / g NBR_1	Druck bar	T °C	Zeit h	Hydrier- grad %	Gel
	Art	Menge 10^{-6} mol / g NBR_1						
17	6	0,8	8	100	60	6	0	-
18	6	0,8	8	100	100	6	0	-
19	6	0,8	8	100	130	6	0	-
20	6	0,8	8	100	160	6	n.b. ¹⁾	+
21	6	0,8	8	100	200	6	n.b. ¹⁾	+
22	6	1,6	16	100	160	3	6	-
23	6	3,2	32	100	160	3	n.b. ¹⁾	+

¹⁾n.b.: nicht bestimmt.

Bei den Versuchen 17 bis 21 wurde bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen nur die Hydriertemperatur von 60 bis 200°C variiert. Da der Hydriererfolg bei diesen Versuchen gleich „null“ war, wurden bei den Versuchen 22 und 23 härtere Bedingungen gewählt, indem sowohl die Katalysatormenge als auch die Menge an NBu_4Br um den Faktor 2 bzw. 4 erhöht wurden. Auf diese Weise konnte bei Versuch 22 ein Hydriergrad des Nitrilkautschuks von 6 % erzielt werden. Unklar ist, weshalb bei gleichzeitiger Erhöhung der Katalysatormenge und des NBu_4Br -Zusatzes (Versuch 23) der Hydriergrad auf Null zurückging. Es ist anzumerken, dass bei den Versuchen, die bei den höchsten Temperaturen (160 und 200°C) sowie mit den höchsten Katalysator- und NBu_4Br -Mengen durchgeführt wurden, Gelbildung eintrat. Durch einen Vergleich der Versuche von Tab. 4.15 (mit NBu_4Br -Zusätzen) mit den Versuchen in Tab. 4.14 (ohne Zusatz von NBu_4Br) wird deutlich, dass bei der Versuchsserie mit NBu_4Br -Zusatz Gelbildung schon bei niedrigerer Temperatur (160°C) als bei den Versuchen ohne NBu_4Br -Zusatz eintrat (200°C). Dies sind deutliche Hinweise dafür, dass die Aktivität des Katalysators sowohl

durch Temperaturänderungen als auch durch geeignete Zusätze (allerdings nicht in die gewünschte Richtung) beeinflusst wird.

Bei allen Produkten, die unter den Versuchsbedingungen von Tab. 4.15 erhalten wurden, waren im ATR-IR-Spektrum keine der typischen Amin-Banden nachzuweisen. Möglicherweise kommt es in den Versuchen (20, 21 und 23), bei denen Vergelung beobachtet wurde, primär zu einer Bildung weniger Amino-Gruppen, die unter Gelbildung nahezu quantitativ abreagieren, so dass am Endprodukt analytisch keine Amino-Gruppen nachgewiesen werden können. Des Weiteren ist denkbar, dass die Vergelung durch eine radikalisch ablaufende Vernetzungsreaktion verursacht wird, die sich durch den Zusatz eines Radikalfängers verhindern lässt. Da die mit den Rheniumkatalysatoren erzielten Hydriergrade insgesamt nicht zufriedenstellend waren, wurde auf weitergehende Hydrierversuche mit Zusätzen von Radikalfängern verzichtet.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der niedermolekularen Modellverbindung 5-Hexennitril mit der Rhenium-Verbindung **4** eine selektive katalytische Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen möglich ist, dass sich aber dieses Ergebnis nicht auf Nitrilkautschuk übertragen lässt. Die mit den Rheniumkomplexen **4**, **5** und **6** bei Nitrilkautschuk erzielbaren Hydriergrade sind selbst bei Anwendung harter Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) unbefriedigend. Im Gegensatz zur Hydrierung niedermolekularer Olefine, bei denen mit NBu_4Br -Zusätzen eine Aktivitätssteigerung der Rheniumkomplexe möglich ist, gelingt eine derartige Aktivitätssteigerung bei der Hydrierung von Nitrilkautschuk nicht.

4.1.2.2 Additive für den Wilkinson-Katalysator

Bisher sind für die selektive Hydrierung von Nitrilkautschuk die beiden homogenen Rhodium-Komplexe $\text{RhH}[(\text{PPh})_3]_4$ sowie $\text{RhCl}[(\text{PPh})_3]_3$ (Wilkinson-Katalysator) bekannt geworden. Trotz der hohen Aktivität dieser beiden Katalysatoren und hieraus resultierender geringer Katalysatoreinsätze ist aufgrund des hohen Rhodiumpreises (zur Zeit ca. 50€/g) in technischem Maßstab eine Katalysatorrückgewinnung erforderlich. Vor diesem Hintergrund sollten beim Wilkinson-Katalysator Möglichkeiten zur Aktivitätssteigerung untersucht werden, so dass im Idealfall auf eine Rückgewinnung des Edelmetalls nach der Hydrierung verzichtet werden kann.

Ausgehend von Hinweisen aus der Literatur (Kapitel 2.2.2.1) wurde schwerpunktmäßig der aktivitätssteigernde Einfluss der Lewis-Säuren **12** bis **16** (Abb. 4.5) geprüft. In einem Referenzversuch wurde der Einfluss von Natriumethanolat (**17**) geprüft, da hiermit eine zu den Lewis-Säuren gegensätzliche Wirkung erzielbar sein müsste. Die Salze **18** und **19** wurden ausgewählt, da mit ihnen eine Steigerung der Aktivität von Metathesekatalysatoren gelang. Zusätzlich wurde untersucht, ob die Hydrierbarkeit des Nitrilkautschuks durch Entschwefelung mit Raney-Nickel verbessert werden kann. Die Wirkung der genannten Zusätze auf die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators wurde sowohl ohne als auch in Gegenwart von Triphenylphosphan geprüft.

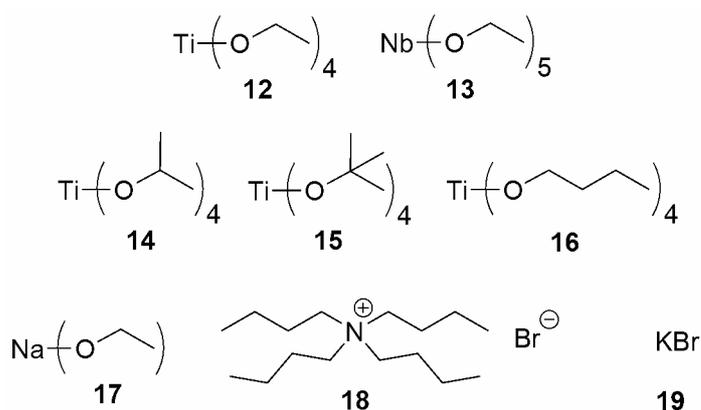


Abb. 4.5: Verwendete Additive für die Hydrierung von NBR_2 .

Die Versuche wurden durchgeführt, indem der Nitrilkautschuk über Nacht in einem Laborautoklaven mit Rührer und Elektroheizung unter Argon-Atmosphäre in Chlorbenzol gelöst wurde. Bei den Versuchen, die in Gegenwart von Triphenylphosphan durchgeführt wurden, erfolgte die Zugabe des Triphenylphosphans beim Löseschritt des Nitrilkautschuks, so dass für eine Reaktion des Triphenylphosphans mit Verunreinigungen des Nitrilkautschuks ausreichend Zeit vorhanden war. Nach Zugabe der Additive (Abb. 4.5) wurden der Wasserstoffdruck und die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Nach Abschluss der Thermostatisierung (1h) wurde die Hydrierung durch Zugabe des in Chlorbenzol gelösten Wilkinson-Katalysators gestartet. Nach jeweils 5, 10, 30, 60, 120 und 180 Minuten wurden der Reaktionsmischung Proben entnommen und der Hydriergrad mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Um die Reaktion zu beenden, wurde der Wasserstoff abgelassen und das Polymer mit Methanol ausgefällt.

Die mit dem Wilkinson-Katalysator durchgeführten Versuche sind in Tab. 4.16 zusammengestellt.

Tab. 4.16: Reaktionsbedingungen der Versuche mit Wilkinson-Katalysator (1).

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR₂,
84 bar, 130 °C.

Versuch	TPP 10 ⁻⁴ mol / g NBR ₂ ,	Additiv		Hydriergrad %							
		Art	Menge 10 ⁻⁴ mol / g NBR ₂ ,	5 min	10 min	0,5 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	0,38	-	-	32	39	63	87	98	100	-	-
2	-	-	-	35	42	60	80	95	98	-	-
3	0,38	12	1,6	31	39	62	84	100	97	-	-
4	0,38	13	1,6	27	31	51	69	86	94	98	100
5	0,38	14	1,6	33	39	63	85	98	100	-	-
6	0,38	15	1,6	29	39	57	76	93	98	-	-
7	0,38	16	1,6	31	44	67	87	98	100	-	-
8	0,38	14	1,6	22	36	58	80	96	98	-	-
9	-	15	1,6	20	25	32	45	60	69	-	-
10	0,38	17	1,6	14	14	14	14	13	15	-	-
11	0,38	18	1,6	35	43	64	80	90	93	-	-
12	0,38	19	1,6	32	39	66	87	97	99	-	-
13	-	Ra-Ni ₁	0,38	34	33	61	79	93	-	-	-

Die in Tab. 4.16 zusammengefassten Versuche wurden in Chlorbenzol mit der Nitrilkautschukcharge NBR₂ bei einer Nitrilkautschukkonzentration von 10 Gew.-%, einem Druck von 84 bar und einer Temperatur von 130°C durchgeführt.

Die Versuchsserie wurde mit zwei als „Standardhydrierversuche“ bezeichneten Versuchen (Versuch 1 und Versuch 2) begonnen. Diese beiden Standardversuche wurden ohne die in Abb. 4.5 genannten Additive entweder in Gegenwart von Triphenylphosphan (Versuch 1) oder ohne Zusatz von Triphenylphosphan (Versuch 2) durchgeführt.

In den Versuchen 3 bis 7 wurde der Einfluss der Lewis-Säuren **12**, **13**, **14**, **15** und **16** auf die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators untersucht. Die

Versuche 3 bis 7 wurden in Gegenwart von jeweils $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol / g NBR_2 Lewis-Säure und von $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol/g NBR Triphenylphosphan durchgeführt; d. h. bei diesen Versuchen lag ein ca. 4facher molarer Überschuss der Lewis-Säure bezogen auf Triphenylphosphan vor.

In Versuch 8 wurde untersucht, ob der Zugabezeitpunkt der Lewis-Säure einen Einfluss auf die Hydriergeschwindigkeit hat. Hierfür wurde der Wilkinsonkatalysator vor der Eindosierung in den Autoklaven mit der Lewis-Säure 14 präformiert.

Die Versuche 9 und 6 wurden beide in Gegenwart derselben Lewis-Säure **15** durchgeführt. Im Gegensatz zu Versuch 6 erfolgte die Hydrierung in Versuch 9 ohne Phosphanzusatz. Durch Vergleich der Versuche 6 und 9 sollte herausgefunden werden, ob sich Lewis-Säure und Phosphan in der Wirkung kompensieren.

Bei Versuch 10 wurde im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen, bei denen mit Zusätzen von Lewis-Säuren gearbeitet wurde, eine Base (Natriumethoxid) zugesetzt. Mit diesem Versuch sollte geprüft werden, ob mit einer Base eine prinzipiell andere Wirkung als mit einer Lewis-Säure erzielt wird.

In den Versuchen 11 und 12 wurde der Einfluss der Salze Tetrabutylammoniumbromid (**18**) und Kaliumbromid (**19**), die in 100fachem molaren Überschuss zum Wilkinson-Katalysator eingesetzt wurden, untersucht.

In Versuch 13 sollte geprüft werden, ob durch Vorreaktion (Entschwefelung) der Kautschuklösung mit Raney-Nickel eine Aktivitätssteigerung des Wilkinson-Katalysators möglich ist.

Für eine detaillierte Diskussion des Einflusses der in o. g. Versuchen variierten Parameter wurden graphische Darstellungen des zeitlichen Verlaufs der Hydriergrade angefertigt (Abb. 4.6 bis Abb. 4.13). In diesen Abbildungen werden als Referenz jeweils die entsprechenden Standardhydrierungen 1 oder 2 (mit und ohne Zusatz von Triphenylphosphan) herangezogen.

In Abb. 4.6 ist der zeitliche Verlauf der beiden Standardhydrierungen mit dem Wilkinson-Katalysator (Versuche 1 und 2) mit und ohne Zusatz von Triphenylphosphan dargestellt.

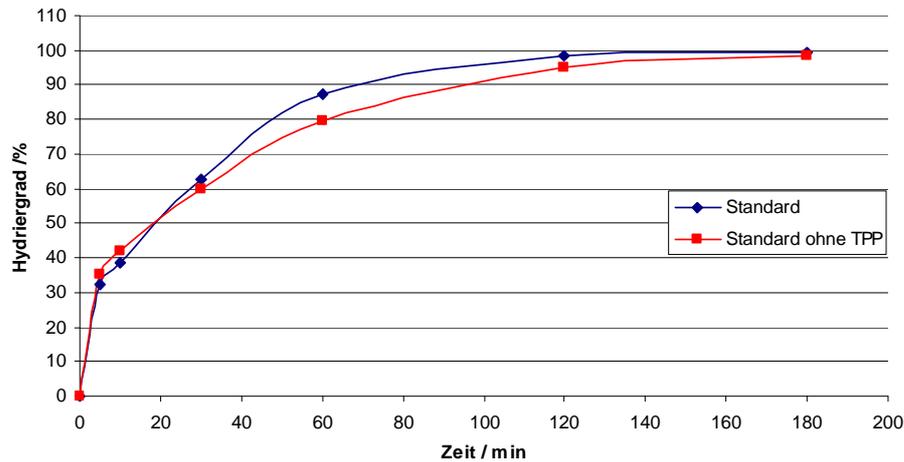


Abb. 4.6: „Standardversuche“ bei der Hydrierung mit Wilkinson-Katalysator mit und ohne Zusatz von Triphenylphosphan.

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR₂, $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol PPh₃ / g NBR₂, 84 bar, 130 °C.

Wie man in Abb. 4.6 sieht, sind die Hydriergrade des Versuchs 1 (mit Triphenylphosphan) ab einem Hydriergrad von ca. 50 % höher als bei Versuch 2 (ohne Triphenylphosphan). Bei Versuch 1 wird ein Hydriergrad von 98 % zu einem früheren Zeitpunkt (120 min) als ohne Triphenylphosphanzusatz (180 min) erreicht. Das Ergebnis dieser beiden Versuche kann auf der Basis von Literaturangaben nachvollzogen werden, wonach durch Triphenylphosphanzusätze die Tendenz zur Bildung inaktiver Dimerkomplexe reduziert wird (Kapitel 2.2.2.1).

In den Versuchen 3 und 4 werden die Einflüsse von Titan-(IV)-ethoxid (**12**) und Niob-(V)-ethoxid (**13**) auf die Hydriergeschwindigkeit untersucht und mit der Standardhydrierung 1 verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7 graphisch dargestellt.

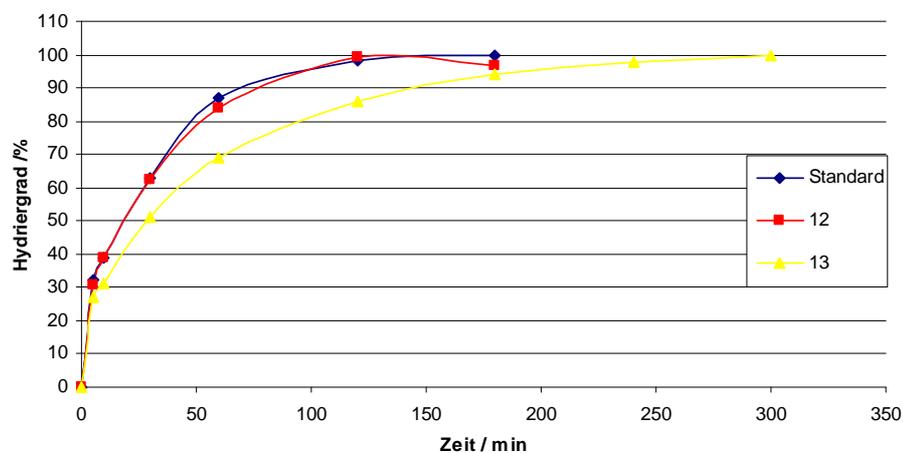


Abb. 4.7: Hydrierung mit Titan-(IV)-ethoxid (**12**) und Niob-(V)-ethoxid (**13**).

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR₂, $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol Additiv / g NBR₂, $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol PPh₃ / g NBR₂, 84 bar, 130 °C.

Wie man in Abb. 4.7 sieht, unterscheidet sich der zeitliche Verlauf des Hydriergrads des Versuchs 3 (mit Titan-(IV)-ethoxid (**12**)) innerhalb der Fehlergrenzen nicht von dem des entsprechenden Standardversuchs 1, während der Zusatz von Niob-(V)-ethoxid (**13**) die Hydriergeschwindigkeit deutlich reduziert, so dass eine vollständige Hydrierung nicht schon nach zwei Stunden sondern erst nach 5 Stunden erreicht wird. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Einflüsse von Titan-(IV)-ethoxid (**12**) und Niob-(V)-ethoxid (**13**) kann nicht gegeben werden.

Die Einflüsse der vier Titan-tetraalkoxide Titan-(IV)-ethoxid (**12**), Titan-(IV)-isopropoxid (**14**), Titan-(IV)-*tert*-butoxid (**15**) und Titan-(IV)-*n*-butoxid (**16**) auf die Hydriergeschwindigkeit werden in Abb. 4.8 dargestellt.

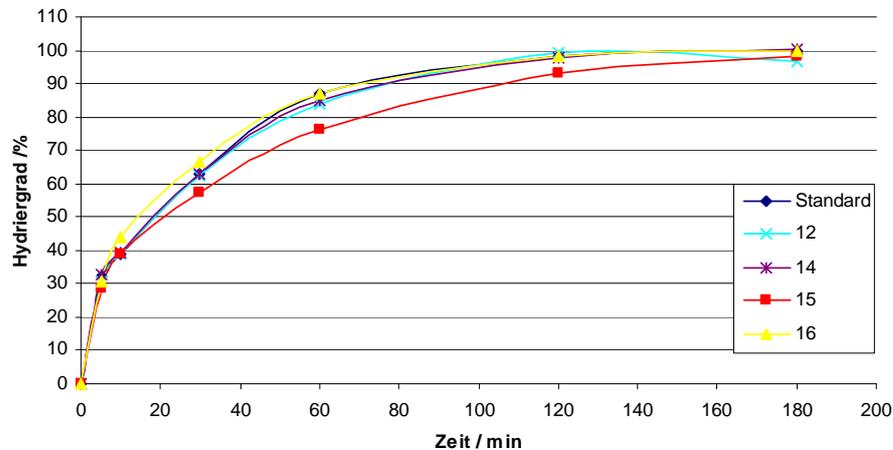


Abb. 4.8: Hydrierung mit Titan-(IV)-ethoxid (**12**), Titan-(IV)-isopropoxid (**14**), Titan-(IV)-*tert*-butoxid (**15**) und Titan-(IV)-*n*-butoxid (**16**).

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR₂, $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol Additiv / g NBR₂, $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol PPh₃ / g NBR₂, 84 bar, 130 °C.

Wie man in Abb. 4.8 sieht, sind Unterschiede zwischen den Hydrierkurven mit Zusätzen von Titan-(IV)-ethoxid (**12**), Titan-(IV)-isopropoxid (**14**) und Titan-(IV)-*n*-butoxid (**16**) im Vergleich mit dem Standardversuch 1 vernachlässigbar. Im Gegensatz zu diesen Titantetraalkoxiden reduziert Titan-(IV)-*tert*-butoxid (**15**) die Hydriergeschwindigkeit deutlich. Mit einem Zusatz von **15** wird im Gegensatz zum Standardversuch 1 ein Hydriergrad von 98 % nicht nach zwei, sondern erst nach drei Stunden erreicht. Eine Erklärung für den negativen Einfluss von Titan-(IV)-*tert*-butoxid (**15**) auf die Hydriergeschwindigkeit kann nicht gegeben werden.

Bei den bisherigen Versuchen 3 bis 7 wurde die Lewis-Säure vor der Zugabe des Wilkinson-Katalysators zur triphenylphosphanhaltigen Kautschuklösung gegeben. Auf diese Weise kann eine Reaktion der Lewis-Säure sowohl mit Triphenylphosphan als auch mit Giften, die im Nitrilkautschuk enthalten sind, stattfinden. Wegen der Verwendung eines 4fachen molaren Überschusses von Triphenylphosphan bezogen auf die Lewis-Säure ist es sehr wohl möglich, dass die Lewis Säure quantitativ mit Triphenylphosphan bzw. mit Giften abreagiert und dass für eine Reaktion der Lewis-Säure mit dem Wilkinson-

Katalysator keine Lewis-Säure mehr zur Verfügung steht. Deshalb wurde in Versuch 8 die Lewis-Säure Titan-(IV)-isopropoxid (**14**) nicht in die Kautschuklösung sondern zur Lösung des Wilkinson-Katalysators gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur unter Rühren präformiert. Einen Vergleich der Hydrierkurven von **14** ohne Präformierung (Versuch 5) sowie **14** mit Präformierung (Versuch 8) und der Standardhydrierung ermöglicht Abb. 4.9.

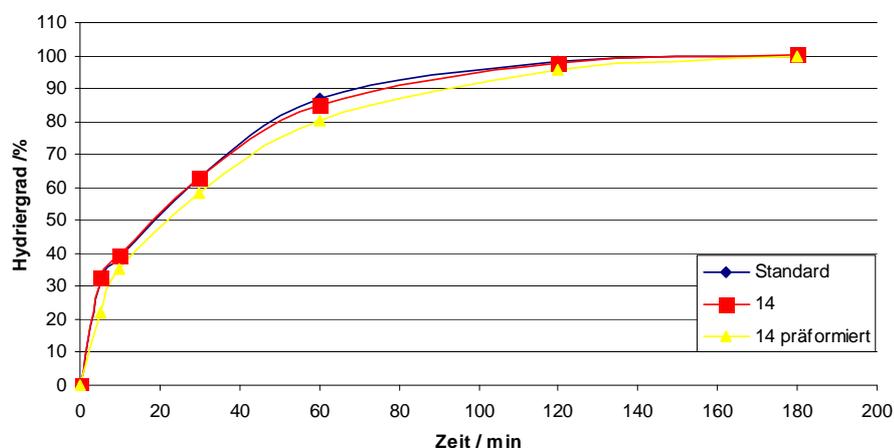


Abb. 4.9: Einfluss des Zugabezeitpunkts von Titan-(IV)-isopropoxid (**14**) auf die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators.

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR₂, $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol Additiv / g NBR₂, $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol PPh₃ / g NBR₂, 84 bar, 130 °C.

Wie man in Abb. 4.9 sieht, führt eine Präformierung des Wilkinson-Katalysators (Versuch 8) im Vergleich mit dem Standardhydrierversuch 1 zu einer veränderten Hydrierkinetik, indem als Folge der Katalysatorpräformierung die Hydriergeschwindigkeit in der ersten Phase der Hydrierung etwas reduziert wird. Bei hohen Hydriergraden holt der präformierte Katalysator den Rückstand wieder auf, so dass in beiden Versuchen bei nahezu identischen Hydrierzeiten vollständige Umsätze erreicht werden. Aus diesem experimentellen Befund kann die qualitative und hypothetische Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei Präformierung des Wilkinson-Katalysators mit Lewis-Säure eine Reaktion stattfindet, bei der eine Katalysatorspezies gebildet wird, die etwas

weniger aktiv, aber gegen Dimerisierung etwas robuster als der Wilkinson-Katalysator ist.

Um den Einfluss von Lewis-Säure und von Triphenylphosphan auf die Hydriergeschwindigkeit zu vergleichen, wurde der zeitliche Verlauf der Hydrierkurve von Titan-(IV)-*tert*-butoxid (**15**) mit und ohne Triphenylphosphan miteinander verglichen (Abb. 4.10).

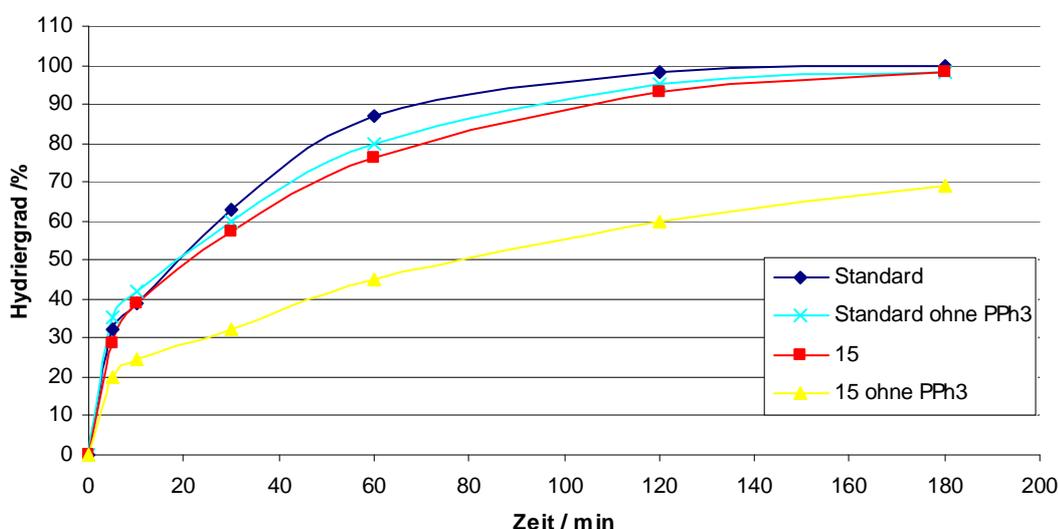


Abb. 4.10: Vergleich zwischen der Standard-Hydrierung und der Hydrierung mit Titan-(IV)-*tert*-butoxid (**15**). Jeweils mit und ohne Triphenylphosphan.

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR₂, $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol Additiv / g NBR₂, $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol PPh₃ / g NBR₂, 84 bar, 130 °C.

Wie man in Abb. 4.10 sieht, ist die Hydriergeschwindigkeit von Versuch 9 (ohne Triphenylphosphan, aber mit der Lewis-Säure (**15**)) sehr viel langsamer als die des entsprechenden Versuchs mit Triphenylphosphan (Versuch 6). Bei einem Vergleich der Hydrierkurven dieser beiden Versuche wird deutlich, dass sich die Wirkungsweise von **15** grundsätzlich von der der Base Triphenylphosphan unterscheidet.

Bei den bisherigen Versuchen wurden zur Aktivierung des Wilkinson-Katalysators Lewis-Säuren eingesetzt, wobei es nicht gelang, die Aktivität des

Wilkinson-Katalysators gegenüber den Standardhydrierungen zu steigern. Vor diesem Hintergrund sollte auch der Einfluss einer Base wie Natriumethoxid (**17**) auf die Hydriergeschwindigkeit untersucht werden (Versuch 10). In Abb. 4.11. sind die Hydrierverläufe des Versuchs 10 (mit Natriumethoxid (**17**)) und des Standardversuchs 1 (mit Triphenylphosphan) in einem Diagramm dargestellt.

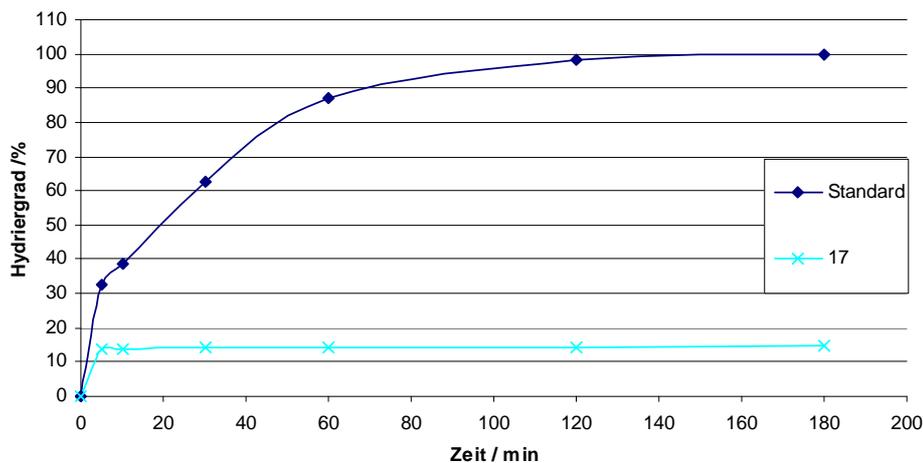


Abb. 4.11: Hydrierung mit Natriumethoxid (**17**).

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR₂, $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol Additiv / g NBR₂, $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol PPh₃ / g NBR₂, 84 bar, 130 °C.

Wie man in Abb. 4.11 sieht, führt der Zusatz von **17** zu einer derart drastischen Verschlechterung der Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators, dass nach drei Stunden Reaktionszeit nur 15 % (im Gegensatz zu 100%) der im Nitrilkautschuk enthaltenen Doppelbindungen hydriert werden; d. h. die Wirkungsweise der beiden Basen Natriumethoxid und Triphenylphosphan sind grundsätzlich verschieden. Es ist plausibel, dass es mit Natriumethoxid zu einem irreversiblen Ligandenaustausch am Wilkinson-Katalysator kommt. Hierbei wird offensichtlich eine Katalysatorspezies gebildet, die eine deutlich reduzierte Hydrieraktivität aufweist. Ein weiterer Aspekt, der bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden muss, ist, dass zusammen mit dem Nitrilkautschuk Feuchtigkeit in die Reaktionsmischung eingebracht wird und dass Natriumethoxid in Abhängigkeit von der Wassermenge in der

Reaktionsmischung vollständig oder zumindest teilweise unter Bildung von Natriumhydroxid und Ethanol reagiert. Über die hieraus resultierenden Konsequenzen auf die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators kann zum jetzigen Zeitpunkt nur spekuliert werden.

In den Versuchen 11 und 12 wurden der Reaktionsmischung Tetrabutylammoniumbromid (**18**) und Kaliumbromid (**19**) in 100-fachem molaren Überschuss im Vergleich mit dem Wilkinson-Katalysator zugesetzt und der Einfluss auf den Verlauf der Hydrierkurve untersucht (Abb. 4.12).

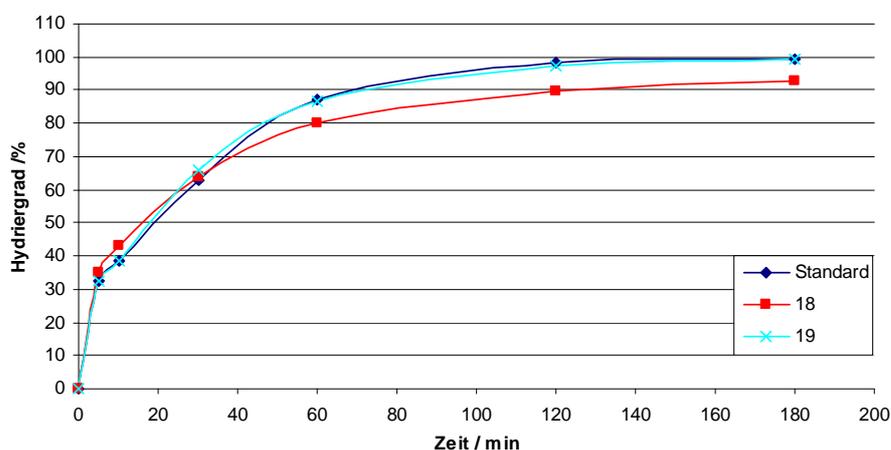


Abb. 4.12: Hydrierung mit Tetrabutylammoniumbromid (**18**) und Kaliumbromid (**19**).
Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR_2 in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR_2 ,
 $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol Additiv / g NBR_2 , $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol PPh_3 / g NBR_2 , 84 bar, 130 °C.

Wie man im Vergleich mit dem Standardversuch 1 sieht (Abb. 4.12) hat Kaliumbromid (**19**) im Gegensatz zu Tetrabutylammoniumbromid (**18**) nahezu keinen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Hydrierkurve, wobei mit Tetrabutylammoniumbromid die Hydriergeschwindigkeit reduziert wird. Sowohl mit Tetrabutylammoniumbromid (**18**) als auch mit Kaliumbromid (**19**) ist prinzipiell ein Ligandenaustausch am Wilkinson-Katalysator möglich. Wegen der höheren Löslichkeit von Tetrabutylammoniumbromid in Chlorbenzol findet dieser Ligandenaustausch möglicherweise nur mit Tetrabutylammoniumbromid (**18**) statt, weshalb der negative Einfluss auf die

Hydriergeschwindigkeit nur bei Tetrabutylammoniumbromid sichtbar wird. Unklar ist, weshalb mit **18** im Gegensatz zu AlBr_3 mit dem nach Literaturangaben ebenfalls ein Ligandenaustausch stattfindet, ein negativer Effekt auf die Hydriergeschwindigkeit gefunden wird.

Neben der Strategie zur Aktivitätssteigerung des Wilkinson-Katalysators mit geeigneten Additiven wurde auch die Strategie der Entfernung von potentiellen Katalysatorgiften, die im Nitrilkautschuk enthalten sind (siehe Kapitel 2.1.1), verfolgt. Aufbauend auf der Hypothese, dass im Nitrilkautschuk enthaltener Schwefel (aus dem Molgewichtsregler Mercaptan) ein Gift für den bei der Hydrierung eingesetzten Wilkinson-Katalysator ist, wurde versucht, die chlorbenzolische Nitrilkautschuklösung durch Zugabe von Raney-Nickel zu entschwefeln. Hierzu wurde die Nitrilkautschuklösung während der Auflösung des Nitrilkautschuks und vor der Zugabe des Wilkinson-Katalysators mit $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol Ra-Ni_1 / g NBR_2 versetzt (Versuch 13). Der zeitliche Verlauf der Hydrierkurve von Versuch 13 ist in Abb. 4.13 im Vergleich mit dem entsprechenden Standardversuch 2 graphisch dargestellt.

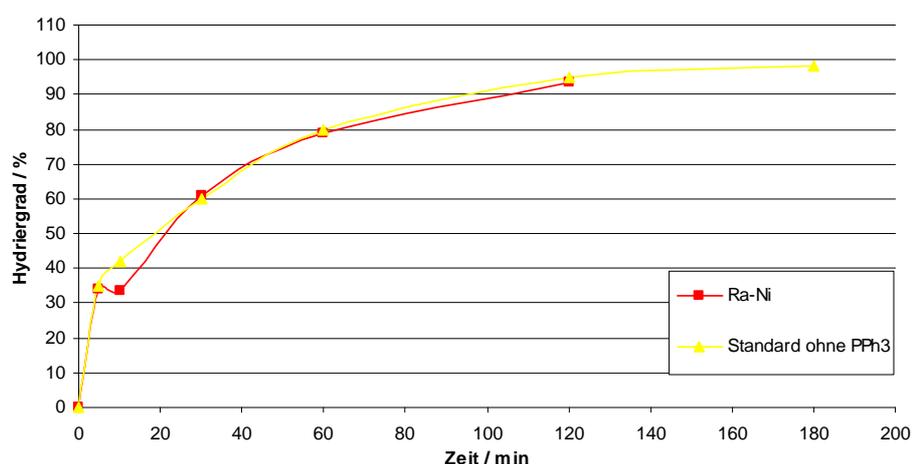


Abb. 4.13: Einfluss einer Entschwefelung mit Raney-Nickel auf die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators.

Reaktionsbedingungen: 10 Gew.-% NBR_2 in Chlorbenzol, $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol **1** / g NBR_2 , $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol Additiv / g NBR_2 , $0,38 \cdot 10^{-4}$ mol Ra-Ni_1 / g NBR_2 , 84 bar, 130 °C.

Wie man in Abb. 4.13 sieht, sind die Hydriergeschwindigkeiten der Versuche 2 und 13 nahezu identisch; d. h. die Entschwefelung des Nitrilkautschuks mit Raney-Nickel führt nicht zu einer Beschleunigung der Hydriergeschwindigkeit. Aus diesem Ergebnis muss geschlossen werden, dass der im Nitrilkautschuk enthaltene Schwefel nicht als Gift für den Wilkinson-Katalysator wirkt.

Im Detail wurden bei den Versuchen zur Aktivitätssteigerung des Wilkinson-Katalysators folgende Erkenntnisse gewonnen:

- 1) Der bereits bekannte beschleunigende Einfluss von Triphenylphosphan auf die Hydriergeschwindigkeit von Nitrilkautschuk konnte bestätigt werden.
- 2) Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Lewis-Säuren sind im günstigsten Fall ohne Einfluss auf die Hydriergeschwindigkeit. Im ungünstigsten Fall reduzieren sie die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators. Auf Basis der in der Arbeit eingesetzten Lewis-Säuren kann keine Struktur/Wirkungs-Beziehung abgeleitet werden.
- 3) Eine Präformierung des Wilkinson-Katalysators mit Titanalkoxid führt in der Anfangsphase zu einer Reduktion der Hydriergeschwindigkeit und in der Endphase zu einer Beschleunigung; d. h. die Charakteristik der Hydriergeschwindigkeit wird in positivem Sinne beeinflusst, so dass die während der Hydrierung gebildete Wärme gleichmäßiger anfällt und somit die Thermostatisierung der Reaktionsmischung während der Hydrierung erleichtert wird.
- 4) Der Einsatz von Natriumalkoholat führt zu einer drastischen Reduktion der Hydrieraktivität und zeigt, dass die Strategie zur Erhöhung der Katalysatoraktivität mit Lewis-Säuren die bessere ist.
- 5) Im Gegensatz zu Tetrabutylammoniumbromid hat Kaliumbromid keinen negativen Einfluss auf die Hydriergeschwindigkeit.
- 6) Durch Entschwefelung des Nitrilkautschuks mit Raney-Nickel gelingt keine Aktivitätssteigerung des Wilkinson-Katalysators. Aufgrund dieses Ergebnisses kann gefolgert werden, dass Mercaptane, die bei

der Nitrilkautschukherstellung zur Molmassenregelung eingesetzt werden, den Wilkinson-Katalysator nicht vergiften.

4.2 Reduktion der Nitril-Gruppen in H-NBR

Bei den Versuchen zur Hydrierung von Nitrilgruppen wurde sowohl die Eignung heterogener (Kapitel 4.2.1) als auch die von homogenen Katalysatoren (Kapitel 4.2.2) geprüft. Außerdem wurde eine Reduktion der Nitrilgruppen mit Hydridüberträgern untersucht (Kapitel 4.2.3).

Bei den heterogenen Katalysatoren (Kapitel 4.2.1) wurde derselbe Raney-Nickel-Skelett-Katalysator (Ra-Ni_1) wie in Kapitel 4.1.1 eingesetzt. Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Versuchen wurde ausgehend von Literaturhinweisen zur Hydrierung niedermolekularer Nitrile mit Zusätzen von Natronlauge, Ammoniak und Hydrazinmonoformiat gearbeitet. Außer Raney-Nickel wurde auch die Eignung von Raney-Cobalt sowie von PD/C und Rh/C geprüft.

Bei den homogenen Katalysatoren lag der Schwerpunkt bei Rheniumkatalysatoren. Des Weiteren wurden Ru-Komplexe eingesetzt, da diese eine niedrigere Selektivität für Doppelbindungen als Rh-Komplexe aufweisen. Rhodiumkomplexe wurden aufgrund ihrer hohen Selektivität für C=C-Doppelbindungen nicht berücksichtigt.

Bei den Hydridüberträgern (Kapitel 4.2.3) wurde die Eignung von LiAlH_4 , $\text{Na}[\text{HBET}_3]$ sowie NaBH_4 geprüft.

Um bei der Hydrierung der im Nitrilkautschuk enthaltenen Nitril-Gruppen mögliche Komplikationen durch gleichzeitige Hydrierung von C=C-Doppelbindungen auszuschließen, wurde bei den Versuchen zur

Hydrierung der CN-Gruppen ausschließlich vollhydrierter Nitrilkautschuk (H-NBR₁) eingesetzt. H-NBR₁ verfügt über einen Hydriergrad von über 99 %, der Acrylnitril-Gehalt liegt bei 34 %, die Molmasse bei $M_w = 297 \text{ kg / mol}$ und der PDI bei 3,3 (siehe Tab. 7.1).

4.2.1 Heterogene Katalysatoren

Der Schwerpunkt der Versuche zur Reduktion der Nitril-Gruppen mit heterogenen Katalysatoren lag bei undotiertem Raney-Nickel (Ra-Ni₁). Da in der Literatur unterschiedliche Angaben zu den Reaktionsbedingungen für die Hydrierung niedermolekularer Nitrile gemacht werden, wurden die Reaktionsbedingungen in weiten Bereichen variiert. Insbesondere wurde mit Zusätzen, wie Ammoniak, Natronlauge und Hydrazinmonoformiat, gearbeitet. Neben dem heterogenen Nickel-Katalysator wurden auch andere heterogene Katalysatoren, wie Raney-Cobalt sowie Palladium/C und Rhodium/C, in die Untersuchungen einbezogen.

Die bei den Hydrierversuchen eingesetzten Raney-Katalysatoren Ra-Ni₁ und Raney-Cobalt wurden in aktivierter Form bezogen, wobei die Katalysatoren unter Wasser gelagert waren. Vor dem Einsatz wurde das Wasser durch dreimaliges Spülen mit Ethanol entfernt. Der alkoholfuchte Katalysator wurde in einem inertisierten 250 ml-Laborautoklaven vorgelegt. Nach dem Trocknen des Katalysators am Hochvakuum wurden die Lösung des hydrierten Nitrilkautschuks und das gegebenenfalls verwendete Additiv im Argongegenstrom zum Katalysator gegeben, wobei die Lösung des hydrierten Nitrilkautschuks durch Auflösung über Nacht bei Raumtemperatur unter Argon erhalten wurde. In einem typischen Hydrierversuch wurde der Reaktor mit Wasserstoff beaufschlagt und in einem Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht. Um die Reaktion zu beenden, wurde der Wasserstoff abgelassen und das Polymer in Methanol gefällt. Nach der Aufarbeitung wurden die

erhaltenen Polymere durch NMR- und ATR-IR-Spektroskopie sowie durch GPC-Messungen charakterisiert.

Bei den ersten beiden Versuchen mit Raney-Nickel (Ra-Ni₁) (Versuche 1 und 2 in Tab. 4.17) wurden aufgrund von Literaturangaben „milde“ Reaktionsbedingungen angewandt (1 bar Wasserstoff, Raumtemperatur, 1,7 und 2,7*10⁻³ mol Nickel / g H-NBR₁). Da unter diesen milden Bedingungen keine Reaktion stattfand, wurden in den Versuchen 3 und 4 härtere Reaktionsbedingungen gewählt. So wurde der Wasserstoffdruck von 1 auf 40 bzw. 100 bar, die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 90 bzw. 160 °C und die Katalysatormenge auf 3,4*10⁻³ mol Nickel / g H-NBR₁ erhöht. Die genauen Reaktionsbedingungen sowie die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.17 zusammengefasst.

Tab. 4.17: Variation der Katalysatormenge bei der Nitril-Reduktion von H-NBR.

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% H-NBR in Chlorbenzol, Ra-Ni₁, 17 h.

Versuch	Katalysator 10 ⁻³ mol / g H-NBR	Druck bar	Temperatur °C	Gel	Amin
1	1,7	1	RT	-	-
2	2,7	1	RT	-	-
3	3,4	40	90	-	-
4	3,4	100	160	-	-

Die in den Versuchen 1 bis 4 erhaltenen Reaktionsprodukte wurden mittels NMR- und ATR-IR-Spektroskopie sowie mit GPC-Messungen charakterisiert. Bei keinem dieser Produkte konnte die Bildung von Aminen nachgewiesen werden. Auch wurde bei keinem Reaktionsprodukt eine Erhöhung der Molmasse beobachtet (GPC-Messungen).

Im nächsten Schritt wurde versucht, die Aktivität des Nickel-Katalysators entsprechend der Literaturhinweisen^[68, 83] durch Zusätze von Ammoniak, Natronlauge und Hydrazinmonoformiat zu erhöhen. Hydrazinmonoformiat

wurde entsprechend einer Literaturvorschrift aus Hydrazin und Ameisensäure hergestellt. ^[68] Die Experimente wurden mit $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol Nickel / g H-NBR₁ bei 160 °C und 100 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Im Gegensatz zur vorhergehenden Versuchsserie wurde als Lösungsmittel THF eingesetzt. Die Art und Menge der Additive sowie die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 4.18 zusammengefasst.

Tab. 4.18: Einsatz von Additiven bei der Nitril-Reduktion in H-NBR.

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% H-NBR in THF, $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol Ra-Ni₁ / g H-NBR, 100 bar, 17 h.

Versuch	Additiv		Temperatur °C	Gel	Amin
	Art	10^{-3} mol / g H-NBR			
5	NH ₃	18,52	160	-	-
6	NaOH	3,4	160	-	-
7	Hydrazinmonoformiat	156,2	RT	-	-

Die Reaktionsprodukte der Versuche 5, 6 und 7 wurden mittels NMR- und ATR-IR-Spektroskopie sowie mit Hilfe von GPC-Messungen charakterisiert. In keinem der drei Reaktionsprodukte wurde ein Hinweis auf eine Amin-Bildung gefunden. Auch eine Änderung der Molmasse kann ausgeschlossen werden (GPC).

Aufgrund von Hinweisen aus der Literatur zur Hydrierung niedermolekularer Nitrile schien der Einsatz von Raney-Cobalt, geträgertem Palladium (Pd/C) und geträgertem Rhodium (Rh/C) sinnvoll. Die Versuche mit diesen Katalysatoren wurden jeweils in THF, bei 160 °C und 100 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Die eingesetzten Katalysatormengen sind wie die anderen Reaktionsbedingungen in Tab. 4.19 zusammengefasst.

Tab. 4.19: Vergleich verschiedener Katalysatoren bei der Nitril-Reduktion in H-NBR.

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% H-NBR in THF, 100 bar, 160 °C, 17 h.

Versuch	Katalysator		Gel	Amin
	Art	10^{-3} mol / g H-NBR ₁		
8	Ra-Co	3,4	-	-
9	Pd/C	0,6	-	-
10	Rh/C	0,6	-	-

Wie in den vorangegangenen Versuchsserien wurden die Umsetzungsprodukte mittels NMR- und ATR-IR-Spektroskopie sowie mit Hilfe von GPC-Messungen charakterisiert. In keinem der drei Reaktionsprodukte wurde ein Hinweis auf eine Amin-Bildung gefunden. Auch eine Änderung der Molmasse konnte nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass mit den geprüften heterogenen Katalysatoren (Raney-Nickel, Raney-Cobald, Pd/C und Rh/C) unter den in der Literatur für die Hydrierung niedermolekularer Nitrile empfohlenen „milden“ Reaktionsbedingungen eine Einführung von Nitril-Gruppen nicht gelang. Auch eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck), der Wechsel des Lösungsmittels (THF anstelle von Chlorbenzol) sowie die Zugabe von Additiven (Ammoniak, Natronlauge und Hydrazinmonoformiat) führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

Mögliche Ursachen für eine Desaktivierung des Nickelkatalysators können wiederum Nitril-Gruppen oder im Nitrilkautschuk enthaltene Hilfsstoffe sein. So ist bekannt, dass im Polymer enthaltene Schwefelverbindungen Raney-Nickel zu NiS reagieren. ^[24]

4.2.2 Homogene Katalysatoren

Für die Hydrierung der Nitril-Gruppen wurde auch die Eignung von Komplexverbindungen sowohl auf Rhenium- als auch auf Rutheniumbasis untersucht (Abb. 4.14).

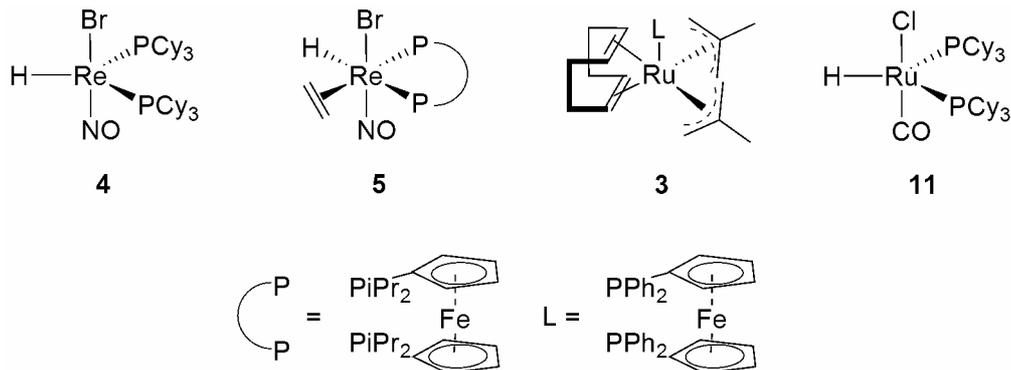


Abb. 4.14: Eingesetzte Rhenium- und Ruthenium-Katalysatoren.

Die beiden Rhenium-Komplexe **4** und **5** wurden auf Empfehlung von *Berke* in das Prüfprogramm aufgenommen. Die beiden Ruthenium-Komplexe **3** und **11** wurden ausgewählt, da sie nach Literaturangaben ein hohes Potential für die Nitrilgruppenhydrierung niedermolekularer Nitrile aufweisen ^[98, 134] (siehe Kapitel 2.2.2.1).

Bei den Versuchen wurden Temperatur, Druck und Katalysatorkonzentration variiert. Um eine Deaktivierung des Ruthenium-Katalysators **3** zu verhindern, wurden auch Versuche mit dem Sauerstofffänger Phenothiazin als Additiv durchgeführt.

In einem typischen Hydrierversuch mit einem homogenen Hydrierkatalysator wurde H-NBR klein geschnitten und über Nacht in einem Laborautoklaven mit Rührer und Elektroheizung unter Argon-Atmosphäre und bei Raumtemperatur in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. Anschließend wurden gegebenenfalls Additive zugegeben, der Wasserstoffdruck und die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe der Katalysatorlösung (gleiches Lösemittel wie für Nitrilkautschuk)

gestartet. Zur Beendigung des Versuchs wurde der Wasserstoff abgelassen und das Polymer in Methanol gefällt. Nach der Aufarbeitung wurden die erhaltenen Polymere durch NMR- und ATR-IR-Spektroskopie sowie durch GPC-Messungen charakterisiert.

Die Reaktionsbedingungen der mit den Rhenium-Katalysatoren **4** und **5** durchgeführten Versuche sind in Tab. 4.20 zusammengefasst (Versuche 1, 2 und 3). Die Temperatur wurde bei den drei Versuchen bei 120 °C konstant gehalten. Die Wasserstoffdrucke lagen bei 80 und 100 bar. Als Lösemittel wurden Toluol und Chlorbenzol (MCB) gewählt, da in diesen beiden Lösungsmitteln sowohl der vollhydrierte Nitrilkautschuk als auch die Katalysatoren vollständig löslich sind.

Tab. 4.20: Hydrierung von H-NBR₁ mit Rhenium-Katalysatoren.

Reaktionsbedingungen: Feststoffgehalt = 10 Gew.-%, $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol Katalysator / g H-NBR₁.

Versuch	Katalysator	Lösemittel	Druck bar	Temperatur °C	Zeit h	Gel	Amin
1	4	Chlorbenzol	80	120	5	-	-
2	4	Toluol	80	120	6	-	-
3	5	Toluol	100	120	5	+	-

Wie man in Tab. 4.20 sieht, gelang bei keinem der drei Versuche eine Hydrierung der Nitrilgruppen, wobei für die Detektion von Amino-Gruppen sowohl NMR- als auch die ATR-IR-Spektren herangezogen wurden. Des Weiteren wurde bei den Reaktionsprodukten der Versuche 1 und 2 mittels GPC-Messungen keine Änderung der Molmassen festgestellt. Da bei Versuch 3 eine Vergelung des hydrierten Nitrilkautschuks eintrat, war eine Charakterisierung des erhaltenen Polymers durch GPC nicht möglich.

Die mit den Rheniumverbindungen **4** und **5** bei der Hydrierung von Nitrilkautschuk gefundenen negativen Ergebnisse sind nicht konsistent mit den von *Berke* publizierten positiven Ergebnissen bei der Hydrierung niedermolekularer Nitrile mit denselben Rheniumverbindungen. ^[104]

Außer den beiden homogenen Rheniumkatalysatoren **4** und **5** wurden auch homogene Katalysatoren auf Ruthenium-Basis (**3** und **11**) auf ihre Eignung zur Hydrierung der im vollhydrierten Nitrilkautschuk vorhandenen Nitrilgruppen geprüft. Der Rutheniumkomplex **3** (Versuche 9 und 10) wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen $[\text{Ru}(\text{COD})\text{methylallyl}]_2$ und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen in Toluol hergestellt ^[98] und ohne Isolation eingesetzt.

Die mit den Ruthenium-Katalysatoren **11** und **3** durchgeführten Versuche sind in Tab. 4.21 zusammengefasst. Wie man in Tab. 4.21 sieht, wurden nicht nur Druck und Temperatur variiert (Versuche 4, 5 und 6), sondern es wurden auch Versuche mit Zusätzen von Phenothiazin (Versuche 7 und 8) sowie von Kalium-*tert*-Butoxid (KOtBu) (Versuche 9 und 10) durchgeführt. Die Versuche mit Phenothiazin wurden durchgeführt, um Sauerstoff und Radikale abzufangen. Die Zugabe der Base Kalium-*tert*-Butoxid (KOtBu) erfolgte aufgrund von Literaturangaben, um die Bildung höherwertiger Amine zu verhindern. ^[134]

Die mit den Ruthenium-Komplexen **3** und **11** durchgeführten Versuche sind in Tab. 4.21 zusammengefasst.

Tab. 4.21: Hydrierung von H-NBR₁ mit den Ruthenium-Komplexen **11** und **3**.

Reaktionsbedingungen: Feststoffgehalt = 10 Gew.-%,

Additiv: ¹⁾ 0,05*10⁻³ mol Phenothiazin / g H-NBR₁, ²⁾ 0,3*10⁻³ mol KOtBu / g H-NBR₁.

Versuch	Katalysator		Löse- mittel	Additiv	Druck bar	Tempe- ratur °C	Zeit h	Gel	Amin
	Art	10 ⁻⁷ mol / g H-NBR ₁							
4	11	0,49	MCB	-	100	150	1	-	-
5	11	1,0	MCB	-	100	120	1	-	-
6	11	1,0	MCB	-	120	150	1	-	-
7	11	1,0	MCB	+ ¹⁾	80	120	4,5	-	-
8	11	1,0	MCB	+ ¹⁾	100	120	4	-	-
9	3	1,5	Toluol	+ ²⁾	50	80	2	-	-
10	3	1,5	Toluol	+ ²⁾	80	100	2	-	-

Die mit dem Ruthenium-Komplex **11** durchgeführten Versuche 4, 5, 6, 7 und 8 wurden bei Reaktionstemperaturen von 120-150 °C sowie einem Wasserstoffdruck von 80-120 bar in Chlorbenzol durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration betrug 0,49*10⁻⁷ mol / g H-NBR₁ (Versuch 4) beziehungsweise 1,0*10⁻⁷ mol / g H-NBR₁ (Versuche 5, 6, 7 und 8). Bei den Versuchen 7 und 8 wurde KOtBu in einer Menge von 0,3*10⁻³ mol / g H-NBR₁ zugesetzt. Der Rutheniumkomplex **11** wurde nicht mit KOtBu präformiert, sondern KOtBu wurde separat vor der Zugabe des Katalysators zu der Niltrilkautschuklösung gegeben.

Bei den mit der Rutheniumverbindung **3** durchgeführten Versuchen 9 und 10 wurden bei Versuch 9 die in der Literatur genannten Bedingungen angewandt (50 bar, 80°C). Bei Versuch 10 wurde der Druck auf 80 bar und die Temperatur auf 100 °C erhöht. Als Lösemittel wurde bei beiden Versuchen Toluol eingesetzt.

Bei sämtlichen Reaktionsprodukten der Versuche 4-10 (Tab. 4.21) mit den Ruthenium-Komplexen **11** und **3** konnten weder mit ¹H-NMR- noch mit ATR-IR-Spektroskopie Hinweise auf eine Bildung von Aminen gefunden werden. Außerdem wiesen sämtliche Reaktionsprodukte dieselbe Molmasse

wie die Ausgangsprodukte auf (GPC-Messungen). Auf der Basis dieser Ergebnisse muss festgestellt werden, dass bei den in Tab. 4.21 zusammengefassten Versuchen überhaupt keine Reaktion stattfand. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund erstaunlich, dass die Rutheniumverbindungen **3** und **11** in der Lage sind, die Hydrierung von Nitrilgruppen niedermolekularen Verbindungen zu katalysieren. Über die Gründe, weshalb die beiden Rutheniumkatalysatoren nicht in der Lage sind, Nitrilgruppen, die an ein Polymer fixiert sind, zu hydrieren, kann nur spekuliert werden.

Da die Versuche zur Hydrierung von Nitril-Gruppen weder mit heterogenen noch mit homogenen Katalysatorsystemen erfolgreich waren, wurde auch die Möglichkeit zur Reduktion der Nitril-Gruppen mit Hydridüberträgern untersucht.

4.2.3 Hydridübertragung von Aluminium- und Borverbindungen

Der Schwerpunkt der Untersuchungen mit Hydridüberträgern lag bei LiAlH_4 , da seine Verwendung zur Herstellung niedermolekularer Amine durch Reduktion der entsprechenden Nitrile eine etablierte Methode der präparativen Chemie ist. Zusätzlich wurden auch das stärkere Reduktionsmittel $\text{Na}[\text{HBEt}_3]$ sowie das schwächere Reduktionsmittel NaBH_4 eingesetzt. Da mit NaBH_4 alleine eine Reduktion niedermolekularer Nitrile nicht möglich ist, wurden die Versuche mit NaBH_4 mit einem Zusatz von CoCl_2 durchgeführt, da nach Literangaben mit diesem Additiv die Reduktion organischer Nitrile zu Aminen ermöglicht wird. ^[115]

In einem typischen Reduktionsversuch wurde der Kautschuk in einem Kolben unter Argon-Atmosphäre in THF oder Chlorbenzol gelöst. Anschließend wurde das in einem separaten Kolben gelöste Reduktionsmittel mittels einer

Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 30 ml/h (0,59 g/l) zugetropft. Zusätze wie Vulkanox® BKF (Alterungsschutzmittel bzw. Radikalfänger) oder Mittel zur Aktivitätssteigerung wurden in der Polymerlösung vorgelegt. Die Mengen an Reduktionsmittel bezogen auf Kautschuk, die Reaktionszeiten und Temperaturen wurden variiert (siehe nachfolgende Tabellen). Die Reaktionen wurden durch Zugabe von 1 ml Wasser abgebrochen und mit 1 ml HCl aufgearbeitet. Nach dem Einengen der Polymerlösung wurde das Polymer mit Methanol gefällt und ausgepresst. Anschließend wurde das Polymer in THF gelöst (was nur bei den unvergellten Reaktionsprodukten möglich war) und mit Vulkanox® BKF versetzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet.

Bei den Versuchen mit LiAlH_4 wurde im ersten Schritt das Verhältnis von LiAlH_4 bezogen auf H-NBR variiert (Versuche 1 - 4 in Tab. 4.22). Bei den Versuchen 1 und 2 wurde vor der Zugabe von LiAlH_4 die Polymerlösung mit dem phenolischen Alterungsschutzmittel Vulkanox® BKF versetzt, um einer Vergelung des Polymers durch radikalische Reaktion entgegenzuwirken. Versuch 3 wurde unter identischen Bedingungen ohne Zugabe von BKF durchgeführt.

Tab. 4.22: Variation der Mengen an LiAlH_4 bezogen auf HNBR

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% H-NBR₁ in THF, RT.

¹⁾ 10 mg BKF auf 0,5 g H-NBR₁

Versuch	LiAlH_4 $10^{-2} \text{ mol / g NBR}_1$	Gel	Amin
1 ¹⁾	3,1	-	-
2 ¹⁾	6,2	-	-
3	6,2	-	-
4	62	+	-

Bei den Umsetzungen mit LiAlH_4 wurden mit Ausnahme von Versuch 4 lösliche Polymere erhalten. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte bei den

Reaktionsprodukten der Versuche 1 bis 3 keine Reduktion der Nitril-Gruppen festgestellt werden. Da das Reaktionsprodukt von Versuch 4 vergelt war, konnte es nicht gelöst und mittels NMR untersucht werden. Bei einer Untersuchung der Reaktionsprodukte der Versuche 1 – 4 mittels ATR-IR-Spektroskopie wurden in allen Fällen Hinweise auf das Vorhandensein von Amingruppen gefunden. Eine Diskussion über die Diskrepanz zwischen den IR- und NMR-spektroskopisch ermittelten Ergebnisse sowie über die Relevanz der mit den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse folgt am Ende dieses Kapitels.

Ausgehend von Versuch 2 wurden im nächsten Schritt die Reaktionstemperaturen von Raumtemperatur auf 64°C (Versuch 5) bzw. auf 130°C (Versuch 6) erhöht (Tab. 4.23). Als Lösemittel wurde bei Versuch 5 THF und bei Versuch 6 Chlorbenzol eingesetzt.

Tab. 4.23: Variation der Reaktionstemperatur bei Einsatz des Hydridüberträgers LiAlH₄.

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% H-NBR in THF, $6,2 \cdot 10^{-2}$ mol LiAlH₄ / g H-NBR, 10 mg BKF auf 0,5 g H-NBR, RT.

Versuch	Temperatur °C	Lösemittel	Gel	Amin
2	RT	THF	-	-
5	64	THF	-	-
6	130	MCB	+	-

In Versuch 5 wurde ein lösliches Polymer erhalten, während das Polymer in Versuch 6 während der Reaktion vergelte. In den ATR-IR-Spektren der beiden Reaktionsprodukte wurden Hinweise auf die Bildung von Aminogruppen gefunden. Allerdings konnte dieses Ergebnis nicht mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Auf die Diskrepanz zwischen den IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Ergebnisse und auf die Relevanz der mit

diesen beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse wird am Ende des Kapitels eingegangen.

In der nächsten Versuchsserie (Tab. 4.24) wurden als Hydridüberträger NaBH_4 (Versuche 7 und 8) und $\text{Na}[\text{HBEt}_3]$ (Versuch 9) eingesetzt. Die Versuche wurden mit $6,2 \cdot 10^{-2}$ mol Reduktionsmittel / g H-NBR₁ bei Raumtemperatur in THF durchgeführt. Um mit Natriumborhydrid eine ausreichende Reaktivität zu erhalten, wurde $0,62 \cdot 10^{-2}$ mol CoCl_2 / g H-NBR₁ zugesetzt.

Tab. 4.24: Vergleich der Reduktionsmittel LiAlH_4 , $\text{NaBH}_3/\text{CoCl}_2$, und $\text{Na}[\text{HBEt}_3]$

Reaktionsbedingungen: 1 Gew.-% H-NBR in THF, RT.

¹⁾ 10 mg BKF auf 0,5 g H-NBR, ²⁾ $0,62 \cdot 10^{-2}$ mol CoCl_2 / g H-NBR.

Versuch	Reduktionsmittel		Gel	Amin
	Art	Menge 10^{-2} mol / g NBR ₁		
2 ¹⁾	LiAlH_4	6,2	-	-
7 ¹⁾	NaBH_3	6,2	-	-
8 ^{1),2)}	NaBH_3	6,2	-	-
9	$\text{Na}[\text{HBEt}_3]$	0,16	+	-

In den Versuchen 7 und 8 wurden lösliche Polymere erhalten. Im Gegensatz hierzu führten die in Versuch 9 angewandten Reaktionsbedingungen zu einer starken Vergelung des Polymers. Bei der ATR-IR-spektroskopischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte der Versuche 7, 8 und 9 ergaben sich Hinweise auf die Anwesenheit von Aminogruppen. Bei den unvergellten Reaktionsprodukten der Versuche 7 und 8 konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Änderung im Vergleich mit den Edukten festgestellt werden. Wegen der Unlöslichkeit des in Versuch 9 erhaltenen Reaktionsprodukts konnte es nicht $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht werden. Eine Diskussion der Diskrepanz zwischen den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Ergebnisse sowie die Argumente für eine stärkere Gewichtung der mittels $^1\text{H-NMR}$ erhaltenen Ergebnisse folgt am Ende dieses Kapitels.

Im Kapitel 4.2.3 wurden Versuche zur Reduktion der im Nitrilkautschuk enthaltenen Nitrilgruppen mit den Hydridüberträgern LiAlH_4 , $\text{Na}[\text{HBEt}_3]$ und NaBH_4 beschrieben. Für die Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden insbesondere die AT-IR sowie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie herangezogen. Diese beiden Methoden lieferten unterschiedliche Ergebnisse, die nachfolgend diskutiert werden sollen. Des Weiteren soll die Relevanz der mit den beiden Methoden gefundenen Methoden bewertet werden.

Bei einem Vergleich der IR-Spektren der H-NBR-Edukte mit den Produkten wurden charakteristische Unterschiede gefunden, die auf die Bildung von Amino-Gruppen hinweisen. Insbesondere die bei den Reaktionsprodukten zusätzlich bei $3380\text{-}3242\text{ cm}^{-1}$ und 1640 cm^{-1} auftretenden Absorptionsbanden können als NH-Steck- und NH-Deformationsschwingungen gedeutet werden (siehe Kapitel 7.4.3). Mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der löslichen Produkte dieser Versuchsserien kann dieses Ergebnis allerdings nicht bestätigt werden, da bei einem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ausgangs- mit den Endprodukten keine Unterschiede gefunden werden (vergleiche Kapitel 7.4.1). Insbesondere das Verhältnis der Integrale des Protonensignals in α -Stellung zur CN-Gruppe zum Protonensignal der $-\text{CH}_2$ -Gruppe der Polymerhauptkette bleibt unverändert. Bei einer Hydrierung der Nitril-Gruppe müsste das Signal der Protonen in α -Stellung zur CN-Gruppe relativ zum Protonensignal der CH_2 -Gruppe in der Polymerhauptkette größer werden (siehe Kapitel 7.4.1). Da mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine derartige Änderung der Spektren nicht nachgewiesen werden konnte, muss gefolgert werden, dass entweder die Konzentration der gebildeten Aminogruppen sehr niedrig ist oder dass die im IR-Spektrum auftretenden Signale anderen funktionellen Gruppen zuzuordnen sind. In Betracht kommen zum Beispiel Hydroxylgruppen, die im IR-Spektrum Absorptionen bei $3650\text{ - }2800\text{ cm}^{-1}$ verursachen und das Vorhandensein von Amino-Gruppen vortäuschen können. Hydroxyl-Gruppen haltige Substanzen können unter den Bedingungen der bei den Versuchen angewandten hydrolytischen Aufarbeitung entstehen. So werden bei der Hydrolyse von LiAlH_4 Aluminiumoxydhydrate gebildet, die bei der Aufarbeitung der vergelten

Polymeren nicht quantitativ abgetrennt werden können. Vor diesem Hintergrund werden die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen als relevant betrachtet. Falls diese Interpretation der Ergebnisse richtig ist, bleibt festzustellen, dass die Versuche zur polymeranalogen Reduktion der Nitrilgruppen mit Hydridüberträgern nicht erfolgreich waren.

Die Reduktion niedermolekularer Nitrile mit Hydridüberträgern zu Amino-Gruppen ist in der organischen Chemie eine etablierte Reaktion, die auch in großtechnischem Maßstab z.B. bei der Synthese von Hexamethyldiamin eingesetzt wird. Vor diesem Hintergrund ist es überraschend, dass die entsprechende polymeranaloge Reduktion mit hydriertem Nitrilkautschuk nicht stattfindet. Hierfür sind eine Reihe möglicher Ursachen denkbar. So kann der Hydridüberträger durch Verunreinigungen im Nitrilkautschuk abgefangen werden, bevor es zu einer Umsetzung der Nitrilgruppen kommt. Als Verunreinigungen kommen z. B. Wasser, phenolische Alterungsschutzmittel oder Restmengen der Hilfsmittel, die bei der Herstellung des Nitrilkautschuks bzw. des vollhydrierten Nitrilkautschuks eingesetzt wurden, infrage. Um die negativen Einflüsse derartiger Verunreinigungen zu eliminieren, wurden bei den Versuchen recht drastische Überschüsse an Hydridüberträgern eingesetzt. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass insbesondere bei diesen Versuchen mit den hohen Hydridüberschüssen die negativen Einflüsse der Fremdbestandteile überfahren wurden. Trotzdem gelang eine Hydrierung der Nitrilgruppen nicht. Vor diesem Hintergrund bleibt als Erklärungsmöglichkeit für die negativen Versuchsergebnisse der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Versuche nur die Polymerfixierung der Nitrilgruppen.

5 Zusammenfassung

Hydrierter Nitrilkautschuk wird ausgehend von Nitrilkautschuk (Butadien-Acrylnitril-Copolymer) durch selektive Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen hergestellt. Durch die Hydrierung werden Alterungs- und Hitzebeständigkeit des Nitrilkautschuks verbessert und dadurch seine maximale Dauereinsatztemperatur erhöht. Die Hydrierung wird großtechnisch sowohl mit heterogenen Katalysatoren auf der Basis von Palladium (*Zeon*) als auch mit homogenen Katalysatoren auf der Basis von Rhodium (*Lanxess*) durchgeführt. Für eine wirtschaftliche Herstellung des hydrierten Nitrilkautschuks ist bei beiden Verfahren eine Rückgewinnung der teuren Edelmetalle nach Abschluss der Hydrierung notwendig.

Vor diesem Hintergrund wird im ersten Teil der vorliegenden Arbeit das Ziel verfolgt, die Katalysatorkosten für die Hydrierung des Nitrilkautschuks zu reduzieren. Dieses sollte durch Katalysatoren auf der Basis kostengünstigerer Metalle erreicht werden. Entsprechend dieser Strategie lag der Schwerpunkt der Arbeiten mit heterogenen Katalysatoren bei Nickel. Die Strategien zur Kostenreduktion homogener Katalysatoren zielten einerseits auf eine Aktivitätssteigerung des bisher für die homogene Hydrierung verwendeten Wilkinson-Katalysators mit geeigneten Additiven. Andererseits sollte die Eignung neuer Rhenium-Verbindungen, die vom Arbeitskreis *Berke* von der Universität Zürich zur Verfügung gestellt wurden, als Katalysatoren für die Hydrierung von Nitrilkautschuk geprüft werden.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Einführung von Amino-Gruppen in vollhydrierten Nitrilkautschuk durch Reduktion der im Nitrilkautschuk enthaltenen Nitril-Gruppen in einer polymeranalogen Reaktion.

Hierdurch sollten andere Vulkanisationsmethoden als die Vulkanisation mit Peroxiden ermöglicht werden.

Für die Reduktion der Nitril-Gruppen sollten wiederum heterogene und homogene Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Zusätzlich sollte eine Reduktion der polymergebundenen Nitrilgruppen durch Hydridüberträger erreicht werden. Obwohl eine Hydrierung von olefinischen Doppelbindungen und von Nitril-Gruppen im Prinzip gleichzeitig möglich ist, wurde bei den Versuchen zur Reduktion der Nitril-Gruppen vollhydrierter Nitrilkautschuk eingesetzt. Auf diese Weise sollten Komplikationen, die bei einer gleichzeitigen Hydrierung von Doppel- und Dreifachbindungen denkbar sind, vermieden werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde aufgrund des niedrigen Preises schwerpunktmäßig die Eignung heterogener Katalysatoren auf Nickelbasis geprüft. In diese Untersuchungen wurde sowohl undotiertes Raney-Nickel (von drei Herstellern) als auch dotiertes Raney-Nickel mit Promotoren auf Basis von Fe, Pd und Mo sowie kolloidales Nickel und Nickelborid einbezogen. Die Versuche mit heterogenen Katalysatoren wurden stichprobenartig um Raney-Cobalt und Platinoxid (Adams-Katalysator) ergänzt.

Alle untersuchten Nickelkatalysatoren zeigten eine niedrige Hydrieraktivität. Mit einem undotierten Raney-Nickel-Katalysator (Ra-Ni_i) konnte bei recht drastischen Bedingungen von 160°C und 100 bar nur ein maximaler Hydriergrad von 14 % erreicht werden. Weder durch Verwendung dotierter Raney-Nickel-Katalysatoren noch durch den Einsatz von kolloidalem Nickel oder durch Verwendung von NiB konnte der Hydriergrad über 14 % gesteigert werden. Auch die Verwendung von Raney-Cobalt oder des Adams-Katalysators führte zu keinen besseren Ergebnissen.

Da nach Literaturangaben mit heterogenen Hydrierkatalysatoren sowohl eine selektive Hydrierung niedermolekularer nitrilhaltiger Olefine als auch von unpolaren doppelbindungshaltigen Polymeren möglich ist, lag die Vermutung

nahe, dass im Nitrilkautschuk Katalysatorgifte enthalten sind. Um zu klären, ob die polymergebundenen Nitril-Gruppen oder im Nitrilkautschuk enthaltene niedermolekulare Bestandteile als Katalysatorgifte wirken, wurden mit dem aktivsten Raney-Nickel-Katalysator zwei Referenzversuche durchgeführt. Zum Einen wurde die Hydrierung eines durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polybutadiens (E-BR) und zum Anderen die Hydrierung eines durch ROMP von Cyanocycloocten hergestellten Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-ens) versucht. Hierbei zeigte sich, dass sich E-BR überhaupt nicht hydrieren lässt. Im Gegensatz hierzu wurde bei der Hydrierung von Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en) ein Hydriergrad von 40 % erzielt. Diese beiden Prinzipversuche zeigen, dass die schlechte Hydrierbarkeit von Nitrilkautschuk mit Raney-Nickel nicht durch die Anwesenheit von Nitril-Gruppen sondern durch ein oder mehrere der bei der Herstellung von Nitrilkautschuk eingesetzten Hilfsmittel verursacht wird. Aufbauend auf der Hypothese, dass eines der Katalysatorgifte das bei der Emulsionspolymerisation zur Molmassenregelung eingesetzte Mercaptan ist, wurde der Nitrilkautschukfeedstock einer zweimaligen Hydrierung mit Raney-Nickel unterzogen, um den Feedstock im ersten Hydrierzyklus zu entschwefeln. Außerdem wurde die Hydrierung mit einem Zusatz des „Entschwefelungsmittels“ Triphenylphosphan durchgeführt. Beide Versuche zur Verbesserung der Hydrierfähigkeit von Nitrilkautschuk durch Entschwefelung führten nicht zum Erfolg. Diese negativen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es sich bei dem Katalysatorgift um keine schwefelhaltige Verbindung handelt.

Um die Kosten homogener Katalysatoren zu reduzieren, wurde in der ersten Arbeitsrichtung versucht, die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators durch geeignete Additive zu steigern, wobei schwerpunktmäßig die Wirkung von Lewis-Säuren untersucht wurde. In der zweiten Arbeitsrichtung wurde die Eignung neuer Rhenium-Komplexe geprüft.

Bei den Arbeiten mit dem Wilkinson-Katalysator konnte der bereits bekannte beschleunigende Einfluss von Triphenylphosphan auf die Hydriergeschwindigkeit bestätigt werden. Erfolgte die Zugabe der in der vorliegenden Arbeit als Additive verwendeten Lewis-Säuren wie z. B. Titanetraalkoxyd zur Nitrilkautschuklösung, so haben diese im günstigsten Fall keinen Einfluss auf die Hydriergeschwindigkeit. Im ungünstigsten Fall reduzieren sie die Hydrieraktivität des Wilkinson-Katalysators. Erfolgt die Zugabe des Titanetraalkoxids zur Lösung des Wilkinson-Katalysators vor der Zugabe in die Nitrilkautschuklösung (Katalysatorpräformierung), so gelingt eine Homogenisierung des Verlaufs der Hydrierkurve. Aufgrund der Änderung der Hydriercharakteristik kann vermutet werden, dass durch die Katalysatorpräformierung eine neue Katalysatorspezies gebildet wird. Eine Entschwefelung des Nitrilkautschuks mit Raney-Nickel vor der Zugabe des Wilkinson-Katalysators war ebenfalls ohne Erfolg.

Mit einem von *Berke* (Universität Zürich) zur Verfügung gestellten Rheniumkatalysator wurde die selektive Hydrierung der olefinischen Doppelbindung von 5-Hexennitril reproduziert. 5-Hexennitril wurde als niedermolekulare Modellverbindung für Nitrilkautschuk gewählt, da der Abstand zwischen der Nitril-Gruppe und der Doppelbindung dem einer alternierenden Sequenz von Butadien und Acrylnitril entspricht. Ein Versuch zur gleichzeitigen Hydrierung von Nitrilkautschuk und 5-Hexennitril unter denselben Reaktionsbedingungen schlug fehl. Aufgrund dieses negativen Ergebnisses muss der Schluss gezogen werden, dass entweder polymerfixierte Nitril-Gruppen oder im Nitrilkautschuk enthaltene niedermolekulare Bestandteile als Katalysatorgift für die Rheniumverbindung wirken. Trotz Verschärfung der Reaktionsbedingungen gelang mit keinem der zur Verfügung gestellten Rheniumkomplexe eine Hydrierung des Nitrilkautschuks.

Die Einführung von Amino-Gruppen durch Reduktion der im Nitrilkautschuk enthaltenen Nitril-Gruppen wurde schwerpunktmäßig sowohl durch Hydrierung

mit Raney-Nickel, als auch mit heterogenen Rhodium- und Palladium-Katalysatoren, sowie mit homogen löslichen Rhenium- und Rutheniumverbindungen untersucht. Zusätzlich wurden auch Möglichkeiten zur Reduktion der Nitril-Gruppe mit Hydridüberträgern geprüft.

Mit den heterogenen Katalysatoren (Raney-Nickel, Raney-Cobalt, Pd/C und Rh/C) gelang unter den in der Literatur für die Hydrierung niedermolekularer Nitrile empfohlenen „milden“ Reaktionsbedingungen die Hydrierung der Nitril-Gruppen nicht. Auch unter „härteren“ Reaktionsbedingungen (Erhöhung von Druck, Temperatur und Katalysatormenge) war eine Reduktion der Nitril-Gruppen nicht möglich. Ebenso führten Hydrierversuche, die in Gegenwart von Ammoniak, Natronlauge und Hydrazinmonoformiat durchgeführt wurden, nicht zum gewünschten Ergebnis. Auch Rheniumverbindungen die von *Berke* mit Erfolg für die Hydrierung niedermolekularer Nitrile eingesetzt wurden,^[103] waren bei der Hydrierung der Nitril-Gruppen von Nitrilkautschuk wirkungslos. Die Verwendung von Ruthenium-Katalysatoren war ebenfalls nicht erfolgreich.

Für die Reduktion der Nitril-Gruppen mit Hydridüberträgern wurden LiAlH_4 , NaBH_4 und $\text{Na[BHEt}_3]$ untersucht. Zur Aktivitätssteigerung von Borhydrid wurde auch CoCl_2 als Aktivator eingesetzt. Trotz umfangreicher Variation der Reaktionsbedingungen, wie Reaktionstemperatur oder die Konzentration des Katalysators war es nicht möglich, mit den eingesetzten Hydridüberträgern Amino-Gruppen in den hydrierten Nitrilkautschuk einzuführen.

Abschließend ist festzustellen, dass die Versuche zur Bereitstellung eines wirtschaftlicheren Katalysatorsystems auf Basis eines billigeren Metalls als Rhodium oder Palladium für die Hydrierung von NBR fehlschlugen. Ebenso misslangen sämtliche Versuche zur Einführung von Amino-Gruppen durch Reduktion von Nitril-Gruppen des hydrierten Nitrilkautschuks.

6 Summary

Hydrogenated nitrile rubber is produced by the selective hydrogenation of the olefinic double bonds in nitrile rubber (butadiene-acrylonitrile-copolymer). By this modification, the aging and heat resistance of the nitrile rubber is improved and thereby the maximum service temperature. In the large-scale production, hydrogenation is performed both with heterogeneous catalysts based on palladium (*Zeon*) as well as with homogeneous catalysts based on rhodium (*Lanxess*). For economic reasons, in both production routes the expensive noble metal has to be recovered after the hydrogenation reaction.

From this background the first part of this thesis pursues the goal to reduce catalyst costs for the hydrogenation of nitrile rubber. On one hand this target should be achieved by the use of heterogeneous catalysts based on metals which are cheaper than palladium and rhodium. As a consequence of this strategy, for heterogeneous catalysts the emphasis was on nickel. For homogeneous catalysts on the other hand two strategies to reduce catalyst costs were pursued. First, it was tried to increase the activity of the Wilkinson catalyst which is commonly used in the homogeneous hydrogenation of nitrile rubber by the addition of appropriate additives. Secondly, new rhenium based compounds provided by the chair of-Prof. *Berke* from the University of Zurich were tested for the hydrogenation of nitrile rubber.

In the second part of this thesis the introduction of amino groups in fully hydrogenated nitrile rubber by the reduction of the nitrile groups in a post-polymerisation reaction was investigated. This modification allows the use of other vulcanization methods than the vulcanisation with peroxides.

For the reduction of the nitrile groups heterogeneous and homogeneous catalysts were tested again. In addition, hydride transfer agents were used. Although a simultaneous hydrogenation of olefinic double bonds and nitrile groups is theoretically feasible, fully hydrogenated nitrile rubber was used as a feed stock in order to avoid complications in the simultaneous hydrogenation of double and triple bonds.

The first part of this thesis focused on nickel based heterogeneous catalysts. Nickel was used in different forms as undoped Raney nickel (from three different suppliers), as doped Raney nickel with different promoters (Fe, Pd and Mo), as colloidal nickel and as NiB. The experiments were randomly expanded by Raney cobalt and platinum oxide (Adams catalyst).

All tested nickel catalysts showed a low hydrogenation activity. With one of the undoped Raney nickel catalysts (Ra-Ni₁) a maximum degree of hydrogenation of 14 % could only be reached by harsh reaction conditions (160°C and 100 bar). Neither the doped Raney nickel catalyst, nor the colloidal nickel, nor the NiB could generate higher degrees of hydrogenation. With the Raney cobalt and the Adams catalyst no better results were reached.

For the tested heterogeneous catalysts a selective hydrogenation of olefinic double bonds is described in the literature for nitrile containing olefins with a low molar mass as well as for unpolar unsaturated polymers. Therefore it was assumed that the nitrile rubber contains catalyst poisons. To check whether the polymer bound nitrile groups or components with a low molar mass which are present in the nitrile rubber have a poisoning effect, two reference experiments with the most active Raney nickel catalyst were performed. In the first experiment polybutadiene produced in an emulsion polymerisation (E-BR) and in the second one poly(*cis*-cyanocyclooct-4-ene) obtained by the ROMP of cyclooctene were hydrogenated. While the E-BR showed no hydrogenation reaction the poly(*cis*-cyanocyclooct-4-ene) was hydrogenated up to 40 %. These experiments show that the low degrees of hydrogenation of nitrile rubber are not caused by the nitrile groups but by one or more additives used

in the emulsion polymerisation of the nitrile rubber. To check if the mercaptanes which are used as molecular weight regulators are catalyst poisons the nitrile rubber feedstock was hydrogenated twice by the use of Raney nickel. The removal of sulphur from the polymer feed stock during the first hydrogenation cycle should result in a more efficient hydrogenation in the second cycle. In an additional experiment triphenylphosphine was added as sulphur scavenger. Both methods were not successful. This leads to the assumption that the catalyst poison is not sulphur based.

In order to reduce the costs of homogeneous catalysts it was tried to increase the catalytic activity of the Wilkinson catalyst by the use of appropriate additives. In particular Lewis acids were used. In a second step new rhenium based catalysts were tested.

The experiments with the Wilkinson catalyst confirmed the accelerating influence of triphenylphosphine. The titanium tetraalkoxides reviewed in this thesis showed at the best no influence on the hydrogenation reaction if added to the solution of the nitrile rubber. In the worst case this route of adding the titanium tetraalkoxides reduces the activity of the Wilkinson catalyst. If the Wilkinson catalyst is preformed with titanium tetraalkoxide prior to the addition into the polymer solution the hydrogenation curve is more homogeneous. It is assumed that catalyst preformation leads to a new catalyst species. The treatment of the nitrile rubber with Raney nickel prior to the hydrogenation with Wilkinson catalyst also was not successful.

With a rhenium catalyst supplied by *Berke* (University of Zurich) the selective hydrogenation of the olefinic double bonds of 5-hexenenitrile was reproduced. 5-hexenenitrile was chosen as a low molecular weight model as the distance between nitrile groups and olefinic double bonds is the same as in an alternating sequence of butadiene and acrylonitrile moieties in nitrile rubber. The simultaneous hydrogenation of nitrile rubber and 5-hexenenitrile was not

successful. Because of this negative result it was assumed that either the polymer bound nitrile groups or the additives contained in the nitrile rubber act as a poison for the rhenium catalysts. Despite drastic reaction conditions with none of the rhenium complexes the hydrogenation of the nitrile rubber could be achieved.

The insertion of amino groups in nitrile rubber by reduction was reviewed with Raney nickel, with heterogeneous rhodium and palladium catalysts, with homogenous rhenium and ruthenium complexes as well as with hydride donor systems.

The hydrogenation of the nitrile rubber with heterogeneous systems (Raney nickel, Raney cobalt, Pd/C and Rh/C) was not successful using the smooth reaction conditions described in literature for the reduction of low molecular weight nitriles. Raising the reaction conditions (pressure, temperature and amount of catalyst) did not increase the degree of conversion. The use of additives like ammonia, sodium hydroxide and hydrazine monoformiate had no influence.

The rhenium catalysts which were successfully used by *Berke* for the reduction of low molar mass nitriles didn't have any effect. Also, the tested ruthenium catalysts did not bring about any improvement.

The hydride transfer agents tested in this thesis were LiAlH_4 , NaBH_4 (with CoCl_2 to increase the activity) and $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$. Despite a wide variation of the reaction conditions it was not possible to introduce amino groups into the hydrogenated nitrile rubber.

Regarding the hydrogenation of nitrile rubber it has to be concluded that the search of a more economic catalyst system than the known rhodium and palladium systems was not successful. Also, the insertion of amino groups into the nitrile rubber by the reduction of nitrile groups could not be achieved.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

7.1.1 Geräte und Hilfsmittel

Laborautoklav 1

Versuche mit heterogenen Katalysatoren (Kap. 4.1.1 und 4.2.1) wurden in einem 250 ml Stahlautoklaven der Firma *Parr* durchgeführt. Dieser verfügt über einen innenliegenden Rührer und eine Druckanzeige. Um die gewünschte Reaktionstemperatur zu erreichen, wurde der Autoklav in ein beheiztes, mit einem Kontaktthermometer ausgestattetes Ölbad gestellt.

Laborautoklav 2

Die Druckapparatur zur Durchführung der Hydrierungen mit homogenen Katalysatoren (Kap. 4.1.2 und 4.2.2) ist in Abb. 7.1 dargestellt. Kernstück dieser Apparatur ist ein 285 ml Stahlautoklav (**A**) der Firma *Büchiglasuster* (Limbo 350) mit einem Magnetantrieb (**B**) (*cyclone 075*). Der Stahlautoklav ist mit einer elektrischen Aluminium-Block-Heizung (**C**) ausgestattet. Zur Kühlung ist diese mit einem externen Thermostaten verbunden. Der Druck wird über einen digitalen Druckmesser (**D**) P-532C-400A-RAD-39-V der Firma *Bronkhorst* eingestellt. Der Verbrauch an Wasserstoff wird über einen digitalen Massendurchflussregler (**E**) F-230M-RAD-33-V der Firma *Bronkhorst* gemessen und mit Hilfe eines Computers abgelesen bzw. registriert.

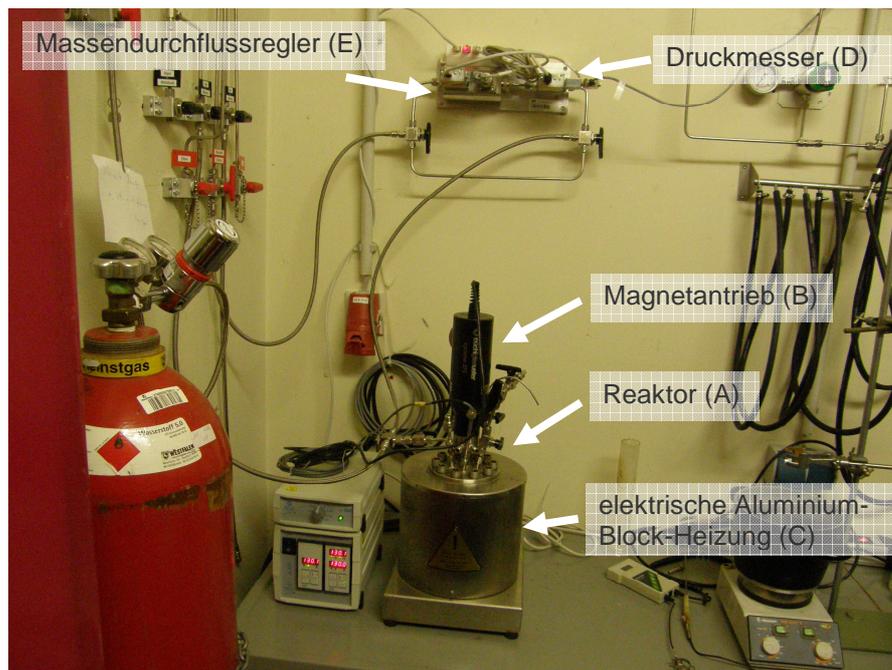


Abb. 7.1: Druckapparatur zur Durchführung der Hydrierungen.

Der Stahlautoklav (Abb. 7.2) verfügt über einen Gaszufluss (F), der wahlweise die Zuleitung von Argon oder Wasserstoff ermöglicht, ein Ventil zur Probenahme (G) und eine Schleuse zur Katalysatorzugabe (H).

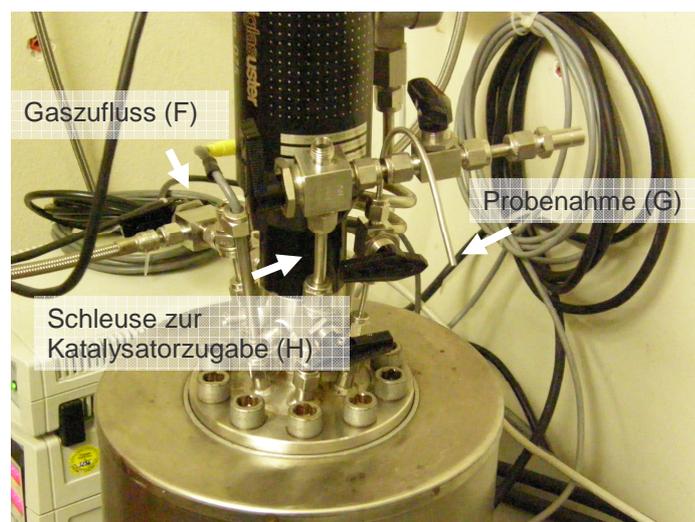


Abb. 7.2: Vergrößerte Detailansicht.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Polymere wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit einem Gerät der Firma *Varian* (PL-GPC 50) durchgeführt. Die Auswertung des RI-Signals des internen Detektors erfolgte relativ zu Polystyrolstandards geringer Polydispersität, welche von der Firma *Varian* bezogen wurden.

Die Messungen wurden bei 35 °C und einem Lösemittelfluss von 1 ml / min durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie-Untersuchungen wurden auf einem Avance III AMX-300 Spektrometer (Protonen-Larmor-Frequenz 300 MHz) der Firma *Bruker Biospin* durchgeführt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen (δ) wurden in ppm relativ zum Restprotonensignal des verwendeten Lösemittels angegeben, die Angabe der Kopplungskonstanten J erfolgt in Hz. Die Abkürzungen der Multipletts folgen den gängigen Benennungen (**s**ingulett, **d**uplett, **t**riplett und **m**ultiplett). Breite Signale werden mit (**br**) abgekürzt.

Lösemittel: CDCl_3 (int. Standard: $\delta = 7.26$ ppm für $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 77.0$ ppm für $^{13}\text{C-NMR}$).

Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR Messungen wurden an einem IFS 55 der Firma *Bruker*, ausgestattet mit einer abgeschwächten Totalreflexionszelle IR (ATR) der Firma *Spectra Tech*, durchgeführt. Als Detektor wurde ein stickstoffgekühlter MCT (*mercury-cadmium-tellurid*)-Detektor mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} verwendet. Für jedes Spektrum wurde die Probe 64 Scans unterworfen. Das Hintergrundspektrum wurde gegen Luft und mit 16 Scans aufgenommen.

7.1.2 Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche verwendeten Chemikalien kommerziell erhältlich und wurden von den Firmen *Acros*, *Sigma-Aldrich*, *ABCR* und *Fluka* bezogen und ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Deuterierte Lösemittel stammen ausschließlich von der Firma *Deutero* in Kastellaun. Absolute Lösemittel wurden bereits als solche bezogen, nach Standardverfahren getrocknet oder aus einem Lösemittelreinigungssystem SPS-800 der Firma *MBraun* entnommen.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten unvernetzten Kautschuke, die von der *Lanxess Deutschland GmbH* zur Verfügung gestellten wurden, sind in Tabelle 7.1. zusammen mit den wichtigsten Kenngrößen dieser Kautschuke zusammengefasst. Zur besseren Lesbarkeit des Textes wurden für die Kautschuke Kürzel und nicht ihre Handelsnamen verwendet. Innerhalb einer Kautschukklasse wurden verschiedene Lots, die zu verschiedenen Zeitpunkten erhalten wurden, entsprechend der zeitlichen Reihenfolge des Empfangs durchnummeriert (NBR₁ und NBR₂ sowie H-NBR₁ und H-NBR₂).

Tab. 7.1: Tabelle der verwendeten Kautschuke mit ihren wichtigsten Kenngrößen.

Kürzel	Handelsname der Kautschuke	Nitrilgehalt %	Hydriergrad %	M _n kg/mol	M _w kg/mol	PDI
NBR ₁	Perbunan® NT 3535	34	0	67,2	359	5,4
NBR ₂	Perbunan® NT 3535	34	0	70,5	272	3,9
E-BR	Labormuster	0	0	-	-	-
H-NBR ₁	Therban® A 3406	34	>99	91,3	297	3,3
H-NBR ₂	Therban® C 3446	34	96	83,5	288	3,5
Poly(<i>cis</i> -Cyanocyclooct-4-en) ¹⁾		40	44	-	7,31	-

¹⁾ Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en)* wurde von M. Schneider in seiner Doktorarbeit durch ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en hergestellt. [100]

Die eingesetzten heterogenen Katalysatoren sowie die von den Herstellern offengelegten Kenndaten sind in Tab. 7.2 aufgeführt. Zur besseren Lesbarkeit wurden für die Katalysatoren im Text ebenfalls Kürzel wie Ra-Ni₁ und Ra-Ni₂ etc. verwendet.

Tab. 7.2: Die verwendeten heterogenen Katalysatoren mit ihren wichtigsten Kenngrößen.

Kürzel	Name	Lieferant	Al Gew.- %	Promoter		Korngröße d ₅₀ µm	Oberfläche m ² /g
				Art	Gew.-%		
Ra-Ni ₁	AB 121103	<i>Strem</i>	3-6	-	-	-	80-100
Ra-Ni ₂	SK-Ni 3706	<i>H.C.Starck</i>	3-7	-	-	25-40	-
Ra-Ni ₃	B 113 W	<i>Evonik</i>	< 15	-	-	-	-
Ra-Ni ₄	SK-Ni-Mo 3706	<i>H.C.Starck</i>	2-5	Mo	0,5-3	25-35	-
Ra-Ni ₅	SK-Ni-Fe 6606	<i>H.C.Starck</i>	4-7	Fe	12-15	25-40	-
Ra-Ni ₆	Raney 2000	<i>H.C.Starck</i>	-	Pd	0,25	-	-
Ra-Co	SK-Co 3706	<i>H.C.Starck</i>	< 5	-	-	20-35	-

Von den Katalysatorherstellern konnten keine weiteren Kenngrößen als die in Tabelle 7.2 vermerkten in Erfahrung gebracht werden. Als Folge musste bei der Diskussion der Ergebnisse auf eine Diskussion des Einflusses der Katalysator-Struktur auf die Hydrierung verzichtet werden.

Die Rhenium-Katalysatoren **4**, **5** und **6** wurden am Lehrstuhl von *Prof. Berke* an der Universität Zürich synthetisiert. Der Wilkinson-Katalysator, das Palladium auf Aktivkohle (5 %) und der Stabilisator Vulkanox® BKF wurden ebenso wie die eingesetzten Raney-Katalysatoren (Ausnahmen Ra-Ni₁ und Ra-Ni₃) durch die *Lanxess Deutschland GmbH* bereitgestellt.

7.2 *Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen von Nitrilkautschuk*

7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der heterogenen Katalyse

Alle Versuche aus Kapitel 4.1.1 wurden auf der Basis der nachfolgenden Vorschrift durchgeführt. Der verwendete Kautschuk (0,5 g) wurde in einem Kolben mit Lösemittel bei Raumtemperatur gerührt, bis er vollständig gelöst war. Die Menge des Lösemittels richtet sich nach dem gewünschten Feststoffgehalt. Die unter Wasser gelagerten Metall-Katalysatoren wurden mehrfach mit Ethanol oder THF gewaschen und am Hochvakuum trocken gezogen. Anschließend wurde der Katalysator zur Polymerlösung gegeben und der Kolben mit Wasserstoff beaufschlagt. Reaktionen bei 1 bar Wasserstoffdruck wurden in einem 50 ml Glaskolben mit Hydrierballon durchgeführt. Versuche mit höherem Druck erfolgten in einem 250 ml Stahlautoklaven. Dazu wurde die Kautschuklösung in den Autoklaven überführt und zweimal mit Wasserstoff gespült. Zusätze wurden mit dem Lösemittel zum Kautschuk gegeben. Nach der zweiten Wasserstoffspülung wurde der entsprechende Druck eingestellt und der Autoklav durch ein Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Nach beendeter Reaktion wurde die Polymerlösung eingeeengt und das Polymer mit Methanol gefällt und ausgepresst. Versuche mit kolloidalem Nickel als Katalysator wurden in citronensaurem Wasser gefällt und für eine halbe Stunde rühren gelassen. Mit allen Katalysatoren wurde das Polymer anschließend in etwas THF das mit 10 mg BKF versetzt war, gelöst. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet.

Herstellung von NiB

0,24 g NiCl_2 (1 mmol) wurden in einem Kolben in 5 mL Wasser gelöst und anschließend mit Eiswasser gekühlt. In einem weiteren Kolben wurden 0,19 g NaBH_4 (5 mmol) in 5 ml Wasser gelöst und mit NaOH (39,5 mg, 1 mmol) versetzt. Nachdem beides gelöst war, wurde diese Lösung langsam zur NiCl_2 -Lösung getropft, woraufhin sich ein schwarzer Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser einen pH-Wert von 7 aufwies. Der Katalysator wird ohne weitere Charakterisierung für die Hydrierung verwendet.

Herstellung von kolloidalem Nickel

In einem Schlenkkolben wurden 84,2 mg Nickel-(II)-Octanoat (0,244 mmol) unter Schutzatmosphäre vorgelegt und bei 60 °C in 2 ml absolutem Toluol gelöst. Anschließend wurden unter Rühren 0,40 ml einer 2 molaren Triethylamin-Lösung (81,0 mmol) langsam hinzuge tropft. Die gebildete schwarze Suspension wurde für die Hydrierungsreaktion ohne Aufarbeitung weiter verwendet.

7.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der homogenen Katalyse

Alle Versuche aus Kapitel 4.1.2 wurden entsprechend der nachfolgend beschriebenen Basisvorschrift durchgeführt. Vor jedem Versuch wurde der Reaktor bei 120 °C mit Chlorbenzol ausgekocht und nach dem Entleeren am Feinvakuum von Lösemittelresten befreit. Der eingesetzte Kautschuk (10 g) wurde in kleinen Stücken in den Reaktor gegeben und anschließend eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. Über die Probeschleuse wurde das mit Triphenylphosphan versetzte Lösemittel im Argongegenstrom zugegeben, so dass ein Feststoffgehalt von 10 Gew.-% resultierte. Der Kautschuk wurde unter Rühren bei Raumtemperatur über Nacht gelöst. Zusätze wurden, soweit nicht

anders angegeben, eine Stunde vor Reaktionsbeginn mit dem Lösemittel zum Kautschuk gegeben. Anschließend wurde das Argon abgelassen und zweimal mit Wasserstoff gespült. Die gewählte Reaktionstemperatur und der gewünschte Wasserstoffdruck wurden eingestellt. Nach Erreichen von konstanten Bedingungen wurde der in 0,4 ml Lösemittel gelöste Katalysator über die Schleuse zugegeben und die Reaktion gestartet.

Über das Probenahmeventil entnommene Proben wurden in einen ausgeheizten Kolben überführt und mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer in einem Überschuss an Methanol gefällt und ausgepresst. Anschließend wurde das Polymer in etwas THF, das mit 10 mg BKF versetzt war, wieder gelöst. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet.

7.3 Reduktion der Nitril-Gruppen in H-NBR

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der heterogenen Katalyse

Alle Versuche aus Kapitel 4.2.1 wurden auf der Basis der nachfolgenden Vorschrift durchgeführt. Der verwendete Kautschuk (0,5 g) wurde in einem Kolben mit Lösemittel bei Raumtemperatur gerührt, bis er vollständig gelöst war. Die Menge des Lösemittels richtet sich nach dem gewünschten Feststoffgehalt. Die unter Wasser gelagerten Metall-Katalysatoren wurden mehrfach mit Ethanol oder THF gewaschen und am Hochvakuum trocken gezogen. Anschließend wurde der Katalysator zur Polymerlösung gegeben und der Kolben mit Wasserstoff beaufschlagt. Reaktionen bei 1 bar Wasserstoffdruck wurden in einem 50 ml Glaskolben mit Hydrierballon durchgeführt. Versuche mit höherem Druck erfolgten in einem 250 ml Stahlautoklaven. Dazu wurde die Kautschuklösung in den Autoklaven überführt und zweimal mit Wasserstoff gespült. Zusätze wurden mit dem Lösemittel zum

Kautschuk gegeben. Nach der zweiten Wasserstoffspülung wurde der entsprechende Druck eingestellt und der Autoklav durch ein Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Nach beendeter Reaktion wurde die Polymerlösung eingeengt und das Polymer mit Methanol gefällt und ausgepresst. Versuche mit kolloidalem Nickel als Katalysator wurden in citronensaurem Wasser gefällt und für eine halbe Stunde rühren gelassen. Mit allen Katalysatoren wurde das Polymer anschließend in etwas THF das mit 10 mg BKF versetzt war, gelöst. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet.

7.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der homogenen Katalyse

Alle Versuche aus Kapitel 4.2.2 wurden entsprechend der nachfolgend beschriebenen Basisvorschrift durchgeführt. Vor jedem Versuch wurde der Reaktor bei 120 °C mit Chlorbenzol ausgekocht und nach dem Entleeren am Feinvakuum von Lösemittelresten befreit. Der eingesetzte Kautschuk (10 g) wurde in kleinen Stücken in den Reaktor gegeben und anschließend eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. Über die Probeschleuse wurde das mit Triphenylphosphan versetzte Lösemittel im Argongegenstrom zugegeben, so dass ein Feststoffgehalt von 10 Gew.-% resultierte. Der Kautschuk wurde unter Rühren bei Raumtemperatur über Nacht gelöst. Zusätze wurden, soweit nicht anders angegeben, eine Stunde vor Reaktionsbeginn mit dem Lösemittel zum Kautschuk gegeben. Anschließend wurde das Argon abgelassen und zweimal mit Wasserstoff gespült. Die gewählte Reaktionstemperatur und der gewünschte Wasserstoffdruck wurden eingestellt. Nach Erreichen von konstanten Bedingungen wurde der in 0,4 ml Lösemittel gelöste Katalysator über die Schleuse zugegeben und die Reaktion gestartet.

Über das Probenahmeventil entnommene Proben wurden in einen ausgeheizten Kolben überführt und mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer in einem Überschuss an Methanol gefällt und ausgepresst. Anschließend wurde das Polymer in etwas THF, das mit 10 mg BKF versetzt war, wieder gelöst. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet.

7.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Hydridübertragung

Der Kautschuk wurde in einem Kolben mit Lösemittel gerührt, bis er vollständig gelöst war. Additive zur Aktivitätssteigerung des Reduktionsmittels wurden der Polymerlösung zugesetzt. Anschließend wurde das in einem separaten Kolben gelöste Reduktionsmittel bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 30 ml / h (0,59 g/l) zugetropft. Die Zugabe erfolgte über eine Spritzenpumpe. In Versuchen mit erhöhter Temperatur wurde eine Stunde bei der entsprechenden Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit 1 ml Wasser abgebrochen und mit 1 ml HCl aufgearbeitet. Nach dem Einengen der Polymerlösung wurde das Polymer im Methanol gefällt und ausgepresst. Es wurde in etwas THF wieder gelöst und mit 10 mg BKF versetzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet.

7.4 Angewandte Analysemethoden

Die erhaltenen Polymere wurden durch ATR-IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch GPC-Messungen charakterisiert.

Bei der Hydrierung der C=C-Doppelbindungen erfolgte die Bestimmung des Hydriergrads mit ^1H -NMR-Spektroskopie. Die Anwesenheit von Amino-Gruppen wurde sowohl mit ^1H -NMR als auch mit Hilfe der

ATR-IR-Spektroskopie überprüft. GPC-Messungen wurden durchgeführt, um zu prüfen, ob während der Reaktionen eine Änderung der Molmasse des Kautschuks stattfand.

7.4.1 $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden die Polymeren in Deuteriochloroform gelöst (10 mg Kautschuk auf 0,7 ml Lösemittel). In Abb. 7.3 ist das $^1\text{H-NMR-Spekt}$ rum eines der verwendeten Nitrilkautschuke abgebildet. Unterschiede zwischen den verschiedenen Nitrilkautschuken ergeben sich nur in der Höhe der Integrale. Das Multiplett von 5,68-5,22 ppm (**1**) ist den internen Doppelbindungen zuzuordnen. Dabei kann nicht zwischen *cis*- und *trans*-Konfiguration unterschieden werden. Das Multiplett von 5,22-4,98 ppm (**2**) gehört zu den endständigen Doppelbindungen. Das CH-CN -Signal liegt bei 2,65 ppm (**3**). Die Signale **4** (2,53-1,89 ppm) und **5** (1,89-1,58 ppm) sind der Polymerkette zuzuordnen.

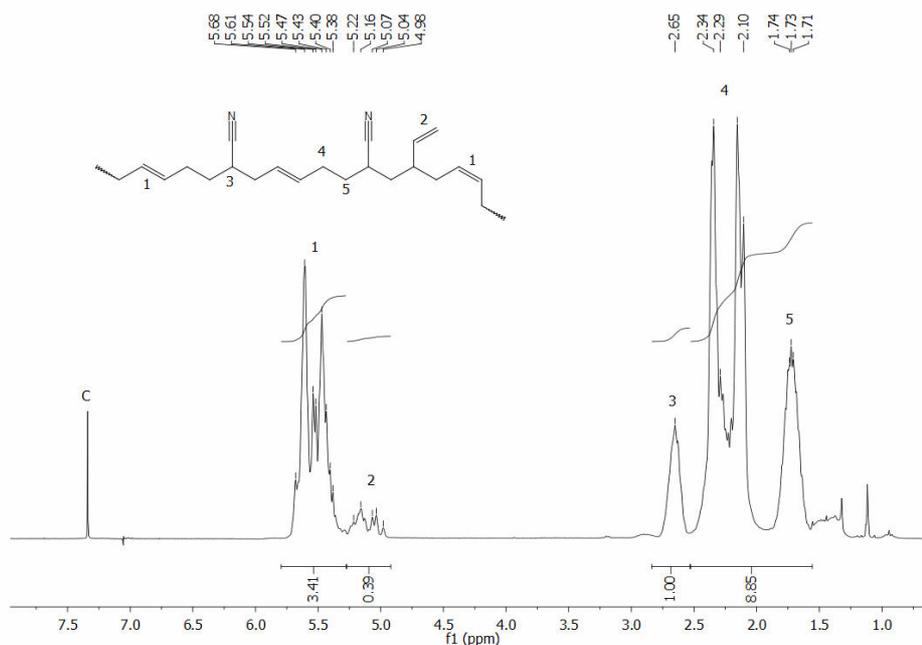


Abb. 7.3: $^1\text{H-NMR-Spekt}$ rum eines verwendeten Nitrilkautschuks (NBR_1), (C = Chloroform).

Bei einer vollständigen Hydrierung der Doppelbindungen des Kautschuks verschwinden die Signale der Doppelbindungen. Es sind nur noch die Signale der tertiären Kohlenstoffatome, an denen die Nitrile gebunden sind (**3**), und die Signale der Polymerhauptkette (**4** und **5**) vorhanden (Abb. 7.4).

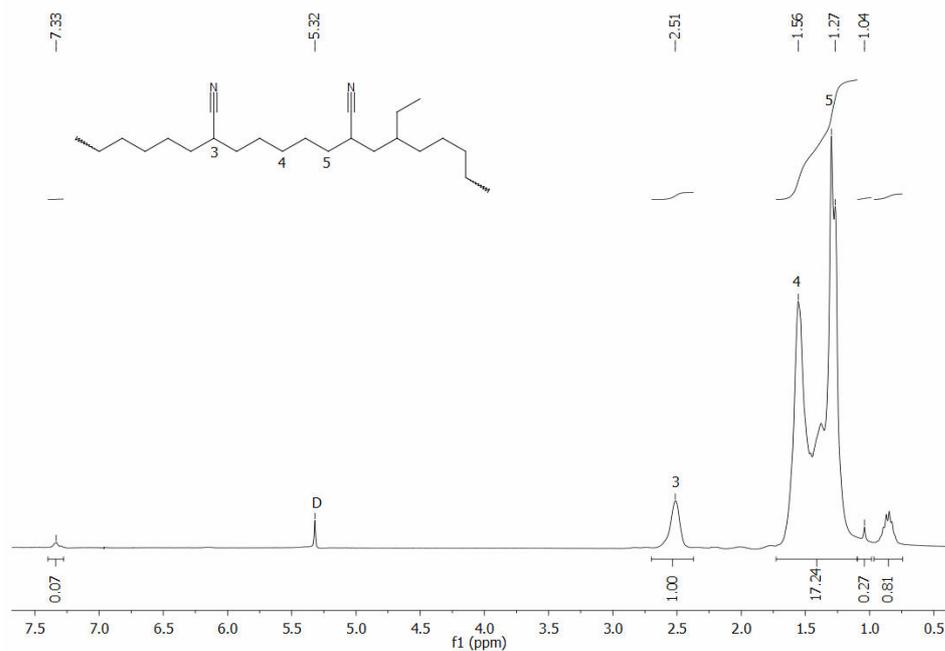


Abb. 7.4: ¹H-NMR-Spektrum eines verwendeten vollhydrierten Nitrilkautschuks (H-NBR₁), (D = Dichlormethan).

Bei einer Reduktion der Nitril-Gruppen werden Methanamin-Gruppen erhalten (Abb. 7.5). Aus den tertiären Kohlenstoffatomen **3** werden die tertiären Kohlenstoffatome **6**. Die CH₂-Gruppe **7** wird neu gebildet. Im ¹H-Spektrum haben die Signale von **7** die gleiche chemische Verschiebung wie **3**. Nur ist die Intensität doppelt so hoch, wenn die Gruppen in gleicher Anzahl vorliegen. Die Signale von **6** liegen unter denen der Polymerhauptkette.

Pro umgewandelte Nitril-Gruppe erhöht sich das Signal bei 2,5 ppm deswegen um ein Proton. Das Signal der Polymerhauptkette steigt auch um ein Proton. Wird auf das Signal der Polymerhauptkette kalibriert, ergibt sich daraus für jede reduzierte Nitril-Gruppe eine Erhöhung des Signals bei 2,5 ppm.

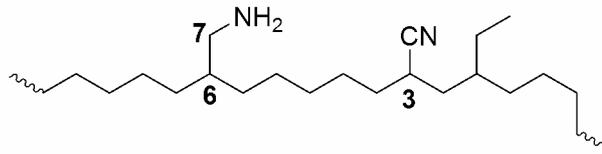


Abb. 7.5: Struktur des H-NBR nach Hydrierung der Nitril-Gruppen.

7.4.2 ^{13}C -NMR-Spektren

Für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Polymeren in Deuteriochloroform gelöst (10 mg Kautschuk auf 0,7 ml Lösemittel). Ein typisches ^{13}C -Spektrum von Nitrilkautschuk ist in Abb. 7.6 gezeigt. Die olefinischen Signale erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 132,5-124,9 ppm (**1**). Das Signal bei 121,6 ppm (**2**) ist dem Kohlenstoffatom der Nitril-Gruppe zuzuordnen. Die C-Atome der gesättigten Polymerkette liegen bei einer chemischen Verschiebung von 35-29,9 ppm (**3**).

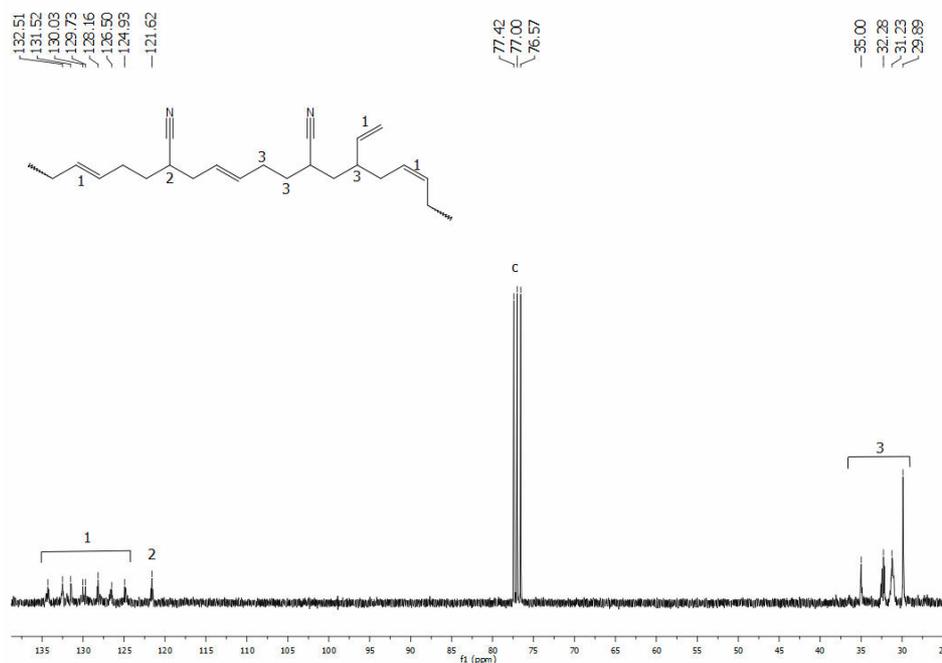


Abb. 7.6: ^{13}C -NMR-Spektrum eines verwendeten Nitrilkautschuks (NBR₁), (C = Chloroform).

Bei einer Hydrierung der Doppelbindungen verschwinden die olefinischen Signale bei 132,5-124,9 ppm. Es bleiben die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome (**3**) und die Signale des Kohlenstoffatoms der Nitril-Gruppe (**2**).

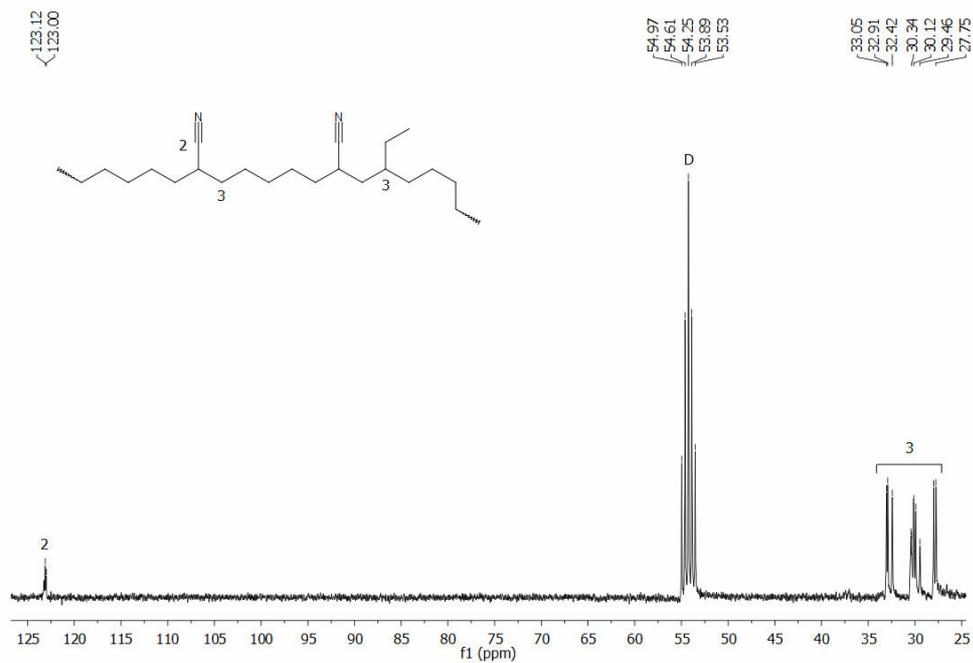


Abb. 7.7: ^{13}C -NMR-Spektrum eines verwendeten vollhydrierten Nitrilkautschuks (H-NBR_1), (D = Dichlormethan).

7.4.3 IR-Spektren

Im Folgenden sind Beispiel-Spektren eines unhydrierten (Abb. 7.8) und eines vollhydrierten (Abb. 7.9) Nitrilkautschuks abgebildet.

Die Signale von $2992\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ sind aliphatische CH-Streckschwingungen. Bei 2237 cm^{-1} ist die CN-Streckschwingung zu sehen. Die olefinischen Signale erscheinen bei 967 cm^{-1} (trans), 918 cm^{-1} (vinyl) und 691 cm^{-1} (cis).

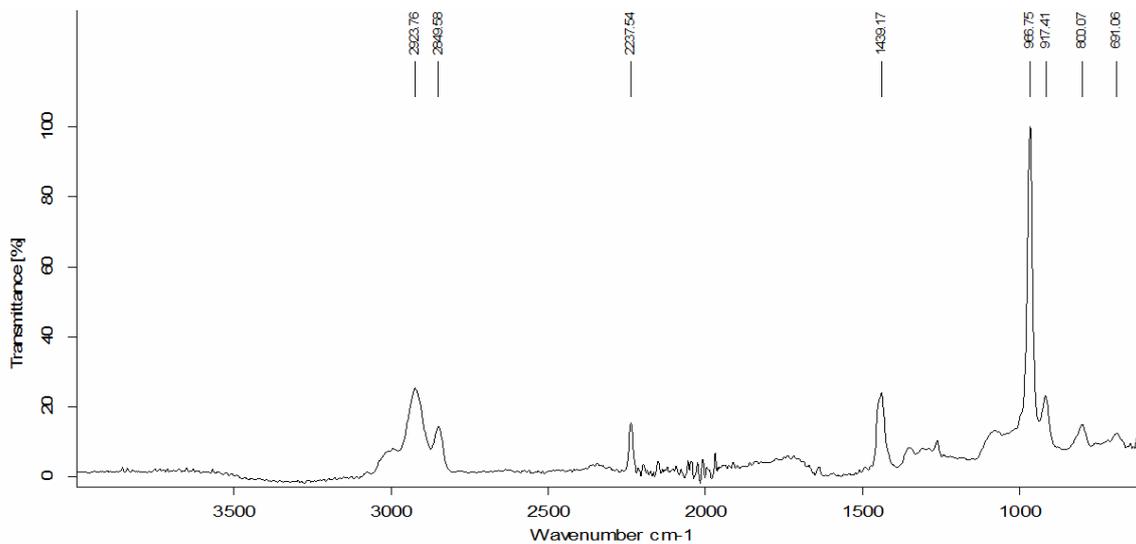


Abb. 7.8: ATR-IR-Spektrum eines verwendeten unhydrierten Nitrilkautschuks (NBR₁).

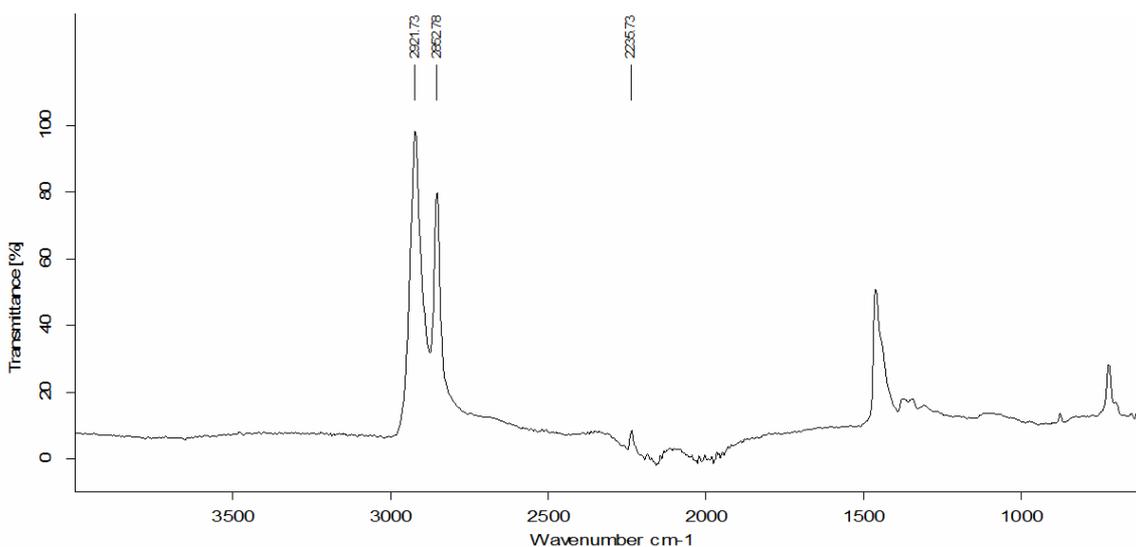


Abb. 7.9: ATR-IR-Spektrum eines verwendeten vollhydrierten Nitrilkautschuks (H-NBR₁).

Bei einer Reduktion der Nitril-Gruppen kommen zu den vorhandenen Signalen noch diejenigen Signale der Amin-Gruppen (Abb. 7.10). Die Banden von $3380\text{--}3042\text{ cm}^{-1}$ sind der NH-Streckschwingung zuzuordnen. Da es sich um zwei Banden handelt, spricht das für primäre Amine. Die NH-Deformationsschwingung primärer Amine erscheint bei 1638 cm^{-1} . Die Signale der CN-Streckschwingung liegen zwischen $1071\text{--}1035\text{ cm}^{-1}$. Die Signale bei 842 cm^{-1} und bei 721 cm^{-1} können der NH-Biegeschwingung zugeordnet werden.

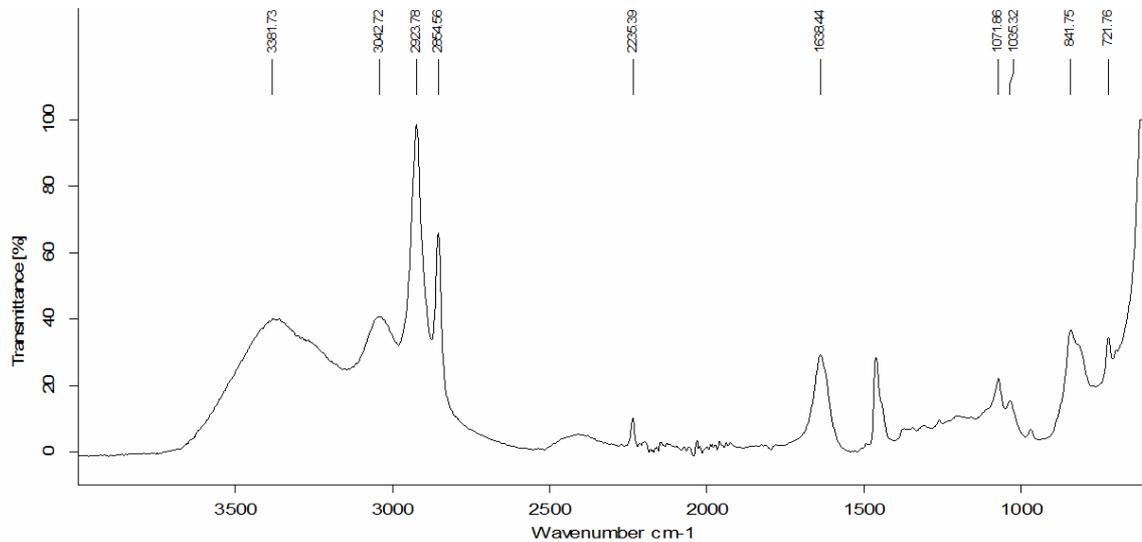


Abb. 7.10: ATR-IR-Spektrum eines verwendeten vollhydrierten Nitrilkautschuks (H-NBR₁) nach der teilweisen Reduktion der Nitril-Gruppen.

7.4.4 Berechnung des Hydriergrads

Um eine quantitative Aussage über den Erfolg der Hydrierung der C=C-Doppelbindungen machen zu können, wird der Hydriergrad aus den Signalen der ¹H-NMR-Spektren bestimmt.

Hierfür wurde das Integral der CH-Gruppen in α -Position zur Nitril-Gruppe (Signal **3**) als interner Standard verwendet. Dies ist möglich, da sich die Anzahl dieser Gruppen und damit deren Integral bei einer Hydrierung der C=C-Doppelbindungen nicht ändert. Das Integral 3 wird auf den Wert 1 gesetzt. Um auf die Anzahl der im Polymer enthaltenen Doppelbindungen zu kommen, werden deren Integrale (1 und 2) durch die Anzahl der Doppelbindungsprotonen geteilt. Aus der Summe der im Polymer enthaltenen Doppelbindungen kann nach Gleichung 4.1 der Restdoppelbindungsgehalt (RDB) bestimmt werden. Durch Einsetzen des RDB in Gleichung 4.2 wird der Hydriergrad erhalten.

$$\text{RDB} = \frac{\text{Anzahl der Doppelbindungen im Edukt}}{\text{Anzahl der Doppelbindungen im Produkt}} \quad (7.1)$$

RDB = Restdoppelbindungsgehalt

$$\text{Hydriergrad [\%]} = 100 - \text{RDB} \quad (7.2)$$

Diese Auswertung ist jedoch so nur korrekt, wenn keine Nitril-Gruppen reduziert werden. Dadurch würde sich das verwendete Referenz-Signal (3) ändern und somit zu falschen Werten führen. Um das zu verhindern, wurden die Integrale der CH-CN-Gruppe und der Polymerhauptkette miteinander verglichen. Wenn sich das Verhältnis der beiden Signale nicht ändert, kann eine Reaktion der Nitril-Gruppen ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurde im IR-Spektrum nach Hinweisen für die Bildung von Amino-Gruppen gesucht.

Tabellen

Tabelle zu Abbildung 4.6: Standardversuch mit und ohne Triphenylphosphan.

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad
	Standard %	Standard ohne TPP %
0	0	0
5	32,3	35,1
10	38,8	41,8
30	62,7	59,8
60	87,2	79,6
120	98,3	95,1
180	99,6	98,3

Tabelle zu Abbildung 4.7: Hydrierung mit Titan-(IV)-ethoxid (**12**) und Niob-(V)-ethoxid (**13**).

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad	Hydriergrad
	Standard %	12 %	13 %
0	0	0	0
5	32,3	30,7	27,0
10	38,8	38,8	31,0
30	62,7	62,2	51,0
60	87,2	83,7	69,0
120	98,3	99,5	86,0
180	99,6	96,7	94,0
			97,8
			99,8

Tabelle zu Abbildung 4.8: Hydrierung mit Titan-(IV)-ethoxid (**12**), Titan-(IV)-isopropoxid (**14**), Titan-(IV)-*tert*-butoxid (**15**) und Titan-(IV)-*n*-butoxid (**16**).

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad	Hydriergrad	Hydriergrad	Hydriergrad
	Standard	12	14	15	16
	%	%	%	%	%
0	0	0	0	0	0
5	32,3	30,7	32,8	28,9	30,7
10	38,8	38,8	39,2	38,8	43,8
30	62,7	62,2	62,7	57,1	66,6
60	87,2	83,7	85,0	76,4	86,9
120	98,3	99,5	97,5	93,0	98,3
180	99,6	96,7	100,2	98,3	99,9

Tabelle zu Abbildung 4.9: Einfluss des Zeitpunktes der Zugabe von Titan-(IV)-isopropoxid (**14**).

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad	Hydriergrad
	Standard	14	14 präformiert
	%	%	%
0	0	0	0
5	32,3	32,8	21,9
10	38,8	39,2	35,5
30	62,7	62,7	58,4
60	87,2	85,0	80,4
120	98,3	97,5	95,5
180	99,6	100,2	99,7

Tabelle zu Abbildung 4.10: Vergleich der Hydrierung mit Titan-(IV)-*tert*-butoxid (15) mit und ohne Triphenylphosphan.

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad
	15 %	15 ohne TPP %
0	0	0
5	28,9	19,7
10	38,8	24,5
30	57,1	32,3
60	76,4	44,9
120	93,0	69,7
180	98,3	69,2

Tabelle zu Abbildung 4.11: Hydrierung mit Natriumethoxid (17).

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad
	Standard %	17 %
0	0	0
5	32,3	13,8
10	38,8	13,8
30	62,7	14,3
60	87,2	14,3
120	98,3	13,3
180	99,6	14,9

Tabelle zu Abbildung 4.12: Hydrierung mit Tetrabutylammoniumbromid (**18**) und Kaliumbromid (**19**).

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad	Hydriergrad
	Standard %	18 %	19 %
0	0	0	0
5	32,3	34,8	32,3
10	38,8	43,3	38,8
30	62,7	64,0	65,8
60	87,2	80,0	86,8
120	98,3	89,6	97,4
180	99,6	92,6	99,4

Tabelle zu Abbildung 4.13: Einfluss von Raney-Nickel auf die Hydrierung.

Zeit min	Hydriergrad	Hydriergrad
	Raney-Nickel %	Standard ohne TPP %
0	0	0
5	34,1	35,1
10	33,4	41,8
30	60,8	59,8
60	79,1	79,6
120	93,3	95,1
180	-	98,3

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.mhaeberl.de/KAT/indexkat.htm>, 17.06.2012.
- [2] http://www.swissballon.ch/bm_deutsch/haupt/bm_spe5d.htm, 22.03.11.
- [3] W. Jünger, *Kautschuk*, Wilhelm Goldmann Verlag, 1952.
- [4] R. W. Thomson, GB 10990, *Carriage Wheels*, 1845.
- [5] H.-H. Greve, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel "Rubber, 2. Natural"*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [6] F. Hoffmann, DE 250690, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk*, 1909.
- [7] E. TSCHUNKUR, W. BOCK, DE 532456, *Verfahren zur Herstellung hochwertiger kautschukartiger Vulkanisate* 1929.
- [8] W. Hofmann, *Nitrilkautschuk*, Berliner Union Stuttgart, 1965.
- [9] A. Finch, US 3700637, *Diene-Nitrile Rubbers*, 1972.
- [10] H. Staudinger, J. Fritschi, *Helvetica Chimica Acta* 1922, 5, 785.
- [11] H.-H. Greve, D. Threadingham, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel "Rubber, 1. Survey"*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [12] H. G. Elias, *Makromoleküle, Band 4 - Anwendungen*, Wiley-VCH, 2003.
- [13] H. G. Elias, *Makromoleküle, Band 2 - Physikalische Struktur Und Eigenschaften*, Wiley-VCH, 2001.
- [14] W. Hofmann, *Kautschuk-Technologie*, Gentner, 1980.
- [15] <http://www.wdk.de/de/Publikationen.html?d=19735>, 17.06.2012.
- [16] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, 2004.
- [17] Autorenkollektiv, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel "Rubber, 3. Synthetic"*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [18] D. Feldman, A. Barbalata, *Synthetic polymers: technology, properties, applications*, Chapman & Hall, 1996.

-
- [19] J. S. Dick, R. A. Annicelli, *Rubber technology: compounding and testing for performance*, Hanser Publishers, **2001**.
- [20] W. Obrecht, EP 2152758, *nitrile rubbers*, **2008**.
- [21] W. Obrecht, EP 2152759, *nitrile rubbers* **2008**.
- [22] W. Obrecht, EP 2152760, *nitrile rubbers* **2008**.
- [23] W. Obrecht, S. Pask, W. Koehler, M. Klimpel, EP 2162430, *Mercaptangemisch*, **2008**.
- [24] Nikolins.Pd, Mirtsche.Ww, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1971**, 18, 1.
- [25] P. Wendling, EP 1369436, *Verfahren zur Herstellung von Emulsionspolymeren mit hoher Reinheit*, **2003**.
- [26] W. Obrecht, H. Buding, U. Eisele, Z. Szentivanyi, J. Thormer, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1986**, 145, 161.
- [27] H. Domininghaus, P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, **2008**.
- [28] <http://www.therban.com/therban/en/>, Lanxess Deutschland GmbH, **17.06.2012**.
- [29] <http://www.zeonchemicals.com/Zetpol/>, Zeon Chemicals L.P, **17.06.2012**.
- [30] G. Severe, J. L. White, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, 1521.
- [31] Y. Kubo, K. Hashimoto, N. Watanabe, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1987**, 40, 118.
- [32] W. Land, *Kunststoffpraxis: Eigenschaften*, Technik Verlag, **1999**.
- [33] P. Sabatier, J. B. Senderens, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1897**, 124, 1358.
- [34] B. Baltes, B. Cornils, C. D. Frohning, *Chem-Ing.-Techn.* **1975**, 47, 522.
- [35] J. Scherzer, A. J. Gruia, *Hydrocracking science and technology*, Marcel Dekker, **1996**.
- [36] R. Schlögl, *Angewandte Chemie* **2003**, 115, 2050.
- [37] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Muhler, C. H. Wong, *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia. Volume 2*, Wiley VCH Verlag GmbH, **2007**.

-
- [38] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, **2007**.
- [39] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, **2008**.
- [40] G. Ertl, H. Knöttinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis, Volume 1*, VCH, **2008**.
- [41] P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, Béranger, Paris, **1920**.
- [42] W. Normann, DE 141029, *Verfahren zur umwandlung ungesättigter Fettsäuren oder deren Glyceride in gesättigte Verbindungen*, **1902**.
- [43] A. Skita, W. A. Meyer, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1912**, 45, 3579.
- [44] O. Loew, *Journal of Physical Chemistry* **1900**, 4, 657.
- [45] L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.* **1962**, 6, 150.
- [46] V. Voorhees, R. Adams, *Journal of the American Chemical Society* **1922**, 44, 1397.
- [47] M. Raney, US 1563587 (A), *Method of preparing catalytic material* **1925**.
- [48] M. Raney, US 1628190, *Method of producing finely-divided nickel*, **1926**.
- [49] E. Lieber, G. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1417.
- [50] M. Delepine, A. Horeau, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **1935**, 201, 1301.
- [51] R. Paul, P. Buisson, N. Joseph, *Industrial and Engineering Chemistry* **1952**, 44, 1006.
- [52] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 215.
- [53] R. L. Augustine, *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, M. Dekker, **1996**.
- [54] J. A. Schreifels, P. C. Maybury, W. E. Swartz, *Journal of Organic Chemistry* **1981**, 46, 1263.
- [55] G. V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*, Academic Press, **1999**.

-
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Gruyter, **1995**.
- [57] C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1900.
- [58] D. G. Holah, I. M. Hoodless, A. N. Hughes, L. Sedor, *Journal of Catalysis* **1979**, *60*, 148.
- [59] P. Kukula, V. Gabova, K. Koprivova, P. Trtik, Elsevier Science Bv, **2007**, pp. 27.
- [60] H. R. Hu, M. H. Qiao, Y. Pei, K. N. Fan, H. X. Li, B. N. Zong, X. X. Zhang, *Applied Catalysis a-General* **2003**, *252*, 173.
- [61] A. D. Tomsett, D. J. Young, M. R. Stammach, M. S. Wainwright, *Journal of Materials Science* **1990**, *25*, 4106.
- [62] G. Ertl, H. Knöttinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis, Volume 1*, VCH, **1997**.
- [63] J. C. Falk, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, *9*, 2617.
- [64] C. Stere, W. Obrecht, EP 1593694, *Hydrierte Copolymerisate aus nicht substituierten und substituierten konjugierten Dienen*, **2005**.
- [65] C. Stere, W. Obrecht, DE 10324304, *Kautschukartige hydrierte Vinyl-Polybutadiene*, **2004**.
- [66] P. Kukula, M. Studer, H. U. Blaser, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2004**, *346*, 1487.
- [67] P. Kukula, K. Koprivova, *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 161.
- [68] S. Gowda, D. C. Gowda, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2211.
- [69] D. J. Ostgard, R. Olindo, M. Berweiler, S. Roder, T. Tacke, *Catalysis Today* **2007**, *121*, 106.
- [70] H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* **1925**, *A108*, 105.
- [71] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **2009**.
- [72] G. Ertl, *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 1258.
- [73] I. Horiuti, M. Polanyi, *Transactions of the Faraday Society* **1934**, *30*, 1164.

-
- [74] R. L. Augustine, F. Yaghmaie, J. F. Vanpeppen, *Journal of Organic Chemistry* **1984**, 49, 1865.
- [75] R. L. Augustine, F. Yaghmaie, *Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 1862.
- [76] P. Sautet, J. F. Paul, *Catalysis Letters* **1991**, 9, 245.
- [77] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **1905**, 140, 482.
- [78] J. Von Braun, G. Blessing, F. Zobel, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1923**, 36, 1988.
- [79] Y. Y. Huang, W. M. H. Sachtler, *Applied Catalysis a-General* **1999**, 182, 365.
- [80] K. Kindler, F. Hesse, *Arch. Pharm.* **1933**, 27, 439.
- [81] Greenfie.H, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1967**, 6, 142.
- [82] R. Juday, H. Adkins, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 4559.
- [83] S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, 344, 1037.
- [84] C. Debellefon, P. Fouilloux, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1994**, 36, 459.
- [85] P. Scharringer, T. E. Muller, J. A. Lercher, *Journal of Catalysis* **2008**, 253, 167.
- [86] B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, *Journal of Catalysis* **2000**, 189, 117.
- [87] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, 345, 103.
- [88] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 439.
- [89] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, Wilkinso.G, *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* **1966**, 1711.
- [90] X. Y. Guo, G. L. Rempel, *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, 63, 279.
- [91] R. A. Porter, D. F. Shriver, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, 90, 41.

-
- [92] S. H. Strauss, D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 3069.
- [93] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner B.G. GmbH, **2008**.
- [94] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 2134.
- [95] N. T. McManus, G. L. Rempel, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *C35*, 239.
- [96] R. Tangthongkul, P. Prasassarakich, N. T. McManus, G. L. Rempel, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *91*, 3259.
- [97] P. Martin, N. T. McManus, G. L. Rempel, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1997**, *126*, 115.
- [98] S. Enthaler, D. Addis, K. Junge, G. Erre, M. Beller, *Chemistry-A European Journal* **2008**, *14*, 9491.
- [99] J. M. Müller, Metatheseabbau von Butadien-Acrylnitril-Copolymeren und Neue Ppropfcopolymere aus Norbornen-terminierten Poly(ferrocenyldimethylsilan)en, *Dissertation*, Technische Universität München **2008**.
- [100] M. F. Schneider, Modifikation und Molmassenreduktion von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren mittels Olefinmetathese, *Dissertation*, Technische Universität München **2010**.
- [101] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- [102] A. Choualeb, O. Blacque, H. W. Schmalle, T. Fox, T. Hildebrand, H. Berke, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 5246.
- [103] B. Dudle, K. Rajesh, O. Blacque, H. Berke, *Journal of the American Chemical Society*, *133*, 8168.
- [104] K. Rajesh, B. Dudle, O. Blacque, H. Berke, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2011**, *353*, 1479.
- [105] B. Heaton, *Mechanisms in homogeneous catalysis: a spectroscopic approach*, Wiley-VCH, **2005**.
- [106] J. M. Brown, P. L. Evans, A. R. Lucy, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1987**, 1589.

-
- [107] J. Halpern, C. S. Wong, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1973**, 629.
- [108] N. Koga, C. Daniel, J. Han, X. Y. Fu, K. Morokuma, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3455.
- [109] C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. Fu, K. Morokuma, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 3773.
- [110] N. Koga, K. Morokuma, *Acs Symposium Series* **1989**, *394*, 77.
- [111] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 1199.
- [112] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, e. al., *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 186.
- [113] E. R. H. Walker, *Chemical Society Reviews* **1976**, *5*, 23.
- [114] C. Brown Herbert, P. V. Ramachandran, in *Reductions in Organic Synthesis, Vol. 641*, American Chemical Society, **1996**, pp. 1.
- [115] J. O. Osby, S. W. Heinzman, B. Ganem, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 67.
- [116] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 567.
- [117] D. E. Bikiel, F. Di Salvo, M. C. G. Lebrero, F. Doctorovich, D. A. Estrin, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 5286.
- [118] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akad. Verl., **2004**.
- [119] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch*, John Wiley & Sons, Incorporated, **1995**.
- [120] J. M. Mattalia, N. Bodineau, J. C. Negrel, M. Chanon, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2000**, *13*, 233.
- [121] S. Q. Zhou, H. D. Bai, J. G. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *91*, 2072.
- [122] Y. Kubo, K. Ohura, US 4337329, *Process for the hydrogenation of conjugated diene polymers*, **1982**.

-
- [123] H. Buding, R. Casper, EP 0200029, *Process for the hydrogenation of unsaturated polymers containing nitrile groups*, **1986**.
- [124] Y. Kubo, DE 3046008, *Verfahren zur Hydrierung von konjugierten Dienpolymeren*, **1980**.
- [125] Y. Kubo, US 4452951, *Process for Hydrogenating conjugated Dienen Polymers*, **1984**.
- [126] M. P. McGrath, E. D. Sall, S. J. Tremont, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 381.
- [127] N. A. Mohammadi, G. L. Rempel, *Macromolecules* **1987**, 20, 2362.
- [128] J. S. Parent, N. T. McManus, G. L. Rempel, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 4417.
- [129] S. Bhattacharjee, A. K. Bhowmick, B. N. Avasthi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, 30, 1086.
- [130] G. L. Rempel, H. Azizian, US 4464515, *Polymer hydrogenation process*, **1984**.
- [131] T. F. Mao, G. L. Rempel, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1998**, 135, 121.
- [132] P. Panster, S. Wieland, DE4032597, *Recovering of hydrogenation catalysts from hydrogenated nitrile rubbers solutions*, **1992**.
- [133] C. Stere, W. Obrecht, US 0242797, *Hydrogenated Vinyl-Polybutadienes*, **2004**.
- [134] S. Enthaler, K. Junge, D. Addis, G. Erre, M. Beller, *Chemsuschem* **2008**, 1, 1006.