

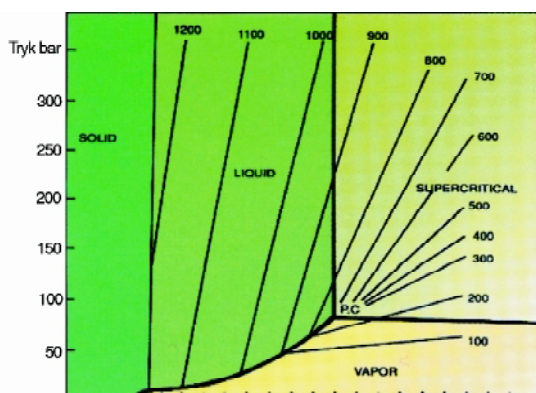
Kemi i superkritisk CO₂

Kan man bruge superkritisk CO₂ som miljøvenligt opløsningsmiddel ved modifikation af plast- og polymermaterialer, og hvilke muligheder åbner det i den kemiske industri? En beretning fra et forskningsprojekt gennemført i samarbejde mellem CISMI, KU, NKT-Adsphere og Chempilots a/s

Af direktør Kjeld Schaumburg og cand.scient. Henrik T. Jespersen, begge CISMI, professor Alexei Khokhlov, Moskva Stats Universitet, vicedirektør Joachim Karthäuser, Adsphere A/S (NKT Research & Innovation) og projektleder Robert Lessel, Chempilots a/s

CO₂ bliver superkritisk (forkortes SC CO₂) over det kritiske punkt, der ligger ved 31°C og 73 bar, hvor damptrykskurven for CO₂ ender. Under den kritiske temperatur kan CO₂-gassen bringes på væskeform ved at hæve trykket. Over det kritiske punkt kan CO₂-en ikke bringes på væskeform, men eksisterer i en væskeagtig tilstand mht. densitet, men gasagtig mht. viskositet og diffusionsegenskaber.

Det er muligt inden for det superkritiske område (figur 1) at variere solventets densitet, og det er muligt at variere Hildebrandt opløselighedsparameteren [1]. Dvs. med SC CO₂ har man adskillige ikke-brandbare solventer med egenskaber, der kan styres ved at justere tryk- og temperaturforhold. Det kan f.eks. udnyttes i fraktioneringsøjemed.



Figur 1. Fasediagram for carbondioxid (CO₂). Abscisse og ordinat angiver hhv. temperatur og tryk. De indtegnede linjer viser densiteten i g/l. Kilde: Chematur Engineering AB.

Som opløsningsmiddel er SC CO₂ interessant, da dets opløselighedsegenskaber groft sagt kan varieres mellem egenskaberne for acetone og n-hexan. Man kan gøre mediet mere hydrofilt ved at tilsætte co-solventer, f.eks. alkohol eller andre solventer, der er blandbare med SC CO₂, og ad denne vej er det muligt yderligere at finjustere solventegenskaberne.

THOR-projektet har været rettet specifikt mod brug af SC CO₂-teknologien inden for polymerkemi/teknologiområdet. Teknologien udviser her nogle interessante udnyttelsesmuligheder.

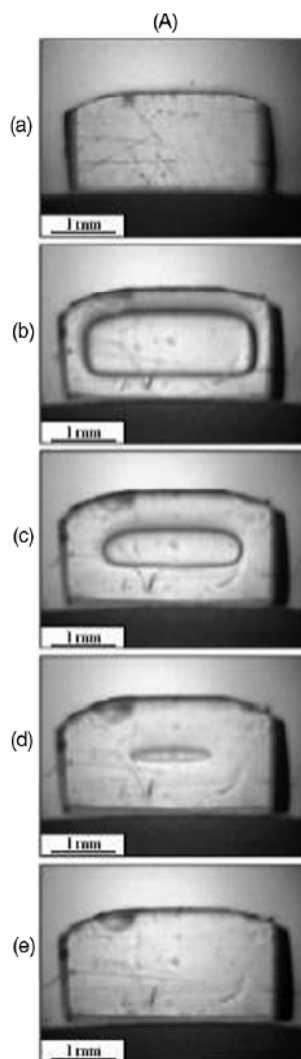
Baggrund for forskningsprojektet

I 1997-98 blev der etableret et forskningssamarbejde mellem ovennævnte partnere under det nationale THOR-program med titlen »New Functional Polymer Composite Materials«. Formålet var at undersøge mulighederne for at bruge superkritisk carbondioxid som miljøvenligt opløsningsmiddel ved modifikation og forbedring af plast- og polymermaterialer.

Kvældning af polymermaterialer

De fleste højmolekylære polymerer er med få undtagelser såsom fluor/chlorholdige polymerer, polycarbonater og polysiloxaner (f.eks. PDMS) uopløselige i SC CO₂.

Til gengæld kan de fleste polymerer afhængig af kemisk struktur, krystallinitet etc. kvældes (og blødgøres) i SC CO₂. Det gør det superkritiske opløsningsmiddel til et interessant medium for modifikation af polymer/plastmaterialer. En særlig mulighed er, at man kan styre indtrængningsdybden af den SC CO₂. Det ses i figur 2 med plastmaterialet poly(methylmethacrylat), PMMA, som eksempel.



Figur 2. På billederne ses SC CO₂-indtrængning i en PMMA-prøve (typisk 8x15 mm) som funktion af eksponeringstiden 0, 20, 40, 60 og 80 min ved tryk- og temperaturforholdene 38°C og 90 bar. I området uden for grænselaget er kvældningen markant og diffusionen af CO₂ og opløste stoffer høj. Inden for er kvældningen lille og diffusionen langsom. Forholdet mellem de to diffusionskonstanter overstiger 10 og er typisk 50. Billederne er taget med webkamera gennem en kvartsrude i reaktionskamret [2]. Foto: CISMI, KU.

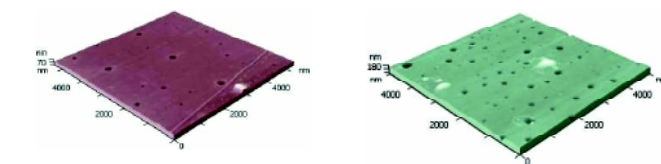
Ved indtrængningen af SC CO₂ ses en skarpt optrukket front mellem de to domæner. Det er en klar fordel, når man ønsker at designe tykkelsen af imprægneringslaget/ indtrængningsdybden.

Når trykket tages af reaktionskamret efter endt behandling, diffunderer CO₂ en ud af plastemnet og efterlader det helt frit for restopløsningsmiddel. Den frigivne CO₂ kan herefter genanvendes og indgå i et lukket kredsløb.

Måden, hvorpå trykket tages af reaktionskamret, påvirker plastemnets morfologi på en meget kompleks måde og har vist sig at variere over for de forskellige typer plastmaterialer.

Tryk/temperatur-release-profilen kan f.eks. udnyttes til at skabe en kontrolleret overfladeporøsitet i et plastemne (figur 3) eller til, ved en hurtig trykudligning af et SC CO₂-mættet emne, at skabe ændring i overfladekrystalliniteten.

SC CO₂ kan også fungere som transportmedium til indføring af forskellige additiver i polymerens overflade eller til imprægnering af hele polymeremnet. Når trykket derefter udlignes,



Figur 3. På AFM-billederne ses til venstre en overflade af et polystyrenemne efter en behandling i SC CO₂ ved 50°C og 100 bar, til venstre ses samme emne efter tre gentagne behandlinger. Det ses, at der dannes porer i overfladen med varierende størrelser fra mindre end 50 nm op til ca. 200 nm i diameter. Ved gentagne behandlinger øges antallet af porer, mens størrelsesordenen for de enkelte porer er uændret.

Foto: CISMI, KU.

diffunderer CO₂-gassen ud af polymeren og efterlader additivet forankret, f.eks. i polymermaterialets overflade.

Da der er mange eksperimentelle parametre, der kan varieres, er det nødvendigt at forstå de mekanismer, der bestemmer ab-

Nyt om...

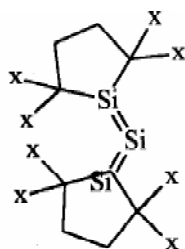
... trisilaallen

Den japanske kemiker Misuo Kira og kolleger har fremstillet en kemisk forbindelse, som har den på figuren viste struktur; x er her symbol for Si(CH₃)₃.

Stoffet er beslægtet med allen

$H_2C=C=CH_2$
eller måske rettere
tetramethylallen

$(H_3C)_2C=C=C(CH_3)_2$
Det hører til klassisk kemisk viden, at de tre carbonatomer i allen ligger på en ret linje, og at dette skal forklares ved en sp-hybridisering.



De tre siliciumatomer i det nye stofs rygrad ligger ikke på en ret linje:

Si=Si=Si

De danner en vinkel på 136°.

Bos

2003: Si=Si=Si skeleton is bent. Chemical & Engineering News. 17. februar: 46

METTLER TOLEDO og Service

Kvalitet og præcision.
Innovative løsninger til hele laboratoriet,
processen og produktionen.



Som en af Danmarks førende virksomheder indenfor vægte og laboratorieudstyr tilbyder **METTLER TOLEDO**:

- Årlige serviceeftersyn
- Akkreditering DANAK Reg.nr. 369; 1mg – 300kg
- Validering (IQ og OQ)
- Kvalificering og certificering.

Vore 16 højt kvalificerede serviceteknikere sikrer din kvalitet og præcision i hele Danmark.

METTLER TOLEDO

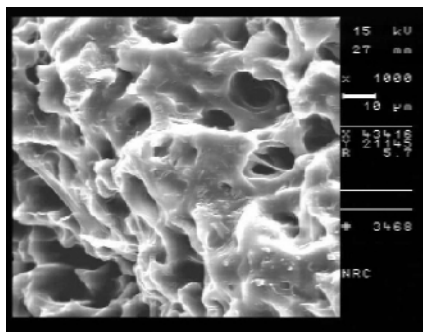
Mail, ring eller fax
for nærmere information
infomtdk@mt.com
Tlf.: 4327 0800 · Fax: 4327 0828

sorptionen og opløseligheden af SC CO₂ i polymermaterialer og kinetikken ved diffusionen af det superkritiske solvent.

Hos professor Alexei Khokhlov på Moskvas Stats Universitet har man udviklet modeller og teorier for, hvad der sker ved at ændre tryk/temperaturbetingelserne, der modificerer solventkarakteristikken (evnen til at opløse additiv etc.).

Anvendelseseksempler

Ved ekstraktion på plastemner indeholdende et homogent fordelt og SC CO₂-opløseligt stof, er det muligt at danne åbne, porøse strukturer i bulk. Med korrekt styring af tryk/temperaturreleaset styres poredannelsen og dermed porøsiteten i det behandlede polymermateriale (figur 4). Et oplagt anvendelsesområde for denne del af SC-teknologien er fremstilling af membraner.



Figur 4. SEM-billede af polymerkomposition med åbne porer. Den kontinuerte fase blev ekstraheret vha. en blanding af superkritisk CO₂ og additiver. Porestørrelsen kan styres ved at ændre polymerkompositionen og ved tryk- og parametervariation under ekstraktionen. Kilde: NKT-Research.

Imprægnering af plastmaterialer med et farvestof er en anden mulighed. I figur 5 ses indfarvning med farvestoffet perylen af forskellige typer polymermaterialer.



Figur 5. Forskellige polymerer indfarvet med perylenfarvestof efter en SC CO₂-metode benyttet under THOR-programmet. (1) kløvet HD-polyethylenkorn, (2) polycarbonatblok, (3) polystyrenkorn. Foto: CISMI, KU

Den opnåelige farveintensitet i de forskellige polymermaterialer er en funktion af farvestoffets opløselighed i SC CO₂, behandlingstid, temperatur- og trykforhold under behandling, mætningsgrad af polymeren med SC CO₂ og af CO₂'ens og farvestoffets diffusionsevne i den givne polymer, som kan påvirkes af, om polymeren er delkrystallinsk eller amorf. Farveintensitet og nuance er også påvirket af farvestoffets »opløselighed« i polymeren, hvilket indvirker på, om farvestoffet er dispergeret som enkeltmolekyler i et godt kompatibelt polymermateriale, eller om det er agglomereret pga. mindre god blandbarhed med polymeren.

Det er under de udvalgte reaktionsbetingelser muligt at bibeholde plastmaterialets styrkeegenskaber og overflade-mikrostruktur. Samtidig er de behandlede emner fri for rester af solventet og mulige toksiske biprodukter som f.eks. restmonomerer.

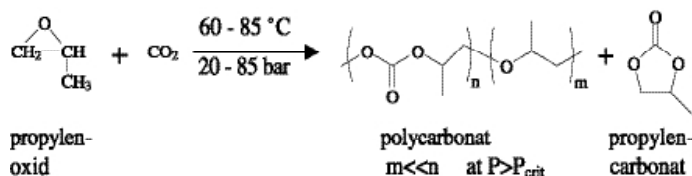
Det er muligt at farve selv højkrystallinske, polymermaterialer eksemplificeret med indfarvningen af HD-polyethylen (figur 5).

Ud over farvestoffer kan man bruge metalorganiske forbindelser, som f.eks. visse platinforbindelser, der pga. deres organiske ligander er opløselige i SC CO₂. I et efterfølgende processtrin kan de metalorganiske forbindelser f.eks. reduceres til rene metalpartikler [3] og THOR rapport 2001.

Man kan også bruge SC CO₂ som opløsningsmiddel ved syn-

tese af polymermaterialer. Det har en langt lavere grad af quenching af initiator-radikaler ift. almindelige solventer, og det er principielt muligt at opnå større molvægte ved at polymerisere i SC CO₂. Et eksempel på en polymersyntese ses i figur 6.

Der er i løbet af projektet fremstillet forskellige polyimider og



Figur 6. Polymerisation af CO₂ med propylenoxid i SC CO₂ ved forskellige tryk og temperaturer. Ved metoden opnås der bl.a. et lavere indhold af uønsket cyklisk carbonat. Det ses, at CO₂ fungerer som solvent og co-monomer. Som solvent erstatter SC CO₂ methylenchlorid.

Kilde: THOR-rapporterne.

poly(propylen carbonater) [4]. Førstnævnte type polymer kendes fra elektronikindustrien, hvor det bruges som isolator. I fremstillingen af poly(propylen carbonat) (PPC) indgår CO₂ som opløsningsmiddel og som co-monomer. PPC kan pga. dets CO₂-kompatible del bruges som surfaktant i en efterfølgende fremstilling af nanopartikler ved mikroemulsionspolymerisation eller som den blodproppsmodvirkende komponent i en overfladebehandling.

Eksempler på forskellige polymerisationstyper (homogene, udfældnings- eller dispersionspolymerisationer) under forskellige superkritiske reaktionsbetingelser er reviewet i [5].

In situ polymerisation i en »host«-polymer er et andet felt, hvor SC CO₂-teknologien kan udnyttes. Man kan mætte en substratpolymer med en SC CO₂-opløsning af monomer og initiator og gennemføre den efterfølgende polymerisation ved at hæve temperaturen. Det kan ske under samtidig tilstedeværelse af den superkritiske CO₂ eller ved at gennemføre polymerisationen ved normalt tryk, når CO₂'en er dampet af. Dermed fremstilles interpenetrerende netværk af to eller flere polymerer – selv af polymerer der ikke er kompatible med hinanden.

I THOR-programmet er »almindelig« organisk syntese i SC CO₂ ikke behandlet. Ved konferencer og i litteraturen er brug af teknologien omtalt ved etherifikationsreaktioner og Friedel Craft acy- og alkyleringsreaktioner. Højtryks hydrogeneringsreaktioner kan også gennemføres i SC CO₂ uden sikkerhedsmæssig risiko, da blandinger af H₂ og CO₂ ikke udgør nogen eksplosionsfare [6].

Reaktorvolumenerne kan være ret små, uden at det går ud over produktionsvolumenet, da både reaktanter og produkter er på enten gas- eller flydende form, hvilket gør det muligt at køre synteserne kontinuert. Som en væsentlig gevinst er »downstream processingen« (filtrering, destillation, tørring og formaling) minimal, og der ingen problemer med restsolventer i færdigvaren.

Apparatur

I løbet af projektet er der udviklet og opstillet en del udstyr i lille skala i CISMI's laboratorium. Reaktorstørrelserne har oftest ligget på 2 til 1000 ml.

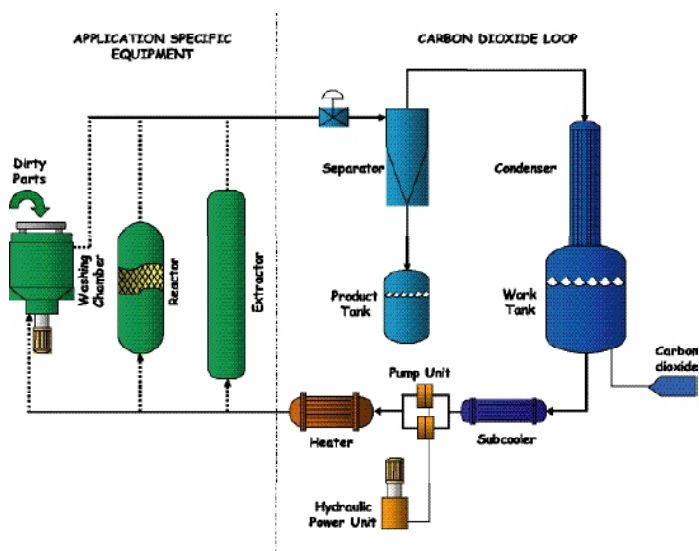
Der er etableret målecelle til at bestemme opløseligheden af forskellige forbindelser ved måling af deres UV-VIS-absorptionsspektrum i SC CO₂-opløsningsmiddel. I løbet af projektet er der investeret i elektrisk og pneumatisk drevne pumper, og der er etableret mulighed for kontinuerte injektioner i reaktionsloops af solventer ved brug af modificeret HPLC-udstyr.

Det har været magtpåliggende at fokusere på mulige stor ska-

la-produktioner, og en række europæiske firmaer, der arbejder med udstyr til SC CO₂-teknologi, er kontaktet.

Af udstyrsleverandører har vi haft kontakt til Uhde Hoch Druck Technique GmbH fra Tyskland og Chematur Engineering AB fra Sverige (www.chematur.se). Begge firmaer kan levere anlæg fra meget lille størrelse på nogle få liter i reaktor-størrelse op til flere tusinde liters reaktorer (specielt UHDE).

I figur 7 er der gengivet et generelt flow sheet for et SC CO₂-behandlingsanlæg. Der er mulighed for at tilslutte en vaskeenhed, en fluid reaktor med f.eks. fastfase katalysator eller en ekstraktionsbeholder.



Figur 7. Generelt flow sheet for et superkritisk procesanlæg. Ved tilførsel af forskellige reaktanter, kan der tilføjes væskefødelinjer efter heater-enheden. Kilde: Chematur Engineering AB.

Procesflowet består af en »work tank« hvor CO₂ en opbevares som væske under højt tryk. Når den flydende CO₂ fødes til pumpeenheden, passerer den undervejs en »sub-cooler«, hvorefter trykket hæves i pumpen, og efterfølgende hæver »heaten« temperaturen til det ønskede superkritiske temperaturområde. Herefter passerer den SC CO₂ gennem ekstraktor-, vask- eller reaktorenheden. Typiske procesbetingelser er flow-hastigheder fra 40 til 20.000 kg/h, tryk op til 500 bar og temperaturer op til 100-200°C. Derefter passerer den SC CO₂ gennem en »back pressure valve«, hvor trykket reduceres til subkritisk tilstand. Produktblandingen ledes ind i en separator, hvor der evt. ved brug af varme sker en separering af blandingen i en produkt- og gasstrøm, som efterfølgende kondenseres i kondenseren og siden returneres til tanken.

Omkostningsmæssigt kan SC CO₂-reaktioner være konkurrencedygtige ift. gængse kemiske reaktioner. Inden for ekstraktions- eller imprægneringsreaktioner er det f.eks. muligt at få en procespris på ca. 2 € pr. kg for indfarvning af polymert garnmateriale i et produktionsudstyr med reaktorstørrelse på

2x40 liter [7] – et tal der kun er retningsgivende, da prisen afhænger af procesanlæggets størrelse, behandlingstid, loadningsgrad af reaktoren etc.

I figur 8 ses et »rigtigt« anlæg produceret af Chematur Engineering AB. Det består af tre ekstraktionsbeholdere på hver 200 liter i serie, hvoraf de to beholdere er i konstant »operation mode«, mens den tredje beholder er under fyldning/tømning. Derved opnås en form for semikontinuert procesgang.



Figur 8. Opstillet SC CO₂-ekstraktionsanlæg fra Chematur Engineering. Anlægget består af tre serieforbundne ekstraktionsbeholdere på 200 liter (højre side af billedet). Til venstre ses opsamlingsbeholderen for den flydende CO₂ samt separator, produktbeholder og forskellige pumpe- og køle/varmeanheder. Kilde: Chematur Engineering AB.

Perspektiver

SC CO₂ er et miljøvenligt solvent, som, anvendt i kemiske reaktioner til erstatning for toksiske og/eller brandbare organiske solventer, kan retfærdiggøre brugen af frasen »Grøn Kemi«.

SC CO₂ giver mulighed for større produktion pr. reaktorvolumen og begrænset behov for efterbehandling – f.eks. i form af destillationsanlæg, udkrystallisationsanlæg m.v. Det giver mulighed for en samlet besparelse ved brug af SC-teknologien.

Vi mener, at SC CO₂, efterhånden som teknologien modnes, vil vinde yderligere frem i løbet af de kommende år (figur 9), samtidig med at kravet om bæredygtig og miljøvenlig kemi forstærkes.

At kemi i superkritiske opløsningsmidler har international interesse ses af, at den anerkendte amerikanske kemiker Eric J. Bechmann fik »The Presidential Green Chemistry Challenge US AWARD« i 2000 [8] for sin gruppes arbejde med at fremstille den første SC CO₂ højopløselige forbindelse uden fluor.

For mange bioreaktioner er en beskyttende reaktionsatmosfære mod oxidation en afgørende faktor. Det opnås med SC CO₂, ligesom man kan gennemføre reaktioner ved lavere temperaturer end med standardsolventer. Derved kan biologisk materiale, herunder termisk labile enzymer bruges i SC-processerne, da de ikke inaktiveres af en høj reaktionstemperatur.

SC CO₂ bruges i dag af Supertræ A/S til imprægnering af træprodukter med fungicider (www.supertrae.dk).

Ekstraktion af restmonomer fra plastemner.
(Overflade-) imprægnering af plast.
In-situ polymerisation i substrat.
Belægning med ekstremt tynde fluorpolymerlag¹.
Overfladebehandling af (u)organiske pigmenter.
Behandling af/med biologisk materiale inkl. enzymer.
Delaminering af lerpartikler.

Dannelse af porøse strukturer i polymerer.
Dispersionspolymerisationsprocesser.
Sprayfremstilling af nanopartikler.
Controlled precipitation of API².
Produktion af plastkompositmaterialer.
Fraktioneringsprocesser.
Afretningsprocesser (affedtning).

Figur 9. Eksempler på kemiske processer hvor man bør overveje brug af SC CO₂.

¹Se beskrivelse i [9]. ²API er en forkortelse fra den farmaceutiske industri af »Active Pharmaceutical Ingredients« [10,11].

CO₂ under højt tryk (flydende, næsten superkritisk) introduceres af den tyske Linde-koncern i kemiske tekstil- og tøjrenserier som erstatning for halogenerede opløsningsmidler (www.linde-gas.com og www.washpoint.com).

SC CO₂ forventes også at kunne bruges ved fremstilling af nanopartikler i farmaceutisk og agrokemisk industri.

Til dette formål benyttes hovedsageligt to metoder [12]:

1) RESS-metoden (Rapid Expansion of Supercritical Solution). Et stof opløses med SC CO₂ og sprayer ind i en beholder med lavt tryk gennem en dyse, hvorved det superkritiske solvent går på gasform (og kan genanvendes). Uden brug af opløsningsmidler og overfladeaktive hjælpekemikalier kan der fremstilles nanopartikler med meget lille spredning i størrelsen.

2) SAS-metoden (Supercritical Anti Solvent). Her benyttes en opløsning af det interessante stof, som pumpes ind i højtryksskammeret gennem en dyse, hvorved det sprayer ud i det superkritiske solvent. Opløsningsmidlet fra stofopløsningen opløses nu i SC CO₂, hvorved SC CO₂ virker som antisolvent for stoffet, der udfældes i meget fine partikler. Processen er velegnet til proteiner, kulhydrater, metaloxider og polymerer der er dårligt opløselige i SC CO₂.

Udstyr til brug i begge metoder og en sammenligning med konventionelle metoder kan ses på: <http://www.thartech.com/systems/particle/index.html>.

Som afslutning på projektet primo 2004 vil partnerne etablere gensidige samarbejdsaftaler, så hver især kan udnytte den opsamlede viden fra projektet som et værdifuldt værktøj til løsning af opgaver inden for deres respektive forretningsområder. Samtidig kan de få nytte af den videnskabelige basisviden og de afprøvningsmuligheder, der er etableret hos Cismi.

E-mail-adresser

Kjeld Schaumburg: ksch@ruc.dk

Joachim Karthäuser: jka@adsphere.dk

Robert Lessel: rl@chempilots.dk

Web-henvisninger:

www.Cismi.dk,

www.Adsphere.dk,

www.Chempilots.dk.

Referencer:

1. Keith P. Johnston, Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium Series, 406, p. 1-12, American Chemical Society, Washington DC 1989.
2. L.N. Nikitin, E.E. Said-Galiyev, R.A. Vinokur, A.R. Khokhlov, M.O. Gallayamov, K. Schaumburg; Poly(methyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate) swelling in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, 35(3), p. 934-940, 2002.
3. James J. Watkins, Thomas J. McCarthy, Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂, *Chemistry of Materials*, Vol 7, 11, p. 1995-1998, 1995.
4. E.E. Said-Galiyev, Y.S. Vygodskii, L.N. Nikitin, R.A. Vinokur, M.O. Gallayamov, I.V. Pototskaya, V.V. Kireev, A.R. Khokhlov, K. Schaumburg. Synthesis of polyimides in supercritical carbon dioxide // *The Journal of Supercritical Fluids* (2003) [http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00210-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00210-3).
5. Andrew I. Cooper, Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide, *J. Mater. Chem.*, 10, p. 207-234, 2000.
6. M. Poliakoff et al., University of Nottingham UK, Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: From laboratory to commercial plant, Mundtlig præsentation på Achema messe, Frankfurt, onsdag d. 21 maj 2003.
7. Mundtlig besked ved KS og RL's besøg hos UHDE i december 2002.
8. Internet ref.: <http://www.epa.gov/docs/ORD/people/people-1002a.htm>.
9. John L. Fulton, Thin fluoropolymer films and nanoparticle coatings from the rapid expansion of supercritical carbon dioxide solutions with electrostatic collection, *Polymer*, vol.44, p. 3627-3632, June 2003.
10. B. De Witte, Jansen Pharmaceuticals, Controlled precipitation of API's using supercritical fluid technology, Mundtlig præsentation på Achema messe, Frankfurt, torsdag d. 22. maj 2003.
11. M. Türk et al., Universität Karlsruhe, Stabilisation of pharmaceutical substances by rapid expansion of supercritical solutions (RESS), Mundtlig præsentation på Achema messe, Frankfurt, torsdag d. 22. maj 2003.
12. J. Fages, Powder processing using supercritical fluids, *Supercritical Fluids and Materials*, p 33-86, edited by N. Bonaudin, F. Cansell and O. Fouassier, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.

Ph.d.-projekter

Udvikling af ligander og katalysatorer til organisk syntese

Projektet har sigtet på udviklingen af en ny simpel type ligander og katalysatorer til brug i organisk syntese. Designet er lavet, så man opnår en kombination af hastighed, selektivitet og alsidighed inden for udviklingen af katalysatorer. Det er gjort ved at sammenkæde en række kendte strukturelle træk fra specielt biaryl- og triaryl-ligander med en ny aryl-ferrocenyl-grundstruktur. Herved opnås det bedste fra begge lejre.

I projektet beskrives en enkel tilgang til denne type af organometalkomplekser og en række eksempler på deres anvendelse specielt med fokus på omdannelsen af alkener til alkoholer vha. hydrosilyleringsreaktionen. Det kan specielt nævnes, at TOF (Turn Over Frequencies) på over 180.000 h⁻¹ er blevet

målt med en af projektets katalysatorer. Endvidere kan reaktionerne kontrolleres, hvis man ønsker at styre dannelsen af de enkelte spejlbilledformer (enantiomerer) af produkterne. Med en anden katalysator er det blevet muligt at gøre det næsten absolut, så kun en form dannes (>99% selektivitet), hvilket ikke er dokumenteret tidligere. Vi håber med projektet at have lagt de første sten til en ny og mere effektiv type af ligander i organisk syntese og have bevist deres værd i syntesen af (chirale) alkoholer. I sidste ende skal projektet medvirke til en mere økonomisk og enkel tilgang til mange grundelementer inden for organisk syntese.

Henriette Lodberg Pedersen, Kemisk Institut, DTU

Ligander og katalysatorer til brug i organisk syntese

I projektet er der udviklet en ny simpel type ligander og katalysatorer. Designet er lavet, så man opnår en kombination af nogle vigtige elementer inden for udviklingen af katalysatorer: hastighed, selektivitet og alsidighed. Det er muliggjort ved at sammenkæde en række kendte strukturelle træk fra specielt biaryl- og triarylligander med en ny arylferrocenyl-grundstruktur. Der er beskrevet en enkel tilgang til denne type af organometalkomplekser og en række eksempler på deres anvendelse specielt med fokus på industrielt vigtige reaktioner som hydrogenering, hydrosilylering og krydskoblinger. Der er

fremstillet en ny type chiral elektronrig fosphinligand, der ikke kun kan krydskoble arylchlorider med f.eks. arylboron-syrer, men også udføre reaktionen enantioselektivt, dvs. at man primært får dannet en af to mulige spejlbilledformer af produktet. Med en anden katalysator er det blevet muligt at udføre den asymmetriske hydrosilylering nærmest absolut, dvs. kun den ene spejlbilledform dannes (>99% selektivitet). Dette er ikke tidligere dokumenteret, og processen er den hidtil bedste og mest økonomiske metode til at lave optisk rene benzyliske alkoholer fra alkener.

Jakob Feldthusen Jensen, Kemisk Institut, DTU