

# Aspekte der mechanochemisch induzierten Suzuki-Miyaura-Reaktion

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Chem. (Umweltchemie) Franziska Schneider  
geboren am 13.02. 1982 in Rudolstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Henning Hopf, Technische Universität Braunschweig

Tag der öffentlichen Verteidigung: 03.12. 2008

*„Liebe  
besteht nicht darin,  
dass man einander anschaut,  
sondern dass man gemeinsam  
in dieselbe Richtung blickt.“*

**Antoine de Saint-Exupéry**

meiner Familie und Martin

### Danksagung

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle recht herzlich danken.

Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka für die Vergabe des interessanten Themas, für die zahlreichen anregenden Diskussionen, fachlichen Anregungen, die stetige Hilfsbereitschaft und die Anfertigung des Erstgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Hopf danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Da diese Arbeit nicht ohne technische Unterstützung zustande gekommen wäre, möchte ich mich bei Antje Tied, Gisela Gottschalk, Beate Fähndrich und Renate Grunert für ihre stetige Hilfsbereitschaft bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an Achim, Christine, Silke, Tony, Antje Tied und Antje Wermann: Die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die denkwürdigen Diskussionsrunden führten zum Gelingen dieser Arbeit.

Achim, du warst ein stetiger Begleiter während unserer gemeinsamen Studienzeit in Jena. Mit deiner Hilfe und Unterstützung bei kniffligen Angelegenheiten konnte ich immer rechnen. Ich möchte dir hier an dieser Stelle ein großes Dankeschön aussprechen.

Tony, auch dir möchte ich für den Beitrag zu dieser Arbeit während deines Tutorpraktikums danken.

Herrn Dr. Müller danke ich für die durchgeführten XRD-Messungen und deren Auswertung.

## Danksagung

---

Herrn Dr. Kraft danke ich für die Erstellung der statistischen Versuchsdurchführung und deren Auswertung.

Herrn Dr. Daut danke ich für die im Institut für Geographie durchgeführte Partikelgrößenbestimmung der Trägersysteme.

Bei allen früheren und aktuellen Kollegen am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller Universität Jena möchte ich mich für die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Meiner Familie, meinem Partner, meinen Freunden und besonders meinen Kommilitonen danke ich für die schöne Zeit während der Promotion und ihre liebevolle Unterstützung und Motivation in den vergangenen 3 Jahren.

---

Inhaltsverzeichnis

<i>Danksagung</i> .....	4
<i>Inhaltsverzeichnis</i> .....	6
<i>Verwendete Abkürzungen</i> .....	9
<i>Abbildungsverzeichnis</i> .....	10
<i>Formelschemaverzeichnis</i> .....	14
<i>Tabellenverzeichnis</i> .....	15
<b>1. Einleitung und Zielstellung</b> .....	<b>17</b>
<b>2. Theoretischer Teil</b> .....	<b>21</b>
2.1 Energieeintrag mittels mechanochemischer Behandlung .....	21
2.1.1 Geschichtlicher Rückblick <sup>[11]</sup> .....	21
2.1.2 Grundlagen des mechanochemischen Energieeintrags .....	26
2.1.3 Der Zerkleinerungsprozess .....	34
2.1.4 Mahlmateriale - Mahlwerkzeuge .....	38
2.1.5 Mahlhilfen.....	45
2.1.6 Vorstellung der eingesetzten Hochleistungsmühlentypen .....	45
2.1.7 Mögliche Einflussgrößen beim Mahlprozess.....	52
2.1.8 Kinetische Betrachtung des Energietransfers vom Mahlmateriale auf das Mahlgut .....	53
2.1.9 Solid-state-Reaktionen - Festkörperreaktionen.....	55
2.2 Energieeintrag mittels Mikrowellenbestrahlung.....	57
2.2.1 Grundlagen .....	57
2.2.2 Heizen mit Mikrowellenstrahlung .....	59
2.2.3 Monomode und multimode Mikrowellenstrahlung .....	61
2.2.4 Mikrowelleneffekte.....	63
2.3 C-C-Kupplungsreaktionen.....	65
2.3.1 Grundlagen der Kreuzkupplungsreaktionen .....	65
2.3.2 Allgemein akzeptierter Mechanismus.....	66
2.3.3 Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.....	68
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>73</b>
3.1 „solid reagent system“ – Charakterisierung.....	76
3.1.1 XRD-Messungen .....	77
3.1.2 Thermoanalysen.....	80
3.1.3 Karl-Fischer-Titration .....	88
3.1.4 BET-Messungen .....	89

# Inhaltsverzeichnis

---

3.1.5 pH-Wert-Bestimmung.....	90
3.1.6 Partikelgrößenbestimmung.....	91
3.2 Screening der Systeme Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I-III) sowie KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1-4) mittels Suzuki-Miyaura-Reaktion ....	92
3.2.1 Resultate mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	92
3.2.2 Resultate mit KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
3.3 Ergebnisse mittels Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ .....	96
3.3.1 Blindversuche: Standardansatz ohne Pd-Katalysator .....	96
3.3.2 Vergleich Mörser und Pistill vs. „Pulverisette 7“ .....	97
3.3.3 Variation der „solid reagent system“-Komponenten.....	99
3.3.4 Variation der Arylhalogenide.....	102
3.3.5 Variation der Boronsäure-Komponenten .....	105
3.3.6 Parametervariation am Beispiel des Standardansatzes.....	107
3.3.7 Statistische Versuchsplanung - Faktorplan (3 x 3 x 2 x 4).....	120
3.3.8 „Scale-up“-Versuche mittels Planetenkugelmühle „Pulverisette 5“.....	122
3.4 Ergebnisse mittels Schwingkugelmühle „MM 301“ .....	123
3.4.1 Parametervariation (Frequenz / Mahldauer).....	124
3.4.2 Vergleich mit und ohne N <sub>2</sub> -Kühlung.....	127
3.4.3 „Scale-down“-Versuche.....	128
3.5 Ausgewählte Versuche in Mikrowellenapparatur „praktika“.....	129
3.5.1 Reaktionsführung 1 (RF 1) in „Pulverisette 7“ mit nachgeschalteter Mikrowellenbestrahlung (RF 2).....	129
3.5.2 Reaktionsführung 1 (RF 1) in „MM 301“ mit nachgeschalteter Mikrowellenbestrahlung (RF 2).....	131
<b>4. Zusammenfassung .....</b>	<b>132</b>
<b>5. Experimenteller Teil.....</b>	<b>137</b>
5.1 Verwendete Chemikalien.....	137
5.2 Verwendete Geräte.....	139
5.2.1 Geräte zur Durchführung der Experimente .....	139
5.2.2 Analysengeräte - Trägermaterial KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	140
5.2.3 Analysengeräte für Ausbeutebestimmung.....	142
5.3 „solid reagent system“-Herstellung.....	143
5.3.1 „solid reagent system“ KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (32 Ma% KF).....	143
5.3.2 Abwandlung des „solid reagent system“ KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) a) .....	145
5.3.3 Abwandlung des „solid reagent system“ KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) b).....	145
5.3.4 „solid reagent system“ „K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + KOH“ <sup>[122]</sup> .....	145
5.3.5 „solid reagent system“ „KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> “ <sup>[122]</sup> .....	146
5.3.6 Modifizierung des „solid reagent system“ KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4).....	146
5.4 Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion (Standardansatz) .....	147
5.5 Variation des Standardansatzes.....	149
5.5.1 Variation der „solid reagent system“-Komponenten.....	149

## Inhaltsverzeichnis

---

5.5.2 Variation der Arylhalogenide .....	150
5.5.3 Variation der Boronsäure-Komponenten .....	151
5.5.4 Variation der Parameter der Planeten-Mikromühle „ <b>Pulverisette 7</b> “ (classic line) .....	151
5.6 Mörser und Pistill vs. „ <b>Pulverisette 7</b> “ .....	155
5.7 Blindversuche: Standardansatz ohne Pd-Katalysator .....	155
5.8 Statistische Versuchsdurchführung .....	156
5.9 Variation der Parameter der Schwingmühle „ <b>MM 301</b> “ .....	157
5.9.1 „Scale-down“-Versuche .....	158
5.10 „Scale-up“-Versuche in der Planetenkugelmühle „ <b>Pulverisette 5</b> “ .....	159
5.11 Analytik .....	160
5.11.1 Probenvorbereitung .....	160
5.11.2 Analysen .....	160
<b>6. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>162</b>
<i>Selbstständigkeitserklärung</i> .....	<i>168</i>
<i>Lebenslauf</i> .....	<i>169</i>
<i>Tagungsbeiträge und Publikationsliste</i> .....	<i>171</i>
<i>Anhang</i> .....	<i>173</i>

## Verwendete Abkürzungen

AA = Achatmahlbecher / Achatmahlkugeln ( $\text{SiO}_2$ )

calc. = calciniert

DCM = Dichlormethan

DTA = Differenz-Thermo-Analyse

ESEE = Essigsäureethylester

GC = Gaschromatograph/(ie)

Hz = Hertz

EM = Extraktionsmittel

MB = Mahlbecher

MK = Mahlkugeln

MP = Mörser + Pistill

MTBE = *tert*-Butylmethylether

MW = Mikrowellenapparatur

PM = Planetenkugelmühle

RF 1 = Reaktionsführung 1 (PM) bzw. (SM)

RF 2 = Reaktionsführung 2 (PM + MW) bzw. (SM + MW)

rpm = revolutions per minute (engl. für U/min)

SA = Stahlbecher / Achatmahlkugeln

SM = Schwingkugelmühle

srs = solid reagent system

SS = Stahlmahlbecher / Stahlmahlkugeln (gehärtet)

Stk. = Stück

T = Temperatur

TGA = Thermo-Gravimetrie-Analyse

TS = Trägersystem

U/min = Umdrehungen pro Minute

WH = Wiederholung

XRD = x - ray diffraction (engl. für Röntgenbeugung)

ZZ = Zirkonoxidmahlbecher / Zirkonoxidmahlkugeln

∅ = Durchmesser

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.01: Pochwerk mit senkrecht angeordneten Pochstempeln zur Zerkleinerung von Erzbrocken im 16. Jahrhundert <sup>[19]</sup> .....	21
Abbildung 2.02: Chemiker Matthew Carey Lea (1823 – 1897) – Begründer der Mechanochemie <sup>[11]</sup> .....	22
Abbildung 2.03: Chemiker Wilhelm Ostwald: Einführung des Begriffes „Mechanochemie“ in die Systematik der Chemie <sup>[11]</sup> .....	22
Abbildung 2.04: Darstellung von drei möglichen Gitterdefekten.....	28
Abbildung 2.05: Darstellung der elastischen, plastischen und Scherdeformation, welche beim Mahlprozess auftreten können .....	29
Abbildung 2.06: „Magma-Plasma-Modell“ von Thiessen (N = Normalgefüge / D = ungeordnete Struktur / P = Plasma / E = Exoemission) <sup>[9]</sup> .....	33
Abbildung 2.07: Darstellung der Frenkel-Schottky-Fehlordnungen.....	34
Abbildung 2.08: Zerkleinerung von harten, spröden Materialien mittels Beanspruchung durch Druck <sup>[53]</sup> .....	36
Abbildung 2.09: Zerkleinerung von harten, spröden Materialien mittels Beanspruchung durch Prallwirkung <sup>[53]</sup> .....	36
Abbildung 2.10: Zerkleinerung von harten, spröden Materialien mittels Beanspruchung durch Reibung <sup>[53]</sup> .....	37
Abbildung 2.11: Zerkleinerung von weichen, elastischen und faserigen Materialien mittels Beanspruchung durch Scherung <sup>[53]</sup> .....	37
Abbildung 2.12: Zerkleinerung von weichen, elastischen und faserigen Materialien mittels Beanspruchung durch Schneiden <sup>[53]</sup> .....	38
Abbildung 2.13: Gehärteter Stahl, Achat und Zirkonoxid (von links nach rechts betrachtet) / (Becher V = 45 mL, 6 Mahlkugeln (Ø = 15 mm), Fa. Fritsch) .....	42
Abbildung 2.14: Größenvielfalt der gehärteten Stahlmahlkugeln (Ø = 15 mm / 10 mm / 5 mm), Fa. Fritsch .....	42
Abbildung 2.15: Größenvielfalt der Zirkonoxidmahlkugeln (Ø = 15 mm / 10 mm / 5 mm), Fa. Fritsch.....	43
Abbildung 2.16: Größenvielfalt der Achatmahlkugeln (Ø = 15 mm / 10 mm / 5 mm), Fa. Fritsch.....	43

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.17: 50 mL verschraubbare Stahlmahlbecher (rostfrei) mit 5 Stahlmahlkugeln (rostfrei, $\varnothing = 12$ mm), Fa. Retsch.....	44
Abbildung 2.18: Verschraubbare Stahlmahlbecher (rostfrei), Fa. Retsch.....	44
Abbildung 2.19: a) Darstellung der gegenläufigen Drehbewegung des Sonnenrades zur Mahlbecherdrehbewegung ; b) Darstellung der Flugbahn der Mahl­kugeln <sup>[58]</sup> .....	47
Abbildung 2.20: Darstellung der Planeten-Mikromühle „ <b>Pulverisette 7</b> “ ( <i>classic line</i> ), Fa. Fritsch GmbH, inklusive einer schematischen Zeichnung der Einspannvorrichtung für die Mahlbecher <sup>[58]</sup> .....	47
Abbildung 2.21: Darstellung des Bewegungsablaufes der Mahl­kugeln im Becherinneren <sup>[59]</sup> .....	49
Abbildung 2.22: Darstellung der Schwingmühle „ <b>MM 301</b> “ und die dazugehörige Mahlbecherhalterung im Detail, Fa. Retsch <sup>[59]</sup> .....	49
Abbildung 2.23: Rostfreier Stahlmahlbecher ( $V = 50$ mL), welcher 2 - 3 min in flüssigen Stickstoff getaucht wurde <sup>[53]</sup> .....	50
Abbildung 2.24: Überblick des elektromagnetischen Spektrums <sup>[60]</sup> .....	57
Abbildung 2.25: Änderung der Polarisation des elektrischen Feldes. <sup>[86]</sup> .....	59
Abbildung 2.26: Inverse Temperaturgradienten beim konventionellen Heizen (rechts) und mit Mikrowellenbestrahlung (links) <sup>[75]</sup> .....	60
Abbildung 2.27: Schematische Darstellung eines monomodalen Mikrowellensystems <sup>[79-80]</sup> .....	61
Abbildung 2.28: Schematische Darstellung eines multimodalen Mikrowellensystems <sup>[79-80]</sup> .....	62
Abbildung 3.01: Übersicht der Reaktionsführungen.....	73
Abbildung 3.02: Allgemein gültiges Arbeitsschema, (RF = Reaktionsführung).....	74
Abbildung 3.03: Vergleich gemahlene und ungemahlene System $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( <b>II</b> ) .....	79
Abbildung 3.04: Vergleich gemahlene und ungemahlene System $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ ( <b>2</b> ).....	79
Abbildung 3.05: Ergebnisse der TGA der verschiedenen Systeme ( <b>ungemahlen</b> ); Lit.: <sup>[122]</sup> .....	85
Abbildung 3.06: Ergebnisse der TGA der verschiedenen Systeme ( <b>gemahlen</b> ); Lit.: <sup>[122]</sup> .....	86
Abbildung 3.07: Ergebnisse der DTA der verschiedenen Systeme ( <b>ungemahlen</b> ); Lit.: <sup>[122]</sup> .....	87
Abbildung 3.08: Ergebnisse der DTA der verschiedenen Systeme ( <b>gemahlen</b> ); Lit.: <sup>[122]</sup> .....	87

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 3.09: Zusammenfassung der Ergebnisse der ersten Screeningreihe ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( <b>I-III</b> )).....	93
Abbildung 3.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der zweiten Screeningreihe (KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>1-4</b> ) mit 32 Ma% KF-Anteil).....	94
Abbildung 3.11: Ergebnisse des Vergleichs Handmahlung vs. „ <b>Pulverisette 7</b> “ .....	98
Abbildung 3.12: Einfluss der einzelnen Geräteparameter auf den Reaktionsverlauf der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion (vgl. Schema 2.05).....	107
Abbildung 3.13: Darstellung der Resultate der Parametervariation „Drehzahl“ nach <b>RF 1</b> (10 min Mahldauer) und <b>RF 2</b> (15 min / 150 °C / 300 W) .....	130
Abbildung 3.14: Darstellung der Resultate der Parametervariation „Frequenz“ nach <b>RF 1</b> (2 min Mahldauer) und <b>RF 2</b> (15 min / 150 °C / 300 W) .....	131
Abbildung 5.01: Veranschaulichung der standardisieren Herstellung des „solid reagent system“ .....	144
Abbildung 5.02: Darstellung der korrekten Befüllung der Mahlbecher .....	148
Abbildung 5.03: Apparaturaufbau des Mikrowellensystems „praktika“, Fa. MLS GmbH .....	149
Abbildung A.01: XRD-Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen Aluminiumoxid-Sorten (ungemahlen).....	173
Abbildung A.02: XRD - Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen Aluminiumoxidsorten (gemahlen).....	174
Abbildung A.03: XRD-Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion als Trägermaterial zum Einsatz gekommenen KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme (ungemahlen).....	174
Abbildung A.04: XRD - Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion als Trägermaterial zum Einsatz gekommenen KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemische (gemahlen) .....	175
Abbildung A.05: Vergleich gemahlenes – ungemahlenes Trägersystem $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( <b>I</b> ).....	175
Abbildung A.06: Vergleich gemahlenes – ungemahlenes Trägersystem $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( <b>III</b> ).....	176
Abbildung A.07: Vergleich gemahlenes – ungemahlenes Trägersystem KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( <b>1</b> )..	176
Abbildung A.08: Vergleich gemahlenes– ungemahlenes Trägersystem KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( <b>3</b> )...	177
Abbildung A.09: Vergleich gemahlenes – ungemahlenes Trägersystem KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( <b>4</b> )..	177
Abbildung A.10: Vergleich gemahlenes – ungemahlenes Trägersystem KF .....	178
Abbildung A.11: Ergebnisse der TGA der ausgewählten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>ungemahlen</b> ) .....	179
Abbildung A.12: Ergebnisse der TGA der ausgewählten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>gemahlen</b> ) ..	180

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung A.13: Ergebnisse der DTA der ausgewählten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>ungemahlen</b> ) .....	180
Abbildung A.14: Ergebnisse der DTA der ausgewählten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme (gemahlen)....	180
Abbildung A.15: Ergebnisse der TGA der ausgewählten KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>ungemahlen</b> ).....	181
Abbildung A.16: Ergebnisse der TGA der ausgewählten KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>gemahlen</b> ) .....	181
Abbildung A.17: Ergebnisse der DTA der ausgewählten KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>ungemahlen</b> ).....	182
Abbildung A.18: Ergebnisse der DTA der ausgewählten KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme ( <b>gemahlen</b> ) .....	182

Formelschemaverzeichnis

Schema 2.01: Beispiel für eine Festkörper-Festkörperreaktion <sup>[66]</sup> .....	56
Schema 2.02: Überblick über verschiedene palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen <sup>[100]</sup> .....	66
Schema 2.03: Klassischer Mechanismus für palladiumvermittelte Kreuzkupplungsreaktionen <sup>[100]</sup> .....	67
Schema 2.04: Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion <sup>[104-105]</sup> .....	69
Schema 2.05: Suzuki-Miyaura-Modellreaktion von Phenylboronsäure <b>(1)</b> und 4- Bromacetophenon <b>(2)</b> zu 4-Acetylbiphenyl <b>(3)</b> .....	72
Schema 3.01: Modifizierte Form der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion: Phenylboronsäure <b>(1)</b> reagiert mit Arylhalogenid <b>(2)</b> zum entsprechenden Kupplungsprodukt <b>(3)</b> .....	102
Schema 3.02: Mögliche Mesomerie-Formeln von 4-Bromacetophenon .....	105
Schema 3.03: Die in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen verschiedenen Boronsäuren: Phenylboronsäure <b>(1)</b> , 4-Tolylboronsäure <b>(4)</b> , 4-Fluorophenylboronsäure <b>(5)</b> und 3-Formylphenylboronsäure <b>(6)</b> .....	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.01: Übersicht über Eigenschaften der einzelnen Mahlmaterialien <sup>[53]</sup> .....	39
Tabelle 2.02: Vergleich der beiden eingesetzten Hochleistungsmühlen „Pulverisette 7“ (classic line) und „MM 301“ .....	51
Tabelle 3.01: Definition der untersuchten Aluminiumoxide.....	76
Tabelle 3.02: Masseverlust der verwendeten reinen Aluminiumoxide <sup>[a]</sup> .....	81
Tabelle 3.03: Masseverlust der verwendeten KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Systeme <sup>[a]</sup> .....	83
Tabelle 3.04: Vorstellung der „neuen“ „solid reagent system“ .....	84
Tabelle 3.05: Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration (KFT) <sup>[a]</sup> im Vergleich mit denen der TGA von ungemahlten Materialproben.....	88
Tabelle 3.06: Ergebnisse der Bestimmung der BET-Oberfläche ausgewählter Systeme mittels 6-Punkt-BET-Methode .....	89
Tabelle 3.07: Ergebnisse der pH-Wert-Messungen <sup>[a]</sup> .....	90
Tabelle 3.08: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung (d <sub>90</sub> -Werte).....	91
Tabelle 3.09: Ergebnisse des Standardansatzes der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> ohne Palladium als Katalysator .....	97
Tabelle 3.10: Ergebnisse der Suzuki-Miyaura-Reaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) mit verschiedenen anorganischen „solid reagent system“ .....	100
Tabelle 3.11: Einfluss der KF-Konzentration im „solid reagent system“ <sup>[a]</sup> auf die Ausbeute der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05).....	101
Tabelle 3.12: Ergebnisse der mechanochemischen Behandlung ( <b>RF 1</b> ) der Suzuki- Miyaura-Reaktion <sup>[a]</sup> mit unterschiedlichen Arylhalogeniden .....	102
Tabelle 3.13: Ergebnisse der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> mit unterschiedlichen Boronsäuren.....	106
Tabelle 3.14: Eigenschaften der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen Mahlmaterialien .....	108
Tabelle 3.15: Einfluss des Parameters „Umdrehungszahl“ (U/min) und der Mahlmaterialekombinationen auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> .....	109
Tabelle 3.16: Daten des Energieverbrauchs bei der Untersuchung des Parameters „Umdrehungszahl“ am Beispiel der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) mit der Mahlmaterialekombination SA .....	111

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 3.17: Einfluss des Geräteparameters „Mahldauer“ (t) auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> mit der Mahlmaterialekombination SA .....	112
Tabelle 3.18: Einfluss der Parameter „Mahldauer“ (t) und Mahlmaterialekombinationen auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) .....	113
Tabelle 3.19: Einfluss des Geräteparameters „Anzahl und Größe der Mahlkugeln“ auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) mit der Mahlmaterialekombination SA .....	115
Tabelle 3.20: Übersicht: Einfluss des Mahlmaterials, der Größe und der Anzahl der Mahlkugeln sowie der Umdrehungszahl auf das Kupplungsprodukt 4-Acetylbiphenyl ( <b>3</b> ) (vgl. Schema 2.05) .....	118
Tabelle 3.21: Einfluss des Geräteparameters „Betriebsart – Revers- und Zyklusbetrieb“ auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) mit der Mahlmaterialekombination SA .....	119
Tabelle 3.22: Ergebnisse der „Scale-up“-Versuche der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) .....	123
Tabelle 3.23: Einfluss des Parameters „Frequenz“ (Hz) auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) .....	124
Tabelle 3.24: Einfluss des Parameters „Mahldauer“ (t) auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) .....	126
Tabelle 3.25: Einfluss der Kühlung auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) .....	127
Tabelle 3.26: Ergebnisse des „Scale-down“-Versuchs bei 6,6 Hz und 13,3 Hz der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion <sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) .....	128
Tabelle 5.01: Verwendete Chemikalien .....	137
Tabelle 5.02: Bezeichnung der KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Systeme .....	143
Tabelle A.02: Übersicht zur statistischen Versuchsplanung mit 4-Bromtoluol als Edukt	196

### 1. Einleitung und Zielstellung

Der Begriff „Grüne Chemie“ hat sich in den letzten Jahren als Bezeichnung für die Chemie etabliert, die bestimmten Anforderungen an Ressourcenschonung und Umweltschutz gerecht werden. Die 12 Prinzipien der „Grünen Chemie“ spielen dabei eine große Rolle. Sie sind wichtig, um den Begriff „Grüne Chemie“ besser verstehen und erklären zu können. Beispielsweise führen diese Prinzipien Abfall- und Auxiliärvermeidung in ihren Reihen auf.<sup>[1-2]</sup> Ziel ist es, durch die Auswahl von geeigneten Reaktionswegen und -medien unerwünschte Nebenprodukte zu vermeiden. Ein besonders kritischer Faktor bei chemischen Synthesen ist der Einsatz von organischen Lösungsmitteln, da diese häufig umweltschädlich und teuer sind. Ideal wäre es deshalb, wenn Synthesen lösungsmittelfrei durchgeführt werden könnten.<sup>[3]</sup> In der Literatur findet man häufig zwei Begriffe, welche diese Reaktionsführung näher beschreiben: „solventfree“ und „solventless“.<sup>[4-7]</sup> Unter „solventfree“ versteht man, dass die eigentliche Reaktion ohne Lösungsmittel abläuft, während im Aufarbeitungsschritt Lösungsmittel (z.B. für Extraktion) zum Einsatz kommen können. Unter „solventless“ wird hier verstanden, dass während der kompletten Reaktionsdurchführung inkl. der Aufarbeitung ohne Lösungsmittel gearbeitet wird.

Chemische Reaktionen, an denen Festkörper beteiligt sind, laufen oft nur unter Aufwendung von erhöhten Aktivierungsenergien ab. In den meisten Fällen wird die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie als thermische Energie dem System zugeführt. Sie kann aber auch durch andere Energiearten, z.B. in Form elektrischer oder Strahlungsenergie aufgebracht werden. Es gehört zu den ältesten Erfahrungen der Menschheit, dass chemische Reaktionen auch durch Zuführung mechanischer Energie (Schlag, Stoß und Reibung) ausgelöst oder beschleunigt werden können. So wurde z.B. in der Steinzeit der Feuerstein zur Funkenerzeugung verwendet. Heutzutage dienen hierzu Streichholz und Feuerzeug, bei denen in gleicher Art und Weise chemische Reaktionen durch Reibungsvorgänge ausgelöst werden. Die eingearbeiteten Gitterstörungen, welche oftmals sehr lange im Festkörper erhalten bleiben, führen zu einer Reihe von Eigenschaftsänderungen, insbesondere zu einer verstärkten chemischen Aktivität.<sup>[8]</sup>

In den verschiedensten Bereichen von Wissenschaft und Technik begegnet man Vorgängen, bei denen mechanische Energie in andere Energieformen umgewandelt wird. Dabei sind hinsichtlich der Umwandlung zwei grundsätzlich verschiedene Prozesse zu

unterscheiden. Einerseits tritt die Umwandlung als unerwünschte Begleiterscheinung auf und man ist bestrebt, diese Energieverluste durch geeignete Vorrichtungen weitestgehend auszuschalten. Hierbei sind besonders Energieverluste durch auftretende Reibungswärme bewegter Maschinenteile und bei Zerspanungsprozessen zu nennen. Die Energieverluste versucht man durch Verwendung von Schmiermitteln zwischen den gleitenden Flächen bzw. durch Verwendung von Kühlmitteln bei der Zerspannung auszuschalten. Andererseits gibt es eine Vielzahl von Prozessen, bei denen eine intensive Wechselwirkung zwischen bewegten Teilen und eine Umwandlung in andere Energieformen angestrebt werden. Zu diesen Prozessen gehört das weitverzweigte Gebiet der mechanochemischen Aktivierung von Festkörpern zur Erhöhung der chemischen Reaktionsbereitschaft.<sup>[8]</sup>

In den 1980er Jahren wurde eine erste Übersicht über die Fortschritte der Tribochemie bzw. Mechanochemie publiziert.<sup>[9]</sup> Unter diesen Begriffen werden chemische Reaktionen zusammengefasst, die unter Einwirkung mechanischer Energie ablaufen. Da diese Reaktionen an den Grenzflächen von Feststoffen stattfinden, werden keine Lösungsmittel benötigt. Fest-Fest-Reaktionen benötigen große Oberflächen und einen engen Kontakt der Edukte. Daher eignen sich für diesen Reaktionstyp im besonderen Maße Hochleistungslabormühlen als Reaktoren. Durch die Zerkleinerung der Teilchen wird die Oberfläche vergrößert und es findet eine ständige Durchmischung mit hohem Energieeintrag statt.<sup>[3]</sup>

Neben der Zerkleinerung gewinnen zunehmend weitere Phänomene, die in Mühlen beobachtet und wissenschaftlich erforscht wurden, technische Bedeutung. Dazu gehören Stoffveränderungen und Reaktionen, welche über eine Dispergierung hinausgehen und die unter den Begriffen mechanische Aktivierung, Mechanochemie, mechanisches Legieren, Mechanofusion u.a. bekannt sind. Daher werden gewisse Mühlentypen auch als Mechanoreaktoren bezeichnet.<sup>[10]</sup>

Für den Einsatz als Mechanoreaktor eignen sich verschiedene Mühlentypen. Mörsermühlen z.B. haben den Vorteil des offenen Systems. Dies bedeutet, dass Material kontinuierlich zugeführt werden kann. Auf der anderen Seite lassen sich die Synthesebedingungen wie Druck, Temperatur, Zerkleinerungsgrad und Partikelgrößenverteilung nur bedingt kontrollieren. Aus diesem Grund haben sich in den letzten Jahren geschlossene Systeme als Reaktoren durchgesetzt. Im Labormaßstab werden für diesen Zweck Kugelmühlen verwendet, wobei vor allem zwei Mühlentypen eingesetzt werden: Planeten- und Schwingkugelmühlen.<sup>[3]</sup> In vielerlei Hinsicht sind Kugelmühlen

sog. „black-box“-Reaktoren, die keine Beobachtung der im Inneren ablaufenden Prozesse gestatten.<sup>[11]</sup>

Die Mechanochemie ist heute ein etabliertes Gebiet der Materialwissenschaften und der anorganischen Chemie (Festkörperchemie). Es handelt sich dabei um Verfahren zum Zerkleinern von Mineralien, zur Präparation und Modifizierung von anorganischen Feststoffen im Labor sowie im Industriemaßstab und die Herstellung von nanostrukturierten Legierungen und die damit verbundene Synthese neuer Materialien.<sup>[11-12]</sup> Auf dem Gebiet der organischen Synthese findet die Mechanochemie noch keine große Anwendung. In der Literatur existieren nur wenige Beispiele (Knoevenagel-Kondensation, Michael-Reaktion, Wittig-Reaktion, Heck-Reaktion,...) welche sich mit der Symbiose von organischer Synthese und Mechanochemie beschäftigen.<sup>[13-17]</sup> Die Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde zum ersten Mal von Axelsson und seinen Mitarbeitern unter mechanochemischen Bedingungen in einer Planetenkugelmühle durchgeführt.<sup>[18]</sup> Für diese Verfahren stehen Mahlmaterialien (z.B. Edelstahl, gehärteter Stahl, Achat, Zirkonoxid, Wolframcarbid) mit unterschiedlichen Eigenschaften zur Verfügung, welche auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen abgestimmt werden können. Die Vorteile der mechanochemischen Behandlung sind u.a. verkürzte Reaktionszeiten, vereinfachte Aufarbeitung, Vermeidung von Lösungsmitteln während des Reaktionsverlaufs und die günstigere Energiebilanz im Vergleich zur klassischen Durchführung.

Generell ist der Gebrauch von Kugelmühlen ein akzeptiertes Werkzeug in der organischen Synthese. Allerdings fehlen bei vielen beschriebenen Reaktionen experimentelle Daten, was eine Nacharbeitung in einigen Fällen erschwert. Des Weiteren ist der Einfluss von Geräteparametern oder des Mahlmaterials auf den Reaktionsverlauf wenig untersucht.

Daher soll das Ziel dieser Arbeit es sein, die wichtigsten Geräteparameter der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (z.B. Umdrehungszahl, Mahldauer, Größe und Anzahl der Mahlkugeln, Mahlmaterial und Betriebsart) sowie der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ (Frequenz, Mahldauer) am Beispiel der Suzuki-Miyaura-Reaktion zu untersuchen. Als Modelreaktion diene hierbei die lösungsmittelfreie, palladiumkatalysierte (Palladiumacetat) C-C-Kupplung von Phenylboronsäure und 4-Bromacetophenon unter dem Einfluss des basischen „solid reagent system“  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ . Des Weiteren sollen

## 1. Einleitung und Zielstellung

---

intensive Studien hinsichtlich der Charakterisierung des basischen „solid reagent system“ (z.B. XRD-Messungen, TGA- und DTA-Untersuchungen, BET-Messungen, pH-Wert- und Partikelgrößenbestimmung) durchgeführt werden. Ebenso werden Variationen bzgl. der Arylhalogenid-, Boronsäure- und Trägermaterial-Komponenten am Beispiel der Suzuki-Miyaura-Reaktion angestrebt.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Energieeintrag mittels mechanochemischer Behandlung

#### 2.1.1 Geschichtlicher Rückblick<sup>[11]</sup>

Es ist eine der ältesten Erfahrungen der Menschheit, dass chemische Reaktionen durch Anwendung von mechanischer Energie, wie z.B. Stoß und Reibung, angeregt werden können. Bereits in prähistorischen Zeiten haben Menschen Feuersteine zum Entzünden von Feuer genutzt.<sup>[9]</sup>

Die Mechanochemie macht sich ein Verfahren zunutze, das bereits oft in der Zeit der Alchemie eingesetzt wurde. Das Mörsern zur Homogenisierung von Pulvern ist seit jeher eine gängige Präparationstechnik zum Mischen und Zerkleinern von Festkörpern. Industriell wurden bereits im 16. Jahrhundert Pochwerke (Abb. 2.01), beispielsweise zur Gewinnung von Kobaltblau aus kobalthaltigen Erzen, betrieben.<sup>[11]</sup>

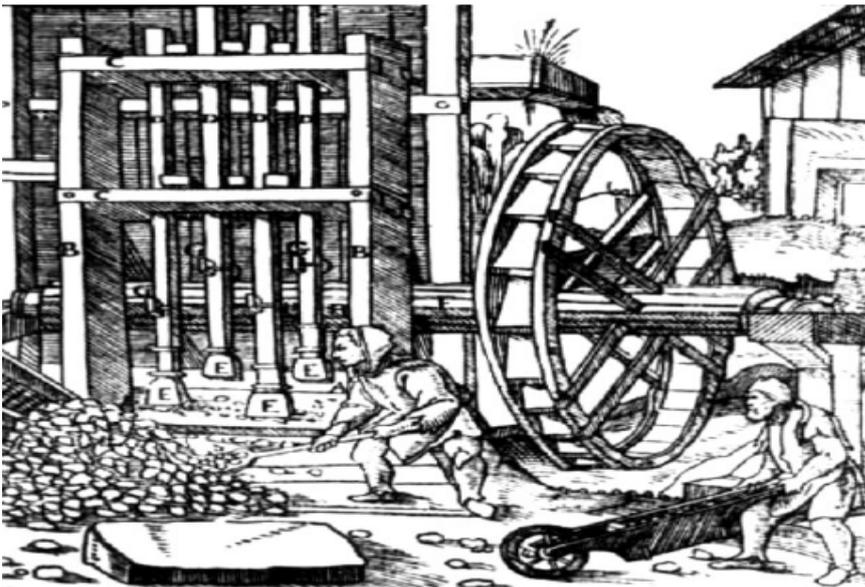


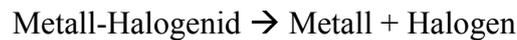
Abbildung 2.01: Pochwerk mit senkrecht angeordneten Pochstempeln zur Zerkleinerung von Erzbrocken im 16. Jahrhundert<sup>[19]</sup>

Während diverser Kriege im 17. und 18. Jahrhunderts spielten Feuersteine eine wichtige Rolle beim Gebrauch von Schusswaffen.<sup>[9]</sup>

## 2. Theoretischer Teil

---

Als Begründer der Mechanochemie im eigentlichen Sinne kann M. Carey Lea (1823 – 1897) (Abb. 2.02) angesehen werden. Er veröffentlichte 1882 die ersten systematischen Studien zu mechanisch induzierten Festkörperreaktionen.<sup>[20]</sup> Das Hauptinteresse seiner Forschung galt stets der Photographie. Beispielhaft für den von ihm studierten Reaktionstyp



sind die Zersetzungsreaktionen von Silber- und Quecksilberhalogeniden sowie von Kupferchlorid.<sup>[11]</sup> Durch einfache Zerreibung der Metallhalogenide mit Hilfe von Mörser und Pistill gelang ihm die Spaltung in deren Elemente.<sup>[9]</sup>

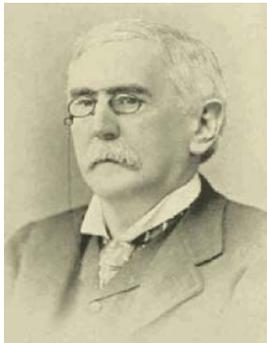


Abbildung 2.02: Chemiker Matthew Carey Lea (1823 – 1897) – Begründer der Mechanochemie<sup>[11]</sup>

Der Chemiker W. Ostwald (Abb. 2.03) führte 1919 erstmals den Begriff „Mechanochemie“ neben Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie in die Systematik der Chemie ein.<sup>[11,21]</sup>



Abbildung 2.03: Chemiker Wilhelm Ostwald: Einführung des Begriffes „Mechanochemie“ in die Systematik der Chemie<sup>[11]</sup>

Anfang des 20. Jahrhunderts beschäftigte sich Parker mit einfachen Reaktionen zwischen Salzen unter Reibungsbeanspruchung. Er betrachtete die Entwicklung von lokalen Hotzpunkten unter Einwirkung von Reibung als Ursache für den Ablauf der von ihm untersuchten Reaktionen.<sup>[9,22-23]</sup> In den zwanziger Jahren widmete sich Tammann der Studie zur Änderung der Reaktivität von Feststoffen, welche durch mechanische Behandlung verursacht wurden.<sup>[9,24]</sup> In den folgenden drei Jahrzehnten untersuchten sowohl Fink<sup>[25]</sup> als auch Bowden und Tabor<sup>[26]</sup> Oxidationsreaktionen von Metallen und Abbaureaktionen unter Reibungsbedingungen. Durch die Reibung des Metalls entstanden bereits nach wenigen Minuten Trübungsschichten. Dieser Prozess benötigt ohne den Einfluss von mechanischem „Stress“ normalerweise sehr viele Jahrzehnte.<sup>[9]</sup> Parker, Bowden und Tabor entwickelten das sog. „Hot-Spot-Modell“ für den Ablauf von mechanisch initiierten chemischen Reaktionen. Sie fanden heraus, dass für das Reibungsgeschehen in sehr kurze Zeit ( $10^{-3} - 10^{-4}$  s) Temperaturen größer als 1000 K auftreten können. Diese hohen Temperaturen könnten eine Ursache für den erfolgreichen Ablauf von mechanisch initiierten Reaktionen sein.<sup>[9]</sup> In den dreißiger und vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts untersuchten Staudinger und Hess den Effekt von mechanischer Energie auf Polymere. Sie fanden heraus, dass unter mechanischem „Stress“ die Reaktivität (z.B. die Löslichkeit) der Polymere zunimmt und parallel dazu das Molekulargewicht abnimmt. Diese Ergebnisse führten zur Annahme, dass mit Hilfe von mechanischer Energie die Hauptvalenzbindungen der Kohlenstoffkette des Polymers zerbrochen werden können.<sup>[27-28]</sup> In den fünfziger Jahren untersuchte Peters eine Vielzahl von anorganischen Reaktionen, wie z.B. Auf- und Abbaureaktionen von Carbonaten sowie Oxidationen und Reduktionen unter dem Einfluss von mechanischer Energie. Er bestritt die Rolle der Temperatur als Initiator der mechanisch aktivierten Reaktionen mit dem Standpunkt, dass nur solche Reaktionen ablaufen, welche unter thermodynamischen Gesichtspunkten realisierbar sind.<sup>[29]</sup> Heinicke konnte aus seinen Untersuchungen schlussfolgern, dass dieser Standpunkt von Peters nur für einige wenige mechanisch aktivierte Reaktionen gilt. Er konnte anhand zahlreicher chemischer Reaktionen demonstrieren, dass die Thermodynamik von reversiblen Prozessen nicht oder nur bedingt auf mechanisch aktivierte Reaktionen anwendbar ist.<sup>[30]</sup> Um die widersprüchlichen Meinungen zu diesem Thema klarzustellen, entwickelte Thiessen in den 1960er Jahren das „Magma-Plasma-Modell“ mit der Annahme, dass mittels direkter mechanischer Anregung besonders hoch angeregte Zustände für einen kurzen Zeitraum auftreten können.<sup>[8]</sup>

Diese neugewonnenen Erkenntnisse führten zur bedeutenden Schlussfolgerung für mechanisch aktivierte Reaktionen: Mechanisch aktivierte Reaktionen laufen nicht nach einem vorgegebenen einheitlichen Mechanismus ab. Der physikalische Prozess, der während der mechanischen Aktivierung auftritt, wurde schon vielfältig untersucht, so dass eine Vielzahl von möglichen Mechanismen, welche die mechanische Initiierung der chemischen Reaktion beschreiben, existieren, aber noch nicht im vollen Umfang bekannt sind.

Ein mehrstufiges Modell der Energieumwandlung wurde in Form einer Hierarchie von Energiezuständen entwickelt, welches eine große Bedeutung für chemische Reaktionen erlangte. Aufgrund dieses Modells kann man chemische Reaktionen in drei Gruppen einteilen:

Zur ersten Gruppe gehören stochastische Reaktionen, welche durch kurzlebige hoch angeregte Energiezustände, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden (z.B. im Aufprallplasma), ausgelöst werden.

In der zweiten Gruppe werden Reaktionen durch sogenannte postplasmatische Zustände, welche unterschiedliche Lebensdauern besitzen, angeregt. Versetzungswanderungen und das Auftreten von „Hot Spots“ sind wichtige charakteristische Umwandlungsprozesse für diese Art von chemischen Reaktionen.

Zur dritten Gruppe gehören solche Reaktionen, welche durch die gespeicherte Energie im Feststoff in Form von Gitterdefekten infolge der Umwandlung von mechanischer Energie ausgelöst oder beschleunigt werden. Überdauern die Gitterdefekte den eigentlichen Reaktionsablauf, dann können die Kenntnisse der Thermodynamik irreversibler Prozesse für die Beschreibung dieser als Grundlage dienen.<sup>[9]</sup>

Der Begriff „Mechanochemie“ ist in der Vergangenheit für die verschiedensten Vorgänge und Erscheinungen verwendet worden.<sup>[21,31-32]</sup> Während z.B. Hüttig unter „Mechanochemie“ das einfache Lösen von Gitterbindungen durch mechanischen Einfluss, d.h., Vorgänge der Zerkleinerungsphysik versteht<sup>[33]</sup>, sollen nach Peters unter „Mechanochemie“ die Vorgänge verstanden werden, bei denen durch mechanische Beanspruchung des Materials (z.B. durch Zerkleinern) echte chemische Reaktionen einhergehen. Alle Vorgänge, bei denen keine stofflichen Umwandlungen ablaufen, sollen dagegen der Zerkleinerungsphysik angehören.<sup>[34]</sup> Dieser letztgenannte Standpunkt hat sich im Wesentlichen heute durchgesetzt. Während der Entwicklung der Grundlagen dieses

noch jungen Arbeitsgebietes kam es Anfang der 1970er Jahre zu der heute noch gültigen Definition des von Ostwald geprägten Begriffs „Mechanochemie“ durch Heinicke<sup>[35-37]</sup>, der dies 1984 in seinem Werk über eben dieses Forschungsgebietes festhielt:

**„Mechanochemie ist ein Zweig der Chemie, der sich mit chemischen und physikalisch-chemischen Änderungen von Stoffen aller Aggregatzustände infolge Einwirkungen von mechanischer Energie befasst.“<sup>[9]</sup>**

Das Gebiet der Mechanochemie umfasst eine Vielzahl von zum Teil noch wenig systematisch untersuchten Erscheinungen, welche von chemischen Umsetzungen bei der Mahlung von Festkörpern über chemische Reaktionen durch Ultraschallbeeinflussung bis zu den im gasförmigen Medium ablaufenden chemischen Reaktionen unter Stoßwellenbeanspruchung reichen. Zur Mechanochemie gehören u.a. auch die durch Ultraschalleinwirkung ausgelösten Depolymerisationsvorgänge an Makromolekülen, chemische Effekte beim Schnellrühren von Polymerlösungen und Emulsionen und die unter der mechanischen Beanspruchung in Hochenergiemühlen, wie z.B. Schwingmühlen ablaufenden chemischen Umsetzungen. Eine besondere Rolle kommt der mechanischen Beeinflussung von chemischen Reaktionen zu, an denen mindestens eine Festkörperkomponente teilnimmt. Die unter Einfluss von mechanischer Energie am Festkörper ablaufenden Umsetzungen, verursacht durch z.B. Zerkleinerungs-, Reibungs- und Abnutzungsprozesse, werden deshalb zum speziellen Gebiet der „Tribochemie“ gerechnet. Der Begriff „Tribochemie“ lässt sich folgendermaßen definieren:

**„Tribochemie ist ein Zweig der Chemie, der sich mit dem chemischen und physikalisch-chemischen Änderungen von Festkörpern unter Einwirkung einer mechanischen Energie befasst.“<sup>[8-9,35,37-39]</sup>**

In der Folgezeit wurde immer wieder vereinzelt auf dem Gebiet der Mechanochemie gearbeitet, aber der eigentliche Durchbruch erfolgte erst 1970 als Benjamin über das mechanische Legieren von Metallen zur Herstellung von Superalloys berichtete. Diese Untersuchungen standen noch nicht unter dem speziellen Aspekt des Eintrags mechanischer Energie zur Stimulierung chemischer Reaktionen. Heute ist die Mechanochemie (oft als Synonym Tribochemie bezeichnet, vgl. obige Definition) ein etabliertes Gebiet der Materialwissenschaften und der Festkörperchemie.<sup>[11]</sup>

### 2.1.2 Grundlagen des mechanochemischen Energieeintrags

Die mechanische Behandlung eines Feststoffes führt zu erhöhten strukturellen Unregelmäßigkeiten. Die Anzahl an Gitterfehlstellen steigt an, wenn der Feststoff mechanischem „Stress“, während seiner Behandlung durch Reibung, Mahlung, Zerkleinerung, Verdichtung, Abrieb oder Kneten unterworfen wird. Organische Feststoffe unterliegen einem sehr starken Abrieb, während anorganische Substanzen eine größere Beständigkeit diesbezüglich aufweisen. Unter Abrieb versteht man Abtragung, welche durch Reibung initiiert wird. Wenn sich ein Objekt entlang einer Oberfläche bzw. durch eine Flüssigkeit oder ein Gas bewegt, werden die dabei entstehenden Kräfte, welche sich gegen seine Bewegung richten, als Reibung bezeichnet. Reibungskräfte formen kinetische Energie des Kontaktmaterials in dessen innere Energie um. Reibung und andere Arten von mechanischer Aktivität initiieren einen Anstieg der Enthalpie und manchmal führt dies zur Bildung von thermodynamisch metastabilen Zuständen. Des Weiteren können dadurch auch Gleichgewichtszustände entstehen.<sup>[39]</sup>

Organische Substanzen reagieren sofort, wenn man sie einer mechanischen Behandlung unterzieht. Chemische Kräfte treten aufgrund des Gesamtmaßes des Anstiegs an Enthalpie bezüglich der einzelnen Substrate sowie der chemischen Interaktion auf.

Das Mischen von Feststoffen hat zur Folge, dass sich die Oberflächen, insbesondere die Grenzflächen der Substrate, vergrößern. Die mechanisch initiierten Reaktionen starten an der Reagenz-Substrat-Oberfläche und die mechanischen Kräfte führen auch zur Verbesserung der Leitfähigkeit der chemischen Spezies durch den Feststoff. Dies ist ein wichtiger Kontrollfaktor bezüglich der Ausbeute für mechanisch induzierte Reaktionen.

#### *Subatomare Einflüsse mechanischer Aktivierung*

Wenn sich zwei Oberflächen aneinander vorbeibewegen, kann abnutzungsfreie Reibung aufgrund von Vibrationen der Atomgitter auftreten. Oberflächennahe Atome beginnen zu vibrieren, wenn sich die äußeren Atome der gegenüberliegenden Oberfläche über diese hinwegbewegen. Diese Vibrationen werden auch als Phononen (engl. „phonons“) oder Schallwellen (engl. „sound waves“) bezeichnet. Ein Phonon ist ein Quant Schallenergie, welches als Energieträger fungiert. Sie wandeln Energie in Wärme um, wobei dieser mikroskopische Prozess mit dem Auftreten von Reibung einhergeht.<sup>[39]</sup>

### *Mechanochemische Einflüsse auf die Eigenschaften des zu untersuchenden Feststoffes*

Mechanochemische Reaktionen von Feststoffen durch Mahlprozesse liegen oft außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der Existenz von kurzlebigen, extrem aktivierten lokalen Stellen.<sup>[9]</sup> Wie viele andere „solid-state“-Prozesse (deut. Festphasenreaktionen) laufen mechanochemische Reaktionen nicht in der Gesamtmasse bzw. auf der gesamten Oberfläche des Feststoffes ab, sondern nur an bestimmten Punkten. Diese Punkte sind gewöhnlich die Kontaktstellen der sich aneinander vorbeibewegenden Flächen. Sie sind die Ursache für das vorhandene Spannungsfeld, die auftretenden Scherbewegungen und die Entstehung von hohen lokalen Temperaturen und Drücken. Strukturdefekte können als potentielle Startpunkte für die eigentliche Reaktion dienen. Somit erfolgt eine Lokalisierung des chemischen Prozesses im Feststoff. Solche Defekte im Feststoff sind wichtig für den Transport von mechanischen Störungen, wie z.B. Rissentwicklung und Rissfortpflanzung oder die Leitung von Ionen und Elektronen.<sup>[39]</sup> Eine „solid-state“-Reaktion ist im Wesentlichen eine Reaktion an der Grenzfläche zwischen Ausgangsstoff und Produkt oder Ausgangsstoff und Ausgangsstoff. Dies ist genau der Bereich, in welchem der mechanische Prozess beginnt. Unter Grenzfläche versteht man die Fläche, welche mit ihrer Umgebung in Wechselwirkung steht. Diese Wechselbeziehungen führen zu kontinuierlichen Änderungen bezüglich der lokalen Anordnung und Oberflächenstruktur des Feststoffes.<sup>[40]</sup> Bei Anwendung von mechanischen Kräften kommt es an der Oberfläche zur Vergrößerung der Defektmenge. Punktdefekte sind dafür bekannt, dass sie im Gitter wandern, indem sie ihren eigentlichen Platz mit anderen Stellen der mechanisch beanspruchten Oberfläche tauschen. Aufgrund der Punktdefektsbewegung entstehen sogenannte Gitterlücken.

Eine mechanochemische Aktivierung führt zu Änderungen im Grenzflächenbereich und zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur. Diese Erniedrigung der Reaktionstemperatur macht deutlich, dass die „gemahlene“ Substanz sehr gut in der Lage ist, die maximalen Werte an Wärmekapazität und Entropieänderung zu erreichen, welches an der unerwartet hohen chemischen Reaktivität erkennbar ist.<sup>[39]</sup>

Die mechanische Beanspruchung des Feststoffes führt auch zu einer Vergrößerung seiner Oberfläche und diesbezüglich zu einer Reaktivitätssteigerung. Eine größere Bedeutung bezüglich der Reaktivitätssteigerung lässt sich der Energieansammlung zusprechen, welche durch die Gitterdefekte verursacht wird. Störungen des Gitters sind allgegenwärtig und werden durch mechanische Aktionen verstärkt. Die dabei angestaute Energie kann

entweder physikalisch durch Emission von Wärme oder chemisch durch Ausstoß von Atomen oder Elektronen, der Bildung von Übergangszuständen an der Oberfläche, Bindungsbruch und andere chemische Prozesse freigesetzt werden. Manchmal bewirkt das „Mahlen“ auch selbstfortpflanzendes oder sogar explosionsartiges Verhalten. Eine mechanochemische Behandlung eines Feststoffes führt zur plastischen Deformation des Ausgangsmaterials und zur Ausbreitung der neu geformten Partikel.<sup>[39]</sup>

In Abb. 2.04 werden drei verschiedenen Formen der Gitterstörungen dargestellt.

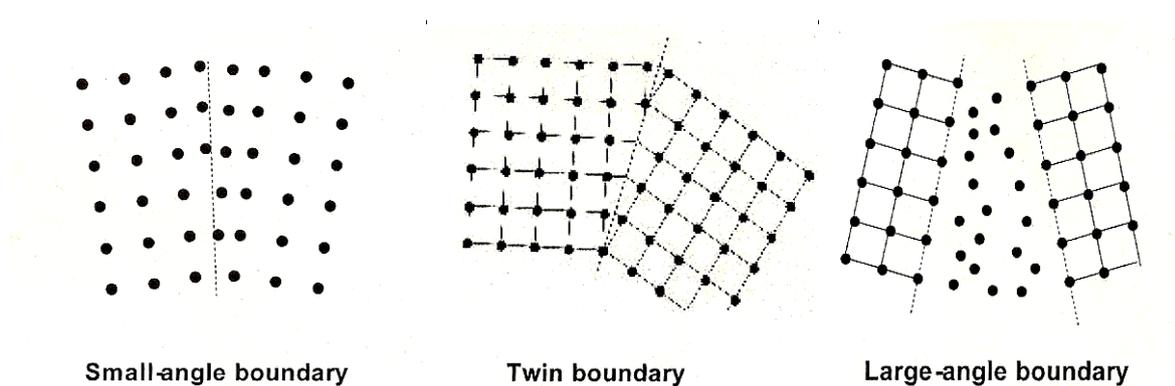


Abbildung 2.04: Darstellung von drei möglichen Gitterdefekten

[Quelle: V. Balema, *Synthesis of Molecular Solids: Selected Topics, III*]

Folgende zwei Mechanismen einer mechanochemischen Reaktion sind am wahrscheinlichsten:

1. Unter mechanischer Beanspruchung vermischen sich die molekularen Ebenen.
2. Das Zielprodukt wird an den Kontaktflächen der sich an der mechanochemischen Reaktion beteiligten Partikel gebildet.

### *Initiierung chemischer Prozesse mittels mechanochemischer Behandlung*

Eine mechanische Behandlung von Feststoffen initiiert chemische Prozesse. Diese Prozesse werden durch eine Serie von Phänomenen, welche sich aufgrund dieser speziellen Behandlung entwickeln, verursacht.<sup>[1]</sup> Ebenso bewirkt eine mechanische Beanspruchung von Feststoffen Strukturveränderungen und Reaktionen, welche in vereinfachter Form je nach Art, Intensität und Dauer der mechanischen Beanspruchung in folgende Phasen unterteilt werden können<sup>[10,41]</sup>:

elastische Deformation, Veränderung von Bindungsabständen;

1. plastische Deformation, Bruch und Oberflächenvergrößerung, Bildung von Versetzungen, elektronische und atomare Defekte, Mischung der Einzelteilchen von Komponenten;
2. Zerteilung von Kristalliten, Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, Amorphisierung von Oberflächenschichten, Grenzflächenreaktionen von Komponenten;
3. Amorphisierung im gesamten Volumen, Gleichgewicht von Zerteilung und Agglomeration, Mischung von Komponenten auf atomarem Niveau und Bildung neuer Phasen.

Abb. 2.05 zeigt die verschiedenen möglichen Deformationsarten, welche beim Mahlprozess auftreten können.

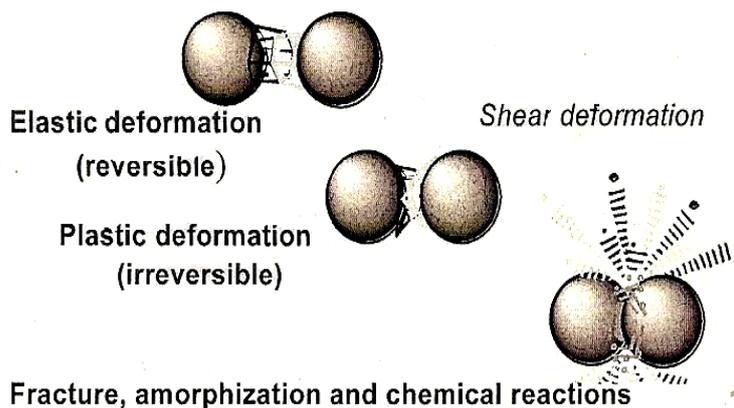


Abbildung 2.05: Darstellung der elastischen, plastischen und Scherdeformation, welche beim Mahlprozess auftreten können

[Quelle: V. Balema, *Synthesis of Molecular Solids: Selected Topics, III*]

Von mechanischer Aktivierung wird im thermodynamischen Sinne deshalb gesprochen, weil bei diesen Vorgängen die freie Energie bzw. Enthalpie der Festkörper ansteigt. Gleichzeitig wird dabei die Kinetik von Reaktionen während oder nach einer mechanischen Beanspruchung durch Veränderung der Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktoren von Reaktionen beeinflusst. Bei der mechanischen Aktivierung führen besonders folgende Stoffveränderungen zu merklichen Zunahmen der freien Energie: Oberflächenneubildung, Amorphisierung und Phasenneubildung sowie Versetzungsbildung.<sup>[42-44]</sup> Lokale Erwärmungen treten an jenen Stellen auf, an denen sich

Feststoffpartikel berühren oder innerhalb dieser Partikel. Hoher Druck und Scherbeanspruchung können ebenfalls an solchen Kontaktstellen auftreten. Mechanische Bearbeitung von Feststoffen führt letztendlich zu Wärmeerzeugung. Solch ein thermischer Effekt kann lokale Temperaturen von bis zu 1000 K hervorrufen. Wenn mechanische Energie dem System schnell zugefügt werden kann, dann entsteht Wärme und physikalisch-chemische Transformationen des Substrates treten auf molekularer Ebene auf. Diese Transformationen beinhalten Vibrationen, elektronische Anregungen durch Brüche bzw. Risse, Bildung von Valenzbindungen und Deformation von Bindungswinkeln. An den Oberflächen der sich berührenden Feststoffpartikel entstehen energiereiche Bereiche („Hot-Spots“), die chemische Reaktionen initiieren können. Ist die mechanische Aktivierung gekoppelt mit chemischen Reaktionen von Feststoffen untereinander oder der Feststoffe mit dem Umgebungsmedium, so hängt der Verlauf der Reaktionen davon ab, ob exothermer oder endothermer Charakter vorliegt bzw. positive oder negative Mischungswärmen vorliegen, z.B. beim mechanischen Legieren. Handelt es sich um einen exothermen Charakter, kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die mechanische Induzierung der Reaktion in den Mühlen bis zum explosionsartigen Verlauf beschleunigt werden. Ebenso kann der große Energiegehalt der aktivierten Festkörper dazu führen, dass während oder nach der mechanischen Aktivierung gewollt oder ungewollt Reaktionen mit anderen Komponenten oder dem Umgebungsmedium erfolgen. Für die gezielte Ausnutzung dieser Effekte hat sich der Begriff der selbsterhaltenden Reaktionen (self-sustaining reactions) etabliert.<sup>[45-46]</sup> Endotherme Reaktionen sind thermodynamisch ungünstig. Obwohl entsprechend der vier diskutierten Phasen der Stoffveränderungen nur eine gegenseitige Diffusion und Mischung der Komponenten zu erwarten ist, wurde in zahlreichen Fällen die Bildung von thermodynamisch instabilen stöchiometrischen Verbindungen und von homogenen festen Lösungen beobachtet. Dies kann damit erklärt werden, dass der Energiegehalt der durch die mechanische Aktivierung gebildeten Verbindungen oder festen Lösungen wahrscheinlich kleiner ist als der durch die hohe Defektkonzentration (spezifische Oberfläche, Versetzungen, amorphe Zustände) verursachten Energiegehalt der mechanisch aktivierten Einzelkomponenten. Allerdings bestehen zu dieser Problematik noch zahlreiche offene Fragen.<sup>[10]</sup>

Mechanische Behandlung von Feststoffen führt auch zu Elektronenübergängen und Ionisationsprozessen. Allerdings kann eine mechanische Aktivierung auch zur Zerstörung und Erzeugung schwacher intermolekularer Wechselbeziehungen wie Fehlorderungen, Amorphisierung von Kristallstrukturen, zu konformativen Übergängen sowie polymorphen

Transformationen führen. Bei organischen Substraten, welche einer mechanochemischen Aktivierung unterzogen werden, werden zuerst schwache intermolekulare Bindungen wie H-Brücken und Van-der-Waals-Bindungen gespalten. Dies macht sich in der Umordnung oder dem Verlust der korrespondierenden Oberflächenschichten der betreffenden Feststoffpartikel bemerkbar. Bei Bearbeitung des Feststoffes treten Riss- bzw. Bruchstellen auf, welche sich auch ausbreiten können. Diese, sich fortlaufend bewegenden Riss- bzw. Bruchstellen, können ein weiterer Grund für das verstärkte Auftreten chemischer Prozesse sein.

Selbstverständlich führt eine signifikante Scherspannung zu hohen plastischen Verformungen. Die daraus resultierende anfallende überschüssige Energie führt zu verschiedenen Schwingungsformen und dem dadurch bedingten Temperaturanstieg im System. Die Verformung von Feststoffen ist die Reaktion auf Verzerrungs- und Scherdeformationen. Im Moment des Impulses werden verschiedenen Defekte (linear, planar, punktuell,...) bis hin zur Änderung des Strukturtyps des Kristallgitters initiiert. Die Oberfläche der betroffenen Feststoffpartikel wird dabei entweder amorph oder aber geordnet und kristallin. Im Falle von Deformationen werden freie Radikale, koordinierte Atome sowie deformierte Atombindungen als auch neu- bzw. umgeordnete Produkte gebildet.

Gleitflächen initiieren die Emission von Elektronen, Ionen und Photonen von der Kontaktfläche, welche am Gleitprozess teilnimmt. Diese Emissionsprozesse werden auch als **Mikroplasma** oder **Triboplasma** bezeichnet. Neben den chemischen Aspekten spielen auch die physikalischen eine bedeutende Rolle, da diese oft das chemische Verhalten einer organischen Substanz definieren.

Einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung der beim Stoß ablaufenden Elementarvorgänge lieferte Smekal<sup>[47]</sup> durch mikroskopische Ritzuntersuchungen. Die durch Ritzen erzeugten plastisch verformten Gitterbereiche entstehen laut Smekal durch einen athermischen Schmelzvorgang. Die von ihm entwickelte experimentelle Methode wurde von Thiessen, Heinicke und Meyer<sup>[48]</sup> verbessert. Unter dem Begriff der „**Tribomechanik**“ sollen die mikroskopischen und submikroskopischen Vorgänge verstanden werden, welche beim Eingriff in das Gefüge der Grenzflächen kristalliner Körper ablaufen.<sup>[49]</sup> Statt der Ritzbearbeitung wurde eine impulsförmige Stoßbearbeitung angewandt. Festkörperoberflächen werden mit Hartstoffteilchen beschossen. In der Sohle der Einschlagstelle liegen stark gestörte Gitterbereiche mit quasi-amorpher Struktur vor (primäre Störzone). In unmittelbarer Umgebung der Trefferstelle hat sich eine Vielzahl an

Versetzungen gebildet, deren Dichte mit wachsender Entfernung vom Stoßzentrum abnimmt (sekundäre Störzone).<sup>[50-52]</sup> Der submikroskopische Raum der ersten Verformungsschritte unmittelbar während des Impaktstoßes stellt sich als Bereich dar, in dem für jeweils sehr kurze Zeiten ein erheblicher Energiestau entsteht. Für diesen sehr kurzlebigen Zustand hat Thiessen das „Magma-Plasma-Modell“ abgeleitet. Da die Lebensdauer der in submikroskopischen Bereichen auftretenden Zustände sehr kurz ist, lassen sich thermodynamische Begriffe, wie z.B. Temperatur und Gleichgewicht auf die hochaktiven Plasmabereiche nicht anwenden.<sup>[8,31]</sup> Die Energie kann nicht in dem Maß abfließen, wie sie an der Eingriffsstelle zugeführt wird. Daher muss mit großen Beträgen an überschüssiger freier Energie im submikroskopischen Verformungsraum gerechnet werden. Zu erwarten sind dabei starke Auflockerungen mit Zerstörungen des Gefüges. In Oberflächennähe müssten so besondere Zustände entstehen, welche etwa als Submikro-Plasma-Bereiche<sup>[49]</sup> angesehen werden könnten. Diese Vorstellung hat zu einem Impakt-Verformungs-Schema geführt. Trifft z.B. eine Kugel mit hoher kinetischer Energie auf eine Oberfläche, so lässt sich das stark zerstörte Gefüge im Augenblick der Stoßabbremmung am besten als fließende, phasenlose Übergänge molekularer Anordnungen und Kräftefelder überkritischer Zustände beschreiben. Man kann dies auch als submikroskopisches „**Magma**“ bezeichnen. Das Raumgitter während des Auflockerungsvorganges, abgelöste Gitterbausteine vermischt mit Bestandteilen der jeweiligen Umgebung, hoch angeregte Zustände und freie Elektronen bilden ein submikroskopisches „**Plasma**“. Zusammen kann man dieses Schema als „**Magma-Plasma-Modell**“ bezeichnen.<sup>[8]</sup> In Abb. 2.06 ist das „Magma-Plasma-Modell“ von Thiessen dargestellt.

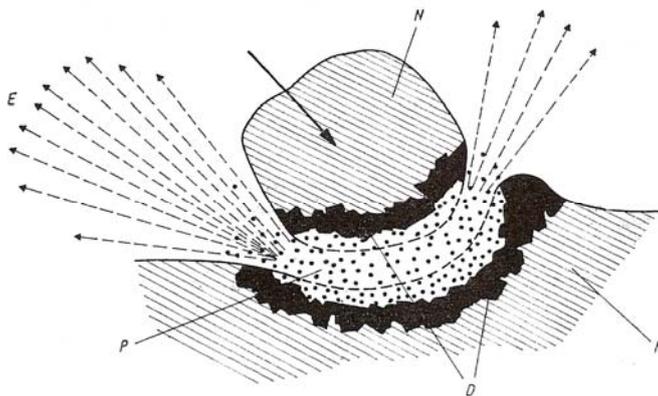


Abbildung 2.06: „Magma-Plasma-Modell“ von Thiessen (N = Normalgefüge / D = ungeordnete Struktur / P = Plasma / E = Exoemission)<sup>[9]</sup>

In Abb. 2.06 ist schematisch das „Magma-Plasma-Modell“ von Thiessen am Beispiel der Stoßabbremmung eines Korns dargestellt. Die Großbuchstaben beschreiben dabei den jeweiligen Zustand der einzelnen Teiloberflächen der beiden aufeinanderstoßenden Festkörper: N = Normalgefüge / D = ungeordnete (disordered) Struktur – Erzeugung von Wanderungen und Vernetzungen / P = Plasma und E = Exoemission.

Bekanntlich zeigen Festkörper von gleicher chemischer Zusammensetzung oft recht verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften und unterschiedliche Reaktionsfähigkeit, d.h., sie besitzen eine unterschiedliche Aktivität. Der aktive Zustand ist thermodynamisch instabil und wird dadurch charakterisiert, dass er einen größeren Gehalt an Energie gegenüber seinem stabilen Grundzustand besitzt. Besonders stark kommen die Unterschiede zwischen dem stabilen und dem aktiven Zustand in deren reaktionskinetischen Verhalten zum Ausdruck, wobei aktive Festkörper oft mit erheblich größerer Geschwindigkeit reagieren als die entsprechenden stabilen Zustandsformen. Dieses Verhalten beruht auf der Herabsetzung der Aktivierungsenergie aufgrund des erhöhten Energiegehaltes des aktivierten Stoffes. Ist z.B. bei einer Festkörperreaktion ein gewisses Maß an Aktivierungsenergie aufzubringen, so ist gegenüber dem inaktiven Zustand dem aktiven Körper eine verringerte Aktivierungswärme dem chemischen System zuzuführen, um einen gleichen reaktionsfähigen Zustand zu erhalten. Im Grundzustand besitzen die Atome eines Kristalls je nach ihrer Lage einen unterschiedlichen

Energiegehalt. Aus dieser Tatsache ist auch die Erkenntnis zu gewinnen, dass jede Oberflächenvergrößerung mit einer Erhöhung der freien Energie verbunden ist.<sup>[8]</sup>

Der aktive Zustand ist außerdem auf Gitterstörungen zurückzuführen, welche je nach Substanz und Herstellungsbedingungen und nach Art und Menge der Verunreinigungen von unterschiedlicher Natur sein können. Bei höheren Temperaturen treten die reversiblen Frenkel-Schottky-Fehlorderungen in den Vordergrund, während die thermodynamisch instabilen Fehlorderungserscheinungen, thermisch ausheilen.

In Abb. 2.07 werden die Frenkel-Schottky-Fehlorderungen dargestellt.

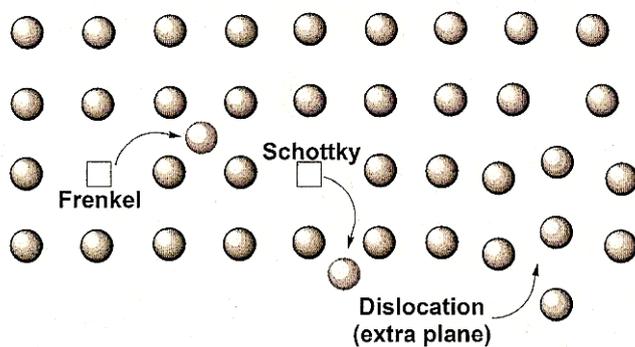


Abbildung 2.07: Darstellung der Frenkel-Schottky-Fehlorderungen

[Quelle: V. Balema, *Synthesis of Molecular Solids: Selected Topics, III*]

Bei niedrigen Temperaturen dominieren die irreversiblen Fehlorderungen und besitzen oft eine lange Lebensdauer. Gestörte Bereiche mit einem hohen Überschuss an freier Energie heilen bereits in Temperaturbereichen aus, welche unterhalb der Platzwechseltemperaturen liegen. Die Erholung solcher gestörten Bereiche ist mit der Abnahme der freien Energie des Systems verbunden. Dies wirkt sich bei einer chemischen Umsetzung des aktiven Körpers auf die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lage des chemischen Gleichgewichtes aus.<sup>[8]</sup>

### 2.1.3 Der Zerkleinerungsprozess

Um eine Zerkleinerungswirkung erzielen zu können, muss der Beanspruchungsmechanismus des Zerkleinerungsgerätes auf das Bruchverhalten des Materials abgestimmt sein. Bei der Geräteauswahl bzw. vor Durchführung der Reaktion ist

daher eine genaue Begutachtung des zu verwendenden Materials erforderlich. Materialeigenschaften wie Dichte, Härte sowie die Konsistenz der Probe (Restfeuchte) sind zu überprüfen. Auch Temperaturempfindlichkeit, Agglomerationsverhalten oder Oberflächenreaktionen können den Mahlvorgang beeinflussen.<sup>[53]</sup>

### *Zerkleinerungsprinzipien*

Bei verschiedenen Mühlentypen kommen unterschiedliche Zerkleinerungsprinzipien zum Einsatz. Für die Bewertung der Wirkung von Mühlen als Mechanoreaktoren ist es von wesentlicher Bedeutung, dass eine unterschiedliche Beanspruchungsart in den jeweiligen Mühlentypen zu unterschiedlichen Resultaten führen kann.<sup>[53]</sup> Dieser aus der Zerkleinerungsforschung bekannte Fakt spielt bei der mechanischen Aktivierung eine wichtige Rolle.<sup>[10]</sup> Welche Mühle in der Praxis eingesetzt wird, hängt immer mit dem Bruchverhalten des Mahlgutes zusammen. Harte, spröde Substanzen können durch Schlag, Druck und Reibung zerkleinert werden, während weiche und elastische Stoffe oftmals durch Schneid- und Schereffekte erfolgreich zerteilt werden. Zerkleinerungsmaschinen für den Grobkornbereich (Partikel > 40 mm) werden als Brecher oder Schredder bezeichnet, während der Körnungsbereich darunter durch Mühlen bearbeitet wird. Folgende Beanspruchungsmechanismen können zur Zerkleinerung von Feststoffen unterschieden werden.<sup>[53]</sup>

#### a) Zerkleinerung von harten / spröden Materialien

**Beanspruchung durch Druck:** Es handelt sich hierbei um die Beanspruchung zwischen zwei Oberflächen (Mahlwerkzeug; benachbarte Teilchen). Das Material wird durch das Werkzeug auf einer festen Arbeitsfläche beansprucht (Formzwang). Die Beanspruchungsintensität und -geschwindigkeit können unabhängig voneinander variiert werden. Dazu gehören Druck und Schlagbeanspruchung, welche durch das Mahlwerkzeug ausgeübt werden.<sup>[10,54]</sup>

Bsp.: Backen- und Walzenbrecher.

In Abb. 2.08 ist die Beanspruchung durch Druck von harten, spröden Materialien dargestellt.

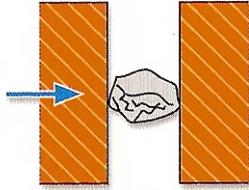


Abbildung 2.08: Zerkleinerung von harten, spröden Materialien mittels Beanspruchung durch Druck<sup>[53]</sup>

**Beanspruchung durch Prallwirkung:** Die Beanspruchung findet an einer Feststoffoberfläche statt, wobei es sich entweder um die Oberfläche des Mahlwerkzeuges oder die eines Partikels handelt. Eine Prallbeanspruchung wird überwiegend durch einseitige und gegenseitige Teilchenbeschleunigung verursacht und das Material wird ohne Formzwang beansprucht. Die Beanspruchungsintensität hängt von der Beanspruchungsgeschwindigkeit ab.<sup>[10,54]</sup>

Bsp.: Schwing-, Planten-, Prall- und Luftstrahlmühlen.

In Abb. 2.09 ist die Beanspruchung durch Prallwirkung von harten, spröden Materialien dargestellt.

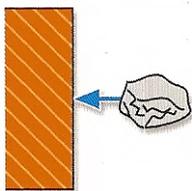


Abbildung 2.09: Zerkleinerung von harten, spröden Materialien mittels Beanspruchung durch Prallwirkung<sup>[53]</sup>

**Beanspruchung durch Reibung:** Es handelt sich hierbei um die Beanspruchung zwischen zwei Feststoffoberflächen. Hervorgerufen wird Reibung durch vertikalen Druck der einen Fläche und gleichzeitige Bewegung der anderen Fläche.<sup>[54]</sup>

Bsp.: Mörser- und Scheibenmühlen, Handmörser, Reibschalen.

In Abb. 2.10 ist die Beanspruchung durch Reibung von harten, spröden Materialien dargestellt.

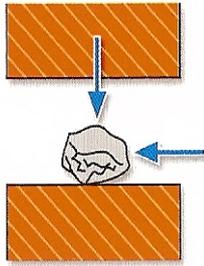


Abbildung 2.10: Zerkleinerung von harten, spröden Materialien mittels Beanspruchung durch Reibung<sup>[53]</sup>

### b) Zerkleinerung von weichen, elastischen und faserigen Materialien

**Beanspruchung durch Scherung:** Es handelt sich hierbei um die Beanspruchung zwischen zwei oder mehreren Feststoffoberflächen, welche sich gegeneinander bewegen und somit einen Schereffekt auslösen. Man benötigt mindestens eine feststehende Fläche für solch eine Beanspruchung.<sup>[54]</sup>

Bsp.: Schlagrotor-, Schlagkreuz- und Ultrazentrifugalmühlen.

In Abb. 2.11 ist die Beanspruchung durch Scherung von weichen, elastischen und faserigen Materialien dargestellt.

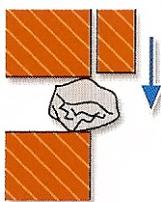


Abbildung 2.11: Zerkleinerung von weichen, elastischen und faserigen Materialien mittels Beanspruchung durch Scherung<sup>[53]</sup>

**Beanspruchung durch Schneiden:** Es handelt sich hierbei um die Beanspruchung zwischen zwei oder mehreren scharfkantigen Flächen. Man benötigt mindestens eine feststehende und eine bewegliche Schneidkante.<sup>[54]</sup>

Bsp.: Schredder, Schneid- und Messermühlen.

In Abb. 2.12 ist die Beanspruchung durch Schneiden von weichen, elastischen und faserigen Materialien dargestellt.

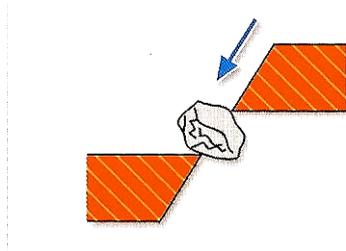


Abbildung 2.12: Zerkleinerung von weichen, elastischen und faserigen Materialien mittels Beanspruchung durch Schneiden<sup>[53]</sup>

Meist treten die verschiedenen Zerkleinerungsmechanismen kombiniert auf, z.B. Druck und Reibung in Mörsermühlen sowie Scherung und Prallwirkung in Rotormühlen.

### 2.1.4 Mahlmateriale - Mahlwerkzeuge

Für jede Mühle sind die dazugehörigen Mahlwerkzeuge bezüglich ihrer Funktionalität und Handhabung optimiert. Zahlreiche verschiedene Anwendungen stellen jedoch unterschiedliche Anforderungen an die Mahlwerkzeuge. Daher gibt es ein umfangreiches Sortiment an Zubehör, um für jede Zerkleinerungsaufgabe eine geeignete Lösung anbieten zu können. So stehen je nach Aufgabenstellung dem jeweiligen Mühlentyp Mahlgarnituren in verschiedenen Größen sowie unterschiedlichen Materialien zur Verfügung.<sup>[53]</sup>

Die verwendeten Werkstoffe der Mahlwerkzeuge lassen sich in folgende Gruppen unterteilen:

- ❖ Metall (Stahl - gehärtet / rostfrei - , Wolframcarbid, Gusseisen, Titan)
- ❖ Keramik (Zirkonoxid, Sinterkorund, Hartporzellan)
- ❖ Naturstein (Achat)
- ❖ Kunststoff (Teflon).<sup>[53]</sup>

Die folgende Tab. 2.01 gibt eine Übersicht über die Parameter Härte, Energieeintrag, Abriebfestigkeit und mögliche Einträge bei Abrieb der einzelnen Mahlmateriale.

## 2. Theoretischer Teil

Tabelle 2.01: Übersicht über Eigenschaften der einzelnen Mahlmaterialien<sup>[53]</sup>

<b>Mahlmaterial</b>	<b>Härte</b> (HV) <sup>a)</sup>	<b>Dichte</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>Energie- eintrag<sup>b)</sup></b>	<b>Abrieb- festigkeit<sup>b)</sup></b>	<b>mögl. Einträge bei Abrieb</b>
rostfreier Stahl	ca. 550	7.8	sehr hoch	bedingt gut	Fe, Cr
<b>gehärteter Stahl<sup>c)</sup></b>	<b>ca. 750</b>	<b>7.9</b>	<b>sehr hoch</b>	<b>gut</b>	<b>Fe, Cr, C</b>
Wolframcarbid	ca. 1200	14.8	extrem hoch	sehr gut	WC, Co
<b>Achat<sup>c)</sup></b>	(hart & spröde) ca. 1750	<b>2.7</b>	<b>sehr gering</b>	<b>bedingt gut</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>
Sinterkorund	(hart & spröde) <b>ca. 1200</b>	3.9	gering	gut	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
<b>Zirkonoxid<sup>c)</sup></b>	(hart & spröde)	<b>5.9</b>	<b>hoch</b>	<b>sehr gut</b>	<b>ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Teflon	elastisch	2.1	sehr gering	schlecht	F, C

a) HV = Vickers Härte / b) Angaben für Anwendung in Kugelmühlen / c) die in dieser Arbeit verwendeten Mahlmaterialien

Die zur Verfügung stehenden Mahlmaterialien unterscheiden sich deutlich in den aufgeführten Eigenschaftspunkten Härte und Dichte. Diese beiden Eigenschaften haben wiederum Einfluss auf den Energieeintrag und die Abriebfestigkeit und den damit verbundenen möglichen Eintrag vom Mahlmaterial ins Probengut. Je härter das Mahlmaterial ist, desto größer ist seine Abriebfestigkeit und der mögliche Eintrag durch Abrieb ins Probengut wird sehr niedrig gehalten. Verfügt das zum Einsatz kommende Mahlmaterial über eine hohe Dichte ist auch der erwartete Energieeintrag auf das zu mahlende Substratgemisch sehr hoch.

Bei der Auswahl der Mahlmaterialien müssen mehrere Punkte berücksichtigt werden. So sind die **Härte** des Probenmaterials und das Bruchverhalten entscheidend. Der Werkstoff der Mahlgarnitur sollte nach Möglichkeit härter als das Probenmaterial sein, um stärkerem Verschleiß entgegenzuwirken.

Die **Abriebfestigkeit** gibt an, wie resistent der jeweilige Werkstoff gegen Abnutzungserscheinungen ist. Mit dem geringsten Abrieb ist bei Wolframcarbide und Zirkonoxid zu rechnen. Allerdings ist die Menge des Abriebs auch abhängig von den Eigenschaften des Mahlgutes und dem jeweiligen Beanspruchungsmechanismus des Zerkleinerungssystems.

Ein zusätzlicher wichtiger Punkt besonders bei Kugel- und Scheibenschwingmühlen ist der durch die verschiedenen Werkstoffe der Mahlgarnituren eingebrachte **Energieeintrag**. So liefern z.B. Mahlkugeln aus Wolframcarbide aufgrund ihrer höheren Dichte einen wesentlich höheren Energieeintrag als gleichgroße Mahlkugeln der anderen Werkstoffe.

Es folgen nun einige Anwendungsbeispiele:

- ❖ Soll in Bodenproben Eisen, Chrom oder Kobalt nachgewiesen werden, so dürfen diese Proben nicht mit Materialien aus rostfreiem oder gehärtetem Stahl bearbeitet werden, denn diese Stähle enthalten u.a. diese nachzuweisenden Elemente.
- ❖ Für den Nachweis von Calcium und Siliziumoxid in einem Zementklinker hingegen kann in diesen oben genannten Mahlgarnituren aufbereitet werden.
- ❖ Teflon und Zirkonoxid sind Werkstoffe, welche sterilisiert werden können und daher häufig in der Lebensmittelchemie und Mikrobiologie eingesetzt werden.

### *Verwendete Mahlmaterialien*

Um Verunreinigungen der Proben durch unerwünschten Abrieb von Mahlteilen zu vermeiden, bieten die Marktführer in diesem Bereich, die Firmen Fritsch GmbH und Retsch GmbH, eine große Vielfalt an Mahlbechern und Mahlkugeln aus verschiedenen Materialien an.<sup>[55]</sup> Das Mahlergebnis wird entscheidend von der Wahl der Mahlgarnituren beeinflusst. Bechervolumen, Kugelfüllung sowie der Werkstoff richten sich nach Art und Menge des Probenvolumens.<sup>[56]</sup>

Die Zerkleinerungsenergie wird von der Werkstoffdichte und der Kugelmasse bestimmt. Je höher die Dichte und Masse der Kugeln ist, desto höher ist die Zerkleinerungsenergie. Becher und Kugeln sollten stets aus dem gleichen Werkstoff gewählt werden.<sup>[56]</sup> Zur Verkürzung der Mahlzeit kann man aber Kugeln höherer Dichte und damit höherer Schlagenergie einsetzen, z.B. Wolframkarbidkugeln im Stahlbecher.<sup>[55]</sup>

Entscheidend für den Erfolg einer Vermahlung ist neben den Geräteeinstellungen auch der Füllgrad der Mahlbecher. Die Becherfüllung sollte ungefähr aus  $\frac{1}{3}$  Probengut und  $\frac{1}{3}$  Kugelmenge bestehen. Das restliche Drittel ist freies Bechervolumen, welches für den Bewegungsablauf der Kugeln im Mahlbecher erforderlich ist.<sup>[56]</sup>

In den Abb. 2.13 - 2.18 werden die Produktvielfalt hinsichtlich der Mahlmaterialien der beiden Firmen Fritsch und Retsch vorgestellt, wobei in den Abb. 2.13 - 2.16 das in dieser Arbeit verwendete Mahlmaterial (Mahlbecher- und kugeln) der Fa. Fritsch veranschaulicht wird.

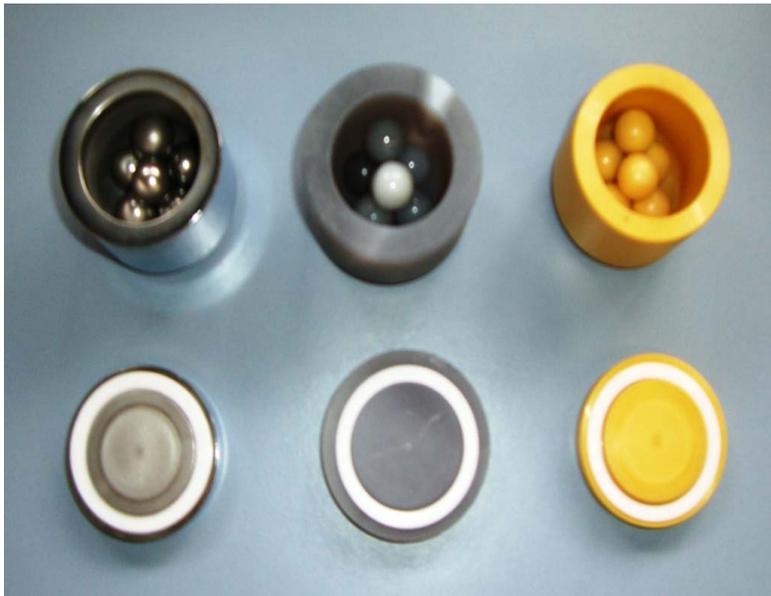


Abbildung 2.13: Gehärteter Stahl, Achat und Zirkonoxid (von links nach rechts betrachtet) / (Becher V = 45 mL, 6 Mahlkugeln ( $\varnothing = 15$  mm), Fa. Fritsch)

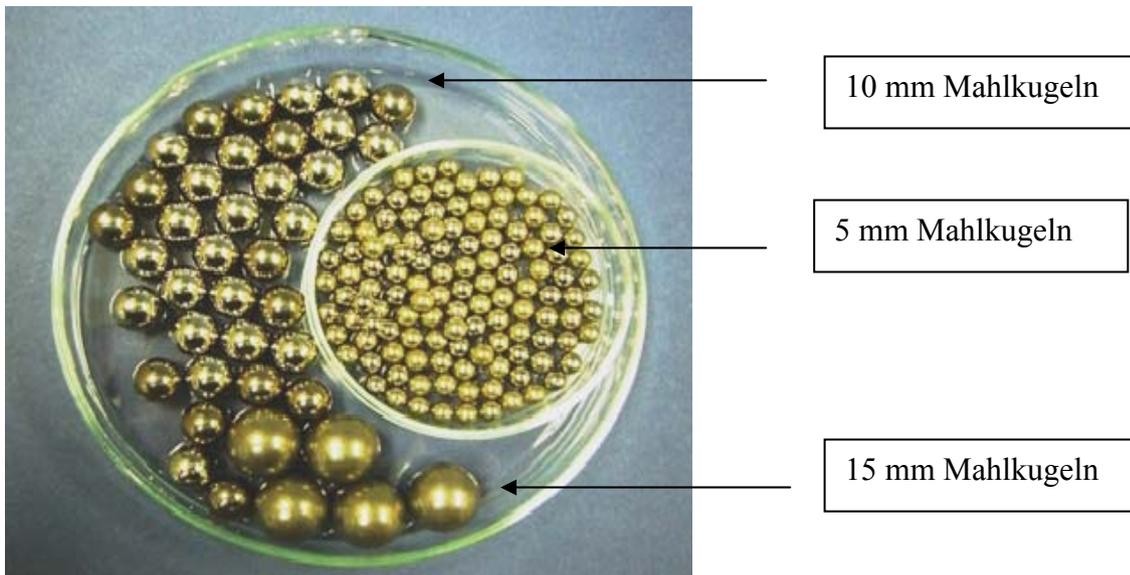


Abbildung 2.14: Größenvielfalt der gehärteten Stahlmahlkugeln ( $\varnothing = 15$  mm / 10 mm / 5 mm), Fa. Fritsch

## 2. Theoretischer Teil

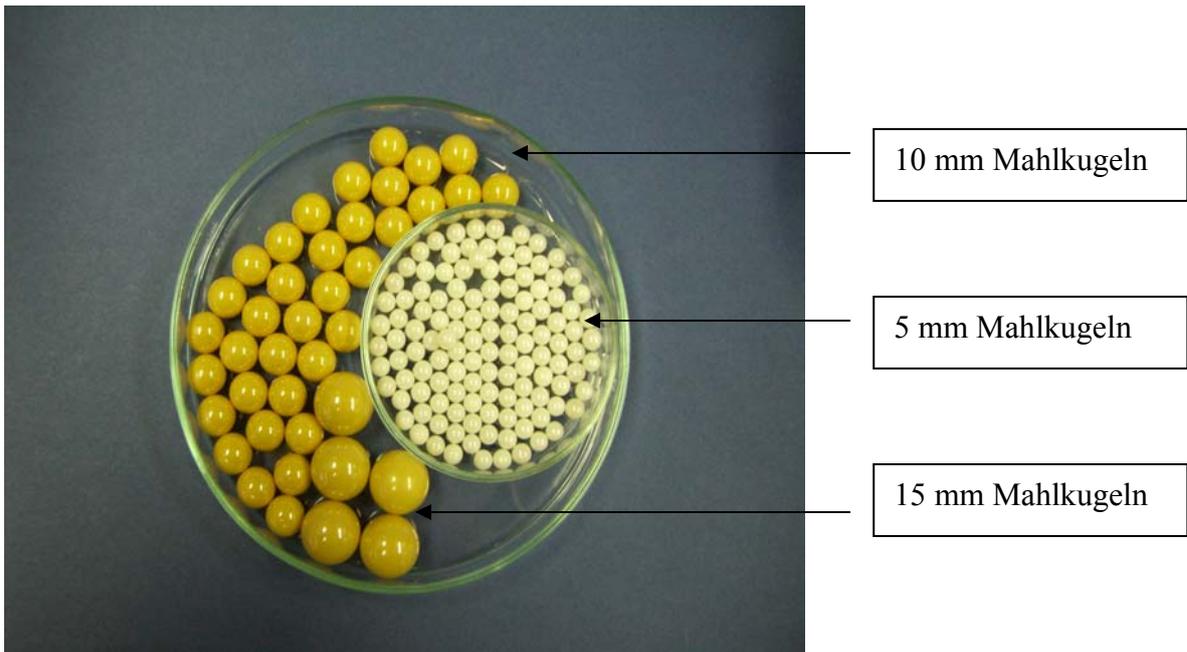


Abbildung 2.15: Größenvielfalt der Zirkonoxidmahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm} / 10 \text{ mm} / 5 \text{ mm}$ ), Fa. Fritsch

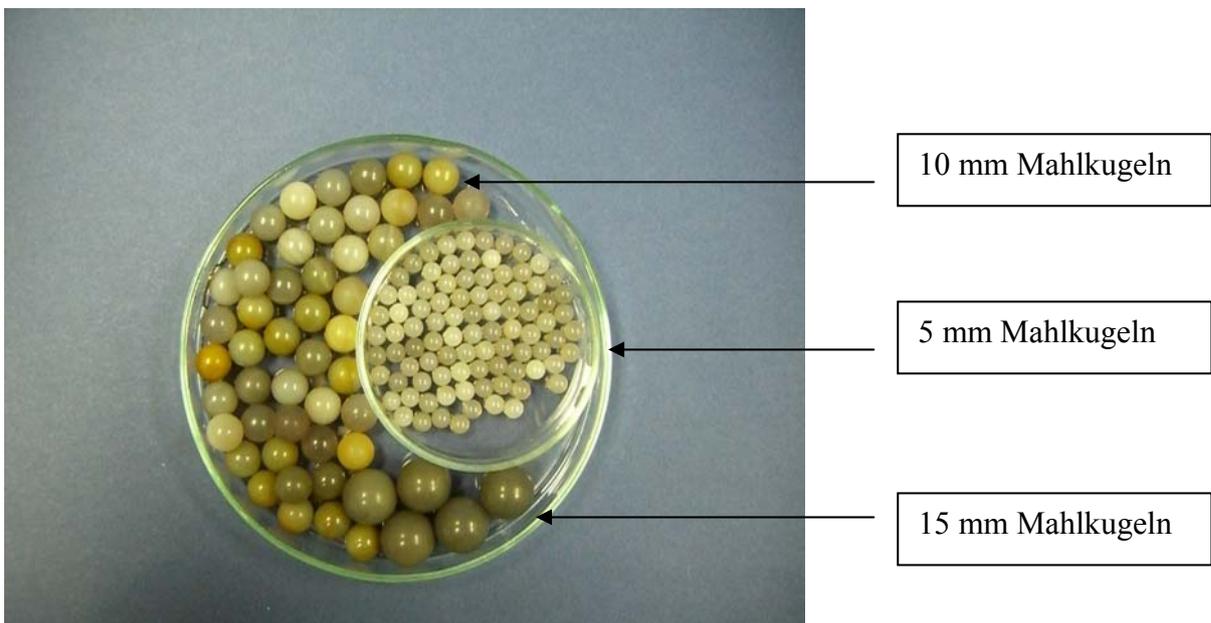


Abbildung 2.16: Größenvielfalt der Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm} / 10 \text{ mm} / 5 \text{ mm}$ ), Fa. Fritsch

## 2. Theoretischer Teil

---

In den Abb. 2.17 - 2.18 wird das in dieser Arbeit verwendete Mahlmateriale (Mahlbecher und -kugeln) der Fa. Retsch veranschaulicht.



Abbildung 2.17: 50 mL verschraubbare Stahlmahlbecher (rostfrei) mit 5 Stahlmahlkugeln (rostfrei,  $\varnothing = 12$  mm), Fa. Retsch



Abbildung 2.18: Verschraubbare Stahlmahlbecher (rostfrei), Fa. Retsch

### 2.1.5 Mahlhilfen

Viele Zerkleinerungsaufgaben, welche aus dem Bereich der mechanischen Verfahrenstechnik bekannt sind, lassen sich mit unterschiedlichen Mühlentypen und deren individuellen Beanspruchungsmechanismen lösen. Es existieren jedoch bestimmte Anwendungen, welche mit herkömmlichen Labormühlen trotz umfangreichen Zubehörs nicht so einfach zu lösen sind.<sup>[53]</sup>

Ein aufbereitungstechnisches Problem stellen vor allem Materialien dar, die eine Restfeuchte enthalten, aber nicht getrocknet werden dürfen. Auch bei öl- und fetthaltigen Rohstoffen sowie weichen und elastischen Proben kann die Zerkleinerung problematisch sein. Feinstvermahlungen, bei denen durch mechanischen Energieeintrag ultrafeine Pulver erzeugt werden sollen, lassen sich oft nur mittels Nassvermahlung bewältigen.

Der Einsatz von Mahlhilfen ist in diesen Fällen zu prüfen. Mahlhilfen sind Additive, welche chemische und physikalische Prozesse aktivieren, beschleunigen und auch verbessern sollen.<sup>[53]</sup>

Man unterscheidet Mahlhilfen gemäß der drei Aggregatzustände:

- ❖ fest (Pulver, Granulate, Pellets) zur Bindung von Fett und/oder Feuchtigkeit
- ❖ flüssig (Wasser, Alkohole, Benzine) zur Vermeidung von Agglomeration
- ❖ gasförmig (inerte Gase, gekühlte Luft)

und

- ❖ Temperieren (Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis, Erhitzen).<sup>[53]</sup>

### 2.1.6 Vorstellung der eingesetzten Hochleistungsmühlentypen

Beim Mahlprozess spielen die einzelnen aufeinander abzustimmenden Parameter wie Materialeigenschaften, Aufgabengröße und Volumen der Probe, Mahldauer und gewünschte Endfeinheit, eventueller Abrieb der Mahlwerkzeuge usw. eine bedeutende Rolle. Daher bieten sowohl die Fa. Fritsch als auch die Fa. Retsch eine breite Auswahl an Hochleistungsmühlen (z.B. Planeten-, Kugel-, Schneid-, Schwing-, Mörser-, Scheiben-, Rotor- und Schlagmühlen, Backenbrecher,...) in unterschiedlichen Produktgruppen für jede Anwendung und jeden spezifischen Bedarf an.

Für die in dieser Arbeit zu untersuchende Suzuki-Standardreaktion kommen hauptsächlich die Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ der Fa. Fritsch und die Schwingmühle „**MM 301**“ der Fa. Retsch zum Einsatz. Bei beiden Gerätetypen handelt es sich um Kugelmühlen. Im folgenden Kapitel sollen diese beiden Hochleistungsmühlen näher vorgestellt werden.

### *Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)*

Fritsch-Planetenkugelmühlen zeichnen sich durch eine sehr schnelle und effektive Zerkleinerung aus. Sie sind vielseitig einsetzbar. Ideal zur verlustfreien Feinstzerkleinerung bis zu Endfeinheiten  $< 0,1 \mu\text{m}$ . Die Mahlung kann je nach Aufgabenstellung trocken, in Suspension oder unter Schutzgas durchgeführt werden. Auch zum Mischen und Homogenisieren von Emulsionen und Pasten oder zum mechanischen Legieren in der Werkstoffforschung sind sie bestens geeignet.<sup>[57]</sup>

Fritsch bietet ein umfangreiches Angebot an Planetenkugelmühlen für die Aufbereitung von weichen bis harten Materialien:

- ❖ Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (*premium line*)
- ❖ Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (*classic line*)
- ❖ Planeten-Monomühle „Pulverisette 6“ (*classic line*)
- ❖ Planetenmühle „Pulverisette 5“ (*classic line*) mit 4 Mahlbecherhalterung
- ❖ Planetenmühle „Pulverisette 5“ (*classic line*) mit 2 Mahlbecherhalterung
- ❖ Vario-Planetenmühle „Pulverisette 4“ (*classic line*).<sup>[57]</sup>

Es folgt als kurze Einleitung zum Gerät „**Pulverisette 7**“ das Funktionsprinzip:

Die Mahlbecher sind exzentrisch auf dem Sonnenrad der Planeten-Mikromühle angeordnet. Die Drehbewegung des Sonnenrades ist gegenläufig zur Mahlbecherdrehung. Die im Mahlbecher befindlichen Mahlkugeln werden durch überlagerte Drehbewegungen, sogenannte Corioliskräfte, beeinflusst. Die Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Kugeln und Mahlbechern führen zu einer Wechselwirkung aus Reib- und Prallkräften, wobei hohe, dynamische Energien freigesetzt werden (Wechselwirkung Kugel-Kugel; Wand-Kugel).

## 2. Theoretischer Teil

Das Zusammenspiel dieser Kräfte bewirkt den hohen und sehr effektiven Zerkleinerungsgrad der Planetenkugelmöhlen.<sup>[57]</sup>

In Abb. 2.19 sind die gegenläufige Drehbewegung des Sonnenrades zur Mahlbecherdrehbewegung a) sowie die Flugbahn der Mahlkugeln b) dargestellt.

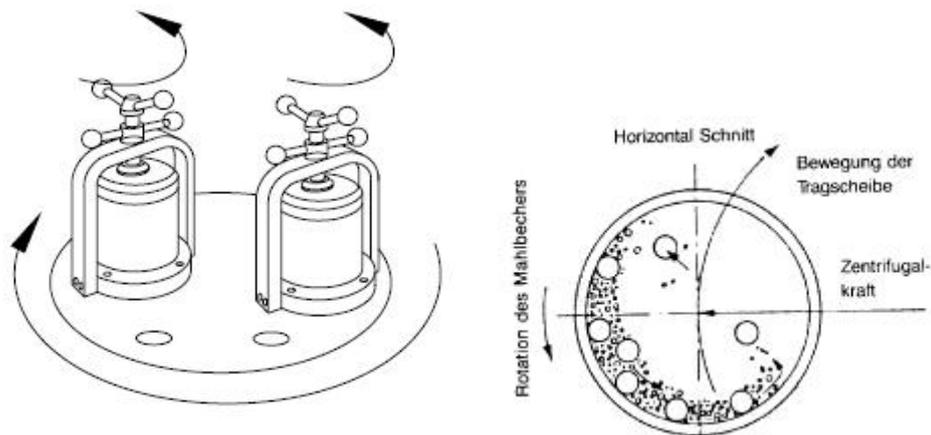


Abbildung 2.19: a) Darstellung der gegenläufigen Drehbewegung des Sonnenrades zur Mahlbecherdrehbewegung ; b) Darstellung der Flugbahn der Mahlkugeln<sup>[58]</sup>

In Abb. 2.20 ist die Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (*classic line*), Fa. Fritsch sowie eine detailgenaue Zeichnung bezüglich der Einspannvorrichtung der Mahlbecher veranschaulicht.

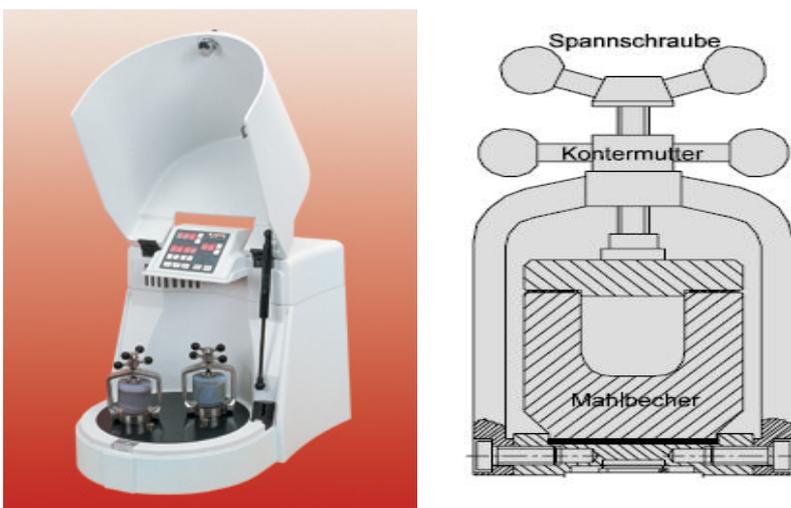


Abbildung 2.20: Darstellung der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (*classic line*), Fa. Fritsch GmbH, inklusive einer schematischen Zeichnung der Einspannvorrichtung für die Mahlbecher<sup>[58]</sup>

Planetenkugelmühlen von Fritsch werden hauptsächlich in den Bereichen Geologie und Mineralogie, Werkstofftechnologie, Mechanisches Legieren, Aktivieren, Analysenvorbereitung, Keramik, Chemie, Biologie, Pharma und Metallurgie eingesetzt.<sup>[55]</sup>

### *Schwingkugelmühle „MM 301“*

Retsch-Kugelmühlen sind universell einsetzbar. Je nach Typ (Planeten- oder Schwingmühle) eignen sie sich zum Trocken-, Nass- oder Kryogenvermahlen, Mischen und Homogenisieren einer Vielzahl von Materialien. Aufschließen von Zellen, mechanisches Legieren oder auch Kolloidvermahlung zählen ebenfalls zum Anwendungsspektrum. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit kommen sie in fast allen Bereichen der mechanischen Aufbereitung von Feststoffen in Industrie und Forschung zum Einsatz.<sup>[56]</sup>

Retsch bietet ein umfangreiches Angebot an Kugelmühlen für die Aufbereitung von weichen bis harten Materialien:

- ❖ Schwingmühlen MM 200, **MM 301**, MM 400
- ❖ Fliehkraft-Kugelmühle S 100
- ❖ Planeten-Kugelmühlen PM 100, PM 200, PM 400.

Es folgt als kurze Einleitung zum Gerät „**MM 301**“ das Funktionsprinzip:

Die Mahlbehälter der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ führen in horizontaler Lage kreisbogenförmige Schwingungen aus. Durch die Trägheit der Kugeln im Inneren der Mahlbecher schlagen diese mit hoher Energie auf das an den abgerundeten Stirnflächen befindliche Probengut auf, wodurch dieses zerkleinert wird. Aufgrund der Becherbewegung und des Bewegungsablaufes der Kugeln findet gleichzeitig eine intensive Mischung statt. Durch Verwendung mehrerer kleiner Kugeln kann der Grad der Mischung noch erhöht werden. Bei der Verwendung von vielen kleinen Kugeln (z.B. Glasperlen) können z.B. auch die Zellwände bei pflanzlichem, tierischem, bakteriologischem oder menschlichem Probenmaterial aufgeschlossen werden. Dabei sorgt die große reibende Schlagwirkung zwischen den Kugeln für effektive Zellaufschlüsse.<sup>[59]</sup>

In Abb. 2.21 wird die Bewegung der Mahlkugeln im Inneren des Mahlbechers dargestellt.

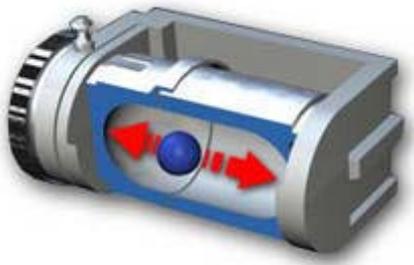


Abbildung 2.21: Darstellung des Bewegungsablaufes der Mahlkugeln im Becherinneren<sup>[59]</sup>

In Abb. 2.22 ist die Schwingkugelmühle „**MM 301**“, Fa. Retsch sowie deren Halterung der Mahlbecher im Detail veranschaulicht.



Abbildung 2.22: Darstellung der Schwingmühle „**MM 301**“ und die dazugehörige Mahlbecherhalterung im Detail, Fa. Retsch<sup>[59]</sup>

Die Mahlbecherhalterungen der „**MM 301**“ ermöglichen ein schnelles, einfaches und sicheres Einsetzen und Spannen der Mahlbecher. Die automatische Zentrierung und die damit immer exakt gleiche Platzierung der Mahlbecher optimiert zudem die Reproduzierbarkeit der Vermahlung. Durch die selbstsichernde Arretierung wird ein selbsttätiges Lösen der Mahlbecher während der Mahlung verhindert.<sup>[56]</sup>

Die Schwingkugelmühle „**MM 301**“ eignet sich auch für kryogene Vermahlungen. Dazu werden Probengut und Mahlkugeln in die verschraubbaren Mahlbecher aus rostfreiem Stahl gefüllt, welche dann in flüssigen Stickstoff (ca. 2 - 3 min) getaucht werden. Anschließend werden sie in der Mühle mittels Schnellspannvorrichtung eingebaut. Die

## 2. Theoretischer Teil

---

verschraubbaren Mahlbecher sind für die Kaltvermahlung besonders gut geeignet, da diese nach dem Vermahlen so lange luftdicht verschlossen bleiben, bis sie wieder Raumtemperatur angenommen haben. So wird verhindert, dass Luftfeuchtigkeit als Wasserdampf an dem kalten Mahlgut kondensiert und Wasser in die Probe eingetragen wird. In Abb. 2.23 ist ein in flüssigen Stickstoff getauchter Mahlbecher ( $V = 50 \text{ mL}$ ) abgebildet.<sup>[56]</sup>



Abbildung 2.23: Rostfreier Stahlmahlbecher ( $V = 50 \text{ mL}$ ), welcher 2 - 3 min in flüssigen Stickstoff getaucht wurde<sup>[53]</sup>

Die Retsch-Schwingkugelmühle „**MM 301**“ dient zur Fein- und Feinstzerkleinerung von sowohl harten, mittelharten, spröden als auch weichen, elastischen oder faserigen Proben. Somit kann die „**MM 301**“ Gewebe, Knochen, Haare, Chemikalien, Drogen, Dragees, Tabletten, Mineralien, Erze, Legierungen, Glas, Keramik, Böden, Schlämme, Pflanzenteile, Getreidekörner, Ölsaaten, Kunststoffe, Abfallproben, Wolle, Textilien und vieles mehr zerkleinern.

Schwingkugelmühlen von Retsch werden hauptsächlich in den Bereichen Agronomie, Biologie und Biotechnologie, Chemie und Kunststoffe, Keramik und Glas, Kriminologie, Lebensmittel, Medizin und Pharmazie, Metallurgie, Mineralogie und Hüttenwesen, Umwelt und Neue Werkstoffe eingesetzt.<sup>[56]</sup>

*Vergleich der beiden eingesetzten Mühlentypen*

In Tab. 2.02 werden die beiden hauptsächlich zum Einsatz gekommenen Hochleistungsmühlen „**Pulverisette 7**“, Fa. Fritsch und „**MM 301**“, Fa. Retsch bezüglich einiger Geräteparameter miteinander verglichen.

Tabelle 2.02: Vergleich der beiden eingesetzten Hochleistungsmühlen „**Pulverisette 7**“ (classic line) und „**MM 301**“

	„ <b>Pulverisette 7</b> “ (classic line), Fritsch GmbH	„ <b>MM 301</b> “, Retsch GmbH
Arbeitsprinzip	Schlag, Reibung	Prall, Reibung
Aufgabengut	hart, mittelhart, spröde, feucht	hart, mittelhart, weich, spröde, elastisch, faserig
Endfeinheit	> 1 µm	ca. 5 µm
max. Aufgabengröße	5 mm	8 mm
max. Aufgabemenge <sup>a)</sup>	20 mL	20 mL
Mahlprozess	trocken / nass	trocken / nass / kryogen
Anzahl der Mahlstellen	2	2
Drehzahlbereich <sup>b)</sup>	100 - 800 U/min	180 - 1800 U/min
Frequenzbereich <sup>b)</sup>	1.6 – 13.3 Hz	3-30 Hz

a) Angaben beziehen sich auf Bechervolumina von V = 45 mL (Pulverisette 7“) sowie V = 50 mL „MM 301“ / b) 1 Hz  $\cong$  60 U/min<sup>[60]</sup>

Im Wesentlichen unterscheiden sich die beiden in Tab. 2.02 aufgeführten Hochleistungsmühlen in 3 Punkten: dem Arbeitsprinzip, dem Mahlprozess und der max. Dreh- bzw. Frequenzzahl. Bei der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ wird die Probe mittels Schlag und Reibung beansprucht, während die Probe in der Schwingmühle „**MM 301**“ durch Prall und Reibung beansprucht wird. Man kann in der Schwingmühle „**MM 301**“ laut Literatur<sup>[53]</sup> zudem Kryogenvermahlungen mit flüssigem Stickstoff durchführen, da es für diesen Mühlentyp verschraubbare Mahlbecher gibt und somit keine Flüssigkeit in das Innere der Becher eindringen kann. Des Weiteren ist die max. Leistungsfähigkeit der Schwingmühle „**MM 301**“ bedeutend höher als die von der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“.

Bei den Planeten-Kugelmühlen sind die Mahlbecher exzentrisch auf einem Sonnenrad angeordnet. Die Drehbewegung des Sonnenrades ist gegenläufig zur Mahlbecherbewegung. Die im Mahlbecher befindlichen Mahlkugeln werden durch überlagerte Drehbewegungen beeinflusst. Die Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Kugeln und Mahlbechern führen zu einer Wechselwirkung aus Reib- und Prallkräften, wobei hohe dynamische Energien freigesetzt werden. Das Zusammenspiel dieser Kräfte bewirkt den sehr effektiven Energieeintrag der Planeten-Kugelmühlen. Es ist hierbei aber auch zu berücksichtigen, dass ein hoher Energieeintrag zu einem Temperaturanstieg in den Mahlbechern führt. Für eine effektive Kontrolle der Synthesebedingungen können bestimmte Messsysteme eingesetzt werden, welche eine online-Messung von Druck und Temperatur im Mahlbecher ermöglichen.<sup>[3]</sup>

Kürzere Synthesezeiten werden in Schwingkugelmühlen erreicht, da der Mischprozess effektiver ist als in Planeten-Kugelmühlen. Die Mahlbecher führen in horizontaler Lage kreisbogenförmige Schwingungen aus. Durch die Trägheit der Mahlkugeln schlagen diese mit hoher Energie auf das an den abgerundeten Stirnflächen befindliche Probengut auf und zerkleinern dieses. Aufgrund der Becherbewegung und des Bewegungsablaufes der Mahlkugeln findet eine intensive Mischung statt.<sup>[3]</sup>

In einem wesentlichen Punkt sind sich die beiden Hochleistungsmühlen allerdings ähnlich: Bei beiden handelt es sich um Kugelmühlen.

### 2.1.7 Mögliche Einflussgrößen beim Mahlprozess

Mechanochemische Reaktionen werden gewöhnlich in Hochenergiemahlgeräten, wie z.B. Planetenkugel- und Schwingmühlen durchgeführt. Ein wichtiger zu beachtender Faktor ist das Mahlkugel-Mahlgut-Verhältnis, welches je nach Mühlentyp unterschiedlich ausfallen kann. Bekannterweise erfolgt der Energietransfer vom Mahlmaterial auf das Mahlgut in einer Kugelmühle sowohl durch die sich wiederholenden Schläge zwischen den Mahlkugeln als auch zwischen Mahlkugeln und Becherwand sowie zwischen Mahlkugeln und der zu mahlenden Substanz. Die Feinheit der Zerkleinerung hängt sowohl von den Materialeigenschaften als auch von den Parametern des eingesetzten Mühlentyps ab. Für die Durchführung von mechanochemischen Reaktion in einer Mühle tragen verschiedene Faktoren zum Gelingen bei:

1. die verwendete Mühlenart,
2. die Geschwindigkeit oder Frequenz der Drehbewegung (abhängig vom Mühlentyp),
3. die Form, Größe und das Material der verwendeten Mahlkugeln und -becher, und
4. die Mahltemperatur.<sup>[39]</sup>

Das Grundprinzip bei allen zur Verfügung stehenden Mühlen ist die Energieübertragung vom Mahlwerkzeug auf das Mahlgut. Es soll dabei erreicht werden, dass die zugeführte kinetische Energie mit größter Effizienz wirken kann. Dies kann durch eine geeignete Wahl der Mühlenparameter entscheidend beeinflusst werden<sup>[10]</sup>:

- ❖ Mahldauer: Eine längere Mahldauer erhöht den Feinanteil.
- ❖ Drehzahl: Eine höhere Drehzahl verkürzt die Mahldauer und erhöht den Feinanteil.
- ❖ Reversbetrieb (regelmäßige Drehrichtungsumkehr): Diese Betriebsart ist nützlich beim mechanischen Legieren und verbessert die Homogenität der Probe.
- ❖ Anzahl und Größe der Mahlkugeln: Wird grobes oder hartes Material mit großen Kugeln vermahlen, so erhält man einen geringeren Feinanteil in der Probe. Viele kleine Kugeln erhöhen den Feinanteil in der Probe bei verlängerter Laufzeit.
- ❖ Masse der Kugeln (Materialart): Eine höhere Dichte (Masse) der Mahlkugeln beschleunigt die Mahlung.<sup>[58]</sup>

### 2.1.8 Kinetische Betrachtung des Energietransfers vom Mahlmaterial auf das Mahlgut

Aus vielerlei Hinsicht kann man den in dieser Arbeit eingesetzten Mühlentyp (Kugelmühle) als „black-box“-Reaktor bezeichnen. Es besteht bis zum heutigen Stand der Technik keine optimale Möglichkeit, die im Inneren ablaufenden Vorgänge zu beobachten. Daher war die Mechanochemie lange Zeit ein stark empirisch bestimmtes Arbeitsgebiet.<sup>[11]</sup> Wissenschaftliche Untersuchungen bzgl. der theoretischen Modellierungen der

ablaufenden Prozesse haben erst in jüngster Vergangenheit verstärkt Beachtung gefunden. Besonderes Interesse galt hierbei der Frage nach den beim Aufprall der Kugeln auf andere Kugeln sowie an Wand und im Mahlgut kurzfristig auftretenden Temperatur- und Drucksprünge.<sup>[11]</sup> Ein sehr umfassender Modellansatz wurde im Jahr 2000 von Urakaev und Boldyrev<sup>[61-62]</sup> publiziert und ermöglicht unter Annahme sinnvoller Parameter eine realistische Abschätzung der Temperaturen und Drücke, welche während eines Stoßes innerhalb der Kugelmühle zu erwarten sind. Mit Verweis auf Abb. 2.19b lässt sich erklären, dass die Winkelgeschwindigkeit von Trägerscheibe (Sonnenrad) und Mahlbecher bei umgekehrten Drehsinn gleich groß sind, dann bewegen sich die Mahlkugeln auf einer verhältnismäßig einfach zu beschreibenden Trajektorie.<sup>[11]</sup> Unter diesen Voraussetzungen lassen sich die mittlere Geschwindigkeit der Mahlkugeln und damit auch die Aufprallenergien einfach vorhersagen, was zu einem vertiefenden Verständnis der beobachteten Reaktionen beiträgt.<sup>[11]</sup> Für weitere Berechnungen müssen dann noch diverse Parameter wie Kugelanzahl, Kugelradius, Kugeldichte, Becherradius etc. bekannt sein. Es soll aber nicht der Eindruck erweckt werden, dass die Prozesse im Inneren der Kugelmühle bereits vollständig aufgeklärt seien. Es gibt zahlreiche Erklärungsansätze für in Folge mechanochemischer Behandlung auftretende Veränderungen, jedoch sind Zusammenspiel und Gewichtung der einzelnen Beiträge noch größtenteils unverstanden. Neben der lokalen Temperatur und dem lokalen Druck, verbunden mit entsprechenden Nichtgleichgewichtszuständen, beeinflussen auch die unterschiedlichsten Arten der induzierten Fehlernungen die Reaktivität und die Eigenschaften der mechanochemisch behandelten Proben. Es könnte sich dabei z.B. um Punktdefekte oder Versetzungen handeln, die letztendlich zu Spannungen im Kristallverbund und zu plastischen Deformationen führen können.<sup>[11]</sup>

Für die wirksame kinetische Energie von mit Mahlkugeln betriebenen Mühlen sind neben der Masse der Mahlkugeln ( $m_{MK}$ ) die in den einzelnen Mühlen vorliegenden Beanspruchungsgeschwindigkeiten ( $v_B$ ) maßgebend. Die Beanspruchungsenergie der einzelnen Mahlkugeln ( $W_{MK}$ ) ergibt sich aus Glg. 2.01:<sup>[10]</sup>

Gleichung 2.01: Beanspruchungsenergie der einzelnen Mahlkugeln

$$W_{MK} = \frac{m_{MK}}{2} \cdot v_B^2.$$

Die maximale Beanspruchungsgeschwindigkeit der Mahlkugeln wird bei Planetenkugel- und Schwingmühlen bestimmt durch die herrschende Beschleunigung ( $b$ ) und die freie Weglänge ( $D$ ), welche von den Mahlkugeln zurückgelegt werden muss, um von Null auf Maximalgeschwindigkeit zu gelangen. Es gilt Glg. 2.02:<sup>[10]</sup>

Gleichung 2.02: Maximale Beanspruchungsgeschwindigkeit der Mahlkugeln

$$v_B = \sqrt{2 \cdot b \cdot D}.$$

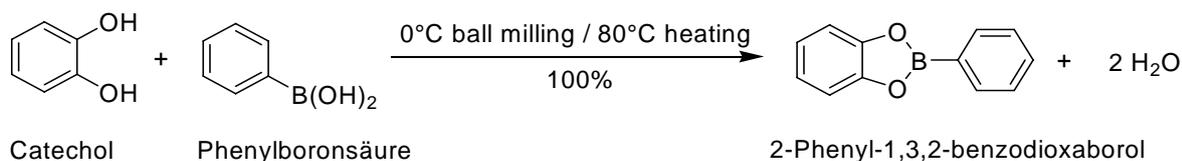
Der Weg entspricht bei Planetenmühlen etwa dem Mahlraumdurchmesser (Mahlbecherdurchmesser) und bei Schwingmühlen dem Schwingkreisdurchmesser. Für die Beschleunigung sind in Planetenmühlen Drehzahl und Radius des Stegs und in Schwingmühlen Drehzahl und Schwingradius (Amplitude) maßgebend.<sup>[10]</sup>

### 2.1.9 Solid-state-Reaktionen - Festkörperreaktionen

Lösungsmittelfreie Reaktionen von Festkörpern mit Festkörpern nutzen Kristallpackungseffekte und können hochselektiv sein.<sup>[63-64]</sup> Die Reaktionsführung ohne flüssige Phasen vermeidet dank 100% Ausbeute abfallerzeugende Produktreinigung und ist somit ressourcenschonend und umweltfreundlich.<sup>[65-66]</sup> Auf Grund eintretender Molekülwanderungen im Kristall existiert ein Dreistufenmechanismus, bestehend aus Phasenumbildung, Phasenumwandlung und Kristallzerfall in der Reaktionszone.<sup>[65-69]</sup> Dieser raffinierte Mechanismus wird auch als „Phasenumbildungsmechanismus“ bezeichnet.<sup>[66]</sup> Die mechanistischen Grundlagen für Festkörper-Festkörper-Reaktionen wurden durch „atomic force microscopy“ (AFM), „scanning near-field optical microscopy“ (SNOM) und „grazing incidence diffraction“ (GID) experimentell belegt.<sup>[70-71]</sup> Feststoff-Feststoff-Reaktionen erfordern wiederholten Kontakt an den Grenzflächen.<sup>[66]</sup> Durch mechanische Bearbeitung (z.B. mittels Kugelmühle) werden immer wieder neue Kontakte zwischen den miteinander reagierenden Kristallen erzeugt.<sup>[65]</sup> Bei den extrem ungesättigten frischen Oberflächen, welche direkt nach der Spaltung des Kristalls auftreten, handelt es sich um lokale Plasma, welche alle Arten von chemischen Reaktionen bei niedrigen Temperaturen gestatten.<sup>[67,72]</sup> Für die Durchführung von

## 2. Theoretischer Teil

Festkörperreaktionen stehen verschiedene Geräte (wie z.B. Mörser und Pistill, Mühlen) zur Verfügung.<sup>[66]</sup> Die Reaktionsführung der Festkörperreaktionen verdrängen andere Reaktionstechniken hinsichtlich Nachhaltigkeit, Abfallvermeidung, Energie-, Zeit- und Aufarbeitungersparnis und Sicherheit. Zahlreiche, bisher schwer zu synthetisierende Produkte sind durch die Reaktionsführung der Festkörper-Festkörper-Reaktionen erhältlich.<sup>[66]</sup> Im Schema 2.01 wird als Beispiel einer Festkörper-Festkörperreaktion die Reaktion von Catechol mit Phenylboronsäure zum 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaborol dargestellt.



Schema 2.01: Beispiel für eine Festkörper-Festkörperreaktion<sup>[66]</sup>

### 2.2 Energieeintrag mittels Mikrowellenbestrahlung

#### 2.2.1 Grundlagen

Das elektromagnetische Spektrum beschreibt die verschiedenen Arten elektromagnetischer Wellen, wobei in diesem speziellen Zusammenhang auch vom elektromagnetischen Wellenspektrum gesprochen wird (vgl. Abb. 2.24) Geordnet nach der Wellenlänge, befinden sich an dem einen Ende des Spektrums die Radiowellen, deren Wellenlängen von wenigen Zentimetern bis zu vielen Kilometern reichen. Am anderen Ende des Spektrums sind die sehr kurzwelligigen und damit energiereichen Gammastrahlen, deren Wellenlänge bis in atomare Größenordnungen reicht. Der Bereich der Mikrowellen befindet sich zwischen dem IR- und Radiowellenbereich.

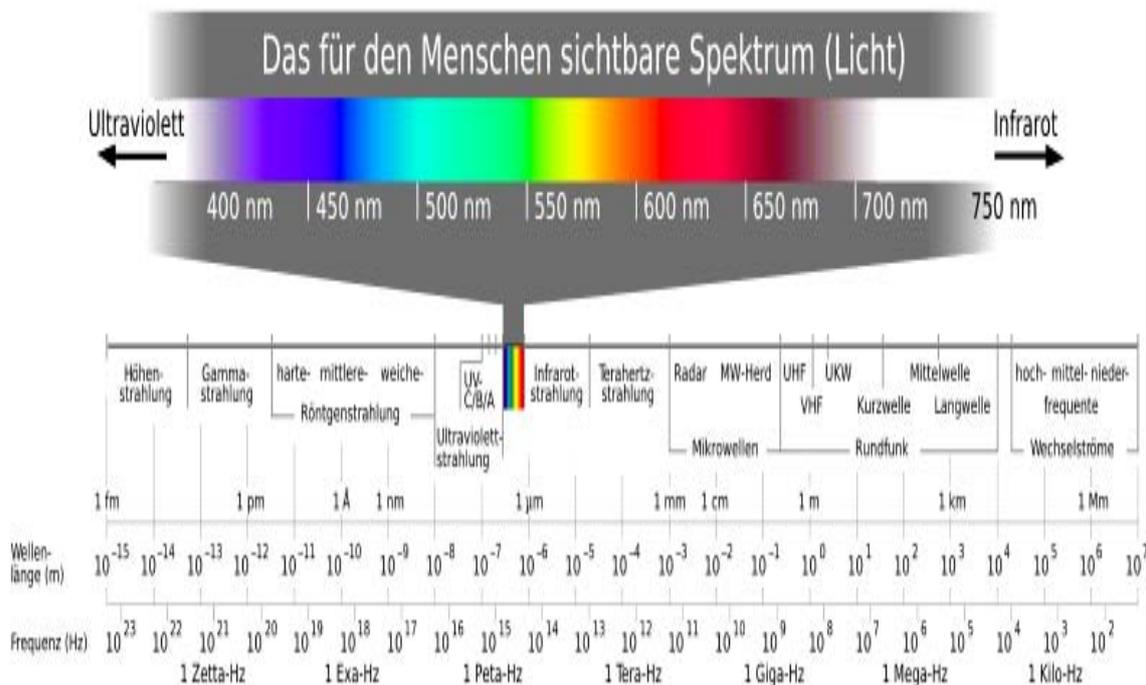


Abbildung 2.24: Überblick des elektromagnetischen Spektrums<sup>[60]</sup>

Bei Mikrowellen handelt es sich um elektromagnetische Wellen, deren Wellenlänge zwischen 1 m und 1 mm liegt, was einem Frequenzbereich von etwa 300 MHz bis etwa 300 GHz entspricht.<sup>[60]</sup> In chemischen Labors experimentierte man mit der Mikrowellentechnik bereits in den späten siebziger Jahren. Mitte der achtziger Jahre (1986: Gedye<sup>[73]</sup> und Giguere/Majetich<sup>[74]</sup>) wurden erste Einsatzmöglichkeiten in der organischen Synthese erschlossen. Der Durchbruch dieser Methode konnte erst Ende der neunziger

Jahre verzeichnet werden. Als mögliche Ursachen für diese langsame Entwicklung können in der mangelnden Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit verbunden mit einer allgemeinen Unkenntnis der Grundlagen des dielektrischen Heizens mit Mikrowellen genannt werden.<sup>[75]</sup> Zu den Hauptkritikpunkten gehörten die mit der Entzündbarkeit organischer Lösungsmittel unter Mikrowellenbestrahlung verbundenen Risiken und das Fehlen geeigneter Systeme zur Temperatur- und Druckkontrolle. Dies wurde durch die Entwicklung spezieller Synthesemikrowellenreaktoren behoben.<sup>[75]</sup> Für chemische Synthesen wird eine Frequenz von 2.45 GHz (12.24 cm) genutzt, um Störungen im Telekommunikationsbereich zu vermeiden.<sup>[75]</sup> Mikrowellen können chemische Reaktionen nicht klassisch initiieren, sondern nur durch „innere Reibung“ Reaktionszeiten verkürzen, da die Energie des Mikrowellenphotons in diesem ausgewählten Frequenzbereich zu gering ist. Eine direkte molekulare Aktivierung bzw. Bindungsspaltung ist ausgeschlossen.<sup>[75-78]</sup>

Reaktionsmischungen nehmen unter bestimmten stofflichen Voraussetzungen Mikrowellenenergie auf und erwärmen sich im Gegensatz zum konduktiv-konvektiven Wärmetransport vom Systeminneren bis zur Systembegrenzung. Die Reaktionen verlaufen häufig schneller und in einigen Fällen selektiver. Der Mechanismus, nach dem Materie Mikrowellenenergie aufnimmt, ist seit längerer Zeit bekannt und wird als „dielektrisches Heizen“ bezeichnet.<sup>[79-80]</sup> Die dielektrischen Eigenschaften des Mediums ändern sich mit Zunahme der Temperatur. Die Dielektrizitätskonstante nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab. Feldenergie wird so auf das Medium übertragen. Die elektrische Energie wird dabei in kinetische bzw. thermische Energie umgewandelt.<sup>[79-80]</sup>

Zahlreiche chemische Reaktionen und Prozesse können begünstigt werden, wenn sie statt mit einer thermischen (klassischen) Wärmequelle von Mikrowellenstrahlung angeregt werden.

Die Vorteile des Energieeintrags mittels Mikrowellenbestrahlung gegenüber dem klassischen Energieeintrag liegen in der:

1. höheren Geschwindigkeit für eine Vielzahl von organischen Reaktionen,
2. Ausbeutesteigerung,
3. Verbesserung der Stereo- oder Regioselektivität,

4. Verminderung von Nebenprodukten,
5. Reduzierung des Lösungsmittels als Reaktionsmedium bzw. seinem Verzicht,
6. erfolgreichen Produktherstellung unter MW-Bestrahlung und
7. Vereinfachung und Verbesserung von klassischen Synthesemethoden.<sup>[81]</sup>

### 2.2.2 Heizen mit Mikrowellenstrahlung

Die Mikrowellenerwärmung stellt einen Spezialfall des Energieübertrags dar.<sup>[82]</sup> Die beiden grundlegenden Mechanismen des Heizens mittels Mikrowellenstrahlung basieren zum einen auf dem Prinzip der Dipolrotation und zum anderen auf dem Prinzip der Ionenleitung.<sup>[83-85]</sup>

Grundvoraussetzung für die Energieaufnahme aus dem Mikrowellenfeld ist das Vorhandensein polarer (polarisierbarer) Komponenten im Reaktionsgemisch.<sup>[79-80]</sup> Die Dipole der polaren bzw. polarisierbaren Substanzen besitzen die Fähigkeit, sich nach dem elektrischen Feld auszurichten. Ändert sich nun die Richtung des elektrischen Feldes, versuchen sich die Dipole der neuen Richtung durch Rotation anzupassen.<sup>[86]</sup> Dieser Anpassungsprozess wird in Abb. 2.25 veranschaulicht.

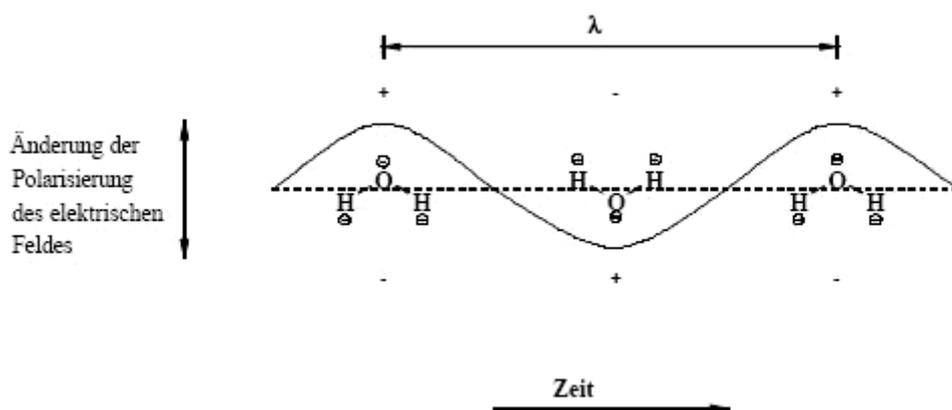


Abbildung 2.25: Änderung der Polarisierung des elektrischen Feldes.<sup>[86]</sup>

## 2. Theoretischer Teil

Moleküle mit einem hohen permanenten Dipolmoment können dem elektrischen Feld bis zur max. Frequenz von 1 GHz folgen. Die elektrische Verschiebung der Stromstärke  $I$  ist um  $90^\circ$  gegenüber dem oszillierenden Feld  $E$  versetzt. Aus diesem Grund ist das Produkt aus Stromstärke  $I$  und dem elektrischen Feld  $E$  immer Null. Bei höheren Frequenzen ( $> 1$  GHz) können die Moleküle dem elektrischen Feld nicht mehr folgen. Es kommt zur Phasenverschiebung, aus der der dielektrische Verlust resultiert.<sup>[84,86-87]</sup> Die Energie der Mikrowellen wird in thermische Energie umgewandelt. Das Reaktionsgemisch wird somit von innen erwärmt (Volumenheizung). Beim konventionellen Heizen mittels thermischer Energie (z.B. mit Heizpilz bzw. Ölbad) ist es genau umgekehrt, die Wärmemenge wird dem Gut von außen zugeführt und durch dessen Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Gutes verteilt (Oberflächenheizung).<sup>[22,86,88]</sup> Dies wird in Abb. 2.26 graphisch dargestellt.

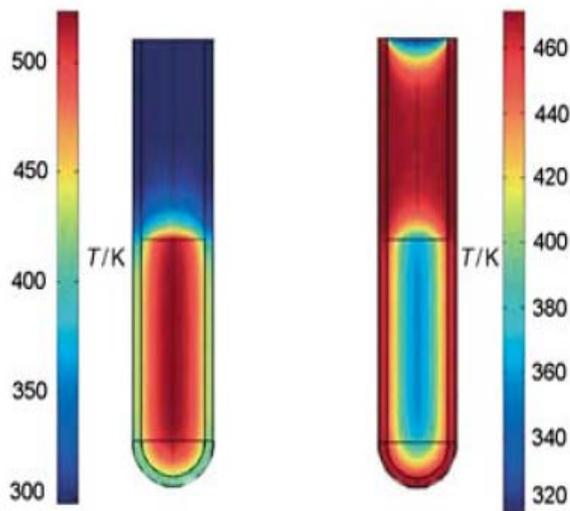


Abbildung 2.26: Inverse Temperaturgradienten beim konventionellen Heizen (rechts) und mit Mikrowellenbestrahlung (links)<sup>[75]</sup>

Das Mikrowellenfeld ist im bestrahlten Material ungleichförmig verteilt und führt zur inhomogenen Energieverteilung, welche von der geometrischen Form sowie den dielektrischen Eigenschaften des zu heizenden Objektes abhängig ist.<sup>[86,89]</sup>

Liegen Ionen im Reaktionsmedium vor, versuchen diese dem elektrischen Feld zu folgen und werden dabei in Bewegung gesetzt. Bei niedrigen Ionenkonzentrationen nimmt die Relaxationszeit aufgrund der Ausbildung von Solvathüllen ab. Bei höheren Ionenkonzentrationen besitzt das Wasser eine höhere Ordnung und die Relaxationszeiten

nehmen zu.<sup>[86]</sup> Die Einflussparameter für jede Ionenart sind somit die Anzahl der Ionen und deren Mobilität. Je mehr Ionen vorhanden sind, umso mehr werden diese im Mikrowellenfeld beschleunigt und es finden mehr Stöße statt. Dabei nimmt die absorbierte und umgewandelte Energie zu.<sup>[82]</sup>

### 2.2.3 Monomode und multimode Mikrowellenstrahlung

In monomodalen und multimodalen Mikrowellengeräten wird die Strahlung nach dem gleichen Prinzip erzeugt. Als Strahlungsquelle werden überwiegend Magnetronen verwendet.<sup>[79-80]</sup> Der Weg der Strahlung zur Probe und die Größe des Probenraumes sind in den beiden Gerätetypen jedoch unterschiedlich.

Im **Monomode-Gerät** gelangt die Strahlung aus dem Magnetron in einen Wellenleiter. Dieser ist so bemessen, dass die Welle phasenrichtig reflektiert.<sup>[75,79-81]</sup> Die Mikrowellen werden von den Wänden des Innenraums reflektiert. Es wird eine stehende Welle gebildet.<sup>[75,79-80]</sup> Mit anderen Worten: Es tritt nur ein Wellentyp (englisch: mode) auf.

Die gesamte vom Magnetron produzierte Strahlung ist in dem kleinen Volumen des Wellenleiters eingeschlossen und dringt nur von einer Seite in die Probe ein. Die Probe wird quasi punktuell und nicht gleichmäßig bestrahlt.<sup>[79-80]</sup> In Abb. 2.27 ist die schematische Darstellung eines monomodalen Mikrowellensystems dargestellt.

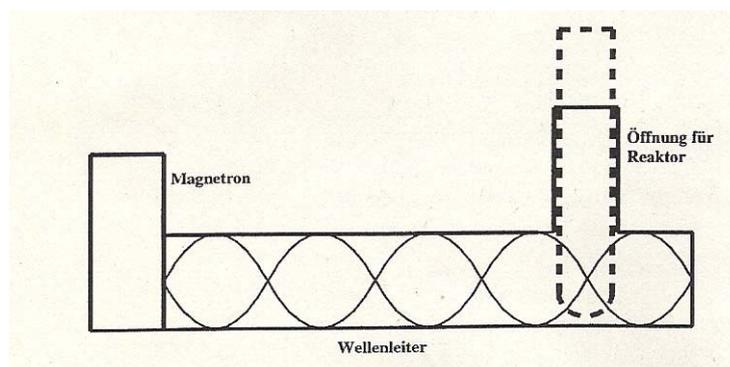


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung eines monomodalen Mikrowellensystems<sup>[79-80]</sup>

## 2. Theoretischer Teil

Es ist sehr wahrscheinlich, dass innerhalb der Probe große Temperaturunterschiede auftreten, was insbesondere bei sogenannten „solid-phase“-Reaktionen von Bedeutung sein sollte, da diese auch schwer zu durchmischen sind.

Nachteilig an diesem Gerätetyp ist, dass durch die Gegenwart des Reaktors und der Probe die entstehende Welle beeinträchtigt wird. Unmittelbar an den Grenzflächen des Systems entstehen andere Wellentypen und die Verteilung des elektrischen Feldes wird dadurch verändert.<sup>[79-80]</sup> Des Weiteren führen bereits geringe Änderungen am bzw. im Einbauort, wie andere Reaktoren bzw. Reaktormaterialien und unterschiedliche Ansatzmengen zu großen Störungen der Feldverteilung und die Einkupplung von Mikrowellenenergie in das System wird verändert.<sup>[79-80]</sup> So kann es u. a. zu Phasenverschiebungen kommen, welche bei jedem neu zu untersuchenden System unterschiedlich sind. Dies kann zu Problemen bei der Reproduzierbarkeit führen und macht eine Übertragung auf andere Systeme nahezu unmöglich. Dies gilt ebenfalls für die Maßstabsvergrößerung.<sup>[86]</sup>

Im **Multimode-Gerät** tritt die Strahlung aus dem Magnetron aus und zunächst in einen Wellenleiter ein. Bevor die Strahlung den Probenraum erreicht, wird sie an einem rotierenden Metallkörper (einem Feldverteiler oder „Wellenrührer“) reflektiert.<sup>[79-80]</sup>

Die Strahlung fällt mit einem räumlichen und zeitlichen Gradienten an die Wände des Probenraumes, wird nochmals reflektiert, wobei verschiedene Wellentypen (multimodes) entstehen. Stehende Wellen werden so weitgehend vermieden.<sup>[79-80]</sup> In Abb. 2.28 ist die schematische Darstellung eines multimoden Mikrowellensystems dargestellt.

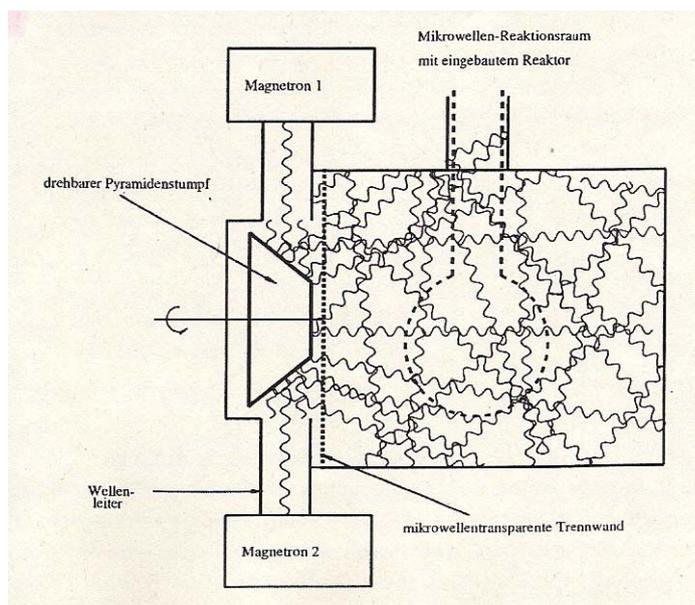


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung eines multimoden Mikrowellensystems<sup>[79-80]</sup>

Eine weitere Homogenisierung des Mikrowellenfeldes wird durch den Einsatz von zwei gegenüberliegenden Magnetronen erreicht. Die Probe wird aus allen Richtungen bestrahlt und die Strahlung tritt gleichzeitig von allen Seiten in die Probe ein. Es kommt zu einer gleichmäßigen Erwärmung der Probe in einem Multimode-Gerät.<sup>[90]</sup> Eine Rückstrahlung in die Magnetronen ist so gut wie ausgeschlossen. Auf diesem Weg ist ein sehr guter Schutz der Magnetronen gewährleistet.<sup>[79-80]</sup>

Der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Reaktorsystemen besteht darin, dass in Multimode-Geräten mehrere Reaktionsgefäße gleichzeitig in Mehrgefäßrotoren bestrahlt werden können (Parallelsynthese), während in Monomode-Geräten immer nur ein Reaktionsgefäß bestrahlt werden kann.<sup>[75]</sup>

Ebenso unterscheiden sich beide Bestrahlungssysteme hinsichtlich ihrer Volumina. Während sich mit den heute erhältlichen Monomode-Synthesegeräten Volumina zwischen 0.2 und ca. 50 mL unter geschlossenen Bedingungen (250 °C, ca. 20 bar) und etwas größere Volumina (ca. 150 mL) unter Rückfluss im offenen Reaktionsgefäß umsetzen lassen, ist es in den Multimode-Geräten möglich, unter offenen wie unter geschlossenen Bedingungen mehrere Liter zu verarbeiten.<sup>[75]</sup>

### 2.2.4 Mikrowelleneffekte

Seit dem Einzug der Mikrowellentechnik Mitte der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts in die organische Synthesechemie werden über spezielle Mikrowelleneffekte kontroverse Diskussionen geführt. Anlass dafür waren drastisch verkürzte Reaktionszeiten und verbesserte Ausbeuten in vielen chemischen Reaktionen. Zur Spekulation über Mikrowelleneffekte haben besonders die fehlenden Temperatur- und Drucküberwachungsfunktionen der ersten verwendeten Geräte beigetragen. Es werden vor allem das selektive Erhitzen, die thermischen sowie nichtthermischen Effekte in der Literatur diskutiert.<sup>[86]</sup>

Das selektive Erhitzen hängt von drei Parametern ab. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$ , dargestellt in folgender Gleichung:  $\epsilon' = \frac{c_{\text{Medium}}}{c_{\text{Vakuum}}}$  beschreibt die Fähigkeit eines Moleküls

durch ein elektrisches Feld polarisiert zu werden. Der dielektrische Verlust  $\epsilon''$  gibt die Effizienz der Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in Wärmeenergie wieder. Der

Verlustfaktor  $\tan\delta$ , dargestellt in folgender Gleichung:  $\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$  ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Aufheizens.<sup>[80,87]</sup> Der Effekt des selektiven Heizens wird bei temperaturempfindlichen Reaktionen ausgenutzt, bei denen polare Substanzen zum Einsatz kommen. Für diese Reaktionen wird ein unpolares Lösungsmittel verwendet, welches sich im Mikrowellenfeld nicht erwärmt und somit in der Lage ist, als Wärmesenke zu dienen. Dies ist beim konventionellen Heizen nicht möglich.<sup>[86,91]</sup>

Bei den thermischen Effekten spielen vor allem die Überhitzung und die Beseitigung der Wandeffekte eine wichtige Rolle.<sup>[75,91]</sup> Die Überhitzung ist nicht vom Volumen der zu bestrahlenden Probe oder der Leistungsdichte des verwendeten Gerätes abhängig, aber von der eigentlichen Reaktionsdurchführung.<sup>[86]</sup> Sie nimmt mit steigender Mikrowellenleistung zu. Eine Ursache für die Überhitzung scheint die Art des Siedens zu sein. Während beim Heizen mit Mikrowellenstrahlung das Sieden nur an der freien Flüssigkeitsoberfläche entsteht, bildet sich beim konventionellen Heizen das Sieden in der Nähe der geheizten Reaktorwand. Der Überschuss an thermischer Energie geht durch das Sieden beim konventionellen Heizen schneller verloren. Die Überhitzung ist demnach auch von der freien Flüssigkeitsoberfläche abhängig.<sup>[86,89]</sup> Die Höhe des Überhitzungspunktes hängt von den physikalischen Eigenschaften, der Reaktorgeometrie, dem Massenfluss, dem Wärmefluss, der Verteilung des elektrischen Feldes und von den dielektrischen Eigenschaften der zu bestrahlenden Probe ab.<sup>[86]</sup>

Bei sogenannten „Hot Spots“ handelt es sich um einen weiteren thermischen Effekt. Sie wurden in kaum leitenden Materialien durch IR-Messung beobachtet.<sup>[89]</sup> Ihre Temperaturen können bei Feststoffen um 100 – 200 °C höher liegen als die mittlere Temperatur. Die Größe der „Hot Spots“ wird auf ca. 100 µm geschätzt. Sie treten bevorzugt in monomodalen Mikrowellengeräten auf.<sup>[91-92]</sup>

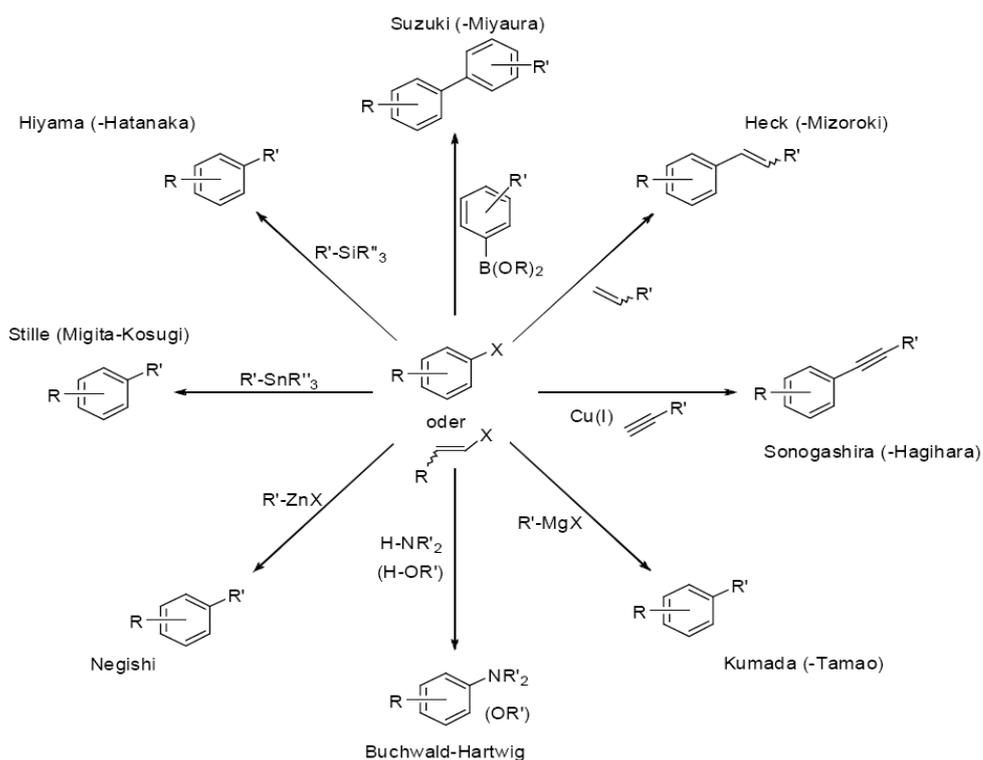
Während das selektive Erhitzen und die thermischen Effekte eine breite Zustimmung finden, wird über die Existenz von nichtthermischen Effekten weiterhin kontrovers diskutiert. Eine allgemeine Hypothese zu nichtthermischen Effekten besagt, dass durch Mikrowellenbestrahlung die Effizienz der Molekülkollisionen verbessert wird. Es wird davon ausgegangen, dass das konventionelle Heizen zur isotropen Ausrichtung der Moleküle führt, während beim dielektrischen Heizen eine anisotrope Ausrichtung angestrebt wird.<sup>[87]</sup> Des Weiteren gehen einige Autoren davon aus, dass die Mikrowellen

einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie haben und diese möglicherweise reduzieren können. Dieser Annahme liegt die Hypothese zugrunde, dass sich die Entropie des Systems ändert.<sup>[91]</sup> Die Mehrzahl der Publikationen geht jedoch davon aus, dass die Aktivierungsenergie konstant bleibt.<sup>[87]</sup> Einen Beweis dafür gibt es allerdings nicht. Es wurde lediglich gezeigt, dass die Aktivierungsenergien für dielektrisches und konventionelles Heizen ähnlich sind.<sup>[89]</sup> Der stabilisierende Einfluss der Mikrowellen auf polare Übergangszustände und polare Intermediate wird ebenfalls diskutiert. Dies wäre eine mögliche Erklärung für Selektivitätsänderungen bei einigen Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung im Vergleich zur Selektivität unter konventionellen Bedingungen.<sup>[86]</sup>

### 2.3 C-C-Kupplungsreaktionen

#### 2.3.1 Grundlagen der Kreuzkupplungsreaktionen

Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen sind heutzutage nicht mehr aus der Synthesechemie wegzudenken.<sup>[93-95]</sup> Sie haben sich als ein sehr nützliches Werkzeug bei der Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sowie Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen erwiesen. Bei Kreuzkupplungen wird in Gegenwart eines Übergangmetallkatalysators (z.B. Pd, Rh, Cu, Ni, Fe,...) eine breite Palette organischer elektrophiler Substrate R-X (mit z.B. X = I, Br, Cl, OTos, OMes) mit Metallorganyle R'-M (mit z.B. M = Mg, B, Si, Zn, Sn, Cu,...) gekuppelt, die organischen Reste in allen Hybridisierungszuständen des C-Atoms (Alkyl-, Allyl-, Aryl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen) haben können. Die Kreuzkupplungsreaktionen werden meist nach ihren Entdeckern benannt. Beispielfhaft seien hier Suzuki,<sup>[96]</sup> Miyaura,<sup>[96]</sup> Heck,<sup>[97]</sup> Sonogashira<sup>[98]</sup> sowie Kumada<sup>[99]</sup> erwähnt. Im Schema 2.02 ist eine Zusammenstellung wichtiger Palladium-katalysierter Kreuzkupplungen mit verschiedenen Nucleophilen dargestellt.



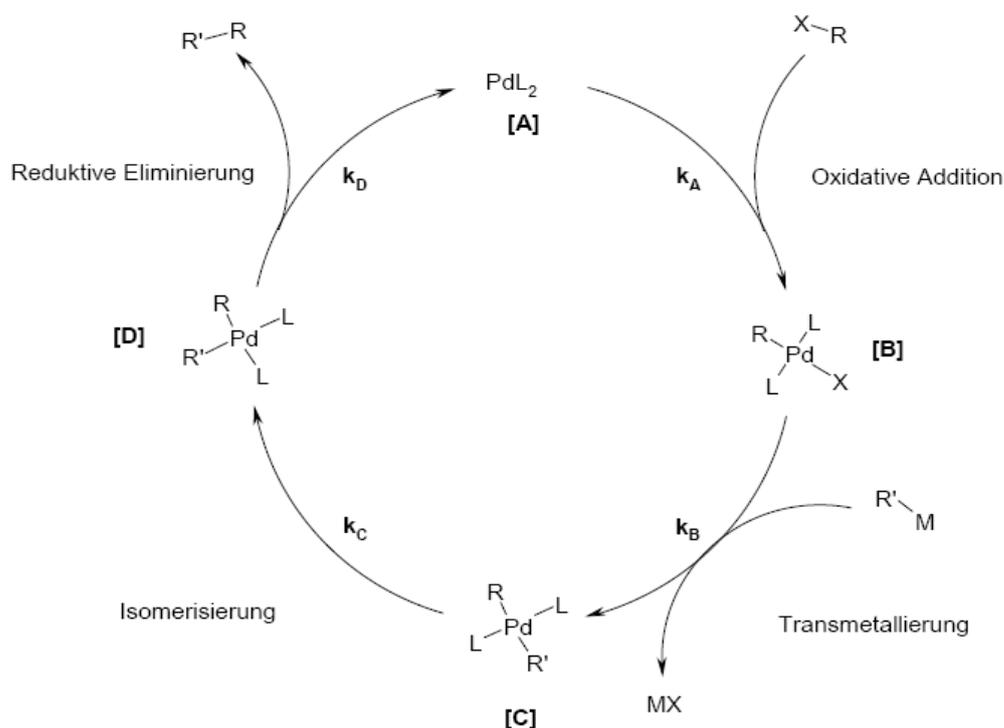
Schema 2.02: Überblick über verschiedene palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen<sup>[100]</sup>

### 2.3.2 Allgemein akzeptierter Mechanismus

Obwohl sich die Kreuzkupplungsreaktionen in den verwendeten Substraten stark unterscheiden, wurde für alle ein allgemein akzeptierter, gemeinsamer, dreistufiger Mechanismus formuliert, welcher folgende Elementarschritte beinhaltet:

1. die oxidative Addition
2. die Transmetallierung und
3. die reduktive Eliminierung.

Für den Fall quadratisch-planar-kordinierter Komplexe kann es notwendig werden, zusätzlich eine *trans-cis*-Isomerisierung zu berücksichtigen. Im Schema 2.03 ist der klassische Mechanismus unter Berücksichtigung der *trans-cis*-Isomerisierung dargestellt.



Schema 2.03: Klassischer Mechanismus für palladiumvermittelte Kreuzkupplungsreaktionen<sup>[100]</sup>

Im Zuge der oxidativen Addition inseriert  $\text{Pd}(0)\text{L}_2$  **A** in die Kohlenstoff-Halogenbindung von  $\text{R-X}$  und geht in den quadratisch-planaren Komplex **B** über. Im nächsten Schritt erfolgt die Transmetallierung. Es bildet sich nach Abspaltung von  $\text{MX}$  der Komplex **C**. Der *trans*-Komplex **C** durchläuft eine *trans-cis*-Isomerisierung. Anschließend erfolgt aus dem *cis*-Komplex **D** die produktbildende reductive Eliminierung. Das katalytisch aktive Palladium (0) **A** bildet sich zurück und kann erneut in den Katalysezyklus eingreifen.<sup>[100]</sup>

Es kommen stets eine Abgangsgruppe  $\text{X}$ , wobei es sich üblicherweise um ein Halogenid oder Pseudohalogenid handelt, sowie eine reaktionsspezifische Abgangsgruppe  $\text{M}$  zum Einsatz. Abgesehen von diesen Funktionalitäten werden so gut wie alle Strukturglieder toleriert.<sup>[101]</sup>

Die **oxidative Addition** wird durch elektronenreiche Liganden im Palladium-Komplex begünstigt. Somit kann dieser relativ leicht in die elektronenarme  $\text{R-X}$ -Bindung inserieren. Von der Substratseite her betrachtet, werden elektronenarme Systeme mit niedriger  $\text{R-X}$ -Bindungsenergie bevorzugt.<sup>[100]</sup>

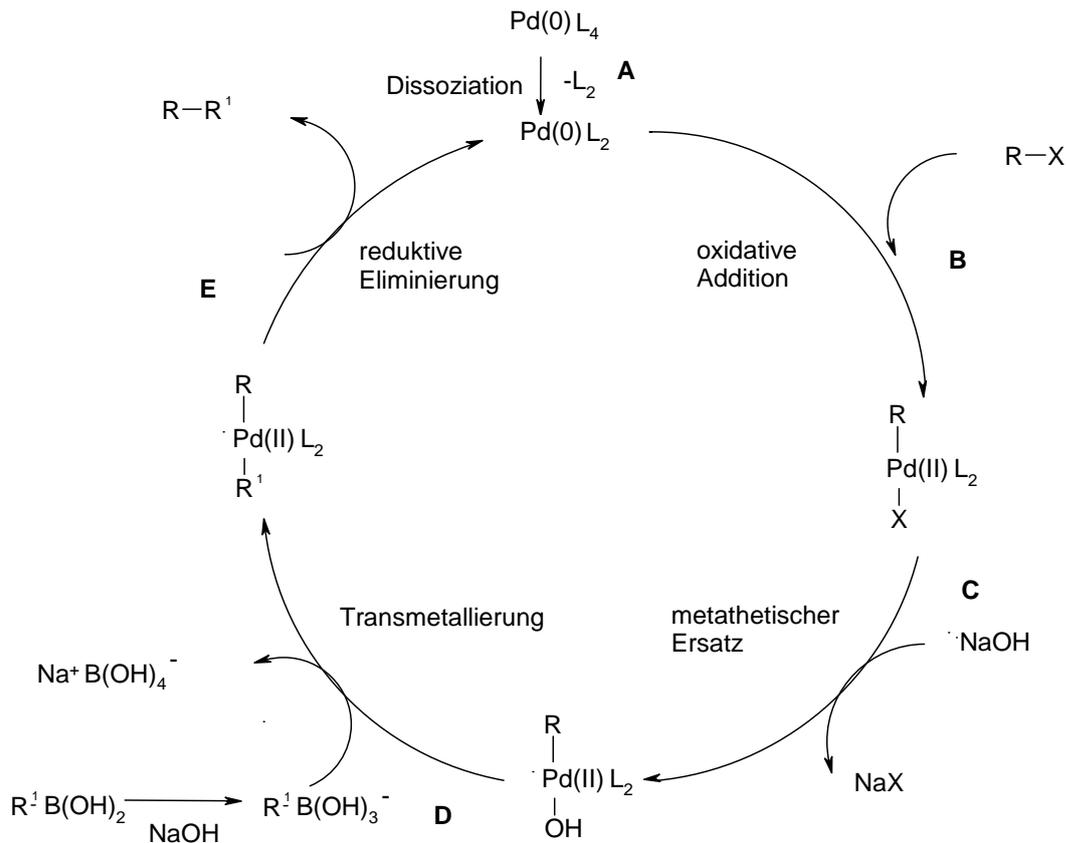
Bei der **Transmetallierung** ist es wiederum wichtig, dass das Metallzentrum des zu kuppelnden Substrates  $R'-M$  eine größere Affinität zum Halogenid aufweist als Palladium(II).<sup>[100]</sup>

Die **reduktive Eliminierung** wird durch sterisch anspruchsvolle Liganden begünstigt, jedoch durch z.B. elektronenreiche Phosphine gehemmt, welche allerdings die oxidative Addition begünstigen.<sup>[100]</sup> Hervorzuheben ist die Schwäche der Kohlenstoff-Palladium-Bindung. Daher ist der abschließende Schritt in vielen Palladium-vermittelnden Reaktionen die reduktive Eliminierung des Palladiums unter Bildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.

Dies sind die drei wichtigsten Einflussgrößen, welche auf den Katalysezyklus einwirken. Entscheidend sind aber auch die verwendeten Lösungsmittel, Basen sowie zugegebenen Additive und eventuelle Kokatalysatoren. All diese Faktoren wirken sich auf die Katalyse aus. Entsprechend vielfältig sind die Erklärungsansätze bzgl. mechanistischer Details verschiedener Forschungsgruppen.<sup>[100]</sup>

### 2.3.3 Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion

Die Suzuki-Miyaura-Reaktion (Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktion von Arylhalogeniden mit Arylboronsäuren) ist eine oft angewendete und vielseitige Reaktion<sup>[102]</sup>, die in vielen Bereichen wie Pharmazie und Naturstoffsynthese Anwendung findet. Diese C-C-Knüpfung wurde von Suzuki und Miyaura<sup>[96,103]</sup> im Jahre 1979 veröffentlicht und etablierte sich bis heute zu einer der wichtigsten C-C-Kupplungsreaktionen. Ein Grund dafür sind die zahlreichen Vorteile, wie z.B. milde Reaktionsbedingungen, geringe Mengen an Katalysator und der Einsatz von nicht toxischen Reagenzien. Die in der Suzuki-Miyaura-Reaktion verwendeten Organoborverbindungen sind luft- und feuchtigkeitsstabil, was eine unkomplizierte Handhabung möglich macht. Es können dabei eine große Anzahl verschiedener Substrate eingesetzt werden, da eine hohe Toleranz zu fast allen funktionellen Gruppen besteht. Das folgende Schema 2.04 zeigt den allgemein anerkannten Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung für Reaktionen in homogenen Systemen.<sup>[104]</sup>



Schema 2.04: Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion<sup>[104-105]</sup>

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung wird als eine Reaktion über Organopalladium-Zwischenstufen formuliert. Durch oxidative Addition von organischen Halogeniden an eine aktive Palladium-(0)-Spezies, welche durch die Dissoziation von 2 Liganden entsteht, werden reaktive Palladium-(II)-Intermediate gebildet, in denen die organische Gruppe über eine Metall-Kohlenstoff-Bindung mit dem Palladium verknüpft ist. Die durch oxidative Addition gebildeten Zwischenprodukte reagieren mit ungesättigten Verbindungen unter Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

Im speziellen Fall wird ein Arylhalogenid  $\text{R-X}$  mit einer Boronsäure  $\text{R}^1\text{-B}(\text{OH})_2$  unter Palladiumkatalyse umgesetzt. Zu Beginn wird durch Dissoziation von zwei Liganden (A) eine aktive Palladium-(0)-Spezies des Katalysators gebildet. Im zweiten Schritt wird die Arylhalogenverbindung oxidativ an die aktive Palladium-(0)-Spezies addiert (B), wobei es sich hierbei um den geschwindigkeitbestimmenden Schritt des Katalysezyklus handelt<sup>[106]</sup> und es entsteht ein Palladium-(II)-Komplex. Im dritten Schritt erfolgt ein metathetischer

Ersatz des Halogenids durch ein Hydroxidion (**C**). Die Erhöhung der Elektrophilie des Palladium-(II)-Komplexes wird durch die polarere Sauerstoff-Palladium-Bindung erzeugt um den Angriff der Boronkomponenten auf eben diesen Komplex zu ermöglichen. Im vierten Schritt schließt sich die Transmetallierung (**D**) an, wobei der Arylrest der Arylboronsäure auf den Pd-(II)-Komplex unter Abspaltung von Tetrahydroborat übertragen wird. Im letzten Schritt wird durch reduktive Eliminierung (**E**) das Produkt R-R<sup>1</sup> abgespalten und der Katalysator regeneriert. Für den Ablauf der Suzuki-Miyaura-Reaktion sind bisher nur die Mechanismen der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung untersucht und geklärt. Für den Schritt der Transmetallierung konnten noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden.<sup>[107]</sup> Weiterhin ungeklärt sind bis zum heutigen Stand der Wissenschaft die exakten Oxidationsstufen des Palladiums für die verschiedenen Schritte im Katalysezyklus.

Im Allgemeinen wird die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Palladium-Spezies als Katalysatoren durchgeführt, die mit spezifischen Liganden koordinativ abgesättigt sind.<sup>[108]</sup> Zu den gebräuchlichsten Liganden gehören z.B. Phosphinliganden, N-heterocyclische Carbenliganden<sup>[109]</sup> und Calixarene.<sup>[110]</sup> Diese Liganden sind meist von komplexer Struktur und müssen in komplizierten Synthesen unter hohem Chemikalienverbrauch (z.B. Lösungsmittel zur Aufarbeitung) hergestellt werden.<sup>[111]</sup> Diese beschriebene Ligandenkomplexität zieht weitere Nachteile mit sich. Dazu gehören unter anderem ungewollte Nebenreaktionen, Probleme bei der Aufarbeitung (Trennung von Reaktionsgemisch und Katalysatorsystem) sowie ein aufwendiges Arbeiten unter inerten Bedingungen, bedingt durch die Instabilität der Liganden an Luft. In Folge dessen sind die meisten benötigten Liganden kostenintensiv und schwer zugänglich. Dies führte zu einer Entwicklung von preiswerteren, liganden-freien Palladiumkatalysatoren.<sup>[112]</sup> Wichtigste Vertreter dabei z.B. sind die Palladiumsalze Pd(OAc)<sub>2</sub> und PdCl<sub>2</sub>. Die verwendeten Palladiumsalze werden direkt als Katalysator eingesetzt oder auf einen Träger (z.B. Aluminiumoxid, Aktivkohle) aufgebracht. Die Tendenz für die Suzuki-Miyaura-Reaktion geht in Richtung einfacher Palladiumverbindungen, da man so die entscheidenden Vorteile (kürzere Reaktionszeiten, milde Reaktionsbedingungen, keine Nebenreaktionen) nutzen kann.<sup>[113]</sup> An dieser Stelle ist weiterhin zu nennen, dass für die katalytische Wirkung von Palladium nur sehr geringe Mengen nötig sind, d.h., schon mit Palladium in Spuren tritt eine katalytische Reaktion ein.

## 2. Theoretischer Teil

---

Bei den ersten Suzuki-Miyaura-Reaktionen fanden Lösungsmittel wie Benzol<sup>[96]</sup>, Aceton, Methanol, Dioxan und THF Anwendung. Im Laufe der Zeit wurden diese meist toxischen, entflammaren und teilweise teureren Lösungsmittel durch andere wie Wasser ersetzt oder lösungsmittelfrei gearbeitet. Gerade der Einsatz von Wasser als Lösungsmittel in der homogenen/ heterogenen Katalyse zeigt ein großes ökonomisches und ökologisches Potential, da es preiswert, nicht entflammbar und ungiftig ist,<sup>[114]</sup> aber schwer von anderen flüssigen Komponenten zu trennen ist. Die leichte Abtrennbarkeit des Katalysators und der Edukte spricht ebenfalls für Wasser als Lösungsmittel.

Für die Suzuki-Miyaura-Reaktion werden hauptsächlich anorganische Basen wie Alkalicarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), Acetate ( $\text{NaOAc}$ ) oder Hydroxide ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ), seltener organische Basen ( $\text{NEt}_3$ ) verwendet.<sup>[115-118]</sup> In neuerer Zeit fanden ebenfalls organische Basen eine Anwendung in der C-C-Kupplung.<sup>[119]</sup> Die Zugabe an Base erfolgt meist in einem zwei- bis vierfachen Überschuss zum Edukt. Die anorganischen Basen werden meist in verschiedenen Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser eingesetzt, da sie so die beste Basenfunktion erzielen.<sup>[113,120]</sup> Die organischen Basen können direkt in organischen Lösungsmitteln ohne Wasserzugabe bzw. nur im Lösungsmittel Wasser verwendet werden.

Ein weiterer Punkt für die häufige Anwendung dieses Reaktionstyps zur Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind die Vorteile der organischen Borverbindungen gegenüber anderen Organometallverbindungen. Dazu gehören:

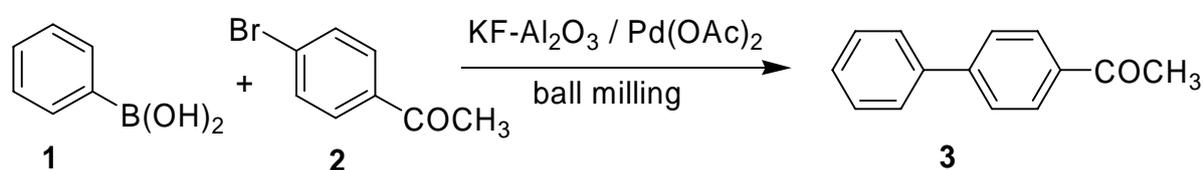
1. einfache Verfügbarkeit durch Hydroborierung und Transmetallation,
2. thermische Stabilität,
3. niedrige Toxizität und
4. Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen.<sup>[109]</sup>

Bei der ursprünglichen Suzuki-Miyaura-Reaktion wird mit komplexen Liganden an preisintensiven Pd-Katalysatoren gearbeitet. Ebenso kommen verschiedene Arylhalogenide, substituierte Boronsäuren, Basen ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ) und diverse Lösungsmittel (Benzol, THF, Toluol, Aceton, Methanol und Ethanol) zum Einsatz.<sup>[4]</sup>

## 2. Theoretischer Teil

In der Literatur<sup>[5,121-125]</sup> wird beschrieben, dass mit Hilfe eines KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers verschiedene klassische Palladium-katalysierte Reaktionen, wie z. B. die Suzuki-Miyaura-Reaktion ohne Lösungsmittel und ohne zusätzliche Base, erfolgreich durchgeführt worden. Das Trägergemisch aus KF und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diene als Vermittler der ablaufenden Reaktionen sowie als Basenkomponente. Als Palladium-Komponente wurde ein ligandenfreies Katalysatorsystem (Palladiumacetat als Vorstufe) eingesetzt. Beim Arbeiten ohne Lösungsmittel wurde eine merkliche Reduzierung des Gefährdungspotentials (Toxizität und Entflammbarkeit) erreicht. Laut Literatur liegt ein weiterer Vorteil dieser Reaktionsvariante in der kurzen bzw. verkürzten Reaktionszeit. Allerdings wurden bei wässrigen Ansätzen<sup>[112,121,126-129]</sup> und anderen mikrowellen-assistierten Suzuki-Miyaura-Kupplungen ebenso kurze Reaktionszeiten<sup>[130]</sup> erreicht.

Die im Folgenden angewendeten Suzuki-Miyaura-Reaktionen werden mit ligandenfreien Palladium-Spezies ohne Lösungsmittel durchgeführt, um die genannten Vorteile zu nutzen. Es werden Arylhalogenide, Trägermaterialien sowie die Boronsäurekomponenten variiert. Schema 2.05 zeigt die im weiteren Verlauf dieser Arbeit genutzte Suzuki-Miyaura-Modellreaktion. Bei der Modellreaktion entstehen als Nebenprodukte Biphenyl.



Schema 2.05: Suzuki-Miyaura-Modellreaktion von Phenylboronsäure (1) und 4-Bromacetophenon (2) zu 4-Acetylbiphenyl (3)

#### 3. Ergebnisse und Diskussion

In vorhergehenden Untersuchungen (Diplomarbeit F. Schneider 2005) wurde für die Durchführung der Suzuki-Miyaura-Reaktion folgendes Arbeitsschema entwickelt (siehe Abb. 3.01).<sup>[131]</sup>

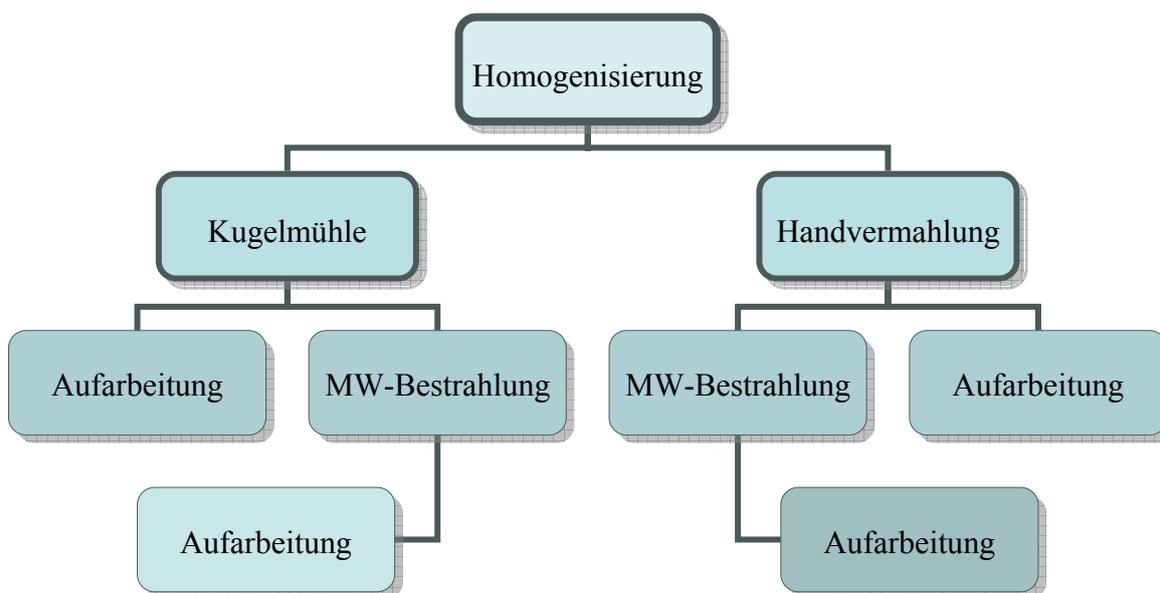


Abbildung 3.01: Übersicht der Reaktionsführungen

Für die Durchführung der Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Phenylboronsäure, Arylbromiden, Palladiumacetat als Katalysator und  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (40 Ma% KF) als anorganische Basenkomponente stand die Art und Weise der Homogenisierung im Mittelpunkt des Interesses. Zum einen standen für die Homogenisierung des Substratgemisches die Handmahlung (Mörser und Pistill) mit nachgeschalteter Bestrahlung im Mikrowellenfeld zur Verfügung und zum anderen eine Hochleistungsenergie(kugel)mühle ebenfalls mit nachgeschalteter Bestrahlung im Mikrowellenfeld.

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass eine mechanochemische Vermahlung in einer Kugelmühle die effektivere Art und Weise der Homogenisierung darstellt. Man erzielt mit dieser Reaktionsführung eindeutig bessere Ergebnisse als mit reiner Handvermahlung und nachgeschalteter Mikrowellenbestrahlung. Daher erwies sich diese Reaktionsführung in der Kugelmühle mit anschließender Reaktionskontrolle im Mikrowellenfeld als interessantes Beispiel für eine weitergehende intensivere Untersuchung der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Ableitend von vorherigen Arbeiten<sup>[131]</sup> wurde für die Durchführung aller Versuchsserien ein allgemeingültiges Arbeitsschema entwickelt, welches in Abb. 3.02 dargestellt ist.

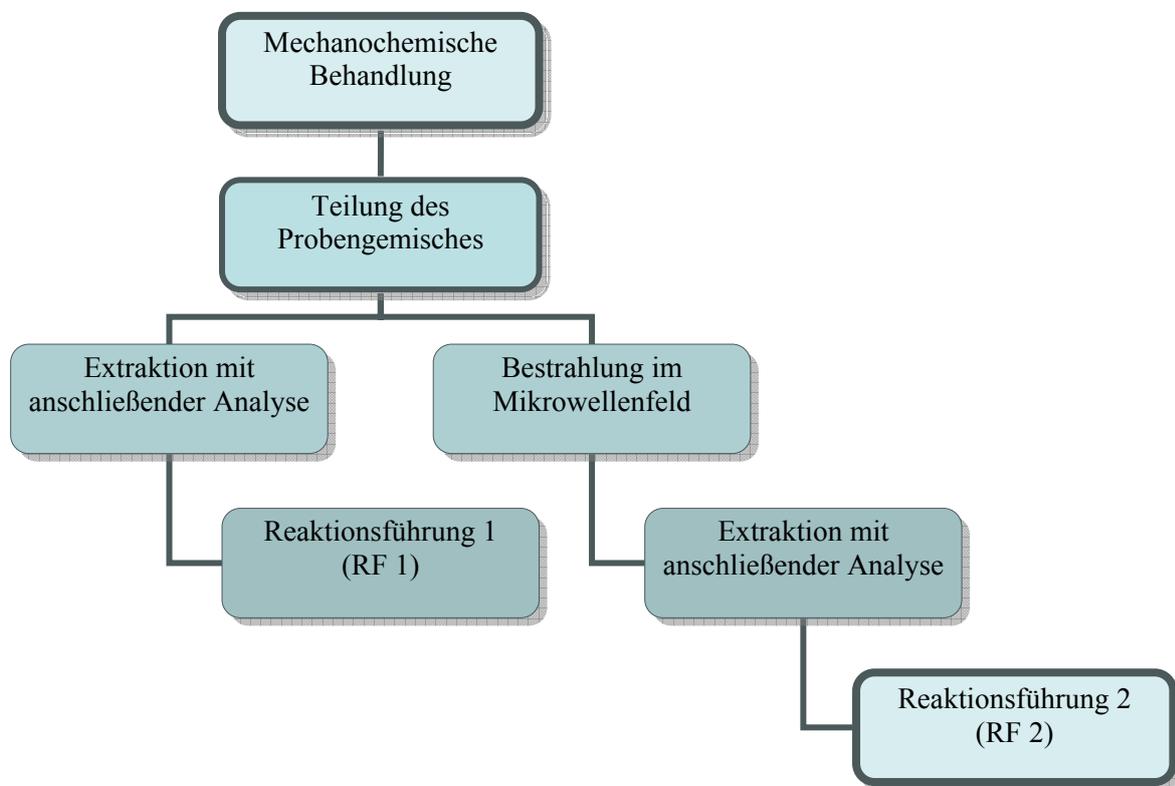


Abbildung 3.02: Allgemein gültiges Arbeitsschema, (RF = Reaktionsführung)

Der in die Mahlbecher der jeweiligen Kugelmühle überführte Reaktionsansatz wird unter gewählten festgelegten Parametern (Umdrehungszahl bzw. Frequenz, Mahldauer, Anzahl und Größe der Mahlkugeln, Materialart) vermahlen. Nach dem Mahlprozess wird der Ansatz geteilt und Folgebehandlungen unterzogen:

Bei **Reaktionsführung 1 (RF 1)** wurde das frisch gemahlene Gemisch einer einfachen Extraktion **1.)** ca. 2 mL entionisiertes H<sub>2</sub>O; **2.)** ca. 3 mL entsprechendes Extraktionsmittel (z.B. Essigsäureethylester bei 4-Bromacetophenon) in einem Schliffreagenzglas unterzogen. Eine Probe aus der organischen Phase wurde entnommen und gaschromatographisch (GC-FID bzw. GC-MS) untersucht.

Für **Reaktionsführung 2 (RF 2)** wurde die frisch gemahlene Probe in ein Schliff-Reagenzglas überführt, mit einem Faser-Optik-Messfühler versehen und in die entsprechenden Halterung (Kolben mit Glasrohr) im Mikrowellengerät „praktika“ platziert. Die Probe wurde mit folgendem Mikrowellenprogramm bestrahlt: 15 min, 150 °C, 300 W.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die wie unter **RF 1** beschriebene Extraktion mit dem entsprechenden Extraktionsmittel. Es wurden Proben für gaschromatographische Untersuchungen (GC-FID bzw. GC-MS) entnommen.

Alle Experimente wurden sowohl nach Reaktionsführung 1 (RF 1) als auch nach Reaktionsführung 2 (RF 2) durchgeführt. Auf Grund des Schwerpunktes dieser Arbeit auf die mechanochemische Behandlung (RF 1) werden für RF 2 (nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld) nur ausgewählte Beispiele explizit diskutiert.

Aluminiumoxid imprägniert mit Kaliumfluorid als ein Feststoffgemisch mit basischem Charakter ist schon seit seiner Entdeckung 1979 von Ando<sup>[132]</sup> und Clark<sup>[133]</sup> als bemerkenswertes, nützliches, heterogenes Substrat in der basenkatalysierten organischen Synthese bekannt. Während der Herstellung dieses anorganischen Feststoffträgers entsteht die basische Komponente an der Feststoffoberfläche. Das KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System bezieht seine Basizität aus den vorhandenen Fluoridanionen und den Hydroxidanionen, welche bei der Reaktion von Kaliumfluorid und Aluminiumoxid entstehen.<sup>[122,134-135]</sup>



Es ist erwähnenswert, dass die Art der Herstellung Einfluss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der heterogenen Oberfläche des KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems nimmt. Die Bedingungen der Aktivierung sowie das Beladungsverhältnis an Kaliumfluorid beeinflussen die Eigenschaften dieses „solid reagent system“. Neben den klassischen organischen Reaktionen, wie z.B. Kondensations- und Eliminierungsreaktionen wird KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgreich in verschiedenen metall-katalysierten Reaktionen, wie z.B. Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen (z.B. Heck, Suzuki), C-N-Kupplungsreaktionen (z.B. Hartwig-Buchwald) und C-O-Kupplungsreaktionen (z.B. Baylis-Hillman) eingesetzt.<sup>[134]</sup> KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-unterstützte Reaktionen laufen in den meisten Fällen ohne Lösungsmittel ab, weshalb diese Feststoff-Reaktionen den Charakterzug „green“ zugesprochen bekommen können.

Die in dieser Arbeit untersuchte Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde mit Hilfe dieses basischen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems durchgeführt. Aus der Literatur ist bekannt, dass vor allem im anorganischen Anwendungsfeld der Mechanochemie (z.B. bei

Zerkleinerungsprozessen), die durch mechanische Aktivierung hervorgerufenen Veränderung der Struktur der Feststoffe mittels gebräuchlicher Methoden der strukturellen und morphologischen Charakterisierung untersucht werden können.<sup>[54]</sup> Bei diesen Analysemethoden handelt es sich z.B. um XRD-Messungen (Mikrostrukturen, Kristallgröße), Partikelgrößenbestimmung und BET-Messungen (spezifische Oberfläche, Porenstruktur).

#### 3.1 „solid reagent system“ – Charakterisierung

Die zum Einsatz gekommenen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme und die zu ihrer Herstellung verwendeten reinen Aluminiumoxide wurden u.a. hinsichtlich ihrer Modifikationsart (XRD-Messungen), dem Wassergehalt (TGA-/ DTA-Messungen; Karl-Fischer-Titration), der spezifischen Oberfläche (BET-Messungen) sowie ihrer Partikelgröße (Partikelgrößenbestimmung) näher untersucht.

Die nachfolgenden zur Untersuchung stehenden reinen Aluminiumoxide werden in Tab. 3.01 vorgestellt.

Tabelle 3.01: Definition der untersuchten Aluminiumoxide

<b>Bezeichnung</b>	<b>Quelle</b>	<b>Partikelgröße<sup>[a]</sup> [μm]</b>	<b>pH-Wert<sup>[a]</sup></b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	Merck	63-200	neutral
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (II)	Merck	63-300	basisch
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (III)	Fluka	50-150	basisch

[a] Herstellerangaben

Zur Herstellung der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme wurden die oben aufgeführten Aluminiumoxide verwendet: z.B. kam für das KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System (1) das Aluminiumoxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) zum Einsatz. Bei dem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System (4) handelt es sich um kommerziell erhältliches Material mit einem KF-Gehalt von 32 Ma%. Dessen KF-Beladung wurde zwecks der Vergleichbarkeit bei der Herstellung der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische (1-3) berücksichtigt.

#### 3.1.1 XRD-Messungen

Da für die Trägersystemherstellung verschiedenen Aluminiumoxide zum Einsatz kamen, wurden mit Hilfe der XRD-Methode sowohl die reinen Aluminiumoxide als auch die eigentlichen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme untersucht. Die weiteren in Anlehnung an Gl. 3.01 hergestellten Systeme zum Screening für die Suzuki-Miyaura-Reaktion wurden keiner XRD-Messung unterzogen. Auf Grund der Reaktionsführung mit Anwendung der Mechanochemie als alternative Energieform wurden ungemahlene und gemahlene Proben der einzelnen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme sowie der reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht.

Mit Hilfe der XRD-Messungen der untersuchten ungemahlene sowie gemahlene Aluminiumoxidsorten lassen sich deren zugehörigen Modifikationsarten ableiten:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) →  $\gamma$ -Form,
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) →  $\alpha$ -Form und
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III) →  $\gamma$ -Form.

Die dazugehörigen Abbildungen befindet sich im Anhang (ungemahlen: Abb. A.01; gemahlen: Abb. A.02).

Bei der Herstellung des „solid reagent system“ (hier: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mittels Imprägnierungsmethode entsteht neben Kaliumhydroxid auch Trikaliumhexafluoroaluminat (K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) – vgl. Gl. 3.01. Dies kann man auch der dazugehörigen XRD-Messung (im Anhang: Abb. A.03) entnehmen. Bemerkenswerterweise ist die Aktivität eines auf gleiche Art hergestellten Gemisches aus Kaliumhydroxid und Aluminiumoxid wesentlich geringer als die des KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems. Dies führt zur Überlegung, dass die Fluorid-Ionen zumindest teilweise für die Aktivität des KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems verantwortlich sein sollten.<sup>[122-123]</sup> Die Herstellung ist daher besonders wichtig, da das „solid reagent system“ die Funktion der für die Suzuki-Miyaura-Reaktion notwendigen Base übernimmt. Auf der Oberfläche dieses sogenannten „inorganic support“ existieren spezielle Stellen bzw. Zentren, welche als Base fungieren.<sup>[122-123]</sup> Das Gemisch aus KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt die größte Aktivität. KOH hingegen ist weniger aktiv als KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> zeigt überhaupt keine Aktivität.<sup>[122-123]</sup> KOH nimmt eine bedeutende Rolle im

Suzuki-Miyaura-Kreislauf ein: Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) sind wichtig für den metathetischen Ersatz sowie die Transmetallierung (siehe Schema 2.04). Mit Hilfe der XRD-Aufnahmen konnte die Existenz von KF auf dem jeweiligen bei der Trägersystemherstellung zum Einsatz gekommenen Aluminiumoxid bewiesen werden. Die XRD-Spektren der ungemahlene sowie gemahlene Trägersysteme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I-III) und  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (1-4) befinden sich im Anhang (Abb. A.01 – A.10). Die festgestellte Intensitätserhöhung der Peaks hat ihre Ursache in einer durch den Mahlprozess bedingten Partikelverkleinerung.

#### *Vergleich ungemahlene – gemahlene „solid reagent system“*

Aufgrund des Fehlens von Möglichkeiten der online-Temperaturmessung innerhalb der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ wurden die XRD-Spektren der ungemahlene mit den gemahlene Systemen verglichen, um herauszufinden, ob es zu Modifikationsänderungen bzw. zu Umwandlungsprozessen während des Mahlprozesses kommt. Dafür sind allerdings Temperaturen  $> 500\text{ °C}$  notwendig. Es werden in diesem Kapitel nur ausgewählte Systeme ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II) und  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (2)) diskutiert. Die XRD-Spektren der restlichen Trägersysteme ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I) und (III),  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (1) und (3)) befinden sich im Anhang – (Abb. A.05 – A.09). Für den Mahlprozess gelten folgende Parameter: **Stahlmahlbecher ( $V = 45\text{ mL}$ ); Achatmahlkugeln (6 MK,  $\varnothing = 15\text{ mm}$ ); Drehzahl: 800 U/min; Mahldauer: 10 min.**

Sowohl in Abb. 3.03 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II)) als auch in Abb. 3.04 ( $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (2)) sind Veränderungen im Spektrum der gemahlene Proben zu beobachten. Allerdings lassen sich diese Veränderung nicht eindeutig einer Modifikationsänderung des „solid reagent system“ zuordnen.

In der Literatur wird berechnet, dass beim Mahlprozess in einer Kugelmühle im Laboreinsatz lokale Temperaturen von  $700 - 1800\text{ °C}$  erreicht werden können.<sup>[11]</sup> Es handelt sich hierbei allerdings um Extrembedingungen, welche nur für sehr kurze Zeit einwirken. Ein Gleichgewicht stellt sich nicht ein. Das hat zur Folge, dass bei der Mahlung erhaltene Endzustände eher als „eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände“ beschrieben werden können. Diese „Hot-Spots“-ähnlichen Temperaturschübe, welche extreme

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Bedingungen mit sich führen, könnten aber als Erklärung für die erkennbaren Veränderungen im Trägermaterial nach dem Mahlprozess dienen.

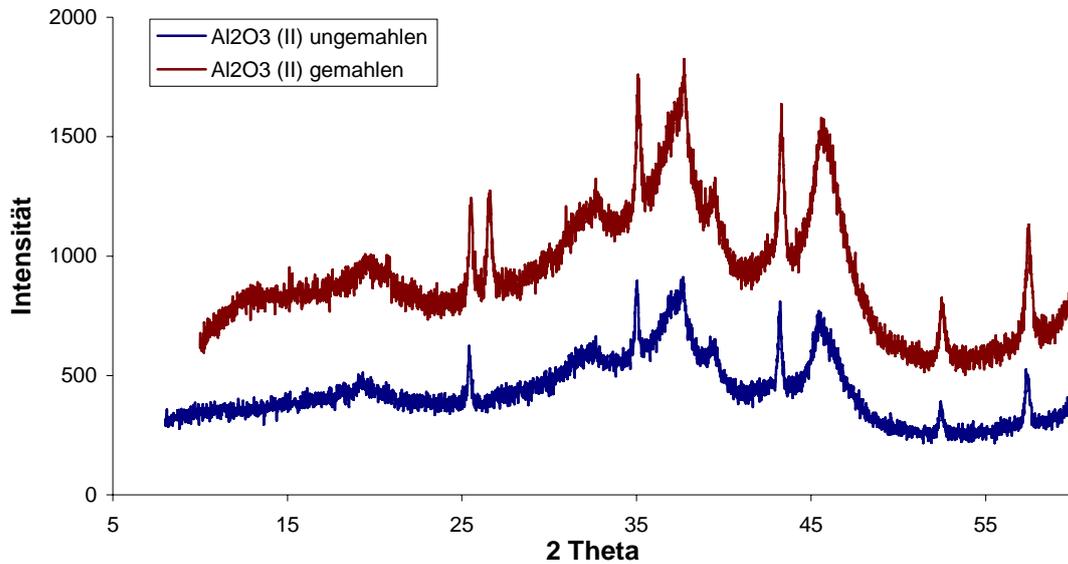


Abbildung 3.03: Vergleich gemahlene und ungemahlene System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II)

Ebenso wie die reinen Aluminiumoxide wurden auch die KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische dem Vergleich ungemahlene und gemahlene Systeme unterzogen.

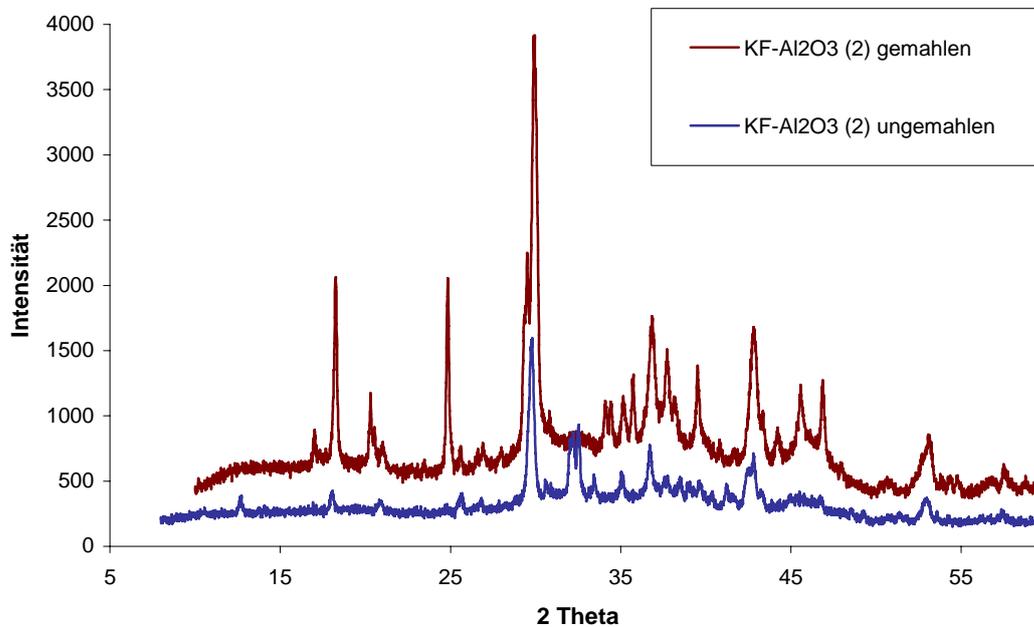


Abbildung 3.04: Vergleich gemahlene und ungemahlene System KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2)

#### 3.1.2 Thermoanalysen

Bei der Thermo-Gravimetrie wird die Massenänderung einer Probe (solid reagent system) im Verlauf eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms gemessen. Eine Massenänderung tritt dann ein, wenn bei der thermischen Probenreaktion flüchtige Stoffe gebildet werden – z.B. Wasser (als Wasserdampf), Kohlendioxid und ähnliche Stoffe oder wenn eine Reaktion mit der Atmosphäre eintritt (Massenzuwachs). In Abhängigkeit von der Atmosphäre können neben Zersetzungen auch Oxidationen / Hydrierungen eintreten. Die Messungen werden mit Hilfe einer Thermowaage durchgeführt. Jede Stufe im Thermogramm entspricht einer bestimmten Reaktion und kann dem Auftreten eines bestimmten Stoffes zugeordnet werden.

Bei der Methode der Differenz-Thermo-Analyse wird die Temperaturdifferenz zwischen einer untersuchenden Probe (solid reagent system) und einer bekannten Vergleichsprobe ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Standardmaterial, Shimadzu Corporation) untersucht. Beide Proben durchlaufen dabei ein vorgegebenes Temperatur-Zeit-Programm. Positive Signale bedeuten eine Umwandlung unter Freisetzung von Energie (Wärme), bei negativen Signalen wird Energie (Wärme) verbraucht: exo – bzw. endotherme Reaktionen.

Wie bereits bei der Auswertung der Röntgenbeugungs-Diagramme werden in die Betrachtung der Thermoanalysen die ungemahlene sowie gemahlene „solid reagent systems“ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ ) mit einbezogen. Für den Mahlprozess gelten folgende Parameter: **Stahlmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ ); Achatmahlkugeln (6 MK,  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ); Drehzahl: 800 U/min; Mahldauer: 10 min.**

#### **$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme**

##### *Thermo-Gravimetrie-Analysen (TGA)*

Der erkennbare Masseverlust bei allen mittels TGA untersuchten ungemahlene und gemahlene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen ist möglicherweise der Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  zuzuschreiben (vgl. Resultate der Karl-Fischer-Titration 3.1.3).

Der Unterschied zwischen ungemahlene und gemahlene Proben erstreckt sich im Bereich von 5.0–7.0 Ma%. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit einer möglichen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Freisetzung von H<sub>2</sub>O bei gemahlene Proben größer als bei ungemahlenem Material. Die dazugehörigen Abbildungen befinden sich im Anhang (Abb. A.11 – A.12).

Die Ergebnisse (TGA) des Masseverlusts der ungemahlene und gemahlene Aluminiumoxide sind in Tab. 3.02 zusammengefasst. Für eine Auswertung wird eine Temperatur von 800 °C als Fixpunkt herangezogen.

Tabelle 3.02: Masseverlust der verwendeten reinen Aluminiumoxide <sup>[a]</sup>

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sorte	ungemahlen	gemahlen <sup>[b]</sup>
<b>I</b>	2%	7%
<b>II</b>	3%	6%
<b>III</b>	2%	5%

[a] TGA: Für die Auswertung wird eine Temperatur von **800 °C** als Fixpunkt herangezogen; Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C, [b] Mahlbedingungen: „Pulverisette 7“ (classic line) – **800 U/min, 10 min, SA** (6 MK, Ø: 15 mm)

Es ist Tab. 3.02 zu entnehmen, dass der Masseverlust der reinen Aluminiumoxide nach dem Mahlprozess deutlich größer ist. Ursache dafür könnte ein möglicher Wassereintrag während des Mahlprozesses sein oder die mit dem Mahlprozess einhergehende Partikelverkleinerung könnte für die Freisetzung von Wasser aus Mikroporen sorgen.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die für die Trägersystemherstellung verwendeten Aluminiumoxide vergleichbare Werte hinsichtlich der Massenänderung aufweisen und somit für eine vergleichbare Herstellung der Trägersysteme geeignet sind.

#### *Differential-Temperatur-Analysen (DTA)*

Zu Beginn des Temperatur-Zeit-Programms (>100 °C) durchlaufen alle drei ungemahlene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten ein negatives Signal – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**II** und **III**) stärker als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**I**). Bei allen drei untersuchten Aluminiumoxiden kommt es demnach womöglich zu einer exothermen Reaktion in diesem Temperaturbereich. Bei ca. 400 °C und 700 °C durchlaufen alle Aluminiumoxide ein kleines positives Signal. Dies deutet auf endotherme Reaktionen hin.

Die untersuchten gemahlene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten (**I** und **II**) ähneln sich in ihrem Verlauf. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**I**) weist eine sehr kleine Temperaturdifferenz bezüglich der Vergleichssubstanz auf. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**II**) folgt einem ähnlichen Verlauf wie (**I**), allerdings mit einer größeren Temperaturdifferenz. Bei beiden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten ist bei ca. 150 °C ein negatives Signal zu

beobachten. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II) ist bereits bei ca. 100 °C ein sehr markantes negatives Signal zu erkennen. Dies deutet auf eine mögliche endotherme Reaktion hin. Bei ca. 700 – 800 °C durchlaufen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sorten (I) und (II) ein kleines positives Signal (endotherme Reaktion).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (III) durchläuft weder positive noch negative Signale in diesem Temperaturbereich, weist aber die größte Temperaturdifferenz auf. Die Ergebnisse dieser Analysenmethode machen deutlich, dass der Mahlprozess einen gewissen Einfluss auf die „solid reagent systems“ ausübt. Vor dem Mahlprozess weist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I) die geringste Aktivität auf – nach dem Mahlprozess trifft dies auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (III) zu. Die dazugehörigen Abbildungen befinden sich im Anhang (Abb. A.13 – A.14).

#### **KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme**

##### *Thermo-Gravimetrie-Analysen (TGA)*

Die erkennbare Massenänderung bei allen untersuchten ungemahlene KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen kann der Freisetzung von Wasser, welches bei der Herstellung verwendet wird, zugeschrieben werden. Dies wurde bereits bei der Untersuchung der Aluminiumoxidsorten festgestellt und wird auch im Kapitel 3.1.3 Karl-Fischer-Titration bestätigt.

Es unterscheidet sich der käuflich erworbene ungemahlene KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System (4) von den selbst hergestellten ungemahlene Systemen KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-3) hinsichtlich des Wassergehaltes. KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4) enthält weniger  $\text{H}_2\text{O}$  als die übrigen anorganischen Systeme. Auch bei den untersuchten gemahlene Proben zeigte sich, dass KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4) weniger  $\text{H}_2\text{O}$  als die übrigen anorganischen Systeme enthält. KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4) weist den geringsten Masseverlust (ca. 5 Ma%) bei 800 °C auf. KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-3) weisen eine Massenänderung von ca. 12–14 Ma% auf. Dies ist auf die unterschiedliche Herstellungsverfahren zurückzuführen (siehe 5.3.1). Der Unterschied zwischen ungemahlene und gemahlene Proben erstreckt sich im Bereich von 1,0 – 4,0 Ma%. Die dazugehörigen Abbildungen befinden sich im Anhang (Abb. A.15 – A.16).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse (TGA) des Masseverlusts der ungemahlene und gemahlene KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme sind in Tab. 3.03 zusammengefasst. Für eine Auswertung wird auch bei den KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen eine Temperatur von 800 °C als Fixpunkt herangezogen.

Tabelle 3.03: Masseverlust der verwendeten KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme<sup>[a]</sup>

KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ungemahlen	gemahlen <sup>[b]</sup>
1	13%	14%
2	11%	14%
3	13%	15%
4	3%	7%

[a] TGA: Für die Auswertung wird eine Temperatur von **800 °C** als Fixpunkt herangezogen; Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C, [b] Mahlbedingungen: „Pulverisette 7“ (classic line) – **800 U/min, 10 min, SA** (6 MK, Ø: 15 mm)

Der Tab. 3.03 ist zu entnehmen, dass der Masseverlust der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme nach dem Mahlprozess, wie bereits bei den reinen Aluminiumoxiden beobachtet, größer ist. Ursache dafür könnte, wie bereits bei den reinen Aluminiumoxiden diskutiert, auch hier ein möglicher Wassereintrag während des Mahlprozesses sein oder die mit dem Mahlprozess einhergehende Partikelverkleinerung könnte für die Freisetzung von Wasser aus Mikroporen sorgen. Die selbst hergestellten „solid reagent systems“ sind sich in ihrem thermischen Verhalten auch nach dem Mahlprozess sehr ähnlich, was auf eine reproduzierbare und vergleichbare Herstellung rückführbar ist.

#### *Differential-Temperatur-Analysen (DTA)*

Die untersuchten, selbst hergestellten, ungemahlene KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische (**1-3**) (Abb. A.17) sowie die gemahlene KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische (Abb. A.18) ähneln sich in ihrem Verlauf. Zu Beginn des Temperatur-Zeit-Programms (ca. 100 °C) durchlaufen alle ungemahlene KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (Abb. A.17) bis auf KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**) ein negatives Signal. Dieses negative Signal deutet auf eine endotherme Reaktion hin.

Alle selbst hergestellten gemahlene KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1-3**)) (Abb. A.18) durchlaufen bei ca. 100, 200 sowie 300 °C ein negatives Signal, mithin eine exotherme Reaktion. Bei ca. 900 °C durchlaufen alle „solid reagent systems“ ein negatives Signal, welches bei dem einen Gemisch mehr ((**4**), (**2**)), bei einem anderen weniger ((**1**), (**3**))

ausgeprägt ist. KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**3**) ist das System mit den am wenigsten ausgeprägten Signalen – vergleichbar mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**III**) (vgl. Abb. A.12).

Es unterscheidet sich das käuflich erworbene KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System (**4**) von den selbst hergestellten (**1-3**). Dies gilt für ungemahlene wie für gemahlene Systeme. KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**) enthält weniger H<sub>2</sub>O als die übrigen anorganischen Systeme.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass man anhand der TGA- und DTA-Daten erkennen kann, dass die Herstellung der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**1-3**) in Bezug auf die enthaltene Wassermenge zufriedenstellend ablief. Die Unterschiede zum kommerziell erworbenen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System (**4**) sind aus dem vorliegenden Datenmaterial ersichtlich.

#### Andere „solid reagent system“

Das System KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezieht seine Basizität aus den vorhandenen Fluoridanionen und dem Hydroxidationen, welche bei der Reaktion von Kaliumfluorid und Aluminiumoxid entstehen (siehe Gl. 3.01 und Kapitel 3.1.1). Es ist bedeutsam, dass die Art der Herstellung Einfluss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der heterogenen Oberfläche des KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems nimmt. Die Bedingungen der Aktivierung sowie das Beladungsverhältnis an Kaliumfluorid beeinflussen die Eigenschaften dieses Systems. Daher wurden auf Grundlage der Gl. 3.01 weitere „solid reagent systems“ hergestellt (siehe 5.3.) und mittels Thermo-Gravimetrie (TGA) und Differenz-Thermo-Analyse (DTA) untersucht.

In Tab. 3.04 werden die „neuen“ „solid reagent system“ genauer beschrieben.

Tabelle 3.04: Vorstellung der „neuen“ „solid reagent system“

Name	Bezeichnung	Herstellungsprozedur <sup>[a]</sup>
srs-5	K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + KOH (1:1)	Substanzen im Verhältnis 1:1 eingesetzt
srs-5a	K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + KOH (Lit.)	Substanzen nach Lit.-angaben <sup>[122]</sup> eingesetzt
srs-6	KOH	Überprüfung der alleinigen Basenfunktion
srs-2a	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) calc.	Entzug von H <sub>2</sub> O durch Calcinieren (2h / 300 °C)
srs-2b	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (Lit.)	Substanzen nach Lit.-angaben <sup>[122]</sup> eingesetzt

### 3. Ergebnisse und Diskussion

srs-2c	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) +Pd + DCM	Standardisiert hergestelltes srs (2) mit Kat imprägniert (Kat in Dichlormethan gelöst)
srs-2d	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) +Pd + dest. H <sub>2</sub> O	Standardisiert hergestelltes srs (2) mit Kat imprägniert (Kat in dest. H <sub>2</sub> O gelöst)
srs-4a	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4) +dest. H <sub>2</sub> O	Kommerziell erworbenes srs (4) mit dest. H <sub>2</sub> O versetzt

[a] detaillierte Angaben: siehe Experimenteller Teil (Kapitel 5); srs = solid reagent system; Kat = Pd(OAc)<sub>2</sub>

#### Thermo-Gravimetrie-Analysen (TGA)

In Abb. 3.05 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen der verschiedenen ungemahlene Systeme dargestellt.

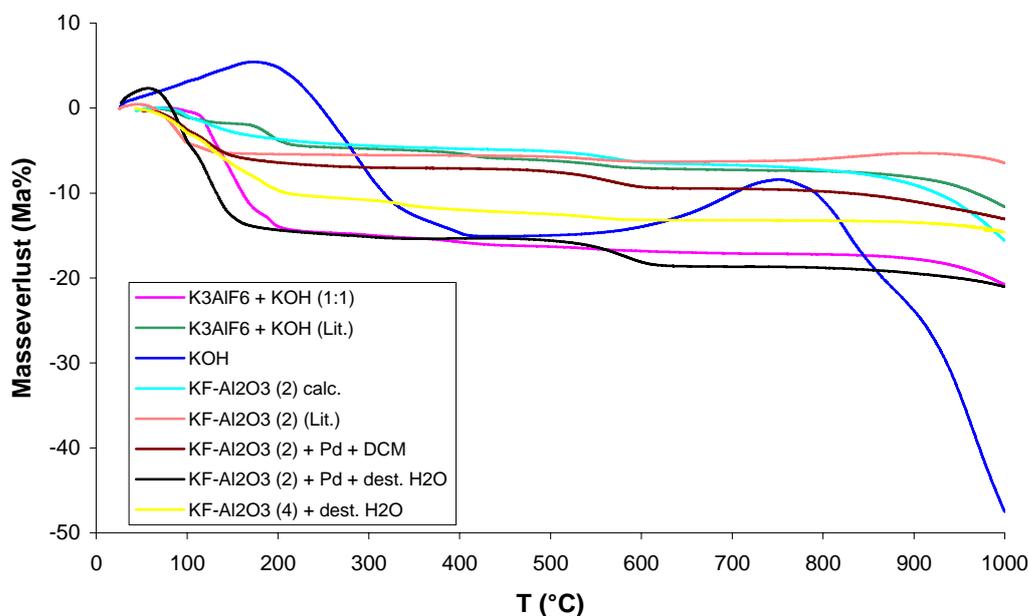


Abbildung 3.05: Ergebnisse der TGA der verschiedenen Systeme (**ungemahlen**); Lit.:<sup>[122]</sup>

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

Der Masseverlust der ungemahlene Systeme liegt im Durchschnitt bei ca. 20 Ma%. Eine Ausnahme macht das System KOH: Hier beträgt der Masseverlust bei der Maximaltemperatur (1000 °C) des Temperatur-Zeit-Programms ca. 50 Ma%! Das calcinierte System (srs-2a) KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) reißt sich mit ein in den erwarteten Kurvenverlauf der anderen Systeme. Dieses Material weist allerdings eine unerwartete geringe Massenänderung auf.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 3.06 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen der verschiedenen gemahlene Systeme dargestellt.

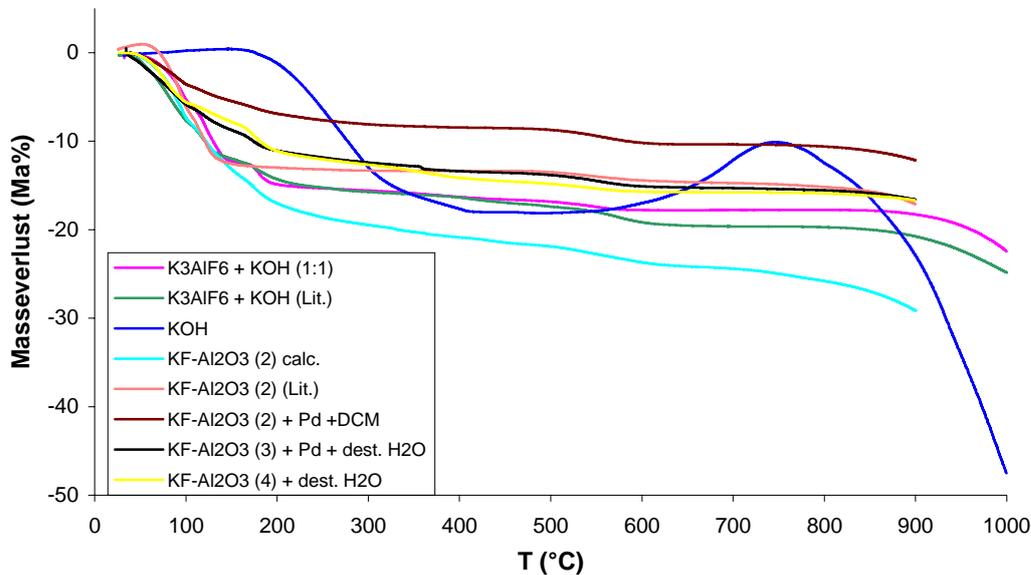


Abbildung 3.06: Ergebnisse der TGA der verschiedenen Systeme (**gemahlen**); Lit.<sup>[122]</sup>

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

Auch der Masseverlust der gemahlene Systeme liegt im Durchschnitt bei ca. 20 Ma%. Eine Ausnahme macht wiederum das System KOH (srs-6): Hier beträgt die Massenänderung bei der Maximaltemperatur des Temperatur-Zeit-Programms ca. 50 Ma%! Das calcinierte (srs-2a) KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) verhält sich nun etwas anders als bei der ungemahlene Probe – es weist den nach KOH größten Masseverlust (ca. 30 Ma%) bei ca. 900 °C auf.

Die erkennbare Massenänderung bei allen untersuchten ungemahlene und gemahlene „solid reagent system“ ist, wie bereits bei den reinen Aluminiumoxiden und KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen diskutiert, der Freisetzung von H<sub>2</sub>O zuzuschreiben.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### Differential-Temperatur-Analysen (DTA)

In Abb. 3.07 sind die Ergebnisse der Differenz-Thermoanalytischen Untersuchungen der verschiedenen ungemahlene, in Abb. 3.08 der gemahlene Trägersysteme dargestellt.

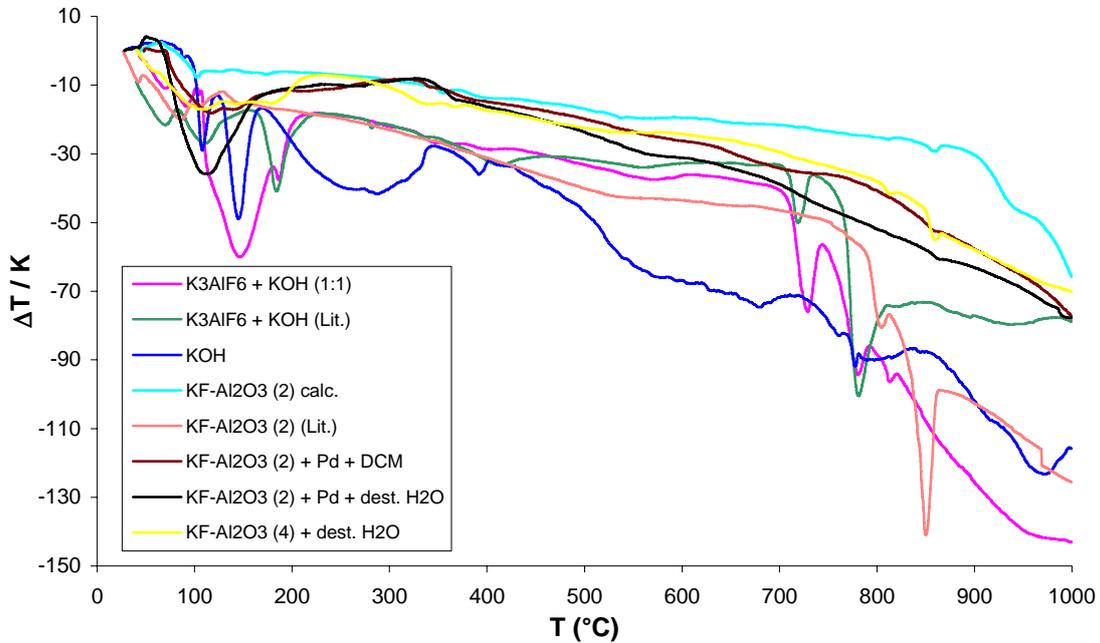


Abbildung 3.07: Ergebnisse der DTA der verschiedenen Systeme (**ungemahlen**); Lit.:<sup>[122]</sup>  
[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

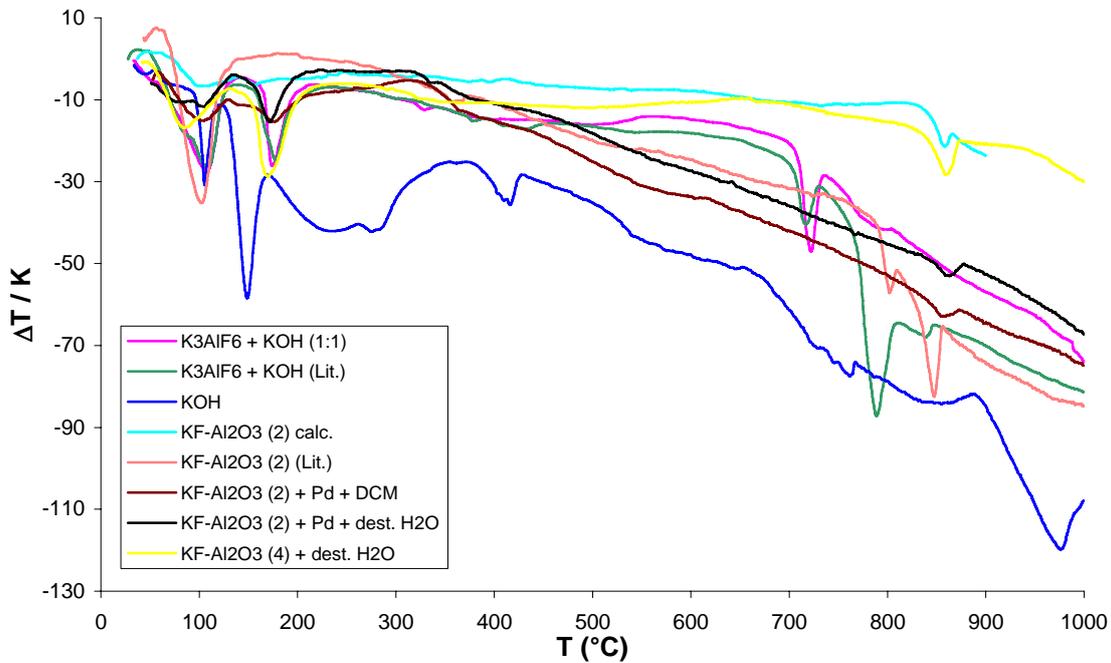


Abbildung 3.08: Ergebnisse der DTA der verschiedenen Systeme (**gemahlen**); Lit.:<sup>[122]</sup>  
[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die untersuchten ungemahlene „solid reagent system“ (Abb. 3.07) ähneln sich in ihrem Verlauf. Zu Beginn des Temperatur-Zeit-Programms (ca. 100-150 °C) durchlaufen alle Systeme ein negatives Signal – besonders intensiv bei srs-5, srs-6 und srs-2d zu beobachten. Ab ca. 700 °C durchlaufen srs-5, srs-5a und srs-2b mehrere negative Signale, dies deutet auf mögliche exotherme Reaktionen hin.

Die untersuchten gemahlene „solid reagent system“ (Abb. 3.08) weisen ebenso Ähnlichkeiten in ihrem Verlauf auf. Zu Beginn (ca. 100 - 150 °C) durchlaufen fast alle Systeme ein negatives Signal – besonders intensiv bei srs-6 (KOH) zu beobachten. Ab ca. 700 °C zeigen bis auf srs-2c und srs-2d alle übrigen Systeme mehrere negative Signale – auch dies deutet auf mögliche exotherme Reaktionen hin.

Eine besondere Rolle bezüglich des Kurvenverlaufs nimmt das srs-6 (KOH) (ungemahlen und gemahlen) ein. Der Kurvenverlauf von KOH weist ab ca. 600 °C keine weiteren Signale auf. Ebenso bemerkenswert ist der Kurvenverlauf des calcinierten Systems KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) (ungemahlen und gemahlen): Dieses System weist bis auf ein sehr kleines negatives Signal bei ca. 100 °C so gut wie keinen merklichen Peak auf. Ein zutreffender Grund hierfür könnte in der Extrabehandlung im Muffelofen liegen, da dadurch das Wasser aus dem Material entfernt worden ist. Der Kurvenverlauf des srs-4a gibt auch interessante Informationen preis: trotz Wasserzusatzes weist der Kurvenverlauf unerwartet so gut wie keine negativen bzw. positiven Signale auf!

#### 3.1.3 Karl-Fischer-Titration

In Tab. 3.05 werden die Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration mit denen der Thermo-Gravimetrie-Analyse von ungemahlene Materialproben verglichen.

Tabelle 3.05: Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration (KFT)<sup>[a]</sup> im Vergleich mit denen der TGA von ungemahlene Materialproben

Trägermaterial	KFT [Ma%]	TGA [Ma%] <sup>[b]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	3.5	1.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (II)	1.3	3.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (III)	4.9	2.0

### 3. Ergebnisse und Diskussion

KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	15.3	13.4
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	18.0	10.9
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	18.3	14.6
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4)	8.5	3.0

[a] Probenvorbereitung: 0,1 g Probe in 4 mL CH<sub>3</sub>OH lösen, 30 min im Ultraschallbad und 24h stehen lassen,

[b] Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C, Mahlbedingungen: „Pulverisette 7“ (classic line)

– 800 U/min, 10 min, SA (6 MK, Ø: 15 mm)

Die Karl-Fischer-Titration bestätigt, dass der beobachtbare Masseverlust bei der Thermo-Gravimetrie-Analyse als Wasserverlust angesehen werden kann. Die Relationen an Masseverlust bzw. enthaltenem Wasser zwischen den selbst hergestellten Systemen (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-3)) und dem gekauften System (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)) sind sowohl bei der KFT als auch bei der TGA vergleichbar. Genauso verhält es sich mit den reinen Aluminiumoxiden.

#### 3.1.4 BET-Messungen

Zur Charakterisierung der „solid reagent system“ wurden an ausgewählten Beispielen nach der 6-Punkt-BET-Methode die (aktiven) Oberflächen bestimmt (Tab. 3.06).

Tabelle 3.06: Ergebnisse der Bestimmung der BET-Oberfläche ausgewählter Systeme mittels 6-Punkt-BET-Methode

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	148
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (II)	114
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (III)	185
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	42
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	34
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	44
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4)	32
srs-2a (KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) (calc.))	31
srs-2b (KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) (Lit.) <sup>[122]</sup> )	6
srs-5a (KOH + K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (Lit.) <sup>[122]</sup> )	3

### 3. Ergebnisse und Diskussion

srs- <b>2c</b> (KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) + Pd + DCM)	34
srs- <b>2d</b> (KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) + Pd + dest. H <sub>2</sub> O)	29

Die größten BET-Oberflächen weisen die reinen Aluminiumoxide auf - den absoluten Spitzenwert hat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**III**) mit 185 m<sup>2</sup>/g inne. KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**), KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) und srs-**2a** weisen ähnliche BET-Oberflächen auf (ca. 30 – 35 m<sup>2</sup>/g). srs-**2b** besitzt von allen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen die geringste BET-Oberfläche (6 m<sup>2</sup>/g). Den absoluten Tiefstwert weist das srs-**5a** mit 3 m<sup>2</sup>/g auf. srs-**2c** und srs-**2d** besitzen vergleichbare BET-Oberflächen. Man kann der Tab. 3.06 entnehmen, dass sich aufgrund der chemischen Reaktion bei der Herstellung der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (vgl. Gl. 3.01) die Oberflächen der Materialien verringern: z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**II**) = 148 m<sup>2</sup>/g → KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) = 34 m<sup>2</sup>/g.

#### 3.1.5 pH-Wert-Bestimmung

Anlass für diese Untersuchungen waren auch hier fehlende Informationen bzgl. der verwendeten Chemikalien vom betreffenden Hersteller. Es sollte ein allgemeiner Überblick zu diesem Parameter geschaffen werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.07 dargestellt.

Tabelle 3.07: Ergebnisse der pH-Wert-Messungen<sup>[a]</sup>

Bezeichnung	pH-Wert
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>I</b> )	6.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>II</b> )	9.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>III</b> )	9.9
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	11.1
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	11.2
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>3</b> )	11.1
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>4</b> )	11.4

[a] Probenvorbereitung: Suspension von 2 g Substrat mit 25 mL dest. H<sub>2</sub>O; Messung bei Raumtemperatur

Bei den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten handelt es sich um neutrale (**I**) sowie basische (**II**, **III**) Substanzen. Bei den KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen ist zu erkennen, dass alle einen stark basischen Charakter aufweisen. Dieser ist für den Ablauf der Suzuki-Miyaura-Reaktion von großer Wichtigkeit.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1.6 Partikelgrößenbestimmung

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (KF sowie die drei verschiedenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten (**I-III**)) und die eigentlichen Systeme (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1-3**)) sowie KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**) wurden mittels der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (classic line), Fa. Fritsch mit folgenden Parametern gemahlen: (Stahlmahlbecher (V = 45 mL), 800 U/min, 10 min, 6 Kugeln (Achat) – Durchmesser: 15 mm). Anschließend wurden ca. 2 g einer jeweils gemahlene sowie ungemahlene Probe vermessen. Die Resultate werden in Tab. 3.08 aufgelistet.

Tabelle 3.08: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung (d<sub>90</sub>-Werte)

Bezeichnung	Herstellerangaben	Korngröße [µm]		Differenz
		vor Mahlung	nach Mahlung	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>I</b> )	63 – 200	86	81	-5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>II</b> )	63 – 200	108	91	-17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>III</b> )	50 – 150	79	26	-53
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	-	80	34	-46
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	-	73	58	-15
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>3</b> )	-	93	56	-37
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>4</b> )	-	86	33	-53

Ein weiterer Grund für diese Untersuchungen ergab sich aus den geringen Vorab-Informationen der Hersteller der Ausgangsstoffe. Durch die Partikelgrößenbestimmung sollte ein allgemeiner Überblick für alle eingesetzten Stoffe geschaffen werden.

Wie Tab. 3.08 zu entnehmen ist, verkleinern sich die Partikel nach einer Mahlung. Damit konnte bewiesen werden, dass es im Inneren einer Planetenkugelmühle zu mechanischen Reaktionen, eingeleitet durch das Wirkprinzip einer solchen Apparatur, kommt. Durch kleinere, feinere Korngrößen erhöht sich die Oberfläche der eingesetzten Substanz.

Es soll hier an dieser Stelle vermerkt werden, dass im Bezug der Charakterisierung der „solid reagent systems“ auch Mikroskopaufnahmen gemacht wurden. Diese Ergebnisse befinden sich im Anhang und werden hier nicht weiter diskutiert.

#### 3.2 Screening der Systeme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**I-III**) sowie KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1-4**) mittels Suzuki-Miyaura-Reaktion

Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse wurden alle mit der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (classic line), Fa. Fritsch GmbH erzielt. Zu Beginn rücken die Untersuchungen mit den reinen Aluminiumoxiden sowie den unterschiedlichen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen in den Mittelpunkt. Mit diesen Versuchsreihen sollte überprüft werden, wie wichtig die Basenkomponente für den positiven Verlauf der Suzuki-Miyaura-Reaktion ist. Außerdem sollte durch ein Screening der verschiedenen „solid reagent system“ und der Arylbromide die optimalen Bedingungen für die Suzuki-Miyaura-Reaktion ermittelt werden, um mit diesen dann als Suzuki-Miyaura-Standardreaktion u.a. weitere Screeningversuche bzgl. Parameteroptimierung der Hochleistungsmühle „**Pulverisette 7**“ durchführen zu können. Die Reaktionsführung 1 (**RF 1**) wurde in zwei Achatbechern (V = 45 mL) und sechs Achatmahlkugeln (∅ = 15 mm) je Becher bei 800 U/min und einer Mahldauer von 10 min durchgeführt. Reaktionsführung 2 (**RF 2**) wurde in der Mikrowellenapparatur „praktika“ (siehe Kapitel 5; Abb. 5.03) mit folgendem Mikrowellenprogramm bestrahlt: 15 min, 150 °C, 300 W. Dieses Programm wird bei allen nachfolgenden Versuchsserien angewendet und nicht weiter explizit erwähnt. Der Ansatz für die Suzuki-Miyaura-Reaktion ist folgendermaßen zusammengestellt:

„solid reagent system“ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**I-III**) bzw. KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1-4**): 5 g,

Pd(OAc)<sub>2</sub>: (0.18 mmol),

Phenylboronsäure: (6.2 mmol),

Edukt: Arylbromide: (5 mmol).

##### 3.2.1 Resultate mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Abb. 3.09 sind die Resultate der ersten Screeningreihe (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**I-III**)) dargestellt. Dabei handelt es sich um sog. „Blindversuche“ bezüglich des „solid reagent system“ ohne KF-Zusatz. Als Modellreaktion diente die Suzuki-Miyaura-Reaktion von vier Arylbromiden (4-Bromacetophenon; 4-Bromtoluol; 4-Bromnitrobenzol; 4-Bromanisol), Phenylboronsäure und Palladiumacetat als Katalysator.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

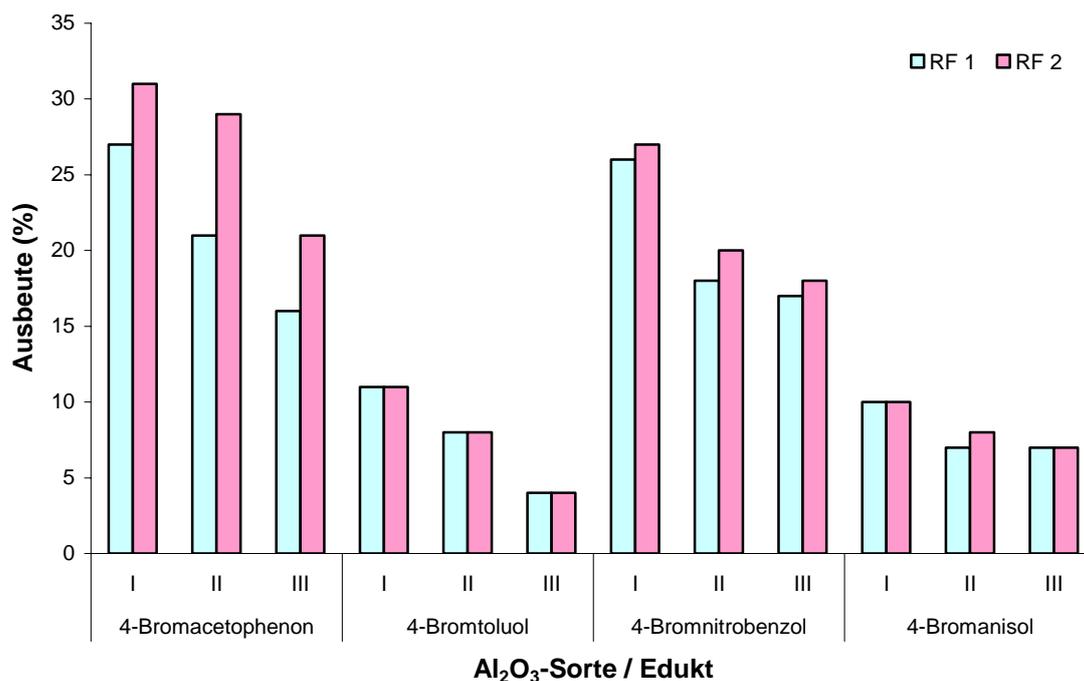


Abbildung 3.09: Zusammenfassung der Ergebnisse der ersten Screeningreihe (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I-III)) / **RF 1**: 2 Achat-MB (V = 45 mL), 6 Achat-MK (Ø = 15 mm) (AA) je Becher, 800 U/min, 10 min / **RF 2**: Mikrowellenapparatur „praktika“ (15 min, 150 °C, 300 W) / Ansatz: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I-III) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: Arylbromide (5 mmol)

Es lässt sich ein Trend bzgl. der Reaktivität der Edukte erkennen: 4-Bromacetophenon > 4-Bromnitrobenzol > 4-Bromtoluol = 4-Bromanisol. Hierbei kommt der Einfluss des jeweiligen Substituenten zum Tragen. Substituenten, welche elektronenziehend wirken (z.B. Acetyl- und Nitrogruppe), destabilisieren die betreffende C-Br-Bindung und erleichtern den Reaktionsablauf. Substituenten, die elektronenschiebend wirken (z.B. Methyl- und Methoxygruppe), stabilisieren die betreffende C-Br-Bindung und erschweren den Reaktionsablauf. **RF 2** sorgt in den meisten Fällen für bessere Ausbeuten des gewünschten Zielproduktes als **RF 1**. Setzt man nur die reinen Aluminiumoxide ohne basische Komponente ein, ist der mechanochemische Umsatz in der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ sehr gering.

Es kann die folgende Verallgemeinerung getroffen werden: Ist der mechanochemische Umsatz (**RF 1**) gering, so führt eine anschließende Bestrahlung im Mikrowellenfeld (**RF 2**) zu einer Ausbeutesteigerung. Für die Aluminiumoxidsorten lässt sich folgende Reihenfolge bzgl. der Reaktivität ermitteln: (I) > (II) > (III). Dies ist verwunderlich, da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) laut pH-Wert-Messung das am wenigsten basische Aluminiumoxid ist. Im Allgemeinen sind die erarbeiteten Ergebnisse nicht zufriedenstellend – die

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Maximalausbeute, die mit dem Edukt 4-Bromacetophenon erzielt wird, liegt nach **RF 1** bei ca. 27% und nach **RF 2** bei 32%. Anhand dieser Screeningreihe lässt sich deutlich erkennen, dass ohne eine basische Komponente und mit nachgeschalteter Mikrowellenbestrahlung die Suzuki-Miyaura-Reaktion nur bedingt erfolgreich stattfinden kann und die Resultate nicht zufriedenstellend sind.

#### 3.2.2 Resultate mit KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Abb. 3.10 sind die Resultate der zweiten Screeningreihe (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**1-4**) mit 32 Ma% KF) dargestellt. Als Modellreaktion diente die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit vier Arylbromiden als Eduktquelle.

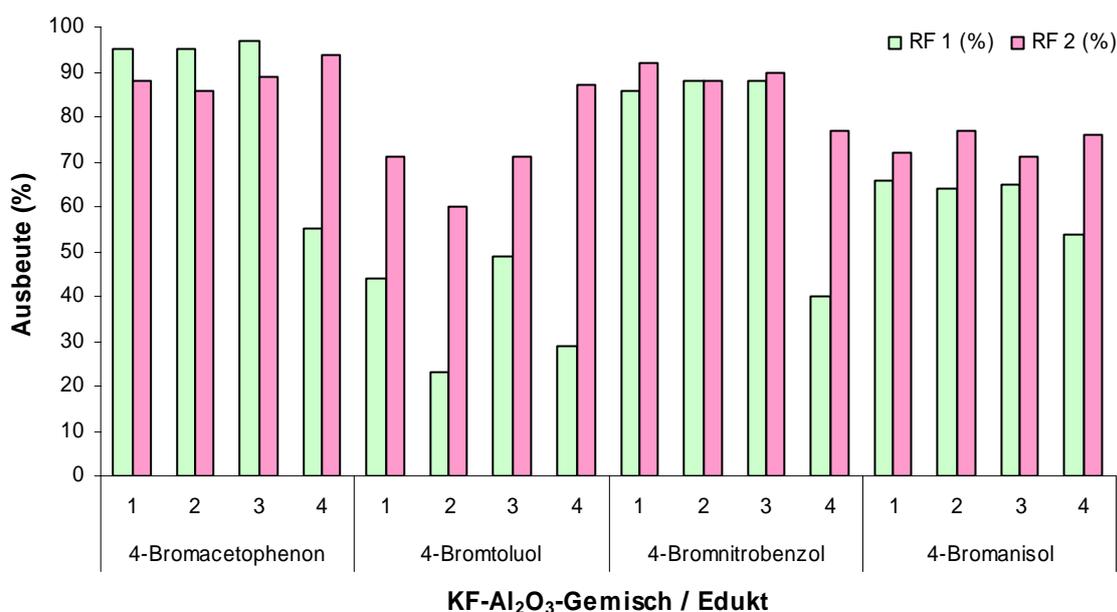


Abbildung 3.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der zweiten Screeningreihe (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**1-4**) mit 32 Ma% KF-Anteil) / **RF 1**: 2 Achat-MB (V = 45 mL), 6 Achat-MK (Ø = 15 mm) (**AA**) je Becher, 800 U/min, 10 min / **RF 2**: Mikrowellenapparatur „praktika“ (15 min, 150 °C, 300 W) / Ansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1-4**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: Arylbromide (5 mmol)

Betrachtet man den Einfluss der Reaktionsführungen, so stellt man fest, dass im Fall von Edukt 4-Bromacetophenon bei drei von vier KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen **RF 1** zu besseren Ausbeuten des gewünschten Zielproduktes führt. Bei den Edukten 4-Bromtoluol, 4-Bromnitrobenzol und 4-Bromanisol führt **RF 2** zu besseren Ausbeuten. Es lässt sich für die

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

verschiedenen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme ein Trend des Edukteinflusses bezüglich der Ausbeute des jeweiligen Zielproduktes erkennen: Die Ergebnisse der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme bestätigen den Trend bzgl. des Substituenteneinflusses, welcher bei den Aluminiumoxiden bereits beobachtet wurde. Die besten Resultate für beide Reaktionsführungen werden mit dem Substrat 4-Bromacetophenon erzielt. Daher wurde dieses Edukt als Standardedukt in der Standardversion der Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt, mit deren Hilfe noch eine Vielzahl von Experimenten und Untersuchungen durchgeführt wurde. Möchte man den Einfluss der unterschiedlichen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme, welche aufgrund der Wahrung der Vergleichbarkeit alle den gleichen KF-Anteil (32 Ma%) besitzen, auf das Kupplungsergebnis untersuchen, so lassen sich folgende Aussagen treffen: Mit KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**) werden mit fast allen eingesetzten Edukten die geringsten Ausbeuten bei **RF 1** erzielt. Mit Edukt 4-Bromacetophenon und 4-Bromanisol lassen sich keine großen Differenzen zwischen den einzelnen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen bei den beiden angewandten Reaktionsführungen feststellen. Bei den Substraten 4-Bromtoluol und 4-Bromnitrobenzol kommt es zu kleineren Diskrepanzen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Endergebnisse der Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion von mehreren Parametern abhängen:

*Welches Edukt und „solid reagent system“ kommt zum Einsatz?*

*Mit welcher Reaktionsführung wird die Reaktion durchgeführt?*

Es wurde nachgewiesen, dass die Anwesenheit der Basenkomponenten in Form von KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der Suzuki-Miyaura-Reaktion zur Ausbeutesteigerung der betreffenden Zielprodukte führt. Die Bestätigung, dass die Suzuki-Miyaura-Reaktion nur bei Beteiligung einer Base erfolgreich durchgeführt werden kann, wurde hiermit erbracht.

Erzielt man mit der Suzuki-Miyaura-Reaktion bereits mit der **RF 1** gute bis sehr gute Resultate, ist eine nachfolgende Bestrahlung im Mikrowellenfeld (**RF 2**) nicht mehr unbedingt erforderlich.

Mit dem Edukt 4-Bromacetophenon und KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) werden die besten Ergebnisse erzielt. Daher wird dieses Substrat und dieses „solid reagent system“ Anwendung in der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion finden.

Mit KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1-3**) werden mit allen vier Edukten bessere Ergebnisse erzielt als mit KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**). Ein Grund hierfür liegt im relativ hohen Wassergehalt, der durch Eigensynthese hergestellten

„solid reagent system“. Dies führt zu einem höheren Einfluss auf die Mikrowellenaktivität des Reaktionsgemisches (**RF 2**).

Des Weiteren könnte das Wasser auch als Reaktionsvermittler oder sogar Ligand für das Palladium im Suzuki-Miyaura-Kreislauf (Schema 3.03) dienen, um dessen Komplexe zu stabilisieren.

#### 3.3 Ergebnisse mittels Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“

In diesem Kapitel werden die Versuchsserien diskutiert, welche mittels der Planeten-Mikromühle durchgeführt wurden. Speziell werden im Einzelnen folgende Experimentalreihen ausgewertet: Blindversuche ohne Palladium, Vergleich Mörser und Pistill vs. Planeten-Mikromühle, Variation der Trägermaterialkomponenten, der Arylhalogeniden und der Boronsäurekomponenten sowie ausgewählte Versuche in der Mikrowellenapparatur. Als Schwerpunkt der Untersuchungen in dieser Hochleistungsmühle stellten sich die Untersuchungen der Parametervariation an der „**Pulverisette 7**“ und die daraus resultierende statistische Versuchsplanung am Bsp. der Suzuki-Miyaura-Reaktion mit 4-Bromtoluol als Edukt heraus.

Außerdem sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse des „scale-up“-Versuchs der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion in der Planetenkugelmühle „**Pulverisette 5**“ diskutiert werden.

##### 3.3.1 Blindversuche: Standardansatz ohne Pd-Katalysator

Die Reaktionsführung 1 (**RF 1**) wurde in der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ mit zwei Achatbechern ( $V = 45 \text{ mL}$ ) und sechs Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ) je Becher bei 400 U/min und einer Mahldauer von 10 min durchgeführt. Bei Reaktionsführung 2 (**RF 2**) wurde das Substratgemisch in der Mikrowellenapparatur „praktika“ bestrahlt. Der Ansatz für die Suzuki-Miyaura-Reaktion ist folgendermaßen zusammengestellt: Trägersystem (KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**2**) (5 g), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Eduk: 4-Bromacetophenon (5 mmol). Diese Reaktionsbedingungen gelten für die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse der Versuchsserie ohne Palladiumkatalysator und werden nicht weiter erwähnt. In Tab. 3.09

### 3. Ergebnisse und Diskussion

sind die Ergebnisse der Suzuki-Miyaura-Reaktion ohne Palladiumkatalysator zusammengefasst.

Tabelle 3.09: Ergebnisse des Standardansatzes der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> ohne Palladium als Katalysator

<b>Reaktionsführung</b>	<b>altes Material<sup>[b]</sup></b>	<b>neues Material</b>
<b>RF 1</b>	2%	0%
<b>RF 2</b>	7%	0%

<sup>[a]</sup> Reaktionsbedingungen: RF 1: AA, (V = 45 mL); 6 MK ( $\varnothing$  = 15 mm), 800 U/min; 10 min; RF 2: Mikrowellenapparatur „praktika“ (15 min, 150 °C, 300 W) <sup>[b]</sup> Anmerkung: ca. 200-300 Versuche wurden bereits mit diesem Material durchgeführt.

Tab. 3.09 sind zwei wesentliche Informationen zu entnehmen. Zum einen kommt es bei häufigem Gebrauch der Mahlutensilien wie Mahlbecher und -kugeln zu einem „Memory-Effekt“ des Mahlmaterials. Das bedeutet, dass sich Palladiumpartikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich am Material angelagern müssen und somit auf den Reaktionsablauf Einfluss nehmen könnten. Analytische Untersuchungen diesbezüglich fanden allerdings noch nicht statt. Um diese These reaktionstechnisch bestätigen zu können, wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit neuen Mahlutensilien ohne Palladiumkatalysator durchgeführt. Die Resultate bestätigen die Annahme, dass die C-C-Kupplungsreaktion ohne Katalysator nicht abläuft. Dies führt zum anderen zu der Aussage, dass die metallkatalysierten C-C-Kupplungsreaktionen ohne Katalysator nicht erfolgreich durchgeführt werden können. Hiermit konnte auch die in der Zwischenzeit zurückgenommene Annahme von Leadbeater und seinen Mitarbeitern widerlegt werden, dass die Suzuki-Kupplung übergangsmetallfrei erfolgreich abläuft.<sup>[136]</sup>

#### 3.3.2 Vergleich Mörser und Pistill vs. „Pulverisette 7“

Bei diesem angestrebten Vergleich wurden für die Handmahlung Mörser und Pistill aus Porzellan verwendet. Das Probengemisch wurde 5 min „per Hand“ mit Mörser und Pistill von verschiedenen Versuchspersonen vermahlen. Die Aufarbeitung und Analyse erfolgte standardgemäß. Zum Vergleich mit der maschinellen Vermahlung („Pulverisette 7“)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

wurden Resultate aus vorangegangenen Versuchen herangezogen. Die Planeten-Mikromühle wird unter folgenden Bedingungen betrieben: Die zwei Mahlbecher aus gehärtetem Stahl und einem Füllvolumen von je 45 mL wurden mit jeweils sechs Mahlkugeln aus Achat ( $\varnothing = 15$  mm) bestückt und bei 200 U/min 5 min lang in Betrieb genommen. In der Reaktionsführung 2 (**RF 2**) wurde das Substanzgemisch in der Mikrowellenapparatur „praktika“ bestrahlt.

In Abb. 3.11 sind die Ergebnisse aus dem Vergleich Handmahlung vs. „**Pulverisette 7**“ dargestellt.

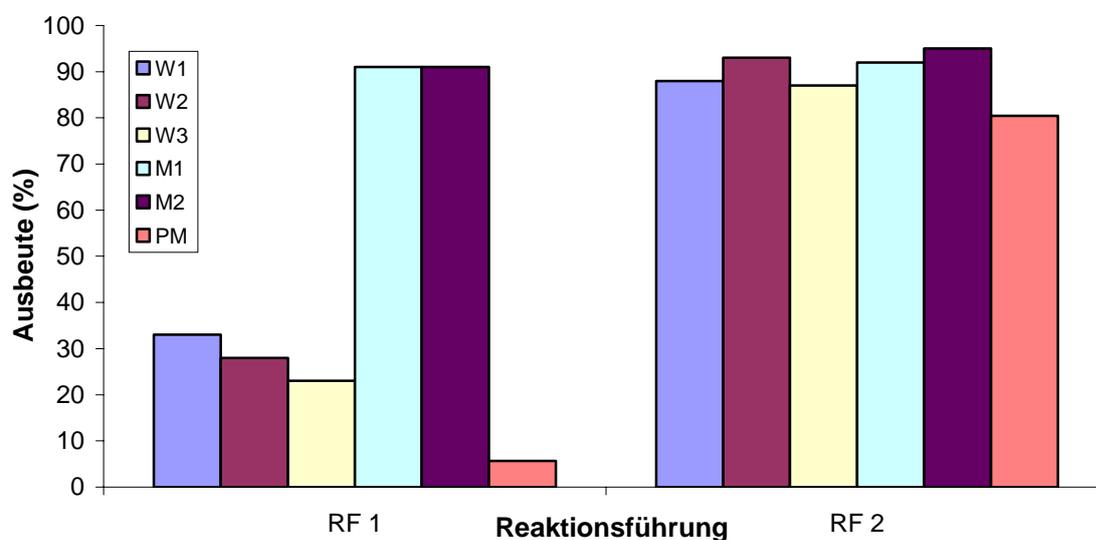


Abbildung 3.11: Ergebnisse des Vergleichs Handmahlung vs. „**Pulverisette 7**“ / **RF 1**: 2 gehärtete Stahl-MB ( $V = 45$  mL), 6 Achat-MK ( $\varnothing = 15$  mm) (SA) je Becher, 200 U/min, 5 min / **RF 2**: Mikrowellenapparatur „praktika“ (15 min, 150 °C, 300 W) / Standardansatz:  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (**2**) (5 g),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), W = weiblich; M = männlich; PM = Planetenkugelmühle

Natürlich sind die wirkenden Kräfte bei einer Handvermahlung der Probe subjektiv zu betrachten und von der Person abhängig, welche den Versuch durchführt. Unterschiede zwischen weiblichen und männlichen Probanden sind unverkennbar. Die erzielten Resultate deuten darauf hin, dass eine Handvermahlung (Mahldauer: 5 min) mit Mörser und Pistill im Vergleich zur mechanochemischen Vermahlung mittels „**Pulverisette 7**“ (200 U/min, Mahldauer: 5 min) zu besseren Ausbeuten bei beiden Reaktionsführungen führt: **RF 1** => 20% / **RF 2** => 85%! Die Ausbeutesteigerung nach **RF 2** beträgt ca. 60% bei der Handvermahlung, bei der mechanochemischen Vermahlung ca. 75%. Würde man sich nur auf **RF 1** konzentrieren und die anschließende Behandlung mit einer

Mikrowellenapparatur nicht durchführen, so wäre die Handvermahlung unter den hier gewählten Reaktionsparametern und -bedingungen (für die männlichen Probanden) der „Gewinner“ des Vergleichs. Allerdings ist der Energieaufwand der durchführenden Person erheblich, so dass eine maschinell durchgeführte Mahlung erstrebenswert ist.

#### 3.3.3 Variation der „solid reagent system“-Komponenten

Die Publikation von Baba<sup>[122]</sup> und dessen Mitarbeiter rückte in den Fokus bzgl. der Erweiterung der Palette der „solid reagent system“ um diese in einer Suzuki-Miyaura-Standardreaktion zu testen und miteinander zu vergleichen.

In der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) wurde die Planetenkugelmühle „**Pulverisette 7**“ unter folgenden Bedingungen betrieben: Die zwei Mahlbecher aus gehärteten Stahl mit einem Füllvolumen von je 45 mL wurden mit jeweils sechs Mahlkugeln aus Achat ( $\varnothing = 15$  mm) bestückt und bei 400 U/min 10 min lang in Betrieb genommen. Bei der Reaktionsführung 2 (**RF 2**) wurde das Substratgemisch in der Mikrowellenapparatur „praktika“ bestrahlt. Die Bedingungen für **RF 2** sind Kapitel 5 (Experimenteller Teil) zu entnehmen.

In der folgenden Tab. 3.10 werden die Ergebnisse der Versuchsserie bzgl. der Eignung der unterschiedlichen Systeme für die Suzuki-Standardreaktion von 4-Bromacetophenon und Phenylboronsäure zu 4-Acetylbiphenyl (vgl. Schema 2.05) diskutiert. Dabei liegt der Fokus der Auswertung auf der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) und Reaktionsführung 2 (**RF 2**) sowie dem enthaltenen H<sub>2</sub>O-Gehalt nach dem Mahlprozess. Unter folgenden Bedingungen wurde die Planetenkugelmühle „**Pulverisette 7**“ betrieben: Die zwei Mahlbecher aus gehärtetem Stahl mit einem Füllvolumen von je 45 mL wurden mit jeweils sechs Mahlkugeln aus Achat ( $\varnothing = 15$  mm) bestückt und bei 400 U/min 10 min lang in Betrieb genommen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.10: Ergebnisse der Suzuki-Miyaura-Reaktion<sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) mit verschiedenen anorganischen „solid reagent system“

Nr.	solid reagent system	Ausbeute [%]		H <sub>2</sub> O-Gehalt [%] <sup>[b]</sup>
		RF 1	RF 2	
1	srs-(II) (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (II))	14	16	6
2	srs-2 (KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2))	92	94	20
3	srs-2a ((2) calc.)	44	49	12
4	srs-2c ((2) + Pd + DCM)	84	98	-
5	srs-2d 2c ((2) + Pd + dest. H <sub>2</sub> O)	72	97	-
6	srs-4 (KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4))	48	70	5
7	srs-4a ((4) + dest. H <sub>2</sub> O)	59	95	14
8	srs-6 (KOH)	53	57	-
9	srs-7 (KF)	58	90	-

<sup>[a]</sup> Reaktionsbedingungen: **RF 1**: SA, (V = 45 mL); 6 MK ( $\varnothing$  = 15 mm), 800 U/min; 10 min, **RF 2**: Mikrowellenapparatur „praktika“ (15 min, 150 °C, 300 W); Standardansatz: solid reagent system (srs) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol) <sup>[b]</sup> TGA: Für Auswertung wird eine Temperatur von **400 °C** als Fixpunkt herangezogen; Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C, gemahlene Proben; srs = solid reagent system

Die Resultate aus Tab. 3.10 liefern erneut die Bestätigung, dass die Suzuki-Miyaura-Kupplung nicht ohne eine basische Komponente erfolgreich ablaufen kann (siehe Tab. 3.10, Nr. 1). Dies gilt sowohl für **RF 1** als auch für **RF 2**. Wie bereits erwähnt, bezieht das System KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seine Basizität aus den vorhandenen Fluorid- und Hydroxidationen, welche bei der Reaktion von Kaliumfluorid und Aluminiumoxid entstehen (vgl. Gl. 3.01). Kaliumfluorid sowie Kaliumhydroxid wurden ebenfalls als Basenkomponente in der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion getestet. Diese beiden Substrate weisen eine geringere Basizität als das Gemisch KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf. Dies macht sich in den erzielten Ausbeuten bemerkbar (siehe Tab. 3.10, Nr. 8-9), welche geringer ausfallen als z.B. mit dem Standardsystem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) (siehe Tab. 3.10, Nr. 2). Es ist von Bedeutung, dass die Art der Trägerherstellung Einfluss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften (Basizität) der Oberfläche des KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Materials nimmt. Die bereits im Kapitel 3.1 bei den thermogravimetrischen Untersuchungen der Aluminiumoxide sowie KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme getroffenen Aussagen bzgl. der Möglichkeit des H<sub>2</sub>O-Eintrags während des Mahlvorgangs konnten anhand der Ergebnisse aus Tab. 3.10 bestätigt werden. Das der H<sub>2</sub>O-Gehalt im

### 3. Ergebnisse und Diskussion

„solid reagent system“ einen Einfluss auf **RF 1** ausübt, macht das Ergebnis des kommerziell erworbenen Systems KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**) deutlich (siehe Tab. 3.10, Nr. 6). Dieses weist einen deutlich geringeren H<sub>2</sub>O-Gehalt als z.B. das Standardsystem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) auf. Dies macht sich in der niedrigeren Ausbeute des Zielproduktes der Suzuki-Miyaura-Reaktion (siehe Schema 2.05) bemerkbar. Eine Aktivierung des kommerziell erworbenen Materials mittels H<sub>2</sub>O-Zusatz führt zwar zur Ausbeutesteigerung, allerdings liegen die Werte immer noch unter denen, welche mit KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) erzielt werden (siehe Tab. 3.10; Nr. 7). Deaktiviert man das Standardsystem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) durch Calcinierung (2h / 300 °C), d.h., entzieht man dem Gemisch H<sub>2</sub>O, führt dies zur Ausbeuterniedrigung (siehe Tab. 3.10; Nr. 3). Der Zusatz von Pd(OAc)<sub>2</sub> in Dichlormethan (DCM) oder dest. H<sub>2</sub>O zum anorganischen „solid reagent system“ KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) führt zu keiner Ausbeutesteigerung (siehe Tab. 3.10; Nr. 4-5) bei Anwendung von **RF 1**.<sup>[137]</sup> **RF 2** führt bis auf srs-**II**, srs-**2a** und srs-**6** zur Ausbeutesteigerung.

Das KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System (**2**) mit einer KF-Beladung von 32 Ma% erzielte hinsichtlich der Suzuki-Miyaura-Kupplung für alle beiden Reaktionsführungen das beste Ergebnis (siehe Tab. 3.10; Nr. 2). Der Wert der KF-Beladung der selbst hergestellten „solid reagent system“ ergibt sich in Anlehnung an die KF-Beladung des kommerziell erhältlichen Materials um die Vergleichbarkeit untereinander zu wahren. In Vorversuchen wurden Systeme mit unterschiedlichem KF-Gehalt im Bereich von 10 – 50 Ma% hergestellt um den Einfluss des KF-Gehalts hinsichtlich der Suzuki-Miyaura-Reaktion zu untersuchen. Die Ergebnisse diesbezüglich sind nach **RF 1** in Tab. 3.11 dargestellt.<sup>[131]</sup>

Tabelle 3.11: Einfluss der KF-Konzentration im „solid reagent system“ auf die Ausbeute der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05)

Nr.	KF-Gehalt [Ma%]	Ausbeute [%]
1	10	42
2	20	94
3	30	97
4	32	94
5	40	94
6	50	96

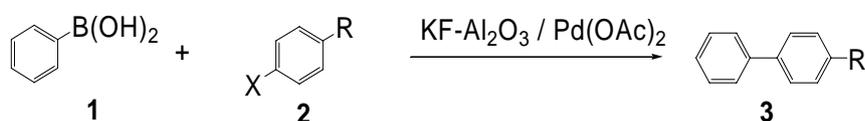
<sup>[a]</sup> Reaktionsbedingungen: **RF 1**: SA, (V = 45 mL); 6 MK (Ø = 15 mm), 800 U/min; 10 min; Standardansatz: „solid reagent system“ (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3.11 ist zu entnehmen, dass mit einer niedrigen KF-Konzentration mangelhafte Ausbeuten bzgl. des Zielproduktes der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion erzielt werden (siehe Tab. 3.11; Nr. 1). Im KF-Konzentrationsbereich von 20 – 50 Ma% liegen die Ausbeuten des gewünschten Zielproduktes oberhalb von 90%. Zwecks der Vergleichbarkeit mit dem kommerziell erhältlichen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems wurde für das Standardmaterial des „solid reagent system“ eine KF-Beladung von 32 Ma% gewählt.<sup>[131]</sup>

#### 3.3.4 Variation der Arylhalogenide

Bei dieser Versuchsserie stand die Reaktionsführung 1 (**RF 1**) im Mittelpunkt der Untersuchungen. Auf eine weitere Trennung des Ansatzes mit anschließender Mikrowellenbestrahlung (**RF 2**) wurde verzichtet. In Schema 3.01 wird die hierfür modifizierte Form der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion von Phenylboronsäure (**1**) und dem jeweiligem Arylhalogenid (**2**) zum entsprechenden Kupplungsprodukt (**3**).



Schema 3.01: Modifizierte Form der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion: Phenylboronsäure (**1**) reagiert mit Arylhalogenid (**2**) zum entsprechenden Kupplungsprodukt (**3**)

Tabelle 3.12: Ergebnisse der mechanochemischen Behandlung (**RF 1**) der Suzuki-Miyaura-Reaktion<sup>[a]</sup> mit unterschiedlichen Arylhalogeniden

Nr.	Arylhalogenid	X	R	Ausbeute [%]
1	4-Chloracetophenon	Cl	COCH <sub>3</sub>	0
2	4-Chlortoluol	Cl	CH <sub>3</sub>	0
3	4-Chloranisol	Cl	OCH <sub>3</sub>	0
4	Chlorbenzol	Cl	H	6
5	4-Bromacetophenon	Br	COCH <sub>3</sub>	94

### 3. Ergebnisse und Diskussion

6	4-Bromtoluol	Br	CH <sub>3</sub>	70
7	4-Bromanisol	Br	OCH <sub>3</sub>	93
8	Brombenzol	Br	H	98
9	4-Bromnitrobenzol	Br	NO <sub>2</sub>	84
10	3-Bromtoluol	Br	CH <sub>3</sub>	62
11	2-Brombenzoesäuremethylester	Br	COOCH <sub>3</sub>	95
12	2-Brommesitylen	Br	-	18
13	4-Iodacetophenon	I	COCH <sub>3</sub>	97
14	4-Iodtoluol	I	CH <sub>3</sub>	37
15	4-Iodanisol	I	OCH <sub>3</sub>	30
16	Iodbenzol	I	H	53

[a] Reaktionsbedingungen: RF 1: SA, (V = 45 mL); 6 MK (Ø = 15 mm), 800 U/min; 10 min, Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Arylhalogenid: (5 mmol)

Für diese Untersuchungen des Einflusses der Edukte auf den Verlauf der Suzuki-Miyaura-Reaktion gewählten Reaktionsbedingungen ergibt sich folgende Reihenfolge der Arylhalogenide beginnend mit der geringsten Aktivität: Arylchloride < Aryliodide < Arylbromide.<sup>[137]</sup>

Diese in Tab. 3.12 zusammengefassten Ergebnisse bestätigen nicht die in der Literatur schon häufig aufgestellte Schlussfolgerung, dass die Reaktivität der Halogene von Iod über Brom zum Chlor abnimmt.<sup>[138-139]</sup> In diesem speziellen Fall liefern die Arylbromide sogar bessere Ergebnisse als die Aryliodide. Mögliche Ursachen für diese Reihenfolge der Reaktivität der Halogene können in der Bindungslänge sowie der Elektronegativität der Halogene liegen. Betrachtet man die Bindungslängen für unsubstituierte Halogenaromaten (Iod: ca. 2.158 Å; Brom: ca. 1.891 Å; Chlor: ca. 1.725 Å), so weist Iod die längste Bindungslänge auf und diese kann somit besser gebrochen werden.

Des Weiteren kann man die Halogene nach ihrem Elektronegativitätswert ordnen: Iod = 2.5; Brom = 2.8 und Chlor = 3.0 (Pauling-Werte). Ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Atombindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen, ist die Elektronegativität. Die Elektronegativität kann daher als Anhaltspunkt für die Polarität und den Ionenbindungscharakter einer Bindung genommen werden: Je höher der Unterschied in der Elektronegativität der gebundenen Elemente, desto polarer ist die Bindung. Iod weist von den drei untersuchten Halogenen die günstigsten Parameter auf, um eine angestrebte Kupplungsreaktion durchzuführen. Für Arylchloride lässt sich ihre geringe Reaktivität in

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

der Suzuki-Miyaura-Reaktion anhand der beiden aufgeführten Gründe (Bindungslänge und Elektronegativität) plausibel erklären. Unklar ist die umgekehrte Aktivität der Arylbromide- und iodide. Allerdings wurde die hier gefundene Anordnung der betreffenden Arylhalogenide bereits von anderen Forschungsgruppen publiziert.<sup>[121,140]</sup> Mögliche Ursachen für die höhere Reaktivität der Arylbromide könnten in den vorliegenden Reaktionsbedingungen liegen. Eine weitere Erklärung für dieses Phänomen könnten die unterschiedlichen Bindungsenergien von Brom und Iod zu den entsprechenden möglichen Bindungspartnern liefern.

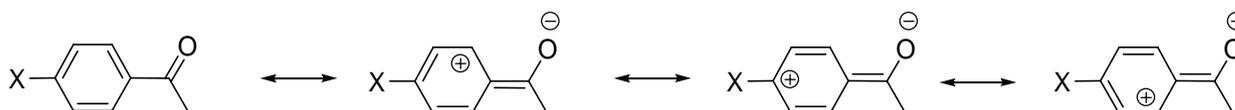
Des Weiteren soll bei dieser Versuchsserie der Substituenteneffekt in den Fokus der Untersuchungen rücken. Bei der Wahl der Substrate wurde darauf geachtet, dass sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten hinsichtlich ihres Einflusses auf den Ablauf der Suzuki-Miyaura-Reaktion untersucht werden. Zum einen gibt es den induktiven Effekt (kurz: I-Effekt). Es handelt sich dabei um einen ladungsverändernden Effekt, der sowohl als **+I-Effekt** („elektronenschiebend“) als auch als **-I-Effekt** („elektronenziehend“) auftritt. Er wird durch funktionelle Gruppen oder auch durch einzelne Atome ausgelöst. Die Ursache dieses Effektes ist eine Asymmetrie in der Verteilung der Elektronen in einer Elektronenpaarbindung. Zwei Atome, die durch diese Elektronenpaarbindung verbunden sind, teilen sich zwei Elektronen. Diesen Elektronen ist kein fester Platz zugewiesen, sondern sie sind innerhalb dieser Bindung frei beweglich. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen ist bei demjenigen Atom mit der höheren Elektronegativität am größten. Man unterscheidet zwei Arten von I-Effekten: den +I-Effekt (sprich: positiver induktiver Effekt) und den -I-Effekt (sprich: negativer induktiver Effekt). Ein elektronegativeres Atom übt einen -I-Effekt aus, sodass sich die Elektronendichte bei dem anderen Atom verringert. Bei einem +I-Effekt werden die Elektronen von dem einen Atom weggeschoben und somit die Elektronendichte an dem anderen Atom erhöht. Die Bindung weist nun einen Dipolcharakter auf, der durch  $\delta^+$  am Atom mit der geringeren Ladungsdichte und  $\delta^-$  am Atom mit der hohen Ladungsdichte gekennzeichnet wird.

Zum anderen gibt es den mesomeren Effekt (kurz: M-Effekt). Mesomere Effekte beeinflussen jede weitere Reaktion an der betreffenden Stelle im Molekül. Sie bestimmen, an welcher Position – also an welchem Atom – eine weitere Reaktion wahrscheinlich

### 3. Ergebnisse und Diskussion

ablaufen wird. Außerdem ergeben sich mehr mesomere Grenzformeln, wodurch das Molekül stabilisiert wird.

Somit lässt sich erklären, warum mit der Methylgruppe (-CH<sub>3</sub>) als Substituent geringere Ausbeuten erzielt werden als mit der Acetylgruppe (-COCH<sub>3</sub>). Die Methylgruppe hat einen +I-Effekt und wirkt somit elektronenschiebend auf das Ringsystem. Dadurch wird die C-X-Bindung im betreffenden Arylhalogenid (**2**) (vgl. Schema 3.01) gestärkt und der weitere Reaktionsablauf erschwert. Die Acetylgruppe wird durch einen -M-Effekt charakterisiert. Dies führt dazu, dass die Acetylgruppe elektronenziehend auf das Ringsystem wirkt und somit die C-X-Bindung im betreffenden Arylhalogenid (**2**) (vgl. Schema 3.01) geschwächt und der weiteren Reaktionsablauf erleichtert wird.<sup>[137]</sup> Im Schema 3.02 sind mögliche Mesomerie-Formeln des 4-Bromacetophenons dargestellt.



Schema 3.02: Mögliche Mesomerie-Formeln von 4-Bromacetophenon

#### 3.3.5 Variation der Boronsäure-Komponenten

Bei dieser Versuchsserie stand die Reaktionsführung 1 (**RF 1**) im Mittelpunkt der Untersuchungen. Auf eine weitere Trennung des Ansatzes mit anschließender Mikrowellenbestrahlung (**RF 2**) wurde verzichtet. **RF 1** wurde in der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ mit zwei gehärteten Stahlbechern (V = 45 mL) und sechs Achatmahlkugeln (∅ = 15 mm) je Becher bei 800 U/min und einer Mahldauer von 10 min durchgeführt.

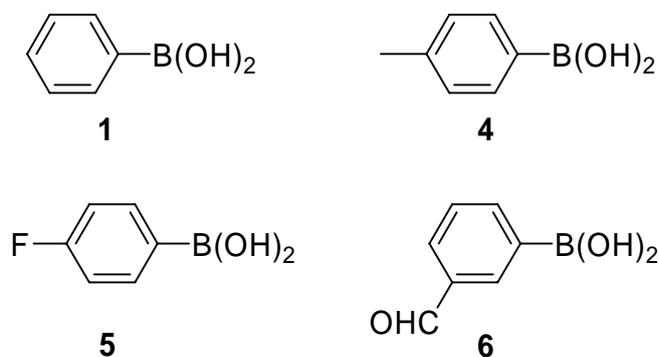
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.13: Ergebnisse der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> mit unterschiedlichen Boronsäuren

Boronsäure-Komponente	Ausbeute [%]
Phenylboronsäure ( <b>1</b> )	94
4-Tolylboronsäure ( <b>4</b> )	98
4-Fluorophenylboronsäure ( <b>5</b> )	88
3-Formylphenylboronsäure ( <b>6</b> )	9

[a] Reaktionsbedingungen: RF 1: SA, (V = 45 mL); 6 MK ( $\varnothing = 15$  mm), 800 U/min; 10 min, Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Arylhalogenid: 4-Bromacetophenon (5 mmol)

Im Schema 3.03 sind die verschiedenen Boronsäure-Komponenten dargestellt.



Schema 3.03: Die in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen verschiedenen Boronsäuren: Phenylboronsäure (**1**), 4-Tolylboronsäure (**4**), 4-Fluorophenylboronsäure (**5**) und 3-Formylphenylboronsäure (**6**)

Boronsäuren mit Substituenten in *para*-Position beeinflussen die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion positiv und führen zu guten Ergebnissen mit Ausbeuten  $\geq 90\%$  (siehe Tab. 3.13). Wohingegen Substituenten in *meta*-Position zu einer dramatische Abnahme der Ausbeute bzgl. des gewünschten Zielproduktes der Suzuki-Kupplung führen (siehe Tab. 3.13).<sup>[118,137]</sup>

#### 3.3.6 Parametervariation am Beispiel des Standardansatzes

Bei der Durchführung diverser Vorversuche bzgl. der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion (vgl. Schema 2.05) mit unterschiedlichen Parametereinstellungen an der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (classic line) wurden Irregularitäten bezogen auf die Ausbeuten des Zielprodukts 4-Acetylbiphenyl (**3**) beobachtet. Inspiriert von diesen Resultaten wurden Untersuchungen angestrebt, um einen möglichen Einfluss der Geräteparameter<sup>[12]</sup> auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion festzustellen und ein Optimum der Parametereinstellungen zu ermitteln. Abb. 3.22 zeigt fünf Geräteparameter, welche man u.a. an der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ variieren kann.

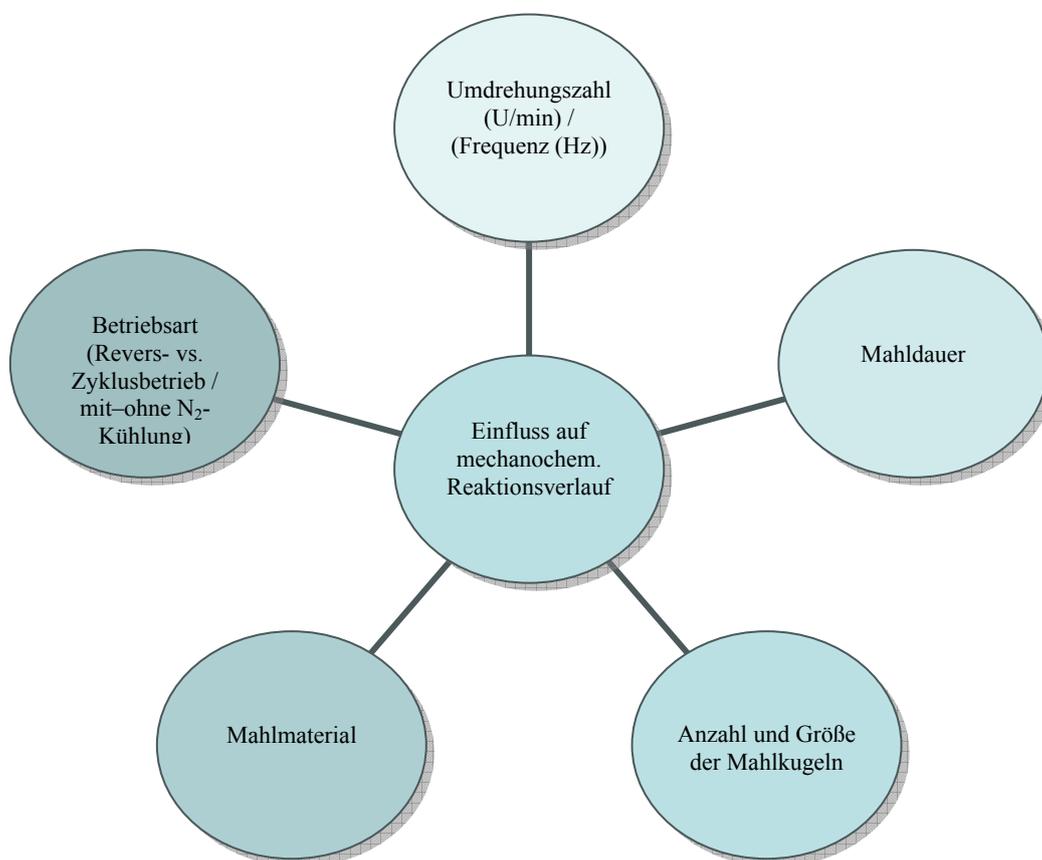


Abbildung 3.12: Einfluss der einzelnen Geräteparameter auf den Reaktionsverlauf der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion (vgl. Schema 2.05)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Bei den zu untersuchenden Geräteparametern der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (classic line) handelt es sich um: Umdrehungszahl, Mahldauer, Anzahl und Größe der Mahlkugeln, Mahlmaterial und Betriebsart.

Eine Vielzahl von Mahlmaterial kann bei der mechanochemischen Behandlung zum Einsatz kommen. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien werden in Tab. 3.14 vorgestellt.

Tabelle 3.14: Eigenschaften der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen Mahlmaterialien

<b>Abkürzung</b>	<b>Mahlmaterial</b>	<b>Hauptbestandteil</b>	<b>Masse einer Mahlkugel [g]</b>
<b>S</b>	gehärteter Stahl	$\text{Fe}_{87}\text{Cr}_{13}$	14.0
<b>A</b>	Achat	$\text{SiO}_2$	4.7
<b>Z</b>	Zirkonoxid	$\text{ZrO}_2$	10.4

Mit der Limitierung auf diese drei Mahlmaterialien wird das komplette Feld bzgl. Dichte und Masse (siehe Tab. 2.01) aller mögliche Mahlmaterialien abgedeckt. Das Mahlgut muss eine geringere Härte als das Mahlmaterial besitzen, da es sonst zu Erosionen kommen kann. Es besteht auch die Möglichkeit verschiedene Materialien miteinander zu kombinieren, wobei die Mahlkugeln eine geringere Dichte als der Mahlbecher aufweisen müssen. Daher war es möglich, Versuche auch mit der Kombination gehärtete Stahlmahlbecher und Achatmahlkugeln durchzuführen. Insgesamt stehen vier Mahlmaterialkombination für den Einsatz in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zur Verfügung: **SS**, **AA**, **ZZ** und **SA**, wobei der erste Buchstabe für das Bechermaterial steht und der zweite Buchstabe für das Mahlkugelmateriale.

#### *Umdrehungszahl (U/min) und Mahlmaterial*

Zuerst rückte der Parameter „Umdrehungszahl“ in den Mittelpunkt der Untersuchungen. Einhergehend mit der Studie des Einflusses bzgl. der „Umdrehungszahl“ auf den Reaktionsverlauf der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mit Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) wurden Versuche mit denen im theoretischen Teil bereits vorgestellten Mahlmaterialkombinationen und unterschiedlichen Umdrehungszahlen durchgeführt. Es werden nur die Ergebnisse der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsführung 1 (**RF 1**) in der Auswertung betrachtet. Auf eine weitere Trennung des Ansatzes mit anschließender Mikrowellenbestrahlung (**RF 2**) wird verzichtet, weil bereits gezogenen Schlussfolgerungen (Kapitel 3.2) auch hier gelten. **RF 1** wurde in der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ mit zwei Mahlbechern ( $V = 45 \text{ mL}$ ) und sechs Mahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ) je Becher bei  $x \text{ U/min}$  und einer Mahldauer von **10 min** durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tab. 3.15 zusammengefasst.

Tabelle 3.15: Einfluss des Parameters „Umdrehungszahl“ (U/min) und der Mahlmaterialkombinationen auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05)

Nr.	U/min	Ausbeute [%] für die verschiedenen Mahlmaterialkombinationen			
		SA <sup>[b]</sup>	SS <sup>[b]</sup>	AA <sup>[b]</sup>	ZZ <sup>[b]</sup>
1	800	94	96	92	94
2	700	92	-	-	-
3	600	91	-	-	-
4	500	90	-	-	-
5	400	92	85	90	93
6	300	89	90	81	74
7	270	44	-	-	-
8	250	41	-	-	-
9	200	34	67	58	43
10	170	13	-	-	-
11	100	6	-	-	-

[a] Reaktionsbedingungen: MB ( $V = 45 \text{ mL}$ ); 6 MK ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ), 10 min Mahldauer / Standardansatz: KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**2**) (5 g),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), [b] Mahlmaterialkombination: **SA** = gehärteter Stahlmahlbecher / Achatmahlkugeln; **SS** = gehärteter Stahlmahlbecher / Stahlmahlkugeln; **AA** = Achatmahlbecher / Achatmahlkugeln; **ZZ** = Zirkonoxidmahlbecher / Zirkonoxidmahlkugeln

Tab. 3.15 ist zu entnehmen, dass im Bereich von 800–400 U/min mit der Materialkombination Stahlmahlbecher / Achatmahlkugeln (**SA**) Ausbeuten des gewünschten Produktes 4-Acetylbiphenyl (**3**)  $> 90\%$  (siehe Tab. 3.15; Nr. 1-5) erzielt werden. Bei 800 U/min werden mit den anderen drei Mahlmaterialien **SS**, **AA** und **ZZ**

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

nahezu quantitative Resultate erzielt (siehe Tab. 3.15; Nr. 1). Daher wurden für die anderen drei Mahlmaterialekombinationen (**SS**, **AA**, **ZZ**) in dem Umdrehungsbereich 700 - 500 U/min keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Für 400, 300 und 200 U/min wurde mit allen vier zur Verfügung stehenden Mahlmaterialekombinationen Experimente durchgeführt. Mit den Materialien **SA**; **AA** und **ZZ** wurden bei 400 U/min Ausbeuten bzgl. (**3**) > 90% erzielt – mit dem Material **SS** 85%. Ab 300 U/min sinkt die Ausbeute unter 90% (siehe Tab. 3.15; Nr. 6). Die Ausbeuten an Zielprodukt 4-Acetylbiphenyl (**3**) bei Einsatz der Materialekombination (**SA**) im Bereich von 270 – 100 U/min nehmen immer weiter ab (siehe Tab. 3.15; Nr. 7-11). Ein letzter wichtiger Punkt im „Spektrum“ der Umdrehungsbereichvariation wird im Falle von 200 U/min ersichtlich (siehe Tab. 3.15; Nr. 9). Hier erkennt man am deutlichsten, dass das jeweilige ausgewählte Material einen großen Einfluss auf das Endresultat bei geringeren Umdrehungsbereichen ausübt.<sup>[141]</sup>

Es lässt sich folgende Reihenfolge für die unterschiedlichen Materialekombinationen aufstellen: **SS** > **AA** > **ZZ** > **SA**, wobei die Unterschiede merklich größer sind als am ersten Fixpunkt bei 300 U/min. Zusammengefasst lässt sich zum Parameter Umdrehungsbereich folgendes sagen: In den hohen Umdrehungsbereichen zw. 800 – 400 U/min gibt es keine Diskrepanz zwischen den verschiedenen Materialekombinationen – die Ausbeuten liegen bei > 90%. Im Umdrehungsbereich zw. 300 – 100 U/min üben die verschiedenen Materialekombinationen einen deutlichen Einfluss auf den Ausgang der Reaktion aus, wobei man folgende Reihenfolge aufstellen kann: **SS** > **ZZ**  $\approx$  **AA** > **SA**.<sup>[141]</sup>

Die Daten aus Tab. 3.16 lassen die Schlussfolgerung zu, dass der Energieverbrauch mit abnehmender Umdrehungsbereich kleiner wird – unabhängig von der eingesetzten Materialekombination. Der Energieverbrauch wurde bei allen folgenden Versuchen mit Hilfe des Gerätes Energy Check 3000, Voltkraft® gemessen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.16: Daten des Energieverbrauchs bei der Untersuchung des Parameters „Umdrehungszahl“ am Beispiel der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> (vgl. Schema 2.05) mit der Mahlmaterialekombination SA

<b>Umdrehungszahl</b>	<b>Energieverbrauch</b>
[U/min]	[kWh/mol]
800	3.5
700	3.2
600	3.0
500	2,5
400	2.1
300	1.7
270	1.6
250	1.6
200	1.5
170	1.3
100	1.1

[a] Reaktionsbedingungen: MB (V = 45 mL); 6 MK ( $\varnothing = 15$  mm), 10 min Mahldauer / Standardansatz: KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**2**) (5 g),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), [b] Mahlmaterialekombination: SA = gehärteter Stahlmahlbecher / Achatmahlkugeln

Umdrehungszahlen im Bereich von 800 - 400 U/min führen mit allen vier eingesetzten Mahlmaterialien zu quantitativen Ausbeuten an 4-Acetylbiphenyl (**3**) der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) (vgl. Schema 2.05). Der Energieverbrauch nimmt mit der Reduzierung der Umdrehungszahl stark ab.

#### *Mahldauer (t) und Mahlmateriale*

Einhergehend mit der Studie des Einflusses des Geräteparameters „Mahldauer“ auf den Reaktionsverlauf der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mit Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) wurden Versuche mit den im theoretischen Teil bereits vorgestellten Mahlmaterialekombinationen bei unterschiedlicher Mahldauer durchgeführt. Es wurden ausschließlich Versuche nach RF 1 bei variabler Mahldauer (5, 10, 15 min) für drei verschiedenen Umdrehungszahlen (200,

### 3. Ergebnisse und Diskussion

400, 800 U/min) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie mit dem Mahlmaterial **SA** sind in Tab. 3.17 zusammengefasst.

Tabelle 3.17: Einfluss des Geräteparameters „Mahldauer“ (t) auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) mit der Mahlmaterialekombination **SA**

Nr.	U/min	t [min]	Ausbeute [%] <sup>[b]</sup>
1	200	5	6
2	200	10	34
3	200	15	14
4	400	5	64
5	400	10	92
6	400	15	53
7	800	5	94
8	800	10	94
9	800	15	95

[a] Reaktionsbedingungen: MB (V = 45 mL); 6 MK ( $\varnothing = 15$  mm), 200,400,800 U/min; 5, 10, 15 min Mahldauer / Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), [b] Mahlmaterialekombination: **SA** = gehärteter Stahlmahlbecher / Achatmahlkugeln

Die Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) führt mit der Mahlmaterialekombination **SA** bei 200 U/min und den drei Mahldauern (5, 10, 15 min) zu nicht zufriedenstellenden Ausbeuten an 4-Acetylbiphenyl (**3**) (siehe Tab. 3.17; Nr. 1-3). Wird die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion stattdessen bei 800 U/min mit **SA** und den drei Mahldauern (5, 10, 15 min) durchgeführt, so lassen die Ergebnisse die Schlussfolgerung zu, dass bei der max. Umdrehungszahl die Mahldauer keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsablauf ausübt. Bereits nach 5 min Mahldauer werden in diesem hohen Umdrehungsbereich quantitative Ergebnisse erhalten (siehe Tab. 3.17; Nr. 7). Vorversuche hatten gezeigt, dass bereits bei 2 min Mahldauer Ausbeuten an (**3**) > 90% erzielt werden. Eine Verlängerung der Mahldauer führt zu keiner Ausbeutesteigerung (siehe Tab. 3.17; Nr. 8-9). Eine Steigerung der Reaktionszeit hat zur Folge, dass sich der Energieverbrauch (kWh/mol) vergrößert. Die Ergebnisse der Experimente, welche mit 200 und 400 U/min durchgeführt worden sind,

### 3. Ergebnisse und Diskussion

deuten darauf hin, dass mit der Verlängerung der Mahldauer die entsprechende Ausbeute an 4-Acetylbiphenyl (**3**) ein Maximum bei 10 min durchläuft (siehe Tab. 3.17; Nr. 2, 5). Bei der Mahldauer von 15 min kommt es wahrscheinlich zu Zersetzungsprozessen, wobei man allerdings die Zersetzungsprodukte nicht identifizieren kann. Wahrscheinlich wird während der Reaktion das Edukt gespalten. Hilfreich wäre in diesem Fall eine mögliche technische online-Auswertung während der Reaktion. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Mahldauer bei geringeren Umdrehungsbereichen einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion ausübt.

Die hohe kinetische Energie, welche von der Masse und der Geschwindigkeit der Mahlkugeln abhängig ist, verursacht Sinterungsprozesse vor allem bei längeren Mahlzeiten, welche zu einer kompakten Schicht des Reaktionsgemisches an der Mahlbecherwand führt und eine weitere Durchmischung der Substrate verhindert.<sup>[141]</sup>

Die Ergebnisse dieser Versuchsserie mit dem Mahlmateriale **SS**, **AA** und **ZZ** im Vergleich zu **SA** bei 400 U/min sind in Tab. 3.18 zusammengefasst.

Tabelle 3.18: Einfluss der Parameter „Mahldauer“ (t) und Mahlmaterialekombinationen auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05)

Nr.	U/min	t [min]	Ausbeute [%] für die verschiedenen Mahlmaterialekombinationen			
			SS	AA	ZZ	SA
1	400	5	91	78	95	64
2	400	10	85	90	93	92
3	400	15	79	76	95	53

[a] Reaktionsbedingungen: MB (V = 45 mL); 6 MK (Ø = 15 mm), 400 U/min; 5, 10, 15 min Mahldauer / Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), [b] Mahlmaterialekombination: **SS** = gehärteter Stahlmahlbecher / Stahlmahlkugeln; **AA** = Achatmahlbecher / Achatmahlkugeln; **ZZ** = Zirkonoxidmahlbecher / Zirkonoxidmahlkugeln, **SA** = gehärteter Stahlmahlbecher / Achatmahlkugeln

Die Ergebnisse, welche Tab. 3.18 zu entnehmen sind, decken auf, dass mit den Mahlmaterialekombinationen **SS** sowie **ZZ** bereits bei 400 U/min nach 5 min nahezu quantitative Resultate bzgl. des Kupplungsproduktes 4-Acetylbiphenyl (**3**) (> 90%) erzielt werden. Dies kann mit der hohen Dichte der beiden Materialien begründet werden, die

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

dadurch schon nach kurzer Mahldauer sehr hohe Energien auf das Substratgemisch übertragen können. Bei einer Mahldauer von 10 min (siehe Tab. 3.18; Nr. 2) werden mit allen drei Mahlmaterialien gute bis hervorragende Ergebnisse erzielt. Eine weitere Erhöhung der Mahldauer bei 400 U/min führt bei den Mahlmaterialien **SS** und **AA** zu keiner Ausbeutesteigerung des gewünschten Zielproduktes (**3**). Dies ist, wie bereits bei der Mahlmaterialkombination **SA** erwähnt, möglicherweise auf Sinterungs- bzw. Zersetzungsprozesse zurückzuführen.

Bei kürzerer (5 min) bzw. längerer (15 min) Behandlung in der Planeten-Mikromühle haben die unterschiedlichen Materialkombinationen einen deutlichen Einfluss auf das Endresultat: 5 min: **ZZ** > **SS** > **AA** > **SA**; 15 min: **ZZ** > **SS** > **AA** > **SA**. Unabhängig von der eigentlichen Reaktionszeit werden mit dem Material **ZZ** die besten Resultate erzielt. Es deutet somit darauf hin, dass eine Mahlmaterialkombination aus dem selben Material für Mahlbecher- und kugeln vorteilhaft ist, um gute bis hervorragende Ergebnisse zu erzielen. Trotzdem hat die Reaktionszeit einen signifikanten Einfluss auf die Menge an gebildeten 4-Acetylbiphenyl (**3**) für die drei getesteten Mahlmaterialien: Mit **SS** werden die besten Resultate bereits nach 5 min Mahldauer erreicht. Arbeitet man mit **AA** als Mahlmaterial werden die besten Ergebnisse nach 10 min bei 400 U/min erzielt. Kommt **ZZ** als Mahlmaterial in der Suzuki-Miyaura-Kupplung zum Einsatz, scheint die Reaktionszeit keinerlei Einfluss auf das Zielprodukt auszuüben. Bereits nach 5 min Mahldauer werden quantitative Ergebnisse erzielt.<sup>[141]</sup>

Der Energieverbrauch steigt linear zur Mahldauer und zur Umdrehungszahl (800 > 400 > 200). Bei den verwendeten Materialkombinationen treten diesbezüglich keine Diskrepanzen auf.

Allgemein lässt sich zum Parameter „Mahldauer“ folgendes sagen: Bei hohen Umdrehungszahlen hat die Variable „Mahldauer“ keinen Einfluss auf das Ergebnis. Es werden bereits nach kurzer Mahldauer fast quantitative Ergebnisse erzielt. Im mittleren bis unteren Umdrehungsbereich übt der Parameter einen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf aus. Für 10 min Mahldauer werden bei 200 und 400 U/min jeweils Maxima an Ausbeute durchlaufen. Bei 15 min Mahldauer kommt es wahrscheinlich zu Sinterungs- und Zersetzungsprozessen, welche den weiteren Reaktionsverlauf stören und somit die Ausbeute an 4-Acetylbiphenyl (**3**) reduzieren.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### *Anzahl und Größe der Mahlkugeln*

Einhergehend mit der Studie des Einflusses bzgl. des Geräteparameters „Anzahl und Größe der Mahlkugeln (MK)“ auf den Reaktionsverlauf der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mit Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) wurden Versuche mit denen im theoretischen Teil bereits vorgestellten Mahlmaterialekombinationen und unterschiedlicher Anzahl und Größe der Mahlkugeln durchgeführt. Es werden nur die Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (RF 1) in der Auswertung betrachtet. Auf eine weitere Trennung des Ansatzes mit anschließender Mikrowellenbestrahlung (RF 2) wurde verzichtet (vgl. Abb. 3.11). **RF 1** wurde in der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ mit zwei gehärteten Stahlmahlbechern ( $V = 45 \text{ mL}$ ) und  $x$  Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$  bzw.  $10 \text{ mm}$ ) je Becher bei **400 U/min** und einer Mahldauer von **10 min** durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tab. 3.19 zusammengefasst. Die Berechnungsgrundlagen für die Mahlkugelanzahlen mit unterschiedlichen Durchmessern sowie der Raumauffüllung befinden sich im Anhang (Anhang III). Laut Literatur<sup>[53]</sup> steht dem Mahl- und Probengut jeweils max.  $\frac{1}{3}$  des Bechervolumens zur Verfügung. Das restliche Drittel wird für die Trajektorie der Mahlkugeln benötigt. Diese Richtlinien wurden als Grundlage für die Berechnungen mit berücksichtigt.

Tabelle 3.19: Einfluss des Geräteparameters „Anzahl und Größe der Mahlkugeln“ auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) mit der Mahlmaterialekombination **SA**

Nr.	Anzahl der MK	Ausbeute [%] <sup>[b]</sup>	Oberfläche [cm <sup>2</sup> ] <sup>[c]</sup>	Energieverbrauch [kWh/mol]	Masse [g] <sup>[d]</sup>
1	3	6	91	2	14
2	4	14	98	2	19
3	5	43	106	2	23
4	6	92	113	2.1	28
5	6 <sup>[e]</sup>	6	89	2	8

[a] Reaktionsbedingungen: MB ( $V = 45 \text{ mL}$ );  $x$  MK ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$  bzw.  $\varnothing: 10 \text{ mm}$ ), 400 U/min; 10 min Mahldauer / Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (5 g), Pd(Oac)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), [b] Mahlmaterialekombination: **SA** = gehärteter Stahlmahlbecher /

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Achatmahlkugeln [c] Oberfläche = Oberfläche<sub>MK</sub> + Oberfläche<sub>MB</sub> / [d] Masse 1 Achat-MK (Ø: 15 mm) = 4.7 g – Masse 1 Achat-MK (Ø: 10 mm) = 1.4 g / [e] Mahlkugeln (Ø: 10 mm)

Eine Reduzierung der Anzahl der Mahl­kugeln mit einem Durchmesser von 15 mm macht sich deutlich in einer verringerten Ausbeute an Kupplungsprodukt (**3**) bemerkbar: Mit drei Mahl­kugeln werden sehr geringe Ausbeuten an (**3**) erzielt, während mit sechs Mahl­kugeln man nahezu quantitative Ausbeuten größer 90% erreicht (siehe Tab. 3.19). Mit Zunahme der Mahl­kugelan­zahl nimmt auch die Masse der Mahl­kugeln zu. Damit verbunden, erhöht sich der Energieeintrag auf das Probengut. Dies führt dazu, dass mit Zunahme der Mahl­kugelan­zahl auch die Ausbeute an 4-Acetylbiphenyl (**3**) als Produkt der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion zunimmt. Es wurden bei einer Anzahl von sechs Mahl­kugeln die verwendeten Materialien [SA, SS, ZZ, AA] variiert. Es kommt zu keinen größeren Diskrepanzen: die Ausbeuten liegen im Bereich von 85 – 93% (vgl. Tab. 3.15). Um optimale Ausbeuten unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu erreichen, sind sechs Mahl­kugeln offenbar das Optimum. Unabhängig von der Anzahl der Mahl­kugeln ist der Energieverbrauch bei 400 U/min nahezu konstant.

Die Problematik der Mahl­kugeln mit einem Durchmesser von Ø = 10 mm wurde auf Grund der Ergebnisse aus (Tab. 3.19; Nr. 5) weiter intensiv untersucht. Erhöht man die Anzahl an Mahl­kugeln mit Ø = 10 mm von sechs auf 14 MK, steigt die Ausbeute an (**3**) nur geringfügig von 6 auf 11% an. Erhöht man hingegen die Umdrehungszahl von 400 U/min auf 800 U/min erzielt man 59% Zielprodukt. Dies bedeutet, man erhält mit einer Umdrehungszahlerhöhung eine Ausbeutesteigerung um 53%! Vergrößert man nun die Mahl­kugelan­zahl von sechs auf 14 MK und arbeitet bei 800 U/min, lässt sich eine Ausbeutesteigerung auf 71% beobachten. Erhöht man nun die Mahldauer von 10 auf 30 min und arbeitet bei 800 U/min mit sechs MK, so geht diese Erhöhung der Reaktionszeit einher mit einer Ausbeutesteigerung von 4-Acetylbiphenyl (**3**) auf 86%. Allerdings ist dieser Prozess an einen dreifachen Energieverbrauch gekoppelt (800 U/min – 10 min: 6 kWh/mol / 800 U/min – 30 min: 18 kWh/mol). Eine Verdreifachung der Reaktionszeit führt demnach zum dreifachen Energieverbrauch!

Man kann aus diesen Untersuchungen schließen, dass man den Nachteil der kleineren aktiven Oberfläche bei sechs MK mit Ø = 10 mm durch eine Umdrehungszahl- und Mahldauererhöhung ausgleichen kann und deutlich bessere Ausbeuten an 4-Acetylbiphenyl (**3**) als Zielprodukt der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Suzuki-Miyaura-Standardreaktion (vgl. Schema 2.05) erzielt. Die Erhöhung der Mahlkugelanzahl mit  $\varnothing = 10$  mm von sechs auf 14 MK führt lediglich zu einer geringen Ausbeutesteigerung. Des Weiteren geht eine Erhöhung der Mahlkugelanzahl mit  $\varnothing = 15$  mm einher mit der Ausbeutesteigerung an gewünschtem Zielprodukt (**3**).

#### *Mahlmaterial*

Im Zusammenhang mit der Studie des Einflusses des Geräteparameters „Mahlmaterial“ inklusive „Anzahl und Größe der Mahlkugeln“ und „Umdrehungszahl“ auf den Reaktionsverlauf der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mit Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) wurden Versuche mit denen im theoretischen Teil bereits vorgestellten Mahlmaterialkombinationen und unterschiedlicher Anzahl und Größe der Mahlkugeln durchgeführt. Es werden nur die Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) in der Auswertung betrachtet. Auf eine weitere Trennung des Ansatzes mit anschließender Mikrowellenbestrahlung (**RF 2**) wird verzichtet (vgl. Abb. 3.11). **RF 1** wurde in der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ mit zwei Mahlbechern ( $V = 45$  mL) und x Mahlkugeln ( $\varnothing = 15$  mm, 10 mm und 5 mm) je Becher bei **400** und **800 U/min** und einer Mahldauer von **10 min** durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tab. 3.20 zusammengefasst. Die Berechnungsgrundlagen für die Mahlkugelanzahlen mit unterschiedlichen Durchmesser sowie der Raumausfüllung befinden sich im Anhang (Anhang III). Laut Literatur<sup>[53]</sup> steht dem Mahl- und Probengut jeweils max.  $\frac{1}{3}$  des Bechervolumens zur Verfügung. Das restliche Drittel wird für die Trajektorie der Mahlkugeln benötigt. Als weiteren Anhaltspunkt wurde die aktive Mahloberfläche herangezogen. Um die Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse zu wahren, müssen sich die Anzahl und Größe der verschiedenen Mahlkugeln so zusammensetzen, dass ähnliche aktive Mahloberflächen erreicht werden. Diese Richtlinien wurden als Grundlage für die Berechnungen mit berücksichtigt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.20: Übersicht: Einfluss des Mahlmaterials, der Größe und der Anzahl der Mahlkugeln sowie der Umdrehungszahl auf das Kupplungsprodukt 4-Acetylbiphenyl (**3**) der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) (vgl. Schema 2.05)

Nr.	Mahl- Material <sup>[b]</sup>	Größe MK	Anzahl MK	Ausbeute [%]		Energieverbrauch [kWh/mol]	
				800 U/min	400 U/min	800 U/min	400 U/min
1	<b>SS</b>			96	85	3.8	2.2
2	<b>AA</b>	15 mm	6	92	90	3.1	2.1
3	<b>ZZ</b>			94	93	3.3	2.1
4	<b>SS</b>			95	83	3.8	2.2
5	<b>ZZ</b>	10 mm	14	81	63	3.1	2.0
6	<b>AA</b>			95	79	3.3	2.2
7	<b>SS</b>			91	74	3.4	2.0
8	<b>ZZ</b>	5 mm	54	67	57	3.2	2.1
9	<b>AA</b>			89	73	3.3	2.1

[a] Reaktionsbedingungen: MB (V = 45 mL); 6 MK (Ø = 15 mm), 14 MK (Ø = 10 mm), 54 MK (Ø = 5 mm), 400, 800 U/min; 10 min Mahldauer / Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (5 g), Pd(Oac)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), [b] Mahlmaterialekombination: **SS** = gehärteter Stahlmahlbecher / Stahlmahlkugeln; **AA** = Achatmahlbecher / Achatmahlkugeln; **ZZ** = Zirkonoxidmahlbecher / Zirkonoxidmahlkugeln

Der Einfluss des Mahlmaterials macht sich besonders bemerkbar, wenn die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mit kleinen Mahlkugeln durchgeführt wird. Dabei wird deutlich, dass mit dem Mahlmaterial mit der geringsten Dichte (Achat) die schlechtesten Ergebnisse erzielt werden (siehe Tab.3.20; Nr.8). Genau umgekehrt verhält es sich, wenn mit Mahlmaterialien gearbeitet wird, die eine hohe Dichte aufweisen. Mit diesen Materialien werden unabhängig von Größe und Anzahl der Mahlkugeln sowie der Umdrehungszahl gute Ergebnisse erzielt (siehe Tab. 3.20). Somit lässt sich für die in dieser Versuchsserie verwendeten Mahlmaterialien eine Reihenfolge auf Grundlage ihrer Dichteangaben und dem damit verbundenen positiven Effekt auf den mechanochemischen Eintrag und damit auf den Verlauf der C-C-Kupplungsreaktion aufstellen: **SS** ≥ **ZZ** > **AA**!

Zum Energieverbrauch bei diesen komplexen Untersuchungen lässt sich folgendes beobachten, dass der Energieverbrauch bei 400 U/min geringer ist als bei 800 U/min. Es

### 3. Ergebnisse und Diskussion

zeigt sich deutlich der Einfluss der Dichte des Mahlmaterials: Gehärteter Stahl mit der größten Dichte ( $\rho = 7.9 \text{ g/cm}^3$ ) verbraucht bei gleichen Reaktionsbedingungen mehr Energie als Zirkonoxid ( $\rho = 5.9 \text{ g/cm}^3$ ) und Achat ( $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ ).

#### *Betriebsart*

In diesem Kapitel soll der Einfluss des Geräteparameters „Betriebsart“ auf den Reaktionsverlauf der Suzuki-Miyaura-Reaktion (vgl. Schema 2.05) untersucht werden. Die Variable „Betriebsart“ lässt sich in drei Unterarten einteilen: der bisher zum Einsatz gekommene Normalbetrieb, der Reversbetrieb und der Zyklusbetrieb. Es werden nur die Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) in der Auswertung betrachtet. Dazu wurden Versuche mit zwei Mahlbechern aus gehärtetem Stahl und sechs Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ) (SA) bei 400 bzw. 800 U/min durchgeführt.

Bei der Durchführung der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mittels Reversbetrieb kommt es nach 5 min zur Drehrichtungsumkehr, welche für eine verbesserte Homogenität der Probe sorgen soll. Die Gesamtmahldauer beträgt 10 min. Bei der Untersuchung des Zyklusbetriebs als Betriebsart kommt es nach 10 min zu einer Pause (5 min), welche für die Abkühlung des Probengutes sorgen soll. Es werden 12 Wiederholungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuchsserie bzgl. des Revers- und Zyklusbetriebs sind in Tab. 3.21 zusammengefasst.

Tabelle 3.21: Einfluss des Geräteparameters „Betriebsart – Revers- und Zyklusbetrieb“ auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) mit der Mahlmaterialekombination SA

Nr.	Betriebsart <sup>[b]</sup>	U/min	Ausbeute [%]	
			RF 1	Normalbetrieb
1	RB	800	96	94
2	RB	400	82	92
3	ZB	400	93	92

[a] Reaktionsbedingungen: MB (V = 45 mL); 6 MK ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ), 400,800 U/min; 10 min Mahldauer für Reversbetrieb (RB) / 400 U/min; 120 min Mahldauer für Zyklusbetrieb (ZB); Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

(5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), [b] RB = Reversbetrieb, ZB = Zyklusbetrieb

Es ist erkennbar, dass der Reversbetrieb als gewählte Betriebsart nur zur minimalen Verbesserung bzgl. der Ausbeute an 4-Acetylbiphenyl (**3**) bei einer Umdrehungszahl von 800 U/min im Vergleich zum Normalbetrieb führt (siehe Tab. 3.21). Führt man die C-C-Kupplungsreaktion bei 400 U/min im Reversbetrieb durch, so erhält man sogar geringere Ausbeuten als im Normalbetrieb. Der Energieverbrauch ist vergleichbar mit den in Tab. 3.16 bereits aufgeführten Daten. Unter Normalbetrieb versteht man die Durchführung des Mahlprozesses ohne Pausen und Richtungswechsel.

Die Daten aus Tab. 3.21 zeigen, dass die Anwendung des Zyklusbetriebs bei der Durchführung der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mit Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) zu keiner einschlägigen Ausbeutesteigerung führt. Allerdings steigt, bedingt durch die längere Reaktionszeit, der Energieverbrauch bei 400 U/min um 50.6 kWh/mol auf 54.8 kWh/mol an.

#### 3.3.7 Statistische Versuchsplanung - Faktorplan (3 x 3 x 2 x 4)

Die **statistische Versuchsplanung** (englisch: *design of experiments*, DOE) wird bei der Entwicklung und Optimierung von Produkten oder Prozessen eingesetzt. Mit der statistischen Versuchsplanung wird mit möglichst wenigen Versuchen (Einzelexperimenten) der Wirkzusammenhang zwischen **Einflussfaktoren** (= unabhängige Variablen) und **Zielgrößen** (=abhängige Variablen) möglichst genau ermittelt.

Im Gegensatz zur konventionellen Vorgehensweise, bei der in einer Versuchsreihe jeweils nur ein Faktor variiert wird, werden bei der statistischen Versuchsplanung mehrere Faktoren gleichzeitig verändert. Es werden sogenannte Versuchspläne erstellt, die Folgendes berücksichtigen:

- Anzahl der zu untersuchenden Faktoren (mind. 2)
- Art der zu untersuchenden Faktoren (nominal = qualitativ oder quantitativ)
- Bestehende Informationen
- Gewünschte Genauigkeit / Zuverlässigkeit der Aussagen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Klassische Pläne in der Versuchsplanung sind vollständige Versuchspläne, Teilfaktorpläne (sogenannte Screening-Pläne) und Response-Surface-Pläne. Durch Screening-Pläne kann mit relativ wenigen Versuchen der Einfluss vieler Faktoren gleichzeitig untersucht werden, um so zu erkennen, welche wichtig sind. Mit Response-Surface-Plänen kann der Zusammenhang zwischen den wenigen wichtigen Faktoren und den Zielgrößen dann im Detail untersucht werden, um optimale Einstellungen der Faktoren zu ermitteln.

Bei nominalen Faktoren erfolgt die Auswertung mit Hilfe der Varianzanalyse. Bei quantitativen (metrischen) Faktoren erfolgt die Auswertung mit Hilfe der Regressionsanalyse.

Die Ergebnisse der intuitiven Untersuchungen mit ausgewählten Geräteparametern der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ wurden mittels einer Varianzanalyse nachträglich ausgewertet. Die in der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion mit 4-Bromacetophenon als Edukt zum Einsatz gekommenen Variablen „Umdrehungszahl“, „Mahldauer“, „Größe und Anzahl der Mahlkugeln“, „Mahlmaterial“ und die „Betriebsart“ können bzgl. ihres Einflusses auf das Reaktionsergebnis wie folgt geordnet werden (beginnend mit dem größten positiven Effekt): „Umdrehungszahl“  $\gg$  „Mahldauer“  $>$  „Mahlkugelgröße“  $>$  „Mahlkugelanzahl“  $>$  „Mahlmaterial“ (**SS = ZZ > AA > SA**).

Diese Ergebnisse mit 4-Bromacetophenon als Edukt sollten nun als Basis dienen um mit einem anderen Edukt (4-Bromtoluol) einen statistischen Versuchsplan aufzustellen, abzuarbeiten und auszuwerten. Der statistischen Versuchsplanung zu Grunde liegend, wurde ein 3 x 3 x 2 x 4-Faktorplan erstellt, welcher **drei** verschiedene Umdrehungszahlen, **drei** verschiedene Mahldauern, **zwei** verschiedene Mahlkugelgrößen (und damit verbunden zwei unterschiedliche Mahlkugelanzahlen) und **vier** verschiedene Mahlmaterialien beinhaltet. Bei diesem Plan handelt es sich um einen sog. „Response-Surface-Faktorplan“. Es soll dabei der Zusammenhang zwischen den wenigen wichtigen oben genannten Faktoren und der Zielgröße „Ausbeute“ dann im Detail untersucht werden, um optimale Einstellungen der Faktoren zu ermitteln. 72 + 1 Versuche sind laut Faktorplan angesetzt. Der zusätzliche Versuch wurde als Kontrollversuch angesetzt, zusammengesetzt aus den laut Analytikprogramm ermittelten optimalen Parametereinstellungen. Da auf Grund der Absicherung der Ergebnisse Doppelbestimmungen durchgeführt werden, ergeben sich 146

Versuche für die Abarbeitung des Faktorplans. Die Zusammenstellung des Faktorplans und die dabei erzielten Resultate sind in Tab. A.02 im Anhang IV aufgelistet.

Die Resultate der Varianzanalyse des statistischen Versuchsplans für die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit 4-Bromtoluol als Edukt bestätigen die Ergebnisse der statistischen Nachuntersuchungen für das Edukt 4-Bromacetophenon. Es kann ebenso eine Gewichtung der Parameter bzgl. des größten Einflusses auf die Zielgröße „Ausbeute“ aufgestellt werden: „Umdrehungszahl“ > „Mahldauer“ > „Mahlkugelgröße“  $\approx$  „Mahlkugelanzahl“ > „Mahlmaterial“ (**SS = ZZ > AA > SA**).

Somit lässt sich für die unter den gewählten Reaktionsbedingungen durchgeführte Suzuki-Miyaura-Reaktion eine statistische Sicherheit bzgl. des Einflusses der Parameter auf die Zielgröße „Ausbeute“ angeben.

#### 3.3.8 „Scale-up“-Versuche mittels Planetenkugelmühle „Pulverisette 5“

Die Planetenkugelmühle „**Pulverisette 5**“ ist für Versuche mit größeren Ansatzmengen ausgelegt. Dadurch war es möglich „Scale-up“-Versuche bzgl. der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion durchzuführen. Dabei wird die Ansatzmenge vergrößert. Es werden nur die Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) in der Auswertung betrachtet. **RF 1** wurde in der Planetenkugelmühle „**Pulverisette 5**“ mit 2 Stahlmahlbechern ( $V = 250 \text{ mL}$ ) zum einen mit sechs Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 30 \text{ mm}$ ) und zum anderen mit 15 Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 20 \text{ mm}$ ) je Becher bei **300 U/min** und einer Mahldauer von **10 min** durchgeführt. Der Standardansatz für die Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde wie folgt zusammengestellt: KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**2**) (50 g),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (18 mmol), Phenylboronsäure (62 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (50 mmol). Die Ergebnisse dieser Vergleichsserie sind in Tab. 3.22 zusammengefasst.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.22: Ergebnisse der „Scale-up“-Versuche der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05)

Nr.	Gerät <sup>[b]</sup>	Anzahl MK	Ausbeute [%] <sup>[c]</sup>	Energieverbrauch
				[kWh/mol]
1	P5	6 (Ø = 30 mm)	97	4.6
2	P5	15 (Ø = 20 mm)	95	4.6
3	P7	6 (Ø = 15 mm)	89 <sup>[d]</sup>	1.7

[a] Reaktionsbedingungen: MB, (V = 250 mL), 300 U/min; 10 min Mahldauer / Ansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (50 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (18 mmol), Phenylboronsäure (62 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (50 mmol), [b] P5 = „Pulverisette 5“, P7 = „Pulverisette 7“, [c] Mahlmaterialekombination: SA = gehärteter Stahlmahlbecher / Achatmahlkugeln, [d] Standardansatz: 5 mmol Edukt; 6 MK (Ø = 15 mm), 300 U/min, 10 min

Die „Scale-up“-Versuche bei 300 U/min lassen erkennen, dass eine Maßstabsvergrößerung des Standardansatzes der Suzuki-Miyaura-Reaktion von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05) von 5 mmol auf 50 mmol (bezogen auf Edukt) möglich ist. Die Verzehnfachung des Standardansatzes führt unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (SA, **300 U/min**, **10 min**) zu einer geringfügigen Ausbeutesteigerung (siehe Tab. 3.22). Diese ist aber mit einem höheren Energieverbrauch verbunden.

#### 3.4 Ergebnisse mittels Schwingkugelmühle „MM 301“

In diesem Kapitel werden die Versuchsserien diskutiert, welche mittels Schwingkugelmühle „MM 301“ durchgeführt wurden. Als Schwerpunkt der Untersuchungen in dieser Hochleistungsmühle stellten sich die Untersuchungen der Parametervariation an der „MM 301“ bzgl. „Frequenz“ und „Mahldauer“ am Bsp. des Suzuki-Standardansatzes mit 4-Bromacetophenon als Edukt heraus.

Außerdem sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse des Vergleichs mit / ohne N<sub>2</sub>-Kühlung sowie die Resultate des „Scale-down“-Versuchs der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion in der Schwingkugelmühle „MM 301“ diskutiert werden. Abschließend werden die Ergebnisse ausgewählter Versuche in der Mikrowellenapparatur vorgestellt.

## 3.4.1 Parametervariation (Frequenz / Mahldauer)

Parallel zu den Untersuchungen zu der Parametervariation an der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (Kapitel 3.2) wurden ebenfalls Untersuchungen dies bzgl. an der Schwingkugelmühle „MM 301“ (Fa Retsch GmbH) durchgeführt. Bei den zu untersuchenden Geräteparametern handelt es sich um die „Frequenz“ und die „Mahldauer“.

*Frequenz (Hz)*

Zur Untersuchung des Parameters „Frequenz“ wurden nur Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) herangezogen. **RF 1** wurde in der Schwingkugelmühle „MM 301“ mit zwei Edelmahlbechern ( $V = 50$  mL) und sechs Edelmahlkugeln ( $\varnothing = 12$  mm) je Becher bei **x Hz** und einer Mahldauer von **2 min** durchgeführt. Die gefüllten Mahlbecher werden vor dem eigentlichen Mahlprozess mit flüssigem Stickstoff für 2-3 min gekühlt. Der in den folgenden Tabelle angegebene Energieverbrauch bezieht die Kühlungsenergie nicht mit ein. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tab. 3.23 zusammengefasst.

Tabelle 3.23: Einfluss des Parameters „Frequenz“ (Hz) auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05)

Nr.	Frequenz [Hz] <sup>[b]</sup>	Ausbeute [%]	Energieverbrauch [kWh/mol]
1	30 ( $\cong$ 1800 U/min)	96	1.6
2	25 ( $\cong$ 1500 U/min)	95	1.5
3	20 ( $\cong$ 1200 U/min)	95	1.3
4	15 ( $\cong$ 900 U/min)	94	1.1
5	13,3 ( $\cong$ 800 U/min) <sup>[c]</sup>	85	1.0
6	6,6 ( $\cong$ 400 U/min) <sup>[c]</sup>	46	0.7

[a] Reaktionsbedingungen: MB Edelstahl, ( $V = 50$  mL); 6 MK (Edelstahl) ( $\varnothing = 12$  mm), 2 min Mahldauer / Standardansatz: KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**2**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), Kühlung mit N<sub>2</sub>; [b] 1 Hz  $\cong$  60 U/min; [c] 6 MK ( $\varnothing$ : 12 mm)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Resultate, welche in Tab. 3.23 aufgelistet sind, zeigen deutlich, dass in einem Frequenzbereich von 15 – 30 Hz quantitative Ergebnisse bzgl. des Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl (**3**) der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion (vgl. Schema 2.05) erzielt werden (siehe Tab. 3.23; Nr. 1-4). 30 Hz ist der maximale einzustellende Wert und entspricht 1800 U/min (Umrechnung: 1 Hz = 60 U/min). Um einen Vergleich mit der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ angeben zu können, wurden zwei Versuche mit den entsprechenden Frequenzen und Reaktionsbedingungen (sechs Mahlkugeln) in der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ durchgeführt. Auf Grund der Gerätebedingungen der Schwingkugelmühle kommt es zu Abweichungen hinsichtlich der Reaktionsbedingungen: Die Mahldauer beträgt nur 2 min anstatt 10 min bei Durchführung in der „**Pulverisette 7**“. Die Ursache hierfür liegt in der möglichen kryogenen Durchführung des Mahlprozesses, welche nur vom Hersteller empfohlen bis max. 3 min ordnungsgemäß ablaufen kann. Auch beim Mahlmateriale treten Abweichungen auf. Statt gehärteter Stahlmahlbecher mit Achatmahlkugeln kamen gerätebedingt Edelmahlbecher- und kugeln zum Einsatz. Auf Grund dieser kleinen Abweichungen kam es zu unterschiedlichen Ergebnissen in den beiden Hochleistungsmühlen. Bei vergleichbaren Frequenzen für 800 und 400 U/min wurden deutlich geringere Ausbeuten bzgl. des Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl (**3**) mit der Schwingkugelmühle erzielt. Mit 13.3 Hz (ca. 800 U/min) erzielt man mit der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ 85% an (**3**) und mit 6.6 Hz (ca. 400 U/min) 46% (siehe Tab. 3.23; Nr. 5-6), während mit der „**Pulverisette 7**“ bei Versuchen 800 U/min 94% und bei 400 U/min 92% Ausbeute an (**3**) erzielt wurden. Um die Reaktionsbedingungen etwas anzugleichen, sollte man die Ergebnisse bei 400 U/min mit der Mahlmaterialekombination **SS** in der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (siehe Tab. 3.14, Nr. 5) mit denen bei 6.6 Hz (ca. 400 U/min) mit der Edelmahlkombination in der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ (siehe Tab. 3.23, Nr. 6) vergleichen. Die Ergebnisse machen deutlich, dass der Faktor Mahldauer einen erheblichen Einfluss auf den Reaktionsablauf hat. Ein Mahlprozess von 10 min in der „**Pulverisette 7**“ führt zu 85% Ausbeute bzgl. (**3**). Bereits 1/5 der Mahldauer führt in der „**MM 301**“ zu 46% Ausbeute an (**3**). Die Resultate zeigen, dass der Unterschied im Energieeintrag zwischen den beiden Hochleistungsenergiemühlen bei höheren Umdrehungszahlen bzw. bei höheren Frequenzen geringer ausfällt als im niederen Frequenz- bzw. Umdrehungszahlbereich. Allerdings machen die Ergebnisse deutlich, dass man für einen Vergleich unbedingt gleiche Reaktionsbedingungen anstreben muss.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Vergleicht man diese Werte, welche unter den angeglichenen Reaktionsbedingungen in der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ erzielt wurden, mit denen, welche bei der Variation der Umdrehungszahl mit der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ erzielt wurden, so lässt sich schlussfolgern, dass der Energieverbrauch bei Betrieb der Schwingmühle „**MM 301**“ deutlich geringer ausfällt als bei der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (siehe Tab. 3.16).

#### *Mahldauer (t)*

Weitere Untersuchungen bzgl. der Parametervariation an der Hochleistungsmühle „**MM 301**“ befassen sich mit dem Parameter „Mahldauer“. Es werden nur die Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) in der Auswertung betrachtet. **RF 1** wurde in der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ mit zwei Edelmahlbechern ( $V = 50$  mL) und sechs Edelmahlkugeln ( $\varnothing = 12$  mm) je Becher bei **30 Hz** und einer Mahldauer von **x min** durchgeführt. Die gefüllten Mahlbecher werden vor dem eigentlichen Mahlprozess mit flüssigem Stickstoff für 2-3 min gekühlt. Der in den folgenden Tabelle angegebene Energieverbrauch bezieht die Kühlungsenergie nicht mit ein. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tab. 3.24 zusammengefasst.

Tabelle 3.24: Einfluss des Parameters „Mahldauer“ (t) auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05)

Nr.	Mahldauer [t]	Ausbeute [%]	Energieverbrauch
			[kWh/mol]
1	1 min	94	0.3
2	2 min	95	0.6
3	3 min	95	0.8
4	5 min	96	1.4

[a] Reaktionsbedingungen: MB Edelstahl, ( $V = 50$  mL); 6 MK (Edelstahl) ( $\varnothing = 12$  mm), **30 Hz** / Standardansatz: KF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**2**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol), Kühlung mit N<sub>2</sub>

Der Energieeintrag der Hochleistungsenergiemühle „**MM 301**“ bei max. Frequenz von 30 Hz ist bereits bei einer Mahldauer von 1 min so stark, dass die Ausbeuten des

Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl (**3**) der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion (vgl. Schema 2.05) quantitative Werte erreichen (siehe Tab. 3.24). Eine Erhöhung der Mahldauer bis auf 5 min führt nur zu geringfügigen Ausbeutesteigerungen. Der Energieverbrauch steigt von 1 min Mahldauer (0.6 kWh/mol) auf das Fünffache bei 5 min Mahldauer (2.8 kWh/mol).

#### 3.4.2 Vergleich mit und ohne N<sub>2</sub>-Kühlung

Als nächstes sollte der Einfluss der Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion untersucht werden. Dafür wurde die Suzuki-Miyaura-Kupplung unter gleichen Reaktionsbedingungen einmal mit und einmal ohne N<sub>2</sub>-Kühlung durchgeführt. Es werden nur die Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) in der Auswertung betrachtet. **RF 1** wurde in der Schwingkugelmühle „**MM 301**“ mit zwei Edelstahlmahlbechern (V = 50 mL) und sechs Edelstahlmahlkugeln (Ø = 12 mm) je Becher bei **30 Hz** und einer Mahldauer von **2 min** durchgeführt. Die gefüllten Mahlbecher werden bei einem Ansatz vor dem eigentlichen Mahlprozess mit flüssigem Stickstoff für 2-3 min gekühlt. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Tab. 3.25 zusammengefasst.

Tabelle 3.25: Einfluss der Kühlung auf die Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05)

	<b>Ausbeute [%]</b>
mit Kühlung	94
ohne Kühlung	95

[a] Reaktionsbedingungen: MB Edelstahl, (V = 50 mL); 6 MK (Edelstahl) (Ø = 12 mm), 30 Hz, 2 min / Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (5 mmol)

Ob die Suzuki-Kupplung unter Standardbedingungen nun mit oder ohne N<sub>2</sub>-Kühlung durchgeführt wird, hat auf das Reaktionsergebnis unter den gewählten Reaktionsbedingungen keinen Einfluss.

Arbeitet man allerdings mit flüssigen Substraten, so unterstützt die Kühlung mit Stickstoff den Mahlprozess, indem die flüssigen Edukte zu Feststoffen werden. Der gesamte Mahlvorgang wird somit positiv beeinflusst und die Handhabung vereinfacht.

### 3.4.3 „Scale-down“-Versuche

In diesem Kapitel werden im Rahmen der Ansatzvariation sog. „Scale-down“-Versuche durchgeführt. Dabei wird die Ansatzmenge verringert. Es werden nur die Ergebnisse der Reaktionsführung 1 (**RF 1**) in der Auswertung betrachtet. Aus gerätespezifischen Gründen kamen dafür ab einer Ansatzgröße  $\leq 2.5$  mmol abwärts Edelstahlmahlbecher mit einem kleineren Raumvolumen ( $V = 10$  mL) und 2 Edelstahlmahlkugeln ( $\varnothing = 7$  mm) je Becher zum Einsatz. Die gefüllten Mahlbecher werden bei einem Ansatz vor dem eigentlichen Mahlprozess mit flüssigem Stickstoff für 2-3 min gekühlt. Die Ergebnisse dieser Vergleichsserie mit 6.6 Hz und 13.3 Hz sind in Tab. 3.26 zusammengefasst.

Tabelle 3.26: Ergebnisse des „Scale-down“-Versuchs bei 6,6 Hz und 13,3 Hz der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion<sup>[a]</sup> von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) zu 4-Acetylbiphenyl (**3**) (vgl. Schema 2.05)

Nr.	Ansatzgröße	Frequenz [Hz] <sup>[b]</sup>	Ausbeute	Energieverbrauch
			[%] <sup>[c]</sup>	[kWh/mol]
1	1 mmol <sup>[d]</sup>	6.6	30	116.5
2	1 mmol <sup>[d]</sup>	13.3	42	118.5
3	2.5 mmol <sup>[d]</sup>	6.6	42	47.2
4	2.5 mmol <sup>[d]</sup>	13.3	54	46.8
5	5 mmol <sup>[e]</sup>	6.6	46	17.4
6	5 mmol <sup>[e]</sup>	13.3	85	22.6

[a] Reaktionsbedingungen: MB Edelstahl, ( $V = 50$  mL); 6 MK (Edelstahl) ( $\varnothing = 12$  mm), 6.6 Hz, 13.3 Hz; 10 min / Standardansatz: KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.18 mmol), Phenylboronsäure (6.2 mmol), Edukt: 4-Bromacetophenon (**5 mmol**), KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (2.5 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (3.56 mol%), Phenylboronsäure (110.8 mol%), Edukt: 4-Bromacetophenon (**2.5 mmol**), KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) (1 g), Pd(OAc)<sub>2</sub> (3.56 mol%), Phenylboronsäure (124 mol%), Edukt: 4-Bromacetophenon (**1 mmol**), 10 min Mahldauer; [b] 1 Hz  $\cong$  60 U/min; [c] Mahlmaterialekombination: Edelstahlmahlbecher / Edelstahlmahlkugeln; [d]  $V = 10$  mL – 2 MK ( $\varnothing = 7$  mm); [e]  $V = 50$  mL – 6 MK ( $\varnothing = 12$  mm)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Ergebnisse aus Tab. 3.26 zeigen, dass es möglich ist, die Ansatzmengen bzgl. des Standardansatzes der Suzuki-Kupplung zu verringern. Allerdings verringert sich mit der Ansatzmenge auch die Ausbeute an Zielprodukt. Die Versuche, die bei 6,6 Hz durchgeführt wurden, unterscheiden sich nicht sehr stark in ihren Resultaten (siehe Tab. 3.26). Die Durchführung der Versuche bei 13,3 Hz zeigte, dass es zu großen Differenzen in der Ausbeute an 4-Acetylbiphenyl kommt. Bei 6,6 Hz fallen die Ergebnisse moderat aus: Man erhält mit 1 mmol, 2,5 mmol und 5 mmol Ausbeuten an (**3**) < 50%. Mit 13,3 Hz und einem 5 mmol-Ansatz erzielt man sehr gute Resultate (siehe Tab. 3.26; 85%). Mit einem 2,5 mmol-Ansatz werden gute Ausbeuten an (**3**) erhalten (siehe Tab. 3.26; 54%) und mit einem 1 mmol-Ansatz bei 13,3 Hz erhält man Ausbeuten < 50%.

Man kommt zu der Schlussfolgerung, dass der gewählte Standardansatz von 5 mmol und die dazugehörigen Reaktionsbedingungen die Grundlage für sehr gute bis nahezu quantitative Ergebnisse bzgl. der Suzuki-Miyaura-Reaktion sind.

#### 3.5 Ausgewählte Versuche in Mikrowellenapparatur „praktika“

##### 3.5.1 Reaktionsführung 1 (RF 1) in „Pulverisette 7“ mit nachgeschalteter Mikrowellenbestrahlung (RF 2)

Laut Abb. 3.02 wurden für die Durchführung der für diese Arbeit angedachten Experimente zwei Wege festgelegt. Es existiert zum einen die Reaktionsführung 1 (**RF 1**) – die mechanochemische Behandlung, welche im Fokus der Untersuchungen stand. Zum anderen gibt es die Reaktionsführung 2 (**RF 2**) – die an die mechanochemische Behandlung nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld. RF 2 diente sozusagen als Reaktionskontrolle und wurde bei jeder durchgeführten Versuchsserie mit durchlaufen.

Am Beispiel der Ergebnisse in Abb. 3.13 soll der Begriff der Reaktionskontrolle näher erläutert werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

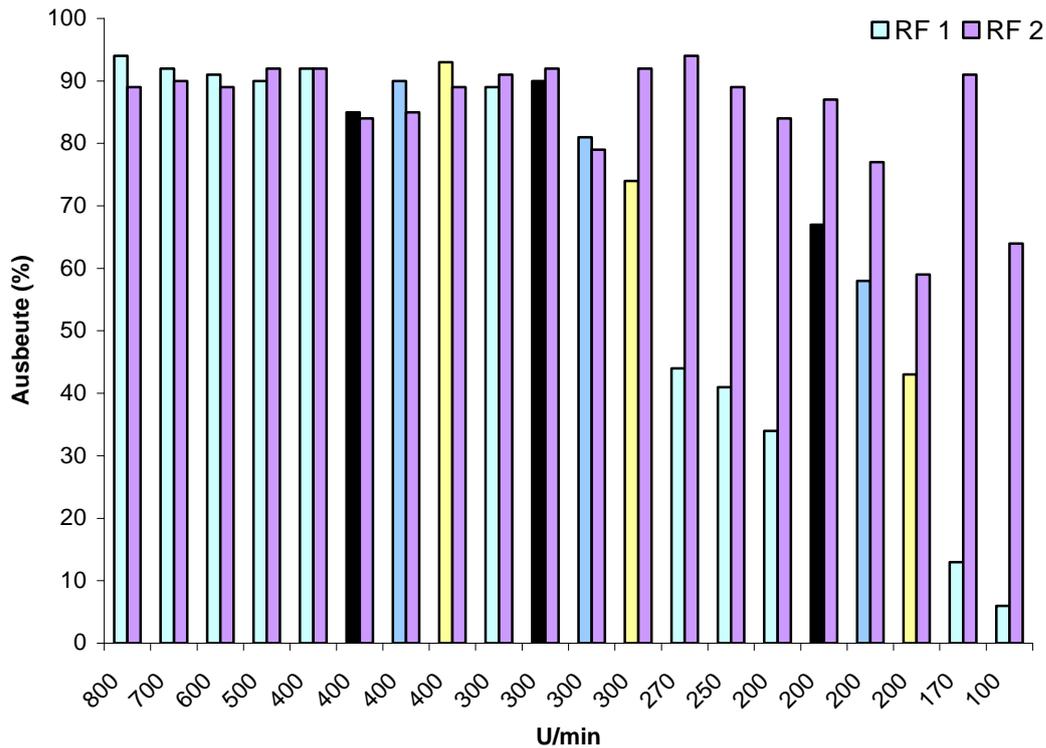


Abbildung 3.13: Darstellung der Resultate der Parametervariation „Drehzahl“ nach **RF 1** (10 min Mahldauer) und **RF 2** (15 min / 150 °C / 300 W) / Materialkombinationen: hellgrün = **SA**; schwarz = **SS**; blau = **AA**; gelb = **ZZ**

Bei der Variation des Parameters „Umdrehungszahl“ werden mit **RF 1** im Bereich von 800 - 400 U/min mit allen vier zum Einsatz gekommenen Mahlmaterialien (**SA**, **SS**, **ZZ**, **AA**) bessere Ergebnisse erzielt als mit **RF 2**. Verringert man aber weiter die Umdrehungszahl, so verringert sich auch der mechanochemische Umsatz (**RF 1**). Nun übt eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld einen positiven Effekt auf den Reaktionsverlauf aus. Es kommt zur Ausbeutesteigerung mit **RF 2**. Die Reaktionskontrolle in Form von **RF 2** hatte in diesem Fall einen positiven Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Allerdings führt **RF 2** zu einer deutlichen Erhöhung des Energieverbrauchs (RF 1: 1.1 – 3.0 kWh/mol; RF 2: 17 – 25 kWh/mol).<sup>[142]</sup>

Werden mit Hilfe der mechanochemische Behandlung (**RF 1**) nur geringe Ausbeuten erzielt, so übt eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld (**RF 2**) einen ausbeutesteigernden Effekt aus.

### 3.5.2 Reaktionsführung 1 (RF 1) in „MM 301“ mit nachgeschalteter Mikrowellenbestrahlung (RF 2)

Wie auch schon bei der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ sollen in diesem Kapitel bei Anwendung der Schwingkugelmühle „MM 301“ ausgewählte Versuche im Mikrowellenfeld vorgestellt werden. Am Bsp. der Ergebnisse in Abb. 3.14 Soll der Begriff der Reaktionskontrolle näher erläutert werden.

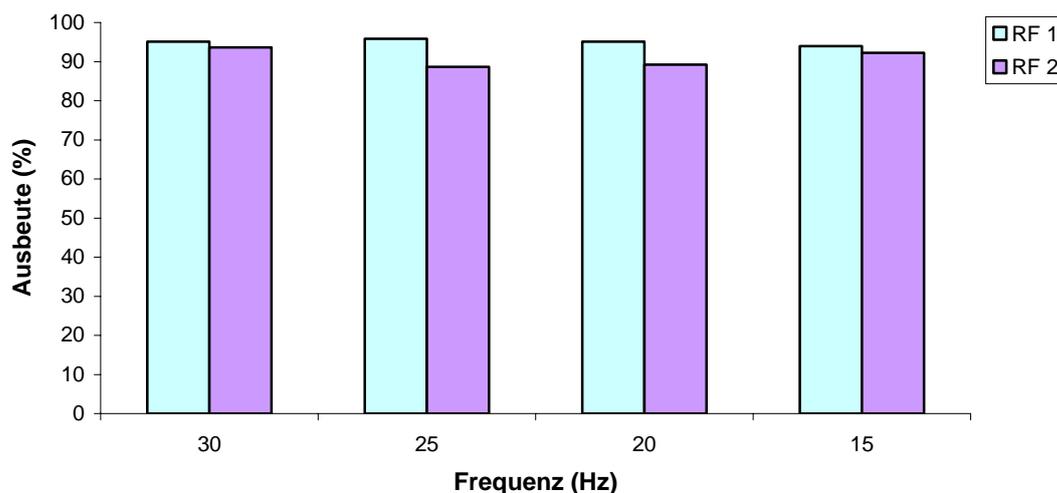


Abbildung 3.14: Darstellung der Resultate der Parametervariation „Frequenz“ nach **RF 1** (2 min Mahldauer) und **RF 2** (15 min / 150 °C / 300 W) / Mahlmateriale: Edelstahl-MB / Edelstahl-MK

Mit RF 1 werden bei allen untersuchten Frequenzen Ausbeuten an (**3**) > 90% als Zielprodukt der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) erzielt. Der mechanochemische Umsatz liegt schon in der Nähe des quantitativen Bereichs. Eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld (**RF 2**) führt zu keiner Ausbeutesteigerung. Im Gegenteil, die erzielten Ausbeuten an (**3**) sind geringer als mit **RF 1**. Die Reaktionskontrolle in Form von **RF 2** war in diesem Fall nicht notwendig. Der Nachteil der **RF 2** liegt im erhöhten Energieverbrauch im Vergleich zur RF 1 (RF 1: 1.1 – 1.6 kWh/mol; RF 2: 17 – 25 kWh/mol).<sup>[142]</sup>

Das Optimum für beide Reaktionsführungen liegt bei einer Frequenz von 30 Hz und 2 min Mahldauer.

Erzielt man mittels mechanochemischer Behandlung Ausbeuten im quantitativen Bereich, so ist eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld bzgl. einer Ausbeutesteigerung nicht notwendig.

### 4. Zusammenfassung

#### *„solid reagent system“-Charakterisierung*

Die mit Hilfe der XRD-Methode beobachteten Veränderungen der zum Einsatz gekommenen Trägersysteme nach dem Mahlprozess lassen sich nicht eindeutig als eine Modifikationsänderung deuten. Es wird davon ausgegangen, dass die bei der Mahlung erhaltenen Endzustände eher als „eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände“ beschrieben werden können. „Hot-Spots“-ähnliche Temperaturschübe, welche extreme Bedingungen mit sich führen, könnten als Erklärung für die erkennbaren Veränderungen im Trägermaterial nach dem Mahlprozess dienen.

Der bei der Thermo-Gravimetrie-Analyse beobachtete Masseverlust kann der Freisetzung von Wasser zugeschrieben werden. Dies wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestätigt. Die Mengenverhältnisse an  $H_2O$  bei den reinen Aluminiumoxiden und den entsprechenden  $KF-Al_2O_3$ -Systemen stimmen nahezu überein. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Herstellung ziehen: Alle selbst hergestellten  $KF-Al_2O_3$ -Systeme haben einen vergleichbaren Wassergehalt. Dies deutet auf eine einheitliche Herstellungsverfahren hin.

Wird die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit den reinen Aluminiumoxiden (**I-III**), Phenylboronsäure, Palladiumacetat (als Katalysator) und vier verschiedenen Arylbromiden mit der Mahlmaterialekombination **AA** durchgeführt, läuft die C-C-Kupplungsreaktion nur bedingt gut ab. Es macht sich deutlich das Fehlen einer basischen Komponente bemerkbar. Die Suzuki-Miyaura-Reaktion liefert auch unter mechanochemischen Bedingungen ohne Base nur moderate Resultate, wobei die Ergebnisse, welche mittels RF 2 erzielt werden, besser ausfallen als die, die mittels RF 1 erarbeitet wurden.

Wird die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit den  $KF-Al_2O_3$ -Systemen (**1-4**), Phenylboronsäure, Palladiumacetat (als Katalysator) und vier verschiedenen Arylbromiden mit der Mahlmaterialekombination **AA** durchgeführt, läuft die C-C-Kupplungsreaktion am besten mit dem Substrat 4-Bromacetophenon ab, wobei mit den selbst hergestellten Trägersystemen  $KF-Al_2O_3$  (**1-3**) bessere Resultate im Vergleich zum käuflich erworbenen  $KF-Al_2O_3$  (**4**) erzielt werden. Dabei erreicht man mit RF 1 (mechanochemische

Behandlung) nahezu quantitative Ergebnisse und eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld (RF 2) führt zu keiner wesentlichen Ausbeutesteigerung an gewünschtem Zielprodukt der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

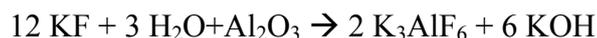
Mit 4-Bromacetophenon als Edukt und KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**) als Trägersystem werden in der Suzuki-Miyaura-Reaktion die besten Ergebnisse erzielt. Daher wird dieser Ansatz mit 4-Bromacetophenon, KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**), Phenylboronsäure und Palladiumacetat als **Standardansatz** betrachtet, mit dem viele darauffolgende Versuchsserien durchgeführt wurden.

#### *Ergebnisse der Versuchsserien in der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)*

Bei der Durchführung des Standardansatzes der Suzuki-Miyaura-Reaktion ohne Katalysator (Blindversuche) zeigt sich, dass die C-C-Kupplungsreaktion ohne Katalysator nicht abläuft. Ein möglicher „Palladium-Memory-Effekt“ des Mahlmaterials führt trotz bei Abwesenheit des Katalysators zu äußerst geringen Ausbeuten an Zielprodukt 4-Acetylbiphenyl.

Führt man den Vergleich Handvermahlung mittels Mörser und Pistill vs. „Pulverisette 7“ (classic line) unter ausgewählten Bedingungen durch, so erweist sich die Handvermahlung als „Gewinner“ des Vergleichs. Allerdings treten Unterschiede hinsichtlich des Energieeintrags zwischen weiblichen und männlichen Testpersonen auf. Ein automatisierter Prozess erleichtert jedoch eine mechanochemische Behandlung und ist daher der Handvermahlung vorzuziehen.

Aufgrund der in der Literatur oft zitierten Gleichung



wurde die „solid reagent system“-Komponente weiter variiert. Unter anderem wurde dem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**)-System durch Calcination Wasser entzogen bzw. dem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**4**)-System wurde eine gewisse Menge an H<sub>2</sub>O zugesetzt. Der Wasserentzug durch den Calciniierungsprozess bewirkt, dass es zu merklichen Ausbeuteeinbußen kommt. Besonders deutlich ist dies bei RF 2 zu beobachten. Bei der Wasserzugabe wird bei der Suzuki-

Miyaura-Standardreaktion eine Ausbeutesteigerung für RF 1 und RF 2 beobachtet. Besonders bemerkbar macht sich der fehlende oder zusätzliche Wassergehalt bei RF 2. Grundvoraussetzung für die „Energieaufnahme aus dem Mikrowellenfeld“ ist das Vorhandensein polarer (polarisierbarer) Komponenten (z.B. Wasser) im Reaktionsgemisch.

Das KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System (2) mit einer KF-Beladung von 32 Ma% hat sich hinsichtlich der Suzuki-Miyaura-Reaktion als am besten geeignetes „solid reagent system“ erwiesen. Die Beladung an KF ergibt sich aus der Vergleichbarkeit mit dem käuflich erworbenen System (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)).

Für die Variation der Arylhalogenide in der Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Phenylboronsäure, KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) [32 Ma%], Palladiumacetat unter den gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich folgende Reaktivitätsordnung der Arylhalogenide aufstellen: Br > I >> Cl.

Des Weiteren wurden Substituenteneffekte beobachtet. Substituenten, welche elektronenziehend auf das Ringsystem wirken, erleichtern den weiteren Reaktionsverlauf. Substituenten, welche elektronenschiebend auf das Ringsystem wirken, erschweren den weiteren Reaktionsablauf.

Bei der Versuchsserie „Variation der Boronsäure-Komponenten“ konnte beobachtet werden, dass Boronsäuren mit Substituenten in *para*-Position den Verlauf der Suzuki-Kupplung positiv beeinflussen und zu angemessenen Ergebnissen (Ausbeuten  $\geq 90\%$ ) führen. Substituenten in *meta*-Position führen hingegen zur dramatischen Abnahme der Ausbeute des gewünschten Zielproduktes.

Die nachgeschaltete statistische Auswertung der Parametervariationen mit 4-Bromacetophenon als Edukt ergab folgende Reihenfolge bzgl. des positiven Einflusses der untersuchten Variablen: Umdrehungszahl > Mahldauer > Mahlkugelgröße > Mahlkugelanzahl > Mahlmaterial (SS = ZZ > AA > SA).

Mit diesen Ergebnissen als Grundlage wurde für das Edukt 4-Bromtoluol ein 3 x 3 x 2 x 4-Faktorplan erstellt, abgearbeitet und ausgewertet. Es ergab sich folgende Reihenfolge bzgl. des positiven Einflusses der untersuchten Variablen: Umdrehungszahl > Mahldauer > Mahlkugelgröße = Mahlkugelanzahl > Mahlmaterial (SS = ZZ > AA > SA).

#### 4. Zusammenfassung

---

Somit lässt sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Miyaura-Reaktion eine Orientierung der Parameteroptima erstellen.

Der Standardansatz (5 mmol) der Suzuki-Miyaura-Reaktion konnte erfolgreich vergrößert werden. Eine Verzehnfachung des Ansatzes führt allerdings nur zur geringfügigen Ausbeutesteigerung und höherem Energieverbrauch.

Werden mittels mechanochemischer Behandlung (RF 1) nur geringe Umsätze erzielt, führt eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld (RF 2) zur Ausbeutesteigerung. Allerdings ist dieser positive Effekt mit einem erhöhten Energieverbrauch verbunden.

Werden mittels mechanochemischer Behandlung bereits relativ hohe Umsätze erzielt, führt eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld nur zu geringen Ausbeutesteigerungen.

Die mechanochemische Behandlung kann als relativ energieeffiziente Methode betrachtet werden (i.d.R. < 4 kWh/mol).

##### *Ergebnisse der Versuchsserien in der Schwingkugelmühle „MM 301“*

Die Parametervariationen fielen im Umfang weniger ins Gewicht als die Untersuchungen mit der „**Pulverisette 7**“ (classic line). Es wurden die Parameter Frequenz und Mahldauer untersucht. Dabei erwies sich die Kombination 30 Hz / 2 min als am besten geeignet um Ausbeuten im quantitativen Bereich zu erzielen. Versuche bei 6,6 Hz ( $\approx$  400 U/min) und 13,3 Hz ( $\approx$  800 U/min) und 10 min Mahldauer führen zu geringeren Ausbeuten als vergleichbare Versuchsserien in der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (classic line). Somit scheint die Art des Energieeintrages (Schwing- bzw. Planetenkugelmühle) Einfluss auf den Reaktionsverlauf auszuüben.

Die Möglichkeit der Kühlung der Mahlbecher vor dem eigentlichen Mahlprozess mit flüssigem Stickstoff hat auf die Suzuki-Miyaura-Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen keinen Einfluss.

#### 4. Zusammenfassung

---

„Scale-down“-Versuche (1 – 2.5 mmol) sind prinzipiell möglich, führen aber zu geringeren Ausbeuten als vergleichsweise mit dem Standardansatz (5 mmol).

Werden mittels mechanochemischer Behandlung (RF 1) bereits quantitative Umsätze erzielt, führt eine nachgeschaltete Bestrahlung im Mikrowellenfeld (RF 2) nur zu geringen Ausbeutesteigerungen.

## 5. Experimenteller Teil

## 5.1 Verwendete Chemikalien

Für eine erfolgreiche Durchführung der Experimente wurden die in Tab. 5.01 aufgelisteten Chemikalien verwendet.

Tabelle 5.01: Verwendete Chemikalien

Substanz	Formel	Gehalt <sup>1)</sup>	Hersteller
<b>Reagenzien</b>			
Aluminiumoxid (90 aktiv, neutral)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aktivitätsstufe I für Säulenchromatographie	Merck
Aluminiumoxid (150 basisch, Typ T)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Merck
Aluminiumoxid (basisch)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	für Chromatographie	Fluka
Kaliumfluorid auf Aluminiumoxid	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 5.5 mmol F <sup>-</sup> / g	Fluka
Kaliumfluorid	KF		VWR
Kaliumhydroxid	KOH	-	Merck
Trinatriumhexafluor- aluminat	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	-	Riedel-de Haën
Palladium (II)-acetat	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd	99.9 %	Aldrich
Phenylboronsäure	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> BO <sub>2</sub>	≥ 97 % (HPLC)	Fluka
3-Formylphenylboronsäure	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> BO <sub>3</sub>	-	Fluka
4-Tolylboronsäure	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> BO <sub>2</sub>	> 98 % (HPLC)	Fluka
4-Fluorophenylboronsäure	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> BFO <sub>2</sub>	-	Aldrich
4-Bromacetophenon	BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub>	98 %	Aldrich / Fluka
4-Bromtoluol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Br	98 % (GC)	Aldrich
4-Bromanisol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> BrO	99 % (GC) ≥ 97 % (GC)	Aldrich Fluka
Brombenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	99.5 %	Aldrich

## 5. Experimenteller Teil

4-Bromnitrobenzol	$C_6H_5BrNO_2$	98 %	Alfa Aesar
2-Brom- benzoesäuremethylester	$C_8H_7BrO_2$	$\geq 97$ %	Fluka
2-Brommesitylen	$C_9H_{11}Br$	99 % (GC)	Aldrich
3-Bromtoluol	$C_7H_7Br$	98 % (GC)	Fluka
4-Iodacetophenon	$C_8H_7IO$	98 %	Aldrich
4-Iodtoluol	$C_7H_7I$	$\geq 98$ % (GC)	Fluka
4-Iodanisol	$C_7H_7IO$	$\sim 98$ % (GC)	Fluka
Iodbenzol	$C_6H_5I$	98 %	Aldrich
4-Chloracetophenon	$C_8H_7ClO$	$\geq 95$ % (GC)	Fluka
4-Chlortoluol	$C_7H_7Cl$	$\geq 99$ % (GC)	Fluka
4-Chloranisol	$C_7H_7ClO$	$\geq 98$ % (GC)	Fluka
Chlorbenzol	$C_6H_5Cl$	$\geq 99.5$ % (GC)	Fluka
<b>Lösungsmittel</b>			
Essigsäureethylester	$C_4H_8O_2$	$\geq 99$ %	Merck
Methyl- <i>tert</i> -Butylether	$C_5H_{12}O$	$\geq 99$ %	Merck
Dichlormethan	$CH_2Cl_2$	$\geq 99$ %	Merck
Wasser (entionisiert)	$H_2O$	pH-Wert: 5.65 Leitfähigkeit: 0.01 – 5 $\mu S / cm$	-

<sup>1)</sup> Firmenangaben

### 5.2 Verwendete Geräte

Nachfolgend sind die jeweiligen Parameter der zum Einsatz gekommenen Geräte aufgeführt.

#### 5.2.1 Geräte zur Durchführung der Experimente

##### **Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)**

Gerät: „Pulverisette 7“ (classic line), Fa. Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany

Baujahr: 2001

Arbeitsprinzip: Schlag, Reibung

Drehzahlbereich: 100 – 800 U/min

Endfeinheit: > 1 µm

##### **Schwingkugelmühle „MM 301“**

Gerät: „MM 301“, Fa. Retsch GmbH, Haan, Germany

Baujahr: 2006

Arbeitsprinzip: Prall, Reibung

Frequenzbereich: 3 – 30 Hz (entspricht: 180 – 1800 U/min)

Endfeinheit: ca. 5 µm

##### **Planetenmühle „Pulverisette 5“**

Gerät: „Pulverisette 5“, Fa. Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany

Baujahr: 1996

Arbeitsprinzip: Schlag, Reibung

Drehzahlbereich: 1 – 360 U/min

Endfeinheit: k. A.

### **Mikrowellenapparatur „praktika“**

Gerät: „praktika“, Fa. MLS Leutkirch GmbH

Baujahr: 2002

Auf- bzw. Umrüstung: April 2006

Bestrahlungsart: multimode

max. Power: 800 W

Mikrowellenstrahlung: un gepulst; kontinuierlich

Programm: 15 min / 150 °C / 300 W – 10 min Ventilation

### 5.2.2 Analysengeräte - Trägermaterial KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### **Partikelgrößenbestimmung**

Gerät: LS 13320 Particle Size Analyzer, Beckman Coulter Inc. Particle Characterization Group, Miami, Florida, USA

Baujahr: 2006

#### **BET-Messungen**

Gerät: Autosorb 1, Fa. Quantachrome

Baujahr: 1992

6-Punkt-BET-Messung

Analysengas: N<sub>2</sub> (Standard)

Ausheiztemperatur: 350 °C

#### **pH-Wert-Messungen**

Gerät: Microprocessor pH-Meter CG 840 Schott-Geräte GmbH

Elektrode: pH / °C-Elektrode BlueLine 14 pH

pH 0...14 / -5...100 °C / Elektrolyt L 300

Baujahr: k.A.

**Karl-Fischer-Messungen**

Gerät: Karl-Fischer Titrator „Aqua 30.00“, Elektrochemie Halle

Baujahr: 1998

Messbereich: 1 µg – 50 mg H<sub>2</sub>O

**X-Ray Diffraction (XRD) / Röntgenbeugung**

Gerät: Diffraktometer D5000 – Kristalloflex, Fa. Siemens

Baujahr: 1992

**Thermo-Gravimetrie-Analyse (TGA)**

Gerät: TGA-50, Fa. Shimadzu, (Thermogravimetric Analyzer)

Pt-Zelle

Messungen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre

T-Programm: 10 K/min → 100 °C; 20 K/min → 1000 °C

Berechnung des H<sub>2</sub>O-Gehalts anhand des relativen Masseverlusts bei 400 °C

Baujahr: 1992

**Differenz-Thermo-Analyse (DTA)**

Gerät: DTA-50, Fa. Shimadzu, (Differential Thermo Analyzer)

Pt-Zelle

Messungen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre

T-Programm: 10 K/min → 100 °C; 20 K/min → 1000 °C

Baujahr: 1992

### 5.2.3 Analysengeräte für Ausbeutebestimmung

#### **GC-FID**

Gerät: HP 5890 Series II, Fa. Hewlett-Packard

Baujahr: 1992

T-Programm: 50 °C / 3 min, 30 °C / min bis zu 150 °C, 280°C / 5 min

#### **GC-MS**

Gerät: HP 6890 N / 5972 MS, Fa. Agilent

Baujahr: 2004

T-Programm: 50 °C / 3 min, 30 °C / min bis zu 150 °C, 280°C / 5 min

#### **NMR-Messungen**

Gerät: Bruker Avance 200 MHz System

Baujahr: k. A.

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz

<sup>13</sup>C-NMR: 50 MHz

Interner Standard: TMS

### 5.3 „solid reagent system“-Herstellung

#### 5.3.1 „solid reagent system“ KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (32 Ma% KF)

Zur standardisierten Herstellung dieses Materials wurden 32 g Kaliumfluorid ( $n = 0.551 \text{ mol}$ ; 32 Ma% KF) in ca. 25 mL entionisiertem Wasser in einem 250 mL Einhalskolben gelöst. Anschließend wurden 68 g des entsprechenden Aluminiumoxides ( $n = 0.667 \text{ mol}$ ) (siehe Tab. 5.01) und weitere 30 mL entionisiertes Wasser langsam unter Rühren zur Lösung gegeben und mindestens 1½ h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockne im Vakuum (Rotationsverdampfer, 40 mbar, Wasserbadtemperatur 60 °C) eingeeengt, in verschraubbare Flaschen umgefüllt und im Exsikkator über Kaliumhydroxid aufbewahrt.

In Tab 5.02 wird die Bezeichnung für die in den einzelnen verwendeten KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme und die enthaltene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorte aufgelistet.

Tabelle 5.02: Bezeichnung der KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme

<b>Bezeichnung</b>	<b>enthaltene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorte</b>
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	90 aktiv, neutral / Merck
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	150 Typ T, basisch / Merck
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	basisch / Fluka
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4)	gekauftes KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fluka

Bei dem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisch (2) handelt es sich um das „solid reagent system“-Standardmaterial, welches bei einer Vielzahl der Versuche zum Einsatz kam. Bei dem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisch (4) handelt es sich um kommerziell erhältliches Material. Die Fluoridionen-Beladung dieses Systems wurde als Orientierungswert für die Herstellung der anderen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (1-3) berücksichtigt um die Vergleichbarkeit zu wahren.

## 5. Experimenteller Teil

In Abb. 5.01 wird die standardisierte Herstellung des „solid reagent system“ veranschaulicht.

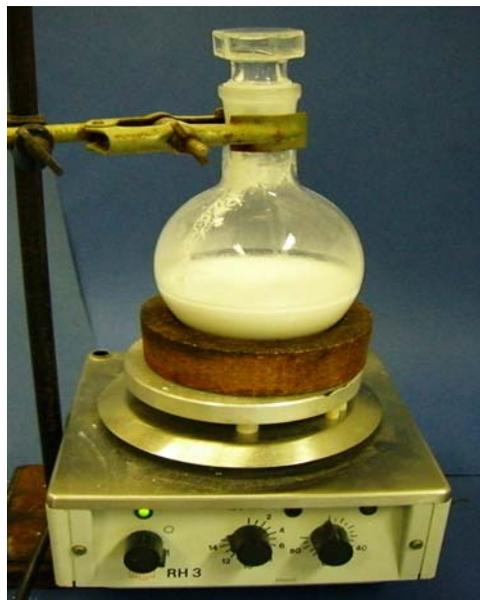


Abbildung 5.01: Veranschaulichung der standardisierten Herstellung des „solid reagent system“

Die bisher eingesetzten Trägersysteme KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-4) wurden in ihre Bestandteile aufgeschlüsselt und laut Literaturangabe<sup>[122]</sup> modifiziert.

In dieser Publikation von Baba<sup>[122]</sup> wird die Herstellung mit folgender Gleichung beschrieben:



Sie bringt zum Ausdruck, dass die Basizität des KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems durch die Anwesenheit von Fluoridanionen und Hydroxidationen erklärbar ist. Es ist bedeutsam, dass die Art der Herstellung Einfluss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der heterogenen Oberfläche des KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisches nimmt. Die Bedingungen der Aktivierung sowie das Beladungsverhältnis an Kaliumfluorid beeinflussen die Eigenschaften dieses „solid reagent system“.

Aus diesem Grund wurden die in den folgenden Punkten aufgeführten „solid reagent system“ abgewandelt hergestellt, um sie dann in der Standard-Suzuki-Miyaura-Reaktion mit den bisherigen Systemen (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-4)) zu vergleichen.

### 5.3.2 Abwandlung des „solid reagent system“ KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) a)

„KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) + Pd + DCM“

Zur Herstellung wurden 25 g ( $n = 0.43$  mol) KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) in einem 100 mL-Einhalskolben eingewogen. Anschließend wurden 0,2 g ( $n = 0.89$  mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> in 35 mL DCM gelöst und dann in den Einhalskolben mit dem bereits vorhandenen Trägersystem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) überführt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für mindestens 1½ h gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockne im Vakuum (Rotationsverdampfer, 990 mbar, Wasserbadtemperatur 40 °C) eingengt, in eine 100 mL-Schraubflasche überführt und im Exsikkator über Kaliumhydroxid aufbewahrt.

### 5.3.3 Abwandlung des „solid reagent system“ KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) b)

„KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) + Pd + dest. H<sub>2</sub>O“

Zur Herstellung wurden 8 g ( $n = 0.138$  mol) Kaliumfluorid in 10 mL entionisiertem Wasser in einem 100 mL-Einhalskolben gelöst. Anschließend wurden 17 g ( $n = 0.167$  mol) Aluminiumoxid (siehe Tab. 5.01) und weitere 10 mL entionisiertes Wasser langsam unter Rühren zur Lösung hinzugegeben und homogenisiert. Des Weiteren wurden 0,2 g ( $n = 0.89$  mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> in 10 mL entionisiertem Wasser gelöst, in die bereits vorhandene Mischung im Einhalskolben überführt und alle Komponenten bei Raumtemperatur für mindestens 1½ h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockne im Vakuum (Rotationsverdampfer, 60 mbar, Wasserbadtemperatur 60 °C) eingedampft, in eine 100 mL-Schraubflasche überführt und im Exsikkator über Kaliumhydroxid aufbewahrt.

### 5.3.4 „solid reagent system“ „K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + KOH“<sup>[122]</sup>

Zur Herstellung wurden 20 g ( $n = 0.256$  mol) Kaliumhydroxid in 25 mL entionisiertem Wasser in einem 250 mL-Einhalskolben gelöst. Anschließend wurden 30 g ( $n = 0.116$  mol) K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> und weitere 30 mL entionisiertes Wasser langsam unter Rühren bei

Raumtemperatur zur Lösung hinzugegeben und gerührt. Die Mindestrührzeit beträgt 1 ½ h. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockne im Vakuum (Rotationsverdampfer, 40 mbar, Wasserbadtemperatur 60 °C) eingedampft, in eine 100 mL-Schraubflasche überführt und im Exsikkator über Kaliumhydroxid aufbewahrt (Ansatzverhältnisse aus Literatur entnommen).

### 5.3.5 „solid reagent system“ „KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ [122]

Zur Herstellung wurden 43.6 g (n = 0.75 mol) Kaliumfluorid in 30 mL entionisiertem Wasser in einem 250 mL-Einhalskolben gelöst. Anschließend wurden 6.4 g (n = 0.063 mol) Aluminiumoxid (150 basisch, Typ T, Merck) und weitere 25 mL des entionisierten Wassers langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zur Lösung hinzugegeben und gerührt. Die Mindestrührzeit beträgt 1 ½ h. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockne im Vakuum (Rotationsverdampfer, 40 mbar, Wasserbadtemperatur 60 °C) eingengt, in eine 100 mL-Schraubflasche überführt und im Exsikkator über Kaliumhydroxid aufbewahrt (Ansatzverhältnisse aus Literatur entnommen).

### 5.3.6 Modifizierung des „solid reagent system“ KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)

Die Modifizierung des käuflich erworbenen Systems (Fluka, siehe Tab. 5.01) wurde angestrebt, um einen besseren Vergleich zu den selbst hergestellten KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemischen (1-3) zu bekommen (speziell: TGA, DTA, XRD).

Zur Herstellung wurden 50 g „Kaliumfluorid auf Aluminiumoxid“ (KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4), 32Ma% KF) in 55 mL entionisiertem Wasser in einem 250 mL Einhalskolben gelöst und mindestens 1 ½ h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockne im Vakuum (Rotationsverdampfer, 40 mbar, Wasserbadtemperatur 60 °C) eingengt, in eine 100 mL-Schraubflasche überführt und im Exsikkator über Kaliumhydroxid aufbewahrt.

### 5.4 Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion (Standardansatz)

Die Ansätze (5 mmol Eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1,2,3,4) (32 Ma% KF)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	0.178 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

Ansatzverhältnisse beziehen sich auf Angaben in <sup>[124,143]</sup>.

Berechnungen der Einwaagen wurden um die Edukt-Reinheit nach Herstellerangaben präzisiert. Es wurden zur Absicherung der Ergebnisse mindestens Doppelbestimmungen durchgeführt und für die Auswertung wurde aus diesen ein Mittelwert gebildet. Dies gilt für alle durchgeführten Versuchsserien.

Durchführung des **Standardansatzes**:

Die Einwaage der Reaktionsgemische erfolgte in 30 mL-Schraubflaschen. Diese wurden nach der abschließenden Zugabe des ausgewählten Edukts mit einem Spatel homogenisiert und anschließend fest verschlossen. Nach dem Abklingen einer möglichen exothermen Reaktion (Wartezeit: 15 min) wurde das bereits teilhomogenisierte Gemisch mit dem an der Gefäßwand entstandenem Kondensat vermischt und komplett in einen Mahlbecher (**gehärtetem Stahl, V = 45 mL**) mit **6** Mahlkugeln (**Achat, Ø: 15 mm**) der Planeten-Mikromühle („**Pulverisette 7**“, Fa. Fritsch GmbH) überführt (siehe Abb. 5.02) und anschließend bei den gewählten Bedingungen (Umdrehungszahl, Mahldauer) vermahlen und gegebenenfalls im Anschluss bei Auftreten einer möglichen Agglomerisierung zerkleinert. Danach wurde der Ansatz halbiert (Reaktionsführungen **(1)** und **(2)**):

Bei **Reaktionsführung (RF 1) (PM = Planetenkugelmühle)** wurde das frisch gemahlene Gemisch einer einfachen Extraktion **(1)** ca. 2 mL entionisiertes H<sub>2</sub>O; **(2)** ca. 3 mL entsprechendes Extraktionsmittel, **Standardansatz: Essigsäureethylester**) ohne weiteren Energieeintrag durch Mikrowellenbestrahlung mit dem entsprechenden Extraktionsmittel

in einem Schliff-Reagenzglas unterzogen. Proben aus der organischen Phase wurden entnommen und gaschromatographisch (GC-FID / GC-MS) untersucht.

Für **Reaktionsführung (RF 2) (PM + MW = Mikrowellengerät)** wurde die frisch gemahlene Probe in ein Schliff-Reagenzglas überführt, mit einem Faser-Optik-Messfühler versehen und in die entsprechende Halterung (Kolben mit Glasrohr) im Mikrowellengerät „**praktika**“ der Firma MLS Leutkirch GmbH installiert (siehe Abb. 5.03). Die Probe wurde mit folgendem Mikrowellenprogramm (15 min, 150 °C, 300 W) bestrahlt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die wie unter RF 1 beschriebene Extraktion mit dem entsprechenden Extraktionsmittel. Es wurden auch hier Proben für gaschromatographische Untersuchungen (GC-FID / GC-MS) aus der organischen Phase entnommen und analysiert.

Die korrekte Mahlbecherbefüllung ist von großer Wichtigkeit und wird in Abb. 5.02 dargestellt.

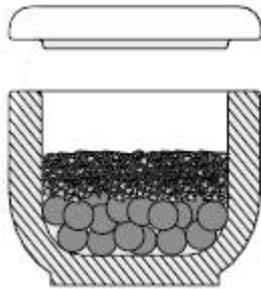


Abbildung 5.02: Darstellung der korrekten Befüllung der Mahlbecher

Bei der Befüllung der Mahlbecher muss unbedingt auf folgende Reihenfolge geachtet werden:

1. Mahlkugeln in den leeren Becher legen.
2. Mahlgut auf die Kugeln einfüllen.

Die Hochleistungsmühlen sind nie ohne Mahlgut zu betreiben, da es sonst zu Beschädigungen der Mahlkugeln und- Becher vor allem durch Abrieb kommen kann.

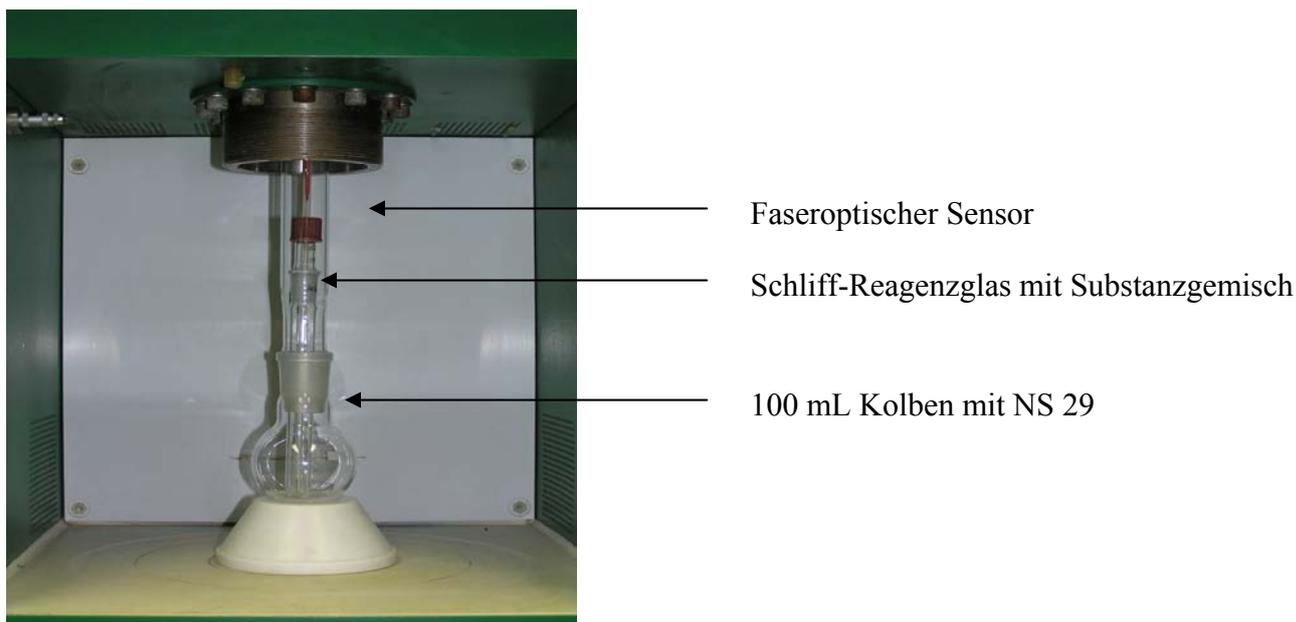


Abbildung 5.03: Apparaturaufbau des Mikrowellensystems „praktika“, Fa. MLS GmbH

### 5.5 Variation des Standardansatzes

#### 5.5.1 Variation der „solid reagent system“-Komponenten

Bei dieser Versuchsserie wurde der Einfluss des „solid reagent system“ auf den Reaktionsablauf untersucht. Die Angaben für den modifizierten Ansatz (5 mmol eduktbezogen) sind nachfolgend gelistet:

Einwaage:	„solid reagent system“		
	(aufgelistet unter 5.3.2)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	0.178 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

Die Durchführung dieser variierten Ansätze erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Die Parameter Umdrehungszahl (400 U/min) sowie Mahldauer (10 min) wurden für diese Versuchsserie festgelegt.

## 5.5.2 Variation der Arylhalogenide

Um eine Vergleichbarkeit des Edukteinflusses auf den Reaktionsverlauf untersuchen zu können, wurde der Standardansatz nach folgenden Angaben modifiziert (5 mmol Ansatz eduktbezogen). Die Einwaagen der betreffenden Substanzen sind in Tab. 5.03 aufgelistet

Tabelle 5.03: Einwaagen der Substrate für die Versuchsserie Variation der Arylhalogenide

Substrat	Bezeichnung	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Extraktionsmittel
KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3) (32 Ma% KF)		5		
Phenylboronsäure		0.755	6.192	
Pd(OAc) <sub>2</sub>		0.04	0.178	
<b>Arylhalogenide</b>				
4-Chloracetophenon	Edukt a	0.773	5	ESEE
4-Chlortoluol	Edukt b	0.633	5	MTBE
4-Chloranisol	Edukt c	0.713	5	MTBE
Chlorbenzol	Edukt d	0.563	5	MTBE
4-Bromacetophenon	Edukt e	1.016	5	ESEE
4-Bromtoluol	Edukt f	0.783	5	MTBE
4-Bromanisol	Edukt g	0.935	5	MTBE
Brombenzol	Edukt h	0.785	5	MTBE
4-Bromnitrobenzol	Edukt i	1.20	5	ESEE
3-Bromtoluol	Edukt j	0.783	5	MTBE
2-Brombenzoesäure- methylester	Edukt k	1.097	5	MTBE
2-Bromesitylen	Edukt l	1.006	5	ESEE
4-Iodacetophenon	Edukt m	1.230	5	ESEE
4-Iodtoluol	Edukt n	1.090	5	MTBE
4 Iodanisol	Edukt o	1.170	5	MTBE
Iodbenzol	Edukt p	1.020	5	MTBE

## 5. Experimenteller Teil

---

Die Durchführung dieser variierten Ansätze erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Die Parameter Umdrehungszahl (800 U/min) sowie Mahldauer (10 min) wurden für diese Versuchsserie festgelegt.

### 5.5.3 Variation der Boronsäure-Komponenten

Um den Einfluss der Boronkomponenten auf den Reaktionsverlauf untersuchen zu können, wurde der Standardansatz der Suzuki-Miyaura-Reaktion nach folgenden Angaben abgewandelt (5 mmol, Ansatz eduktbezogen):

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	5 g	
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	178 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	
	Phenylboronsäure	0755 g	6.192 mmol
	4-Tolylboronsäure	0842 g	6.192 mmol
	4-Fluorphenylboronsäure	0.866 g	6.192 mmol
	3-Formylphenylboronsäure	0.928 g	6.192 mmol

Die Durchführung dieser variierten Ansätze erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Die Parameter Umdrehungszahl (800 U/min) sowie Mahldauer (10 min) wurden für diese Versuchsserie festgelegt.

### 5.5.4 Variation der Parameter der Planeten-Mikromühle „**Pulverisette 7**“ (classic line)

Bei der Durchführung dieser Versuchsserie wurden alle Experimente aufgrund der Vergleichbarkeit mit dem Standardansatz für die Suzuki-Miyaura-Reaktion gefahren. Die Ansätze (5 mmol eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

## 5. Experimenteller Teil

---

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	0.178 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

Die Durchführung dieser variierten Ansätze erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben.

Folgende Parameter wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe intensiv untersucht:

Umdrehungszahl (U/min) / revolutions per minute (rpm):

Drehzahl:	100 – 800 U/min
Mahldauer:	10 min
Hauptmaterialart:	<b>SA:</b> Stahlmahlbecher (V = 45 mL) Achatmahlkugeln (6 Stk.; Ø = 15 mm)
Weitere Materialarten:	<b>SS:</b> Stahlmahlbecher (V = 45 mL) Stahlmahlkugeln (6 Stk.; Ø = 15 mm) <b>AA:</b> Achatmahlbecher (V = 45 mL) Achatmahlkugeln (6 Stk.; Ø = 15 mm) <b>ZZ:</b> Zirkonoxidmahlbecher (V = 45 mL) Zirkonoxidmahlkugeln (6 Stk.; Ø = 15 mm)

Der Einfluss auf den Reaktionsablauf der drei weiteren Materialarten wurden im Bereich von 200 – 400 U/min und einer Mahldauer von 10 min untersucht.

Mahldauer (t):

Drehzahl:	200, 400, 800 U/min
Mahldauer:	5, 10, 15 min
Hauptmaterialart:	<b>SA:</b> Stahlmahlbecher (V = 45 mL) Achatmahlkugeln (6 Stk.; Ø = 15 mm)
Weitere Materialarten:	<b>SS:</b> Stahlmahlbecher (V = 45 mL)

## 5. Experimenteller Teil

---

Stahlmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )

**AA:** Achatmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )

Achatmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )

**ZZ:** Zirkonoxidmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )

Zirkonoxidmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )

Der Einfluss auf den Reaktionsablauf der drei weiteren Materialarten wurde bei 400 U/min und im Bereich von 5, 10, 15 min untersucht.

### Anzahl der Mahl­kugeln (MK)

Drehungszahl: 400, 800 U/min

Mahldauer: 10 min

Hauptmaterialart: **SA:** Stahlmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )  
Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )

Anzahl der Mahl­kugeln (MK): 3 – 6 MK

### Größe der Mahl­kugeln (MK)

Drehzahl: 400, 800 U/min

Mahldauer: 10 min

Hauptmaterialart: **SA:** Stahlmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )  
Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )  
Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ )  
Achatmahlkugeln ( $\varnothing = 5 \text{ mm}$ )

Anzahl der Mahl­kugeln (MK): 3 – 6 MK

Weitere Variation: **6 MK ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ) bei 400 U/min für 30 min**

### Zyklusbetrieb:

Drehzahl: 400 U/min

Mahldauer: 10 min

## 5. Experimenteller Teil

---

Pause: 5 min  
Wiederholungen: 12  
Gesamtmahldauer: 2h  
Hauptmaterialart: **SA:** Stahlmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )  
Achatmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )

### Reversbetrieb:

Drehzahl: 400, 800 U/min  
Mahldauer: 5 min  
Wiederholungen: 1  
Gesamtmahldauer: 10 min  
Hauptmaterialart: **SA:** Stahlmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )  
Achatmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )

### Variation des Mahlmaterials:

Drehzahl: 400, 800 U/min  
Mahldauer: 10 min  
Materialarten: **SS:** Stahlmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )  
Stahlmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )  
Stahlmahlkugeln (14 Stk.;  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ )  
Stahlmahlkugeln (54 Stk.;  $\varnothing = 5 \text{ mm}$ )  
**AA:** Achatmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )  
Achatmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )  
Achatmahlkugeln (14 Stk.;  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ )  
Achatmahlkugeln (54 Stk.;  $\varnothing = 5 \text{ mm}$ )  
**ZZ:** Zirkonoxidmahlbecher ( $V = 45 \text{ mL}$ )  
Zirkonoxidmahlkugeln (6 Stk.;  $\varnothing = 15 \text{ mm}$ )  
Zirkonoxidmahlkugeln (14 Stk.;  $\varnothing = 10 \text{ mm}$ )  
Zirkonoxidmahlkugeln (54 Stk.;  $\varnothing = 5 \text{ mm}$ )

## 5. Experimenteller Teil

---

### 5.6 Mörser und Pistill vs. „Pulverisette 7“

Bei der Durchführung dieser Versuchsserie wurden alle Experimente aufgrund der Vergleichbarkeit mit dem Standardansatz für die Suzuki-Miyaura-Reaktion gefahren. Die Ansätze (5 mmol Eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	0.178 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

Für die Durchführung dieser Versuchsserie kamen für die Handvermahlung Porzellan-Mörser und Pistill zum Einsatz. Das Probengemisch wurde 5 min sowohl von weiblichen als auch männliche Probanden per Hand vermahlen. Die Aufarbeitung und Analyse der Proben erfolgte standardgemäß (siehe 5.4). Die so erhaltenen Ergebnisse wurden dann zum Vergleich mit maschinell erzielten Resultaten mittels „Pulverisette 7“ (classic line) bei folgenden Parametern: Drehzahl: 200 U/min; Mahldauer: 5 min, deren Durchführung wie in 5.4 beschrieben erfolgte, herangezogen.

### 5.7 Blindversuche: Standardansatz ohne Pd-Katalysator

Die Ansätze (5 mmol Eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

Die Durchführung dieser variierten Ansätze erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Die Parameter Umdrehungszahl (400 U/min), Mahldauer (10 min) sowie

## 5. Experimenteller Teil

---

Mahlmaterial (Achatmahlbecher (neu), V = 45 mL / Achatmahlkugeln (neu), 6 Stk.,  $\varnothing$  = 15 mm) wurden für diese Versuchsserie festgelegt.

### 5.8 Statistische Versuchsdurchführung

Bei der Durchführung dieser Versuchsserie wurden alle zum Faktorplan (3 x 3 x 2 x 4) zugehörigen Experimente mit einer Variation des Standardansatzes für die Suzuki-Miyaura-Reaktion gefahren. Die Ansätze (5 mmol eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	0.178 mmol
	4-Bromtoluol	0.873 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	MTBE	

Die Durchführung dieser Versuchsserie erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Folgende Parameter wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe intensiv untersucht:

Drehzahl:	200, 400, 800 U/min
Mahldauer:	5, 10, 15 min
Materialarten:	<b>SA:</b> Stahlmahlbecher (V = 45 mL) Achatmahlkugeln (6 Stk.; $\varnothing$ = 15 mm) Achatmahlkugeln (14 Stk.; $\varnothing$ = 10 mm) <b>SS:</b> Stahlmahlbecher (V = 45 mL) Stahlmahlkugeln (6 Stk.; $\varnothing$ = 15 mm) Stahlmahlkugeln (14 Stk.; $\varnothing$ = 10 mm) <b>AA:</b> Achatmahlbecher (V = 45 mL) Achatmahlkugeln (6 Stk.; $\varnothing$ = 15 mm) Achatmahlkugeln (14 Stk.; $\varnothing$ = 10 mm) <b>ZZ:</b> Zirkonoxidmahlbecher (V = 45 mL) Zirkonoxidmahlkugeln (6 Stk.; $\varnothing$ = 15 mm)

## 5. Experimenteller Teil

---

Zirkonoxidmahlkugeln (14 Stk.;  $\varnothing = 10$  mm)

Der abgearbeitete (3 x 3 x 2 x 4)-Faktorplan beinhaltet 148 Versuche (inkl. Doppelbestimmungen). 3 x 3 x 2 x 4 bedeutet: 3 festgelegte Umdrehungszahlen; 3 festgelegte Mahldauern; 2 festgelegte Mahlkelanzahlen (inkl. Größe) und 4 festgelegte Mahlmaterialarten, welche in unterschiedlichen Kombinationen anhand der Suzuki-Miyaura-Reaktion durchgeführt worden sind.

### 5.9 Variation der Parameter der Schwingmühle „MM 301“

Bei der Durchführung dieser Versuchsserie wurden alle Experimente aufgrund der Vergleichbarkeit mit dem Standardansatz für die Suzuki-Miyaura-Reaktion gefahren. Die Ansätze (5 mmol eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) (32 Ma% KF)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	0.178 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

Die Durchführung dieser Versuchsserie erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Es besteht auch die Möglichkeit mit dieser Hochleistungsmühle das Probengut vor dem eigentlichen Mahlprozess mit flüssigem Stickstoff zu kühlen.

Folgende Parameter wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe intensiv untersucht:

Frequenz (Hz):

Frequenz:	15, 20, 25, 30 Hz
Mahldauer:	2 min
Stickstoffkühlung:	ja
Materialart:	SS: Edelstahlmahlbecher (V = 50 mL) Edelstahlmahlkugeln (5 Stk.; $\varnothing = 12$ mm)

## 5. Experimenteller Teil

---

Mahldauer (t):

Frequenz:	30 Hz
Mahldauer:	1 - 2 - 3 - 5 min
Materialart:	<b>SS:</b> Edelmahlbecher (V = 50 mL) Edelmahlkugeln (5 Stk.; Ø = 12 mm)

### 5.9.1 „Scale-down“-Versuche

Bei dieser Versuchsserie wurde der Standardansatz der Suzuki-Miyaura-Reaktion hinsichtlich der Eduktmenge variiert.

Die Ansätze (eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

→ 5,0 mmol

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	5 g	
	Phenylboronsäure	0.755 g	6.192 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.04 g	0.178 mmol
	4-Bromacetophenon	1.016 g	5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

→ 2,5 mmol

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	2.5 g	
	Phenylboronsäure	0.378 g	2.77 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.02 g	0.0891 mmol
	4-Bromacetophenon	0.508 g	2.5 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

→ 1,0 mmol

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	1 g	
	Phenylboronsäure	0,151 g	1,24 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0,008 g	0,0356 mmol
	4-Bromacetophenon	0,203 g	1,0 mmol

## 5. Experimenteller Teil

Extraktionsmittel

ESEE

Die Durchführung dieser Versuchsserie erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Es besteht auch die Möglichkeit mit dieser Hochleistungsmühle das Probengut vor dem eigentlichen Mahlprozess mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Folgende Parameter wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe festgelegt:

Frequenz:	6.6 Hz ( $\cong$ 400 U/min) / 13.3 Hz ( $\cong$ 800 U/min)
Mahldauer:	10 min
Stickstoffkühlung:	nein
Materialart:	<b>SS:</b> 5.0 mmol-Ansatz: Edelmahlbecher (V = 50 mL) Edelmahlkugeln (6 Stk.; $\varnothing$ = 12 mm) 2.5 mmol-Ansatz: Edelmahlbecher (V = 10 mL) Edelmahlkugeln (2 Stk.; $\varnothing$ = 7 mm) 1.0 mmol-Ansatz: Edelmahlbecher (V = 10 mL) Edelmahlkugeln (2 Stk.; $\varnothing$ = 7 mm)

### 5.10 „Scale-up“-Versuche in der Planetenkugelmühle „Pulverisette 5“

Für diese Versuchsserie wurde der Standardansatz der Suzuki-Miyaura-Reaktion verzehnfacht.

Die Ansätze (eduktbezogen) für die Suzuki-Miyaura-Modell-Reaktion wurden nach folgenden Angaben zusammengestellt:

→ 50 mmol

Einwaage:	KF-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) (32 Ma% KF)	50 g	
	Phenylboronsäure	7.55 g	62 mmol
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.4 g	18 mmol
	4-Bromacetophenon	10.16 g	50 mmol
	Extraktionsmittel	ESEE	

## 5. Experimenteller Teil

---

Die Durchführung dieser Versuchsserie erfolgte im Allgemeinen wie in 5.4 beschrieben. Folgende Parameter wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe festgelegt:

Drehzahl: 300 U/min  
Mahldauer: 10 min  
Materialart: **SA:** Stahlmahlbecher (V = 250 mL)  
Achatmahlkugeln (6 Stk., Ø = 30 mm)  
Achatmahlkugeln (15 Stk., Ø = 20 mm)

### 5.11 Analytik

#### 5.11.1 Probenvorbereitung

Zur Extraktion wurde eine Probe (ca. 3,2 g) des Reaktionsgemisches in ein Reagenzglas überführt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1.) entionisiertem Wasser (ca. 2 mL) und 2.) vom jeweiligen verwendeten Extraktionsmittel (ca. 3 mL). Man verrührte das Gemisch intensiv, ließ kurz absetzen und entnahm dann der organischen Phase Proben zur GC-FID und GC-MS-Analyse.

#### 5.11.2 Analysen

Die chromatographischen Analysen wurden an einem Kapillargaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID; HP 5890 Series II) und an einem Kapillargaschromatographen mit massenselektivem Detektor (GC/MS; HP 6890 N / 5972 MS) der Firma Agilent durchgeführt.

GC-Bedingungen:

- a) GC-FID: Säule: HP 5 (Agilent), 30 m \* 0.32 mm \* 0.25 µm  
Injektor: Split-Spiltless-Injektor  
(T: 280 °C ; Injektionsvolumen: 1 µl)  
Trägergas: Wasserstoff  
Säulendruck: 12 psi  
T-Programm: 50 °C / 3 min, 30 °C / min bis zu 150 °C,  
280°C / 5 min

## 5. Experimenteller Teil

---

	Detektor:	FID (T: 300°C)
b) GC/MS:	Säule:	HP 5 (Agilent), 30 m * 0,25 mm * 0,25 µm
	Injektor:	Split-Splitless-Injektor (T: 280 °C; Injektionsvolumen: 1 µl)
	Trärgas:	Helium
	Säulendruck:	12 psi
	Programm:	50 °C / 3 min, 30 °C / min bis zu 150 °C, 280 °C / 5 min
	Detektor:	MSD (Anregung: EI; Anregungsenergie: 70 eV)

### Fehlerbetrachtung:

Mögliche Analysenfehler sind gegenüber etwaigen vorhergehenden Fehlerquellen (chemische Reaktion, Aufarbeitung,...) vernachlässigbar.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1998**.
- [2] S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2005**, *7*, 761.
- [3] A. Theisen, *chemie-anlagen + verfahren (cav)* **2008**, *3*, 6.
- [4] G. W. Kabalka, L. Wang, R. M. Pagni, C. M. Hair, V. Namboodiri, *Synthesis* **2003**, 217.
- [5] G. W. Kabalka, R. M. Pagni, C. M. Hair, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1423.
- [6] G. Nagendrappa, *Resonance* **2002**, 59.
- [7] R. S. Varma, *Green Chem.* **1999**, *1*, 43.
- [8] P. A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, *Grundlagen der Tribochemie*, Akademischer Verlag Berlin, Berlin, Germany, **1967**.
- [9] G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademischer Verlag Berlin, Berlin, Germany, **1984**.
- [10] H. Heegn, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73*, 1529.
- [11] S. Kipp, V. Sepelak, K. D. Becker, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 384.
- [12] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caer, J.-L.-Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 305.
- [13] B. Rodriguez, A. Bruckmann, C. Bolm, T. Rantanen, *Adv. Synth. Chem.* **2007**, *349*, 2213.
- [14] B. Rodriguez, A. Bruckmann, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2007**, 4710.
- [15] M. O. Rasmussen, O. Axelsson, D. Tanner, *Synth. Comm.* **1997**, *27*, 4027.
- [16] E. Tullberg, D. Peters, T. Frejd, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3778.
- [17] F. Schacher, D. Peters, T. Frejd, *Synthesis* **2006**, 1183.
- [18] S. F. Nielsen, D. Peters, O. Axelsson, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 3501.
- [19] G. Agricola, *De re metallica*, **1556**.
- [20] M. Carey-Lea, *Philos. Mag.* **1882**, *34*, 46.
- [21] W. Ostwald, *Handbuch der allgemeinen Chemie*, Band 1, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig, Leipzig, Germany, **1919**.
- [22] L. H. Parker, *J. Chem. Soc.* **1914**, *105*, 1504.
- [23] L. H. Parker, *J. Chem. Soc.* **1918**, *113*, 396.
- [24] G. Tammann, *Z. Elektrochem.* **1929**, *35*, 21.
- [25] M. Fink, *Trans. Am. Soc. F. Steel Treating* **1930**, *18*, 1026.

- [26] F. P. Bowden, D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Oxford, UK, **1958**.
- [27] H. Staudinger, *Ber. dtsh. chem. Ges. A* **1936**, 69, 1091.
- [28] K. Hess, E. Streuer, H. Fromm, *Kolloid-Z.* **1942**, 98.
- [29] K. Peters, "*1. Europäisches Symposium Zerkleinern*", Frankfurt, Germany, 78, **1962**.
- [30] G. Heinicke, *Dissertation* **1965**, Berlin.
- [31] P. A. Thiessen, *Z. Chem.* **1965**, 5.
- [32] R. Schrader, H. Hennek, *J. Prakt. Chem.* **1961**, 14, 234.
- [33] G. F. Hüttig, "*Proc. Intern. Symp. Reactivity of Solids*", Gothenburg, 979, **1962**.
- [34] K. Peters, *Anzeiger d. math.-naturw. Klasse, Österr. Akad. Wiss.* **1953**, 191.
- [35] G. Heinicke, *Schmierungstechnik* **1970**, 1, 65.
- [36] G. Heinicke, *Silikattechnik* **1971**, 22, 18.
- [37] G. Heinicke, *ABC Naturwissenschaften u. Technik*, Band II, Leipzig **1969**.
- [38] G. Heinicke, *Brockhaus ABC*, Leipzig **1965**, 1434.
- [39] Z. V. Todres, *Organic Mechanochemistry and its Practical Application*, CRC Verlag, UK, **2006**.
- [40] V. Gutmann, G. Resch, *Reactivity of Solids: Past, Present and Future*, Blackwell Science, Oxford, UK, **1996**.
- [41] T. S. Yusupov, H. Heegn, "*Influence of Mechanical Activation of Minerals on the Physico-chemical Properties of Surfaces and Floatability*", Reprints XX International Mineral Processing Congress, Aachen, 141, **1997**.
- [42] H. Heegn, *Aufbereitungstechnik* **1989**, 30, 635.
- [43] H. Heegn, *Chem. Ing. Tech.* **1990**, 62, 458.
- [44] H. Heegn, *Cryst. Res. Techol.* **1987**, 22, 1193.
- [45] C. G. Chakurov, G. G. Gospodinov, Z. Bontschev, *J. Solid. State Chem.* **1982**, 41, 244.
- [46] L. Takacs, M. A. Susol, *J. Solid State Chem.* **1996**, 121, 394.
- [47] A. Smekal, *Chem. Ing. Tech.* **1955**, 27, 795.
- [48] P. A. Thiessen, G. Heinicke, K. Meyer, *Forschen und Wirken - Festschrift zur 150-Jahr-Feier der Humboldt-Universität Berlin*, Band II, Berlin, Germany, **1960**.
- [49] P. A. Thiessen, "*Probleme der physikalisch-chemischen Grenzflächenmechanik*", Ber. II. Internat. Pulvermetallurgie-Tagung Eisenach, **1961**.
- [50] K. Meyer, M. Keutel, *phys. stat. sol.* **1963**, 3, 392.
- [51] K. Meyer, M. Keutel, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1962**, 314, 198.

- [52] K. Meyer, E. Gragert, *phys. stat. sol.* **1963**, 3, 2005.
- [53] Retsch GmbH Haan, „*Die Kunst des Zerkleinerns*“, 2008.
- [54] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, second, completely revised and enlarged Edition, **2008**, 571.
- [55] Fritsch GmbH Idar-Oberstein, „*Probenaufbereitung*“, **2008**.
- [56] Retsch GmbH Haan, „*Zerkleinern und Homogenisieren mit Kugelmöhlen*“, **2008**.
- [57] <http://www.fritsch.de>, Juli **2008**.
- [58] Fritsch GmbH Idar-Oberstein, *Betriebsanleitung "Planeten-Mikromühle Pulverisette 7"*, **2008**.
- [59] <http://www.retschede>; Juli **2008**.
- [60] <http://www.wikipedia.de>, Juli **2008**.
- [61] F. K. Urakaev, V. V. Boldyrev, *Powder Technol.* **2000**, 107, 93.
- [62] F. K. Urakaev, V.V. Boldyrev, *Powder Technol.* **2000**, 107, 197.
- [63] D. D. Mc Nicol, F. Toda, R. Bishop, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, UK, **1996**.
- [64] J. Schmeyers, F. Toda, J. Boy, G. Kaupp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* **1998**, 989.
- [65] G. Kaupp, J. Schmeyers, A. Kuse, A. Atfeh, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3073.
- [66] G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 254, 95.
- [67] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, H. Ren, H. Zoz, *PROCESS* **2003**, 4, 24.
- [68] G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2467.
- [69] G. Kaupp, J. Boy, J. Schmeyers, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 346.
- [70] G. Kaupp, *CrystEngComm* **2003**, 5, 117.
- [71] G. Kaupp, *CrystEngComm* **2006**, 8, 794.
- [72] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, H. Ren, H. Hoz, *Chemie Technik* **2002**, 31, 58.
- [73] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279.
- [74] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945.
- [75] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6408.
- [76] L. van Mourik, F. Chemat, P. Bartels, „*7th International Conference on Microwave and High Frequency*“, Valencia, 487, **1999**.
- [77] F. Wiesbrok, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1739.
- [78] R. Bierbaum, *Dissertation* **2005**, Jena.

- [79] M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied, W. Lautenschläger, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74*, 910.
- [80] M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied, W. Lautenschläger, *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 1.
- [81] G. Barasch, *Synthesis* **2002**, 1578.
- [82] <http://www.cem.de>, Juli **2008**.
- [83] G. Link, L. Feher, M. Thumm, "7th International Conference on Microwave and High Frequency", Valencia, 165, **1999**.
- [84] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213.
- [85] A. Lagha, S. Chemat, P. V. Bartels, F. Chemat, *Analysis* **1999**, *27*, 452.
- [86] T. Erdmenger, *Dissertation* **2005**, Jena.
- [87] D. A. C. Stuerga, P. Gaillard, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* **1996**, *31*, 87.
- [88] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.* **2004**, *6*, 128.
- [89] F. Chemat, E. Esveld, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 735.
- [90] M. Nüchter, B. Ondruschka, *Nachrichten aus der Chemie* **2003**, *51*, 522.
- [91] A. d. I. Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.
- [92] X. Zhang, D. O. Hayward, D. M. P. Mingos, *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 33.
- [93] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, **1998**.
- [94] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, 1 Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, **1995**.
- [95] L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruijsse, *Application in Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Verlag Springer, Heidelberg, Germany, **1999**.
- [96] A. Suzuki, K. Yamada, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437.
- [97] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
- [98] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Yamadakami, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [99] T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *21*, 1871.
- [100] M. Reinhard an der Heiden, *Dissertation* **2006**, Darmstadt.
- [101] D. Bartholome, *Dissertation* **2007**, Jena.
- [102] K. Hayashi, S. Kim, Y. Kono, M. Tamura, K. Chiba, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 171.
- [103] A. Suzuki, N. Miyaura, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 866.

- [104] N. Phan, M. van der Sluys, C. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609.
- [105] C. Schmöger, *Diplomarbeit* **2006**, Jena.
- [106] L. J. Gooßen, D. Koley, H. Hermann, W. Thiel, *Chem. Commun.* **2004**, 2141.
- [107] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [108] a) B. Bedford, C. Cazin, S. Hazelwood, *Angew. Chem. Int. Edition* **2002**, *41*, 4120;  
b) B. Bedford, C. Cazin, S. Hazelwood, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4294.
- [109] O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. Kelly III., S. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 685.
- [110] L. Bai, J. X. Wang, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 535.
- [111] R. A. Gossage, H. A. Jenkins, P. N. Yadav, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7689.
- [112] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2973.
- [113] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, 2419.
- [114] K. Shaughnessy, R. de Vasher, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 585.
- [115] S. Chowdhury, P. E. Georghiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7599.
- [116] A. Suzuki, *Proc. Jpn. Acad.* **2004**, *Ser. B*, *80*, 359.
- [117] D. N. Korolev, N. A. Bumagin, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4225.
- [118] C. Schmöger, T. Szuppa, A. Tied, F. Schneider, A. Stolle, B. Ondruschka, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 347.
- [119] F. Chanthavong, N. E. Leadbeater, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1909.
- [120] A. Papp, D. Toth, A. Molnar, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**, *87*, 335.
- [121] a) C. J. Li, *Angew. Chem. Int. Edition* **2003**, *42*, 4856; b) C. J. Li, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5004.
- [122] T. Baba, *Catalysis Surveys from Japan* **2000**, *4*, 17.
- [123] M. Chhibber, *Synlett* **2004**, 197.
- [124] B. Basu, S. Jha, N. K. Mridha, Md. N. H. Bhuiyan, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7967.
- [125] B. Basu, P. Das, S. Jha, Md. M. H. Bhuiyan, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3817.
- [126] L. Bai, J. Wang, Y. Zhang, *Green Chem.* **2003**, *5*, 615.
- [127] C. G. Blettner, W. A. König, W. Stenzel, T. Schotten, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3885.
- [128] N. E. Leadbeater, M. Marco, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 888.
- [129] N. E. Leadbeater, *Chem. Commun.* **2005**, 2881.
- [130] Y. Wang, D. R. Sauer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2793.
- [131] F. Schneider, *Diplomarbeit* **2005**, Jena.

- [132] J. Yamawaki, T. Ando, *Chem. Lett.* **1979**, 755.
- [133] J. H. Clark, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 429.
- [134] B. E. Blass, *Tetrahedron* **2002**, *58*; 9301.
- [135] B. Basu, P. Das, S. Das, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 141.
- [136] R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sangi, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 161.
- [137] F. Schneider, B. Ondruschka, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 622.
- [138] N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972.
- [139] N. Miyaura, M. Sato, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3745.
- [140] D. Badone, M. Baroni, R. Cardamone, A. Ielmini, U. Guzzi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7170.
- [141] F. Schneider, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, eingereicht zur Veröffentlichung.
- [142] R. Trozki, M. M. Hoffmann, B. Ondruschka, *Green Chem.* **2008**, *10*, 767.
- [143] D. Villemin, F. Caillot, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 639.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den .....

Franziska Schneider

Lebenslauf

Name: **Franziska Schneider**

Geburtsdatum: 13.02. 1982

Geburtsort: Rudolstadt, Thüringen

Nationalität: deutsch

Familienstand: ledig

Eltern: Vater – Uwe Schneider, geb. am 22.09. 1958  
gelernter Beruf: Schriftsetzer  
Mutter – Ulrike Schneider (geb. Hofmann), geb. am 18.11.  
1961  
gelernter Beruf: Physiotherapeutin

Ausbildung: 09. 1988 – 07. 1990 Erich-Weinert-Oberschule Pößneck  
09. 1990 – 07. 1992 Grundschule „Am Rosenhügel“ Pößneck  
09. 1992 – 06. 2000 Gymnasium „Am Weißen Turm“  
Pößneck  
10. 2000 – 09. 2005 Friedrich-Schiller Universität Jena  
Studium Diplom Chemie (Umweltchemie)  
10. 2004 – 08. 2005 Diplomarbeit  
Seit 10. 2005  
Promotion am Institut für Technische Chemie und  
Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Qualifikationen: 29. 06. 2000 Allgemeine Hochschulreife  
29. 06. 2000 Erhalt des Latinums  
20. 11. 2003 B. Sc. (honours)  
15. 08. 2005 Diplom Chemie (Umweltchemie)

## Lebenslauf

---

Praktika: 16. 02. – 29. 03. 2004 VTI Saalfeld

Beruflicher Werdegang: seit 10. 2005  
Wissenschaftlicher Mitarbeiterin am Institut für Technische  
Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller Universität  
Jena

Jena, den.....

Franziska Schneider

Tagungsbeiträge und Publikationsliste

**Tagungsbeiträge**

COST D32, “Diversity oriented synthesis under (highly efficient) microwave conditions“,  
Krakau, **2005**, Mai 20 - 22

F. Schneider; B. Ondruschka

Vortrag: “The simplification of C-C-coupling reactions (e.g. Suzuki) using alternative energy forms”.

The 56<sup>th</sup> Lindau Meeting of Nobel Laureates (18<sup>th</sup> Meeting dedicated to Chemistry),  
Lindau am Bodensee, **2006**, June 25 - 30.

IUPAC ICGC – 1 1<sup>st</sup> International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry,  
Dresden, **2006**, September 10 - 15

F. Schneider; B. Ondruschka; C. Schmöger; S. Leonhardt

Poster: “Towards Influence of Alternative Energy Forms on C-C-Coupling-Reactions“.

M.A.S.-07 – 2<sup>nd</sup> Symposium on Microwave Accelerated Synthesis, Düsseldorf, **2007**,  
September 26 - 28

F. Schneider; B. Ondruschka; R. Trotzki; T. Szuppa

Vortrag: “Microwave Enhanced Organic Milling Chemistry”.

COST D32, “Microwave and ultrasound towards process intensification”, Rouen, **2008**,  
März 20 - 21

F. Schneider; B. Ondruschka

Vortrag: “Suzuki reactions carried out mechanochemically – A critical practical overview.”

1<sup>st</sup> SynTOP – Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes, Potsdam, **2008**,  
Juni 11-13

F. Schneider

Vortrag: “Microwave enhanced organic milling chemistry.”

2<sup>nd</sup> EuCheMS Chemistry Congress, Turin, **2008**, September 16 - 20

F. Schneider

Vortrag: "The Suzuki-Miyaura reaction under mechanochemical conditions."

### **Publikationen**

J. Freitag, M. Hermann, M. Nüchter, B. Ondruschka, F. Schneider, A. Stolle *Optica Applicata* **2005**, *35*, 745-752.

C. Schmöger, T. Szuppa, A. Tied, F. Schneider, A. Stolle, B. Ondruschka *ChemSusChem* **2008**, *1*, 339-347.

F. Schneider, B. Ondruschka *ChemSusChem* **2008**, *1*, 622-625.

F. Schneider, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, zur Veröffentlichung eingereicht.

## Anhang

**Anhang I: Trägermaterialcharakterisierung****XRD – Spektren**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ungemahlene Proben)

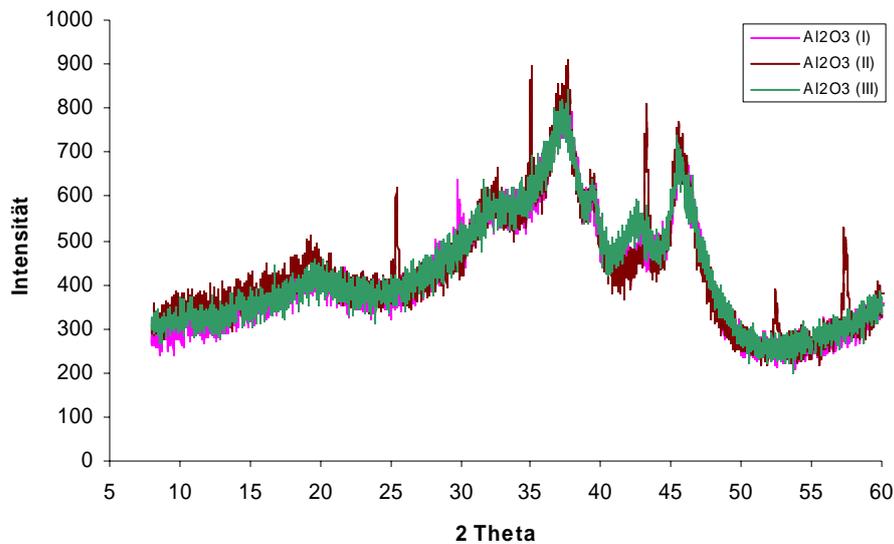


Abbildung A.01: XRD-Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen Aluminiumoxid-Sorten (ungemahlen)

Mit Hilfe dieser Analysenmethode lässt sich die Modifikationsart des jeweiligen Aluminiumoxids bestimmen. Es zeigt sich, dass die Peaks der beiden Aluminiumoxide, welche die Modifikation der  $\gamma$ -Form zugesprochen bekommen (**I** und **III**), nahezu deckungsgleich sind, wohingegen sich der Verlauf des Aluminiumoxids mit der Modifikation der  $\alpha$ -Form (**II**) bzgl. der  $\gamma$ -Form im XRD-Spektrum unterscheidet.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gemahlene Proben)

Die Abb. A.02 zeigt die einzelnen XRD-Spektren der untersuchten gemahlene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten, anhand derer man die zugehörigen Modifikationen ableiten kann: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**I**) =  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**II**) =  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**III**) =  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

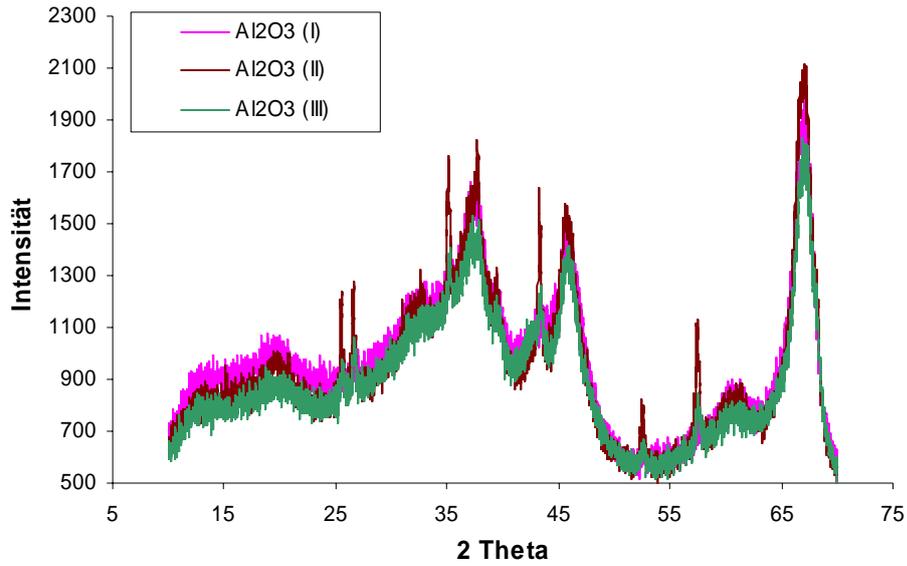


Abbildung A.02: XRD - Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zum Einsatz gekommenen Aluminiumoxidsorten (gemahlen)

KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ungemahlene Proben)

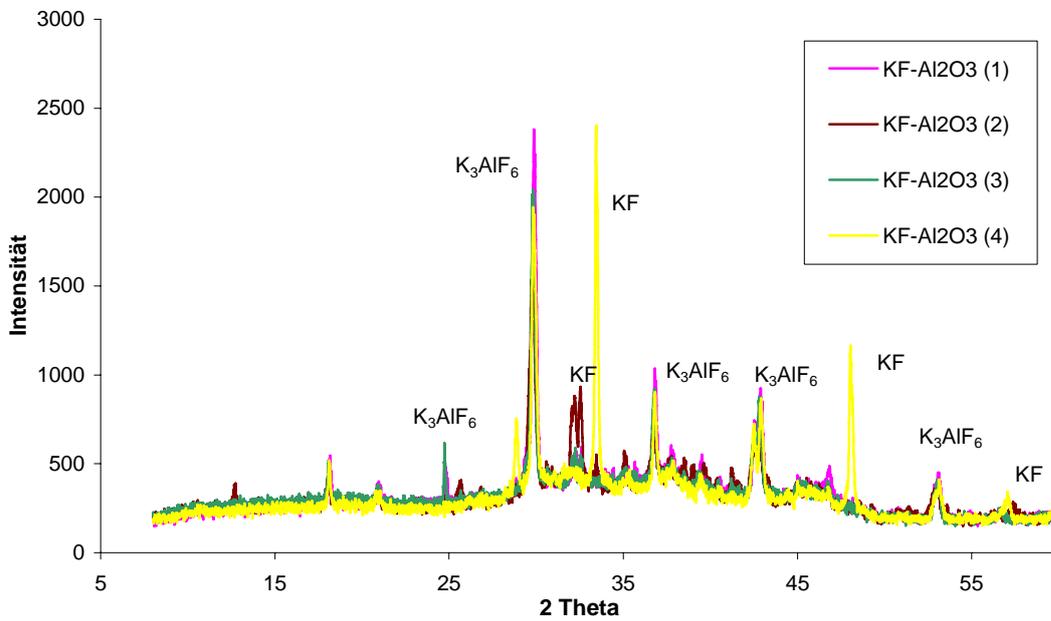


Abbildung A.03: XRD-Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion als Trägermaterial zum Einsatz gekommenen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (ungemahlen)

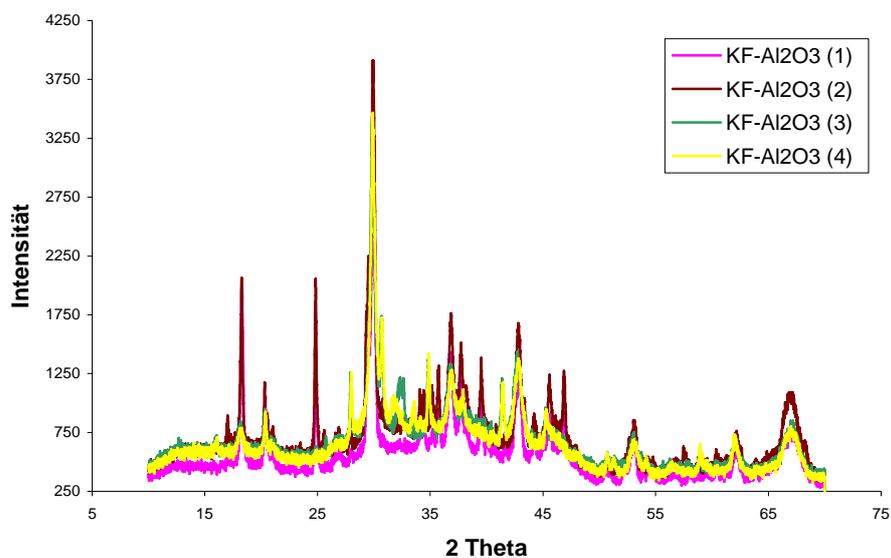
KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gemahlene Proben)

Abbildung A.04: XRD - Spektren der in der Suzuki-Miyaura-Reaktion als Trägermaterial zum Einsatz gekommenen KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische (gemahlen)

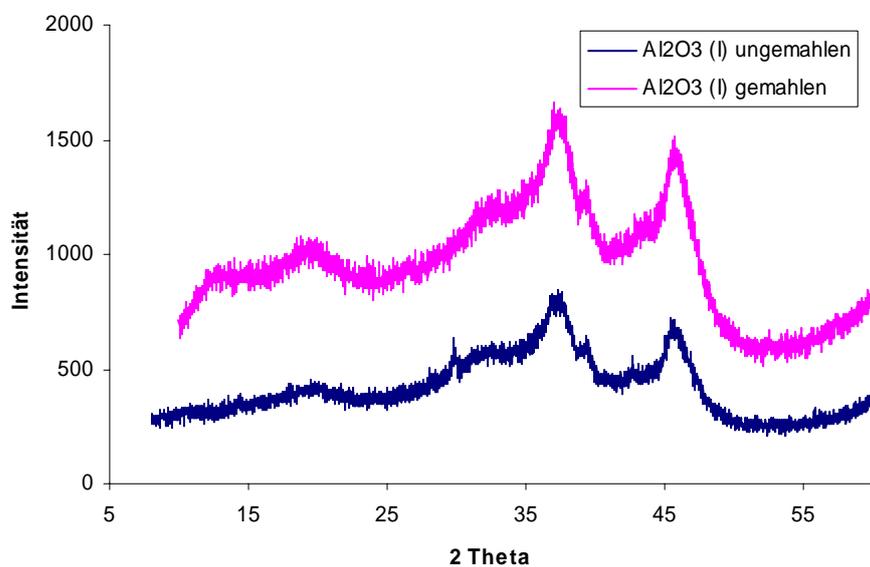
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I)

Abbildung A.05: Vergleich gemahlenes – ungemahlene Trägersystem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III)

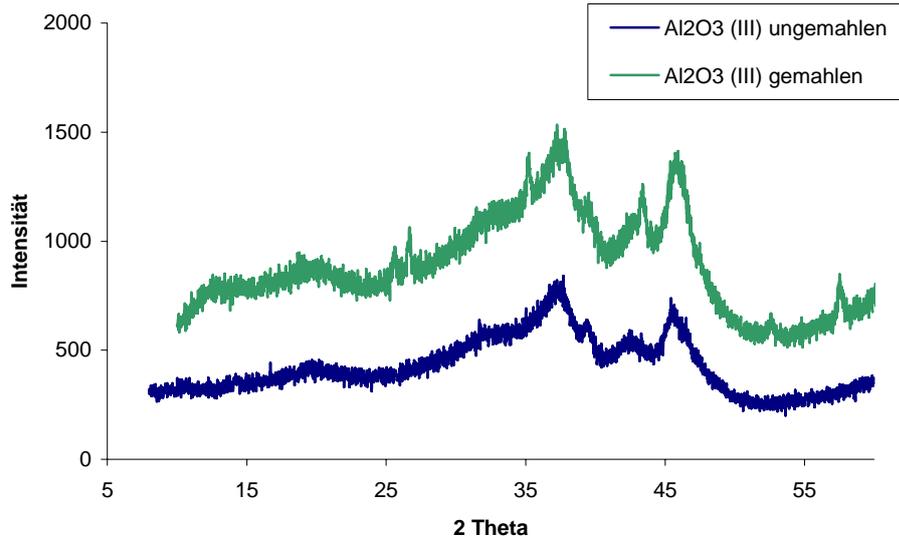


Abbildung A.06: Vergleich gemahlene – ungemahlene Trägersystem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III)

KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1)

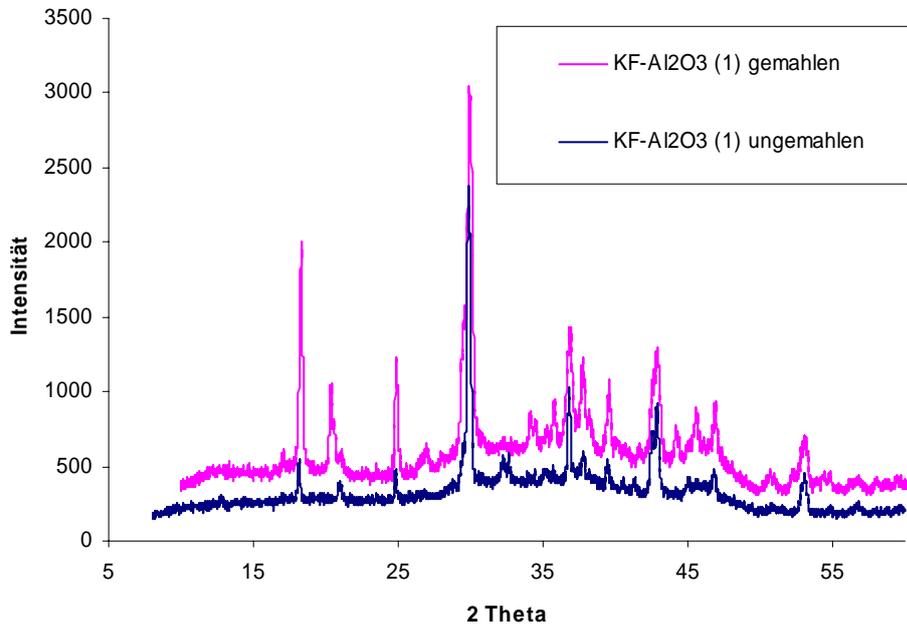


Abbildung A.07: Vergleich gemahlene – ungemahlene Trägersystem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1)

KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3)

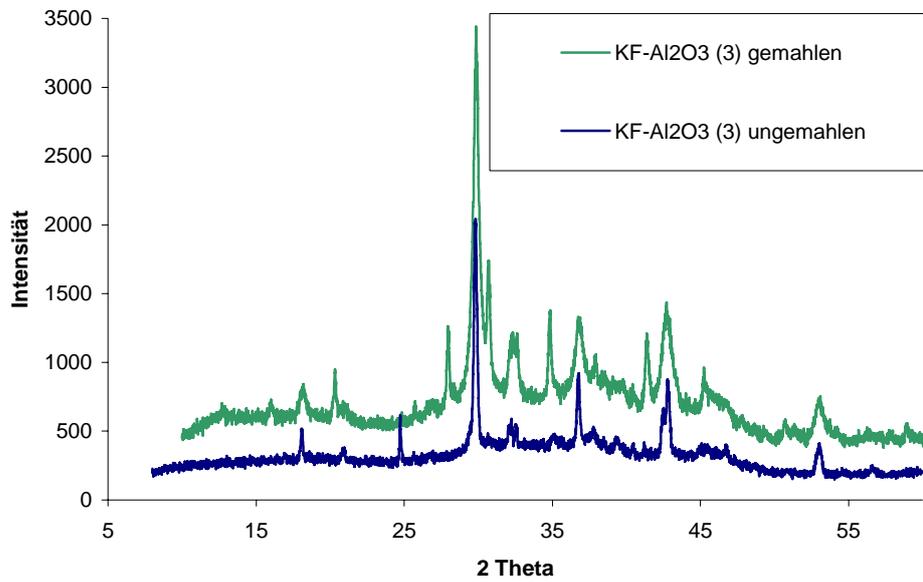


Abbildung A.08: Vergleich gemahlene- ungemahlene Trägersystem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3)

KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)

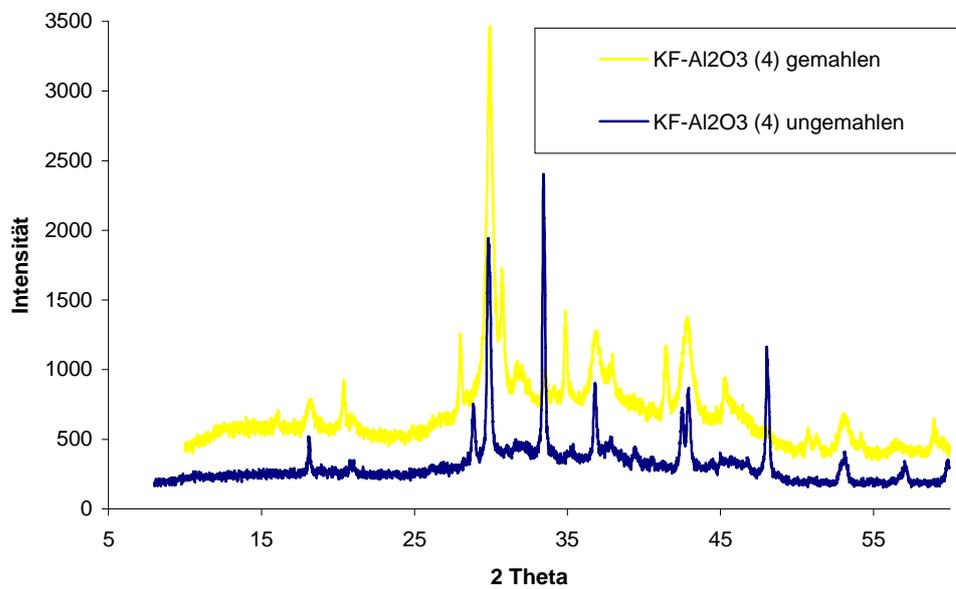


Abbildung A.09: Vergleich gemahlene – ungemahlene Trägersystem KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)

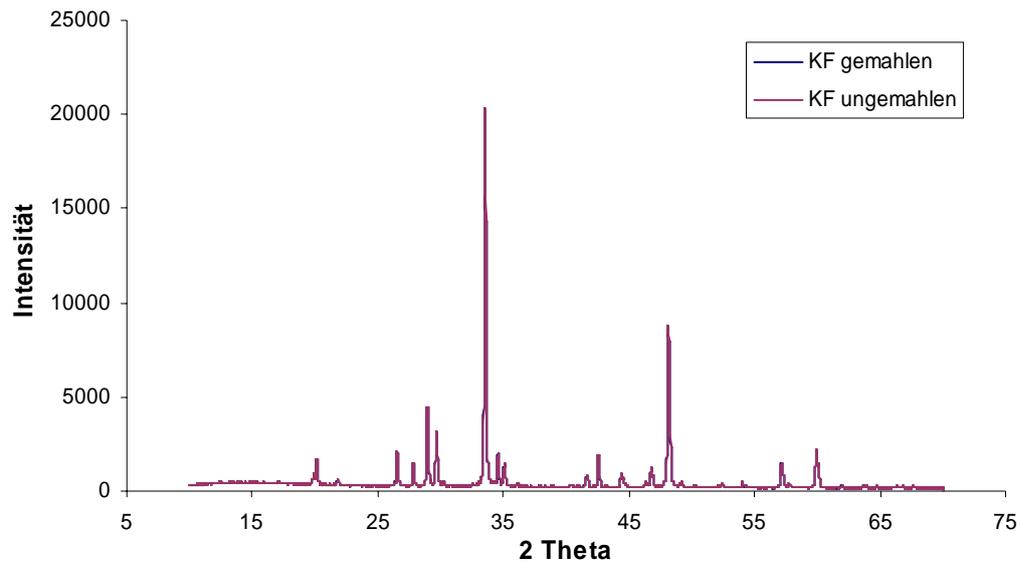
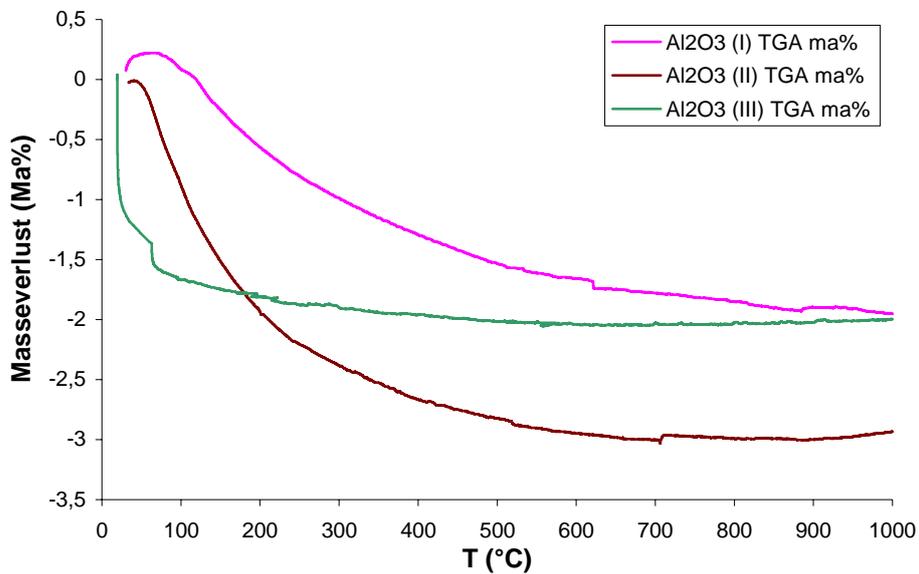


Abbildung A.10: Vergleich gemahlene – ungemahlene Trägersystem KF

## Thermoanalysen

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TGAAbbildung A.11: Ergebnisse der TGA der ausgewählten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**ungemahlen**)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

Für eine Auswertung wird eine Temperatur von 800 °C als Fixpunkt herangezogen. Die Aluminiumoxide lassen sich wie folgt ordnen: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I): ca. 2 Ma% Masseverlust – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III): ca. 2 Ma% Masseverlust – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II): ca. 3 Ma% Masseverlust.

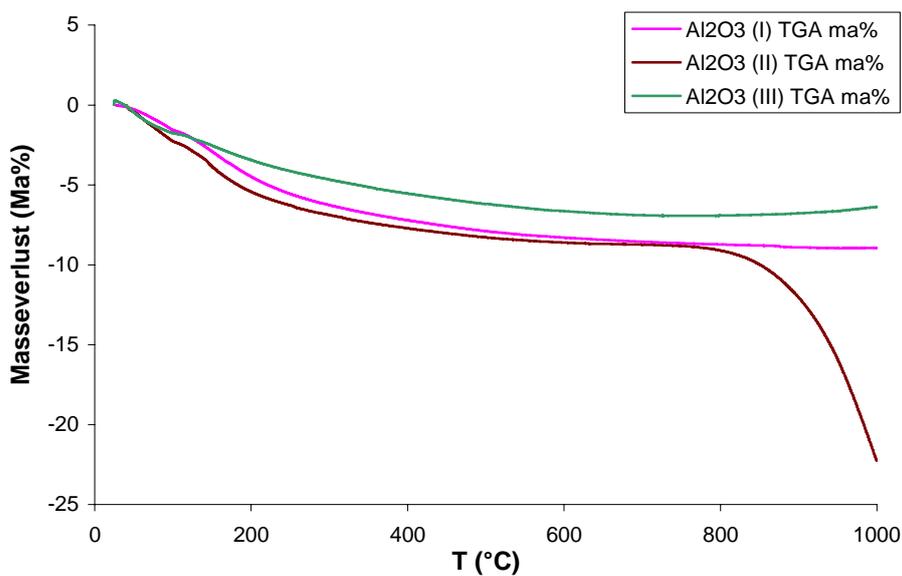


Abbildung A.12: Ergebnisse der TGA der ausgewählten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**gemahlen**)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

Ähnlichkeiten im Verlauf sind bei den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten (**I**, neutral) und (**III**, basisch) zu beobachten, wobei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**I**) einen größeren Massenverlust aufweist (ca. 8 Ma%). Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorte (**II**, basisch) weist bis ca. 800 °C einen ähnlichen Verlauf auf wie die bereits genannten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sorten – ab 800 °C ist ein deutlicher Masseverlust erkennbar.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - DTA

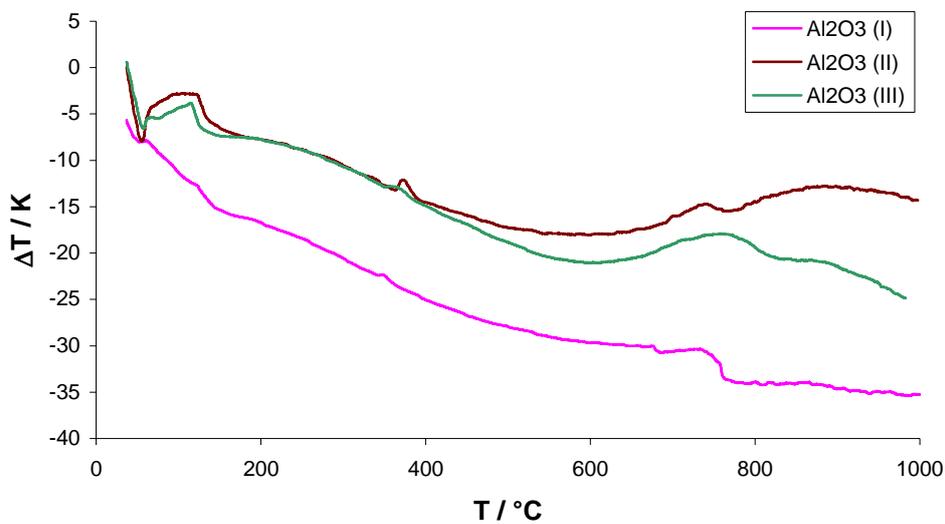


Abbildung A.13: Ergebnisse der DTA der ausgewählten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**ungemahlen**)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

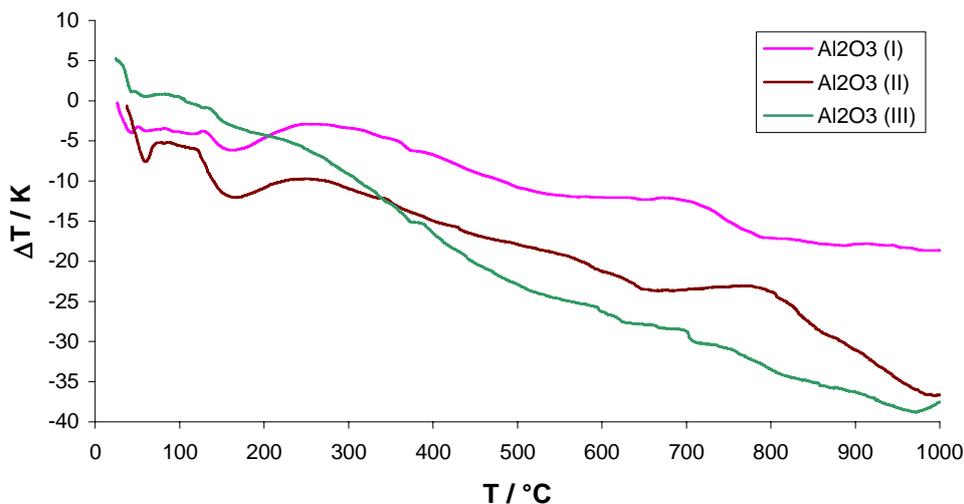


Abbildung A.14: Ergebnisse der DTA der ausgewählten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (gemahlen)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TGA

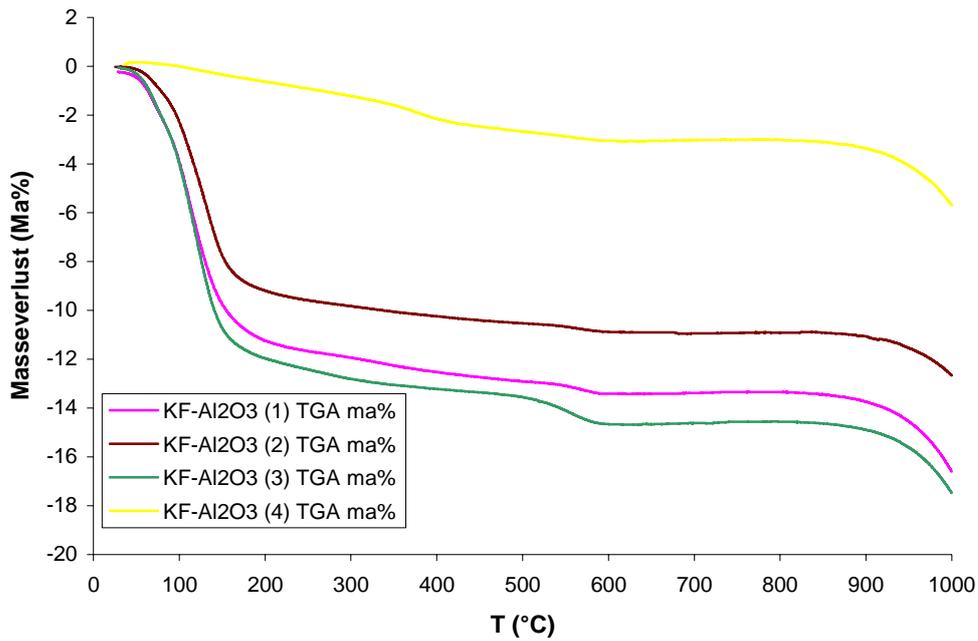


Abbildung A.15: Ergebnisse der TGA der ausgewählten KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**ungemahlen**)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

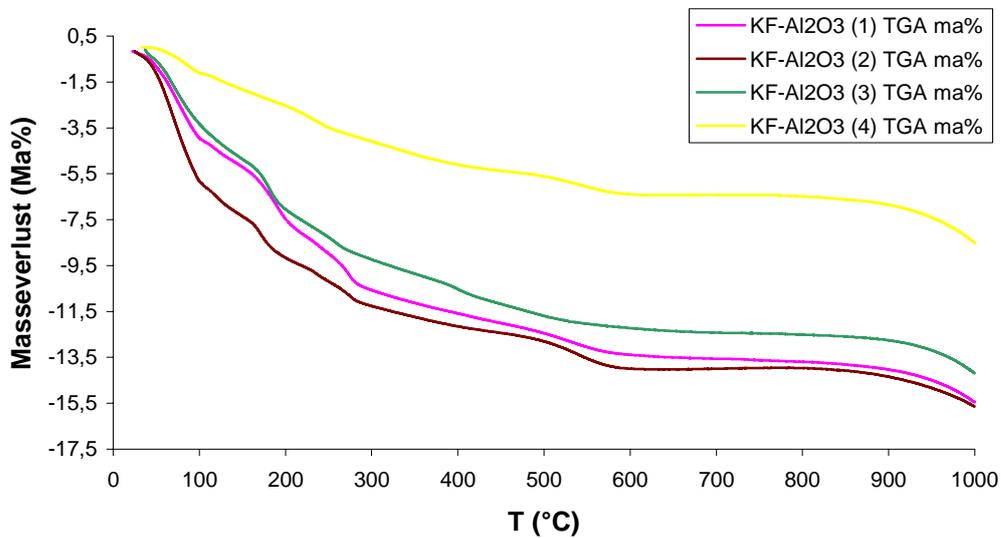
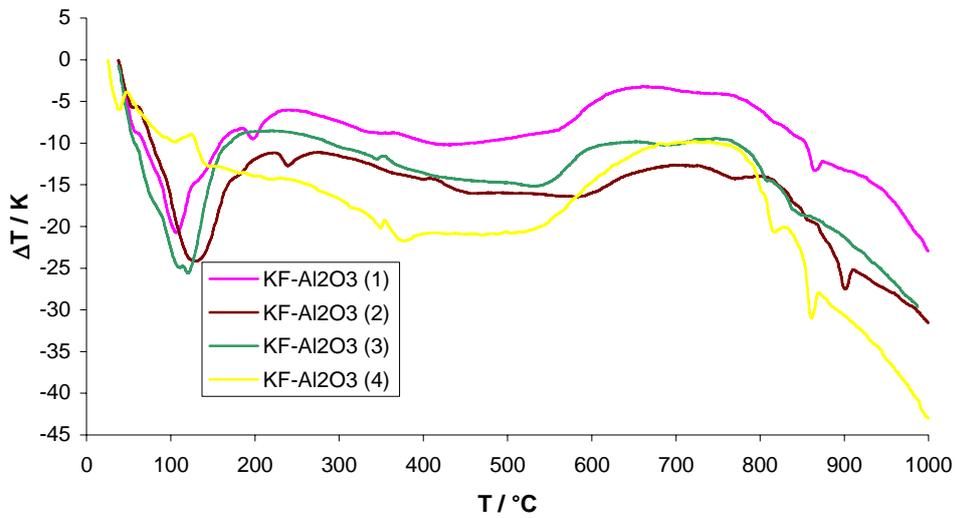
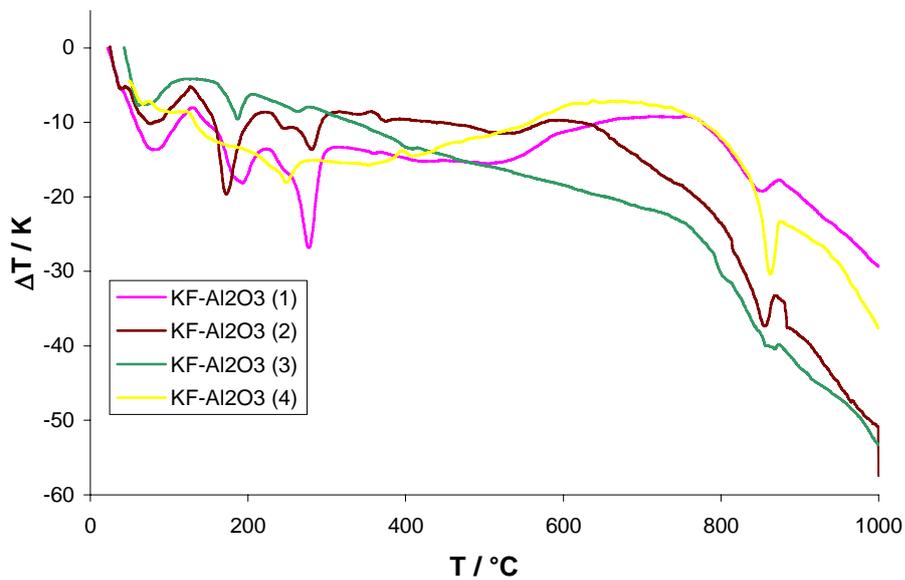


Abbildung A.16: Ergebnisse der TGA der ausgewählten KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**gemahlen**)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - DTAAbbildung A.17: Ergebnisse der DTA der ausgewählten KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**ungemahlen**)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

Abbildung A.18: Ergebnisse der DTA der ausgewählten KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme (**gemahlen**)

[Temperaturprogramm für TGA: 20 K/min bis 1000 °C]

## Mikroskopaufnahmen

Die mikroskopischen Aufnahmen der ausgewählten Proben ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II) sowie  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (IIa)) wurden mit dem „Stemi 2000-C“-Mikroskop von der Fa. Carl Zeiss, (Vergrößerung: 6.5 – 50x / Baujahr 2005) durchgeführt. Des Weiteren wurde für diese Arbeiten eine Digitalkamera von JVC GZ-MC200E mit 2 Megapixeln und einem 10-fachen optischen Zoom verwendet. Das digitale Zoom wurde deaktiviert. Als Kaltlichtquelle kam das Gerät „KL 1500 LCD“ von der Fa. Carl Zeiss zum Einsatz: Dieses Gerät ist für Durchlicht (von oben und unten) ausgelegt. Es besitzt Intensitätsstufen von A-E und einen Lichttemperaturbereich von 2650 – 3300 K.

In den Abb. A.19 – A.21 sind die Mikroskopaufnahmen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II) abgebildet.



Abbildung A.19:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –Sorte (II), Vergrößerung = 6,5x



Abbildung A.20:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –Sorte (II), Vergrößerung = 50x

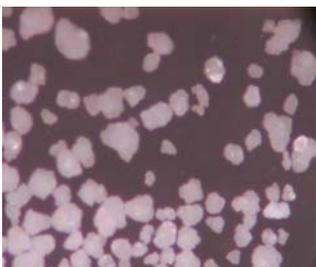


Abbildung A.21:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –Sorte (II), Vergrößerung = 50x + 10x Zoom der Kamera (JVC)

Mit zunehmender Vergrößerung kann man den Teilchenverbund der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II)-Probe erahnen.

In Abb. A.22 – A.24 sind die mikroskopischen Bilder von  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (IIa) in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt.



Abbildung A.22:  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  – Gemisch (IIa), Vergrößerung = 6.5x



Abbildung A.23:  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  – Gemisch (IIa), Vergrößerung = 50x



Abbildung A.24:  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  – Gemisch (IIa), Vergrößerung = 50x + 10x Zoom der Kamera (JVC)

Mit zunehmender Vergrößerung kann man den Teilchenverbund der  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$  (IIa)-Probe erahnen. Es kommt bei der Herstellung des Trägersystems zu Teilchenkonglomeraten.

## Anhang II: Isolierung des Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl

### IR-Messungen

Die spektroskopischen Messungen des isolierten Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl wurden mit dem FT-IR Spectrometer Spectrum 100 von PerkinElmer (precisely) durchgeführt. Es wurde ein Universal ATR-Aufsatz mit einem Diamant/ZnSe-Kristall verwendet. Nach dem Vermessen wurde vom Programm eine ATR-Korrektur durchgeführt (Faktor 0). Baujahr: 2005 / 06 - Serial Number: 12206.

Abb. A.25 zeigt das IR-Spektrum des Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl (**3**) der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion von Phenylboronsäure (**1**) und 4-Bromacetophenon (**2**) als isolierte und gekaufte Variante.

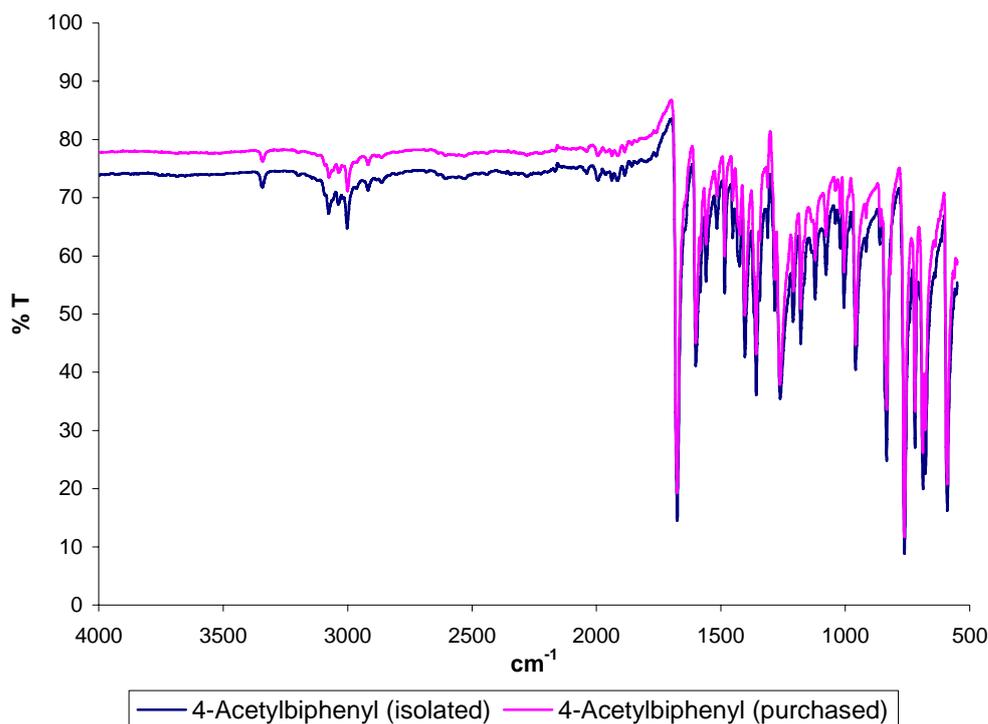


Abbildung A.25: IR-Spektrum des isolierten (blau) und gekauften (rosa) Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion

**GC-MS-Messungen**

Abb. A.26 zeigt das Massenspektrum des isolierten Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl.

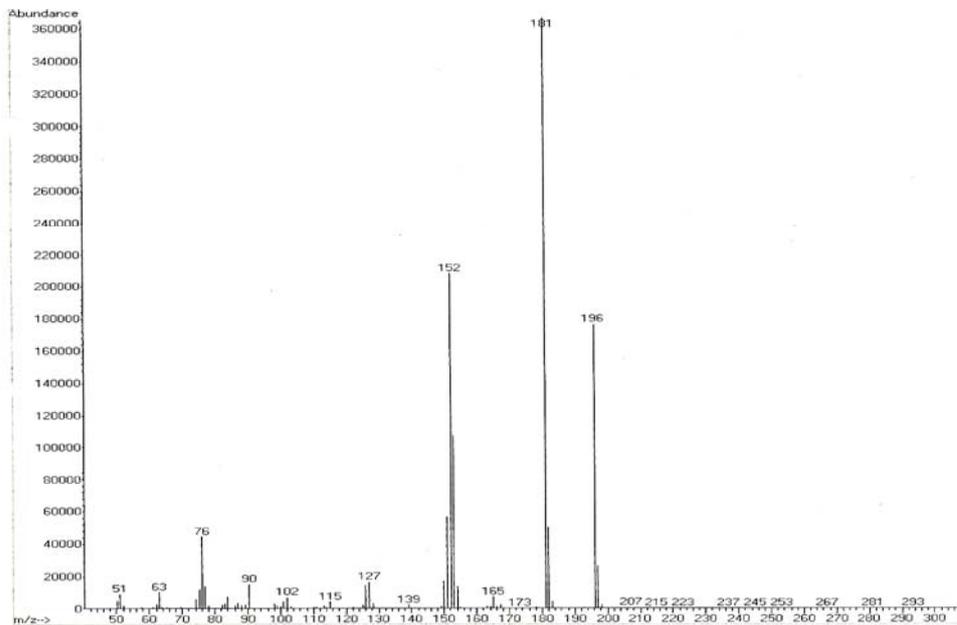


Abbildung A.26: GC-MS-Diagramm des Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion

 **$^1\text{H-NMR}$ -Messungen**

Abb. A.27 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isolierten Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl.

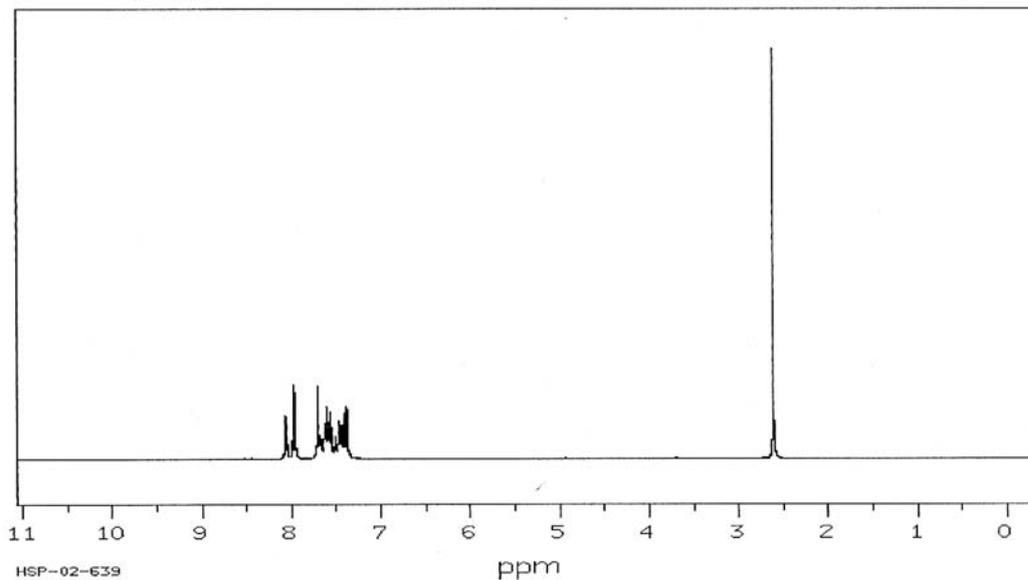


Abbildung A.27:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Zielproduktes 4-Acetylbiphenyl der Suzuki-Miyaura-Standardreaktion

### Anhang III: Berechnungen

#### Berechnung der aktiven Mahloberfläche in Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 45 mL)  
**6** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = 15 \text{ mm}$

$$\text{Oberfläche}_{\text{Kugel}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$A_O = 4 \cdot \pi \cdot (7,5)^2 \cdot 6\text{MK}$$

$$\underline{A_{\text{OMK}} = 4241,15 \text{ mm}^2}$$

Angaben:  $r = 20 \text{ mm}$   
 $h = 35,81 \text{ mm}$

$$\text{Oberfläche}_{\text{Becher}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (r + h)$$

$$\underline{A_{\text{OMB}} = 7013,29 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Aktive Mahloberfläche} = \underline{A_{\text{OMK}} + A_{\text{OMB}} = 11254,44 \text{ mm}^2}$$

#### Berechnung der aktiven Mahloberfläche in Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 45 mL)  
**6** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = 10 \text{ mm}$

$$\text{Oberfläche}_{\text{Kugel}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$A_O = 4 \cdot \pi \cdot (5)^2 \cdot 6\text{MK}$$

$$\underline{A_{\text{OMK}} = 1884,96 \text{ mm}^2}$$

Angaben:  $r = 20 \text{ mm}$

$$h = 35,81 \text{ mm}$$

$$\text{Oberfläche}_{\text{Becher}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (r + h)$$

$$\underline{A_{\text{OMB}} = 7013,29 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Aktive Mahloberfläche} = \underline{A_{\text{OMK}} + A_{\text{OMB}} = 8898,25 \text{ mm}^2}$$

Die Differenz der aktiven Mahloberflächen bei gleicher Anzahl von Mahlkugeln mit unterschiedlicher Größe ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$  bzw.  $10 \text{ mm}$ ) ist relativ groß. Um die Resultate vergleichen zu können, müssen die Reaktionsbedingungen einander angeglichen werden. In diesem Fall muss die aktive Mahloberfläche der kleineren Mahlkugeln ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ) vergrößert werden. Dies geschieht durch die Erhöhung der Anzahl der Mahlkugeln.

### **Berechnung der aktiven Mahloberfläche in Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)**

Angaben: Mahlbecher (MB): ( $V = 45 \text{ mL}$ )

**14 Mahlkugeln (MK) mit  $d = 15 \text{ mm}$**

$$\text{Oberfläche}_{\text{Kugel}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$A_o = 4 \cdot \pi \cdot (5)^2 \cdot 14 \text{ MK}$$

$$\underline{A_{\text{OMK}} = 4398,23 \text{ mm}^2}$$

Angaben:  $r = 20 \text{ mm}$

$h = 35,81 \text{ mm}$

$$\text{Oberfläche}_{\text{Becher}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (r + h)$$

$$\underline{A_{\text{OMB}} = 7013,29 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Aktive Mahloberfläche} = \underline{A_{\text{OMK}} + A_{\text{OMB}} = 11411,52 \text{ mm}^2}$$

Mit 14 Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm erreicht man annähernd eine vergleichbare aktive Mahloberfläche wie mit 6 Mahlkugeln und einem Durchmesser von 15 mm. Daher werden diese Daten bzgl. der Anzahl und Größe der Mahlkugeln bei der Erstellung des statistischen Versuchsplans (Anhang IV) berücksichtigt.

**Berechnung der aktiven Mahloberfläche in Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“  
(classic line)**

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 45 mL)

**54** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = 5$  mm

$$\text{Oberfläche}_{\text{Kugel}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$A_{\text{O}} = 4 \cdot \pi \cdot (2,5)^2 \cdot 54 \text{MK}$$

$$\underline{A_{\text{OMK}} = 4241,16 \text{ mm}^2}$$

Angaben: r = 20 mm

h = 35,81 mm

$$\text{Oberfläche}_{\text{Becher}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (r + h)$$

$$\underline{A_{\text{OMB}} = 7013,29 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Aktive Mahloberfläche} = \underline{A_{\text{OMK}} + A_{\text{OMB}} = 11254,45 \text{ mm}^2}$$

Mit 54 Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm erreicht man eine vergleichbare aktive Mahloberfläche wie mit 6 Mahlkugeln und einem Durchmesser von 15 mm. Daher werden diese Daten bzgl. der Anzahl und Größe der Mahlkugeln bei der Erstellung des statistischen Versuchsplans (Anhang IV) berücksichtigt.

Somit erreicht man mit 6 MK ( $\varnothing = 15$  mm); mit 14 MK ( $\varnothing = 10$  mm) und mit 54 MK ( $\varnothing = 5$  mm) annähernd gleiche aktive Oberflächen und schafft so die Grundlage der Vergleichbarkeit der jeweiligen erarbeiteten Resultate.

### **Berechnung der Raumauffüllung der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)**

Angaben: Mahlbecher (MB): ( $V = 45$  mL)

**6** Mahlkugeln (MK) mit **d = 15 mm**

Probenmasse  $m_p = \varnothing 6,8$  g

$$\text{Volumen}_{\text{Kugel}} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3$$

$$V_{\text{Kugel}} = 1767,15 \text{ mm}^3$$

$$V_{\text{Kugel}} = 1,76715 \text{ ml} \cdot 6\text{MK} = 10,6029 \text{ ml}$$

---

$$V = 45 \text{ mL} \cong 100 \%$$

$$30 \text{ mL} \cong 66,6 \%$$

$$15 \text{ mL} \cong 33,3 \%$$

$$\underline{V_{\text{MK}} = 10,603 \text{ mL} \cong 23,6 \%$$

$$\underline{m_p = 6,8 \text{ g} \cong 15,1 \%$$

$$\underline{V_{\text{ges.}} = 38,7 \%$$

Mit 6 MK ( $\varnothing = 15$  mm) bleibt man mit 23,6% Raumauffüllung unter der max. Grenze von  $\frac{1}{3}$  des Gesamtbechervolumens, welches für das Mahlgut vorgegeben ist. Ebenso gilt das für die Menge an Probengut mit einer Raumauffüllung von 15,1%.<sup>[53]</sup>

---

**Berechnung der Raumauffüllung der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)**

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 45 mL)  
**14** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = 10$  mm  
 Probenmasse  $m_p = \varnothing$  6,8 g

$$\text{Volumen}_{\text{Kugel}} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3$$

$$V_{\text{Kugel}} = 523,6 \text{ mm}^3$$

$$V_{\text{Kugel}} = 0,5236 \text{ ml} \cdot 14\text{MK} = 7,330 \text{ ml}$$


---

$$V = 45 \text{ mL} \cong 100 \%$$

$$30 \text{ mL} \cong 66,6 \%$$

$$15 \text{ mL} \cong 33,3 \%$$

$$\underline{V_{\text{MK}} = 7,33 \text{ mL} \cong 16,3 \%$$

$$\underline{m_p = 6,8 \text{ g} \cong 15,1 \%$$

$$\underline{V_{\text{ges.}} = 31,4 \%$$

Mit 14 MK ( $\varnothing = 10$  mm) bleibt man mit 16,3% Raumauffüllung unter der max. Grenze von  $\frac{1}{3}$  des Gesamtbechervolumens, welches für das Mahlgut vorgegeben ist. Ebenso gilt das für die Menge an Probengut mit einer Raumauffüllung von 15,1%.<sup>[53]</sup>

**Berechnung der Raumauffüllung der Planeten-Mikromühle „Pulverisette 7“ (classic line)**

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 45 mL)  
**54** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = 5$  mm  
 Probenmassen  $m_p = \varnothing$  6,8 g

$$\text{Volumen}_{\text{Kugel}} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3$$

$$V_{\text{Kugel}} = 65,45 \text{ mm}^3$$

$$V_{\text{Kugel}} = 0,06545 \text{ ml} \cdot 54\text{MK} = 3,53 \text{ ml}$$

$$V = 45 \text{ mL} \cong 100 \%$$

$$30 \text{ mL} \cong 66,6 \%$$

$$15 \text{ mL} \cong 33,3 \%$$

$$\underline{V_{\text{MK}} = 3,53 \text{ mL} \cong 7,9 \%$$

$$\underline{m_{\text{p}} = 6,8 \text{ g} \cong 15,1 \%$$

$$\underline{V_{\text{ges.}} = 23,0 \%$$

Mit 54 MK ( $\varnothing = 5 \text{ mm}$ ) bleibt man mit 7,9% Raumauffüllung unter der max. Grenze von  $\frac{1}{3}$  des Gesamtbechervolumens, welches für das Mahlgut vorgegeben ist. Ebenso gilt das für die Menge an Probegut mit einer Raumauffüllung von 15,1%.<sup>[53]</sup>

In Tab. A.01 sind die Herstellerangaben und die auf die Suzuki-Miyaura-Reaktion abgestimmten Berechnungen bzgl. der Mahlkugelanzahl und die Raumauffüllung des Mahlguts aufgelistet.

Tabelle A.01: Übersicht zur Mahlkugelanzahl und Raumauffüllung des Mahlguts

Größe MK	Anzahl MK		Raumauffüllung MK	
	Herstellerangaben	Berechnung	Herstellerangaben	Berechnung
$\varnothing: 15 \text{ mm}$	7	6	31%	24%
$\varnothing: 10 \text{ mm}$	18	14	29%	16%
$\varnothing: 5 \text{ mm}$	180	54	24%	8%

---

**Berechnung der aktiven Mahloberfläche in Planeten-Mikromühle „Pulverisette 5“**

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 250 mL)

**6** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = \mathbf{30\text{ mm}}$

$$\text{Oberfläche}_{\text{Kugel}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$A_{\text{O}} = 4 \cdot \pi \cdot (15)^2 \cdot 30\text{MK}$$

$$\underline{A_{\text{OMK}} = 16964,60\text{ mm}^2}$$

Angaben: r = 39 mm

h = 52,32 mm

$$\text{Oberfläche}_{\text{Becher}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (r + h)$$

$$\underline{A_{\text{OMB}} = 22377,44\text{ mm}^2}$$

$$\text{Aktive Mahloberfläche} = \underline{A_{\text{OMK}} + A_{\text{OMB}} = 39342,04\text{ mm}^2}$$

**Berechnung der aktiven Mahloberfläche in Planeten-Mikromühle „Pulverisette 5“**

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 250 mL)

**15** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = \mathbf{20\text{ mm}}$

$$\text{Oberfläche}_{\text{Kugel}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$A_{\text{O}} = 4 \cdot \pi \cdot (10)^2 \cdot 30\text{MK}$$

$$\underline{A_{\text{OMK}} = 18849,56\text{ mm}^2}$$

Angaben: r = 39 mm

h = 52,32 mm

$$\text{Oberfläche}_{\text{Becher}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (r + h)$$

$$\underline{A_{\text{OMB}} = 22377,44 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Aktive Mahloberfläche} = \underline{A_{\text{OMK}} + A_{\text{OMB}} = 41226,99 \text{ mm}^2}$$

Mit 15 Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 20 mm erreicht man annähernd eine vergleichbare aktive Mahloberfläche wie mit 6 Mahlkugeln und einem Durchmesser von 30 mm.

### **Berechnung der Raumausfüllung der Planetenkugelmühle „Pulverisette 5“**

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 250 mL)

**6** Mahlkugeln (MK) mit **d = 30 mm**

$m_p = \varnothing 88,11 \text{ g}$

$$\text{Volumen}_{\text{Kugel}} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3$$

$$\underline{V_{\text{Kugel}} = 14,13717 \text{ ml} \cdot 6\text{MK} = 84,823 \text{ ml}}$$

$$V = 250 \text{ mL} \cong 100\%$$

$$166,6 \text{ mL} \cong 66,6\%$$

$$83,3 \text{ mL} \cong 33,3\%$$

$$\underline{V_{\text{MK}} = 84,823 \text{ mL} \cong 33,9\%}$$

$$\underline{m_p = 68,11 \text{ g} \cong 27,2\%}$$

$$\underline{V_{\text{ges.}} = 61,2\%}$$

### Berechnung der Raumauffüllung der Planetenkugelmühle „Pulverisette 5“

Angaben: Mahlbecher (MB): (V = 250 mL)

**15** Mahlkugeln (MK) mit  $\varnothing = 20$  mm

Probenmasse  $m_p = \varnothing 88,11$  g

$$\text{Volumen}_{\text{Kugel}} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3$$

$$\underline{V_{\text{Kugel}} = 4,189 \text{ ml} \cdot 15\text{MK} = 62,832 \text{ ml}}$$

$$V = 250 \text{ mL} \cong 100\%$$

$$166,6 \text{ mL} \cong 66,6\%$$

$$83,3 \text{ mL} \cong 33,3\%$$

$$\underline{V_{\text{MK}} = 62,832 \text{ mL} \cong 25,1\%}$$

$$\underline{m_p = 68,11 \text{ g} \cong 27,2\%}$$

$$\underline{V_{\text{ges.}} = 52,4\%}$$

## Anhang IV: Statistische Versuchsplanung

### Übersicht zur statistischen Versuchsplanung

Es wurde mit Hilfe eines statistischen Programms ein 3 x 3 x 2 x 4-Faktorplan erstellt um den Einfluss der vier Hauptparameter Umdrehungszahl, Mahldauer, Anzahl und Größe der Mahlkugeln sowie Mahlmateriale auf die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Phenylboronsäure und 4-Bromtoluol zu 4-Methylbiphenyl zu untersuchen. 73 Versuche sind laut Faktorplan angesetzt. Da auf Grund der Absicherung der Ergebnisse Doppelbestimmungen durchgeführt werden, ergeben sich 146 Versuche für die Abarbeitung des 3 x 3 x 2 x 4-Faktorplans. Die Zusammenstellung des Faktorplans ist in Tab. A.02 aufgelistet.

## Anhang

Tabelle A.02: Übersicht zur statistischen Versuchsplanung mit 4-Bromtoluol als Edukt

<b>Pattern</b>	<b>Umdrehung</b>	<b>Mahldauer</b>	<b>Anzahl</b>	<b>Material</b>	<b>Ausbeute</b>
11-1	200	5	6	SS	17%
11-2	200	5	6	AA	11%
11-3	200	5	6	ZZ	5%
11-4	200	5	6	SA	10%
11+1	200	5	14	SS	14%
11+2	200	5	14	AA	8%
11+3	200	5	14	ZZ	10%
11+4	200	5	14	SA	5%
12-1	200	10	6	SS	17%
12-2	200	10	6	AA	2%
12-3	200	10	6	ZZ	15%
12-4	200	10	6	SA	18%
12+1	200	10	14	SS	12%
12+2	200	10	14	AA	11%
12+3	200	10	14	ZZ	13%
12+4	200	10	14	SA	12%
13-1	200	15	6	SS	28%
13-2	200	15	6	AA	27%
13-3	200	15	6	ZZ	17%
13-4	200	15	6	SA	27%
13+1	200	15	14	SS	22%
13+2	200	15	14	AA	20%
13+3	200	15	14	ZZ	17%
13+4	200	15	14	SA	14%
21-1	400	5	6	SS	13%
21-2	400	5	6	AA	14%
21-3	400	5	6	ZZ	15%
21-4	400	5	6	SA	71%
21+1	400	5	14	SS	17%
21+2	400	5	14	AA	13%
21+3	400	5	14	ZZ	66%
21+4	400	5	14	SA	63%
22-1	400	10	6	SS	69%
22-2	400	10	6	AA	62%
22-3	400	10	6	ZZ	61%
22-4	400	10	6	SA	11%
22+1	400	10	14	SS	60%
22+2	400	10	14	AA	60%
22+3	400	10	14	ZZ	12%
22+4	400	10	14	SA	12%
23-1	400	15	6	SS	10%
23-2	400	15	6	AA	11%
23-3	400	15	6	ZZ	9%
23-4	400	15	6	SA	11%
23+1	400	15	14	SS	18%

## Anhang

23+2	400	15	14	AA	11%
23+3	400	15	14	ZZ	14%
23+4	400	15	14	SA	12%
31-1	800	5	6	SS	19%
31-2	800	5	6	AA	12%
31-3	800	5	6	ZZ	15%
31-4	800	5	6	SA	21%
31+1	800	5	14	SS	12%
31+2	800	5	14	AA	12%
31+3	800	5	14	ZZ	13%
31+4	800	5	14	SA	16%
32-1	800	10	6	SS	17%
32-2	800	10	6	AA	21%
32-3	800	10	6	ZZ	21%
32-4	800	10	6	SA	21%
32+1	800	10	14	SS	13%
32+2	800	10	14	AA	11%
32+3	800	10	14	ZZ	12%
32+4	800	10	14	SA	14%
33-1	800	15	6	SS	21%
33-2	800	15	6	AA	21%
33-3	800	15	6	ZZ	27%
33-4	800	15	6	SA	27%
33+1	800	15	14	SS	24%
33+2	800	15	14	AA	14%
33+3	800	15	14	ZZ	14%
33+4	800	15	14	SA	16%
0001	500	10	10	SS	14%
11-1	200	5	6	SS	18%
11-2	200	5	6	AA	17%
11-3	200	5	6	ZZ	13%
11-4	200	5	6	SA	15%
11+1	200	5	14	SS	15%
11+2	200	5	14	AA	11%
11+3	200	5	14	ZZ	12%
11+4	200	5	14	SA	4%
12-1	200	10	6	SS	20%
12-2	200	10	6	AA	1%
12-3	200	10	6	ZZ	15%
12-4	200	10	6	SA	17%
12+1	200	10	14	SS	11%
12+2	200	10	14	AA	9%
12+3	200	10	14	ZZ	13%
12+4	200	10	14	SA	10%
13-1	200	15	6	SS	26%
13-2	200	15	6	AA	17%
13-3	200	15	6	ZZ	20%

Anhang

13-4	200	15	6	SA	23%
13+1	200	15	14	SS	25%
13+2	200	15	14	AA	25%
13+3	200	15	14	ZZ	22%
13+4	200	15	14	SA	21%
21-1	400	5	6	SS	14%
21-2	400	5	6	AA	19%
21-3	400	5	6	ZZ	13%
21-4	400	5	6	SA	65%
21+1	400	5	14	SS	17%
21+2	400	5	14	AA	13%
21+3	400	5	14	ZZ	67%
21+4	400	5	14	SA	62%
22-1	400	10	6	SS	64%
22-2	400	10	6	AA	63%
22-3	400	10	6	ZZ	60%
22-4	400	10	6	SA	23%
22+1	400	10	14	SS	63%
22+2	400	10	14	AA	63%
22+3	400	10	14	ZZ	13%
22+4	400	10	14	SA	11%
23-1	400	15	6	SS	11%
23-2	400	15	6	AA	12%
23-3	400	15	6	ZZ	10%
23-4	400	15	6	SA	9%
23+1	400	15	14	SS	16%
23+2	400	15	14	AA	13%
23+3	400	15	14	ZZ	13%
23+4	400	15	14	SA	11%
31-1	800	5	6	SS	15%
31-2	800	5	6	AA	12%
31-3	800	5	6	ZZ	16%
31-4	800	5	6	SA	16%
31+1	800	5	14	SS	11%
31+2	800	5	14	AA	10%
31+3	800	5	14	ZZ	15%
31+4	800	5	14	SA	17%
32-1	800	10	6	SS	22%
32-2	800	10	6	AA	16%
32-3	800	10	6	ZZ	22%
32-4	800	10	6	SA	22%
32+1	800	10	14	SS	11%
32+2	800	10	14	AA	11%
32+3	800	10	14	ZZ	11%
32+4	800	10	14	SA	15%
33-1	800	15	6	SS	21%
33-2	800	15	6	AA	21%

## Anhang

---

33-3	800	15	6	ZZ	25%
33-4	800	15	6	SA	23%
33+1	800	15	14	SS	16%
33+2	800	15	14	AA	18%
33+3	800	15	14	ZZ	10%
33+4	800	15	14	SA	14%
0001	500	10	10	SS	18%

Bei den grün markierten Versuchen handelt es sich um sog. Kontrollversuch, zusammengesetzt aus den laut Analytikprogramm ermittelten optimalen Parametereinstellungen.

**Anhang V: Ausgewählte MW- und GC-Protokolle***MW-Protokoll*

In Abb. A.28 ist ein Bsp. für ein Temperatur-Leistungs-Diagramm der Mikrowellenapparatur „praktika“ dargestellt.

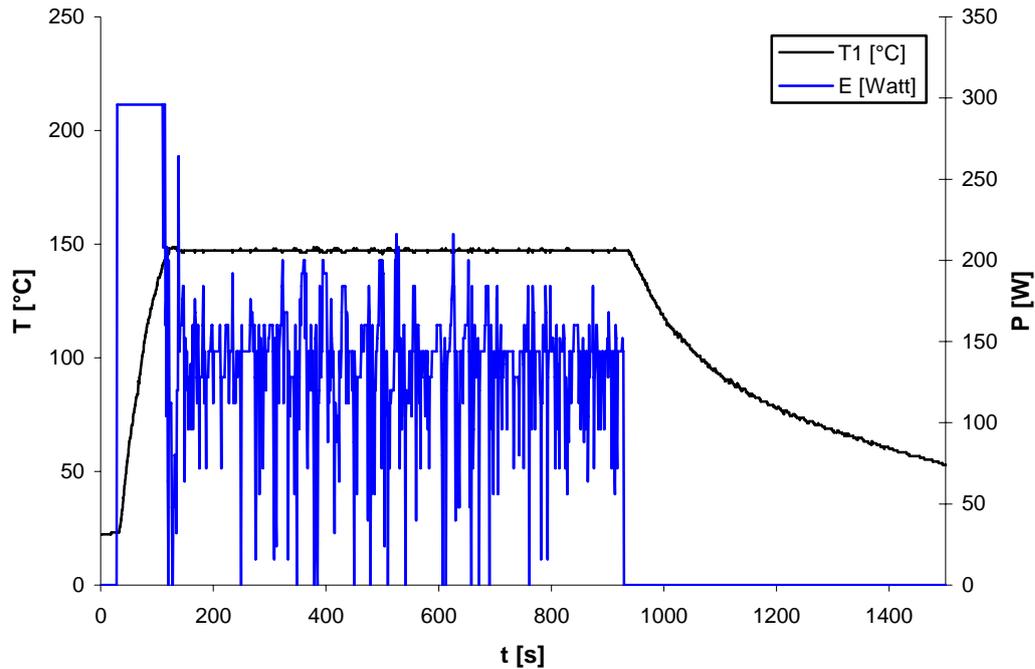


Abbildung A.28: Darstellung eines Temperatur-Leistungs-Diagramms in der MW-Apparatur „praktika“

Das MW-Programm (15 min / 150 °C / 300 W) liefert diesen optimalen Kurvenverlauf der Temperatur. Während der 30 Sekunden langen Aufheizphase wird maximale Leistung eingestrahlt. Nach 930 Sekunden setzt die Ventilationsphase ein und keine Energie wird mehr ins Probengut eingebracht.

*GC-Protokoll*

In Abb. A.29 ist ein Bsp. für ein Gaschromatogramm abgebildet.

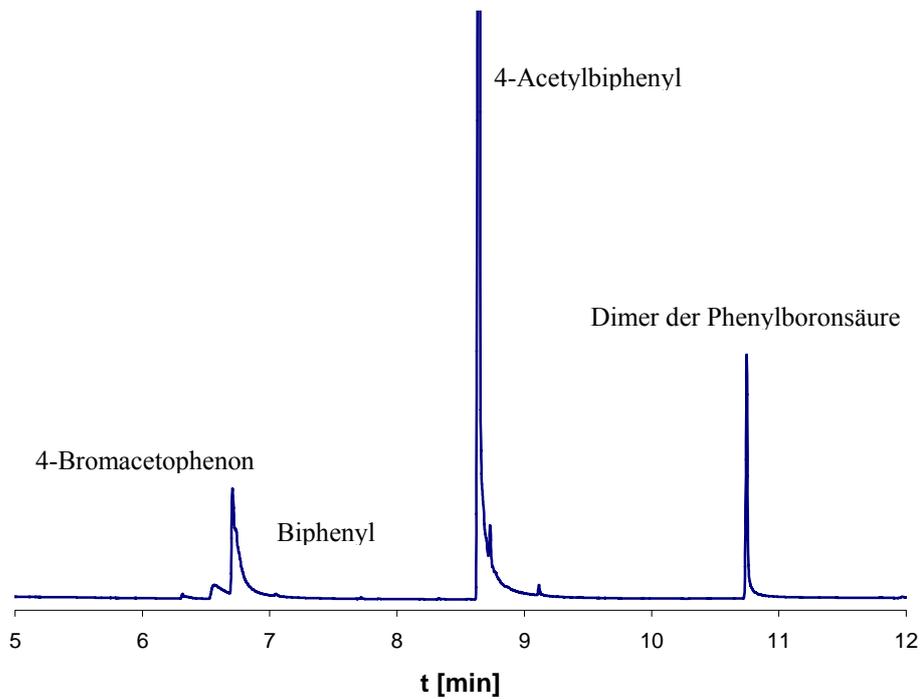


Abbildung A.29: Darstellung eines Gaschromatogramms