

# Schwingungsspektroskopie in überkritischen fluiden Phasen: von der Analytik bis zur Synthesechemie\*\*

Martyn Poliakoff\*, Steven M. Howdle und Sergei G. Kazarian

Überkritische fluide Phasen werden in der Chemie in zunehmendem Maße eingesetzt. Ihr Anwendungsbereich reicht von der Extraktion und Chromatographie in der analytischen Chemie bis hin zu Lösungsmitteln für die präparative Chemie und zur Herstellung neuer Materialien. Das spektroskopische Verfolgen der Vorgänge ist in der Chemie von überkritischen Systemen wichtig, wobei die Schwingungsspektroskopie sich in diesem Zusammenhang als besonders nützlich erweist, da das Schwingungsspektrum einer Verbindung für gewöhnlich recht empfindlich auf Veränderungen der Umgebung reagiert. Deshalb sind Schwingungsspektren ausgezeichnete Sonden für die in der fluiden Phase herrschenden Bedingungen. In dieser Übersicht wird eine Vielzahl von Tech-

niken und Meßzellen für die IR- und Raman-Spektroskopie in überkritischen fluiden Phasen beschrieben und versucht, die Bandbreite der Anwendungsmöglichkeiten in solchen Phasen deutlich zu machen. Die Beispiele umfassen die Verwendung überkritischen Xenons als spektroskopisch durchlässiges Lösungsmittel für chemische Reaktionen und für die Chromatographie mit überkritischen fluiden Phasen sowie FT-IR-Detektion der Analyten, die Raman-Spektroskopie als Sonde für in überkritischem CO<sub>2</sub> gelöste Gase, den Einfluß der Lösungsmitteldichte auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischen fluiden Phasen und die Bildung inverser Micellen, das IR-spektroskopische Verfolgen der Imprägnierung oder Extraktion von Poly-

meren mit überkritischen fluiden Phasen und der Reaktionen von in Polymeren eingebrachten metallorganischen Verbindungen, die Reaktionen metallorganischer Verbindungen in überkritischen fluiden Phasen sowie schließlich die Verwendung von Miniatur-Durchflußreaktoren für die präparative Chemie im Labormaßstab. Alles in allem ist es unser Ziel, dem Leser eine Grundlage zu verschaffen, die es ihm ermöglicht zu beurteilen, ob solche Messungen erfolgreich auf sein eigenes spezielles Problem angewendet werden könnten.

**Stichworte:** Analytische Chemie · IR-Spektroskopie · Photochemie · Raman-Spektroskopie · Überkritische Phasen

## 1. Einleitung

Überkritische fluide Phasen sind momentan Gegenstand größerer Forschungsvorhaben sowohl an den Universitäten als auch in der Industrie<sup>[1]</sup>. Diese fluiden Phasen haben bereits die traditionelle analytische Chemie deutlich beeinflusst<sup>[2]</sup> und werden wahrscheinlich weite Bereiche der Chemie verändern. Die systematische Untersuchung überkritischer fluider Phasen ist deshalb eine dringliche und interessante Aufgabe.

Im weitesten Sinne kann der Ausdruck überkritische fluide Phase auf jedes über seinen kritischen Druck  $p_c$  komprimierte und über seine kritische Temperatur  $T_c$  erwärmte Gas angewen-

det werden (Tabelle 1). In der Praxis beschränkt man die Definition im allgemeinen entweder auf Gase nahe ihrer kritischen Temperatur oder, wenn die Temperatur weit höher als  $T_c$  ist, auf komprimierte Gase, deren Dichte nahe ihrer kritischen Dichte  $\rho_c$  ist. Das Verhalten solcher Gase unterscheidet sich so sehr vom idealen, daß überkritische fluide Phasen seit der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts das wissenschaftliche Interesse erregten. Als man in der jüngeren Vergangenheit erkannte, daß überkritische fluide Phasen in vielen Extraktionsvorgängen und chemischen Reaktionen verwendet werden können, hat dieses Interesse deutlich zugenommen, da man angenommen hatte, daß überkritische fluide Phasen nicht zum Lösen von Feststoffen geeignet sind<sup>[1]</sup>. Danach verschob sich der Forschungsschwerpunkt von der Untersuchung reiner fluider Phasen hin zum Erforschen des Verhaltens komplexerer überkritischer Lösungen. Traditionell wurden bei den meisten Untersuchungen an überkritischen fluiden Phasen auch makroskopische Phänomene (Phasenumwandlungen, Thermodynamik usw.) berücksichtigt, doch die Komplexität dieser Mischungen hatte den Wunsch nach genaueren Informationen auf molekularer Ebene zur Folge. Diese Übersicht soll zeigen, daß die Schwingungs-

[\*] Prof. M. Poliakoff, S. M. Howdle  
Department of Chemistry, University of Nottingham  
GB-Nottingham NG7 2RD (Großbritannien)  
Telefax: Int. +115/951-3563  
E-mail: Martyn.Poliakoff@Nottingham.ac.uk  
S. G. Kazarian (derzeitige Adresse)  
Georgia Institute of Technology  
Atlanta, GA 30332-0100 (USA)

[\*\*] In diesem Aufsatz bezeichnet die Abkürzung sc stets den überkritischen Zustand, z.B. scCO<sub>2</sub>.

Tabelle 1. Kritische Daten ausgewählter Substanzen [a].

Substanz	$T_c/K$	$p_c/MPa$	$\rho_c/g\text{mL}^{-1}$
Ar	150.9	4.898	0.536
CH <sub>4</sub>	190.5	4.604	0.162
Kr	209.4	5.50	0.919
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282.3	5.041	0.214
Xe	289.7	5.84	1.110
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	293.0	3.06	0.622
CHF <sub>3</sub>	299.3	4.858	0.528
CClF <sub>3</sub>	302.0	3.870	0.579
CO <sub>2</sub>	304.1	7.375	0.468
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305.4	4.884	0.203
N <sub>2</sub> O [b]	309.6	7.255	0.452
SF <sub>6</sub>	318.7	3.77	0.735
H <sub>2</sub> S	373.2	8.94	0.346
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	593	6.27	0.29
H <sub>2</sub> O	647.1	22.06	0.322

[a] Kritische Daten anderer Substanzen sind ausgezeichnet von Reid et al. zusammengestellt worden [112]. [b] **Sicherheitshinweis:** N<sub>2</sub>O weist ähnliche kritische Parameter und etwas bessere Lösungseigenschaften als scCO<sub>2</sub> auf, jedoch gab es Berichte [113] von möglicherweise verhängnisvollen Explosionen, wenn scN<sub>2</sub>O selbst mit kleinen Mengen organischer Verbindungen verwendet wurde. Deshalb sollte scN<sub>2</sub>O nur mit extremer Sorgfalt eingesetzt werden.

spektroskopie, sowohl die Infrarot- als auch die Raman-Spektroskopie, solche Informationen über viele Prozesse in überkritischen fluiden Phasen liefern kann.

Die Anwendung der Schwingungsspektroskopie bei der Untersuchung von überkritischen fluiden Phasen ist relativ neu. Wir wollen das Leistungsvermögen dieser Methode aufzeigen und ihre Anwendung auf chemische Problemstellungen diskutieren. Ebenso werden die wesentlichen technischen Schwierigkeiten und ihre Lösungsmöglichkeiten behandelt. Wir besprechen insbesondere fluide Phasen, deren kritische Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur liegen (d. h. von scC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit  $T_c = 9^\circ\text{C}$  bis scSF<sub>6</sub> mit  $T_c = 46^\circ\text{C}$ ), da diese den größten Einfluß sowohl auf die präparative als auch auf die analytische Chemie ausgeübt haben<sup>[1, 2]</sup>. scH<sub>2</sub>O wird nur sehr kurz behandelt, nicht weil es weniger interessant wäre (es hat ein beträchtliches Potential für die Oxidation von toxischen Verbindungen und Umweltgiften<sup>[3]</sup>), sondern da die meisten technischen Probleme wegen der hohen Temperatur und des hohen Drucks ( $T_c = 374^\circ\text{C}$  und  $p_c = 218\text{ atm}$ ) ganz anderer Natur sind. Unser Aufsatz soll Bubacks ausgezeichnete Zusammenfas-

Martyn Poliakoff wurde 1947 in London (Großbritannien) geboren, studierte Chemie an der Cambridge University (BA, 1969) und promovierte über die Matrixisolierung großer Moleküle bei J. J. Turner, mit dem ihn auch in der Folgezeit eine lange und produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit verband. 1972 wechselte er an die University of Newcastle upon Tyne und 1979 an die University of Nottingham, wo er derzeit Professor für Chemie und Inhaber eines EPSRC-Fellowship in Clean Technology ist. In den letzten acht Jahren konzentrierte sich seine Forschung zunehmend auf

die chemischen und analytischen Anwendungen überkritischer fluider Phasen. Er erhielt die Meldola-Medaille (1976) und die Tilden-Medaille (1990) der Royal Society of Chemistry und hatte ein Nuffield Foundation University und ein Royal Society Leverhulme Trust Senior Fellowship inne. Er unterhält seit langem Forschungsverbindungen zu Deutschland: 1978 und 1979 war er Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Laserforschung in Garching), und er arbeitete erfolgreich mit dem Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim sowie der Universität Würzburg zusammen.

Steve Howdle wurde 1964 in Rotherham, Yorkshire, geboren. Er studierte Chemie an der University of Manchester (1986) und wechselte zur Promotion (1989) zu M. Poliakoff nach Nottingham. Hier erweiterte er in den beiden nächsten Jahren als BP Venture Research Fellow das Thema seiner Doktorarbeit über chemische Reaktionen in überkritischen fluiden Phasen. 1991 erhielt er ein Forschungsstipendium der Royal Society University, blieb in Nottingham und untersuchte insbesondere die überkritische Imprägnierung von polymeren, porösen Feststoffen. Er dehnte seine Interessen auf die Herstellung und Charakterisierung biokompatibler Beschichtungen aus. In jüngster Zeit bauen er und M. Poliakoff eine starke und außerordentlich fruchtbare Zusammenarbeit mit Forschungsgruppen in Rußland auf.

Sergei Kazarian wurde 1958 in Ost-Kasachstan (UdSSR) geboren und studierte Physik an den Universitäten von Novosibirsk und Yerevan (Armenien). Nach seinem Physik-Diplom (1980) wechselte er zur physikalischen Chemie und promovierte 1987 bei B. V. Lokshin am Nesmeyanov-Institut für Elementorganische Verbindungen (Moskau) über die Wechselwirkungen von Übergangsmetallkomplexen mit Protonendonoren in verflüssigten Edelgasen. 1988 ging er ans Institut für Spektroskopie in Troitzk, wo er diese Arbeiten weiterführte. Er verbrachte sechs Monate am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim als DFG-Stipendiat und arbeitete von 1991 bis 1994 in der Gruppe von M. Poliakoff an der University of Nottingham. Derzeit ist er als Research Associate bei C. A. Eckert am Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die spektroskopische Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen in flüssigem Xenon, überkritische fluide Phasen und Polymere.



M. Poliakoff



S. M. Howdle



S. Kazarian

sung der Nah-IR(NIR)-Spektroskopie in überkritischen fluiden Phasen ergänzen<sup>[4]</sup>. Die Aufmerksamkeit des Lesers sei auf eine Reihe kürzlich erschienener Mehrautorenwerke<sup>[2, 5]</sup> gelenkt, die eine ausgezeichnete Einführung in den gegenwärtigen Stand der Erforschung überkritischer Systeme und ihrer Anwendungen in der Chemie bieten.

In Abschnitt 2 beschreiben wir eine Reihe von IR- und Raman-Hochdruckmeßzellen; im folgenden Abschnitt wird die Verwendung von scXe als Lösungsmittel sowohl für die Spektroskopie als auch für die Chromatographie besprochen sowie dessen Eigenschaften mit denen von scCO<sub>2</sub> verglichen. In Abschnitt 4 umreißen wir die Rolle der Raman-Spektroskopie und zeigen, wie sie für die Untersuchung von Gemischen aus überkritischen fluiden Phasen und Gasen eingesetzt werden kann. In den Abschnitten 5–7 wird zur Veranschaulichung eine Reihe von Anwendungen vorgestellt, die Wasserstoffbrückenbindungen (5), Polymere (6) und die metallorganische Chemie (7) betreffen. Schließlich zeigen wir in Abschnitt 8, welche wichtige Rolle die IR-Spektroskopie bei der Entwicklung von Durchflußreaktoren im Labormaßstab spielt.

## 2. Der Aufbau von Hochdruckmeßzellen

### 2.1. Allgemeine Überlegungen

Der Aufbau einer für ein bestimmtes IR-Experiment benötigten Hochdruckmeßzelle hängt natürlich von der Art dieses Experiments ab. Wichtige Gesichtspunkte sind der maximale Arbeitsdruck und die maximale Arbeitstemperatur, die optische Schichtdicke, der interessierende Wellenzahlenbereich des IR-Spektrums, der die Wahl des Fenstermaterials bestimmt, und schließlich die Frage, ob der Inhalt der Meßzelle gerührt werden muß. Darüber hinaus gibt es auch einige eher subjektive Fragen: Sollen die Messungen exakt quantitativ sein? Ist es wahrscheinlich, daß die Meßzelle häufig auseinandergebaut werden muß (z.B. um Reaktionsprodukte zu entnehmen)?

Obwohl die bei Experimenten mit überkritischen Phasen auftretenden Drücke, die üblicherweise kleiner 300 atm sind, manchmal von Spezialisten der „Hochdruck“-chemie als mäßig eingestuft werden, stellt die gasähnliche Natur der fluiden Phasen ziemlich hohe Ansprüche an den Aufbau der Meßzellen. Soweit uns bekannt, sind, wenn überhaupt, nur wenige Meßzellen käuflich zu erwerben. Es wurde jedoch eine beträchtliche Vielfalt an Konstruktionen für Hochdruckmeßzellen, die für überkritische fluide Phasen geeignet sind, veröffentlicht<sup>[6]</sup>, einschließlich einiger eleganter Konstruktionen in Bubacks Übersicht<sup>[4]</sup>. Alle diese Zellen haben eine Reihe gemeinsamer Merkmale. Selbstverständlich muß die Meßzelle bei Hochdruckbetrieb sicher sein; es muß mindestens ein für IR-Strahlung durchlässiges Fenster vorhanden sein, wenn auch die meisten Meßzellen zwei aufweisen, und mindestens eine Öffnung für das Einfüllen und Ablassen der fluiden Phase.

Im allgemeinen sind die IR-durchlässigen Fenster in mechanischer Hinsicht die schwächsten Teile jeder Zelle, und die Abdichtung des Übergangs zwischen Fenster und Gehäuse der Meßzelle ist für gewöhnlich die schwierigste Aufgabe des Kon-

strukteurs. Sherman und Stadtmüller haben eine sehr detaillierte Abhandlung über die Konstruktion von Hochdruckmeßzellen verfaßt, allerdings ist ein großer Teil ihres Buches<sup>[7]</sup> Meßzellen für Drücke gewidmet, die über die für überkritische fluide Phasen benötigten weit hinausgehen; darüber hinaus hat Whyman einen Aufsatz über den Aufbau von IR-Hochdruckmeßzellen für herkömmliche Lösungsmittel geschrieben<sup>[8]</sup>. Sowohl das Buch als auch die Übersicht behandeln in einiger Ausführlichkeit die Sicherheitsmargen für die IR-Fenster. Drei der Schlüsselparameter sind das Verhältnis der Gesamtfläche des Fensters zur Fläche des Fensters, die nicht in den Rahmen eingelassen ist (d.h. der Fläche, durch die die IR-Strahlung hindurchtritt), die Dicke des Fensters und der Bruchmodul des Fenstermaterials. Mit der richtigen Formel findet man, daß überraschend dünne Fenster, nur 2 oder 3 mm dick, für Miniaturzellen mit sehr kleinen Flächen, durch die die IR-Strahlung hindurchtritt, benötigt werden, wie bei der in Abbildung 1 b gezeigten Chromatographiezelle. Alle modernen Fourier-Transform(FT)-IR-Instrumente weisen einen runden IR-Strahlquerschnitt auf, so daß es nicht mehr notwendig ist, rechteckige Fenster zu verwenden<sup>[9]</sup>, die zur Verbesserung der Ergebnisse mit Hochdruckmeßzellen in den älteren, dispersiven IR-Spektrometern dienten. Man sollte jedoch bedenken, daß die meisten kommerziellen Anbieter eine Reihe von Standard-Durchmessern für IR-Fenster in ihrem Programm haben und deshalb scheinbar kleine Änderungen in der Konstruktion der Meßzelle die Kosten unverhältnismäßig verändern können, je nachdem, ob die Fenster Standardgrößen haben oder nicht.

Sherman und Stadtmüller haben einige Ansätze zur Konstruktion von Druckdichtungen zwischen den optischen Fenstern und dem Zellgehäuse beschrieben<sup>[7]</sup>, wovon zwei für überkritische fluide Phasen geeignet sind. Beide Verfahren funktionieren gut, aber jedes hat seine Schwachstellen. Bei dem direkteren Ansatz, der „Gegenkraftmethode“, wird das Zellgehäuse mit einer Flachdichtung, einem O-Ring oder etwas ähnlichem gegen die innere Fläche des Fensters abgedichtet, d.h. die Fläche, die mit der fluiden Phase in Kontakt steht. Der größte Nachteil besteht darin, daß die Fenster während des Zusammenbaus oft brechen; die meisten Fenstermaterialien sind spröde, doch um die Meßzelle dicht zu bekommen, muß mechanischer Druck auf das Fenster ausgeübt werden. Überkritische fluide Phasen können bei manchen Polymeren zur Quellung führen, und in kleineren Zellen ist ein aufgequollener Polymer-O-Ring ausreichend, um die Fenster zu zerbrechen. Der alternative Ansatz, die „Poulter“-Methode, wurde für verflüssigte Gase erstmals von Bulanin in Rußland entwickelt<sup>[10]</sup>. Hier wird die Dichtung auf der ebenen, äußeren Fläche angebracht; der innere, von der fluiden Phase aufgebaute Druck preßt dann das Fenster gegen die Dichtung, wodurch Lecks weniger häufig auftreten. Es ist bei dieser Konstruktion jedoch schwierig, Spalten und Totvolumina zu vermeiden, in die die überkritischen fluiden Phasen leichter eindringen können als gewöhnliche Flüssigkeiten. Solche Hohlräume vereiteln quantitative Messungen. Zudem müssen in evakuierbaren Meßzellen Vorkehrungen getroffen werden, damit der Atmosphärendruck die Fenster nicht von ihren Dichtungen weg ins Zellinnere drückt. Wir beschreiben nun eine Auswahl an Meßzellen, die diese allgemeinen Konstruktionsprinzipien veranschaulichen.

## 2.2. Ausgewählte Meßzellen für die IR-Spektroskopie

Die in Abbildung 1 a gezeigte Meßzelle wurde von Johnston und Kim für die Untersuchung der Solvatochromie und von Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abschnitt 5) entwickelt<sup>[11]</sup>. Die Weglänge ist groß (70 mm), da die Zelle für die Untersuchung verdünnter, gelöster Stoffe in fluiden Phasen (z.B. in  $\text{scSF}_6$  oder  $\text{scCO}_2$ ), die im interessierenden Wellenzahlen-

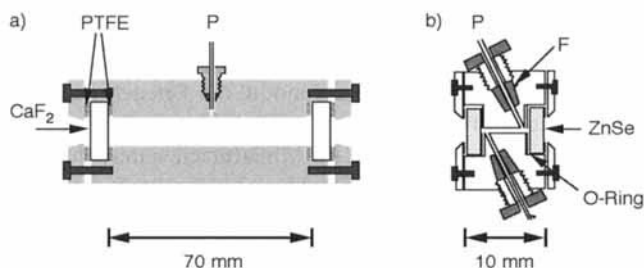
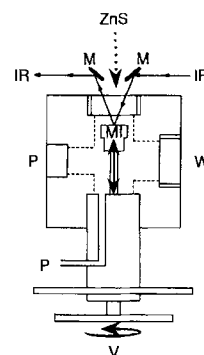


Abb. 1. Zwei für Experimente mit überkritischen fluiden Phasen geeignete IR-Hochdruckmeßzellen mit durch die „Gegenkraftmethode“ abgedichteten Fenstern. a) Schematischer Querschnitt einer von Johnston und Kim für die Untersuchung der Solvatochromie und Wasserstoffbrückenbindungen entworfenen Zelle aus rostfreiem Stahl [11]. P = Einfüllöffnung; PTFE = Polymerdichtungen;  $\text{CaF}_2$  = Calciumfluorid-Fenster. Zur Erhöhung der Zelltemperatur verfügt die Zelle über zwei in die Wände eingelagerte elektrische Heizelemente (nicht abgebildet). b) Messingzelle für cSFC-FT-IR-Messungen [12]. P = Öffnungen, die mit einer Kieselgel-Kapillarsäule mit 50  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser verbunden sind; F = Graphitzwingen, die die Kapillare gegenüber dem Zellgehäuse abdichten; O-Ring = Viton-Dichtungen; ZnSe = Zinkselenid-Fenster. Es ist zu beachten, daß die beiden Meßzellen in unterschiedlichem Maßstab gezeichnet sind. Zelle a hat ein Innenvolumen von ca. 5 mL, während Zelle b eines von nur 500 nL aufweist.

bereich selbst nicht absorbieren, gedacht ist. Weil diese Untersuchungen quantitativ sein sollten, war die wichtigste Voraussetzung, daß keine Hohlräume, in denen sich ungelöster Feststoff anreichern könnte, vorhanden sein dürfen. Deshalb wurden die Fenster über ihre Innenflächen abgedichtet und ein mechanischer Rührer eingesetzt, um die Homogenität des Zellinhalts zu gewährleisten. Das Fehlen von Totvolumina ist auch eine entscheidende Anforderung an die in Abbildung 1 b gezeigte Meßzelle. Diese von Jenkins et al. entwickelte Zelle ist für die FT-IR-Detektion von Analyten vorgesehen, die durch Kapillarchromatographie mit überkritischen fluiden Phasen ( $\text{cSCF}$ <sup>[12]</sup>; siehe Abschnitt 3) getrennt wurden. Die Volumina der bei einer solchen Trennung eingesetzten fluiden Phasen sind sehr klein, da die Kapillare nur einen Durchmesser von 50–100  $\mu\text{m}$  hat, so daß das innere Volumen der Zelle extrem klein sein muß, damit die erreichte Trennung der zu analysierenden Verbindungen erhalten bleibt. Zugleich muß die optische Schichtdicke so groß wie möglich sein, um eine hohe Empfindlichkeit und niedrige Erfassungsgrenzen zu erzielen. Die Konstruktion ist deshalb ein sorgsam ausgearbeiteter Kompromiß zwischen diesen sich widersprechenden Anforderungen: Obwohl das innere Volumen der  $\text{cSCF}$ -Meßzelle in Abbildung 1 b nur 500 nL beträgt, den 10<sup>4</sup>ten Teil von Johnstons Zelle<sup>[11]</sup>, ist die Schichtdicke der Zelle 4.4 mm, d.h. nur 1/16 der von Johnstons. Werden geeignete Kondensorlinsen für die  $\text{cSCF}$ -Zelle<sup>[12]</sup> verwendet, so ist der optische Durchsatz der beiden Zellen erstaunlich ähnlich.

Abbildung 2 veranschaulicht den völlig andersartigen Ansatz von Smith und Mitarbeitern für die Untersuchung inverser Micellen in überkritischen und nahkritischen Lösungen<sup>[13]</sup>. Hier

Abb. 2. IR-Reflexionszelle mit variabler Schichtdicke, die von Smith und Mitarbeitern entwickelt wurde. P = Einfüllöffnungen; IR = Strahlengang des FT-IR-Interferometers; M = Spiegel außerhalb der Zelle; MI = Spiegel im Inneren der Zelle, der zur Veränderung der Schichtdicke durch Drehen des Griffs des modifizierten Hochdruckventils V auf und ab bewegt werden kann; ZnS = Zinksulfid-Fenster; W = Beobachtungsfenster; aus Lit. [13].



mußte die optische Schichtdicke klein sein, da die untersuchten Mischungen stark absorbierten; zugleich mußte jedoch das Gefäß selbst verhältnismäßig groß sein, um die vollständige Durchmischung der Komponenten zu gewährleisten. Der Aufbau der Zelle wird diesen Anforderungen dadurch gerecht, daß die Spektren nicht in Transmission, sondern in Reflexion gemessen werden; es ist nur ein IR-durchlässiges Fenster und ein hochglanzpolierter Stahlspiegel eingebaut, der zur Einstellung der optischen Schichtdicke bewegt werden kann. Obwohl diese Konstruktion ihren Zweck zufriedenstellend erfüllte, sind quantitative Messungen in einer solchen Meßzelle ziemlich schwer durchzuführen, da der Einfluß des Lichts berücksichtigt werden muß, das an der Außenfläche des Fensters reflektiert wird, ohne die Lösung zu durchqueren.

Die drei bisher beschriebenen Meßzellen wurden, zumindest ursprünglich, für sehr spezielle Experimente entworfen. Eine viel einfachere und allgemeiner einsetzbare Zelle ist in Abbildung 3 gezeigt. Diese in Nottingham entwickelte Zelle wurde

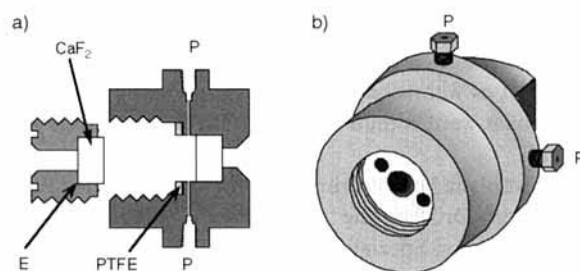


Abb. 3. Querschnitt (a) und Außenansicht (b) einer universell einsetzbaren IR-Hochdruckmeßzelle aus rostfreiem Stahl. P = Einfüllöffnungen, die mit einem Gewinde für Standard-Rohransatzstücke mit 1/16 inch Außendurchmesser versehen sind; E = Epoxyharz zur Abdichtung der  $\text{CaF}_2$ -Fenster (15 mm Durchmesser, 10 mm Dicke) nach dem „Poulter“-Prinzip; PTFE = Hauptdichtung zwischen den beiden Metall-Zellteilen. Für Details siehe Lit. [14].

speziell unter dem Gesichtspunkt entworfen, leicht zerlegbar und wieder zusammensetzbar zu sein<sup>[14]</sup>. Die Fenster sind daher über ihre Außenflächen abgedichtet (eines gegen das Zellgehäuse, das andere gegen den abnehmbaren Halter), und die Hauptdichtung erfolgt zwischen den Metallflächen und einem Teflonring. Anders als bei Smiths Zelle (siehe Abb. 2) kann die optische Schichtdicke während des Experiments nicht verändert werden; man kann jedoch verschiedene Schichtdicken einfach dadurch erreichen, daß unterschiedliche Halter eingesetzt werden, so daß das Fenster jeweils in einer anderen Tiefe fixiert wird. Wegen der Einfachheit des Zellenaufbaus kann man die

Apparatur leicht an so unterschiedliche Experimente wie die Imprägnierung von Polymeren (Abschnitt 6) oder metallorganische, photochemische Reaktionen (Abschnitt 7) anpassen. Die Zelle ist für wirkungsvolles Rühren zu klein, kann aber als Bestandteil eines Durchflusssystems verwendet werden (siehe Abschnitt 8).

Jede dieser Meßzellen kann beheizt werden, und das Variieren der Temperatur der fluiden Phase ist häufig ein zentraler Faktor in derartigen Experimenten. Man sollte jedoch daran denken, daß selbst ein ziemlich geringer Temperaturanstieg einen erheblichen Druckanstieg verursachen kann. Im allgemeinen ist die Kühlung von IR-Meßzellen komplizierter als die Beheizung. Die bei Bulanin<sup>[10]</sup> ausführlich beschriebenen russischen Zellkonstruktionen weisen für gewöhnlich eine eingebaute Kühlung auf, hauptsächlich deshalb, weil die Zellen zunächst für die spektroskopische Untersuchung von Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen gedacht waren. Abbildung 4 zeigt eine verhältnis-

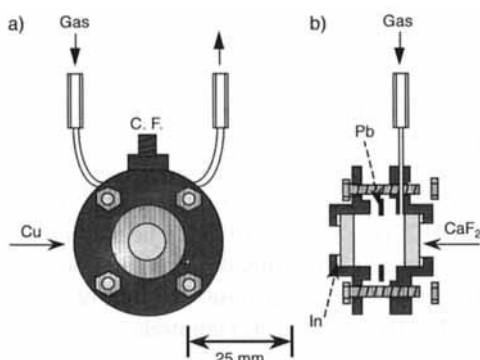


Abb. 4. Außenansicht (a) und Querschnitt (b) einer IR-Miniatur-Hochdruckmeßzelle aus Kupfer, die auf sehr tiefe Temperaturen abgekühlt werden kann. C. F. = Halterung für den Kühlfinger des Tieftemperaturkühlers; In = metallisches Indium zur Abdichtung des  $\text{CaF}_2$ -Fensters gegenüber dem Kupfer-Zellgehäuse nach dem „Poulter“-Prinzip; Pb = Blei-Hauptdichtung zwischen den beiden Zellteilen; ↑ und ↓ = Gas-Zu- und -Ableitungen.

mäßig einfache Miniatur-Hochdruckmeßzelle für den Temperaturbereich von 30–300 K<sup>[15]</sup>, die klein genug ist, um direkt in einen Tieftemperaturkühler mit geschlossenem Kreislauf eingebaut zu werden. Mit dieser Meßzelle können fluide Phasen mit einer kritischen Temperatur  $T_c$  deutlich unterhalb der Raumtemperatur sowohl nahe ihrem kritischen Punkt als auch bei Raumtemperatur untersucht werden.

### 2.3. Meßzellen für die Raman-Spektroskopie

Eine Reihe von IR-Zellen wurde ausgehend von Hochdruck-T- oder -X-Elementen<sup>[16]</sup> entwickelt, indem diese so verändert wurden, daß die Anschlußstücke IR-Fenster an Stelle von Rohren aufnehmen können. Auf dieses Prinzip wurde auch bei der Konstruktion von Meßzellen für die Raman-Spektroskopie zurückgegriffen, die sich in den optischen und geometrischen Anforderungen etwas von IR-Zellen unterscheiden. Bei Raman-Experimenten in überkritischen fluiden Phasen wird die Probe meist durch einen fokussierten und verhältnismäßig intensiven Laserstrahl angeregt; das gestreute Licht wird dann unter einem

90°-Winkel relativ zum Laserstrahl detektiert. Die Raman-Streuung ist ein verhältnismäßig schwacher Effekt, so daß das gestreute Licht effizient gesammelt werden muß, was in der Praxis jedoch nur schwer zu erreichen ist. Somit ist die Zahl der veröffentlichten Raman-Untersuchungen an überkritischen Systemen weitaus geringer als die der IR-Untersuchungen. Ben-Amotz und Mitarbeiter entwarfen eine elegante Zelle mit einem einzigen Fenster<sup>[17]</sup>, bei der das Streulicht im Winkel von 180° relativ zum einfallenden Laserstrahl detektiert wird. Obwohl sie vom Konzept her Smiths Konstruktion für IR-Zellen ähnelt (siehe Abb. 2), erfordert die Raman-Zelle keinen Spiegel, da die Raman-Streuung isotrop ist. Einige Gruppen verwendeten zur Einführung des Laserlichts optische Fasern, wodurch sich das Raman-Experiment beträchtlich vereinfacht. Abbildung 5a und b zeigen zwei solcher Entwürfe: a) ist eine für Experimente

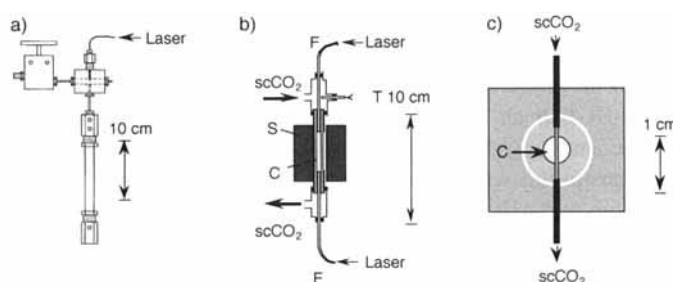


Abb. 5. Drei Hochdruckmeßzellen für Raman-spektroskopische Messungen in überkritischen fluiden Phasen. a) Meßzelle für die Untersuchung von Reaktionen in  $\text{scH}_2\text{O}$ . Der Laserstrahl gelangt mit Hilfe einer Lichtleitfaser in die Zelle, und eine dazu parallel verlaufende Faser wird zur Detektion des gestreuten Lichts verwendet; aus Lit. [18]. b) Meßzelle auf der Grundlage einer Hochdruckkapillarröhre C für Raman-Messungen mit einem Argon-Ionen-Laser (Wellenlänge im sichtbaren Bereich). Die Zelle wird direkt zwischen den Eintrittsspalten S des Spektrometers angebracht. F = Lichtleitfasern zum Einstrahlen des Laserlichts; T = Thermoelement;  $\text{scCO}_2$  = Zu- und Ableitungen für die überkritische fluide Phase (exakte Zeichnungen in Lit. [19]). c) FT-Raman-Meßzelle auf der Grundlage einer Kapillare C, ähnlich der in Abb. 5 b. Die lichtundurchlässige Polyimidbeschichtung der Kapillare (dicke schwarze Balken) wird an der Stelle entfernt, an der der NIR-Laser die Zelle bestrahlt (die Beschichtung der Kapillare der Meßzelle b wird ebenfalls abgelöst). Die Kapillare wird direkt in einer Halterung befestigt, die mit dem FT-Raman-Gerät (Perkin-Elmer, System 2000) verbunden ist und über einen versilberten Reflektor verfügt, der das Auffangen des Streulichts optimiert. Die Zeichnungen der drei Meßzellen haben unterschiedliche Maßstäbe.

in  $\text{scH}_2\text{O}$  vorgesehene Zelle, bei der die Fasern sowohl für die Laseranregung als auch für die Detektion des Streulichts verwendet werden<sup>[18]</sup>; b) ist eine von Howdle et al. für die Untersuchung von in  $\text{scCO}_2$  gelösten Gasen entworfene Subminiatur-Kapillarzelle<sup>[19]</sup>. Die Raman- hat gegenüber der IR-Spektroskopie in  $\text{scH}_2\text{O}$  deutliche Vorteile, hauptsächlich weil die fluide Phase über einen großen Bereich des IR-Spektrums stark absorbiert und so korrosiv ist, daß die meisten IR-Fenstermaterialien schnell zerstört werden. Der denkbar einfachste Aufbau ist mit der in Abbildung 5c gezeigten Zelle für die FT-Raman-Detektion<sup>[20]</sup> erreicht. Diese Zelle wird hergestellt, indem von einer Standard-Kieselgel-Kapillarsäule des Typs, der normalerweise für die Chromatographie verwendet wird, der Polyimidüberzug entfernt wird. Der geringe Durchmesser dieser Kapillarzellen gewährleistet, daß das gestreute Licht äußerst wirkungsvoll erfaßt werden kann. Da diese Zelle zum einmaligen Gebrauch bestimmt ist, braucht man sich darüber hinaus nicht um ihre Reinigung zu kümmern.

**Sicherheitshinweis:** Alle Zeichnungen in den Abbildungen 1–5 sind rein schematisch und sollten nicht als Konstruktionspläne zum Bau sicherer Hochdruckzellen aufgefaßt werden. Vor dem Bau einer solchen Ausrüstung müssen eigene Sicherheitsberechnungen durchgeführt werden.

### 3. Überkritisches Xenon

Seit Andrews klassischer Arbeit über den kritischen Punkt<sup>[21]</sup> befaßte sich ein großer Teil der Veröffentlichungen zu überkritischen fluiden Phasen mit  $\text{scCO}_2$ , das in jüngster Zeit aufgrund seines Potentials als umweltverträglicher Ersatz für organische Lösungsmittel bei Extraktionen und in der präparativen Chemie zunehmend verwendet wird<sup>[1, 2]</sup>. Vom spektroskopischen Standpunkt aus betrachtet hat  $\text{scCO}_2$  den eindeutigen Nachteil, daß es in mehreren wichtigen Bereichen im IR-Spektrum selbst absorbiert. Dieses Problem weckte das Interesse an verflüssigten und überkritischen Edelgasen<sup>[10b]</sup>, die einzigartige Lösungsmittel für die Spektroskopie sind, da sie vom Vakuum-UV- bis zum Fern-IR-Bereich keinerlei Absorptionsbanden aufweisen.

Die ersten systematischen IR-Untersuchungen in flüssiger Edelgaslösung wurden vor über 20 Jahren in Leningrad von Bulanin und Mitarbeitern durchgeführt<sup>[10a]</sup>. Der Schwerpunkt ihres Interesses lag auf kryogenen Edelgaslösungen, einem Gebiet, über das sie kürzlich ausführlich berichteten<sup>[10b, 22]</sup>. Wie in Abschnitt 2 erwähnt, waren einige ihrer Zellen ausreichend druckbeständig (d. h.  $> 60$  atm), um auch für überkritisches Xenon,  $\text{scXe}$ , verwendet werden zu können. Maier et al. erforschten in den USA ebenso den Einsatz flüssiger Edelgase, doch ihre Ausführung war nicht für überkritische fluide Phasen geeignet, da sie höheren Drücken als 20 atm nicht standhielt<sup>[9]</sup>.

$\text{scXe}$  ist eine faszinierende Substanz. Die kritische Temperatur von  $16.7^\circ\text{C}$  (siehe Tabelle 1) liegt sehr nahe bei der Raumtemperatur, was  $\text{scXe}$  zu einem geeigneten Medium für die Untersuchungen spektroskopischer Effekte macht, die mit dem Übergang vom flüssigen in den überkritischen Zustand verbunden sind. Die kritische Dichte  $\rho_c$ ,  $1.11\text{ g mL}^{-1}$ , ist nicht nur größer als die Dichte von Wasser, sondern auch als die Dichte vieler gängiger flüssiger und fester organischer Verbindungen.  $\text{scXe}$  ist ein einigermaßen gutes Lösungsmittel für unpolare Verbindungen; die Löslichkeit in  $\text{scXe}$  ist, obwohl es nur wenige quantitative Vergleiche gibt, zumindest in einigen Fällen (z.B. polycyclischen aromatischen Verbindungen)<sup>[23, 24]</sup> größer als die in  $\text{scCO}_2$ . Im allgemeinen sind die Lösungsmittleigenschaften von  $\text{scXe}$ , wenn auch nicht ganz so gut, mit denen von Hexan oder anderen Alkanen vergleichbar.  $\text{scXe}$  kann deshalb als Lösungsmittel für chemische Reaktionen und chromatographische Trennungen fungieren. Für eine bestimmte Verbindung ist die Löslichkeit in  $\text{scXe}$  nahe Raumtemperatur fast immer größer als die in flüssigem Xe ( $\text{LXe}$ ) bei sehr tiefen Temperaturen; diese erhöhte Löslichkeit ist wahrscheinlich eher auf die höhere Temperatur bei  $\text{scXe}$  zurückzuführen als auf eine der fluiden Phase inhärenten Lösungsmittleigenschaft. Was auch immer die Ursache sein mag, der Effekt ist beträchtlich. Beispielsweise ist  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  in  $\text{LXe}$  selbst bei  $-30^\circ\text{C}$  so gut wie unlöslich, aber bei  $25^\circ\text{C}$  können selbst in Gegenwart von „Antilösungsmitteln“ wie  $\text{H}_2$  oder  $\text{N}_2$  brauchbare Konzentrationen in  $\text{scXe}$  gelöst werden<sup>[25]</sup>. Wie bei anderen überkriti-

schen fluiden Phasen nimmt die Löslichkeit einer Verbindung in  $\text{scXe}$  bei einer bestimmten Temperatur mit zunehmendem Druck und daher mit der Dichte zu. Diese Eigenschaft ist ein Schlüsselfaktor, wenn  $\text{scXe}$  für die Chromatographie eingesetzt wird<sup>[12, 23]</sup>, kann aber auch einige Experimente wie die Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindungen komplizieren<sup>[16]</sup>.

Der Einsatz von flüssigem Xe ( $\text{LXe}$ ) als Lösungsmittel für die Untersuchung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen<sup>[10b]</sup>, beispielsweise bei Protonendonoren oder zur Stabilisierung sehr labiler Organometallverbindungen<sup>[26]</sup>, war außerordentlich erfolgreich. Dies ist zu einem großen Teil auf die tiefen Temperaturen von  $\text{LXe}$  zurückzuführen, eine Eigenschaft, die  $\text{scXe}$  natürlich nicht bieten kann, obwohl es noch die chemische Inertheit von  $\text{LXe}$  aufweist. Dennoch ergeben die IR-Spektren stabiler gelöster Stoffe nur wenige Unterschiede bezüglich der Eigenschaften von  $\text{LXe}$  und  $\text{scXe}$ . Einige IR-Banden, z.B.  $\nu(\text{C-O})$ -Schwingungen von Übergangsmetallcarbonylen, sind einerseits in  $\text{scXe}$  bedeutend breiter als in  $\text{LXe}$  bei tiefer Temperatur, möglicherweise aufgrund der niedrigen Viskosität von  $\text{scXe}$ . Andererseits können verbreiterte Banden<sup>[27]</sup>, z.B. die  $\nu(\text{H-H})$ -Bande von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-H}_2)]$ , in  $\text{scXe}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und in  $\text{LXe}$  bei  $-90^\circ\text{C}$  die gleiche Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) aufweisen. Die Umwandlung  $\text{LXe} \rightarrow \text{scXe}$  über den kritischen Punkt hinweg hat auf manche Schwingungseigenschaften nahezu keinen Einfluß. Beispielsweise fanden Moustakas und Weitz<sup>[28]</sup>, daß die Geschwindigkeit der Schwingungsrelaxation von  $\text{HCl}$  ( $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$ ) in Xe beim Erhitzen von 289 K (flüssige Phase) auf 291 K (überkritisch) bei konstanter Dichte unverändert ist, möglicherweise weil bimolekulare Zusammenstöße  $\text{HCl} + \text{HCl}$  nicht dem Hauptrelaxationspfad entsprechen.

Wie Abbildung 6 zeigt, sind die IR-Banden eines gelösten Stoffs im allgemeinen in  $\text{scXe}$  etwas schmaler als in anderen überkritischen fluiden Phasen bei derselben Temperatur<sup>[29]</sup>. Wie zu erwarten, ist die Breite der Banden von der Polarität der fluiden Phase abhängig, wobei die breiteste Bande in Abbildung 6 in der polarsten fluiden Phase  $\text{CHF}_3$  auftritt. Es ist jedoch möglich, daß sich in  $\text{scCHF}_3$  eine Art Wasserstoffbrückenbindung bildet. Die überragenden Vorteile von  $\text{scXe}$  sind einerseits dessen Inertheit und andererseits dessen Transparenz (Fehlen von Absorptionsbanden), die die IR-Spektroskopie zu

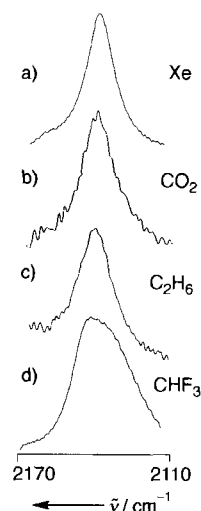


Abb. 6. Vergleich der Formen der IR-Banden von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\text{H}_2]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), aufgelöst in mehreren überkritischen fluiden Phasen, die stets mit  $\text{H}_2$  versetzt sind: a) Xe, b)  $\text{CO}_2$ , c)  $\text{C}_2\text{H}_6$  und d)  $\text{CHF}_3$ .  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\text{H}_2]$  wurde durch Bestrahlen von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  mit UV-Licht in Gegenwart von  $\text{H}_2$  in situ erzeugt. Die dargestellte IR-Bande liegt im Bereich der  $\nu(\text{Ir-H})$ -Schwingungen; sie entspricht den nichtaufgelösten a'- und a''-Schwingungen der H-Ir-H-Gruppe; aus Lit. [29].

einer überraschend empfindlichen Sonde und vielseitigen Quelle für Strukturinformationen machen. Die Transparenz von scXe war auch bei dessen Wahl als mobile Phase für die Chromatographie mit überkritischen fluiden Phasen (Fluidchromatographie, SFC) ein entscheidender Faktor.

SFC ist eine recht spezielle Chromatographietechnik, die sowohl Merkmale der Gas- als auch der Flüssigkeitschromatographie (GC und LC) aufweist. Die SFC-Techniken wurden bereits ausführlich beschrieben<sup>[30]</sup> und sind im Prinzip recht einfach. In ihrer Kapillar-Ausführung (cSCF) findet die Trennung an einer Quarz-Kapillarsäule statt, die an der Innenseite mit einer stationären Phase, ähnlich der, wie sie für die Kapillar-Gaschromatographie verwendet wird, beschichtet ist. Die überkritische, fluide, mobile Phase fließt durch die Säule, anschließend durch eine extrem schmale Verengung, die den Fluß der fluiden Phase so stark drosselt, daß in der Säule ein hoher Druck aufrechterhalten wird. Bei einer Trennung läßt man die fluide Phase zunächst bei einem relativ niedrigen Druck durch die Säule strömen, injiziert das Analytgemisch auf die Säule, so daß sich die Komponenten auf die mobile und stationäre Phase verteilen. Anschließend wird der Druck der fluiden Phase, und somit ihre Dichte, computergesteuert allmählich erhöht, wobei die Komponenten des Gemischs am Ende der Säule nacheinander in der Reihenfolge abnehmender Löslichkeit eluiert werden. Somit wird, anders als bei der GC, die Trennung isotherm durchgeführt, weshalb die cSFC besonders für die Trennung thermisch labiler Verbindungen mit hohem Molekulargewicht (z.B. Polyglyceride) geeignet ist<sup>[31]</sup>. Einer der Vorzüge der cSFC gegenüber der LC ist, daß die meisten Detektoren, die bei der GC eingesetzt werden (d. h. FT-IR, Flammenionisation usw.), ebenfalls verwendet werden können<sup>[31a, 32]</sup>. Der Gebrauch solcher Detektoren in der LC ist nicht einfach, da die von der fluiden, mobilen Phase herrührenden Signale die des Analyten überdecken. Mit einer cSFC-FT-IR-Kopplung können deshalb die Komponenten eines komplexen Gemischs nicht nur getrennt, sondern auch identifiziert werden. Novotny und Mitarbeiter waren die ersten, die darauf hinwiesen, daß scXe wegen seiner IR-Transparenz gegenüber scCO<sub>2</sub> als mobile Phase für die cSFC-FT-IR-Kopplung vorzuziehen sei<sup>[33]</sup>.

Die allgemeinen Anforderungen an eine IR-Hochdruckmeßzelle für die cSFC-FT-IR-Kopplung wurden in Abschnitt 2 diskutiert. Die Unterschiede bei den Zellkonstruktionen betrafen eher das Volumen und den Strahlengang als das Gesamtkonzept, doch genau diese Unterschiede bestimmen die Empfindlichkeit und die Nachweisgrenzen dieser Zellen<sup>[12, 23, 34]</sup>. Die empfindlicheren Zellen ermöglichen es, Spektren „auf die Schnelle“ aufzunehmen, so daß die Spektren aller Komponenten eines Gemischs nach einem einzigen Durchlauf vorliegen.

Abbildung 7 zeigt das Chromatogramm der Trennung eines Gemischs polycyclischer, aromatischer Verbindungen (PAH) sowie die einigen dieser Peaks entsprechenden FT-IR-Spektren<sup>[12]</sup>. Bei diesem Experiment befinden sich die charakteristischsten Banden der PAH-Verbindungen unterhalb 800 cm<sup>-1</sup>, einem Spektralbereich, der bei scCO<sub>2</sub> als mobiler Phase durch dessen Absorptionen nicht analysierbar ist. Allerdings sind die Absorptionen von CO<sub>2</sub> auf relativ begrenzte Bereiche des Spektrums beschränkt (3800–3500, 2250–2100 und <800 cm<sup>-1</sup>, siehe Abb. 9a), so daß für viele Verbindungen zur Identifizierung ausreichende Spektren mit scCO<sub>2</sub> als Eluens erhalten wer-

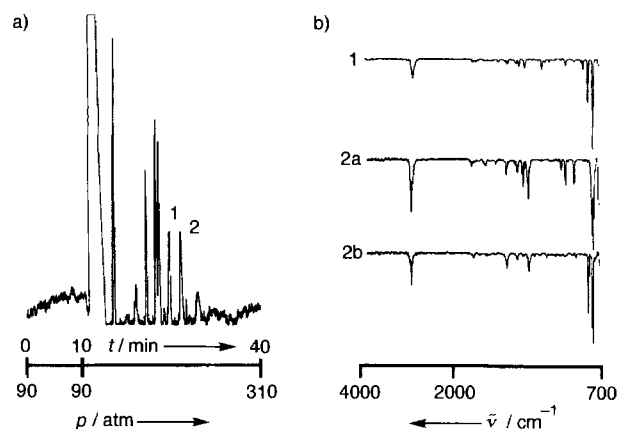


Abb. 7. cSFC-FT-IR-Trennung eines Testgemischs aus acht polycyclischen aromatischen Verbindungen (PAH) (10 mg mL<sup>-1</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit scXe als mobiler Phase. a) Chromatogramm, rekonstruiert aus dem gesamten IR-Absorptionsspektrum; der erste Peak ist dem Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die anderen Peaks sind den PAH-Verbindungen zuzuordnen, die in der Reihenfolge zunehmenden Molekulargewichts aus der Säule eluieren; b) IR-Spektren, die Peak 1 sowie der Vorderkante (2a) und Hinterkante (2b) von Peak 2 des Chromatogramms entsprechen. Die Spektren sind leicht als diejenigen von Chrysen (1), 9,10-Diphenylanthracen (2a) und Perylen (2b) zu identifizieren. Sie wurden mit der in Abb. 1 b dargestellten Zelle innerhalb von 15 s aufgenommen; aus Lit. [12].

den können. Die mobilen Phasen scXe und scCO<sub>2</sub> wurden genau verglichen<sup>[35]</sup>, mit dem Resultat, daß es nur geringfügige Unterschiede gibt. Die Analyte eluieren nicht notwendigerweise in genau derselben Reihenfolge, wobei die polareren Komponenten in scXe längere Elutionszeiten aufweisen als in scCO<sub>2</sub>. Mit zunehmender Dichte der fluiden Phase verschieben sich die IR-Banden der gelösten Substanzen etwas, ein Effekt, der für beide fluide Phasen jedoch etwa gleich groß ist. Diese Verschiebungen führen zu Problemen, wenn Analyte durch Vergleich der beobachteten Spektren mit denen einer Spektrenbibliothek, deren Spektren wahrscheinlich nicht unter überkritischen Bedingungen aufgenommen wurden, identifiziert werden sollen<sup>[36, 37]</sup>. Es scheint jedoch, daß bestimmte Klassen von Banden, z.B. ν(C-O)-Banden von Ketonen, alle um ähnliche δν-Werte verschoben werden, so daß es relativ einfach sein sollte, die Standardalgorithmen der Bibliothekssuche so anzupassen, daß die in überkritischen fluiden Phasen auftretenden Verschiebungen kein Problem sind.

Die Empfindlichkeit der cSFC-FT-IR-Methode ist überraschend hoch und außerhalb der Wellenzahlenbereiche, in denen scCO<sub>2</sub> absorbiert, führt der Einsatz von scXe oder scCO<sub>2</sub> kaum zu unterschiedlichen Ergebnissen. Verwendet man die in Abbildung 1 b dargestellte Zelle, so beträgt die minimale detektierbare, injizierte Menge an Coffein in scCO<sub>2</sub> nur 95 pg. Trägt man die Absorbanz gegen die eingespritzte Coffeinmenge auf, so ergibt sich bei dieser Zelle über einen weiten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang<sup>[36]</sup> (Abb. 8). Im letzten Jahrzehnt schwankte der Preis von Xe sehr stark; in letzter Zeit hat er sich jedoch auf einem Niveau eingependelt, das es ermöglicht, scXe im Laboratorium immer dann zu verwenden, wenn cSFC-FT-IR-Daten über den gesamten spektralen Bereich erforderlich sind. cSFC-Säulen haben ein sehr kleines Volumen; Cook und Mitarbeiter bezifferten ihren Tagesverbrauch mit ca. 3 mL scXe<sup>[23]</sup>, wobei sie nicht angaben, wieviele Trennungen sie täglich durchführten. Wird Xe in größerem Umfang eingesetzt, so kann man es recyceln, wie dies beispielsweise Bulatin und Mit-

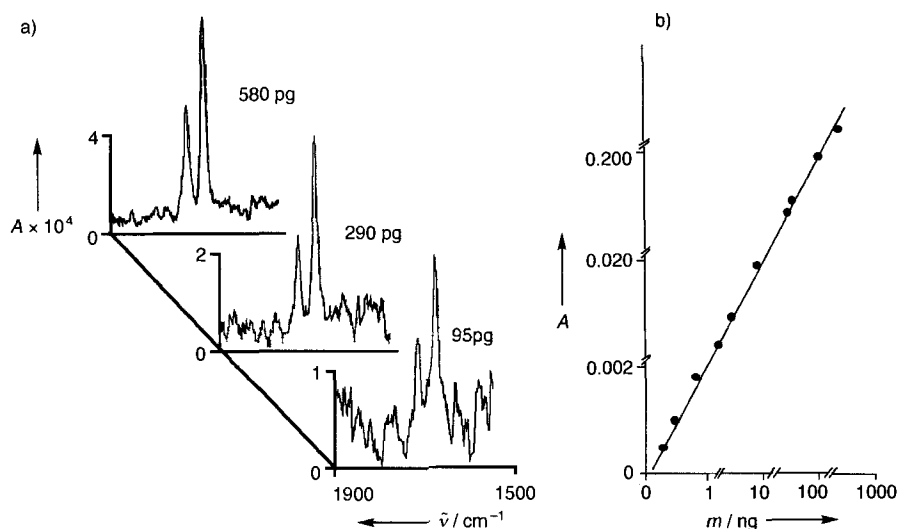


Abb. 8. a) Spektren, die die Empfindlichkeit der cSFC-FT-IR-Methode mit  $\text{scCO}_2$  als mobiler Phase und der in Abb. 1 b dargestellten 500 nL-IR-Zelle veranschaulichen.  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Bereich, aufgenommen für injizierte Lösungen mit 580, 290 bzw. 95 pg Coffein. b) Darstellung des Beerschen Gesetzes (IR-Peak-Absorption gegen injizierte Konzentration) für Coffein in  $\text{scCO}_2$ . Hierbei ist zu beachten, daß beide Achsen mehrfach unterbrochen wurden, um den sehr großen Konzentrationsbereich (95 pg–170 ng) in einer einzigen Abbildung darstellen zu können; aus Lit. [36].

arbeiten getan haben<sup>[10]</sup>. Glücklicherweise können cSFC-FT-IR-Geräte leicht von  $\text{scCO}_2$  auf  $\text{scXe}$  umgestellt werden, so daß die für eine bestimmte Trennung geeignete mobile Phase flexibel gewählt werden kann.

#### 4. Raman-Spektroskopie in überkritischen fluiden Phasen

Die Raman-Streuung ist im Vergleich zur IR-Absorption ein verhältnismäßig schwacher Effekt, was bei der Detektion Probleme verursachen kann. Es gibt jedoch einige Experimente, bei denen dies ein eindeutiger Vorteil ist; dies gilt insbesondere für Untersuchungen, bei denen die Eigenschaften *reiner* fluiden Phasen erforscht werden sollen. In solchen Fällen sind die IR-Absorptionsbanden der Molekül-Grundschrwingungen, beispielsweise von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6$ , so intensiv, daß für brauchbare Spektren außerordentlich kurze optische Weglängen notwendig wären. Die unterschiedliche Stärke des Streu- und Absorptionsvorgangs ist in Abbildung 9, in der die Raman- und FT-IR-Spektren von  $\text{scCO}_2$  verglichen werden, deutlich zu sehen.

Bei mehreren Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden Änderungen entweder der Form oder der Lage der Raman-Banden als Funktion der Dichte der fluiden Phase gemessen. Diese Veränderungen wurden dann intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb der fluiden Phasen, beispielsweise  $\text{scCO}_2$ <sup>[38]</sup>,  $\text{scC}_2\text{H}_6$ <sup>[17]</sup> und kürzlich nahkritischem  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[39]</sup>, zugeordnet. Abbildung 10 zeigt Daten, die von Ben-Amotz et al. für  $\text{C}_2\text{H}_6$  direkt unterhalb des kritischen Punkts erhalten wurden, einem Bereich, in dem die Kompressibilität der fluiden Phase schon ungewöhnlich hoch ist<sup>[17]</sup>. Diese Daten sind verblüffend, da sie zeigen, daß das Verhalten zweier Schwingungsmoden desselben Moleküls unter identischen Bedingungen sich deutlich unterscheiden kann. Ihr Verhalten kann jedoch mit einem Starrkugelmodell recht gut beschrieben werden: Die Unterschiede zwischen den Moden werden darauf zurückgeführt, daß die  $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Schwingung stärker polarisierbar ist als die  $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Schwingung. Ben-Amotz machte die interessante Bemerkung, daß sich diese Abweichung in einer chemischen Reaktion mit zwei oder mehreren möglichen Produkten widerspiegeln könn-

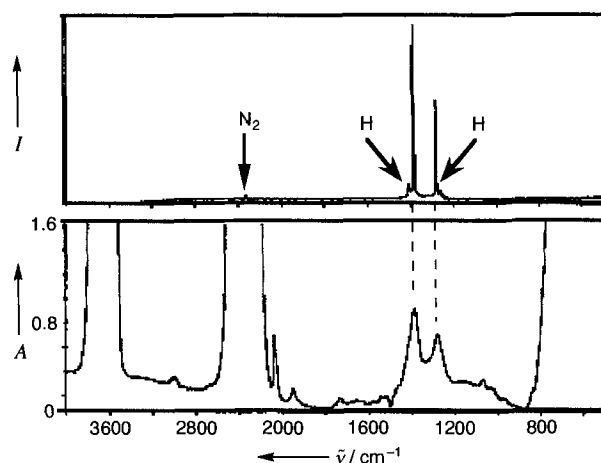


Abb. 9. Vergleich des FT-IR- (unten) und des FT-Raman-Spektrums (oben) von  $\text{scCO}_2$ . Das IR-Spektrum wurde bei 250 bar und ca. 32 °C in einer cSFC-Zelle (Abb. 1 b) mit einer optischen Schichtdicke von 4.4 mm aufgenommen, während das Raman-Spektrum bei ca. 100 bar in der aus Hochdruck-Kapillarröhren konstruierten Zelle (Abb. 5 c) aufgezeichnet wurde. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die beiden Fermi-Resonanzbanden im IR-Spektrum, die mit den Hauptbanden des FT-Raman-Spektrums zusammenfallen. Die beiden schwachen, im Raman-Spektrum mit H bezeichneten Peaks sind heißen Banden zuzuordnen, während die mit  $\text{N}_2$  bezeichnete Bande auf Stickstoff aus der Luft im Lichtweg des FT-Raman-Spektrometers zurückzuführen ist.

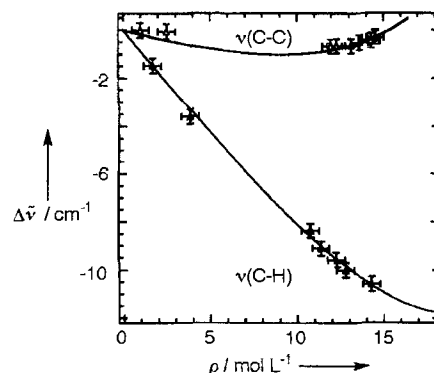


Abb. 10. Frequenzverschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}$  zweier Schwingungsmoden mit zunehmender Dichte  $\rho$  von subkritischem  $\text{C}_2\text{H}_6$  bei 26 °C. Die durchgezogenen Linien zeigen die unter Verwendung des Hartfluidmodells berechneten Verschiebungen; aus Lit. [17].



ten. Wenn die Verzweigung einer solchen Reaktion mit deutlich unterschiedlichen Schwingungskordinaten verbunden wäre, könnten Änderungen in der Dichte der fluiden Phase die relativen Ausbeuten der Produkte verändern. Der Einfluß der Dichte wurde bei einer Reihe von Reaktionen, sehr deutlich vor allem bei der Photodimerisierung von Isophoron<sup>[40]</sup>, beobachtet; die Änderungen in der Produktverteilung konnten jedoch mit Solvatationseffekten in dimeren Zwischenprodukten zufriedenstellend erklärt werden. Die experimentelle Bestätigung der bestehenden Voraussage von Ben-Amotz steht somit noch aus.

Ein anderer Raman-spektroskopischer Ansatz für die Untersuchung von Wechselwirkungen ist das Verfolgen von Banden der Verbindung, die in der fluiden Phase gelöst ist. Problematisch ist hier die geringe Empfindlichkeit der Raman-Messungen, so daß relativ konzentrierte Lösungen eingesetzt werden müssen. Elegante Arbeiten mit Raman-Spektroskopie wurden von Akimoto und Kajimoto an Aceton und Acetonitril durchgeführt, die beide in vielen fluiden Phasen ( $\text{scCO}_2$ ,  $\text{scCF}_3\text{Cl}$  etc.) recht gut löslich sind<sup>[41]</sup>. Sie beobachteten die Lage der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden als Funktion der Dichte der fluiden Phase und interpretierten die Verschiebungen dieser Banden als Wechselwirkungsvermögen zwischen gelöstem Stoff und fluider Phase. Im allgemeinen können solche Untersuchungen mit IR-Spektroskopie oft einfacher durchgeführt werden. Dies wird beispielsweise aus den Spektren in Abbildung 11, in der die Einflüsse von  $\text{scC}_2\text{H}_6$  und  $\text{scC}_2\text{F}_6$  auf die  $\nu_2$  (Biegeschwingungs)-Bande von  $\text{CO}_2$  verglichen werden, ersichtlich. Diese Spektren wurden von Yee et al. während einer Untersuchung<sup>[42]</sup> aufgenommen, deren Ziel es war festzustellen, ob die gute Löslichkeit von Fluorkohlenwasserstoffen in  $\text{scCO}_2$  (siehe Abschnitt 5) aus starken  $\text{C}-\text{F}\cdots\text{CO}_2$ -Wechselwirkungen resultiert. Die Ähnlichkeit der Spektren von  $\text{CO}_2$  in  $\text{scC}_2\text{H}_6$  und in  $\text{scC}_2\text{F}_6$  weist zumindest in diesem Fall nach, daß es keine außergewöhnliche  $\text{C}-\text{F}\cdots\text{CO}_2$ -Wechselwirkung gibt.

Schon ein flüchtiger Blick auf Abbildung 9 zeigt die Folgen der zentrosymmetrischen Struktur von  $\text{CO}_2$  und das gegenseitige Ausschlußprinzip von IR- und Raman-aktiven Banden.

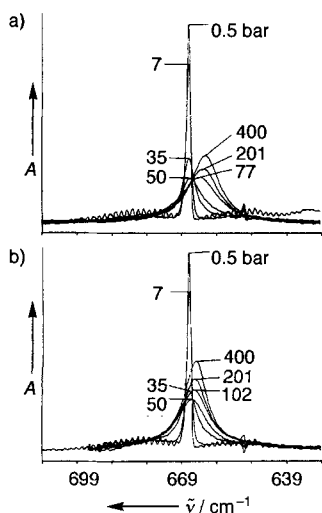


Abb. 11. IR-Spektren, die den Einfluß des Drucks der fluiden Phase auf die  $\nu_2(\text{O}=\text{C}=\text{O})$ -Biegeschwingung von  $\text{CO}_2$  (0,02 M) in a)  $\text{C}_2\text{H}_6$  und b)  $\text{C}_2\text{F}_6$  von 0,5 bar (reines  $\text{CO}_2$ -Gas) bis 400 bar zeigen; aus Lit. [42].

Spektalbereiche, die durch die IR-Absorptionen von  $\text{scCO}_2$  verdeckt sind (Abb. 9 unten), sind im Raman-Spektrum im wesentlichen frei von Banden (Abb. 9 oben). Die einzige Ausnahme besteht im Wellenzahlenbereich von  $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , in dem zwei Banden, die IR-spektroskopisch formal verboten sind, bei hohen Drücken erlaubt werden und als relativ schwache, druckabhängige Absorptionen aufgezeichnet werden. (Das Auftreten dieser zwei Banden kann bei der cSFC-FT-IR-Methode mit  $\text{scCO}_2$  als mobiler Phase Schwierigkeiten verursachen. Die Banden können jedoch

durch die geeignete Subtraktion eines Vergleichsspektrums von reinem  $\text{scCO}_2$  mit dem Computer aus den Spektren der Analyten entfernt werden<sup>[36]</sup>). Eine ausführliche FT-IR-Untersuchung<sup>[43]</sup> dieser Banden wurde vor kurzem veröffentlicht. Der Vorteil der Komplementarität der beiden spektroskopischen Methoden ist im Raman-Spektrum von Naphthalin in  $\text{scCO}_2$  zu sehen, das in einem Bereich, der im IR-Spek-

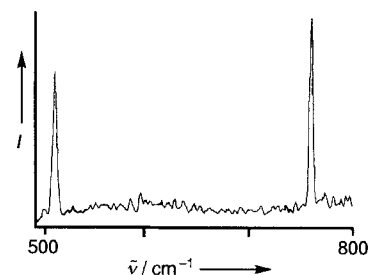
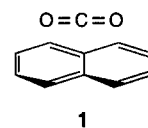
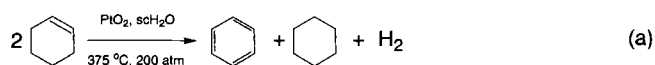


Abb. 12. Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum ( $\nu_s$ - und  $\nu_a$ -Schwingungen) einer gesättigten Lösung von Naphthalin in  $\text{scCO}_2$  (165 atm,  $39^\circ\text{C}$ ), aufgenommen bei einer Anregung (30 mW) mit Licht der Wellenlänge 488 nm und unter Verwendung der in Abb. 5 b dargestellten Meßzelle. Es ist zu beachten, daß dieser Bereich des IR-Spektrums durch intensive Absorptionen von  $\text{scCO}_2$  selbst vollständig verdeckt wäre; aus Lit. [19].

trum verdeckt wäre, zwei Banden aufweist<sup>[19]</sup> (Abb. 12). Unglücklicherweise hat die geringe Empfindlichkeit der meisten Raman-Experimente zur Folge, daß Spektren gelöster Substanzen – wie bereits erwähnt – nur in relativ konzentrierten Lösungen aufgenommen werden können. Eine ausführlichere Raman-Untersuchung<sup>[44]</sup> von Naphthalin/ $\text{scCO}_2$  wurde von Zerdá et al. durchgeführt, die aus den spektralen Verschiebungen von drei Naphthalinbanden schlossen, daß zwischen Naphthalin und  $\text{CO}_2$  eine schwache anisotrope Wechselwirkung vorliegt. Ihre Berechnungen legten nahe, daß diese Wechselwirkung auf die in 1 dargestellte  $\text{CO}_2/\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung ( $U^{\text{QQ}} = 19,1\text{ kJ mol}^{-1}$ ) zurückgeführt werden könnte. Diese Schlußfolgerungen wurden durch MINDO/3-Berechnungen von Dean und Mitarbeitern unterstützt<sup>[45]</sup>.



Eine praxisorientiertere Anwendung der Raman-Spektroskopie ist die Beobachtung von Reaktionsgemischen. Einige Raman-spektroskopische Untersuchungen in  $\text{schH}_2\text{O}$ <sup>[18, 46]</sup>, bei denen technische Probleme die Verwendung der IR-Spektroskopie verhindern, wurden veröffentlicht: Abgesehen davon, daß es keine IR-Fenster gibt, die durch  $\text{schH}_2\text{O}$  nicht schnell korrodiert werden, können auch hohe Temperaturen bei der FT-IR-Spektroskopie problematisch sein. Zudem weist  $\text{schH}_2\text{O}$  über einen großen Teil des mittleren IR-Bereichs außerordentlich intensive Absorptionen auf. Masten et al. verfolgten beispielsweise die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{H}_4$  in nah- und überkritischem  $\text{schH}_2\text{O}$ <sup>[46]</sup>; Kolis und Mitarbeiter analysierten mit der in Abbildung 5 a dargestellten Meßzelle die katalytische Dehydrierung von Cyclohexen nach Gleichung (a) (ca. 12% in  $\text{schH}_2\text{O}$ ; Abb. 13)<sup>[18]</sup>.



Die vollständige Mischbarkeit von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  mit überkritischen fluiden Phasen kann für eine Vielzahl neuer und effektiver durchführbarer Reaktionen genutzt werden (siehe Abschnitt 7). Die Raman-Spektroskopie ist die zur Detektion dieser Gase geeignetste Methode<sup>[19, 20]</sup>; die Schwingung eines isolierten, homonuclearen, zweiatomigen Moleküls ruft keine IR-Ab-

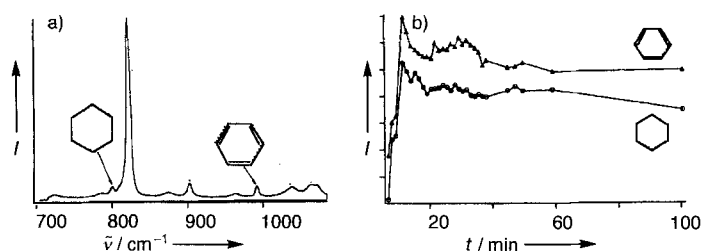


Abb. 13. a) Raman-Spektrum, das während der katalytischen Reaktion von Cyclohexen in  $\text{scH}_2\text{O}$  nach Gleichung (a) aufgenommen wurde. Die unbeschrifteten Banden sind nicht umgesetztem Cyclohexen zuzuordnen, die markierten Banden Cyclohexan und Benzol. Die Intensitäten der Cyclohexan- und Benzol-Banden sind als Funktion der Zeit in Abb. 13 b aufgezeichnet; aus Lit. [18].

sorption hervor und, obwohl diese Schwingungen in Lösung oder bei hohen Drücken vielleicht IR-aktiv werden können, werden nur sehr schwache IR-Absorptionen beobachtet<sup>[25]</sup>. Die Raman-Schwingungsbanden<sup>[19]</sup> sowohl von  $\text{N}_2$  als auch von  $\text{H}_2$  zeigen beim Übergang vom reinen Gas bei hohem Druck zu einem Gemisch des Gases mit  $\text{scCO}_2$  bei einem ähnlichen Druck nur mäßige Verschiebungen und Verbreiterungen (Abb. 14 a, b). Die Verbreiterung wirkt sich jedoch beträchtlich drastischer auf die Rotationsbanden von  $\text{H}_2$  in nah- und überkritischem  $\text{CO}_2$  aus (Abb. 14 c). Diese Verbreiterung wurde unter Vorbehalt auf die Bildung von Lösungsmittel-Clustern um den „gelösten Stoff“  $\text{H}_2$  zurückgeführt<sup>[47]</sup>.

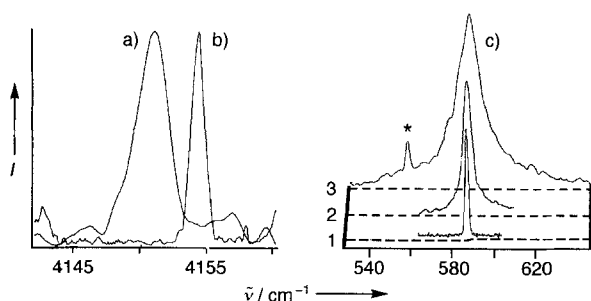


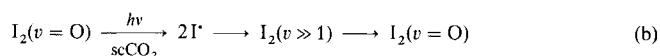
Abb. 14. Raman-Spektren, die die Verbreiterung und Verschiebung der  $\text{Q}_1(1)$ -Schwingungsbande von  $\text{H}_2$  hin zu niedrigeren Frequenzen in  $\text{scCO}_2$  (a) ( $23^\circ\text{C}$ , 175 atm, Molverhältnis  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  1:4,8) verglichen mit derselben Bande (b) von  $\text{H}_2$ -Gas bei demselben Gesamtdruck (175 atm) zeigen. Im Gegensatz dazu wird die  $\text{S}_1(1)$ -Rotationsbande (c) kaum verschoben; hinsichtlich der Breite besteht jedoch eine starke Druckabhängigkeit; 1: reines  $\text{H}_2$ -Gas (87 atm); gelöstes  $\text{H}_2$ -Gas in  $\text{scCO}_2$  bei 60 atm (2) und bei 160 atm (3). Die mit einem Sternchen markierte Bande entspricht einer Laserplasma-Linie; aus Lit. [19].

Die Bildung von Clustern aus dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel<sup>[48]</sup> in überkritischen Systemen (manchmal als Charisma bezeichnet<sup>[48]</sup>) ist immer noch ein viel diskutiertes Thema<sup>[49]</sup>. Nahe dem kritischen Punkt treten zweifellos selbst in reinen fluiden Phasen lokale Dichteschwankungen auf und bewirken den gut bekannten Effekt der kritischen Opaleszenz. Dies kann eine so starke Lichtstreuung verursachen, daß die fluide Phase selbst im IR-Gebiet opak gemacht wird. Die wissenschaftliche Diskussion konzentriert sich jedoch auf die Frage, ob die Clusterbildung speziell um gelöste Moleküle herum stattfinden kann. Hinweise auf die Bildung von Clustern erhielt man hauptsächlich bei UV/Vis-Fluoreszenz-Messungen, bei denen Fluoreszenz-Lebensdauern extrem stark von der Konzen-

tration des fluoreszierenden Stoffs abhängen; die unerwartet kurzen Lebensdauern nahe des kritischen Punkts sollen aus lokalen Erhöhungen der Konzentration des gelösten Stoffs resultieren. In Fluoreszenz-Untersuchungen wird das Verhalten der gelösten Verbindungen in verdünnter Lösung verfolgt, und aus genau diesem Grund sind Effekte, die auf die Bildung von Clustern zurückzuführen sind, relativ einfach zu entdecken<sup>[50, 51]</sup>. Im Gegensatz dazu erhält man in Raman-Untersuchungen im allgemeinen das Spektrum einer reinen fluiden Phase oder einer sehr konzentrierten Lösung. Daher werden die Raman-Spektren durch Volumeneigenschaften der fluiden Phase dominiert, und es kann schwierig oder unmöglich sein, die mit der Clusterbildung verbundenen Effekte zu beobachten. Somit ist es nicht überraschend, daß Raman-spektroskopische Untersuchungen wie die von Ben-Amotz et al. keine Hinweise auf die Bildung von Clustern erbrachten<sup>[17]</sup>.

Die Clusterbildung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel wird in Abschnitt 5 im Zusammenhang mit Wasserstoffbrückenbindungen weiterführend diskutiert; zuvor gehen wir noch auf eine vielversprechende Anwendung der Raman-Spektroskopie bei der Untersuchung von Dissoziationsprozessen in überkritischen fluiden Phasen ein. Eines der faszinierendsten Merkmale überkritischer fluider Phasen ist, daß sich Phänomene als Funktion der Lösungsmitteldichte, von gasähnlichen bis flüssigkeitsähnlichen Dichten, untersuchen lassen. Die homolytische Dissoziation von Molekülen und die anschließende Rekombination der Radikale (oder Atome) ist ein Vorgang, der sehr wahrscheinlich durch die Lösungsmitteldichte beeinflusst wird; bei hoher Dichte sollte die Rekombination innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs (geminate recombination) ein bedeutender Prozeß sein, bei niedriger Dichte ist dieser Prozeß jedoch sehr unwahrscheinlich. Ravi et al. haben ein Modell für den Einfluß der Lösungsmitteldichte auf die Dissoziation von  $\text{Br}_2$  in Edelgasen als Lösungsmittel entwickelt<sup>[52]</sup>.

Natürlich ist die Rekombination in einem Lösungsmittelkäfig ein außerordentlich schneller Prozeß. Kürzlich haben Knopf und Mitarbeiter mit Experimenten<sup>[53a]</sup> begonnen, die durch eine solche Rekombination in  $\text{scCO}_2$  gebildetes, schwingungsangeregtes  $\text{I}_2$  mit einer Zeitauflösung im Picosekundenbereich nachweisen sollten [Gl. (b)].

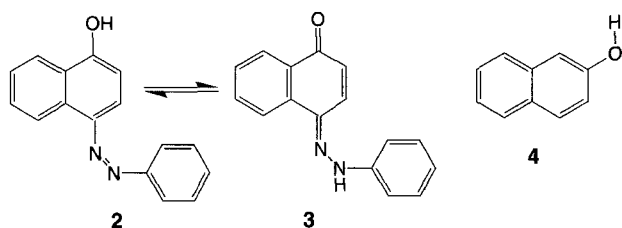


Die erforderliche Empfindlichkeit kann erreicht werden, da die Dissoziation vollständig reversibel ist und deshalb viele bei 200 Hz aufgenommene Spektren aufsummiert werden können. Vorläufige Experimente in Cyclohexan waren erfolgreich und zeigten die Erzeugung von hochangeregtem  $\text{I}_2$  ( $v \leq 52$ ); die Untersuchungen in  $\text{scCO}_2$ -Lösungen sind im Gange. Die Dynamik der Rekombination im Lösungsmittelkäfig selbst wurde von Zewail und Mitarbeitern<sup>[53b]</sup> in  $\text{scAr}$  in viel kürzeren (d. h. Sub-Picosekunden) Zeitbereichen untersucht, wobei zur Detektion die UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt wurde, die eine viel höhere inhärente Empfindlichkeit als die Raman-Spektroskopie aufweist; über die Schwingungsverteilung in kondensierten Phasen kann sie jedoch keine so detaillierte Informationen liefern wie die Raman-Spektroskopie.

## 5. Wasserstoffbrückenbindungen

### 5.1. Wasserstoffbrückenbindungen und UV/Vis-Spektroskopie

Die ursprünglichen Gründe, warum Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischen fluiden Phasen untersucht wurden, waren erstens die Möglichkeit festzustellen, ob Gleichgewichte, an denen Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, von der Lösungsmitteldichte abhängen, und zweitens weil Wasserstoffbrückenbindungen häufig ein Schlüsselfaktor bei der Wirkung von regulierenden Reagentien, sogenannter modifier, sind, Verbindungen, die überkritischen fluiden Phasen zugesetzt werden, um die Löslichkeit bestimmter Stoffe zu erhöhen<sup>[54]</sup>. Gelegentlich ist es möglich, die UV/Vis-Spektroskopie zum Verfolgen von Gleichgewichten mit Substanzen mit Wasserstoffbrückenbindungen heranzuziehen. Dies ist durchaus von Vorteil, da UV/Vis-Spektrometer sehr empfindlich sind und, falls überhaupt, wenige der üblichen überkritischen fluiden Phasen im UV-Bereich absorbieren. So unterscheiden sich die Absorptionsspektren der beiden, sich im Gleichgewicht befindenden Tautomere **2** und **3** deutlich<sup>[55]</sup>. In  $\text{scC}_2\text{H}_6$  (und in flüssi-

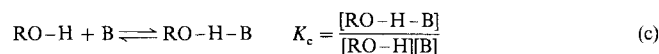


gen höheren Alkanen) liegt unabhängig von der Dichte der fluiden Phase überwiegend das Azo-Tautomer **2** vor, während in  $\text{scCO}_2$  die höhere Dichte der fluiden Phase die Konzentration des Hydrazons **3** relativ zu der von **2** erhöht, bis die Konzentrationen der beiden Tautomeren beinahe gleich groß sind. Dieser Effekt wird einer Quadrupol-Wechselwirkung von **3** mit  $\text{CO}_2$  zugeschrieben (analog zur Wechselwirkung zwischen Naphthalin und  $\text{CO}_2$  in Struktur 1). Im Gegensatz dazu ist in der stärker polaren, fluiden Phase  $\text{scCHF}_3$  unabhängig von der Dichte **3** höher konzentriert, vermutlich, da eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel ( $\text{F}_3\text{C-H} \cdots \text{O}=\text{C} < \text{3}$ ) relativ zu **2** stabilisieren kann. Tomasko et al. schlossen Wasserstoffbrückenbindungen als mögliche Erklärung ihrer Ergebnisse von Fluoreszenz-Experimenten<sup>[51]</sup> mit **4** und ähnlichen Verbindungen in reinem und modifiziertem  $\text{scCO}_2$  aus. Im allgemeinen können Wasserstoffbrückenbindungen nicht mit UV-Spektroskopie detektiert werden. Hierzu ist die Schwingungsspektroskopie notwendig.

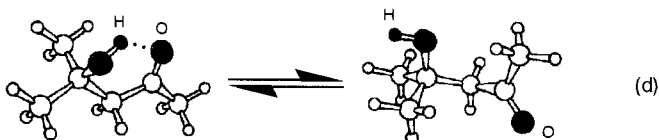
### 5.2. Wasserstoffbrückenbindungen und IR-Spektroskopie

Anders als die UV/Vis-Spektroskopie ist die IR-Spektroskopie zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen allgemein anwendbar. Liegen Wasserstoffbrückenbindungen bei Verbindungen mit O-H-Gruppen vor, so verbreitert sich die  $\nu(\text{O-H})$ -Bande (typischerweise bei  $3600 \text{ cm}^{-1}$ ), ihre Intensität

erhöht sich, und sie wird hin zu kleineren Wellenzahlen verschoben<sup>[56]</sup>. Bei qualitativen und halbquantitativen Betrachtungen gilt, je größer die Intensitätszunahme und die spektrale Verschiebung sind, um so stärker ist die Wechselwirkung<sup>[57]</sup>. Die meisten Untersuchungen über Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischen fluiden Phasen wurden mit Alkoholen durchgeführt und die Änderung der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur, des Drucks oder der Dichte für ein bestimmtes Gleichgewicht ermittelt [Gl. (c)].

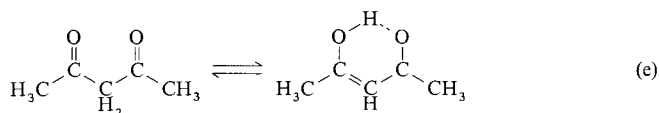


Die Änderung der Intensität der  $\nu(\text{O-H})$ -Bande von Wasserstoffbrücken-gebundenen O-H-Gruppen macht es jedoch schwierig, sowohl die Konzentration des Alkohols  $[\text{ROH}]$  als auch die des Komplexes mit Wasserstoffbrücken  $[\text{RO-H} \cdots \text{B}]$  zu bestimmen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden quantitative Studien oft bei konstanter Alkoholgesamtkonzentration durchgeführt ( $[\text{ROH}] + [\text{RO-H} \cdots \text{B}] = \text{konstant}$ ), d.h. man muß lediglich die Menge des freien Alkohols  $[\text{ROH}]$  anhand der  $\nu(\text{O-H})$ -Bande verfolgen. Unglücklicherweise hat  $\text{scCO}_2$  eine starke IR-Kombinationsbande in genau dem Spektralbereich, in dem diese  $\nu(\text{O-H})$ -Bande auftritt (siehe Abb. 9 unten), und da die  $\nu(\text{O-H})$ -Schwingungen nur schwach Raman-streuend sind, bietet die Raman-Spektroskopie in diesem Fall keine mögliche Alternative. Mehrere Strategien wurden eingeschlagen, um diese Schwierigkeiten zu umgehen. Ikawa und Fujita verwendeten beispielsweise  $\text{scXe}$ <sup>[16]</sup>, das dort keine IR-Absorptionen aufweist (siehe Abschnitt 3). Sie untersuchten 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on, das ein Rotamer mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung aufweist [Gl. (d)].



Obwohl das  $\nu(\text{O-H})$ -Gebiet des Spektrums keine Lösungsmitelabsorptionen von  $\text{scXe}$  enthält, überlappten die Banden des freien und wasserstoffverbrückten Rotamers, so daß zur Entflechtung der Spektren immer noch eine Spektrensubtraktion mit Hilfe des Computers erforderlich war. Darüber hinaus nahm die Löslichkeit der Verbindung mit zunehmender Dichte von  $\text{scXe}$  drastisch zu, so daß die Spektren zusätzlich normiert werden mußten. Ihre Ergebnisse belegen eine mit der Rotamerbildung nahe des kritischen Punkts verbundene, auffallende Änderung des partiellen Molvolumens. Diese Veränderung ist um mehr als zwei Größenordnungen größer als diejenigen, die in herkömmlichen Lösungsmitteln beobachtet werden. Diese Anomalie wurde der Bildung von Clustern aus gelöstem Stoff und Lösungsmittel zugeschrieben.

Überraschenderweise wurden von Saito und Mitarbeitern<sup>[58]</sup>, die die Tautomerisierung von 2,4-Pentadienon in  $\text{scCO}_2$  untersuchten, bei der ebenfalls eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung auftritt [Gl. (e)], keine Clustereffekte gefunden. Das Verhältnis der Tautomere wurde anhand des  $\nu(\text{C=O})$ -Gebiets des Spektrums bestimmt, in dem  $\text{scCO}_2$  nur



schwach absorbiert. Es wurde festgestellt, daß bei zunehmender Dichte die Konzentration des Ketotautomers ohne Wasserstoffbrückenbindungen steigt, wenn auch bei allen Dichten die Enolform überwiegend vorliegt. Die Zurückdrängung der Strukturen mit Wasserstoffbrückenbindung bei steigender Dichte der fluiden Phase scheint in allen bisher untersuchten Gleichgewichten sowohl mit intra- als auch intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aufzutreten.

### 5.3. Wasserstoffbrückenbindungen bei Methanol

Die umfangreichsten Arbeiten über Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischen fluiden Phasen wurden von den Gruppen von Johnston und Smith durchgeführt, die die in den Abbildungen 1a und 2 dargestellten Zellen verwendeten. Ihr Hauptaugenmerk richtete sich auf  $\text{CH}_3\text{OH}$ , den am meisten verwendeten Modifikator für  $\text{scCO}_2$ ; beispielsweise werden in der Chromatographie oftmals kommerzielle Bomben mit fertigem  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ -Mischgas verwendet<sup>[59]</sup>. Smith und Mitarbeiter<sup>[60, 61]</sup> überwinden die mit der Beobachtung der  $\nu(\text{O-H})$ -Schwingungen in  $\text{scCO}_2$  verbundenen Schwierigkeiten, indem sie  $\text{CH}_3\text{OD}$  zugaben, dessen  $\nu(\text{O-D})$ -Bande bei  $2600\text{ cm}^{-1}$  in einem Spektralbereich liegt, der nicht durch Absorptionen von  $\text{scCO}_2$  verdeckt ist (Abb. 15). Der Aufbau ihrer Zelle, die die

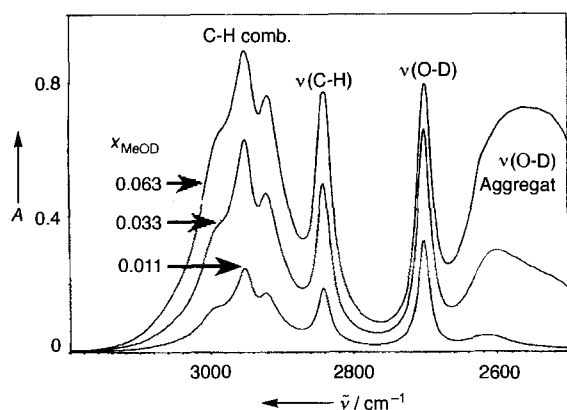
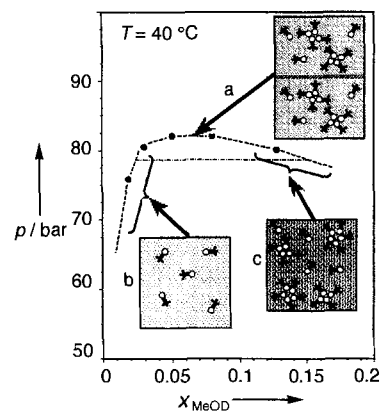


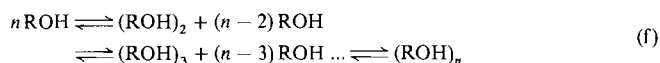
Abb. 15. Das FT-IR-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{OD}$  in  $\text{scCO}_2$  zeigt die Vorgehensweise von Smith und Mitarbeitern, durch den Einsatz von deuterierten Alkoholen die durch  $\text{scCO}_2$ -Absorptionen verdeckten Spektralbereiche zu meiden. Das Spektrum wurde in der in Abb. 2 dargestellten Zelle bei  $40^\circ\text{C}$  und 400 bar aufgezeichnet. Die mit C-H comb. markierte Bande ist eine zusammengesetzte Absorption infolge verschiedener  $\nu(\text{C-H})$ -Kombinationen; aus Lit. [61].

Verwendung hoher Konzentrationen an  $\text{CH}_3\text{OD}$  zuließ, war dabei von Vorteil, da Untersuchungen mit niedrigen Konzentrationen an deuterierten Alkoholen in Metallgeräten häufig durch den D/H-Austausch mit Restspuren von  $\text{H}_2\text{O}$  beeinträchtigt werden. Einige ihrer Ergebnisse sind schematisch in Abbildung 16 dargestellt. Wie das Phasendiagramm zeigt, lösen sich bei gleicher Temperatur hohe Konzentrationen an  $\text{CH}_3\text{OD}$

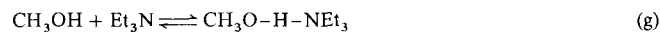
Abb. 16. Phasendiagramm (Druck  $p$  gegen Molenbruch  $x$ ) für  $\text{CH}_3\text{OD}$  in  $\text{CO}_2$  bei  $40^\circ\text{C}$  mit schematischer Darstellung der Aggregation von  $\text{CH}_3\text{OD}$  in den Dampf-, Flüssig- und Einzelphasenbereichen des Diagramms. a = Kritischer Punkt; b = Dampfphase; c = flüssige Phase; aus Lit. [61].



eher in der einzigen überkritischen Phase als in der Gasphase<sup>[61]</sup>. Somit können überkritische Gemische aus  $\text{scCO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  vorwiegend wasserstoffverbrückten Alkohol enthalten. Überraschenderweise zeigten ihre Experimente, daß sich die Alkohole  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  mit  $0 < n < 9$  hinsichtlich der Aggregation nur verhältnismäßig wenig unterscheiden. Abbildung 16 veranschaulicht zwei weitere Punkte: Erstens ist es bei solchen Untersuchungen, eigentlich bei allen Experimenten in überkritischen Systemen, außerordentlich wichtig, das genaue Phasenverhalten des betreffenden Systems zu erkennen. Zweitens ist die Selbstassoziation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und von anderen Alkoholen ein Prozeß aus einer Reihe von gekoppelten Gleichgewichten [Gl. (f)], die für quantitative Untersuchungen, wenn überhaupt, nur auf sehr komplizierte Weise zu trennen sind.



Gupta et al. vermieden dieses Problem der Selbstassoziation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  größtenteils, indem sie einen beträchtlichen Überschuß der Base  $\text{Et}_3\text{N}$  einsetzten<sup>[62]</sup>. Danach versuchten sie, anhand des Gleichgewichts (g) den Einfluß der Lösungsmittel-



dichte von  $\text{scCO}_2$  auf die Wasserstoffbrückenbindung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu untersuchen. Die Ergebnisse waren ermutigend: eine erhöhte Lösungsmitteldichte schien das Gleichgewicht zugunsten der Verbindungen ohne Wasserstoffbrücken zu verschieben. Diese Untersuchung wurde in  $\text{scSF}_6$  durchgeführt, das im Gegensatz zu  $\text{scCO}_2$  im  $\nu(\text{O-H})$ -Bereich keine IR-Banden hat, so daß undeuteriertes  $\text{CH}_3\text{OH}$  verwendet werden konnte. Die  $\nu(\text{O-H})$ -Banden des freien und des wasserstoffverbrückten Alkohols konnten gleichermaßen verfolgt werden, jedoch war der Extinktionskoeffizient der Bande des Komplexes mit Wasserstoffbrückenbindungen schwierig zu kalibrieren. Von größerer Bedeutung ist, daß der Dampfdruck von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{NEt}_3$  so niedrig war, daß sorgsam darauf geachtet werden mußte, daß das  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NEt}_3/\text{CO}_2$ -Gemisch sich nicht in mehrere Phasen trennte.

#### 5.4. Wasserstoffbrückenbindungen bei perfluorierten Alkoholen

Smith und Mitarbeiter waren die ersten, die bei der Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischen Systemen perfluorierte Alkohole einsetzten<sup>[42]</sup>. Diese Alkohole waren schon mehrere Jahre lang in verwandten Forschungsarbeiten im nichtüberkritischen Bereich verwendet worden<sup>[22b]</sup>, insbesondere, da sie viel acider sind als ihre nichtfluorierten Analoga<sup>[63]</sup> und infolgedessen stärkere Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Deshalb können sie auch in überkritischer Lösung in größerer Verdünnung eingesetzt werden. In  $\text{scCO}_2$  haben die fluorierten Alkohole den zusätzlichen Vorteil, daß sie beträchtlich löslicher sind als die entsprechenden nichtfluorierten Verbindungen. Untersuchungen des in Abbildung 11 dargestellten Typs legen nahe, daß zwischen  $\text{CO}_2$  und den C-F-Bindungen keine verstärkten Wechselwirkungen vorliegen. Smith und seine Mitarbeiter schlugen deshalb vor, der Grund für die hohe Löslichkeit sei die Bildung schwächerer Wasserstoffbrückenbindungen bei den Fluoralkoholen als bei den nichtfluorierten Alkoholen<sup>[42]</sup>. Dieser Vorschlag erklärt jedoch nicht, wieso andere organische Fluorverbindungen, die keine Alkohole sind, sich in  $\text{scCO}_2$  ebenfalls besser lösen. Was auch immer der Grund ist, das Phänomen ist ziemlich weit verbreitet und sehr vielversprechend hinsichtlich der Synthese von Fluorpolymeren<sup>[64]</sup>, wie von DeSimone et al. gezeigt wurde, und, wie durch Wai et al. demonstriert wurde, hinsichtlich der überkritischen Extraktion von Metallen mit fluorierten Komplexbildnern<sup>[65]</sup>.

Smiths Experimente zu Wasserstoffbrückenbindungen wurden mit unverzweigten Perfluoralkoholen durchgeführt<sup>[42]</sup>, die zur Aggregation neigen; deshalb sind die Reaktionsgleichgewichte genauso kompliziert wie die von nichtfluorierten Verbindungen. Im Gegensatz dazu weisen verzweigte Perfluoralkohole wie Perfluor-*tert*-butylalkohol (PFTB),  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ , selbst bei niedrigen Temperaturen in kryogenischen Lösungsmitteln ein sehr geringes Maß an Selbstaggregation auf<sup>[22b]</sup>. Dies bedeutet, daß PFTB einen ziemlich niedrigen Siedepunkt hat und der Dampfdruck (ca. 40 Torr bei Raumtemperatur) im Vergleich zu dem unverzweigter Alkohole verhältnismäßig hoch ist. In Zusammenarbeit mit Gupta und Johnston haben wir die Flüchtigkeit von PFTB genutzt, um dessen Wasserstoffbrückenbindungen zu  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , einer noch flüchtigeren Base (Dampfdruck bei Raumtemperatur ca. 4 atm), zu untersuchen<sup>[66]</sup>. Mit PFTB und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  in der in Abbildung 1a gezeigten Zelle war es möglich, in der Gasphase die erforderlichen Konzentrationen an Säure und Base zu erhalten, *ohne* irgendeine fluide Phase hinzuzufügen. Somit konnte der Einfluß der Dichte der fluiden Phase auf dieses Gleichgewicht zwischen den Komponenten ohne und mit Wasserstoffbrückenbindungen von der Dichte Null bis zu flüssigkeitsähnlichen Werten untersucht werden. Wiederum diente  $\text{scSF}_6$  als fluide Phase, da es selbst bei einer optischen Weglänge von 7 cm oberhalb  $2500\text{ cm}^{-1}$  keine nennenswerten IR-Absorptionen aufweist. Wie Inomata et al. berichteten<sup>[67]</sup>, ist die grundlegende Schwierigkeit solcher Untersuchungen, daß die IR-Extinktionskoeffizienten gelöster Stoffe mit der Dichte der fluiden Phase schwanken können; darüber hinaus ist der Effekt nicht notwendigerweise linear<sup>[66]</sup>, noch ist er für verschiedene gelöste Stoffe gleich groß. Daher war für das PFTB/

$(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{SF}_6$ -System ein beträchtlicher Kalibrierungsaufwand notwendig, um die nichtlineare Änderung der IR-Extinktionskoeffizienten mit der Dichte der fluiden Phase berücksichtigen zu können und spektroskopische Artefakte zu vermeiden. Die Spektren, beispielsweise die in Abbildung 17, verifizieren ältere

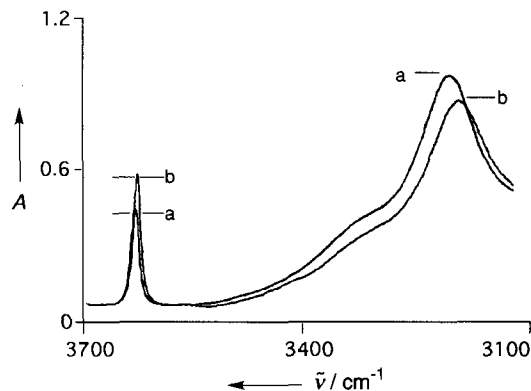


Abb. 17. IR-Absorptionsspektren im  $\nu(\text{O-H})$ -Bereich, die den Einfluß der Zugabe von  $\text{SF}_6$  zu einem Gemisch aus  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  bei  $50^\circ\text{C}$  zeigen. Kurve a wurde nach dem Hinzufügen von 560 psi  $\text{SF}_6$  und Kurve b bei 645 psi  $\text{SF}_6$ -Gesamtdruck aufgenommen. Die Druckerhöhung führt zur Verringerung der Intensität der breiten Bande des Komplexes mit Wasserstoffbrückenbindungen bei gleichzeitiger Zunahme der scharfen Bande von freiem  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ . Die Spektren wurden in der in Abb. 1a dargestellten Zelle aufgenommen; aus Lit. [66].

Resultate anderer Wissenschaftler, nämlich, daß eine erhöhte Lösungsmitteldichte das Gleichgewicht zugunsten der Seite der freien Säure und freien Base verschiebt. Aus diesen Spektren ist ersichtlich, daß nahe dem kritischen Druck selbst sehr geringe Druckänderungen das Gleichgewicht stark verschieben können. Gupta et al. haben einen Überblick über die dieser Verschiebung zugrundeliegende Thermodynamik gegeben<sup>[62]</sup>. Vereinfacht kann ihre Erklärung so zusammengefaßt werden: Die Solvatationsenergie wird mit steigender Dichte der fluiden Phase zunehmend wichtiger, und die Solvatationsenergie der Komplexe mit Wasserstoffbrückenbindungen ist kleiner als die Summe der Solvatationsenergien des freien Alkohols und der freien Base. Dieses Verhalten wurde erfolgreich modelliert, wobei  $\ln K_c$  mit zunehmender Dichte der fluiden Phase nahezu linear abnimmt (Abb. 18 links). Das vielleicht interessanteste Ergebnis war die Beobachtung des nichtlinearen Verhaltens von  $\ln K_c$  des PFTB/ $(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{SF}_6$ -Systems bei Temperaturen nahe der kritischen

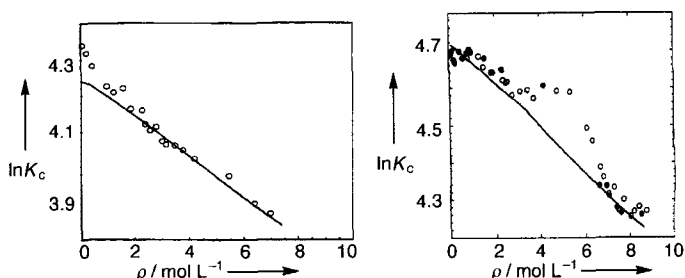


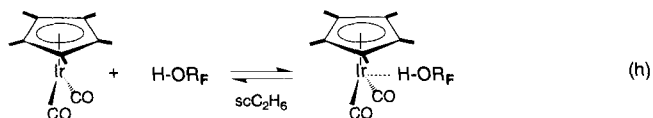
Abb. 18. Darstellungen für das  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}/(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -System, die die Änderung von  $\ln K_c$  mit der Dichte von  $\text{SF}_6$  bei konstanter Temperatur zeigen. Definition von  $K_c$  siehe Gleichung (c). Links:  $60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{PFTB}]$  1.2 mM,  $[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$  30 mM; rechts:  $50^\circ\text{C}$ , offene Kreise entsprechen  $[\text{PFTB}]$  2.0 mM,  $[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$  16 mM und volle Kreise  $[\text{PFTB}]$  1.5 mM,  $[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$  25 mM. Die durchgezogenen Linien zeigen in beiden Teilen der Abbildung die Vorhersage des modifizierten Gitterfluid-Wasserstoffbrückenbindungs-Modells (lattice fluid hydrogen-bonding model); aus Lit. [66].

Temperatur (Abb. 18 rechts). Diese Abweichung wurde einer verstärkten Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel zugeschrieben, wahrscheinlich durch deren Clusterbildung vermittelt<sup>[66]</sup>. Wie auch in anderen Untersuchungen war es wichtig herauszufinden, ob PFTB und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  den kritischen Punkt von  $\text{SF}_6$  beeinflussen. Mit Hilfe des relativ ungewöhnlichen Verfahrens, die Schallgeschwindigkeit in der fluiden Phase zu messen<sup>[66]</sup>, wurde gezeigt, daß sich  $T_c$  innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen durch PFTB (ca. 1 mm) und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (ca. 30 mm) nicht verändert. Die akustischen Eigenschaften einer fluiden Phase verändern sich im Bereich des kritischen Punkts drastisch, und daher können kleine Änderungen von  $T_c$  und  $p_c$  nachgewiesen werden<sup>[20a, 68]</sup>. Das Verfahren verspricht, weitreichende Anwendung zu finden.

Kürzlich untersuchten Ochel und Schneider<sup>[69]</sup> die Wasserstoffbrückenbindungen und die Löslichkeit organischer Säuren und Ester in  $\text{scCClF}_3$ . In einer eleganten Anwendung der NIR-Spektroskopie verwendeten sie die erste O-H-Obertonbande, um das Ausmaß der gebildeten Wasserstoffbrücken zu quantifizieren, und die durch Wasserstoffbrücken im wesentlichen unbeeinflusste erste O-H-Obertonbande, um die Gesamtmenge des gelösten Stoffs in der fluiden Phase zu ermitteln. Ihre Schlußfolgerung war, daß die Löslichkeit hauptsächlich durch Molekülgröße, Polarität und Selbstassoziation bestimmt wird.

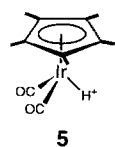
### 5.5. Wasserstoffbrückenbindungen und Protonierung metallorganischer Verbindungen

Kazarian et al.<sup>[63]</sup> führten in  $\text{scC}_2\text{H}_6$  eine qualitative Studie der Wechselwirkung zwischen  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  und  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) durch [Gl. (h)]. Der Einfluß der Dichte der flu-



iden Phase war ähnlich dem in anderen Systemen: Eine erhöhte Dichte drängt die Komponente mit Wasserstoffbrückenbindungen zurück. Gleichgewicht (h) ist jedoch deshalb interessant, weil hier – wie nur selten – die Base statt der Säure anhand der außerordentlich intensiven  $\nu(\text{C-O})$ -Banden der Metallverbindung beobachtet wurde.

Eine ähnliche Untersuchung<sup>[70]</sup> der Wechselwirkung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  mit dem starken Protonendonator HCl in  $\text{scXe}$  führte zu einem unerwarteten Ergebnis: Die IR-Spektren wiesen



nur die bekannten Banden des protonierten Ions **5** auf<sup>[70]</sup>. IR-Absorptionen eines Gegenions konnten nicht zugeordnet werden, jedoch absorbiert  $\text{Cl}^-$  keine IR-Strahlung und  $[\text{HCl}_2]^-$ -Banden wären wahrscheinlich viel schwächer als die  $\nu(\text{C-O})$ -Banden von **5**, die in diesem Experiment ihrerseits sehr schwach waren. Obwohl ionische Spezies in einer unpolaren, fluiden Phase ungewöhnlich sind, berichteten Lokshin et al. vor einigen Jahren, daß bei der Protonierung neutraler metallorganischer Verbindungen in LXe-Lösung bei tiefen Temperaturen ionische Spezies entstehen können<sup>[22b, 71]</sup>.

Solche Ionen liegen vermutlich als Ionenpaare oder kleine Aggregate sowohl in LXe als auch in  $\text{scXe}$  vor. Deshalb ist es nicht vollkommen überraschend, daß Lösungen von **5** in  $\text{scXe}$  instabil sind, wobei die  $\nu(\text{C-O})$ -IR-Banden innerhalb einiger Minuten nach HCl-Zugabe, möglicherweise weil sich ein Niederschlag bildet oder eine Weiterreaktion mit HCl erfolgt, verschwinden.

### 5.6. Inverse Micellen in überkritischen fluiden Phasen

Gerade vor kurzem zeigten bisher unveröffentlichte Arbeiten von Eckert und Mitarbeitern<sup>[72]</sup>, daß Phasentransferkatalysatoren Ionen in  $\text{scCO}_2$  transportieren können. Meistens wurde versucht, ionische Verbindungen in überkritischen fluiden Phasen mit Hilfe von Tensiden und inversen Micellen zu lösen. Auch ein Großteil der IR-Arbeiten von Smiths Gruppe ist direkt oder indirekt auf die Untersuchung inverser Micellen in überkritischen fluiden Phasen angelegt<sup>[73]</sup>. Abgesehen von  $\text{scCHF}_3$  sind die meisten fluiden Phasen mit einer kritischen Temperatur  $T_c$  nahe Raumtemperatur unpolar. Dies bedeutet, daß die riesige Bandbreite hydrophiler und ionischer Verbindungen in diesen fluiden Phasen nicht gelöst oder zur Reaktion gebracht werden kann. Smith und Mitarbeiter zeigten, daß einige dieser Verbindungen, beispielsweise Cytochrom c, durch Zugabe von Tensiden, die die Bildung inverser Micellen in der überkritischen fluiden Phase ermöglichen, gelöst werden können<sup>[74]</sup>. Solche Micellen wurden in  $\text{scC}_2\text{H}_6$ , in nahkritischem und überkritischem  $\text{scC}_3\text{H}_8$  sowie in  $\text{scXe}$  nachgewiesen<sup>[74, 75]</sup>, aber bei der Suche nach einem Tensid, das in  $\text{scCO}_2$  inverse Micellen bilden kann, wurde noch kein entscheidender Durchbruch erzielt. Die Suche nach einem solchen Tensid ist wirklich intensiv, da es, einmal gefunden, der Chemie in  $\text{scCO}_2$  völlig neue Gebiete eröffnen wird. Unglücklicherweise ist, wie Smith und Mitarbeiter ironisch bemerken<sup>[73c]</sup>, „the list of conventional (ionic) surfactants that are insoluble in  $\text{CO}_2$  is indeed impressive but not surprising because these (surfactants) have been developed for ‘oil’ phases of much different character“. FT-IR-Untersuchungen von Wasserstoffbrückenbindungen spielten deshalb bei der Suche nach nichtionischen Tensiden für  $\text{scCO}_2$  eine wichtige Rolle. Mit der IR-Spektroskopie sollten einerseits der Aggregationsgrad der Tenside bestimmt werden und andererseits, ob Wasser tatsächlich in die Aggregate eingelagert wird. Smith und Mitarbeiter<sup>[73c]</sup> verwendeten den bereits oben beschriebenen Ansatz, nämlich ihre IR-Zelle mit variabler Schichtdicke und deuterierte Alkohole, um die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen von Polyethylenglycoldodecylethern in  $\text{scC}_2\text{H}_6$  (in dem inverse Micellen bereits beobachtet worden waren) und in  $\text{scCO}_2$  (in dem keine inversen Micellen beobachtet wurden) zu vergleichen. Ihre Ergebnisse zeigen, daß die Löslichkeit dieser Tenside in Abwesenheit von Wasser in  $\text{scCO}_2$  höher ist als in  $\text{scC}_2\text{H}_6$ , aber daß sich die Moleküle in  $\text{scCO}_2$  weniger zusammenlagern als in  $\text{scC}_2\text{H}_6$ . Natürlich ist die Tendenz zur Aggregation ein wichtiger Faktor beim Entstehen inverser Micellen, und so ist der Unterschied zwischen  $\text{scCO}_2$  und  $\text{scC}_2\text{H}_6$  mit dem Fehlen von Micellen in  $\text{scCO}_2$  vereinbar.

In einer ähnlichen Studie untersuchten McFann et al. das in  $\text{scCO}_2/n$ -Pentanol/ $\text{H}_2\text{O}$  gelöste nichtionische Tensid<sup>[76]</sup> Pentaethylenglycol-*n*-octylether. Die in Gegenwart des Tensids aufgenommenen FT-IR-Spektren zeigten im Vergleich zu Spektren

der tensidfreien Phase eine nicht aufgelöste Verbreiterung der Bande bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  hin zu höheren Wellenzahlen (Abb. 19). Diese Verbreiterung wurde in die Tensidaggregate eingelagertem Wasser zugeschrieben, jedoch schien die Menge an Wasser, die in der Tensid-scCO<sub>2</sub>-Phase vorhanden war, nicht viel höher zu sein als diejenige, die in Abwesenheit des Tensids bestimmt wurde.

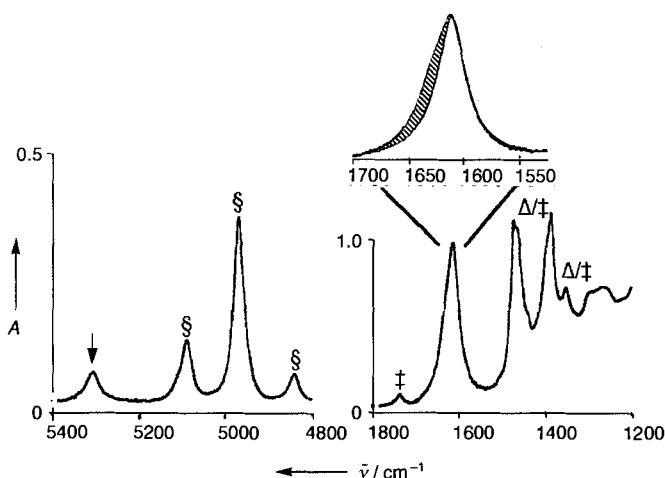


Abb. 19. FT-IR-Spektren eines Gemischs aus 2.5% Tensid, 6.0% Pentanol und H<sub>2</sub>O in scCO<sub>2</sub> bei 60 °C und 5000 psi. Die Absorptionsbanden von H<sub>2</sub>O sind die mit dem Pfeil markierte schwache Kombinationsbande und die stärkere Bande bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$ , die mit gespreizter Wellenzahlen-Skala zusätzlich vergrößert dargestellt ist. Wie durch die Schattierung angedeutet, ist diese Bande in Gegenwart des Tensids breiter als in reinem scCO<sub>2</sub>. Die anderen Banden sind wie folgt beschriftet: §: scCO<sub>2</sub>; Δ: Pentanol; †: Tensid; aus Lit. [76].

## 6. Imprägnierung und Extraktion von Polymeren

Die Extraktion mit überkritischen fluiden Phasen (SFE) ist eine der Hauptanwendungen von scCO<sub>2</sub>, sowohl im Industriebereich<sup>[11]</sup> als auch im analytischen Laboratorium<sup>[131a]</sup>, wo sie traditionelle Extraktionsverfahren wie das Soxhlet-Verfahren in vielen „Standard“-Reaktionen rasch verdrängt. Die analytische SFE vermeidet nicht nur die Verwendung möglicherweise toxischer, organischer Lösungsmittel, sondern ist gewöhnlich auch schneller als herkömmliche Extraktionstechniken. Nicht weniger wichtig ist die Tatsache, daß die mit SFE extrahierten Komponenten für die nachfolgende Analyse lösungsmittelfrei anfallen, wodurch Messungen mit kleineren Probenmengen als mit herkömmlichen Mitteln möglich sind.

Eines der Hauptprobleme bei jedem analytischen Extraktionsverfahren ist zu wissen, wann eine Extraktion vollständig ist. Natürlich kann man eine Matrix willkürlich mit irgendeiner Substanz markieren und dann bestimmen, inwieweit der Marker zurückgewonnen wurde. Man kann jedoch definitionsgemäß nicht wissen, wieviel der zu extrahierenden Substanz in einer „unbekannten“ Probe enthalten ist; man kann höchstens die mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren extrahierte Menge an Analyt vergleichen. SFE scheint ein wirksames Verfahren zu sein; es hat Fälle gegeben, bei denen mit SFE aus einer definierten Probe *mehr* Analyt extrahiert wurde, als diese Probe enthalten sollte. Dennoch versuchen Clifford und Mitarbeiter, Modelle zu entwickeln<sup>[77]</sup>, die es Analytikern ermöglichen, das Gesamtergebnis mehrerer aufeinanderfolgender Extraktionen

zu nutzen, um den wahrscheinlichen Gesamtgehalt einer Substanz in einer Probe abzuschätzen.

Natürlich müssen solche Modelle überprüft werden. Will man eine Extraktion spektroskopisch verfolgen, so muß die Methode sehr empfindlich sein, da der extrahierte Analyt in der fluiden Phase üblicherweise relativ schwach konzentriert ist. Das Ziel der Analyse ist, die Konzentrationen sowohl des extrahierten Analyten in Lösung als auch des Analytrückstands in der Matrix zu verfolgen. Die FT-IR-Spektroskopie ist für diese Überwachung wahrscheinlich besser geeignet als die UV/Vis-Spektroskopie, da IR-Absorptionen auf Umgebungseinflüsse üblicherweise empfindlicher reagieren als UV/Vis-Absorptionen. Jedoch ist die Erfassungsgrenze bei der IR-Spektroskopie viel höher. Obwohl Anstrengungen unternommen wurden, die FT-IR-Detektion direkt an die SFE zu koppeln<sup>[32]</sup>, ist diese Technik weniger weit entwickelt als die cSFC-FT-IR-Methode (siehe Abschnitt 3). Dennoch werden Fortschritte erzielt. Hawthorne und Mitarbeiter berichteten beispielsweise über die Verwendung von IR-geeigneten optischen Fasern für die SFE-Überwachung<sup>[32b]</sup>, und neuere Arbeiten in Nottingham<sup>[54b, 78]</sup> haben gezeigt, daß die FT-IR-Spektroskopie eingesetzt werden kann, um die Extraktion von Übergangsmetallcarbonylkomplexen, z.B. [CpMn(CO)<sub>3</sub>] (Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), mit überkritischen fluiden Phasen aus Polymeren und ihre Imprägnierung in Polymere zu verfolgen. Wichtig ist, daß solche Verbindungen ungewöhnlich schmale und intensive  $\nu(\text{C-O})$ -IR-Banden aufweisen, deren genaue Lage besonders schnell auf Veränderungen der Umgebung reagiert. Auf diese Weise kann leicht zwischen den IR-Absorptionen von [CpMn(CO)<sub>3</sub>] in scCO<sub>2</sub>-Lösung und denen von in Polymermatrix isoliertem [CpMn(CO)<sub>3</sub>] unterschieden werden. Mit einer Meßzelle, die der in Abbildung 3 gezeigten gleicht, haben Howdle und Mitarbeiter<sup>[78]</sup> gezeigt, daß die FT-IR-Spektroskopie eingesetzt werden kann, um die Imprägnierung von [CpMn(CO)<sub>3</sub>] in Polyethylen (PE) und seine nachfolgende Extraktion zu verfolgen (Abb. 20). Bis jetzt wurde diese Technik nur bei statischer Extraktion (d.h. in einer geschlossenen Zelle ohne scCO<sub>2</sub>-Fluß) angewendet, aber selbst unter diesen Umständen können nützliche Daten erhalten werden.

Die Imprägnierung metallorganischer Verbindungen in Polymere mit überkritischen fluiden Phasen hinterläßt keine Lösungsmittelrückstände, weil das CO<sub>2</sub> beispielsweise leicht herausdiffundieren kann. Dieser Diffusionsvorgang kann ebenfalls mit FT-IR-Spektroskopie verfolgt werden; Briscoe und Mitarbeiter haben jedoch eine erheblich empfindlichere Ultraschallmethode entwickelt<sup>[79]</sup>. Einmal in das Polymer eingebracht, können die metallorganischen Verbindungen mit dem Polymer reagieren, ohne Nebenreaktionen mit Lösungsmittelrückständen einzugehen. Eine solche Reaktion<sup>[80]</sup>, die C-H-Aktivierung von PE mit [Cp\*Ir(CO)<sub>2</sub>], ist in Abbildung 21 schematisch dargestellt. Diese photochemische Reaktion kann leicht FT-IR-spektroskopisch verfolgt werden, weil die Reaktanten und das Produkt im  $\nu(\text{C-O})$ -Bereich, in dem PE selbst nicht wesentlich absorbiert, deutlich unterschiedliche Spektren aufweisen. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, daß das Produkt an das Polymer gebunden ist, indem gezeigt wurde, daß überschüssiger Reaktant mit scCO<sub>2</sub> ausgewaschen werden kann, das Produkt jedoch nicht. Unglücklicherweise ist diese Reaktion der gleichen Einschränkung unterworfen wie die C-H-Aktivierung

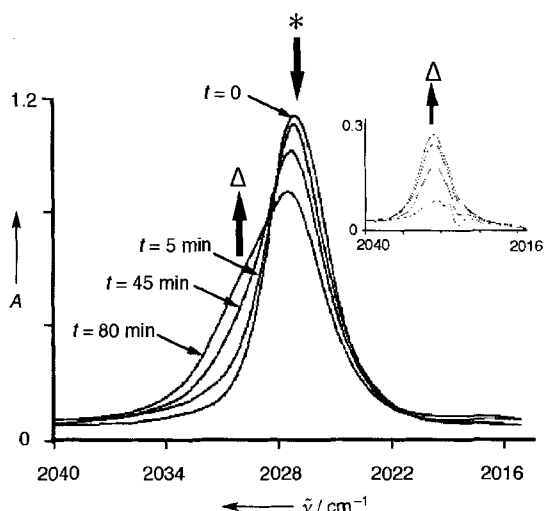


Abb. 20. „Echtzeit“-FT-IR-Verfolgung der Extraktion von  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  aus Polyethylen (PE) mit überkritischem  $\text{scCO}_2$ . Die Extraktion kann verfolgt werden, da die  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden von in  $\text{scCO}_2$  gelöstem  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  bei etwas höheren Wellenzahlen auftreten als die des Komplexes in PE-Matrix. Die Spektren wurden erhalten, indem vier Stücke eines PE-Films (Gesamtdicke 1 mm) in einer Zelle angebracht und anschließend  $\text{scCO}_2$  aufgepreßt wurde (200 atm, 32 °C). Die Absorption von in  $\text{scCO}_2$  gelöstem  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  wächst als Schulter (mit  $\Delta$  gekennzeichnet) auf der linken Seite der Bande, die auf  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  in PE zurückzuführen und mit einem Sternchen gekennzeichnet ist. Die Spektren im Einschub wurden durch Spektrsubtraktion mit dem Computer erhalten und zeigen das Wachstum der Bande von freiem, in  $\text{scCO}_2$  gelöstem  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ ; aus Lit. [78].

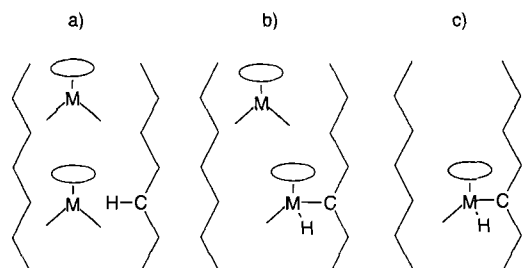
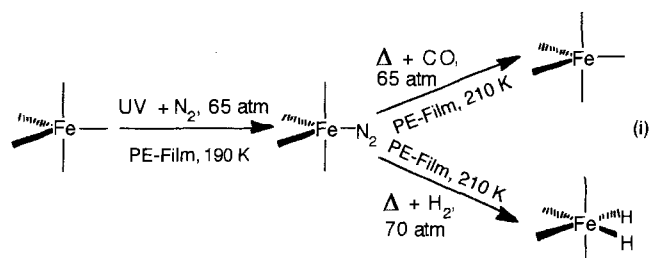


Abb. 21. Schematische Darstellung der drei Stufen der C-H-Aktivierung von Polyethylen (PE), dessen Ketten durch Zickzacklinien dargestellt sind, durch  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ . a) Imprägnierung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in PE mit Hilfe von  $\text{scCO}_2$ ; b) C-H-Aktivierung durch UV-Bestrahlung des imprägnierten Films und c) Extraktion von nicht umgesetztem  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  durch  $\text{scCO}_2$ . Das ganze Experiment wurde in einer Zelle ähnlich der in Abb. 3 durchgeführt; aus Lit. [80].

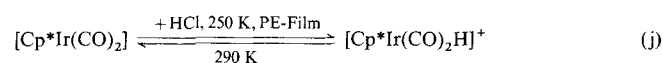
leichterer Kohlenwasserstoffe durch  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ ; wenn sich einmal  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\text{H}(\text{R})]$  gebildet hat, ist es extrem schwierig, mit der aktivierten C-H-Bindung neue organische Verbindungen herzustellen<sup>[81]</sup>. Interessanterweise wurde festgestellt, daß die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Ir-Zentrum und  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  die Effizienz der C-H-Aktivierung deutlich verringert<sup>[82]</sup>. Es ist jedoch nicht klar, ob diese geringere Effizienz auf die Änderung der Elektronendichte am Metallzentrum zurückzuführen ist oder einfach auf eine verringerte UV-Extinktion des Komplexes mit Wasserstoffbrückenbindung, was zu einer geringeren absorbierten Lichtmenge bei gegebener Bestrahlungsdauer führt. Es liegt auf der Hand, daß die Imprägnierung anderer metallorganischer Verbindungen in Polymere beträchtliche Möglichkeiten für die Modifizierung oder das Maßschneiden sowohl von Volumen- als auch von Oberflächeneigenschaften der Polymere bietet.

Während des vergangenen Jahrzehnts haben Rest und Mitarbeiter bei der Entwicklung imprägnierter Polymerfilme als Er-

satz für gefrorene Edelgase bei Matrixisolationen<sup>[83]</sup> Pionierarbeit geleistet, um Matrices zu entwickeln, die sie in falscher Bescheidenheit als Infra-dig-Matrices bezeichneten. Die Imprägnierung mit überkritischen fluiden Phasen erweitert die Möglichkeiten von Rests Technik, da manche seiner ursprünglichen Experimente durch Lösungsmittelrückstände verfälscht wurden. Kürzlich wurde die in Abbildung 4 dargestellte Hochdruck-Tiefemperatur-Meßzelle genutzt<sup>[15a]</sup>, um das extrem instabile Molekül  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{N}_2]$  aus in PE eingebrachtem  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$  herzustellen und seine anschließende thermische Reaktion mit  $\text{H}_2$  zu verfolgen. Sowohl der photochemische als auch der thermische Teilschritt wurden FT-IR-spektroskopisch verfolgt [Gl. (i)].



Dieselbe Hochdruck-Tiefemperatur-Meßzelle wurde auch von Kazarian et al. benutzt, um die Reaktion von HCl mit  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in PE zu untersuchen<sup>[15b]</sup>. Bei dieser Reaktion wird  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2\text{H}]^+$  gebildet, wiederum ohne detektierbares Gegenion, aber im Gegensatz zur Lösung des Hydridokomplexes in  $\text{scXe}$  bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 5) war  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2\text{H}]^+$  in PE bei 250 K recht stabil. Noch überraschender war, daß, wenn man HCl entfernt und die imprägnierte PE-Folie auf Raumtemperatur erwärmt, neutrales  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  bis zu 70 % regeneriert werden kann [Gl. (j)]. Un-



ter diesen Bedingungen scheint  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in PE isoliert vorzuliegen; seine  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden sind nur wenig breiter als die in Alkan-Lösung beobachteten. Daß die Protonierung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in PE größtenteils reversibel ist, legt nahe, daß  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2\text{H}]^+$  eher in Form von Ionenpaaren vorliegt als in großen Aggregaten.

Eine völlig andere Untersuchung ohne spektroskopische Methoden, die sich mit Ionen, Polymeren und  $\text{scCO}_2$  befaßt, wurde von Sullenberger et al. durchgeführt. Sie stellten zwei Platin-Mikroelektroden her, die nebeneinander in das Ende eines Glasstabs eingebettet waren<sup>[84]</sup>. Die Elektroden wurden dann mit einem 50  $\mu\text{m}$  dicken Film aus Polyethylenoxid (PEO) überzogen, der mit dem geeigneten Elektrolyt  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dotiert war. Die beschichtete Elektrodenanordnung wurde dann in eine mit  $\text{scCO}_2$  befüllte Hochdruckzelle montiert, die gelöstes Anthracen oder Benzochinon enthielt. Die aromatische Verbindung wurde dort in das Polymer imprägniert, wo sie elektrochemisch oxidiert oder reduziert werden konnte. Als der PEO-Film zusätzlich mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  versetzt wurde, erhielt man Hinweise auf eine elektrochemische Aktivierung von  $\text{CO}_2$  und seine Reaktion mit Benzochinon.



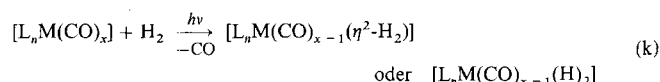
## 7. Reaktionen von metallorganischen Verbindungen

Seit mehr als drei Jahrzehnten schon spielt die IR-Spektroskopie eine zentrale Rolle in mechanistischen Studien photochemischer Reaktionen von metallorganischen Verbindungen, insbesondere von Übergangsmetallcarbonylen<sup>[85]</sup>. Techniken wie die zeitaufgelöste IR-Spektroskopie, die Matrixisolation und der Einsatz gefrorener Kohlenwasserstoffgläser oder verflüssigter Edelgase wurden, manchmal ausschließlich, in solchen Untersuchungen entwickelt und optimiert. Der Schwerpunkt solcher Arbeiten liegt auf den Metallcarbonylen und den eng verwandten Distickstoff- und Nitrosokomplexen, was teilweise auf rein chemischem Interesse beruht, aber ebenso sehr auf der enormen Menge an Strukturinformationen, die allein durch Daten der IR-Spektren im  $\nu(\text{C-O})$ -,  $\nu(\text{N-N})$ - und  $\nu(\text{N-O})$ -Gebiet gewonnen werden können. Aus diesen Spektren können Molekülstrukturen, Bindungswinkel und gelegentlich sogar die ungefähre Länge von Bindungen bestimmt werden. Verbesserte Geräte, besonders FT-IR-Geräte, haben es in den vergangenen Jahren ermöglicht, wenigstens einige dieser Techniken auf nicht carbonylhaltige, metallorganische Verbindungen auszudehnen<sup>[86]</sup>.

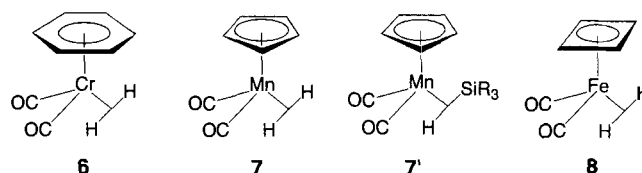
Der ursprüngliche Anlaß, photochemische Reaktionen metallorganischer Verbindungen in überkritischen fluiden Phasen zu untersuchen, war die sehr geringe Löslichkeit einiger substituierter Metallcarbonyle in flüssigem Xenon<sup>[87]</sup>. Denn obwohl beispielsweise  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$  in LXe nahezu unlöslich ist, ist es in scXe bei 25 °C mäßig löslich. Abbildung 22 zeigt die

sen Bildung<sup>[87]</sup> in scXe zerfiel  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  selbst unter hohem  $\text{H}_2$ -Druck innerhalb von sechs Stunden; möglicherweise reagiert es mit photoeliminiertem CO. Seine Reaktivität ist beträchtlich höher als die von  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , das viele Jahre früher isoliert worden war<sup>[88b]</sup>.

Diese Reaktion von  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$  belegte, daß das Bestrahlen von Metallcarbonylen mit UV-Licht in überkritischen Lösungen in Gegenwart von  $\text{H}_2$  ein verhältnismäßig allgemeiner Zugang zu Diwasserstoff- oder Dihydridkomplexen, abhängig vom Metallzentrum, sein könnte<sup>[25]</sup> [Gl. (k)].



Auf diesem Weg stellten Howdle et al. eine Reihe von Verbindungen her, einschließlich der Halbsandwichdihydridwasserstoff-Komplexe **6–8**, die aus den entsprechenden Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_n\text{M}(\text{CO})_3]$  in scXe-Lösung gebildet wurden<sup>[25]</sup>. Solche



Verbindungen sollten im Prinzip eine schwache IR-Bande für die  $\nu(\text{H-H})$ -Schwingung der  $\eta^2\text{-H}_2$ -Gruppe im Bereich zwischen 3400 und 2400  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen<sup>[89]</sup>. Obwohl die  $\nu(\text{H-H})$ -Bande von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-H}_2)]$  in scXe unter Verwendung einer Meßzelle ähnlich der in Abbildung 3 beobachtet wurde<sup>[27]</sup>, konnte diese Bande bei keiner der Verbindungen **6–8** gefunden werden, vermutlich weil diese Banden extrem schwach sind. Dennoch gab es genügend Indizien dafür, daß diese Komplexe tatsächlich eine  $\eta^2\text{-H}_2$ -Gruppe enthielten. Die Verbindungen **6–8** sind von Interesse, da **7** der erste eindeutig nachgewiesene, klassische Diwasserstoffmangan-Komplex war, und **8** die erste Diwasserstoffeisen-Verbindung, die gleichzeitig einen koordinierten Olefin- oder Dienliganden enthielt. **7** scheint selbst nach Entfernen des Wasserstoffs relativ stabil zu sein (siehe Abschnitt 8). Die Oxidation des Manganzentrums ist angesichts der ausgedehnten Reihe bekannter  $\eta^2\text{-H-SiR}_3$ -Komplexe von Mangan, beispielsweise **7'**, nicht beiseite<sup>[90]</sup>.

$\text{H}_2$  ist in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln deutlich weniger löslich als andere Gase (z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ). Mit einer überkritischen fluiden Phase wie scXe ist  $\text{H}_2$  jedoch vollständig mischbar, da das Fluid einem dichten Gas entspricht. Wenn für gute Durchmischung mit der fluiden Phase gesorgt wird (siehe Abschnitt 8), führt ein gegebener  $\text{H}_2$ -Druck daher zu einer effektiven Konzentration „gelösten“ Wasserstoffs, die nahezu eine Größenordnung höher ist als in herkömmlichen Lösungsmitteln unter ähnlichen Wasserstoffdrücken. Der vorherrschende Reaktionspfad für labile Diwasserstoff-Komplexe scheint die dissoziative Eliminierung der  $\eta^2\text{-H}_2$ -Gruppe zu sein; deshalb kann eine sehr hohe  $\text{H}_2$ -Konzentration die Lebensdauer dieser Komplexe in scXe verlängern<sup>[25]</sup>. Dennoch reagiert **8**, möglicherweise durch  $\text{H}_2$ -Übertragung auf den  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Ring, selbst un-

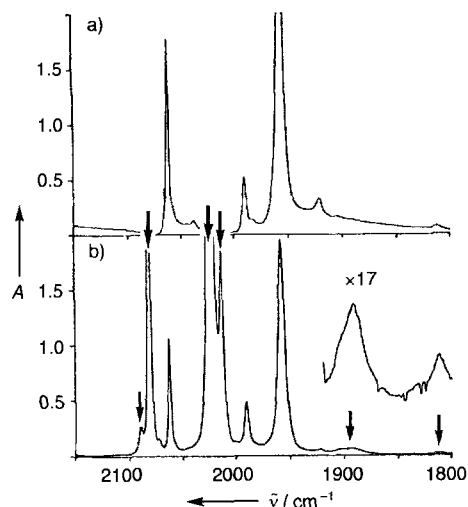
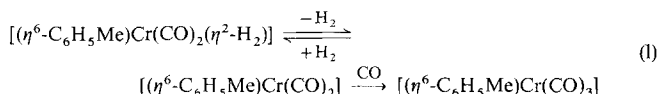


Abb. 22. FT-IR-Spektren der photochemischen Synthese von  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  durch Bestrahlen von  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$  und  $\text{H}_2$  mit UV-Licht in scXe bei 25 °C; a) Spektrum vor der Bestrahlung; b) Spektrum nach 9 min Photolyse. Die  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  zuzuschreibenden Banden sind mit Pfeilen markiert. Der  $\nu(\text{H-H})$ -Bereich des Spektrums ist mit einer 17fachen Spreizung der Absorptionsskala dargestellt; aus Lit. [87].

Spektren, die Upmacis et al. während der Reaktion von  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$  mit  $\text{H}_2$  in scXe erhielt, eine der ersten in überkritischen fluiden Lösungen durchgeführten Reaktionen von metallorganischen Verbindungen<sup>[87]</sup>. Das Reaktionsprodukt  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  war zuvor nur von Whyman<sup>[88a]</sup> in einer thermischen Umsetzung in Heptan unter drastischeren Bedingungen, 100 °C und 300 atm  $\text{H}_2$ , beobachtet worden. Nach des-

ter solch hohen Wasserstoffdrücken innerhalb weniger Minuten ab, während **6** unter denselben Bedingungen nur langsam zerfällt.

Die Mischbarkeit von  $H_2$  und scXe hat einen zusätzlichen Vorteil, nämlich, daß in einem geschlossenen Gefäß die Konzentration des gelösten Wasserstoffs unabhängig von der Temperatur ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Löslichkeit von  $H_2$  in einem herkömmlichen Lösungsmittel eine Temperaturabhängigkeit, die durch das Henrysche Gesetz beschrieben werden kann. Howdle et al.<sup>[25]</sup> nutzten diese konstante  $H_2$ -Konzentration in scXe, um die Kinetik der Umsetzung von CO mit  $[(\eta^6-C_6H_5Me)Cr(CO)_2(\eta^2-H_2)]$  zu untersuchen [Gl. (l)]. Die Reak-



tion wurde über die  $\nu(C-O)$ -Bande von  $[(\eta^6-C_6H_5Me)Cr(CO)_2(\eta^2-H_2)]$  verfolgt; sie bestimmten eine Kinetik pseudoerster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von  $70 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich von  $11-80^\circ\text{C}$  (Abb. 23). Unter der Annahme, daß die  $H_2$ -Abspaltung der

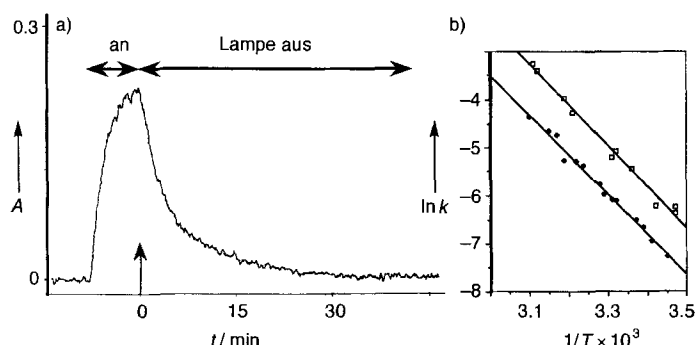


Abb. 23. a) IR-spektroskopische Verfolgung der photochemischen Bildung und des thermischen Zerfalls von  $[(\eta^6-C_6H_5Me)Cr(CO)_2(\eta^2-H_2)]$  in scXe/ $H_2$  bei  $70^\circ\text{C}$  nach Gleichung (l). Der Zerfall folgt einer Kinetik pseudo-erster Ordnung. b) Arrhenius-Auftragung für die Zerfallsgeschwindigkeit von  $[(\eta^6-C_6H_5Me)Cr(CO)_2(\eta^2-H_2)]$ , gemessen in Gegenwart von zwei Konzentrationen an hinzugefügtem CO. Es ist zu beachten, daß die beiden Kurven innerhalb des experimentellen Fehlers dieselbe Steigung aufweisen, entsprechend einer Aktivierungsenergie von  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; aus Lit. [25].

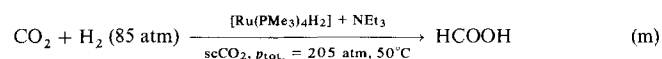
geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann diese Aktivierungsenergie als Näherungswert für die  $Cr(\eta^2-H_2)$ -Dissoziationsenergie dienen. Der so erhaltene Wert ist, vielleicht zufällig, nahezu mit den Werten identisch, die aus photoakustischen und kalorimetrischen Messungen für verwandte  $Cr(\eta^2-H_2)$ -Bindungen erhalten wurden<sup>[91]</sup>.

Gleichung (l) ist vielleicht etwas irreführend, weil es zunehmend Hinweise darauf gibt, daß Reaktionszwischenstufen wie  $[(\eta^6-C_6H_5Me)Cr(CO)_2]$  nicht wirklich koordinativ ungesättigt sind, sondern von Lösungsmittelmolekülen, die als Ersatzligand an der ansonsten unbesetzten Koordinationsstelle fungieren, schwach solvatisiert sind<sup>[85]</sup>. Sogar Lösungsmittel, die scheinbar so inert sind wie Xe, können als Ersatzliganden dienen, und die Stärke der M-Xe-Wechselwirkung wurde für Metalle der Gruppe 6 in gasförmigem und flüssigem Xe abgeschätzt<sup>[92]</sup>. In kürzlich durchgeführten Experimenten haben wir begonnen,

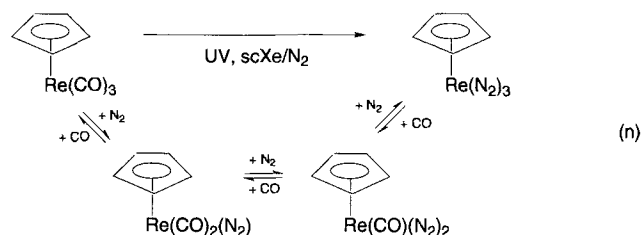
mit zeitaufgelöster Nanosekunden-IR-Spektroskopie diese Wechselwirkungen in scXe und scCO<sub>2</sub> zu untersuchen<sup>[93]</sup>.

Die hohen Konzentrationen von  $H_2$  in überkritischer Lösung sind seither von weiteren Gruppen genutzt worden. Rathke und Mitarbeiter<sup>[94]</sup> veröffentlichten eine Reihe eleganter Experimente, in denen  $[Co_2(CO)_8]$ -katalysierte thermische Hydroformylierungen in scCO<sub>2</sub> NMR-spektroskopisch verfolgt wurden. Die Produktverteilung unterscheidet sich von der, die in herkömmlichen Lösungsmitteln entsteht, recht stark; für diesen Prozeß wurde ein Patent erteilt<sup>[94c]</sup>. Die niedrige Viskosität überkritischer Lösungsmittel ist von beträchtlichem Vorteil für die NMR-Spektroskopie, und Kerne mit Spin  $\geq 1$  weisen unter überkritischen Bedingungen kürzere Korrelationszeiten und somit entsprechend schärfere Resonanzsignale auf.

Kürzlich haben Noyori und Mitarbeiter<sup>[95]</sup> die katalytische Hydrierung von scCO<sub>2</sub> veröffentlicht [Gl. (m)]. Dieses Experiment hat beträchtliches Aufsehen erregt, nicht, weil sich das Produkt Ameisensäure in irgendeiner Weise von dem in THF-Lösung erhaltenen unterscheiden würde, sondern weil die Reaktion in scCO<sub>2</sub> über eine Größenordnung schneller ist. Diese Beschleunigung ist vermutlich die Folge der höheren  $H_2$ -Konzentration in der überkritischen Phase.



$N_2$  ist mit überkritischen fluiden Phasen ebenfalls mischbar, und wiederum haben Howdle et al. dies für die Herstellung neuer Verbindungen genutzt. Ihre verblüffendste Reaktion<sup>[96a]</sup> war die vollständige Substitution von CO durch  $N_2$  in  $[CpRe(CO)_3]$ , wobei  $[CpRe(N_2)_3]$  entsteht [Gl. (n)]. Wie bei vielen der be-



schriebenen Reaktionen, wurde diese Substitution FT-IR-spektroskopisch verfolgt, dieses Mal im  $\nu(N-N)$ -Gebiet (Abb. 24). Die Zuordnung der Banden wurde durch den Vergleich mit früheren Experimenten in festen, mit  $^{15}N_2$  dotierten  $N_2$ -Matrices bei  $20 \text{ K}$  bestätigt. Weder  $[CpRe(CO)(N_2)_2]$  noch  $[CpRe(N_2)_3]$  waren zuvor bei Raumtemperatur nachgewiesen worden. Einmal hergestellt, ist  $[CpRe(N_2)_3]$  bemerkenswert stabil. Unter  $N_2$ -Überdruck ist es mehr als 24 Stunden in scXe beständig und benötigt nahezu eine Stunde, um bei Raumtemperatur mit zugefügtem CO abzureagieren.  $[CpRe(CO)(N_2)_2]$  ist sogar noch beständiger, und, obwohl nur spektroskopische Mengen hergestellt wurden, lassen die Experimente vermuten, daß  $[CpRe(CO)(N_2)_2]$  an Luft stabil sein könnte<sup>[29]</sup>.

Eine Reihe anderer Distickstoff-Verbindungen wurde auf ähnlichem Wege synthetisiert, allerdings gibt es Grenzen. Bei der UV-Photolyse von  $[(C_5H_4Me)Mn(CO)_2(PR_3)]$ -Verbindungen mit  $N_2$  in überkritischer Lösung werden zu einem erhebli-

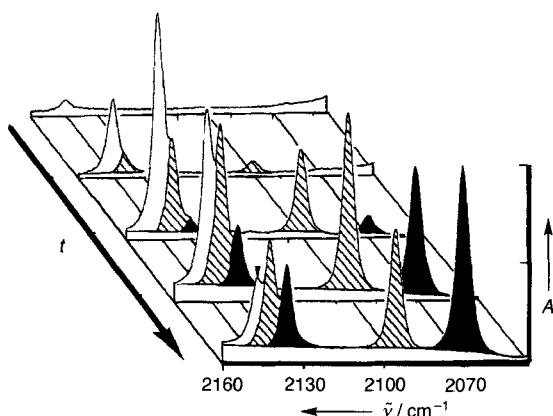
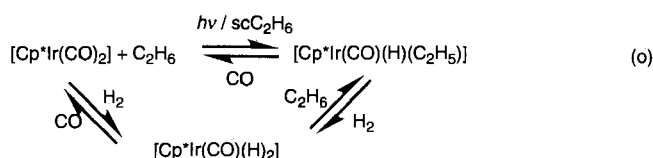


Abb. 24. FT-IR-Spektren im  $\nu(\text{N-N})$ -Bereich, die während der Photolyse von  $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$  mit UV-Licht in  $\text{scXe}/\text{N}_2$  (Gesamtdruck 2600 psi) aufgenommen wurden. Die Spektren zeigen die aufeinanderfolgende Bildung von  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  (weiße Banden),  $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{N}_2)_2]$  (schraffierte Banden) und schließlich  $[\text{CpRe}(\text{N}_2)_3]$  (schwarze Banden). Die Gesamtbestrahlungsdauer  $t$  betrug 2 h; anschließende Experimente zeigten jedoch, daß die Reaktion mit stärkeren Lampen weitaus schneller durchgeführt werden kann; aus Lit. [96a].

chen Teil die  $\text{PR}_3$ -Liganden abgespalten; nur mit  $\text{PMe}_3$  entstehen größere Mengen an  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})(\text{N}_2)(\text{PR}_3)]$  [96b].

Abgesehen von Noyoris Hydrierungsexperimenten [95] mit  $\text{scCO}_2$  verliefen die meisten Versuche zur Aktivierung von  $\text{scCO}_2$  enttäuschend [97].  $\text{scCO}_2$  ist wirklich ein bemerkenswert inertes Lösungsmittel, und Jobling et al. nutzten diese Reaktionsträgheit [98] aus, um  $\text{scCO}_2$  bei der photochemischen Aktivierung von C-H-Bindungen mit Hilfe von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  einzusetzen. Die C-H-Aktivierung von Alkanen ist ein Gebiet lebhafter Forschungsaktivitäten, doch die Suche nach Lösungsmitteln, die für die Aktivierung leichter Alkane wie  $\text{CH}_4$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6$  genügend inert sind, bleibt nach wie vor ein Problem. Graham und Mitarbeiter setzten erfolgreich Fluorkohlenwasserstoffe ein [81], und Bergman und Mitarbeiter verwendeten  $\text{LXe}$  [99], aber keines dieser Lösungsmittel war ideal. Jobling et al. [98] zeigten, daß  $\text{scC}_2\text{H}_6$  in  $\text{scCO}_2$  zufriedenstellend photochemisch aktiviert werden kann. Man erkannte jedoch schnell, daß  $\text{scCO}_2$  überflüssig war, da sich die kritischen Temperaturen von  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{CO}_2$  so sehr ähneln (siehe Tabelle 1). Deshalb wurde  $\text{scC}_2\text{H}_6$  sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktant verwendet, doch die C-H-Aktivierung schritt nicht weit fort, da rasch ein photostationärer Zustand erreicht wurde (Abb. 25a). Überraschenderweise förderte die Zugabe von  $\text{H}_2$  unter hohem Druck nicht nur die Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})_2]$ , sondern auch in stark erhöhten Mengen die aktivierter C-H-Bindungen [Abb. 25b und Gl. (o)].



Weil der kritische Druck von  $\text{C}_2\text{H}_6$  beträchtlich kleiner ist als der von  $\text{CO}_2$  (siehe Tabelle 1), war es möglich, mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  unter viel höheren  $\text{H}_2$ -Drücken zu arbeiten, ohne den Grenzdruck der in Abbildung 3 dargestellten Meßzelle zu überschreiten, und

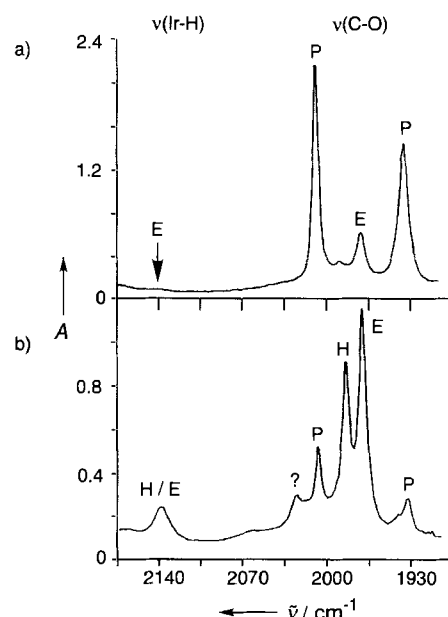
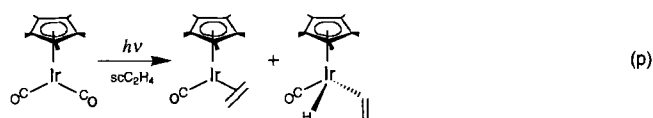


Abb. 25. FT-IR-Spektren zur Veranschaulichung der großen Wirkung von  $\text{H}_2$  auf die C-H-Aktivierung von  $\text{scC}_2\text{H}_6$  durch  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ . a) IR-Spektrum, das nach 3 Minuten UV-Bestrahlung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in  $\text{scC}_2\text{H}_6$  (68 atm) aufgenommen wurde. b) IR-Spektrum, das das auffallend unterschiedliche Ergebnis einer 10 Minuten langen UV-Photolyse von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in  $\text{scC}_2\text{H}_6$  (50 atm), dem  $\text{H}_2$  bis zu einem Gesamtdruck von 179 atm beigemischt wurde, zeigt. Die Banden sind wie folgt bezeichnet: E =  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)]$ ; H =  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})_2]$ ; P = restliches  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ ; ? = ein nicht identifiziertes, labiles Photoprodukt; aus Lit. [98].

sogar nahezu äquimolare Konzentrationen von  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  in der Lösung zu erreichen. Der Einfluß von  $\text{H}_2$  auf die C-H-Aktivierung ist eher chemischer als physikalischer Natur: hohe  $\text{H}_2$ -Drücke haben keine Wirkung; Experimente mit  $\text{D}_2$  zeigten, daß kein Deuterium in  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})(\text{Et})]$  eingebaut wurde. Schrittweise durchgeführte Experimente in  $\text{scCO}_2$  (Zugabe von  $\text{H}_2$  unter Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})_2]$ , gefolgt von der  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Addition) belegten, daß die C-H-Aktivierung durch  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})_2]$  effektiver ist als durch  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  selbst. Der Grund dafür bleibt unklar, aber der Gesamteffekt ist sehr groß.

$\text{CH}_4$  hat eine kritische Temperatur von 190.5 K, die deutlich niedriger als die von  $\text{C}_2\text{H}_6$  ist. Dennoch kann man bei Raumtemperatur kleine Mengen  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in  $\text{scCH}_4$  lösen, vorausgesetzt, der Druck ist hoch genug, um eine Dichte der fluiden Phase nahe der kritischen Dichte von  $\rho_c = 0.162 \text{ g mL}^{-1}$  zu erzeugen. Diese Dichte kann bei 297 K mit einem Druck von ca. 3750 psi erreicht werden. Unter diesen Bedingungen [100] führt die UV-Bestrahlung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  zur Aktivierung von  $\text{CH}_4$  und zur Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})(\text{CH}_3)]$ , das durch Vergleich mit IR-Daten von Tieftemperatur-Matrizes identifiziert werden kann.

Bestrahlt man  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in  $\text{scC}_2\text{H}_4$ , so führt dies zu zwei Reaktionen [129]: erstens zur Substitution von CO durch  $\text{C}_2\text{H}_4$ , zweitens zur C-H-Aktivierung, bei der ein Hydrido(vinyl)-Komplex entsteht [Gl. (p)]. Wie bei den anderen C-H-Aktivierungen wurden beide Verbindungen FT-IR-spektroskopisch identifiziert.



ziert;  $\text{scC}_2\text{H}_4$  hat starke IR-Banden, die beträchtliche Bereiche des Spektrums verdecken, aber glücklicherweise weist es in jedem für die Charakterisierung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\text{H}(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_3)]$  wichtigen Gebiet, nämlich den  $\nu(\text{Ir-H})$ -,  $\nu(\text{C-O})$ -,  $\nu(\text{C=C})$ - und  $\delta(\text{C-H})$ -Bereichen eine Reihe von „Fenstern“ auf.

Diese Experimente sind nicht nur von Interesse, weil  $\text{C}_2\text{H}_6$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$  aktiviert, sondern auch weil die Reaktionsprodukte isoliert werden können. Die Isolierung der Produkte von C-H-Aktivierungs-Experimenten war in herkömmlichen Lösungsmitteln ein nicht unerhebliches Problem. Versuche, das Lösungsmittel zu entfernen, führen häufig zur Zersetzung der Verbindung. Im Gegensatz dazu fallen feste Verbindungen aus überkritischen Lösungen aus, wenn man den aufgeprägten Druck erniedrigt. Abbildung 26 zeigt, wie man das Produkt kontrol-

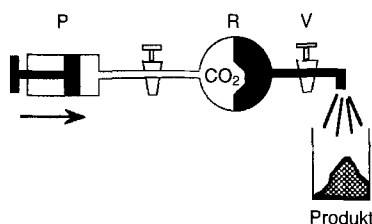


Abb. 26. Schematische Darstellung, wie eine kleine Menge an Reaktionsprodukt aus einer Zelle R (wie der in Abb. 3 gezeigten) erhalten werden kann. Eine Spritzenpumpe (syringe pump) P drückt  $\text{scCO}_2$  durch das System, um das Reaktionsgemisch (schwarz gezeichnet) durch ein Überdruckventil V auszuspülen. Die Druckabnahme über das Überdruckventil verursacht, daß die gelösten Feststoffe aus der Lösung ausfallen und gewonnen werden können.

liert ausfällen kann, indem man  $\text{scCO}_2$  in die Apparatur einpumpt, um deren Inhalt durch ein Überdruckventil auszuspülen<sup>[93a]</sup>. Auf diese Weise konnte genügend  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\text{H}(\text{R})]$  ( $\text{R} = \text{Et}$  oder  $\eta^1\text{-C}_2\text{H}_3$ ) isoliert werden, um die bereits IR-spektroskopisch bestimmte Struktur mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigen zu können. Auch können die Verbindungen in  $\text{scXe}$  wieder aufgelöst werden, um IR-Spektren zu erhalten, die frei von störenden IR-Absorptionen des Lösungsmittels sind<sup>[129]</sup>. Dieses Verfahren, ein Produkt aus überkritischen Phasen auszufällen, ist ein zentrales Merkmal der Miniatur-Durchflußmeßzelle, die zur Zeit für kontinuierliche Reaktionsführungen in überkritischen fluiden Phasen entwickelt wird.

Die IR-Spektroskopie kann natürlich für das Verfolgen von weit mehr Umsetzungen als nur Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen eingesetzt werden. Buback beschreibt eine Reihe von Anwendungen, in denen IR- und NIR-Spektroskopie zur Verfolgung von Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden<sup>[4]</sup>. Saito und Mitarbeiter<sup>[101]</sup> berichteten kürzlich über die Verwendung der IR-Spektroskopie zur Beobachtung der Diels-Alder-Reaktion zwischen Isopren und Methylacrylat, das relativ intensive  $\nu(\text{C=O})$ -Banden aufweist. Tatsächlich haben die meisten Edukt/Produkt-Kombinationen mit hoher Wahrscheinlichkeit Absorptionsbanden im mittleren IR-Bereich, die für die spektroskopische Beobachtung geeignet sind. Der besondere Vorteil der IR-Spektroskopie bei diesen Reaktionen liegt jedoch sowohl in ihrer auf den  $\nu(\text{C-O})$ -Banden beruhenden hohen Empfindlichkeit als auch in der Möglichkeit, vorher unbekannte Verbindungen alleine anhand ihrer IR-Spektren mit einem beträchtlichen Maß an Sicherheit zu charakterisieren.

## 8. Reaktionen mit überkritischen fluiden Phasen in präparativem Maßstab

Das höchste Ziel vieler Chemiker ist die Nutzung neuer Techniken zur Herstellung neuer Verbindungen in präparativem Maßstab. Die meisten der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Reaktionen und Prozesse wurden jedoch in verdünnten Lösungen und in relativ kleinem Maßstab durchgeführt. Diese Reaktionen müssen deshalb auf einen größeren Maßstab übertragen werden. Will man diese metallorganischen Reaktionen in überkritischen fluiden Phasen in einem größeren Maßstab ausführen, so spielt die Schwingungsspektroskopie eine Schlüsselrolle.

Abgesehen von Sicherheitserwägungen ergeben sich bei überkritischen Reaktionen in größerem Maßstab eine Vielzahl ungewöhnlicher Schwierigkeiten. Die meisten Substrate haben weit höhere kritische Temperaturen als  $\text{CO}_2$ , und zur Aufrechterhaltung überkritischer Bedingungen müssen die Umsetzungen deshalb entweder in sehr verdünnter Lösung oder bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Verdünnte Lösungen verhindern jedoch große Produktmengen, es sei denn, der Reaktor ist extrem groß. Hohe Temperaturen sind oft unerwünscht, da sie die Zersetzung labiler Reaktionsprodukte bewirken können. Auch treten viele der interessanteren Erscheinungen, die mit überkritischen fluiden Phasen verbunden sind, relativ nahe am kritischen Punkt auf (siehe Abb. 18). Ändert sich während des Fortschreitens der Reaktion die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs und damit der kritische Punkt, macht dies die Aufrechterhaltung der erwünschten nahkritischen Reaktionsbedingungen schwierig.

Diese Schwierigkeiten können auf ein Mindestmaß reduziert, wenn nicht sogar vollkommen beseitigt werden, wenn ein kontinuierlicher Durchflußreaktor eingesetzt wird, da an jedem beliebigen Punkt eines solchen Reaktors die Zusammensetzung während der gesamten Reaktion konstant bleibt. Auch bietet sich die gasähnliche Natur überkritischer fluiden Phasen (niedrige Viskosität, gute Wärmeübertragung etc.) für Durchflußreaktoren geradezu an. Pickel und Steiner<sup>[102]</sup> führten als erste Durchflußreaktoren für Prozesse im industriellen Maßstab in der pharmazeutischen Industrie ein, insbesondere bei katalytischen Hydrierungen. Durch den Einsatz eines solchen Reaktors wurde bei einem bestimmten Prozeß das Reaktortvolumen im Vergleich zu den chargenweisen, diskontinuierlichen Prozessen in herkömmlichen Lösungsmitteln auf 1/250 verringert.

In Nottingham entwickeln wir Miniatur-Durchflußreaktoren für präparative Reaktionen im Labormaßstab. Unser Prototyp-Reaktor wurde für Umsetzungen in  $\text{scC}_2\text{H}_4$  konstruiert, bei denen das Fluid sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktant fungiert<sup>[103]</sup>. Abbildung 27 zeigt eine schematische Ansicht des Reaktors; eine feste metallorganische Verbindung wird in  $\text{scC}_2\text{H}_4$  gelöst, durch UV-Bestrahlung in das Produkt überführt, IR-spektroskopisch beobachtet und schließlich als feines Pulver ausgefällt – alles in einem einzigen kontinuierlichen Prozeß. Wenn die Fluidpumpe einmal läuft, wird das Edukt automatisch in das Produkt umgewandelt, während der Operator mit Hilfe der IR-Überwachung die Reaktionsbedingungen optimiert. Durch den Einsatz dieses Reaktors war es möglich, 40 mg  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4)]$  pro Stunde in mehr als

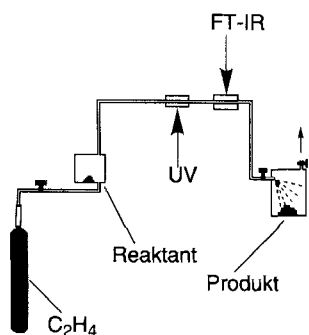
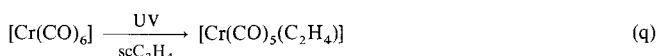


Abb. 27. Eine schematische Darstellung des für die Synthese von  $[Cr(CO)_5(C_2H_4)]$  verwendeten Durchflußreaktors [103].  $scC_2H_4$  wird durch ein Vorratsgefäß gepumpt, das festes  $[Cr(CO)_6]$  enthält, das sich dadurch in  $scC_2H_4$  auflöst. Die überkritische Lösung durchläuft dann eine UV-Bestrahlungszelle (eine modifizierte Version derjenigen aus Abb. 3), worin der Reaktant in das Produkt umgewandelt wird, anschließend durch eine IR-Zelle zur FT-IR-Verfolgung und schließlich durch ein Überdruckventil, analog Abb. 26, zum Ausfällen des Produkts als trockenen Feststoff.

80 % Reinheit direkt aus  $[Cr(CO)_6]$  und  $scC_2H_4$  zu erhalten [Gl. (q)].



Obwohl  $[Cr(CO)_5(C_2H_4)]$  in Lösung bereits bekannt war<sup>[104]</sup>, konnte es wegen der Labilität des Ethenliganden nicht isoliert werden; beim Entfernen des Lösungsmittels wurde stets der Ligand abgespalten.  $scC_2H_4$  expandiert schneller als herkömmliche Lösungsmittel verdampfen; somit muß die Lösung nicht erwärmt werden und eine hohe Konzentration des freien Liganden  $C_2H_4$  bleibt bis zu dem Moment aufrecht, in dem der Feststoff entsteht. Einmal ausgefällt, scheint  $[Cr(CO)_5(C_2H_4)]$  als Festkörper einigermaßen stabil zu sein<sup>[103]</sup>. Die relativen Intensitäten der  $\nu(C-O)$ -IR-Banden von  $[Cr(CO)_5(C_2H_4)]$  lassen darauf schließen, daß die  $C_2H_4$ -Gruppe nicht wie in **10** angeordnet, sondern wie in **9** parallel zu einem *trans*-ständigen Paar von CO-Gruppen ausgerichtet ist, wie es von Grevels und Mitarbeitern in der ähnlichen Struktur von  $[Cr(CO)_4(C_2H_4)_2]$  im Kristall gefunden wurde<sup>[104b]</sup>.



Der Erfolg mit  $[Cr(CO)_5(C_2H_4)]$  ermutigte uns, einen komplexeren Reaktor zu bauen, in dem mit einem Gemisch aus  $H_2$  und  $scCO_2$  (Abb. 28) die Diwasserstoff-Komplexe, die wir zuvor nur in spektroskopischem Maßstab hergestellt hatten (siehe Abschnitt 7), in größerem Maßstab synthetisiert und isoliert wer-

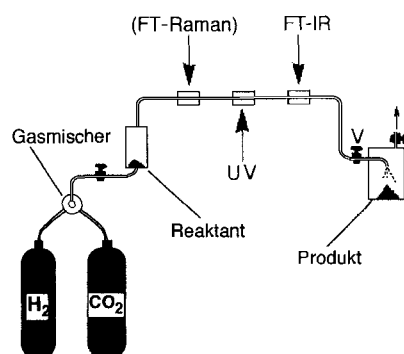
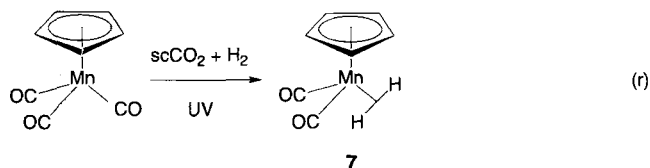


Abb. 28. Vereinfachte schematische Darstellung des für photochemische Reaktionen metallorganischer Verbindungen in  $scCO_2/H_2$ -Gemischen verwendeten Durchflußreaktors. Zu Beginn werden Hochdruck- $H_2$  und  $scCO_2$  gemischt. Danach wird die Organometallverbindung, z.B.  $[CpMn(CO)_3]$ , in dem Gemisch aufgelöst; der  $H_2$ -Gehalt kann nötigenfalls durch FT-Raman-Spektroskopie unter Verwendung der in Abb. 5c dargestellten Zelle bestimmt werden. Nach der UV-Bestrahlung wird die fluide Phase FT-IR-spektroskopisch beobachtet, und schließlich wird das Produkt, wie in den Abb. 26 und 27, durch Druckerniedrigung durch ein Hochdruckventil ausgefällt.

den sollten<sup>[105]</sup>. In diesem Fall wird der Mischungsvorgang von  $H_2$  und  $scCO_2$  in line mit FT-Raman-Spektroskopie überwacht, wobei die in Abbildung 5c gezeigte Meßzelle verwendet wird, und die Photochemie wie bereits zuvor FT-IR-spektroskopisch verfolgt. Dieser Reaktor wurde erfolgreich zur Synthese von **7**<sup>[106]</sup> eingesetzt [Gl. (r)]. Diese Verbindung, die zuvor nie iso-



liert worden war, ist bemerkenswert beständig; sie ist ein gelber Feststoff, der bei Raumtemperatur zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Dabei weist sie eine thermische Stabilität auf, die im Gegensatz zur relativen Unbeständigkeit vieler Diwasserstoff-Komplexe steht<sup>[89]</sup>.

## 9. Schlußfolgerungen

Überkritische fluide Phasen haben eine Reihe von Eigenschaften, die sich qualitativ von denen herkömmlicher Lösungsmittel unterscheiden, beispielsweise die „einstellbare“ Dichte, die hohe Löslichkeit von Gasen und die niedrige Viskosität. Da hohe Drücke bei solchen Reaktionen erforderlich sind, ist die Chemie in überkritischen fluiden Phasen notwendigerweise komplizierter als die in herkömmlichen Lösungsmitteln, obwohl die Technik für Reaktionen im Mikromaßstab zusehends einfacher wird. Wir möchten den Leser jedoch daran erinnern, daß in der Vergangenheit durch zu optimistische Veröffentlichungen und Patente falsche Erwartungen geweckt wurden. Es gibt viele Dinge, die überkritische Fluide nicht leisten können. Sie sind keine magischen Lösungsmittel, die auch Stoffe lösen können, die bisher allen anderen Lösungsversuchen widerstanden. Natürlich gibt es immer Überraschungen, beispielsweise die Fähigkeit von  $scCO_2$ , fluorierte Polymere zu lösen, aber diese Fälle sind Ausnahmen. In ähnlicher Weise unterliegt auch das Verhalten überkritischer fluider Phasen den grundlegenden Gesetzen der Thermodynamik, wenngleich die andersartigen Solvationseigenschaften die genaue Energetik eines Vorgangs verändern können. Dennoch ist es wichtig, diejenigen Gebiete der Chemie einzugrenzen, denen die besonderen Eigenschaften überkritischer fluider Phasen wirkliche Vorteile bescheren. Glücklicherweise haben diagnostische Möglichkeiten und Labortechniken mittlerweile einen Stand erreicht, mit dem Chemiker ihre Untersuchungen systematisch durchführen können.

Diese Übersicht hat gezeigt, daß die Schwingungsspektroskopie in sehr vielfältigen Bereichen der Chemie in überkritischen Fluiden bereits eine bedeutende Rolle spielt, und diese Bereiche werden sich in der Zukunft noch ausweiten. Auf manchen Gebieten hat die Spektroskopie zentrale Bedeutung für die gesamte Untersuchung, während sie auf anderen Gebieten nur die Mittel für die Optimierung des Prozesses zur Verfügung stellt. Bei der Auswahl unserer Beispiele haben wir nicht versucht, enzyklopädische Vollständigkeit zu erreichen; vielmehr hoffen wir, eine große Anzahl von Anwendungen beschrieben zu haben, um es

jedem einzelnen Leser zu ermöglichen zu entscheiden, ob solche Messungen sein eigenes, spezielles Problem lösen könnten. Es ist jedoch wichtig zu betonen, daß wir die in Bubacks Übersicht<sup>[4]</sup> behandelten Themen größtenteils ausgespart haben. Ebensovwenig haben wir die Anwendungsmöglichkeiten der UV/Vis-Spektroskopie oder wichtige Gebiete der Chemie in überkritischen fluiden Phasen, in denen die Möglichkeiten der Schwingungsspektroskopie noch nicht voll genutzt wurden, nicht behandelt. Überkritische fluide Phasen ermöglichen beispielsweise den Einsatz von Enzymen in im wesentlichen nichtwäßriger Umgebung für Reaktionen wie die Veresterung<sup>[107]</sup>. Sievers und Mitarbeiter haben gezeigt, daß überkritische fluide Phasen auch für die Abscheidung dünner Filme und Überzüge sehr vielversprechend sind, weil sie Lösungsmittel, die Rückstände hinterlassen oder den gebildeten Film verunreinigen könnten, vermeiden<sup>[108]</sup>. Außerdem vergrößert das Lösungsvermögen überkritischer fluider Phasen den Bereich möglicher Precursor-Substanzen für MOCVD (Metal Organic Vapour Deposition), da die Verbindungen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in die Gasphase gebracht werden können<sup>[109]</sup>. Lynch und Mitarbeiter fanden, daß mit scCO<sub>2</sub> von dünnen Filmen, die ursprünglich naßchemisch abgeschieden wurden, das Lösungsmittel entfernt werden kann, ohne die Filme zu verändern oder zu beschädigen<sup>[110]</sup>. Schließlich haben wir auch die chemischen Möglichkeiten fluider Phasen mit kritischen Punkten bei ziemlich hohen Temperaturen nicht beschrieben. Beispielsweise zeigte eine neuere Arbeit von Wood et al., daß zuvor unbekannte Thiometall-Komplexe auf relativ einfache Weise aus K<sub>2</sub>S<sub>4</sub> und [W(CO)<sub>6</sub>] in überkritischem Ethylendiamin (*T*<sub>c</sub> = 320 °C) synthetisiert werden können<sup>[111]</sup>.

Wir hoffen, daß unsere Übersicht aufgezeigt hat, wieviele Grenzen der traditionellen Chemie, sei es Analytik, Spektroskopie, Polymer- oder Synthesechemie, bezüglich der Chemie überkritischer fluider Phasen verschwimmen oder, wie die Flüssigkeits/Gas-Phasengrenze, sogar vollständig verschwinden können. Die Erforschung der überkritischen Phasen sollte nicht als Domäne der Physikochemiker und Chemieingenieure betrachtet werden. Wenn Chemiker mit Wissenschaftlern, die sich mit überkritischen Phasen befassen, z.B. Fox und Johnston, zusammengearbeitet haben, war das Ergebnis stets äußerst erfolgreich<sup>[40]</sup>. Mittlerweile gibt es überall Laboratorien mit Sachverstand für die Handhabung überkritischer fluider Phasen, und präparativ tätigen Chemikern empfehlen wir dringend, mit diesen eine Zusammenarbeit anzustreben. Dabei wird eine aufregend neue Wissenschaft hervorgehen.

*Wir danken unseren Mitarbeitern, Kollegen und Technikern in Nottingham sowie unseren Partnern in Großbritannien und Übersee für ihren Beitrag zu unseren, in diesem Aufsatz dargestellten Arbeiten. Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bei EPSRC Chemistry and Clean Technology (Grant GR/H95464, GR/J95065), den EC-Human-Capital-and-Mobility-and-COST-Programmen, der Volkswagen-Stiftung, Perkin-Elmer, BP International, BP Chemicals, Zeneca, dem Nato-Laboratory-Linkage-Programm und besonders bei der Royal Society für die Gewährung eines Leverhulme-Senior-Research-Stipendiums (M. P.), eines University-Research-Stipendiums (S. M. H.) und eines Visiting-Stipendiums (S. G. K.).*

Eingegangen am 6. Juli 1994 [A 72]

Übersetzt von Dr. Manuela Reichert, Tübingen

- [1] M. A. McHugh, V. J. Krukons, *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- [2] a) *Supercritical Fluid Technology* (Hrsg.: F. V. Bright, M. E. P. McNally) (ACS Symp. Ser. 1992, 488); b) *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents* (Hrsg.: M. B. King, T. R. Bott), Chapman & Hall, Glasgow, 1993.
- [3] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* 1991, 69, 26.
- [4] M. Buback, *Angew. Chem.* 1991, 103, 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 641.
- [5] a) *Supercritical Fluid Science and Technology* (Hrsg.: K. P. Johnston, J. M. L. Penninger) (ACS Symp. Ser. 1989, 406); b) *Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: E. Kiran, J. F. Brennecke) (ibid. 1993, 541); c) *Supercritical Fluids – Fundamentals for Applications* (Hrsg.: E. Kiran, J. M. H. Sengers) (NATO ASI Ser. Ser. E 1994, 273).
- [6] Siehe C. J. Gregg, F. P. Stein, C. K. Morgan, M. Radosz, *J. Chem. Eng. Data* 1994, 39, 219.
- [7] W. F. Sherman, A. A. Stadtmüller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research*, Wiley, London, 1987.
- [8] R. Whyman in *Techniques for Vibrational Spectroscopic Measurements under High Pressures, in Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy* (Hrsg.: H. L. Willis), Wiley, London, 1987, S. 281.
- [9] W. H. Beattie, W. B. Maier, R. F. Holland, S. M. Freund, B. Stewart, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1978, 158, 113.
- [10] a) M. O. Bulanin, *J. Mol. Struct.* 1973, 19, 59; b) V. V. Bertsev in *Molecular Cryospectroscopy, Advances in Spectroscopy* (Hrsg.: R. J. H. Clark, R. E. Hester), Wiley, London, 1994, Kap. 1.
- [11] S. Kim, K. P. Johnston, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 1206.
- [12] M. A. Healy, T. J. Jenkins, M. Poliakoff, *TrAC Trends Anal. Chem. Pers. Ed.* 1991, 10, 92.
- [13] G. G. Yee, J. L. Fulton, J. P. Blitz, R. D. Smith, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 1403.
- [14] a) S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, J. M. Whalley in *Proc. Int. Symp. Supercrit. Fluids* (Hrsg.: M. Perrut), Société Française de Chimie, Paris, 1988, S. 967; b) S. M. Howdle, M. Poliakoff, *Supercritical Fluids – Fundamentals for Applications* (Hrsg.: E. Kiran, J. M. H. Sengers) (NATO ASI Ser. Ser. E 1994, 273, 527).
- [15] a) A. I. Cooper, M. Poliakoff, unveröffentlicht; b) S. G. Kazarian, A. I. Cooper, M. Poliakoff, *Opt. Spectrosc.* 1994, 76, 242.
- [16] Siehe S. Ikawa, Y. Fujita, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 10 607.
- [17] D. Ben-Amotz, F. LaPlant, D. Shea, J. Gardecki, D. List, *ACS Symp. Ser.* 1992, 488, 18.
- [18] M. L. Myrick, J. Kolis, E. Parsons, K. Chilke, M. Lovelace, W. Scrivens, *J. Raman Spectrosc.* 1994, 25, 59.
- [19] S. M. Howdle, K. Stanley, V. K. Popov, V. N. Bagratashvili, *Appl. Spectrosc.* 1994, 48, 214.
- [20] a) V. N. Bagratashvili, V. K. Popov, D. G. Robertson, S. M. Howdle, M. Poliakoff, M. W. George, E. Walsh, *Third Int. Symp. Supercrit. Fluids*, Strasbourg, Frankreich, 1994, 1, 337; b) D. G. Robertson, S. M. Howdle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] T. Andrews, *Proc. R. Soc. London* 1875, 24, 455.
- [22] a) S. G. Kazarian, B. V. Lokshin, Y. M. Kimelfeld, R. B. Materikova, *Izv. Acad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 2603; b) B. V. Lokshin, S. G. Kazarian, A. G. Ginzburg, *J. Mol. Struct.* 1988, 174, 29.
- [23] M. W. Raynor, G. F. Shilstone, K. D. Bartle, A. A. Clifford, M. Cleary, B. W. Cook, *J. High Resolut. Chromatogr.* 1989, 12, 301.
- [24] V. J. Krukons, M. A. McHugh, A. J. Seckner, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2687.
- [25] S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4804.
- [26] M. Poliakoff, J. J. Turner, in Lit. [10b], Kap. 8.
- [27] J. J. Turner, M. Poliakoff, S. M. Howdle, S. A. Jackson, J. G. McLaughlin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1988, 86, 271.
- [28] A. Moustakas, E. Weitz, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 191, 264.
- [29] M. Jobling, Dissertation, University of Nottingham, UK, 1992.
- [30] R. M. Smith, *Supercritical Fluid Chromatography*, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- [31] a) *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction* (Hrsg.: M. L. Lee, K. E. Markides), Chromatography Conferences, Provo, UT, 1990; b) *Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis* (Hrsg.: J. R. Dean), Chapman & Hall, Glasgow, 1993; c) *Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography* (Hrsg.: B. Wencławski), Springer, Berlin, 1992.
- [32] a) *Hyphenated Techniques in Supercritical Fluid Chromatography and Extraction* (Hrsg.: K. Jinno) (*J. Chromatogr. Libr.* 1992, 53); b) D. L. Heglund, D. C. Tillotta, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, *Anal. Chem.* 1994, 66, 3543.
- [33] a) S. B. French, M. Novotny, *Anal. Chem.* 1986, 58, 164; b) S. V. Olesik, S. B. French, M. Novotny, *Chromatographia* 1984, 18, 489.
- [34] S. Shah, M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor, *Chromatographia* 1988, 25, 631; L. T. Taylor, E. M. Calvey, *Chem. Rev.* 1989, 89, 321.

- [35] T. J. Jenkins, G. Davidson, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1992**, 15, 819.
- [36] T. J. Jenkins, M. Kaplan, G. Davidson, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Chromatogr.* **1992**, 53, 626.
- [37] P. Morin, C. Beccard, M. Caude, R. Rosset, *HRC & CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1988**, 11, 697.
- [38] Y. Garrabos, V. Chandrasekharan, M. A. Echargui, F. Marsault-Herail, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 160, 250.
- [39] F. Salmoun, J. Dubessy, Y. Garrabos, F. Marsault-Herail, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25, 281.
- [40] B. J. Hrnjez, A. J. Mehta, M. A. Fox, K. P. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2662.
- [41] S. Akimoto, O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 209, 263.
- [42] G. G. Yee, J. L. Fulton, R. D. Smith, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6172.
- [43] Y. Yagi, H. Tsugane, H. Inomata, S. Saito, *J. Supercrit. Fluids* **1993**, 6, 139.
- [44] T. W. Zerda, X. Song, J. Jonas, *Appl. Spectrosc.* **1986**, 40, 1194.
- [45] P. Battersby, J. R. Dean, S. M. Hitchen, W. R. Tomlinson, P. M. Myers, *J. Comput. Chem.* **1994**, 15, 580.
- [46] D. A. Masten, B. R. Foy, D. M. Harradine, R. B. Dyer, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8557.
- [47] S. M. Howdle, V. N. Bagratashvili, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 215.
- [48] C. A. Eckert, B. L. Knutson, *Fluid Phase Equilib.* **1993**, 83, 93.
- [49] a) R.-S. Wu, L. L. Lee, H. D. Cochran, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 977; b) C. B. Roberts, J. E. Chateaufort, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8455; c) Y.-P. Sun, *ibid.* **1993**, 115, 3340; d) J. Zagrobelny, F. V. Bright, *ibid.* **1992**, 114, 7821; e) K. P. Johnston, S. Kim, *AIChE J.* **1987**, 33, 1603; f) J. A. O'Brien, T. W. Randolph, C. Carlier, S. Ganapathy, *ibid.* **1993**, 39, 1061; g) C. Carlier, T. W. Randolph, *ibid.* **1993**, 39, 876; h) T. W. Randolph, J. A. O'Brien, S. Ganapathy, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4173; i) A. Morita, O. Kajimoto, *ibid.* **1990**, 94, 6420; j) P. G. Debenedetti, *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42, 2203; k) P. G. Debenedetti, I. B. Petsche, R. S. Mohamed, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 52, 347.
- [50] a) J. F. Brennecke, D. L. Tomasko, J. Peshkin, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1682; b) J. F. Brennecke, C. A. Eckert, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 406, 14; c) Y. P. Sun, G. Bennett, K. P. Johnston, M. A. Fox, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1763; d) Y.-P. Sun, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 282; e) D. L. Tomasko, B. L. Knutson, J. M. Coppom, W. Windsor, B. West, C. A. Eckert, *ACS Symp. Ser.* **1993**, 541, 220; f) J. Zagrobelny, T. A. Bettis, F. V. Bright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5249; g) J. Zhang, F. V. Bright, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5633.
- [51] D. L. Tomasko, B. L. Knutson, F. Pouillot, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11823.
- [52] R. Ravi, L. E. S. deSouza, D. Ben-Amotz, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11835.
- [53] a) F. C. Knopf, X. Xu, S.-C. Yu, R. Lingle in *Second Int. Symp. Supercrit. Fluids* (Hrsg.: M. A. McHugh), Johns Hopkins University, Baltimore, **1991**, S. 154; b) C. Lienau, J. C. Williamson, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 289.
- [54] a) J. M. Walsh, M. D. Donohue, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 52, 397; b) A. I. Cooper, S. M. Howdle, C. Hughes, M. Jobling, S. G. Kazarian, M. Poliakoff, L. A. Shepherd, K. P. Johnston, *Analyst* **1993**, 118, 1111.
- [55] K. E. O'Shea, K. M. Kirmse, M. A. Fox, K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7863.
- [56] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**.
- [57] a) *Intermolecular Forces; an Introduction to Modern Methods and Results* (Hrsg.: P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers-Huyskens), Springer, Berlin, **1991**; b) A. V. Iogansen, G. A. Kurkchi, V. M. Furman, V. P. Glazunov, S. E. Odinokov, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1980**, 33, 460.
- [58] Y. Yagi, S. Saito, H. Inomata, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1993**, 26, 116.
- [59] J. Via, L. T. Taylor, F. K. Schweighardt, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1459.
- [60] J. L. Fulton, G. G. Yee, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8327.
- [61] J. L. Fulton, G. G. Yee, R. D. Smith, *ACS Symp. Ser.* **1993**, 541, 175.
- [62] R. B. Gupta, J. R. Combes, K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 707.
- [63] S. G. Kazarian, P. A. Hamley, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9069.
- [64] J. M. DeSimone, Z. Guan, C. S. Elsbernd, *Science* **1992**, 257, 945.
- [65] a) K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, R. D. Smith, *J. Supercrit. Fluids* **1991**, 4, 194; b) Y. Lin, R. D. Brauer, K. E. Laintz, C. M. Wai, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2549.
- [66] S. G. Kazarian, R. G. Gupta, M. J. Clarke, K. P. Johnston, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11099.
- [67] H. Inomata, Y. Yagi, M. Saito, S. Saito, *J. Supercrit. Fluids* **1993**, 6, 237.
- [68] V. K. Popov, J. A. Banister, V. N. Bagratashvili, S. M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Supercrit. Fluids* **1994**, 7, 69.
- [69] H. Ochel, G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 610.
- [70] S. G. Kazarian, M. Jobling, M. Poliakoff, *Mendeleev Commun.* **1993**, 148.
- [71] B. V. Lokshin, S. G. Kazarian, A. G. Ginzburg, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1988**, 333.
- [72] C. A. Eckert, D. Suleiman, C. L. Liotta, D. L. Boatwright, unveröffentlicht.
- [73] a) R. D. Smith, J. P. Blitz, J. L. Fulton, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 406, 1; b) J. P. Blitz, J. L. Fulton, R. D. Smith, *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 812; c) G. G. Yee, J. L. Fulton, R. D. Smith, *Langmuir* **1992**, 8, 377.
- [74] R. D. Smith, J. L. Fulton, J. P. Blitz, J. M. Tingey, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 781.
- [75] J. L. Fulton, J. P. Blitz, J. M. Tingey, R. D. Smith, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4198.
- [76] G. J. McMann, K. P. Johnston, S. M. Howdle, *AIChE J.* **1994**, 40, 543.
- [77] a) K. D. Bartle, A. A. Clifford, S. B. Hawthorne, J. J. Lagenfield, D. J. Miller, R. Robinson, *J. Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 143; b) K. D. Bartle, T. Boddington, A. A. Clifford, N. J. Cotton, C. J. Dowle, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2371; c) K. D. Bartle, T. Boddington, A. A. Clifford, S. B. Hawthorne, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 207.
- [78] S. M. Howdle, J. M. Ramsay, A. I. Cooper, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 541.
- [79] B. J. Briscoe, S. Zakaria, *Polymer* **1990**, 31, 440.
- [80] M. Jobling, S. M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1762.
- [81] R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2023.
- [82] A. I. Cooper, S. G. Kazarian, M. Poliakoff, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 206, 175.
- [83] a) A. J. Rest, *J. Mol. Struct.* **1990**, 222, 87; b) A. K. Campen, A. J. Rest, K. Yoshihara, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, 55, 301.
- [84] E. V. Sullenberger, S. F. Dressman, A. C. Michael, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5347.
- [85] J. J. Turner in *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and other Systems* (Hrsg.: E. Kochanski), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 113.
- [86] R. N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 361.
- [87] R. K. Upmacis, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3645.
- [88] a) R. Whyman, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 339; b) F. L'Eplattenier, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1290.
- [89] *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, New York, **1992**.
- [90] Neuerer Überblick über Silan-Komplexe: U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151.
- [91] a) A. A. Gonzalez, K. Zhang, S. P. Nolan, R. L. Vega, S. L. Mukherjee, C. D. Hoff, G. J. Kubas, *Organometallics* **1988**, 7, 2429; b) A. A. Gonzalez, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4295.
- [92] a) J. R. Wells, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2783; b) B. H. Weiller, *ACS Symp. Ser.* **1993**, 530, 164.
- [93] a) M. Poliakoff, S. M. Howdle, M. Jobling, M. W. George, *Second Int. Symp. Supercrit. Fluids* (Hrsg.: M. A. McHugh), Johns Hopkins University, Baltimore, **1991**, S. 189; b) M. W. George, M. Poliakoff, J. J. Turner, *Analyst* **1994**, 119, 551; c) S. G. Kazarian, R. B. Gupta, K. P. Johnston, M. J. Clarke, M. W. George, M. Poliakoff, *Third Int. Symp. Supercrit. Fluids*, Strasbourg, Frankreich, **1994**, 1, 343.
- [94] a) J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **1991**, 10, 1350; b) *ibid.* **1992**, 11, 585; c) J. W. Rathke, R. J. Klingler, *US-A 5198 589*, **1994**; d) R. J. Klingler, J. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4772.
- [95] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature (London)* **1994**, 368, 231.
- [96] a) S. M. Howdle, P. Grebenik, R. N. Perutz, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1517; b) J. A. Banister, M. W. George, S. Grubert, S. M. Howdle, M. Jobling, F. P. A. Johnston, S. L. Morrison, M. Poliakoff, U. Schubert, J. R. Westwell, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 129.
- [97] Eine Ausnahme ist beispielsweise die von einem Nickelkomplex katalysierte Reaktion von Hex-3-in mit  $\text{scCO}_2$ : M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **1993**, 47, 493.
- [98] M. Jobling, S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1287.
- [99] M. B. Sponsler, B. H. Weiller, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6841.
- [100] A. I. Cooper, M. Poliakoff, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [101] a) Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2293; b) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 282.
- [102] a) „Drucksachen; ein Rundgang durch das Druck- und Hydrierlabor Roche Kaiseraugst“, *Roche Magazin* **1992**, 41, 2; b) K. H. Pickel, K. Steiner, *Third Int. Symp. Supercrit. Fluids*, Strasbourg, Frankreich, **1994**, 3, 25.
- [103] J. A. Banister, S. M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1814.
- [104] a) M. F. Gregory, S. A. Jackson, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1175; b) F.-W. Grevels, J. Jacke, S. Ozkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7536; c) B. H. Weiller, E. R. Grant, *ibid.* **1987**, 109, 1252.
- [105] S. M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1099.
- [106] M. Poliakoff, J. A. Banister, P. D. Lee in *XVth Organomet. Chem. Conf.* **1994**, Brighton, Großbritannien; *Organometallics*, eingereicht.

- [107] a) S. V. Kamat, B. Iwaskewycz, E. J. Beckman, A. J. Russell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 2940; b) O. Aaltonen, M. Rantakyla, *CHEMTECH* **1991**, 240; c) A. J. Russell, E. J. Beckman, A. K. Chaudhary, *ibid.* **1994**, 33.
- [108] B. N. Hansen, B. M. Hybertson, R. M. Barkley, R. E. Sievers, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 749.
- [109] V. K. Popov, V. N. Bagratashvili, S. M. Howdle, O. A. Louchev, E. A. Antonov, G. V. Mishakov, *Third Int. Symp. Supercrit. Fluids*, Strasbourg, Frankreich, **1994**, 3, 369.
- [110] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox, T. P. Lynch, *Nature (London)* **1994**, 368, 133.
- [111] a) P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, B. Wu, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 129; b) P. T. Wood, W. T. Pennington, J. M. Kolis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 235.
- [112] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1986**.
- [113] Siehe beispielsweise: D. E. Raynie, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 3127.

Miller, R.J.D. (ed.)

## Surface Electron Transfer Processes

1995. XII, 368 pages  
with 137 figures and 3 tables.  
Hardcover. DM 128.00.  
ISBN 1-56081-036-X  
(VCH, New York)

This book gives an extensive theoretical treatment of its theme. The emphasis is on electronic coupling of molecular potentials to conducting band states. The essential role of surface electron transfer in catalysis, electrochemistry, photo imaging, and virtually all charge transfer solid state devices make this process one of the most important single chemical events.

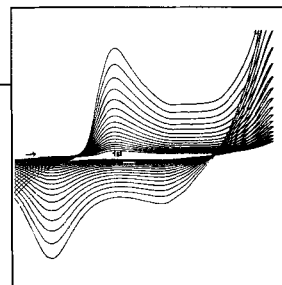
Sandifer, J. R.

## Ion-Transfer Kinetics

1995. X, 142 pages with  
38 figures and 16 tables.  
Hardcover. DM 165.00.  
ISBN 1-56081-508-6  
(VCH, New York)

In six concise, well-referenced chapters, this book covers the essentials of ion-transfer principles and applications, including computer simulation techniques for ion-transfer kinetics models.

It is addressed to chemists in academia and industry, to physical chemists and to chemical engineers.



ELECTRO  
CHEMISTRY

To order please contact your  
bookseller or:

VCH, P.O. Box 10 11 61,  
D-69451 Weinheim,  
Telefax (0) 62 01 - 60 61 84

VCH, Hardstrasse 10, P.O. Box,  
CH-4020 Basel

VCH, 8 Wellington Court,  
Cambridge CB1 1HZ, UK

VCH, 303 N.W. 12th Avenue,  
Deerfield Beach, FL 33442-1788, USA  
toll-free: 1-800-367-8249  
or fax: 1-800-367-8247

VCH, Eikow Building,  
10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku,  
Tokyo 113, Japan

