

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Stimuli-responsive Polymerpartikel für die energieeffiziente Abtrennung von Kohlenstoffdioxid

Patrick David Leonidas Werz

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf M. Hinrichsen
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Hon.-Prof. Dr. Richard W. Fischer

Die Dissertation wurde am 06.07.2016 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 10.10.2016 angenommen.

Die Neugier steht immer an erster Stelle des Problems, das gelöst werden will.

Galileo Galilei

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2012 bis Dezember 2015 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, unter der Betreuung von *Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. B. Rieger*.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung und das Vertrauen bereits als Masterstudent und anschließend während meiner Promotion im Kooperationsprojekt iC⁴ arbeiten zu dürfen bedanken. Darüber hinaus möchte ich mich für die große Freiheit, sowohl in der Interpretation der eigenen Forschungsschwerpunkte, als auch die Möglichkeit mit Kollegen interdisziplinär an neuartigen Projekten forschen zu können bedanken. Diese große Freiheit hat mich als Forscher stets gefordert eigenständig und initiativ Probleme zu lösen, ausgeprägte analytische Fähigkeiten zu entwickeln und dabei auch eigene Fehler zu machen. Aber wie ein Zitat von Brian Tracy besagt: „Es ist unmöglich, Erfolg zu haben, ohne Fehler gemacht zu haben“. Deshalb möchte ich mich für die gesamte Zeit, die ich am WACKER-Lehrstuhl verbringen durfte sowie für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen ganz herzlich bedanken.

Ferner gilt mein Dank Dr. Carsten Troll und dem Sekretariats-Team bestehend aus Frau Bauer und Frau Saul-Hubrich des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie für das gute Arbeitsklima und für die Hilfestellungen bei jeglichen Problemen technischer Art und allen bürokratischen Hindernissen, die einem als Studenten und Doktoranden im Universitätsleben zwangsläufig begegnen.

Ich bedanke mich bei allen Masteranden, Bacheloranden, Forschungspraktikanten, die unter meiner Leitung bei uns gearbeitet haben.

Dem BMBF sowie der Clariant AG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des iC⁴ Projektes (033RC1106A) und meinen Ansprechpartnern Dr. Andreas Geisbauer und Prof. Dr. Richard Fischer von der Clariant AG für die vielen fachlichen Diskussionen und Ratschläge.

Ebenfalls möchte ich mich bei allen meinen Kollegen am Lehrstuhl für die großartige Zeit bedanken. Besonders bei Rich, Peter, Igi, Bene, Alex, Tobi, Marina und Kalle. Besondere Erwähnung bedürfen unsere vielen offiziellen als auch privaten Reisen, Konferenzen, Urlaube und Feiern. Vielen Dank für eure Unterstützung, die unzähligen Diskussionen, Kaffeepausen

Danksagung

und die vielen sinnlosen Gespräche, ohne die es einfach nicht dasselbe gewesen wäre. Danke auch an alle von euch die mir bei der Korrektur meiner Arbeit geholfen haben.

Ganz besonders möchte ich mich noch bei meinen Eltern, meiner Familie und meiner Freundin Christine für ihre ungebrochene moralische Unterstützung während meiner Dissertation und die fachfremde Korrektur meiner Arbeit ganz herzlich bedanken.

Publikationsliste

[4] Altenbuchner*, P. T.; Werz*, P. D. L.; Schöppner*, P.; Adams, F.; Kronast, A.; Schwarzenböck, C.; Pöthig, A.; Jandl, C.; Haslbeck, M.; Rieger, B. *Chemistry - A European Journal* **2016**, 22, (41), 14576-14584. Next Generation Multiresponsive Nanocarriers for Targeted Drug Delivery to Cancer Cells.

[3] Werz, P. D. L.; Kainz, J.; Rieger, B. *Macromolecules* **2015**, 48, (18), 6433-6439. Thermo- and pH-Responsive Nanogel Particles Bearing Secondary Amine Functionalities for Reversible Carbon Dioxide Capture and Release.

[2] Hohlein*, I. M. D.; Werz*, P. D. L.; Veinot, J. G. C.; Rieger, B. *Nanoscale* **2015**, 7, (17), 7811-7818. Photoluminescent silicon nanocrystal-polymer hybrid materials via surface initiated reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization.

[1] Kainz, J.; Werz, P. D. L.; Troll, C.; Rieger, B. *RSC Advances* **2015**, 5, (13), 9556-9560. Temperature and CO₂ responsive polyethylenimine for highly efficient carbon dioxide release.

* Authors contributed equally

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------|--|
| AMP | 2-Amino-2-methyl-1-propanol |
| BIS | <i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid |
| CCS | Carbon capture and storage |
| CTA | Covalent tethered amine adsorbents |
| CTABr | Cetyltrimethylammoniumbromid |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en |
| DEA | Diethanolamin |
| DEAE-NIPAAm | <i>N</i> -(2-(Diethylamino)ethyl)- <i>N</i> -(3-(Isopropylamino)-3-oxopropyl)acrylamid |
| DETA | Diethylentriamin |
| DLS | Dynamische Lichtstreuung (Dynamic light scattering) |
| DMAEMA | 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylat |
| DMAPMA | Dimethylaminopropyl methacrylamid |
| DMF | Dimethylformamid |
| EDA | Ethylendiamin |
| ESPT | Excited-State Proton Transfer |
| <i>et al.</i> | et alii (und andere) |
| Gt | Gigatonnen |
| LCST | Untere kritische Lösungstemperatur (Lower critical solution temperature) |
| MAA | Methacrylsäure (Methacrylic acid) |
| MDEA | Methyldiethanolamin |
| MEA | Monoethanolamin |
| MEO ₂ MA | 2-(Methoxyethoxy)ethyl methacrylat |
| Micro-GC | Micro-Gaschromatographie |
| MTHP | <i>N</i> -Methyltetrahydropyrimidin |
| NIPAAm | <i>N</i> -Isopropylacrylamid |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie (Nuclear magnetic resonance) |
| NP | Nanopartikel |
| NVA | <i>N</i> -Vinylacetamid |
| OSA | Organically-supported amines |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|---|
| PEI | Polyethylenimin |
| pH | Negativ dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration |
| PPNs | Poröse Polymernetzwerke (Porous polymer networks) |
| RAFT | Reversible addition-fragmentation chain transfer |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| SBU | Structural building units |
| TAEA | Tris(2-aminoethyl)amin |
| TBAB | Tetrabutylammoniumbromid |
| TBAI | Tetrabutylammoniumiodid |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TEPA | Tetraethylenpentamin |
| TETA | Triethylentetramin |
| THPSt | Amidinhalten Monomer |
| TMPMAm | <i>N</i> -(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl) methacrylamid |
| TRIS | Tris(hydroxymethyl)aminomethan |
| TRIS | Tris(hydroxymethyl)-aminomethan |
| UCST | Obere kritische Lösungstemperatur (Upper critical solution temperature) |
| VPTT | Volumenphasenübergangstemperatur (Volume phase transition temperature) |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Theoretischer Teil | 3 |
| 2.1 | Die Abtrennung und Wiederverwertung von CO ₂ | 3 |
| 2.2 | Technologien zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid..... | 5 |
| 2.3 | Sorbentien für die Abtrennung von CO ₂ | 9 |
| 2.3.1 | Flüssige Absorbentien | 9 |
| 2.3.2 | Ionische Flüssigkeiten | 12 |
| 2.3.3 | Anorganische Materialien | 13 |
| 2.3.4 | Organisch-Anorganische Hybridmaterialien..... | 14 |
| 2.3.5 | Metal-Organic-Frameworks (MOFs)..... | 17 |
| 3 | Aufgabenstellung | 19 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 21 |
| 4.1 | CO ₂ -responsive Polymere als Absorptionsmaterialien für Kohlenstoffdioxid..... | 21 |
| 4.1.1 | Einführung in die Chemie der stimuli-responsiven Polymere | 21 |
| 4.1.2 | Das Phasenverhalten von Polymerlösungen | 22 |
| 4.1.3 | Der physikalische Hintergrund des LCST-Effekts..... | 23 |
| 4.1.4 | Wichtige Vorarbeiten für die CO ₂ -Abtrennung mittels stimuli-responsiver Polymere..... | 26 |
| 4.1.5 | Die Stabilität der Kohlensäure und deren Zerfall in wässriger Lösung | 37 |
| 4.1.6 | Der Reaktionsmechanismus für die Speicherung und Freisetzung von Kohlenstoffdioxid mittels stimuli-responsiver Polymere | 40 |
| 4.1.7 | Die Synthese des aminhaltigen Monomers (TMPMAm) sowie die Polymerisation zu Nanogelpartikeln | 45 |
| 4.1.8 | Messergebnisse der Nanopartikel (NP)..... | 46 |
| 4.2 | Reversible Photosäuren für die energieeffiziente Freisetzung von CO ₂ aus wässriger Lösung..... | 63 |
| 4.2.1 | Photoinduzierte Prozesse für die energieeffiziente Freisetzung von CO ₂ | 63 |
| 4.2.2 | Theoretische Grundlagen der reversiblen Photosäuren..... | 64 |
| 4.2.3 | Reversible Photosäuren in wässriger Lösung..... | 67 |
| 4.2.4 | Reversible Photosäuren im Zwei-Phasen-System..... | 73 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5 | Ausblick | 78 |
| 6 | Zusammenfassung | 79 |
| 7 | Summary | 83 |
| 8 | Experimenteller Teil | 86 |
| 8.1 | Allgemeiner Teil | 86 |
| 8.1.1 | Vorbemerkungen | 86 |
| 8.1.2 | Lösungsmittel | 86 |
| 8.1.3 | Trocknung und Aufreinigung Monomeren und Reagenzien..... | 86 |
| 8.1.4 | Dialyse von Polymeren | 87 |
| 8.1.5 | Analytik | 87 |
| 8.2 | Synthesvorschriften | 90 |
| 8.2.1 | N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)methacrylamid | 90 |
| 8.2.2 | Poly(N-isopropylacrylamid-co-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) methacrylamid) (NPs) | 91 |
| 8.2.3 | 3,4,6-Trichloro-2-(phenyldiazenyl)phenol | 92 |
| 8.2.4 | 3,4,6-Trichloro-2-(p-tolyldiazenyl)phenol | 93 |
| 8.2.5 | 2-(4-Nitrobenzyl)isoindolin-1,3-dion | 94 |
| 8.2.6 | 2-(4-Aminobenzyl)isoindolin-1,3-dion | 95 |
| 8.2.7 | 2-[4-((2,3,5-Trichloro-6-hydroxyphenyl)diazenyl)benzyl]-isoindolin-1,3-dion | 96 |
| 8.2.8 | 3-(2,3,3-Trimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat..... | 97 |
| 8.2.9 | 3-(2-(2-Hydroxystyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat | 98 |
| 8.2.10 | 3-(2-(2-Hydroxy-3,5-dimethylstyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1- yl)propan-1-sulfonat | 99 |
| 8.2.11 | 3-(2-(2,4-Dihydroxystyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1- sulfonat | 100 |
| 8.2.12 | 4-Formyl-3-hydroxyphenyl acrylat | 101 |
| 8.2.13 | 3-(2-(4-(Acryloyloxy)-2-hydroxystyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1- yl)propan-1-sulfonat | 102 |
| 8.2.14 | 2-(2-Hydroxystyryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodid | 103 |
| 8.2.15 | 4,4,4-Trifluoro-3-hydroxy-3-phenylbutan-2-on | 104 |
| 8.2.16 | 2-Dicyanomethylen-3-cyano-4-methyl-5-phenyl-5-perfluoromethyl-2,5- dihydrofuran | 105 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 8.2.17 | 2-(3-Cyano-4-(2-hydroxystyryl)-5-phenyl-5-(trifluoromethyl)furan-2(5H)-yliden)malononitril | 106 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 107 |

1 Einleitung

Die globalen, anthropogenen Emissionen von Kohlenstoffdioxid sind in den letzten Jahren weiter kontinuierlich gestiegen und haben im Jahr 2014 einen neuen Höchstwert von über 35 Gigatonnen (Gt) von produziertem CO₂ erreicht.¹ Allein China und die USA sind zusammen für 44% der globalen Emissionen verantwortlich. Deutschland hat im letzten Jahr mit einem Ausstoß von 800 Millionen Tonnen an Kohlenstoffdioxid einen Gesamtanteil von 2.3% beigetragen.¹ Dabei konnten allerdings in Deutschland in den letzten Jahren nur minimale Einsparungen erreicht werden und die jährlich produzierte Menge an Kohlenstoffdioxid schwankte um die Marke von 800 Millionen Tonnen. Die Bundesregierung hat sich jedoch dazu verpflichtet die Emissionen von Kohlenstoffdioxid bis zum Jahr 2020 gegenüber dem Jahr 1990 um mindestens 40% zu senken.² Dies bedeutet, dass der jährliche Ausstoß von CO₂ auf ungefähr 640 Millionen Tonnen sinken muss. Darüber hinaus soll die Produktion an CO₂ bis zum Jahr 2050 weiter, auf mindestens 80% gegenüber dem Jahr 1990 gesenkt werden, was dann wiederum nur noch einer Menge von 210 Millionen Tonnen entspricht. Dies soll vor allem durch den Ausbau erneuerbarer Energien und eine Steigerung der Energieeffizienz erreicht werden, was angesichts der momentanen Entwicklungen jedoch als sehr ambitioniert angesehen werden kann. Die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre ist durch den weltweiten Ausstoß an Treibhausgasen bereits auf einen Wert von knapp 400 ppm gestiegen, wodurch inzwischen ein Anstieg um circa 100 ppm seit Beginn der industriellen Entwicklung erreicht ist (Abbildung 1).^{3, 4}

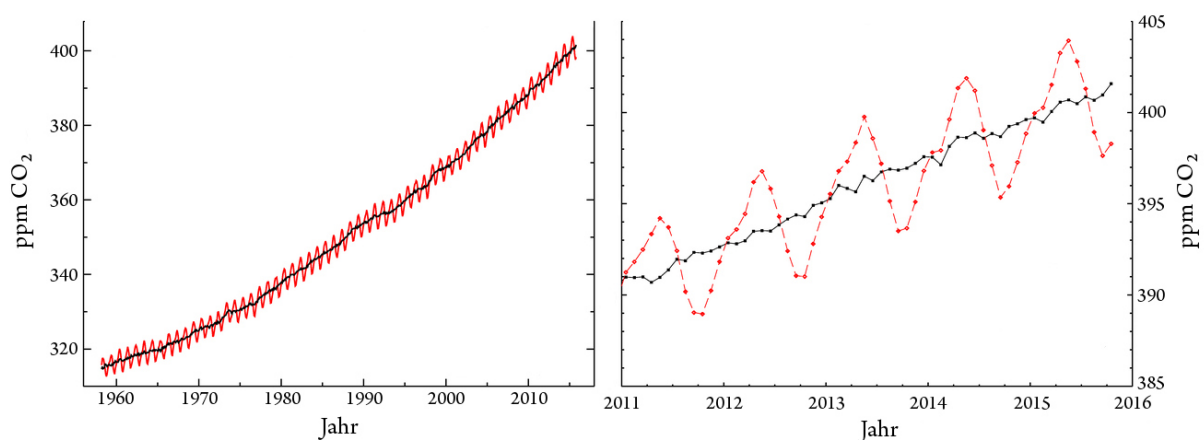


Abbildung 1: Anstieg der CO₂ Konzentration am Vulkan Mauna Loa (3400m) auf Hawaii, gemessen durch das Scripps Institution of Oceanography und das NOAA Earth System Research Laboratory.³

Der Großteil dieser anthropogenen Emissionen ist dabei auf die Verbrennung von fossilen Rohstoffen wie Kohle, Gas und Erdöl sowie auf die Brandrodung von Wäldern zurückzuführen.⁵ Kohlenstoffdioxid ist wie Methan, Distickstoffmonoxid, Fluorkohlenwasserstoffe oder Wasserdampf ein Treibhausgas, welches einen Teil der vom Boden abgegebenen Infrarotstrahlung absorbiert und wiederum als Wärmestrahlung auf die Erde zurückreflektiert. Dieses natürliche Gleichgewicht wird durch den Eingriff des Menschen und den zusätzlichen Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre gestört und führt zu einer globalen Erwärmung. Ein möglicher Ansatzpunkt zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen ist daher die Abtrennung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Abtrennung und Wiederverwertung von CO₂

Durch den immer weiter steigenden CO₂-Ausstoß und der damit verbundenen Änderung des Klimas, muss die Produktion von Kohlenstoffdioxid verringert werden. 80% der erzeugten Energie stammt aus fossilen Brennstoffen, wobei die Stromgewinnung aus Braun- und Steinkohle im Strommix innerhalb Deutschlands auf 43% angestiegen ist. Dadurch wurden die Einsparungen, die durch den Ausbau der erneuerbaren Energien erreicht wurden, teilweise wieder aufgehoben.⁶ Dies liegt vor allem daran, dass hauptsächlich klimafreundliche Atomkraftwerke, bezogen auf deren Ausstoß an Treibhausgasen, durch regenerative Energien und Kohlekraftwerke ersetzt wurden. Da der Verbrauch von fossilen Brennstoffen aber weiter gewachsen ist, muss sowohl die Stromerzeugung aus Kohle kritisch hinterfragt werden, als auch die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid in besonderem Maße vorangetrieben werden. Dabei kann CO₂ zum Beispiel aus Rauchgasen abgetrennt und an geeigneten Orten gelagert werden (carbon capture and storage, CCS). CCS hat das Potential CO₂ Emissionen in der Zukunft um 20% zu reduzieren.⁷ Entsprechende Anlagen für die CCS-Prozesse befinden sich bereits in der Erprobungsphase und werden für die Vergrößerung auf in der Praxis relevante Größen weiterentwickelt. Jedoch wird eine weitverbreitete großvolumige Anwendung von CCS nicht vor dem Jahr 2030 erwartet.⁸ Durch die kritische Risikobewertung, die hohen Kosten sowie die nicht kalkulierbaren langfristigen Risiken ist die Akzeptanz in der Bevölkerung jedoch stark gesunken und der Ausbau großer CCS Kapazitäten in Deutschland mehr als fraglich geworden. Kohlenstoffdioxid ist aber auch ein immer wichtigeres Syntheseäquivalent in der chemischen Industrie und kann so wieder in die Wertschöpfungskette zurückgeführt werden. Seine großen Vorteile sind, dass es ungiftig, in großem Maßstab vorhanden und relativ kostengünstig ist.

Als C₁ Baustein eignet sich CO₂ sowohl für die Synthese von Spezial- als auch Basischemikalien. Daher könnte es als Ersatz für toxische Rohstoffe wie Phosgen eingesetzt werden oder als Hilfsmittel zur Ausbeutung von Ölfeldern dienen (Enhanced oil recovery, EOR).⁹ Ein nicht unerheblicher Teil des CO₂ bleibt gleichzeitig in den unterirdischen Ölfeldern. CO₂ wird aufgrund seiner besonderen physikalischen Eigenschaften auch für die Extraktion von beispielsweise Koffein aus Kaffee oder für die Gewinnung von essentiellen Ölen benutzt. Dafür wird superkritisches CO₂ verwendet, das durch die Anwendung in diesen Verfahren

jedoch nicht verbraucht wird. Die Nutzung in der Lebensmittelindustrie für die Herstellung von Mineralwasser hat ebenfalls keinen Nettoverbrauch von CO₂ zur Folge.

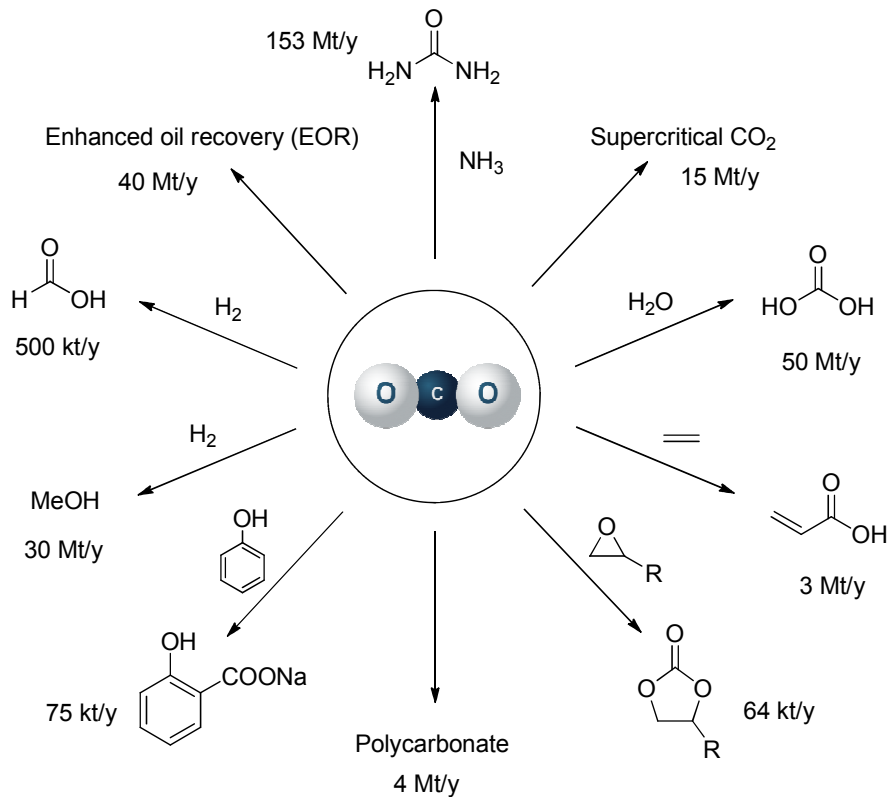


Abbildung 2: Verwendung von CO₂ als Ausgangsbasis für die Herstellung von Spezial- und Basischemikalien.

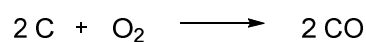
Jedoch kann Kohlenstoffdioxid auch für die Produktion neuer Materialien wie Polycarbonate verwendet werden. Der größte Verbrauch an CO₂ stellt die Herstellung von Harnstoff mit 153 Megatonnen im Jahr 2011 dar (Abbildung 2).¹⁰ Anorganische Carbonate, Methanol, sowie die Erzeugung von Salicylsäure und cyclischen Carbonaten sind weitere wichtige Produkte, die aus CO₂ synthetisiert werden.^{4, 11} Die Gesamtmenge an Kohlenstoffdioxid, die durch die Verwendung als Rohstoff verbraucht wird, ist jedoch kaum relevant gegenüber dem jährlichen Ausstoß aus der Verbrennung von fossilen Rohstoffen. Nichtsdestotrotz können diese Anwendungen die ökonomischen Gesichtspunkte für die Abtrennung von CO₂ entscheidend verbessern und durch ein größeres Angebot an CO₂ wird dieses als Rohstoff erheblich günstiger. In deren Folge können die daraus hergestellten Produkte ebenfalls im Preis sinken und dadurch wettbewerbsfähig oder überhaupt erst angeboten werden.

2.2 Technologien zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid

Damit CO₂ als kostengünstiges Ausgangsmaterial zur Verfügung steht, wird eine effiziente Abscheidung aus Rauchgasströmen oder anderen Quellen benötigt. Dabei gibt es vier grundlegende Technologien, mit denen das Kohlenstoffdioxid nach der Verbrennung der fossilen Brennstoffe abgetrennt werden kann. Das sind zum einen die CO₂ Sequestrierung aus Industrieprozessen, die pre-combustion Abtrennung, das Oxyfuel-Verfahren und die Abscheidung mittels des post-combustion-Verfahrens.

Die Abtrennung von CO₂ aus Industrieprozessen findet schon seit vielen Jahren statt, auch wenn es nach der Entfernung aus den Gasströmen bisher in die Atmosphäre zurückgeführt wurde, da es keinen Bedarf zur Speicherung gab. Beispiele hierfür sind die Aufreinigung von Erdgas und die Produktion von Synthesegas, das wiederum für die Herstellung von Ammoniak, Alkoholen und in weiteren Prozessen verwendet werden kann. Diese Verfahren sind den Methoden der pre-combustion-Abtrennung sehr ähnlich. Andere Industriezweige wie die Stahl- und Zementindustrie sind für einen großen Teil des CO₂ Ausstoßes aus Industrieprozessen verantwortlich. Alleine die Herstellung von Zement umfasst ungefähr 7% der weltweiten Kohlenstoffdioxidemissionen.⁵ Diese Gasströme könnten mit Hilfe der Technologien der pre- und post-combustion, oder der Oxyfuel-Technologie zumindest teilweise abgetrennt werden und würden eine nicht unerhebliche Reduktion der CO₂-Emissionen bedeuten.

Im Prozess der pre-combustion Abtrennungsmethode wird der Brennstoff mit Sauerstoff bzw. Luft hauptsächlich zu Synthesegas umgesetzt, welches aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff besteht (Schema 1).



Schema 1: Partielle Oxidation von Kohlenstoff bei hohen Temperaturen mit reinem Sauerstoff.

Kohlenstoffmonoxid wird dann mit Wasserdampf in einem Wassergas-Shift Reaktor mit Eisenkatalysatoren zu Kohlenstoffdioxid und weiterem Wasserstoff umgesetzt (Schema 2).



Schema 2: Wassergas-Shift Gleichgewicht indem Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden kann.

Das CO₂ wird anschließend mittels physikalischer und chemischer Absorption bei hohen Drücken abgetrennt und der Wasserstoff beispielsweise für die Stromproduktion durch die

Verbrennung in Gasturbinen oder einem anderen Zweck zugeführt. Kraftwerke, die diese Technologie der Kohlenstoffdioxidabtrennung verwenden, sind mit einem Anteil von lediglich 0.1% der weltweiten Kraftwerksleistung verschwindend gering. Die Technologie wird jedoch strategisch immer wichtiger und kann besonders für Industrieprozesse angewendet werden. Der schematische Aufbau eines Kraftwerks mit einer Abtrennung von CO₂ durch das pre-combustion Verfahren ist in Abbildung 3 dargestellt.

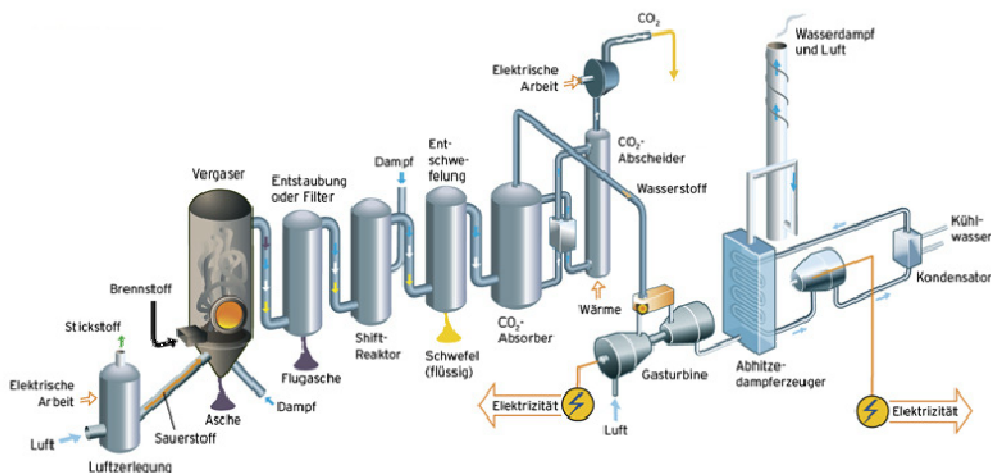


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Kraftwerksprozesses mit einer CO₂-Abtrennung nach der pre-combustion Technologie.¹²

Im Oxyfuel-Verfahren wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt, was dazu führt, dass die Abgasströme hauptsächlich aus Wasser und Kohlenstoffdioxid bestehen. CO₂ kann aus dem Gasstrom direkt und einfach abgetrennt und in einem weiteren Schritt komprimiert werden. Im realen Prozess können nach Abtrennung des Wassers Konzentrationen von 90% CO₂ erreicht werden, wobei die restlichen Rauchgaskomponenten aus Sauerstoff, Argon, geringe Restmengen an Stickstoff, Schwefel- und Stickoxide sowie Wasserdampf bestehen. Der große Wirkungsgradverlust entsteht in diesem Prozess durch die Herstellung des reinen Sauerstoffs. Dieser wird bisher über das Linde-Verfahren erhalten, welches die Auftrennung von Luft in seine Einzelbestandteile ermöglicht. Durch die energieintensive Herstellung des Sauerstoffs entspricht der Wirkungsgrad dieser Kraftwerke in etwa dem von Kohlekraftwerken mit einem zugeschalteten Aminwäscheprozess.¹³ Es gibt aber eine Reihe von Entwicklungen zur Erzeugung von Sauerstoff, die in Zukunft den Wirkungsgrad erhöhen können. Die vielversprechendste Methode ist dabei die Produktion von Sauerstoff mit Hilfe von Hochtemperaturmembranen aus Keramik. Dadurch würde der sehr energieintensive Prozess der

Luftverflüssigung durch das Linde-Verfahren entfallen. Wenn in Zukunft die CO₂-Sequestrierung immer wichtiger wird, ist diese Art der Abscheidung ein überaus aussichtsreiches Modell für zukünftige Kraftwerke. Die graphische Darstellung eines Kraftwerksprozesses mit dem Oxyfuel-Verfahren ist in Abbildung 4 dargestellt.

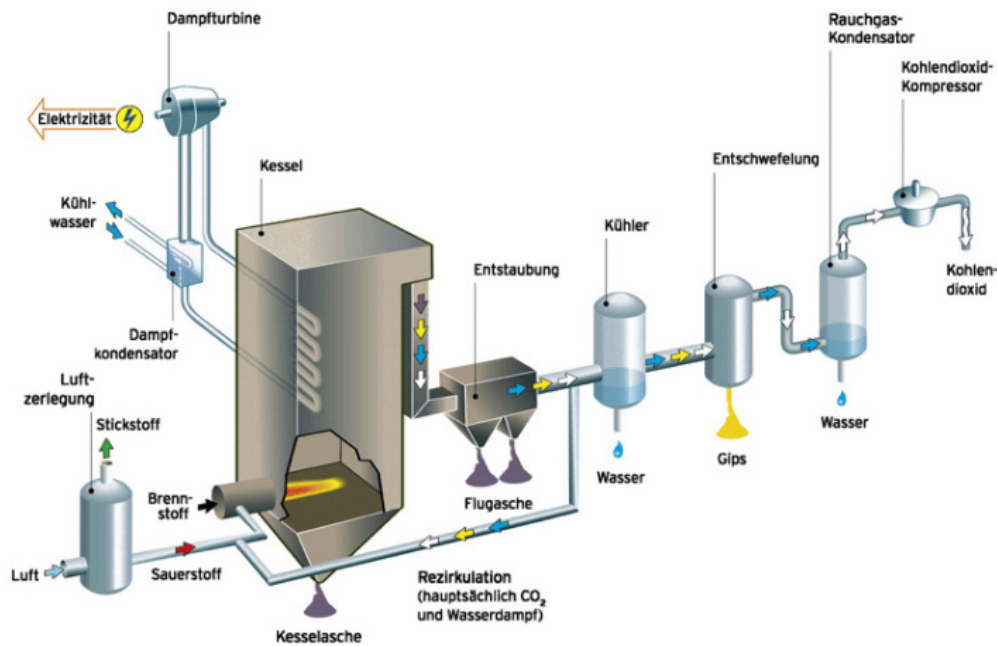


Abbildung 4: Kraftwerksprozess im Oxyfuel-Prozess, bei dem der Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt wird.¹²

Die dem Verbrennungsprozess nachgeschaltete Abtrennung von CO₂ aus Rauchgasen von herkömmlichen Kohle- und Gaskraftwerken wird auch post-combustion-Verfahren genannt. In den Rauchgasen sind neben dem größten Anteil von Stickstoff zusätzlich Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid mit einem Anteil von 12-15%, sowie Schwefeloxide und Stickoxide vorhanden. Das CO₂ kann dabei einerseits über spezielle Membranen oder durch einen Nasswäscheprozess abgetrennt werden. Ein großer Nachteil des Membranprozesses ist, dass momentan eine zu große Membranfläche benötigt wird, da ein großer Abgasstrom mit einer niedrigen Konzentration an Kohlenstoffdioxid aufgetrennt werden muss. Die Nasswäsche mittels spezieller Absorptionslösungen leidet weniger unter dieser Einschränkung. Der Kraftwerksprozess für die Abtrennung von CO₂ durch ein nachgeschaltetes Nasswäscheverfahren (post-combustion-Verfahren) ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

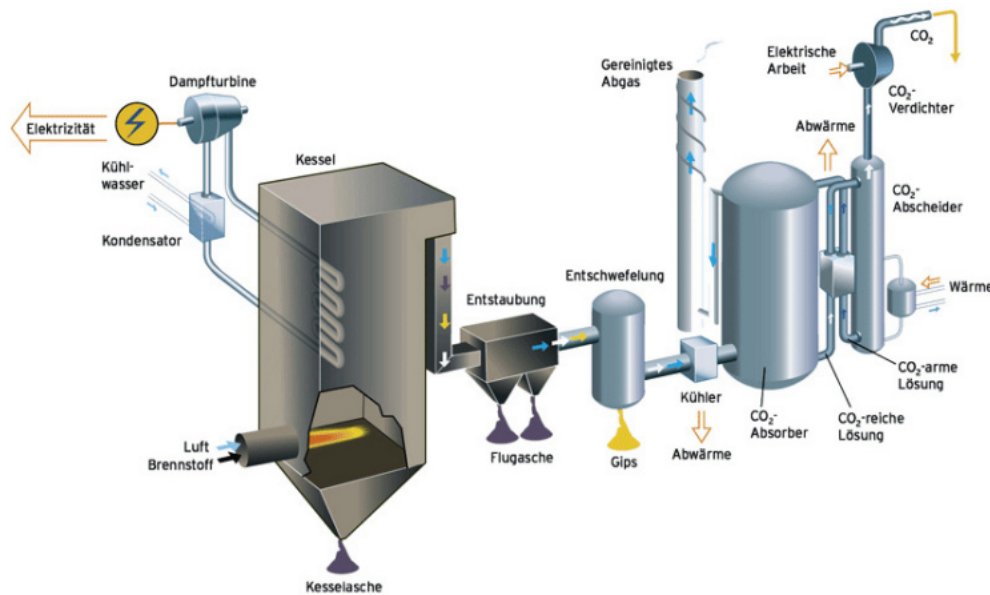


Abbildung 5: Kraftwerkprozess mit einer nachgelagerten post-combustion Abtrennung von Kohlenstoffdioxid.¹²

Der Abgasstrom muss dabei zunächst abgekühlt werden, um anschließend die Schwefel- und Stickoxide in einem ersten Waschprozess möglichst quantitativ zu entfernen, damit einerseits die gesetzlich geregelten Grenzwerte eingehalten werden können und andererseits weitere Probleme durch die ungewollte Zersetzung der CO₂-Absorptionslösung vermieden werden. Die Abtrennung von CO₂ mittels post-combustion Verfahren steht besonders im Fokus der Entwicklungen, da es für die Mehrheit bereits bestehender Kraftwerke nachgerüstet werden kann. Dadurch ist diese Technik für einen Großteil der weltweit betriebenen Kraftwerke anwendbar und bietet ein großes Potential die globalen Kohlenstoffdioxidemissionen zu reduzieren. Die momentanen Standardverfahren im Nasswäscheprozess zur Abscheidung des Kohlenstoffdioxids sind Aminwäscheprozesse, die einen Wirkungsgradverlust, bezogen auf die Gesamteffizienz des Kraftwerks, von ungefähr 10% verursachen.¹⁴ Die Entwicklung zu verbesserten, sowie neuartigen Ad- und Absorbentien wird deshalb weltweit intensiv erforscht. Dadurch soll der Wirkungsgradverlust deutlich reduziert und die CO₂-Abtrennung wirtschaftlich attraktiver gemacht werden. Mögliche Sorbentien, die sich für den Einsatz bei der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid eignen könnten, sollen im folgenden Kapitel näher vorgestellt werden.

2.3 Sorbentien für die Abtrennung von CO₂

2.3.1 Flüssige Absorbentien

Bei der Abtrennung von CO₂ durch flüssige Absorbentien werden Flüssigkeit und Gas im Gegenstrom durch eine vertikale Säule geleitet. Um eine ausreichende Kontaktzeit für das Durchmischen und den Phasenübergang zu gewährleisten, werden Füllkörper (willkürlich oder strukturiert) in der Säule platziert. Die gängigsten Lösungsmittel für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid sind bisher wässrige Aminlösungen.

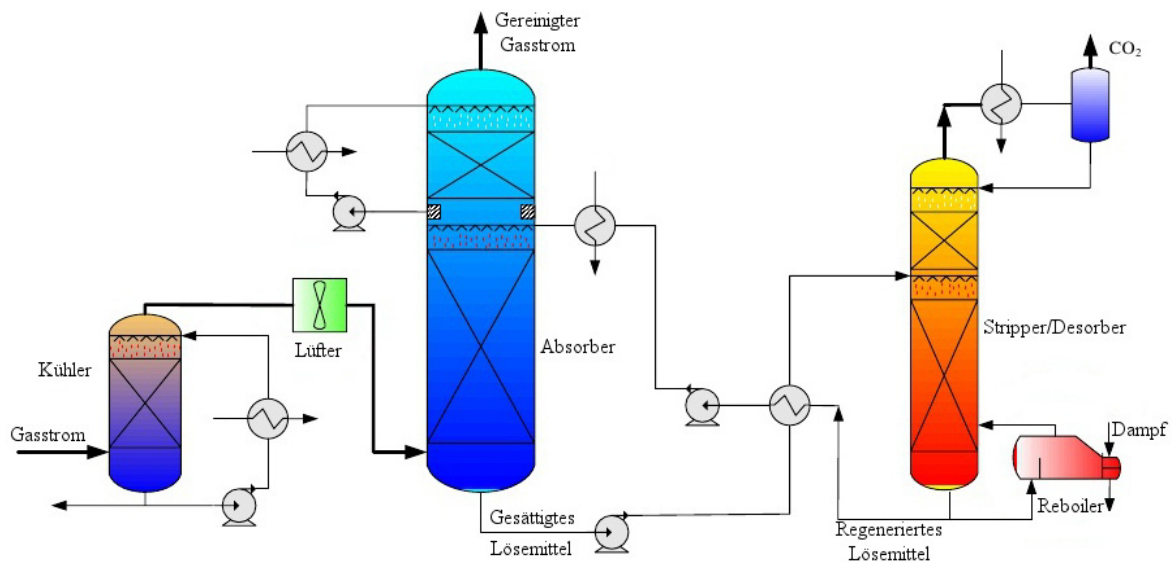
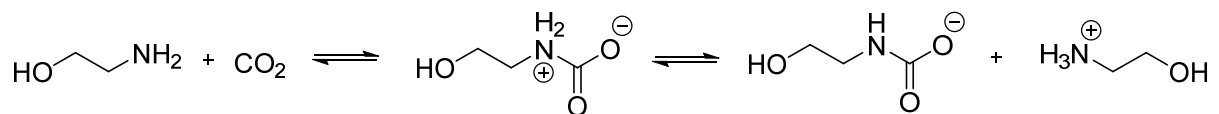


Abbildung 6: Typischer Aufbau eines chemischen Absorptionsprozesses für die CO₂ Abtrennung.

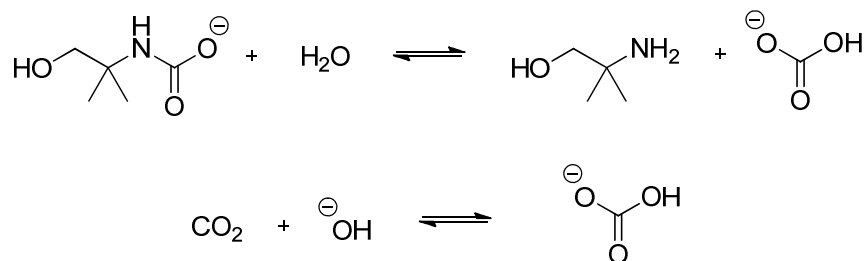
Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 6 ein vereinfachtes Prozessdiagramm eines typischen Absorptions- und Desorptionsprozesses dargestellt. Vorteil dieser Technologie ist, dass sie bereits in der SO₂-Abtrennung und vielen weiteren Prozessen angewendet wird und somit ein beträchtliches Fachwissen vorhanden ist.¹⁵ Darüber hinaus ist das Hinzufügen dieser Prozesse sowohl beim Bau neuer Kraftwerke, als auch das Nachrüsten für bestehende Kraftwerke möglich.¹⁶ Die großen Nachteile dieser Technik sind hingegen die hohen Investitionskosten und die betriebsbedingten Kosten. Für den Desorptionsprozess des als Carbamat gespeicherten CO₂ werden bei der Regeneration des Lösungsmittels hohe Wärmemengen benötigt, die dadurch nicht mehr für die Stromproduktion verwendet werden können und die zu einem Großteil des Wirkungsgradverlusts von 10% beitragen.¹⁷ Der Verlust des Wirkungsgrades setzt

sich aus der benötigten Regenerationsenergie, die ungefähr 3.5 GJ pro Tonne CO₂ beträgt, der Kompression des CO₂, sowie dem Transport der Rauchgase und Lösungsmittel zusammen.^{17, 18} Zusätzlich werden durch oxidative Abbaureaktionen während des Regenerationschrittes je nach verwendeter Aminlösung 0.35 bis 2.0 kg an neuem Lösungsmittel pro abgetrennter Tonne CO₂ benötigt.¹⁹ Traditionell sind bisher Amine das geeignetste Absorbens für die Abtrennung von CO₂, wobei Monoethanolamin (MEA) als eine Art Benchmarksystem dient, mit dem sich alternative Absorbentien messen müssen. Andere Amine, die häufig als Lösungsmittel in Betracht gezogen oder verwendet werden sind sterisch gehinderte Amine wie 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), sekundäre Amine wie Diethanolamin (DEA) und tertiäre Amine wie zum Beispiel Methyldiethanolamin (MDEA). Die Reaktivität von wässrigen Aminlösungen mit CO₂ ist für MEA gut bekannt, wohingegen bei anderen Amine nicht alle Reaktionsprozesse ausreichend geklärt sind.²⁰⁻²⁴ Für die Reaktion von CO₂ mit primären oder sekundären Aminen wird allgemein angenommen, dass zunächst die Bildung eines Zwitterions erfolgt, bevor in einem zweiten Schritt eine basenkatalysierte Deprotonierung stattfindet (Schema 3).^{23, 24}



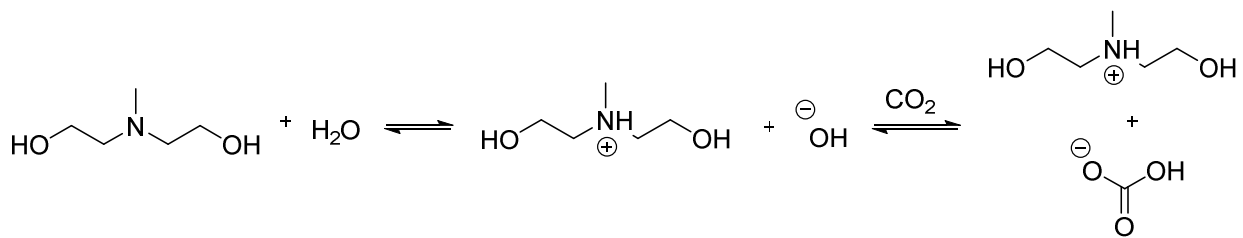
Schema 3: Bildung eines Carbamats über den Zwitterionmechanismus am Beispiel der Reaktion von MEA mit Kohlenstoffdioxid in wässriger Lösung.

Weitere wichtige Reaktionen, die in der Reaktionsrate berücksichtigt werden müssen, sind einerseits die Hydrolysereaktion des Carbamats zum Hydrogencarbonat, sowie die Bildung von Hydrogencarbonat ausgehend von CO₂ und OH⁻ (Schema 4).



Schema 4: Konkurrierende Reaktionen im wässrigen System: Hydrolysereaktion des Carbamats am Beispiel von AMP zum Hydrogencarbonat. Die Reaktion von CO₂ mit Hydroxid-Ionen.

Für den Fall von nicht sterisch gehinderten Aminen wie MEA wird die Hydrolysereaktion vom Carbamat zum Hydrogencarbonat nur für hohe CO₂-Konzentrationen in Lösung wirklich relevant. Für sterisch gehinderte Amine wie AMP ist diese Reaktion jedoch von größerer Bedeutung, da die Methylgruppen in direkter Nähe um das Stickstoffatom die Stabilität des Carbamats merklich herabsetzen und so die Hydrolysereaktion zum Hydrogencarbonat begünstigen. Dies hat sowohl sterische, als auch elektronische Gründe, die durch die zusätzlichen Methylgruppen verursacht werden. Aus diesem Grund wird nur noch ein Molekül Amin notwendig um ein Molekül CO₂ zu binden und die Aufnahmekapazität verdoppelt sich dadurch theoretisch im Vergleich zu MEA.²⁵ Der Mechanismus für tertiäre Amine wie MDEA unterscheidet sich dagegen von dem der primären und sekundären Amine, da diese nicht direkt mit CO₂ reagieren, sondern zunächst als Base fungieren und dadurch die Hydratisierung des Kohlendioxids ermöglichen (Schema 5).²⁶



Schema 5: Reaktion von MDEA in Wasser zur protonierten Spezies und die anschließende Reaktion des entstandenen Hydroxid-Ions mit CO₂.

Für die Entwicklung von Lösungsmitteln mit verbesserten Eigenschaften ist die Suche nach speziellen Mischungen verschiedener Amine erfolgsversprechender, als die Suche gänzlich neuer Amine. So ist eine Möglichkeit die hohen Absorptionsraten von primären und sekundären Aminen mit der hohen Kapazität von tertiären Aminen zu kombinieren.²⁷ AMP wird als Modell für sterisch gehinderte Amine verwendet und es wurde viel Arbeit in die Entwicklung der Prozess- und thermodynamischen Modelle zur Vorhersage des Verhaltens während der Reaktion mit CO₂ geleistet, um das Verhalten AMP-ähnlicher Amine simulieren zu können.²⁸⁻
³¹ Dadurch wurde herausgefunden, dass Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) in Aminmischungen in Bezug auf Flüchtigkeit und Energetik bessere Eigenschaften besitzt als AMP.³²

Ammoniak hat ebenfalls eine hohe Aufmerksamkeit als alternatives Absorptionsmittel für CO₂ erfahren. Zum einen, weil es pro Mol Stickstoff ein Mol CO₂ binden kann und zum anderen

wegen der günstigeren Gesamtenergetik des ammoniakbasierten Prozesses.³³⁻³⁶ Ammoniak kann alle in Rauchgas auftretenden aciden Gase (SO_x , NO_x , CO_2) abtrennen. Da strenge Grenzwerte für SO_x und NO_x existieren und diese ohnehin abgetrennt werden müssen, können die Komplexität und die gesamten Kosten durch einen einzelnen Gaswäscheprozess gesenkt werden.^{33, 34} Darüber hinaus leidet Ammoniak nicht an einer Zersetzung durch SO_2 und O_2 , wobei die Gründe hierfür noch nicht hinreichend untersucht wurden. Ebenfalls wirkt es nicht korrosiv auf die Anlage und Apparate, was deren Langlebigkeit erhöht. Unter bestimmten Umständen kann dabei die Energie im Regenerationsprozess verringert werden.³⁶ Hierzu wird im sogenannten „chilled ammonia process“ bei Temperaturen zwischen 0-10 °C Ammoniumhydrogencarbonat als Reaktionsprodukt gebildet. Dies bietet den Vorteil, dass die Regeneration bei Drücken von ungefähr 30 bar stattfinden kann, wodurch die Energie für die Kompression nach der Abtrennung verringert und so den gesamten Wirkungsgradverlust weiter reduziert.³⁷ Große Energieunternehmen wie Alstom treiben deshalb die Kommerzialisierung dieser Technik voran und es sind bereits Pilotanlagen von weiteren Konzernen in Betrieb.³⁸ Da die chemische Absorption jedoch schon seit längerer Zeit großtechnisch verwendet wird, ist es unwahrscheinlich, dass es in naher Zukunft größere technologische Innovationen geben wird, die eine deutliche Reduzierung der Prozesskosten zur Folge haben. Der Desorptionsprozess ist aber der größte Kostenfaktor, wenn die gesamte benötigte Energie betrachtet wird. Daher muss eine Reduzierung der Energie durch die Entwicklung neuer und innovativer Sorbentien erfolgen, da dieses die kinetischen und thermodynamischen Parameter des Prozesses bestimmen. Dazu werden hier auch einige alternative Materialien kurz beschrieben und auf ihre Vor- und Nachteile eingegangen.

2.3.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, IL) sind Flüssigkeiten, die ausschließlich aus Ionen bestehen und einen Schmelzpunkt unter 100 °C besitzen. ILs sind in den letzten zehn Jahren vermehrt in den Fokus aktueller Forschung gerückt. So können diese bereits eine Reduzierung der Regenerationsenergie gegenüber MEA von ungefähr 16% aufweisen.³⁹ Der größte Vorteil für die Abtrennung von CO_2 gegenüber anderen Waschlösungen wäre der extrem niedrige Partialdruck, der damit das Entweichen physikalisch verhindert und einen großen Nachteil der Standardamine vermeidet. Ionische Flüssigkeiten besitzen die Eigenschaft, dass auf molekularer Ebene Anion und Kation unabhängig voneinander verändert und dadurch für

spezielle Anwendungen angepasst werden können. Positive Eigenschaften sind die thermische Stabilität, geringe Flüchtigkeit durch einen niedrigen Dampfdruck, die gute Löslichkeit von CO₂ und die individuelle Anpassung von Anion und Kation. Problematisch sind dagegen die hohen Kosten für die Herstellung solcher Materialien. Die Forschung steht dabei noch am Anfang ihrer Möglichkeiten und es bleibt abzuwarten, inwiefern ionische Flüssigkeiten in Zukunft für eine technische Anwendung interessant werden und kostengünstig produziert werden können.

2.3.3 Anorganische Materialien

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die aus einer regelmäßigen Anordnung von SiO₄⁻- und AlO₄⁻-Tetraedern bestehen. Durch die vorhandenen Aluminiumatome sind negative Ladungen im Gerüst dieser Strukturen vorhanden, die durch austauschbare Kationen in den Poren kompensiert werden. Diese strukturelle Besonderheit hat zur Folge, dass Zeolithe als molekulares Sieb fungieren können.⁴⁰ Dabei gibt es eine große Anzahl an verschiedenen Zeolithen, die durch ihre Unterschiede eine Reihe unterschiedlicher Gase binden können, darunter auch CO₂. Eines der wichtigsten Kriterien für ein Adsorbens von Kohlendioxid ist dessen Adsorptionskapazität. Unter milden Reaktionsbedingungen zeigen Zeolithe eine relativ hohe Aufnahmekapazität von bis zu 5 mmol CO₂ pro Gramm eingesetztem Sorbent. Durch Wasserdampf, der jedoch in Rauchgasströmen zu einem beträchtlichem Anteil vorhanden ist und nicht vollständig abgetrennt werden kann, verringert sich die Adsorptionskapazität signifikant.⁴¹ Die maximale Aufnahmekapazität ist darüber hinaus stark temperaturabhängig, wodurch bei erhöhten Temperaturen das Fassungsvermögen deutlich sinkt.⁴² Durch den substantiellen Abfall der Sorptionsfähigkeit durch Wasser oder hohe Temperaturen eignen sich Zeolithe daher besonders für Anwendungen unter milden und trockenen Reaktionsbedingungen. Die Regenerationsfähigkeiten sind gegenüber anorganischen Adsorbentien wie beispielsweise Metalloxiden oder Hydrotalkiten gut. Zeolithe können entweder durch Druckabfall (pressure swing) oder Temperaturerhöhung (temperature swing) regeneriert werden. Die Adsorptionsrate von Zeolithen ist generell sehr hoch.

Aktivkohle ist ein weiteres gut untersuchtes Adsorbens und wurde auch für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid getestet. Die großen Vorteile sind die breite Verfügbarkeit und die kostengünstigen Rohmaterialien.⁴³ Durch die große Schwankung der strukturellen Eigenschaften wie Porengrößenverteilung, Struktur der Poren und aktive Oberfläche fallen

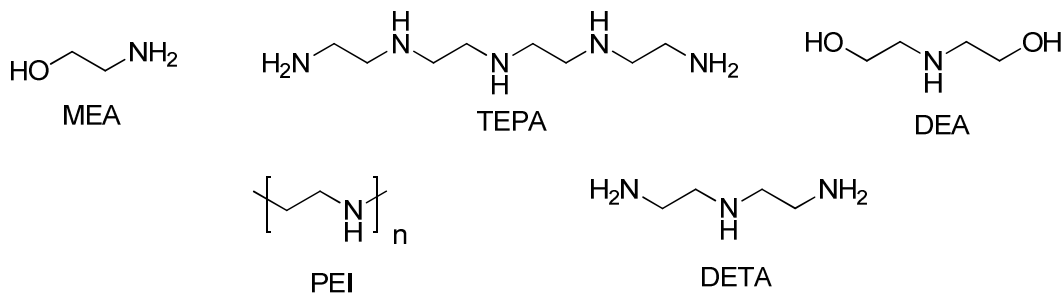
folglich auch die Adsorptionscharakteristiken äußerst unterschiedlich aus.⁴³ Dabei ist die Kapazität mit 2-2.5 mmol g⁻¹ CO₂ Aufnahme geringer als bei den Zeolithen.⁴⁴ Wie erwartet fällt die Aufnahmekapazität der Physisorption wie bei Zeolithen mit steigender Temperatur stark ab.⁴⁵ Aktivkohle verliert jedoch weniger an Kapazität und lässt sich deutlich leichter regenerieren, da die Adsorptionswärmen niedriger sind. Damit besitzt Aktivkohle eine der besten Regenerationseigenschaften und kann die geringere Kapazität gegenüber Zeolithen wieder ausgleichen. Bei Anwendungen, in denen die Energie für die Regeneration ein kritischer Faktor ist, besitzt sie dadurch erhebliche Vorteile gegenüber Zeolithen.

Erdalkalimetalloxide sind ebenfalls mögliche Adsorbentien für CO₂, wobei diese in einer exothermen Reaktion zu den entsprechenden Carbonaten reagieren. Mögliche Oxide sind dabei das Magnesium-, Calcium-, Strontium- oder Bariumoxid. Dabei sind Calciumminerale (Kalkstein) am häufigsten in der Natur zu finden und daher überaus kostengünstige Materialien. Die Carbonisierung bei der Reaktion mit CO₂ und die Kalzinierung zur Regeneration haben sich als effektive Abtrennungsmöglichkeit für CO₂ in Hochtemperaturprozessen bewährt.⁴⁶ Die hohe Kapazität von 8-16 mmol g⁻¹, abhängig von Partikelgröße und Beschaffenheit der Probe, ergibt sich durch die stöchiometrische Reaktion mit CO₂.⁴⁷ Die Kinetik ist durch den Prozess der Carbonisierung bestimmt und dadurch viel langsamer als die Physisorption an Zeolithen oder Aktivkohle. Für die Aufnahme von 70% der Kapazität werden oft mehrere Stunden benötigt, während die Physisorption bereits nach weniger als einer Minute 70% der maximalen Aufnahme erreicht. Der größte Nachteil ist jedoch die schnelle Verringerung der nutzbaren Kapazität, da durch den Regenerationsprozess der Kalzinierung Poren blockiert werden und Sinterprozesse während der hohen Kalzinierungstemperaturen die aktive Oberfläche reduzieren. Bereits nach fünf Zyklen ist im Durchschnitt nur noch die Hälfte der ursprünglichen Aufnahmekapazität verfügbar, wenn keine Modifikationen vorgenommen werden.

2.3.4 Organisch-Anorganische Hybridmaterialien

Hybridmaterialien, die sowohl aus organischen als auch aus anorganischen Teilen bestehen, sind beispielsweise hochporöse Silicate, auf die Amine aufgetragen werden. Die einfachste Methode, um Amine auf Silicate oder andere poröse Materialien zu tragen, ist das simple Vermischen der Amine mit dem anorganischen Trägermaterial. Dabei wird zusätzlich oft ein Lösungsmittel wie Ethanol oder Methanol zu Hilfe genommen, der poröse Feststoff darin suspendiert und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck wieder entfernt.

Diese Art des Trägerns wird auch als „nasse Imprägnierung“ bezeichnet. Die Amine diffundieren dabei in die Poren der Materialien. Im Jahr 2002 wurde von Song *et al.* zum ersten Mal ein Amin imprägniertes Silicat publiziert.⁴⁸ Dabei kam MCM-41, ein mesoporöses Silicat mit großer Oberfläche und zylindrischen Poren von kleinem Durchmesser (2.8 nm) und niedermolekulares Polyethylenimin (PEI) als Amin zum Einsatz. Es wurden in der Literatur bereits sehr viele Amine auf die verschiedensten mesoporösen Silicate imprägniert und auf ihre relevanten Parameter wie z.B. die maximale Adsorptionskapazität vermessen. Typische Amine für die Imprägnierung sind beispielsweise Diethanolamin (DEA), Tetraethylenpentamin (TEPA) und Polyethylenimin (PEI). Als Trägermaterialien in der Literatur werden unter anderem MCM-41, MCM-48, SBA-15 und KIT-6 verwendet. Typische Merkmale sind aber zum Beispiel die spezifische Oberfläche, der durchschnittliche Porendurchmesser und das Porenvolumen. Die Aufnahmekapazität unter trockenen Bedingungen variiert zwischen verschiedenen Aminen, Trägern, Konzentrationen und der Art der Imprägnierung zum Teil beträchtlich. Dabei sind Nutzungsgrade der Amine bis 0.4 Mol CO₂ pro Mol Amin bei einem theoretisch möglichen Wert von 0.5 Mol messbar, was in absoluten Werten ungefähr 3 mmol g⁻¹ Adsorbens entspricht. Der Nutzungsgrad bei der trockenen Aufnahme von CO₂ beträgt maximal 0.5 Mol pro Mol Stickstoff, bei Anwesenheit von Wasser steigt dieser Wert auf 1.0 Mol pro Mol Stickstoff, da die Bildung von Carbonaten und Hydrogencarbonat möglich ist.

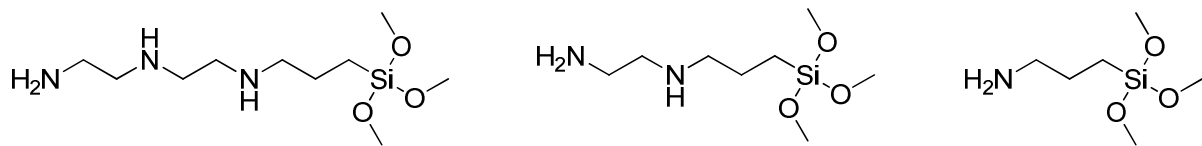


Schema 6: Typische Amine für die Anwendung als Trägermaterial auf einem porösen Support: Monoethanolamin (MEA), Tetraethylpentamin (TEPA), Diethanolamin (DEA), Diethyltriamin (DETA) und Polyethylenimin (PEI).

In der Praxis ist dies aber nicht immer der Fall, da Wasser kompetitiv mit CO₂ adsorbieren kann oder zu einem langsamen Abtragen des geträgerten Amins führen kann.⁴⁹ Die Adsorptions- und Desorptionskinetik sind ein entscheidendes Kriterium bei der Wahl des Adsorbens für die CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen, da große Mengen Kohlenstoffdioxid in kurzer Zeit anfallen. Je schneller das Adsorbens durch einen Zyklus aus Adsorption und Desorption zurückgeführt werden kann, desto weniger wird davon benötigt. Die Aminbeladung, der Porendurchmesser

des Trägers und die Art des Amins haben dabei einen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik. In festen Adsorbentien spielt die Diffusion eine große Rolle und so lässt sich experimentell feststellen, dass die Adsorptionsraten entscheidend von den Porendurchmessern abhängen.⁵⁰ KIT-6 mit großem Porendurchmesser erreicht 70% der Aufnahmekapazität bereits nach einer Minute, wohingegen MCM-41 fast sechs Minuten für denselben Wert benötigt. Dies ist auf die deutlich kleineren Poren und damit auf die Limitierung der Diffusionsgeschwindigkeit zurückzuführen.⁵⁰ Probleme, die ebenfalls gelöst werden müssen, sind die Langzeitstabilität der aufgetragenen Amine, da durch die Temperaturerhöhung Zersetzungsreaktionen stattfinden können. Je nach verwendetem Amin kann der Wasserdampf auch das Auswaschen der geträgerten Amine verursachen.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu Umgehen ist die Herstellung von kovalent auf dem Support gebundenen Aminen (covalent tethered amine adsorbents, CTA).



Schema 7: Typische Beispiele für CTAs sind Variationen von Aminoalkylsilanen, die kovalent auf mesoporösen Silicaten aufgebracht werden können.

Die am meisten genutzte Technik für die Synthese von CTAs verläuft über die Reaktion von Aminoalkylsilanen, welche mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Trägers reagieren können. Die Wahl der Aminoalkylsilane, die zur Synthese der CTAs benutzt werden, bestimmt dabei über die Adsorptionseigenschaften des gesamten Materials. Da in der Praxis die kommerzielle Verfügbarkeit von Aminoalkylsilanen begrenzt ist, sind auch weitere Optimierungen nur schwer möglich. Da das Adsorbens für eine Anwendung möglichst kostengünstig sein muss, stellt sich ohnehin die Frage inwiefern teure Silane für die Herstellung solcher Materialien geeignet sind.

Ein anderer Ansatz ist die kovalente Bindung von Aminen durch die kontrollierte Oberflächenpolymerisation auf dem Trägermaterial zu erreichen. Bei mesoporösen Substraten können in den Poren so niedermolekulare Polymere entstehen, welche die Diffusion nicht beeinträchtigen und eine Agglomeration und das Verkleben an der Oberfläche verhindern.⁴⁹ Chaffee und Mitarbeiter publizierten eine stufenweise Polymerisation von Melamin, die zu einer baumartigen Struktur führte.⁵¹ Die Synthese solcher Strukturen ist aber aufwändig und muss mitunter ohne oder einer bestimmten Menge Wasser durchgeführt werden, um

unerwünschte Polymerisationen zu minimieren und optimale Ergebnisse zu erzielen. Die Anwesenheit von Wasser bei Reaktion mit Aminoalkylsilanen kann ebenfalls zu unerwünschten Kondensationsprodukten führen. Die Adsorptionskapazität ist für die kovalent gebundenen Materialien bisher etwas geringer.⁵² Dies kann durch die weitestgehend eingeschränkte Auswahl an Aminoalkylverbindungen erklärt werden, die ein schlechteres Aufnahmeverhalten zeigen.

Eine weitere Klasse sind die auf organischem Support geträgerten Amine (organically-supported amines, OSAs), die auch auf ihre Fähigkeiten zur Adsorption von CO₂ getestet wurden. Dabei können diese ähnlich wie die entsprechenden Silicate imprägniert werden.⁵³ Sollen die Amine kovalent auf das Trägermaterial gebunden werden, muss zunächst dessen Oberfläche funktionalisiert werden.⁵⁴ Oftmals befinden sich bereits genügend funktionalisierte Gruppen auf der Oberfläche, die für die Ausbildung von kovalenten Bindungen benutzt werden können.⁵⁵ Die Vorteile eines solchen Adsorbents sind die Fähigkeit CO₂ sowohl durch die Physisorption des Trägermaterials, als auch durch Chemisorption an den Aminfunktionalitäten zu binden. Die Interpretation der Aufnahmekapazität für diese Systeme ist nicht trivial, da sich Physi- und Chemisorption gegenseitig überlagern können. So blockieren die Amine Poren, die zuvor zur Physisorption genutzt wurden und erschweren den Vergleich der mit Aminen beladenen Probe gegenüber dem nicht imprägnierten Material. Direkte Vergleiche sind dadurch nicht immer möglich. Die CO₂ Adsorption der Amine kann außerdem zu große Werte annehmen, wenn die zusätzlich auftretende Physisorption fälschlicherweise als Chemisorption interpretiert wird. Dasselbe Problem entsteht bei der Anwesenheit von Wasser, das die Physisorption von CO₂ herabsetzt, aber die Chemisorption durch die Amine erhöht. Auch hier ist die Interpretation aus den experimentellen Daten äußerst schwierig. Die Kinetiken sind dagegen mit den für Aktivkohle und mit Amin geträgerten Festkörpern vergleichbar und zeigen keine Besonderheit.

2.3.5 *Metal-Organic-Frameworks (MOFs)*

Eine relativ neue Klasse an kristallinen Festkörpern sind metal-organic frameworks (MOFs). MOFs sind normalerweise dreidimensionale, mikroporöse Netzwerke, die sich aus metallischen Knotenpunkten (structural building units, SBU) und organischen Molekülen als Verknüpfungselemente (Linker) zusammensetzen. Diese Netzwerke sind in den letzten Jahren auch auf ihre Eignung als CO₂-Adsorbent getestet worden. Yaghi *et al.* zeigten, dass

Dimethylformamid (DMF) durch Dichlormethan als Molekül innerhalb des dreidimensionalen Gerüsts ausgetauscht und anschließend im Vakuum wieder entfernt werden konnte.⁵⁶ Das große Porenvolumen und die spezifische Oberfläche steigerte das Interesse an MOFs, diese als Molekularsiebe oder Adsorbentien einzusetzen. Es konnte durch Variation der organischen Linker gezeigt werden, dass die Porengröße über ein beträchtliches Maß variiert werden konnte.⁵⁷ Es wurden unzählige MOFs synthetisiert und auf ihre Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche, Porengröße und ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber CO₂ untersucht.^{58, 59} Es konnten teilweise gute Selektivitäten gegenüber N₂ oder CH₄ erreicht werden.⁶⁰ Bei kleinen Partialdrücken von Kohlenstoffdioxid, wie sie typisch in Rauchgasen und anderen Abgasströmen vorkommen, haben MOFs jedoch eine deutlich geringere maximale Kapazität als zum Beispiel ein 13X Zeolith und eignen sich für diese Prozesse bisher nicht.⁵⁹ Für moderate bis hohe Drücke (10-30 bar) zeigen bestimmte MOFs dagegen eine maximale Adsorptionskapazität, die den Zeolithen signifikant überlegen ist und würden sich daher zum Beispiel für Gasseparationsprozesse bei Hochdruck oder als Speichermedium bei hohen Drücken eignen.

Die unterschiedlichen Materialien zeigen eines deutlich. Es gibt nicht das perfekte Adsorbens für CO₂, sondern vielmehr muss für jeden Prozess das geeignetste Adsorbens anhand der speziellen Anforderungen des Prozesses und der Prozessbedingungen ausgewählt werden. Nichtsdestotrotz muss das Wissen über den Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften weiter verbessert werden, damit Optimierungen zu noch leistungsfähigeren Adsorbentien führen können, die auch den Einsatz in großtechnischen Anwendungen möglich machen. Jedoch ist nicht nur die Aufnahmekapazität wichtig, sondern darüber hinaus eine einfache und kostengünstige Regenerierung sowie die Langzeitstabilität der Sorbentien. Ein Ansatz für die Abtrennung von CO₂ ist dabei die Entwicklung innovativer Polymere. Diese besitzen wie die übrigen Adsorbentien spezifische Vor- und Nachteile und werden in den folgenden Kapiteln näher betrachtet.

3 Aufgabenstellung

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojekts iC⁴ (integrated Carbon Capture, Conversion & Cycling) angefertigt. Unter dem Dach des Projektverbundes gibt es vier Themenschwerpunkte, die sich einerseits mit der Abtrennung von CO₂ mittels fester Adsorbentien sowie neuartiger Polymersysteme befassen, darüber hinaus besteht ein weiterer Forschungsinhalt in der Entwicklung von Membranen für die selektive Abtrennung von CO₂ aus Gasgemischen. Die übrigen Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Energiespeicher sowie der photokatalytischen Umsetzung von Kohlenstoffdioxid.

In dieser Arbeit wird die Entwicklung neuer, polymerbasierter Absorbentien für die Abtrennung von CO₂ aus angereicherten Gasströmen aufgezeigt. Der Fokus liegt dabei in der Entwicklung von innovativen und neuartigen Polymersystemen, die im Vergleich zu bestehenden Sorbentien bei niedrigeren Temperaturen regeneriert werden können. Dies hat zum Ziel den wenig effizienten Prozess der klassischen Aminwäsche kostengünstiger zu gestalten und die hohen Wirkungsgradverluste der Kraftwerke zu reduzieren. Eine Klasse von Polymeren hat dafür ideale Voraussetzungen gezeigt, da ihre makroskopischen Eigenschaften gezielt verändert werden können. Diese stimuli-responsiven Polymere sind die letzten zehn Jahre verstärkt erforscht worden und können vielfältige Anwendungszwecke erfüllen. In dieser Arbeit werden stimuli-responsive Polymere entwickelt, die Kohlenstoffdioxid reversibel und energieeffizient abtrennen können. Dabei werden diese Polymere für die CO₂-Abtrennung näher untersucht und die Ergebnisse interpretiert. Die polymeren Systeme nutzen dazu einen entropiegetriebenen Effekt der temperaturabhängigen Löslichkeit (LCST bzw. VPTT) aus, wobei die untere kritische Lösungstemperatur (LCST) beziehungsweise die Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) für die energieeffiziente Regenerierung bei niedrigeren Temperaturen untersucht und bewertet werden soll. Die Rückgewinnung des Absorbens ist bei klassischen Nasswäscheprozessen mittels wässriger Aminlösungen der energieintensivste Schritt und überwiegend für den hohen Wirkungsgradverlust von Kraftwerken bei einer CO₂ Abtrennung verantwortlich. Dieser stellt somit ein wichtiger Ansatzpunkt dar, um ein größtmögliches Einsparungspotential im Abtrennungsprozess von Kohlenstoffdioxid zu realisieren.

In der Literatur sind bereits einige Sorbentien bekannt, die den Ansatz verfolgen, die benötigte Wärmemenge während des Regenerationsprozesses zu verringern. Dazu gibt es Arbeiten an Metallorganischen Netzwerken (MOFs), Festkörpern mit funktionellen Aminen, festen Polymernetzwerken (PPNs) und ionischen Flüssigkeiten. Jedoch wurden sehr wenige Arbeiten veröffentlicht, die auf der Basis von wässrigen Systemen aufbauen und größere Mengen CO₂ speichern und bei niedriger Temperatur wieder freisetzen können. Dabei haben diese ein sehr hohes Potential, da Wasser ungiftig, sehr günstig und nicht brennbar ist sowie die Prozesse über Flüssig-Flüssig-Wärmetauscher innerhalb eines post-combustion-Prozesses technologisch relativ einfach umzusetzen sind. Diese Arbeit soll deshalb neuartige und innovative Systeme untersuchen, die innerhalb eines Nasswäscheprozesses eingesetzt werden und die benötigte Prozessenergie entscheidend senken können.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 CO₂-responsive Polymere als Absorptionsmaterialien für Kohlenstoffdioxid

4.1.1 Einführung in die Chemie der stimuli-responsiven Polymere

In den letzten zehn Jahren ist die Forschung an stimuli-responsiven Polymeren und Materialien durch ihr weites Anwendungspotential wie der kontrollierten Wirkstofffreisetzung und Übertragung von Genen, als biomimetische Materialien, Biosensoren sowie „intelligenten“ Beschichtungen und Oberflächen verstärkt in den Fokus vieler Arbeitsgruppen geraten.⁶¹⁻⁶⁷

Im Vergleich zu gewöhnlichen Makromolekülen weisen stimuli-responsive Polymere die Besonderheit auf, dass sie mindestens eine ihrer physikalischen oder chemischen Eigenschaften reversibel durch einen externen Stimulus verändern können. Typische Stimuli, die diese Veränderungen in den Eigenschaften der Polymere hervorrufen, sind beispielsweise Licht einer bestimmten Wellenlänge, der pH-Wert, die Temperatur, das Redox-Potential, ein magnetisches Feld oder in den letzten Jahren auch CO₂.

Der Phasenübergang, ausgelöst durch die untere kritische Lösungstemperatur (lower critical solution temperature, LCST) stellt dabei schon fast einen fundamentalen Mechanismus dar, mit dem stimuli-responsive Polymere auf eine Änderung des äußeren Einflusses reagieren. Dieser Mechanismus hat in der Entwicklung von sogenannten „intelligenten“ Polymeren großes Interesse hervorgerufen und darüber hinaus wird angenommen, dass er auch in der Funktion vieler Biopolymere eine wichtige Rolle spielt. Dabei wird generell zwischen zwei unterschiedlichen, aber in Zusammenhang stehenden Verhaltensweisen unterschieden. Einerseits verhalten sich nicht quervernetzte Polymerlösungen, in denen die Polymerkonzentration oberhalb einer kritischen Konzentration liegt, makroskopisch indem sie zu einer Phasenseparation führen. Andererseits zeigt sich in stark verdünnten Polymerlösungen oder in Polymersystemen, die durch eine kovalente Vernetzung an einer Phasenseparation gehindert werden, ein auf molekularer Ebene stattfindendes Aufquellen beziehungsweise Schrumpfen des Polymernetzwerks. Dieses Verhalten kann dabei über ein breites Spektrum an Eigenschaften der Polymerlösungen beobachtet werden. Dies reicht beispielsweise von unpolaren Polymeren in organischen Lösemitteln bis zu Polyelektrolyten in wässrigen Systemen. Trotz dieser breiten Anwendbarkeit fehlt oftmals eine zuverlässige Verhaltensvorhersage oder ein qualitatives theoretisches Verständnis für dieses physikalische Phänomen.

4.1.2 Das Phasenverhalten von Polymerlösungen

Es wurde früh erkannt, dass Polymerlösungen im Gegensatz zu Lösungen kleiner Moleküle ein qualitativ abweichendes Lösungsverhalten aufweisen. Bereits im Jahr 1960 haben Freeman und Rowlinson von einer thermisch induzierten Phasenseparation in Polymerlösungen berichtet, wohingegen die Lösungen kleiner Moleküle eine thermisch induzierte Mischbarkeit zeigen.⁶⁸ Das moderne Bild des Phasenverhaltens von binären Polymerlösungen resultiert in einer Reihe unterschiedlicher Phasendiagramme. Das klassische Temperatur-Zusammensetzung Phasendiagramm für eine schwach wechselwirkende Polymerlösung beinhaltet zwei Phasengrenzen. Zum einen die untere Grenze, welche der thermisch induzierten Mischbarkeit entspricht sowie eine obere Grenze, welche die thermisch induzierte Entmischung beschreibt. Dies ist in Abbildung 7 dargestellt.

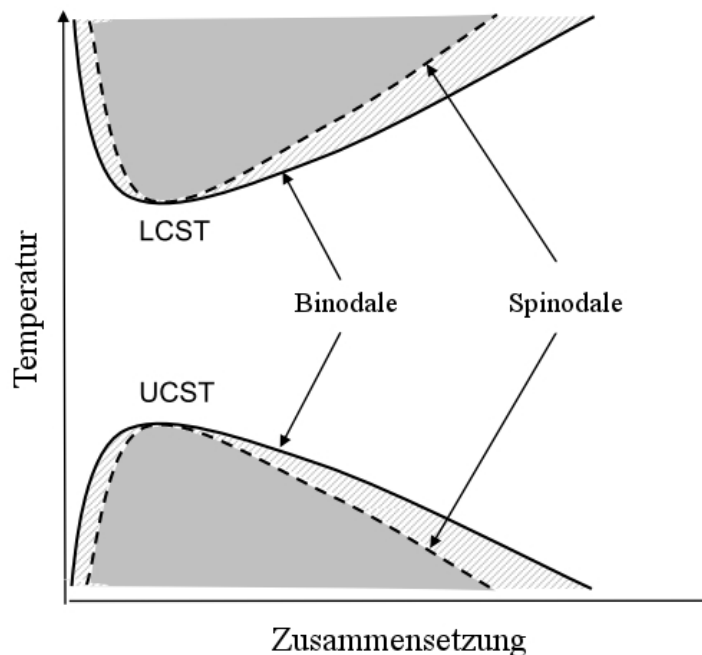


Abbildung 7: Ein Temperatur-Zusammensetzung Phasendiagramm für eine schwach wechselwirkende Polymerlösung. Die grau gestrichelte Fläche entspricht den metastabilen Regionen und die grauen Flächen den instabilen Regionen.

Die untere Grenze, die die maximale Temperatur definiert, bei der eine temperatur-induzierte Mischbarkeit auftritt, ist unter der Bezeichnung obere kritische Lösungstemperatur bekannt (upper critical solution temperature, UCST). Im Gegenzug ist die minimale Temperatur, bei der

eine thermisch induzierte Entmischung der Lösung auftritt als untere kritische Lösungstemperatur (LCST) definiert. Neben diesem klassischen Verhalten einer Polymerlösung mit schwachen Wechselwirkungen, existieren eine Reihe weiterer möglicher T-x-Phasendiagramme, die besonders bei starken intermolekularen Wechselwirkungen auftreten.⁶⁹⁻⁷² Diese werden in dieser Arbeit aber nicht weiter diskutiert und der Leser wird in diesem Fall an die Fachliteratur verwiesen.⁷³

4.1.3 Der physikalische Hintergrund des LCST-Effekts

Die untere kritische Lösungstemperatur, die sich durch einen Kettenkollaps beziehungsweise eine Phasenseparation bei Erhöhung der Temperatur auszeichnet, kann auf den ersten Blick als eine Umkehrung der UCST betrachtet werden. Die physikalische Grundlage, auf der dieses Verhalten beruht, ist jedoch eine gänzlich andere im Vergleich zur oberen kritischen Lösungstemperatur. Wohingegen die Phasentrennung des UCST-Verhaltens auf den günstigen enthalpischen Bedingungen beruht, ist die Phasenseparation im Falle der LCST durch die Entropie getrieben. Genauer gesagt, ist die Trennung der Phasen bei Überschreitung der unteren kritischen Lösungstemperatur entropisch begünstigt. Diese auf den ersten Blickwinkel umgekehrte Rolle der Entropie kann einerseits aus dem Einfluss der Zustandsgleichungen erklärt werden oder aber auch durch spezielle intermolekulare Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Der entropisch getriebene Effekt der LCST wurde von Sanchez im Zweikomponenten-Gemisch detailliert beschrieben.⁷⁴ Die Grenze für ein stabiles System innerhalb eines Zweiphasengemisches ist durch die folgenden Bedingungen definiert:

$$\Delta G = 0, \quad (1.1)$$

wobei G die Gibbs freie Energie darstellt und

$$\Delta G \equiv \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{P,x}, \quad (1.2)$$

in der x die jeweiligen Anteile der Gemischzusammensetzung innerhalb der Definition der Gibbs freien Energie darstellen. Dabei ist die Bedingung für ein stabiles binäres System über

$$\Delta G > 0 \quad (1.3)$$

gegeben. Daraus ergibt sich, dass ΔG innerhalb der Spinodalen (siehe Abbildung 7) negativ ist und außerhalb positiv. Über die Definition der LCST und der UCST ergibt sich daraus

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} = \begin{cases} > 0 & \text{bei einer UCST} \\ < 0 & \text{bei einer LCST} \end{cases} \quad (1.4)$$

Wird diese Definition auf die Entropie innerhalb des binären Systems angewendet ergibt sich daraus

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (1.5)$$

Wird die Reihenfolge der Ableitungen innerhalb von Gleichung (1.4) invertiert, kann gezeigt werden, dass ΔS für eine LCST immer positiv und für eine UCST negativ sein muss. Innerhalb der Spinodalen gilt

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \quad (1.6)$$

Daraus ergibt sich, dass für die untere kritische Lösungstemperatur sowohl ΔS als auch ΔH positiv sind. Damit wirkt die Entropie für die LCST generell destabilisierend und die Phasentrennung ist rein entropisch getrieben. Dies steht im Gegensatz zur UCST, bei der die Entropie allgemein stabilisierend wirkt und die Phasenseparation einzig durch die Enthalpie des betrachteten Systems verursacht wird.

Die physikalischen Zusammenhänge die oben erläutert wurden, sind in Abbildung 8 auf thermodynamischer Ebene dargestellt. Die Einbeziehung des Einflusses der Zustandsgleichungen offenbart ein lokales Minimum in der Mischungsentropie.

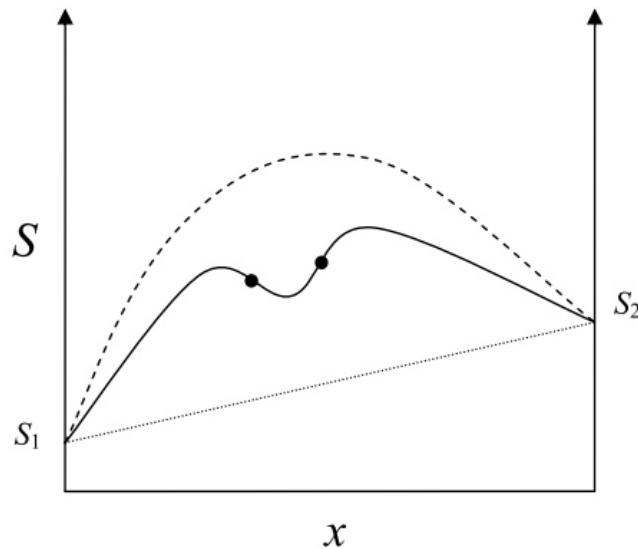


Abbildung 8: Qualitative Kurve der Mischungsentropie als Funktion der Zusammensetzung für ein System oberhalb der LCST. Die gepunktete Gerade entspricht dem Entropieverlauf in einem unvermischten Zustand. Die gestrichelte Kurve entspricht der Mischungsentropie bei der die Einflüsse der Zustandsgleichung nicht berücksichtigt wurden. Die durchgezogene Linie entspricht der tatsächlichen Mischungsentropie unter Berücksichtigung der Einflüsse aus den Zustandsgleichungen.

Da der bogenähnliche Verlauf der Kurve zu einem positiven Wert der Entropie in dieser Region führt, ist das Ergebnis typischerweise eine instabile Region mit einem negativen Verlauf der Gibbs freien Energie, der damit letzten Endes in einer Phasenseparation resultiert. Oder anders ausgedrückt, die maximale Entropie im betrachteten System wird durch eine Trennung in zwei entmischte Phasen erreicht.

Die Einflüsse der Zustandsgleichungen ergeben sich, von einem molekularen Standpunkt aus betrachtet, aus den Unterschieden der Molekülgröße und der sich bildenden Packung zwischen den jeweiligen Komponenten innerhalb der Lösung. Zusammenfassend gilt, dass für Mischungen deren Komponenten sich betreffend der Molekülgröße oder der intermolekularen Wechselwirkungen stark unterscheiden, sich eine Erhöhung der Packungsdichte durch das Mischen ergeben kann, welche entropisch ungünstig ist. In diesem Fall können die kleineren Moleküle in Packungslücken (äquivalent der Oktaeder- bzw. Tetraederlücken in Kristallgittern) der größeren Moleküle eingelagert werden, was zu einer Erhöhung der Dichte und einer Abnahme des freien Volumens führt. Dies wiederum resultiert in einem ungünstigen Beitrag zur freien Mischungsentropie.

Zusätzlich zum kompressionsbedingten Ursprung der unteren kritischen Lösungstemperatur können starke direkte intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls für den LCST-Effekt verantwortlich sein. Dieser ist wie der kompressionsbedingte

Ursprung entropisch bedingt und ist durch den Verlust von Freiheitsgraden durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erklären. Oberhalb einer bestimmten Temperatur ist eine Phasentrennung für das System energetisch günstiger als den Verlust der Freiheitsgrade zu kompensieren. Diese zweite Klasse von LCST-Systemen ist insbesondere für sogenannte „intelligente“ wässrige Polymerlösungen von Bedeutung. Ein auf Wasserstoffbrücken-Bindungen basierendes LCST-System ist für das stimuli-responsive Verhalten von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) in Wasser verantwortlich.

Die Unterscheidung zwischen LCST und UCST hat sich ursprünglich aus dem Versagen des Flory-Huggins Gittermodells für Fluide entwickelt, das LCST Verhalten abbilden zu können. Da dieses Model keine Leerstellen berücksichtigt hat, konnte eine Änderung der Dichte nicht abgebildet werden und die Existenz einer unteren kritischen Lösungstemperatur nicht vorhergesagt werden. Als Folge dieser Limitierung haben Flory und seine Mitarbeiter eine einfache Molekularfeldtheorie entwickelt, die durch die Einführung von Zustandsgleichungen, die die variable Dichte beschreiben, den LCST-Effekt qualitativ vorhersagen konnte.⁷⁵⁻⁷⁷ Einige Jahre später haben Sanchez und Lacombe die Zustandsgleichungen durch die Einführung von unbesetzten Stellen in das ursprüngliche Flory-Huggins Gittermodel integriert.^{71, 78, 79} Das von Sanchez und Lacombe weiterentwickelte Model konnte LCST-Phasenübergänge für eine breite Palette an Polymerlösungen semi-quantitativ vorhersagen und ist für diesen Zweck zu einem Referenzmodel geworden. Das Model kann in dieser Form jedoch nur die LCST für kompressionsbedingte Systeme vorhersagen und den Phasenübergang für Wasserstoffbrückenbindungen in wässrigen System nicht abbilden. Dafür müssen weitere Erweiterungen des Models zu Hilfe gerufen werden.⁸⁰

4.1.4 Wichtige Vorarbeiten für die CO₂-Abtrennung mittels stimuli-responsiver Polymere

Da die globalen Kohlenstoffdioxidemissionen durch die Industrialisierung weiter ansteigen und CO₂ einer der wichtigsten Beitragenden zum Treibhauseffekt ist, werden neue Ansätze benötigt, die eine Minimierung der Treibhausgasemissionen von fossilen Kraftwerken ermöglichen und erschwinglich machen. Die Verwendung von CO₂-responsiven Polymeren zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid soll in dieser Arbeit genauer untersucht werden. Besonders durch CO₂-responsive Flüssigkeiten und ihre einzigartigen veränderbaren Eigenschaften hat sich das enorme Interesse an diesen Materialien entwickelt. Jessop *et al.* haben als erste

Arbeitsgruppe den Wechsel zwischen einer unpolaren und einer polaren Form eines Lösungsmittels gezeigt, das durch die Reaktion von CO₂ und einem Alkohol mit Hilfe von DBU zu einem Carbonat reagiert.⁸¹ Diesen Ansatz nutzten sie, um erstmals zu zeigen, dass mit diesen schaltbaren Lösungsmitteln auch CO₂ aus der Luft gebunden werden kann.

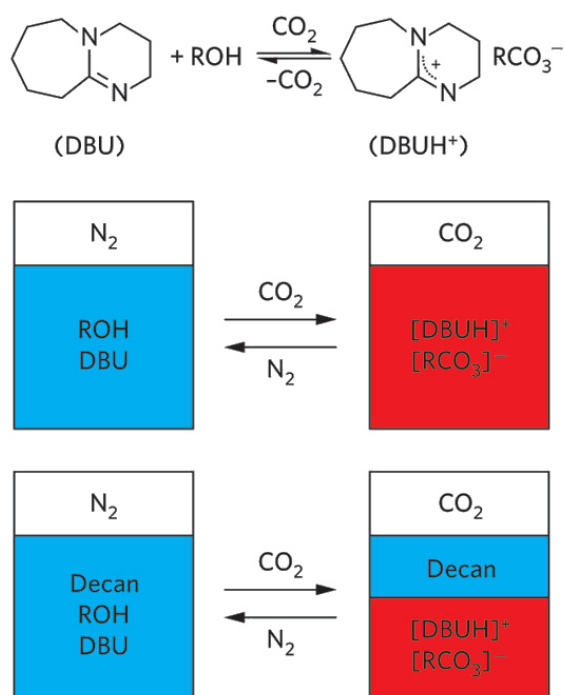


Abbildung 9: Das reversible Umschalten zwischen einem unpolar und polar schaltbaren Lösungsmittels bei An- und Abwesenheit von Kohlenstoffdioxid.⁸¹

Wurde dieser Wechsel der Eigenschaften mit *n*-Decan als zusätzlichem Lösungsmittel durchgeführt, konnte durch die Zufuhr von Kohlenstoffdioxid die Trennung in eine unpolare *n*-Decan Phase einerseits und in eine polare Phase mit der protonierten Base DBU und dem Carbonat andererseits beobachtet werden. Heldebrant untersuchte daraufhin diese organischen Flüssigkeiten auf ihre Aufnahmekapazität für die Abtrennung von CO₂.⁸² Er konnte in einem System aus DBU und 1-Hexanol eine Aufnahmekapazität von 19 w% feststellen und eine reversible Freisetzung des CO₂ durch Erwärmen der Lösung auf 90 °C erreichen. Dies gilt jedoch nur für ausreichend trockene CO₂-Gasströme, da ansonsten selektiv das thermisch deutlich stabilere Hydrogencarbonat gebildet wird, dass dann wiederum wie MEA-Lösungen bei 120 °C regeneriert werden muss. Da die Gasströme aus Kraftwerken bis zu 15% Wasserdampf enthalten und die Trocknung dieser Gasströme sehr aufwendig ist, konnte auf

diese Weise keine signifikante Verbesserung gegenüber der herkömmlichen Abtrennung von CO₂ erreicht werden.^{82, 83} Weiss *et al.* haben im Anschluss an die erste Arbeit von Jessop ebenfalls die Phasentrennung der DBU basierten ionischen Flüssigkeiten mit Kohlenstoffdioxid genauer untersucht und sind zu ähnlichen Schlussfolgerungen gekommen.⁸⁴⁻⁸⁶ Jessop und Ohno berichteten zudem in weiteren Arbeiten, dass das reversible Schalten der Lösung zwischen einem hydrophilen und einem hydrophoben Zustand durch die Zugabe und Freisetzung von CO₂ möglich ist. So wird die Lösung durch die Zugabe von CO₂, wodurch Carbonate sowie protonierte Amidine oder Amine gebildet werden, hydrophiler. Bei der Freisetzung des CO₂ findet die Rückbildung zum entsprechenden Alkohol sowie Amidin oder Amin statt und die Lösung wird hydrophober. Dieser Wechsel konnte über mehrere Zyklen nachgewiesen werden und bestätigt den reversiblen Charakter der Reaktion.⁸⁷⁻⁹¹ Darüber hinaus haben Baker und Wang diese CO₂-responsiven Lösungen genutzt, um eine einfache Möglichkeit zur Detektion von Kohlenstoffdioxid zu realisieren.^{92, 93}

Inspiriert durch diese attraktiven Eigenschaften von CO₂-responsiven Flüssigkeiten haben in den letzten Jahren zunehmend mehr Arbeitsgruppen an CO₂-responsiven Polymeren geforscht. Dabei hat sich der absolute Großteil der Arbeiten darauf konzentriert, die aus den CO₂-responsiven Flüssigkeiten beziehungsweise Lösungen bekannten schaltbaren, funktionalen Gruppen in die Seitenketten von Polymeren einzuführen und dadurch CO₂-responsive Polymere zu erzeugen. Diese CO₂-aktiven Polymere können im Gegensatz zu bisherigen stimuli-responsiven Polymeren beispielsweise auch für die Abtrennung von CO₂ aus der Luft genutzt werden. Weitere Einsatzgebiete dieser Polymere sind Anwendungen in der Wirkstoff- und Genverabreichung, die durch den ungefährlichen und biokompatiblen Charakter des Kohlenstoffdioxids besonders geeignet sind. Bereits 2004 haben Endo *et al.* die reversible Abtrennung von CO₂ durch Amidine und die entsprechenden Polymere gezeigt.⁹⁴

reversibel zu Amidiniumcarbonaten⁹⁴, zwitterionischen Addukten⁹⁵ oder Ammoniumcarbamaten⁴⁹ reagieren. Die zweite Kategorie bilden Polymere, die durch die Anbindung von CO₂ ihren neutral geladenen Zustand reversibel in geladene Spezies ändern können, indem die responsiven Gruppen protoniert werden. Dies können Amidin- und Aminfunktionalitäten sein, aber auch Carboxylat-Gruppen.^{66, 96-98} Die dritte und letzte Kategorie von Polymeren beinhaltet CO₂-aktive Gruppen, beispielsweise Amine, die mit Kohlenstoffdioxid so genannte „Ammoniumcarbam-Salzbrücken“ ausbilden können und in einer Vernetzung der Makromoleküle resultieren.^{99, 100}

Weitere Arbeiten zur CO₂-Abtrennung haben Jones und Mitarbeiter im Jahr 2008 veröffentlicht, bei denen durch die Oberflächenpolymerisation von Aziridin auf Silica (SBA-15) ein kovalent-gebundenes, hochverzweigtes Polyamin (SBA-HA) hergestellt wurde. Bei der CO₂-Absorption direkt aus der Luft konnten Aufnahmekapazitäten von 3.1 mmol CO₂ pro Gramm bei einer Temperatur von 25 °C gemessen werden.⁴⁹ Im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen von Aminosilicaten wurde erstmals eine reversible Aufnahme und Abgabe von CO₂ gezeigt. Bei einer Temperatur von 130 °C konnte SBA-HA vollständig regeneriert werden und zeigte über mehrere Zyklen keine Abnahme in der Aufnahmekapazität. Das Material zeigt daher vielversprechende Eigenschaften für den Einsatz in der CO₂-Abtrennung, wobei die hohe Regenerationstemperatur von 130 °C, als auch der schlechte Wärmeübertrag auf feste Adsorbentien generell problematisch sind und weitere Untersuchungen nötig machen.⁴⁹ Zhou und Mitarbeiter haben im Jahr 2012 verschiedene aminhaltige, polymere und poröse Netzwerke (porous polymer networks, PPNs) hergestellt und für die CO₂-Abtrennung aus Luft untersucht.^{101, 102} Sie haben dabei ein Kohlenstoffgerüst (PPN-6, PAF-1) eingesetzt und darauf kovalent Aminverbindungen aufgebracht. Die PPNs wurden dabei mit Tris(2-aminoethyl)amin (TAEA), Diethylentriamin (DETA), Triethyltetramin (TETA) und Ethylendiamin (EDA) gekoppelt und die unterschiedlichen, aminhaltigen PPNs anschließend für die CO₂-Abtrennung untersucht und miteinander verglichen.

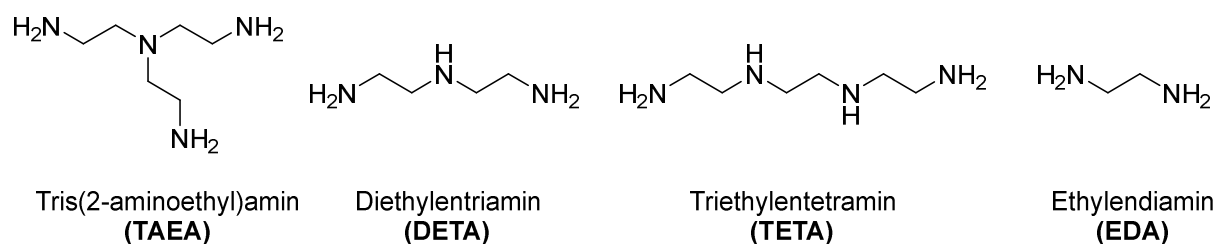


Abbildung 11: Von Zhou et al. kovalent auf PPN aufgebrachte Aminverbindungen: TAEA, DETA, TETA und EDA.¹⁰²

Dabei konnten Zhou *et al.* folgende qualitative Reihenfolge bezüglich der CO₂-Aufnahme für die verwendeten Amine ausmachen: DETA > TAEA > TETA > EDA. Die PPNs mit DETA erreichten dabei die höchsten Aufnahmekapazitäten, was Zhou damit begründet, dass CO₂ mit DETA eine multivalente Bindung eingehen kann.¹⁰² Im Vergleich zu ähnlichen Polymeren hat das mit DETA versetzte PPN eine besonders hohe Bindungsaffinität zu CO₂ und die bis dahin höchste publizierte Selektivität von Kohlenstoffdioxid gegenüber Stickstoff für feste, poröse Adsorbentien. Zusätzlich benötigt es laut Zhou eine geringere Energiemenge zur Regeneration als traditionelle Aminlösungen und besitzt darüber hinaus eine höhere physikalisch-chemische Stabilität. Dadurch soll es ideal für den praktischen Einsatz in der post-combustion CO₂-Abtrennung geeignet sein, wobei auch diese Materialien, wie alle festen Adsorbentien, den Nachteil besitzen, dass der Wärmeübertrag für die Regeneration auf feste Materialien im Vergleich zu wässrigen bzw. flüssigen Systemen deutlich verlustbehafteter ist.

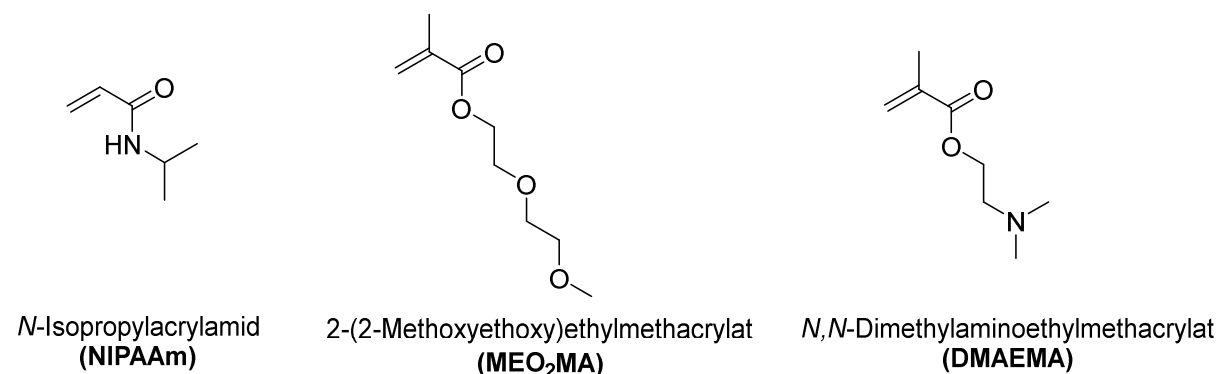


Abbildung 12: Monomere in der Arbeit von Zhao *et al.*, die für das temperatur-responsive (NIPAAm, MEO₂MA) und das CO₂-responsive Verhalten (DMAEMA) verantwortlich sind.¹⁰³

Zhao *et al.* haben 2011 erstmal berichtet, dass durch CO₂ kontrolliert und reversibel die untere kritische Lösungstemperatur (LCST) verändert werden kann.¹⁰³ Sie haben dabei *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) beziehungsweise 2-(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylat (MEO₂MA), die als Homopolymer jeweils eine LCST (34 °C bzw. 26 °C)¹⁰⁴ besitzen mit *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) copolymerisiert, das in wässriger Umgebung mit CO₂ reagieren kann. Zhao und Mitarbeiter haben ein Monomer, das für das temperatur-responsive Verhalten verantwortlich ist (NIPAAm bzw. MEO₂MA) mit einem Monomer, das ein CO₂-responsives Verhalten aufweist (DMAEMA) kombiniert und konnten dabei die individuellen Eigenschaften miteinander kombinieren. So reagiert die CO₂-aktive Komponente

DMAEMA mit Kohlenstoffdioxid und erhöht die Ladungsdichte im Polymer, was in einer erhöhten Polarität und Löslichkeit in Wasser resultiert und dadurch die untere kritische Lösungstemperatur (LCST) erhöht. Zhao konnte zeigen, dass dieses Verhalten durch Einleiten von CO₂ und Argon reversibel geschaltet werden kann und die LCST durch die Menge an DMAEMA im Copolymer gezielt erhöht werden kann, bis die LCST durch erhöhte Polarität komplett verloren geht.

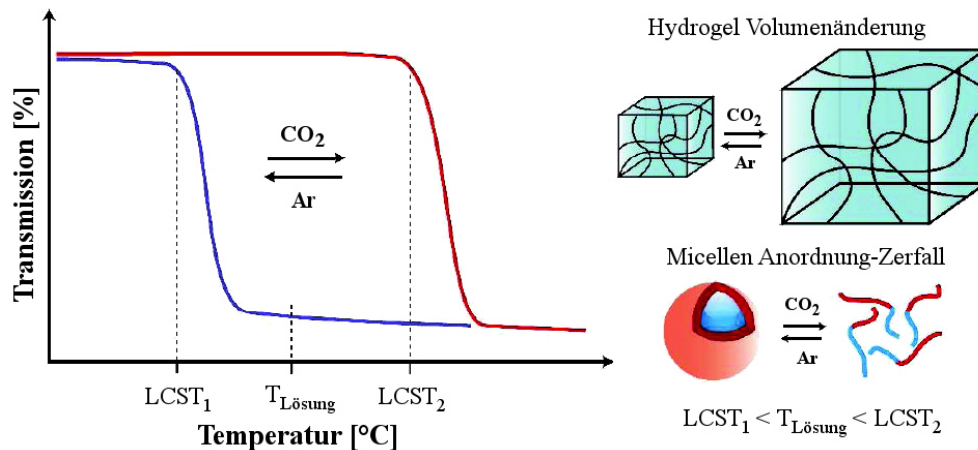


Abbildung 13: Schematische Darstellung des CO₂-schaltbaren LCST und seine Anwendungen für die reversible, isotherme Volumenänderung eines Hydrogels sowie die Micellenanordnung eines Blockcopolymeren und deren Zerfall.¹⁰³

Zusätzlich haben Sie in Ihrer Arbeit zwei mögliche Anwendungen demonstriert. So konnten Sie durch Zugabe von CO₂ und Argon ein Hydrogel reversibel einer Volumenänderung unterziehen und die durch die Synthese von Blockcopolymeren entstandenen Micellen reversibel zerstören und ausbilden.

Eine weiterführende Arbeit von Zhao und Han zeigt die Möglichkeit auf, durch die Verwendung von ABA Triblockcopolymeren die untere kritische Lösungstemperatur einerseits zu erhöhen, aber andererseits auch die Möglichkeit diese herabzusetzen.¹⁰⁵ Diese Polymere weisen dabei einen wasserlöslichen Block B und einen CO₂-responsiven Block A auf, der entweder ein Gel-Sol oder ein Sol-Gel Verhalten induzieren kann.

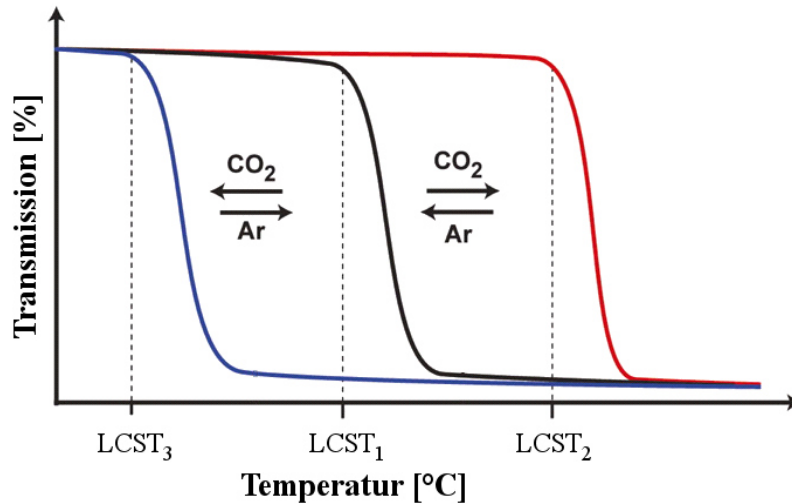


Abbildung 14: Durch CO₂ veränderbare untere kritische Lösungstemperatur (LCST) durch die Synthese entsprechender ABA Triblockcopolymeren.¹⁰⁵

So konnte durch den Einsatz von DMAEMA im Block A die kritische Lösungstemperatur durch Zugabe von CO₂ erhöht werden (LCST₂) und bei der Polymerisation von Methacrylsäure (MAA) die LCST verringert werden (LCST₃). Zhao und Han konnten dieses Verhalten nutzen, um eine CO₂-induzierte Freisetzung eines im Polymer eingeschlossenen Proteins zu demonstrieren.

Eine für diese Arbeit besonders relevante Publikation von Bergbreiter *et al.* beschreibt die reversible Veränderung des pH-Wertes einer Lösung durch die Änderung des Löslichkeitsverhaltens eines thermoresponsiven Polymers.¹⁰⁶ Dazu hat Bergbreiter lineare, statistische Copolymere synthetisiert, die zum einen aus einer thermoresponsiven Komponente (NIPAAm) und zum anderen aus einer pH-aktiven Komponente (Acrylsäure, AA beziehungsweise 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinacrylamid, TMPAm) bestehen.

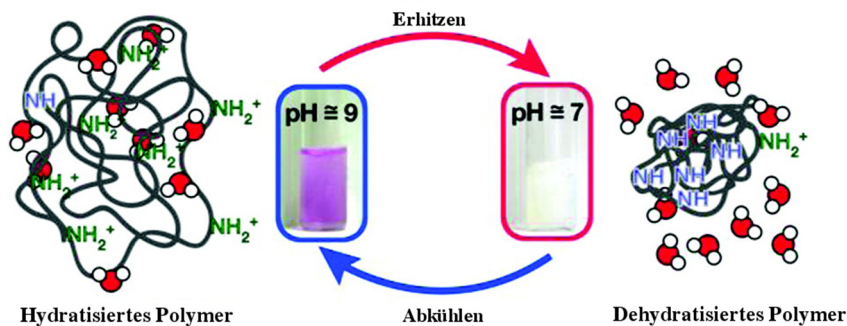


Abbildung 15: Schematische Darstellung der reversiblen pH-Änderung durch die Löslichkeit eines thermoresponsiven Polymers von Bergbreiter *et al.*¹⁰⁶

Diese Polymere sind unterhalb ihrer unteren kritischen Lösungstemperatur vollständig durch die wässrige Umgebung gelöst und über der kritischen Lösungstemperatur in einem deutlich geringer hydratisiertem Zustand. Da diese Polymere amphotere Gruppen wie Carboxylate oder Ammoniumsalze beinhalten, ändert sich durch die Temperaturerhöhung und das thermoresponsive Verhalten der Polymere die Azidität beziehungsweise Basizität der funktionellen Gruppen stark. Dieses Verhalten wird durch die geringere Hydratisierung der funktionellen Gruppen hervorgerufen und führt zu einer partiellen Reaktion der Carboxylate zur Carbonsäure durch die Aufnahme eines Protons aus der wässrigen Umgebung beziehungsweise zur Reaktion des Ammoniumsalzes zum Amin unter Abgabe eines Protons.

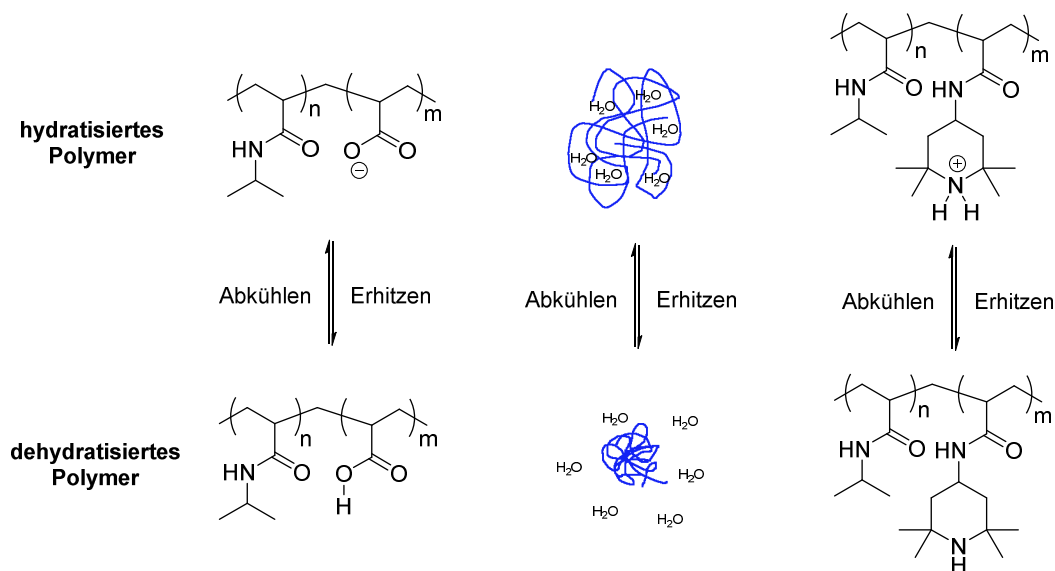


Abbildung 16: (links) Das lineare statistische Polymer P(NIPAAm-co-AA) und dessen vorwiegend vorliegende Polymerstrukturen als hydratisiertes und dehydratisiertes Polymer. (mitte) Schematische Darstellung der linearen Polymerketten in Lösung. (rechts) Das lineare statistische Polymer P(NIPAAm-co-TMPAm) und die zwei vorliegenden Grenzstrukturen.

Bei einer ausreichend großen Menge des entsprechenden Monomers (AA, TPMAm) im Copolymer, kann eine Änderung des pH-Wertes der umgebenden, wässrigen Lösung gemessen werden. Diese Änderung erfolgt dabei zwischen einer Temperatur unterhalb und oberhalb der kritischen Lösungstemperatur. Im Falle der Acrylsäure liegt der pH-Wert der Lösung unterhalb der LCST im sauren Bereich und neutralisiert sich oberhalb der LCST. Dem gegenüber liegt der pH-Wert der Lösung für die Aminkomponente (TMPAm) im basischen Spektrum und neutralisiert sich oberhalb der kritischen Lösungstemperatur ebenfalls. Die Arbeitsgruppe um

Bergbreiter konnte diesen Effekt durch die Zugabe von Indikator entsprechend visualisieren und den pH-Wert der Lösung als Funktion der Temperatur gezielt verändern.

Eine weitere Arbeit von Huang *et al.* beschreibt die Synthese eines Monomers, das die Eigenschaften von thermo- und CO₂-responsivem Verhalten innerhalb eines Moleküls vereinheitlicht.¹⁰⁷ Dazu haben Huang und seine Mitarbeiter das neuartige Acrylamid-Monomer (DEAE-NIPAAm) durch eine Aza-Michael Addition und anschließender Umsetzung mit Acryloylchlorid hergestellt. Das Monomer wurde mittels kontrollierter, radikalischer Polymerisation (RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer) zum entsprechenden Homopolymer umgesetzt und aufgereinigt.

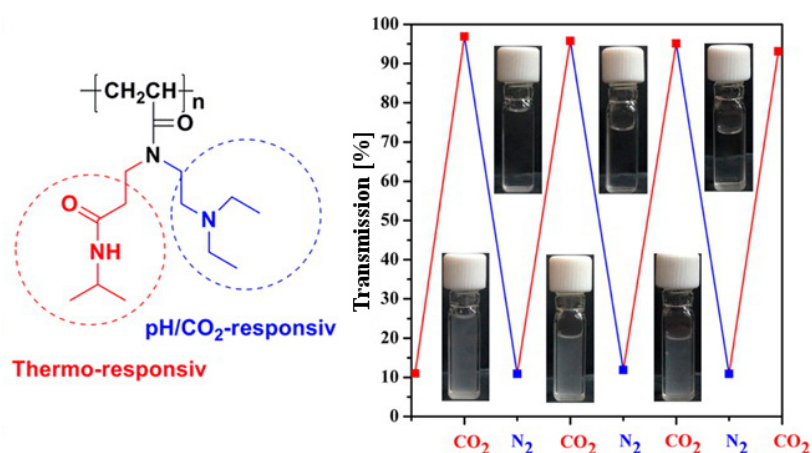


Abbildung 17: Thermoresponsives Homopolymer von Huang *et al.*, das durch CO₂ und pH seine Eigenschaften ändern kann.¹⁰⁷

Das Polymer hat Huang auf seine thermoresponsiven Eigenschaften untersucht und bestimmt, wie sich das Molekulargewicht, die Salzkonzentration sowie der pH-Wert auf die untere kritische Lösungstemperatur auswirken. Durch die Zugabe von Kohlenstoffdioxid erhöht sich die Löslichkeit jedoch so stark, dass keine LCST mehr vorhanden ist. Durch die Änderung des pH-Wertes konnte Huang jedoch eine reversible Löslichkeit des Polymers in Wasser demonstrieren.¹⁰⁷

Auf Grundlage dieser bisher publizierten Vorarbeiten entwickelte sich die Idee, den Effekt der unteren kritischen Lösungstemperatur, beziehungsweise die abrupte Änderung der Löslichkeit zu nutzen, um damit eine mit CO₂ gesättigte Lösung zu regenerieren und das gespeicherte Kohlenstoffdioxid energieeffizient freizusetzen. Das Ziel war es, durch die entropisch bedingte Veränderung des Lösungsverhaltens eine schlagartige Freisetzung des CO₂ zu erreichen und dadurch das Lösungsmittel bei deutlich geringeren Temperaturen als bei den Standardamin-

Prozessen zu regenerieren. Die Regenerierung bei Temperaturen, von im Idealfall unter 100 °C, bedeutet eine deutlich energieeffizientere und dadurch günstigere Möglichkeit für die Zyklisierung von Aminwäscheprozessen. Bisherige Standardamin-Waschlösungen werden bei Temperaturen von ca. 120 °C regeneriert und verursachen dadurch einen Großteil der laufenden Kosten und sind für den hohen, zusätzlichen Verlust in der Gesamteffizienz von Kohlenkraftwerken mit nachgeschalteter post-combustion CO₂-Abtrennung verantwortlich.¹⁴ Der Einsatz von thermoresponsiven Polymeren für die energieeffiziente Abtrennung von CO₂ aus Rauchgasen stellt ein Novum dar und soll in dieser Arbeit untersucht und bewertet werden. Ein wesentlicher Punkt bei der Betrachtung polymerer Systeme für den Einsatz als Kohlenstoffdioxid- Speichermedium sind die chemischen Reaktionen von Aminen und CO₂ in wässriger Umgebung. Diese stehen zueinander in einem durchaus komplexen Zusammenhang und sind durch die Gleichgewichte in Abbildung 18 näherungsweise beschrieben.¹⁰⁸

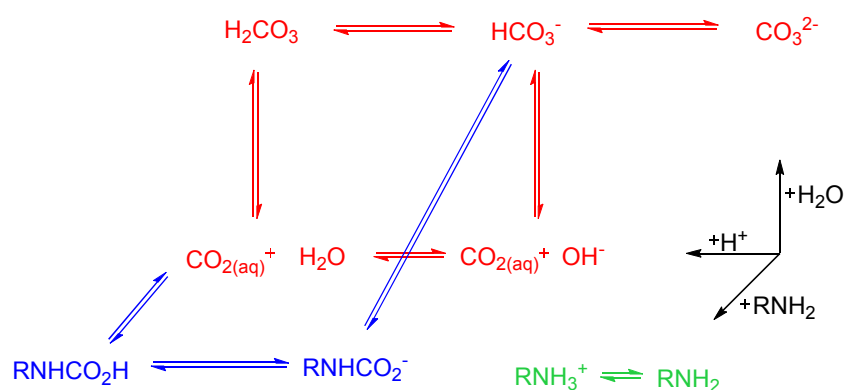
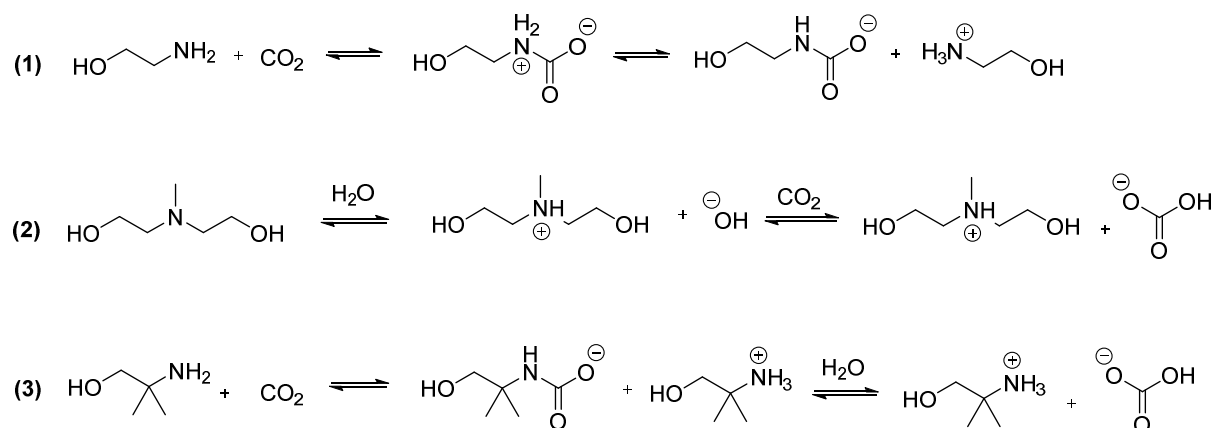


Abbildung 18: Reaktionswege für CO₂ mit primären, sekundären und tertiären Aminen in wässriger Umgebung.¹⁰⁸

Dies ist zum einen die direkte Reaktion von primären oder sekundären Aminen mit Kohlenstoffdioxid, die über einen Zwitterionen-Übergangszustand zu den entsprechenden Carbamaten umgesetzt werden (1). Dabei fungiert ein zweites Aminmolekül als Base und sorgt so dafür, dass für jedes gespeicherte Molekül CO₂ zwei Äquivalente Amin-Funktionalität benötigt werden. Die Entstehung von Carbamaten setzt durch die Ausbildung von chemischen Bindungen eine nicht unerhebliche Mengen von Absorptionswärme frei. Dies sorgt unter anderem für die hohen Temperaturen ($T \geq 120$ °C) während des Regenerierens dieser Absorptionslösungen. Eine zweite Möglichkeit ist die indirekte Reaktion durch tertiäre Amine, bei der zunächst das Amin in wässriger Lösung als Base fungiert und protoniert wird (2). Das gleichzeitig entstehende Hydroxidion kann in einem folgenden Schritt mit CO₂ zu Hydrogencarbonat reagieren. Dieser Reaktionsmechanismus benötigt pro absorbiertem

Kohlenstoffdioxidmolekül nur ein Aminmolekül und weist dadurch eine theoretisch doppelt so hohe Aufnahmekapazität auf, hat aber den entscheidenden Nachteil, dass diese Reaktion kinetisch um mehrere Größenordnung langsamer abläuft.^{109, 110} Darüber hinaus hat sich durch DFT-Rechnungen innerhalb des Projektes ergeben, dass, bezogen auf die rein thermische Regenerierung, der Unterschied zwischen diesen beiden Reaktionsmechanismen nicht sehr groß ist.¹¹¹



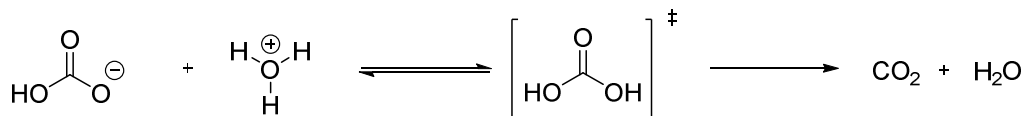
Schema 8: Reaktionsschema von unterschiedlichen Aminen mit CO₂ in wässriger Lösung. (1) Primäre und sekundäre Amine. (2) Tertiäre Amine und (3) sterisch gehinderte Amine.

Die dritte Möglichkeit ist die Reaktion von sterisch gehinderten Aminen, die zunächst nach dem Zwitterion-Mechanismus zu Carbamaten reagieren (3). Diese zerfallen in wässriger Lösung in einem weiteren Schritt zu Hydrogencarbonat und dem entsprechenden protonierten Amin. Die Instabilität der Carbamate und die Verschiebung des Gleichgewichtes hin zum Hydrogencarbonat korreliert dabei mit der sterischen Umgebung um die Amin-Funktionalität. Dies hat zum einen den Vorteil, dass die Reaktion im Vergleich zu primären und sekundären Aminen kinetisch ähnlich schnell abläuft und darüber hinaus eine maximale Aufnahmekapazität von 1 Äquivalent CO₂ durch 1 Äquivalent Amin ermöglicht wird.

4.1.5 Die Stabilität der Kohlensäure und deren Zerfall in wässriger Lösung

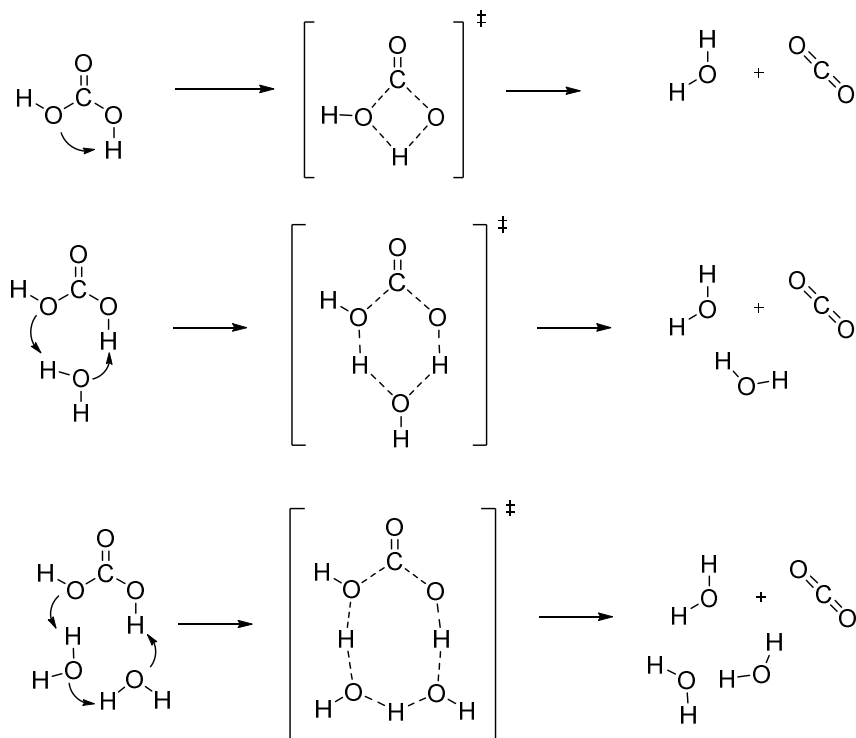
Da für eine thermische Regenerierung der Absorptionslösungen durch die Spaltung kovalenter Bindungen hohe Energiemengen benötigt werden, sind neue Wege erforderlich, um die Freisetzung des gespeicherten CO₂ energieeffizienter und damit günstiger zu bewerkstelligen. Ein alternativer Ansatzpunkt stellt die Regeneration über den Weg des Hydrogencarbonats dar. Werden zu Hydrogencarbonat in wässriger Lösung Säure beziehungsweise Protonen

zugegeben, bildet sich Kohlensäure, die dann durch die Katalyse von Wasser in einem weiteren Schritt zu Kohlenstoffdioxid und Wasser zerfällt (Schema 9).



Schema 9: Die Reaktion von Hydrogencarbonat in saurer Umgebung führt über den instabilen Zustand der Kohlensäure zum Zerfall in Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Die Kohlensäure als solche ist alles andere als instabil. Die Halbwertszeit von trockener Kohlensäure bei 300 K beträgt 0.18 Millionen Jahre.¹¹² Allerdings führt bereits eine Wasserstoffübertragung, welche durch zwei katalytisch wirksame Wassermoleküle erzeugt wird, zu einem Zerfall, der fast so schnell ist, wie der in wässriger Lösung. Die Synthese von Kohlensäure und selbst deren Beobachtung als intermediär gebildete Zwischenstufe war lange Zeit eine nicht zu verwirklichende Herausforderung. Liedl und seine Mitarbeiter haben den Einfluss von Wassermolekülen auf die Zerfallsgeschwindigkeit durch quantenmechanische Berechnungen und experimentelle Befunde untersucht (Schema 10).¹¹²



Schema 10: Geometrien der Zerfallsreaktion von Kohlensäure mit einer Anzahl n an Wassermolekülen von $n = 0-2$.¹¹²

Die Geometrien der Zersetzungsreaktionen von reiner Kohlensäure ($n=0$), in Anwesenheit von einem Molekül Wasser ($n=1$) und der Zerfall von Kohlensäure mit zwei Wassermolekülen ($n=2$) sind in Schema 10 dargestellt. Diese stimmen mit bereits früher berechneten Ergebnissen und mittels Mikrowellenspektroskopie bestimmten Strukturen gut überein.¹¹³⁻¹¹⁷

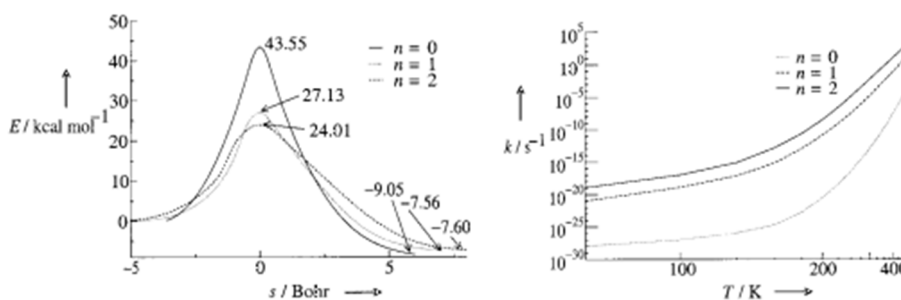


Abbildung 19: (links) Energie entlang des klassischen Reaktionspfades des Zerfalls von Kohlensäure in Anwesenheit von keinem ($n=0$), einem ($n=1$) und zwei ($n=2$) Wassermolekülen. (rechts) Arrhenius-Auftragung für den Zerfall von Kohlensäure im Rahmen der Theorie des aktivierten Komplexes unter Einbeziehung von zusätzlichen Korrekturen für mehrdimensionale, nichtadiabatische Tunneleffekte.¹¹²

Die Reaktionsbarriere von reiner Kohlensäure beträgt laut Liedl $44 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist ein wichtiger Hinweis auf dessen kinetische Stabilität (Abbildung 19, links).¹¹² Die Erniedrigung der Reaktionsbarriere oder der katalytische Effekt durch ein zusätzlich an der Reaktion beteiligtes Wassermolekül beträgt $16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.¹¹⁵ Die Tatsache, dass diese Zerfallsreaktionen nicht dem linearen Arrhenius-Verhalten folgen, unterstreicht, dass Quanteneffekte tatsächlich sehr wichtig für diese Reaktionen sind (Abbildung 19, rechts). Bemerkenswert erscheint, dass die Reaktionen der Wasserstoffübertragung durch die kleine Masse der sich bewegenden Protonen starken Tunneleffekten unterliegen. Gegenüber der durchaus stabilen Form der Kohlensäure bei Abwesenheit von Wasser, zerfällt Kohlensäure in Wasser dagegen sehr schnell.¹¹⁸

Da es natürlich unwirtschaftlich und ökologisch nicht sinnvoll ist für jeden Regenerationsvorgang zu der mit CO_2 gesättigten Absorptionslösung Salzsäure oder eine andere Säure hinzuzugeben, ist es notwendig Säure beziehungsweise Protonen reversibel und *in situ* zu erzeugen. Es wird daher ein Polymer benötigt, das in der Lage ist durch einen externen Stimulus reversibel den pH-Wert der Lösung abzusenken und dadurch reversibel Protonen zu erzeugen. Da in typischen Kraftwerksprozessen von beispielsweise Kohlekraftwerken Wärme bis ungefähr $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Wärmetauscher günstig bereitgestellt werden kann, bietet sich ein thermoresponsives Polymer an, das bei moderaten Temperaturen reversibel den pH-Wert

absenken und Protonen erzeugen kann. Dabei ist besonders relevant, dass das Polymer seine thermoresponsiven Eigenschaften auch nach der Absorption von größeren CO₂-Mengen behält, da sich dadurch die Polarität innerhalb des Polymers ändert und in dessen Folge auch das Lösungsverhalten und der thermoresponsive Charakter des Polymers selbst verändert wird.

Da durch die Erzeugung von Protonen nur Hydrogencarbonat zurück zu Kohlenstoffdioxid regeneriert werden kann, können keine klassischen primären oder sekundären Amine verwendet werden, da diese zu Carbamaten reagieren (Schema 8, 1). Stattdessen werden für die Amin-Funktionalität innerhalb des entsprechenden Polymers tertiäre oder sterisch gehinderte primäre oder sekundäre Amine benötigt. Da sterisch anspruchsvolle Amine für CO₂ eine bedeutend höhere Aufnahmekinetik besitzen als tertiäre Amine, ist diese Klasse die erste Wahl bei der Suche geeigneter Aminkomponenten.

4.1.6 Der Reaktionsmechanismus für die Speicherung und Freisetzung von Kohlenstoffdioxid mittels stimuli-responsiver Polymere

Der vorgeschlagene Mechanismus, nach dem die Absorption des Kohlenstoffdioxids sowie die Freisetzung des gespeicherten CO₂ ablaufen, ist in vier Einzelschritte untergliedert, die im Folgenden beschrieben werden.

Im ersten Schritt wird das CO₂ vom Polymer gebunden und gespeichert. Das Polymer liegt in wässriger Lösung vor und die Amine sind teilweise protoniert. Die Hydroxidionen und die Amine in der Lösung sind in der Lage mit dem nun zugesetzten Kohlenstoffdioxid zu reagieren und das CO₂ als Hydrogencarbonat zu binden. Das Kohlenstoffdioxid ist nun gespeichert (Abbildung 20).

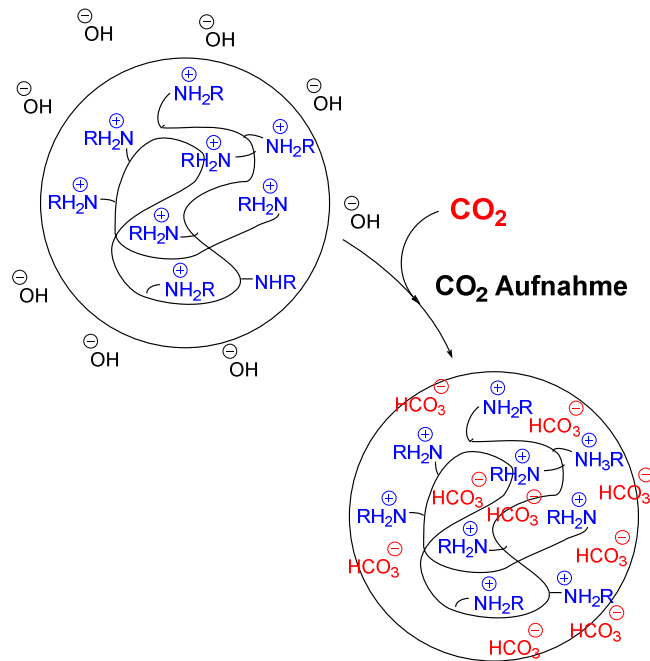


Abbildung 20: Der erste Schritt ist die Speicherung des CO₂ in Form von Hydrogencarbonat. Die sterisch gehinderten Amine fungieren als korrespondierende Base.

In einem zweiten Schritt wird die Polymerlösung erhitzt und der thermoresponsive Teil des Polymers sorgt für einen Phasenübergang aus einem hydratisierten in einen nicht hydratisierten Zustand. Der Effekt des Phasenübergangs sorgt für eine Stärkung der nichtpolaren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten und sorgt dafür, dass das Polymer weniger stark mit den Wassermolekülen wechselwirkt und dadurch nicht mehr vollständig gelöst ist. Dabei wird die durch die Wassermoleküle stabilisierte positive Ladung in Form von Protonen von den Aminen an die wässrige Umgebung abgegeben. Diese können im nicht hydratisierten Zustand innerhalb der Polymerketten nicht mehr ausreichend stabilisiert werden und sorgen so durch das Erwärmen und den Phasenübergang des Polymers für eine reversible Erzeugung von Protonen.

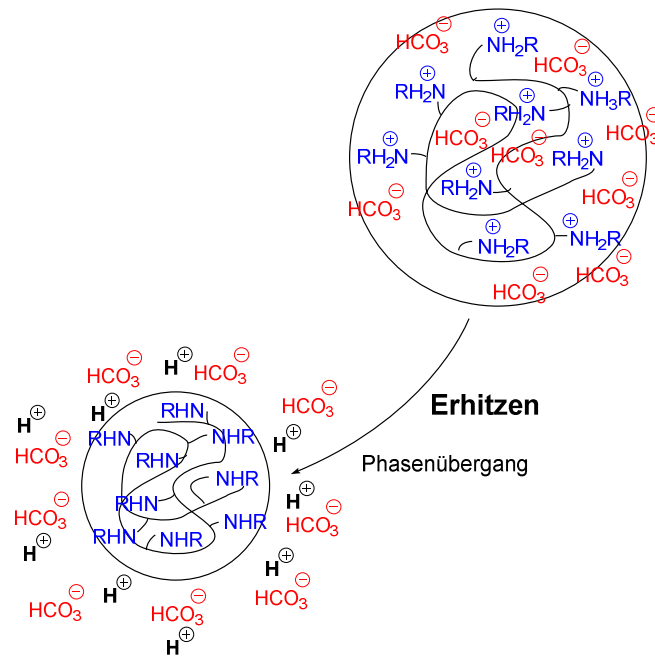


Abbildung 21: Der zweite Schritt beschreibt die reversible Erzeugung von Protonen in der wässrigen Lösung durch das Lösungsverhalten des Polymers.

Der folgende dritte Teil des Mechanismus beschreibt die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids. Die aus der Phasenumkehr erzeugten Protonen reagieren mit dem ebenfalls in Lösung vorliegenden Hydrogencarbonat zu Kohlensäure und diese zerfällt nach den in oben diskutierten Zerfallsreaktionen. Das gespeicherte Kohlenstoffdioxid wird durch diese Reaktion zurückgebildet und entweicht aus der wässrigen Lösung (Abbildung 22).

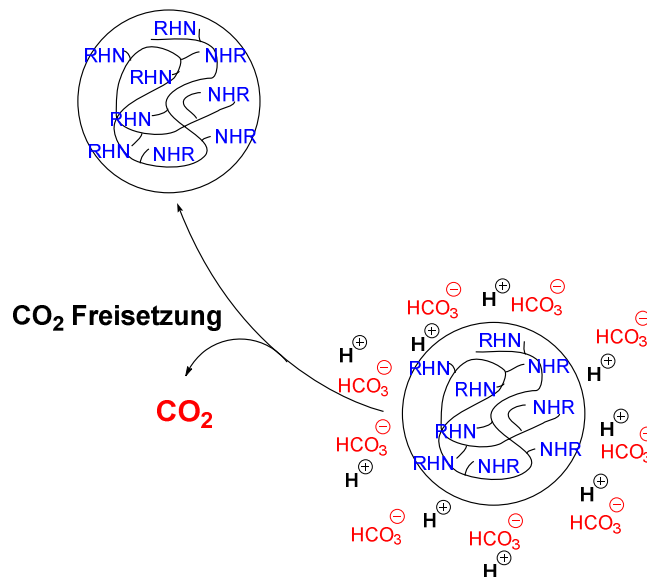


Abbildung 22: Der dritte Schritt besteht in der Freisetzung von Protonen, deren Reaktion mit den vorhandenen Hydrogencarbonat-Ionen in Lösung und das Regenerieren des gespeicherten CO_2 durch den Zerfall der gebildeten Kohlensäure.

Im vierten und letzten Reaktionsabschnitt wird das thermo-responsive Polymer durch Abkühlen und eine erneute Phasenumkehr zurück in seinen Ausgangszustand versetzt. Durch die Rehydratisierung des Polymers werden auch die Amine innerhalb der Seitenketten wieder in eine wässrige Umgebung gebracht und protoniert. Die Lösung befindet sich jetzt wieder im basischen Ausgangszustand und kann erneut CO_2 absorbieren.

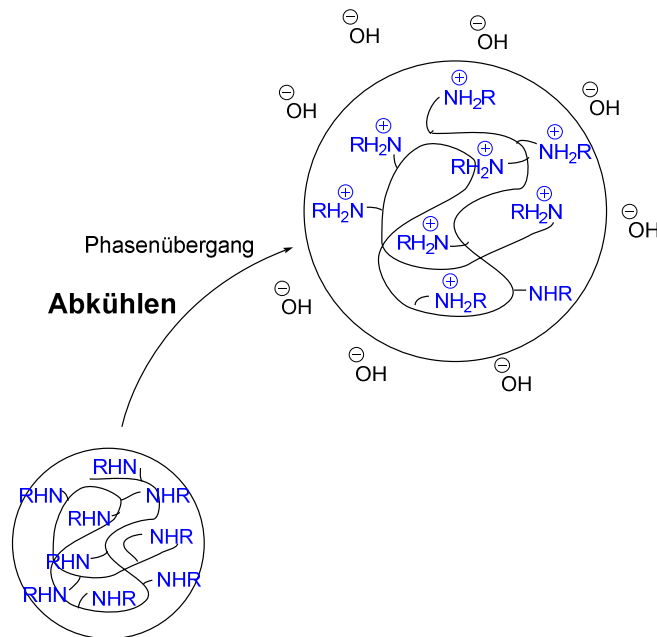


Abbildung 23: Der vierte Schritt beschreibt den erneuten Phasenübergang bei Abkühlen der Polymerlösung und damit die Rückführung in den Ausgangszustand.

Der komplette Reaktionsmechanismus für die Speicherung und die postulierte energieeffiziente Freisetzung von Kohlenstoffdioxid ist in Abbildung 24 dargestellt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Kohlenstoffdioxid durch die sterisch gehinderten Amine im Polymer absorbiert wird, wodurch sich Hydrogencarbonat und das korrespondierende Ammoniumsalz bilden. Beim Erhitzen des Systems über seine kritische Lösungstemperatur wird eine Phasenumkehr des Polymeren induziert. Durch diese befindet sich das Polymer in einem weniger stark hydratisierten Zustand und gibt die Protonen der Ammoniumsalze an die umgebende wässrige Lösung ab, wobei die entsprechenden Amine zurückgebildet werden. Die freigesetzten Protonen reagieren mit dem in Lösung befindlichen Hydrogencarbonat und erzeugen Kohlensäure, die in der Folge wieder zu freiem CO_2 und Wasser zerfällt. Als thermo-responsive Komponente des Polymeren wird *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) verwendet. Die Aminkomponente *N*-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)methacrylamid

(TMPMAM) besteht aus einem Methacrylamid, das in seiner Seitenkette ein sekundäres, sterisch gehindertes Amin enthält. Zusätzlich wird zur Polymerisation ein Quervernetzer zugegeben, um Polymerpartikel zu erzeugen. Lineare Polymere erzeugen gelöst schon bei geringen Konzentrationen eine zu hohe Viskosität der Lösungen.

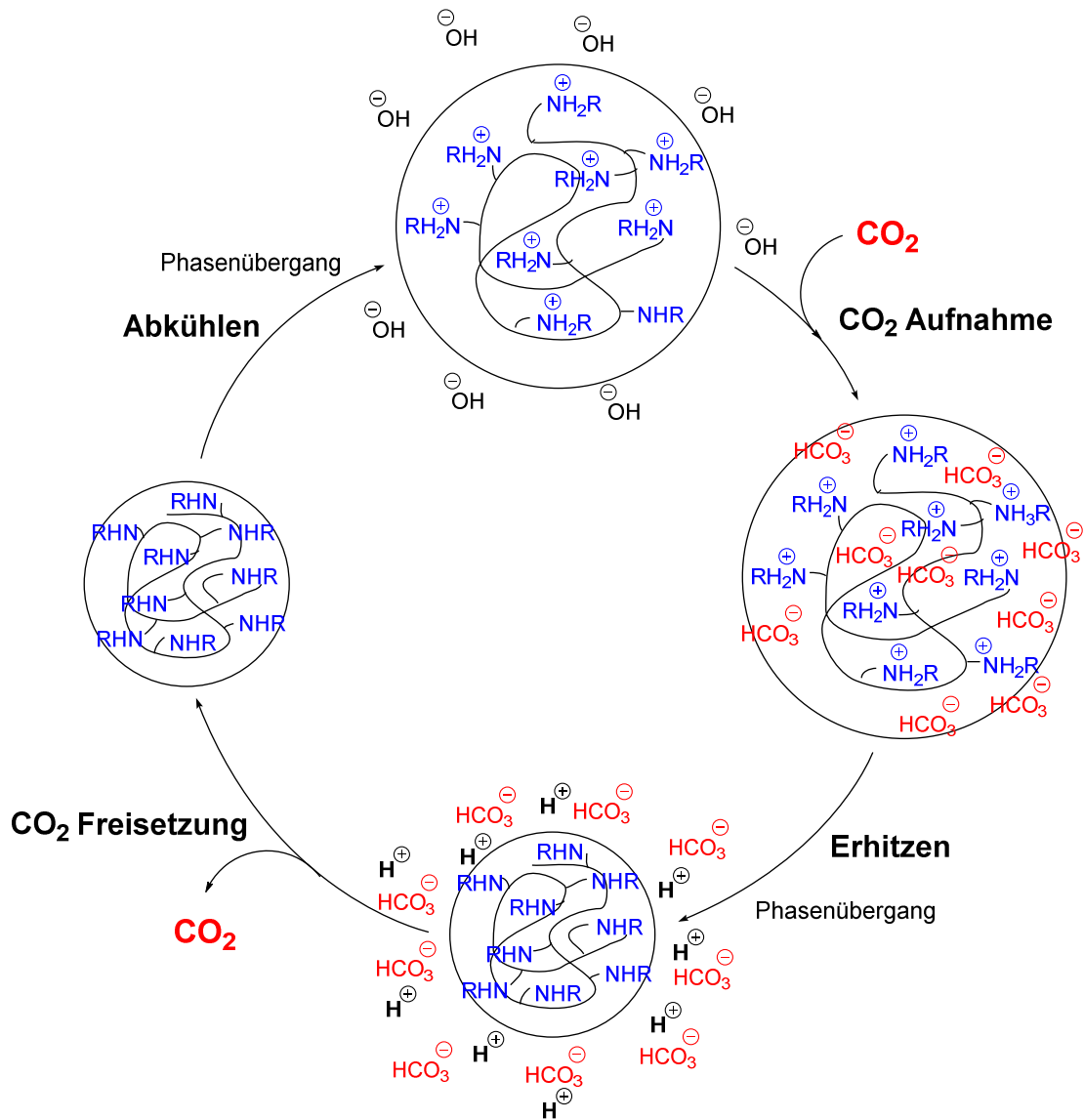
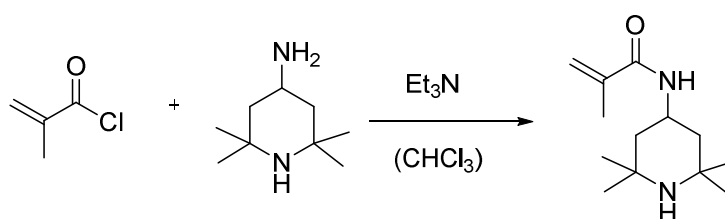


Abbildung 24: Der komplette Reaktionsmechanismus für die postulierte Speicherung und energieeffiziente Freisetzung von Kohlenstoffdioxid durch ein thermo- und pH-responsives Polymer in wässriger Lösung.

4.1.7 Die Synthese des aminhaltigen Monomers (TMPMAM) sowie die Polymerisation zu Nanogelpartikeln

Die Synthese des Piperidin-basierten Monomers *N*-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)methacrylamid (TMPMAM) erfolgt nach einer abgewandelten Literaturvorschrift von Bergbreiter *et al.*¹⁰⁶ Dabei wird das Amin in trockenem Chloroform gelöst, Triethylamin zugegeben und anschließend bei einer Temperatur von 0 °C Methacryloylchlorid langsam zugetropft. Nach der wässrigen Aufarbeitung und dem Einengen der Reaktionslösung kann TMPMAM kristallisiert und aus Isopropanol umkristallisiert werden, wobei das Monomer als weiße Nadeln entsteht.



Schema 11: Syntheschema für das aminhaltige Monomer *N*-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)methacrylamid (TMPMAM) für die Absorption von CO₂.

Das Produkt TMPMAM wurde mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht und die Reinheit bestätigt. In einem nächsten Schritt wird TMPMAM mit NIPAAm und Methylenbisacrylamid als Quervernetzer zu Nanogelpartikeln (NP) polymerisiert. NIPAAm wird dabei als thermoresponsive Komponente eingesetzt und zusammen mit TMPMAM, das für die Speicherung von CO₂ verantwortlich ist, radikalisch in einer Fällungspolymerisation umgesetzt. Als Radikalstarter wird ein wasserlösliches AIBN-Derivat eingesetzt. Die Verwendung eines Quervernetzer hat den Vorteil, dass anstatt linearer Polymere dreidimensionale Polymernanopartikel (NP) entstehen, welche in wässrigen Dispersionen eine deutlich geringere Viskosität aufweisen als die einfachen Polymere. Das ist sowohl für das Rühren der Lösung, als auch für die Absorption von CO₂ vorteilhaft. Das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr) wird zum Polymerisationsprozess zugegeben, damit die Nanopartikel während der Polymerisation stabilisiert werden und eine gleichmäßige Partikelgröße erreicht wird. Die Aufreinigung der Nanopartikel erfolgt mittels Dialyse. Dazu werden Dialyseschläuche mit dem Rohpolymerisat gefüllt und für drei Tage gegen entionisiertes Wasser ausgetauscht. Dadurch ist es möglich alle Monomerreste, Tenside und weitere niedermolekulare Verunreinigungen von den Polymernanopartikeln auf einfache und

günstige Weise zu trennen. Die Polymerlösung wird im Anschluss gefriergetrocknet und das getrocknete Polymer kann sowohl einfach quantifiziert als auch weiter untersucht werden.

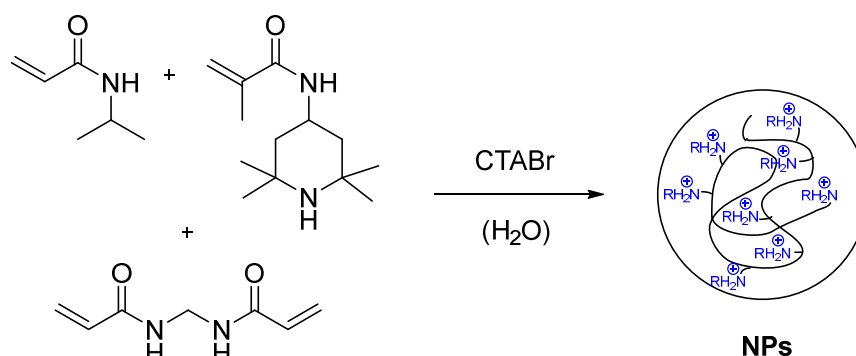


Abbildung 25: Reaktionsschema für die Synthese von Nanogelpartikel (NPs). NIPAAm, TMPMAM und BIS werden mit Hilfe des Tensids CTABr in wässriger Lösung radikalisch polymerisiert.

Die Nanopartikel wurden mit verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt und auf ihre Eigenschaft als CO₂ Absorptionsmaterial untersucht. Dabei wurden NP mit einem TMPMAM-Anteil von 0%, 5%, 10%, 20% und 30% hergestellt. Diese folgen dann der Nomenklatur NP0 bis NP30 für den entsprechenden TMPMAM-Anteil innerhalb der Nanopartikel.

4.1.8 Messergebnisse der Nanopartikel (NP)

Die Nanopartikel wurden zunächst mittels Transmissionen Elektronenmikroskop (TEM) und Rasterelektronenmikroskop gemessen, um die Größe und die Größenverteilung der Nanopartikel zu bestimmen. Die Aufnahmen zeigen eine homogene Verteilung der Partikel und zeigen keine sichtbaren Verunreinigungen.

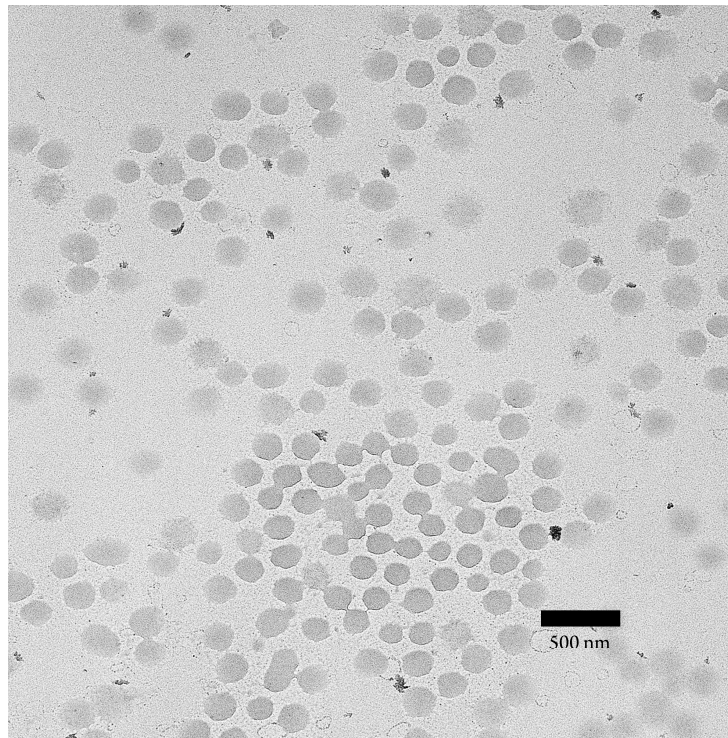


Abbildung 26: TEM Aufnahmen von getrockneten NP30. Die Proben wurden aus einer wässrigen Lösung mit einer 2% Uranylacetat-Lösung angefärbt.

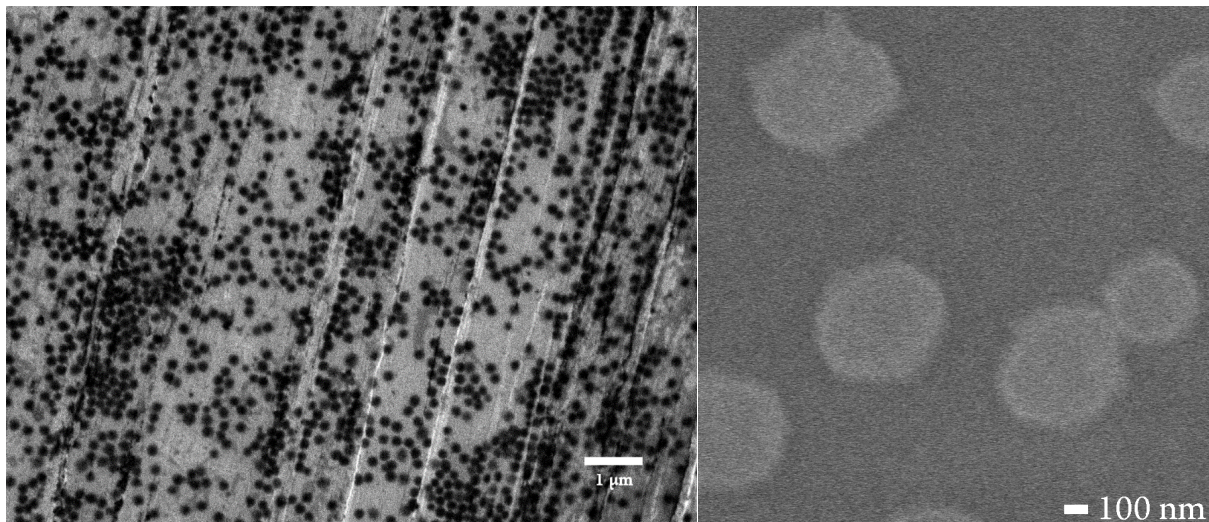


Abbildung 27: HR-SEM Aufnahmen von NP30. Die Proben wurden aus einer wässrigen Lösung präpariert und direkt gemessen.

In einem weiteren Schritt ist die Reaktion der Nanopartikel mit Kohlenstoffdioxid untersucht worden. Da eine Speicherung des CO₂ über die Hydrogencarbonat-Route essentiell ist, muss sichergestellt werden, dass keine Carbamate gebildet werden. Dazu wurden ¹³C-NMR Messungen genutzt, in der reine Nanopartikel ohne Kohlenstoffdioxid, Partikel die mit CO₂

gesättigt wurden und zur Kontrolle eine Probe mit Natriumhydrogencarbonat gemessen. Da die Partikel aufgrund ihrer Größe nicht vollständig gelöst sind, sondern in einem durch Wasser hydratisierten Zustand, sind innerhalb der ^{13}C -Spektren keine scharfen und intensiven Signale zu sehen.

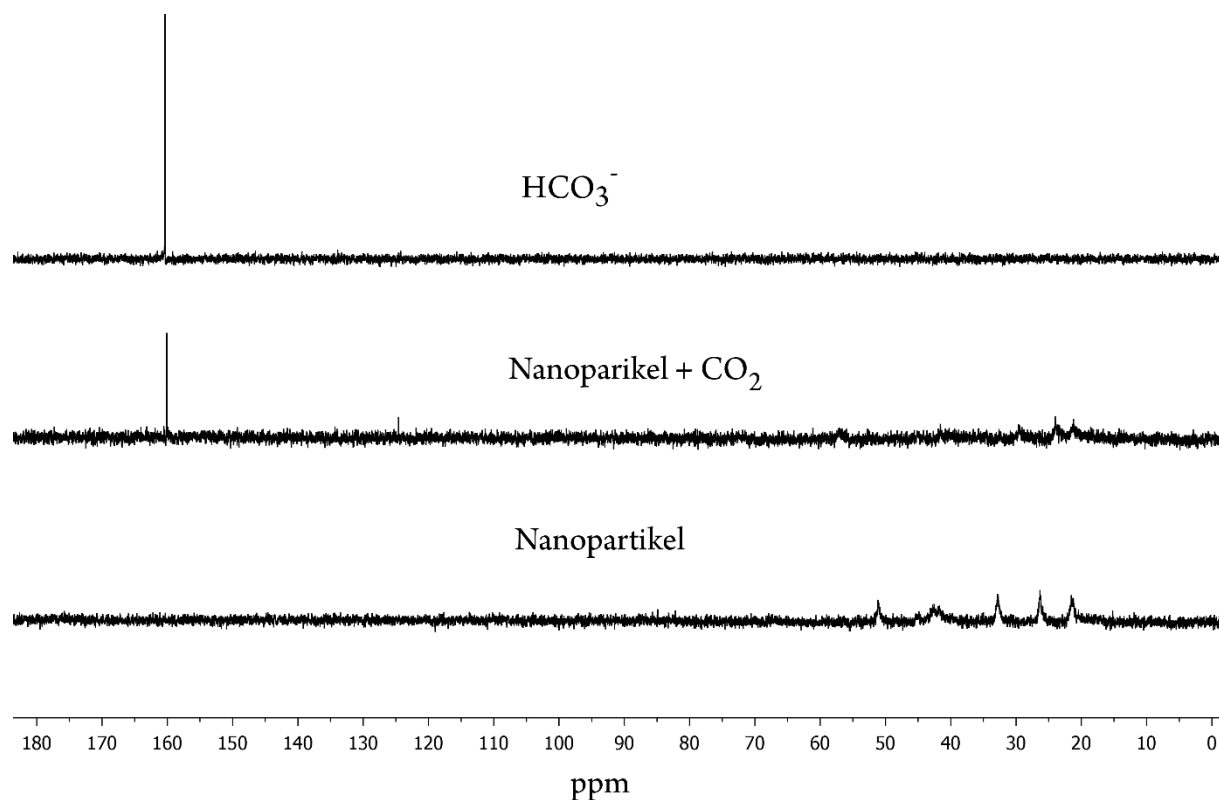


Abbildung 28: ^{13}C -NMR Spektren von Nanopartikeln (NP30), mit CO_2 gesättigten NP30 und als Kontrollexperiment eine Probe mit NaHCO_3 .

Die Spektren zeigen jedoch eine CO_2 Absorption und die Bildung von Hydrogencarbonat bei 161 ppm für die Nanopartikel. Dies korreliert sehr gut mit dem frei gemessenen Natriumhydrogencarbonat aus der Kontrollmessung sowie bekannten Werten aus der Literatur.¹¹⁹ Das zweite sichtbare Signal im Spektrum der mit CO_2 gesättigten Nanopartikel liegt bei einer chemischen Verschiebung von 124 ppm und kann damit als freies CO_2 identifiziert werden.¹²⁰ Die Signale der Carbamate strukturähnlicher Amine liegen im Vergleich zu Hydrogencarbonat leicht verschoben und besitzen chemische Verschiebungen von 163 – 165 ppm.¹¹⁹ Es konnte durch diese Messungen gezeigt und sichergestellt werden, dass die sterisch gehinderten Amine innerhalb der Polymerpartikel Kohlenstoffdioxid in Form von Hydrogencarbonat speichern. Die Experimente belegen zum einen die Anwesenheit von

Hydrogencarbonat durch die Nanopartikel und zeigen, dass darüber hinaus keine direkte Reaktion zu Carbamaten stattfindet. Dies ist für den postulierten, energieeffizienten Freisetzungsmechanismus von Bedeutung und kann als erfüllt angesehen werden.

Die thermoresponsiven Eigenschaften sind von besonderer Bedeutung, da diese einen entscheidenden Einfluss auf die energieeffiziente Regenerierung des Lösungsmittels haben. Für lineare Polymere ohne Quervernetzung gilt dabei, dass diese eine untere kritische Lösungstemperatur besitzen (LCST). Das bedeutet, dass bei einer Temperatur unterhalb der LCST das Polymer hydratisiert und vollständig in der wässrigen Lösung gelöst ist. Wird die Lösung auf eine Temperatur oberhalb der LCST erhitzt, ändert sich das Lösungsverhalten des Polymers dahingehend, dass dieses durch stärkere Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten nicht mehr durch Wasser hydratisiert wird und das Polymer daher aus der Lösung ausfällt. Für quervernetzte Polymerpartikel trifft diese klare Unterscheidung allerdings nicht mehr vollständig zu. Die Polymernanopartikel sind bereits bei Raumtemperatur nicht komplett in Wasser löslich, sondern liegen teilweise hydratisiert und durch Wassermoleküle gequollen in Form einer Dispersion vor. Dementsprechend kann eine scharfe Unterscheidung zwischen homogener Lösung des Polymers in Wasser und einem Ausfallen des Polymers aus der Lösung für die deutlich größeren Nanogelpartikel so nicht mehr getroffen werden. Die Quervernetzung sorgt darüber hinaus dafür, dass einzelne Teile der Polymerketten sich trotz zunehmender Wechselwirkungen nicht beliebig annähern können, wie dies für einzelne lineare Polymerketten der Fall ist. Da diese Polymerpartikel die Form einer Kugel besitzen, kann jedoch durch geeignete Messungen die Größe in Form des hydrodynamischen Durchmessers bestimmt werden. Dies ist durch dynamische Lichtstreuung möglich und kann für beliebige Temperaturen durchgeführt werden. Wird eine Nanopartikelprobe nun bei einer niedrigen und bei einer hohen Temperatur auf ihren hydrodynamischen Durchmesser untersucht, kann eine Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Temperatur beobachtet werden. Ein Erhöhen der Temperatur erzeugt auch in diesem Fall eine Verstärkung der nicht-polaren Wechselwirkungen. Da innerhalb der quervernetzten Polymerkugel die Beweglichkeit eingeschränkt ist, kann statt dem Ausfallen des Polymers ein Zusammenschrumpfen der Polymerkugel beobachtet werden. Dabei werden zusätzlich Wassermoleküle aus dem Inneren des Polymerpartikels in die wässrige Phase abgegeben, da die Hohlräume innerhalb der Kugel kleiner werden. Dies kann mit einem kugelförmigen Schwamm verglichen werden, der unter Abnahme der inneren Hohlräume zu einer kleineren Kugel zusammengepresst wird und dabei das gespeicherte Wasser an die Umgebung abgibt. Für Polymerpartikel entspricht dieses

Vorgehen dem Ausfallprozess der linearen Polymerketten bei der Überschreitung der unteren kritischen Lösungstemperatur. Für die Nanopartikel gilt daher analog der LCST für normale Polymere, dass der Phasenübergang über die Größenänderung der Partikelvolumen bei entsprechender Temperatur und die Hydratisierung im Polymerpartikel definiert ist. Dies kann mit der Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT, volume phase transition temperature) beschrieben werden. Diese entspricht der unteren kritischen Lösungstemperatur für Polymerpartikel.

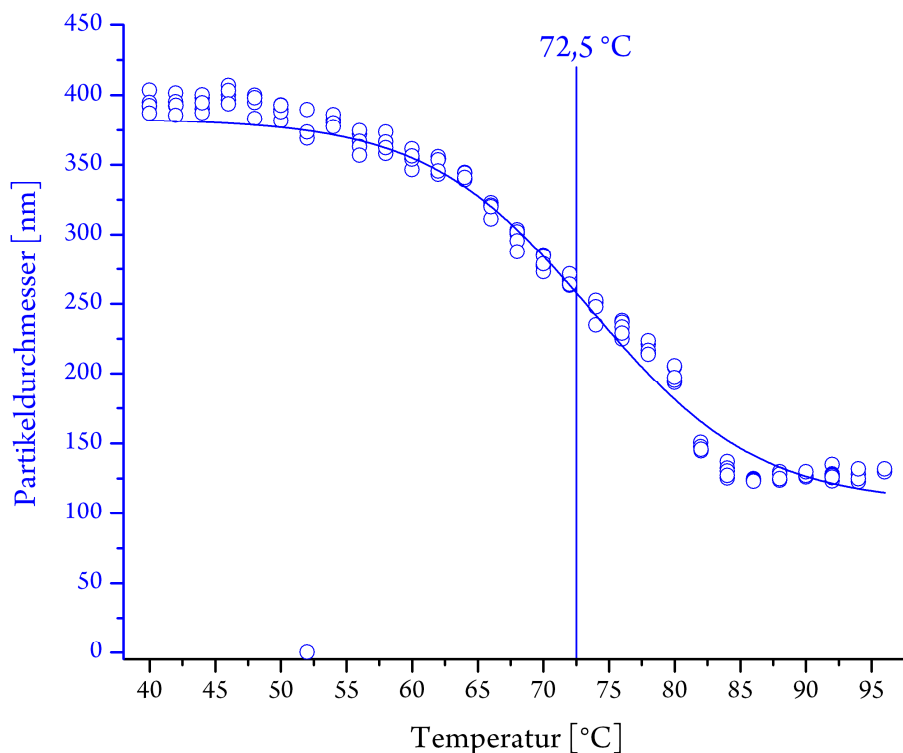


Abbildung 29: Bestimmung der VPTT von NP30 durch kontinuierliche DLS-Messungen. In Schritten von 2 °C und durch 5x10 Einzelmessungen werden die Datenpunkte erzeugt. Die VPTT entspricht dem Wendepunkt der Kurve durch die Messpunkte.

Die Bestimmung erfolgt durch eine kontinuierliche Messung einer Probe mittels dynamischer Lichtstreuung. Dabei wird automatisch in 2 °C Schritten die Temperatur erhöht und anschließend die Probe drei Minuten bei der entsprechenden Temperatur equilibriert bevor jeweils 5×10 Messungen aufgezeichnet werden (Abbildung 29). Durch die einzelnen Messpunkte wird eine Kurve gelegt und der Wendepunkt von dieser bestimmt. Dieser Punkt entspricht der Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) und ist für alle Polymerpartikel bestimmt worden. Ab einer Temperatur von 85 °C kann keine weitere Änderung des Partikeldurchmessers gemessen werden. Da eine weitere Erhöhung der Temperatur keinen

zusätzlichen Effekt auf die Volumenphasenumkehr der Nanopartikel (NP30) hat, wurde für die spätere Regeneration der CO₂-gesättigten Lösung eine Temperatur von 85 °C festgelegt.

Im Folgenden wurde der Partikeldurchmesser der unterschiedlichen Nanogelpartikeln (NP0 - NP30) über mehrere Erwärmungs- und Abkühl-Zyklen aufgezeichnet. Der Durchmesser der Partikel steigt von 134 nm für reine PNIPAAm (NP0) Nanopartikel, auf 212 nm für Partikel mit 5% TMPMAM (NP5) und pendelt sich auf eine Größe von 400 nm – 425 nm für NP10 – NP30 Partikel ein (**Tabelle 1**). Die enge Größenverteilung und die mittels DLS gemessenen Durchmesser der Partikel sind dabei in guter Übereinstimmung mit den TEM und REM Messungen.

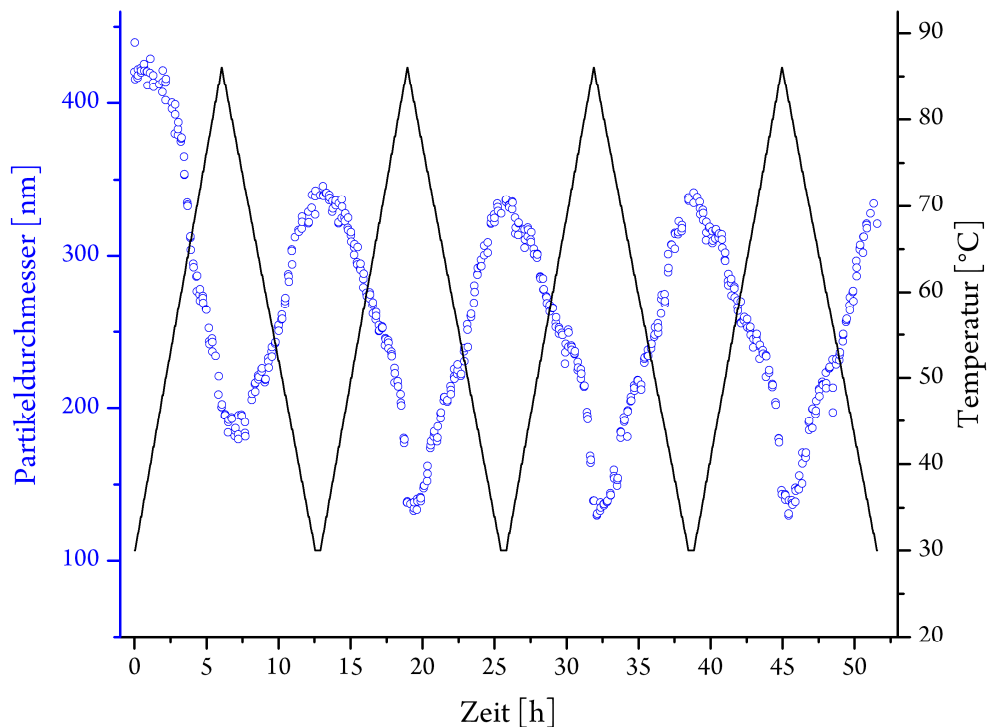


Abbildung 30: Das Erhitzen und Abkühlen einer wässrigen NP30-Lösung zeigt das reversible und präzise Verhalten der Partikelgröße bei Änderung der Temperatur. Die Partikel (NP30) schrumpfen dabei auf 40% des ursprünglichen Durchmessers.

Die VPTT für die NP30 wurde über vier Temperaturzyklen gemessen (Abbildung 30). Der hydrodynamische Partikeldurchmesser wurde dabei kontinuierlich zwischen einer Temperatur von 30 °C bis zu einer Temperatur von 85 °C aufgezeichnet und liegt zu Beginn des ersten Durchlaufs bei 425 nm. Nach der schrittweisen Erhöhung der Temperatur sinkt die Partikelgröße auf 180 nm. Für die weiteren Temperaturzyklen (2-4) oszilliert der Partikeldurchmesser sehr präzise zwischen 340 nm und 135 nm. Dies entspricht nach dem

Erhitzen auf 85 °C einer Endgröße von 40% des ursprünglichen Wertes. Diese Größenänderung ist vollständig reversibel und sehr präzise. Wird die Lösung nach der Messung für mehrere Stunden bei 30 °C equilibriert, steigt der Partikeldurchmesser wieder von 340 nm auf die initialen 425 nm.

Zusätzlich zum thermoresponsiven Verhalten wurde das pH-Verhalten der Polymerpartikel genauer untersucht.

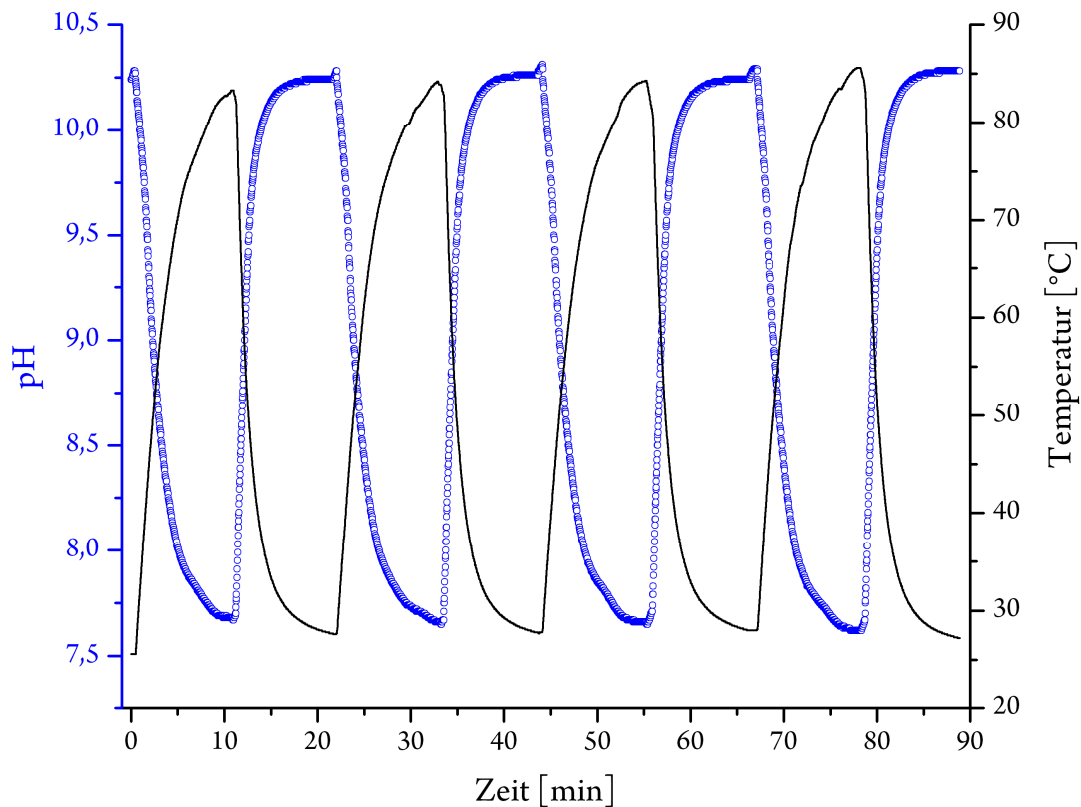


Abbildung 31: Die Änderung des pH-Wertes einer Polymerpartikel-Lösung (NP30) in Wasser bei Temperaturzyklen zwischen 30 °C und 85 °C.

Dazu wurde eine Lösung aus Polymerpartikeln (NP30) viermal auf 85 °C erwärmt und wieder auf 30 °C abgekühlt, wobei der pH-Wert kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet wurde. Der pH-Wert wird durch das Lösungsverhalten der Polymerpartikel beim Erhitzen und Abkühlen der Lösung reversibel zwischen einem Wert von 10,25 und 7,65 verändert. Die Amine in den Polymernanopartikeln wirken im expandierten Zustand der Partikel bei Raumtemperatur als Base und sorgen so für den basischen pH-Wert von 10,25. Werden die Partikel über die Volumenphasenübergangsgrenze erhitzt, sorgt die entropisch induzierte Kontraktion der Partikel für deren Zusammenschrumpfen. In diesem geringer hydratisierten

Zustand der Partikel ändert sich die Basizität der amphoteren Gruppen stark und dabei gibt das Ammoniumsalz unter Bildung des korrespondierenden Amins ein Proton an die Umgebung ab. Dieses sorgt für die Neutralisierung der Reaktionslösung und spiegelt sich in einem pH-Wert von 7.65 wieder. In Abbildung 31 ist die pH-Änderung über mehrere Erwärmungs- und Abkühlungsvorgänge dargestellt und zeigt dessen reversiblen Charakter.

Detaillierte Reaktionsdaten zu molarem Verhältnis der Monomere, Menge des verwendeten Quervernetzters, die Ausbeuten der jeweiligen Partikelsynthesen sowie die entsprechenden VPTT und die Größe der Partikel ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Synthesedaten zum molaren Verhältnis, die Menge an eingesetztem Vernetzer, die Ausbeute in der Herstellung sowie die VPTT und die Größe der Partikel.

| Absorbens | TMPMAm [mol%] | BIS [mol%] | Ausbeute [%] ^b | Volumen Phasenübergangstemperatur (VPTT) [°C] | Hydrodynamischer Durchmesser [nm] ^c |
|----------------------------|-----------------|------------|---------------------------|---|--|
| TMPMAm/NIPAAm ^a | 30 ^a | 0 | - | - | - |
| P(NIPAM) | 0 | 2 | 91 | 34.0 | 134 ± 5 |
| NP5s | 5 | 2 | 88 | 47.0 | 212 ± 8 |
| NP10s | 10 | 2 | 85 | 66.0 | 354 ± 18 |
| NP20s | 20 | 2 | 76 | 72.0 | 415 ± 26 |
| NP30s | 30 | 2 | 87 | 72.5 | 425 ± 38 |

^aIdentische Monomerkonzentration wie in NP30-Partikeln. ^bNach Dialyse und Gefriertrocknung. ^cHydrodynamischer Partikeldurchmesser in entgastem Millipore-Wasser.

Die unterschiedliche Basizität der amphoteren Amingruppen innerhalb der Polymerpartikel unterhalb und oberhalb der VPTT ist die Grundlage für die reversible Erzeugung von Protonen und die Änderung des pH-Wertes der Lösung. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden Titrationskurven des Monomers und der Polymernanopartikel bei Raumtemperatur sowie bei einer Temperatur von 85 °C aufgenommen. Die Titrationskurven sind in Abbildung 32 dargestellt, wobei die schwarzen Titrationskurven das Monomer TMPMAm abbilden und die blauen Kurven die Nanogelpartikel (NP30). Zusätzlich dazu entsprechen die gefüllten Messpunkte den Titrationskurven bei Raumtemperatur, während die leeren Datenpunkte die Messungen bei 85 °C darstellen. Die Titrationskurven von sowohl TMPMAm, als auch der Nanopartikel weisen bei Raumtemperatur die typische Form für Titrations von schwachen Basen mit starken Säuren auf. Die Titration von NP30 bei erhöhter Temperatur fällt hierbei aus dem Rahmen und zeigt einen grundlegend anderen Verlauf. Aufgrund der geänderten Basizität und der Abgabe der Protonen bei erhöhter Temperatur ist die Lösung bereits neutralisiert, obwohl Amine vorhanden sind. Werden jetzt jedoch weitere Protonen in Form von Säure

zugegeben, werden diese von den Aminen innerhalb der Nanopartikel gepuffert und der pH der Lösung bleibt im neutralen Bereich.

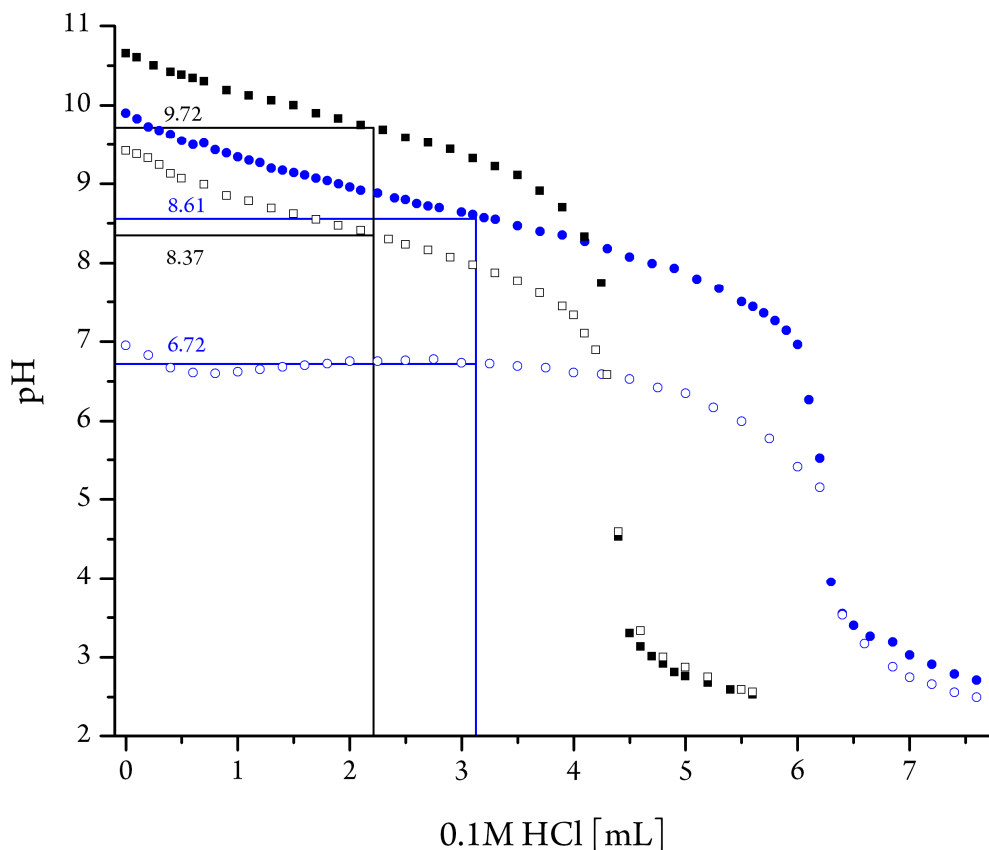


Abbildung 32: (●) Titrationskurve von NP30 bei Raumtemperatur mit einem pK_A von 8.61. (○) Titrationskurve von NP30 bei 85 °C mit einem pK_A von 6.72. (■) Titrationskurve von TMPMAM bei Raumtemperatur mit einem pK_A von 9.72. (□) Titrationskurve von NP30 bei 85 °C mit einem pK_A von 8.37.

Alle Titrationskurven besitzen jeweils einen Äquivalenzpunkt, der eindeutig die Basizität des Amins beschreibt. Dies bedeutet auch, dass alle protonierten Amine innerhalb des Polymernanopartikels eine identische Zugänglichkeit aufweisen. Die Amine im inneren Kern des Partikels sind daher nicht stärker diffusionslimitiert als die außen liegenden Amine und die Partikel haben ein ausreichend großes Quellverhalten in Wasser. Aufgrund der Titration ergibt sich für die NP30 ein Amingehalt innerhalb der Partikel von 22.5%, bezogen auf das Monomerverhältnis. Die Einwaage für die Polymerisation betrug jedoch 30% und weist damit eine klare Diskrepanz zum experimentell bestimmten Amingehalt auf. Dies kann entweder dadurch zustande kommen, dass während der Polymerisation weniger TMPMAM in das Polymer eingebaut wird oder als wahrscheinlichere Möglichkeit, dass der innerste Kern des Polymerpartikels nicht mehr für Wasser und Protonen zugänglich ist. Da der Stickstoffgehalt

im kompletten Polymerpartikel auf keine andere Art genau bestimmt werden konnte, konnte nicht abschließend geklärt werden, wodurch der geringere titrierte Amingehalt tatsächlich verursacht wurde. Die pK_A -Werte der Amine beschreiben deren Basizität und wurden durch den Ordinatenwert bei halben Volumen zum Äquivalenzpunkt bestimmt. Die pK_A -Werte für das TMPMAm Monomer liegen für 85 °C bei 9.72 und für Raumtemperatur bei 8.37, wodurch sich ein Delta von $\Delta pK_A = 1.35$ ergibt. Für die Polymerpartikel (NP30) liegen die pK_A -Werte unterhalb der Werte für das reine Monomer in Wasser und ergeben durch einen pK_A von 8.61 und 6.72 bei Raumtemperatur ein $\Delta pK_A = 1.89$. Sowohl für das Monomer TMPMAm als auch für die Nanogelpartikel (NP30) ergibt sich deutlicher Unterschied der pK_A -Werte zwischen 85 °C und Raumtemperatur, wobei der Unterschied für die NP30-Partikel nochmals deutlich größer ausfällt ($\Delta\Delta pK_A = 0.54$). Wie die vorangegangenen Messungen schon angedeutet haben, ergibt sich für die Amine aufgrund des hydratisierten Zustands im Inneren der Nanopartikel und der sich ändernden Wechselwirkungen ein deutlicher Unterschied in der Basizität. So liegt die Differenz der pK_A -Werte durch Temperaturerhöhung bei ungefähr zwei Einheiten und kann damit die reversible Abgabe der Protonen erklären.

Wird eine Lösung mit Nanopartikeln (NP30) mit Kohlenstoffdioxid gesättigt, sinkt der pH der Lösung auf einen Wert von 5.70 ab. Die Freisetzung des absorbierten CO_2 wurde durch mehrere Methoden untersucht. Zum einen durch die indirekte Messung des pH-Wertes bei der reinen Temperaturerhöhung auf 85 °C und andererseits wurde die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids bei Temperaturerhöhung und zusätzlichem Zuleiten von Argon gemessen. Zunächst wurde mit einem Kontrollexperiment bestimmt, wie stark das CO_2 bei Raumtemperatur in der Lösung von NP30-Partikeln gebunden ist. Dazu wurde eine mit Kohlenstoffdioxid gesättigte Lösung mit pH-Elektrode versehen und bei Raumtemperatur für 100 min mit Argon gespült und die pH-Änderung aufgezeichnet.

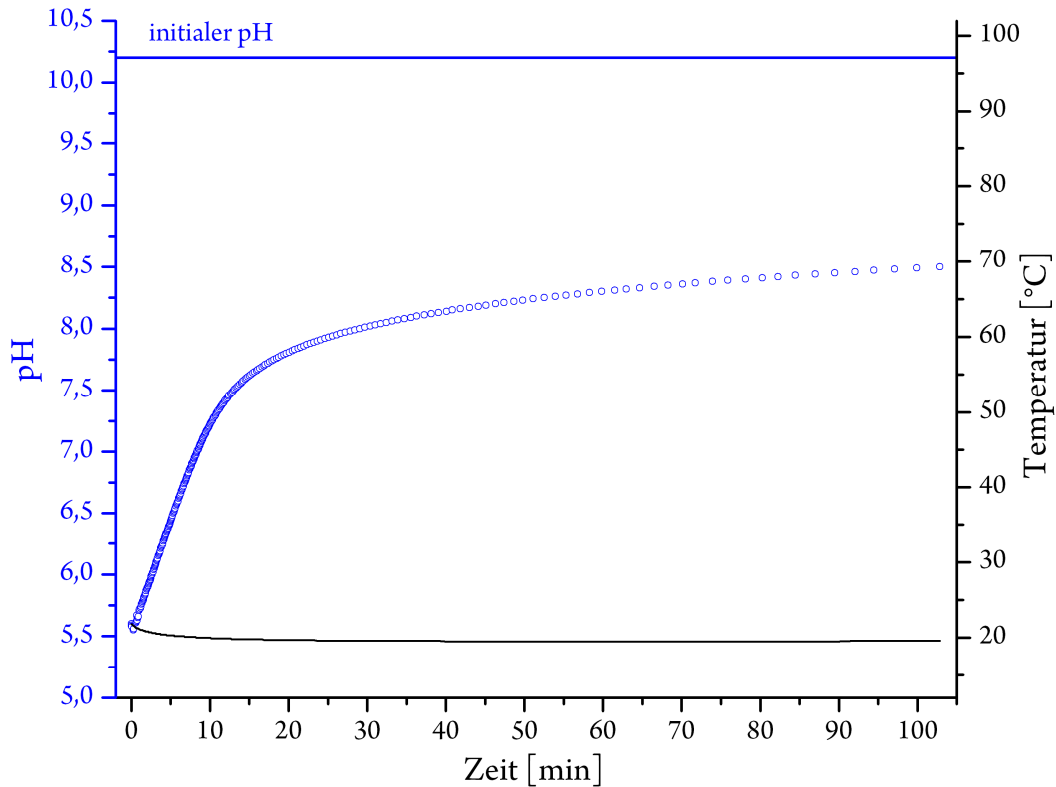


Abbildung 33: Messung der pH-Änderung einer mit CO_2 gesättigten NP30-Lösung bei Raumtemperatur für 100 min zur Bestimmung der Stabilität des absorbierten Kohlenstoffdioxids in der wässrigen Nanopartikel-Lösung.

Der pH der Lösung lässt sich auf diese Weise nur auf einen Wert von 8.50 regenerieren, bezogen auf den Anfangswert von 10.25. Dadurch konnte auch über einen längeren Zeitraum durch reines Zuleiten von Argon nicht das komplette CO_2 regeneriert werden, wohingegen andere Arbeitsgruppen nur durch das Einleiten eines inerten Gases wie Stickstoff oder Argon das komplette CO_2 aus der Lösung entfernen.^{96, 121} Dies kann einerseits über die hohe Basizität der Amine erklärt werden, andererseits, dass das Hydrogencarbonat innerhalb der Partikel stabilisiert und dadurch schwerer durch ein inertes Gas ausgetrieben werden kann.

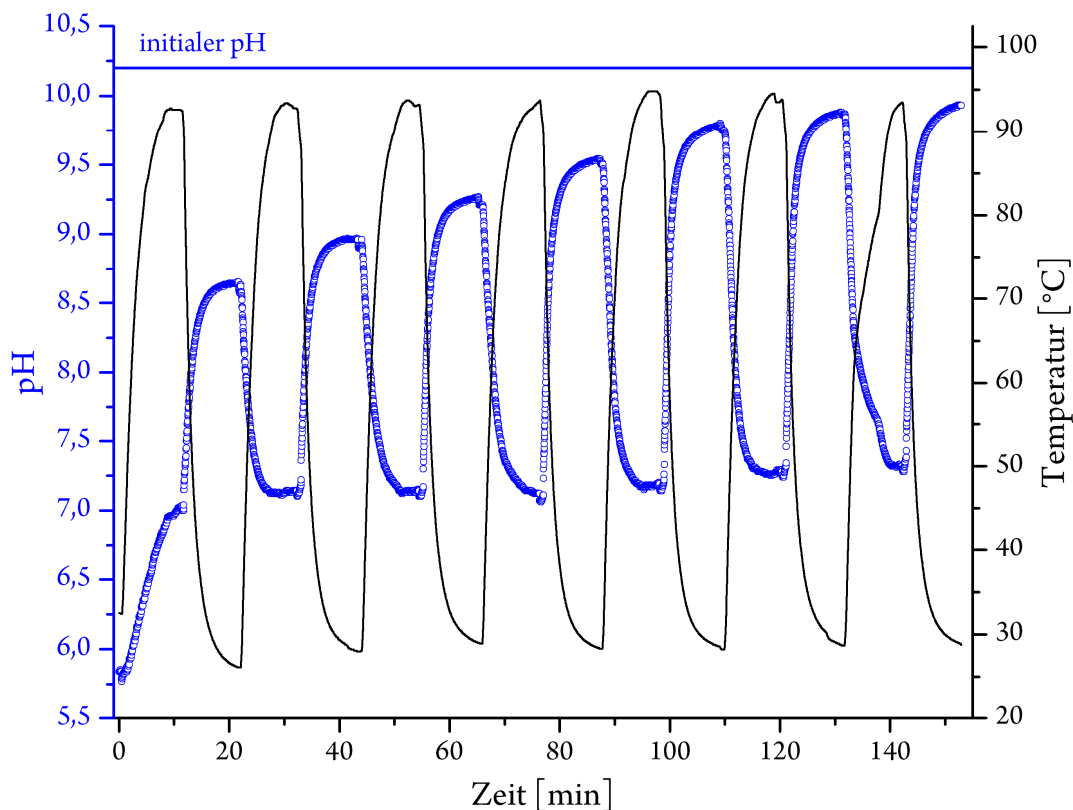


Abbildung 34: CO_2 Freisetzung durch Erwärmungszyklen für jeweils 10 min, wobei die Freisetzung indirekt durch das Messen des pH-Wertes erfolgt.

Eine Lösung von NP30-Partikeln in Wasser wird erneut mit Kohlenstoffdioxid gesättigt und die Regenerierung der Lösung durch mehrere Erwärmen-Abkühlungs-Zyklen durchgeführt, wobei kontinuierlich der pH-Wert aufgezeichnet wird. Der pH-Wert übersteigt bereits nach dem ersten Zyklus den pH-Wert von 8.50, der durch reines Durchleiten von Argon bei Raumtemperatur erreicht werden konnte. Jedoch erreicht der pH erst nach sieben Zyklen wieder einen Wert oberhalb von 10.0 (Abbildung 34). Nach dem postulierten Mechanismus ist allerdings zu erwarten, dass im Idealfall nur ein einziger Zyklus von Erhitzen und Abkühlen der Lösung notwendig ist, um den pH der Lösung vollständig zu regenerieren. Es kann jedoch zum einen der Fall sein, dass innerhalb des kurzen Zeitraums nicht jedes Proton auf ein entsprechendes Hydrogencarbonat-Ion trifft, zum anderen muss bedacht werden, dass die pH Skala logarithmisch ist. Wird jedoch in den ersten beiden Zyklen zusätzlich zum Erhitzen Argon durch die Lösung geleitet, regeneriert sich der pH bereits fast vollständig auf seinen ursprünglichen Wert. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das Einleiten eines weiteren Gases den Partialdruck von CO_2 innerhalb der Lösung verringert und dies eine weitere Triebkraft zur Regeneration der Lösung darstellt.

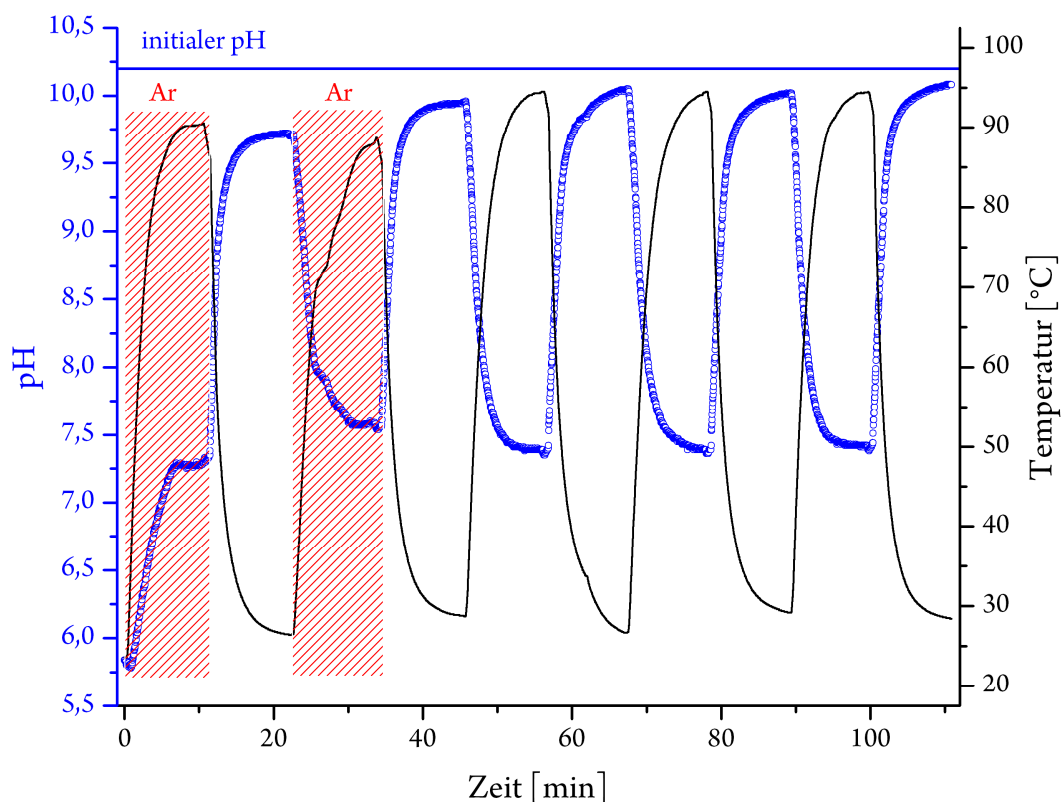


Abbildung 35: CO_2 Freisetzung durch Erwärmszyklen für jeweils 10 min und das Einleiten von Argon während der ersten zwei Erhitzungsphasen, wobei die Freisetzung indirekt durch das Messen des pH-Wertes erfolgt.

Die quantitative Bestimmung der freigesetzten CO_2 -Mengen erfolgt mit Hilfe eines Aufbaus aus einem luftdicht verschlossenen Schlenkrohres und einem Micro-Gaschromatograph. Dabei wird eine wässrige Lösung von NP30-Partikeln in ein kalibriertes Schlenkrohr gefüllt, dessen Volumen genau bestimmt worden ist. Das Schlenkrohr wird mit einem Septum luftdicht verschlossen und eine Nullpunktmessung an der Micro-GC durchgeführt. Dazu wird eine Probe von $50 \mu\text{L}$ über eine Kanüle automatisch aus der Gasphase entnommen und der CO_2 -Gehalt durch den Gaschromatograph bestimmt. Die Intensität des Messsignals wird in mV aufgezeichnet und mittels einer internen Kalibrierung, die mit einer CO/CO_2 Referenzgasmischung durchgeführt wurde, auf die entsprechenden Kohlenstoffdioxidvolumina umgerechnet. Die mit CO_2 gesättigte NP30-Probe wird nun für 15 min auf $85 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, danach für 2 min im Wasserbad wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend direkt auf seinen CO_2 -Gehalt in der Gasphase gemessen. Die Micro-GC Spektren der NP30-Partikel Messungen sind in Abbildung 36 dargestellt.

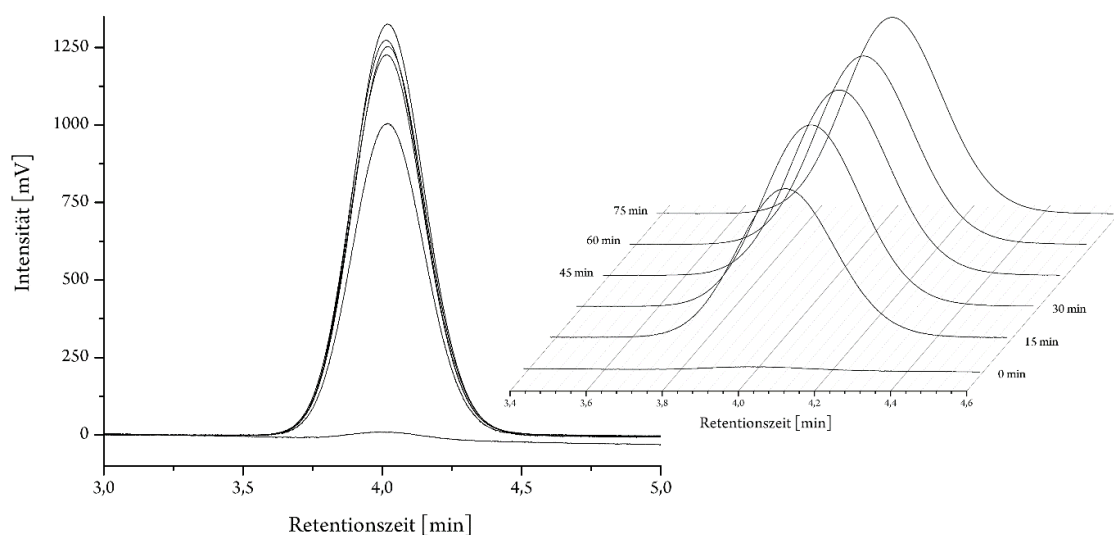


Abbildung 36: Micro-GC Spektren für die Quantifizierung des desorbierten Kohlenstoffdioxids aus der Lösung von NP30-Partikeln in Wasser.

Die Spektren in Abbildung 36 sowie die daraus abgeleiteten Datenpunkte in Abbildung 37 zeigen deutlich, dass der Großteil des Kohlenstoffdioxids bereits nach zwei Erwärmungs-Abkühlungs-Zyklen freigesetzt wurde und die CO_2 -Gasmenge sich in den nachfolgenden Zyklen nur noch geringfügig ändert. Die kolloidale Lösung aus NP30-Partikel sollte nach dem theoretischen Reaktionsmechanismus bereits im ersten Erwärmungszyklus das gespeicherte CO_2 vollständig regenerieren können. Jedoch stellt sich erst nach dem zweiten Zyklus eine Art Sättigung im freigesetzten Kohlenstoffdioxidvolumen ein und dieses erhöht sich in weiteren Erwärmungszyklen noch schwach weiter. Einerseits wird eine Diffusionslimitierung vorliegen, da die freigesetzten Protonen mit den in der Lösung vorliegenden Hydrogencarbonat-Ionen reagieren müssen, damit diese über den Zerfall der Kohlensäure freies CO_2 erzeugen können. Andererseits kann innerhalb des geschlossenen Messsystems nach dem Abkühlen das Kohlendioxid wieder durch die Flüssig-Gas Grenzfläche zurück in die Lösung diffundieren und durch die Amine gebunden werden. Durch ein zeitaufgelöstes Messen der Gasphase des Schlenkrohres nach Regenerieren der Lösung, konnte beobachtet werden, dass ein nicht unwesentlicher Anteil des CO_2 -Gehalts wieder aus der Gasphase zurück in Lösung geht. Deshalb sind ein fester zeitlicher Ablauf der Arbeitsschritte für den Regenerationsprozess sowie konstante Temperaturen und Rührgeschwindigkeiten der Lösungen strikt eingehalten worden, damit die Vergleichbarkeit der Messungen gewährleistet werden konnte. Die Messung der Nanogelpartikel hat eine reversible Freisetzung von 0.3 – 1.4 mmol CO_2 pro Gramm Partikel ergeben, was eine Effizienz, bezogen auf die verfügbaren Aminfunktionalitäten, von 92 – 99% ergibt. Die Partikel zeigen bezogen auf die Menge des regenerierten Kohlenstoffdioxids, als

auch auf die prozentuale Effizienz gegenüber den reinen Monomeren oder nicht-aminhaltigen Partikeln, die als Referenz ebenfalls vermessen wurden, eine deutlich größere Kapazität auf. Die reinen Monomere erreichen bei identischer Aminkonzentration gegenüber NP30-Partikeln nur eine Effizienz von 21% regeneriertem CO₂, welches einerseits der nicht unerheblichen pK_A-Differenz von 1.35 Einheiten geschuldet ist und andererseits auch durch die zugeführte thermische Energie zustande kommt.

Tabelle 2: Regenerierte Mengen an Kohlenstoffdioxid aus NP5-30 Partikeln sowie die Effizienz bezogen auf die gesamtverfügbare Anzahl an verfügbaren Aminen.

| Absorbens | Theoretischer Amingehalt [%] ^b | Titrierter Amingehalt [%] ^c | CO ₂ freigesetzt [mL] ^d | CO ₂ freigesetzt [mmol·g ⁻¹] ^e | Effizienz [%] ^f |
|----------------------------|---|--|---|--|----------------------------|
| P(NIPAM) | 0 | 0 | - | - | - |
| TMPMAm/NIPAAm ^a | 30 | 30 | 1.67 | - | 21 |
| NP5s | 5 | 4.6 | 1.77 | 0.3 | ~ 99 |
| NP10s | 10 | 8.9 | 2.61 | 0.6 | ~ 99 |
| NP20s | 20 | 16.3 | 4.03 | 1.1 | 95 |
| NP30s | 30 | 22.5 | 5.92 | 1.4 | 92 |

^aIdentische Monomerkonzentration wie in NP30-Partikeln. ^bTheoretischer Amingehalt in Bezug auf die Einwaage der Polymerisation. ^cTitrierter Amingehalt der Polymerpartikel mit 0.1M HCl bei Raumtemperatur. ^dFreigesetzte Menge CO₂ in mL innerhalb des Schlenkrohres. Gemessen mittels microGC. ^eDie Menge an freigesetztem CO₂ in Bezug auf die Einwaage an Polymerpartikel. ^fDie Effizienz bezogen auf die titrierte Menge an Amin.

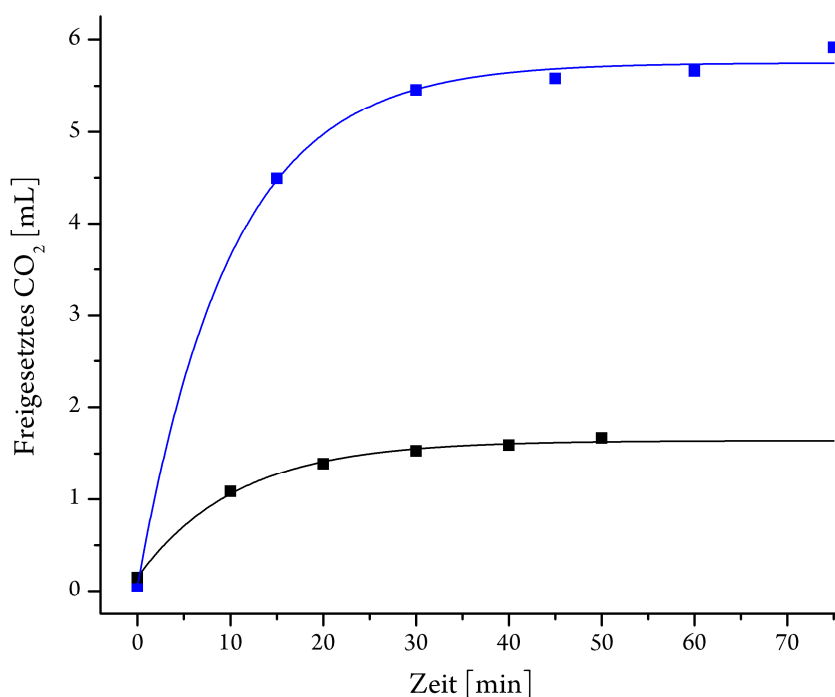


Abbildung 37: (blau) Freigesetzte Menge an CO₂ durch NP30 (170 mg Polymer, 1.4 mmol g⁻¹) durch Temperaturerhöhung auf 85 °C. Das Gasvolumen oberhalb der Lösung wurde dafür mittels Micro-GC gemessen. (schwarz) Freigesetzte Menge an CO₂ durch eine äquivalente Menge an NIPAAm/TMPMAm Monomer in Wasser.

Darüber hinaus nimmt die Effizienz aber auch mit zunehmendem Anteil an TMPMAm-Monomer ab, was zum einen an den größer werdenden Partikeln liegen kann, welche eine vollständige Abgabe der Protonen während der Phasenänderung verhindern. Zum anderen ist bei höheren CO₂-Konzentrationen innerhalb des geschlossenen Schlenkrohres die Rückdiffusion von Kohlenstoffdioxid in die Lösung größer und kann so für niedrigere Konzentrationen während der Messung sorgen. Die Messdaten, CO₂-Gehalte sowie die Effizienz sind in Tabelle 2 und Abbildung 37 detailliert dargestellt. Weitere Daten und Messergebnisse der Polymerpartikel sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Durchmesser der Partikel mit und ohne CO₂, der titrierte Gehalt an zugänglichen Aminen sowie das molare Verhältnis von Kohlenstoffdioxid durch die reversible Aufnahme und Abgabe in den Partikeln.

| Absorbens | Hydrodynamischer Durchmesser [nm] ^b | Hydrodynamischer Durchmesser CO ₂ gesättigt [nm] ^c | Titrierter Amingehalt [%] ^d | Reversible CO ₂ Aufnahme/ Freisetzung pro Amin [mol/mol] ^e |
|----------------------------|--|--|--|--|
| TMPMAm/NIPAAm ^a | - | - | 30 | 0.21 |
| P(NIPAM) | 134 ± 5 | 136 ± 7 | 0 | - |
| NP5s | 212 ± 8 | 308 ± 29 | 4.6 | ~1.0 |
| NP10s | 354 ± 18 | 405 ± 23 | 8.9 | ~1.0 |
| NP20s | 415 ± 26 | 460 ± 32 | 16.3 | 0.95 |
| NP30s | 425 ± 38 | 464 ± 44 | 22.5 | 0.92 |

^aIdentische Monomerkonzentration wie in NP30-Partikeln. ^bHydrodynamischer Partikeldurchmesser, gemessen in entgastem Millipore-Wasser. ^cHydrodynamischer Partikeldurchmesser nach der Sättigung durch CO₂ (1h). ^dTitrierter Amingehalt der Polymerpartikel mit 0.1M HCl bei Raumtemperatur. ^eCO₂ Aufnahme und Freisetzung in Bezug auf den titrierten Amingehalt.

In einem letzten Schritt wurde die Reversibilität der CO₂-Aufnahme und Abgabe der Nanopartikel untersucht. Es konnte über mehrere Zyklen eine konstante Freisetzung an Kohlenstoffdioxid beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 38 graphisch aufgetragen. In dem gemessenen Zeitraum konnte auch keinerlei Abbau der Amine oder eine farbliche Veränderung über mehrere Wochen in Lösung festgestellt werden. Die Polymersysteme sind damit deutlich robuster als freie Amine in wässriger Lösung, die durch die Reaktion mit Sauerstoff oxidiert werden können.

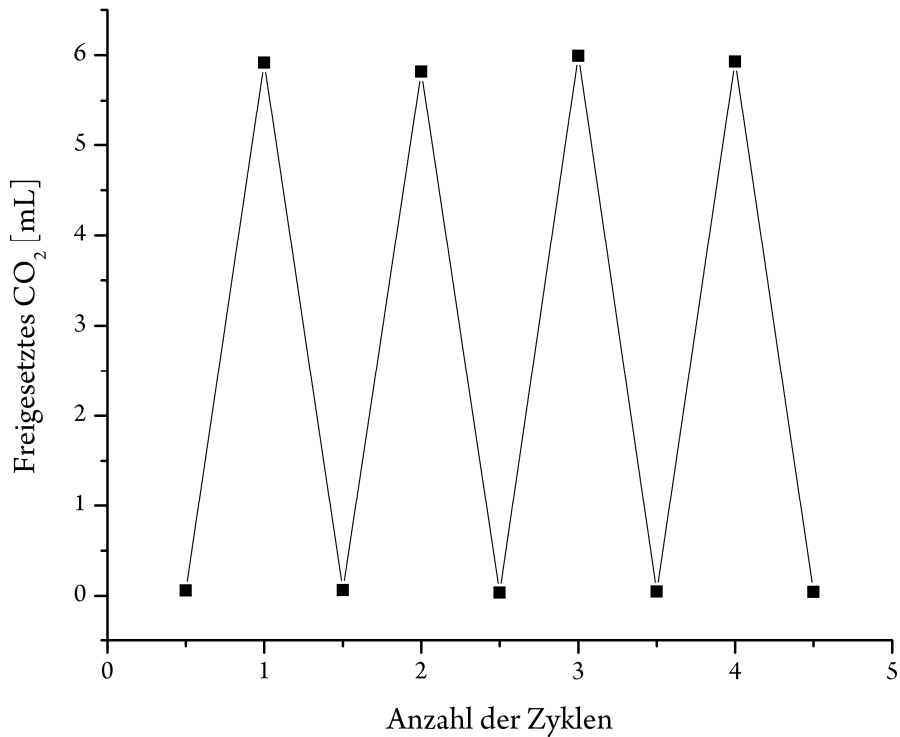


Abbildung 38: Reversible Speicherung und Freisetzung von CO₂ durch eine Lösung von NP30-Partikeln in Wasser über mehrere Zyklen.

Die Synthese, Evaluierung und die Reversibilität der entwickelten, aminhaltigen Nanopartikel innerhalb dieser Arbeit konnte eine energieeffiziente Freisetzung von Kohlenstoffdioxid bei niedrigen Temperaturen (85 °C) zeigen. Das weitere Vorgehen und nicht Teil dieser Dissertation wäre die Optimierung dieser Polymersysteme, die Variation von möglichen Monomeren sowie die Verbesserung weiterer wichtiger Prozessparameter. Diese Ergebnisse dienen als Machbarkeitsstudie und haben gezeigt, dass Polymersysteme das Potential haben, die benötigte Energie für die kontrollierte Freisetzung von CO₂ innerhalb eines möglichen post-combustion Prozesses deutlich zu senken.

4.2 Reversible Photosäuren für die energieeffiziente Freisetzung von CO₂ aus wässriger Lösung

4.2.1 Photoinduzierte Prozesse für die energieeffiziente Freisetzung von CO₂

Die Sonne beziehungsweise Licht als regenerative und unerschöpfliche Energiequelle steht seit langem im Fokus der Forschung und durch die Verlagerung von den fossilen Energiequellen hin zu regenerativen Energien hat diese einen weiteren großen Schub erhalten. Die Energie des Lichts zur Abtrennung oder viel mehr zur energieeffizienten Freisetzung von gespeichertem CO₂ zu benutzen, ist ein Forschungsansatz der zunehmend auf Interesse stößt.¹²²⁻¹²⁴ Dabei haben Hill und seine Mitarbeiter ein neuartiges MOF-Material synthetisiert, welches einen Azobenzol-basierten Linker enthält. Dieser MOF ist in der Lage Kohlenstoffdioxid zu adsorbieren und besitzt darüber hinaus eine dynamische, UV-lichtinduzierte und reversible Fähigkeit die geometrische Struktur seiner Poren zu ändern. So kann durch die Bestrahlung mit UV/Vis-Licht (*trans*: $\lambda_{\max} \sim 370$ nm, *cis*: $\lambda_{\max} \sim 460$ nm) eine reversible *cis-trans*-Photoisomerisierung der Azo-Bindung erzeugt werden. Hill gelang es durch diese UV-induzierte Strukturänderung des MOFs eine schlagartige Freisetzung des adsorbierten Kohlenstoffdioxids zu erreichen.¹²³ Dies wird dadurch ermöglicht, dass eine räumliche Verzerrung entsteht, in welcher durch die Photoisomerisierung Teile des Linkers in die Porenstruktur zeigen und damit das CO₂ aus den Poren verdrängen.

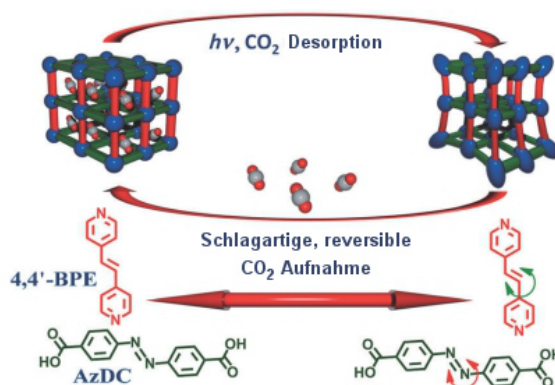
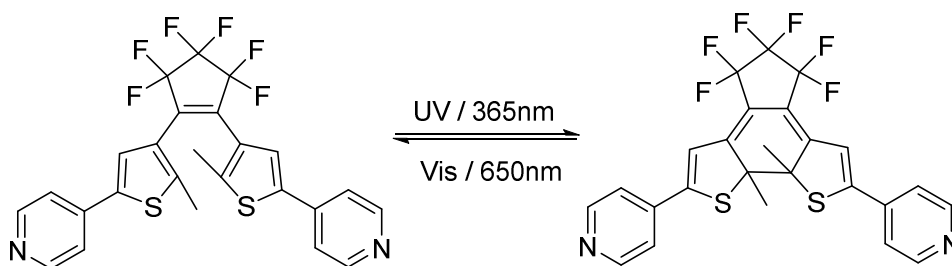


Abbildung 39: Lichtinduzierte, reversible Änderung der MOF-Struktur durch die Bestrahlung mit UV-Licht, die eine sofortige Verdrängung eines Großteils des gespeicherten CO₂ zur Folge hat.¹²³

Guo *et al.* haben einen auf demselben Prinzip funktionierenden MOF entwickelt, der jedoch auf einer anderen photochromen Reaktion basiert. So besteht ihr MOF unter anderem aus einem

Diarylethen-Derivat, das unter UV-Licht mit einer Wellenlänge von 365nm unter einer Ringschlussbildung reagiert und durch Licht im sichtbaren Bereich (650nm) den geschlossenen Ring wieder öffnet.¹²²



Schema 12: Photochrome und reversible Reaktion des Diarylethen-Derivats durch UV und Vis-Licht, welche von Guo innerhalb einer MOF-Struktur eingebracht wurde.¹²²

Durch diese photoinduzierte, reversible Ringschlussreaktion wird wiederum eine schlagartige Freisetzung des in der MOF-Struktur adsorbierten Kohlenstoffdioxids bewirkt. Guo *et al.* erreichen dabei eine Effizienz von 75% Freisetzung bezogen auf die adsorbierte CO₂-Menge. Hill konnte im Gegensatz dazu nur eine Effizienz von 64% beobachten.

4.2.2 Theoretische Grundlagen der reversiblen Photosäuren

Aus diesen Vorarbeiten und dem im vorherigen Kapitel diskutierten Mechanismus zur Regenerierung von CO₂ aus wässrigen Lösungen hat sich die Fragestellung ergeben, ob mittels photochromer Reaktionen gespeichertes CO₂ effizient aus wässrigen Lösungen rückgewonnen werden kann. Da mit den in dieser Arbeit vorgestellten Nanopartikeln reversibel Protonen erzeugt werden können, die das als Hydrogencarbonat chemisch gespeicherte CO₂ wieder freisetzen, sollte dies theoretisch auch durch den Einsatz von reversiblen Photosäuren in wässriger Lösung möglich sein.

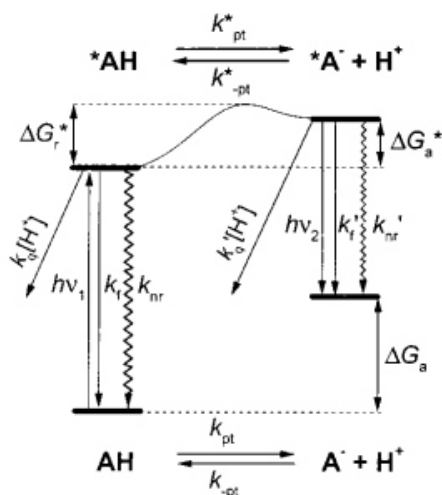
Die Dissoziation einer Protonen- oder auch Brønsted-Säure ist eine der simpelsten und auch eine der meist untersuchten Reaktionen der Chemie. Als Folge sind Reaktionen dieser Säuren im Grundzustand sehr gut verstanden, wohingegen die Reaktionen im angeregten Zustand deutlich schwerer nachzuvollziehen sind.

Die Säure-Base Eigenschaften von aromatischen Verbindungen unterscheiden sich im angeregten Zustand erheblich von denen im Grundzustand, was eng mit der elektronischen Struktur innerhalb dieser aromatischen Systeme zusammenhängt. Photosäuren wie

beispielsweise Amino- und Hydroxyaromaten können dabei im angeregten Zustand ihre Acidität enorm erhöhen, wohingegen Photobasen wie stickstoffhaltige Aromaten eine erhöhte Basizität aufweisen können. Aufgrund der Anwendung innerhalb der Photochemie ist die photoinduzierte Dissoziation einer Protonensäure, beziehungsweise die Protonenübertragung im angeregten Zustand (excited-state proton transfer, ESPT) von besonderem Interesse. Intermolekulare ESPT-Reaktionen haben dabei zum mechanistischen Verständnis von pH-Sprung-Experimenten¹²⁵, dynamischen Fluoreszenzsonden in komplexen Systemen wie Proteinen¹²⁶⁻¹²⁸ und Micellen¹²⁹⁻¹³¹, in der Forschung der Hydratationsdynamik von Protonen^{132, 133} sowie in der Anwendung innerhalb der Photolithographie beigetragen.¹³⁴

Der erstmalige Beweis für einen Protonentransfer im angeregten Zustand (ESPT) gelang Weber im Jahr 1931, in dem er eine Änderung im Emissionsspektrum von 1-Naphtylamin-4-sulfonat bei sich änderndem pH-Wert feststellte, wohingegen das Absorptionsspektrum unverändert blieb.¹³⁵ In den folgenden Jahrzehnten legten die Arbeiten von Förster und Weller die Grundlagen für die weiteren Studien von ESPT-Reaktionen.¹³⁶⁻¹⁴⁰ Im Jahr 1949 konnte Förster dieses Phänomen durch die Messung einer zweifachen Fluoreszenzemission von 2-Naphthol beobachten, wohingegen er nur eine einfache Fluoreszenzemission für das Methylether-Derivat messen konnte.¹³⁶ Er hat diese Beobachtung dann mit einem intermolekularen Protonenübertrag im angeregten Zustand (ESPT) erklärt. Sowohl die Protonenassoziationsprozesse, als auch die Dissoziationsprozesse im angeregten Zustand sind dabei eine Funktion der elektronischen Struktur im angeregten Zustand, welche durch die Absorption entsteht. Da die Lebensdauer von angeregten Zuständen äußerst kurz ist, folgt eine Relaxation zurück in den Grundzustand und erzeugt so die kurzlebige und reversible Natur einer pH-Absenkung. Dieser Protonenübertrag im angeregten Zustand konnte in unterschiedlichsten aromatischen Verbindungen wie Ammoniumbiaryl-Systemen und Hydroxyaromaten nachgewiesen werden.¹⁴¹⁻¹⁴⁴ Reversible Photosäuren sind dabei als Verbindungen definiert, die einen großen, reversiblen pK_A -Unterschied durch die Anregung mit Licht einer speziellen Wellenlänge aufweisen, jedoch nach Beendigung der Einstrahlung wieder in ihren ursprünglichen Grundzustand und pK_A -Wert zurückfallen. Reversible Photosäuren werden dabei in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilt. Zum einen in sogenannte „normale“ und zum anderen in „Supersäuren“. Normale Photosäuren sind dabei durch einen pK_A -Wert im angeregten Zustand (pK_A^*) von $pK_A^* > 0$ limitiert, wohingegen Supersäuren analog durch einen $pK_A^* < 0$ definiert sind und dadurch auch zu ESPT-Reaktionen in nicht-wässrigen Umgebungen fähig sind. Diese Moleküle können theoretisch im angeregten Zustand einen reversiblen Abfall von bis zu 13 pK_A -Einheiten

erreichen.¹⁴⁵ Ein allgemeines Schema für die reversiblen Protonentransfer- und Zerfallsprozesse in Hydroxyaromat-basierten Photosäuren von Förster sind in Schema 13 dargestellt.



Schema 13: Protonentransfer- und Zerfallsprozesse in reversiblen Photosäuren, die Förster detailliert beschrieben hat.¹⁴⁵

Die von den reversiblen Photosäuren durch Bestrahlung in einen angeregten Zustand durchlaufenden Prozesse können dabei strahlungslose Übergänge ermöglichen, aber auch Prozesse, bei denen die überschüssige Energie durch Emission wieder abgestrahlt wird. In Schema 13 entsprechen k_{pt} und k_{-pt} den Geschwindigkeitskonstanten der einfachen Protonendissoziation im Grundzustand sowie der Rückassoziation. Das Säure-Base-Gleichgewicht kann sich ebenfalls während der Lebensdauer der angeregten Zustände einstellen ($1/k_{pt}^*$, $1/k_{-pt}^*$) und hat eine Emission aus der neutralen (AH*) oder der anionischen Spezies (A*) zur Folge (k_f , k_f'). Es können jedoch eine Reihe strahlungsloser Zerfallsprozesse die Fluoreszenz des angeregten Zustandes quenchen. Diese Zerfallsprozesse beinhalten unter anderem einen protoninduzierten Quenchprozess (k_q) sowie die Radikalbildung durch die homolytische Spaltung der O-H Bindung.^{145, 146} Damit diese Systeme verstanden werden können, ist es wichtig die kinetischen und thermodynamischen Parameter der Protonenübertragung im angeregten Zustand zu betrachten.

Die Enthalpieänderung im Grundzustand sowie im angeregten Zustand werden durch ΔH und ΔH^* dargestellt. Aus den Energiezusammenhängen in Schema 13 ergibt sich

$$\Delta H^* - \Delta H = N_A h(\nu_{RO-} - \nu_{ROH}) \quad (2.1)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante und h das Plancksche Wirkungsquantum darstellen. Dabei entsprechen ν_{ROH} und ν_{RO-} den Frequenzen der elektronischen Übergänge von Naphthol und dessen konjugierter Base. Wird weiter angenommen, dass

$$\Delta H^* - \Delta H \approx \Delta G^* - \Delta G \quad (2.2)$$

gilt, wobei ΔG^* die freie Energie des Protonenübergangs im Grund- (angeregten) Zustands ist und

$$\Delta G^* = 2.3RTpK_A^* \quad (2.3)$$

ist, erhält man daraus die Förster-Gleichung:

$$pK_A^* = pK_A + \frac{(E_{A-} - E_{HA})(0,0)}{2.3RT} \quad (2.4)$$

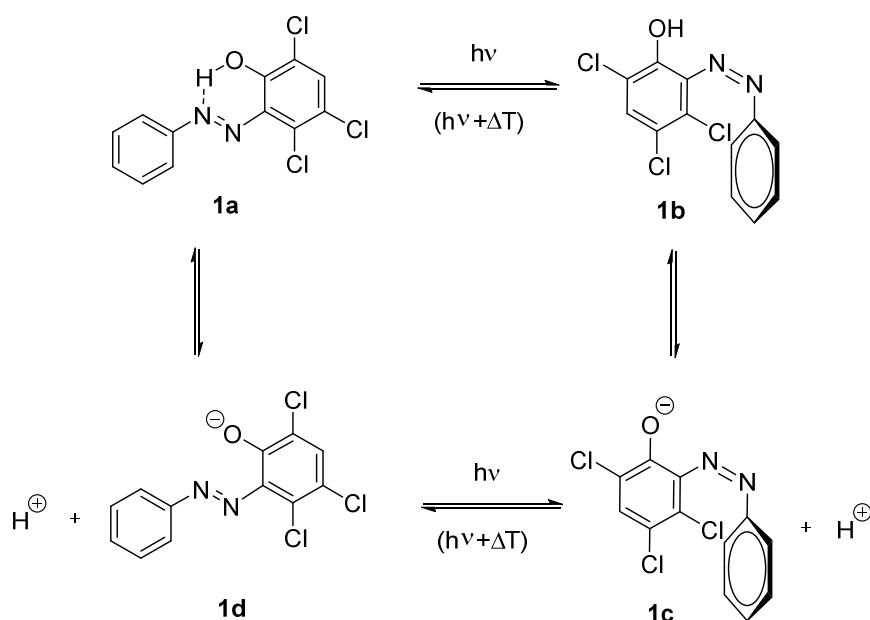
Die Gleichung gilt unter der Annahme, dass die Entropie der Protonübertragungsreaktion ΔS im Grundzustand sowie im angeregten Zustand identisch ist. Dies ist eine gute Annäherung, um die Acidität im angeregten Zustand zu beschreiben. Jedoch werden keinerlei Lösungsmittelrelaxationen oder Änderungen innerhalb der Molekülgeometrie berücksichtigt, weshalb die Förster-Gleichung als Näherung betrachtet werden muss.

Das 2-Naphthol-Molekül ist die wohl am detailliertesten untersuchte Photosäure in der Literatur und kann als eine Art Modellsystem betrachtet werden, um diese Prozesse zu quantifizieren.¹³⁴ Wie bei den meisten Photosäuren sind die photochemischen Reaktionen des 2-Naphthols jedoch abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und obwohl es ein gutes Modellsystem darstellt, ist 2-Naphthol im angeregten Zustand mit einem pK_A^* von 2.5 nur eine schwache Säure.¹⁴²

4.2.3 Reversible Photosäuren in wässriger Lösung

Das Prinzip der Photosäuren für die Regenerierung von gespeichertem Kohlenstoffdioxid beruht auf der Basis sich stark unterscheidender pK_A -Werte zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Die Bestrahlung mit Licht der entsprechenden Wellenlänge soll

dadurch die Erzeugung von Protonen in wässriger Lösung durch die Photosäuren ermöglichen. Die erzeugten Protonen können dann wiederum das CO_2 freisetzen, in dem diese das Hydrogencarbonat protonieren und die erzeugte Kohlensäure zu Wasser und CO_2 zerfällt. Haberfield hat bereits im Jahr 1987 vielversprechende Verbindungen, sogenannte Hydroxyazobenzole, synthetisiert und auf deren Eigenschaften als Photosäuren untersucht.¹⁴⁷ Jullien und Mitarbeiter haben diese Arbeit im Jahr 2010 wieder aufgegriffen und die unpolaren Verbindungen über eine Micellierung von Tensiden in wässrige Lösung gebracht.¹⁴⁸ Durch Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) konnte Jullien eine reversible pH-Änderung von ca. 1.5 pH-Einheiten in wässriger Lösung demonstrieren. Der Mechanismus für das photochemische Verhalten der von Haberfield und Jullien publizierten Hydroxyazobenzole ist in Schema 14 dargestellt.

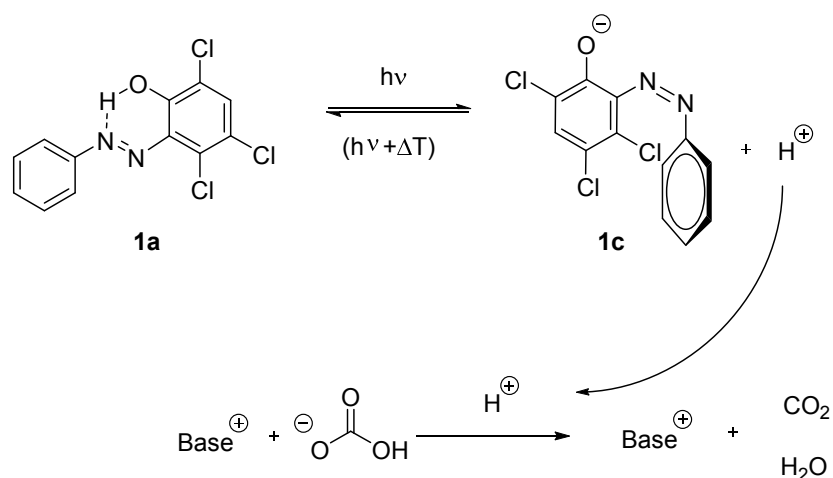


Schema 14: Mechanismus für die photochemischen Reaktionen der von Jullien und Haberfield veröffentlichten 2-Hydroxyazobenzolen.

Dabei findet durch die Bestrahlung zunächst eine *cis-trans*-Photoisomerisierung statt (**1a-1b**), da sich die pK_A -Werte zwischen der *cis*- und der *trans*-Form stark unterscheiden, erzeugt dies eine weitere Dissoziationsreaktion durch das Säure-Base-Gleichgewicht (**1b-1c**). Die in der *cis*-Form acidere Verbindung erzeugt damit einen Anstieg der Protonen in Lösung und einen Abfall des pH-Wertes.

Die photochemische Erzeugung von Protonen (**1c**) soll im Anschluss Kohlenstoffdioxid, das in Form von Hydrogencarbonat in wässriger Lösung gespeichert ist, über die Reaktion zu

Kohlensäure und deren Zerfall kontrolliert freisetzen. Die graphische Darstellung dazu ist in Schema 15 zu sehen.



Schema 15: Die Erzeugung von Protonen durch die photochemische Reaktion von 2-Hydroxyazobenzolen und die Reaktion von Hydrogencarbonat zu Kohlensäure, die im Anschluss in Wasser und CO_2 zerfällt.

Die Synthese der Verbindung **1a** wurde nach der Vorschrift von Jullien hergestellt und war sehr gut reproduzierbar.¹⁴⁸ Die Löslichkeit in Wasser wurde über Zugabe des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr) erreicht. Über einen Zeitraum von 24 h kann eine intensive Färbung der Lösung von farblos nach rotbraun beobachtet werden und eine vollständige Micellierung der Verbindung ermöglicht werden. Dabei wird eine Konzentration der Photosäure von 250 μM bei einem Einsatz von 50 μM Tensid erreicht.

Für die Messung der pH-Änderung wurde die Lösung mit einer kontinuierlich messenden pH-Elektrode versehen und anschließend mittels einer Xenon-Lichtquelle (Asahi Spectra MAX-302) mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Die Lösung wurde dabei 4 min bestrahlt, wobei eine pH-Absenkung auf einen Wert von 5.5 gemessen werden konnte. Nachdem die Lichtquelle ausgeschaltet wurde, relaxierte die Photosäure innerhalb von 20 min wieder vollständig in ihren Grundzustand zurück und der pH zurück auf einen Wert von 6.1. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Bestrahlung eine reversible pH-Änderung über mehrere Zyklen ohne Einschränkung möglich war. Dies konnte auch Tage später mit derselben Lösung wiederholt werden. Jedoch war der pH-Sprung von 0.6 Einheiten im Vergleich zu den publizierten Werten von Jullien deutlich geringer.¹⁴⁹ Die Messdaten der pH-Elektrode sind in Abbildung 40 dargestellt.

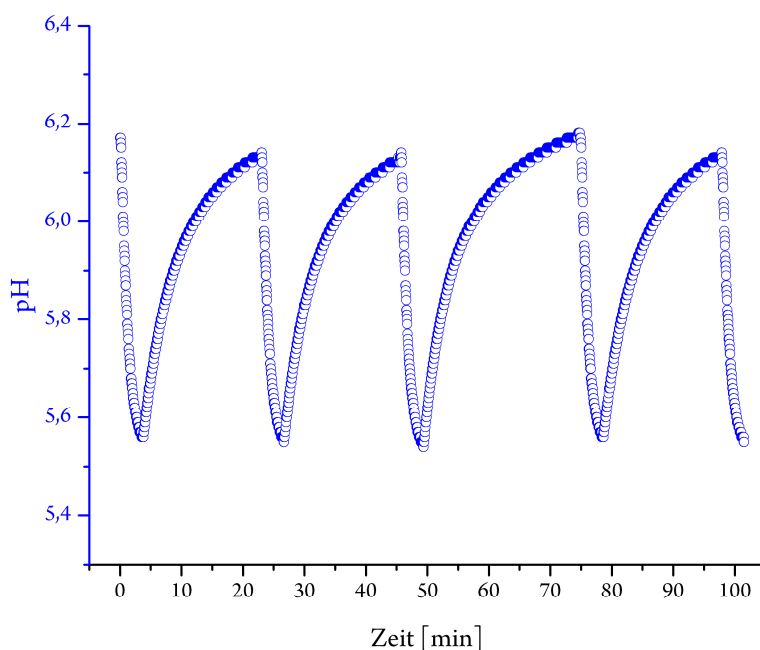
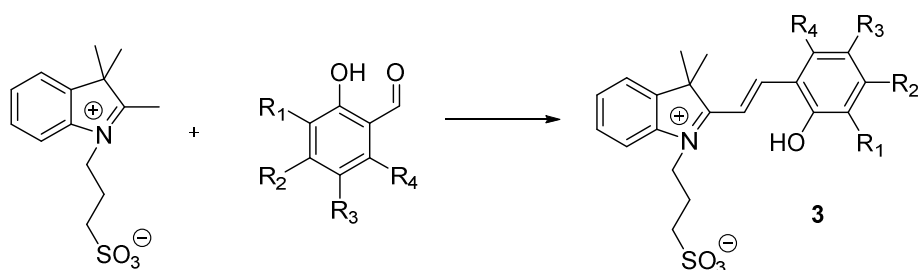


Abbildung 40: Reversible pH-Änderung der durch die photochemischen Reaktionen von **1a** in Wasser bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365nm für 4min, gefolgt von einer Relaxation von 20 min ohne Bestrahlung.

Die Messung, an Hand derer das Regenerievermögen von Kohlenstoffdioxid geprüft wurde, ist zum einen mit einer wässrigen Lösung aus Photosäure, Tensid und Natriumhydrogencarbonat durchgeführt worden. Zum anderen ist die Messung mit einer CO₂-gesättigten Aminlösung (AMP), die mit der Photosäure und Tensid versetzt worden ist, realisiert worden. Die jeweiligen Lösungen sind dafür in geeichte Schlenkrohre überführt und mit einem Septum verschlossen worden. Mittels Micro-GC wurde anschließend eine Nullpunktmessung des vorhandenen CO₂ durchgeführt. Nach der Bestrahlungsdauer von 5 min, einer Relaxationszeit von 20 min sowie der Durchführung mehrerer Zyklen, konnte im Vergleich mit einer Referenzprobe jedoch in keinem der Fälle eine Kohlenstoffdioxid-Freisetzung beobachtet werden. Durch die Messung von UV-Vis Spektren konnte eine Verschiebung der Absorptionsmaxima der Photosäure festgestellt werden, welches der deprotonierten Spezies (**1c** bzw. **1d**) zugeordnet werden konnte. Der pH-Wert hat sich durch das Amin bzw. das Natriumhydrogencarbonat bereits so stark erhöht, dass die Photosäure vollständig dissoziiert vorliegt. Nach dem Messen des pK_A-Wertes der Photosäure von 9.4 und dem literaturbekannten pK_A-Wert von Natriumhydrogencarbonat von 10.3 ist erkennbar, dass die Photosäure von der stärkeren Base NaHCO₃ in wässriger Lösung deprotoniert wird. Es ist jedoch nach Jullien *et al.* nicht möglich über die Einführung funktioneller Gruppen am

Aromaten den pK_A -Wert unter Beibehaltung der photochemischen Eigenschaften auf einen Wert größer als 9.7 zu erhöhen.

Parallel wurde von Liao *et al.* eine weitere Leitstruktur für Photosäuren entwickelt und publiziert, welche ihr Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich haben.^{150, 151} Diese Photosäuren können mit einem LED-Leuchtmittel, das bei 470 nm arbeitet, bestrahlt werden und weisen laut Liao eine sehr gute Reversibilität über viele pH-Zyklen auf.¹⁵² Die schematische Synthese ist in Schema 16 dargestellt. Detaillierte Synthesevorschriften finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

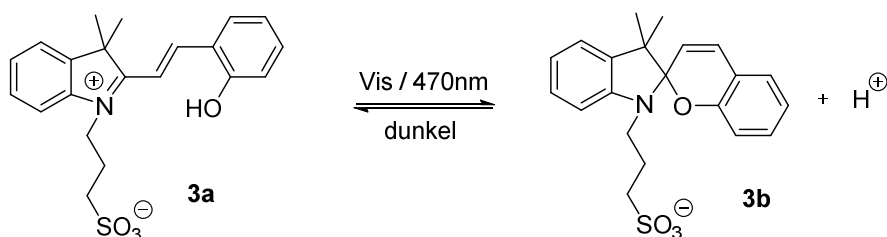


Schema 16: Synthese der Leitstruktur von Liao, die durch den Einsatz von substituierten Hydroxybenzaldehyde variiert werden kann.

Tabelle 4: Synthetisierte Variationen und pK_A -Werte

| Verb. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | pK_A |
|-------|----------------|------------------------|----------------|----------------|--------|
| (3) | H | H | H | H | 6.5 |
| (3.1) | Me | H | Me | H | 7.5 |
| (3.2) | H | OH | H | H | - |
| (3.3) | H | OC(=O)HCH ₂ | H | H | * |

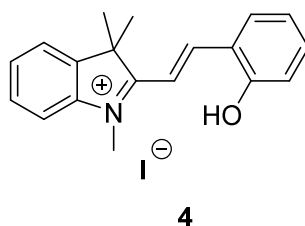
*nicht bestimmt, da Polymer nicht weiter untersucht wurde.



Schema 17: Photochemische Reaktion der Photosäuren, die von Liao entwickelt und erstmals synthetisiert wurden.

Es wurden die in Tabelle 4 aufgelisteten Verbindungen hergestellt und untersucht. Die photochemische Reaktion, die reversibel durch Erzeugung von Protonen den pH-Wert absenken kann, ist in Schema 17 dargestellt und basiert auf einer Ringschlussreaktion unter Abspaltung eines Protons. Jedoch waren alle Photosäuren basierend auf dieser Leitstruktur in

Lösung nicht dauerhaft stabil und die wässrigen Lösungen waren bereits nach wenigen Stunden komplett entfärbt und unreaktiv. Möglich ist eine langsame Verschiebung des Gleichgewichts zur deprotonierten Spiroform, das durch eine geringe Resthelligkeit verursacht wurde oder aber eine irreversible Nebenreaktion, welche die aktive Photosäure zersetzt. Da auch eine Lagerung in vollständiger Dunkelheit keine Abhilfe brachte, ist die Zersetzung der aktiven Photosäure in Lösung sehr wahrscheinlich und machte es damit unmöglich die Reversibilität in ihrer publizierten Art zu bestätigen. Aber auch diese Photosäuren weisen einen deutlich zu geringen pK_A -Wert auf, um in einer CO_2 gesättigten Lösung stabil zu sein. Aufgrund der mangelnden Stabilität wurde auf die weitere Variation der Substituenten jedoch verzichtet, auch wenn Johns eine Photosäure herstellen konnte, die einen pK_A von 9.0 aufweist.¹⁵³ Die fehlende Langzeitstabilität und der immer noch zu geringe pK_A -Wert sind allerdings nicht sehr vielversprechend und haben ein weiteres Arbeiten mit diesen Strukturen nicht möglich gemacht.



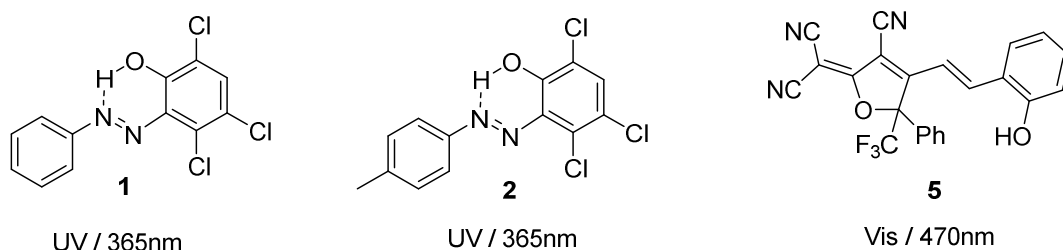
Schema 18: Synthese einer von Liao's Leitstruktur abgewandelter Photosäure, die jedoch dieselben Stabilitätsprobleme in Lösung aufweist.

Die Synthese der in Schema 18 dargestellten Photosäure, deren Struktur sich aus dem Leitmotiv von Liao ableitet, wurde zusätzlich synthetisiert und auf deren Stabilität in Lösung untersucht. Die Photosäure **4** konnte in Sachen Lösungsstabilität jedoch keine signifikanten Unterschiede zu den vorangegangenen Photosäuren von Liao aufweisen und machte diese für einen einfachen und robusten Einsatz in wässriger Lösung damit ebenso unmöglich.

Da die Anwendung von reversiblen Photosäuren in wässriger Lösung für die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid aufgrund der pK_A -Problematik keinen Erfolg brachte, wurde versucht die Problematik durch das Ausweichen in ein Zwei-Phasen-System zu umgehen.

4.2.4 Reversible Photosäuren im Zwei-Phasen-System

Da ein Einsatz aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen nur in wässrigen Systemen sinnvoll und praktikabel ist, muss der Ansatz zur Entkopplung aus der wässrigen, homogenen Phase mehr als Machbarkeitsstudie denn als praktikabler Ansatz angesehen werden. Es wurden dazu die von Haberfield und Jullien verwendeten Hydroxyazobenzol-Verbindungen (**1-2**), als auch die von Liao entwickelte hydrophobe Photosäure (**5**) für den sichtbaren Wellenlängenbereich im Zwei-Phasen-System untersucht.¹⁵²



Schema 19: Unpolare Photosäuren für die Anwendung in organischen Lösemitteln im 2-Phasen-System.

Der Ansatz des Zwei-Phasen-Systems wurde bereits im Jahr 1987 von Haberfield beschrieben und beinhaltet einerseits eine mit UV-Licht bestrahlte Hälfte einer Glasapparatur, andererseits eine zweite Hälfte, die abgedunkelt wird (Abbildung 41).¹⁵⁴ Darüber hinaus gibt es jeweils eine wässrige Phase für die mit UV-Licht bestrahlte Seite, als auch für die nicht belichtete Seite. Zwischen den zwei wässrigen Phasen wird eine organische Phase (Toluol) aufgebracht, die als flüssige Membran dient. Der gesamte Aufbau der Apparatur, der von Haberfield entwickelt wurde, ist in Abbildung 41 schematisch dargestellt.

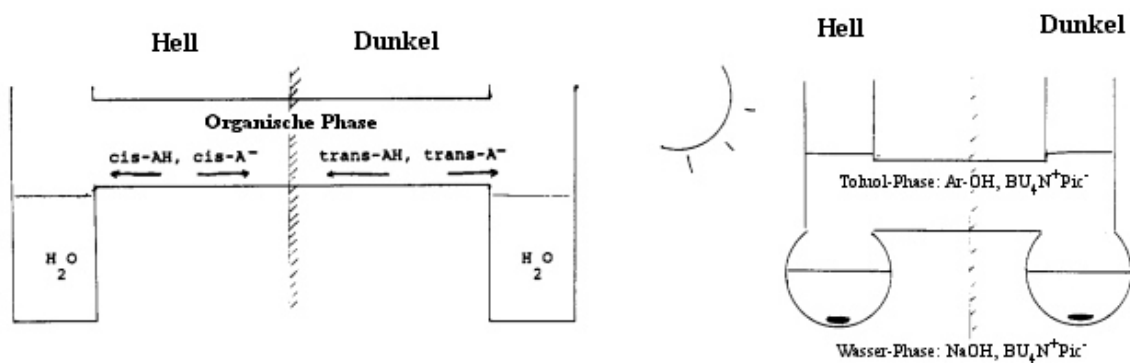
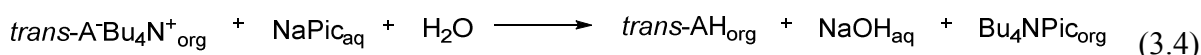
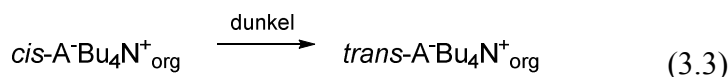
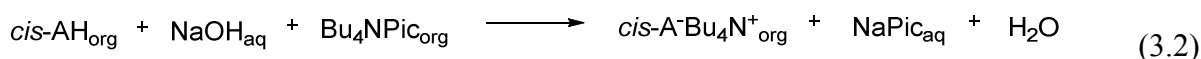
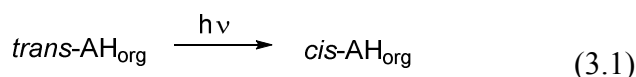


Abbildung 41: Aufbau der Apparatur nach Haberfield für die Anwendung von Hydroxyazobenzol-basierten Photosäuren im Zwei-Phasen-System.

Die im Aufbau von Haberfield stattfindenden Reaktionen gliedern sich in vier Abschnitte und beinhalten in einem ersten Schritt die Photoisomerisierung der Photosäure von der *trans*- zur *cis*-Form (3.1). Im Anschluss reagiert diese mit der wässrigen Natronlauge und bildet in der organischen Phase zu einem *cis*-A⁻Bu₄N⁺_{org}-Ionenpaar, wobei ein Pikrat-Anion in das beleuchtete, wässrige Kompartiment übergeht (3.2). Das *cis*-A⁻Bu₄N⁺_{org}-Ionenpaar relaxiert im abgedunkelten Bereich zurück zum *trans*-A⁻Bu₄N⁺_{org}-Ionenpaar (3.3), welches aus einem Wassermolekül des dunklen Kompartiments ein Proton abstrahiert. Dadurch wird im dunklen, wässrigen Kompartiment ein OH⁻-Ion erzeugt und ermöglicht damit einem Pikrat-Anion aus der dunkeln Wasserphase in die organische Phase zu diffundieren (3.4). Als Nettoresultat eines jeden Zyklus diffundiert ein Pikrat-Anion in die beleuchtete, wässrige Phase und ein Hydroxid-Ion diffundiert aus der beleuchteten Phase hinaus. Im abgedunkelten, wässrigen Kompartiment diffundiert pro Zyklus im Gegenzug ein Pikrat-Anion hinaus und ein Hydroxid-Ion hinein.



Haberfield konnte den Ionenfluss durch den Nachweis der Pikrat-Ionen in den zwei wässrigen Phasen nachweisen, die sich mit zunehmender Bestrahlung entsprechend verändert haben. Der Protonenfluss ist dabei wie aus den Reaktionen hervorgeht äquivalent zum Transport der Pikrat-Anionen. Haberfield konnte einen Ionentransport von 2×10^{-5} Äquivalenten pro Stunde beobachten. Die flüssige Membran bestand aus 6×10^{-4} M Hydroxyazobenzol-Photosäure in Toluol. Die wässrigen Phasen beinhalten je eine 0.01 M Konzentration an Natriumhydroxid, 1.2×10^{-4} M Ammoniumpikrat, wobei Pikrat ein lipophiles Gegenion ist und damit sowohl in wässriger Phase als auch in Toluol löslich ist. Damit ermöglicht es einen elektrischen Ladungsausgleich des Ionentransports. Um eine gleichmäßige Aufteilung aller löslichen Ionen

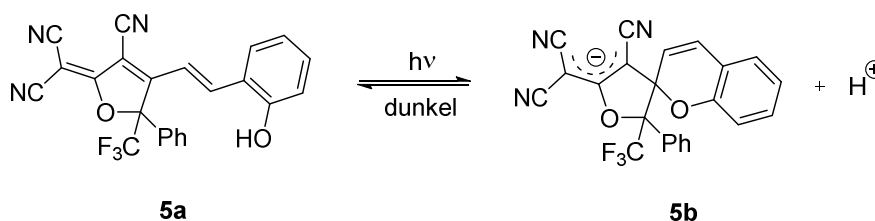
zu gewährleisten wurde darüber hinaus eine ausreichende Menge Salz in Form von 1.5 M Natriumsulfat zugesetzt. Ein Bild des fertigen Nachbaus der Apparatur ist in Abbildung 42 zu sehen. Die linke Hälfte wurde mit einer 300W Xenon UV-Lichtquelle bestrahlt, während die rechte Hälfte mit Hilfe von Alufolie abgedunkelt wurde.



Abbildung 42: Messaufbau nach Haberfeld, mit einer Toluol-Photosäure-Phase (oben) und zwei klaren, wässrigen Phasen (unten).

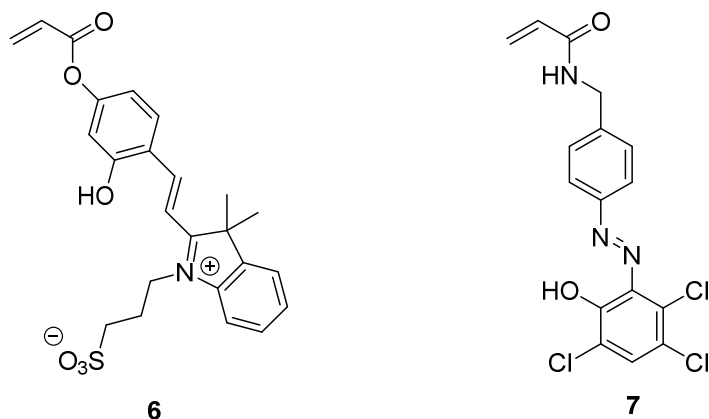
Der Versuchsaufbau von Haberfeld konnte jedoch nicht identisch nachgestellt werden, da Ammoniumpikrat ein Sprengstoff ist und daher unter die entsprechenden Einschränkungen des Sprengstoffgesetzes fällt. Daher erfolgte eine Substitutionsprüfung und es wurden verschiedene Salze als Alternativ untersucht. Darunter Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu_4NPF_6), Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (Bu_4NBF_4), Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als auch das entsprechende -iodid (TBAI). Alle diese Verbindungen ermöglichten es nicht einen Ionentransport durch die Änderung des pH-Wertes zu beobachten. Jedoch konnte auch durch das Anpassen der Photosäurenkonzentration, einer Variation des Leitsalzes, Belichtungsdauern von 12 – 48 h keinerlei Ionenwanderung und pH-Verschiebung gemessen werden. Auch bei einer Zugabe von Natriumhydrogencarbonat zu den wässrigen Lösungen konnte keine Protonenerzeugung durch die Bildung von CO_2 nachgewiesen werden. Keine der Messungen

konnte den Transport der entsprechenden Ionen ermöglichen und es konnte nicht abschließend geklärt werden, welcher Parameter für das Scheitern der Versuche verantwortlich war. Abschließend wurde die hydrophobe Photosäure von Liao (**5a**), die im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichts absorbiert, auf ihren Protonentransport getestet. Doch auch mit dieser Photosäure konnte kein Ionentransport, beziehungsweise eine Änderung des pH-Wertes und damit ein positives Ergebnis beobachtet werden.



Schema 20: Die reversible Bildung von Protonen durch die im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierende Photosäure von Liao.¹⁵²

Als letztes wurde parallel zu den Versuchen im flüssigen Zwei-Phasen-System mit organischer Membran ein weiterer Ansatz verfolgt, um die Photosäuren aus der homogenen, wässrigen Phase in ein Zwei-Phasen-System zu verlagern. Es wurde zum einen die Verbindung **6** synthetisiert und Verbindung **7** bis zur vorletzten Stufe hergestellt (Schema 21). Die Arbeiten wurden aber aufgrund des Scheiterns aus allen vorangegangenen Vorversuchen mit den wässrigen Photosäuren einerseits, aber auch mit dem Scheitern im flüssigen Zwei-Phasen-System andererseits, aufgegeben. Die Idee der photoresponsiven Polymere ist, analog zu den thermo- und pH-responsiven Nanopartikeln aus Kapitel 4.1, gewesen, die photoresponsiven Monomere mit NIPAAm zu Partikeln zu polymerisieren und die speziellen Eigenschaften dieser Phasenübergangspolymere gezielt zu nutzen. Dazu sollte die Photosäure durch den Phasenübergang des Polymers aus der wässrigen in eine feste, nicht hydratisierte verlagert werden und die Erzeugung von Protonen ermöglicht werden. Da jedoch bereits die weniger komplexen Versuche keinerlei positiven Ergebnisse gezeigt haben, wurde der Weg über die deutlich schwerer zu realisierenden Polymersysteme wieder verworfen und nicht näher untersucht.



Schema 21: Syntheseeziele in der Herstellung von photoresponsiven Monomeren für die photochemische Erzeugung von Protonen innerhalb von Nanopartikeln.

Die Synthese von Photosäuren und deren Anwendung für die energieeffiziente Freisetzung von Kohlenstoffdioxid konnte innerhalb dieser Arbeit nicht gezeigt werden. Diese Arbeit und die Versuche, insbesondere die fehlende Robustheit der Photosäuren in Lösung, haben die Arbeit und die Evaluation der Photosäuren extrem erschwert und einen großen Aufwand an die Analyse und Messmethoden gefordert. Sobald diese Probleme überwunden sind, können reversible Photosäuren in einer Reihe von Anwendungen eine interessante Alternative darstellen.

5 Ausblick

In den letzten zehn Jahren ist die Forschung an stimuli-responsiven Polymeren und Materialien durch ihr weites Anwendungspotential wie der kontrollierten Wirkstofffreisetzung und Übertragung von Genen, als biomimetische Materialien, Biosensoren sowie „intelligenten“ Beschichtungen und Oberflächen verstärkt in den Fokus vieler Arbeiten geraten.⁶¹⁻⁶⁷ Die Anwendung von stimuli-responsiven Polymeren für die energieeffiziente Abtrennung von Kohlenstoffdioxid wurde maßgeblich von Miura sowie Rieger *et al.* aufgegriffen und innerhalb einer Machbarkeitsstudie in der Fachliteratur veröffentlicht.¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ Es konnte gezeigt werden, dass der entropiegetriebene Effekt der unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST) gezielt genutzt werden kann, um Kohlenstoffdioxid bei deutlich niedrigeren Temperaturen (85 °C) aus der wässrigen Absorptionslösung zu regenerieren. Bisherige Aminwäscheprozesse benötigen dazu eine Temperatur von ungefähr 120 °C sowie Dampf, um das CO₂ thermisch aus der wässrigen Lösung auszutreiben.

Zukünftige Arbeiten müssen sich vor allem damit beschäftigen, ob durch die Anwendung von den hier vorgestellten Polymersystemen eine vergleichbare Absorptionskapazität erreicht werden kann. Darüber hinaus müssen die Systeme systematisch optimiert werden, damit die nötigen Parameter eines möglichen post-combustion Prozesses erfüllt werden können. Letzten Endes entscheiden aber die Kosten und der politische Wille, ob Systeme zur Abtrennung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid im industriellen Maßstab eingeführt werden.

Dazu muss zumindest in Deutschland die Entwicklung sowie der Ausbau von regenerativen Energien betrachtet werden, der eine Produktion von Strom ohne eine zusätzliche Erzeugung von CO₂ ermöglicht. Die CO₂-Abtrennung wird dabei als eine Übergangstechnologie angesehen, die um den Klimawandel in kontrollierbarem Ausmaß zu halten, eine wichtige Komponente auf dem Weg zu vollständig nachhaltigen Energiegewinnung darstellen kann. Dazu muss dann aber vor allen anderen Dingen die Problematik der Lagerung des Kohlenstoffdioxids gelöst werden.

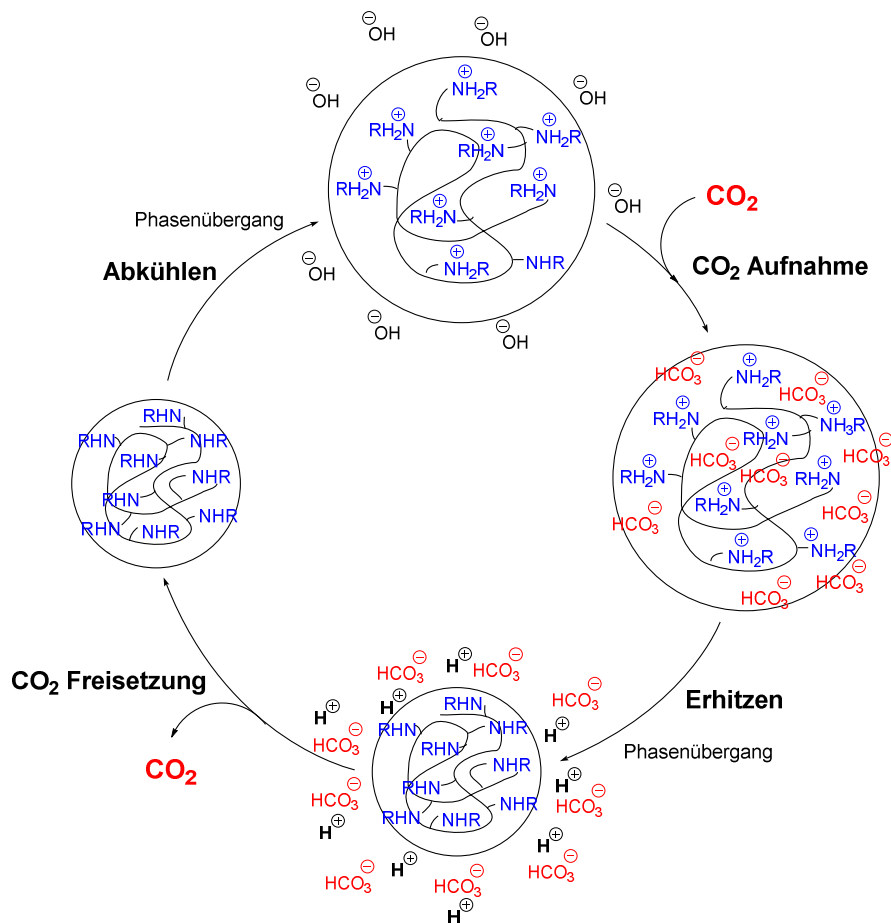
6 Zusammenfassung

Die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen (post combustion capture, PCC) ist ein äußerst energieintensiver Prozess. Für die Abtrennung mittels Aminen wie Monoethanolamin in wässriger Lösung, die momentan das Standardverfahren darstellen, werden für die Regeneration circa 3.5 GJ/t CO₂ benötigt. Dies bedeutet für mit fossilen Brennstoffen (Kohle, Gas) betriebene Kraftwerke einen Wirkungsgradverlust von 10 – 15%, der zu einem überwiegenden Teil auf den Energieverbrauch im Regenerationsschritt der Absorptionslösungen entfällt.

Stimuli-responsive Polymere sind durch ihre Eigenschaften potentielle Systeme für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid. Ein Vorteil gegenüber dem bisherigen Standardsystem ist, dass der Dampfdruck für Polymere sehr gering ist. Zusätzlich können physikalische bzw. makroskopische Eigenschaften dieser Polymere gezielt über deren molekulare Struktur gesteuert werden. Eine besondere Eigenschaft von thermoresponsiven Polymeren ist deren unterschiedliches Lösungsverhalten bei sich ändernder Temperatur. Polymere, die dieses Verhalten zeigen, besitzen eine sogenannte upper bzw. lower critical solution temperature (UCST/LCST). Das Ziel, den durch die Entropie ausgelösten Phasenübergang des Polymers mit der gleichzeitigen Freisetzung des absorbierten CO₂ zu koppeln, konnte erfolgreich demonstriert werden. Dies ermöglicht eine drastische Reduzierung des Effizienzverlustes innerhalb eines post-combustion Prozesses, indem die für die Regeneration benötigte Energie geringer ausfällt.

Die Polymernanopartikel wurden aus *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) und *N*-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl) methacrylamid (TMPMAM) sowie Bisacrylamid als Vernetzer radikalisch zu Partikeln polymerisiert. Die Messung der aufgereinigten Polymernanopartikel zeigte sowohl durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als auch durch die Analyse mittels dynamischer Lichtstreuung eine homogene Partikelgrößenverteilung. Darüber hinaus konnte durch die Aufnahme von ¹³C-NMR Spektren der Nachweis erbracht werden, dass die aminhaltigen Polymerpartikel Kohlenstoffdioxid über die Hydrogencarbonat-Route binden. Die stimuli-responsiven Eigenschaften der Nanopartikel wurden eingehend untersucht und die Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT), die äquivalent der LCST für nicht-vernetzte Polymere ist, bestimmt und über mehrere Zyklen deren Reversibilität gezeigt. Das pH-Verhalten als Funktion der Temperatur und VPTT wurde ebenfalls untersucht und die

Eigenschaften der synthetisierten Temperatur- und pH-responsiven Polymerpartikel quantifiziert sowie die Reversibilität des Verhaltens bestimmt.



Schema 22: Der komplette Reaktionsmechanismus für die postulierte Speicherung und energieeffiziente Freisetzung von Kohlenstoffdioxid durch ein thermo- und pH-responsives Polymer in wässriger Lösung.

Der Mechanismus zur Bindung sowie Freisetzung von CO₂ ist in Schema 22 dargestellt und beginnt mit der basischen Reaktion der Amine innerhalb der Nanopartikel in wässriger Lösung. Die gebildeten Hydroxid-Ionen erzeugen einen pH-Wert von bis zu 10.25 und ermöglichen bei der Zugabe von Kohlenstoffdioxid die Reaktion zu Hydrogencarbonat. Die protonierten Amine wirken dabei als Gegenionen. Der Effekt des Phasenübergangs sorgt für eine Stärkung der nichtpolaren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten und sorgt dafür, dass das Polymer weniger stark mit den Wassermolekülen wechselwirkt und dadurch nicht mehr vollständig gelöst ist. Dabei wird die durch die Wassermoleküle stabilisierte positive Ladung in Form von Protonen von den Aminen an die wässrige Umgebung abgegeben. Die Protonen reagieren mit den Hydrogencarbonat-Anionen zu wässriger Kohlensäure, welche durch die katalytische Wirkung von Wasser zersetzt wird und das gespeicherte CO₂ wieder freisetzt. Nach

Abkühlen und einem erneuten Phasenumkehr befindet sich das System im Ursprungszustand und kann den Zyklus erneut durchlaufen.

Die Nanopartikel mit einer Konzentration von 30% TMPMAm haben nach der Polymerisation einen titrierten Amingehalt von 22.5% aufgewiesen und konnten 1.4 mmol CO₂ pro Gramm Nanopartikel reversibel speichern. Dies entspricht einer Effizienz von 92% bezogen auf den titrierten Amingehalt und zeigt, dass eine nahezu vollständige Freisetzung des Kohlenstoffdioxids bei 85 °C erreicht werden kann. Dies stellt eine deutliche Reduzierung der Temperatur von 120 °C dar, die bei klassischen Aminwäscheprozessen benötigt wird.

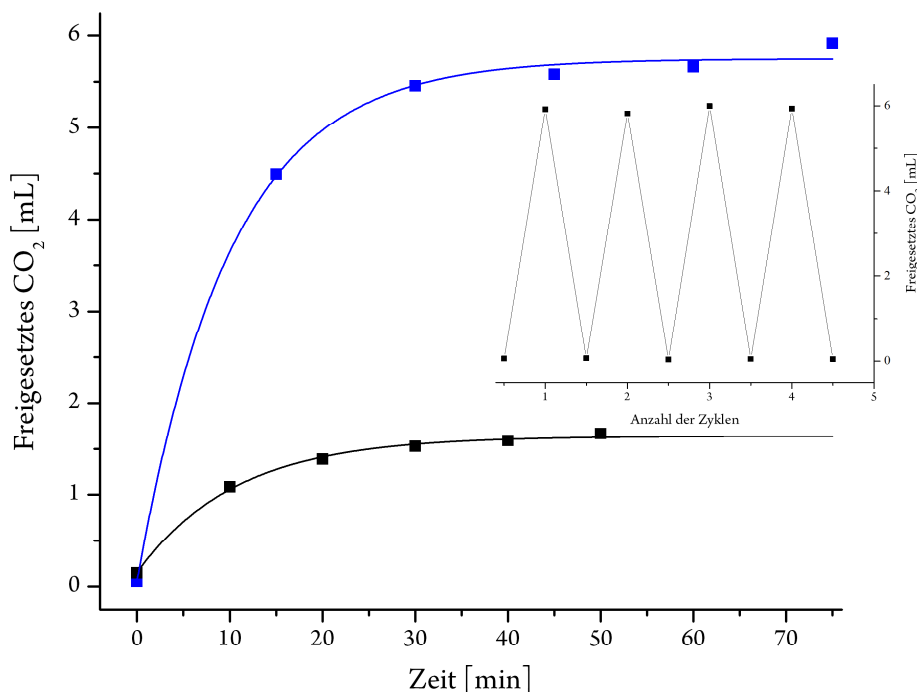


Abbildung 43: Freigesetztes CO₂ von Nanopartikeln mit einem Anteil von 30% TMPMAm. 5.92 mL erzeugtes Kohlenstoffdioxid entsprechen 1.4 mmol CO₂ pro Gramm Nanopartikel. (innen) Die Messung von mehreren Zyklen zeigt das reversible Verhalten.

Ein weiterer Ansatz, der mit reversiblen Photosäuren Protonen für die Freisetzung von CO₂ erzeugen sollte, konnte nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Das Kohlenstoffdioxid welches ebenfalls als Hydrogencarbonat gespeichert war, konnte auf diese Weise nicht regeneriert werden. Die Synthese und der Einsatz verschiedener Photosäuren für den UV- als auch den sichtbaren Wellenlängenbereich führte nicht zum Erfolg, da die Photosäuren zu instabil waren und zu niedrige pK_A-Werte aufwiesen. Auch die Entkopplung von unpolaren

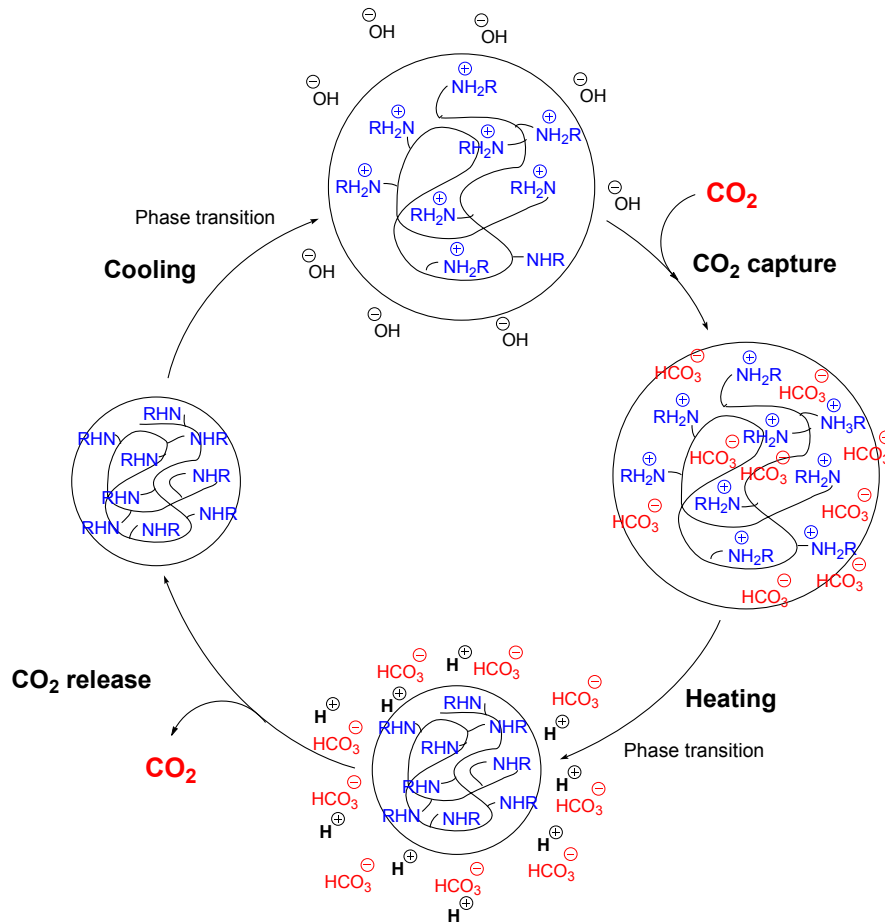
Photosäuren in einem Zwei-Phasen-System, um die Problematik der pK_A -Werte zu umgehen, brachte keinen Erfolg.

7 Summary

Post combustion capture of carbon dioxide with a standard amine process (e.g., monoethanolamine in water) is a very energy intensive process and requires around 3.5 gigajoule per ton CO₂. This results in an efficiency loss of 10 – 12% for fossil power plants. The high loss is due to the fact that the regeneration of the chemically bound carbon dioxide is very energy consuming.

Stimuli-responsive polymers are potential systems to bind carbon dioxide due to their special physical properties. One advantage of those polymer systems is that their partial pressure is nearly zero. Additionally, it is feasible to tune their macroscopic and physical properties on a molecular level. One of these effects is the ability of those polymers to precipitate at a certain temperature from solution. Polymers showing this effect have an upper or lower critical solution temperature (UCST/LCST). The major goal to couple this entropic effect of phase separation with a simultaneous release of the captured carbon dioxide could be demonstrated successfully. This enables the possibility to reduce the efficiency loss drastically since the energy demand in the regeneration process is significantly lower.

Polymer nanoparticles were synthesized using a radical polymerization process from *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) and *N*-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) methacrylamide (TMPMAm) as well as methylene bisacrylamid as a crosslinker. TEM measurements as well as analysis via dynamic light scattering (DLS) of purified nanoparticles were found to result in a homogenous particle size distribution. Additionally ¹³C-NMR measurements were performed and spectra have shown that the absorption mechanism of carbon dioxide from the amine containing nanoparticles is following the bicarbonate route. Properties of the stimuli-responsive were thoroughly investigated and the volume phase transition temperature (VPTT), which is an equivalent of the LCST for crosslinked polymer networks, was determined and was found to be reversible over various cycles. The behaviour of the pH as a function of temperature and VPTT was investigated and properties of the thermo- and pH-responsive nanoparticles were quantified as well as measured for its reversibility.



Scheme 1: Complete reaction mechanism for the postulated carbon dioxide capture and energy efficient release using thermo- and pH-responsive nanoparticles in aqueous solution.

The mechanism of capture and release of carbon dioxide is shown in Scheme 1 and starts with the basic reaction of nanoparticles containing amine functionalities. The formed hydroxide ions raise the pH of the solution as high as 10.25 and enable the nanoparticles to capture carbon dioxide in form of bicarbonate ions whereas the protonated amines act as counter ions. The effect of the volume phase transition temperature strengthens the non-polar interactions between the polymer chains and results in a less hydrated polymer. As a consequence, protons from the amines which were stabilized by the surrounding water molecules are released. The free protons now react with bicarbonate already present in solution to form carbonic acid which decomposes under catalytic activity of water to free carbon dioxide. After cooling of the solution and another phase transition, the polymer system is situated in its initial state and can start another cycle to capture carbon dioxide.

Nanoparticles containing 30% of TMPMAM monomer exhibited an accessible amine content of 22.5% from titration experiments and were able to reversibly capture 1.4 mmol of CO_2 per gram of particles. This corresponds to a 92% efficiency of the reaction referred to the titrated

amine content. It was shown that carbon dioxide could almost quantitatively be released at an ambient temperature of 85 °C. As a result, this is a significant decrease in regeneration temperatures in regard to classic amine scrubbing processes, which require temperatures around 120 °C.

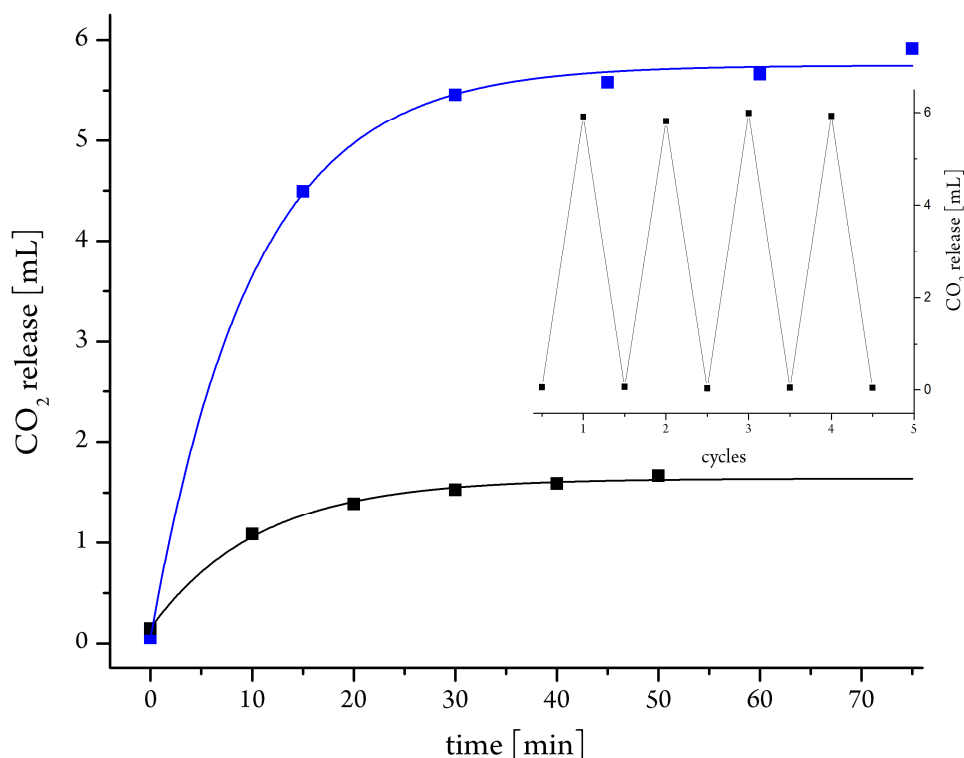


Figure 1: Released CO₂ from nanoparticles containing 30% of TMPMAM monomer. 5.92 mL of produced carbon dioxide correspond to 1.4 mmol CO₂ per gram nanoparticle. (inner) Measurements show the reversible behavior over various cycles.

Another approach to efficiently release carbon dioxide from bicarbonate in aqueous solution via reversible photoacids to produce protons failed. Releasing carbon dioxide, which was captured as bicarbonate, was not possible. Synthesis and application of UV- and visible-light active photoacids were investigated and were not successful since a lack of stability for the photoacids in aqueous solution as well as limiting pK_A-values for the photoacids. Even decoupling the aqueous solution into a two-phase-system to avoid the problematic of the pK_A values did not succeed.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeiner Teil

8.1.1 Vorbemerkungen

Alle Reaktionen, in denen luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien zum Einsatz kamen, wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre mittels Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Die bei Vakuumdestillationen angegebenen Drücke entsprechen den Enddrücken ohne Korrektur durch Druckverlust.

8.1.2 Lösungsmittel

• Die Lösemittel *Toluol*, *Tetrahydrofuran* (THF), Dichlormethan (DCM) und Diethylether wurden über ein Solvent Purification System (SPS) MB SPS-800 der Firma *MBRAUN* getrocknet.

Absoluierte Lösemittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert oder frisch destilliert eingesetzt.

- *Chloroform*: Trocknen über Calciumhydrid, anschließend Destillation unter Argon und Lagerung unter Molsieb (3Å).
- *Dimethylsulfoxid*: Trocknen über Calciumhydrid, anschließend Destillation unter Argon und Lagerung unter Molsieb (3Å).
- *Triethylamin*: Trocknen über Calciumhydrid, dann Destillation unter Argon und Lagerung unter Molsieb (4Å).
- *Ethanol*: Trocknen über Calciumhydrid, dann Destillation unter Argon und Lagerung unter Molsieb (4Å).

Milli-Q[®]-Wasser wurde mit einem Direct Q-3 der Firma *Millipore* erzeugt.

8.1.3 Trocknung und Aufreinigung Monomeren und Reagenzien

DMAPMA, NIPAM

Die Monomervorstufe 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (ATMP) sowie Thylvinylether wurden über Calciumhydrid getrocknet, anschließend unter Argonatmosphäre destilliert und bei -30 °C gelagert. *N*-Isopropylacrylat (NIPAM) wurde aus einem Gemisch von Hexan und

Toluol (10:1) umkristallisiert und unter Argon bei 0 °C gelagert. Malonsäuredinitril wurde am Hochvakuum zweimal sublimiert und unter Argon gelagert.

8.1.4 Dialyse von Polymeren

Die Dialyse von wässrigen Polymerproben wurde mit ZelluTrans Dialyseschläuchen von *Carl Roth* und einem MWCO von 12-14000 g/mol gegen Milli-Q Wasser durchgeführt. Das Wasser wurde dreimal täglich ausgetauscht und die Proben mindestens für drei Tage dialysiert.

8.1.5 Analytik

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektren der Monomere, sowie der Polymerisationskontrollen wurden an einem Gerät ARX 300 MHz der Firma *Bruker* bei 292 K aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) angegeben und beziehen sich auf das Restprotonensignal des Lösemittels.

Chloroform- d_1 : ^1H -NMR-Spektrum Singulett bei $\delta = 7.26$ ppm, im ^{13}C -NMR Triplett bei $\delta = 77.2$ ppm.

Dimethylsulfoxid- d_6 : ^1H -NMR-Spektrum Quintett bei $\delta = 2.50$ ppm, im ^{13}C -NMR Septett bei $\delta = 39.5$ ppm.

Methanol- d_4 : ^1H -NMR-Spektrum Singulett bei $\delta = 4.87$ ppm, im ^{13}C -NMR Septett bei $\delta = 49.0$ ppm.

Bei der Zuordnung der Signale und für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: ar: Aromatisch; s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; m: Multiplett.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte mit einem *Bruker* Vertex 70-Spektrometer bei Raumtemperatur in Substanz. Die Intensitäten wurden mit folgenden Abkürzungen versehen: w = schwach, m = mittel, s = stark, br = breit.

Elementaranalysen (CHN)

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München an einem Vario EL der *Fa. Elementar* bzw. an einem *Euro Elemental Analyzer* von *HEKAtech* durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Hydrodynamische Durchmesser wurden mit einem DynaPro Nanostar der *Fa. Wyatt* gemessen. Für temperaturabhängige Langzeitmessungen zur Bestimmung des kritischen Lösungsverhaltens (LCST) wurden die Proben mittels eines automatischen Temperaturprogramms in 2 K Schritten von 30 – 85 – 30 °C erwärmt und wieder abgekühlt. Nach Erreichen der jeweiligen Temperatur wurde die Probe 3 min equilibriert und anschließend 3×10 Messpunkte aufgenommen. Diese Sequenz wurde viermal wiederholt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HR-SEM) wurde mit einem *JEOL JSM-7500F* und einer Beschleunigungsspannung von 0.5 – 1 kV für die Beobachtung von Sekundärelektronen am Institut der Siliciumchemie der TU München durchgeführt. Die Probenvorbereitung auf einem Kupferband erfolgte aus einer verdünnten, wässrigen Lösung.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde mit einem *JEOL JEM100CX* und einer Beschleunigungsspannung von 100 kV am Lehrstuhl für Elektronenmikroskopie von Prof. Weinkauf an der TU München durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte aus einer verdünnten, wässrigen Lösung und wurde mit einer 2% Uranylacetat-Lösung negativ kontrastiert.

pH-Messungen

Die pH-Messungen wurden mit einer *Mettler Toledo HA405-DPA-SC-S8/225* Elektrode durchgeführt und die Messdaten mittels einem HI2215 pH/ORP-Meter von *HANNA Instruments* digital aufgezeichnet.

Mikro-Gaschromatographie – Quantifizierung von CO₂

Alle Mikro-GC-Messungen wurden an einem Gerät des Typs *Varian 490 GC* durchgeführt. Folgende Parameter wurden bei den Messungen verwendet: T (Injektor 1) = 80°C, T (CO_x - Säule) = 80°C, p (He) = 140 kPa, Abtastzeit = 20 s, Probenvolumen = 1.67 mL, 1-Pkt. Kalibrierung (5% CO), Messdauer = 5 min. Für die Messungen wurden 100 µL Gasproben aus dem Volumen oberhalb der Lösung entnommen und mittels GC-TCD analysiert.

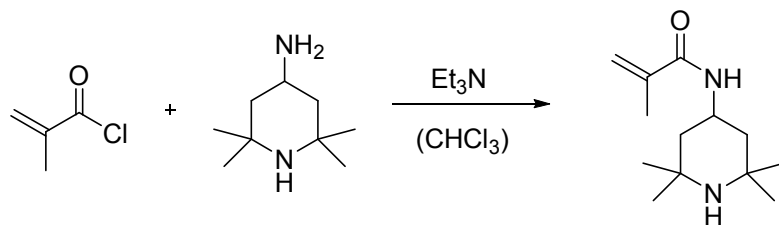
Bestrahlungsexperimente der Photosäuren in wässriger Lösung

Alle Bestrahlungsexperimente wurden in einem offenen Rundkolben und einer pH-Elektrode (Mettler Toledo HA405-DPA-SC-S8/225) durchgeführt. Als Bestrahlungsquelle kam eine Xenon Lichtquelle (Asahi Spectra MAX-302) mit einer Strahlungsleistung von 300W zum Einsatz. Der emittierte Wellenlängenbereich der kaltstrahlende Lampe kann mit Hilfe verschiedener Spiegelmodule und durch einen ND-Filter (Neutral Density-Filter) reguliert und eingestellt werden. Als LED-Lichtquelle kamen LED mit einer Emission von 470 nm zum Einsatz, die über einen Verstärker einzeln über die Stromstärke bei konstanter (variabler) Spannung eingestellt werden konnten. Die eingestrahlt Lichtintensitäten wurden nicht mittels Aktinometrie bestimmt, da die Messungen keinen Erfolg hatten.

Bestrahlungsexperimente der Photosäuren im Zwei-Phasen-System

Die Experimente wurden in einem von Haberfeld beschriebenen Glasgefäß, welches speziell angefertigt wurde, durchgeführt.¹⁵⁴ Die Apparatur wurde zunächst mit je 100 mL der wässrigen Lösung pro Seite befüllt, vorsichtig mit der flüssigen Toluolmembran überschichtet mit zwei Septen und anschließend mit zwei Septen verschlossen. Als Bestrahlungsquelle kam eine Xenon Lichtquelle (Asahi Spectra MAX-302) mit einer Strahlungsleistung von 300W zum Einsatz. Der emittierte Wellenlängenbereich der kaltstrahlende Lampe kann mit Hilfe verschiedener Spiegelmodule und durch einen ND-Filter (Neutral Density-Filter) reguliert und eingestellt werden. Als LED-Lichtquelle kamen LED mit einer Emission von 470 nm zum Einsatz, die über einen Verstärker einzeln über die Stromstärke bei konstanter (variabler) Spannung eingestellt werden konnten. Die eingestrahlt Lichtintensitäten wurden nicht mittels Aktinometrie bestimmt, da die Messungen keinen Erfolg hatten.

8.2 Synthesevorschriften

8.2.1 *N*-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)methacrylamid

4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (20.0 g, 0.128 mol, 1.0 Äq.) sowie Triethylamin (14.2 g, 0.140 mol, 1.1 Äq.) werden in 300 mL trockenem Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Methacryloyl chlorid (13.4 g, 0.128 mol, 1.0 Äq.) in Chloroform (15 mL) wird tropfenweise zur Lösung zugegeben und für 6 h bei 0 °C gerührt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit gesättigter Hydrogencarbonat-Lösung (3 × 25 mL) sowie Natriumchlorid-Lösung (2 × 25 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die vereinigten organischen Phasen werden unter vermindertem Druck aufkonzentriert und das Rohprodukt über Nacht kristallisiert. Das Rohprodukt wird filtriert, mit Pentan gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert, wobei farblose Kristalle (22.4 g, 78%) von *N*-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)methacrylamid (TMPMA) erhalten werden.

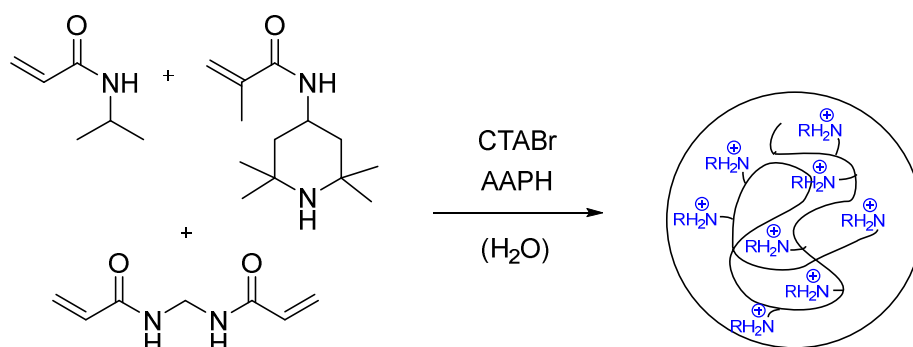
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 5.63 (m, 1H), 5.54 (br, 1H), 5.29 (m, 1H), 4.37 – 4.18 (m, 1H), 1.99 – 1.85 (m, 5H), 1.25 (d, *J* = 5.6 Hz, 6H), 1.12 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H), 0.93 (t, *J* = 12.2 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 167.7, 140.4, 119.3, 51.3, 45.3, 42.8, 35.0, 28.6, 18.8.

EA (für C₁₂H₇Cl₃N₂O) berechnet [%]: C 69.60, H 10.78, N 12.49, O 7.13

experimentell [%]: C 69.35, H 10.81, N 12.15

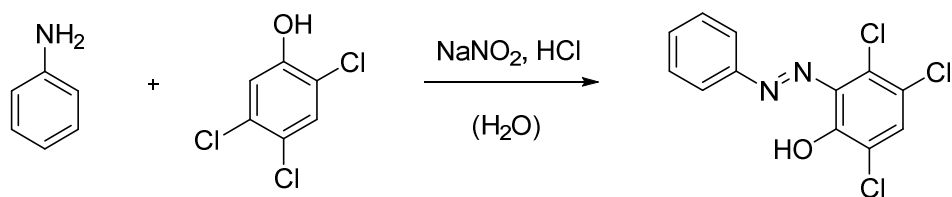
8.2.2 Poly(*N*-isopropylacrylamid-co-*N*-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) methacrylamid) (NPs)



Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Nanogel-Partikeln (NPs) mit unterschiedlicher TMPMA-Konzentration (0, 5, 10, 20, 30%).

N-Isopropylacrylamid (2.31 g, 20.4 mmol, 0.68 Äq.), TMPMA (2.02 g, 9.00 mmol, 0.30 Äq.) und *N,N'*-methylen bis(acrylamid) (92 mg, 0.60 mmol, 0.02 Äq.) werden in 100 mL Wasser gelöst. Cetyl trimethylammonium bromid (74 mg, 0.20 mmol) wird als Tensid zugegeben und die Lösung für 30 min bei 70 °C entgast. 2,2'-Azobis(isobutyramidin) dihydrochlorid (AAPH) (70 mg) wird in 2 mL Wasser gelöst, entgast und zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Polymerisation wird nach 3 h mit Luft in Verbindung gebracht sowie durch schnelles Abkühlen im Eisbad abgebrochen. Die Lösung wird in Dialyseschläuche gefüllt und 5 Tage gegen Wasser, das dreimal am Tag gewechselt wird, dialysiert. Die entstandene Lösung wird gefriergetrocknet wobei ein weißer Feststoff (3.76 g, 87%) entsteht.

8.2.3 3,4,6-Trichloro-2-(phenyldiazenyl)phenol



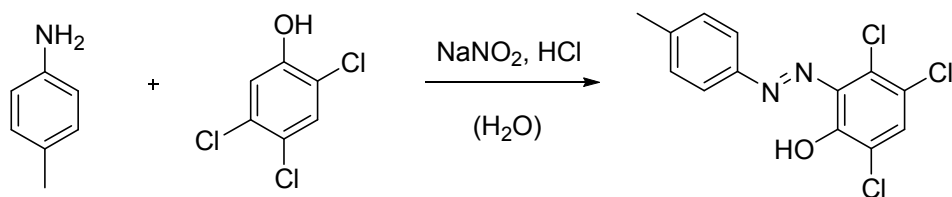
Eine Lösung von Natriumnitrit (0.81 g, 11.8 mmol, 1.1 Äq.) in Wasser (5 mL) wird im Eisbad gekühlt und portionsweise zu einer Lösung von Anilin (1.0 g, 10.7 mmol, 1.0 Äq.) in konz. HCl (2 mL) und Wasser (2 mL) bei 0 °C zugegeben. Das entstandene Diazoniumsalz wird langsam zu einer Lösung von 2,4,5-Trichlorophenol (2.12 g, 10.7 mmol, 1.0 Äq.) in 10% (w/v) Natriumhydroxid in Wasser (15 mL) bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend bis zum Ausfallen eines braunen Feststoffes mit konz. HCl angesäuert. Nach dem Filtrieren wird der Feststoff mit Wasser gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert, wobei das Produkt (2.64 g, 82%) als braune Nadeln entsteht.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 14.65 (s, 1H), 8.02 – 7.82 (m, 2H), 7.62 – 7.51 (m, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 150.1, 149.8, 134.8, 134.2, 133.5, 132.9, 129.9 (2), 124.0, 123.2 (2), 121.7.

EA (für C₁₂H₇Cl₃N₂O) berechnet [%]: C 47.80, H 2.34, N 9.29, Cl 35.27, O 5.31

experimentell [%]: C 47.40, H 2.34, N 9.12

8.2.4 3,4,6-Trichloro-2-(*p*-tolyl-diazenyl)phenol

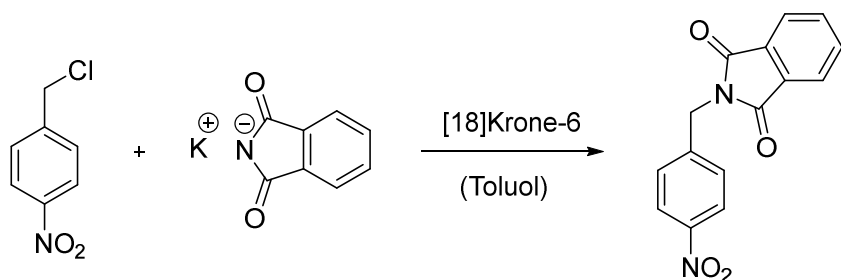
Eine Lösung von Natriumnitrit (0.81 g, 11.8 mmol, 1.1 Äq.) in Wasser (5 mL) wird im Eisbad gekühlt und portionsweise zu einer Lösung von *p*-Toluidin (1.0 g, 9.3 mmol, 1.0 Äq.) in konz. HCl (2 mL) und Wasser (2 mL) bei 0 °C zugegeben. Das entstandene Diazoniumsalz wird langsam zu einer Lösung von 2,4,5-Trichlorophenol (1.84 g, 9.3 mmol, 1.0 Äq.) in 10% (w/v) Natriumhydroxid in Wasser (15 mL) bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend bis zum Ausfallen eines braunen Feststoffes mit konz. HCl angesäuert. Nach dem Filtrieren wird der Feststoff mit Wasser gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert, wobei das Produkt (2.14 g, 73%) als braune Nadeln entsteht.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.53 (s, 1H), 7.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 2.46 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 149.9, 148.0, 144.0, 139.1, 134.5, 134.2, 133.0, 130.6 (2C), 123.9, 123.3 (2C), 21.9

EA (für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}$) berechnet [%]: C 49.48, H 2.87, N 8.88, Cl 33.70, O 5.07
experimentell [%]: C 49.96, H 3.02, N 8.75

8.2.5 2-(4-Nitrobenzyl)isoindolin-1,3-dion



1-Chloromethyl-4-nitro-benzol (8.0 g, 46.6 mmol, 1.0 Äq.) wird in trockenem Toluol (200 mL) gelöst. Es werden Kalium phthalimid (10.4 g, 56.0 mmol, 1.2 Äq.) sowie [18]Krone-6 (1.2 g, 4.6 mmol, 0.1 Äq.) als Katalysator zugegeben und die Reaktion über Nacht am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff filtriert, mit Wasser (50 mL) sowie Ethanol (30 mL) gewaschen und anschließend aus einer Mischung von Ethanol und Chloroform umkristallisiert (12.5 g, 95%).

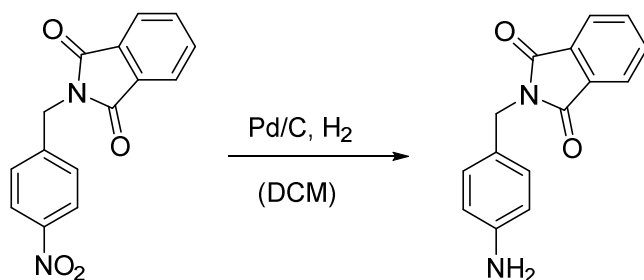
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.22 – 8.13 (m, 2H), 7.87 (dd, $J = 5.4, 3.1$ Hz, 2H), 7.75 (dd, $J = 5.5, 3.1$ Hz, 2H), 7.62 – 7.53 (m, 2H), 4.93 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 167.9 (2C), 147.7, 143.4 (2C), 134.5 (2C), 132.0, 129.5 (2C), 124.1 (2C), 123.8 (2C), 41.0.

EA (für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$) berechnet [%]: C 63.83, H 3.57, N 9.93, O 22.67

experimentell [%]: C 64.46, H 3.56, N 10.08

8.2.6 2-(4-Aminobenzyl)isoindolin-1,3-dion



2-(4-Nitrobenzyl)isoindolin-1,3-dion (1.90 g, 6.73 mmol) wird in Dichlormethan (350 mL) gelöst und 10% Palladium auf Kohle (Pd/C) (500 mg) als Katalysator zugegeben. Die Gasatmosphäre wird gegen Wasserstoff ausgetauscht und das Edukt für 6 h hydriert. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert und das Gemisch anschließend über Celite filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei das Produkt als gelber Feststoff (1.67 g, 98%) entsteht.

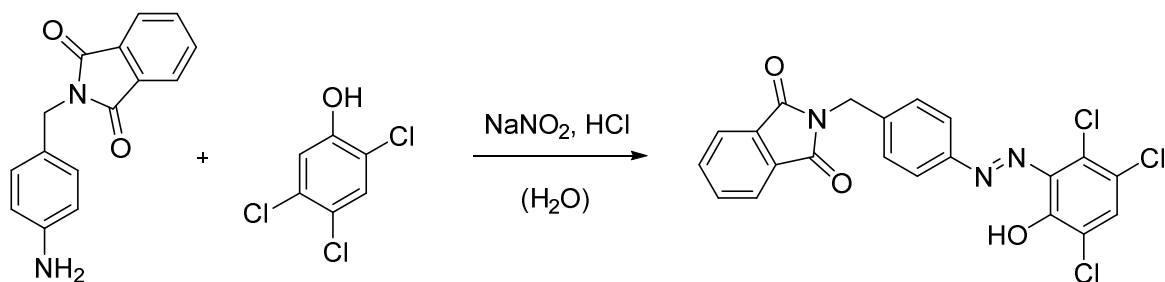
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.84 (dd, *J* = 5.4, 3.0 Hz, 2H,), 7.70 (dd, *J* = 5.4, 3.0 Hz, 2H), 7.37 – 7.21 (m, 2H), 6.71 – 6.56 (m, 2H), 4.75 (s, 2H), 3.67 (br, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 168.3 (2C), 146.2 (2C), 134.0 (2C), 132.3, 130.3 (2C), 126.6, 123.4 (2C), 115.2 (2C), 41.3.

EA (für C₁₅H₁₂N₂O₂) berechnet [%]: C 71.42, H 4.79, N 11.10, O 12.68

experimentell [%]: C 71.20, H 4.72, N 10.93

8.2.7 2-[4-((2,3,5-Trichloro-6-hydroxyphenyl)diazenyl)benzyl]-isoindolin-1,3-dion



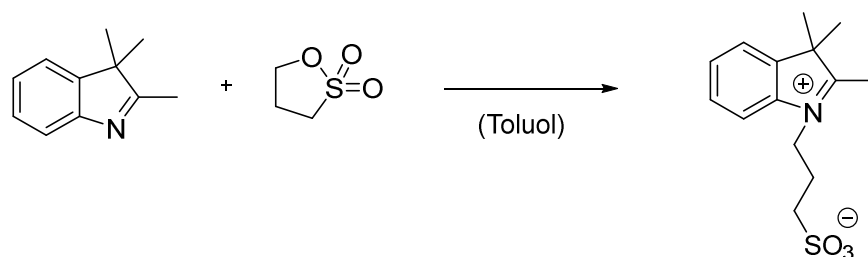
Eine Lösung von Natriumnitrit (0.30 g, 4.4 mmol, 1.1 Äq.) in Wasser (5 mL) wird im Eisbad gekühlt und portionsweise zu einer Lösung von 2-(4-Aminobenzyl)isoindolin-1,3-dion (1.0 g, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) in konz. HCl (2 mL) und Wasser (2 mL) bei 0 °C zugegeben. Das entstandene Diazoniumsalz wird langsam zu einer Lösung von 2,4,5-Trichlorophenol (0.79 g, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) in 10% (w/v) Natriumhydroxid in Wasser (15 mL) bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend bis zum Ausfallen eines braunen Feststoffes mit konz. HCl angesäuert. Nach dem Filtrieren wird der Feststoff mit Wasser gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und aus Dioxan umkristallisiert, wobei das Produkt (276 mg, 15%) als braune Nadeln entsteht.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 14.54 (s, 1H), 7.94 – 7.82 (m, 4H), 7.79 – 7.69 (m, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.56 (s, 1H), 4.93 (s, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 168.1 (2C), 149.9, 149.3, 141.2 (2C), 134.7, 134.4 (2C), 134.1, 133.5, 132.1, 130.0 (2C), 124.0, 123.7 (2C), 123.4 (2C), 121.6, 41.3.

EA (für C₂₁H₁₂Cl₃N₃O₃) berechnet [%]: C 54.75, H 2.63, Cl 23.08, N 9.12, O 10.42
 experimentell [%]: C 54.98, H 2.72, N 8.97

8.2.8 3-(2,3,3-Trimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat



2,3,3-Trimethylindolenin (19.11 g, 0.120 mol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulton (21.98 g, 0.180 mol, 1.5 Äq.) werden für 18 h in trockenem Toluol (100 mL) am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene Feststoff filtriert und mit kaltem Diethylether (50 mL) gewaschen. Das violette Pulver wird im Hochvakuum getrocknet, wobei (30.1 g, 89%) des Produktes entstehen.

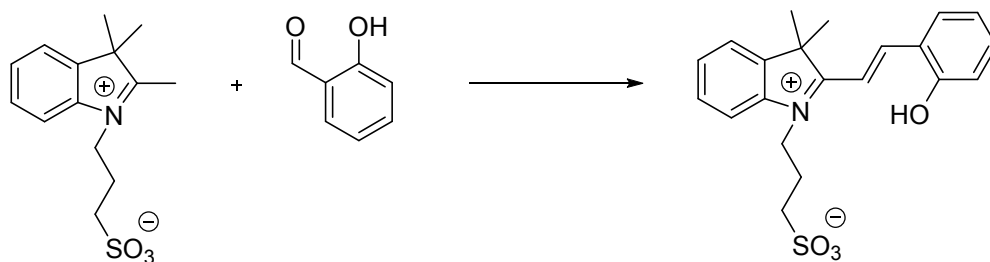
¹H NMR (300 MHz, MeOD) δ [ppm] = 8.02 – 7.95 (m, 1H), 7.78 – 7.70 (m, 1H), 7.67 – 7.58 (m, 2H), 4.78 – 4.66 (m, 2H), 3.33 (s, 3H), 2.99 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.41 – 2.29 (m, 2H), 1.59 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, MeOD) δ [ppm] = 198.4, 143.4 (2C), 142.6, 131.1, 130.5, 124.5, 116.6, 56.0, 48.6, 47.9, 24.6, 22.7 (2C).

EA (für C₁₄H₁₉NO₃S) berechnet [%]: C 59.76, H 6.81, N 4.98, O 17.06, S 11.39

experimentell [%]: C 57.86, H 7.26, N 4.53, S 10.61

8.2.9 3-(2-(2-Hydroxystyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat



3-(2,3,3-Trimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat (0.5 g, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Hydroxybenzaldehyd (217 mg, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) werden in absolutem Ethanol (5 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und ergibt das Produkt als rötliches Pulver (630 mg, 92%).

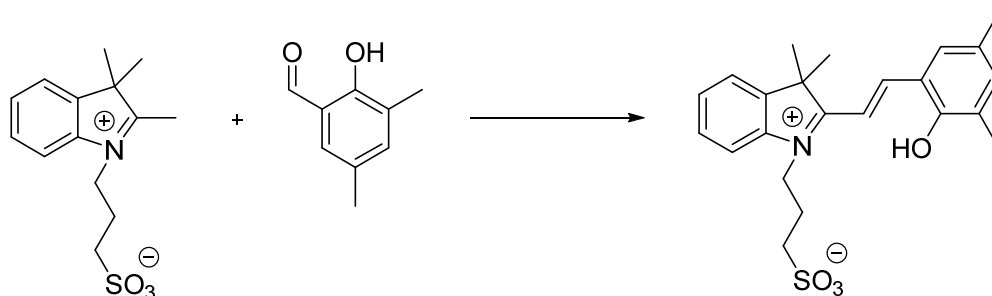
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ [ppm] = 11.05 (s, 1H), 8.60 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 8.29 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1H), 8.08 – 8.00 (m, 1H), 7.95 – 7.83 (m, 2H), 7.69 – 7.56 (m, 2H), 7.53 – 7.42 (m, 1H), 7.10 – 6.94 (m, 2H), 4.81 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.65 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.28 – 2.09 (m, 2H), 1.78 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO) δ [ppm] = 181.7, 159.0, 148.7, 143.5, 140.9, 135.8, 129.8, 129.2, 123.0, 121.3, 120.1, 116.6, 115.1, 114.0, 11.5, 51.9, 47.3, 45.5, 26.5 (2C), 24.6.

EA (für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$) berechnet [%]: C 65.43, H 6.01, N 3.63, O 16.60, S 8.32

experimentell [%]: C 64.92, H 5.99, N 3.64, S 8.39

8.2.10 3-(2-(2-Hydroxy-3,5-dimethylstyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat



3-(2,3,3-Trimethyl-3*H*-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat (0.5 g, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd (267 mg, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) werden in absolutem Ethanol (5 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und ergibt das Produkt als rötliches Pulver (611 mg, 83%).

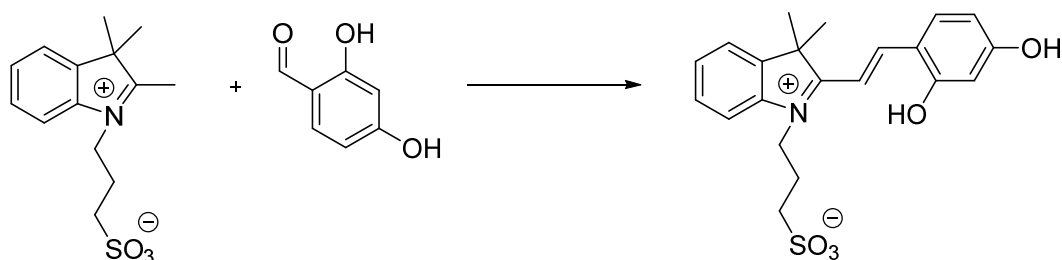
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, MeOD) δ [ppm] = 8.84 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.95 – 7.71 (m, 4H), 7.68 – 7.54 (m, 2H), 7.26 – 7.17 (m, 1H), 4.88 – 4.77 (m, 2H), 3.05 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.47 – 2.36 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 1.84 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, MeOD) δ [ppm] = 184.0, 156.7, 153.0, 144.8, 142.2, 139.8, 131.6, 130.6, 130.5, 128.3, 127.1, 124.0, 123.5, 115.9, 111.8, 53.6, 48.6, 46.5, 27.3 (2C), 25.3, 20.4, 16.6.

EA (für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}\cdot\text{EtOH}$) berechnet [%]: C 65.33, H 7.24, N 3.05, O 17.41, S 6.98

experimentell [%]: C 64.11, H 6.93, N 3.08, S 6.91

8.2.11 3-(2-(2,4-Dihydroxystyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat



3-(2,3,3-Trimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat (0.5 g, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) und 2,4-Dihydroxybenzaldehyd (245 mg, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) werden in absolutem Ethanol (5 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und ergibt das Produkt als rötliches Pulver (563 mg, 79%).

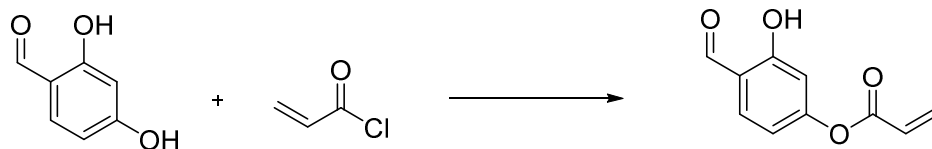
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ [ppm] = 11.16 (s, 1H), 10.93 (s, 1H), 8.52 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.80 (dd, J = 7.3, 1.4 Hz, 1H), 7.64 – 7.47 (m, 3H), 6.51 – 6.39 (m, 2H), 4.68 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.63 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.20 – 2.05 (m, 2H), 1.72 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO) δ [ppm] = 180.7, 166.0, 162.2, 149.2, 142.8, 141.1, 132.3, 129.0, 128.1, 122.9, 114.4, 114.2, 110.1, 106.8, 102.2, 51.1, 47.4, 44.7, 26.9 (2C), 24.3.

EA (für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}$) berechnet [%]: C 62.83, H 5.77, N 3.49, O 19.93, S 7.99

experimentell [%]: C 62.76, H 5.88, N 3.52, S 8.01

8.2.12 4-Formyl-3-hydroxyphenyl acrylat



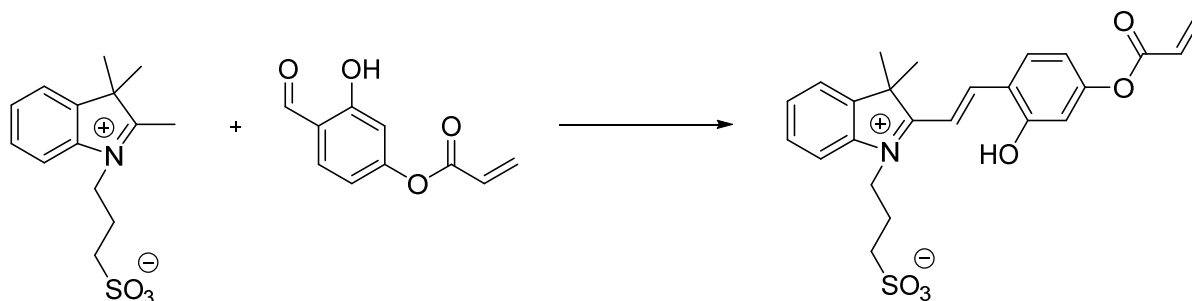
2,4-Dihydroxybenzaldehyd (8.19 g, 59.3 mmol, 1.0 Äq.) wird in trockenem Aceton (300 mL) vorgelegt und Kaliumcarbonat (8.20 g, 59.3 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt und anschließend Acryloylchlorid (5.37 g, 59.3 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Aceton (25 mL) tropfenweise zugegeben. Die Reaktion wird für 4 h gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Aceton unter vermindertem Druck entfernt und das entstandene Öl säulenchromatographisch (Hex:EtOAc / 4:1) gereinigt, wobei ein weißer Feststoff entsteht (7.18 g, 63%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 11.23 (s, 1H), 9.87 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.88 – 6.78 (m, 2H), 6.63 (dd, $J = 17.3, 1.2$ Hz, 1H), 6.31 (dd, $J = 17.3, 10.4$ Hz, 1H), 6.07 (dd, $J = 10.4, 1.2$ Hz, 1H).

EA (für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$) berechnet [%]: C 62.50, H 4.20, O 33.30

experimentell [%]: C 62.69, H 4.10

8.2.13 3-(2-(4-(Acryloyloxy)-2-hydroxystyryl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat



3-(2,3,3-Trimethyl-3H-indol-1-ium-1-yl)propan-1-sulfonat (0.5 g, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Formyl-3-hydroxyphenyl acrylat (341 mg, 1.8 mmol, 1.0 Äq.) werden in trockenem Acetonitril (3 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und ergibt das Produkt als rötliches Pulver (568 mg, 70%).

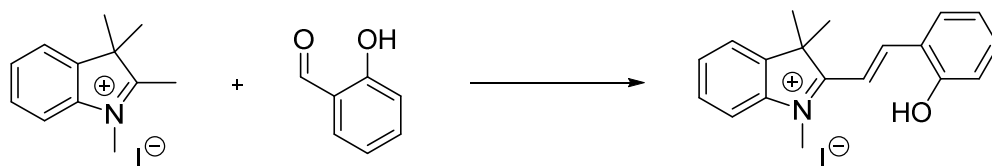
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ [ppm] = 11.47 (s, 1H), 8.54 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.06 – 7.98 (m, 1H), 7.93 – 7.81 (m, 2H), 7.67 – 7.57 (m, 2H), 6.86 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.58 (dd, J = 17.2, 1.5 Hz, 1H), 6.42 (dd, J = 17.2, 10.2 Hz, 1H), 6.20 (dd, J = 10.2, 1.5 Hz, 1H), 4.80 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.65 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.26 – 2.11 (m, 2H), 1.77 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ [ppm] = 181.7, 163.5, 160.0, 155.6, 147.7, 143.5, 141.0, 134.4, 131.1, 129.2, 127.4, 123.0, 119.4, 115.1, 114.0, 111.4, 109.5, 51.9, 47.4, 45.5, 26.4 (2C), 24.6.

EA (für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$) berechnet [%]: C 63.28, H 5.53, N 3.07, O 21.07, S 7.04

experimentell [%]: C 62.92, H 5.53, N 3.22, S 7.00

8.2.14 2-(2-Hydroxystyryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodid



1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indol-1-ium iodid (0.5 g, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Hydroxybenzaldehyd (203 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) werden in absolutem Ethanol (5 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und ergibt das Produkt als rötliches Pulver (511 mg, 76%).

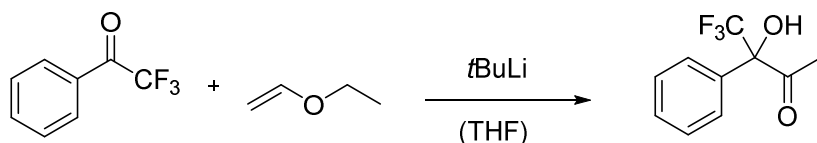
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ [ppm] = 11.07 (s, 1H), 8.51 (d, J = 16.5 Hz, 1H), 8.14 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.94 – 7.84 (m, 2H), 7.72 (d, J = 16.4 Hz, 1H), 7.68 – 7.56 (m, 2H), 7.48 (ddd, J = 8.5, 7.1, 1.6 Hz, 1H), 7.09 – 6.95 (m, 2H), 4.10 (s, 3H), 1.76 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ [ppm] = 181.8, 158.9, 148.2, 143.2, 141.9, 135.5, 130.1, 129.2, 129.0, 122.9, 121.2, 120.0, 116.8, 115.1, 112.1, 51.9, 34.3, 26.0 (2C).

EA (für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{INO}$) berechnet [%]: C 56.31, H 4.97, N 3.46, O 3.95

experimentell [%]: C 56.06, H 5.03, N 3.60

8.2.15 4,4,4-Trifluoro-3-hydroxy-3-phenylbutan-2-on



Zu einer frisch destillierten Lösung von Ethylvinylether (12.27 g, 0.170 mol, 2.0 Äq.) in trockenem THF (150 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von *t*-Butyllithium in Pentan (1.7M, 100 mL, 0.170 mol, 2.0 Äq.) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 2,2,2-Trifluoroacetophenon (14.81 g, 0.085 mol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (10 mL) langsam zugetropft. Die Reaktion wird über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktion wird eine $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{MeOH}$ Mischung (300 mL) zugegeben und das Gemisch für weitere 2 h gerührt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck aufkonzentriert und anschließend mit Diethylether ($3 \times 50\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung ($2 \times 25\text{ mL}$) und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung ($2 \times 25\text{ mL}$) gewaschen. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Hex:EtOAc / 10:1) aufgereinigt, wobei das Produkt als farblose Flüssigkeit (13.28 g, 72%) entsteht.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.64 – 7.53 (m, 2H), 7.53 – 7.37 (m, 3H), 4.99 (s, 1H), 2.32 (s, 3H).

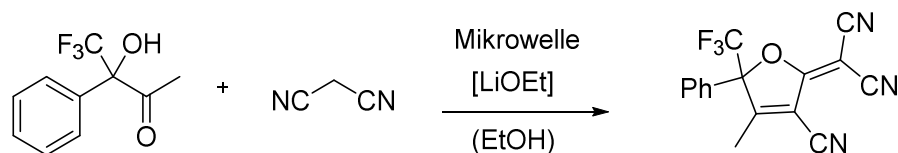
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 201.5, 133.3, 129.5 (2C), 129.0 (2C), 126.5 (q, $^3J = 2.0\text{ Hz}$), 123.5 (q, $^1J = 286\text{ Hz}$), 82.5 (q, $^2J = 28.6\text{ Hz}$) 25.2 (q, $^4J = 2.5\text{ Hz}$).

^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = -72.5.

EA (für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2$) berechnet [%]: C 55.05, H 4.16, F 26.12, O 14.67

experimentell [%]: C 55.09, H 4.07

8.2.16 2-Dicyanomethylen-3-cyano-4-methyl-5-phenyl-5-perfluoromethyl-2,5-dihydrofuran



4,4,4-Trifluoro-3-hydroxy-3-phenylbutan-2-on (1.0 g, 4.58 mmol, 1.0 Äq.) sowie Malonsäuredinitril (0.65 g, 9.85 mmol, 2.15 Äq.) werden in einem Mikrowellenglas vorgelegt und in absolutem Ethanol (1 mL) gelöst. Als Katalysator wird Lithium ethoxid (20 mg, 6 mol%) zugegeben, das Mikrowellenglas verschlossen und das Reaktionsgemisch für 1 h im Mikrowellenreaktor bei 45W erhitzt. Anschließend werden einige Tropfen Wasser zugegeben, um die Reaktion abubrechen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Eluent aufgereinigt, wobei das Produkt als grünbrauner Feststoff (0.28 g, 19%) entsteht.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.64 – 7.50 (m, 3H), 7.48 – 7.39 (m, 2H), 2.48 (s, 3H).

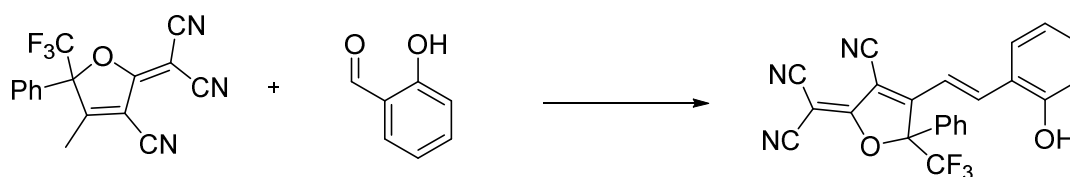
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 173.9, 171.8, 131.8 (2C) 130.1 (2C), 127.3, 125.5, 121.5 (q, ¹J = 287 Hz), 109.6, 109.3, 108.8, 107.9, 98.3 (q, ²J = 32.1 Hz), 63.0, 15.4.

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = -72.4.

EA (für C₁₆H₈F₃N₃O) berechnet [%]: C 60.96, H 2.56, F 18.08, N 13.33, O 5.07

experimentell [%]: C 60.73, H 3.00, F 17.50, N 12.09

8.2.17 2-(3-Cyano-4-(2-hydroxystyryl)-5-phenyl-5-(trifluoromethyl)furan-2(5H)-yliden)malononitril



2-Hydroxy-benzaldehyd (78 mg, 0.63 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Dicyanomethylen-3-cyano-4-methyl-5-phenyl-5-perfluoromethyl-2,5-dihydrofuran (200 mg, 0.63 mmol, 1.0 Äq.) werden in absolutem Ethanol (3 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und ergibt das Produkt als rötliches Pulver (180 mg, 68%).

¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ [ppm] = 7.98 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 7.65 – 7.55 (m, 5H), 7.45 – 7.38 (m, 2H), 7.30 (ddd, J = 8.7, 7.4, 1.7 Hz, 1H), 6.88 – 6.80 (m, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ [ppm] = 177.0, 166.3, 160.7, 148.8, 136.1, 132.7, 131.5, 131.0 (2C), 130.7, 128.0 (2C), 123.6 (q, ¹ J = 286 Hz), 122.6, 121.4, 117.5, 115.9, 111.7, 111.3, 111.0, 102.6, 98.3 (q, ² J = 31.6 Hz), 60.8.

¹⁹F NMR (471 MHz, MeOD) δ [ppm] = -73.2.

EA (für C₂₃H₁₂F₃N₃O₂) berechnet [%]: C 65.87, H 2.88, F 13.59, N 10.02, O 7.63

experimentell [%]: C 63.90, H 2.83, F 13.80, N 9.52

9 Literaturverzeichnis

- (1) BP *Statistical Review of World Energy 2015*; www.bp.com, 2015.
- (2) Bundesministerium für Umwelt, N., Bau und Reaktorsicherheit Nationale Klimapolitik.
<http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/>
- (3) ESRL Trends in Atmospheric Carbon Dioxide.
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- (4) Aresta, M.; Dibenedetto, A. *Dalton Transactions* **2007**, (28), 2975-2992.
- (5) IPCC, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013; p 1535.
- (6) Umweltbundesamt *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxidemissionen*;
www.umweltbundesamt.de, 2015.
- (7) IEA *Energy Technology Perspectives 2012*; www.iea.org, 2012.
- (8) Haszeldine, R. S. *Science* **2009**, 325, (5948), 1647-1652.
- (9) Eckert, C. A.; Knutson, B. L.; Debenedetti, P. G. *Nature* **1996**, 383, (6598), 313-318.
- (10) Heffer, P.; Prud'homme, M. *Fertilizer Outlook 2011 - 2015*; 79th IFA Annual Conference Montreal (Canada), 2011.
- (11) Peters, M.; Köhler, B.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Markewitz, P.; Müller, T. E. *ChemSusChem* **2011**, 4, (9), 1216-1240.
- (12) VATTENFALL AG. <http://www.vattenfall.de/ccs/>
- (13) Forum, A. P. G. T. *Cleaner Fossil Power Generation in the 21st Century – Moving Forward 2014*; <http://www.apgtf-uk.com>, 2014.
- (14) Oexmann, J.; Hensel, C.; Kather, A. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008**, 2, (4), 539-552.
- (15) Arnold, D. S.; Barrett, D. A.; Isom, R. H. *Oil Gas J.* **1982**, 80, 130-136.
- (16) Chalmers, H.; Gibbins, J. *Fuel* **2007**, 86, (14), 2109-2123.
- (17) Oexmann, J. *VGB PowerTech Journal* **2009**, Nr. 1/2, 92-103.
- (18) Alie, C.; Backham, L.; Croiset, E.; Douglas, P. L. *Energy Convers. Manage.* **2005**, 46, (3), 475-487.

- (19) Bailey, D. W.; Feron, P. H. M. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2005**, 60, (3), 461-474.
- (20) Astarita, G.; Savage, D. W. *Chem. Eng. Sci.* **1980**, 35, (8), 1755-1764.
- (21) Hikita, H.; Asai, S.; Ishikawa, H.; Honda, M. *The Chemical Engineering Journal* **1977**, 13, (1), 7-12.
- (22) Danckwerts, P. V. *Chem. Eng. Sci.* **1979**, 34, (4), 443-446.
- (23) Laddha, S. S.; Danckwerts, P. V. *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, (3), 479-482.
- (24) Penny, D. E.; Ritter, T. J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1983**, 79, (9), 2103-2109.
- (25) Sartori, G.; Ho, W. A.; Thaler, W. A.; Chludzinski, G. R.; Wilbur, J. C., In *Carbon dioxide: Environmental issues*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1994.
- (26) Edali, M.; Aboudheir, A.; Idem, R. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2009**, 3, (5), 550-560.
- (27) Bosch, H.; Versteeg, G. F.; Van Swaaij, W. P. M. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, 44, (11), 2745-2750.
- (28) Tontiwachwuthikul, P.; Meisen, A.; Lim, C. J. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, (2), 381-390.
- (29) Gabrielsen, J.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, (9), 3348-3354.
- (30) Gabrielsen, J.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M. *AIChE J.* **2006**, 52, (10), 3443-3451.
- (31) Gabrielsen, J.; Svendsen, H. F.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, (9), 2397-2413.
- (32) You, J. K.; Park, H.; Yang, S. H.; Hong, W. H.; Shin, W.; Kang, J. K.; Yi, K. B.; Kim, J.-N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (14), 4323-4328.
- (33) Bai, H.; Biswas, P.; Keener, T. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, 33, (5), 1231-1236.
- (34) Bai, H.; Yeh, A. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, (6), 2490-2493.
- (35) Yeh, A. C.; Bai, H. *Sci. Total Environ.* **1999**, 228, (2-3), 121-133.
- (36) Resnik, K. P.; Yeh, J. T.; Pennline, H. W. *International Journal of Environmental Technology and Management* **2004**, 4, (1/2), 89-104.
- (37) Davison, J.; Thambimuthu, K. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy* **2009**, 223, (3), 201-212.
-

- (38) Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008**, 2, (1), 9-20.
- (39) Wappel, D.; Gronald, G.; Kalb, R.; Draxler, J. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2010**, 4, (3), 486-494.
- (40) Walton, K. S.; Abney, M. B.; Douglas LeVan, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 91, (1-3), 78-84.
- (41) Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Losch, J. *Energy & Fuels* **2005**, 19, (3), 1153-1159.
- (42) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, 49, (4), 1095-1101.
- (43) Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M. B. *Carbon* **1996**, 34, (1), 1-12.
- (44) Chue, K. T.; Kim, J. N.; Yoo, Y. J.; Cho, S. H.; Yang, R. T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, 34, (2), 591-598.
- (45) Do, D. D.; Wang, K. *Carbon* **1998**, 36, (10), 1539-1554.
- (46) Oliveira, E. L. G.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 62, (1), 137-147.
- (47) Barker, R. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **1974**, 24, (4-5), 221-227.
- (48) Xu, X.; Song, C.; Andresen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. *Energy & Fuels* **2002**, 16, (6), 1463-1469.
- (49) Hicks, J. C.; Drese, J. H.; Fauth, D. J.; Gray, M. L.; Qi, G.; Jones, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (10), 2902-2903.
- (50) Curran, G. P.; Fink, C. E.; Gorin, E., CO₂ Acceptor Gasification Process. In *Fuel Gasification*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1967; Vol. 69, pp 141-165.
- (51) Liang, Z.; Fadhel, B.; Schneider, C. J.; Chaffee, A. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 111, (1-3), 536-543.
- (52) Zheng, F.; Tran, D. N.; Busche, B. J.; Fryxell, G. E.; Addleman, R. S.; Zemanian, T. S.; Aardahl, C. L. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, (9), 3099-3105.
- (53) Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J. J. *Fuel* **2007**, 86, (14), 2204-2212.
- (54) Dillon, E. P.; Crouse, C. A.; Barron, A. R. *ACS Nano* **2008**, 2, (1), 156-164.
- (55) Gray, M. L.; Soong, Y.; Champagne, K. J.; Baltrus, J.; Stevens Jr, R. W.; Toochinda, P.; Chuang, S. S. C. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 35, (1), 31-36.
- (56) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402, (6759), 276-279.
-

- (57) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, (5554), 469-472.
- (58) Bae, Y.-S.; Mulfort, K. L.; Frost, H.; Ryan, P.; Punnathanam, S.; Broadbelt, L. J.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2008**, 24, (16), 8592-8598.
- (59) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (51), 17998-17999.
- (60) Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (39), 13519-13521.
- (61) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Muller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. *Nat Mater* **2010**, 9, (2), 101-113.
- (62) Meng, F.; Zhong, Z.; Feijen, J. *Biomacromolecules* **2009**, 10, (2), 197-209.
- (63) Lupitsky, R.; Roiter, Y.; Tsitsilianis, C.; Minko, S. *Langmuir* **2005**, 21, (19), 8591-8593.
- (64) Du, J.; Fan, L.; Liu, Q. *Macromolecules* **2012**, 45, (20), 8275-8283.
- (65) Capadona, J. R.; Shanmuganathan, K.; Tyler, D. J.; Rowan, S. J.; Weder, C. *Science* **2008**, 319, (5868), 1370-1374.
- (66) Guo, Z.; Feng, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Wu, Y.; Zhang, Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, (33), 9348-9350.
- (67) Peppas, N. A.; Hilt, J. Z.; Khademhosseini, A.; Langer, R. *Adv. Mater.* **2006**, 18, (11), 1345-1360.
- (68) Freeman, P. I.; Rowlinson, J. S. *Polymer* **1960**, 1, 20-26.
- (69) Lloyd, M. R., Polymer Blends. In *Polymer Blends*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG: 2007; pp I-XII.
- (70) Imre, A. R.; Van Hook, W. A.; Wolf, B. A. *Macromolecular Symposia* **2002**, 181, (1), 363-372.
- (71) Lacombe, R. H.; Sanchez, I. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80, (23), 2568-2580.
- (72) Koningsveld, R.; Stockmayer, W. H.; Nies, E., *Polymer Phase Diagrams: A Textbook*. Oxford University Press: New York, 2001.
- (73) Elias, H.-G., Thermodynamik von Polymerlösungen. In *Makromoleküle*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 292-362.
- (74) Sanchez, I. C.; Stone, M., In *Polymer Blends*, Paul, D. R.; Bucknall, C. B., Eds. John Wiley & Sons, Inc: New York, 2000; Vol. 1, p 51.
-

- (75) Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, (17), 3507-3514.
- (76) Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, (17), 3515-3520.
- (77) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, (9), 1833-1838.
- (78) Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80, (21), 2352-2362.
- (79) Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. *Macromolecules* **1978**, 11, (6), 1145-1156.
- (80) Simmons, D. S. Phase and Conformational Behavior of LCST-Driven Stimuli Responsive Polymers Dissertation, 2009.
- (81) Jessop, P. G.; Heldebrant, D. J.; Li, X.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L. *Nature* **2005**, 436, (7054), 1102-1102.
- (82) Heldebrant, D. J.; Yonker, C. R.; Jessop, P. G.; Phan, L. *Energy & Environmental Science* **2008**, 1, (4), 487-493.
- (83) Heldebrant, D. J.; Koech, P. K.; Ang, M. T. C.; Liang, C.; Rainbolt, J. E.; Yonker, C. R.; Jessop, P. G. *Green Chemistry* **2010**, 12, (4), 713-721.
- (84) Yamada, T.; Lukac, P. J.; George, M.; Weiss, R. G. *Chem. Mater.* **2007**, 19, (5), 967-969.
- (85) Yamada, T.; Lukac, P. J.; Yu, T.; Weiss, R. G. *Chem. Mater.* **2007**, 19, (19), 4761-4768.
- (86) Yu, T.; Yamada, T.; Gaviola, G. C.; Weiss, R. G. *Chem. Mater.* **2008**, 20, (16), 5337-5344.
- (87) Phan, L.; Jessop, P. G. *Green Chemistry* **2009**, 11, (3), 307-308.
- (88) Jessop, P. G.; Phan, L.; Carrier, A.; Robinson, S.; Durr, C. J.; Harjani, J. R. *Green Chemistry* **2010**, 12, (5), 809-814.
- (89) Jessop, P. G.; Kozycz, L.; Rahami, Z. G.; Schoenmakers, D.; Boyd, A. R.; Wechsler, D.; Holland, A. M. *Green Chemistry* **2011**, 13, (3), 619-623.
- (90) Kohno, Y.; Arai, H.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2011**, 47, (16), 4772-4774.
- (91) Mercer, S. M.; Robert, T.; Dixon, D. V.; Chen, C.-S.; Ghoshouni, Z.; Harjani, J. R.; Jahangiri, S.; Peslherbe, G. H.; Jessop, P. G. *Green Chemistry* **2012**, 14, (3), 832-839.
- (92) Tian, T.; Chen, X.; Li, H.; Wang, Y.; Guo, L.; Jiang, L. *Analyst* **2013**, 138, (4), 991-994.
- (93) Pandey, S.; Baker, S. N.; Pandey, S.; Baker, G. A. *Chem. Commun.* **2012**, 48, (56), 7043-7045.
- (94) Endo, T.; Nagai, D.; Monma, T.; Yamaguchi, H.; Ochiai, B. *Macromolecules* **2004**, 37, (6), 2007-2009.
-

- (95) Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Wang, Y.-M.; Qu, J.-P.; Lu, X.-B. *Macromolecules* **2009**, *42*, (15), 5419-5421.
- (96) Yan, Q.; Zhou, R.; Fu, C.; Zhang, H.; Yin, Y.; Yuan, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, (21), 4923-4927.
- (97) Guo, Z.; Feng, Y.; He, S.; Qu, M.; Chen, H.; Liu, H.; Wu, Y.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, (4), 584-590.
- (98) Fowler, C. I.; Muchemu, C. M.; Miller, R. E.; Phan, L.; O'Neill, C.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2011**, *44*, (8), 2501-2509.
- (99) George, M.; Weiss, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, (42), 10393-10394.
- (100) Xu, H.; Rudkevich, D. M. *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, (21), 5432-5442.
- (101) Lu, W.; Sculley, J. P.; Yuan, D.; Krishna, R.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, (30), 7480-7484.
- (102) Lu, W.; Sculley, J. P.; Yuan, D.; Krishna, R.; Zhou, H.-C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, (8), 4057-4061.
- (103) Han, D.; Tong, X.; Boissière, O.; Zhao, Y. *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, (1), 57-61.
- (104) Li, Y.; Yang, J.; Li, J.; Liu, Y.; Liu, W. *RSC Advances* **2012**, *2*, (6), 2422-2426.
- (105) Han, D.; Boissiere, O.; Kumar, S.; Tong, X.; Tremblay, L.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, (18), 7440-7445.
- (106) Yang, Y.; Mijalis, A. J.; Fu, H.; Agosto, C.; Tan, K. J.; Batteas, J. D.; Bergbreiter, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, (17), 7378-7383.
- (107) Jiang, X.; Feng, C.; Lu, G.; Huang, X. *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, (11), 1121-1125.
- (108) Conway, W.; Wang, X.; Fernandes, D.; Burns, R.; Lawrance, G.; Puxty, G.; Maeder, M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, (50), 14340-14349.
- (109) Caplow, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, (24), 6795-6803.
- (110) Versteeg, G. F.; Van Dijk, L. A. J.; Van Swaaij, W. P. M. *Chem. Eng. Commun.* **1996**, *144*, (1), 113-158.
- (111) Davran-Candan, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, (25), 4582-4590.
- (112) Loerting, T.; Tautermann, C.; Kroemer, R. T.; Kohl, I.; Hallbrucker, A.; Mayer, E.; Liedl, K. R. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, (5), 919-922.
- (113) Jonsson, B.; Karlstrom, G.; Wennerstrom, H.; Forsen, S.; Roos, B.; Almlöf, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, (14), 4628-4632.
- (114) Janoschek, R.; Csizmadia, I. G. *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 637-645.
-

- (115) Nguyen, M. T.; Raspoet, G.; Vanquickenborne, L. G.; Van Duijnen, P. T. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, (40), 7379-7388.
- (116) Merz, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, (22), 7973-7980.
- (117) Peterson, K. I.; Suenram, R. D.; Lovas, F. J. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, 94, (1), 106-117.
- (118) Magid, E.; Turbeck, B. O. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **1968**, 165, (3), 515-524.
- (119) Ciftja, A. F.; Hartono, A.; Svendsen, H. F. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013**, 16, 224-232.
- (120) Liger-Belair, G.; Prost, E.; Parmentier, M.; Jeandet, P.; Nuzillard, J.-M. *J. Agric. Food. Chem.* **2003**, 51, (26), 7560-7563.
- (121) Zhang, Y.; Feng, Y.; Wang, J.; He, S.; Guo, Z.; Chu, Z.; Dreiss, C. A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, (43), 4902-4904.
- (122) Luo, F.; Fan, C. B.; Luo, M. B.; Wu, X. L.; Zhu, Y.; Pu, S. Z.; Xu, W.-Y.; Guo, G.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, n/a-n/a.
- (123) Lyndon, R.; Konstas, K.; Ladewig, B. P.; Southon, P. D.; Kepert, P. C. J.; Hill, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, (13), 3695-3698.
- (124) Ladewig, B. P.; Lyndon, R.; Hill, M. R. *Carbon Management* **2014**, 5, (1), 9-11.
- (125) Clark, J. H.; Shapiro, S. L.; Campillo, A. J.; Winn, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, (3), 746-748.
- (126) Loken, M. R.; Hayes, J. W.; Gohlke, J. R.; Brand, L. *Biochemistry* **1972**, 11, (25), 4779-4786.
- (127) Gutman, M.; Nachliel, E.; Huppert, D. *Eur. J. Biochem.* **1982**, 125, (1), 175-181.
- (128) Gutman, M., The pH Jump: Probing of Macromolecules and Solutions by a Laser-Induced, Ultrashort Proton Pulse—Theory and Applications in Biochemistry. In *Methods Biochem. Anal.*, John Wiley & Sons, Inc.: 1984; Vol. 30, pp 1-103.
- (129) Politi, M. J.; Chaimovich, H. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, (2), 282-287.
- (130) Chattopadhyay, N.; Dutta, R.; Chowdhury, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1989**, 47, (2), 249-257.
- (131) Bardez, E.; Monnier, E.; Valeur, B. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, (23), 5031-5036.
- (132) Huppert, D.; Kolodney, E. *Chem. Phys.* **1981**, 63, (3), 401-410.
-

- (133) Robinson, G. W.; Thistlethwaite, P. J.; Lee, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, (18), 4224-4233.
- (134) Mansueto, E. S.; Wight, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, (5), 1900-1901.
- (135) Weber, K. *Z. Phys. Chem.* **1931**, B15, 18.
- (136) Förster, T. *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, (6), 186-187.
- (137) Förster, T. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1950**, *54*, (1), 42-46.
- (138) Weller, A. *Naturwissenschaften* **1955**, *42*, (7), 175-176.
- (139) Weller, A. *Electrochemistry* **1952**, *52*, 662.
- (140) Weller, A. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **1961**, *1*, 187.
- (141) Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1993**, *75*, (1), 1-20.
- (142) Ireland, J. F.; Wyatt, P. A. H., Acid-Base Properties of Electronically Excited States of Organic Molecules. In *Adv. Phys. Org. Chem.*, Gold, V., Ed. Academic Press: 1976; Vol. Volume 12, pp 131-221.
- (143) Schulmann, S. G., *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice*. Pergamon Press: Oxford, 1977.
- (144) Shizuka, H. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, (5), 141-147.
- (145) Tolbert, L. M.; Solntsev, K. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, (1), 19-27.
- (146) Tsutsumi, K.; Shizuka, H. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, (3), 485-488.
- (147) Haberfield, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, (20), 6177-6178.
- (148) Emond, M.; Le Saux, T.; Maurin, S.; Baudin, J.-B.; Plasson, R.; Jullien, L. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, (29), 8822-8831.
- (149) Emond, M.; Sun, J.; Gregoire, J.; Maurin, S.; Tribet, C.; Jullien, L. *PCCP* **2011**, *13*, (14), 6493-6499.
- (150) Shi, Z.; Peng, P.; Strohecker, D.; Liao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, (37), 14699-14703.
- (151) Johns, V. K.; Wang, Z.; Li, X.; Liao, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, (49), 13101-13104.
- (152) Johns, V. K.; Peng, P.; DeJesus, J.; Wang, Z.; Liao, Y. *Chemistry – A European Journal* **2013**, n/a-n/a.
- (153) Johns, V. K. Photochemistry and applications of Diels-Alder adducts and photoacids in materials science. Dissertation, University of Central Florida Orlando, Florida, 2012.
-

- (154) Haberfield, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, (20), 6178-6179.
- (155) Hoshino, Y.; Imamura, K.; Yue, M.; Inoue, G.; Miura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, (44), 18177-18180.
- (156) Yue, M. C.; Hoshino, Y.; Ohshiro, Y.; Imamura, K.; Miura, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, (10), 2654-2657.
- (157) Kainz, J.; Werz, P. D. L.; Troll, C.; Rieger, B. *RSC Advances* **2015**, 5, (13), 9556-9560.
- (158) Werz, P. D. L.; Kainz, J.; Rieger, B. *Macromolecules* **2015**, 48, (18), 6433-6439.