

Screening in der Elektrosynthese

Schnelle und nachhaltige Entwicklung der innovativen Chemie von morgen

Maurice Dörr¹, Dirk Waldmann², Siegfried R. Waldvogel¹



Bis heute basieren die meisten industriellen Prozesse in der organischen Chemie auf fossilen Kohlenstoffquellen wie Erdgas und Mineralölen. Viele redox-chemische Verfahren setzen außerdem auf Übergangsmetallkatalysatoren und erfordern vorangehende Funktionalisierungsschritte. Damit sind sie aufgrund begrenzter Erdölvorkommen und des CO₂-Fussabdrucks weder nachhaltig noch zukunftssicher. Das hier beschriebene Screening-System beschleunigt und vereinfacht die Untersuchung und Optimierung neuer elektrochemischer Syntheschritte in ressourcenschonendem Maßstab und trägt damit entscheidend zur Etablierung von Elektrosynthese-Methoden bei [1].

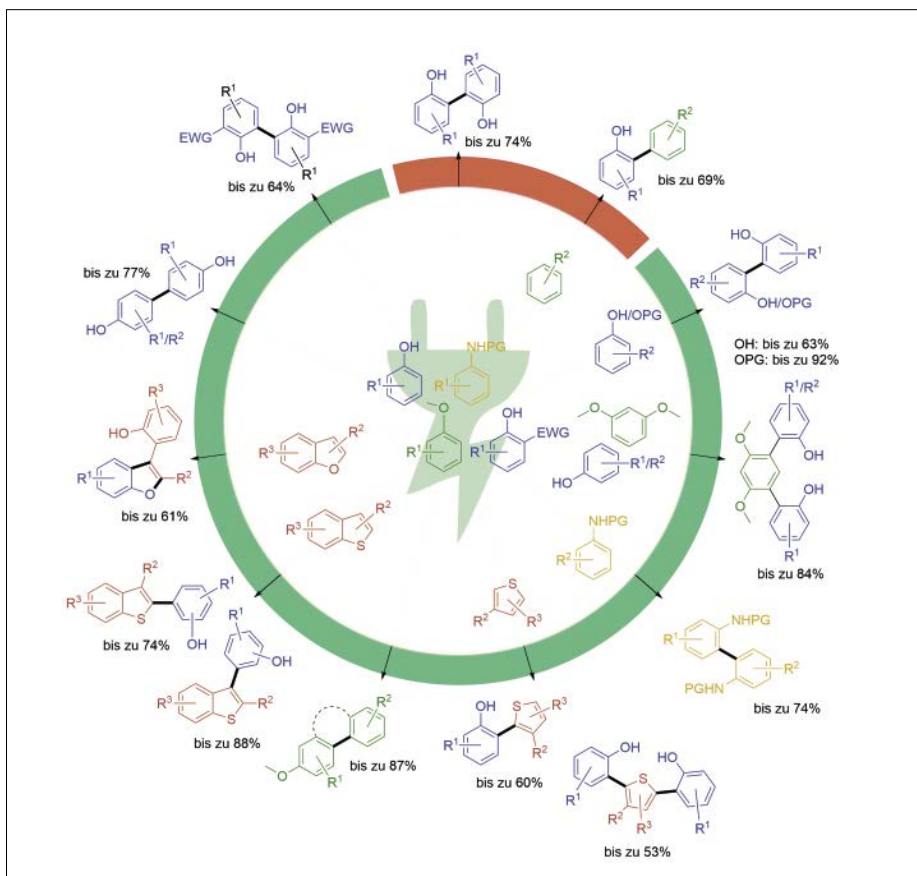


Abb. 1: Ausgewählte anodische Homo- und Kreuzkupplungsreaktionen. Rot markiert: vor der Entwicklung des elektrochemischen Screening-Systems. Grün markiert: mithilfe des Screening-Systems untersucht.

Elektrosynthese im 21. Jahrhundert

Die organische Elektrochemie hat ihren Ursprung bereits im 19. Jahrhundert [2]. Aufgrund des zunehmenden gesellschaftlichen Gewichts der nahenden Klimakatastrophe und der enormen Dringlichkeit dieser entgegenzuwirken, erlebt sie jedoch eine

erstaunlich ausgeprägte Renaissance und hat sich zu einer wichtigen Methode des 21. Jahrhunderts entwickelt [3]. Konventionelle Synthesemethoden erfordern häufig den Einsatz von Schwermetallen sowie weiteren schädlichen Chemikalien, wohngegen große Bemühungen unternommen werden, um metallfreie und nachhaltige



Abb. 2: Das kommerzielle Screening-System von IKA. Links: Aufbau bestehend aus zwei Mehrkanal-Gleichstromquellen, einer Heizplatte und dem Reaktionsblock inklusive 8 ungeteilten Zellen. Rechts oben: Reaktionsblock und einzelne geteilte Elektrolysezelle sowie zwei Halbzellen. Rechts unten: Reaktionsblock und einzelne ungeteilte Elektrolysezelle.

elektrochemische Methoden zu entwickeln [4,5,6]. Die organische Elektrosynthese bietet damit Antworten auf viele Probleme mit denen Chemiker konfrontiert werden und stellt eine strategisch wichtige Alternative zu konventionellen Methoden dar [7]. Unter sorgfältiger Planung kann die Elektrochemie nachhaltige Prozesse im Sinne der Grünen Chemie hervorbringen [8]. Dabei dienen Elektronen als sauberes Reagenz, wodurch Reagenzienabfälle effizient vermieden werden können [9]. Ein besonderes Augenmerk liegt auch auf der Verwendung nachwachsender Rohstoffe [8,10]. Das rasante Vorschreiten in diesem Gebiet wird durch entsprechend optimierte Arbeitsabläufe in der Screeningphase und entsprechende Apparaturen ermöglicht. Kleine Ansatzgrößen und ein hoher Grad an Parallelisierung ermöglichen zeit- und kosteneffiziente Forschung [1].

Elektrosynthese-Screening

Einem industriellen Prozess sowie jeder neuen chemischen Synthese geht in der Regel intensive Forschung und Optimierung voraus [11]. Dieses Vorgehen verlangt eine Vielzahl durchgeführter Experimente und ist damit meist zeitaufwändig und teuer. Entsprechend werden diese Experimente üblicherweise in kleinem, ressourcenschonendem Screeningmaßstab durchgeführt. In einer anschließenden Hochskalierung können die Ergebnisse der Screening-Experimente validiert werden. Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Elektrosynthesen zu erzielen, ist es notwendig, Standards in Durchführung und Beschreibung der Experimente zu schaffen und einzuhalten [12]. Eine wichtige Grundlage dafür ist ein einheitlicher Versuchsaufbau, der den speziellen Anforderungen des elektrochemischen Screenings gerecht wird [1].

Elektrosynthetisches Screening entwickelte sich zu einer fundamentalen Methode zur Untersuchung neuer Reaktionen und ist damit die Basis vieler Entdeckungen der jüngeren Elektrosynthese. So wurde die Erforschung einer Vielzahl moderner anodischer Homo- und Kreuzkupplungsreaktionen massiv durch dieses elektrochemische Screening beschleunigt [5,6]. Innerhalb weniger Jahre wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate für diese Reaktion zugänglich gemacht (Abb. 1). Im Jahr 2006 wurde diese Umsetzung erstmals anhand der Homokupplung von 2,4-Dimethylphenol untersucht [13]. Es folgten einige weitere Phenole [14] und im Jahr 2010 wurde die erste anodische Kreuzkupplung von

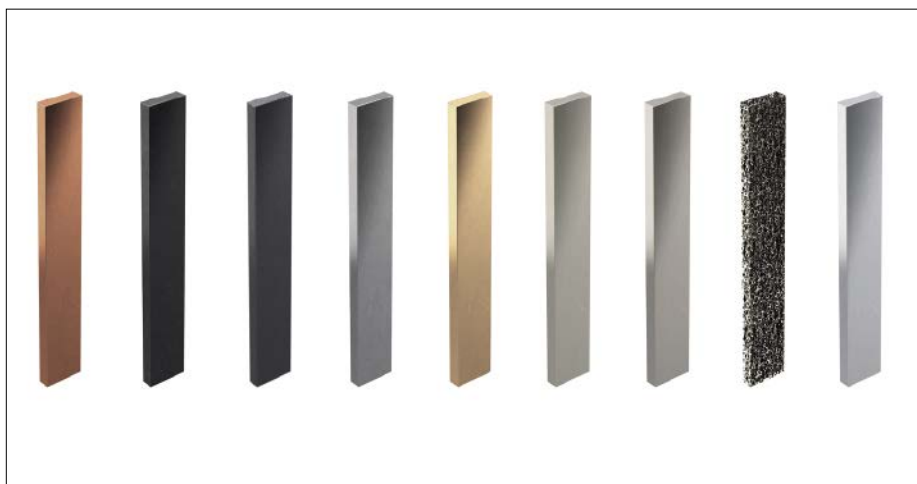


Abb. 3: Elektroden aus verschiedenen Materialien für das Screening-System.

Phenolen mit unterschiedlichen Arenen gefunden [15]. Nach einigen Phenol-Phenol Kreuzkupplungen, zunächst vollständig ungeschützt [16], später unter Zuhilfenahme von Schutzgruppen [17], sowie der Synthese von komplexeren Zielstrukturen unter zweifacher Kreuzkupplung [18], folgte die Erschließung von Anilinen [19] sowie diverser heterozyklischer Kupplungskomponenten [20] für diesen Reaktionstyp. Nach der Synthese von *para*-Biphenolen [21] gelang es sogar, Phenole mit elektronenziehenden Substituenten in die Kupplungsreaktion einzubringen [22].

Die in Abbildung 1 aufgeführten Reaktionen wurden größtenteils (grün markiert) unter der Verwendung einer Screening-Apparatur untersucht, die an der Mainzer Universität in der AG Waldvogel entwickelt worden ist [1]. Das beschriebene Screening-System sowie passendes Zubehör werden mittlerweile durch die IKA-Werke hergestellt und kommerziell vertrieben, was den allgemeinen Einstieg in die Elektrosynthese eröffnet und die laborübergreifende Reproduzierbarkeit fördert.

Das kommerzielle Screening-System im Detail

Dieses Screening-System ist sowohl für geteilte als auch ungeteilte Elektrolysezellen erhältlich und ermöglicht die parallele Durchführung von 6 beziehungsweise 8 Elektrolysen auf einer Magnetrührplatte. Die Elektrolysezellen können mithilfe des Heizblocks gleichmäßig temperiert und die elektrolysespezifischen Parameter Stromstärke und Spannung können dank der Mehrkanal-Gleichstromquellen für jede Zelle separat eingestellt werden [23].

Gängige kohlenstoff- sowie metallbasierte Elektrodenmaterialien in den benötigten Dimensionen sind ebenfalls erhältlich und eröffnen ein weites Feld möglicher Anwendungen. Neben diesem Plug and Play-Konzept können hier auch neuartige Elektroden-systeme in der Elektrosynthese leicht getestet werden, da die verwendeten Elektroden einfache Abmessungen von 3 mm x 10 mm x 70 mm haben.

Die angebotenen Stromquellen erlauben eine Elektrosynthese bis zu sehr hohen

Stromdichten ($>1\text{A}/\text{cm}^2$) und können auch später zum Betrieb von Topfelektrolysezellen, wie aus der SynLectro-Serie von Sigma-Aldrich genutzt werden [24]. Darüber hinaus ermöglicht ein Gasverteiler Reaktionen unter gleichmäßigem Gasstrom. Dies erlaubt zum einen Gas als Reaktionspartner einzusetzen aber auch eine Durchführung unter inerten Bedingungen, wie zum Beispiel Sauerstoffausschluss. Inzwischen werden auch modifizierte Teflonzellen angeboten, die mit Gasdiffusionselektroden bestückt werden können und so noch effizienter gasförmige Komponenten der Elektrosynthese zuführen.

Moderne Methoden des Screenings

Die durch Parallelisierung und den kleinen Screeningmaßstab erzielte Geschwindigkeit bei der Etablierung von Elektrolysen ermöglicht die Kombination mit modernen Explorations- sowie Optimierungsverfahren aus Bereichen wie Design of Experiment oder Machine Learning. Diese Verknüpfung entwickelt sich zu einem extrem leistungsfähigen Werkzeug bei der Erforschung und Optimierung neuer elektroorganischer Reaktionen. Insbesondere für Reaktionen, bei denen die Einflüsse der Reaktionsparameter auf die zu optimierende Größe miteinander wechselwirken, erweist sich die Optimierung mitunter als sehr komplex [25]. Hier ist die Kombination des Screening-Systems mit den genannten fortschrittlichen Methoden maßgeblich verantwortlich für den Erfolg des Optimierungsprozesses. Diese Technologie stellt das Rückgrat der Elektrosyntheseforschung in Mainz dar.

Zugehörigkeit

¹Department Chemie, Universität Mainz, Deutschland

²IKA-Werke, Staufen, Deutschland



Abb. 4: Zubehör für Elektrolysen mit gasförmigen Komponenten. Links: Gasverteiler, zum Aufteilen eines Gasstroms auf die Screeningzellen. Rechts: Geteilte Screeningzelle für Gasdiffusionselektroden.

● KONTAKT |

Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel

Department Chemie
Universität Mainz
Mainz, Deutschland
waldvogel@uni-mainz.de

Dirk Waldmann

Corporate Manager R&D
IKA-Werke GmbH & Co. KG
Staufen, Deutschland
dirk.waldmann@ika.de

[1]

Literatur:
<https://bit.ly/GIT-Waldvogel-2>



IKA Screening System

Das IKA Screening System ist perfekt auf die galvanostatische Elektrolyse im „Multibatch-Betrieb“ zugeschnitten. Sowohl geteilte als auch ungeteilte Batchzellen erlauben Ihnen das gleichzeitige Forschen an mehreren Proben. Zudem können Sie das System mit anderen Laborgeräten kombinieren.

Parallele Batch-Elektrosynthesen mit von Ihnen vordefinierten Parametern:

- > Bis zu 8 ungeteilte oder 6 geteilte Zellen gleichzeitig
- > Synthetisieren ausreichender Mengen für die GC-, LC- oder NMR-Analyseverfahren
- > Separate Steuerung jeder Zelle
- > Einfaches Testen identischer oder verschiedener Proben
- > Schnelle Identifizierung idealer Prozessparameter
- > Digitale Aufzeichnung der Versuchsparameter
- > Gleichzeitiges Durchmischen und Heizen
- > Volle Temperaturkontrolle (PT 1000) dank Heizblock
- > Steuerung und Automatisierung mit Labworldsoft 6.0
- > Zeit- und Ressourcenersparnis



Screening System Package
(6 geteilte Zellen)
Ident-Nr. 0040003631

Screening System Package
(8 ungeteilte Zellen)
Ident-Nr. 0040003642