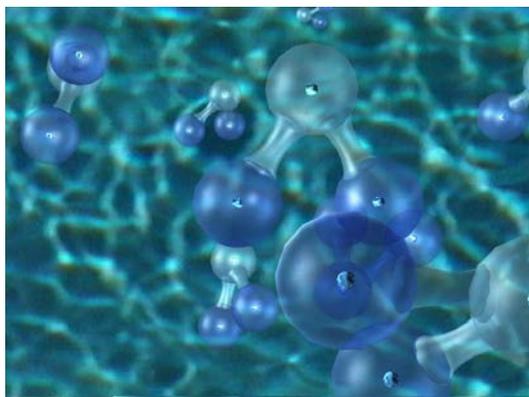


Laboratory Techniques

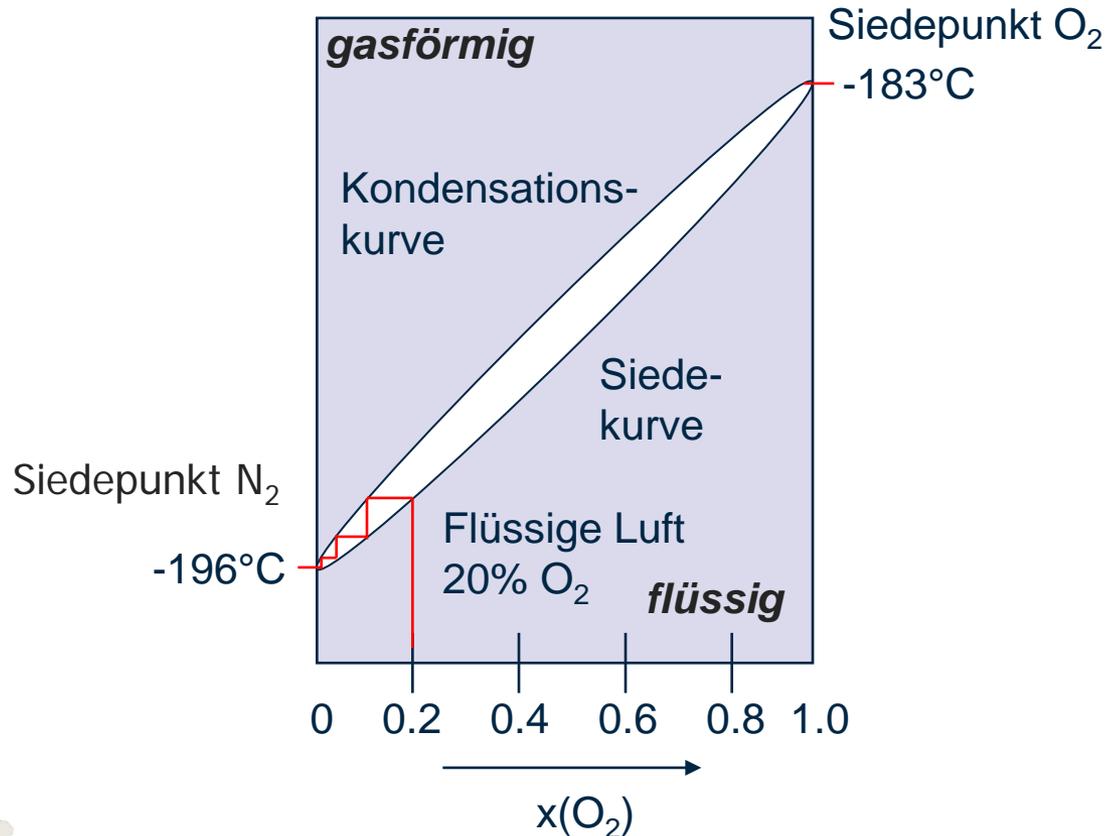
Leibniz

Overview

- Kühlmittel
- Reaktionsmedien
- Chemische Werkstoffe
- Vakuumtechnik



Luftverflüssigung – Stickstoff als KM



Siedepunkte von Gasen

Luftverflüssigung

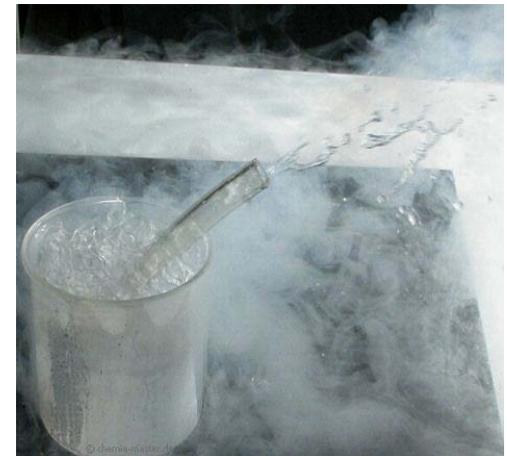
Unterschiedliche Fraktionen vor der Feintrennung

He	Ne	N ₂	Ar	O ₂	Kr	Xe
-269	-246	-196	-186	-183	-153	-108

Vorsicht Sauerstoff / Argon kann bei Kühlung mit N₂ einkondensiert werden!

Kühlbäder – Einstellen der Temperatur

Badinhalt	Temperatur (K)
N ₂ (l) + Cyclohexan	279
N ₂ (l) + Acetonitril	232
N ₂ (l) + Oktan	217
N ₂ (l) + Heptan	182
N ₂ (l) + Hexa-1,5-dien	132
N ₂ (l) + Isopropanol	Bis 195 (AK Schulz)
CO ₂ (s) + Aceton	195



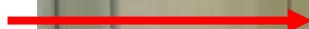
- Beim Anmischen des Kältebades das Lösemittel in einem Dewargefäß vorlegen und unter ständigem Rühren vorsichtig flüssigen Stickstoff zugeben

Schlenk-HV-Anlagen

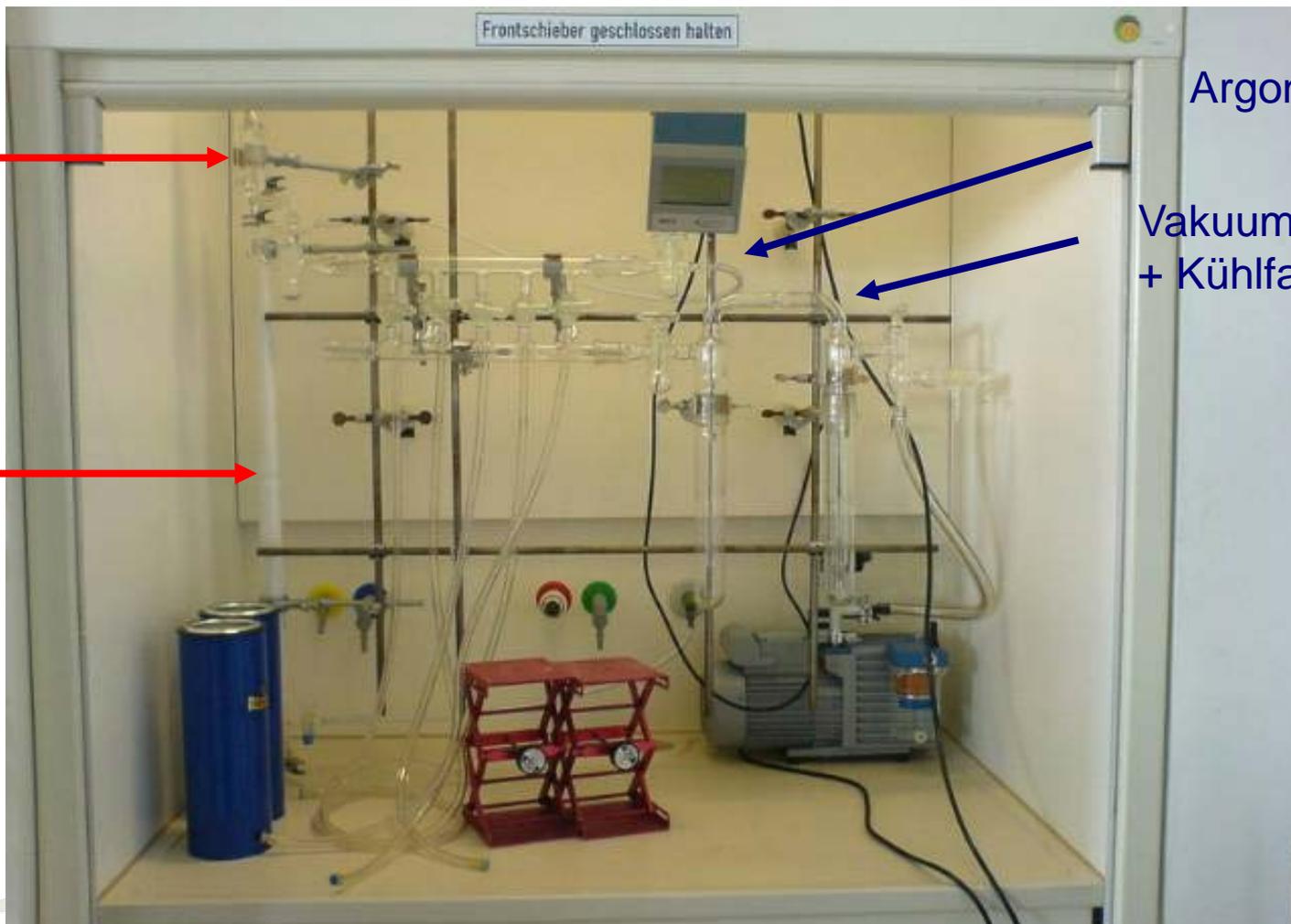
Überdruck-
ventil



Trocken-
säule



Frontschieber geschlossen halten



Argon-Line

Vakuum-Line
+ Kühlfallen

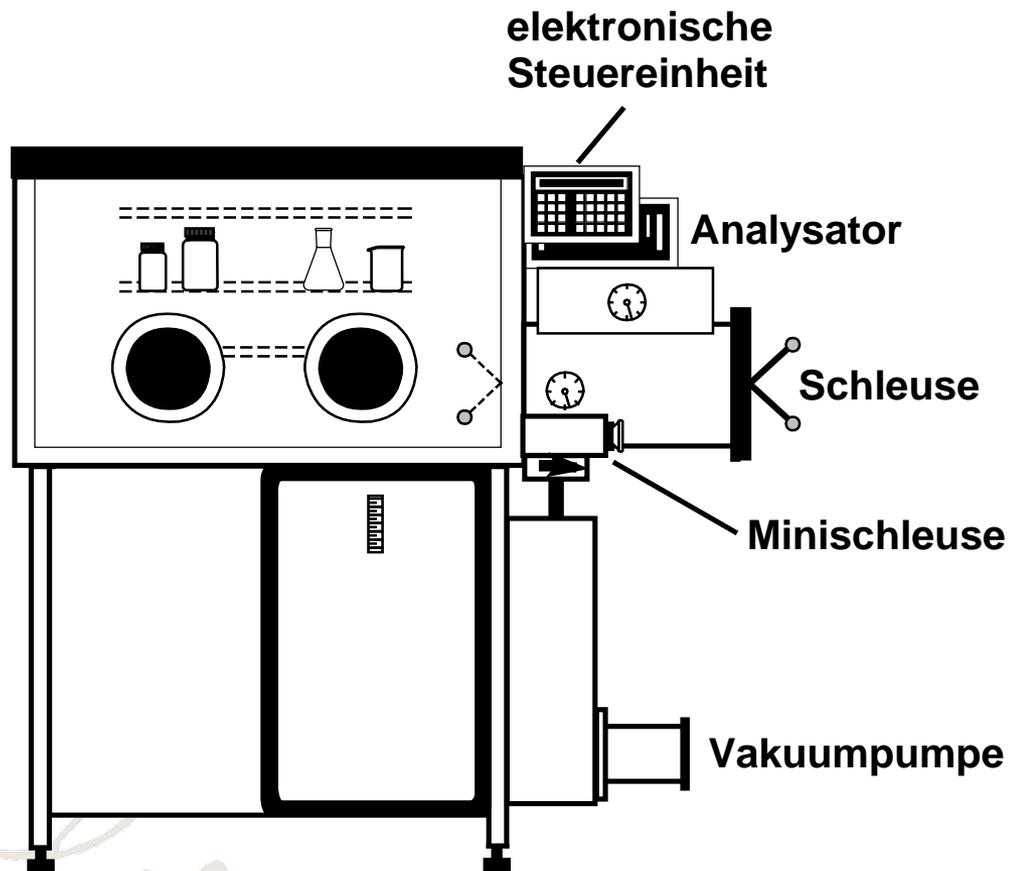


Schlenk-HV-Anlagen



- Drehschieberpumpen garantieren Vakuum bis 10^{-3} mbar

Glovebox-Technik



Schlenk-Technik

- Dreimaliges Ausheizen der Apparatur unter Vakuum, jeder Durchgang mindestens 5 Minuten
- Nicht zu wenig, aber auch nicht zu viel Fet
- Beim Arbeiten mit Schlenkapparatur, Füllstand des flüssigen Stickstoffs in Dewargefäße regelmäßig überprüfen
- Schliffe beim Verbinden oder beim Verschließen mit sollte der sorgfältig eindrehen → Dichtigkeit
- Verbinden zweier Apparaturen unter Schutzbedingungen nur im Gegenstrom, d.h. unter anliegendem Überdruck des Inertgases

Reaktionsmedien

Chemische Reaktion

Flüchtige organische LM

lösemittelfrei

Alternative Reaktionsmedien

Superkritische Fluide
(scCO₂, scH₂O)

Fluorreiche Medien
(CF₃-(CF₂)_n-CF₃)

Ionic Liquids
([BMIm][BF₄])

Supersäuren
(HSO₃F)

Super Lewissäuren
([Me₃Si][WCA])

Pure
Säuren/Basen
(H₂O, NH₃, HF
SO₂, HCN, HNO₃,
RCOOH ...)

Mehrphasensysteme
(CF₃-(CF₂)_n-CF₃/ H₂O)

Eigenschaften von Lösemitteln

Eigenschaften	Maßeinheit
Molekular physikalisch	Dipolmoment
Stofflich physikalisch	Dichte Viskosität Kohesiver Druck Dielektrizitätskonstante Brechungsindex Schmelz- und Siedepunkt
Chemische	Donornummer Akzeptornummer
Solvatochromisch	E^N_T , a, b and p^*

Trocknen von Lösungsmitteln

- Mit Molekularsieben (vers. Silikate/Schichtsilikate)

Statisch: Lagern über Molekularsieben, abfiltrieren vor Benutzung

Dynamisch: LM wird mit geringer Geschwindigkeit über eine Molsiebsäule gepresst – Grubbs-Type SPS



Leibniz

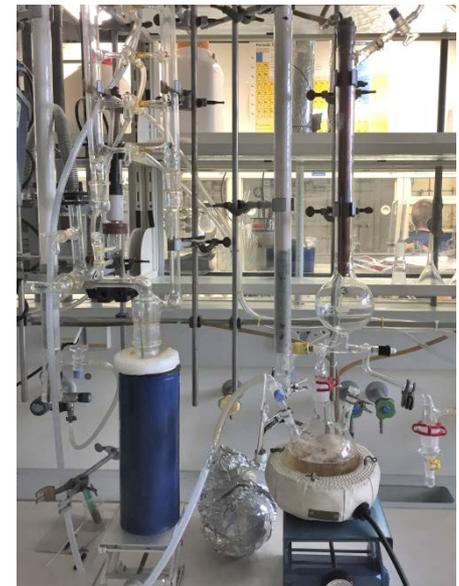
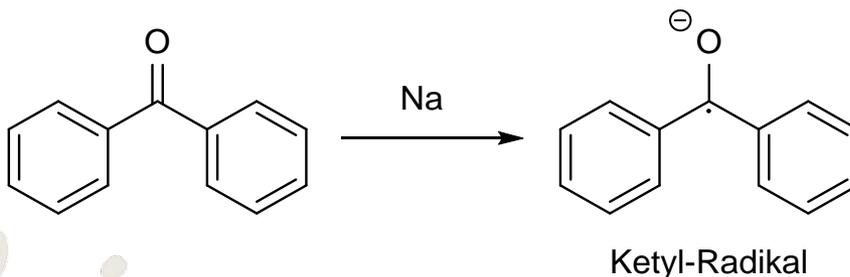
Trocknen von Lösungsmitteln

■ Trocknen mit Natrium

- Einpressen von Natriumdraht in das entsprechende Lösemittel
- Wasser reagiert mit Metall unter H₂-Bildung

■ Ketyl-Trocknung

- vorgetrocknetes LM wird im Argon-Gegenstrom über Natrium unter Rückfluss erhitzt
- Zugabe geringer Mengen an Benzophenon
- blau/violette Färbung zeigt erfolgreiche Trocknung an



Verschiedene Trocknungsmittel

Trocknungsmittel	Verwendung	Nicht verwenden für	Anmerkungen
Molekularsiebe	organische Lösungsmittel; Gase (< 100 °C)	ungesättigte Kohlenwasserstoffe; polare Gase	gut geeignet, da regenerierbar bei Erhitzen bis zu 300 °C
Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ (wasserfrei)	Lösungen, Ester		
Silica-Gel	häufig im Vakuum-Exsikkator	(HF) _n	geeignet, um Reste aus Lösungsmitteln zu entfernen
CaCl ₂ (wasserfrei)	Kohlenwasserstoffe, Aceton, Ether, Neutrale Gase; HCl-Gas	Alkohole, Ammoniak, Amine	preisgünstig
K ₂ CO ₃ (wasserfrei)	Aceton, Amine	saure Stoffe	hygroskopisch
NaOH, KOH (wasser-frei)	Ammoniak, Amine, Kohlenwasserstoffe	Aldehyde, Ketone, saure Stoffe	hygroskopisch
CaO, BaO	neutrale und alkalische Gase, Amine, Alkohole, Ether	Aldehyde, Ketone, saure Stoffe	gut geeignet für die Trocknung von Gasen
CaH ₂	Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ether, CCl ₄ , dmso, Ester, Acetonitril	saure Stoffe, Alkohole, Ammoniak, Nitro-verbindungen	Wasserstoffentwicklung, deshalb ist dessen Ableitung zu beachten
P ₄ O ₁₀	neutrale und saure Gase, Acetylen, CS ₂ , Kohlenwasserstoffe	basische Substanzen, Alkohole, Ether, HCl, (HF) _n	hygroskopisch
H ₂ SO ₄ conc	neutrale und saure Gase	ungesättigte Verbindungen, Alkohole, Ketone, H ₂ S, HI, basische Stoffe	Vorsicht beim Umgang mit conc. H ₂ SO ₄
Natrium	Ether, Kohlenwasserstoffe, tertiäre Amine	chlorierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole	Vorsicht bei der Vernichtung von Na-Resten

[1] L. Beyer, J. A. Cornejo, Koordinationschemie, Studienbücher Chemie, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden 2012

Reaktionsmedien - Klassifizierung

- unpolare Kohlenwasserstoffe:
Hexan, Pentan (n-Alkane), Cyclohexan, Toluol, Xylol
Benzol darf nicht mehr verwendet werden.
- wenig polare Lösungsmittel:
Dichlormethan, Chloroform, Diethylether, MTBE, Essigsäureethylester,
Fluorbenzol
Trichlorethylen („Tri“) und Tetrachlormethan („Tetra“) sollten nicht mehr
verwendet werden.
- polare Lösungsmittel:
Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Acetonitril, Aceton,
Hexamethylphosphorsäuretriamid („HMPT“) darf nicht mehr verwendet werden.
- protische polare Lösungsmittel:
Methanol, Ethanol, Ethandiol, Ethandiolmonomethylether, Essigsäure, Wasser

Leibniz

Der Einfluss des Lösemittels

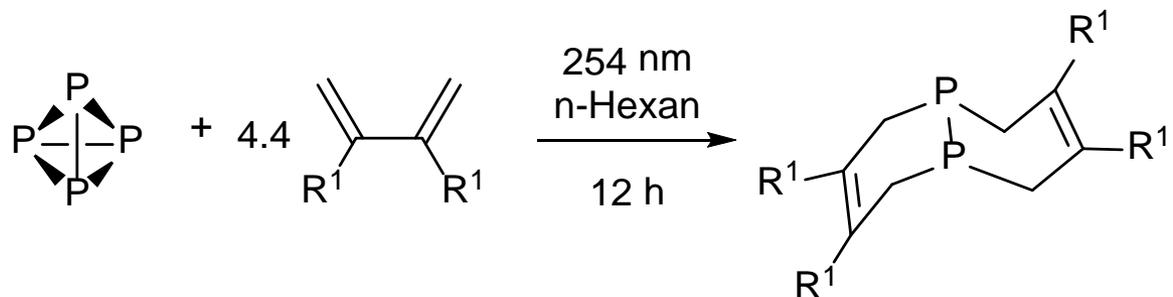
- Beeinflusst:
 1. Produktverteilung, Mechanismus, Reaktionsgeschwindigkeit oder Gleichgewichte
 2. Stabilität von Edukten, Produkten, Übergangszuständen (Intermediaten) im jeweiligen Solvens

- Physikalische Eigenschaften:
 1. Geeignete Temperaturspanne (Flüssigphase)
 2. Ausreichende Flüchtigkeit, Entfernen des LM vom Produkt
 3. Stabilität (electrochemisches Fenster, Licht, Säure/Base etc.)

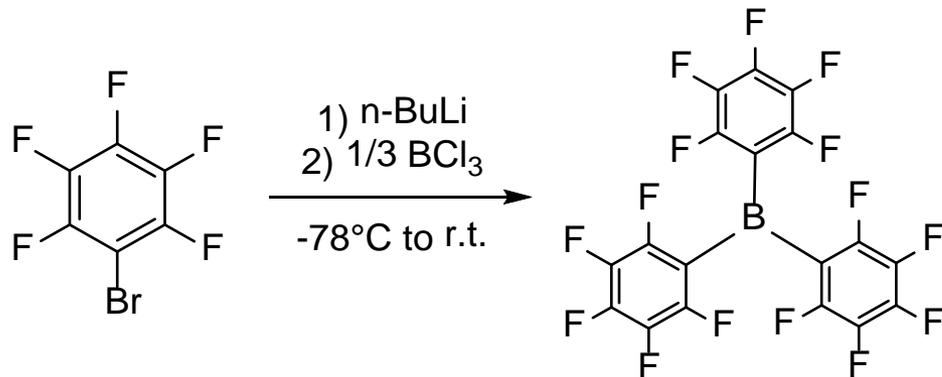
- Kosten (scale-up)

Beispiele: LM-Einfluss

- UV-Transparenz: Bestrahlung mit 256 nm^[1]



- Reaktivität: n-Hexan vs. Diethylether^[2]



[1] D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49,7516.

[2] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics*, 2010, 29,1421.

Unerwartete Reaktionen mit dem Lösemittel

- Reinigungsmethoden (z.B. Me_3SiN_3)
- Halogenierte Lösungsmittel (Reaktion mit Alkalimetallen, Licht)
- Halogen / Pseudohalogen Austauschreaktionen (z.B. $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{N}_3^-$)
- Unerwartete Reaktionen (z.B. azides in CS_2)
- Kinetische Probleme (z.B. Fe^{3+} katalysiert NH_3 Zersetzung und NaNH_2 Bildung)
- Rolle von Verunreinigungen (e.g. Hydrolyse, Katalyse, Reaction mit Reaktionsgefäß, Rührfische, Silikonfett ...)
- Was war vorher im Reaktionsgefäß? (z.B. Pd Nanopartikel)



Ungewöhnliche Reaktionsmedien

- SO₂
- NH₃
- AHF
- Ionische Flüssigkeiten
- Überkritische Medien
z.B. CO₂
- Me₃Si-X (X=F, Cl, Br, I)

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 \frac{F_0}{F_i}$$

$$E = \frac{q_+ q_-}{4\pi\varepsilon_i d}$$

Kohesiver Druck (in MPa): $c = \Delta U_{\text{vap}} / V_{\text{molar}}$
H₂O 2302, MeOH 997, CH₂Cl₂ 362, C₆H₆ 357, Et₂O 251, C₇F₈ 136

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = \varepsilon_{\text{solvent}} / \varepsilon_0$
H₂O 78, CH₂Cl₂ 4.8, Et₂O 4.2, C₆H₆ 2.3

Akzeptor-Nummer AN (rel. ³¹P NMR Verschiebung von Et₃P=O)
H₂O 54.8, CH₂Cl₂ 20.4, Et₂O 3.9, C₆H₆ 8.2

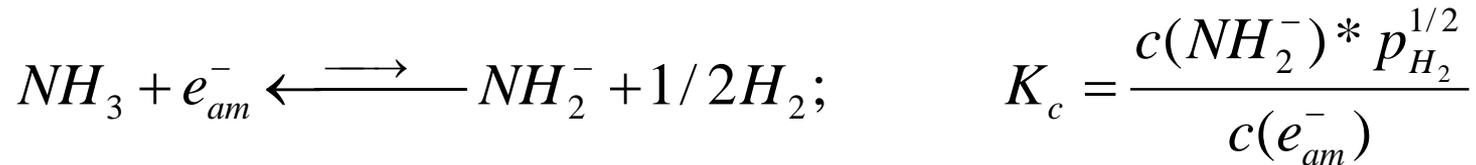
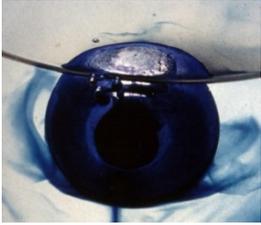
Donor-Nummer DN^N (0-1, normalisierte Enthalpie der Adduktbildung mit SbCl₅)
Et₂O 0.49, H₂O 0.46, CH₂Cl₂ 0.10, C₆H₆ <0.01

Physikalische Eigenschaften

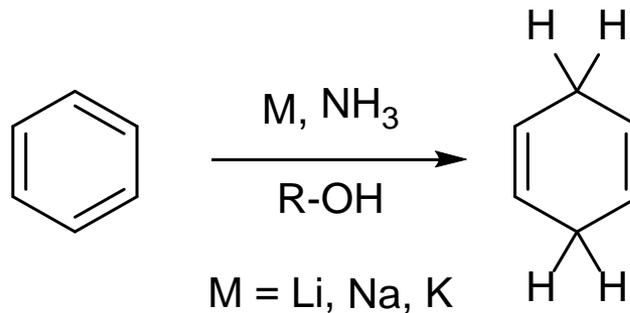
Solvens	Fp. / °C	Kp. / °C (10 ⁵ Pa)	ϵ/ϵ_0 (bei °C)	$p_D/10^5$ Pa (20 °C)
H ₂ O	0.0	100.0	81.7 (18)	0.03
HF	-83.55	19.51	83.6 (0); 175(-73)	1.03
NH ₃	-77.76	-33.3	26.7 (-60)	8.57
HCN	-14.0	25.7	158.1 (0)	0.82
H ₂ SO ₄	10.37	300 (Zers.)	100 (20)	—
SO ₂	-72.7	-10.0	17.6 (-20)	3.30
BrF ₅	-60.51	40.8	7.8 (20)	0.43
AsF ₃	-8.5	63.0	5.7 (s)	0.10
ClCN	-6.0	13.0		1.34
NC-CN	-27.9	-21.2	1.00 (g)	4.88
SO ₂ ClF	-125	7		1.64
CFCl ₃ *	-111	23.6	2.28 (29)	0.89
CF ₂ Cl ₂ *	-158	-29.8	2.13 (29)	5.68
(F ₂ ClC) ₂ *	-94	3.65	2.26 (25)	1.82

* Handelsnamen: CFCl₃, R-11; CF₂Cl₂, R-12; (F₂ClC)₂, R-114; Nomenklatur: R-*abcd*, *a*: Zahl der Doppelbindungen, *b*: Zahl der Kohlenstoffatome - 1, *c*: Zahl der Wasserstoffatome + 1, *d*: Zahl der Fluoratome, Rest = Chloratome, (engl.: Freon-*abcd*).

„Superbasen“



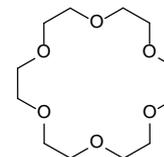
Birch-Reduktion:



NH₃ als Reaktionsmedium – NM + M

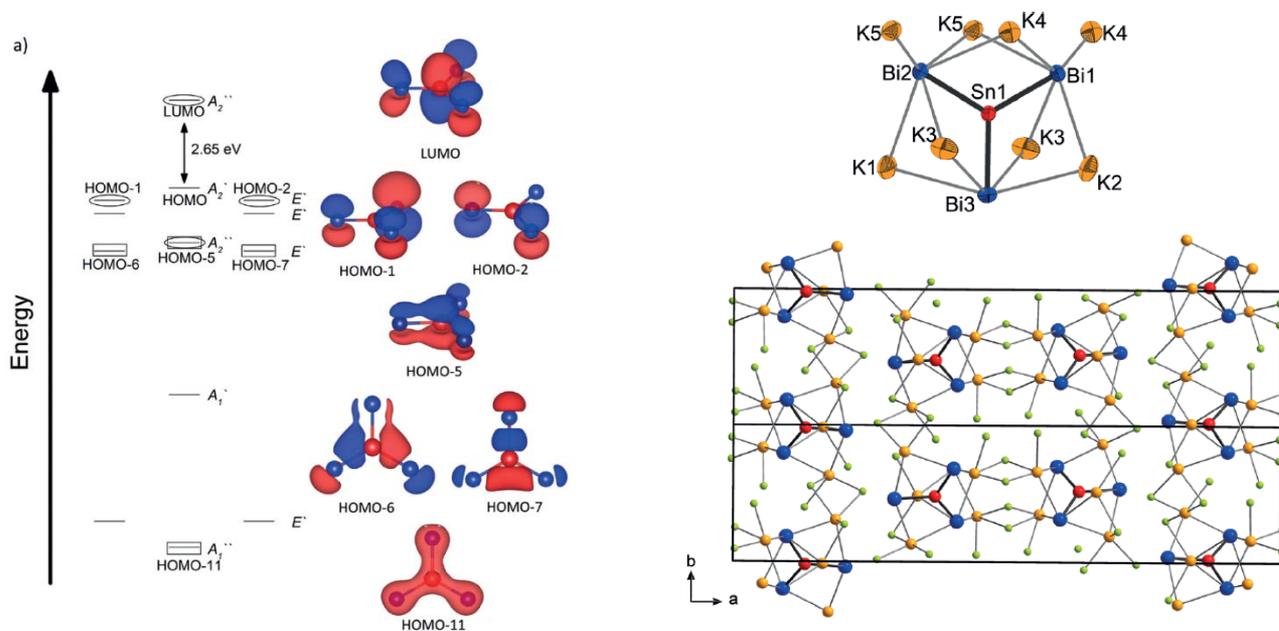
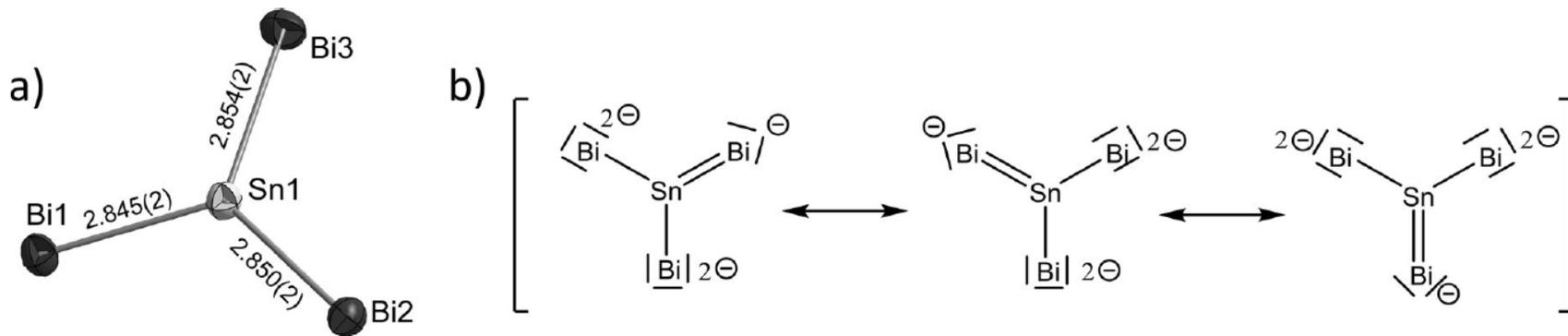
Nichmetall (NM)	Metall (M)	Produkte
P	Li-Cs	M ₃ P, M ₃ P, M ₃ P ₁₁
O ₂	Li, Na, K, Rb	Li ₂ O, Li ₂ O ₂ , LiO ₂ , Na ₂ O, Na ₂ O ₂ , KO ₂ , K ₂ O ₂ , Rb ₂ O ₂ , RbO ₂
S ₈	K	K ₂ S, K ₂ S ₂ , K ₂ S ₄ , K ₂ S _x

Elektride (kein Anion): Cs⁺(18C6)₂ · e⁻



18C6: Kryptand

Aktuelle Thematik – Ein $[\text{Bi}_3\text{Sn}]^{5-}$



K. Mayer, J. V. Dums, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, DOI: 10.1002/anie.201709700.

„Supersäuren“

- SbF_5 stärkste molekulare Lewis-Säure
- Supersäuren (historisch):
Weisen eine größere Säurestärke als 100%ige H_2SO_4 auf
- Supersäuren (Krossing et al.):
Eine Supersäure ist ein Medium in der das chemische Potential des Protons größer ist als in purer H_2SO_4

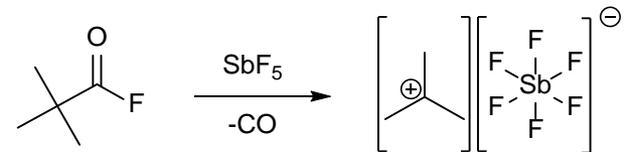
Beispiele

Fluorschwefelsäure, HSO_3F

Trifluormethansulfuronsäure, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Erzeugung von Carbokationen

George A. Olah, Nobelpreisträger 1994



Hammett-Aziditätsskala

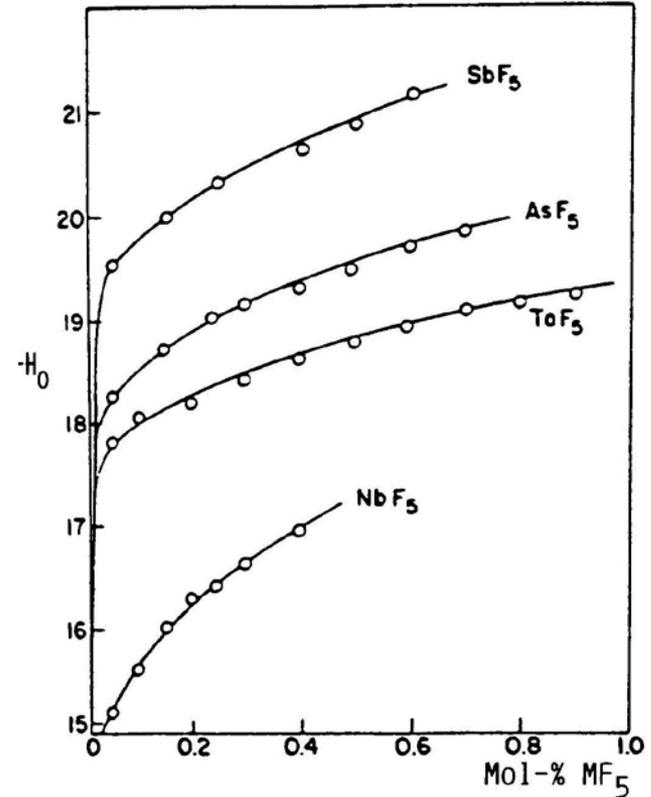
Acid	$-H_0$
H_2SO_4	11.9
CF_3SO_3H	13.8
HSO_3F	15.1
HF	15.1
$HSO_3F / +20\% SbF_5$	20
$HF / +0.5\% SbF_5$	21

„Magic acid“ protoniert CH_4 !



$$H_0 = -\lg[H^+] = pK(BH^+) - \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Hammett Aziditätsskala



H_0 -Werte für Lösungen von MF_5 in AHF

„Super Lewis-Säuren“

Supersäuren (stärker als 100%-H₂SO₄)

1988: [H–F–H]⁺[Sb₂F₁₁]⁻ (= 2 HF·SbF₅)

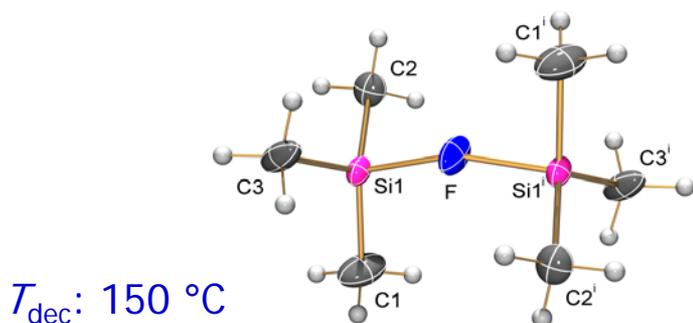
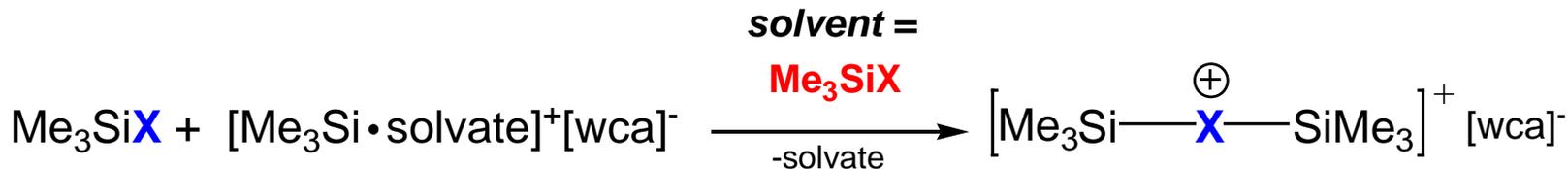
D. Mootz, K. Bartmann
Angew. Chem. **1988**, 100, 424



Me₃Si⁺ ist der „Big Brother“ des Protons!

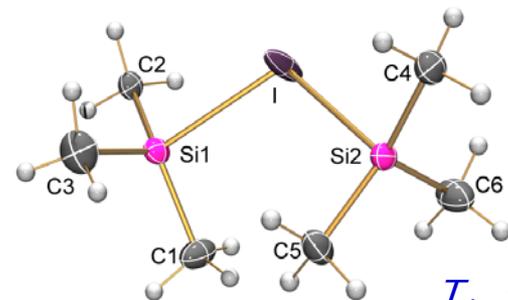
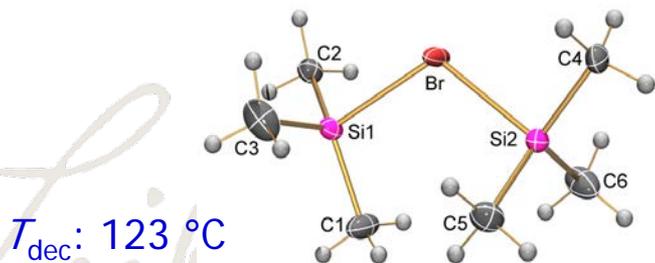
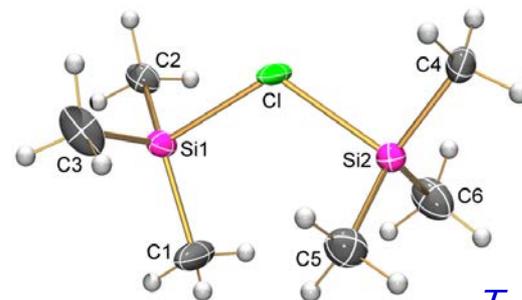
Super-Lewis-azides Medium?

Silylium Kationen – LM = Reagenz



Si-X-Si / °

163.0(3) 119.0(2)
114.2(1) 111.8(1)



M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7444.

Pseudohalogenprinzip – Extended

Superacids

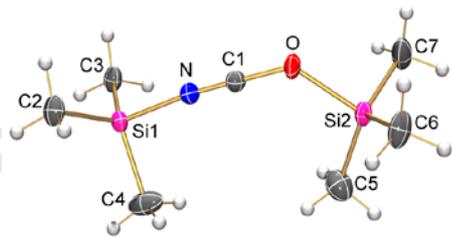
Olah
Christie

J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 5657.

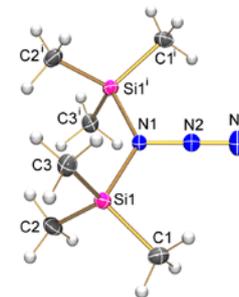
J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 1836.



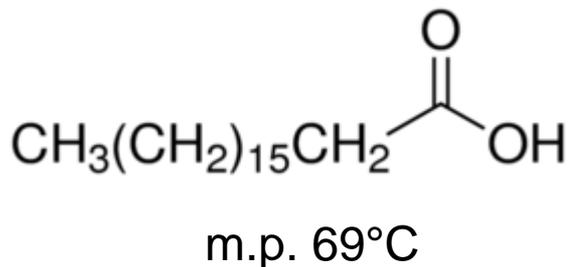
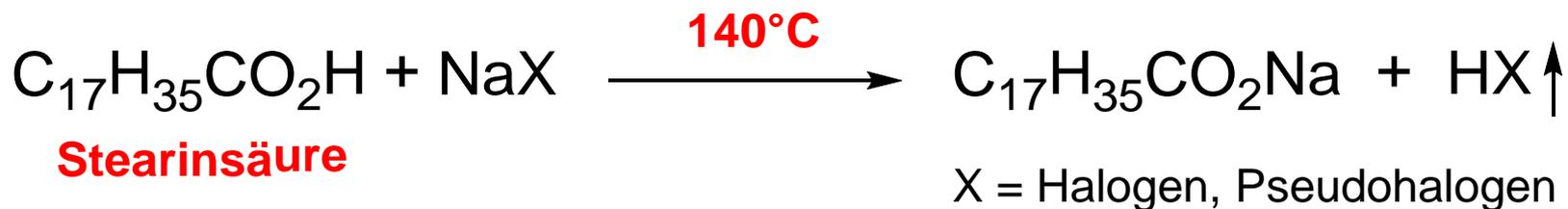
Me₃SiX / Me₃Si⁺ = super Lewis acids (X = N₃, OCN, SCN, CN)



Chem. Eur. J. **2010**, 16, 7276 – 7281

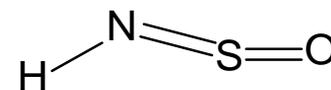
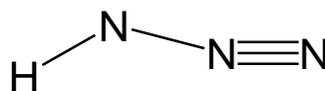


Carboxylsäuren – Elegante Synthese



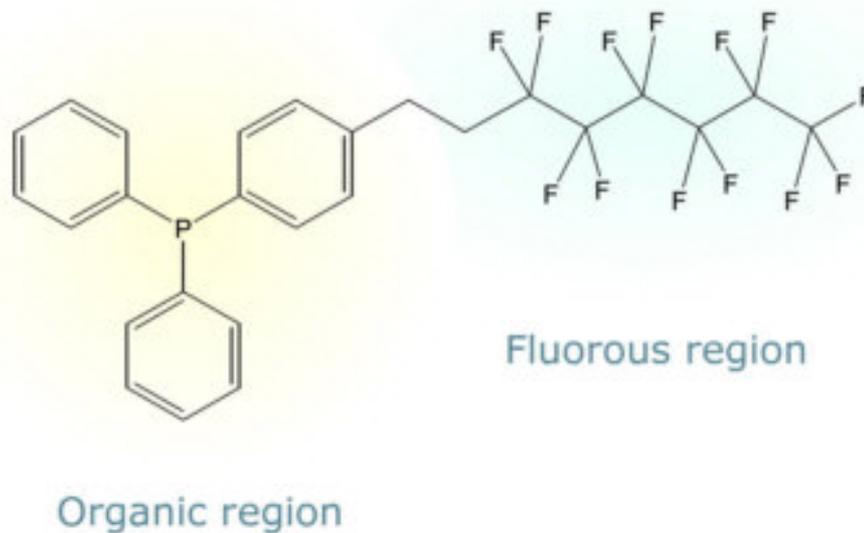
Anwendung

Synthese von hoch labiler
HN₃ oder HNSO

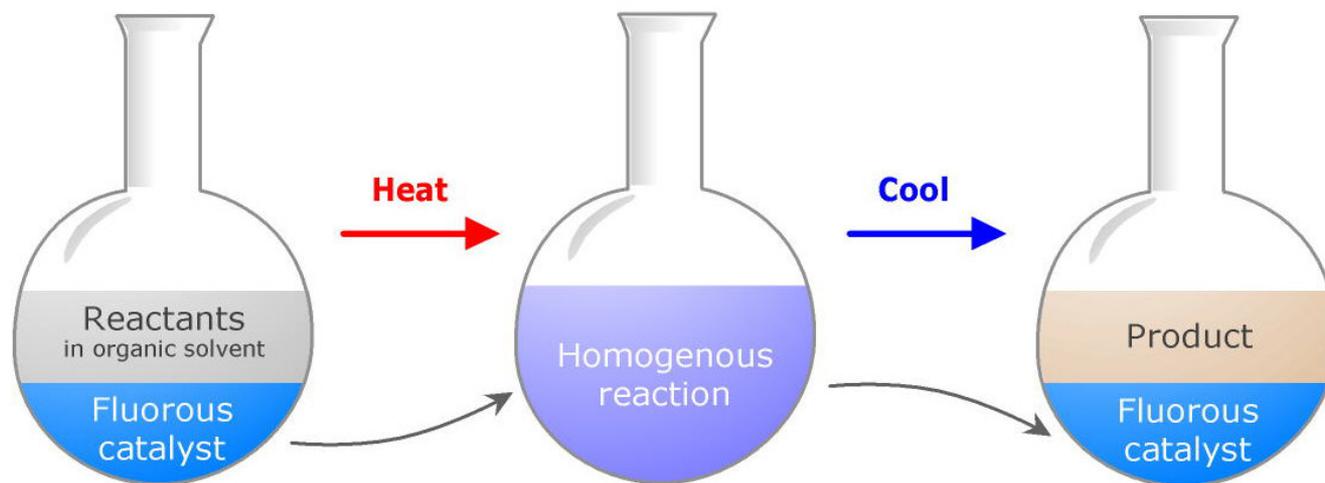


Fluorous Chemistry

- „Fluorous“ Moleküle weisen eine organische und eine hoch fluorierte Einheit auf. Idealerweise soll dabei die organische Einheit die Reaktivität kontrollieren, wohingegen der fluorierte Rest die Abtrennbarkeit des Moleküls kontrolliert. Ziel dieser Art von Chemie ist es die Aufreinigung und Abtrennung von Stoffen zu erleichtern.



„Fluorous“ Zweiphasensysteme



Fluorierte Liganden ermöglichen verlässliche L-L Trennung von Katalysatoren – wichtig für giftige und/oder teure Katalysatoren. Variante hier wird **thermomorphe** „fluorous“ Zweiphasen-Katalyse genannt. Löslichkeit der fluorierten Spezies in der organischen Phase wird durch Erhitzen ermöglicht, durch verbesserung der Kinetik.

Ionische Flüssigkeiten

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{melt}} \cdot \Delta S = 0$$
$$T_{\text{melt}} = \Delta H / \Delta S$$

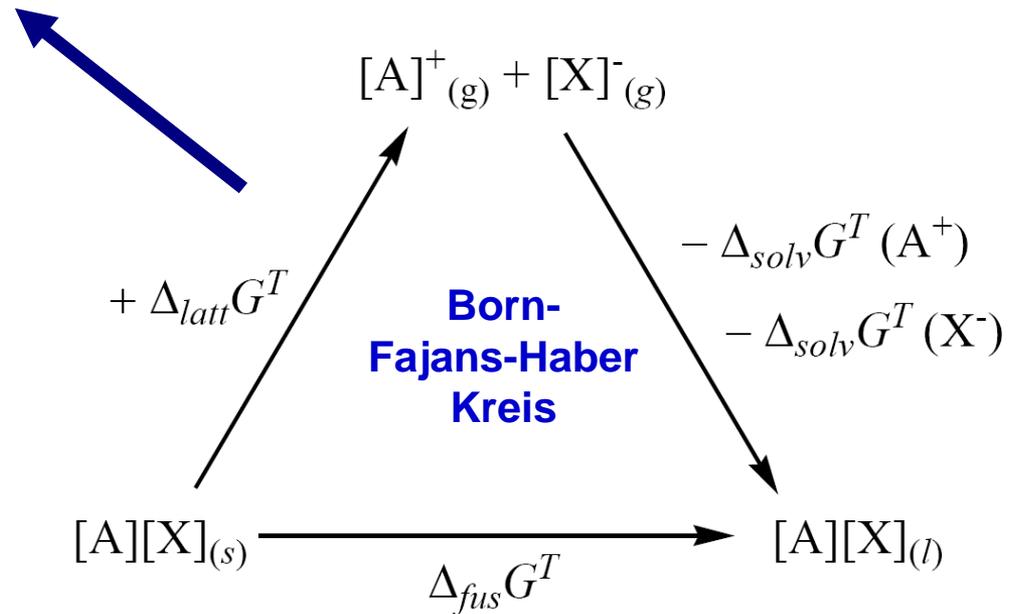
Warum 100 °C?

(Willkürlich festgelegt –
besser Salzschnmelze)

- Niedrige Symmetrie
- Ladungs Delokalisation in Kation (WCC) und Anion (WCA)
- Sterisch anspruchsvolle Gruppen (Größe + Konformationsraum)
- „kleine“ Molare Massen

**Daraus folgen
niedrige Gitterenergie und
Hohe Entropie**

10¹⁸ ILs



IL's als Reaktionsmedium



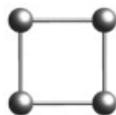
*Intermediär
bildet sich IL*



Beispiele: Te_4^{2+} or Te_6^{4+}
 E_n^{m+} Kationen als Chloridoaluminate
 (ebenso binäre and ternäre Phasen etc.)



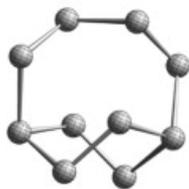
a



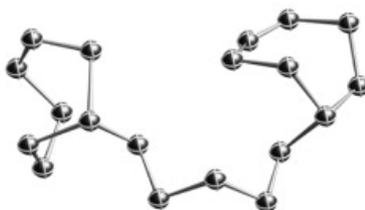
b



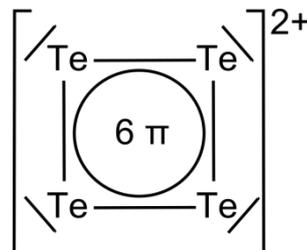
c



d



e



DFG Schwerpunkt-Programm: Material synthesis near room temperature

E. Ahmeda, M. Ruck *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255, 2892.



SPP 1708

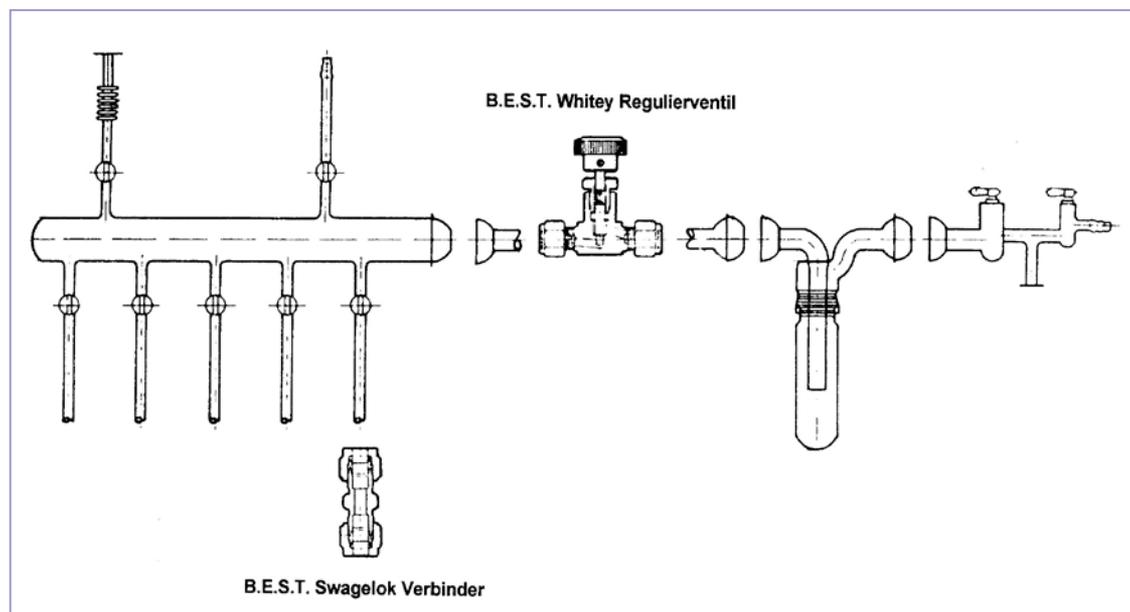
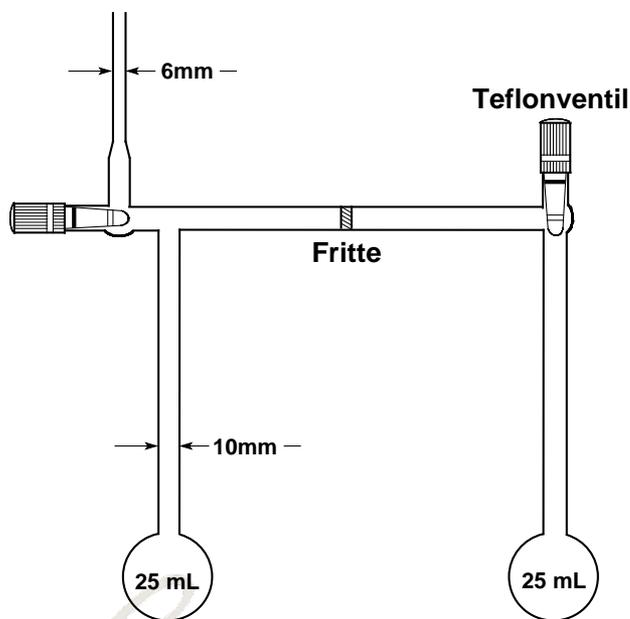
Hoch polare /azide Lösungsmittel



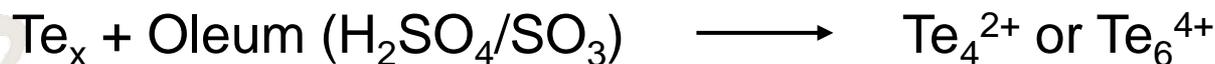
aprotisch

Pro: leicht zu entfernen, großes Dipolmoment

Contra: Dampfdruck 0.33 Mpa, **Spezialgerätschaften**



protisch



Metallische Werkstoffe

- Edelstahl (Fe 65, Ni 12, Cr 17, Mo 2.5, Mn 2.0, Si 1 %)

Bis 600 °C, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HF, F₂, ...

- Monel (Ni 66.0, Cu 31.5, Fe 1.2)

Bis 400 °C, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HF, F₂, ...

KEIN Ammoniak!

- Nickel (> 99%)

Bis 300 °C, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HF, F₂, ...

Hydrothermal – Überkritisches Wasser

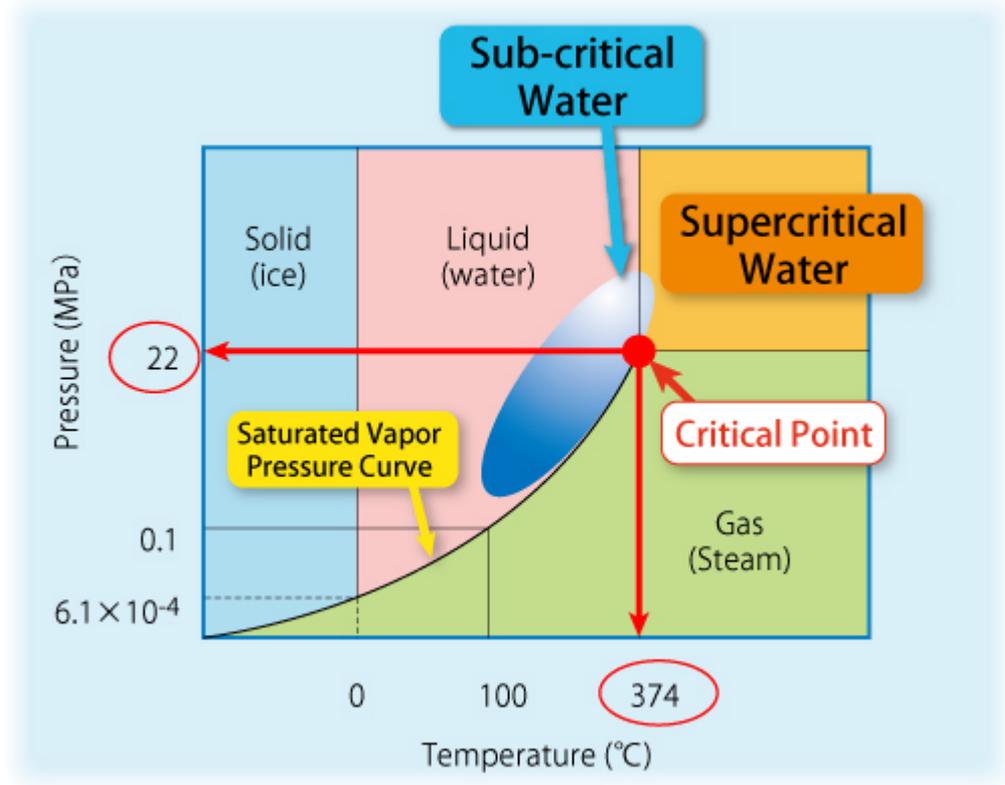
$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81.7 \epsilon_0$: In H_2O nur 1% der Anziehung zwischen Ionen vs. Vakuum

Hydrothermal: 30°C – 374°C (Hochdruck): Bildung natürlicher und synthetischer Minerale

scH₂O (oberhalb 374°C, 220 bar)

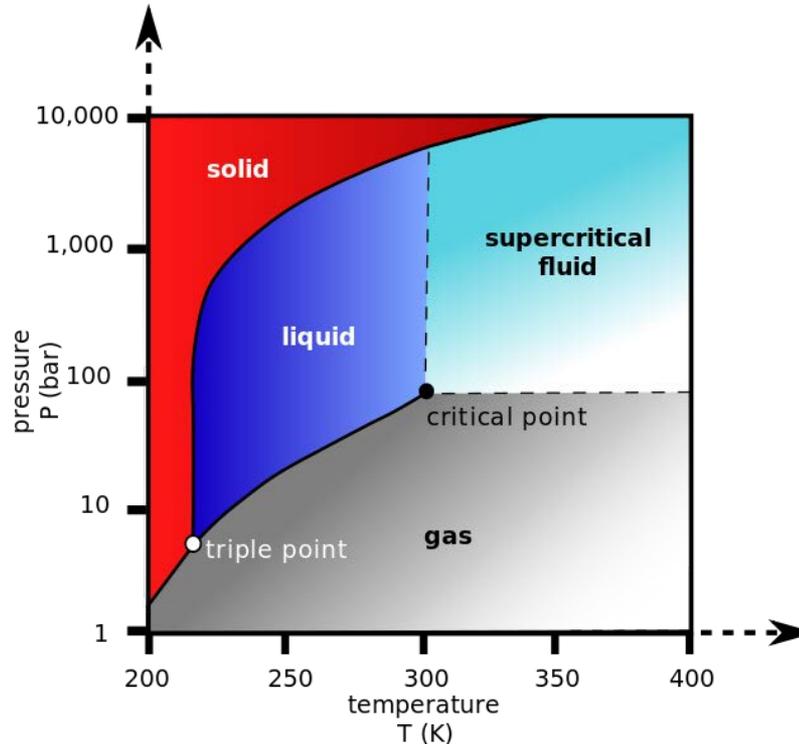
Spezielle Eigenschaften
Dichte von normalem Wasser
aber
Viskosität von Wasserdampf

Eigenschaften des superkritischen
Fluids ähneln denen eines polaren
organischen Lösemittels
→ Müllaufbereitung



Überkritisches CO₂

Sublimation von CO₂ (Trockeneis) @ 1atm/RT (oberhalb -78°C)
Flüssigkeit erst bei 56 atm /RT



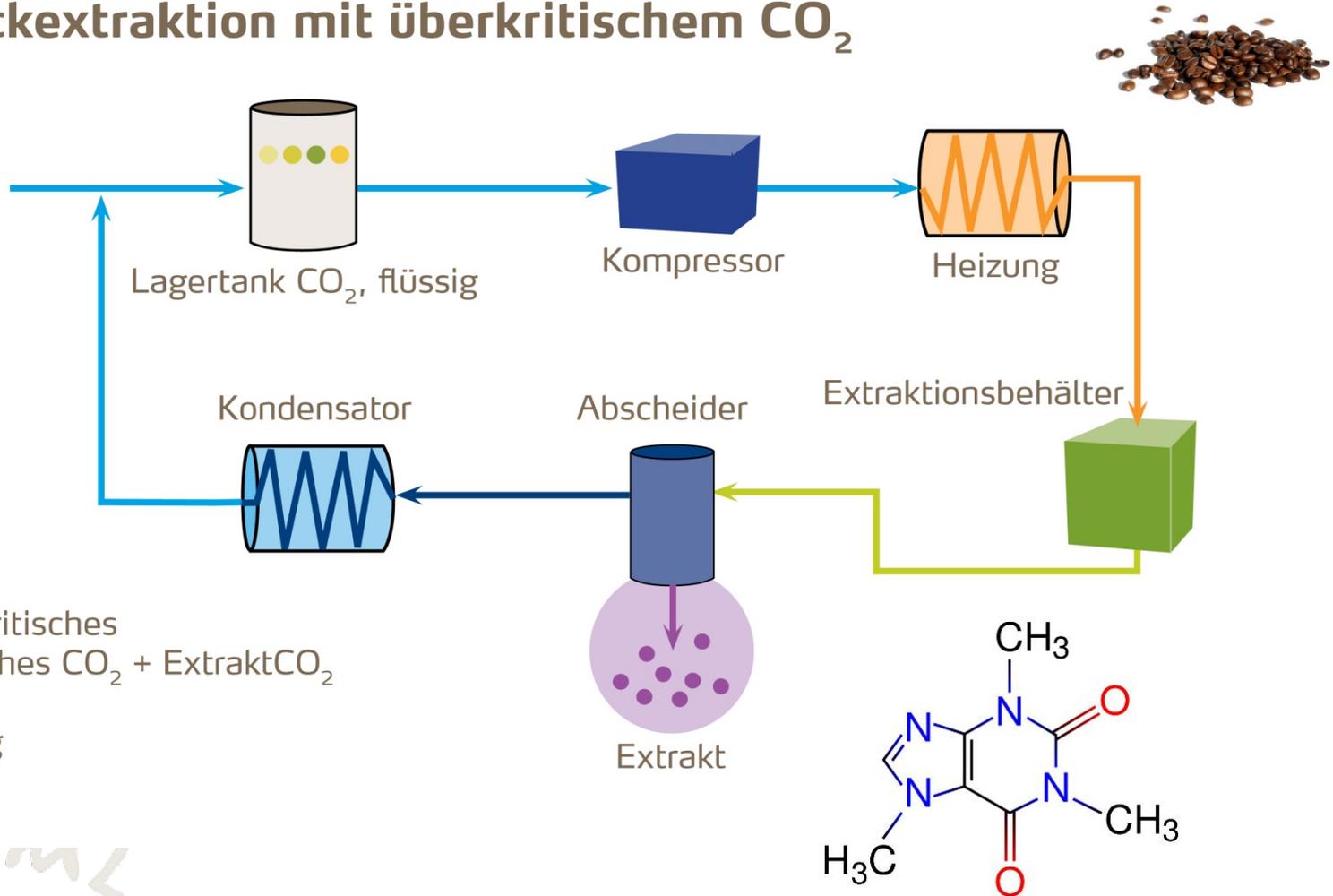
$$T_c = 31.0 \text{ °C}$$
$$p_c = 73.75 \text{ bar}$$

$$T_{\text{triple}} = -57.0 \text{ °C}$$
$$p_{\text{triple}} = 5.2 \text{ bar}$$

- **Anwendung:** Bio-, Multiphasen, Metallorganik, Heterogene Katalyse, Lebensmittelchemie
- **Vorteil:** Geringere Drücke und Temperatur (vgl. H₂O), leicht zu entfernen, nicht-giftig
- **Nachteil:** Autoklaventechnik für Hochdruck

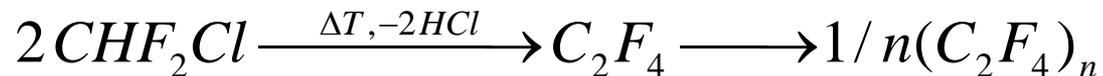
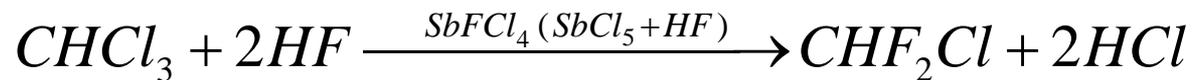
Überkritisches CO₂ - Anwendung

Hochdruckextraktion mit überkritischem CO₂



- Fluorkunststoffe (-200°C - +200°C):

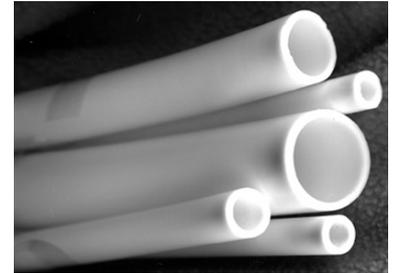
PTFE (1938 Dupont: Teflon; Hoechst AG: Hostaflon)



Polychlortrifluorethylen (PCTFE, auch Kel-F) (härter, durchscheinend)

Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA)

Zersetzung: Teflonfieber!



Zusammenfassung

- Klassifizierung von Lösemitteln
- Trocknungsmittel
- Lösungsmittel-Effekte
- Supersäuren und – Basen als Reaktionsmittel
- Hochdrucktechnik für die Nutzung ungewöhnlicher Medien
- Inerte Werkstoffe
- Ionische Flüssigkeiten – „Designerlösemittel“

Leibniz