

# Anwendung von Metallkatalysatoren der achten Nebengruppe zur Carbonylierung und Hydrierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades *doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)* der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von Maximilian Franz Hertrich geboren am 27. Oktober 1991 in Halle an der Saale

Hanse- und Universitätsstadt Rostock, Mai 2019



https://doi.org/10.18453/rosdok\_id00002622

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2015 bis Mai 2019 am Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V. am Lehrstuhl von Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. mult. Matthias Beller angefertigt.

- Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. mult. Matthias Beller Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V. Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock
- Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Robert Wolf Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg

Datum der Abgabe: 24. Mai 2019

Datum des Promotionskolloquiums: 5. November 2019

Alle wollen die Welt verändern, aber keiner sich selbst.

Lew Nikolajewitsch Tolstoi

### Vorwort

Zum Abschluss einer Doktorarbeit stehen sicherlich für alle Promovierenden eine Menge neuer Einsichten. Der vielleicht größte Erkenntnisgewinn erstreckt sich dabei weniger auf fachliche Belange als vielmehr auf die Bedeutung von Zusammenarbeit und Solidarität in den schwierigen Situationen, denen man während der Promotion begegnen muss. Denn eine Doktorarbeit schreibt man zwar allein, aber ohne praktische Hilfe und moralische Unterstützung wäre das nicht möglich. Daher möchte ich diese ersten Seiten dazu nutzen, etwas zurückzublicken und einigen Menschen meinen Dank auszusprechen für die vergangenen Jahre.

Anfangen möchte ich bei den Männern, die mir die Arbeit am LIKAT ermöglicht haben. Zuvörderst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Matthias Beller für die Möglichkeit in seiner Gruppe zu arbeiten und das in mich gesetzte Vertrauen zur Bewältigung der kleineren und größeren Herausforderungen des wissenschaftlichen Betriebs bedanken. Die freundliche, aufgeschlossene und motivierende Art von Matthias haben die Überwindung mancher Untiefen erleichtert. Die vielen bereichernden Diskussionen zu chemischen Fragestellungen, aber auch zu politischen, gesellschaftlichen Themen oder die tägliche Arbeit am Institut betreffend, die wir teilweise kontrovers, aber immer voller Respekt und auf Augenhöhe geführt haben, behalte ich in ebenso guter Erinnerung. Meinem Themenleiter Ralf Jackstell möchte ich vor allem für die große Freiheit während meiner Arbeit am LIKAT danken. Besonders positiv hervorheben möchte ich außerdem Ralfs Unterstützung in allen Fragen der Labor- und Reaktionstechnik, den Einsatz für seine Themengruppe (nicht nur, aber gerade im Hinblick auf die Versorgung mit frischem Fisch und Gemüse), seine stets offene Tür bei allen Fragen und Problemen sowie seine originäre, rüganische Art, die kleinen und großen Krisen des (Labor-)Lebens zu bewältigen.

Daneben gab es viele Menschen am Institut, ohne deren Arbeit eine Dissertation wie diese nicht möglich wäre. Dazu zählen die zahlreichen Kolleginnen und Kollegen in der analytischen Abteilung, der Haustechnik, im Einkauf, im Sekretariat und der Glasbläser genauso wie die hilfsbereiten Mitglieder der verschiedenen weiteren Arbeitsgruppen. Ohne die Hilfe bei der Analyse von Reaktionsgemischen und Katalysatoren, ohne neue technische Einbauten »nach Hutter«, ohne die Reparatur von Glasgeräten oder die kleinen Hilfestellungen im Institutsalltag gäbe es diese Promotionsschrift nicht. An dieser Stelle möchte ich Christoph Kubis und Matthias König aus der Arbeitsgruppe von Armin Börner und dem Team um Volker Brüser vom INP Greifswald für die gute Zusammenarbeit bei unserem gemeinsamen, nicht immer linear verlaufenen Forschungsprojekt KataPlasma danken.

Meinen lieben Kolleginnen und Kollegen aus meinem Labor und darüber hinaus möchte ich für die gegenseitige Hilfe im Alltag, das offene Ohr bei allen Problemen, aber vor allem für die gegenseitige moralische Unterstützung danken. Egal ob bei den Mittagsrunden in der Mensa, den Pausen mit Eis oder »Donauwelle«, dem Kaffee zwischendurch, gemeinsamen Bowlingabenden, Weihnachtsmarkt- oder Strandbesuchen - ohne den gegenseitigen Zuspruch und Zusammenhalt hätte der Frust sicherlich so manches Mal über die Zuversicht obsiegt. Hervorheben möchte ich dabei Marcel Garbe, Benni Schille, Steffi Kreft, Moritz Horstmann, Felix Anke, Sören Hancker, Helge Lange, Anna Emmerich, Anahit Pews-Davtyan, Rosa Adam-Ortiz, Jacob Schneidewind, Francesco Ferretti, Richt van Alten, Patrick Piehl, Saskia Möller, Reni Grauke, Florian Scharnagl, Florian Fischer, Peter Kucmierczyk, Ricarda Dühren und Gordon Neitzel, mit denen mich nicht nur ein kollegiales, sondern ein teilweise über Jahre gewachsenes freundschaftliches Verhältnis verbindet. Besonders denjenigen, mit denen ich mich seit 2010 gemeinsam auf den Weg zum Chemiker begeben habe, aber auch denjenigen, die im Verlauf des (Promotions-)Studiums dazu gestoßen sind, will ich für die bald neun tollen Jahre gemeinsam in Rostock Danke sagen. Neben den vielen feuchtfröhlichen Abenden in den Clubs der Stadt, »in der Heide« oder am Stadthafen, werden mir die vielen ungewöhnlichen Aktionen wie die Kriminalfälle mit Staatsanwalt Steilmann oder die liebgewonnen Traditionen wie das Chemiker-Weihnachtsessen oder das Impro-Koch-Duell in besonderer Erinnerung bleiben. Neben diesen Freundinnen und Freunden aus dem Studium, gibt es einige die meinem Werdegang noch länger begleitet haben. Das sind die »Cantorianer«, denen ich seit über anderthalb Jahrzehnten in enger Freundschaft durch viele Lebensphasen hindurch verbunden bin. Die Geburtstage, Silvesterfeiern und natürlich Skiurlaube, die wir trotz weiter Wege und langer Pausen zwischen einem Wiedersehen immer wieder zusammen verlebt haben, haben die von Zeit zu Zeit erschöpften Kraftreserven zuverlässig wieder aufgefüllt.

Besonders möchte ich ebenfalls allen danken, ohne die ich diese Zeilen nicht schreiben könnte. Dazu zählen in allererster Linie meine Eltern, meine beiden Schwestern und meine Großeltern, die mich zu einem kritisch und kreativ denkenden Menschen gemacht haben, mir dabei alle Freiheiten gelassen haben, die ich wollte, und mich dennoch immer unterstützt haben, wenn es nötig war. Ohne meine Familie rund um die Menschen mit Namen Hertrich, Steinbrecher, Rößner und Meyer wäre ich sicher nicht dort angelangt, wo ich heute stehe. Nicht nur die ganz persönlichen Erlebnisse des Studiums und der Promotion haben die letzten Jahre geprägt, sondern auch umwälzende gesellschaftspolitischen Ereignisse. Diese beschäftigen die Gedanken umso mehr, wenn man sich wie ich mit Leidenschaft politisch engagiert. Dieses Engagement hat meinen Blick auf die Welt geweitet und den notwendigen Ausgleich gebildet, den es zum wissenschaftlichen Betrieb braucht. Darüber hinaus habe ich durch dieses Engagement viele großartige Persönlichkeiten kennengelernt, neue Bekannte sowie Freundinnen und Freunde gewonnen, die mein Leben bereichern. Der gemeinsame »dicke Einsatz« für mehr Gerechtigkeit und Solidarität hat mir trotz aller Rückschläge inneren Antrieb gegeben, ohne den ich so manche schwierige Phase der Promotion nicht so einfach überwunden hätte.

In diesem Sinne war meine Studien- und Promotionszeit von einer vielfältigen persönlichen Entwicklung geprägt, die alle hier Genannten auf die eine oder andere Weise befördert haben. Und so kann man den Sinn und die Schwierigkeit einer Promotion vielleicht am besten mit dem Zitat des Schriftstellers und Sozialkritikers Leo Tolstoi erklären, welches dieser Arbeit vorangestellt ist. Die hier dargelegten Ergebnisse revolutionieren sicherlich nicht Katalyse, aber sie leisten einen kleinen Beitrag zum Wachstum des Baums der Erkenntnis. Sie stehen stellvertretend für die Bereitschaft externe Hindernisse und eigene Grenzen zu überwinden. Diese Geisteshaltung ist vielleicht diejenige, die es braucht, um als progressiv denkender Mensch nicht nur Antworten auf Fehlschläge im Labor, Publikationsdruck oder Projektmittelbürokratie, sondern auch auf grassierenden Nationalismus, offen zur Schau getragene Menschenfeindlichkeit sowie Angriffe gegen die unabhängige Justiz, die freie Presse oder den faktenbasierten wissenschaftlichen Diskurs in unserer Zeit zu finden.

# Inhaltsverzeichnis

Vorv	vort		I
Inha	ltsve	erzeichnis	IV
Abki	irzu	ngsverzeichnis	VIII
SI-no	onko	nforme Einheiten	X
Eides	sstat	tliche Versicherung	XI
Kurz	fass	ung	XII
Abst	ract		XII
1 1	Einle	eitung	1
2 1	Moti	ivation und Zielsetzung	3
3 (	Getr	ägerte Nanopartikel als Katalysatoren	4
3.1	St	tand der Forschung	4
3.2	M	letallkomplexe zur Synthese von Nanopartikeln	7
3.	2.1	Synthese von Phenanthrolinkomplexen	7
3.	2.2	Synthese von Dicyanamidkomplexen	9
3.3	D	arstellung und Anwendung der geträgerten Nanopartikel	10
3.	3.1	Darstellung durch Pyrolyse oder Reduktion	10
3.	3.2	Plasmamodifizierung und Darstellung durch Plasmacalcinierung	12
3.4	С	harakterisierung der dargestellten Katalysatoren	13
4 ]	Redu	uktive Carbonylierung – Hydroformylierung	15
4.1	St	tand von Forschung und Technik	15
4.	1.1	Bedeutung und Natur der Hydroformylierung	15
4.	1.2	Ansätze zur heterogenen Hydroformylierung	21
4.2	Η	lydroformylierung mit geträgerten Nanopartikeln	24
4.2	2.1	Hydroformylierung mit geträgerten Cobaltnanopartikeln	24
4.2	2.2	Hydroformylierung mit geträgerten Rhodiumnanopartikeln	
4.3	Н	lydroformylierung mit polymeren organischen Liganden	

4.4	4 Z	usammenfassung und Perspektiven	. 39
5	Oxic	lative Carbonylierung – Carbamatsynthese	41
5.2	1 St	and von Forschung und Technik	41
5.2	2 C	arbamatsynthese mit geträgerten Nanopartikeln	44
5.3	3 Z	usammenfassung und Perspektiven	. 49
6	Hyd	rierung von Olefinen	51
6.2	1 St	and von Forschung und Technik	51
$\epsilon$	5.1.1	Bedeutung der Hydrierung	51
$\epsilon$	5.1.2	Überblick über bedeutende heterogene Hydrierkatalysatoren	. 52
6.2	2 H	ydrierung von Olefinen	54
6.3	3 Z	usammenfassung und Perspektiven	. 59
7	Hyd	rierung von Aromaten	61
7.	1 St	and von Forschung und Technik	61
7	7.1.1	Hydrierung unfunktionalisierter Aromaten	61
7	7.1.2	Hydrierung von Phenol und dessen Derivaten	63
7.2	2 H	ydrierung von unfunktionalisierten Aromaten	. 67
7.3	3 Н	ydrierung von Thymol – Mentholsynthese	. 69
7.4	4 Z	usammenfassung und Perspektiven	.76
8	Hyd	rierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol	. 78
8.2	1 St	and von Forschung und Technik	. 78
8	3.1.1	Natur und Bedeutung der klassischen Methanolsynthese	. 78
8	3.1.2	Ansätze zur homogen katalysierten Hydrierung von Kohlenstoffdioxid	. 80
8.2	2 M	lethanolsynthese mit Cobalt-Triphos-Komplexen	. 84
8	3.2.1	Einfluss von Katalysatorvorstufen, Liganden und Additiven	. 84
8	3.2.2	Desaktivierung, Produktinhibierung und Katalysatorgifte	. 90
8.3	3 Z	usammenfassung und Perspektiven	. 93
9	Zusa	nmmenfassung	. 95
10	Anh	ang	. 97

10.1	М	aterialien und grundlegende Arbeitstechniken	97
10.1	.1	Chemikalien und deren Aufreinigung	97
10.1	.2	Verzeichnis heterogener Katalysatoren	100
10.1	.3	Arbeitsgeräte	102
10.1	.4	Arbeiten unter Inertgas	102
10.1	.5	Katalytische Experimente unter Hochdruck	103
10.1	.6	Calcinierung von Katalysatoren	104
10.2	Aı	nalytische Methoden	104
10.2	2.1	Gaschromatographie	104
10.2	2.2	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	104
10.2	2.3	Massenspektrometrie	104
10.2	2.4	Kernresonanzspektroskopie	105
10.2	2.5	Elementaranalyse	105
10.2	2.6	Thermogravimetrische Analyse	106
10.2	2.7	Pulverdiffraktometrie	106
10.2	2.8	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	106
10.2	2.9	Rastertransmissionselektronenmikroskopie	107
10.3	Sy	nthesen	107
10.3	8.1	Synthese von Metallkomplexen als Vorstufe für Nanopartikel	107
10.3	3.2	Synthese der geträgerten Metallnanopartikel	111
10.3	8.3	Imprägnierung polymerer organischer Liganden	113
10.3	8.4	Synthese von Liganden	114
10.3	8.5	Weitere Synthesen	115
10.4	Ka	atalytische Versuche	118
10.4	.1	Hydroformylierung	118
10.4	.2	Carbamatsynthese	120
10.4	.3	Hydrierung von Olefinen	120
10.4	.4	Hydrierung von Aromaten	121

10.4.5 Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol	. 122
10.5 Weitere Ergebnisse der katalytischen Versuche	. 125
10.5.1 Hydroformylierung mit plasmabehandelten Katalysatoren	. 125
10.5.2 Rezyklierung von geträgerten Nanopartikeln zur Hydroformylierung	. 125
10.5.3 EPR-Untersuchungen zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid	. 126
10.6 Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren	. 127
10.6.1 Geträgerte Cobaltnanopartikel	. 127
10.6.2 Geträgerte Edelmetallnanopartikel	. 134
11 Literaturverzeichnis	. 138
Lebenslauf	XIII
Persönliche Daten	.XIII
Werdegang	XIII
Ehrungen und Ehrenämter	XIV
Publikationen	XV
Vorträge	XVI

Abkürzung	Entsprechung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
(A)BF	(annular) bright field - (Ring-)Hellfeld
acac	Acetylacetonat-Anion
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-naphthyl
CVD	chemical vapour deposition - chemischen Gasphasenabscheidung
d	Dublett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
DMAN	1,8-Bis(N,N-dimethylamino)naphthalin
DMF	N,N-Dimethylformamid
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy - energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	electron energy loss spectroscopy - Elektronenenergieverlustspektroskopie
EPR	electron paramagnetic resonance (spectroscopy) - Elektronenspinresonanz(spektroskopie)
GC	Gaschromatographie
HAADF	high-angle annular dark field - Ring-Großwinkel-Dunkelfeld
HPLC	high performance liquid chromatography - Hochleistungsflüssigkeitschromatografie
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry -</i> optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma
IR	Infrarot
KPG	kerngezogenes Präzisionsglasgerät
m	Multiplett (NMR)
Menthol	2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol
MOF	metal organic framework - metallorganisches Koordinationsnetzwerk
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
Neohexen	2,2-Dimethylbuten
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance (spectroscopy) - Kernspinresonanz(spektroskopie)
(p)MDI	(polymeres) Methylendiphenylisocyanat
p-TSA	<i>p-tolune sulfonic acid -</i> p-Toluolsulfonsäure
q	Quartett (NMR)
qq	Quartett von Quartetts (NMR)
S	Singulett (NMR)
SAC	(supported) single atom catalyst - (geträgerter) Einzelatomkatalysator
salen	Bis(salicyliden)ethylendiamin
SILP	supported ionic liquid phase - geträgerte ionische Flüssigphase
SLP	supported liquid phase - geträgerte Flüssigphase

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Entsprechung	
SPS	solvent purification system - automatisierte Trocknungsapparatur für Lösungsmittel	
STEM	scanning transmission electron microscopy - Rastertransmissionselektronenmikroskopie	
t	Triplett (NMR)	
TDI	Toluylendiisocyanat	
TGA	thermogravimetrische Analyse	
THF	Tetrahydrofuran	
Thymol	2-Isopropyl-5-methyl-phenol	
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylen-1,2-diamin	
TMG	1,1,3,3-Tetramethylguanidin	
TON	turn over number - katalytische Produktivität	
TPPTS	Tris(natrium- <i>m</i> -sulfonatophenyl)-phosphin	
Triflimid	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid	
Triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan	
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen	
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy - Röntgenphotoelektronenspektroskopie	
XRD	X-ray diffraction - Röntgendiffraktometrie	

Einheit	Name	SI-Entsprechung
bar	Bar	1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa = $1 \cdot 10^5$ kg $\cdot$ m <sup>-1</sup> $\cdot$ s <sup>-2</sup>
°C	Grad Celsius	0 °C = -273.15 K
d	Tag	1 d = 24 h = 86400 s
eV	Elektronenvolt	1 eV = 1.60217 C $\cdot$ V = 1.60217 kg $\cdot$ m <sup>2</sup> $\cdot$ s <sup>-2</sup>
h	Stunde	1 h = 3600 s
Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = \text{s}^{-1}$
1	Liter	$1 l = 1 \cdot 10^{-3} m^3$
М	Mol pro Liter	$1 \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1} = 1 \cdot 10^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
min	Minute	1 min = 60 s
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis	$1 \text{ m/z} = 1 \text{ u} \cdot e^{-1} = 1.03643 \cdot 10^{-8} \cdot \text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ppm	parts per million	1 ppm = 1 Hz · MHz <sup>-1</sup> = 1 · 10 <sup>-6</sup>
rpm	rotions per minute	1 rpm = 1 min <sup>-1</sup> = 1.66667 $\cdot$ 10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
TON	turn over number	$1 \text{ TON} = \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} = 1$

# SI-nonkonforme Einheiten

# **Eidesstattliche Versicherung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Hanse- und Universitätsstadt Rostock, den 24. Mai 2019

Maximilian Franz Hertrich

# Kurzfassung

Katalysatoren auf Basis von Metallen der achten Nebengruppe besitzen eine enorme Bedeutung für chemische Umwandlungen im Labormaßstab wie in großtechnischen Verfahren der chemischen Industrie. Besondere Relevanz weisen Carbonylierungsreaktionen und Hydrierungen unterschiedlicher Stoffklassen auf. Die vorliegende Arbeit enthält Studien zur Synthese heterogener und homogener Katalysatoren. Das Hauptaugenmerk lag auf der Untersuchung der Eignung der verschiedenen Katalysatoren in unterschiedlichen entweder technisch bedeutenden oder innovativen chemischen Reaktionen. Die Spannweite der Reaktionen reichte dabei von Hydroformylierung und Carbamatsynthese über die Hydrierung von Olefinen und Aromaten bis zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Methanol.

### Abstract

Catalysts based on metals of the eighth, ninth and tenth group are of enormous importance for chemical conversions on lab scale as well as for technical applications in industry. In this regard, carbonylations and hydrogenations of different classes of compounds have an outstanding significance. The presented study includes investigations on the syntheses of both heterogeneous and homogenous catalysts. This work was mainly focussed on the applicability of the different catalysts for either technically important or innovative chemical reactions. The range of reactions incorporates hydroformylation and carbamate synthesis, hydrogenation of olefins and aromatic compounds as well as reduction of carbon dioxide to methanol.

## 1 Einleitung

Das Leben basiert im Wesentlichen auf Stoffwechselprozessen, die die Biochemie aus naturwissenschaftlicher Sicht zu beschreiben versucht. Die Mehrzahl dieser Prozesse in Lebewesen wird durch Enzyme gesteuert, bei denen es sich chemisch betrachtet um Biokatalysatoren handelt. Ohne diese wäre das vielfältige Leben in der Natur in der bekannten Form nicht möglich. Neben der biologischen Bedeutung spielt der Einsatz von Katalysatoren ebenfalls für das wirtschaftliche und in dessen Folge für das gesellschaftliche Leben eine entscheidende Rolle. Die Etablierung der Katalyse als moderne wissenschaftliche Disziplin ist untrennbar mit der Entstehung der (chemischen) Industrie und mit der gesellschaftlichen Entwicklung insgesamt verbunden. Dies gilt im besonderen Maße für die Sozial- und Wirtschaftshistorie in Deutschland, für die die industrielle Revolution im Sektor der chemischen Industrie besonders prägend war. Mithin kann die Bedeutung der Katalyse für das Leben und die Gesellschaft nicht überschätzt werden.<sup>[1]</sup>

Der Begriff für Katalyse wird im westlichen Kulturkreis vom altgriechischen Wort für »Auflösung« κατάλυσις abgeleitet und wurde von Berzelius geprägt, der sich auf die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid bezog. Im Gegensatz dazu ist im Mandarin das gleiche Wort zur Beschreibung von Katalyse im Gebrauch, das für »Kuppler« oder »Heiratsvermittler« benutzt wird.<sup>[2]</sup> Nach moderner Definition ist ein Katalysator ein Stoff, der durch die Bildung reaktiver Intermediate eine chemische Reaktion beschleunigt, wobei er am Ende der Umsetzung unverändert vorliegt. Es existieren unterschiedliche Möglichkeiten zur Klassifikation von Katalysatoren. Am weitesten verbreitet ist die Unterscheidung in homogene und heterogene Katalyse.

Ein homogen katalysierter Prozess ist dadurch gekennzeichnet, dass die beschleunigte Reaktion in der gleichen (zumeist flüssigen) Phase stattfindet, worin die Substrate und Produkte gelöst sind. Dabei ist es unerheblich, ob diese nur teilweise in einer Phase gelöst sind und mehrere Phasen getrennt voneinander vorliegen. Als homogene Katalysatoren kommen neben einfachen Säuren oder Basen, organische Verbindungen und Metallkomplexe zum Einsatz. Obwohl sie formal den homogenen Katalysatoren zuzuordnen wären, werden Enzyme als biogene Katalysatoren häufig separat betrachtet. Bei der heterogenen Katalyse liegen Katalysator sowie Substrate und Produkte in unterschiedlichen Phasen vor. Der Katalysator ist im Regelfall ein Feststoff, der von einer gasförmigen oder Flüssigphase umströmt wird, wobei die katalytische Reaktion auf der Oberfläche des Katalysators stattfindet. Vor allem Materialien auf Basis anorganischer Trägermedien und spezieller Polymere werden als heterogene Katalysatoren eingesetzt. Darüber hinaus können homogene Katalysatoren durch unterschiedliche Strategien immobilisiert werden.<sup>[1-2]</sup>

Da es sich bei homogenen Katalysatoren häufig um definierte Moleküle handelt, können deren Eigenschaften durch eine Modifikation der chemischen Struktur gezielt verändert werden. Das mechanistische Verständnis des Ablaufs der katalytischen Reaktion ist bei dieser Art von Katalysatoren leichter herzustellen, da mit Hilfe etablierter molekülspektroskopischer Methoden der Verlauf der Reaktion *in situ* beobachtet werden kann. Trotz dieser Vorteile haben sich für großtechnische industrielle Anwendungen mit wenigen Ausnahmen vor allem heterogene Katalysatoren durchgesetzt, da diese eine höhere Langzeitstabilität aufweisen sowie sehr leicht von Substraten und Produkten abgetrennt und damit leichter wiederverwendet werden können.<sup>[1-2]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl heterogene Materialien in Form von geträgerten Metallnanopartikeln, als auch homogene Katalysatoren untersucht, wobei der Fokus auf der Erprobung von heterogenen Katalysatoren lag. Allen verwendeten Katalysatoren war dabei gemeinsam, dass deren aktive Zentren Metalle der achten Nebengruppe enthielten. Kernpunkt der Arbeit bildete die Anwendung dieser verschiedenen katalytischen Systeme auf unterschiedliche bedeutende Hydrierungsund Carbonylierungsreaktionen. Dabei wurde ein Bogen von der Hydroformylierung und Carbamatsynthese über die heterogene Hydrierung von Olefinen und Aromaten bis zur homogenen Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol gespannt. Mit diesen Prozessen sind Namen wie die des Nobelpreisträgers Sabatiers, des Margarineerfinders Normann oder von Industriechemikern wie Roelen oder Bayer verbunden, die auf eine lange Tradition und hohe Bedeutung der chemischen Forschung in diesem Bereich verweisen. Daher stand bei allen in dieser Arbeit untersuchten katalytischen Reaktionen als Grundgedanke die Verbesserung der Verfügbarkeit der Katalysatoren oder ihrer Anwendung im Mittelpunkt. In diesem Sinne wurde mit der homogenkatalysierten Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid ein weiteres, hoch aktuelles Thema bearbeitet, das Alternativen zur wesentlich auf fossilen Ressourcen basierenden großtechnischen Chemieindustrie in ihrer heutigen Form aufzeigt.

Um dem Umfang dieser Themen gerecht zu werden und ein Lesen der Arbeit zu erleichtern, findet sich in den einzelnen Kapiteln jeweils ein einleitender Abschnitt, der den Stand von Forschung und Technik zusammenfasst. Im Anschluss daran werden ausführlich die wichtigsten Ergebnisse und Trends diskutiert, bevor jedes Kapitel mit einem Ausblick abschließt.

# 2 Motivation und Zielsetzung

Die Synthese geträgerter Metallnanopartikel und ihre Anwendung in der Katalyse ist ein aktuelles, breit gefächertes Forschungsfeld. Bei der Erprobung neuer Materialien dieses Typs für bereits bestehende heterogene katalytische Prozesse stehen im Hinblick auf mögliche Anwendungen Verbesserungen der Selektivität, der Aktivität oder der Prozess- und Materialkosten beziehungsweise eine bessere Verfügbarkeit der neuen Katalysatoren im Vergleich zu etablierten Systemen im Mittelpunkt. Durch den Einsatz heterogener Katalysatoren in bisher homogen katalysierten Verfahren ergeben sich Vorteile für die Wiederverwertbarkeit der Katalysatoren und die Aufarbeitung der Produktströme. Diesen ökonomisch wie gleichermaßen ökologisch relevanten Überlegungen folgend sollten im Rahmen dieser Arbeit folgende Schwerpunkte untersucht werden:

- Geträgerte Nanopartikel von Metallen der achten Nebengruppe sollten unter anderem auf Basis einer im Arbeitskreis von Beller entwickelten Synthesestrategie dargestellt werden.
- Die geträgerten Metallnanopartikel sollten als Katalysatoren in unterschiedlichen, industriell relevanten Reaktionen aus dem Gebiet der Carbonylierungen und Hydrierungen angewandt werden.
- Ein besonderer Fokus sollte dabei auf die Entwicklung katalytischer Systeme zur heterogenen Hydroformylierung gelegt werden. Dazu sollten neben dem Einsatz von geträgerten Metallnanopartikeln weitere Immobilisierungsstrategien erprobt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der aktuellen Forschung ist die Erschließung neuer regenerativer Stoffkreisläufe als Alternative zur bestehenden Ausbeutung endlicher, fossiler Ressourcen, die mit einer Erhöhung der Menge an Treibhausgasen in der Atmosphäre verbunden ist. Daher wurde als weitere Zielstellung der folgende Punkt bearbeitet:

4. Ein im Arbeitskreis von Beller entwickelter Cobalt-Triphos-Katalysator zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol sollte optimiert und Versuche zum besseren mechanistischen Verständnis durchgeführt werden.

## 3 Geträgerte Nanopartikel als Katalysatoren

#### 3.1 Stand der Forschung

Als Nanopartikel werden im Allgemeinen (Metall-)Strukturen aus einem Element in einer Größe von 1 nm bis 100 nm verstanden.<sup>[3-4]</sup> Nanopartikel können in homogener Phase als Kolloide gelöst oder auf heterogene Trägermaterialien abgeschieden sein. Obwohl bereits seit der frühen Neuzeit Nanopartikel beispielsweise in Rubinglas (unbewusst) Verwendung finden,<sup>[5]</sup> stieg das wissenschaftliche Interesse erst seit Beginn 1990er Jahre kontinuierlich an, was hauptsächlich auf die immer genaueren analytischen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung zurückzuführen ist.<sup>[3-4, 6]</sup> Metallnanopartikel weisen aufgrund ihrer Größe besondere (katalytische) Eigenschaften auf, die von denen größerer Festkörperphasen erheblich abweichen können.<sup>[7-8]</sup> Ursache dafür sind einerseits die große Oberfläche und der damit verbundene hohe Energiegehalt der Teilchen und andererseits elektronische Effekte. Letztere sind darauf zurückzuführen, dass sich durch die Verringerung der Partikelgröße zunehmend die Bandstruktur des Metalls auflöst und sich stattdessen komplexe Muster an definierten Energieniveaus herausbilden.<sup>[9-10]</sup> Aus beiden Gründen bilden Nanopartikel viele aktive Zentren auf geringem Raum und müssen etwa durch Liganden (in Lösung)<sup>[11]</sup> oder durch eine günstige Verteilung auf der Oberfläche stabilisiert werden, um ein zusammensintern zu vermeiden.<sup>[12]</sup> Sowohl Kolloide, als auch geträgerte Nanopartikel eignen sich wegen ihrer großen Oberfläche und ihrer metastabilen Eigenschaften für die Katalyse. Aufgrund des großen Umfangs an Arbeiten in diesem Themenbereich befasst sich dieser Abschnitt schwerpunktmäßig mit der Synthese von geträgerten Nanopartikeln mit besonderem Fokus auf die Arbeiten der Arbeitsgruppe um Beller.

Die Darstellung von geträgerten Nanopartikeln kann auf unterschiedliche Art erfolgen, wobei sich je nach gewählter Strategie unterschiedliche Einflussparameter ergeben. Grob unterscheiden lassen sich die direkte Abscheidung von Metallpartikeln auf gegebene Oberflächen durch physikalische oder elektrochemische Methoden einerseits sowie die Synthese von Materialien mit nasschemischen oder thermischen Methoden anderseits, bei der die Nanopartikel infolge einer chemischen Reaktion gebildet werden. Für die physikalische Abscheidung von Silber-, Platin- oder Goldnanopartikeln wurden beispielsweise Elektronenstrahl- oder Laserlithographie eingesetzt.<sup>[13-16]</sup> Eine andere Variante stellt das Aufdampfen auf Oberflächen im Ultrahochvakuum dar.<sup>[17-22]</sup> Elektronenstrahllithographie und das Aufdampfen konnten ebenfalls kombiniert werden, um entsprechende palladiumbasierte Materialien zu erhalten.<sup>[23]</sup> Zur elektrochemischen Abscheidung von Platin- oder Silbernanopartikeln wurden elektrisch leitende Trägermaterialien wie Graphit oder Silicium eingesetzt.<sup>[24-25]</sup> Ferner konnte Gold auf analoge Weise auf unterschiedlichen Titandioxidschichten aufgebracht werden.<sup>[26-27]</sup> Cobaltnanopartikel wurden ebenfalls als Produkt einer elektrochemischen Reaktion in der Literatur beschrieben.<sup>[28]</sup> Auffallend ist, dass für die genannten Methoden zur direkten Abscheidung in aller Regel Edelmetalle eingesetzt wurden. Ein Nachteil der meisten der bis hierhin vorgestellten Darstellungswege ist die nur bedingt mögliche Skalierbarkeit, was technischen Anwendungen entgegensteht.

Die klassischen nasschemischen und thermischen Verfahren zur Synthese geträgerter Nanopartikel bieten hingegen den Vorteil, dass sie apparativ bedeutend weniger aufwändig und besser skalierbar als die zuvor vorgestellten Methoden sind. Darüber hinaus ist es grundsätzlich durch die nasschemische Synthese möglich, Metallnanopartikel und Trägermaterial gleichzeitig zu erzeugen, was die Einflussmöglichkeiten auf die Struktur des erhaltenen Materials vervielfacht. Ein Ansatz für die nasschemische beziehungsweise thermische Darstellung dieser Art von Nanopartikeln ist die Reduktion von geeigneten Metallvorstufen mit Wasserstoff oder anderen Reduktionsmitteln.<sup>[29]</sup> Häufig verwendetes Reduktionsmittel ist Natriumborhydrid, mit dem sich verschiedene geträgerte Metallnanopartikel erzeugen lassen.<sup>[29-32]</sup> Die direkte Hydrierung entsprechender Vorstufen in Lösung mit Wasserstoff unter erhöhtem Druck ist ebenfalls in der Literatur beschrieben worden.<sup>[33]</sup> Ferner wurden Ruthenium-, Rhodium-, Palladium- und Platinnanopartikel ausgehend von imprägnierten Trägermaterialien bei erhöhter Temperatur im Wasserstrom hergestellt.<sup>[34-37]</sup> Eine sehr häufig angewandte Strategie zur Erzeugung von geträgerten Nanopartikeln wie zur Darstellung heterogener Katalysatoren überhaupt ist die Calcinierung beziehungsweise Pyrolyse zuvor imprägnierter Trägermaterialien. Dabei meint die Calcinierung die thermische Behandlung einer Katalysatorvorstufe und die Pyrolyse den gleichen Prozess unter Ausschluss von Sauerstoff. Diese Art der Katalysatoren wird gemeinhin als Tränkkatalysatoren bezeichnet. Als ein Beispiel seien an dieser Stelle die Studien von Beller und Mitarbeitern zu dieser Thematik hervorgehoben, die den Ausgangspunkt für die Synthese neuer Katalysatoren in dieser Arbeit bildeten.<sup>[38-49]</sup> Die Darstellungsweise beruht in diesem Fall auf der Pyrolyse von Ubergangsmetallkomplexen, die auf Kohlenstoff oder anorganischen Trägern aufgebracht wurden. Als Liganden fanden dabei vor allem stickstoffreiche Verbindungen wie 1,10-Phenanthrolin oder Melamin Anwendung. Die resultierenden Nanopartikel bestehen typischerweise aus gemischten metallischen und oxidischen Phasen, die von Graphenschichten umgeben sein können. Die genannten Bespiele stehen stellvertretend für eine große Bandbreite unterschiedlicher Materialien, die mittels Calcinierung hergestellt und in der Literatur beschrieben wurden,<sup>[50-56]</sup> wobei neben geträgerten Komplexen in den letzten Jahren zunehmend MOFs als Katalysatorvorstufen eingesetzt wurden.<sup>[57-61]</sup> Durch die Anwesenheit von Sauerstoff kann dabei teilweise der Oxidationsgrad der Partikel beeinflusst werden. Besonders leicht können Edelmetalle wie Iridium oder Gold nach basischer Fällung auf Trägermaterialien durch Calcinierung ohne Zusatz von Reduktionsmitteln in die entsprechenden Metallnanopartikel überführt werden.<sup>[62-63]</sup> Bei mit Goldverbindungen imprägnierten organischen Trägern genügt bereits die Erwärmung auf 100°C an Luft, um entsprechende Partikel zu erzeugen.<sup>[64-65]</sup> Ähnliches gilt für die analoge rhodiumhaltige Materialien.<sup>[66]</sup> Es existieren verschiedene Variationen und Weiterentwicklungen der einfachen Calcinierung. So konnte die Struktur von Kohle geträgerten Platinnanopartikeln durch das gezielte Pulsen eines mit einem flüchtigen, an Luft instabilen Platinorganyls angereicherten Gasstroms während der Calcinierung beeinflusst werden.<sup>[67-68]</sup> Die chemische Gasphasenabscheidung von Metallen (CVD) auf Oberflächen kann ebenfalls als eine Unterart der Calcinierung betrachtet werden. Auf diese Weise konnten beispielsweise Goldnanopartikel durch die Reaktion von Tetrachlorogoldsäure mit Tetraoctylammoniumbromid bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C auf Siliciumdioxid abgeschieden werden.[69]

Neben der Struktur, der Größe und der Oxidationsstufe der Metallnanopartikel spielt für deren katalytische Aktivität die Natur der Trägermaterialien eine wichtige Rolle. Daher soll abschließend kurz auf einige wichtige Aspekte zu dieser Thematik eingegangen werden. Als Trägermedien haben sich unterschiedliche Metalloxide und kohlenstoffbasierte Materialien durchgesetzt. Die Eigenschaften können je nach Struktur stark variieren. So können verschiedene Modifikationen basierend auf der Kristallstruktur wie beispielsweise beim Titandioxid auftreten.[70] Ferner können insbesondere Kohlenstoffoberflächen vielseitige Strukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften aufweisen.<sup>[71]</sup> Neben der elektronischen Struktur wie der Bandlücke von Trägermaterialien<sup>[72-73]</sup> kann beispielsweise die Acidität beziehungsweise Basizität der Oberfläche die Aktivität von Materialien verändern.<sup>[74-75]</sup> Trägermedien können außerdem durch Dotierung mit Bor, Pnictogenen, Chalkogenen oder Halogenen gezielt in ihrer Charakteristik beeinflusst werden.[76-77] Besondere Bedeutung kommt dabei dem Einbau von Stickstoff zu,<sup>[78-79]</sup> mit dem sich vorteilhafte Eigenschaften wie eine stärkere Anbindung der Metallnanopartikel an die Oberfläche und die damit verbundene Stabilisierung und Verhinderung des Zusammensinterns der Partikel,<sup>[80-82]</sup> eine verbesserte katalytische Aktivität<sup>[83-86]</sup> oder die gezielte Induktion des Wachstums und damit bessere Verteilung von Metallnanopartikeln auf dem Trägermedium<sup>[87-89]</sup> verbinden. Alternativ zu den verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen können ebenfalls Polymere als Trägermaterialien genutzt werden, deren funktionelle Gruppen die gleiche Wirkung wie eine Dotierung von Kohlenstoffoberflächen entfalten können.<sup>[90]</sup>

#### 3.2 Metallkomplexe zur Synthese von Nanopartikeln

#### 3.2.1 Synthese von Phenanthrolinkomplexen

Wie im einleitenden Abschnitt beschrieben, wurden von der Arbeitsgruppe um Beller seit einigen Jahren sehr erfolgreich Katalysatoren durch die Pyrolyse von geträgerten Metallphenanthrolinkomplexen hergestellt. Die Metallverbindungen wurden im Regelfall *in situ* gebildet und die Trägermaterialien gleichzeitig imprägniert. Es hat sich gezeigt, dass dieses Vorgehen sehr gut auf Salze der frühen Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel anwendbar ist. Die einfache Übertragung auf Edelmetalle ist hingegen nicht möglich, da sich die analogen Komplexverbindungen nicht spontan bilden. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde in der Masterarbeit des Autors der Ansatz entwickelt, die entsprechenden Edelmetallverbindungen separat herzustellen und zu isolieren.<sup>[91]</sup> Anschließend wurden die so erhalten Metallkomplexe zur Imprägnierung unterschiedlicher Träger eingesetzt. In den folgenden zwei Abschnitten werden die Erfahrungen bei der Synthese von Phenanthrolin- beziehungsweise Dicyanamidkomplexen erläutert, die im Rahmen dieser Arbeit zu diesem Zweck dargestellt wurden. Die Experimente wurden auf die Metalle der fünften Periode der achten Nebengruppe beschränkt.

Metallkomplexe die 1,10-Phenthrolin als Liganden und Ruthenium, Rhodium oder Palladium als Zentralatom enthalten, sind seit längerer Zeit bekannt. Bei der Synthese konnte daher auf Literaturvorschriften zurückgegriffen werden. Als Zielverbindung für eine Rutheniumvorstufe zur Synthese neuer geträgerter Nanopartikel wurde der Komplex 1 in Schema 1 (Seite 8) identifiziert. Dieser konnte durch Umsetzung von Ruthenium(III)-chlorid in DMF mit einer stöchiometrischen Menge an 1,10-Phenanthrolin erhalten werden, wobei das Ruthenium in der erhaltenen Verbindung formal zweifach positiv geladen ist.<sup>[92-93]</sup> Die Reduktion des Rutheniums geht vermutlich mit dem Zerfall des DMF zu Dimethylamin und Ameisensäure und deren anschließenden Oxidation zu Kohlenstoffdioxid einher. Nach Entfernung des DMF konnte der Komplex in Dichlormethan nahezu quantitativ gefällt werden. Uberschüssiges Phenanthrolin wurde durch Waschen mit Ethylacetat entfernt. Der

blutrote Komplex, der in feinen Plättchen kristallisierte und ein charakteristisches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte,<sup>[93]</sup> enthielt schwankende Mengen an Kristallwasser. Neben einer Auflistung der Signale im NMR-Spektrum finden sich die Ergebnisse der Elementaranalyse im Anhang (Seite 107) wieder.

$$\begin{array}{c} \operatorname{RuCl_{3}} \cdot n \operatorname{H_{2}O} + 3 \operatorname{phen} & \xrightarrow{\operatorname{DMF}} & [\operatorname{Ru}(\operatorname{phen})_{3}]\operatorname{Cl_{2}} \cdot n \operatorname{H_{2}O} \\ & 1 \\ \operatorname{RhCl_{3}} \cdot n \operatorname{H_{2}O} + 3.3 \operatorname{phen} & \xrightarrow{\operatorname{EtOH/H_{2}O}} & [\operatorname{Rh}(\operatorname{phen})_{2}\operatorname{Cl_{2}}]\operatorname{Cl} \cdot 3 \operatorname{H_{2}O} \\ & & 2 \\ \operatorname{Pd}(\operatorname{CH_{3}CN})_{2}\operatorname{Cl_{2}}] + 2 \operatorname{phen} & \xrightarrow{\operatorname{DMF}} & [\operatorname{Pd}(\operatorname{phen})\operatorname{Cl_{2}}] \operatorname{bzw.} & ([\operatorname{Pd}(\operatorname{phen})_{2}]\operatorname{Cl})_{2}[\operatorname{Pd}_{2}\operatorname{Cl_{6}}] \\ & & 3 & 4 \end{array}$$

Schema 1: Syntheserouten zur Darstellung von Phenanthrolinkomplexen von Ruthenium, Palladium und Rhodium zur Imprägnierung von Trägermaterialien.

Bei der Darstellung eines geeigneten Rhodiumkomplexes wurde auf die fundierten Untersuchungen von Gillard *et al.* zurückgegriffen.<sup>[94]</sup> Ursprünglich sollte hier ebenfalls ein Komplex mit drei Phenanthrolineinheiten entsprechend der zitierten Synthesebeschreibung hergestellt werden, wobei auf eine Fällung mit Perchlorsäure mit Blick auf die anschließende Pyrolyse verzichtet wurde. Statt eines Komplexes mit drei Phenanthrolinliganden konnte jedoch nach der Umsetzung von Rhodium(III)-chlorid in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol unter Zugabe von Hydrazinhydrat zur Beschleunigung der Reaktion hauptsächlich der gelbe Komplex **2** isoliert werden. Die Bildung des orangen Trisphenanthrolinokomplexes erfolgte nur zu einem geringeren Anteil. Der reine Komplex **2** konnte dabei durch Umkristallisation in Ethanol nach Entfernung des ursprünglichen Lösungsmittelgemisches erhalten werden. In einem späteren Ansatz wurde wie in der Literatur beschrieben die Reaktionszeit vermindert, um gezielt Komplex **2** zu erhalten.<sup>[94]</sup> Dieser wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Elementaranalyse charakterisiert (Anhang, Seite 107). Einige kristallographische Daten finden sich in der Literatur.<sup>[95]</sup>

Die Art der gebildeten Palladium-Phenanthrolin-Komplexe ist stark abhängig von den Reaktionsbedingungen, wobei sich unlösliche Verbindungen bilden können, wie es bei einfachen Palladiumorganylen häufig zu beobachten ist.<sup>[96]</sup> Entsprechende Verbindungen sind in der Literatur ausführlich beschreiben worden, wobei die Synthese häufig ausgehend von Palladium(II)-chlorid in Acetonitril erfolgte.<sup>[97-98]</sup> Da bekannt ist, dass sich die Zielverbindungen gut in DMF lösen, wurde für die Darstellung ebenfalls DMF als Reaktionsmedium gewählt.<sup>[99]</sup> Gleichzeitig wurde Bis(acetonitril)dichloridopalladium(II) anstelle von Palladium(II)-chlorid als Ausgangsverbindung gewählt, da sich Erstgenanntes häufig leichter löst. Um einen phenanthrolinreichen Komplex zu erhalten, wurden zwei Äquivalente Phenanthrolin als Edukt eingesetzt. Der aus der Reaktionslösung ausfallende, nadelförmige, orange Feststoff, hatte entsprechend der Elementaranalyse die Zusammensetzung des Komplexes **3** (Anhang, Seite 108). Da dieser nur in heißem DMF und bei Raumtemperatur etwas in DMSO und wenig in Acetonitril löslich war, könnte es sich entsprechend der Untersuchungen von Ragaini *et al.* ebenfalls um die Verbindung **4** handeln.<sup>[96]</sup> Möglicherweise steht **3** jedoch in Lösung im Gleichgewicht mit **4**, denn die erhaltenen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Anhang, Seite 108) waren in Übereinstimmung mit den Literaturdaten für **3**.<sup>[99]</sup> Kristallographische Daten für **3** sind an anderer Stelle publiziert worden.<sup>[98]</sup>

#### 3.2.2 Synthese von Dicyanamidkomplexen

Im Gegensatz zu den Phenanthrolinkomplexen von Ruthenium-, Rhodium- oder Palladium ist über die Koordinationsverbindungen mit Dicyanamidionen als Liganden nur wenig bekannt.<sup>[100-101]</sup> Gleichzeitig stellt das Dicyanamidion einen stickstoffreichen, kostengünstigen Ligand dar. Daher wurde untersucht, ob Dicyanamidkomplexe von Ruthenium, Rhodium und Palladium leicht zugänglich hergestellt werden können. Köhler *et al.* beschrieben die Synthese von Natrium(tertrakisdicyanamido)palladat(II) ausgehend von Silberdicyanamid und Natriumtetrachloridopalladat(II) in Aceton.<sup>[101]</sup> Diese einfache Strategie aufgreifend, wurde Silber- oder Natriumdicyanamid mit den Metallchloriden (Schema 2, oben) beziehungsweise den Natriumchloridometallaten umgesetzt (Schema 2, unten). Das Silberdicyanamid<sup>[102]</sup> sowie die dafür notwendigen Edelmetallchloridokomplexe<sup>[103-105]</sup> wurden nach bekannten, teilweise modifizierten Literaturvorschriften hergestellt.

 $\begin{array}{c} MCI_{n} + n Ag(N(CN)_{2}) & \xrightarrow{Aceton} & M(N(CN)_{2})_{n} + n AgCI \\ RT & MCI_{n} + n Na(N(CN)_{2}) & \xrightarrow{EtOH/H_{2}O} & M(N(CN)_{2})_{n} + n NaCI \end{array}$ 

$$Na_m[MCI_n] + n Ag(N(CN)_2) \xrightarrow{Aceton o. THF} Na_m[M(N(CN)_2)_n] + n AgCI$$

**Schema 2**: Syntheserouten zur Darstellung von Dicyanamidkomplexen von Ruthenium, Palladium und Rhodium in Anlehnung an Köhler *et al.*<sup>[101]</sup> (M = Ru, Pd, Rh). Oben: Umsetzung von Metallchloriden mit einer Dicyanamidquelle. Unten: Umsetzung von Chloridometallaten mit Silberdicyanamid.

Unglücklicherweise konnten auf diese Weise keinerlei lösliche Komplexe erhalten in werden, die im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum charakteristische Signale um 120 ppm<sup>[101]</sup> zeigten. Im Fall von Ruthenium wurde stattdessen bei der Umsetzung von Rutheniumchlorid (Schema 2, oben) ein metallisch glänzendes Pulver und bei der Verwendung des Chloridokomplexes (Schema 2, unten) ein brauner Feststoff erhalten. Durch eine drastische Erhöhung der Scananzahl bei der Aufnahme des NMR-Spektrums konnte in diesem Fall ein sehr schwaches Signal bei 125.3 ppm erhalten werden, bei dem es sich um den gesuchten Rutheniumkomplex gehandelt haben kann. Der Anteil war im Vergleich zu den weiteren Signalen jedoch so gering, dass das Gemisch vermutlich hauptsächlich aus Rutheniumchlorid und Natriumdicyanamid bestand. Die Elementaranalyse des gelborangen Feststoffs, der durch die Reaktion von Natriumhexachloridorhodat mit Silberdicyanamid erhalten wurde, lässt einen ähnlichen Schluss im Fall von Rhodium zu. Interessanterweise konnte entsprechend der oben erwähnten Vorschrift von Köhler et al. (Schema 2, unten) ebenfalls kein Natrium(tertrakisdicyanamido)palladat(II) gewonnen werden. Möglicherweise kann das auf den Einsatz von Bis(acetonitril)dichloridopalladium(II) zur Synthese der Ausgangsverbindung und der damit verbundenen Anwesenheit von Acetonitril im Reaktionsgemisch zurückgeführt werden. Bei der Umsetzung der genannten Palladiumverbindung mit Natriumdicyanamid (Schema 2, oben) wurde ein bräunlichoranger, gallertartiger Niederschlag erhalten, bei dem es sich vermutlich um Palladium(II)-dicyanamid handelte, was in Übereinstimmung mit der Beschreibung Literatur ist.<sup>[101]</sup> Der nach dem Trocknen erhalten Feststoff war jedoch in gängigen Lösungsmitteln unlöslich und daher für die Anwendung zur Imprägnierung von Trägermaterialien ungeeignet.

Auf Grundlage der diskutierten Ergebnisse, wurde von weiteren Versuchen zur Synthese von Dicyanamidkomplexen abgesehen. Neben dem offensichtlichen Fehlschlagen der Synthesestrategie waren dafür die zu erwartende geringe Verwendbarkeit der erhaltenen Verbindungen und die Schwierigkeiten bei deren Charakterisierung bei einer angenommen geringen Löslichkeit ausschlaggebend.

#### 3.3 Darstellung und Anwendung der geträgerten Nanopartikel

#### 3.3.1 Darstellung durch Pyrolyse oder Reduktion

Die Mehrheit der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten heterogenen Katalysatoren wurde auf Basis der bereits eingangs erwähnten Strategie hergestellt, die in der Arbeitsgruppe von Beller ursprünglich für cobalt- und eisenhaltige Materialien entwickelt wurde.<sup>[38-39]</sup> Dabei werden in einem Schritt in Ethanol ein Metallacetat und der Ligand zur Reaktion gebracht und das Trägermaterial imprägniert. Auf diese Weise wurden vor allem Cobalt(II)-acetat mit 1,10-Phenanthrolin auf verschiedene Trägermedien aufgebracht und anschließend im Argonstrom bei 800 °C pyrolysiert (Schema 3, oben). Für die Carbamatsynthese (Kapitel 5) wurden die auf Kohle geträgerten Cobaltnanopartikel in der Weise modifiziert, dass sie in einem Gemisch aus Butanol und Phosphorsäure erhitzt wurden, um Cobaltphosphatstrukturen auf der Oberfläche zu erzeugen. Daneben wurden Phenanthrolinkomplexe von Ruthenium, Rhodium und Palladium als Katalysatorvorstufen eingesetzt. Diese wurden jedoch wie im vorherigen Abschnitt diskutiert nicht *in situ* dargestellt, sondern zuvor nach Literaturvorschriften separat synthetisiert und isoliert. Die so erhaltenen Komplexe wurden in Ethanol (für die Ruthenium- und Rhodiumkomplexe) oder DMF (für den Palladiumkomplex) gelöst und anschließend die Trägermaterialien zugegeben. Analog zu den Cobaltkatalysatoren erfolgte die Calcinierung bei 800 °C im Argonstrom (Schema 3, Mitte). Für die Hydrierung von Aromaten wurden zusätzlich Rutheniumkatalysatoren mit einer anderen Strategie hergestellt. Dazu wurde basisches Magnesiumcarbonat mit Rutheniumchlorid imprägniert. Das so erhaltene Material wurde entweder direkt im Wasserstoffstrom bei 300 °C reduziert, bei 800 °C im Argonstrom pyrolysiert oder zunächst bei 800 °C im Argonstrom pyrolysiert und anschließend reduziert (Schema 3, unten).

$$[Ru(phen)_{3}]Cl_{2} + Träger \xrightarrow{1) EtOH, 60 \ ^{\circ}C} Ru/phen@Träger$$

$$[Rh(phen)_{2}Cl_{2}]Cl + Träger \xrightarrow{1) EtOH, 60 \ ^{\circ}C} Rh/phen@Träger$$

$$[Pd(phen)Cl_{2}] + Träger \xrightarrow{1) DMF, 120 \ ^{\circ}C} Pd/phen@Träger$$

 $RuCl_{3} + MgCO_{3} \xrightarrow{EtOH, 60 \ ^{\circ}C} RuCl_{3}@MgCO_{3} \xrightarrow{Ar, 800 \ ^{\circ}C} Ru/Mg(OH)_{2}@MgO$   $1) Ar, 800 \ ^{\circ}C \xrightarrow{Pu/Mg(OH)_{2}@MgO}$   $2) H_{2, 300 \ ^{\circ}C} Ru@MgO$   $H_{2 300 \ ^{\circ}C} RuO@MgO$ 

**Schema 3**: Syntheserouten zur Darstellung von geträgerten Metallnanopartikeln durch Pyrolyse beziehungsweise Reduktion. Oben: Bildung des Cobaltphenanthrolinkomplexes *in situ* und parallele Imprägnierung des Trägers. Mitte: Imprägnierung des Trägers mit zuvor isoliertem Metallkomplex. Unten: Darstellung von Rutheniumnanopartikeln auf magnesiumhaltigen Trägern.

Entsprechend der unterschiedlichen Synthesestrategien konnten verschiedene geträgerte Metallnanopartikel von Elementen der achten Nebengruppe erhalten werden. Je nach Metall zeigten diese unterschiedliche katalytische Aktivität und fanden verschiedene Einsatzbereiche. So wurden die Cobaltkatalysatoren zur Hydroformylierung, Carbamatsynthese und Olefinhydrierung (Kapitel 4, 5 und 6), die Rutheniumnanopartikel zur Hydrierung von Aromaten (Kapitel 7) und die rhodiumhaltigen Materialien zur Hydroformylierung (Kapitel 4) eingesetzt. Für die heterogenen Palladiumkatalysatoren wurde noch keine zufriedenstellende Anwendung identifiziert. Möglicherweise können diese ebenfalls zur Carbamatsynthese eingesetzt werden (Kapitel 5).

Die pyrolysierten Katalysatoren wurden nach folgender Systematik benannt: *Metall/Ligand@Träger*. Gegebenenfalls wurde eine Modifizierung nach dem Trägermaterial mit einem Bindestrich angefügt. Zur Unterscheidung der Rutheniumnanopartikeln zur Aromatenhydrierung wurde versucht, die chemische Natur der Spezies nach folgender Nomenklatur wiederzugeben: *Metallspezies/Matrix@Träger*. Im Katalysatorenverzeichnis im Anhang (Seite 100) sind alle im Rahmen der Arbeit besprochenen Materialien mit ihrer genauen Bezeichnung, den in Laborbücher, Berichten und Vorträgen verwendeten Synonymen und einer Kurzbeschreibung aufgeführt.

#### 3.3.2 Plasmamodifizierung und Darstellung durch Plasmacalcinierung

In Ergänzung zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Katalysatorsynthesen wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit dem Arbeitskreis von Brüser unterschiedliche Cobaltkatalysatoren nach ihrer Pyrolyse mit verschiedenen Niedertemperaturplasmen behandelt, um die Oberflächen zu modifizieren. Jüngste Studien zu diesem Thema unterstreichen mögliche Vorteile solcher Katalysatoren.<sup>[106]</sup> Neben der Modifizierung von bereits pyrolysierten Materialien wurden mit Metallvorstufen imprägnierte Trägermedien mit Plasma behandelt, um sie auf diese Weise anstelle der thermische Pyrolyse zu calcinieren und Katalysatoren mit neuen Strukturen und Eigenschaften zu gewinnen.

Zur Erzeugung von Niedertemperaturplasmen werden Gasgemische bei stark vermindertem Druck hohen elektrischen Feldstärken ausgesetzt, wodurch die Gasatome oder -moleküle ionisiert werden. Die Eigenschaften solche Plasmen können durch unterschiedliche Parameter wie Reaktorgeometrie, Partialdrücke oder der Stärke des elektrischen Feldes beeinflusst werden. Ferner können bei der Bearbeitung einer Probe die Dauer der Plasmabehandlung und die Entfernung der Probe zur Elektrode variiert werden, um unterschiedliche Effekte zu erzielen.

Im Katalysatorenverzeichnis im Anhang (Seite 100) findet sich eine Ubersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wieder, die durch Plasmamodifizierung verändert oder durch Plasmacalcinierung erzeugten wurden. Die Nomenklatur erfolgte analog zu der im vorherigen Abschnitt diskutierten Variante für modifizierte Katalysatoren: *Metall/Ligand@Träger-Plasmabedingungen*. Diese Materialien wurden in der Hydroformylierung getestet (Kapitel 4). Sie zeigten jedoch keine vorteilhaften Eigenschaften und in einigen Fällen konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden, weswegen sie nur eine untergeordnete Rolle in dieser Arbeit spielen. Für zukünftige Anwendungen könnte diese Art von Katalysatoren jedoch Vorteile mit sich bringen.

#### 3.4 Charakterisierung der dargestellten Katalysatoren

Zur Charakterisierung heterogener Katalysatoren steht eine große Bandbreite an analytischen Methoden zur Verfügung mit denen unterschiedliche Eigenschaften bestimmt werden können. Nachfolgend werden einige Methoden und die durch sie erhaltenen Aussagen über die Beschaffenheit der untersuchten Materialien erläutert. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die Angaben auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methodik.

Die quantitative Zusammensetzung der heterogenen Materialien konnte mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelt werden. Neben der Verbrennungsanalyse über die der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelanteil quantifiziert werden konnten, wurden Metallgehalte entweder mittels Atomabsorptions- (AAS) oder optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) bestimmt. Sofern notwendig konnte der Phosphoranteil in Feststoffen photometrisch ermittelt werden. Der Masseverlust während der Pyrolyse, der ebenfalls Schlüsse auf die Zusammensetzung der geträgerten Metallnanopartikel zulässt, konnte durch thermogravimetrische Analyse (TGA) simuliert werden. Über die Natur der unterschiedlichen Festkörperphasen konnten Aussagen durch die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) erhalten werden.<sup>[107]</sup> Dazu wurden die Beugungsreflexe von Röntgenstrahlen durch die pulverförmige Probe detektiert. Durch Abgleich mit Einträgen in einer entsprechenden Datenbank konnten die Kristallphasen und die Oxidationsstufe der Metallnanopartikel sowie der Trägermaterialien bestimmt werden. Bei Letztgenannten konnten auf diese Weise Veränderung während der Katalysatorsynthese dokumentiert werden.

Durch die bis hierhin vorgestellten Methoden können vor allem Kenntnisse über die Beschaffenheit des Materials insgesamt gewonnen werden. Besonders wichtig bei der Charakterisierung heterogener Katalysatoren ist die Erfassung der Struktur der Oberfläche, da auf dieser die katalytischen Reaktionen ablaufen. Im Vergleich zum Gesamtmaterial kann die Oberfläche eine deutlich andere Zusammensetzung aufweisen. Diese konnte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt werden.<sup>[108]</sup> Eine Hochrechnung zur quantitativen Analyse der Oberfläche kann prinzipiell ebenfalls im Rahmen der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) erfolgen.<sup>[109]</sup> Bei Erstgenannter können durch die Detektion von äußeren (Photo-)Elektronen, die durch Röntgenstrahlung aus der Probe herausgelöst wurden, Rückschlüsse auf deren Zusammensetzung gezogen werden.<sup>[108]</sup> Die EDX basiert hingegen auf der Messung der Röntgenfluoreszenz, die sich infolge der Abstraktion von inneren Elektronen einstellt.<sup>[109]</sup>

Die Feinstruktur der Oberfläche der untersuchten Materialien konnte durch STEM untersucht werden, wobei eine Probe mittels eines Elektronenstrahls untersucht und abgebildet wurde.<sup>[109]</sup> Neben der Darstellung der Oberfläche im Hellfeld (BF), bei der im Wesentlichen Elektronen in Transmission gemessen wurden, war eine Untersuchung der Oberfläche durch die Aufnahme der gestreuten Elektronen möglich. Diese wurden durch spezielle ringförmig (annular) um den Elektronenstrahl verteilte Detektoren im annularen Großwinkeldunkelfeld (HAADF) abgebildet. Dadurch ließ sich die Morphologie unterschiedlicher Partikel darstellen. Neben der bereits erwähnten EDX konnten parallel zu den STEM-Aufnahmen durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) weitere Informationen über die elektronische Struktur und damit die Art und Bindung der einzelnen Elemente im Festkörper gewonnen werden.<sup>[110]</sup> Wie der Name nahelegt, wird bei dieser Spektroskopiemethode der Energieverlust monoenergetischer Elektronen infolge der Wechselwirkung mit der Probe analysiert.

Die Charakterisierung der dargestellten geträgerten Metallnanopartikel spielte in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle. Dies liegt in dem hohen Aufwand solcher Studien und dem Fokus der hier beschriebenen Untersuchungen auf der katalytischen Aktivität der Materialien begründet. Ferner wurden manche der verwendeten heterogenen Katalysatoren bereits an anderer Stelle charakterisiert. Dennoch sind einige der hier erstmalig beschriebenen Materialien mit den vorgestellten festkörper-Methoden worden. Die analytischen untersucht Ergebnisse finden sich zusammengefasst im Anhang (Seite 127) wieder. Dort wo es dem Verständnis der Reaktivität der Katalysatoren dient, werden diese Erkenntnisse über die Struktur in den einzelnen Kapiteln kurz im Zusammenhang diskutiert. Es bleibt jedoch insgesamt festzuhalten, dass es zum tiefgreifenden Verständnis der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung der geträgerten Metallnanopartikel noch weiterer Untersuchungen bedarf.

### 4 Reduktive Carbonylierung – Hydroformylierung

#### 4.1 Stand von Forschung und Technik

#### 4.1.1 Bedeutung und Natur der Hydroformylierung

Die Hydroformylierung stellt eine industriell äußerst bedeutende Reaktion dar, bei der Olefine mit Synthesegas zu Aldehyden umgesetzt werden. Auf diese Weise werden jährlich mehr als zehn Millionen Tonnen Aldehyde hergestellt, die entweder direkt etwa als Geruchsstoffe oder mehrheitlich indirekt als Ausgangstoffe für Folgeprodukte wie Weichmacher genutzt werden.[111] Die Hydroformylierung wurde um das Jahr 1938 vom Industriechemiker Otto Roelen zufällig entdeckt und zum Verfahren zur Herstellung von Aldehyden weiterentwickelt.<sup>[112]</sup> Nach Roelen und dem von ihm patentierten Syntheseverfahren »zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen« ist die Hydroformylierung noch heute in der chemischen Industrie vor allem als Oxoprozess bekannt. In dem ursprünglichen Verfahren wurde ein heterogener Cobaltkatalysator aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren eingesetzt, der verschiedene »Aktivatoren« wie Thorium enthielt. Als eigentliche aktive Spezies wurde in der Folgezeit jedoch Cobaltcarbonylhydrid als homogener Katalysator identifiziert. Da dieses nur unter den Reaktionsbedingungen stabil ist, wurde von Adkins das noch heute häufig verwendete Dicobaltoctacarbonyl als Katalysatorvorstufe eingeführt.[113-114] Heute gilt die Hydroformylierung als das bedeutendste homogenkatalytische Verfahren der chemischen Industrie. Neben Carbonylhydridokomplexen auf Cobaltbasis, werden vor allem entsprechende Rhodiumverbindungen eingesetzt.[115]

Darüber hinaus wurden unterschiedliche verwandte metallorganische Verbindungen weiterer Metalle wie Ruthenium, Palladium, Platin, Iridium, Eisen<sup>[116]</sup> oder Osmium<sup>[117]</sup> als Katalysatoren eingesetzt, die jedoch bisher keine technische Bedeutung erlangt haben. Von den genannten Metallen ist Rhodium das bei weitem aktivste, gefolgt von Cobalt, Ruthenium und Iridium, Osmium, Platin, Palladium und zuletzt Eisen.<sup>[115]</sup> Die folgende Darstellung beschränkt sich auf cobalt-, rhodium- und rutheniumkatalysierte Hydroformylierung, da nur Katalysatoren auf Basis dieser drei Metalle im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Nach der Aktivität des eingesetzten Katalysators spielt vor allem dessen Regioselektivität eine entscheidende Rolle für eine potentielle industrielle Nutzung. So sollen in technischen Verfahren häufig aus  $\alpha$ -Olefinen lineare Aldehyde hergestellt werden. Bei der Hydroformylierung einer terminalen Doppelbindung solcher Alkene ist jedoch grundsätzlich entweder die Bildung eines linearen oder verzweigten Aldehyds möglich. Ferner neigen terminale Doppelbindungen aus thermodynamischen Gründen zur Olefinisomerisierung, was die Problemstellung weiter verschärft. Die Regioselektivität lässt sich im Vergleich zur Chemoselektivität kaum durch Temperatur oder Druck beeinflussen. Dagegen hat sich der Einsatz von phosphorhaltigen Liganden bewährt, um die Selektivität und die Aktivität zu verändern.<sup>[118]</sup> Der Einsatz chiraler Liganden zur stereoselektiven Hydroformylierung wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben und teilweise intensiv untersucht, wobei anfänglich vor allem Ligandentypen zum Einsatz kamen, die für die asymmetrische Hydrierung entwickelt wurden.<sup>[119-121]</sup> Da diese in der Rhodiumkatalyse häufig nicht die gewünschten Ergebnisse zeigten, wurden in der Folgezeit andere Liganden entwickelt. Da stereoselektive Hydroformylierung im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung fand, wird auf eine detaillierte Darstellung an dieser Stelle verzichtet.

Die Hydroformylierung mit unmodifiziertem Cobaltcarbonylhydrid verläuft wenig regioselektiv.<sup>[122]</sup> Nach der Modifikation des Katalysators durch den Zusatz von Liganden kann die Selektivität signifikant erhöht werden. Unglücklicherweise sinkt gleichzeitig die Aktivität des Katalysators und die Chemoselektivität verschlechtert sich dahingehend, dass vermehrt Aldehyde zu Alkoholen hydriert werden.<sup>[123]</sup> Als Liganden können verschiedene heterocyclische Phosphine eingesetzt werden (Abbildung 2, Seite 19),<sup>[124-125]</sup> wobei ein Zusammenhang zwischen Brønsted-Basizität beziehungsweise  $\sigma$ -Donor-Stärke der Substituenten am Phosphoratom des Liganden und Aktivität diskutiert wurde.<sup>[126]</sup> Phosphite eignen sich hingegen weniger, da die resultierenden Komplexe nur geringe Aktivität aufweisen.[127] Interessanterweise ist in der Literatur allgemein anerkannt,<sup>[128-130]</sup> dass die Reaktion sowohl mit, als auch ohne Ligand im Wesentlichen nach einem Mechanismus abläuft, der auf Heck und Breslow zurückgeht und bereits 1961 beschrieben wurde (Abbildung 1, Seite 17).<sup>[131]</sup> Technisch wird die Hydroformylierung mit Cobaltkatalysatoren je nach Anwendung bei Temperaturen zwischen 80 °C und 175 °C und Drücken bis zu 300 bar durchgeführt.[111, <sup>132]</sup> Die Cobaltkatalysatoren können am Ende der Reaktion in einem oxidativen Verfahren in wässrigen Cobaltsalzlösungen überführt, von der organischen Produktphase abgetrennt und wieder aufbereitet werden.<sup>[133]</sup> Alternativ wird das saure Cobaltcarbonylhydrid mit Natronlauge versetzt und als Natriumcarbonylcobaltat vom Produktstrom separiert und anschließend mit Schwefelsäure in einer Synthesegasatmosphäre Cobaltcarbonylhydrid wieder frei gesetzt.[132]



**Abbildung 1**: Mechanismus der cobaltkatalysierten Hydroformylierung nach Heck und Breslow in der Darstellung von Cornils.<sup>[134]</sup> Elementarschritte: 1) Bildung des Präkatalysators, 2) Bildung der katalytisch aktiven Spezies, 3) Bildung eines  $\pi$ -Alkenkomplexes durch *side-on*-Koordination des Olefins, 4) Bildung eines  $\sigma$ -Alkylkomplexes, 5) Koordinierung eines Carbonylliganden, 6) Insertion eines Carbonylliganden in die Alkyl-Cobalt-Bindung unter Bildung eines Acylkomplexes, 7) Hydrogenolytische Spaltung des Acylkomplexes unter Freisetzung des Aldehyds und Regenerierung der aktiven Spezies.

Im Vergleich zu Cobaltkatalysatoren besitzen die bekannten Rhodiumkatalysatoren eine deutlich höhere Selektivität und eine etwa tausendfach höhere Aktivität, wodurch die Prozesse bei wesentlich milderen Bedingungen durchgeführt werden können.[135] Seit der Beschreibung von Rhodium-Phosphin-Komplexen zur Hydroformylierung durch Wilkinson et al.<sup>[136]</sup> Mitte der 1960er Jahre, haben sich diese und in der weiteren Entwicklung vor allem Rhodium-Phosphit-Komplexe trotz des im Vergleich zu entsprechenden Cobaltverbindungen deutlich höheren Preises für die Hydroformylierung von kurzkettigen Olefinen durchgesetzt.<sup>[137]</sup> So entwickelten Mitte der 1970er Jahre mehrere Firmen (BASF, Union Carbide, Ruhrchemie, Mitsubishi Chemical Corporation) unabhängig voneinander erste Prozesse, bei denen als Katalysator dreifach mit Triarylphosphinen oder Triarylphosphiten substituiertes Rhodiumcarbonylhydrid eingesetzt wurde.[111, 132] Eine Weiterentwicklung dieser Prozesse stellt das Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren dar, dass im Jahr 1984 erstmals großtechnisch verwirklicht wurde und bei dem typischerweise bei Temperaturen zwischen 110 °C und 130 °C und Drücken von 40 bar bis 60 bar gearbeitet wird.<sup>[132, 138]</sup> Kernpunkt des Verfahrens ist der Einsatz des wasserlöslichen Liganden Tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)-phosphin (TPPTS), der die Verlagerung der katalytischen Reaktion in die wässrige Phase ermöglicht. Dadurch werden die destillative Abtrennung der Produkte und die

Rezyklierung des Katalysators deutlich erleichtert. Die nachträgliche Destillation ist ein Grund dafür, dass die Hydroformylierung langkettiger Olefine in der Regel weiterhin mit Cobaltkatalysatoren erfolgt, da eine Trennung langkettiger Aldehyde von sich während der Destillation zersetzenden Rhodiumkatalysatoren nicht möglich ist.<sup>[132]</sup> Cobaltkatalysatoren sind nicht nur robuster als Rhodiumkomplexe hinsichtlich erhöhter Temperaturen, sondern haben sich auch als resistenter gegenüber Katalysatorgiften erwiesen.<sup>[139]</sup> Ein zum zuvor beschriebenen System analoger Cobalt-TPPTS-Komplex zur Hydroformylierung wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben.<sup>[140]</sup>

Wie bereits oben diskutiert, sind eine Vielzahl von Phosphinen und vor allem Phosphiten und davon abgeleiteten Liganden mit dreiwertigen Phosphorzentren für die rhodiumbasierte Hydroformylierung untersucht worden (Abbildung 2, Seite 19). Phosphite besitzen dabei gegenüber Phosphinen einerseits den Vorteil unempfindlicher gegenüber der Oxidation mit Sauerstoff zu sein. Anderseits stellen sie schwächere  $\sigma$ -Donoren und stärkere  $\pi$ -Akzeptoren dar, wodurch die Elektronendichte am Metallzentrum herabgesetzt sowie die Abspaltung von Carbonylliganden und damit die Bildung der katalytisch aktiven Spezies erleichtert wird. Daher weisen Rhodiumphosphitkomplexe in der Regel eine höhere Produktivität als entsprechende Phosphinkomplexe auf. Anstelle von Phosphiten werden in der Praxis ebenso Phosphonite und Phosphinite eingesetzt. Die Eigenschaften der Liganden können dabei durch elektronische Struktur und Sterik der Substituenten gesteuert werden. So konnten Börner et al. beispielsweise mit monodentaten Phosphoniten interne Olefine selektiv zu n-Aldehyden umsetzen.<sup>[141]</sup> Ähnliches gelang Beller et al. mit fluorhaltigen, elektronenarmen Phosphinen,<sup>[142]</sup> was die häufig zu findende Bandbreite an Liganden in der Literatur für einzelne Anwendungsgebiete unterstreicht. Bidentate Liganden mit sterisch anspruchsvollem Ligandenrückgrat haben durch ihre hohe n-Selektivität technische Bedeutung erlangt.<sup>[143]</sup> Einer der bekannteren Vertreter dieser Stoffklasse ist der Ligand Xantphos (4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen), dessen Reaktivität und hohe Regioselektivität durch gezielte Modifikation des Liganden und der damit einhergehenden Veränderung des Bisswinkels zwischen den zwei Phosphoratomen und dem Metallzentrum beeinflusst werden kann.[144] Daneben sind unterschiedliche tridentate<sup>[145]</sup> und tetradentate Ligandensysteme<sup>[146-147]</sup> in der Literatur beschrieben worden.



tetradentates Phosphoramidit

**Abbildung 2**: Unterschiedliche phosphorhaltige Liganden(-klassen) zur Hydroformylierung mit Cobalt-, Rhodium- oder Rutheniumkomplexen: ein limonenbasiertes Phosphin,<sup>[124]</sup> ein Phoban,<sup>[125]</sup> Xantphos,<sup>[144]</sup> wasserlösliches TPPTS,<sup>[132]</sup> ein monodentates Phosphonit,<sup>[141]</sup> Iphos,<sup>[142]</sup> ein tetradentates Phosphoramidit,<sup>[146]</sup> ein Imidazolylphosphin<sup>[148]</sup>.

Im Allgemeinen wird die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mechanistisch analog zur cobaltkatalysierten beschrieben, was IR-Studien nahe legen.<sup>[149-150]</sup> In der Literatur findet sich jedoch kein allgemein anerkannter Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung.<sup>[111, 135]</sup> Als einer der Hauptdeaktivierungswege wird die Zersetzung der Liganden unter Bildung inaktiver Spezies wie mehrkerniger Rhodiumkomplexe beschrieben.

Neben Cobalt- und Rhodiumverbindungen wurden Rutheniumkatalysatoren für die Hydroformylierung untersucht. Im Gegensatz zu Rhodiumkomplexen zeichnen sich entsprechende Rutheniumspezies durch einen deutlich niedrigeren Preis aus.<sup>[116]</sup> Interessanterweise wurde die rutheniumkatalysierte Hydroformylierung von Wilkinson et al. im selben Jahr beschrieben wie die rhodiumkatalysierte.<sup>[151]</sup> Im direkten Vergleich hat sich Erstgenannte jedoch als weniger produktiv sowie als weniger chemoselektiv und regioselektiv herausgestellt,[152-153] weswegen die Hydroformylierung mit Rutheniumkatalysatoren bis heute keine technische Anwendung gefunden hat und in der akademischen Forschung weniger Beachtung fand.<sup>[111]</sup> Entgegen den zuvor erläuterten Mechanismen sind in der Literatur anhand von Experimenten mit unterschiedlichen Rutheniumverbindungen verschiedene Katalysezyklen beschrieben worden. Darunter sind Mechanismen für unterschiedliche einkernige Komplexe als aktive Spezies<sup>[154-155]</sup> wie solche für mehrkernige Spezies.<sup>[156-157]</sup> Ein grundsätzliches Problem von Rutheniumkatalysatoren in der Hydroformylierung ist die Hydrieraktivität solcher Verbindungen, was zur Bildung von Alkanen führt.<sup>[158]</sup> Diese Eigenschaft kann andererseits gezielt zur reduktiven Hydroformylierung zur Synthese von Alkoholen aus Olefinen genutzt werden.<sup>[159]</sup>

Als Katalysatorvorstufen eigenen sich sowohl Ruthenium(0)-, als auch kationische Verbindungen höherer Oxidationsstufen.<sup>[151, 160]</sup> Neben einfachen Arylphosphinen Cyclopentadienylliganden<sup>[161]</sup> Carboxylatliganden<sup>[162]</sup> wurden und intensiver untersucht. Bei Letztgenannten wurde eine Zunahme der Aktivität mit der Brønsted-Acidität der korrespondierenden Säure diskutiert.<sup>[163]</sup> Eine hohe Regioselektivität konnte mit Imidazolylphosphinen erreicht werden, wobei die Polarität des Lösungsmittels und das Liganden-Metall-Verhältnis entscheidenden Einfluss auf die Produktivität des Katalysators hatten.<sup>[148, 164]</sup> Wie bereits für Cobalt und Rhodium beschrieben, existiert der korrespondierende Ruthenium-TPPTS-Komplex in analoger Weise, weist jedoch eine geringere Aktivität auf.<sup>[165]</sup> Eine Selektivitätssteigerung konnte durch den Einsatz des einfach sulfonierten Phosphinanalogon erreicht werden.<sup>[166]</sup> Neben den genannten monodentaten Liganden wurde eine Bandbreite bi-[167] und multidentater Liganden<sup>[168]</sup> untersucht, darunter Xantphos.<sup>[169]</sup> Interessanterweise können nicht nur phosphorhaltige Liganden zur Darstellung geeigneter Ruthenium-
verbindungen genutzt werden,<sup>[170-171]</sup> was sich am Beispiel der Hydroformylierung mit Hilfe von Ruthenium-Ethylendiaminacetat-Komplexen in der wässrigen Phase manifestiert.<sup>[172]</sup>

#### 4.1.2 Ansätze zur heterogenen Hydroformylierung

Die bis hierhin erläuterten Verfahren zur Hydroformylierung basieren auf homogenen Katalysatoren, die wie oben beschrieben durch aufwändige chemische Verfahren oder Destillation von den Produkten abgetrennt werden müssen. Der Einsatz von stabilen heterogenen Katalysatoren würde den apparativen Aufwand sowie den für die Prozessführung deutlich reduzieren, da diese durch einfache Verfahren abgetrennt werden können. Des Weiteren könnten je nach Art des eingesetzten Katalysators die Kosten durch Verzicht auf kostenintensive Phosphorliganden oder bestimmte Metallspezies reduziert werden. Zudem würde die aufwändige Aufarbeitung der verbrauchten phosphor- und rhodiumhaltigen Katalysatorabfälle entfallen. Mithin bietet eine heterogene Hydroformylierung großes ökonomisches, wie ökologisches Potential. Aus diesem Grund konzentrierten sich die experimentellen Arbeiten im Rahmen dieser Arbeit auf die Erforschung der heterogenen Hydroformylierung. In diesem Bereich gegeben werden.

Die grundsätzlichen Probleme einer heterogenen Hydroformylierung sind die zu erwartende geringere Produktivität entsprechender Katalysatoren im Vergleich zu homogenen, die Selektivität der Systeme sowie die Langzeitstabilität der Katalysatoren. Letzteres stellt die größte Herausforderung dar, da in Anwesenheit von Synthesegas an der Oberfläche gebundene Metalle leicht in Form ihrer im Reaktionsmedium häufig gut löslichen Metallcarbonyle in dieses übergehen. Vor allem dieses »Ausbluten« der Katalysatoren hat den technischen Einsatz heterogener Katalysatoren zur Hydroformylierung bisher verhindert, deren Einsatzzeit im Reaktor aus Gründen der Wettbewerbsfähigkeit mindestens 8.000 Stunden betragen müsste.<sup>[111]</sup> Vor diesem Hintergrund sind in den letzten Jahrzehnten verschiedene Strategien entwickelt worden, um heterogene oder immobilisierte Katalysatoren für die Hydroformylierung zu erhalten.<sup>[173-176]</sup>

Ein häufig untersuchter Ansatz ist die Anbindung homogener Katalysatoren an anorganische oder organische Trägermaterialien. So wurden bereits in den 1980er Jahren von Hanson *et al.* Zeolithe als Träger von Rhodiumorganylen getestet, die jedoch stark ausbluteten.<sup>[177]</sup> Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte Ionentauscher zur Immobilisierung von Rhodium-TPPTS-Komplexen.<sup>[178]</sup> Eine weitere Variante zur Immobilisierung des Rhodium-TPPTS-Komplexes wurde in jüngerer Zeit von Jasra et al. beschrieben, die diese katalytische aktive Verbindung in Hydrotalcit einschlossen und den erhaltenen Katalysator mehrfach wiederverwenden konnten.<sup>[179]</sup> Van Leeuwen berichtete 1999 von einem silicatgeträgerten Rhodiumkomplex auf Basis eines Liganden vom Xantphostyp, der unter den gewählten Bedingungen weniger als 1% Rhodium durch Auslaugen verlor.<sup>[180]</sup> In einer neueren Arbeit einer russischamerikanischen Kooperation wurde ein ähnlicher Ansatz verfolgt, wenngleich ein stärkeres Auslaugen des Katalysators beobachtet wurde.<sup>[181]</sup> Ein ebenfalls auf Silica geträgerter Katalysator zur asymmetrischen Hydroformylierung, der das gleiche Konzept verfolgt, wurde von der Arbeitsgruppe um Landis vorgestellt.<sup>[182]</sup> Mit der Hydroformylierung von Propylen in der Gasphase mit Hilfe eines in einem Kohlenstoffnanoröhrchen eingeschlossenen Rhodiumkatalysators wurde ein weiterer Trägermaterialtyp beschrieben.<sup>[183]</sup> Die Umsetzung von 1-Octen zu Aldehyden in der Flüssigphase gelang ebenfalls mit unterschiedlichen Rhodiumkomplexen, die auf (funktionalisierten) Aktivkohlen verankert wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Auslagen der Katalysatoren stark von der Art der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial abhängt.<sup>[184-185]</sup> Ferner wurde für die heterogene Hydroformylierung vermittelt durch auf Molsiebe geträgerte Katalysatoren der Einsatz alternativer Reaktionsmedien wie überkritisches Kohlenstoffdioxid erwogen. Jedoch wurde hier wie in den meisten Beispielen zuvor ein Ausbluten des Katalysators beobachtet.<sup>[186]</sup> Neben den genannten Rhodiumverbindungen wurden unterschiedliche Rutheniumkomplexe mit stickstoffhaltigen heterocyclischen Liganden auf anorganischen Trägermaterialien aufgebracht und zur Hydroformylierung eingesetzt, wobei ein Metallaustrag nicht verhindert werden konnte.[187-188] Ähnlich verhalten sich in Polyvinylpyridin eingekapselte Rutheniumkatalysatoren.<sup>[189]</sup> In der Literatur findet sich darüber hinaus ein Beispiel eines geträgerten »linearen Rutheniumpolymers« der Arbeitsgruppe um Haukka.<sup>[190]</sup> Insgesamt bleibt festzuhalten, dass trotz vielfältiger Ansätze und jahrzehntelanger Forschung durch die Bindung katalytisch aktiver Metallkomplexe an Trägermaterialien im Sinne einer technischen Anwendung bisher kein stabiler, heterogener Katalysator erhalten werden konnte.

Die Synthese (poröser) organischer Ligandenpolymere, bei denen die Monomere entsprechende funktionelle Gruppen tragen, um Metallzentren zu binden, ist eine neuere Strategie der Heterogenisierung von Hydroformylierungskatalysatoren. Erste Ansätze zur Synthese von Ligandenpolymeren zur Hydroformylierung stammen von den Arbeitsgruppen um Stille<sup>[191]</sup>, Andersson<sup>[192-193]</sup> und van Leeuwen,<sup>[194]</sup> wenngleich Letztgenannte die erhaltenen Polymere zusätzlich auf Siliciumdioxid trägerten. Poli *et al.* stellten lineare polymere Liganden für die homogene Hydroformylierung her.<sup>[195-</sup>

<sup>196]</sup> Mit der Entwicklung von unlöslichen, porösen organischen Ligandenpolymeren (POL) zur heterogenen Hydroformylierung haben sich Ding et al. in den letzten Jahren besonders hervorgetan.<sup>[197]</sup> Die POL-Systeme wurden dabei auf Basis von Phosphinmonomeren mittels radikalischer Polymerisation hergestellt, wobei die Quervernetzung durch Vinylstyrylsubstituenten am Ligandenrückgrat erfolgte. Die mit Rhodium beladenen Liganden wiesen exzellente Aktivitäten und Selektivitäten auf und zeigten sich hinsichtlich des Ausblutens resistent, sodass sie mehrfach wiederverwendet werden konnten. Neben mono-[197] und bidentaten Arylphosphinen[198] konnten auf diese Weise Rhodium-Phosphite<sup>[199]</sup> erfolgreich immobilisiert werden. Darüber hinaus konnte mit einem geeigneten Phosphin-Phosphit-Copolymer ein kontinuierlicher Betrieb einer Anlage zur Gasphasenhydroformylierung über einen Zeitraum von 1.000 Stunden erreicht werden.<sup>[200]</sup> Der gleichen Arbeitsgruppe gelang mit einem POL auf Basis des chiralen Liganden BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-naphthyl) die asymmetrische Hydroformylierung von Styrol.<sup>[201]</sup> Mithin stellen die vorgestellten Ergebnisse der Arbeitsgruppe um Ding einen äußerst vielversprechenden Ansatz zur heterogenen Hydroformylierung dar.

Als eine weitere Immobilisierungsstrategie für homogene Katalysatoren zur Hydroformylierung haben geträgerte Flüssigphasen auf Basis nicht flüchtiger (ionischer) Flüssigkeiten (SLP, SILP), in denen katalytisch aktive Spezies gelöst sind, einige Aufmerksamkeit gefunden. Die Idee SLP-Systeme zur Hydroformylierung einzusetzen geht auf Hanson et al. zurück, die Rhodium-TPPTS in einer auf Silica geträgerten wässrigen Phase zur Oxosynthese einsetzten.<sup>[202]</sup> Die breite Beachtung, die ionische Flüssigkeiten in den letzten Jahren gefunden haben, führte zur Entwicklung SILP-Systemen zur Hydroformylierung durch die Arbeitsgruppe von um Wasserscheid. Dabei wurden unterschiedliche anorganische Träger mit einer Lösung Rhodium-Komplexen auf Basis eines Xantphosderivats zur Gasphasenvon Hydroformylierung von Propen und Buten eingesetzt.<sup>[203-205]</sup> Später konnte ein Bisphosphit ebenso erfolgreich als Ligand eingesetzt werden.<sup>[206]</sup> Interessanterweise konnten die Katalysatoren ohne Zusatz einer ionischen Flüssigkeit nach dem gleichen Prinzip eingesetzt werden, wobei sich ein hochsiedender Film aus Aldolkondensaten als Reaktionsmedium bildete.[207] Ein Nachteil der SILP-Systeme ist die Beschränkung auf die Gasphasen-Hydroformylierung, da die Katalysatoren in kondensierter Phase ausgewaschen werden.

Darüber hinaus ist als ein möglicher Ansatz zur Gewinnung heterogener Hydroformylierungskatalysatoren die Herstellung klassischer anorganischer Tränkkatalysatoren zu nennen, bei denen durch geeignete Präparationstechniken Metallnanopartikel auf Trägermaterialien erzeugt werden. In jüngerer Zeit sind als

Unterklasse Materialien fein verteilte Einzelmetallatome eine dieser auf unterschiedlichen Trägern (SAC) in den Fokus gerückt, von denen man sich eine gesteigerte Aktivität erwartet.<sup>[208]</sup> Für die Hydroformylierung wurden unterschiedliche Cobaltnanopartikel, teilweise mit Promotoren durch Calcinierung imprägnierter Träger<sup>[209-210]</sup> oder andere nasschemische Methoden<sup>[211-212]</sup> hergestellt. Dabei hatten sowohl die Konstitution der Träger (Porengröße),<sup>[209]</sup> als auch die der Metallpartikel selbst (Größe, Oxidationsstufe)[209-212] Einfluss auf die katalytische Produktivität der Systeme. Die Aktivität der Materialien wird in der Regel auf die Bildung aktiver homogener Spezies zurückgeführt. Neben Cobalt- sind geträgerte Rhodiumpartikel beschrieben worden, die wiederum durch Calcinierung imprägnierter Träger<sup>[36, 213]</sup> oder weitere nasschemische Methoden<sup>[66]</sup> präpariert wurden. Die Synthese und die damit einhergehende Struktur der Katalysatoren bestimmt wie bei den analogen Cobaltkatalysatoren die Aktivität und Selektivität. Interessanterweise wurde im Gegensatz zu diesen bei einigen Rhodiumkatalysatoren festgestellt, dass diese kein messbares Ausbluten zeigten.<sup>[36, 213]</sup> Trotz der großen Vielfalt an »klassischen« anorganischen Katalysatoren sind diese bisher nur in geringem Ausmaß für die Hydroformylierung eingesetzt worden. Ähnlich wie bei der Anbindung homogener Katalysatoren an Trägermaterialien ist hier die Stabilität der Materialien unter den Reaktionsbedingungen ein kritischer Aspekt für potentielle Anwendungen.

# 4.2 Hydroformylierung mit geträgerten Nanopartikeln

#### 4.2.1 Hydroformylierung mit geträgerten Cobaltnanopartikeln

Die unterschiedlichen geträgerten Metallnanopartikel, die in Kapitel 3 beschrieben wurden, sind auf ihre Aktivität in der Hydroformylierung hin getestet worden. Zusätzlich sind weitere Katalysatoren gleichen Typs auf Basis anderer Übergangsmetalle eingesetzt worden, die in der Arbeitsgruppe von Beller hergestellt wurden. Auf diese Weise wurden Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Rhodium- und Palladiumkatalysatoren untersucht. Dabei zeigten nur die cobalt- und rhodiumhaltigen Materialien Aktivität in der Hydroformylierung. Im Folgenden werden die Ergebnisse der intensiven Studien dieser Reaktion mit geträgerten Cobaltnanopartikeln dargestellt, während im nächsten Abschnitt die Ergebnisse mit den entsprechenden Rhodiumkatalysatoren diskutiert werden.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die zwei Modellsubstrate Neohexen (*tert*-Butylethylen) und *n*-Butylacrylat identifiziert. Aufgrund der Konstitution der Verbindungen können die Doppelbindungen dieser Substrate nicht isomerisieren, was die Untersuchungen erleichterte. Durch den Einsatz von Neohexen sollte mit Hilfe dieses einfachen Olefins mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten die Produktivität der unterschiedlichen Systeme verglichen werden, wobei die Hydroformylierung regioselektiv zum linearen Aldehyd verlaufen sollte. Das elektronisch aktivierte Alken *n*-Butylacrylat wurde ausgewählt, um die Regioselektivität der Katalysatoren an einer terminalen Doppelbindung zu untersuchen. Um einen Überblick über die Aktivität der verschiedenen geträgerten Katalysatoren zu gewinnen, wurden die genannten Edukte bei typischen Hydroformylierungsbedingungen (40 bar Synthesegas, 100 °C) für 18 Stunden umgesetzt. Der klassische homogene Katalysator Dicobaltoctacarbonyl wurde zusätzlich als Vergleichssystem eingesetzt, um dessen Produktivität mit den neuen Cobaltkatalysatoren zu vergleichen und Anhaltspunkte darüber zu erhalten, ob die Reaktion in der flüssigen Phase durch ausgelaugte Cobaltspezies oder an der Oberfläche der Materialien verläuft. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser ersten Versuchsreihe zusammengefasst.

**Tabelle 1**: Ergebnisse der Hydroformylierung von Neohexen und *n*-Butylacrylat mit unterschiedlichen geträgerten Cobaltnanopartikeln und Dicobaltoctacarbonyl. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol Substrat, 1.5 ml Toluol, 1 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt), 40 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 100 °C, 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil aller Aldehyde in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder.

Nr.	Katalysator	Substrat	Umsatz	Ausbeute	Linearität
1	Co2(CO)8	Neohexen	58	51	>99
2	Co/phen@C	Neohexen	53	45	>99
3	Co/phen@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Neohexen	21	13	>99
4	Co/phen@CeO2	Neohexen	4	1	>99
5	Co/phen@SiO2	Neohexen	22	18	>99
6	Co/phen@TiO2	Neohexen	55	38	>99
7	Co2(CO)8	<i>n</i> -Butylacrylat	>99	92	95
8	Co/phen@C	<i>n</i> -Butylacrylat	>99	83	96
9	Co/phen@Al2O3	<i>n</i> -Butylacrylat	28	16	>99
10	Co/phen@CeO2	<i>n</i> -Butylacrylat	8	2	>99
11	Co/phen@SiO2	<i>n</i> -Butylacrylat	81	60	95
12	Co/phen@TiO2	<i>n</i> -Butylacrylat	>99	82	95

Entsprechend des größeren sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppe im Neohexen und der elektronischen Aktivierung der Doppelbindung im *n*-Butylacrylat infolge der Nachbarschaft zur Estergruppe, ist zu erwarten, dass die Reaktion für das unfunktionalisierte Alken langsamer verläuft als für den Acrylsäureester. Dieser Trend zeigte sich deutlich beim Einsatz von Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator. So wurde *n*-Butylacrylat bei vollständigem Umsatz zu 92% zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt, während für Neohexen nur 51% Ausbeute bei 58% Umsatz erhalten

wurden. Die untersuchten geträgerten Nanopartikel folgen qualitativ dem gleichen Reaktivitätstrend. Es zeigten sich jedoch abhängig vom eingesetzten Trägermaterial starke Unterschiede hinsichtlich der Aktivität.

Unabhängig vom eingesetzten Substrat wies der auf Cerdioxid geträgerte Katalysator Co/phen@CeO2 die geringste Aktivität mit 2% (Umsetzung von *n*-Butylacrylat) beziehungsweise 1% (Umsetzung von Neohexen) Ausbeute auf. Für die Hydroformylierung von Neohexen waren Co/phen@Al2O3 und Co/phen@SiO2 ähnlich produktiv mit einer Ausbeute um 15%. Dies galt ebenfalls für Co/phen@C und Co/phen@TiO<sub>2</sub>, die jedoch insgesamt deutlich aktiver waren. Die größte Ausbeute bei dieser Oxosynthese mit geträgerten Cobaltnanopartikeln konnte dabei mit 45% durch den Einsatz von Co/phen@C erreicht werden. Bei der Hydroformylierung von n-Butylacrylat zeigten sich im Wesentlichen die gleichen Trends. Ein Unterschied war hier, dass durch Einsatz von Co/phen@SiO2 eine Ausbeute von 60% erreicht wurde, während mit Co/phen@Al2O3 nur 16% erreicht wurden. Mithin waren beide Katalysatoren nicht gleich produktiv, wie sie es bei der Reaktion von Neohexen gewesen sind. Wie zuvor waren Co/phen@C und Co/phen@TiO2 die aktivsten Materialien wobei jeweils bei vollständigem Umsatz mehr als 80% des Eduktes zu den Aldehyden umgesetzt wurde. Insgesamt konnte somit für die katalytische Aktivität der untersuchten Materialien in der Hydroformylierung in Abhängigkeit von ihrem Trägermaterial die nachfolgende Reihung aufgestellt werden:

$$TiO_2 \approx C > SiO_2 > Al_2O_3 > CeO_2$$

Die im Vergleich zu den Ausbeuten regelmäßig erhöhten Umsatzraten deuteten auf eine verminderte Chemoselektivität hin. In allen untersuchten Fällen stellte die Hydrierung der Olefine zu den entsprechenden Alkanen die hauptsächlich beobachtete Nebenreaktion dar. Die Hydrieraktivität der Katalysatoren wurde im Folgenden ebenfalls untersucht, wie in Kapitel 6 ausführlich dargestellt. Ferner wurde durch Analyse der Komponenten in der Reaktionsmischung mittels GC/MS festgestellt, dass bei der Umsetzung von *n*-Butylacrylat unter den gegeben Bedingungen Dimerisierungsprodukte entstanden.

Es sei erwähnt, dass versucht wurde, neben den durch klassische Calcinierung im Rahmen dieser Arbeit hergestellten geträgerten Cobaltnanopartikeln solche Materialien als Katalysatoren einzusetzen, die durch Plasmacalcinierung oder -modifikation von der Arbeitsgruppe um Brüser im Rahmen eines Kooperationsprojektes erhalten wurden. Der Einsatz der Plasmatechnologie erbrachte jedoch keinerlei Vorteile, sondern wirkte sich nachteilig hinsichtlich der Aktivität der Materialien und der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus. Auf eine umfassende Diskussion dieser Ergebnisse, die im Anhang (Seite 125) zu finden sind, wird daher an dieser Stelle verzichtet.

Wie in Tabelle 2 dargestellt, wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Verlauf der Hydroformylierung am Bespiel des besonders aktiven Katalysators Co/phen@C untersucht. So ist die Aktivität der Katalysatoren stark mit der Temperatur verknüpft. Nach Verringerung der Temperatur von 100 °C auf 85 °C bei der Hydroformylierung von *n*-Butylacrylat sank die Ausbeute deutlich von 83% auf 56% und die Umsatzrate von mehr als 99% auf 73%. Umgekehrt konnte durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 100 °C auf 120 °C für Neohexen die Produktivität gesteigert und bei nahezu vollständigem Umsatz eine ähnliche Ausbeute erhalten werden wie für die Reaktion des Acrylsäureesters bei 100 °C.

**Tabelle 2**: Ergebnisse der Hydroformylierung von *n*-Butylacrylat und Neohexen mit Co/phen@C bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Reaktionsbedingungen A: 1.5 mmol Substrat, 1.5 ml Toluol, 30 bar Syngas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 85 °C, 18 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen B: 1.5 mmol Substrat, 29.5 mg (1 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt) Katalysator, 40 bar Syngas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 100 °C, 18 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen C: 1.5 mmol Substrat, 1.5 ml Toluol, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 40 bar Syngas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 120 °C, 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil aller Aldehyde in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder.

Nr.	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Substrat	Umsatz	Ausbeute	Linearität
1	Co/phen@C	A, 1 mol% Kat.	<i>n</i> -Butylacrylat	73	56	92
2	Co/phen@C	A, 0.66 mol% Kat.	<i>n</i> -Butylacrylat	59	43	94
3	Co/phen@C	A, 0.33 mol% Kat.	<i>n</i> -Butylacrylat	35	17	96
4	Co/phen@C	A, 0.1 mol% Kat.	<i>n</i> -Butylacrylat	11	5	>99
5	Co/phen@C	B, 2 ml Toluol	<i>n</i> -Butylacrylat	>99	79	91
6	Co/phen@C	B, 1.5 ml Toluol	<i>n</i> -Butylacrylat	>99	83	96
7	Co/phen@C	B, 1 ml Toluol	<i>n</i> -Butylacrylat	>99	76	94
8	Co/phen@C	B, 0.5 ml Toluol	<i>n</i> -Butylacrylat	>99	85	95
9	Co/phen@C	B, 1.05 ml <i>n</i> -Butylacrylat	<i>n</i> -Butylacrylat	75	17	96
10	Co/phen@C	В	Neohexen	53	45	>99
11	Co/phen@C	С	Neohexen	98	78	>99

Durch die stufenweise Minderung der eingesetzten Katalysatormenge verringerten sich Umsatz und Ausbeute deutlich. So wurden bei 85 °C anstatt 56% Ausbeute durch den Einsatz von nur noch 10% der ursprünglichen Katalysatormenge lediglich noch 5% des Edukts in Aldehyde umgewandelt. Daneben verminderte sich gleichzeitig die Chemoselektivität deutlich. Die verwendete Lösungsmittelmenge hat hingegen keinen klar erkennbaren Einfluss auf die Ergebnisse. Lediglich beim Verzicht auf ein Lösungsmittel und der Durchführung der Reaktion in reinem *n*-Butylacrylat verringerte sich die Chemoselektivität, während die Ausbeute entsprechend der verhältnismäßig verringerten Katalysatormenge sank. Auf die Regioselektivität der Hydroformylierung hatten die unterschiedlichen diskutierten Reaktionsparameter dagegen kaum Einfluss, wie an der stets oberhalb von 90% liegenden Linearität der erhaltenen Aldehyde in den verschiedenen Experimenten ersichtlich wurde.

Neben den bereits vorgestellten Substraten Neohexen und *n*-Butylacrylat wurden weitere Edukte in Anwesenheit von Co/phen@C als Katalysator in der Hydroformylierung umgesetzt. Als Substrate wurden 1-Octen und Cyclohexen als lineares beziehungsweise cyclisches Alken, Styrol als aromatisches Olefin, Diisobuten und *N*-Vinylphthalimid als industriell relevante Ausgangsstoffe und 1,1-Diphenylethylen als sterisch anspruchsvolleres Alken eingesetzt. Abbildung 3 fasst die Ergebnisse der Hydroformylierung der genannten Stoffe bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und 40 bar Synthesegasdruck zusammen.



**Abbildung 3**: Darstellung verschiedener Substrate für die Hydroformylierung mit Co/phen@C und der erhaltenen Umsatzraten, Ausbeuten und Linearitäten. Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol Substrat, 1.5 ml Toluol, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 40 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 100°C, 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard \*oder mittels <sup>1</sup>H-NMR mit 1,4-Dimethoxybenzol als internem Standard bestimmt. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil aller Aldehyde in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder.

Für das unverzweigte 1-Octen wurde dabei die höchste Ausbeute mit der größten Chemoselektivität aller eingesetzten Substrate erhalten. Je stärker verzweigt die Edukte waren und je mehr sperrige Substituenten in Nachbarschaft zur Doppelbindung vorhanden waren, desto geringer waren die Ausbeute und die Chemoselektivität. Für *N*-Vinylphthalimid und Cyclohexen wurden ebenfalls nur mäßige Umsatzraten und Ausbeuten erreicht. Insbesondere für die aromatischen Olefine Styrol und 1,1-Diphenylethylen war die Hydrierung der Doppelbindung dominant. Entsprechend gering waren hier die Ausbeuten an Aldehyden, wenngleich jeweils mehr als 80% der Ausgangsstoffe umgesetzt wurden. Insgesamt betrachtet eigneten sich die geträgerten Cobaltnanopartikel vor allem für die Hydroformylierung von aliphatischen, linearen, terminalen Olefinen.



**Abbildung 4**: Umsatzraten (dunkle Farben) und Ausbeuten (helle Farben) für die Hydroformylierung von *n*-Butylacrylat mit Co/phen@TiO<sub>2</sub> (rot) und Co/phen@CeO<sub>2</sub> (blau) in Abhängigkeit zur Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol n-Butylacrylat, 1.5 ml Toluol, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 40 bar Synthesegas (CO:H2 = 1:1), 100 °C. Umsatz und Ausbeute wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil aller Aldehyde in Lösung.

Als nächster Aspekt der Untersuchung der neuen Materialien wurden einige grundlegende kinetische Experimente durchgeführt. Für diese Versuchsreihe wurden der aktive Katalysator Co/phen@TiO<sup>2</sup> mit dem am wenigsten produktiven Co/phen@CeO<sup>2</sup> verglichen. Um einen Einblick in den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurde die Reaktionszeit auf sechs oder zwölf Stunden verkürzt oder auf 24 Stunden verlängert und die erhaltenen Ausbeuten und Umsatzraten gemeinsam mit den Ergebnissen für 18 Stunden in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 4). Für Co/phen@TiO<sup>2</sup> war bis zu einer Reaktionszeit von zwölf Stunden eine sich stetig beschleunigende Aktivität zu erkennen. Nach dem Überschreiten dieses Punktes sank die Produktivität in der Art ab, wie es klassischerweise für eine Sättigungskinetik zu erwarten wäre. Nachdem bereits nach 18 Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht war, blieb die Ausbeute an Aldehyden stabil auf einem Niveau von etwa 85%. Co/phen@CeO<sup>2</sup> zeigte hingegen ein deutlich anderes Verhalten: Bis zu einer Induktionsperiode, die mindestens sechs Stunden dauerte, konnte keinerlei katalytische Aktivität festgestellt werden. Erst nach dieser Induktionsperiode wurde kontinuierlich Substrat umgesetzt. Dennoch blieb die Ausbeute nach 24 Stunden auf einem äußerst geringen Niveau von 5%. Die beschriebene Induktionsperiode ist ein Indiz dafür, dass sich der Katalysator unter den Reaktionsbedingungen in der Art verändert, dass erst nach einiger Zeit eine katalytisch aktive Spezies gebildet wird. Gleichzeitig bedeutet dies, dass der ursprünglich eingesetzte heterogene Katalysator keine katalytische Aktivität aufwies.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist das Ausbluten der geträgerten Cobaltnanopartikel, mutmaßlich unter Bildung von Cobaltcarbonylhydrid, welches die eigentlich aktive Spezies darstellen könnte. Ein solches Verhalten wäre nicht ungewöhnlich, wie im einleitenden Abschnitt diskutiert wurde und ist in der Literatur häufig für geträgerte Katalysatoren beschrieben worden.<sup>[184-185, 214]</sup> In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die filtrierten Reaktionslösungen in den Fällen, in denen eine höhere Umsetzung des Alkens zum Aldehyd detektiert wurde, eine gelbbraune Farbe aufwiesen und sich nach einiger Zeit an Luft entfärbten. Dies ist ein deutliches Indiz für das Vorhandensein von Cobaltcarbonylhydrid und davon abgeleiteten Komplexen, die sowohl eine solche Farbe aufweisen, als auch an Luft nicht stabil sind und sich allmählich zersetzen. Ein einfaches Experiment zur Rezyklierung des Katalysators Co/phen@C durch Filtration, bei dem unter den gewählten Bedingungen die Ausbeute von 58% im ersten auf 8% im dritten Zyklus zurückging (Anhang, Seite 125), untermauerte die Annahme des Ausblutens des Katalysators weiter.

Aus diesem Grund sollte in einer weiteren Versuchsreihe die Menge an Cobalt bestimmt werden, die im Verlauf der Zeit von der Oberfläche der Katalysatoren in Lösung geht. Zu diesem Zweck wurden wiederum Co/phen@TiO<sub>2</sub> und Co/phen@CeO<sub>2</sub> sowie zusätzlich Co/phen@C untersucht, um einen Überblick über das Verhalten der verschiedenen Materialien zu gewinnen. Wie bereits bei den kinetischen Untersuchungen wurde die Reaktion dazu nach sechs, zwölf, 18 oder 24 Stunden beendet und der Cobaltgehalt der filtrierten Reaktionslösungen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die flüchtigen Bestandteile der klaren Lösungen unter vermindertem Druck entfernt, die Rückstände mit Königswasser aufgeschlossen und die so mineralisierten wässrigen Lösungen mittels AAS analysiert. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 5 (Seite 31) grafisch veranschaulicht.



**Abbildung 5**: Masse an Cobalt in der Reaktionslösung (linke Ordinate) und Anteil des ausgelaugten Cobalts aus den eingesetzten Katalysatoren (rechte Ordinate) nach der Hydroformylierung von *n*-Butylacrylat mit Co/phen@TiO<sub>2</sub> (rot), Co/phen@C (grün) und Co/phen@CeO<sub>2</sub> (blau) in Abhängigkeit zur Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol *n*-Butylacrylat, 1.5 ml Toluol, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 40 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1). Die Konzentration an Cobalt in den Reaktionslösungen wurde nach Mineralisierung der filtrierten Reaktionsgemische mittels AAS bestimmt.

Es zeigte sich dabei deutlich, dass die Aktivität des Materials mit dem Anteil an ausgelaugtem Cobalt in Verbindung gebracht werden kann. So verharrte die ermittelte Cobaltmenge in den Reaktionslösungen, bei denen Co/phen@CeO2 als Katalysator eingesetzt wurde, unabhängig von der Reaktionszeit analog zu den zuvor diskutierten Umsatzraten und Ausbeuten auf einem äußerst niedrigen Niveau. Deutlich weniger als 5% des Cobalts, des eingesetzten Materials gingen dabei in Lösung. Bei den signifikant aktiveren auf Kohle beziehungsweise Titandioxid geträgerten Cobaltnanopartikeln stieg dagegen die Menge an ausgelaugtem Cobalt bis zum Erreichen einer Reaktionszeit von 18 Stunden an, um anschließend auf dem erreichten Niveau zu verbleiben. Obwohl beide Materialien eine nahezu identische Produktivität aufwiesen (Tabelle 1, Seite 25) war der Anteil an Cobalt, der aus Co/phen@TiO2 auslaugte mehr als doppelt so groß wie bei Co/phen@C. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine einfache Korrelation zwischen der Aktivität in der Hydroformylierung und dem Anteil des gelösten Cobalts nicht möglich ist, worauf Versuche mit einem sehr ähnlichen Katalysator der Arbeitsgruppe von Beller im Rahmen der gleichen Studie ebenfalls hindeuteten.<sup>[215]</sup> Offensichtlich hat das gewählte Trägermaterial und die damit verbundene spezifische Struktur des heterogenen Katalysators nicht nur Einfluss auf die Menge des ausgelaugte Cobalts, sondern auch auf die Aktivität. Dieser Befund legt nahe, dass die Produktivität nicht allein mit der Konzentration an Cobaltcarbonylen in Lösung erklärt werden kann, sondern Oberflächeneffekte die Reaktivität ebenfalls beeinflussten.

In diesem Zusammenhang wurde untersucht, wie die Zugabe der Trägermaterialen zu einer entsprechenden Menge des homogenen Präkatalysators Dicobaltoctacarbonyl, den Verlauf der Hydroformylierung beeinflussen können (Tabelle 3). Interessanterweise verminderten sowohl Kohlenstoff, als auch Cerdioxid die Menge an erhaltenen Aldehyden nicht wesentlich, während durch Zugabe von Silicium- und noch stärker von Titandioxid die Aktivität signifikant zurückging. Dies unterstreicht den Einfluss heterogener Materialien auf den Verlauf der Reaktion.

**Tabelle 3**: Ergebnisse der Hydroformylierung von *n*-Butylacrylat mit Dicobaltoctacarbonyl unter Anwesenheit verschiedener Additive. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol *n*-Butylacrylat, 1.5 ml Toluol, 0.5 mol% Katalysator, 40 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 100 °C, 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil aller Aldehyde in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder.

Nr.	Katalysator	Additiv	Umsatz	Ausbeute	Linearität
1	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	-	>99	95	93
2	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	С	>99	91	93
3	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	CeO <sub>2</sub>	>99	92	93
4	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	SiO <sub>2</sub>	55	30	94
5	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	TiO <sub>2</sub>	35	9	>99

Um den Zusammenhang zwischen Produktivität des Katalysators und der Struktur der Oberfläche zu gewinnen, wurden einige der Materialien mit unterschiedlichen Festkörperanalysemethoden charakterisiert. Einige dieser Ergebnisse finden sich zusammengefasst im Anhang wieder. Ferner ist die Struktur von geträgerten Cobaltnanopartikeln bereits im Rahmen früherer Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Beller beschrieben worden.<sup>[40-42]</sup> Alle untersuchten Partikel bestehen aus metallischem Cobalt, Cobaltoxid oder einem Cobaltkern umgeben von Cobaltoxid. Größere cobalthaltige Phasen können dabei von Graphenschichten unterschiedlicher Dicke umgegeben sein. Durch die weiteren Studien der Materialstruktur konnte kein einfacher Zusammenhang zwischen der Aktivität der Katalysatoren und der vorherrschenden Oxidationsstufe des Cobalts festgestellt werden. Dies gilt ebenso für den Cobaltgehalt an der Oberfläche der Materialien, der nicht in einen einfachen Zusammenhang mit der Produktivität oder mit der dem Grad des Auslaugens des Katalysators zu bringen war. So wurde einerseits festgestellt, dass unmittelbar an der Oberfläche von Co/phen@CeO2 kein Cobalt vorhanden ist, was die niedrige Aktivität und den geringen Grad an ausgelaugtem Cobalt bei diesem System erklärt. Andererseits ist mehr Cobalt an der Oberfläche der Kohle geträgerten Cobaltnanopartikel gefunden worden als an Co/phen@TiO<sub>2</sub>, was in diametralem Widerspruch zu den Ergebnissen der Versuchsreihe zum Ausbluten der Katalysatoren steht. Durch die Einbeziehung weiterer, vergleichbarer Katalysatoren, die ebenfalls im Rahmen dieser Studien in der Arbeitsgruppe von Beller untersucht wurden, wird dieser experimentelle Befund noch unterstrichen.<sup>[215]</sup> Bemerkenswerterweise wiesen die in der Hydroformylierung besonders aktiven Katalysatoren in der Hydrierung die geringste Aktivität auf, während diejenigen mit der geringsten Produktivität in der Oxosynthese, den höchsten Umsatz in der Hydrierung zeigten (Kapitel 6). Diese Beobachtung ist auf Grundlage der aktuell vorliegenden Erkenntnisse über die Struktur der Katalysatoren ebenso wenig zufriedenstellend erklären wie der Einfluss der heterogenen Phase auf die mutmaßlich vor allem homogenkatalytische Reaktion.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die untersuchten Cobaltkatalysatoren es in Abhängigkeit vom verwendeten Trägermaterial vermögen, die Hydroformylierung zu katalysieren. Die aktive Spezies wird dabei vermutlich *in situ* durch ein Ausbluten des Katalysators erzeugt. Dennoch zeigten die Untersuchungen, dass die Oberfläche der Materialien Einfluss auf die Reaktivität hat und ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Auslaugen der Katalysatoren und ihrer Produktivität nicht besteht.

#### 4.2.2 Hydroformylierung mit geträgerten Rhodiumnanopartikeln

Nach der Untersuchung der unterschiedlichen geträgerten Cobaltnanopartikel auf ihre katalytische Aktivität hinsichtlich der Hydroformylierung hin wurde eine Studie mit unterschiedlichen Rhodiumkatalysatoren für die gleiche Reaktion durchgeführt. Neben dem neuartigen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Katalysator Rh/phen@C, bei dem es sich um auf Kohle geträgerte Rhodiumpartikel handelt, wurden zu Vergleichszwecken unterschiedliche kommerziell verfügbare heterogene Materialien gleichen Typs sowie das häufig in der homogenen Rhodiumkatalyse verwendete Rhodiumcarbonylacetylacetonat eingesetzt. Um einen Überblick über die katalytische Aktivität von Rh/phen@C zu gewinnen wurden zunächst unterschiedliche Olefine bei typischen Hydroformylierungsbedingungen unter Anwesenheit dieses Katalysators und der homogenen Vergleichsspezies Rhodiumcarbonylacetylacetonat umgesetzt. Als Substrate wurden 1-Octen als lineares, terminales, 2-Octen als lineares, internes, Neohexen als verzweigtes, terminales, Cyclohexen als cyclisches und *n*-Butylacrylat als funktionalisiertes Alken gewählt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4**: Ergebnisse der Hydroformylierung unterschiedlicher Olefine mit Rh/phen@C und Rhodiumcarbonylacetylacetonat. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol Substrat, 1.5 ml Toluol, 0.5 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt), Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil an Aldehyden in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder. Die Ergebnisse wurden teilweise in Kooperation mit Gordon Neitzel erarbeitet. <sup>[a]</sup>Bei dieser Reaktion wurden 0.25 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt) und *n*-Octan als Lösungsmittel eingesetzt. <sup>[b]</sup>Bei dieser Reaktion wurden 1 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt) eingesetzt.

Nr.	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Substrat	Umsatz	Ausbeute	Linearität
1	Rh/phen@C	70 °C, 40 bar Synthesegas	1-Octen	96	96	51
2	Rh(acac)(CO)2	70 °C, 40 bar Synthesegas	1-Octen	>99	>99	40
3 <sup>[a]</sup>	Rh/phen@C	80 °C, 40 bar Synthesegas	2-Octen	33	12	13
4 <sup>[b]</sup>	Rh/phen@C	100 °C, 40 bar Synthesegas	Neohexen	>99	>99	>99
5	Rh/phen@C	70 °C, 40 bar Synthesegas	Cyclohexen	44	44	-
6	Rh(acac)(CO)2	70 °C, 40 bar Synthesegas	Cyclohexen	99	97	-
7	Rh/phen@C	120 °C, 40 bar Synthesegas	Cyclohexen	>99	84	-
8	Rh/phen@C	120 °C, 40 bar Synthesegas	<i>n</i> -Butylacrylat	46	22	>99
9	Rh(acac)(CO)2	120 °C, 40 bar Synthesegas	<i>n</i> -Butylacrylat	68	12	96

Bereits bei 70 °C vermochten die beiden getesteten Katalysatoren 1-Octen nahezu vollständig zu unterschiedlichen Nonanalen umzusetzen, wobei die Linearität beim heterogenen Rh/phen@C mit 51% zu 40% beim homogenen Rhodiumcarbonylacetylacetonat etwas erhöht war. Interessanterweise sanken trotz leichter Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C bei der Hydroformylierung von 2-Octen in Anwesenheit von Rh/phen@C sowohl Umsatz, als auch Ausbeute. In gleicher Weise sank die Linearität deutlich, was darauf schließen lässt, dass nur ein geringer Anteil des 2-Octens zu 1-Octen isomerisierte. Gleichzeitig reagiert 1-Octen offenbar wesentlich schneller als 2-Octen. Dies wird daran ersichtlich, dass der Anteil von 1-Octen an allen Octenen in Lösung nach dem Ende der Reaktion weniger als 2%, der von n-Nonanal zu den iso-Nonanalen mit 13% zu 87% deutlich erhöht ist. Die relativ große Differenz zwischen Umsatz Ausbeute könnte auf eine Hydrierung von 2-Octen zu Octan zurückzuführen sein. Da die Reaktion in Octan durchgeführt wurde, konnte dies allerdings nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden. Sowohl die erhöhte Linearität bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit Rh/phen@C, als auch die geringe Ausbeute bei der Hydroformylierung von 2-Octen sprechen für eine katalytische Reaktion an der heterogenen Phase, da interne Alkene aufgrund des sterischen Anspruchs der jeweiligen Substituenten an beiden Seiten der Doppelbindung deutlich langsamer an aktiven Zentren auf Oberflächen gelangen. Dagegen konnte trotz der raumgreifenden tert-Butylgruppe am Neohexen dieses vollständig zum korrespondierenden linearen Aldehyd umgesetzt werden, wobei im Vergleich zum 2-Octen sowohl Katalysatormenge, als auch Temperatur leicht erhöht waren.

Diese leicht modifizierten Bedingungen lassen jedoch einen Vergleich der geträgerten Rhodium- mit den Cobaltnanopartikeln (Tabelle 1, Seite 25) zu. Erstgenannte scheinen in der Hydroformylierung von Neohexen deutlich aktiver zu sein, was wie beim Stand der Forschung ausgeführt dem zu erwartenden Trend entspricht. Ahnlich wie der Vergleich der Umsetzung von 1- und 2-Octen wies der der Hydroformylierung von Cyclohexen mit Rh/phen@C und Rhodiumcarbonylacetylacetonat bei 70 °C auf den heterogenen Charakter der Katalyse mit den geträgerten Rhodiumnanopartikeln hin. So wurde mit Rh/phen@C 44% und mit Rhodiumcarbonylacetylacetonat nahezu quantitativ Cyclohexylcarbaldehyd erhalten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C bei der entsprechenden Umsetzung mit Rh/phen@C als Katalysator führte zu einem vollständigen Umsatz von Cyclohexen. Die Ausbeute an Aldehyd ist in diesem Fall durch die Entstehung von Cyclohexylmethanol abgesenkt, was auf eine verstärkte Hydrierung der Formylgruppe bei Erhöhung der Temperatur hinweist. Bei der Hydroformylierung des funktionalisierten Olefin *n*-Butylacrylat zeigten beide eingesetzten Katalysatoren verhältnismäßig geringe Umsätze und Ausbeuten. Die Chemoselektivität war ebenfalls gering, was daran deutlich wurde, dass signifikante Mengen des *n*-Butylacrylats zu *n*-Butylpropionat hydriert wurden. Daneben konnte im Reaktionsgemisch ein weiterer Stoff identifiziert werden, bei dem es sich basierend auf den Ergebnissen der massenspektroskopischen Analyse vermutlich um ein Dimer des *n*-Butylacrylats handelt. Die untersuchten rhodiumhaltigen Systeme sind offenbar für die Hydroformylierung dieser Art von funktionalisierten Substraten nicht geeignet. Dies unterscheidet sie von den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Cobaltnanopartikeln, mit denen für dieses Edukt zufriedenstellende Umsatzraten und Ausbeuten erhalten werden konnten (Tabelle 1, Seite 25). Die geringere Toleranz von Rhodiumkatalysatoren hinsichtlich potentieller Katalysatorgifte im Vergleich zu entsprechenden Cobaltsystemen ist typisch für die Hydroformylierung.<sup>[139]</sup>

Für die weiteren Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften der neuartigen Rhodiumnanopartikel in der Hydroformylierung wurde 1-Octen als Modellsubstrat gewählt, da sich durch die Linearität der Produkte die Regioselektivität der Reaktion leicht beobachten ließ. Um einen Vergleich von Rh/phen@C mit bekannten vergleichbaren geträgerten Systemen zu ermöglichen, wurden zwei kommerziell verfügbare auf Kohle beziehungsweise Aluminiumoxid geträgerte Rhodiumkatalysatoren in die Versuchsreihen einbezogen. Dabei wurde im Folgenden der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparamater wie Temperatur, Druck und Lösungsmittel näher untersucht. Dazu wurde 1-Octen bei unterschiedlichen Bedingungen in Toluol oder Octan als Lösungsmittel in Anwesenheit der drei genannten Materialien umgesetzt. Zusätzlich wurde bei einigen Experimenten nach dem Ende der Reaktion der Rhodiumgehalt der Reaktionslösungen mittels ICP-OES-Analyse bestimmt. Dazu wurden diese filtriert, die flüchtigen Bestandteile der klaren Lösungen unter vermindertem Druck entfernt und die Rückstände mit Königswasser aufgeschlossen. In Tabelle 5 sind die Resultate dieser Versuche aufgeführt.

**Tabelle 5**: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen mit unterschiedlichen geträgerten Rhodiumnanopartikeln bei verschiedenen Bedingungen. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol 1-Octen, 1.5 ml Toluol, 0.25 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt), Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil an Aldehyden in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder. Das Ausbluten des Katalysators gibt den mit ICP-OES-Analyse ermittelten Gehalt an Rhodium in der filtrierten und aufgeschlossenen Reaktionslösung in Relation zur Menge an Rhodium im Katalysator vor Beginn der Reaktion wieder. <sup>[a]</sup>Bei dieser Reaktion wurde *n*-Octan als Lösungsmittel eingesetzt.

Nr.	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Umsatz	Ausbeute	Linearität	Ausbluten
1	Rh/phen@C	60 °C, 40 bar Synthesegas	6	6	62	0
2	Rh/phen@C	80 °C, 40 bar Synthesegas	98	98	46	0
3	Rh/phen@C	100 °C, 60 bar Synthesegas	>99	>99	43	-
4	Rh@C (Strem)	60 °C, 40 bar Synthesegas	>99	>99	42	25
5	Rh@C (Strem)	80 °C, 40 bar Synthesegas	>99	>99	40	16
6	Rh@C (Strem)	100 °C, 60 bar Synthesegas	>99	96	34	-
7	Rh@Al2O3 (Acros)	80 °C, 40 bar Synthesegas	>99	>99	40	-
8 <sup>[a]</sup>	Rh/phen@C	80 °C, 40 bar Synthesegas	97	93	48	0
9 <sup>[a]</sup>	Rh@C (Strem)	80 °C, 40 bar Synthesegas	>99	>99	39	18
10 <sup>[a]</sup>	Rh@Al2O3 (Acros)	80 °C, 40 bar Synthesegas	>99	>99	43	-

Betrachtet man die Ergebnisse für die Hydroformylierung mit Rh/phen@C als Katalysator in Toluol, stellt man fest, dass mit zunehmender Temperatur Umsatz und Ausbeute deutlich steigen. Unter Einbeziehung der der Ergebnisse aus Tabelle 4 (Seite 34) ist zu konstatieren, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten geträgerten Rhodiumnanopartikel unterhalb von 70 °C nur eine geringe Aktivität aufweisen. Dagegen führt der kommerzielle Katalysator Rh@C (Strem) bereits bei 60 °C zu vollständigen Umsätzen. Darüber hinaus nimmt bei Rh/phen@C die Linearität mit zunehmender Temperatur stetig ab. Die geringere Aktivität und die zumindest bei niedrigeren Reaktionstemperaturen höhere Linearität sind ein Anzeichen dafür, dass es sich im Fall von Rh/phen@C tatsächlich einen heterogenen Katalysator handelt. Die aufgeführten Ergebnisse zeigen ferner, dass Rh@Al2O3 (Acros) eine vergleichbare Produktivität wie Rh@C (Strem) aufweist und der Wechsel des Lösungsmittels hin zu n-Octan vernachlässigbaren Einfluss auf die Ergebnisse hatte. Die ICP-OES-Analyse der Reaktionslösungen zeigte, dass in allen untersuchten Fällen, in denen Rh/phen@C als Katalysator eingesetzt wurde, kein Rhodium nachgewiesen werden konnte, was für einen heterogen-katalysierten Prozess spricht. Im Gegensatz dazu wurde für Rh@C (Strem) in allen Proben Rhodium nachgewiesen, was ein sehr starkes Indiz dafür ist,

dass die Reaktion hier hauptsächlich als homogen katalysierter Prozess infolge des Ausblutens des Materials stattfindet. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich nur die Reaktionslösungen nach der Filtration farblos zeigten, bei denen Rh/phen@C als Katalysator diente. Die übrigen Gemische wiesen hingegen eine leicht gelbe Färbung auf, die für gelöste Rhodiumcarbonylhydridokomplexe typisch ist.

Um die Erkenntnisse hinsichtlich des heterogenen beziehungsweise homogenen Charakters der Katalyse je nach eingesetztem Katalysator zu untermauern, wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, in der den Reaktionsgemischen zusätzlich zu den Katalysatoren Triphenylphosphin zugesetzt wurde. Beim Vorliegen einer homogenen Katalyse sollte der Zusatz eine Veränderung der Linearität hin zum linearen Aldehyd bewirken. Bei einer Reaktion an der heterogenen Oberfläche des Katalysators sollte durch die Zugabe des Phosphins die Produktivität zurückgehen, da die aktiven Zentren an der Oberfläche durch das Anbinden der Phosphine teilweise blockiert werden. Beide beschriebenen Effekte konnten beobachtet werden, wie Tabelle 6 zeigt.

**Tabelle 6**: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen mit unterschiedlichen geträgerten Rhodiumnanopartikeln mit und ohne Zusatz eines koordinierenden Additivs. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol 1-Octen, 1.5 ml Toluol, 0.25 mol% Katalysator (bezogen auf den Metallgehalt), 80 °C, 40 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil an Aldehyden in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder.

Nr.	Katalysator	Additiv	Umsatz	Ausbeute	Linearität
1	Rh/phen@C	-	98	98	46
2	Rh/phen@C	2.5 mol% PPh₃	23	23	73
3	Rh@C (Strem)	-	>99	>99	40
4	Rh@C (Strem)	2.5 mol% PPh₃	>99	>99	71
5	Rh@Al2O3 (Acros)	-	>99	>99	40
6	Rh@Al2O3 (Acros)	2.5 mol% PPh <sub>3</sub>	>99	>99	71

Sowohl Rh@C (*Strem*), als auch Rh@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Acros*) zeigten durch die Zugabe von Triphenylphosphin ein um etwa 30% höhere Linearität, während Umsatzrate und Ausbeute bei Rh/phen@C durch das Additiv auf 23% zurückgingen. Gleichzeitig stieg hier die Linearität auf 73% an, was auf einem ähnlichen Niveau liegt, wie für die beiden Vergleichssysteme. Dieser Umstand erscheint diskussionswürdig, da dieser Befund dafür sprechen könnte, dass die Aktivität von Rh/phen@C ebenfalls auf das Ausbluten des Katalysators zurückzuführen ist, wenngleich die Ergebnisse nach dieser Interpretation nahelegen, dass dies in geringerem Umfang stattfände. Eine weitere Möglichkeit ist, dass Triphenylphosphin analog zur Reaktion in Lösung Auswirkungen auf die an einer heterogenen Oberfläche hat und so die Selektivität beeinflusst. Weitere Studien, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden konnten, müssten folgen, um diesen Aspekt näher zu untersuchen. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die neu entwickelten geträgerten Rhodiumnanopartikel im Gegensatz zu kommerziellen vergleichbaren Katalysatoren kein messbares Ausbluten unter den gegeben Reaktionsbedingungen in der Hydroformylierung zeigten. Dies und weitere experimentelle Belege sprechen dafür, dass mit diesem Katalysator eine heterogene Hydroformylierung realisiert werden könnte. Als solcher würde er eine substanzielle Verbesserung gegenüber den im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Cobaltnanopartikeln und ein vielversprechender Ansatzpunkt für weitere Studien auf diesem Gebiet darstellen.

# 4.3 Hydroformylierung mit polymeren organischen Liganden

Wie im einleitenden Abschnitt dieses Kapitels diskutiert, bildet die Synthese von porösen polymeren organischen Liganden (POL) einen neueren Ansatz der heterogenen Hydroformylierung. Dabei werden in der Regel vinylgruppentragende Phosphine, Phosphite oder ähnliche Phosphororganyle gezielt in der Art polymerisiert, dass poröse Netzwerke entstehen. Durch Imprägnierung mit geeigneten Metallverbindungen entstehen aus diesen katalytisch aktive Materialien, die Reaktivität und Selektivität von homogenen Katalysatoren mit den Vorteilen von leicht abtrennbaren heterogenen Katalysatoren verbinden.

Inspiriert von den Arbeiten der Arbeitsgruppe um Ding<sup>[197-201]</sup> und bisher unveröffentlichten Studien der Arbeitsgruppe von Börner sollte ein POL-System für die rutheniumkatalysierte Hydroformylierung entwickelt werden. Ausgangspunkt für die Entwicklung eines geeigneten Ligandenmonomers bildeten dabei die Arbeiten zu Imidazolylphosphinen zur rutheniumkatalysierten Hydroformylierung der Gruppe um Beller.<sup>[148]</sup> Eine der Erkenntnisse dieser Arbeiten war, dass sich die Imidazolylreste im Rückgrat des Liganden ohne Beeinträchtigung der Aktivität modifizieren lassen. Daher wurde die Idee entwickelt, ein dreifach mit Vinylimidazol substituiertes Phosphin als Ligandenmonomer zur POL-Synthese zu nutzen. Dieser Ligand wurde bereits von Severin et al. zur Synthese entsprechender Polymere eingesetzt, wobei das Tris-2,2',2''-(1-vinylimidazolyl)phosphin über eine Eintopfsynthese hergestellt wurde.<sup>[216]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine andere Synthesestrategie verfolgt, bei der zunächst Vinylimidazol lithiiert und im Anschluss zur Phosphortrichlorid hinzugegeben wurde um durch Salzmetathese den gewünschten Liganden zu erhalten. Der Ligand wurde anschließend von Matthias König in der Arbeitsgruppe von Börner radikalisch mit AIBN polymerisiert. Da das erhaltene Polymer nicht die gewünschten Eigenschaften zeigte, wurde ein Copolymer mit 20% des Imidazolylphosphin- und 80% Tristyrylphosphinanteil hergestellt. Dieses wurde im Anschluss von Florian Scharnagl mit Rutheniumcarbonyl beladen und so der Ruthenium-POL-Katalysator Ru@POL-1 erhalten (Schema 4).



Schema 4: Syntheseroute zur Darstellung des Katalysators Ru@POL-1 ausgehend von den entsprechenden Ligandenmonomeren.

Anschließend wurden in Kooperation mit Florian Scharnagl einige Versuche zur Hydroformylierung durchgeführt, bei denen als Katalysatoren einerseits das imidazolylbasierte Ligandenmonomer und Rutheniumdodecacarbonyl und anderseits Ru@POL-1 eingesetzt wurden. Im erstgenannten Fall konnte mit Propylencarbonat als Lösungsmittel und 1-Octen als Substrat bei 100 °C und einem Synthesegasdruck von 40 bar ein Umsatz von 14% erreicht und etwa 9% Aldehyde erhalten werden. Dagegen erwies sich Ru@POL-1 unglücklicherweise als kaum aktiv. Bei der Umsetzung von 1-Octen konnten nur Spuren der Oxoprodukte nachgewiesen werden. Eine weitere Optimierung des Systems auf Basis der Rutheniumkatalyse erscheint daher wenig lohnenswert.

### 4.4 Zusammenfassung und Perspektiven

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl heterogener Katalysatoren für die Hydroformylierung getestet. Durch den Einsatz von geträgerten Cobaltnanopartikeln konnten einige Systeme identifiziert werden, die eine ähnliche Produktivität und Selektivität aufweisen. Durch weiterführende wie Dicobaltoctacarbonyl Untersuchungen zur Kinetik und dem Metallgehalt der Reaktionslösungen konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität vor allem von Cobaltcarbonylspezies herrührt, die durch das Auslagen der Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen entstanden. Gleichzeitig wurden Belege gefunden, die eine starke Beeinflussung der Reaktion oder eine Beteiligung der heterogenen Phase an der Carbonylierung nahelegen. Durch die bisher durchgeführten Analysen der Katalysatoren konnten dabei keine zufriedenstellenden Erklärungsansätze für das unterschiedliche Verhalten der Materialien gefunden werden. Die besonders aktiven Katalysatoren wie Co/phen@C und Co/phen@TiO2 stellen ein mögliches Reservoir für aktive, homogene Hydroformylierungskatalysatoren dar, die sich im Gegensatz zu Dicobaltoctacarbonyl durch einfache Handhabung, geringe Toxizität und Lagerbarkeit auszeichnen. Insofern könnten sie für präparative Arbeiten im Labormaßstab genutzt werden. Für ein tieferes Verständnis der Vorgänge während der Hydroformylierung sollten die Materialien noch intensiver untersucht werden. Eine vergleichende Analyse der Oberfläche der Katalysatoren vor und nach der Reaktion erscheint dabei besonders lohnenswert.

Neben den Cobaltkatalysatoren wurde ein entsprechender Rhodiumkatalysator hergestellt und erfolgreich in der Hydroformylierung eingesetzt. Im Gegensatz zu kommerziell verfügbaren geträgerten Rhodiumkatalysatoren konnte für diesen Katalysator kein signifikantes Ausbluten unter den Reaktionsbedingungen festgestellt werden. Dieses vielversprechende System sollte daher weitergehend untersucht werden. Zum einen sollte die (Langzeit-)Stabilität des Katalysators hinsichtlich des Auslaugens weiter experimentell untermauert werden. Zum anderen sollten weitere analoge Katalysatoren auf Basis anderer Trägermaterialien und Rhodiumvorstufen oder durch eine modifizierte Calcinierung hergestellt werden. Ferner sollten analog zu den cobaltbasierten Systemen die Kinetik, die Anwendbarkeit auf weitere Substrate und deren Limitierung sowie die Rezyklierbarkeit und Langzeitstabilität der Katalysatoren experimentell weitergehend untersucht werden. Eine Optimierung der Materialien hinsichtlich ihrer Selektivität erscheint ebenfalls erstrebenswert. Schließlich sollte die Festkörperstruktur umfassend aufgeklärt werden und Veränderungen während der (Langzeit-)Reaktion sichtbargemacht werden. Kernpunkt dieser Untersuchungen sollte die Herausarbeitung von Unterschieden zu solchen heterogenen Rhodiumkatalysatoren sein, die ein Ausbluten während der Hydroformylierung zeigen.

Das in Kooperation mit Matthias König in der Arbeitsgruppe von Börner und Florian Scharnagl entwickelte Ruthenium-POL-System zeigte eine so geringfügige Aktivität, dass weitere Untersuchungen damit wenig erfolgversprechend erscheinen. Möglicherweise kann durch die Imprägnierung mit Rhodium jedoch ein geeigneter Katalysator zur Hydroformylierung erhalten werden.

Insgesamt enthält die vorliegende Arbeit zahlreiche Untersuchungen zur heterogenen Hydroformylierung und Ansätze für weitere Studien zum Verständnis der Reaktivität und zur Weiterentwicklung der katalytischen Eigenschaften von geträgerten Cobalt- und Rhodiumnanopartikeln. Mit dem Katalysator Rh/phen@C ist ein besonders vielversprechender Katalysator für die heterogene Hydroformylierung entwickelt und getestet worden, der nach einer Optimierung das Potential für (technische) Anwendungen besitzt.

# 5 Oxidative Carbonylierung – Carbamatsynthese

### 5.1 Stand von Forschung und Technik

Carbamate sind die Ester und Salze der Carbamidsäuren, wobei die Ester häufig als Urethane bezeichnet werden, deren Name sich vom Harnstoffderivat (lat. *urea*) Urethan (Amidokohlensäureethylester) ableitet. Carbamate besitzen als Polyurethane eine enorme, stetig wachsende Bedeutung in der chemischen Industrie, wo sie überwiegend als Ausgangsmaterial von Weich- und Hartschäumen sowie als Grundstoffe für Lacke und Spezialkunststoffe genutzt werden. Insbesondere Erstgenannte finden in der Bau-, Textil- und Automobilindustrie sowie in der Kühlund Isoliertechnik in vielfältiger Weise Anwendung.<sup>[138]</sup> Im Jahr 2012 machten Polyurethane etwa 6% der weltweit verbrauchten Kunststoffe aus.<sup>[217]</sup>

Die Entwicklung der Polyurethane geht auf eine Gruppe von Chemikern um Otto Bayer zurück, die 1937 für das Chemiekartell der I.G. Farbenindustrie arbeiteten.<sup>[218]</sup> In einem zehn Jahre später erschienen Artikel beschrieb Bayer die Erforschung dieser Kunststoffe und ging ausführlich auf die noch heute genutzten Anwendungsbereiche ein.<sup>[219]</sup> Polyurethane werden aus Diisocyanaten hergestellt, die mit unterschiedlichen Polyolen zum (vernetzten) Kunststoff umgesetzt werden können. Während zur Steuerung der Produkteigenschaften eine große Bandbreite unterschiedlicher Polyole aus verschiedenen Quellen eingesetzt wird, finden neben einigen aliphatischen Diisocyanaten vor allem zwei aromatische Diisocyanate in der modernen Polyurethanproduktion Anwendung.<sup>[220]</sup> Dabei handelt es sich um Toluylendiisocyanat (TDI) und (polymeres) Methylendiphenylisocyanat (pMDI, MDI), die Produktionskapazität und Markt dominieren. Vorherrschende und wettbewerbsfähigste Produktionsmethode ist die Umsetzung von Anilinen mit Phosgen (Schema 5, Seite 42), was jedoch durch die hohe Toxizität, Korrosivität und Flüchtigkeit dieses Kohlensäurederivats mit einem großen technischen Aufwand zur Erfüllung der notwendigen Sicherheitsmaßnahmen und einer geringen Akzeptanz der Bevölkerung einhergeht.<sup>[220-221]</sup> Daher wurden andere Produktionsmethoden erwogen, die Gegenstand der aktuellen Forschung sind. Ein häufig gewählter Ansatz ist dabei die Synthese von einfachen Alkylcarbamaten, da diese im Gegensatz zu Isocyanaten wenig reaktiv und leicht zu lagern sind.<sup>[222]</sup> Diese eliminieren durch starke Erwärmung Alkohole beziehungsweise nach Zugabe eines geeigneten Silans oder Borans unter milderen Bedingungen Silanole oder Borsäureester unter Freisetzung der entsprechenden Isocyanate.[223-225]



Schema 5: Unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung von Isocyanaten. Oben: direkte Synthese über Phosgenierung. Unten links: indirekte Synthese über reduktive Carbonylierung von Nitroverbindungen mit Carbamaten als Zwischenprodukten. Unten rechts: indirekte Synthese über oxidative Carbonylierung von Aminen mit Carbamaten als Zwischenprodukten.

Die genannten Carbamate können auf unterschiedliche Art ausgehend von unterschiedlichen Ausgangsstoffen hergestellt werden. Eine Möglichkeit stellt die direkte Umsetzung von Anilinen mit Kohlensäurederivaten dar, die jedoch vor allem für die Arbeit auf Labormaßstab geeignet erscheint.<sup>[226]</sup> Ein stärker untersuchter Ansatz bildet die reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten mit Kohlenstoffmonoxid, die seit den 1960er Jahren untersucht wird (Schema 5).[227] Dabei sind vor allem Palladium-, seltener Ruthenium- und Rhodiumkatalysatoren verwendet wurden.[228] Typischerweise wird dabei bei Temperaturen zwischen 135 °C und 180 °C und Kohlenstoffmonoxidpartialdrücken oberhalb von 40 bar gearbeitet. Bei der Palladium katalysierten reduktiven Carbonylierung sind vor allem die als besonders aktiv identifizierten Palladiumkomplexe mit Bipyridyl- oder Phenanthrolinliganden intensiv untersucht worden.[229] So konzentrierte die Arbeitsgruppe um van Leeuwen ihre Forschungen in dem Bereich auf den Einfluss von schwach koordinierenden Anionen sowie elektronenarme und -reiche Liganden, wobei Letztgenannte eine höhere Aktivität zeigten.<sup>[230-231]</sup> Ragaini et al. trugen mit mechanistischen Studien zum Verständnis dieser Art von Katalysatoren in der Carbamatsynthese bei und fanden heraus, dass sich Säuren und ein unsymmetrisches Substitutionsmuster am Liganden positiv auf die Selektivität und Produktivität der katalytischen Systeme auswirken.<sup>[232-235]</sup> Daneben wurden für die Palladiumsysteme ionische Flüssigkeiten als alternative Reaktionsmedien diskutiert.<sup>[236]</sup> Mechanistische Studien und quantenchemische Rechnungen

legten nahe, dass die Reduktion von Nitroverbindungen zu Carbamaten entlang unterschiedlicher Reaktionspfade über verschiedene Intermediate verlaufen kann.<sup>[237]</sup> Alternativ zu den beschriebenen Palladiumkomplexen wurden Rutheniumcarbonylkomplexe mit unterschiedlichen vom Bis(salicyliden)ethylendiamin (salen) abgeleiteten Liganden verwendet.<sup>[238-240]</sup> Daneben sind Komplexe mit unterschiedlichen bidentaten Liganden in der Literatur für diese Transformation beschrieben worden.<sup>[241]</sup> An gleicher Stelle wurden ebenfalls entsprechende Rhodiumkomplexe untersucht. Weitere (mehrkernige) Rhodiumcarbonylkomplexe wurden als homogene Katalysatoren eingesetzt; insgesamt bleiben diese jedoch hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität in dieser Reaktion hinter Verbindungen auf Basis anderer Metalle zurück.[242-243]

Die oxidative Carbonylierung von Aminen stellt eine weitere verbreitete Variante der Carbamatsynthese dar (Schema 5, Seite 42). Im Gegensatz zu reduktiven Carbonylierung von Nitroverbindungen, wo durch die Umsetzung in einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in der Regel von Metallcarbonylkomplexen als homogener aktiver Spezies auszugehen ist und daher homogene Katalysatoren eingesetzt werden,<sup>[228]</sup> ermöglicht die Anwesenheit von Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln in der oxidativen Carbonylierung den Einsatz heterogener wie homogener Katalysatoren.<sup>[244]</sup> Eine Gruppe von Industriechemikern um Fukuoka beschrieb Mitte der 1980er Jahre den Einsatz von Edelmetallen der achten Nebengruppe in Verbindung mit unterschiedlichen Halogeniden als Katalysatoren für die oxidative Carbonylierung.<sup>[245]</sup> Dabei zeigte Palladium in Verbindung mit Iodiden die beste Produktivität und Selektivität, wobei Sauerstoff als Oxidationsmittel diente. Spätere Studien zu den unterschiedlichen Reaktionsparametern, die typischerweise im Bereich zwischen 100 °C bis 165 °C und 4 bar bis 76 bar Druck Reaktionsgas lagen, belegten, dass die Reaktion neben der Flüssigphase ebenso in der Gasphase durchgeführt werden kann.<sup>[246]</sup> Neben linearen Carbamaten konnten entsprechende cyclische 2-Oxazolidinone erfolgreich mit dem Palladium-Iodid-System dargestellt werden.<sup>[247-250]</sup> Darüber hinaus wurde in einigen Fällen die Zugabe von Kupfer(II)salzen als Promotoren beschrieben, die in Abwesenheit von Sauerstoff als Oxidationsdienen können.<sup>[251-252]</sup> Andere Übergangsmetalle wurden ebenfalls mittel als Promotoren<sup>[253]</sup> auf polymergeträgerten Katalysatoren eingesetzt. Neben Sauerstoff und den genannten Kupferverbindungen wurden Peroxide erfolgreich als Oxidationsmittel getestet.<sup>[254]</sup> Ferner wurden ionische Flüssigkeiten als alternative Reaktionsmedien in Betracht gezogen.<sup>[255]</sup> Andere Metalle der achten Nebengruppe zeigten ebenfalls Aktivität in dieser Art der Carbamatsynthese: So wurden beispielsweise unterschiedliche Cobalt-[256-259] und Rutheniumkomplexe[260-261] eingesetzt. Ähnlich wie bereits bei der Carbamatsynthese durch reduktive Carbonylierung zeigten Rhodiumkatalysatoren nur eine unbefriedigende Aktivität und Selektivität.<sup>[262-263]</sup> Die Selektivität der Reaktion stellt eine grundsätzliche Herausforderung der oxidativen Carbonylierung dar. In fast allen Fällen ist durch das Vorhandensein von Aminen als Substraten im Reaktionsgemisch die Bildung des symmetrischen Harnstoffs eine nur schwierig zu unterdrückende Nebenreaktion. Neben Additiven wie Iodiden<sup>[245]</sup> oder Aminen,<sup>[264]</sup> können die Partialdrücke der Reaktionsgase, Temperatur, Konzentrationsverhältnisse, die Art des gewählten Katalysators<sup>[265]</sup> bis hin zu dessen Trägermaterial<sup>[266]</sup> Einfluss auf die Selektivität haben. An diesem weiten Feld an Einflussparamatern manifestiert sich das komplexe Reaktionsgeschehen über unterschiedliche Reaktionspfade, das weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung ist.<sup>[267]</sup>

### 5.2 Carbamatsynthese mit geträgerten Nanopartikeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kooperation mit Thomas Schareina ein Projekt zur Carbamatsynthese durch oxidative Carbonylierung fortgeführt. Kernpunkt der Untersuchungen bildete die Reproduzierbarkeit der Umsetzung von *p*-Toluidin und *n*-Butanol als Modellsubstraten mit den auf Kohle geträgerten Cobaltnanopartikeln Co/phen@C, wobei teilweise Additive zugesetzt wurden (Schema 6). Für die Reaktion wurden unterschiedliche Reaktionsparameter wie Temperatur und Partialdrücke der Reaktionsgase variiert. Aus Gründen des Arbeitsschutzes wurde dabei anstelle von reinem Sauerstoff mit (trockener) Druckluft als Reaktionsgas gearbeitet. Die einzelnen Versuche wurden im Regelfall parallel in kleinen Reaktionsgefäßen aus Glas innerhalb eines Autoklaven durchgeführt. Als Lösungsmittel diente das Substrat *n*-Butanol.

$$NH_{2} + CO + \frac{1}{2}O_{2} + BuOH \xrightarrow{Co/phen@C, (Additiv)}{CO, O_{2}, BuOH} OBu$$

Schema 6: Modellreaktion für die Carbamatsynthese mit p-Toluidin und n-Butanol als Substraten.

Wie im einleitenden Abschnitt ausgeführt ist die Kontrolle der Selektivität der oxidativen Carbonylierung eine Herausforderung bei der Entwicklung neuer Prozesse, da aus den hochreaktiven Intermediaten Nebenprodukte wie Harnstoffe entstehen können.<sup>[267]</sup> Ferner können durch die Anwesenheit von Sauerstoff unkontrolliert durch Oxidation Radikale gebildet werden, die in dem komplexen Reaktionsgemisch zahlreiche unerwünschte Folgereaktion auslösen können. Für die Entwicklung eines nutzbaren katalytischen Prozesses zur Carbamatsynthese spielt somit die Kontrolle und damit die Reproduzierbarkeit der Reaktion eine entscheidende Rolle. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System war zuvor von Schareina entwickelt worden, lieferte jedoch keine stabil reproduzierbaren Ergebnisse. Daher sollten die unterschiedlichen mögliche Einflussparamater intensiver untersucht und das Methodik so standardisiert und verbessert werden, dass die Reaktionen unabhängig vom Ansatz mit gleichen Umsatzraten und Ausbeuten verlaufen. Dazu wurden ausgewählte und standardisierte Reaktionsbedingungen von Schareina mehrfach reproduziert. Um eine Standardisierung der Reaktionsbedingungen zu erreichen und damit die Reaktivität negativ beeinflussende Faktoren auszuschließen oder zumindest zu minimieren, wurden verschiedene Anpassungen der Versuchsdurchführung vorgenommen. So wurden die Ausgangstoffe sorgfältig von möglichen Verunreinigungen befreit. Dazu wurde beispielsweise das verwendete *n*-Butanol über Natrium und Dibutylphthalat destilliert oder das *p*-Toluidin sublimiert. Ferner wurden glasummantelte Magnetrührstäbchen zur Konversion der Reaktionsmischung benutzt, die leichter als die üblichen teflonummantelten Magnetrührstäbchen von Verunreinigungen gereinigt werden können. Darüber hinaus wurden in einigen Versuchen die präparativen Arbeiten im Vorfeld der Reaktion in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Ferner wurden während der Reaktion die Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und Rührgeschwindigkeit überwacht und konstant gehalten. Um den Einfluss möglicher Verunreinigungen aus den verwendeten Autoklaven auszuschließen, wurden unterschiedliche Reaktoren eingesetzt.

Die vorhergehenden, nicht veröffentlichten Studien von Schareina haben ferner gezeigt, dass sich die Zugabe von Phosphorsäure positiv auf Aktivität und Selektivität auswirkt. Untersuchungen der Oberfläche der Katalysatoren vor und nach der Reaktion zeigten, dass sich diese durch die Säurezugabe veränderten. Dabei bildeten sich Cobaltphosphatstrukturen aus den zuvor beschriebenen geträgerten teilweise mit mehreren Graphenschichten ummantelten Cobalt(oxid)nanopartikeln auf der Katalysatoroberfläche. Es ist jedoch unsicher, inwiefern diese an der Reaktion beteiligt sind, da die Katalysatoren ohne Zugabe von Phosphorsäure ebenfalls Aktivität zeigten. Da die Bildung dieser Phosphate möglicherweise ungleichmäßig oder zeitverzögert stattfindet, wurde eine Katalysatorcharge im Vorfeld der Reaktion in einer Phosphorsäure-Butanol-Lösung unter Rückfluss erhitzt und so gezielt im Vorfeld der Reaktion modifiziert. Der so erhaltene Katalysator Co/phen@C-H3PO4 wurde ebenfalls in mehreren Versuchen eingesetzt, um zu überprüfen, ob die Reproduzierbarkeit so verbessert werden kann. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Versuchsreihen zur Reproduktion der Ergebnisse sind in dem nachfolgenden Kastendiagramm (Abbildung 6) dargestellt.



Abbildung 6: Kastendiagramm zur Darstellung von Umsatz (rot), Ausbeute (blau) und Selektivität (grün) nach mehrfach wiederholten Versuchen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Antennen geben die Streuweite der Ergebnisse wieder. Die Kastengrenzen kennzeichnen den Beginn des unteren beziehungsweise oberen Quartils. Die durchgezogene Linie innerhalb des Kastens gibt den Median, die schwarz gestrichelte den Mittelwert der Ergebnisse wieder. Die Anzahl an Versuchen ist oberhalb der jeweiligen Gruppe angegeben. Umsatz, Ausbeute und Selektivität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. Die Ergebnisse wurden teilweise in Kooperation mit Thomas Schareina erarbeitet. Reaktionsbedingungen A: 0.5 mmol p-Toluidin, 2 ml BuOH, 19.6 mg Co/phen@C (2 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 10 bar Luft, 30 bar CO, 150 °C, 16 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen B: 0.5 mmol p-Toluidin, 2 ml BuOH, 19.6 mg Co/phen@C (2 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 7 bar Luft, 21 bar CO, 150 °C, 16 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen C: 0.5 mmol p-Toluidin, 2 ml BuOH, 19.6 mg Co/phen@C (2 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 2 µl H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5 mol%), 10 bar Luft, 30 bar CO, 150 °C, 16 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen D: 0.5 mmol p-Toluidin, 2 ml BuOH, 19.6 mg Co/phen@C (2 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 2 µl H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5 mol%), 7 bar Luft, 21 bar CO, 150 °C, 16 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen E: 0.5 mmol p-Toluidin, 2 ml BuOH, 19.6 mg Co/phen@C-H3PO4 (2 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 7 bar Luft, 21 bar CO, 150 °C, 16 h Reaktionszeit.

Betrachtet man die besten Ergebnisse hinsichtlich der Produktivität, so erscheinen diese mit Umsatzraten jenseits und Ausbeuten um 90% und einer entsprechend hohen Selektivität äußerst vielversprechend. Letztlich blieben jedoch die vorher erläuterten Anstrengungen zum Erreichen reproduzierbarer Ergebnisse erfolglos. Denn unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen bleibt festzuhalten, dass es in keinem der untersuchten Fälle gelungen ist, die Einzelversuche in der Art zu wiederholen, dass alle drei wesentlichen Reaktionsgrößen (Umsatz, Ausbeute und Selektivität) konstant Werte ähnlicher Größe annahmen. Dies galt selbst für solche Versuche, die gleichzeitig im selben Autoklaven durchgeführt wurden. Deutlich wurde dies an den großen Streuweiten der untersuchten Größen einerseits und an den

äußerst breiten Interquartilsabständen zwischen dem untersten und dem obersten Quartil anderseits, in dem die Hälfte aller Werte liegen. So betrugen die Streuweiten der Selektivität teilweise etwa 70%, die der Ausbeute etwa 60% und die der Umsatzraten etwa bis zu 50% sowie der größte Interquartilsabstand 25%. Für reproduzierbare Ergebnisse wären im Rahmen der Messungenauigkeit der verwendeten GC-Analyse, Streuweiten von unter 10% und noch geringere Interquartilsabstände zu erwarten. Lediglich die Umsatzrate einer Reaktion genügte diesen Anforderungen, wobei Ausbeute und Selektivität der gleichen Reaktion nicht reproduzierbar waren. Des Weiteren unterschieden sich in vielen Fällen der Median und der Mittelwert der untersuchten Größen stark voneinander, sodass auf das Vorhandensein einer unerkannten Einflussquelle mit Wirkung eines systematischen Fehlers geschlossen werden kann, wenn man eine natürliche Normalverteilung für die Ermittlung dieser Größen voraussetzt.

Die Ursachen für die Instabilität der Reaktivität konnten mit der oben diskutierten Standardisierung der Reaktionsbedingungen zwar eingegrenzt werden, jedoch letztlich nicht identifiziert werden. Da es sich um eine Multikomponentenreaktion mit flüssigen und gasförmigen Substraten an einer heterogenen Phase handelt, ist eine effektive Durchmischung für die Produktivität der Katalysatoren ein wichtiger Faktor. Hier könnte ein Ansatzpunkt für die weitere Eingrenzung der Gründe für die fehlende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse liegen. Möglicherweise war der Einsatz kleiner Magnetrührstäbchen bedingt durch die kleine Ansatzgröße für eine effektive Konversion der Reaktionsgemische nicht geeignet. Dieser Einwand wird jedoch stark dadurch relativiert, dass bei der Durchführung der Reaktion in einem größeren Maßstab sich keinerlei Verbesserung der Reproduzierbarkeit zeigte.

Die gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse der Reaktionslösungen legte nahe, dass sich neben dem zu erwartenden symmetrischen Harnstoff weitere Nebenprodukte bildeten. Diese konnten jedoch auch anhand des hochaufgelösten Massenspektrums nicht sämtlich zweifelsfrei identifiziert werden. In einigen Fällen wurde Buttersäurebutylester (116.2 m/z) detektiert, sodass davon auszugehen ist, dass zumindest Teile des Butanols oxidiert wurden. Außerdem wurde in einem Fall überraschenderweise ein Signal für *p*-Pyrrolyltoluol nachgewiesen (158.1 m/z), was die Komplexität möglicher Nebenreaktionen und die Rolle des Sauerstoffs dabei unterstreicht. Ferner waren häufig diejenigen Reaktionslösungen mit einem hohen Anteil unerwünschter Nebenprodukte tiefbraun verfärbt. Eine solche Farbe lässt sich ebenfalls bei der Lagerung von Anilinen Luft infolge der oxidativen Kondensation zu unterschiedlichen Oligomeren beobachten, was ein Hinweis auf eine entsprechende Nebenreaktion sein könnte. Obwohl eine Stabilität hinsichtlich des Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität nicht erreicht werden konnte, konnten einige der die qualitativen Trends hinsichtlich des Einflusses der Reaktionsparamater bestätigt werden, die Schareina in seinen Untersuchungen im Vorfeld dieser Arbeit herausgearbeitet hat. Da es sich dabei um unveröffentlichte Ergebnisse handelt, erscheint es lohnenswert, diese Trends im Folgenden kurz zusammenhängend zu diskutieren.

Wie bereits beschrieben wurde der Einfluss unterschiedlicher Additive von Schareina untersucht. Dabei wurden neben der schon erwähnten Phosphorsäure weitere Brønsted-Säuren getestet, darunter Schwefelsäure, (etherische) Salzsäure, Benzoesäure und Diphenylphosphinsäure. Im Rahmen der Untersuchungen in dieser Arbeit wurde zusätzlich *p*-Toluolsulfonsäure eingesetzt. In den hier beschriebenen Versuchsreihen zeigte sich, dass die Aktivität von Co/phen@C mit Säurezugabe zunahm und in allen Fällen die Umsatzraten anstiegen. Die Ausbeuten und Selektivität stiegen ebenfalls in allen Fällen an, wobei mit Phosphorsäure die zufriedenstellendsten Ergebnisse erreicht werden konnten. Dies steht nur insofern in Widerspruch zu den vorherigen Ergebnissen von Schareina, als das bei diesen zwar ebenfalls die Umsatzraten in der Regel zunahmen, jedoch nur die Zugabe von Phosphorsäure die Carbamatausbeute erhöhte, während diese durch andere saure Additive abgesenkt wurde. Die positive Wirkung phosphorhaltiger Säuren auf die Selektivität ist ebenfalls durch Ragaini *et al.* beschrieben worden.<sup>[232]</sup>

Wie bereits Schareina zeigte, konnten mit dem untersuchten System weitere Amine zu Carbamaten umgesetzt werden. So konnten Cyclohexyl- und *n*-Heptylamin erfolgreich in die korrespondierenden Urethane überführt werden. Eine neue Beobachtung war hingegen, dass durch Zugabe nicht nukleophiler, organischer Basen wie DBU, DMAN oder Trihexylamin bei der Reaktion von *n*-Heptylamin der Anteil des entstehenden Harnstoffs im Vergleich zum Carbamat erhöht werden konnte. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die in der Literatur beschrieben wurden.<sup>[264]</sup>

Da die Reaktion möglicherweise durch Nebenreaktionen des eingesetzten *n*-Butanols beeinflusst wurde, wurde untersucht, inwiefern sich andere Lösungsmittel als Reaktionsmedien eignen. Dazu wurden Heptan, NMP und Toluol als Lösungsmittel getestet und eine definierte Menge an Butanol als Substrat zugesetzt. Obwohl mit Toluol zufriedenstellende Ausbeuten an dem erwünschten Carbamat erhalten werden konnten, zeigten sich hier wie bei der Reaktionsführung in reinem Butanol Reproduktionsprobleme. Im Gegensatz zu den alten Versuchsreihen von Schareina konnte vor allem aufgrund der beschriebenen Instabilität der Reaktivität kein eindeutiger Trend hinsichtlich des Sauerstoffpartialdrucks ermittelt werden. Wie bei der Analyse möglicher Nebenprodukte beschrieben, scheint die Kontrolle der ablaufenden Oxidationsreaktion ein möglicher Schlüssel zur Überwindung der Reproduktions- und Selektivitätsprobleme bei der oxidativen Carbonylierung von Aminen mit den untersuchten geträgerten Cobaltnanopartikeln zu sein.

## 5.3 Zusammenfassung und Perspektiven

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die gute Aktivität von geträgerten Cobaltnanopartikeln für die Carbamatsynthese durch oxidative Carbonylierung bestätigt werden, die von Schareina in der Arbeitsgruppe von Beller zuerst entdeckt wurde. Im besten Fall konnten Umsatzraten und Ausbeuten jenseits von 90% erreicht werden. Unglücklicherweise ist es nicht gelungen, ein Reaktionsregime zu finden, in dem reproduzierbare Ergebnisse erreicht wurden. Durch umfangreiche Studien und Bemühungen zur Standardisierung der Reaktionsbedingungen konnten die sich negativ auswirkenden Faktoren jedoch eingegrenzt werden. Die weiteren Ergebnisse legen nahe, dass das Verständnis der Nebenreaktionen, die vermutlich in großen Teilen auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen sind, der Schlüssel zur Erlangung einer zufriedenstellenden Reproduzierbarkeit ist.

Hieran sollten weitere Untersuchungen anknüpfen. Neben der Identifikation weiterer Nebenprodukte und Reaktionspfade, sollte die Vermeidung der Nebenreaktionen im Fokus stehen. Zu diesem Zweck sollten Versuche durchgeführt werden, in denen die Gas- und insbesondere die Sauerstoffkonzentrationen im Reaktionsgemisch besser kontrolliert und die Entstehung von Nebenprodukten in Abhängigkeit von der verfügbaren Sauerstoffmenge untersucht werden. Dazu könnte anstelle des manuell eingestellten Gasgemisches ein definiertes kommerzielles Gasgemisch eingesetzt werden. Zusätzlich könnte der Gaseintrag in die flüssige Phase durch den Einsatz eines Begasungsrührers und die Sicherstellung von isobaren Bedingungen über den gesamten Reaktionszeitraum gesteuert und konstant gehalten werden. Möglicherweise könnte der Einsatz eines in diesem Sinne moderierenden Lösungsmittels ebenfalls Vorteile erbringen. Sobald reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können, sollten weitere geträgerte Metallnanopartikel auf Basis anderer Metalle beziehungsweise Trägermaterialien als Katalysatoren eingesetzt werden. Da in der homogenen Carbamatsynthese Palladium eine herausgehobene Stellung einnimmt, erscheint der Einsatz entsprechender palladiumhaltiger Materialien besonders interessant. Ferner könnten sich auf Basis der vorgestellten Ergebnisse saure Trägermaterialien als vorteilhaft erweisen.

Ein weiterer bisher nur unzureichend untersuchter Aspekt des Katalysatorsystems ist die Frage der Langzeitstabilität verbunden mit einem möglichen Ausbluten der heterogenen Materialien. Anknüpfend an die bereits existierenden Untersuchungen von Schareina in diesem Feld sollten hier, ähnlich wie in Kapitel 4 für die Hydroformylierung beschrieben, Studien des Metallgehalts der Reaktionslösungen nach der Reaktion durchgeführt werden. Des Weiteren erscheint die weitere Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Reaktion lohnenswert. Schließlich könnten mechanistische Studien zum Verständnis der Katalyse, der Nebenreaktionen und der möglichen Veränderung der Metallnanopartikel während der Reaktion beitragen. Ausgangspunkt sollten hier die Versuche von Schareina mit Radikalfängern oder Quecksilber als Inhibitoren und Katalysatorgifte für die Reaktion bilden.

# 6 Hydrierung von Olefinen

## 6.1 Stand von Forschung und Technik

#### 6.1.1 Bedeutung der Hydrierung

In der chemischen Industrie stellen Olefine heute eine der wichtigsten Stoffklassen im Hinblick auf Grundchemikalien und Zwischenprodukte dar. Ihre zentrale Stellung verdanken sie ihrer hohen Verfügbarkeit, da sie als Nebenprodukte in verschiedenen Crackprozessen zur Treibstoffherstellung in der Petrochemie anfallen. Der stetig steigende Bedarf an Kraftstoffen auf Basis von Erdöl seit dem Ende des Zweiten Weltkriegs und das damit vermehrte Angebot an Olefinen hat diese Entwicklung ermöglicht.<sup>[138]</sup> Neben anderen Wertschöpfungsketten stellt die Hydrierung von Olefinen ein bedeutendes chemisches Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl von Produkten dar. Neben Pharmazeutika verschiedenen Feinchemikalien wie Duftstoffen und Lebensmittelzusätzen werden gehärtete Fette sowie Pestizide mit Hilfe von katalytischen Hydrierungen hergestellt.<sup>[268]</sup> Eine wichtige Basischemikalie und gleichzeitig vielseitiges Lösungsmittel stellt ferner Isooctan dar, das durch Hydrierung von Diisobuten hergestellt werden kann und als mögliche Alternative zu MTBE als Antiklopfmittel gilt.<sup>[269]</sup>

Einer der wichtigsten industriellen Prozesse in diesem Feld stellt die Fetthärtung dar, bei der ungesättigte Fettsäuren hydriert werden, um aus Speiseölen, feste Speisefette herzustellen. Diese sind häufig länger haltbar und weisen vorteilhafte Eigenschaften für die weitere Verarbeitung in der Lebensmittelindustrie auf.<sup>[270]</sup> Schon seit Beginn der Forschungen in diesem Gebiet zu Beginn des 20. Jahrhunderts werden Nickelkatalysatoren zur Fetthärtung verwendet.<sup>[271-272]</sup> Auch in jüngerer Zeit werden nach wie vor Nickelkatalysatoren zu diesem Zweck eingesetzt.<sup>[270, 273]</sup> Neben gehärteten Fetten spielt die Olefinhydrierung bei der Herstellung einiger Nahrungsergänzungsmittel wie Biotin (Vitamin B<sub>7</sub>)<sup>[274]</sup>, Vitamin K<sub>3</sub><sup>[275]</sup> oder Vitamin A<sup>[276]</sup> eine entscheidende Rolle. Während beim erstgenannten Beispiel ein Nickelkatalysator verwendet wurde, sind die Letztgenannten mit Palladiumkatalysatoren hydriert worden. Als Bespiel für Feinchemikalien und Pharmazeutika, die durch Hydrierungen hergestellt werden, seien stellvertretend der Duftstoff Linalool<sup>[277]</sup> und das Antidepressivum Sertralin<sup>[278]</sup> erwähnt. Insbesondere für die Synthese von Feinchemikalien und Arzneistoffen ist das weite Forschungsfeld der asymmetrischen Hydrierungen von entscheidende

Bedeutung.<sup>[279]</sup> Während zur Herstellung von Grundchemikalien durch Hydrierung zumeist heterogene Katalysatoren eingesetzt werden, sind für die Synthese von Produkten, die in kleinerem Maßstab hergestellt werden, häufig homogene Katalysatoren beschrieben worden. Im Folgenden soll auf die wichtigsten Vertreter der heterogenen Systeme näher eingegangen werden, da die heterogene Hydrierung von Olefinen Bestandteil dieser Arbeit war.

#### 6.1.2 Überblick über bedeutende heterogene Hydrierkatalysatoren

Die meisten heterogenen Hydrierkatalysatoren sind entweder auf Kohle oder verschiedenen Metalloxiden geträgert; in zunehmendem Maße sind geträgerte oder ungeträgerte Nanopartikel Gegenstand der Forschung.<sup>[280]</sup> Katalysatoren zur Hydrierung weisen häufig Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Nickel, Cobalt oder Kupfer als aktive Metalle auf, wobei verstärkt Materialien, die Palladium und Nickel enthalten, zur katalytischen Hydrierung von Olefinen eingesetzt werden.<sup>[281]</sup>

Palladiumkatalysatoren haben vor allem durch die hohe Chemoselektivität Bedeutung erlangt. Ein Bespiel dafür stellt der Lindlar-Katalysator dar. Dieser von Lindlar in der Mitte des vorigen Jahrhunderts entwickelte Katalysator basiert auf geträgerten Palladiumpartikeln, deren Aktivität durch die Beimengung von Blei herabgesenkt wurde.[282] Mit diesem gezielt vergifteten Katalysator können beispielsweise Acetylene selektiv in die korrespondierenden Ethylene überführt werden. Neben dem Lindlar-Katalysator wird zur Hydrierung von Olefinen vor allem Palladium auf Kohle verwendet.<sup>[283]</sup> Klassischerweise wurde davon ausgegangen, dass die Hydrierung auf der Metalloberfläche des Palladiums über Adsorption des Wasserstoffs und des Substrats und die anschließende Reaktion dieser beiden adsorbierten Komponenten zum hydrierten Produkt führt. Neuere Untersuchungen gehen jedoch davon aus, dass das Vorhandensein von Metallnanopartikeln für die Aktivität dieser Katalysatoren entscheidend ist.<sup>[284]</sup> Tatsächlich existieren viele Publikationen in denen die Autoren gezielt solche Nanopartikel zur Hydrierung von Olefinen hergestellt haben.<sup>[285-286]</sup> Entsprechende Iridium-<sup>[287]</sup> und Platinkatalysatoren<sup>[288]</sup> mit hoher Hydrieraktivität sind ebenfalls in der Literatur bekannt. Die Hauptnachteile bei der Verwendung von diesen Edelmetallverbindungen sind deren geringe Verfügbarkeit und deren hoher Preis, die im Hinblick auf die Produktionskosten speziell von Grundchemikalien ins Kalkül zu ziehen sind.

Aufgrund ihres geringen Preises bei gleichzeitig hoher Aktivität werden Katalysatoren auf Nickelbasis vielfältig eingesetzt. Neben dem fein verteilten Aufbringen des Metalls auf Kohle oder verschiedene oxidische Träger wird Nickel überwiegend als Raney-Katalysator zur Hydrierung eingesetzt.<sup>[289]</sup> Raney-Nickel wurde 1925 vom gleichnamigen Chemiker Murray Raney erstmalig patentiert<sup>[290]</sup> und später weiterentwickelt.<sup>[291]</sup> Dabei handelt es sich um eine Legierung aus Nickel und (ursprünglich) Silicium oder Aluminium sowie weiteren Zuschlagsstoffen, die in Gegenwart von Natronlauge in einen fein verteilten Nickelschwamm übergeht, der hohe katalytische Aktivität aufweist. Neben Nickel existieren weitere Materialien dieses Typs, etwa Raney-Cobalt, die jedoch eine weniger breite Anwendung gefunden haben.<sup>[289]</sup> Nachteilig bei dieser Art der Katalysatoren ist der Anfall großer Mengen an Abfällen bei der basischen Aktivierung und der pyrophore Charakter der fein verteilten Metalle. Darüber hinaus ist die Freisetzung von Nickelverbindungen bei potentiellen Anwendungen aus gesundheitlichen, wie ökologischen Gründen in besonderem Maße bedenklich.<sup>[292-293]</sup>

Die Erforschung neuer, heterogener, stabiler Hydrierkatalysatoren auf Basis von Nichtedelmetallen ist ein relevantes Forschungsfeld, da auf diesem Weg Materialien gewonnen werden könnten, um die bereits genannten Nachteile der etablierten Palladium- beziehungsweise Nickelsysteme zu überwinden. Ein Ansatz für die Entwicklung solcher Katalysatoren stellte die Gruppe von Leford und de Vries vor.<sup>[294-</sup> <sup>295]</sup> Ähnliche Systeme entwickelten Beller *et al.*<sup>[296]</sup> sowie die Arbeitsgruppe von Jacobi von Wangelin.<sup>[297]</sup> Dabei verwendeten die Autoren Eisennanopartikel, die sie in situ aus Eisensalzen und Grignard-Reagenzien herstellten und zur Hydrierung von Olefinen verwendeten. Die Gruppen von Mülhaupt und Breit entwickelten eine geträgerte Variante.<sup>[298]</sup> Nachteilig an diesen Systemen ist die Synthese der Nanopartikel in situ, für die entweder spezielle Eisenvorstufen oder Metallorganyle zur Reduktion verwendet werden müssen. Lin et al. zeigten, dass Eisen oder Cobalt enthaltende MOFs Alkene mit hoher Produktivität zu den korrespondierenden Alkanen zu hydrieren vermögen.[299-303] Ein Nachteil dieser Systeme ist, dass diese teilweise mehrere Aquivalente NaBEt<sub>3</sub>H zur Aktivierung benötigen und die Synthese der MOFs im Vergleich zu anderen Katalysatoren präparativ aufwändig ist.

In der Arbeitsgruppe von Beller wurden in den vergangenen Jahren Katalysatoren zur Hydrierung unterschiedlicher Substrate entwickelt<sup>[38-39, 86, 304]</sup>, was von anderen Arbeitsgruppen aufgegriffen wurde.<sup>[305]</sup> Kernpunkt der Methode ist die Pyrolyse von (stickstoffreichen) Metallkomplexen auf unterschiedlichen Trägermaterialien wie in Kapitel 3 ausführlich beschrieben. Die so erhaltenen geträgerten Cobaltnanopartikel wurden auf ihre Hydrieraktivität hinsichtlich der Umsetzung von Alkenen untersucht. Die Ergebnisse dieser Studien werden im Folgenden beschrieben. Ausgangspunkt für diese Experimente war die in Kapitel 4 bereits beschriebene Beobachtung, dass die geträgerten Cobaltnanopartikel neben der Hydroformylierung die Hydrierung von Olefinen katalysieren.

## 6.2 Hydrierung von Olefinen

Zur systematischen Untersuchung der Hydrieraktivität von unterschiedlichen geträgerten Cobaltnanopartikeln wurde die Umsetzung von drei unfunktionalisierten Olefinen mit Wasserstoff genauer studiert. Die Wahl fiel dabei auf 1-Octen als terminales Alken mit geringer sterischer Hinderung, Neohexen als terminales Alken mit hohem sterischem Anspruch und Cycloocten als internes Alken ohne Möglichkeit zur Isomerisierung zum terminalen Olefin. Für die Hydrierung wurden in diesem frühen Stadium der Untersuchungen verhältnismäßig drastische Bedingungen gewählt, um auch geringe katalytische Produktivitäten registrieren zu können. Als Katalysatoren kamen die bereits für die Hydroformylierung getesteten Cobaltnanopartikel auf unterschiedlichen Trägern zum Einsatz. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse in Form der Umsätze und Ausbeuten dieser katalytischen Experimente zusammengefasst.

**Tabelle 7**: Ergebnisse der Hydrierung unterschiedlicher einfacher Olefine mit Cobaltnanopartikeln auf verschiedenen Trägermaterialien. Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol Substrat, 1.5 ml Heptan, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 120 °C, 50 bar H<sub>2</sub>, 18 h. Umsatz und Ausbeute wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die einfachen Prozentangaben geben die Ausbeute, die in Klammern gesetzten den Umsatz an.

Nr.	Katalysator	1-Octen	Neohexen	Cycloocten
1	Co/phen@C	8 (8)	11 (21)	8 (8)
2	Co/phen@Al2O3	94 (99)	95 (>99)	99 (>99)
3	Co/phen@CeO2	95 (>99)	96 (>99)	99 (>99)
4	Co/phen@SiO2	32 (34)	93 (>99)	32 (32)
5	Co/phen@TiO2	2 (3)	4 (17)	6 (6)

Die getesteten Materialien wiesen stark unterschiedliche Hydrieraktivitäten auf. Unabhängig vom umgesetzten Alken besaßen die Nanopartikel, die auf Aluminiumoder Cerdioxid geträgert wurden (Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Co/phen@CeO<sub>2</sub>), die größte Produktivität. Bei nahezu vollständigem Umsatz konnten in allen Fällen Ausbeuten von 94% und höher erreicht werden. In den Fällen, in denen Co/phen@C oder Co/phen@TiO<sub>2</sub> als Katalysator Anwendung fanden, wurden nur sehr geringe Ausbeuten von zumeist unter 10% detektiert. Für diese beiden Materialien wurden bei der Hydrierung von Neohexen die einzigen größeren Abweichungen zwischen Umsatz und Ausbeute in dieser Versuchsreihe festgestellt. Da keine Nebenprodukte im Reaktionsgemisch in diesen Fällen nachgewiesen werden konnten, ist die wahrscheinlichste Erklärung dafür in der Methodik der Aufarbeitung der Reaktion zu suchen, bei der beispielsweise während des Abkühlens des Autoklavens durch Kondensationsprozesse ein Teil der besonders leicht flüchtigen Substanzen wie Neohexen aus den Reaktionslösungen entweichen konnte. Der Katalysator Co/phen@SiO2 auf Basis von Siliciumdioxid nimmt insgesamt eine Mittelstellung hinsichtlich der Produktivität ein. Zwar gelang es Neohexen mit vollständigem Umsatz und in guter Ausbeute zu reduzieren, jedoch lagen die entsprechenden Werte für die Hydrierung von 1-Octen und Cycloocten nur bei etwas mehr als 30%. Die höhere Produktivität bei der Hydrierung von Neohexen trotz des höheren sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppe an der Doppelbindung könnte auf die Aktivierung dieser durch den positiven induktiven Effekt dieses Substituten zurückzuführen sein. Interessanterweise waren diejenigen Katalysatoren besonders aktiv in der Hydrierung, deren Produktivität in der Hydroformylierung (Kapitel 4) nur gering ausgeprägt war. Als weiterer Trend konnten in allen Fällen mit einem geringen Umsatz für die Umsetzung von 1-Octen nach der Reaktion mehrere Octen-Regioisomere beobachtet werden.

Die genannte komplementäre Reaktivität bezüglich Hydrierung und Hydroformylierung kann – wie in Kapitel 4 beschrieben – nur unzureichend anhand der Ergebnisse der Festkörperstruktur der unterschiedlichen Materialien begründet werden, da alle getesteten Cobalt-Nanopartikel einen ähnlichen Aufbau aufweisen: Meist bestehen sie entweder aus einem metallischen Kern mit einer Schicht aus Cobaltoxiden unterschiedlicher Oxidationsstufen oder gänzlich aus Cobaltoxidphasen. Seltener sind rein metallische Partikel zu finden. Bei einigen größeren cobalthaltigen Strukturen wurden Graphenschichten unterschiedlicher Dicke nachgewiesen. Interessanterweise sind aus den weiteren Ergebnissen etwa aus der elementaren Zusammensetzung der Partikel nahe ihrer Oberfläche keine schlüssigen Beziehungen zwischen Struktur und der katalytischen Produktivität abzuleiten. Möglicherweise spielten feinverteilte Cobaltatome, die nicht durch die verwendeten analytischen Methoden nachgewiesen werden können und möglicherweise nur auf einigen Katalysatoren zu finden sind, oder direkte Wechselwirkungen der unterschiedlichen Trägermaterialien mit den Substraten während der Reaktion eine Rolle für die Aktivität.

Um einen tieferen Einblick in die Produktivität Katalysatoren zu erhalten, wurden die drei aktivsten (Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/phen@CeO<sub>2</sub>, Co/phen@SiO<sub>2</sub>) unter milderen Bedingungen als zuvor beschrieben getestet. Dabei wurde der Wasserstoffdruck auf 10 bar reduziert und die Temperatur in verschiedenen Versuchen schrittweise abgesenkt. Die Ergebnisse dieser Experimente können der nachfolgenden Tabelle 8 entnommen werden.

**Tabelle 8**: Ergebnisse der Hydrierung einfacher Olefine mit Cobaltnanopartikeln auf verschiedenen Trägermaterialien bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol 1-Octen, 1.5 ml Heptan, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf den Metallgehalt), 18 h. Umsatz und Ausbeute wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die einfachen Prozentangaben geben die Ausbeute, die in Klammern gesetzten den Umsatz an.

Nr.	Substrat	Reaktionsbedingungen	Co/phen@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/phen@CeO2	Co/phen@SiO2
1	1-Octen	120 °C, 50 bar H <sub>2</sub>	94 (99)	95 (>99)	32 (34)
2	1-Octen	100 °C, 10 bar H <sub>2</sub>	87 (91)	87 (91)	5 (10)
3	1-Octen	80 °C, 10 bar H2	97 (>99)	96 (>99)	96 (99)
4	1-Octen	60 °C, 10 bar H2	98 (>99)	96 (>99)	96 (>99)
5	Cycloocten	120 °C, 50 bar H <sub>2</sub>	99 (>99)	99 (>99)	32 (32)
6	Cycloocten	80 °C, 10 bar H2	96 (>99)	>99 (>99)	56 (56)

Die beiden Katalysatoren mit der höchsten Hydrieraktivität Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/phen@CeO<sub>2</sub> verlieren diese auch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen bis 60 °C nicht. Dies gilt unabhängig davon, ob es sich um ein terminales oder ein internes Alken handelt. So blieben sowohl Umsatz als auch erhaltene Ausbeute bei der Hydrierung von 1-Octen bei den Reaktionstemperaturen von 120 °C, 80 °C und 60°C auf hohem Niveau bei 94% oder höher. Gleichzeitig konnte bei 80 °C wie bei 120 °C mit diesen beiden Katalysatoren ohne nennenswerten Aktivitätsverlust Cyclooctan aus Cycloocten erhalten werden.

Die Ergebnisse im Eintrag Nr. 2 weichen hingegen deutlich von den anderen ab. Vermutlich handelt es sich dabei um ein Artefakt infolge eines systematischen Fehlers bei diesem Versuch. Besonders auffällig ist hierbei die geringe Aktivität von Co/phen@SiO<sub>2</sub> in diesem Eintrag. Generell weisen die Ergebnisse für diesen Katalysator keinen stabilen Trend auf. Im Regelfall wird bei einer Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei einem heterogenen System nicht von einer Steigerung von dessen Aktivität ausgegangen. Dennoch kann – selbst unter Auslassung der Ergebnisse aus Eintrag Nr. 2 – eine deutliche Steigerung der Ausbeute und des Umsatzes bei der Reduktion der Temperatur von 120 °C (32% Ausbeute) auf 80 °C oder 60 °C (jeweils 96 % Ausbeute) für diesen Katalysator festgestellt werden. Ähnliches gilt wenngleich nicht in dieser Deutlichkeit für die Hydrierung von Cycloocten. Hier stieg die Ausbeute von 32% auf 56% an. Bei den beiden anderen Katalysatoren (Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/phen@CeO<sub>2</sub>) blieb die Produktivität hingegen nahezu konstant, wie im vorherigen Absatz beschrieben.

Als weiterer Einflussparameter auf den Verlauf der Hydrierung mit den Cobaltnanopartikeln wurde das Lösungsmittel variiert. Neben Heptan wurden Wasser und Propylencarbonat verwendet. Diese wurden insbesondere wegen ihrer hohen Polarität gewählt. Außerdem wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der kein Lösungs-
mittel verwendet wurde und stattdessen die Reaktion in reinem 1-Octen stattfand. In diesen Experimenten wurde die Katalysatormenge in Bezug auf das Substrat reduziert, um das Volumen des Katalysators konstant zu halten. Die in diesen Versuchen erhaltenen Ausbeuten und Umsätze finden sich in Tabelle 9 wieder.

**Tabelle 9**: Ergebnisse der Hydrierung von 1-Octen mit Cobaltnanopartikeln auf verschiedenen Trägermaterialien in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol 1-Octen, 1.5 ml Lösungsmittel, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 60 °C, 10 bar H<sub>2</sub> 18 h. Umsatz und Ausbeute wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die einfachen Prozentangaben geben die Ausbeute, die in Klammern gesetzten den Umsatz an. <sup>[a]</sup>Spezielle Reaktionsbedingungen: 1.19 ml (7.5 mmol) 1-Octen, 29.5 mg Katalysator (0.2 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 80 °C, 10 bar H<sub>2</sub> 18 h.

Nr.	Lösungsmittel	Co/phen@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/phen@CeO2	Co/phen@SiO2
1	Heptan	98 (>99)	96 (>99)	96 (>99)
2	Wasser	85 (89)	9 (13)	1 (11)
3	Propylencarbonat	68 (81)	-	1 (17)
4 <sup>[a]</sup>	[1-Octen]	99 (>99)	99 (>99)	98 (98)

Alle drei getesteten Materialien zeigten ein unterschiedliches Verhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln, wobei unter den gegebenen Bedingungen sowohl die Reaktion in Heptan, als auch in reinem 1-Octen in allen Fällen zu nahezu vollständigen Umsätzen und Ausbeuten jenseits von 95% führten. Wurde hingegen Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, zeigten sich deutlich Unterschiede. Während Umsatz und Ausbeute im Fall von Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur moderat zurückgingen (85% Ausbeute bei 89% Umsatz), ging die Aktivität bei Co/phen@CeO2 stark zurück (9% Ausbeute). Noch drastischer war der Einbruch der Produktivität von Co/phen@SiO2. In diesem Versuch wurde nur 1% des angestrebten Produkts gewonnen. Bei den Reaktionen, in denen Propylencarbonat als Lösungsmittel diente, konnte ebenfalls ein deutlicher Rückgang der Produktivität der eingesetzten Katalysatoren festgestellt werden. Konkret fiel die Ausbeute bei der Hydrierung von 1-Octen mit Co/phen@Al2O3 auf 68%, während beim Einsatz von Co/phen@SiO2 wie zuvor bei der Hydrierung in Wasser nur 1% des Substrats in Octan umgewandelt wurde. Als besonders robust hinsichtlich verschiedener Reaktionsbedingungen und gleichzeitig besonders katalytisch aktiv hat sich damit Co/phen@Al2O3 erwiesen. Auffällig ist ferner, dass die Umsätze in den Fällen mit geringer Ausbeute deutlich von diesen Werten abweichen. Da mittels GC keine weiteren niedrig siedenden Produkte ermittelt werden konnten, ist eine plausible Erklärung für diese Beobachtung, dass Teile des 1-Octens zu hochsiedenden Produkten oligo- beziehungsweise polymerisieren. Insgesamt zeigt sich, dass der Einsatz polarer Lösungsmittel die katalytische Hydrierung deutlich hemmt, unabhängig davon, ob es sich um ein protisches oder aprotisches Lösungsmittel handelt. Die Hydrierung in unpolaren Medien verläuft hingegen nahezu quantitativ. Eine Ursache für dieses Phänomen könnte sein, dass die polaren Lösungsmittel die aktiven metallischen



Zentren an der Oberfläche der getesteten Materialien durch Adsorption blockieren und so die Bindung des Substrats verhindern.

**Abbildung 7**: Entwicklung von Umsatz und Ausbeute bei der Hydrierung von 1-Octen während der Rezyklierung von Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über drei Zyklen hinweg. Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol 1-Octen, 1.5 ml Lösungsmittel (hellrote und rote Säule) oder 1.19 ml (7.5 mmol) 1-Octen (hellblaue und blaue Säule), 29.5 mg Katalysator (1 mol% bzw. 0.2 mol% bezogen auf dessen Metallgehalt), 60 °C, 10 bar H<sub>2</sub> 18 h. Umsatz und Ausbeute wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. Die Ausbeuten sind in hellrot und hellblau, die Umsätze in rot und blau dargestellt.

Eine vorteilhafte Eigenschaft heterogener Katalysatoren ist ihre verhältnismäßig einfache Rezyklierbarkeit, die insbesondere für industrielle Anwendungen entscheidend ist. Daher wurde das aktivste Material, die auf Aluminiumoxid geträgerten Cobaltnanopartikel, mehrfach nach der Reaktion zurückgewonnen und erneut für die katalytische Hydrierung von 1-Octen eingesetzt. Die Reaktion wurde entweder mit Heptan als Lösungsmittel oder in reinem 1-Octen durchgeführt. Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist, liegen bei vollständigem Umsatz in drei Zyklen die Ausbeuten konstant bei 90% oder mehr. Der Katalysator konnte damit ohne nennenswerten Verlust an katalytischer Produktivität wiederverwendet werden. Dabei hatte Wahl des Lösungsmittels (Heptan oder 1-Octen) keinen Einfluss auf die Rezyklierbarkeit. Die konstante Aktivität zeigt sich in den vollständigen Umsätzen, wie in den Ausbeuten, wobei kleinere Schwankungen der Werte der Ausbeuten auf die Genauigkeit der präparativen und analytischen Methodik zurückzuführen sind.

### 6.3 Zusammenfassung und Perspektiven

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Ergebnisse zeigen die hohe Aktivität einiger der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Cobaltnanopartikel hinsichtlich der Hydrierung verschiedener Olefine. Dabei konnten sowohl terminale als auch interne Olefine unter milden Bedingungen in unpolaren Medien nahezu quantitativ umgesetzt werden. Die Produktivität der Materialien weist eine deutliche Abhängigkeit vom jeweiligen Trägermaterial auf. Des Weiteren ist die Aktivität der eingesetzten Nanopartikel komplementär zu der in der Hydroformylierung (Kapitel 4). Eine zufriedenstellende Erklärung für dieses Phänomen konnte auf Basis der durchgeführten festkörperanalytischen Untersuchungen zum Aufbau und der Struktur der Materialien nicht festgestellt werden. Ferner konnte ein deutlicher Einfluss des Lösungsmittels beobachtet werden, wobei sich eine erhöhte Polarität des Reaktionsmediums negativ auf die Hydrieraktivität der getesteten Katalysatoren auswirkte. Der insgesamt aktivste Katalysator Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte darüber hinaus ohne Verlust an katalytischer Produktivität mehrfach wiederverwendet werden.

Die Untersuchungen weisen das besondere Potential dieser Art von Materialien zur katalytischen Hydrierung von Olefinen nach. Im Vergleich zu etablierten Katalysatoren, die Edelmetalle enthalten, zeichnen sich die geträgerten Cobaltnanopartikel durch einen geringen Preis und die zu ihrer Herstellung notwendigen Rohstoffe durch eine bessere Verfügbarkeit aus. Gleichzeitig sind diese Katalysatoren in ähnlicher Weise gut lagerbar, mit geringem präparativem Aufwand einsetzbar sowie rezyklierbar. Das unterscheidet sie von den ebenfalls sehr häufig für die Art der Reaktion eingesetzten Raney-Katalysatoren, die an Luft pyrophor sind, sich im Allgemeinen nicht wieder verwenden lassen und damit große Mengen an gesundheitsund umweltschädlichen, buntmetallhaltigen Abfällen erzeugen.

Für eine Fortsetzung der Studien zur Hydrierung von Olefinen mit den vorgestellten geträgerten Cobaltnanopartikeln sollten zur tiefer gehenden Beschreibung der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen geeignete Methoden zur Charakterisierung identifiziert und auf die Katalysatoren angewandt werden. Ferner sollte die Rezyklierbarkeit und Langzeitstabilität in mindestens zehn Zyklen beziehungsweise anhand von Langzeitversuchen demonstriert werden. Darüber hinaus sollte die Anwendbarkeit der heterogenen Katalysatoren auf die Hydrierung kommerziell relevanter Substrate wie ungesättigte Fettsäuren überprüft werden. Die selektive Hydrierung von Dienen oder Alkinen zu einfachen Alkenen sowie die chemoselektive Hydrierung von funktionalisierten Alkenen wie entsprechenden

Nitrilen oder Aldehyden unter Erhalt der funktionellen Gruppen stellt ein weiteres relevantes Feld für weitere Forschungsaktivitäten dar.

Parallel zu den hier vorgestellten Studien erfolgte in Kooperation mit Florian Scharnagl die Testung der von ihm hergestellten cobalthaltigen Katalysatoren in der Olefinhydrierung. Diese bereits publizierten Untersuchungen greifen einige der im vorherigen Absatz angesprochenen Punkte auf.<sup>[306]</sup> Da die in diesem Journalartikel beschrieben Katalysatoren im Vergleich zu den hier beschriebenen weitere Vorteile aufweisen wie die einfachere Rezyklierbarkeit durch einen ausgeprägten Magnetismus der Materialien oder die katalytische Aktivität in Wasser, wurde auf weitergehende intensive Studien im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Für die Abschätzung des Nutzens weiterer Untersuchungen mit den hier vorgestellten Systemen zur Alkenhydrierung sollten die Ergebnisse, die in der genannten Veröffentlichung vorgestellt wurden, unbedingt mit einbezogen werden.

## 7 Hydrierung von Aromaten

## 7.1 Stand von Forschung und Technik

### 7.1.1 Hydrierung unfunktionalisierter Aromaten

Die Hydrierung von Aromaten besitzt in der chemischen Industrie Relevanz für die Herstellung von Grund- und Feinchemikalien. Insbesondere die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan, wie in geringerem Umfang die Reduktion von Phenol zu Cyclohexanol beziehungsweise Cyclohexanon oder die Hydrierung von Nitrobenzol oder Anilin zu Cyclohexylamin haben Bedeutung, da diese Cyclohexan(-derivate) Zwischenprodukte für die Herstellung von Polyamid-Kunstfasern sind.<sup>[138]</sup> Im Jahr 2015 wurden etwa fünf Millionen Tonnen Benzol zu Cyclohexan hydriert, was etwa 11 % des Jahresverbrauchs darstellte.<sup>[307]</sup> Daneben ist die Hydrierung von Thymol im Bereich der Feinchemie eine technisch genutzte Möglichkeit zur Herstellung von Menthol.<sup>[308]</sup>

Erste dokumentierte Versuche zur katalytischen Hydrierung von Benzol wurden um die Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert durchgeführt. Lunge und Akunoff berichteten etwa über die Hydrierung von Benzol mit Palladium- beziehungsweise Platinschwarz.<sup>[309]</sup> Senderens und der spätere Nobelpreisträger Sabatier publizierten 1901 eine Studie, in der sie mit Hilfe eines Nickelkatalysators Benzol bei etwa 180 °C zu Cyclohexan umsetzten.<sup>[310]</sup> Die Autoren beschrieben ebenfalls, dass bei erhöhter Temperatur verstärkt Nebenreaktionen wie der Zerfall von Benzol zu Acetylen oder Verkokungsprozesse einsetzen. Die Bildung von Kohlenstoffschichten auf den aktiven metallischen Zentren führen dabei zur Desaktivierung der Katalysatoren. Bereits in den 1930er Jahren war bekannt, dass die Reaktionsführung eine wichtige Rolle bei der Umsetzung der Hydrierung spielt.<sup>[311]</sup> Neben der Ablagerung von Kohlenstoffschichten sind konkurrierende Adsorptionsprozesse der verschiedenen Substrate und Produkte auf der Katalysatoroberfläche und die Zersetzung von Cyclohexan bei hohen Temperaturen in Betracht zu ziehen.

Der genaue mechanistische Ablauf der Aromatenhydrierung ist bis heute Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Taylor und Staffin forschten in den 1960er Jahren zu diesem Thema am Beispiel entsprechender cobaltkatalysierter Hydrierungen.<sup>[312]</sup> Ein Kernpunkt ihrer Arbeit war, dass die Hydrierung von Benzol stufenweise abläuft, wobei zunächst in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Cyclohexen gebildet wird, welches anschließend in einer schnell ablaufenden Folgereaktion zum Cyclohexan weiter hydriert wird. Häufig wird eine Anbindung des Benzols über  $\pi$ -Bindungen an die Oberfläche während der Reaktion diskutiert, wobei die Bildung von Intermediaten auf der Oberfläche im Besonderen umstritten ist.<sup>[313]</sup> Die thermodynamische Betrachtung des Prozesses legt die Freisetzung von Cyclohexen, jedoch nicht die von Cyclohexadien nahe.<sup>[314]</sup> Die Bildung von Dienylstrukturen auf der Oberfläche durch Chemisorption als Intermediat wurde hingegen von Somorjai *et al.* für Platinkatalysatoren in umfangreichen Studien belegt.<sup>[315-316]</sup> Ferner wurde für Platinkatalysatoren die Chemoselektivität hinsichtlich der Bildung von Cyclohexan und Cyclohexen auf das Vorhandensein unterschiedlicher Kristallphasen zurückgeführt.<sup>[317]</sup>

Die Erforschung mechanistischer und kinetischer Fragestellungen der Aromatenhydrierung konzentriert sich stark auf Nickel- beziehungsweise Platinkatalysatoren, die industriell besonders relevant sind. Die Arbeitsgruppe um Keane hat sich über mehrere Jahre mit der Kinetik der Aromatenhydrierung mit Hilfe von Nickelkatalysatoren und dem Einfluss verschiedener Reaktionsparameter beschäftigt.<sup>[318-320]</sup> Vannice *et al.* haben sich hingegen mit umfangreichen kinetischen Untersuchungen der palladium-[321-323] beziehungsweise platinkatalysierten[324-326] Hydrierung von Aromaten hervorgetan. Es wurde berichtet, dass mit zunehmender Anzahl und Komplexität von Alkylsubstituenten am aromatischen Kern sich die Hydrierung verlangsamt.<sup>[327]</sup> In Gemischen verschieden substituierter Aromaten, wurden zunächst die einfach substituierten Arylsubstanzen umgesetzt.<sup>[328]</sup> Für substituierte Aromaten ergeben sich durch die Hydrierung zu entsprechenden cyclischen Alkanen verschiedene Stereoisomere. Die Bildung der Stereoisomere wird dabei auf unterschiedliche Adsorptionsmodi der intermediär auf der Oberfläche gebildeten cyclischen Olefine zurückgeführt.[329] Ferner wurde eine Beeinflussung der Stereoselektivität durch Wasserstoffpartialdruck und Temperatur diskutiert.<sup>[330]</sup>

Obwohl zahlreiche Metalle darunter Cobalt, Kupfer, Palladium, Ruthenium oder Rhodium die Hydrierung von Aromaten katalysieren,<sup>[314]</sup> haben sich für industrielle Anwendungen Nickelkatalysatoren und in einigen Fällen Platinkatalysatoren durchgesetzt.<sup>[138, 307]</sup> Aufgrund ihres geringen Preises dominieren erstgenannte Systeme. Vor der heute üblichen Entschwefelung entsprechender Produktströme wurde auf Materialien mit Nickelsulfidphasen zurückgegriffen, die resistent gegen die Vergiftung durch Schwefelverbindungen sind. Modernere Katalysatortypen sind hingegen schwefelfrei, wie die verstärkt eingesetzten auf Aluminiumoxid geträgerten metallischen Nickelpartikel. In der Regel wird die Reaktion in flüssiger Phase bei 170 °C bis 230 °C und 20 bar bis 40 bar Wasserstoffdruck geführt. In der Literatur wurden unterschiedliche Arten von nickelhaltigen Materialien vorgestellt. Teilweise wird Raney-Nickel als Katalysator eingesetzt, teilweise geträgerte Nickelpartikel. Neben den schon erwähnten aluminabasierten Katalysatoren, die durch klassische Imprägnierung, Fällung oder Sol-Gel-Methoden hergestellt werden können,<sup>[331]</sup> sind Verfahren zur gezielten Synthese entsprechender Nickelnanopartikel beschrieben worden.<sup>[332-333]</sup> Andere Trägermaterialien als Aluminiumoxid wurden etwa von Bettahar *et al.* untersucht.<sup>[334]</sup>

Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem Rutheniumkatalysatoren zur Hydrierung von Aromaten zum Einsatz kamen, sollen kurz einige verwandte Beispiele diskutiert werden. Die meisten dieser Katalysatoren sind Rutheniumnanopartikel, die auf unterschiedlichen Trägermaterialien abgeschieden wurden. Eine häufig angewandte Methode ist dabei das Imprägnieren der Träger und anschließende thermische Reduzieren der aufgebrachten Rutheniumverbindungen auf der Oberfläche. Mit Hilfe dieser Methode konnten beispielsweise die Arbeitsgruppen um Su und Zhao Rutheniumnanopartikel auf Silica, und unterschiedlichen kohlenstoffbasierten Trägern herstellen, mit denen sie Benzol und Toluol hydrierten.<sup>[335]</sup> Neben anorganischen Ausgangsmaterialien fanden auch Ausgangsstoffe aus biologischen Quellen wie Chitin aus Krabbenschalen Anwendung zur Synthese entsprechende Trägerkatalysatoren, die in der Aromatenhydrierung aktiv sind.<sup>[336]</sup> Neben thermischen Methoden zur Abscheidung von Rutheniumpartikeln wurde in der Literatur die Abscheidung dieser aus geeigneten Vorstufen in Wasserstoffatmosphäre beschrieben.<sup>[337]</sup> In gleicher Weise konnten ungeträgerte Nanopartikel zur Hydrierung polyzyklischer Aromaten gewonnen werden.<sup>[338]</sup> Die Reduktion von Rutheniumkomplexen mit Natriumborhydrid ist ein weiteres dokumentiertes Verfahren zur Darstellung geträgerter Rutheniumkatalysatoren.<sup>[339]</sup> Die Abscheidung auf unterschiedlichen Cyclodextrinen ermöglichte dabei die Beeinflussung der Stereoselektivität bei der Hydrierung von Xylolen. Des Weiteren konnten Terephthalate und andere Aromaten mit definierten Ruthenium-Clustern zu den korrespondierenden Cycloalkanen reduziert werden.<sup>[340]</sup>

#### 7.1.2 Hydrierung von Phenol und dessen Derivaten

Die Hydrierung von substituierten Aromaten besitzt ebenfalls einige Relevanz in der akademischen Forschung, der chemischen Industrie und bei der Aufbereitung von Industrieabwässern.<sup>[307]</sup> Da im Rahmen dieser Arbeit die Hydrierung von Thymol untersucht wurde, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die Hydrierung von dieses Phenolderivats und Phenol selbst gegeben.

Zur katalytischen Hydrierung von Phenol können viele Metalle der achten Nebengruppe eingesetzt werden, wobei diese sich in ihren Chemoselektivitäten unterscheiden. Für die Hydrierung in der Gasphase lieferten Palladiumkatalysatoren Cyclohexanon als Produkt, während Materialien mit Cobalt, Nickel, Rhodium, Platin oder Ruthenium als aktivem Metall zu Cyclohexanol führten.<sup>[341]</sup> Daneben wurde auch die Reduktion zu Benzol beziehungsweise Cyclohexan insbesondere bei der Anwendung von Platinkatalysatoren beobachtet. Eine Studie der Gruppe um Bhattacharyya unterstreicht die unterschiedlichen Selektivitäten bespielhaft: Bei ansonsten gleichen Bedingungen hydrieren die dort beschriebenen Platin- und Palladiumkatalysatoren Phenol mit mehr als 95% Selektivität entweder zu Cyclohexanol oder zu Cyclohexanon.<sup>[342]</sup> Entsprechend dieser Selektivität werden häufig Palladiumkatalysatoren zur Herstellung von Cyclohexanon eingesetzt, das als Rohstoff für die Polyamidkunstfasern dient.<sup>[307]</sup> Die technische Synthese von Cyclohexanon erfolgt meist bei 140 °C bis 170 °C und 1-2 bar Wasserstoffdruck. Im Vergleich dazu hat die vollständige Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol, die bei 140 °C bis 160 °C unter Anwesenheit von Nickelkatalysatoren durchgeführt werden kann, an Bedeutung verloren.[138]

Auch die Forschung konzentriert sich häufig auf die selektive Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon. Als entscheidend für eine hohe Selektivität unterschiedlicher Palladiumkatalysatoren hinsichtlich der Reaktion zu Cyclohexanon wurde die Basizität der Trägermaterialien diskutiert.<sup>[343]</sup> Neben einer basischen Matrix wie Magnesiumoxid konnte die Produktivität durch die Dotierung saurer Träger mit Alkalimetallen gezielt verbessert werden. Die unterschiedliche Bindung des Phenols auf den Oberflächen der verschiedenen Trägermaterialien wurde dafür verantwortlich gemacht. Ein erhöhte Basizität wurde zudem mit einer Verminderung der Desaktivierung des Katalysators durch mögliche Verkokungsprozesse in Verbindung gebracht.[344] Durch die Zugabe von Lewis-Säuren wie Aluminiumtrichlorid zu kommerziellen Katalysatoren wie Palladium geträgert auf Kohle konnte Phenol nahezu quantitativ zu Cyclohexanon umgesetzt werden.<sup>[345]</sup> Dabei wurde die Bildung von Addukten diskutiert, die einerseits die Hydrierung des Phenols begünstigen und andererseits Cyclohexanon stabilisieren. Daneben legen Untersuchungen etwa von Keane et al. nahe, dass die Art der Palladiumpartikel und strukturelle Wechselwirkungen zur Oberfläche ebenfalls bedeutenden Einfluss auf die Selektivität haben.<sup>[346-347]</sup> Dabei haben sowohl Trägermaterial, als auch die als Vorstufe eingesetzten Metallkomplexe bei der Synthese entsprechender Katalysatoren Einfluss auf die genannten Parameter.<sup>[348]</sup> Für die Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol finden beispielsweise Nickelkatalysatoren Anwendung.<sup>[349]</sup> Die Selektivität ist hier stark temperaturabhängig, wobei eine

Erhöhung der Temperatur in diesem Fall zu einer vermehrten Bildung von Cyclohexanon beziehungsweise Benzol anstelle von Cyclohexanol führte.

Die Hydrierung von Thymol zu Menthol ist eine weitere wirtschaftlich bedeutende Reaktion aus dem Feld der Phenolhydrierungen. Dieses als Haarmann-Reimerseltener als Symrise-Prozess bekannte Verfahren stellt neben denen der Firmen Takasago und der BASF, die andere Synthesestrategien verfolgen, die bedeutendste Quelle von chemisch hergestelltem Menthol dar. Etwa ein Drittel der Jahresproduktion von 19.000 Tonnen im Jahr 2013 wurden synthetisch hergestellt; die übrige Menge aus Minze extrahiert.<sup>[308]</sup> Die ersten chemischen Verfahren zur Mentholsynthese aus Thymol wurden während des zweiten Weltkriegs und in der Nachkriegszeit in den USA entwickelt, da Importe entsprechender Rohstoffe aus Asien in dieser Zeit nicht möglich waren. Die Hydrierung von Thymol verläuft meist in einem ersten Schritt zu den diastereomeren Ketonen Menthon und Isomenthon, von diesen leiten sich durch weitere Hydrierung die Alkohole Menthol, Neomenthol beziehungsweise Isomenthol und Neoisomenthol ab (Abbildung 8, Seite 66). In einigen Fällen wurde eine direkte Hydrierung von Thymol zu den unterschiedlichen Alkoholen diskutiert.<sup>[350]</sup> Alle genannten Stoffe sind chiral und liegen nach erfolgter Hydrierung racemisch vor, wobei nur *L*-Menthol den typischen Geschmack und kühlenden Effekt aufweist.<sup>[308]</sup> Die Hydrierung von Menthol sollte daher möglichst stereoselektiv ablaufen; die Enantiomere können im Regelfall erst anschließend voneinander getrennt werden. Barney und Hass beschrieben 1944 eine Synthese ausgehend von Thymol, das sie zunächst unselektiv zu einem Gemisch der Ketone und Alkohole hydrierten.[351] Anschließend konnten sie durch Dehydrierung mit Kupferchromit (Adkins-Katalysator)<sup>[352]</sup> in einer Kolonne stereoselektiv Menthon erhalten. Dieses hydrierten sie mit Raney-Nickel in einer weiteren Kolonne zu Menthol. Das ebenfalls entstehende Neomenthol führten sie erneut der Dehydrierung zu, wodurch eine quantitative Umsetzung möglich wurde. Brode und van Dolah konnten zeigten, dass bei der Hydrierung von Thymol mit Kupferchromit bevorzugt Menthol entsteht.<sup>[353]</sup>

Die Stereoselektivität der Reaktion lässt sich durch verschiedene Parameter beeinflussen. Starken Einfluss haben die Katalysatoren selbst: Neben Kupferchromit wurden verschiedenste Cobalt-, Nickel-, Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Iridiumund Platinkatalysatoren zur Hydrierung von Thymol eingesetzt und teilweise intensiv untersucht.<sup>[350, 354-358]</sup> Alle Katalysatoren zeigen je nach Metall, Trägermaterial und Präparationsmethode unterschiedliche Selektivitäten. Die Reaktionsbedingungen können ebenfalls Einfluss haben, wenngleich sich allgemeine Trends hinsichtlich Temperatur oder Druckabhängigkeit nicht feststellen lassen. Darüber hinaus fördert die Zugabe von Säuren in der flüssigen Phase, die Bildung der Neoisomere, während Basen die Reaktion von Menthon zu Menthol beziehungsweise Isomenthon zu Isomenthol begünstigen.<sup>[354]</sup> Dies ist auf die unterschiedlich starke Polarisierung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung der Ketogruppe zurückzuführen, die im sauren Milieu infolge der Protonierung des Sauerstoffatoms eine wesentlich stärkere positive Partialladung am Kohlenstoff verursacht, wodurch dieser auf der Katalysatoroberfläche bevorzugt hydriert wird. Die sich daraus ergebende Konformation führt zu den Neoisomeren. Die Modifizierung der Katalysatoren vor der eigentlichen Reaktion mit Basen hat einen ähnlichen Effekt.<sup>[355]</sup> Daneben konnte durch Zusatz von Cyclodextrinen die Stereoselektivität der Reaktion beeinflusst werden.<sup>[359]</sup>



**Abbildung 8**: Thymol und dessen abgeleitete diastereomere Hydrierungsprodukte Menthon und Isomenthon sowie Menthol, Neomenthol, Isomenthol und Neoisomenthol. Auf die Darstellung der *D*-Enantiomere wurde verzichtet.

Bei der modernen Herstellung von Menthol nach dem Haarmann-Reimer-Verfahren wird Thymol, das aus *m*-Cresol und Propylen gewonnen wird, zunächst in Anwesenheit von Kupferchromit hydriert, wobei alle möglichen Mentholisomere (Abbildung 8) auftreten. Eine gezielte Epimerisierung mittels Nickeloxidkatalysatoren im Anschluss an die Hydrierung ist ebenfalls möglich.<sup>[360]</sup> Der Prozess wird dabei so gefahren, dass das Produktgemisch 60% bis 64% Menthol, 18% bis 30% Neomenthol, 10% bis 12% Isomenthol und 1% bis 2% Neoisomenthol enthält.<sup>[360-361]</sup> Dabei wird bei einer Temperatur von 150 °C bis 210 °C bei einem Wasserstoffdruck von 8 bar bis 75 bar gearbeitet. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Siedepunkte kann das Gemisch mittels Rektifikation getrennt werden. Das so gewonnene *L*- und *D*-Menthol wird in die korrespondierenden Benzoesäureester überführt, die anschließend enantioselektiv kristallisiert werden. Durch Hydrolyse kann im Anschluss

enantiomerenreines *L*-Menthol erhalten werden, das hauptsächlich genutzt wird.<sup>[362]</sup> Eine weitere Methode zur Trennung der Isomere besteht in der enantioselektiven Spaltung geeigneter Mentholderivate mit Enzymen.<sup>[363]</sup> Bei einer Weiterentwicklung des Syntheseverfahrens wird ein Nickelkatalysator sowohl zur Hydrierung des Thymols, als auch zur Isomerisierung und Racemisierung der zurückgeführten Nebenprodukte eingesetzt. In diesem Fall wird *L*-Menthol enzymatisch chemo- und enantioselektiv in das korrespondierende Acetat umgewandelt, was sich durch Destillation vom Produktgemisch abtrennen lässt.<sup>[364]</sup>

## 7.2 Hydrierung von unfunktionalisierten Aromaten

Bereits in der Masterarbeit des Autors wurden unterschiedliche Katalysatoren auf Basis von Rutheniumnanopartikeln hergestellt und neben anderen Reaktionen zur Hydrierung unfunktionalisierter Aromaten eingesetzt.<sup>[91]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Art der Katalysatoren Toluol bei 100 °C vollständig und Anthracen bei 150 °C anteilig zu verschiedenen Produkten wie Octahydroanthracenen sowie zum vollständig hydrierten Produkt Tetradecahydroanthracen (Tetradecalin) reduziert werden (Schema 7).



Schema 7: Katalytische Hydrierung von Anthracen und Dibenzyltoluol.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Als Substrat für die neue Studie wurde Dibenzyltoluol gewählt, das technisch als flüssiges Dielektrikum oder Wärmeträger verwendet wird. Es ist außerdem als flüssiger, organischer Wasserstoffspeicher in der Diskussion,<sup>[365]</sup> sodass einer effektiven Hydrierung von Dibenzyltoluol eine besondere Bedeutung zukommen könnte. Für die untersuchte Hydrierung von Dibenzyltoluol wurden geträgerte Metallnanopartikel aus Basis von Ruthenium, Rhodium und Palladium als Katalysatoren eingesetzt. Als Edukt wurde ein kommerziell erhältlicher Wärmeträger verwendet, das aus einem komplexen Gemisch verschiedenster Isomere von Dibenzyltoluol besteht. Ähnlich wie beim Anthracen liegen drei aromatische Kerne in



der Verbindung vor, die in unterschiedlichem Ausmaß hydriert werden können (Schema 7, Seite 67).

**Abbildung 9**: Auszug aus der gaschromatographischen Analyse von Reaktionsgemischen zur Hydrierung von Dibenzyltoluol mit unterschiedlichen Katalysatoren Ru/phen@C (orange), Rh/phen@C (grün), Pd/phen@C (blau) und zum Vergleich Dibenzyltoluol (rot). Reaktionbedingungen: 1 mmol Dibenzyltoluol, ca. 1 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt), 10 ml THF, 60 bar H<sub>2</sub>, 150 °C, 24 h.

Wie bereits in der zugrundeliegenden Masterarbeit wurden die Reaktionslösungen nach dem Ende der katalytischen Hydrierung gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. In Abbildung 9 ist ein Auszug aus der qualitativen Analyse der Reaktionsgemische nach erfolgter Hydrierung mit den drei verschiedenen katalytischen Materialien sowie zum Vergleich der von Dibenzyltoluol dargestellt. Das Chromatogramm von Dibenzyltoluol zeigt Signale unterschiedlicher Verbindungen bei Retentionszeiten von 29.35, 31.27, 32.74, 33.40, 34.45 und 34.99 Minuten, deren Molekülpeak im Massenspektrum sämtlich einem Wert von 272 m/z annimmt, der für unhydriertes Dibenzyltoluol zu erwarten ist. Vergleicht man die Chromatogramme der Reaktionslösungen, bei denen Rh/phen@C und Pd/phen@C als Hydrierkatalysator dienten mit dem von reinem Dibenzyltoluol, so stellt man nahezu eine Ubereinstimmung der Signalverläufe fest. Kleinere Abweichungen der Retentionszeiten sind dabei vermutlich auf Konzentrationseffekte zurückzuführen. Mithin lag das eingesetzte Dibenzyltoluol nach der Reaktion unverändert vor und die geträgerten Rhodium- beziehungsweise Palladiumkatalysatoren wiesen unter den gegebenen Bedingungen keine Aktivität hinsichtlich der Hydrierung des Edukts auf. Bei der

Reaktion unter Anwesenheit von Ru/phen@C als Katalysator weist das Chromatogramm nach dem Ende der Reaktion hingegen deutliche Unterschiede zu dem von Dibenzyltoluol auf. Drei Signale bei Retentionszeiten von 27.18, 28.84 und 30.49 Minuten dominieren dieses. Die Stoffe, die zu diesen Zeiten den Gaschromatographen durchlaufen, weisen im Massenspektrum Molekülpeaks von 284 m/z auf, was den Derivaten zugeordnet werden kann, bei dem zwei aromatische Kerne von Dibenzyltoluol hydriert worden sind. Im Gegensatz zu den geträgerten Rhodium- und Palladiumnanopartikeln zeigten die Rutheniumnanopartikel wie bereits bei der Hydrierung von Anthracen oder Toluol eine deutliche katalytische Aktivität. Weitere Untersuchungen auf diesem Forschungsfeld wurden nicht angestellt, da eine vollständige Hydrierung auch bei drastischen Bedingungen von 150°C und 60 bar Wasserstoffdruck nicht erreicht werden konnte und sich eine Quantifizierung der Komponenten in den Reaktionslösungen aufgrund des komplexen Gemisches verschiedenster Isomere unbekannter Zusammensetzung als schwierig erwies.

Die Untersuchungen zur Aromatenhydrierung wurden stattdessen mit Thymol als Substrat fortgesetzt, das durch entsprechende Reduktion zu Menthol umgesetzt werden kann und als Geruchsstoff große Bedeutung besitzt. Bei dieser Hydrierung, die im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben wird, wurde der Fokus auf Katalysatoren gelegt, die Ruthenium enthalten. Für potentielle Anwendungen birgt das den Vorteil, dass bei der Herstellung entsprechender Katalysatoren auf das im Vergleich zu Palladium und Rhodium deutlich günstigere Edelmetall Ruthenium zurückgegriffen werden kann.

## 7.3 Hydrierung von Thymol – Mentholsynthese

Für die Hydrierung von Thymol wurden unterschiedliche selbst hergestellte und kommerziell erhältliche Rutheniumkatalysatoren getestet. Dabei wurde einerseits auf die schon für die Hydrierung von Dibenzyltoluol im vorherigen Abschnitt beschriebenen Katalysatoren zurückgegriffen. Andererseits wurde eine Reihe weiterer Rutheniumkatalysatoren hergestellt, indem Ruthenium(III)-chlorid auf basisches Magnesiumcarbonat geträgert (RuCl<sub>3</sub>@MgCO<sub>3</sub>) und anschließend in verschiedener Weise im Argon- oder Wasserstoffstrom calciniert wurde, wobei entweder Ruthenium(IV)-oxid oder metallische Rutheniumpartikel auf basischem Magnesiumoxid erhalten wurden. Ferner wurden Ruthenium(IV)-oxid, Rhodium und Palladium auf Kohle eingesetzt. Für einen Vergleich dieser unterschiedlichen Katalysatoren wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen Thymol umgesetzt. Bei ersten Experimenten wurde festgestellt, dass die Hydrierung von Thymol ohne weiteres Lösungsmittel unter den gewählten Reaktionsbedingungen stattfindet, während in Dioxan keine Reaktion beobachtet werden konnte. Daher wurde für die weiteren Versuche ebenfalls auf ein Lösungsmittel verzichtet. Ausgewählte Ergebnisse vor allem hinsichtlich der Selektivität der Reaktionen unter Anwesenheit der verschiedenen Katalysatoren sind in Abbildung 10 zusammengefasst.



Anteil am Reaktionsgemisch [mol%]

**Abbildung 10**: Ergebnisse der Hydrierung von Thymol mit unterschiedlichen Katalysatoren bei 100 °C und 30 bar H<sub>2</sub> (untere Hälfte) und 120 °C und 40 bar (obere Hälfte). Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1 ml Thymol, etwa 0.1 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt), 18 h. Die Stoffmengenanteile wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. Sie beziehen sich auf die Summe der Stoffmengen von Thymol sowie der Diastereomeren von Menthon und Menthol nach dem Ende der Reaktion. Anteile unterhalb von 3 mol% sind nicht beschriftet.

Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren. Bei 100 °C konnte mit allen kommerziellen Katalysatoren sowie mit RuO2@MgO ein vollständiger Umsatz von Thymol erreicht werden. Die übrigen Materialien wiesen Umsatzraten von 6% bis 43% auf. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C konnte in diesen Fällen der Umsatz deutlich gesteigert werden. Die geringste Produktivität wurde mit einem Umsatz von 14% beim Einsatz von Ru/Mg(OH)2@MgO erreicht, die insgesamt höchste Aktivität aller nicht-kommerziellen Katalysatoren wies RuO2@MgO auf. Interessanterweise scheinen nicht nur metallische Rutheniumpartikel, sondern auch Rutheniumspezies höherer Oxidationsstufen (RuO2, RuCl3@MgCO3, RuO2@MgO) Aktivität zu zeigen. Inwiefern das auf eine (teilweise) Reduktion der Rutheniumverbindungen auf der Oberfläche der Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht

untersucht. Geträgerte Cobaltnanopartikel, wie sie für die Hydroformylierung oder die Olefinhydrierung eingesetzt wurden, wiesen unter den gegebenen Bedingungen keinerlei Aktivität auf.

Hinsichtlich ihrer Chemoselektivität variierten die Ergebnisse je nach eingesetztem Katalysator stark. Pd@C führt vor allem zu Menthon und Isomenthon, was typisch für Palladiumkatalysatoren ist.[341] Dabei sind die Anteile an Menthon und Isomenthon ungefähr gleich groß, wobei Menthon in etwas größerer Menge gebildet wird. Da Menthon und Isomenthon mögliche Zwischenprodukte der sich von ihnen ableitenden Alkohole sind, wiesen die Versuche mit unvollständigem Umsatz verhältnismäßig hohe Anteile an Menthon und Isomenthon auf, die mit fortschreitender Reaktion jedoch allmählich abgebaut wurden, was gut am Beispiel der Experimente mit Ru/phen@CeO2 bei 100 °C und 120 °C deutlich wird. Insgesamt scheinen mit Ausnahme von Pd@C alle Katalysatoren unter den gegebenen Bedingungen den Reaktionspfad über die Bildung von Isomenthon und dessen anschließende weitere Hydrierung zu Neoisomenthol und Isomenthol zu bevorzugen. Offenbar hatten kinetische Faktoren entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion; so wurden Isomenthon- anstatt Menthonderivate und die neokonfigurierten anstatt der antineokonfigurierten Diastereomere bevorzugt gebildet. Letzteres wurde in der Literatur mit dem Vorliegen der entsprechenden Keto- anstatt der Enolform des Cyclohexanons während der Hydrierung in Verbindung gebracht.[357] In diesem Zusammenhang konnte bei der Bildung von Neoisomenthol und Isomenthol bei einigen Materialien wie RuO2, Ru@C, Ru@Al2O3 eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, wobei verstärkt Isomenthol bei Temperaturerhöhung gebildet wird. Dieser Trend war jedoch nicht bei allen Katalysatoren ausgeprägt wie man am Beispiel von RuO2@MgO erkennen kann. Interessanterweise ist der Anteil an Neomenthol und Menthol, der aus Menthon gebildeten Menthylalkohole, bei den aktiveren Katalysatoren mit Ausnahme von Rh@C deutlich geringer als bei den weniger aktiven, wobei der höchste Anteil von Menthol mit 16% mit Ru@MgO erreicht werden konnte. Dies ist vermutlich auf die Basizität der Trägermaterialien, beziehungsweise Magnesiumcarbonat Magnesiumoxid, dieser Katalysatoren zurückzuführen. Der Einfluss von Basen und anderen Additiven wird weiter unten ausführlich diskutiert. Gleichzeitig unterstreicht der Zusammenhang zwischen Aktivität der Materialien und der Produktselektivität den großen Einfluss der Reaktionskinetik. Insgesamt betrachtet, sind die kommerziellen Katalysatoren produktiver, während die neuen synthetisierten Materialien im Hinblick auf ihre Selektivität bezüglich Menthol besser geeignet erscheinen.

Da vor allem ein hoher Anteil von Menthol nach der Hydrierung für technische Anwendungen entscheidend ist, sollte im weiteren Verlauf der Untersuchungen die Selektivität bezogen auf Menthol verbessert werden. Dazu wurden unterschiedliche Additive hinsichtlich ihres Einflusses auf den Verlauf der Reaktion untersucht. Dabei wurde auf unterschiedliche Säuren, Basen und Cyclodextrine zurückgegriffen, deren Einfluss auf die Thymolhydrierung in der Literatur bereits diskutiert wurde.<sup>[354, 359]</sup> Als Referenzkatalysatoren wurde wegen der guten Verfügbarkeit bei gleichzeitig hoher Aktivität und geringer Mentholselektivität auf kommerziell erhältliche Materialien wie Ru@C zurückgegriffen, bei der etwaige Einflüsse entsprechender Additive deutlich zu Tage treten sollten. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengefasst.



Anteil am Reaktionsgemisch [mol%]

Abbildung 11: Ergebnisse der Hydrierung von Thymol mit dem kommerziell erhältlichen Rutheniumkatalysator Ru@C (*Sigma-Aldrich*) unter Zugabe verschiedener Additive. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 970 mg Thymol (1 ml im geschmolzenen Zustand), etwa 0.1 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt), 10 mol% Säure oder Basen oder 1 mol% Cyclodextrin, 100 °C, 30 bar H<sub>2</sub>, 18 h. <sup>[a]</sup>Spezielle Reaktionsbedingungen: 120 °C, 40 bar H<sub>2</sub>. <sup>[b]</sup>In diesen Fällen konnten Isomenthon und Neomenthol gaschromatographisch nicht zuverlässig voneinander getrennt werden. Die Zuordnung erfolgte anhand der beobachteten Trends der übrigen Experimente. <sup>[c]</sup>Zu diesen Reaktionen wurden 50 µl Wasser hinzugesetzt. Die Stoffmengenanteile wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. Sie beziehen sich auf die Summe der Stoffmengen von Thymol sowie der Diastereomeren von Menthon und Menthol nach dem Ende der Reaktion. Anteile unterhalb von 3 mol% sind nicht beschriftet.

Nachdem den Reaktionen unterschiedliche Cyclodextrine (jeweils 1 mol%) zugesetzt wurden, konnte weder ein erhöhter Mentholanteil, noch eine Auswirkung hinsichtlich der Aktivität festgestellt werden. Vielmehr zeigten sich die Cyclodextrine inert. In einer Versuchsreihe wurde der Cyclodextrinzusatz auf 10 mol% (ohne Abbildung) erhöht, wobei die Aktivität deutlich abnahm. Dies ist aber vermutlich nicht auf chemische Wechselwirkungen, sondern auf eine zu geringe Konversion der Reaktionslösung infolge der zu großen Menge Cyclodextrine zurückzuführen, die als unlösliches Pulver das Rühren des Reaktionsgemisches stark erschwerten.

Im Gegensatz dazu zeigten sich nach Zugabe von Basen starke Effekte hinsichtlich der Aktivität und Selektivität. Der Einsatz der starken anorganischen Basen Natriumund Kaliumhydroxid führte zu einer deutlichen Erhöhung der Anteile der Menthylalkohole Menthol und Neomenthol, die ausgehend von Menthon gebildet werden können. Dieser Effekt war ausgeprägter, wenn die Hydroxide als Feststoff zugegeben wurden; der Zusatz von 50 µl Wasser verringerte diesen Einfluss. Der größte Mentholgehalt mit 22% konnte mit festem Natriumhydroxid erreicht werden. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C wurde der Anteil des gewünschten Diastereomers weiter auf 32% erhöht. Eine weitere Erhöhung des Basengehalts führte hingegen zu einem Aktivitätsverlust. Die Ursache für den stereoselektiven Einfluss der Basen ist in der unterschiedlichen Möglichkeit zur Protonierung der Ketogruppen des intermediär gebildeten Menthons beziehungsweise Isomenthons etwa durch unverbrauchtes Thymol während der Reaktion zu suchen, wie einleitend diskutiert.<sup>[354]</sup> Interessanterweise reichte offenbar die deutlich geringere Basizität von basischem Aluminiumoxid aus, um einen ähnlichen Effekt hervorzurufen, wenngleich dieser etwas weniger stark ausgeprägt war. Die Zugabe schwächerer Basen wie Formiate, Carbonate oder Phosphate wirkte hingegen stark inhibierend, unabhängig davon, ob dabei Caesium- oder Kaliumsalze eingesetzt wurden. Möglicherweise blockierten die freiwerdenden Säureanionen die aktiven Zentren auf der Oberfläche des Katalysators. Die Zugabe der organischen Basen Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und Tetramethylguanidin (TMG) zeigte einen ähnlichen Einfluss. Bei erhöhter Temperatur (120 °C) führte dagegen ein Zusatz von Kalium-tert-butanolat oder Bis(N,Ndimethylamino)naphthalin zu einem ähnlichen Reaktionsverhalten, wie es zuvor für die Hydroxide beschrieben wurde. Dabei ließ die Produktivität des Systems jedoch signifikant nach, wobei in diese Fällen Isomenthon und Neomenthol gaschromatographisch nicht zuverlässig voneinander getrennt werden konnten. Insgesamt scheinen neben der Basizität der eingesetzten Additive, weitere Parameter der verwendeten Basen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu haben.

Die Zugabe von Säuren wirkte offensichtlich stark inhibierend auf die Thymolhydrierung. Trotz erhöhter Reaktionstemperatur von 120 °C war in Gegenwart der stärkeren Säuren *p*-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure keinerlei Umsatz festzustellen, während nach Zugabe von Essigsäure noch ein Drittel an Thymol umgesetzt wurde. In diesem Fall konnte keine veränderte Stereoselektivität beobachtet werden. Eine Ursache für diese starke Desaktivierung des Systems könnte die Blockierung der reaktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche durch Anionen oder im Fall der Schwefel- und der Sulfonsäure die Vergiftung des Katalysators durch entstehende schwefelhaltige Verbindungen niedriger Oxidationsstufen sein. Ein Indiz dafür stellt der nach der Reaktion wahrnehmbare typische Geruch dieser Verbindungsklasse ausgehend von den entsprechenden Reaktionslösungen dar. Weitere Säuren wurden nicht als Additiv getestet, da unabhängig davon im Fall der Essigsäure lediglich ein inhibierender Effekt ohne Einfluss auf die Stereoselektivität beobachtet wurde.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass in einer kleineren Versuchsreihe untersucht wurde, ob die Katalysatoren in einer wässrigen Lösung von Thymol bei einem Druck von 30 bar Kohlenstoffmonoxid in der Lage sind, in einer Wassergas-Konvertierungs-Reaktion Wasserstoff zu erzeugen und anschließend Thymol damit zu reduzieren. Unabhängig davon, ob diesen Ansätzen Lithiumchlorid zugesetzt wurde oder nicht, konnte keinerlei Umsatz beobachtet werden.

Zum besseren Verständnis des Verlaufs der Hydrierung und möglicher Einflussparameter auf die Selektivität wurde untersucht, wie sich die Katalysatoren zur Hydrierung von Menthon anstatt von Thymol eignen. Dabei sollte ergründet werden, inwiefern unter den gegeben Reaktionsbedingungen eine Isomerisierung zwischen Menthon und Isomenthon stattfindet, was an den unterschiedlichen Reaktionsprodukten, Menthol und Neomenthol auf der einen und Isomenthol und Neoisomenthol auf der anderen Seite, deutlich werden sollte. Dazu wurde Menthon bei 80 °C beziehungsweise 120 °C unter Anwesenheit ausgewählter Katalysatoren umgesetzt. Die sich ergebenden Anteil der verschiedenen Menthanderivate nach dem Ende der Hydrierung sind in der nachfolgenden Abbildung 12 (Seite 75) aufgeführt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C zeigte sich der Aktivitätsunterschied zwischen den kommerziellen und im Rahmen der Arbeit dargestellten Katalysatoren erneut deutlich. Lediglich die Ansätze mit kommerziell verfügbarem Ru@C oder Ru@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wiesen (nahezu) vollständige Umsatzraten nach der Reaktion auf, während mit Ausnahme des Experiments mit RuCl<sub>3</sub>@MgCO<sub>3</sub> als Katalysator (etwa 25% Umsatz) in alle übrigen deutlich unter 5% der Produkte registriert werden konnten. In den Fällen von Ru@C und Ru@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde zusätzlich in je einem Vergleichsversuch festes Natriumhydroxid als Additiv zugesetzt, was die Aktivität in beiden Fällen stark herabsetzte. Im Gegensatz zu den übrigen Versuchen mit weniger aktiven Katalysatoren isomerisierten hier etwa 30% des eingesetzten Menthons zu Isomenthon.



Anteil am Reaktionsgemisch [mol%]

**Abbildung 12**: Ergebnisse der Hydrierung von Menthon mit unterschiedlichen Rutheniumkatalysatoren bei 80 °C (untere Hälfte) und 120 °C (obere Hälfte). Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1 ml Menthon, etwa 0.1 mol% Katalysator (bezogen auf dessen Metallgehalt), 40 bar H<sub>2</sub>, 18 h. <sup>[a]</sup>Zu diesen Reaktionen wurden 10 mol% NaOH(s) hinzugesetzt. Die Stoffmengenanteile wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. Sie beziehen sich auf die Summe der Stoffmengen der Diastereomeren von Menthon und Menthol nach dem Ende der Reaktion. Anteile unterhalb von 3 mol% sind nicht beschriftet.

Hier zeigte sich eine weitere Erklärung für den zuvor diskutierten Einfluss der Basen auf die Stereoselektivität. Offenbar kommt es bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen nur in Anwesenheit starker Basen vermehrt zur Isomerisierung Menthon zu Isomenthon. Dies begründet aufbauend auf der oben diskutierte Annahme über den bevorzugten Verlauf der Hydrierung von Thymol unter den gegebenen Bedingungen über das Intermediat Isomenthon, warum nur in den Fällen wo durch Isomerisierung verstärkt Menthon gebildet wird, Menthol und Neomenthol am Ende der Reaktion detektiert werden konnten. In den Fällen mit hohen Umsatzraten wird bevorzugt etwa in einem Verhältnis von 2:1 bis 3:1 Neomenthol vor Menthol gebildet.

Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C nahm die Produktivität der unterschiedlichen Systeme deutlich zu. Neben den kommerziell verfügbaren Katalysatoren wiesen nun RuCl<sub>2</sub>@MgCO<sub>3</sub> und RuO<sub>2</sub>@MgO (nahezu) vollständige Umsatzraten auf. In allen Fällen erhöhte sich der im Verhältnis zwischen gebildetem Neomenthol und Menthol der Anteil an Menthol im Vergleich zur niedrigeren Reaktionstemperatur auf etwa 5:4 bis 3:2. Dies legt nahe, dass es sich bei Menthol im Gegensatz zu Neomenthol um das thermodynamisch bevorzugte Produkt der Menthonhydrierung handelt. Entsprechend der im vorherigen Absatz beschriebenen Steigerung der Isomerisierungsraten von Menthon zu Isomenthon durch den Zusatz von Basen wurde in den Fällen, wo zusätzlich zu Ru@C oder Ru@Al2O3 als Additiv Natriumhydroxid diente, eine im Vergleich zu den übrigen Experimenten stark erhöhte Menge an Neoisomenthol und Isomenthol in der Reaktionslösung registriert. Interessanterweise trat dieser Effekt bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Rutheniumkatalysatoren auf basischen den Trägern Magnesiumcarbonat und -oxid wie RuCl<sub>3</sub>@MgCO<sub>3</sub> oder RuO<sub>2</sub>@MgO nicht im gleichen Ausmaß zu Tage. Ferner war die Produktivität von Ru@MgO auffällig, die bezogen auf die verschiedenen Menthylalkohole trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur bei unter 10% liegt. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass beim Einsatz des gleichen Katalysators bei der Hydrierung von Thymol unter den gleichen Bedingungen knapp 90% Menthylalkohole erhalten wurden (Abbildung 10, Seite 70). Die Abwesenheit möglicher systematische Fehler bei diesen beiden Experimenten vorausgesetzt, ist dieses Ergebnis ein starkes Indiz für einen weiteren Reaktionspfad, der nicht über die Bildung von Menthon und Isomenthon, sondern über die direkte Hydrierung von Thymol verläuft. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der Menthon- mit der Thymolhydrierung mit Ru@C als Katalysator und Natriumhydroxid als Additiv, dass die Produktverteilung Unterschiede aufweist. So wurden bei 120 °C im ersten Fall nur 14% Menthol erhalten, im zweiten Fall 32%. Dies wies ebenfalls auf sich überlagernde Trends, unterschiedliche Mechanismen und eine komplexe Reaktionskinetik hin.

## 7.4 Zusammenfassung und Perspektiven

Im Ergebnis der Untersuchungen zur Aromatenhydrierung konnten die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt Rutheniumkatalysatoren unterschiedlicher Art erfolgreich zur Reduktion von Dibenzyltoluol und Thymol eingesetzt werden. Insgesamt betrachtet weisen die neu entwickelten Katalysatoren eine geringere Produktivität auf als vergleichbare kommerziell verfügbare Katalysatoren. Mit Hinblick auf die Selektivität und die gezielte Modifizierung maßgeblicher Einflussparamater wie die Basizität des Trägermaterials weisen die getesteten Materialien jedoch einige Vorteile auf. Bei der katalytischen Hydrierung von Thymol zu Menthol und weiteren Menthylalkoholen wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen, vor allem der Temperatur, und verschiedener Additive untersucht. Hinsichtlich einer hohen Mentholselektivität hatten eine erhöhte Temperatur und der Zusatz von Basen beziehungsweise der Einsatz geträgerter Katalysatoren auf basischen Trägermaterialien einen positiven Einfluss. Insgesamt blieb der Mentholanteil in den Reaktionsgemischen nach vollständiger Hydrierung mit 32% jedoch deutlich hinter etablierten technischen Verfahren zurück, bei denen Selektivitäten von 60% und mehr erreicht werden, sodass die hier vorgestellten Ergebnisse lediglich die Grundlage für weitergehende Untersuchungen auf diesem Feld bilden können.

Die Identifikation aller möglichen Reaktionspfade und der Einfluss verschiedener Parameter wie Katalysator, Temperatur oder Basenzusatz auf den Verlauf der Reaktion müssen dabei breiten Raum einnehmen. Die erläuterten, teilweise gegenläufigen oder sich überlagernden Trends zeugen von einem komplexen, noch nicht verstandenen Reaktionsgeschehen. Ein weiterer Kernpunkt neuer Studien sollte die Untersuchung der Oberfläche und damit einhergehend der Festkörperstruktur-Aktivitäts-Beziehung der einzelnen Materialien sein. In diesem Zusammenhang ist die Veränderung, Aktivierung oder Desaktivierung der Rutheniumspezies auf der Oberfläche der untersuchen. unterschiedlichen Katalysatoren Insbesondere aktiven zu die Katalysatoren, die zu Beginn der Hydrierung aus geträgerten oxidischen Rutheniumverbindungen bestehen, sollten genau auf mögliche Veränderungen während der Reaktion hin untersucht werden. Dies konnte im Rahmen der Arbeit nicht geleistet werden. Ein möglicher Ansatz zur Entwicklung einer selektiven Hydrierung von Thymol zu Menthol stellt ferner eine stufenweise Hydrierung von Thymol zu Menthon und anschließend von Menthon zu Menthol mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren dar. Auf diese Weise könnte die komplexe Aufgabenstellung einer selektiven Hydrierung von Thymol in zwei Teilprobleme untergliedert werden.

Darüber hinaus könnten die untersuchten Katalysatoren zur Hydrierung anderer aromatischer Substrate oder Cyclohexanonen etwa auf dem Gebiet der Wirkstoffchemie eingesetzt werden. Insbesondere die Übertragung möglicher selektiver Hydrierungsverfahren birgt Potential für präparative oder technische Anwendungen.

# 8 Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol

## 8.1 Stand von Forschung und Technik

### 8.1.1 Natur und Bedeutung der klassischen Methanolsynthese

Die Methanolsynthese ist einer der bedeutendsten Prozesse der chemischen Industrie, durch den jährlich etwa 90 Millionen Tonnen Methanol produziert werden.<sup>[366]</sup> Dabei werden Kohlenstoffmonoxid- oder Kohlenstoffdioxid-Wasserstoff-Gemische umgesetzt.<sup>[367-368]</sup> Das so gewonnene Methanol findet weite Anwendung als Grundchemikalie. So wird es als Ausgangsstoff zur Herstellung von Formaldehyd, Essigsäure (*Monsanto*-Prozess), Methyl-*tert*-butylether, Olefinen und verschiedenen Feinchemikalien genutzt.<sup>[366]</sup> Aufbauend auf Methanol als C<sub>1</sub>-Baustein kann prinzipiell eine große Bandbreite weiterer industriell relevanter Produkte hergestellt werden.<sup>[369]</sup> Diesem Gedanken folgend, entwickelten sowohl Asinger<sup>[370]</sup>, als auch Olah<sup>[371]</sup> das Modell einer »Methanol-Wirtschaft«. In dieser soll Kohlenstoffdioxid zu Methanol umgesetzt werden, welches anschließend entweder direkt als Treibstoff für Motoren und Brennstoffzellen genutzt oder weiter veredelt werden kann. Auf diese Weise ließen sich Erdöl und dessen Folgeprodukte als Grundlage der chemischen Industrie ersetzen.<sup>[372]</sup>

Darüber hinaus birgt die Hydrierung des Kohlenstoffdioxids zu Methanol in einer solchen Art der Kreislaufwirtschaft Potential als Speichertechnologie für erneuerbare Energien. In diesem Fall würde Wasserstoff eingesetzt, der durch Elektrolyse gewonnen würde. Die dafür notwendige elektrische Energie würde durch nicht genutzte Kapazitäten etwa von Windkraft- oder Solaranlagen zur Verfügung gestellt werden. Mit Hilfe einer solchen Technologie könnten Kernprobleme der »Energie-« beziehungsweise »Verkehrswende« gelöst werden: die möglichst verlustarme Speicherung von elektrischer Energie in chemischen Energieträgern einerseits und die Bereitstellung von nicht auf fossilen Ressourcen basierenden Kraftstoffen anderseits.<sup>[373]</sup> Das für die Produktion notwendige Kohlenstoffdioxid würde entweder direkt aus der Luft<sup>[374]</sup> oder aus Abgasen oder anderen Quellen abgetrennt.<sup>[375]</sup> Neben einer Verminderung des anthropogenen Klimawandels böte dies gleichzeitig Entwicklungsmöglichkeiten für die Länder des globalen Südens mit großen Wüstenregionen, die bessere Bedingungen etwa für Solaranlagen aufweisen.<sup>[376]</sup> Unter den ökonomischen Rahmenbedingungen des Jahres 2018 ist eine wettbewerbsfähige Produktion von Methanol entsprechend dieses Konzeptes jedoch nicht möglich.<sup>[377]</sup> Daher stammt der überwiegende Teil des heute weltweit hergestellten Methanols aus der Umsetzung von Synthesegas aus fossilen Ressourcen mit Hilfe von heterogenen Katalysatoren.<sup>[369]</sup> Das dafür notwendige Synthesegas wird hauptsächlich über die Dampfreformierung, die partielle Oxidation von Erdgas oder Kohlevergasung gewonnen.<sup>[378]</sup>

Im Jahr 1924 meldete die *BASF* das erste Patent für die moderne Methanolsynthese an.<sup>[379]</sup> In diesem ersten industriellen Verfahren wurde ein Gemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 400 °C zur Reaktion gebracht. Als Katalysator dienten Zink-Chrom-Mischoxide, die mit anderen Metallen dotiert waren. Die heute eingesetzten Katalysatoren basieren zu etwa 80 % auf Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Materialien teilweise mit verschiedenen Beimengungen weitere Metalle.<sup>[380]</sup> Aufgrund ihrer hohen industriellen Relevanz wurden diese Systeme in vielfältiger Weise untersucht. So beschrieben die Arbeitsgruppen um Schlögl und Behrens die aktiven Zentren auf der Oberfläche dieser Katalysatoren.<sup>[367]</sup> Słoczyński *et al.* stellten den Einfluss verschiedener beigemengter Metalle in den Mittelpunkt ihrer Forschungen zu dieser Thematik.<sup>[381-382]</sup> Katalysatoren die auf anderen Metallen wie Palladium,<sup>[383-386]</sup> Platin<sup>[387-389]</sup> und Nickel<sup>[390-391]</sup> oder carbidische Materialien<sup>[392]</sup> basieren, spielen hingegen nur ein untergeordnete Rolle. Als Reaktionbedingungen werden 190 °C bis 270 °C und 15 bar bis 90 bar Gasdruck in der Literatur angegeben.<sup>[393]</sup>

Je nach Zusammensetzung des Gases und der Führung des Prozesses können dabei unterschiedliche Reaktionen ablaufen, die jedoch eng miteinander verknüpft sind. So können sich neben der direkten Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol die chemischen Gleichgewichte der Wassergas-Konvertierungs-Reaktion oder der Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid zu Methanol (Gleichungen I bis III, Schema 8) einstellen. Das ist der Grund, warum im etablierten Prozess die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid und die von Kohlenstoffmonoxid nur schwierig getrennt werden können, wenngleich an dieser Stelle betont sei, dass dem Prozess hauptsächlich Synthesegas und damit Kohlenstoffmonoxid zugeführt wird und sich Kohlenstoffdioxid vor allem *in situ* bildet.

$$CO_2 + 3 H_2$$
  $----- CH_3OH + H_2O$  (I)

$$CO_2 + H_2$$
  $\longleftarrow$   $CO + H_2O$  (II)

 $CO + 2 H_2 \longrightarrow CH_3OH$  (III)

Schema 8: Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol und verwandte Reaktionen.

Beide Reaktionen sind exotherm und sind entsprechend des Prinzips von Le Chatelier unter erhöhtem Druck und niedrigen Temperaturen begünstigt.<sup>[394]</sup> Im Hinblick auf eine praktikable Prozessführung erfolgt die Synthese in der Regel bei 50 bar zwischen 220 bis 270 °C, was die Ausbeute aus thermodynamischen Gründen auf 35 % begrenzt.<sup>[395]</sup> Durch die Abtrennung von Wasser und Methanol aus dem Reaktionsgemisch konnte die Ausbeute in einigen Fällen weiter auf 70% gesteigert werden.<sup>[395-396]</sup>

Alternativ zur Produktion auf Basis von Synthesegas legen einige Konzeptstudien die direkte Hydrierung von Kohlenstoffdioxid nahe.<sup>[397]</sup> Neben einigen Anlagen im Pilotstadium<sup>[372]</sup> existiert mit der »*George Olah CO<sub>2</sub> to Renewable Methanol Plant*« in Island weltweit lediglich eine in industriellem Maßstab arbeitende Demonstrationsanalage mit einer Jahreskapazität von etwa 4.000 Tonnen.<sup>[398]</sup> In dieser erfolgt die Methanolsynthese aus Abgasen auf elektrochemischem Weg, wobei für die Wettbewerbsfähigkeit die Verfügbarkeit kostengünstiger Energie von einem angeschlossenen geothermischen Kraftwerk essentiell ist. An diesem Bespiel manifestiert sich die heute noch geringe Wirtschaftlichkeit alternativer Verfahren der Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid abseits besonders niedriger Stromkosten für die Produktion.

Die direkte Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol ist ein Forschungsgebiet von wachsendem Interesse, wobei der Fokus im Folgenden auf der Reaktion in der homogenen Phase liegen soll. Die Reaktion in Lösung bietet eine Reihe von Vorteilen: So sind Katalysatoren auf Basis organometallischer Verbindungen strukturell klar definiert und somit gezielt modifizierbar. Zusätzlich können die Reaktionen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen<sup>[399]</sup> und teilweise unter Atmosphärendruck<sup>[368]</sup> durchgeführt werden, was im Hinblick auf die potentiellen Kosten der Reaktionsführung und die Thermodynamik vorteilhaft ist.

### 8.1.2 Ansätze zur homogen katalysierten Hydrierung von Kohlenstoffdioxid

Die Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Methanol katalysiert von Metallkomplexen verläuft in der kondensierten Phase im Allgemeinen in drei Schritten.<sup>[400]</sup> Zunächst erfolgt eine Reduktion des Kohlenstoffdioxids zu Ameisensäure oder Formiaten, anschließend bildet sich im nächsten Schritt Formaldehyd oder eine andere Formylspezies unter Abspaltung von Wasser. Schließlich wird dieses Intermediat weiter reduziert, wobei Methanol entsteht. Die ersten beiden Reaktionsschritte weisen eine hohe Aktivierungsbarriere auf, während die Hydrierung von Formaldehyd zu Methanol kinetisch deutlich begünstigt ist. Die Reaktion der Ameisensäure oder des Formiats zur Formylspezies wird zumeist als geschwindigkeitsbestimmender Schritt beschrieben.<sup>[400]</sup>

In der Literatur sind einige Systeme zur homogenen Hydrierung von Kohlenstoffdioxid bekannt. Nachfolgend werden die relevanten Systeme näher beschrieben, die auf Metallkomplexen der achten Nebengruppe basieren. Das erste aktive System für diese Reaktion wurde 1993 von Tominaga vorgestellt.<sup>[401]</sup> Die Gruppe setzte Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff in Anwesenheit von Alkalimetalliodiden und Rutheniumdodecacarbonyl bei 240 °C zu Methanol um. In einer später erschienen Publikation gelang es den Autoren, mit Hilfe von IR-Experimenten einen plausiblen Mechanismus vorzuschlagen.<sup>[402]</sup> Danach verläuft die Hydrierung in zwei miteinander verbundenen Reaktionszyklen. Dabei bildet sich zunächst der tetranukleare Komplex [H2Ru4(CO)12]2, der in Anwesenheit von Iodid Kohlenstoffdioxid zunächst zu Kohlenstoffmonoxid reduziert. Das so gebildete Kohlenstoffmonoxid wird nachfolgend von den Spezies [HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> und [Ru(CO)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, die sich unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls aus dem genannten tetranuklearen Komplex bilden, weiter zu Methanol reduziert. Das System erwies sich unter der für ein homogenes System sehr hohen Reaktionstemperatur als wenig selektiv und stabil. Als Nebenprodukte wurden Kohlenstoffmonoxid oder Methan identifiziert, deren Anteil bei einer Senkung oder Erhöhung der Reaktionstemperatur weiter zunahm.

Nachdem dieses Forschungsfeld für fast zwei Dekaden nur wenig Beachtung fand, wurden in jüngerer Zeit zahlreiche Katalysatoren zur Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid in der homogenen Phase entwickelt. Um der Herausforderung zu begegnen, dass der erste wie der zweite Reaktionsschritt der Reduktion von Kohlenstoffdioxid hohe Aktivierungsbarrieren aufweisen, verfolgten einige Arbeitsgruppen die Strategie einer indirekten Kohlenstoffdioxid-Hydrierung. Dabei wird dieses zunächst in Carbonate, Carbamate oder andere leicht zugängliche aktivierte Derivate überführt,<sup>[403]</sup> bevor eine katalytische Hydrierung zu Methanol erfolgt. So berichtete die Gruppe von Milstein 2011 basierend auf früheren Arbeiten<sup>[404-</sup> <sup>405]</sup> von einem PNN-Pinzetten-Ruthenium-Komplex (1, Abbildung 13, Seite 82), der in der Lage ist, Carbonate, Carbamate und Formiate zu Methanol zu hydrieren.<sup>[406]</sup> Als entscheidend für die Reaktivität des katalytischen Zentrums stellten die Autoren die Fähigkeit des Liganden heraus, Wasserstoff durch eine reversible Reaktion des Ligandenrückgrats zu spalten. Dabei entsteht als katalytisch aktive Spezies ein Dihydrido-Komplex, wobei als Triebkraft der Reaktion die thermodynamisch begünstigte Bildung eines aromatischen Pyridinylrest im Gerüst des Liganden angesehen wird. Mit Hilfe ihres Katalysators konnten Milstein et al. eine TON von 4.700 für die Hydrierung von Formiaten erreichen. In einer jüngeren Publikation stellten die Autoren eine Weiterentwicklung ihres Ansatzes vor, bei dem sie Kohlenstoffdioxid in einer vorgeschalteten Reaktion mit Hilfe von Aminoalkoholen für die anschließende Hydrierung chemisch gebunden in Lösung brachten.<sup>[407]</sup> Einen weiteren Ansatz zur indirekten Kohlenstoffdioxid-Hydrierung verfolgte die Arbeitsgruppe um Ding, die ebenfalls mit Hilfe eines Ruthenium-Pinzetten-Komplexes (2, Abbildung 13) cyclische Carbonate mit einer TON von bis zu 84.000 katalytisch reduzierte.<sup>[408]</sup> Wie bereits für das vorhergehende Beispiel beschrieben, führten die Autoren die Aktivität ihres Katalysators auf die Beteiligung des Liganden an der Bildung der aktiven Dihydrido-Spezies zurück. Die genauen Mechanismen dieser Art Reaktionen sind Gegenstand aktueller Studien.[409] Huff und Sanford von veröffentlichten einen weiteren Ansatz der Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid mit einer sogenannten Kaskaden-Katalyse.<sup>[410]</sup> Dabei wurde Kohlendioxid zunächst zu Ameisensäure mit Hilfe des Katalysators [Ru(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OAc)Cl] reduziert, die anschließend mit Methanol in Anwesenheit von Sc(OTf)3 zu Methylformiat verestert, welches schließlich mit 1 zum Methanol hydriert wurde. Die Durchführung als Eintopfreaktion zeigte den Nachteil einer geringen katalytischen Produktivität von 2.5 TON infolge einer schnellen Deaktivierung von 1 durch Sc(OTf)<sub>3</sub>, was die engen Grenzen dieses Vorgehens zeigt.



Abbildung 13: Struktur ausgewählter homogener Katalysatoren zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol.

Die direkte Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol wurde zuerst von der Gruppe um Klankermayer und Leitner beschrieben. Im Jahr 2012 publizierten sie eine entsprechende Studie, in der sie Ruthenium-Triphos-Komplexe als Katalysator und verschiedene organische Säuren als Co-Katalysator einsetzten.<sup>[411]</sup> Ein essentieller Punkt zu Steigerung der Leistungsfähigkeit des Katalysators war dabei die Verwendung von Säuren mit schwach koordinierenden Anionen. Unter den optimalen Bedingungen (140 °C, 60 bar H<sub>2</sub>, 20 bar CO<sub>2</sub>, Ligand:Metall = 1:1) erreichten die Autoren eine Produktivität von 221 TON, wobei die aktive Spezies *in situ* aus Triphos und Ru(acac)<sup>3</sup> gebildet wurde. Ihnen gelang es darüber hinaus, mit Hilfe eines zuvor ex situ hergestellten Rutheniumkomplexes (3, Abbildung 13, Seite 82) diese Annahme zu untermauern, indem sie durch den Einsatz dieser metallorganischen Verbindung die Ausbeute an Methanol steigern konnten. Eine wichtige Rolle für die Produktivität des Systems spielte der Einsatz eines Gemischs aus THF und Ethanol als Lösungsmittel, wobei die Autoren annahmen, dass Ethanol den zweiten Schritt der Reaktion durch Bildung von Ethylformiat begünstigt. In einem später erschienen Aufsatz, der sich tiefgehender mit dem Mechanismus und den Intermediaten befasste, relativierten Klankermayer, Leitner et al. diese Annahme jedoch und beschrieben einen anderen Mechanismus ohne die Bildung von Ethylformiat als entsprechendes Intermediat.<sup>[412]</sup> Ferner stellten die Autoren im gleichen Artikel die Verdopplung der katalytischen Produktivität durch Verminderung der Katalysatorkonzentration fest und schlugen ein Verfahren zur Rezyklierung des Katalysators vor.

Da die Löslichkeit und Bindung von Kohlenstoffdioxid in basischen Medien begünstigt ist, gab es in der Folge zahlreiche Bemühungen zur Entwicklung entsprechender katalytischer Systeme.<sup>[413]</sup> So setzte die Gruppe von Sanford beispielsweise bekannte Ruthenium-Komplexe (1, 4, 5, Abbildung 13, Seite 82) in Kombination mit Kaliumphosphat zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid(-derivaten) in Anwesenheit von Dimethylamin ein und beschrieb zwei mögliche Mechanismen der Reaktion.<sup>[414]</sup> Ding et al. nutzten einen ähnlichen Ansatz, wobei sie auf Morpholin als Base zurückgriffen.<sup>[415]</sup> Etwas später griff die Gruppe um Prakash diese Ergebnisse auf und stellte ein eigenes System vor, in dem unterschiedliche Ruthenium-PNP-Pinzetten-Komplexe (2, 5, 6, Abbildung 13, Seite 82) als Katalysator dienten.<sup>[368]</sup> Als Base setzten sie Pentaethylenhexamin sowie Dimethyltriglycol als Lösungsmittel ein, wobei unter Zugabe von Kaliumphosphat als Additiv eine katalytische Produktivität von bis zu 690 TON erreicht wurde. Die hohen Siedepunkte der Base und des Lösungsmittels ermöglichten darüber hinaus die destillative Abtrennung der Hauptprodukte Wasser und Methanol und damit einhergehend die Rezyklierung des Katalysators. In einer weiteren Studie stellte die Gruppe um Prakash weitere Verbesserungen ihres Systems vor.<sup>[416]</sup> Im Jahr 2017 beschrieben Everett und Wass mehrere Ruthenium-Komplexe auf Basis bidentater Liganden (8, 10, Abbildung 13, Seite 82), die sie erfolgreich zur Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid in Anwesenheit verschiedener Amine und

Natriumethanolat als Additive einsetzen.<sup>[417]</sup> Durch eine sehr niedrige Katalysatorkonzentration konnten sie eine TON von 8.900 erreichen.

Neben dem Edelmetall Ruthenium wurden in den letzten Jahren vermehrt Anstrengungen unternommen, Nichtedelmetall basierte homogene Katalysatoren zu entwickeln. Die Arbeitsgruppe von Beller entwickelte inspiriert von dem Ruthenium-Triphos-Katalysator von Klankermayer und Leitner<sup>[411]</sup> und den Arbeiten der Gruppe um de Bruin zur Esterhydrierung<sup>[418]</sup> ein Cobalt-Triphos-System zur Kohlenstoffdioxid-Hydrierung und damit den ersten Katalysator dieser Art, der keine Edelmetalle enthält.<sup>[419]</sup> Dieses Katalysatorsystem bildete die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Studien. In der Veröffentlichung von 2017 wurde die katalytisch aktive Spezies in situ aus einem Gemisch von Cobalt(III)-acetylacetonat, Triphos und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Verhältnis 1:2:3) gebildet. Dabei konnte bei 100 °C, 20 bar Kohlenstoffdioxid- und 70 bar Wasserstoffdruck eine katalytische Produktivität von 50 TON erreicht werden. Auf Basis von NMR- und MS-Untersuchungen wurde ein kationischer Cobalt-Triphos-Komplex mit dem schwach koordinierenden Triflimid-Anion als katalytisch aktive Spezies angenommen. In Analogie zu Klankermayer und Leitner wurde die Reaktion in einem Gemisch aus THF und Ethanol durchgeführt. Dabei konnte Ethylformiat als Intermediat ausgeschlossen werden, da der Umsatz von reinem Ethylformiat durch den Katalysator nur sehr gering war. Im selben Jahr veröffentlichten Klankermayer et al. eine weitere Studie, in der sie ein sehr ähnliches System vorstellten.<sup>[420]</sup> In dieser gelang es den Autoren mit verschiedenen Triphosderivaten und Hexafluorisopropanol bessere Ergebnisse zu erzielen (TON 131). Neben diesen Cobalt-Triphos-Systemen existiert nur ein weiteres System basierend auf einem Metall der achten Nebengruppe. Es handelt sich dabei um einen Eisen-Skorpionat-Komplex, den Martins und Pombeiro beschrieben und der mit einer erstaunlich hohen Produktivität von mehr als 2.000 TON Kohlenstoffdioxid zu Methanol umzusetzen vermag.<sup>[421]</sup>

## 8.2 Methanolsynthese mit Cobalt-Triphos-Komplexen

### 8.2.1 Einfluss von Katalysatorvorstufen, Liganden und Additiven

Ausgangspunkt für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit waren die Ergebnisse der im vorhergehenden Absatz beschriebenen Studie, die von Bellers Gruppe publiziert wurde.<sup>[419]</sup> In dieser wurden zunächst verschiedene Cobaltsalze als Katalysatorvorstufe, unterschiedliche Additive sowie Reaktionsbedingungen getestet. Ein wichtiger Faktor für die Produktivität des Systems stellt der Triphosligand dar, dessen Substituenten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Liganden und damit die Reaktivität haben. In der Beller-Gruppe wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Huttner *et al.*<sup>[422]</sup> eine kleine Bibliothek von Triphos-Liganden angelegt,<sup>[423]</sup> die auch in den hier beschriebenen Versuchen Anwendung fanden.

Zunächst wurde die Arbeitsweise in Hinsicht auf die Reproduzierbarkeit hin durch Arbeiten unter inerten Bedingungen bei allen Arbeitsschritten verbessert. So wurden Einwaagen in einem Handschuh-Kasten durchgeführt, sämtliche Lösungsmittel über Natrium getrocknet und nur in sekurierten Glasgefäßen oder Autoklaven gearbeitet. Zusätzlich wurden die verwendeten Cobaltsalze wenn nötig im Hochvakuum getrocknet oder im Fall von Cobalt(II)-acetylacetonat sublimiert. Nach dieser Standardisierung und Sicherstellung der Reproduzierbarkeit unter diesen optimierten Arbeitsbedingungen wurden sowohl verschiedene Metallacetylacetonate, als auch unterschiedliche Cobaltsalze als Katalysatorvorstufe getestet. Tabelle 10 fasst die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammen.

**Tabelle 10**: Ergebnisse der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol mit unterschiedlichen Metallsalzen als Katalysatorvorstufen. Reaktionsmedium: 8 ml THF, 3 ml EtOH. Reaktionszeit: 24 h. Die Menge an Methanol wurde mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. TON = n(MeOH)/n(Katalysator). <sup>[a]</sup>Übernommen aus der Literatur.<sup>[419]</sup> <sup>[b]</sup>Ergebnisse aus einer Kooperation mit Florian Scharnagl.

Nr.	Katalysator- vorstufe	Reaktionsbedingungen	Produktivität [TON]
1	Mn(acac)2	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	0
2	Fe(acac) <sub>3</sub>	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	Spuren
3	Ni(acac)2	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	Spuren
4	Cu(acac) <sup>2</sup>	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	Spuren
5	Co(acac) <sub>2</sub>	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	60
6	Co(acac) <sub>3</sub>	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	59
7[a]	Co(acac) <sub>2</sub>	[M]:Triphos:HNTf2 (7:14:18), 20 bar CO2, 60 bar H2, 140 °C	18
$8^{[a]}$	Co(acac) <sub>3</sub>	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	50
9	CoCO <sub>3</sub>	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	43
10 <sup>[a]</sup>	Co(OAc) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	22
11 <sup>[a]</sup>	Co(BF4)2 · 6 H2O	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	28
12	Co(NTf2)2	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:1), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	52
13 <sup>[b]</sup>	Co(NTf2)2	[M]:Triphos (1:2), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	45
$14^{[b]}$	Co(NTf2)2	[M]:Triphos (1:1), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	70
15 <sup>[b]</sup>	Co(NTf2)2	[M]:Triphos (1:2), 20 bar CO2, 70 bar H2, 90 °C	33
16	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	[M]:Triphos:HNTf2 (1:2:3), 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C	0

Um die Veränderungen zur genannten Veröffentlichung zu veranschaulichen, sind ausgewählte Daten daraus in die Tabelle mit aufgenommen worden. Mit Ausnahme von Cobalt waren alle getesteten Übergangsmetalle nicht beziehungsweise kaum aktiv in der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid. Durch die optimierte Arbeitsweise im Vergleich zur vorgestellten Publikation konnte insbesondere im Fall des Cobalt(II)acetylacetonats eine deutliche Steigerung der Aktivität erreicht werden. In geringerer Ausprägung zeigte sich dieser Effekt bei der entsprechenden Cobalt(III)-spezies. Interessanterweise schien die Oxidationsstufe des Cobalts der eingesetzten Acetylacetonate keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität zu haben; sowohl Cobalt(II)-, als auch Cobalt(III)-acetylacetonat wiesen eine Produktivität von etwa 60 TON auf. Eine Untersuchung der jeweiligen Reaktionslösungen vor Beginn und nach Ende der Reaktion mittels EPR-Spektroskopie in Kooperation mit Jabor Rabeah aus der Arbeitsgruppe von Brückner (Anhang, Seite 126) zeigte in allen Fällen ein unübersichtliches Gemisch von verschiedenen Cobaltkomplexen in Lösung.

Anstelle der beiden genannten Verbindungen konnten ebenso andere Cobaltsalze wie Cobalt(II)-carbonat, Cobalt(II)-tetrafluoridoborat, Cobalt(II)-acetat und Cobalt(II)triflimid als Katalysatorvorstufe verwendet werden, wenngleich die Ausbeute in einigen Fällen geringer ausfiel. Dagegen wurde unter den gegebenen Bedingungen keinerlei Methanol gebildet, wenn Dicobaltoctacarbonyl als Cobaltquelle diente. Ein Grund hierfür ist die Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid in der Reaktionslösung, dass sich in späteren Untersuchungen als wirksames Katalysatorgift herausgestellt hat. Auf dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen.

Im Anschluss an die Testung der unterschiedlichen Katalysatorvorstufen wurden die verwendeten Triphos-Derivate variiert, indem die Arylsubstituenten an den Phosphorzentren und teilweise das Rückgrat des Liganden verändert wurden. Alle eingesetzten Liganden wurden in der Gruppe von Beller synthetisiert. In Schema 9 (Seite 87) sind die getesteten Liganden mit der Produktivität für die Bildung von Methanol als Haupt- und Ethylformiat als Nebenprodukt der sich jeweils ergebenden katalytischen Systeme abgebildet. Für diese Versuchsreihe wurden sublimiertes Cobalt(II)-acetylacetonat als Cobaltquelle und Triflimid als Additiv genutzt, wobei die optimalen Bedingungen aus den vorhergehenden Untersuchungen übernommen wurden.



Schema 9: Zusammenfassung der Ergebnisse der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol mit verschiedenen Liganden. Reaktionsbedingungen: Co(acac)2:[L]:HNTf2 (1:2:3), THF:EtOH (8:3) 11 ml, 20 bar CO<sub>2</sub>, 70 bar H<sub>2</sub>, 100 °C, 24 h. Die Menge an Methanol und an Ethylformiat wurde mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. Die Menge an Ameisensäure wurde mittels HPLC mit Benzoesäure als internem Standard bestimmt. TON(Produkt) = n(Produkt)/n(Katalysator), TON(HCOOR) = TON(HCOOH) + TON(EtOOCH). <sup>[a]</sup>Ergebnisse aus einer Kooperation mit Florian Scharnagl.

Die besondere Bedeutung des Liganden zeigte sich vor allem anhand zweier Effekte. So konnte beim Einsatz des Triphosderivats mit in *ortho*-Position methylierten Tolylsubstituenten (L2) keinerlei Aktivität festgestellt werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf den Einfluss, den sterisch anspruchsvolle Substituenten am Phosphorzentrum auf die Reaktivität des Systems besitzen. Im vorliegenden Fall erschwerten die sich in *ortho*-Position und damit in direkter Nachbarschaft zum Phosphoratom befindlichen Methylgruppen vermutlich die Koordination des Phosphors am Metall und damit die Bildung der katalytisch aktiven Spezies.

Neben dem Einfluss der Sterik hatte die Elektronendichte an den Phosphorzentren deutlichen Einfluss auf die katalytische Produktivität: In den Fällen, in denen die Phenylsubstituenten an den Phosphorzentren in 3-, 4- oder 5-Position methyliert waren (L3, L4), wurde etwa doppelt so viel Produkt gebildet, wie beim Einsatz des unmodifizierten Triphos. Der positive induktive Effekt der eingebrachten Methylgruppen und die damit einhergehende Vergrößerung der Elektronendichte an den Phosphoratomen steigern offenbar die katalytische Aktivität. Eine Erklärung dafür ist

die Begünstigung der Wasserstoffaktivierung an elektronenreichen aktiven Zentren.<sup>[424]</sup> Ein weiterer Grund für diese Steigerung stellt möglicherweise die durch die Substitution in meta- oder para-Position erschwerte Bildung von Komplex-Dimeren dar, die für die entsprechenden Ruthenium-Komplexe in der Literatur diskutiert wurden.[412, 425] Die Anzahl der Methylgruppen an den Arylresten hatte dabei keine erkennbare Wirkung, wie die annährend gleiche Produktivität des 3,5-Xylyl- (L3) und des *p*-Tolyltriphos (L4) unterstreicht. Dagegen hatte die Art der elektronenschiebenden Substituenten Einfluss auf Reaktivität. In dem Versuch, in dem das in para-Position methoxylierte Triphosderivat (L5) eingesetzt wurde, konnte zwar ebenfalls eine gesteigerte Produktivität von 79 TON ermittelt werden, jedoch war diese nicht so stark wie in den zuvor diskutierten Beispielen erhöht. Dies war im Hinblick auf den ausgeprägten positiven mesomeren Effekt der Methoxygruppe der Substituenten unerwartet, der die Elektronendichte am Phosphorzentrum und damit die Aktivität des Systems stark erhöhen sollte. Die zusätzliche Phenylgruppe im Rückgrat dieses Liganden hatte dabei offenbar großen Einfluss auf die elektronische Struktur des Systems und damit den Reaktionsverlauf. So erwies sich der analoge Katalysator ohne Phenylrest im Ligandengerüst (L6) als nicht aktiv. Für diesen überraschenden Befund konnte keine abschließende Erklärung gefunden werden.

Die Ergebnisse machen die große Bedeutung der Konstitution der Triphosstruktur für die Aktivität des Katalysators deutlich. An dieser Stelle sei erwähnt, dass bisher keine andere untersuchte Ligandenklasse mit entsprechenden Cobaltsalzen aktive Spezies zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid bilden. Im Gegensatz zur Bildung von Methanol ist keinerlei Trend bei der von Ameisensäure und Ethylformiat zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass mindestens ein zweiter Reaktionspfad existiert und möglicherweise andere Spezies als die Cobalt-Triphos-Komplexe für die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid zu diesen Nebenprodukten verantwortlich sind.

Neben der Cobaltquelle und dem Liganden spielt das zugesetzte Additiv eine entscheidende Rolle. Das Vorhandensein schwach-koordinierender Anionen wurde dabei als essentiell für die Bildung aktiver Cobalt-Triphos-Komplexe beschrieben.<sup>[418-419]</sup> Daneben sind saure Additive von Bedeutung, um im Fall der Acetylacetonate, diese Anionen zu protonieren und damit freie Cobaltzentren aus der Katalysatorvorstufe zu erzeugen. Neben diesen beiden Randbedingungen – Acidität und Anwesenheit schwach-koordinierender Anionen – ist die chemische Natur der Additive nicht limitiert, wie nachfolgendes Schema zeigt.



**A4**, TON = 58

**Schema 10**: Zusammenfassung der Ergebnisse der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol mit verschiedenen Additiven. Reaktionsbedingungen: Co(acac)2:Triphos:[A] (1:2:3), THF:EtOH (8:3) 11 ml, 20 bar CO<sub>2</sub>, 70 bar H<sub>2</sub>, 100 °C, 24 h. Die Menge an Methanol wurde mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. TON = n(MeOH)/n(Katalysator). <sup>[a]</sup>Ergebnisse aus einer Kooperation mit Florian Scharnagl. <sup>[b]</sup>Spezielle Reaktionsbedingungen: [M]:Triphos:HNTf<sub>2</sub> (7:14:18), 20 bar CO<sub>2</sub>, 60 bar H<sub>2</sub>, 140 °C, 24 h. <sup>[c]</sup>Übernommen aus der Literatur.<sup>[419]</sup>

Neben Triflimid (A1) und einem cyclischen Derivat davon (A2) stellten auch Tetrafluorborsäure (A3) und Brookharts Säure (A4) geeignete Additive für die Methanolsynthese mit Cobalt-Triphos-Komplexen dar. In den Versuchen, in den die drei Erstgenannten eingesetzt wurden, war die katalytische Produktivität annährend gleich. Der etwas geringere Wert bei Zusatz der Tetrafluorborsäure könnte einerseits auf die Reaktionsbedingungen in diesem Versuch aus der Literatur, andererseits auf die Hydrolyseempfindlichkeit dieses Additivs zurückzuführen sein.<sup>[426]</sup> Da mit fortschreitender Reaktion in immer stärkerem Maße Wasser als Nebenprodukt freigesetzt wird, ist dies ein entscheidender Faktor.

Die Rolle des Additivs als Vorstufe des schwach-koordinierenden Anions und zur Freisetzung eines freien Cobalt-Kations wurde dadurch unterstrichen, dass anstelle von Cobalt(II)-acetylacetonat und Triflimid ohne Aktivitätsverlust Cobalt(II)-triflimid eingesetzt werden konnte (Nr. 13, Tabelle 10, Seite 85). In diesem Fall konnte die Produktivität weiter sogar gesteigert werden, indem weniger Ligand zugesetzt wurde (Nr. 14, Tabelle 10, Seite 85).

Die bis hierhin diskutierten Ergebnisse bestätigten die Annahme einer früheren Studie,<sup>[419]</sup> dass es sich bei der aktiven Spezies um einen Komplex der Zusammensetzung [Co(L)(LM)<sub>n</sub>]<sup>m+</sup> handelte, wobei LM in diesem Fall Lösungsmittelmoleküle repräsentiert. Dieser entstand infolge der Komplexierung einer Cobaltspezies mit schwach-koordinierendem Anion (z.B. Cobalt(II)-triflimid) durch ein Triphosderivat. Eine solche Cobaltspezies konnte entweder direkt eingesetzt werden oder über eine komplexe Reaktionskaskade in situ durch die Verdrängung der Gegenionen aus einer geeigneten Vorstufe (Cobaltacetylacetonate, -carbonat, -acetat etc.) durch ein Additiv (Triflimid) freigesetzt werden. Diese Vorstellung ist im Einklang mit den Ergebnissen der bereits angesprochenen EPR-Untersuchungen der beiden Systeme, in denen die Cobaltacetylacetonate als Katalysatorvorstufe eingesetzt wurden und unterschiedlichste Cobaltkomplexe in den Reaktionslösungen detektiert wurden. Darüber hinaus erklärt dies die Induktionsperiode, die bereits von Beller et al. beobachtet wurde.[419] Ferner war diese wesentlich verkürzt, wenn Cobalt(II)-triflimid als Cobaltquelle eingesetzt wurde. In diesem Fall konnte bereits bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C ein Umsatz zu Methanol (Nr. 15, Tabelle 10, Seite 85) festgestellt werden, wenn die Reaktionslösung vor Beginn der Reaktion für zehn Minuten unter Rückfluss erhitzt wurde. Im Gegensatz dazu konnte für das ursprüngliche auf Cobalt(III)-acetylacetonat basierende System bei Temperaturen unter 100 °C keinerlei Reaktivität festgestellt werden.<sup>[419]</sup> Die erhöhte Temperatur ist möglicherweise für die Abspaltung der Acetylacetonat-Liganden notwendig, wie oben für die Bildung der aktiven Spezies ausgeführt.

### 8.2.2 Desaktivierung, Produktinhibierung und Katalysatorgifte

Während das am Ausgangspunkt dieser Arbeit stehende System, das in der Studie von Beller *et al.* beschrieben wurde,<sup>[419]</sup> im Verlauf der Zeit an Aktivität verlor, blieb das optimierte System (Nr. 14, Tabelle 10, Seite 85) auch nach 67 Stunden unverändert aktiv. Die Desaktivierung eines katalytischen Systems kann auf der Zersetzung des Katalysators, der Bildung von Katalysatorgiften oder auf einer Produktinhibierung beruhen.

Um den Einfluss der beiden Hauptprodukte, Methanol und Wasser, auf die Produktivität des Katalysators hin zu untersuchen, wurden diese in verschiedenen Mengen der Reaktionslösung vor Beginn der Reaktion zugesetzt. Dabei wurde auf das System mit Cobalt(II)-acetylacetonat als Katalysatorvorstufe zurückgegriffen. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse dieser Versuche veranschaulicht. Sowohl die Zugabe von Wasser als auch von Methanol senkte die Aktivität deutlich. Bei einer hinzugefügten Menge von 100 µl Wasser wurde die katalytische Produktivität mehr als halbiert (24 TON), während die Zugabe von 335 µl Methanol diese auf eine TON von 34 reduzierte. Diese Menge entspricht derjenigen, die bei einer Produktivität von 60 TON entsteht. Bei erhöhter Zugabe sank diese weiter auf eine TON von 1 (1 ml H<sub>2</sub>O) beziehungsweise 10 (1.1 ml MeOH). Wasser inhibierte das katalytische System deutlich stärker als Methanol. In einem Experiment wurde daher durch Zusatz von Orthoessig-säuretriethylester versucht, dass bei der Reaktion gebildete Wasser chemisch aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Die Produktivität des Katalysators konnte dadurch jedoch nicht gesteigert werden; die TON sank sogar leicht auf einen Wert von 52.



**Abbildung 14**: Darstellung des Einflusses von Wasser (blaue Kurve) und Methanol (rote Kurve) auf die katalytische Produktivität der Cobalt-Triphos-Komplexe in der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol. Co(acac)2:Triphos:HNTf2 (1:2:3), THF:EtOH (8:3) 11 ml, H2O bzw. MeOH, 20 bar CO2, 70 bar H2, 100 °C, 24 h. Die Menge an Methanol wurde mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. TON = n(MeOH)/n(Katalysator).

Eine Ursache für festgestellte Inhibierung könnte die veränderte Löslichkeit verschiedener Spezies durch die zunehmenden Anteile von Methanol und Wasser im Lösungsmittel sein. Ferner ist eine Veränderung der freien Protonenkonzentration durch die Zunahme des Wasseranteils im Lösungsmittelsystem möglich. Daneben ist eine Desaktivierung des aktiven Komplexes durch die Verdrängung einzelne Liganden oder die Bildung zweikerniger Komplexe beispielsweise durch verbrückende Carboxylliganden denkbar.<sup>[427]</sup> Darüber hinaus sind zahlreiche Nebenreaktion durch das katalytisch aktive Triflimid möglich, wobei etwa durch Reaktionen am Ligandengerüst inaktive Komplexe gebildet werden können.<sup>[428]</sup> Eine Hydrolyse des Triflimids unter den gegeben Bedingungen konnte ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die Zusammensetzung der Reaktionslösung nach der Reaktion aus einer unübersichtlichen Anzahl unterschiedlicher Komplexe, wie im vorhergehenden Abschnitt für die EPR-Untersuchungen beschrieben, stützte diese Vermutung.



**Abbildung 15**: Darstellung des Einflusses von Kohlenstoffmonoxid (rote Kurve) auf die katalytische Produktivität der Cobalt-Triphos-Komplexe in der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol. Co(acac)2:Triphos:HNTf2 (1:2:3), THF:EtOH (8:3) 11 ml, 20 bar CO/CO2 (0:1, 1:80, 1:1), 70 bar H2, 100 °C, 24 h. Die Menge an Methanol wurde mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt. TON = n(MeOH)/n(Katalysator).

In den meisten Versuchen wurde als zusätzliches Produkt Ethylformiat in der Reaktionslösung detektiert. Da die Esterbildung in Lösung im chemischen Gleichgewicht steht, liegen zumindest geringe Mengen an Ameisensäure in Lösung vor. Es ist bekannt, dass Ameisensäure in sauren Medien zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid zerfallen kann.<sup>[429]</sup> Da das eingesetzte Triflimid eine starke Säure darstellt,<sup>[430]</sup> wurde mit unterschiedlichen Beimengungen von Kohlenstoffmonoxid zum Brauchgas im Autoklaven der Effekt dieses möglichen Zersetzungsproduktes auf die Aktivität des Katalysators untersucht (Abbildung 15). Durch den Austausch von nur 1.25 % des Kohlenstoffdioxids mit Kohlenstoffmonoxid war nach dem Ende der Reaktion beinahe kein Methanol nachweisbar. Offenbar führte die Anwesenheit bereits geringer Mengen
an Kohlenstoffmonoxid schnell zur völligen Desaktivierung des Systems. Vermutlich war die Bildung katalytisch inaktiver Cobaltcarbonylkomplexe dafür verantwortlich. Das Ergebnis dieses Versuchs unterstrich somit dasjenige des Experiments, bei dem Dicobaltoctacarbonyl als Katalysatorvorstufe eingesetzt wurde (Nr. 16, Tabelle 10, Seite 85).

# 8.3 Zusammenfassung und Perspektiven

Für mögliche zukünftige Anwendungen einer homogen katalysierten Kohlenstoffdioxid-Hydrierung erscheinen aus heutiger Sicht vor allem dezentrale technische Anlagen in kleinem Maßstab als geeignet. Vor allem die Möglichkeit Kohlenstoffdioxid aus der Luft direkt zu binden, erscheint vorteilhaft gegenüber dem etablierten Verfahren zur Methanolsynthese. In dieser Hinsicht könnte eine entsprechende Technologie im Sinne einer »Methanol-(Kreislauf-)Wirtschaft« ein Baustein zur Speicherung überschüssiger Energie in Form des chemischen Speichers oder zur Herstellung des Rohstoffs Methanol sein.

Die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt werden konnten, liefern zu dieser Vision einen kleinen Beitrag. Die vorgestellten Experimente konnten das von Beller *et al.* entwickelte System und die Methodologie verbessern und haben zu dessen mechanistischem Verständnis beitragen. So konnte die katalytische Produktivität durch den Einsatz modifizierter Triphosliganden verdoppelt und die Katalysatorsynthese durch die Verwendung geeigneter Cobaltsalze als Vorstufe vereinfacht werden. Darüber hinaus wurden mögliche Prozesse identifiziert, die zur Desaktivierung des Systems führen. Die hier dargestellten Ergebnisse bilden die Grundlage für weitere (mechanistische) Untersuchungen zum Verständnis der homogenen Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid mit Cobalt-Katalysatoren, das ein aktuelles Thema der Forschung wie der chemischen Industrie darstellt.

Zukünftig gilt es in diesem Forschungsfeld die aktuellen Probleme wie die vergleichsweise sehr niedrige Produktivität der Katalysatoren, deren Kosten, Stabilität und Verfügbarkeit verstärkt zu adressieren. Außerdem sollte die Toleranz der katalytischen Systeme gegenüber anderen Gasen erhöht werden, um die direkte Nutzung von Kohlenstoffdioxid etwa aus Industrieabgasen oder durch die Abtrennung aus der Luft zu ermöglichen. Die Inhibierung des Katalysators durch die Reaktionsprodukte sollte durch eine Veränderung der Metallkomplexe selbst oder eine Abtrennung der Produkte aus dem Reaktionsgemisch vermieden werden. All die genannten Probleme stehen der Wettbewerbsfähigkeit der heutigen Systeme und ihrer (Nischen-)Anwendung entgegen. Weitere Anstrengungen in Forschung und Entwicklung über die nächsten Jahrzehnte werden notwendig sein, um etablierte Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Synthesegas aus fossilen Rohstoffen zu Methanol zu ersetzen oder gar die Vision einer »Methanol-(Kreislauf-)Wirtschaft« zu verwirklichen.

# 9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten unterschiedliche geträgerte Metallnanopartikel auf Basis von Metallen der achten Nebengruppe und unterschiedlichen Trägermedien hergestellt werden. Dabei wurde unter anderem die von Beller *et al.* entwickelte Synthesestrategie zur Herstellung entsprechender Materialien auf die Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium ausgeweitet. Darüber hinaus wurden einige Materialien beispielsweise mit Niedertemperaturplasmen modifiziert. Ferner konnten im Zuge der katalytischen Untersuchungen einige Katalysatoren mit unterschiedlichen festkörperanalytischen Methoden charakterisiert werden. Den größten Schwerpunkt bildete die Anwendung der unterschiedlichen geträgerten Metallnanopartikel in verschiedenen katalytischen Carbonylierungen und Hydrierungen, die industrielle Relevanz besitzen.

So konnten einige cobalt- und rhodiumhaltige Materialien erfolgreich in der Hydroformylierung erprobt werden. Je nach verwendetem Trägermaterial wiesen die geträgerten Cobaltnanopartikeln eine ähnliche Produktivität und Selektivität wie Dicobaltoctacarbonyl auf. Im Verlauf der Studie konnte gezeigt werden, dass mit fortschreitender Reaktionszeit die Katalysatoren ausbluteten und sich *in situ* homogene Cobaltcarbonylspezies bildeten. Daraus ergab sich eine zunehmende katalytische Aktivität. Im Gegensatz dazu konnte für die analog dargestellten Rhodiumnanopartikel trotz hoher Aktivität kein Auslaugen der Katalysatoren nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis erscheint besonders vielversprechend und könnte Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen sein, da kommerziell verfügbare Rhodiumkatalysatoren gleicher Art unter den Reaktionsbedingungen ein deutlich nachweisbares Ausbluten zeigten. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Börner und Florian Scharnagl konnte als weiterer immobilisierter Katalysator außerdem ein neuartiges POL-System entwickelt werden, das jedoch nur eine unzufriedenstellende Aktivität zeigte.

Neben der Hydroformylierung wurde die Synthese von Carbamaten durch oxidative Carbonylierung untersucht. Hier konnten die bisherigen Ergebnisse von Thomas Schareina aus der Arbeitsgruppe von Beller in der Form verifiziert werden, dass unter optimalen Bedingungen Umsatzraten und Ausbeuten jenseits von 90% erreicht werden konnten. Trotz intensiver Bemühungen zur Standardisierung und Kontrolle der Reaktionsbedingungen konnten jedoch keine stabil reproduzierbaren Ergebnisse erreicht werden. Dennoch können die vorliegenden Ergebnisse die Basis für weitere Studien in dem Bereich der Carbamat- beziehungsweise Urethanherstellung sein, die wirtschaftlich eine stetig wachsende Bedeutung einnimmt. Im Bereich der Hydrierung wurden die gleichen Cobaltkatalysatoren, die in der Hydroformylierung eingesetzt wurden, auf ihrer Aktivität zur Reduktion von Olefinen getestet. Die Produktivität der Materialien war durch das jeweilige Trägermedium determiniert, wobei Materialien, die eine hohe Aktivität in der Alkenhydrierung zeigten, eine niedrige Produktivität in der Hydroformylierung aufwiesen. Obwohl die Oberflächenstruktur einiger Katalysatoren untersucht wurde, konnte die Ursache für dieses komplementäre Verhalten nicht identifiziert werden. Aus präparativer Sicht bietet der Einsatz der untersuchten geträgerten Cobaltnanopartikel einige Vorteile gegenüber anderen Hydrierkatalysatoren wie Raney-Nickel oder Edelmetallkatalysatoren. Denn einerseits konnten sowohl terminale als auch interne Olefine unter milden Bedingungen nahezu quantitativ in die entsprechenden Alkane überführt werden. Andererseits sind die Katalysatoren kostengünstig, an Luft stabil und mehrfach wiederverwendbar.

Anstelle der cobalthaltigen Materialien zeigten bei der Hydrierung von Aromaten vor allem geträgerte Rutheniumnanopartikel Aktivität. Als Modellsubstrate wurden dabei Dibenzyltoluol und Thymol umgesetzt. Da die untersuchten neu dargestellten Materialien im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren keine höhere Aktivität aufwiesen, wurden die Experimente in diesem Bereich auf die Selektivität bei der Hydrierung von Thymol zu Menthol konzentriert. Dabei konnte durch die Erhöhung der Temperatur und das Vorhandensein von basischen Zentren der Mentholanteil gesteigert werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse können jedoch nur die Grundlage für weitere Studien bilden, da die Mentholselektivität im Vergleich hinter den industriell etablierten Systemen zurückblieb.

Als weiterer Themenschwerpunkt neben der Erprobung heterogener Katalysatoren wurde die edelmetallfreie homogene Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol untersucht. Diese Reaktion besitzt eine hohe Relevanz, da ein wettbewerbsfähiger Prozess, der diese Reaktion verwirklicht, ein elementarer Baustein in der Vision einer »Methanol-(Kreislauf-)Wirtschaft« wäre. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein von Beller *et al.* entwickeltes Cobalt-Triphos-System weiterentwickelt, wobei die katalytische Produktivität verdoppelt werden konnte. Gleichzeitig konnten erste Einblicke in den mechanistischen Verlauf der Reaktion gewonnen werden, die Ausgangspunkt für weitere Studien zu dieser Thematik bilden können.

# 10 Anhang

# 10.1 Materialien und grundlegende Arbeitstechniken

### 10.1.1 Chemikalien und deren Aufreinigung

Alle Stoffe wurden entweder über den Chemikalienhandel beziehungsweise aus Altbeständen erhalten oder wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Gegebenenfalls wurden die Stoffe wie in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt vor der der Benutzung weiter aufgereinigt. Gase wurden von Linde bezogen.

Substanz	CAS	Herkunft (Spezifikation)	Aufreinigung
Aluminiumoxid	1344-28-1	<i>Alfa Aesar</i> (99.98 %, 0.80-1.0 μm), <i>Merck</i> (basisch, 0.063-0.200 mm)	
basisches Magnesiumcarbonat	39409-82-0	Strem (98%)	
Benzoesäure	65-85-0	Acros Organics (99%)	
1,8-Bis( <i>N,N-</i> dimethyl- amino)-naphthalin	20734-58-1	Laborbestand	
Bis(trifluormethylsulfonyl)- imid	82113-65-3	Sigma-Aldrich (≥95.0%)	
<i>n</i> -Butylacrylat	141-32-2	Sigma-Aldrich (≥99%, stabilisiert), Alfa Aesar (>98%, stabilisiert)	
Butylcyclohexylcarbamat	17425-20-6	als GC-Standard	isoliert
<i>n</i> -Butyllithium	109-72-8	Sigma-Aldrich (Lösung in Hexan, 2.5 M)	
Butyl- <i>p</i> -tolylcarbamat	17425-20-6	als GC-Standard	synthetisiert aus p-Tolylisocyanat
Caesiumcarbonat	534-17-8	Sigma-Aldrich (98%)	
Caesiumformiat	3495-36-1	Sigma-Aldrich (98%)	
Cerdioxid	1306-38-3	<i>Sigma-Aldrich</i> (Nanopulver, < 25 nm)	
Cobalt(II)-acetat	15684-35-2	Laborbestand (Tetrahydrat), <i>Alfa Aesar</i> (Tetrahydrat, 98%)	
Cobalt(II)-acetylacetonat	14024-48-7	Laborbestand	sublimiert
Cobalt(II)-carbonat	513-79-1	Strem (99%, Hydrat)	getrocknet bei >150 °C im Vakuum
Cobalt(II)-tetrafluorborat	15684-35-2	Laborbestand	umkristallisiert aus Wasser
Cobalt(II)-triflimid	207861-61-8	abcr	
Cobalt(III)-acetylacetonat	21679-46-9	Laborbestand	

 Tabelle 11. Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft, Spezifikation und Methoden zu deren Aufreinigung.

Substanz	CAS	Herkunft (Spezifikation)	Aufreinigung
-Cyclodevtrin	10016-20-3	TCI (>98%)	munchingung
ß Cyclodextrin	7585 30 0	TCI (>98%)	
p-Cyclodextrin	17465-86-0	TCI (>98%)	
γ-Cyclodextill	110 02 0	$\Gamma(1 (799 \%))$	
Cyclonexen	100.01.0	Fluku (99.5%)	
	2042 (1.0	Laborbestand	
Cyclonexylformaldenyd	2043-61-0	Laborbestand	1
Cyclooctan	292-64-8		destilliert
Cycloocten	931-87-3	Sigma-Aldrich (95%, cis-Isomer)	
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]- undec-7-en	6674-22-2	Fluka (≥99%)	
Dibenzyltoluol	26898-17-9	Evonik (Muster)	
Dicobaltoctacarbonyl	10210-68-1	Sigma-Aldrich (angefeuchtet mit Hexan, ≥90% Cobaltanteil)	
1,4-Dimethoxybenzol	150-78-7	Sigma-Aldrich (99%)	
4,4-Dimethylpentanal	926-36-3	als GC-Standard	synthetisiert aus Neohexen
1,1-Diphenylethylen	530-48-3	Fluka (97%)	
Diphenylphosphinsäure	1707-03-5	Acros Organics (99%)	
Eisen(III)-acetylacetonat	14024-18-1	Laborbestand	
Essigsäure	64-19-7	Walter (99-100%)	
etherische Salzsäure	7647-01-0	TCI (Lösung in Diethylether, 1 M)	
Ethylformiat	109-94-4	Alfa Aesar (97%)	
3-Formylbutylpropionat	108106-54-3	als GC-Standard	synthetisiert aus <i>n</i> -Butylacrylat
Heptylamin	111-68-2	Sigma-Aldrich (99%)	
Hexadecan	544-76-3	Sigma-Aldrich (99%)	
Hexafluorpropandisulfon- imid	84246-29-7	TCI (>98.0%)	
Hydrazinhydrat	7803-57-8	Laborbestand (Monohydrat, 97%)	
Isomenthol	23283-97-8	Sigma-Aldrich (≥95%)	
Kaliumcarbonat	584-08-7	Acros Organics (>99%)	
Kaliumdihydrogenphosphat	7778-77-0	Fisher Scientific (≥99%)	
Kaliumformiat	590-29-4	Sigma-Aldrich (98%)	
Kaliumhydroxid	1310-58-3	Fisher Scientific (zur Analyse)	
Kaliumphosphat	7778-53-2	Sigma-Aldrich (≥98%)	
Kalium-tert-butanolat	865-47-4	Laborbestand	
Kohlenstoff	1333-86-4	Cabot (Vulcan VXC72R)	
Kupfer(II)-acetylacetonat	13395-16-9	Laborbestand	
Lithiumchlorid	7447-41-8	Sigma-Aldrich (99%)	getrocknet bei >150 °C im Vakuum
Mangan(II)-acetylacetonat	14024-58-9	Laborbestand	
Menthol	89-78-1	Sigma-Aldrich (99%)	
Menthon	14073-97-3	Merck (97%), Laborbestand	

Substanz	CAS	Herkunft (Spezifikation)	Aufreinigung
Mesitylen	108-67-8	Sigma-Aldrich (98%)	
Natriumchlorid	7647-14-5	Fisher Scientific (zur Analyse)	getrocknet bei >150 °C im Vakuum
Natriumdicyanamid	1934-75-4	Acros Organics (97%)	
Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	Merck (zur Analyse)	
Natriumhydrogenphosphat	7558-79-4	Acros Organics (>99%)	
Natriumhydroxid	1310-73-2	Acros Organics (zur Analyse)	
Natriumsulfat	7757-82-6	<i>TCI</i> (wasserfrei), <i>Fisher Scientific</i> (wasserfrei)	getrocknet bei >150 °C im Vakuum
Natrium-tetrakis- [3,5-bis(trifluormethyl)- phenyl]borat	79060-88-1	Alfa Aesar (97%, 1-5% Wasser)	
Neohexan	75-83-2	Acros Organics (98%)	
Neoisomenthol	20752-34-5	Sigma-Aldrich (≥95%)	
Neomenthol	2216-52-6	Sigma-Aldrich (≥95%)	
Nickel(II)-acetylacetonat	3264-82-2	Laborbestand	
Nonanal	124-19-6	Laborbestand	
Octan	111-65-9	Laborbestand	destilliert
1-Octen	111-66-0	Sigma-Aldrich (98%)	
Palladium(II)- bis(acetonitril)chlorid	14592-56-4	Laborbestand	synthetisiert aus Palladium(II)- chlorid <sup>[431]</sup>
1,10-Phenanthrolin	5144-89-8	Sigma-Aldrich (Monohydrat, 99%), TCI (Monohydrat, >98%)	
Phosphorsäure	7664-38-2	Roth (85%)	
Phosphortrichlorid	7719-12-2	Laborbestand	destilliert
<i>p</i> -Toluidin	106-49-0	TCI (>99%)	sublimiert
p-Toluolsulfonsäure	6192-52-5	Sigma-Aldrich (>98.5%, Hydrat)	
Rhodium(I)- carbonylacetylacetonat	14874-82-9	Strem (99%)	
Rhodium(III)-chlorid	20765-98-4	Heraeus (Hydrat)	
Ruthenium	7440-18-8	Laborbestand (DDR) (Metallpulver)	
Ruthenium(III)-chlorid	14898-67-0	Sigma-Aldrich (Hydrat), Strem (Hydrat, 99.9%)	
Ruthenium(IV)-oxid	12036-10-1	Sigma-Aldrich (99.9%)	
Rutheniumdodecacarbonyl	15243-33-1	Laborbestand	
Schwefelsäure	7664-93-9	Fisher Scientific (>95%)	
Silbernitrat	7761-88-8	Laborbestand (DDR)	
Siliciumdioxid	69012-64-2	Merck (Kieselgur, 200 µm)	
tert-Butylethylen	558-37-2	Laborbestand, abcr (95%)	
Tetrafluorborsäure	67969-82-8	<i>Sigma-Aldrich</i> (Lösung in Diethylether)	
Tetramethylethylendiamin	110-18-9	Acros Organics (99%)	
Tetramethylguanidin	80-70-6	Alfa Aesar (99%)	

Substanz	CAS	Herkunft (Spezifikation)	Aufreinigung
Thymol	89-83-8	Fisher Scientific (zur Analyse)	
Titandioxid	1317-70-0	<i>Sigma-Aldrich</i> (Anatas, Nanopulver, <25 nm)	
Trihexylamin	102-86-3	Sigma-Aldrich (96%)	
Triphenylphosphin	603-35-0	Sigma-Aldrich	
1,1,1-Tris(diphenyl- phosphinomethyl)ethan	22031-12-5	Alfa Aesar (>97%)	
Tris(2,4-di-tert-butyl- phenyl)phosphit	31570-04-4	Sigma-Aldrich (98%)	
1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan	1067-09-0	Sigma-Aldrich (98%)	
1-Vinylimidazol	1072-63-5	TCI (>98%)	umkondensiert
N-Vinylphthalimid	3485-84-5	Sigma-Aldrich (99%)	
Xantphos	161265-03-8	Sigma-Aldrich (97%)	

Um getrocknete, sauerstofffreie, deuterierte oder nicht deuterierte Lösungsmittel zu erhalten, wurden diese entweder unter Argon-Atmosphäre destilliert, mit Hilfe einer automatisierten Trocknungsapparatur (SPS) getrocknet oder trocken über den Chemikalienhandel erhalten. Die getrockneten Lösungsmittel wurden teilweise über Molsieben (4 Å) gelagert. Genaueres ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 12	. Eingesetzte	Lösungsmittel	und Methoden zu	deren Aufreinigung	und Trocknung
	0	0		0 0	0

Lösungsmittel	Aufreinigung und Trocknung
Butanol	destilliert über Natrium/Dibutylphthalat
Chloroform	Trocknung über SPS oder destilliert über Diphosphorpentoxid
Dichlormethan	Trocknung über SPS oder destilliert über Diphosphorpentoxid
Diethylether	Trocknung über SPS
DMSO	Entgasen und Trocknung über Molsieben
Ethanol	destilliert über Magnesium oder Calciumhydrid oder Natrium/Diethylphthalat
THF	destilliert über Natrium/Benzophenon
Toluol	Trocknung über SPS
Wasser	entionisiert und anschließend destilliert

#### 10.1.2 Verzeichnis heterogener Katalysatoren

Im nachfolgenden Verzeichnis sind die in dieser Arbeit verwendeten heterogenen Katalysatoren aufgeführt. Neben der Bezeichnung, die in dieser Arbeit verwendet wurde, finden sich Synonyme für die Materialien, die beispielsweise in Laborbüchern zu finden sind. Darüber hinaus ist eine kurze Beschreibung der Darstellungsmethode beziehungsweise der Spezifikation aufgeführt. \_\_\_\_\_

Tabelle 13. Verzeichnis der heterogenen Katalysatoren, die in dieser Arbeit Erwähnung finde	en.
---	-----

Katalysator	Synonyme	Kurzbeschreibung Darstellung/Spezifikation
annury Survi	CorONCreatio	$C_0(OAc)_0/phan auf Aluminiumovid$
Co/phen@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C02O3NGr@Al2O3, C03O4NGr@Al2O3	$Co(OAC)_2$ prietraur Autominiumoxid, Pyrolyse bei 800 °C 25 K/min 2 h Ar
	CorOaNGr@C	$C_0(OAc)_2$ /phen auf Kohle
Co/phen@C	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NGr@C	Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Calathan @CaO	Co2O3NGr@CeO2,	Co(OAc)2/phen auf Ceroxid,
Co/pnen@CeO2	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NGr@CeO <sub>2</sub>	Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Co/phen@C-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Co3(PO4)2@C	Co/phen@C, Rückfluss in H3PO4/Butanol, 24 h
Co/phen@SiO2	Co2O3NGr@SiO2, Co3O4NGr@SiO2	Co(OAc)2/phen auf Kieselgur, Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Co/phen@TiO2	Co2O3NGr@TiO2, Co3O4NGr@TiO2	Co(OAc)2/phen auf Anatas, Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Pd/phen@C	PdC1	[Pd(phen)Cl2] auf Kohle, Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Rh/phen@C	RhC1	[Rh(phen)2Cl2]Cl auf Kohle, Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Ru/phen@Al2O3	RuAlO1	[Ru(phen)₃]Cl₂ auf Aluminiumoxid, Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Ru/phen@C	RuC2	[Ru(phen)₃]Cl₂ auf Kohle, Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Ru/phen@CeO2	RuCeO1	[Ru(phen)3]Cl2 auf Ceroxid, Pyrolyse bei 800 °C, 25 K/min, 2 h Ar
Ru/Mg(OH)2@MgO	RuCl3@MgO	RuCl3 auf basischem Magnesiumcarbonat, Pyrolyse bei 800 °C, 8 K/min, 2 h Ar
Ru@MgO	Ru@MgO-II	RuCl3 auf basischem Magnesiumcarbonat, Pyrolyse bei 800 °C, 8 K/min, 2 h Ar, Reduktion bei 300 °C, 1-2 K/min, 4-5 h H2
RuCl3@MgCO3		RuCl3 auf basischem Magnesiumcarbonat
RuO2@MgO	Ru@MgO-I	RuCl3 auf basischem Magnesiumcarbonat, Reduktion bei 300 °C, 1-2 K/min, 4-5 h H2
Pd@C (Merck)		Merck (10%)
Rh@C (Strem)		Sigma-Aldrich (5%)
Rh@Al2O3 (Acros)		Acros Organics (5%)
RuO <sub>2</sub>		Sigma-Aldrich (99.9%)
Ru@Al2O3 (Strem)		Alfa Aesar (5%)
Ru@C (Sigma Aldrich)		Sigma-Aldrich (5%)
Ru@POL-1		POL aus 20% Tris-2,2',2''-(1-vinylimidazolyl)phosphin und 80% Tristyrylphosphin, imprägniert mit Ru3(CO)12
[Co(phen)2]@C-Plasma-A	CoNGr@C-PlA	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Drehtrommel), 600 W, Ar (20 Pa), 4 x 30 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-B	CoNGr@C-PlB	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Drehtrommel), 600 W, Ar (20 Pa), 30 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-C	CoNGr@C-PlC	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Drehtrommel), 600 W, Ar/N2 (1:1, 20 Pa), 4 x 30 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-D	CoNGr@C-PlD	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Drehtrommel), 600 W, Ar/N2 (1:1, 20 Pa), 30 min

Katalysator	Synonyme	Kurzbeschreibung Darstellung/Spezifikation
[Co(phen)2]@C-Plasma-E	CoNGr@C-PlE	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Elektrode), 600 W, Ar/N2 (1:1, 20 Pa), 4 x 30 min
Co/phen@C-Plasma-E	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NGr@C-PlE	Co/phen@C, Plasma (Drehtrommelelektrode), 600 W, Ar/N2 (1:1, 20 Pa), 4 x 30 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-F	CoNGr@C-PlF	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Cyrannus), 600 W, Ar (250 Pa), 120 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-G	CoNGr@C-PlG	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Cyrannus), 1000 W, Ar (250 Pa), 120 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-H	CoNGr@C-PlH	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Elektrode), 400 W, Ar/N2 (1:1, 20 Pa), 30 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-J	CoNGr@C-PlJ	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Elektrode), 500 W, Ar/N2 (1:1, 20 Pa), 30 min
[Co(phen)2]@C-Plasma-K	CoNGr@C-PlK	Co(OAc)2/phen auf Kohle, Plasma (Elektrode), 600 W, Ar/N2 (1:1, 20 Pa), 8 x 30 min

#### 10.1.3 Arbeitsgeräte

Für viele Arbeiten wurden Standardglasgeräte verwendet, wie sie über den Fachhandel erhältlich sind. Für Arbeiten unter Inertgas wie das Befüllen von Proben wurden teilweise Sonderanfertigungen von Glasgeräten verwendet. Nachfolgend sind einige der häufig verwendeten speziellen Arbeitsgeräte und Verbrauchsmaterialien mit ihrer Herkunft aufgeführt.

 Tabelle 14. Häufig eingesetzte spezielle Arbeitsgeräte und Verbrauchsmaterialien sowie deren Herkunft und Spezifikation.

Substanz	Herkunft	Spezifikation
Schlauchklemme	Aquarienfachhandel	20 mm
Einwegspritzen	Sigma-Aldrich	Injekt 20 ml, Injekt 10 ml, Injekt 5 ml, Injekt 2 ml
Einwegspritzen	Henke-Sass-Wolf	<i>Norm-Ject</i> 1 ml
glasummantelte Magnetrührstäbchen	VWR	5 mm x 6 mm
Kanülen	Braun	Sterican 0.40 x 20 mm, Sterican 0.70 x 40 mm, Sterican 0.80 x 120 mm
Kappen für Reaktionsgefäße	Sigma-Aldrich	13 mm, Polyphenolschraubkappen mit Öffnung
Mikroliterspritzen	Hamilton	500 μl, 250 μl, 100 μl, 50 μl, 10 μl
Reaktionsgefäße	VWR	Klarglas, 4 ml, 45 x 14,7 mm <sup>2</sup>
Septen für Reaktionsgefäße	Sigma-Aldrich	13 mm, PTFE/Synthesekautschuk
Spritzenfilter	VWR	0.2 μm, 13 mm, PTFE

#### 10.1.4 Arbeiten unter Inertgas

Ein Teil der Experimente wurde unter Inertgasbedingungen durchgeführt. Dazu wurde unter Argonatmosphäre mit Hilfe von Standard-Schlenk-Techniken gearbeitet. Im Rahmen dessen wurden alle Glasgeräte sekuriert. Dies bedeutet, dass sie dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt wurden. Für die Versuche wurden die zuvor getrockneten Lösungsmittel und Flüssigkeiten mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden vor Benutzung dreimal mit Argon gespült. Die Einwaage luftempfindlicher Stoffe erfolgte in einem Handschuhkasten in einer Argonatmosphäre. Sofern nicht anders angegeben, wurde die Konversion des Reaktionsgemischs durch Magnetrührstäbchen in Verbindung mit einem Magnetrührwerk sichergestellt.

#### 10.1.5 Katalytische Experimente unter Hochdruck

Bei den katalytischen Experimenten kamen Autoklaven der Firma Parr Instrument in den Größen 25 ml, 100 ml oder 300 ml zum Einsatz, die aus Edelstahl oder einer korrosionsfesten Speziallegierung (Hastelloy) bestanden. Einige Reaktionen wurden in für den jeweiligen Autoklaven speziell angefertigten Glaseinsätzen durchgeführt. Alle Reaktoren waren mit einem mechanischen Manometer und mindestens einem Gaseinlassventil ausgestattet. Je nach Anspruch des Versuchs waren die Autoklaven zusätzlich mit entsprechenden Sensoren zur Messung des Drucks und der Temperatur, einem Rührwerk, zusätzlichen Ein- und Auslassventilen und Vorrichtungen zur Probenentnahme versehen. Für die Versuche wurden die Autoklaven elektronisch gesteuert beheizt. Dazu wurde die Temperatur entweder über einen Aluminiumblock auf einer Heizplatte mit Temperatursensor der Firma Heidolph oder einen speziellen Heizmantel von Parr Instrument reguliert, der mit einem passenden Kontrolleinheit von Parr Instruments verbunden war. Mit Hilfe der Kontrolleinheit konnten gegebenenfalls der Verlauf von Temperatur und Druck aufgezeichnet werden und die fest verbauten Rührwerke gesteuert werden. Sofern kein Rührwerk am Autoklaven angebracht war, wurde das Rühren der Reaktionsgemische durch (glasummantelte) Magnetrührstäbchen in Verbindung mit einem externen Magnetrührwerks (Heidolph oder IKA Labortechnik) gewährleistet.

Sofern nicht anders angegeben, erfolgten die katalytischen Experimente als Parallelversuche. Dazu wurden mehrere Reaktionsgefäße, die die Reaktionsgemische und je einen glasummantelten Magnetrührstab enthielten, auf einer Metallplatte fixiert und in den Autoklaven (300 ml) überführt. Die Reaktionsgefäße waren mit einer Schraubkappe mit Septum verschlossen, das zum Gasaustausch mit einer kleinen Kanüle durchstochen war. In den Versuchen, wo unter Inertgas gearbeitet wurde, wurden die Autoklaven vor Benutzung dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Anschließend wurden entweder die unter Inertgas befüllten Reaktionsgefäße im Argongegenstrom in den Autoklaven überführt (Parallelversuche) oder die zuvor unter Inertgas präparierte Lösung durch ein Einlassventil mit Hilfe einer Kanüle direkt in den Probenraum des Autoklaven überführt (Einzelversuche).

#### 10.1.6 Calcinierung von Katalysatoren

Für die Pyrolyse der Katalysatoren im Argonstrom wurde ein Dental-Keramikofen der Firma *Dekema* vom Typ *Austromat* 624 verwendet. Die Pyrolyse erfolgte bei 800 °C in einem Porzellantiegel mit Deckel (Größe 6 oder 7) für zwei Stunden, wobei die Heizrate entweder 8 K/min oder 25 K/min betrug. Materialspezifische Parameter sind dem Verzeichnis der heterogenen Katalysatoren zu entnehmen.

Die Calcinierung im Wasserstoffstrom erfolgte in Quarzglasgefäßen (Durchmesser ca. 1.5 cm), die in einem Röhrenreaktor aus Quarzglas (Durchmesser 2.52 cm). Dieser wurde extern mit einem aufklappbaren Röhrenofen von *Linn ElektroTherm* mit einer Heizrate von 1 K/min bis 2 K/min beheizt. Die Calcinierung erfolgte bei 300 °C für vier bis fünf Stunden, wobei der Reaktor von einem Gemisch aus Argon und Wasserstoff mit einer Gasflussrate von 150 ml/min durchströmt wurde.

# 10.2 Analytische Methoden

#### 10.2.1 Gaschromatographie

Gaschromatographische Analysen erfolgten entweder mit einem 7890A GC-System mit 7693 Autosampler von Agilent oder einem 6890N GC-System mit 6890N oder 7683 Autosampler von Hewlett Packard/Agilent. Beide Arten von Chromatographen nutzten einen Flammenionisationsdetektor zur Erfassung der Probenbestandteile und Wasserstoff als Trägergas. Als Säulen dienten Kapillarsäulen von Agilent entweder vom Typ HP-5 (Polydimethylsiloxan mit 5% Phenylgruppen, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm), HP Ultra 1 (Dimethylpolysiloxan 100%, Länge 50 m, Innendurchmesser 0.20 mm, Filmdicke 0.33 μm) oder vom Typ DB-WAX (Länge 60 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm).

#### 10.2.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Flüssigchromatographische Analysen erfolgten mit einem 1260 *LC-System* von *Agilent*. Die einzelnen Probenbestandteile wurden mit Hilfe eines Photodiodenzeilen-Detektors erfasst.

#### 10.2.3 Massenspektrometrie

Niedrig aufgelöste Massenspektren wurden entweder mit einem 5973 Network Mass Selective Detector gekoppelt mit einem 6890N GC-System oder einem 5977 Network Mass Selective Detector gekoppelt mit einem 7890 GC-System 7890 der Firma Agilent aufgenommen. Die Erzeugung der Ladungsträger erfolgte dabei über Elektronenstoßionisation. Die Detektion wurde dabei durch einen Quadrupolfilter in Verbindung mit einer Hochenergie-Dynode und einem Elektronen-Multiplier erreicht. Für hoch aufgelöste Massenspektren stand ein *Agilent 6210 MS* gekoppelt mit einem *Agilent 1200 LC-System* zur Verfügung. Die Erzeugung der Ladungsträger erfolgte dabei über Elektronensprayionisation. Zur Bestimmung der Massen der Bestandteile des Analyten wurde das Flugzeit-Verfahren angewandt.

#### 10.2.4 Kernresonanzspektroskopie

NMR-Messungen wurden auf NMR-Spektrometern von *Bruker* aufgenommen, wobei entweder ein *AV* 300 (300 MHz), ein *Fourier* 300 (300 MHz) oder ein *AV* 400 (400 MHz) verwendet wurden. Die Messungen erfolgten bei 25 °C, wobei die Spektren auf deuterierte Lösungsmittel kalibriert wurden. Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden in ppm relativ zu Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si), Bortrifluorid-Etherat (<sup>11</sup>B), Trichlorfluormethan (<sup>19</sup>F) oder Phosphorsäure (<sup>31</sup>P) angeben. Die Referenzierung der Heterokerne erfolgte dabei entsprechend der Ξ-Konvention. Die Kalibrierung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren erfolgte anhand von Signalen deuterierter Lösungsmittel. Im Einzelnen wurden die Spektren auf folgende Werte (ppm) genormt: CDCl<sub>3</sub>: 7.26 (<sup>1</sup>H), 77.0 (<sup>13</sup>C). CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 5.32 (<sup>1</sup>H), 53.8 (<sup>13</sup>C); d<sup>6</sup>-DMSO: 2.50 (<sup>1</sup>H), 39.5 (<sup>13</sup>C); D<sub>2</sub>O: 4.67 (<sup>1</sup>H); d<sup>4</sup>-MeOD: 3.30 (<sup>1</sup>H), 49.0 (<sup>13</sup>C).

#### 10.2.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteils der unterschiedlichen Proben erfolgte mittels Verbrennungsanalyse auf einem *Leco TruSpec Micro CHNS* Elementaranalysator. Zur Bestimmung von Metallgehalten wurde entweder auf AAS oder ICP-OES zurückgegriffen. Für die AAS-Messungen stand ein *contrAA 800D* von *Analytik Jena* mit Acetylenflamme zur Verfügung, während für die Analyse mittels ICP-OES ein *Varian/Agilent 715-ES* genutzt wurde. Unlösliche Feststoffe wurden vor der Analyse entweder durch einen Schwefelsäure-Kaliumhydrogensulfat-Aufschluss in einem Tiegel oder durch sauren Mikrowellen-Aufschluss in einem *Anton Paar Multiwave Pro* oder einem *CEM MDS 2000* mineralisiert.

Um den Metallgehalt von Reaktionslösungen nach Ablauf der Reaktionszeit zu bestimmen, wurden diese mittels Königswasseraufschluss mineralisiert. Dazu wurden zunächst die filtrierten Reaktionslösungen in ein Druckrohr überführt und alle flüchtigen Bestandteile bei 70 °C im Hochvakuum entfernt. Zum harzigen Rückstand wurde Königswasser (6 ml) gegeben und die verschlossenen Druckrohre für vier bis fünf Stunden auf 140 °C erwärmt. Dabei verfärbte sich die Lösung im Druckrohr von gelb zu tiefrotbraun und der Abschnitt der Rohre über den Lösungen war mit dichten braunen Gasen gefüllt. Nach dem Abkühlen der Druckrohre wurde Wasser zur Verdünnung (6 ml) hinzugegeben und es wurde für einige Minuten Druckluft durch die Lösungen über eine Glaskapillare geleitet, um die nitrosen Gase zu entfernen. In einigen Fällen blieb eine weiße wachsartige Substanz als Rückstand des organischen Materials zurück. Daher wurden die farblosen Gemische durch Glaswolle gefiltert und auf 25 ml für die weitere Analyse aufgefüllt.

#### 10.2.6 Thermogravimetrische Analyse

Die Differenz-Thermoanalyse und die dynamische Differenzkaloriemetrie wurden mit Hilfe eines *Netzsch STA STA449 F3 Jupiter System* durchgeführt. Als Referenz diente Aluminiumoxid; Stickstoff als Trägergas. Die Heizrate betrug 20 K/min im untersuchten Bereich von 25 °C bis 1000 °C.

# 10.2.7 Pulverdiffraktometrie

Röntgen-Pulver-Diffraktogramme wurden mit einem *Panalytical X'Pert* Diffraktometer aufgenommen, das mit einem *Xcelerator* Detektor mit automatischer Divergenzblende und einer Röhre für Cu-Kα1/α2-Strahlung (40 kV, 40 mA;  $\lambda$ = 0.15406 nm, 0.154443 nm) ausgerüstet war. Cu-β-Strahlung wurde durch eine Nickelfolie gefiltert. Die Messungen wurden in Schrittweiten von 0.0167° durchgeführt, wobei die Signale für 25 s, 100 s oder 400 s aufgenommen wurden. Die Proben wurden auf einem Silicium-Probenträger präpariert. Die gemessenen Intensitäten wurden auf eine feste Divergenzblende (0.25°) für die weitere Analyse umgerechnet. Reflexlagen und -profile wurden mit Pseudo-Voigt-Funktionen mit Hilfe des Programms *HighScore Plus* von *Panalytical* entfaltet. Die einzelnen Phasen wurden durch einen Datenbankabgleich (*PDF-2 database of the International Center of Diffraction Data*) identifiziert.

#### 10.2.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-Messungen wurden auf einem *VG ESCALAB 220 iXL* mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Strahlung (E = 1486.6 eV) durchgeführt. Die Elektronenbindungsenergien wurden mit Ladungsausgleich mittels Elektronenquelle gemessen. Die Bindungsenergien wurden zum C1s-Signal der C–C- und C–H-Bindung bei 284.8 eV referenziert. Für die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten wurden die Signale mit Gauß-Lorentz-Funktionen entfaltet und die Integralgrößen durch die Sensitivitätsfaktoren (bestimmt aus den elementspezifischen Scofield-Faktoren) und die Transmissionsfunktion des Spektrometers dividiert.

#### 10.2.9 Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Die STEM-Analysen wurden auf einem *JEM-ARM200F* (*JEOL*) mit sphärischer Aberrationskorrektur bei 200 kV gemessen. Das Mikroskop war mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer vom Typ *JED-2300* von *JEOL* und einem *Enfinium* Elektronenenergieverlustspektrometer von *Gatan* ausgestattet. Ring-Großwinkeldunkelfeld- und (Ring-)Hellfeld-Aufnahmen wurden zur Abbildung der Probe genutzt. Für die Messung wurde die Probe auf einem mit einer löchrigen, amorphen Kohlenstoffschicht überzogenen Kupfergitter (300 mesh) fixiert.

# 10.3 Synthesen

#### 10.3.1 Synthese von Metallkomplexen als Vorstufe für Nanopartikel

#### $[Ru(phen)_3]Cl_2 \cdot n H_2O$

Tiefbraunes Ruthenium(III)-chlorid (1152 mg, 5.55 mmol) und weißes 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (3299 mg, 16.64 mmol) wurden in DMF (100 ml) gelöst. Die rotbraune Reaktionslösung wurde unter stetigem Rühren für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde die tiefrote Lösung unter vermindertem Druck bei 50 °C unter Erhalt eines roten Öls bis zur Trockene eingeengt. Das Öl wurde mit so viel Dichlormethan (ca. 10 ml) versetzt, dass es sich vollständig auflöste. Nach kurzer Zeit bildete sich aus dem Gemisch ein tiefroter Niederschlag. Die tiefrote Suspension wurde im Eisbad gekühlt und anschließend die Mutterlauge abfiltriert. Der so erhaltene tiefrote, kristalline Feststoff wurde mit Ethylacetat gewaschen, getrocknet und anschließend zur Aufreinigung aus einem Gemisch aus Aceton und wenig Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: ca. 66 %.

EA [%] gef. (ber. Pentahydrat): C 55.78 (53.87), H 4.20 (4.27), N 10.49 (10.47), Cl 8.35 (8.83), Ru 11.60 (12.59).

<sup>1</sup>**H-NMR** (25 °C, d<sup>6</sup>-DMSO, 300.13 MHz): δ [ppm] = 7.75 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.27 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.10 Hz, 6 H, H<sup>3,8</sup>), 8.07 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.94 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.27 Hz, 6 H, H<sup>2,9</sup>), 8.37 (s, 6 H, H<sup>5,6</sup>), 8.76 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.94 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.10 Hz, 6 H, H<sup>4,7</sup>).

#### $[Rh(phen)_2Cl_2]Cl \cdot 3 H_2O$

Zu einer klaren, roten Lösung von Rhodium(III)-chlorid-Hydrat (362 mg, 1.59 mmol) in Wasser (30 ml) wurde bei 40 °C unter stetigem Rühren eine klare, farblose Lösung von 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (1040 mg, 5.25 mmol) in Ethanol (15 ml) hinzugetropft. Es bildete sich ein ziegelroter Niederschlag, der sich nach Zugabe von Hydrazinhydrat (1.5  $\mu$ l, 64%ig) auflöste. Die Lösung wurde für 45

Minuten unter Rückfluss erhitzt, wobei sie sich gelborange verfärbte. Im Anschluss wurde die Lösung unter vermindertem Druck bei 50 °C unter Erhalt eines orangen Niederschlags bis zur Trockene eingeengt. Das Rohprodukt wurde in Ethanol in der Siedehitze gelöst, wobei während des Abkühlens ein gelber Niederschlag auszufallen begann. Die gelborange Suspension wurde über Nacht bei -20 °C gelagert und das gelbe feinkristalline Produkt abfiltriert.

Als die orange Mutterlauge mit Ethylacetat versetzt wurde, begann ein oranger flockiger Niederschlag auszufallen, bei dem es sich vermutlich um [Rh(phen)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> handelte.

EA [%] gef. (ber.): C 45.75 (46.22), H 3.30 (3.56), N 9.12 (8.98), Cl 16.92 (17.05), Rh 16.61 (16.50).

<sup>1</sup>**H-NMR** (25 °C, D<sub>2</sub>O, 300.13 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.43 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.26 Hz, 2 H, H<sup>3</sup>), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.43 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>), 8.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.92 Hz, 2 H, H<sup>5</sup>), 8.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.92 Hz, 2 H, H<sup>6</sup>), 8.26 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.43 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.26 Hz, 2 H, H<sup>8</sup>), 8.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.26 Hz, 2 H, H<sup>4</sup>), 8.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.26 Hz, 2 H, H<sup>7</sup>), 9.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.43 Hz, 2 H, H<sup>9</sup>).

#### [Pd(phen)Cl<sub>2</sub>]

Zu einer klaren, farblosen Lösung von 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (970 mg, 4,93 mmol) in DMF (40 ml) wurde bei 150 °C unter stetigem Rühren eine klare, tiefbraune Lösung des Komplexes [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (579 mg, 2.23 mmol) in DMF (20 ml) hinzugetropft. Nach einigen Minuten begann aus der orangen Reaktionslösung ein oranger Niederschlag auszufallen. Die orange Suspension wurde weiter für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung filtriert, wobei das Produkt nach Waschen mit DMF in Form feiner, oranger Nadeln erhalten wurde.

EA [%] gef. (ber.): C 42.44 (40.31), H 2.44 (2.26), N 7.27 (7.84), Cl 19.60 (19.83), Pd 26.82 (29.77).

<sup>1</sup>**H-NMR** (25 °C, d<sup>6</sup>-DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  [ppm] = 8.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.23 Hz, 2 H, H<sup>3,8</sup>), 8.29 (s, 2 H, H<sup>5,6</sup>), 8.98 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.35 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.23 Hz, 2 H, H<sup>4,7</sup>), 9.35 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.35 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.23 Hz, 2 H, H<sup>2,9</sup>).

#### $Ag(N(CN)_2)$

Die Darstellung von Silberdicyanamid erfolgte nach einer Literaturvorschrift<sup>[102]</sup> unter Inertgas. Dazu wurde unter Ausschluss von Licht zu einer klaren, farblosen Lösung von Silbernitrat (1464 mg, 8.62 mmol) in Wasser (15 ml) bei Raumtemperatur unter stetigem Rühren portionsweise Natriumdicyanamid (768 mg, 8.63 mmol) hinzugegeben, wobei sofort ein weißer Niederschlag auszufallen begann. Die weiße Suspension wurde weiter für eine Stunde gerührt und anschließend filtriert. Das weiße Filtrat wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und unter Erhalt des weißen, lichtempfindlichen Produkts getrocknet. Das Produkt kann unter Lichtausschluss für mehrere Monate an Luft gelagert werden. Ausbeute: ca. 95 %.

#### Komplexe des Typs $M(N(CN)_2)_n$

Die Darstellung von Komplexen des Typs M(N(CN)<sub>2</sub>)<sup>n</sup> erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[101]</sup> Im Einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:

Tiefbraunes Ruthenium(III)-chlorid (172 mg, 0.83 mmol) wurde in einem Gemisch aus Dichlormethan (20 ml) und Aceton (20 ml) gelöst. Anschließend wurde bei Raumtemperatur unter stetigem Rühren weißes Silberdicyanamid (435 mg, 2.51 mmol) hinzugegeben. Die tiefbraune Suspension wurde weiter für 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die schwarze Suspension filtriert, wobei ein dunkelgraues, metallisch glänzenden Pulver und eine bräunlich schwarzes Filtrat erhalten wurden. Der Ansatz wurde verworfen.

Der gelbbraune Komplex [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (80 mg, 0.31 mmol) und weißes Natriumdicyanamid (32 mg, 0.36 mmol) wurden in einem Gemisch aus Wasser (5 ml) und Ethanol (7 ml) gelöst. Die gelbe Lösung verfärbte sich unter stetigem Rühren allmählich orange und ein oranger Niederschlag begann auszufallen. Die orange Suspension wurde weiter für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der orange, gallertartige Niederschlag wurde mit Wasser und Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen wurde ein bräunlich oranger Feststoff erhalten, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war.

#### Komplexe des Typs Nam[MCln]

Die Darstellung von Komplexen des Typs Nam[MCln] erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften.<sup>[103-105]</sup> Im Einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:

Eine klare, tiefbraune Lösung von Ruthenium(III)-chlorid (209 mg, 1.01 mmol) und Natriumchlorid (176 mg, 3.02 mmol) in Salzsäure (20 ml, 20%) wurde unter stetigem Rühren für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung tiefrot verfärbte. Im Anschluss wurde die Lösung unter vermindertem Druck bei 70 °C unter Erhalt des tiefbraunen Produkts (Na<sub>3</sub>[RuCl<sub>6</sub>]) bis zur Trockene eingeengt.

Eine blutrote Suspension von Rhodium(III)-chlorid (227 mg, 1.00 mmol) und Natriumchlorid (177 mg, 3.03 mmol) in Salzsäure (20 ml, 20%) wurde unter stetigem Rühren für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die blutrote Lösung klärte. Im Anschluss wurde die Lösung unter vermindertem Druck bei 70 °C unter Erhalt des tiefvioletten Produkts (Na<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>]) bis zur Trockene eingeengt. Zu einer klaren, farblosen Lösung von Natriumchlorid (234 mg, 4.00 mmol) in Wasser (15 ml) wurden unter stetigem Rühren bei 90 °C der gelbbraune Komplex [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (519 mg, 2.00 mmol) und zur Lösungsvermittlung Ethanol (5 ml) hinzugegeben. Es bildete sich allmählich eine tiefbraune Lösung, die bei 90 °C weiter für 3 Stunden gerührt wurde. Im Anschluss wurde die Lösung unter vermindertem Druck bei 70 °C unter Erhalt des tiefbraunen Produkts (Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]) bis zur Trockene eingeengt.

#### Komplexe des Typs $Na_m[M(N(CN)_2)_n]$

Die Darstellung von vom Komplexen des Typs Na<sub>m</sub>[M(N(CN)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[101]</sup> Im Einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:

Zu einer klaren, tiefbraunen Lösung von Na<sub>3</sub>[RuCl<sub>6</sub>] (ca. 382 mg, ca. 1.00 mmol) in THF (30 ml) wurde unter stetigem Rühren und Lichtausschluss weißes Silberdicyanamid (1045 mg, 6.01 mmol) hinzugegeben. Die braune Suspension wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 90 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde die graue Suspension filtriert und das orangerote Filtrat unter Erhalt des braunen Produkts bis zur Trockene eingeengt. Das Produkt bildete nach Zugabe von Aceton eine braune Lösung.

Zu einer roten Suspension von Na<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>] (231 mg, 0.60 mmol) in Aceton (50 ml) wurde unter stetigem Rühren und Lichtausschluss weißes Silberdicyanamid (720 mg, 4.14 mmol) hinzugegeben. Die rötliche Suspension wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 96 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde die orange Suspension filtriert und das gelbe Filtrat unter Erhalt des gelborangen Produkts bis zur Trockene eingeengt.

Zu einer braunroten Suspension von Na<sup>2</sup>[PdCl<sup>4</sup>] (ca. 833 mg, 2.00 mmol) in Aceton (100 ml) wurde unter stetigem Rühren und Lichtausschluss weißes Silberdicyanamid (903 mg, 5.19 mmol) hinzugegeben. Die hellbraune Suspension wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 100 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde die orange Suspension filtriert und das gelbe Filtrat unter Erhalt des zunächst gelborangen später bräunlich orangen Produkts bis zur Trockene eingeengt.

#### 10.3.2 Synthese der geträgerten Metallnanopartikel

#### Geträgerte Cobaltnanopartikel basierend auf Phenanthrolinkomplexen

Die Darstellung von geträgerten Cobaltnanopartikeln erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[40-41]</sup> Für 1 g Katalysator wurden rotviolettes Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (127 mg, 0.51 mmol) und weißes 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (184 mg, 1.02 mmol) in Ethanol (60 ml) bei 60 °C unter stetigem Rühren unter Erhalt einer klaren, orangen Lösung gelöst. Im Anschluss wurde zur Reaktionslösung das jeweilige Trägermaterial (750 mg) gegeben und die Suspension weiter bei 60 °C für zwei bis fünf Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension unter vermindertem Druck bei 50 °C unter Erhalt eines Feststoffs bis zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wurde bei 60 °C für zwei bei 60 °C für zwei bei 60 °C für zwei Stunden gerührt. Das Pulver wurde in einen Porzellantiegel gefüllt und im Argonstrom bei 800 °C für zwei Stunden pyrolysiert. Nach der Pyrolyse wurde der schwarze oder graue Feststoff ein weiteres Mal im Achatmörser unter Erhalt des fein gepulverten Katalysators gemahlen. Die so gewonnen Katalysatoren sind für mehrere Monate an Luft lagerbar. Um die Adsorption von Wasser aus der Luft zu verhindern, kann der Katalysator nach Trocknung bei 120 °C im Hochvakuum unter Argon gelagert werden.

Um die modifizierten geträgerten Metallnanopartikel Co/phen@C-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> herzustellen, wurde Co/phen@C (935 mg) zu einem Gemisch aus Butanol (100 ml) und Phosphorsäure (81  $\mu$ l, Co:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 2:5) gegeben. Die schwarze Suspension wurde unter Rückfluss für 24 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension durch ein Filterpapier in einem Büchnertrichter filtriert und der zurückbleibende schwarze Feststoff dreimal mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde der schwarze Rückstand über Nacht an Luft und anschließend für eine Stunde bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet.

Die Darstellung der plasmamodifizierten und der -calcinierten Cobaltnanopartikel erfolgte durch die Arbeitsgruppe um Brüser. Dazu wurde entweder der Katalysator Co/phen@C oder dessen Vorstufe, der imprägnierte Kohlenstoffträger, verschiedenen Plasmen entsprecht der Bedingungen aus Tabelle 13 ausgesetzt.

#### Geträgerte Edelmetallnanopartikel basierend auf Phenanthrolinkomplexen

Die Darstellung geträgerter Rutheniumnanopartikel erfolgte folgendermaßen: Für 1 g Katalysator wurde der blutrote Komplex [Ru(phen)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (ca. 250 mg, 0.31 mmol, 5 Äq. Kristallwasser) in Ethanol (60 ml) bei 60 °C unter stetigem Rühren unter Erhalt einer klaren, rotorangen Lösung gelöst. Im Anschluss wurde zur Reaktionslösung das jeweilige Trägermaterial (750 mg) gegeben und die Suspension weiter bei 60 °C für zwei bis fünf Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension unter vermindertem Druck bei 50 °C unter Erhalt eines Feststoffs bis zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wurde bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet und anschließend in einem Achatmörser fein gepulvert. Das Pulver wurde in einen Porzellantiegel gefüllt und im Argonstrom bei 800 °C für zwei Stunden pyrolysiert. Nach der Pyrolyse wurde der schwarze oder graue Feststoff ein weiteres Mal im Achatmörser unter Erhalt des fein gepulverten Katalysators gemahlen. Die so gewonnen Katalysatoren sind für mehrere Monate an Luft lagerbar. Um die Adsorption von Wasser aus der Luft zu verhindern, kann der Katalysator nach Trocknung bei 120 °C im Hochvakuum unter Argon gelagert werden.

Die Darstellung geträgerter Rhodiumnanopartikel erfolgte in analogerweise ausgehend vom gelben Komplex [Rh(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl · 3 H<sub>2</sub>O (199 mg, 0.32 mmol) und Kohle als Trägermaterial (801 mg).

Die Darstellung geträgerter Palladiumnanopartikel erfolgte folgendermaßen: Für 1 g Katalysator wurde der orange Komplex [Pd(phen)Cl<sub>2</sub>] (112 mg, 0.31 mmol) in DMF (60 ml) bei 120 °C unter stetigem Rühren unter Erhalt einer klaren, gelborangen Lösung gelöst. Im Anschluss wurde zur Reaktionslösung Kohle als Trägermaterial (888 mg) gegeben und die schwarze Suspension weiter bei 120 °C für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension unter vermindertem Druck bei 50 °C unter Erhalt eines schwarzen Feststoffs bis zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wurde bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet und anschließend in einem Achatmörser fein gepulvert. Das Pulver wurde in einen Porzellantiegel gefüllt und im Argonstrom bei 800 °C für zwei Stunden pyrolysiert. Nach der Pyrolyse wurde der schwarze Feststoff ein weiteres Mal im Achatmörser unter Erhalt des fein gepulverten Katalysators Pd/phen@C gemahlen. Dieser ist für mehrere Monate an Luft lagerbar. Um die Adsorption von Wasser aus der Luft zu verhindern, kann der Katalysator nach Trocknung bei 120 °C im Hochvakuum unter Argon gelagert werden.

#### Geträgerte Rutheniumnanopartikel basierend auf Ruthenium(III)-chlorid

Es wurden vier verschiedene Typen geträgerter Rutheniumnanopartikel auf Basis von Ruthenium(III)-chlorid hergestellt, die auf unterschiedlichen Stufen der gleichen Syntheseroute basieren. Im Einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:

Tiefbraunes Ruthenium(III)-chlorid (155 mg, 0.59 mmol) wurde in Ethanol (120 ml) gelöst. Anschließend wurde bei 60 °C unter stetigem Rühren weißes, basisches Magnesiumcarbonat (4364 mg) hinzugegeben. Die hellraune Suspension wurde weiter für vier Stunden bei 60 °C gerührt, wobei sie sich graugrün verfärbte. Anschließend wurde die Suspension unter vermindertem Druck bei 50 °C unter Erhalt eines grauen Feststoffs bis zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wurde bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet und anschließend in einem Achatmörser fein gepulvert. Der so erhaltene Katalysator RuCl<sub>3</sub>@MgCO<sub>3</sub> konnte durch unterschiedliche Calcinierungsstrategien in weitere Katalysatoren überführt werden.

Dazu wurde ein Teil von RuCl<sup>3@</sup>MgCO<sup>3</sup> in einen Porzellantiegel gefüllt und im Argonstrom bei 800 °C für zwei Stunden pyrolysiert. Nach der Pyrolyse wurde der graue Feststoff ein weiteres Mal im Achatmörser unter Erhalt eines feingepulverten Katalysators Ru/Mg(OH)<sup>2@</sup>MgO gemahlen.

Ein weiterer Teil wurde in ein Probengefäß gefüllt und im Wasserstoffstrom bei 300 °C für vier bis fünf Stunden calciniert. Nach der Calcinierung wurde der graue Feststoff ein weiteres Mal im Achatmörser unter Erhalt eines feingepulverten Katalysators RuO@MgO gemahlen.

Der Katalysator Ru/Mg(OH)2@MgO konnte schließlich durch eine zusätzliche Calcinierung im Wasserstoffstrom bei 300 °C für vier bis fünf Stunden in den Katalysator Ru@MgO (grauer Feststoff) überführt werden.

#### 10.3.3 Imprägnierung polymerer organischer Liganden

Der in der Arbeitsgruppe von Börner hergestellte, polymere organische Ligand POL-1, der durch Copolymerisation von 80% Tristyrylphosphin und 20% Tris-2,2',2''-(1-vinylimidazolyl)phosphin gewonnen wurde, wurde in Kooperation mit Florian Scharnagl mit Rutheniumdodecacarbonyl beladen. Dazu wurde der hellgelbe Feststoff POL-1 (108.2 mg, 0.32 mmol bezogen auf die Phosphorzentren) in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre mit THF (25 ml) versetzt. Das Polymer quoll unter einem deutlich vernehmbaren Knacken auf. Die hellgelbe Suspension wurde für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde eine klare, gelborange Lösung von Rutheniumdodecacarbonyl (6.5 mg, 0.01 mmol, 9.6 mol% bezogen auf die Phosphorzentren) in THF (3 ml) zur Suspension gegeben und diese für zwei Tage gerührt, wobei sie sich von gelborange nach rotbraun verfärbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel vorsichtig im Hochvakuum entfernt und der Katalysator Ru@POL-1 durch Trocknen bei 60 °C im Hochvakuum in Form eines sehr feinen Pulvers gewonnen.

#### 10.3.4 Synthese von Liganden

#### Triphosliganden

Die Synthese der Triphosliganden aus dem Laborbestand erfolgte in der Arbeitsgruppe von Beller entsprechend von Literaturvorschriften.<sup>[423, 425, 432]</sup> Im Einzelnen wurde wie folgt verfahren:

Kalium-tert-butanolat (4 Äq.) und das entsprechende Diarylphosphin (4 Äq.) wurden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre in einem Schlenkkolben in DMSO unter Erhalt einer klaren, tiefroten Lösung gelöst. Im Anschluss wurde unter tropfenweise stetigem Rühren klare, farblose eine Lösung von 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (1 Äq.) in DMSO zugesetzt, wobei sich die Lösung aufhellte und teilweise orange oder gelb verfärbte. Die Reaktionslösung wurde weiter für 72 Stunden bei Raumtemperatur oder ein bis zwei Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von entgastem Wasser unter stetigem Rühren bei 0 °C beendet. Nachdem das Gemisch weitere 30 Minuten gerührt wurde, wurde die Reaktionslösung mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Hochvakuum unter Erhalt des weißen Rohprodukts bis zur Trockene eingeengt. Durch Umkristallisation in Methanol konnte der reine Ligand in Form eines feinen, weißen Pulvers gewonnen werden. Ausbeute: ca. 75%.

Nicht kommerziell verfügbare Phosphine wurden dabei über die Hydrierung von Phosphinoxiden entsprechend einer Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[433]</sup>

#### Tris-2,2',2''-(1-vinylimidazolyl)phosphin

Einer klaren, farblosen Lösung von 1-Vinylimidazol (13.56 g, 144.1 mmol) in Diethylether (100 ml) in einem Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre bei -35 °C eine klare, farblose Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (60.5 ml, 2.5 M, 151.3 mmol) tropfenweise über einen Zeitraum von 30 Minuten unter stetigem Rühren zugesetzt. Dabei trübte sich die Reaktionslösung ein und verfärbte sich von gelb über rot hin zu violett. Der sich bildende violette Niederschlag löste sich bei weiterer Zugabe allmählich wieder auf. Das Gemisch wurde weiter für eine Stunde bei -35 °C gerührt, wobei eine klare, gelbe Lösung erhalten wurde. Diese wurde anschließend zu einer auf -35 °C gekühlten Lösung von Phosphortrichlorid (6.56 g, 47.8 mmol) in Diethylether (300 ml) in einer Schlenkapparatur mit KPG-Rührer über einen Kunststoffkapillare tropfenweise über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten unter stetigem Rühren hinzugegeben. Die Tropfgeschwindigkeit wurde dabei mit einer Schlauchklemme reguliert. Während des Zutropfens verfärbte sich das Reaktions-

gemisch über hellorange nach hellbraun und es bildete sich eine große Menge eines hellen Niederschlags. Das Gemisch wurde weiter für eine Stunde gerührt, wobei die Temperatur allmählich von -35 °C auf Raumtemperatur gesteigert wurde. Zur erhaltenen hellbraunen Suspension wurde anschließend eine Pufferlösung aus Natriumhydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat (Massenverhältnis 2:1) in Wasser (150 ml) unter stetigem Rühren hinzugegeben. Die Salzmenge sollte dabei so gewählt werden, dass die Pufferkapazität zur Neutralisation des eingesetzten *n*-Butyllithiums ausreichend ist, die Salzfracht jedoch möglichst gering bleibt. Es bildeten sich zwei gelbe Phasen, wobei in der wässrigen Phase durch die hohe Salzfracht ein gelblich weißer Niederschlag ausfiel. Die organische Phase wurde abgenommen und die wässrige Phase wurde mit einem Gemisch aus Diethylether und Methanol (80 ml, Verhältnis 1:1) zwei- bis dreimal extrahiert. Da eine große Menge an weißem Niederschlag vorhanden war, wurde die wässrige Phase durch eine Kunststoffkapillare mit HPLC-Filter abfiltriert, der zurückbleibende gelblich weiße Niederschlag mit Methanol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Hochvakuum unter Erhalt des hellgelben Rohprodukts bis zur Trockene eingeengt. Anschließend wurde dieses in Methanol gelöst und die leicht trübe Lösung über eine Doppelschicht aus Aktivkohle und Silica filtriert, um Reste an anorganischen Salzen und Nebenprodukte zu entfernen. Das hellgelbe bis weiße Produkt konnte anschließend in guter Reinheit aus der erhaltenen klaren, gelben Lösung durch (Um-)Kristallisation aus Methanol oder einem Gemisch aus Methanol und Diethylether erhalten werden. Alternativ konnte nach erneutem Einengen der filtrierten Lösung durch Waschen des gelben Rückstands mit auf -78 °C gekühltem Methanol in einer gekühlten Glasfritte das reine weiße Produkt gewonnen werden, das in Ethern mäßig, in Methanol gut und in anderen gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich ist. Ausbeute: ca. 50 %.

<sup>1</sup>**H-NMR** (25 °C, d<sup>4</sup>-MeOD, 400.13 MHz):  $\delta$  [ppm] = 4.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.69 Hz, 3 H, HC=CH<sub>2</sub>), 5.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.49 Hz, 3 H, HC=CH<sub>2</sub>), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.69 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.49 Hz, 3 H, HC=CH<sub>2</sub>), 7.18-7.19 (m, 3 H, H<sup>4</sup>), 7.73-7.74 (m, 3 H, H<sup>5</sup>). <sup>13</sup>**C-NMR** (25 °C, d<sup>4</sup>-MeOD, 100.61 MHz):  $\delta$  [ppm] = 105.5 (s, 3 C, HC=CH<sub>2</sub>), 122.3 (s, 3 C, HC=CH<sub>2</sub>), 130.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.5 Hz, 3 C, C<sup>4</sup>), 132.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.0 Hz, 3 C, C<sup>5</sup>), 140.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 6.4 Hz, 3 C, C<sup>2</sup>). <sup>31</sup>**P-NMR** (25 °C, d<sup>4</sup>-MeOD, 161.98 MHz):  $\delta$  [ppm] = -59.6 (s, 1 P).

#### 10.3.5 Weitere Synthesen

#### Brookharts Säure

Die Darstellung von Brookharts Säure erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[434]</sup> Dazu wurde unter Argonatmosphäre zu einer fahlgelben Lösung des weißen Komplexes Natrium-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (1013 mg, 1.14 mmol) in Diethylether (14 ml) in einem Schlenkkolben bei -78 °C eine farblose Lösung von Chlorwasserstoff in Ether (4.57 ml, 1 M) hinzugetropft. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Die weiße Suspension wurde weiter für zwei Stunden bei -78 °C gerührt und anschließend durch eine Glasfritte filtriert. Das klare, farblose Filtrat wurde im Hochvakuum eingeengt, bis ein weißer Niederschlag auszufallen begann. Das Gemisch wurde über Nacht bei -20 °C gelagert. Anschließend wurde die hellgelbe Mutterlauge mit einer Spritze abgenommen und das weiße Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist über mehrere Monate unter Argon und Lichtausschluss bei -30 °C lagerbar. Ausbeute: ca. 69%.

<sup>1</sup>**H-NMR** (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.28 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.13 Hz, 12 H, H<sub>2</sub>C–CH<sub>3</sub>), 3.81 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.13 Hz, 8 H, H<sub>2</sub>C–CH<sub>3</sub>), 7.61 (s, 4 H, *p*-CH), 7.74-7.79 (m, 8 H, *o*-CH). <sup>11</sup>**B-NMR** (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 96.29 MHz):  $\delta$  [ppm] = -6.6 (s, 1 B). <sup>13</sup>**C-NMR** (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.47 MHz):  $\delta$  [ppm] = 14.2 (s, 4 C, H<sub>2</sub>C–CH<sub>3</sub>), 68.6 (s, 4 C, H<sub>2</sub>C–CH<sub>3</sub>), 118.0 (sep, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.0 Hz, 4 C, *p*-CH), 125.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.7 Hz, 8 C, CF<sub>3</sub>), 129.4 (qq, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 31.5 Hz, 8 C, *m*-CH), 135.3 (s, 8 C, *o*-CH), 162.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>BC</sub> = 49.7 Hz, 4 C, *i*-CH). <sup>19</sup>**F-NMR** (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 282.40 MHz):  $\delta$  [ppm] = -62.9 (s, 24 F).

#### 4,4-Dimethylpentanal

Grünes Rhodium(I)-carbonylacetylacetonat (26.1 mg, 0.10 mmol) und weißes Xantphos (229.1 mg, 0.40 mmol) wurden bei 45 °C unter Argonatmosphäre in einem Schlenkkolben in einem farblosen Gemisch aus Neohexen (1.29 ml, 10.01 mmol) und THF (10 ml) unter Erhalt einer klaren, rotorangen Lösung gelöst. Diese wurde über eine Metallkanüle in einen sekurierten Edelstahlautoklaven (25 ml) überführt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Kohlenstoffmonoxid gespült und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid (25 bar) und im Anschluss daran mit Wasserstoff (25 bar) befüllt. Anschließend wurde der Autoklav auf 100 °C erwärmt und diese Temperatur für die Dauer von 20 Stunden konstant gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 400 rpm bis 500 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Öffnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die orange Reaktionslösung wurde in einen Schlenkkolben überführt und die flüchtigen Bestandteile (Lösungsmittel, Edukt und Produkt) in einen über einen Glaswinkel angesetzten weiteren Schlenkkolben im Hochvakuum umkondensiert. Dabei wurden eine klare, farblose Flüssigkeit einerseits und ein gelboranger Rückstand anderseits erhalten. Der Rückstand konnte mit THF versetzt und auf diese Weise erfolgreich mehrfach zur katalytischen Umsetzung von Neohexen verwendet werden. Aus der farblosen Lösung konnte durch Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem

Druck (70 mbar) bei 45 °C über mehrere Stunden hinweg das Produkt als klares, farbloses Öl isoliert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.86 (s, 9 H, C–(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.44-1.51 (m, 2 H, H<sub>2</sub>C–C), 2.31-2.37 (m, 2 H, OHC–CH<sub>2</sub>), 9.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.92 Hz, 1 H, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (25 °C, CDCl<sub>3</sub>, 75.47 MHz):  $\delta$  [ppm] = 29.0 (s, 3 C, C–(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.9 (s, 1 C, C–(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.4 (s, 1 C, H<sub>2</sub>C–C), 39.7 (s, 1 C, OHC–CH<sub>2</sub>), 202.9 (s, 1 C, CHO). GC/MS: 114.3 m/z

#### 2- und 3-Formylbutylpropionat

Grünes Rhodium(I)-carbonylacetylacetonat (38.5 mg, 0.15 mmol) und Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit (388.7 mg, 0.60 mmol) wurden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre in einem Schlenkkolben in einem farblosen Gemisch aus n-Butylacrylat (2.14 ml, 15.00 mmol) und THF (10 ml) unter Erhalt einer klaren, gelbgrünen Lösung gelöst. Diese wurde über eine Metallkanüle in einen sekurierten Edelstahlautoklaven (25 ml) überführt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Kohlenstoffmonoxid gespült und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid (25 bar) und im Anschluss daran mit Wasserstoff (25 bar) befüllt. Anschließend wurde der Autoklav auf 100 °C erwärmt und diese Temperatur für die Dauer von 21 Stunden konstant gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 400 rpm bis 500 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Öffnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die gelbe Reaktionslösung wurde in einen Schlenkkolben überführt und die flüchtigen Bestandteile (Lösungsmittel, Edukt und Produkt) in einen über einen Glaswinkel angesetzten weiteren Schlenkkolben im Hochvakuum unter allmählichem Erhitzen auf 100 °C umkondensiert. Dabei wurden eine klare, farblose Flüssigkeit einerseits und ein gelber Rückstand anderseits erhalten. Der Rückstand konnte erfolgreich mit THF versetzt und anschließend erneut zur katalytischen Umsetzung von n-Butylacrylat verwendet werden. Aus der farblosen Lösung konnte durch Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum das Produkt als klares, farbloses Ol isoliert werden, wobei es sich nach Auswertung der komplexen NMR-Spektren um ein Gemisch aus 2-Formylbutylpropionat dessen Enolderivaten und 3-Formylbutylpropionat handelte.

GC/MS: 158.1 m/z

#### Carbamate

Die Carbamate wurden entweder in der Arbeitsgruppe von Beller durch Umsetzung der Isocyanate mit Butanol hergestellt oder aus einem großen Ansatz der katalytischen Carbamatsynthese isoliert. Dazu wurde die Reaktionslösung mit Ethylacetat aufgefüllt und anschließend mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt. Nachdem die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert wurde, wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen aller flüssigen Bestandteile unter vermindertem Druck blieb das Carbamat als hellgelber bis weißer Feststoff zurück.

GC/MS: 199.1 m/z (Butylcyclohexylcarbamat)

# **10.4** Katalytische Versuche

#### 10.4.1 Hydroformylierung

#### Standardversuchsbeschreibung

Für die Hydroformylierung mit geträgerten Metallnanopartikeln wurde standardmäßig ein Reaktionsgefäß (4 ml) mit Toluol (1.5 ml), dem Substrat (1.5 mmol) und dem Katalysators (29.5 mg oder 12.9 mg) befüllt (etwa 1 mol% bezogen auf Cobalt oder 0.25 mol% bezogen auf Rhodium). Die mit der grauen oder schwarzen Suspension gefüllten Gefäße wurden in einen Edelstahlautoklaven (300 ml) überführt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Synthesegas gespült und anschließend mit der gewünschten Menge an Synthesegas befüllt. Anschließend wurde der Autoklav erwärmt und nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur diese für die Dauer der gewünschten Reaktionszeit konstant gehalten. Die Reaktionsgemische wurden dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 700 rpm bis 800 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Offnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsgefäße wurden entnommen, der Standard für die Quantifizierung (Hexadecan für GC-Analyse und 1,4-Dimethoxybenzol für NMR-Analyse) zugesetzt und die grauen oder schwarzen Reaktionsgemische mit Aceton, Ethylacetat oder Toluol verdünnt. Nach dem Durchmischen der Suspensionen wurden diese durch Spritzenfilter filtriert. Die erhaltenen farblosen bis gelbbraunen Lösungen wurden für die Analyse gegebenenfalls weiter verdünnt oder mit deuterierten Lösungsmitteln versetzt.

#### Versuche mit Ru@POL-1 und Tris-2,2',2''-(1-vinylimidazolyl)phosphin

Die Versuchsdurchführung erfolgte unter Inertgasbedingungen. Als Lösungsmittel diente entweder Propylencarbonat (1.5 ml) oder es wurde das Substrat 1-Octen als Reaktionsmedium eingesetzt (1.5 mmol als Substrat oder 1.5 ml als Substrat und Reaktionsmedium). Als Katalysator wurde entweder Ru@POL-1 (10 mg) oder Tris-2,2',2''-(1-vinylimidazolyl)phosphin (0.47 mg, 0.1 mol%) in Verbindung mit Rutheniumdodecacarbonyl (0.32 mg, 0.033 mol%) eingesetzt. Ansonsten wurde analog zur Standardversuchsbeschreibung verfahren.

#### Versuche zur Rezyklierung der Katalysatoren

Die Versuchsdurchführung zur Rezyklierung der Katalysatoren erfolgte analog zur Standardversuchsbeschreibung. Dabei wurden mehrere gleiche Ansätze parallel in einem Autoklaven angesetzt, um Materialverluste bei der Wiedergewinnung des Katalysators auszugleichen. Nach der Zugabe des Standards für die Quantifizierung wurden alle Ansätze durch einen Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wurde zusätzlich durch einen Spritzenfilter filtriert und die erhaltenen farblosen bis gelbbraunen Lösungen wurden für die Analyse gegebenenfalls weiter verdünnt. Der schwarze Rückstand im Filterpapier wurde dreimal mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der so wiedergewonnene Katalysator auf so viele Ansätze wie möglich verteilt, ohne die Menge an eingesetztem Katalysator zu verringern. Anschließend wurde die Prozedur wiederholt.

#### Versuche in größerem Maßstab zur Produktisolierung

Für Versuche mit Produktisolierung wurde das Substrat (15 mmol), Toluol (15 ml) und der Cobaltkatalysator (294.7 mg) in den Glaseinsatz eines Edelstahlautoklaven (100 ml) gefüllt. Die Reaktionsführung war analog zur Standardversuchsbeschreibung. Um das entstehende Aldehyd zu isolieren, wurde unter Argonatmosphäre die schwarze Suspension über einer Schicht von basischem Aluminiumoxid und einer Schicht Kieselgur filtriert. Der schwarze Rückstand wurde dabei mehrfach mit Ethylacetat gewaschen. Das hellgelbe Filtrat wurde unter vermindertem Druck bei 50 °C unter Erhalt des Rohprodukts in Form eines gelben Öls eingeengt (Ausbeute für die Umsetzung von *n*-Butylacrylat: 75%). Um die verbliebenen hochsiedenden Nebenprodukte zu entfernen, kann aus dem Rohprodukt durch Destillation unter vermindertem Druck das reine Aldehyd in Form einer (beinahe) farblosen Flüssigkeit gewonnen werden. Ausbeute für die Umsetzung von *n*-Butylacrylat: 42%.

Aldehyde, die einen ähnlichen Siedepunkt wie Toluol aufwiesen, konnten nicht über diese Methode isoliert werden. Größere Mengen könnten nach der Filtration über fraktionierte Destillation erhalten werden.

#### 10.4.2 Carbamatsynthese

Für die Carbamatsynthese mit auf Kohle geträgerten Cobaltnanopartikeln wurde standardmäßig ein Reaktionsgefäß (4 ml) mit *n*-Butanol (2 ml), dem Substrat (0.5 mmol), 19.6 mg des Katalysators Co/phen@C (etwa 2 mol% bezogen auf Cobalt) und gegebenenfalls mit der gewünschten Menge an Additiv befüllt. Die mit der schwarzen Suspension gefüllten Gefäße wurden in einen Edelstahlautoklaven (300 ml) überführt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Kohlenstoffmonoxid gespült und anschließend mit der gewünschten Menge an Kohlenstoffmonoxid und im Anschluss daran mit der gewünschten Menge an Druckluft befüllt. Anschließend wurde der Autoklav erwärmt und nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur diese für die Dauer der gewünschten Reaktionszeit konstant gehalten. Die Reaktionsgemische wurden dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 700 rpm bis 800 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Offnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsgefäße wurden entnommen, Hexadecan als Standard für die GC-Analyse zugesetzt und die schwarzen Reaktionsgemische mit Ethylacetat oder MTBE verdünnt. Nach dem Durchmischen der Suspensionen wurden diese durch Spritzenfilter filtriert. Die erhaltenen farblosen bis braunen Lösungen wurden für die Analyse gegebenenfalls weiter verdünnt.

#### 10.4.3 Hydrierung von Olefinen

#### Standardversuchsbeschreibung

Für die Olefinhydrierung mit geträgerten Cobaltnanopartikeln wurde standardmäßig ein Reaktionsgefäß (4 ml) mit dem verwendeten Lösungsmittel (1.5 ml), dem Substrat (1.5 mmol) und dem Katalysator (29.5 mg) befüllt (etwa 1 mol% bezogen auf Cobalt). Die mit der schwarzen Suspension gefüllten Gefäße wurden in einen Edelstahlautoklaven (300 ml) überführt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend mit der gewünschten Menge an Wasserstoff befüllt. Anschließend wurde der Autoklav erwärmt und nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur diese für die Dauer der gewünschten Reaktionszeit konstant gehalten. Die Reaktionsgemische wurden dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 700 rpm bis 800 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Öffnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsgefäße wurden entnommen, Hexadecan als Standard für die GC-Analyse zugesetzt und die grauen oder schwarzen Reaktionsgemische mit Ethylacetat oder Toluol verdünnt. Nach dem Durchmischen der Suspensionen wurden diese durch Spritzenfilter filtriert. Die erhaltenen farblosen Lösungen wurden für die Analyse gegebenenfalls weiter verdünnt. In den Fällen in denen Wasser als Lösungsmittel eingesetzt wurde, wurde nur die organische Phase filtriert und analysiert.

#### Versuche zur Rezyklierung der Katalysatoren

Die Versuchsdurchführung zur Rezyklierung der Katalysatoren erfolgte analog zur Standardversuchsbeschreibung. Dabei wurden mehrere gleiche Ansätze parallel in einem Autoklaven angesetzt. Jeweils ein Ansatz wurde wie in der Standardversuchsbeschreibung dargestellt aufgearbeitet. Bei den übrigen wurden für die Wiedergewinnung der Katalysatoren alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurden die Reaktionsgefäße erneut mit Lösungsmittel und Edukt befüllt und die Prozedur wiederholt.

#### 10.4.4 Hydrierung von Aromaten

#### Hydrierung von Dibenzyltoluol

Für die Hydrierung wurde ein Edelstahlautoklav (25 ml) mit THF (10 ml), Dibenzyltoluol (272 mg, 1 mmol), dem Katalysator (etwa 1 mol% bezogen auf das Metall) befüllt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend mit Wasserstoff (60 bar) befüllt. Anschließend wurde der Autoklav auf 150 °C erwärmt und diese Temperatur für die Dauer von 18 bis 24 Stunden konstant gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 400 rpm bis 500 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Öffnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsgemische wurden filtriert und die klaren, farblosen Reaktionsgemische für die Analyse gegebenenfalls weiter verdünnt.

#### Hydrierung von Thymol und Menthon

Für die Hydrierung wurde ein Reaktionsgefäß (4 ml) mit Thymol oder Menthon (970 mg oder 1 ml), dem Katalysator (etwa 0.1 mol% bezogen auf Ruthenium) und gegebenenfalls mit der gewünschten Menge an Additiv befüllt. Die mit der grauen oder schwarzen Suspension gefüllten Gefäße wurden in einen Edelstahlautoklaven (300 ml) überführt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend mit der gewünschten Menge an Wasserstoff befüllt. Anschließend wurde der Autoklav erwärmt und nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur diese für die Dauer der gewünschten Reaktionszeit konstant gehalten. Die Reaktionsgemische wurden dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 700 rpm bis 800 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Offnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsgefäße wurden entnommen, Hexadecan als Standard für die GC-Analyse zugesetzt und die grauen oder schwarzen Reaktionsgemische mit Aceton oder Ethanol verdünnt. Nach dem Durchmischen der Suspensionen wurden diese durch Spritzenfilter filtriert. Die erhaltenen farblosen bis hellgelben Lösungen wurden für die Analyse gegebenenfalls weiter verdünnt.

#### 10.4.5 Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol

#### Experimente in größeren Maßstab

Die Metallvorstufe (0.14 mmol) und der Ligand (0.28 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in einem Schlenkkolben in THF (8 ml) gelöst. In einem weiteren Schlenkkolben wurde das gewünschte Additiv (0.42 mmol) in Ethanol (3 ml) gelöst. Das gelöste Additiv wurde unter stetigem Rühren zur gelösten Metallvorstufen und dem gelösten Liganden gegeben, sodass sich eine klare, farbige Lösung ergab. Diese wurde nach fünf bis zehn Minuten weiteren Rührens über eine Metallkanüle entweder in einen sekurierten Hastelloyautoklaven (100 ml) oder in den Glaseinsatz eines sekurierten Edelstahlautoklaven (100 ml) überführt. Dieser wurde verschlossen und dreimal mit Kohlenstoffdioxid gespült und anschließend mit Kohlenstoffdioxid (20 bar) und im Anschluss daran mit Wasserstoff (70 bar) befüllt. Anschließend wurde der Autoklav auf 100 °C erwärmt und diese Temperatur für die Dauer von 24 Stunden konstant gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dabei stetig mit Geschwindigkeiten von 400 rpm bis 500 rpm gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad gestoppt und unverbrauchtes Gas nach dem Abkühlen aus dem Reaktor abgelassen. Anschließend wurde dieser vor dem Öffnen dreimal mit Stickstoff gespült. Die Reaktionslösung wurde entnommen, die Standards für die Quantifizierung (Hexadecan für GC-Analyse und Benzoesäure für HPLC-Analyse) zugesetzt, die klaren, farbigen Reaktionsgemische durchmischt und für die Analyse gegebenenfalls weiter verdünnt.

#### Experimente in kleinerem Maßstab

Die Metallvorstufe (0.035 mmol) und der Ligand (0.07 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in einem Schlenkkolben in THF (2 ml) gelöst. In einem weiteren Schlenkkolben wurde das gewünschte Additiv (0.105 mmol) in Ethanol (0.75 ml) gelöst. Das gelöste Additiv wurde unter stetigem Rühren zur gelösten Metallvorstufen und dem gelösten Liganden gegeben, sodass sich eine klare, farbige Lösung ergibt. Diese wurde nach fünf bis zehn Minuten weiteren Rührens über eine Metallkanüle in einen sekurierten Hastelloyautoklaven (25 ml) überführt. Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte analog zur der der Experimente in größerem Maßstab.

#### Experimente mit Stammlösungen

Rosafarbenes Cobalt(II)-triflimid (433 mg, 0.7 mmol) und weißes Triphos (875 mg, 1.4 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in einem Schlenkkolben in THF (40 ml) unter Erhalt einer klaren, hellroten Lösung gelöst. Die Lösung wurde entweder unter stetigem Rühren für zehn Minuten unter Rückfluss erhitzt oder für mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert. In beiden Fällen verfärbte sich die Lösung rotbraun. Für ein katalytisches Experiment wurden von der so erhaltenen Stammlösung jeweils 8 ml entnommen und entweder in einen sekurierten Hastelloyautoklaven (100 ml) oder in den Glaseinsatz eines sekurierten Edelstahlautoklaven (100 ml) überführt. Zusätzlich wurde Ethanol (3 ml) in den Autoklaven gegeben. Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte analog zur der der Experimente in größerem Maßstab, wobei die Reaktionstemperatur teilweise auf 90 °C abgesenkt wurde.

#### Experimente zur Inhibierung und Desaktivierung

Für die Experimente zur Produktinhibierung des Katalysators wurde den Reaktionslösungen vor dem Überführen in den sekurierten Autoklaven zusätzlich die gewünschte Menge an Wasser (0.1 ml, 0.2 ml, 1 ml) oder Methanol (265 mg, 884 mg) zugesetzt. Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte analog zur der der Experimente in größerem Maßstab.

Für die Experimente zur Desaktivierung des Katalysators wurden Reaktionslösungen analog zu denen der Experimente in größerem Maßstab präpariert und nach der Überführung in den Autoklaven und mit unterschiedlichen Gasgemischen von Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid befüllt. Für ein Verhältnis von Kohlenstoffdioxid:Kohlenstoffmonoxid von 1:1 wurde der Autoklav zunächst mit Kohlenstoffmonoxid (10 bar) und anschließend mit Kohlenstoffdioxid (10 bar) befüllt. Um 1.25 vol% des Kohlenstoffdioxids durch Kohlenstoffmonoxid zu ersetzen wurde der Autoklav zunächst mit Kohlenstoffmonoxid befüllt, das bis auf den Umgebungsdruck (etwa 1 bar) abgelassen wurde. Anschließend wurde Kohlenstoffdioxid in den Reaktor gepresst (40 bar) und das sich ergebende Gasgemisch auf 10 bar abgelassen. Im Anschluss wurde erneut Kohlenstoffdioxid (10 bar) aufgepresst. Zusätzlich zu dem sich ergebenden Gasgemisch (20 bar) wurde der Autoklav im Anschluss daran mit Wasserstoff (70 bar) befüllt. Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte analog zur der der Experimente in größerem Maßstab.

# 10.5 Weitere Ergebnisse der katalytischen Versuche

#### 10.5.1 Hydroformylierung mit plasmabehandelten Katalysatoren

**Tabelle 15**: Ergebnisse der Hydroformylierung von *n*-Butylacrylat mit plasmacalcinierten und -modifizierten Katalysatoren bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol *n*-Butylacrylat, 29.5 mg Katalysator (1 mol% bezogen auf den Metallgehalt), 1.5 ml Toluol, Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 18 h Reaktionszeit. Umsatz, Ausbeute und Linearität wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil aller Aldehyde in Lösung. Die Linearität gibt den Anteil der linearen Aldehyde in Relation zur Gesamtmenge an Aldehyden wieder.

Nr.	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Umsatz	Ausbeute	Linearität
1	[Co(phen)2]@C-Plasma-A	85 °C, 30 bar Synthesegas	8	0	-
2	[Co(phen)2]@C-Plasma-A	140 °C, 40 bar Synthesegas	10	0	>99
3	[Co(phen)2]@C-Plasma-B	85 °C, 30 bar Synthesegas	6	0	-
4	[Co(phen)2]@C-Plasma-B	140 °C, 40 bar Synthesegas	6	0	-
5	[Co(phen)2]@C-Plasma-C	85 °C, 30 bar Synthesegas	10	0	-
6	[Co(phen)2]@C-Plasma-C	140 °C, 40 bar Synthesegas	3	0	-
7	[Co(phen)2]@C-Plasma-D	85 °C, 30 bar Synthesegas	0	0	-
8	[Co(phen)2]@C-Plasma-D	140 °C, 40 bar Synthesegas	0	0	-
9	[Co(phen)2]@C-Plasma-E	100 °C, 40 bar Synthesegas	43	27	98
10	[Co(phen)2]@C-Plasma-E	140 °C, 40 bar Synthesegas	>99	33	>99
11	Co/phen@C-Plasma-E	100 °C, 40 bar Synthesegas	89	71	98
12	[Co(phen)2]@C-Plasma-F	100 °C, 40 bar Synthesegas	35	15	99
13	[Co(phen)2]@C-Plasma-G	100 °C, 40 bar Synthesegas	5	0	-
14	[Co(phen)2]@C-Plasma-H	100 °C, 40 bar Synthesegas	0	0	-
15	[Co(phen)2]@C-Plasma-J	100 °C, 40 bar Synthesegas	0	0	-
16	[Co(phen)2]@C-Plasma-K	100 °C, 40 bar Synthesegas	3	0	-

#### 10.5.2 Rezyklierung von geträgerten Nanopartikeln zur Hydroformylierung

**Tabelle 16**: Ergebnisse der katalytischen Versuche zur Hydroformylierung mit rezyklierten geträgerten Cobaltnanopartikeln. Reaktionsbedingungen: 1.5 mmol n-Butylacrylat, 1.5 ml Toluol, 0.33 mol% Katalysator, 40 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 100 °C, 18 h Reaktionszeit. Umsatz und Ausbeute wurden mittels GC mit Hexadecan als internem Standard bestimmt und sind in [%] angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf den Anteil aller Aldehyde in Lösung.

Nr.	Zyklus	Umsatz	Ausbeute
1	1	78	58
2	2	32	20
3	3	21	8



10.5.3 EPR-Untersuchungen zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid

Abbildung 16: Darstellung der Ergebnisse der EPR-Untersuchungen von Reaktionslösungen der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methanol mit unterschiedlichen Cobaltvorstufen. Oben: Einsatz von Cobalt(III)-acetylacetonat, Messung vor der Reaktion bei 210 K (rot) und bei 293 K (hellrot) und nach der Reaktion bei 90 K (blau). Unten: Einsatz von Cobalt(II)-acetylacetonat, Messung vor der Reaktion bei 90 K (rot) und nach der Reaktion bei 90 K (blau). Reaktionsbedingungen: [Co]:Triphos:HNTf<sub>2</sub> (1:2:3), THF:EtOH (8:3) 11 ml, 20 bar CO<sub>2</sub>, 70 bar H<sub>2</sub>, 100 °C, 24 h.

### 10.6 Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren

### 10.6.1 Geträgerte Cobaltnanopartikel

Wie in Kapitel 3 ausgeführt, sind die geträgerten Cobaltnanopartikel bereits intensiv in der Arbeitsgruppe um Beller untersucht worden. Besonders die Kohle geträgerten Cobaltnanopartikel wurden in verschiedenen Publikationen umfassend beschrieben.<sup>[40-43]</sup> Die Untersuchungen der Katalysatoren konzentrierten sich daher vor allem auf die auf anorganischen Trägermaterialien aufgebrachten Cobaltnanopartikel. Nachfolgend sind einige Ergebnisse kurz zusammengefasst, deren Auswertung und Interpretation in Kooperation mit Henrik Lund (XRD), Stephan Bartling (XPS) und Carsten Robert Kreyenschulte (STEM) erfolgte.

Zum besseren Verständnis des Pyrolyseprozesses wurde eine TGA des imprägnierten Kohleträgers ([Co(phen)2]OAc2@C) und von 1,10-Phenanthrolin durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 17 (Seite 128) zusammengefasst. Die Analyse ergab, dass [Co(phen)2]OAc2@C zwischen 80 °C und 180 °C zunächst einen geringen Massenverlust aufwies, was vermutlich auf die Eliminierung von Wasser oder Lösungsmittelresten von der Synthese zurückzuführen ist. Zwischen 250 °C und 350 °C sank die Masse durch weiteres Erhitzen kontinuierlich. Dies ist mit der Zersetzung des Acetations und des Phenanthrolins zu Ammoniak oder Stickstoff sowie Kohlenstoffmonoxid in Verbindung zu bringen. Beim Erhitzen oberhalb von 400 °C veränderte sich die Probe nur noch geringfügig. Beim Erreichen von 800 °C, was der Pyrolysetemperatur entsprach, waren noch etwa 87% der ursprünglichen Masse vorhanden. 1,10-Phenanthrolin zeigte hingegen zunächst einen Masseverlust zwischen 100 °C und 200 °C, was auf die Abspaltung von Wasser aus dem Monohydrat zurückzuführen ist. Zwischen 200 °C und 333 °C zeigte der Ligand den typischen Verlauf eines verdampfenden Stoffes. Dies ist in Ubereinstimmung mit der Beobachtung, dass der verwendete Tiegel nah der TGS leer und die Wände der Ofenkammer mit einer dünnen Schicht aus schwarzem Material überzogen waren.



**Abbildung 17**: Thermogravimetrische Analyse imprägnierten Kohlenstoffs [Co(phen)<sub>2</sub>]OAc<sub>2</sub>@C zur Herstellung von geträgerten Cobaltnanopartikeln sowie von 1,10-Phenanthrolin.

Die generelle Zusammensetzung der Cobaltkatalysatoren wurde mittels Elementaranalyse ermittelt. Die Natur der unterschiedlichen Festkörperphasen der Gesamtpartikel wurde hingegen mit XRD-Messungen bestimmt. In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse aufgeführt. Alle untersuchten Materialien wiesen einen Cobaltanteil von etwa 3% auf und bestanden zum größten Teil aus dem verwendeten Trägermedium. Bei den Katalysatoren mit anorganischen Trägermaterialien lag der Kohlenstoffgehalt um 13%. Der Stickstoffanteil korrelierte in gewisser Weise mit der Aktivität der Katalysatoren in der Hydroformylierung (Kapitel 4) und der Olefinhydrierung (Kapitel 6). Je höher der Stickstoffanteil war, umso höher fiel die Produktivität in der Hydroformylierung aus und umso niedriger in der Olefinhydrierung und umgekehrt.

 Tabelle 17: Ergebnisse der Elementaranalyse der geträgerten Cobaltnanopartikel. Alle Angaben sind Massenanteile in [%].

	Co-Gehalt	C-Gehalt	H-Gehalt	N-Gehalt	Ce/Si/Ti-Gehalt	Rest
Co/phen@C	2.796	90.370	0.211	1.867	-	4.756
Co/phen@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.733	14.220	0.271	0.885	40.241	41.649
Co/phen@CeO2	2.875	13.180	0.059	0.548	62.660	20.678
Co/phen@SiO2	3.057	14.240	0.195	1.084	32.353	49.071
Co/phen@TiO2	2.932	12.865	0.216	1.490	45.585	36.912
Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme der untersuchten Katalysatoren (Abbildung 18, Seite 130) ergab, dass metallisches Cobalt (kubisch,  $\beta$ -Cobalt) die vorherrschende Cobaltspezies darstellte, was bei Temperaturen oberhalb von 450 °C die thermodynamisch bevorzugte Modifikation ist.<sup>[435]</sup> In einigen Fällen konnte die Bildung von oxidischen und nitridischen Spezies beobachtet werden, wenngleich aufgrund des geringen Metallgehalts der Katalysatoren keine weitergehenden belastbaren Aussagen erhalten werden konnten. Die Bildung solcher Phasen ist jedoch durch frühere Arbeiten belegt worden.<sup>[44]</sup> Mit Ausnahme von Aluminium- und Titandioxid stellten sich alle Trägermaterialien im Hinblick auf die Pyrolyse als inert dar. Der Aluminiumoxidträger bestand nach der Pyrolyse aus einer komplexen Mischung aus unterschiedlichen Phasen, deren genaue Zusammensetzung nicht näher bestimmt werden konnte. Beim Titandioxid zeigte sich eine thermische Reduktion unter Bildung von Suboxiden des Typs TixO<sub>2x-1</sub> beziehungsweise gemischten Spezies des Typs TiO<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Beller für ähnliche Materialien.<sup>[49]</sup>



Abbildung 18: Pulverdiffraktogramme geträgerter Cobaltnanopartikel auf unterschiedlichen Trägermedien. Von oben nach unten: Co/phen@TiO<sub>2</sub>, Co/phen@SiO<sub>2</sub>, Co/phen@CeO<sub>2</sub>, Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Co/phen@C. Im unteren Abschnitt sind die Bragg-Reflexionen für  $\beta$ -Cobalt (kubisch, rot), Cobalt(II)-oxid (kubisch, blau) und Cobalt(II, III)-oxid (kubisch, grün) zum Vergleich dargestellt. Diese wurden einer Datenbank entnommen.<sup>[436-438]</sup>

Neben der Zusammensetzung der gesamten geträgerten Cobaltnanopartikel wurde die Oberfläche von Co/phen@CeO2 und Co/phen@TiO2, die eine nahezu komplementäre Aktivität hinsichtlich der Hydroformylierung beziehungsweise der Olefinhydrierung aufwiesen, mit XPS und STEM untersucht. Die nachfolgende Tabelle 18 gibt den Anteil der Elemente wieder, die an der Oberfläche gefunden wurden. Der Gehalt an Cobalt an der Oberfläche ist verglichen mit dem Gesamtgehalt der Materialien wesentlich geringer. Im Fall von Co/phen@CeO2 konnte kein Cobalt an der Oberfläche gefunden werden. Darüber hinaus ist der Anteil der anorganischen Trägermedien an der Oberfläche zugunsten der kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Spezies im Vergleich zum gesamten Partikel stark herabgesetzt. Obwohl der Schluss naheliegt, dass der Cobaltgehalt auf der Oberfläche in direktem Zusammenhang mit der Aktivität steht, konnte insbesondere unter Einbeziehung der Ergebnisse für Katalysatoren des gleichen Typs, die von Beller et al. untersucht wurden, kein klarer Trend ausgemacht werden.<sup>[215]</sup> Gleichzeitig relativierte die detektierte Menge an Stickstoff auf der Oberfläche den in der Elementaranalyse der Gesamtpartikel ausgemachten Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt und der Produktivität der Materialien.

**Tabelle 18**: Ergebnisse XPS-Elementaranalyse der Oberfläche einiger Katalysatoren. Die Angeben für Co/phen@C und Co/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden der Literatur entnommen.<sup>[40-41, 44]</sup> Alle Angaben sind Massenanteile in [%].

	Со	С	0	Ν	Ce/Si/Ti
Co/phen@C	0.63	92.22	4.02	2.97	-
Co/phen@Al2O3	1.47	-	-	2.34	-
Co/phen@CeO2	0	41.22	40.42	1.18	12.93
Co/phen@TiO2	0.35	64.18	24.66	1.51	7.89

In Abbildung 19 (Seite 132) sind Ergebnisse der XPS Messung der Co2p-Region für den Katalysator Co/phen@TiO<sub>2</sub> graphisch veranschaulicht. Das Spektrum wurde neben mehreren Satellitensignalen von Signalen um 780 eV und 796 eV (Co2p3/2 und Co2p1/2) dominiert, die charakteristisch für das Vorhandensein von metallischem Cobalt und Cobaltoxid sind. Die geringer ausgeprägten Satellitensignale um 786 eV und 804 eV deuteten darauf hin, dass es sich bei der oxidischen Spezies größtenteils um Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> handelte.<sup>[439]</sup> Die gefundenen Signale unterstützen das Bild der Partikel, das durch die STEM-Untersuchungen erhalten wurde (siehe unten), nach dem dieses Material durch metallische Cobaltphasen gekennzeichnet ist, die durch dünne, teilweise lückenhafte Schichten von Cobaltoxid umgeben sind. Die XPS-Studien zu Co/phen@C ergaben in der Vergangenheit, das auf der Oberfläche vor allem oxidische und keine metallischen Cobaltphasen zu finden sind.<sup>[40]</sup> Da sowohl Co/phen@TiO<sub>2</sub>, als auch Co/phen@C eine sehr ähnliche Aktivität aufwiesen, konnte somit als Ergebnis der XPS-Messungen kein Zusammenhang zwischen Oxidationsstufe der Cobaltnanopartikel auf der Oberfläche und der Produktivität gefunden werden.



Abbildung 19: XPS-Messung der Co2p-Region für den Katalysator Co/phen@TiO2. Die gestrichelten Linien bei 780.5 eV und 778.3 eV geben die erwarteten Positionen von Cobaltoxid und metallischem Cobalt wieder.

Co/phen@C ist bereits ausführlich mit STEM untersucht worden.<sup>[42]</sup> Danach besteht dieses Material hauptsächlich aus geträgerten Cobaltnanopartikeln, die durch Cobaltkerne gebildet werden, die von einer Cobaltoxidschicht unterschiedlicher Zusammensetzung umgeben sind, wobei größere Agglomerate zusätzlich von Graphenschichten umlagert sein können. Bei der Untersuchung von Co/phen@CeO2 wurde vor allem auf EDX-Messungen zurückgegriffen, da eine Kartierung mittels HAADF und ABF aufgrund der hohen Ordnungszahl von Cer und dem der damit verbundenen Fluoreszenz nicht allein zur Identifizierung der Partikelstruktur genutzt werden konnten. In Abbildung 20 (Seite 133) ist ein HAADF-Bild dargestellt, auf dem einige Regionen dargestellt sind, die mit EDX-Messungen untersucht wurden. Dabei zeigten sich je nach Region unterschiedliche Verhältnisse von Sauerstoff zu Cer. In Kombination mit den verschiedenen Cobaltsignalen konnte gefolgert werden, dass diese Art von Nanopartikeln entweder aus vollständig oxidischen Cobaltphasen oder metallischen Cobaltpartikeln bestehen, die mit einer geschlossen Cobaltoxidschicht überzogen sind.



**Abbildung 20:** HAADF-Bild eines Partikels von Co/phen@CeO2 (links) mit markierten Regionen, die mittels EDX untersucht wurden und die dazugehörigen EDX-Spektren (rechts). Die Kartierung (rechts) zeigt die Verteilung Cer (grün) und Cobalt (rot) auf der Partikeloberfläche.

Mit Hilfe des unten abgebildeten HAADF-Bilds der STEM-Studie zu Co/phen@TiO<sup>2</sup> (Abbildung 21) wurden unterschiedliche Regionen näher untersucht und ihre Zusammensetzung mit EELS bestimmt. In den Regionen 1 und 2 wurden dabei Strukturen identifiziert, die aus metallischen Cobaltkernen mit Cobaltoxidschalen bestanden, was anhand der Feinstruktur der Sauerstoff- beziehungsweise Cobaltkante nachgewiesen werden konnte.<sup>[440-441]</sup> In der Region 3 wurden hingegen Titanspezies vom Typ Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> gefunden, während in Region 4 vor allem Titandioxid detektiert wurde.



**Abbildung 21:** HAADF-Bild eines Partikels von Co/phen@TiO<sub>2</sub> (links) und EELS-Spektren von vier ausgewählten Regionen des Partikels (rechts).

Diese Ergebnisse bestätigten die bereits diskutierten Befunde der XRD-Messungen. Des Weiteren konnten mit der STEM-Studie unterschiedliche Titandioxidphasen beobachten werden, die durch Agglomeration und Sinterungsprozesse während der Pyrolyse entstanden sind. Das HAADF-Bild in Abbildung 22 (links, Seite 134) bestätigt diese Aussage beispielhaft. In der gleichen Abbildung ist auf der ein HAADF-Aufnahme in Verbindung mit der entsprechenden dem ABF-Bild zu sehen, dass einen der Cobaltnanopartikel auf der Titandioxidoberfläche zeigt. In der ABF-Aufnahme ist eine Ummantelung des Partikels mit mehreren Graphenschichten deutlich zu erkennen (Abbildung 22, rechts).



**Abbildung 22:** BF-Bild unterschiedlicher Titandioxid-Phasen von Co/phen@TiO<sub>2</sub> (links) und Ummantelung eines Partikels aus mehreren Graphenschichten (rechts).

#### 10.6.2 Geträgerte Edelmetallnanopartikel

Die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten geträgerten Edelmetallnanopartikel der unterschiedlichen Typen wurde im Vorgriff auf mögliche zukünftige, detailliertere Untersuchungen mittels Elementaranalyse und XRD vorgenommen. In der nachfolgenden Tabelle 19 (Seite 135) sind die Ergebnisse der Elementaranalyse zusammengefasst. Die unterschiedlichen Katalysatoren bestanden hauptsächlich aus dem Trägermaterial und dem Metall. Daneben wurde insbesondere bei den auf Kohle geträgerten Materialien ein erhöhter Stickstoffgehalt ermittelt. Bemerkenswert sind die Anteile an Chlor in den untersuchten Katalysatoren. Im Allgemeinen enthalten diese nach einer Pyrolyse bei 800 °C im Argonstrom kein Chlor mehr. Die einzige Ausnahme stellt dabei der Katalysator Ru/phen@CeO2 dar.

Die Untersuchung der Edelmetallspezies mittels XRD ergab für die Materialien, die durch Pyrolyse von mit Phenanthrolinkomplexen imprägnierter Kohle hergestellt wurden, dass es sich um metallische Phasen handelte (Abbildung 23, Seite 136). Beim Vergleich der verschiedenen Rutheniumkatalysatoren untereinander zeigte sich hingegen eine größere Vielfalt (Abbildung 24, Seite 137). So ist neben dem metallischen Ruthenium (Ru/phen@C, Ru@MgO) Ruthenium(IV)-oxid (Ru@MgO) nachgewiesen worden. In einigen Materialien (Ru/phen@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/phen@CeO<sub>2</sub>) war aufgrund des geringen Rutheniumanteils im Vergleich zum anorganischen Trägermedium die Bestimmung der Rutheniumspezies schwierig. Die Katalysatoren RuCl<sub>3</sub>@MgCO<sub>3</sub> und Ru/Mg(OH)<sub>2</sub>@MgO wiesen eine komplexere Zusammensetzung auf. Da Erstgenannter nicht calciniert wurde, liegen unterschiedliche ionische Spezies nebeneinander vor. Letztgenannter enthielt ebenfalls Magnesiumhydroxid.

**Tabelle 19**: Ergebnisse der Elementaranalyse unterschiedlicher geträgerter Edelmetallnanopartikel. Alle Angaben sind Massenanteile in [%].

	Metall	С	Н	Ν	Al/Ce/Mg	Cl	Rest
Ru/phen@C	2.255	82.305	0.476	1.627	-	0	13.337
Rh/phen@C	2.505	91.035	0.144	1.079	-	0	5.237
Pd/phen@C	3.378	93.900	0.205	0.744	-	0	1.772
Ru/phen@Al2O3	2.615	6.761	0.244	0.663	45.690	0	44.027
Ru/phen@CeO2	2.565	6.858	0.221	0.333	68.125	2.163	21.898
RuCl3@MgCO3	1.285	7.968	1.973	0.283	23.980	1.727	62.784
RuO2@MgO	2.285	1.460	1.261	0.311	45.765	1.784	47.135
Ru/Mg(OH)2@MgO	1.455	0.267	0.856	0.407	55.180	0	41.836
Ru@MgO	2.075	0.329	0.486	0.290	54.285	0	42.535



**Abbildung 23**: Pulverdiffraktogramme auf Kohle geträgerter Edelmetallnanopartikel. Von oben nach unten: Pd/phen@C, Rh/phen@C und Ru/phen@C. Im unteren Abschnitt sind die Bragg-Reflexionen für Ruthenium (hexagonal, rot), Rhodium (kubisch, blau) und Palladium (kubisch, grün) zum Vergleich dargestellt. Diese wurden einer Datenbank entnommen.<sup>[442-444]</sup>



**Abbildung 24**: Pulverdiffraktogramme unterschiedlicher geträgerter Rutheniumnanopartikel. Von oben nach unten: Ru@MgO, Ru/Mg(OH)2@MgO, RuO2@MgO2, RuCl3@MgCO3, Ru/phen@CeO2, Ru/phen@Al2O3 und Ru/phen@C. Im unteren Abschnitt sind die Bragg-Reflexionen für Ruthenium (hexagonal, rot) und Ruthenium(IV)-oxid (tetragonal, blau) zum Vergleich dargestellt. Diese wurden einer Datenbank entnommen.<sup>[442, 445]</sup>

#### 11 Literaturverzeichnis

- [1] R. van Santen, in *Catalysis From Priciples to Applications*, Wiley VCH: Weinheim, **[2]2013**, S. 3-19.
- [2] A. Behr, P. Neubert, in *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley VCH: Weinheim, [o.A.]2012, S. 3-15.
- [3] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18-45.
- [4] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 481-494.
- [5] J. Turkevich, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 86-91.
- [6] C. A. Mirkin, Small 2005, 1, 14-16.
- [7] M. Boudart, J. Mol. Catal. **1985**, 30, 27-38.
- [8] L. Liu, A. Corma, Chem. Rev. 2018, 118, 4981-5079.
- [9] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, Science 2003, 302, 419.
- [10] H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, B. v. Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 093401.
- [11] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 589-595.
- [12] G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Nat. Mater.* 2012, 12, 34.
- [13] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers, S. K. Buratto, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 081102.
- [14] A. S. Eppler, G. Rupprechter, L. Guczi, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 9973-9977.
- [15] G. A. Somorjai, Appl. Surf. Sci. 1997, 121-122, 1-19.
- [16] X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M. T. Bowers, S. K. Buratto, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13516-13518.
- [17] M. Bäumer, M. Frank, J. Libuda, S. Stempel, H. J. Freund, Surf. Sci. 1997, 391, 204-215.
- [18] M. Frank, M. Bäumer, Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 3723-3737.
- [19] M. Bäumer, M. Frank, M. Heemeier, R. Kühnemuth, S. Stempel, H. J. Freund, Surf. Sci. 2000, 454-456, 957-962.
- [20] E. Gross, Y. Horowitz, M. Asscher, *Langmuir* 2005, 21, 8892-8898.
- [21] E. Gross, M. Asscher, M. Lundwall, D. W. Goodman, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 16197-16201.

- [22] M. Baron, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6042-6049.
- [23] V. Johánek, M. Laurin, J. Hoffmann, S. Schauermann, A. W. Grant, B. Kasemo, J. Libuda, H. J. Freund, Surf. Sci. 2004, 561, L218-L224.
- [24] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R. M. Penner, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 1166-1175.
- [25] R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R. M. Penner, Langmuir 1999, 15, 790-798.
- [26] S.-H. Baeck, T. F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsctein, E. W. McFarland, *Meas. Sci. Technol.* **2004**, *16*, 54-59.
- [27] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, *306*, 252.
- [28] Z.-L. Wang, X.-F. Hao, Z. Jiang, X.-P. Sun, D. Xu, J. Wang, H.-X. Zhong, F.-L. Meng, X.-B. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 15070-15073.
- [29] X. Cui, K. Junge, X. Dai, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, S. Wohlrab, F. Shi, A. Brückner, M. Beller, ACS Cent. Sci. 2017, 3, 580-585.
- [30] M. Mahyari, A. Shaabani, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 16652-16659.
- [31] B. Mondal, K. Acharyya, P. Howlader, P. S. Mukherjee, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 1709-1716.
- [32] M. Guo, H. Li, Y. Q. Ren, X. M. Ren, Q. H. Yang, C. Li, ACS Catal. 2018, 8, 6476-6485.
- [33] R. Nie, X. Peng, H. Zhang, X. Yu, X. Lu, D. Zhou, Q. H. Xia, Catal. Sci. Technol. 2017.
- [34] P. Chen, L. M. Chew, A. Kostka, M. Muhler, W. Xia, Catal. Sci. Technol. 2013, 3, 1964-1971.
- [35] P. Chen, L. M. Chew, W. Xia, J. Catal. 2013, 307, 84-93.
- [36] R. Lang, T. B. Li, D. Matsumura, S. Miao, Y. J. Ren, Y. T. Cui, Y. Tan, B. T. Qiao, L. Li, A. Q. Wang, X. D. Wang, T. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 16054-16058.
- [37] J. Zhang, C. Li, X. Chen, W. Guan, C. Liang, Catal. Today 2019, 319, 155-163.
- [38] R. V. Jagadeesh, G. Wienhofer, F. A. Westerhaus, A. E. Surkus, M. M. Pohl, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* 2011, 47, 10972-10974.
- [39] R. V. Jagadeesh, A.-E. Surkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schünemann, A. Brückner, M. Beller, *Science* **2013**, *342*, 1073-1076.
- [40] R. V. Jagadeesh, H. Junge, M. M. Pohl, J. Radnik, A. Brückner, M. Beller, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10776-10782.
- [41] F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A.-E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, *Nat. Chem.* 2013, 5, 537-543.
- [42] D. Banerjee, R. V. Jagadeesh, K. Junge, M. M. Pohl, J. Radnik, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 4359-4363.

- [43] T. Stemmler, F. A. Westerhaus, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, K. Junge, M. Beller, *Green Chem.* 2014, 16, 4535-4540.
- [44] F. Chen, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, H. Lund, M. Schneider, A.-E. Surkus, L. He, K. Junge, M. Beller, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 8781-8788.
- [45] X. Cui, A. E. Surkus, K. Junge, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, M. Beller, *Nat. Commun.* 2016, 7, 11326-11334.
- [46] F. Chen, B. Sahoo, C. Kreyenschulte, H. Lund, M. Zeng, L. He, K. Junge, M. Beller, *Chem. Sci.* 2017, 8, 6239-6246.
- [47] B. Sahoo, D. Formenti, C. Topf, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* 2017, 10, 3035-3039.
- [48] B. Sahoo, A. E. Surkus, M. M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* 2017, 129, 11394-11399.
- [49] F. Chen, W. Li, B. Sahoo, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, K. Junge, M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2018, 57, 14488-14492.
- [50] Y. Yang, L. Jia, B. Hou, D. Li, J. Wang, Y. Sun, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 319-327.
- [51] L. Zhang, A. Wang, W. Wang, Y. Huang, X. Liu, S. Miao, J. Liu, T. Zhang, ACS Catal. 2015, 5, 6563-6572.
- [52] H. Su, K.-X. Zhang, B. Zhang, H.-H. Wang, Q.-Y. Yu, X.-H. Li, M. Antonietti, J.-S. Chen, J. Am. Chem. Soc. 2016.
- [53] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 16174-16181.
- [54] X. Dong, Z. Wang, Y. Duan, Y. Yang, Chem. Commun. 2018, 54, 8913-8916.
- [55] M. Li, F. Xu, H. Li, Y. Wang, Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 3670-3693.
- [56] W. Liu, L. Zhang, W. Yan, X. Liu, X. Yang, S. Miao, W. Wang, A. Wang, T. Zhang, Chem. Sci. 2016, 7, 5758-5764.
- [57] W. Zhong, H. Liu, C. Bai, S. Liao, Y. Li, ACS Catal. 2015, 5, 1850-1856.
- [58] Y.-X. Zhou, Y.-Z. Chen, L. Cao, J. Lu, H.-L. Jiang, Chem. Commun. 2015, 51, 8292-8295.
- [59] C. Bai, A. Li, X. Yao, H. Liu, Y. Li, Green Chem. 2016, 18, 1061-1069.
- [60] J. Long, K. Shen, Y. Li, ACS Catal. 2016, 275-284.
- [61] H. Yang, S. J. Bradley, A. Chan, G. I. N. Waterhouse, T. Nann, P. E. Kruger, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**.
- [62] M. Haruta, Catal. Today **1997**, 36, 153-166.
- [63] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. Tsubota, M. Haruta, J. Electron Microsc. 2003, 52, 119-124.
- [64] E. Castillejos, R. Chico, R. Bacsa, S. Coco, P. Espinet, M. Pérez-Cadenas, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, P. Serp, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 2010, 5096-5102.

- [65] E. Castillejos, B. Bachiller-Baeza, E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 81583-81598.
- [66] M. Tan, G. Yang, T. Wang, T. Vitidsant, J. Li, Q. Wei, P. Ai, M. Wu, J. Zheng, N. Tsubaki, *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 1162-1172.
- [67] T. Aaltonen, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1924-1928.
- [68] J. S. King, A. Wittstock, J. Biener, S. O. Kucheyev, Y. M. Wang, T. F. Baumann, S. K. Giri, A. V. Hamza, M. Baeumer, S. F. Bent, *Nano Lett.* 2008, *8*, 2405-2409.
- [69] R. G. Palgrave, I. P. Parkin, Gold Bull. 2008, 41, 66-69.
- [70] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, Chem. Soc. Rev. 1996, 25, 61-69.
- [71] D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5782-5816.
- [72] A. B. Getsoian, Z. Zhai, A. T. Bell, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 13684-13697.
- [73] J. Portier, H. Hilal, I. Saadeddin, S. Hwang, M. Subramanian, G. Campet, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 207-217.
- [74] G. Zhou, D. Yanlu, J. Lan, D. He, Y. Ya, Z. Xin, Catal. Sci. Technol. 2018.
- [75] J. Li, J. Zhang, S. Wang, G. Xu, H. Wang, D. G. Vlachos, ACS Catal. 2019, 1564-1577.
- [76] K. N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 1212-1249.
- [77] B. Zhang, H. Asakura, J. Zhang, J. Zhang, S. De, N. Yan, Angew. Chem. 2016, 128, 8459-8463.
- [78] P. Ayala, R. Arenal, M. Rümmeli, A. Rubio, T. Pichler, *Carbon* 2010, 48, 575-586.
- [79] L. He, F. Weniger, H. Neumann, M. Beller, Angew. Chem. 2016, 128, 12770-12783.
- [80] M. N. Groves, A. S. W. Chan, C. Malardier-Jugroot, M. Jugroot, *Chem. Phys. Lett.* 2009, 481, 214-219.
- [81] R. Arrigo, M. E. Schuster, Z. Xie, Y. Yi, G. Wowsnick, L. L. Sun, K. E. Hermann, M. Friedrich, P. Kast, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, ACS Catal. 2015, 5, 2740-2753.
- [82] W. Xia, Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 630-644.
- [83] R. Jasinski, *Nature* **1964**, 201, 1212-1213.
- [84] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3167-3192.
- [85] X.-H. Li, M. Antonietti, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 6593-6604.
- [86] D. Formenti, F. Ferretti, C. Topf, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, K. Junge, M. Beller, F. Ragaini, *J. Catal.* **2017**, *351*, 79-89.
- [87] L. M. Ombaka, P. G. Ndungu, V. O. Nyamori, *RSC Adv.* 2015, *5*, 109-122.

- [88] P. Chen, A. Khetan, F. Yang, V. Migunov, P. Weide, S. P. Stürmer, P. Guo, K. Kähler, W. Xia, J. Mayer, H. Pitsch, U. Simon, M. Muhler, ACS Catal. 2016, 1197-1206.
- [89] T. Cheng, H. Yu, F. Peng, H. Wang, B. Zhang, D. Su, Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 1007-1015.
- [90] M. Králik, A. Biffis, J. Mol. Catal. A: Chem. 2001, 177, 113-138.
- [91] M. F. Hertrich, Master-Arbeit (M.Sc.): *Beiräge zu heterogen-katalysierten Carbonylierungen und Hydrierungen*, **2015** Universität Rostock.
- [92] J. N. Braddock, T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 3158-3162.
- [93] G. Lemercier, C. Andraud, I. V. Kityk, J. Ebothe, B. Robertson, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 400, 19-22.
- [94] P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Heaton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2621-2628.
- [95] E. D. McKenzie, R. A. Plowman, J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, 32, 199-212.
- [96] M. Rimoldi, F. Ragaini, E. Gallo, F. Ferretti, P. Macchi, N. Casati, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3648-3658.
- [97] G. R. Newkome, V. K. Gupta, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, Organometallics 1984, 3, 1549-1554.
- [98] G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, D. C. Pantaleo, G. L. McClure, J. B. Simpson, W. A. Deutsch, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 811-826.
- [99] S. S. Kamath, V. Uma, T. S. Srivastava, Inorg. Chim. Acta 1989, 161, 49-56.
- [100] H. Köhler, H. Wusterhausen, M. Jeschke, A. Kolbe, Z. Anorg. Allg. Chem. 1987, 547, 69-74.
- [101] H. Köhler, M. Jeschke, H. Wusterhausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1987, 549, 199-203.
- [102] A. A. Ali, M. Chetia, B. Saikia, P. J. Saikia, D. Sarma, *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 5892-5895.
- [103] P. J. Cresswell, J. E. Fergusson, B. R. Penfold, D. E. Scaife, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 254-262.
- [104] C. Sinha, D. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1173-1178.
- [105] A. N. Buckley, J. A. Busby, I. J. Ellison, R. D. Gillard, Polyhedron 1993, 12, 247-253.
- [106] L. Di, J. Zhang, C. Ma, X. Tu, X. Zhang, *Catal. Today* **2019**.
- [107] V. K. Pecharsky (Hrsg.: V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij), Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer: Boston, MA, [1]2005.
- [108] P. van der Heide, in X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices, Wiley: Hoboken, NJ, **[1]2012**, S. 1-12.

- [109] A. K. Datye, J. Catal. 2003, 216, 144-154.
- [110] R. F. Egerton, M. Malac, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2005, 143, 43-50.
- [111] A. Börner, R. Franke, *Hydroformylation Fundamental, Processes, and Applications in Organic Synthethis,* Wiley VCH: Weinheim, [1]2016.
- [112] O. Roelen (*Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H*), DE849548, Deutschland, **1938**.
- [113] H. Adkins, G. Krsek, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 383-386.
- [114] H. Adkins, G. Krsek, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 3051-3055.
- [115] R. Franke, D. Selent, A. Börner, Chem. Rev. 2012, 112, 5675-5732.
- [116] J. Pospech, I. Fleischer, R. Franke, S. Buchholz, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2922-2944.
- [117] L. Wu, Q. Liu, A. Spannenberg, R. Jackstell, M. Beller, Chem. Commun. 2015, 51, 3080-3082.
- [118] K.-D. Wiese, D. Obst (Hrsg.: M. Beller), in *Catalytic Carbonylation Reactions* (Reihe: *Topics in Organometallic Chemistry*), Springer: Berlin, Heidelberg, [1]2006, S. 1-33.
- [119] F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, Chem. Rev. 1995, 95, 2485-2506.
- [120] M. Diéguez, O. Pàmies, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2113-2122.
- [121] A. Gual, C. Godard, S. Castillón, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1135-1146.
- [122] E. N. Szlapa, J. Harvey, Chem. Eur. J. 2018.
- [123] B. Cornils (Hrsg.: J. Falbe), in New Syntheses with Carbon Monoxide (Reihe: Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry), Springer: Berlin, Heidelberg, [o.A.]1980, S. 1-225.
- [124] A. Polas, J. D. E. T. Wilton-Ely, A. M. Z. Slawin, D. F. Foster, P. J. Steynberg, M. J. Green, D. J. Cole-Hamilton, *Dalton Trans.* 2003, 4669-4677.
- [125] P. N. Bungu, S. Otto, Dalton Trans. 2007, 2876-2884.
- [126] E. R. Tucci, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1970, 9, 516-521.
- [127] M. Haumann, R. Meijboom, J. R. Moss, A. Roodt, *Dalton Trans.* 2004, 1679-1686.
- [128] C.-F. Huo, Y.-W. Li, M. Beller, H. Jiao, Organometallics 2003, 22, 4665-4677.
- [129] C. Dwyer, H. Assumption, J. Coetzee, C. Crause, L. Damoense, M. Kirk, *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 653-669.
- [130] L. E. Rush, P. G. Pringle, J. N. Harvey, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 8672-8676.
- [131] R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 4023-4027.
- [132] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, J. Mol. Catal. A: Chem. 1995, 104, 17-85.
- [133] G. Dümbgen, D. Neubauer, *Chem. Ing. Tech.* **1969**, *41*, 974-980.

- [134] B. Cornils (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello), in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, Wiley VCH: Weinheim, [3]2017, S. 63-70.
- [135] A. Börner, R. Franke, B. Zhang (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello), in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, Wiley VCH: Weinheim, [3]2017, S. 26-63.
- [136] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, Chem. Commun. (London) 1965, 17.
- [137] R. Tudor, M. Ashley, Platinum Met. Rev. 2007, 51, 116-126.
- [138] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH: Weinheim, [5]1998.
- [139] F. Hebrard, P. Kalck, Chem. Rev. 2009, 109, 4272-4282.
- [140] L. T. Mika, L. Orha, E. van Driessche, R. Garton, K. Zih-Perényi, I. T. Horváth, Organometallics 2013, 32, 5326-5332.
- [141] D. Selent, K. D. Wiese, D. Röttger, A. Börner, Angew. Chem. 2000, 112, 1694-1696.
- [142] H. Klein, R. Jackstell, K. D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, Angew. Chem. 2001, 113, 3505-3508.
- [143] E. Billig, A. G. Abtjoglou, D. R. Bryant (*Union Carbide Corporation*), US4769498, USA, **1988**.
- [144] P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, Acc. Chem. Res. 2001, 34, 895-904.
- [145] A. Christiansen, R. Franke, D. Fridag, D. Hess, B. Kreidler, D. Selent, A. Börner (*Evonik Oxeno GmbH*), WO2013068232, Deutschland, 2013.
- [146] Y. Yan, X. Zhang, X. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16058-16061.
- [147] Y. Yan, X. Zhang, X. Zhang, Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 1582-1586.
- [148] I. Fleischer, L. Wu, I. Profir, R. Jackstell, R. Franke, M. Beller, Chem. Eur. J. 2013, 19, 10589-10594.
- [149] J. D. Unruh, J. R. Christenson, J. Mol. Catal. 1982, 14, 19-34.
- [150] W. R. Moser, C. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Duwell, S. J. Weininger, J. Mol. Catal. 1987, 41, 271-292.
- [151] D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, Nature 1965, 208, 1203-1204.
- [152] H. F. Schulz, F. Bellstedt, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1973, 12, 176-183.
- [153] I. Ojima, K. Kato, M. Okabe, T. Fuchikami, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 7714-7720.
- [154] R. A. Sanchez-Delgado, J. S. Bradley, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 399-404.
- [155] M. A. Moreno, M. Haukka, A. Turunen, T. A. Pakkanen, J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 240, 7-15.

- [156] G. Süss-Fink, G. Herrmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 735-737.
- [157] E. L. Diz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, Polyhedron 2001, 20, 2771-2780.
- [158] V. K. Srivastava, R. S. Shukla, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, Appl. Catal., A 2005, 282, 31-38.
- [159] L. Wu, I. Fleischer, R. Jackstell, I. Profir, R. Franke, M. Beller, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 14306-14312.
- [160] R. A. Sanchez-Delgado, M. Rosales, A. Andriollo, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1170-1173.
- [161] E. Cesarotti, A. Fusi, R. Ugo, G. M. Zanderighi, J. Mol. Catal. 1978, 4, 205-216.
- [162] P. Kalck, M. Siani, J. Jenck, B. Peyrille, Y. Peres, J. Mol. Catal. 1991, 67, 19-27.
- [163] M. Rosales, B. Alvarado, F. Arrieta, C. De La Cruz, Á. González, K. Molina, O. Soto, Y. Salazar, *Polyhedron* 2008, 27, 530-536.
- [164] C. Kubis, I. Profir, I. Fleischer, W. Baumann, D. Selent, C. Fischer, A. Spannenberg, R. Ludwig, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 2746-2757.
- [165] P. J. Baricelli, K. Segovia, E. Lujano, M. Modroño-Alonso, F. López-Linares, R. A. Sánchez-Delgado, J. Mol. Catal. A: Chem. 2006, 252, 70-75.
- [166] J.-x. Gao, P.-p. Xu, X.-d. Yi, H.-l. Wan, K.-r. Tsai, J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, 147, 99-104.
- [167] J. F. Knifton, J. Mol. Catal. 1988, 47, 99-116.
- [168] T. Suarez, B. Fontal, J. Mol. Catal. 1985, 32, 191-199.
- [169] K. Takahashi, M. Yamashita, Y. Tanaka, K. Nozaki, Angew. Chem. 2012, 124, 4459-4463.
- [170] T.-a. Mitsudo, N. Suzuki, T. Kondo, Y. Watanabe, J. Mol. Catal. A: Chem. 1996, 109, 219-225.
- [171] T.-a. Mitsudo, N. Suzuki, T.-a. Kobayashi, T. Kondo, J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, 137, 253-262.
- [172] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. H. R. Abdi, J. Mol. Catal. 1988, 45, 215-224.
- [173] D. C. Bailey, S. H. Langer, Chem. Rev. 1981, 81, 109-148.
- [174] M. Haumann, A. Riisager, Chem. Rev. 2008, 108, 1474-1497.
- [175] Â. C. B. Neves, M. J. F. Calvete, T. M. V. D. Pinho e Melo, M. M. Pereira, Eur. J. Org. Chem. 2012, 2012, 6309-6320.
- [176] C. Li, W. Wang, L. Yan, Y. Ding, Front. Chem. Sci. Eng. 2018, 12, 113-123.
- [177] D. F. Taylor, B. E. Hanson, M. E. Davis, Inorg. Chim. Acta 1987, 128, 55-60.
- [178] I. Toth, B. E. Hanson, I. Guo, M. E. Davis, Catal. Lett. 1991, 8, 209-214.
- [179] S. K. Sharma, P. A. Parikh, R. V. Jasra, J. Mol. Catal. A: Chem. 2010, 316, 153-162.

- [180] A. J. Sandee, L. A. v. d. Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. v. Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3231-3235.
- [181] D. Gorbunov, D. Safronova, Y. Kardasheva, A. Maximov, E. Rosenberg, E. Karakhanov, ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 26566-26575.
- [182] T. T. Adint, C. R. Landis, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 7943-7953.
- [183] Y. Zhang, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, P. Chen, Y.-Z. Yuan, K. R. Tsai, *Appl. Catal.*, A 1999, 187, 213-224.
- [184] J. A. Díaz-Auñón, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Mol. Catal. A: Chem. 2001, 170, 81-93.
- [185] M. C. Román-Martínez, J. A. Díaz-Auñón, C. Salinas-Martínez de Lecea, H. Alper, J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 213, 177-182.
- [186] A. E. Marteel, T. T. Tack, S. Bektesevic, J. A. Davies, M. R. Mason, M. A. Abraham, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 5424-5431.
- [187] L. Alvila, T. A. Pakkanen, O. Krause, J. Mol. Catal. 1993, 84, 145-156.
- [188] L. Alvila, J. Pursiainen, J. Kiviaho, T. A. Pakkanen, O. Krause, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 335-342.
- [189] M.-L. Kontkanen, M. Haukka, Catal. Commun. 2012, 23, 25-29.
- [190] M.-L. Kontkanen, L. Oresmaa, M. A. Moreno, J. Jänis, E. Laurila, M. Haukka, *Appl. Catal., A* **2009**, *365*, 130-134.
- [191] G. Parrinello, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 7122-7127.
- [192] T. Malmström, H. Weigl, C. Andersson, Organometallics 1995, 14, 2593-2596.
- [193] T. Malmström, C. Andersson, J. Hjortkjaer, J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, 139, 139-147.
- [194] G. Challa, J. Reedijk, P. W. N. M. V. Leeuwen, Polym. Adv. Technol. 1996, 7, 625-633.
- [195] A. F. Cardozo, E. Manoury, C. Julcour, J. F. Blanco, H. Delmas, F. Gayet, R. Poli, *ChemCatChem* 2013, 5, 1161-1169.
- [196] A. F. Cardozo, E. Manoury, C. Julcour, J.-F. Blanco, H. Delmas, F. Gayet, R. Poli, *Dalton Trans.* 2013, 42, 9148-9156.
- [197] Q. Sun, M. Jiang, Z. Shen, Y. Jin, S. Pan, L. Wang, X. Meng, W. Chen, Y. Ding, J. Li, F.-S. Xiao, *Chem. Commun.* 2014, 50, 11844-11847.
- [198] Q. Sun, Z. Dai, X. Liu, N. Sheng, F. Deng, X. Meng, F. S. Xiao, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 5204-5209.
- [199] C. Li, K. Xiong, L. Yan, M. Jiang, X. Song, T. Wang, X. Chen, Z. Zhan, Y. Ding, *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 2143-2149.
- [200] C. Li, L. Yan, L. Lu, K. Xiong, W. Wang, M. Jiang, J. Liu, X. Song, Z. Zhan, Z. Jiang, Y. Ding, *Green Chem.* 2016, 18, 2995-3005.

- [201] T. Wang, W. Wang, Y. Lyu, K. Xiong, C. Li, H. Zhang, Z. Zhan, Z. Jiang, Y. Ding, *Chin. J. Catal.* 2017, 38, 691-698.
- [202] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, Nature 1989, 339, 454-455.
- [203] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, J. Catal. 2003, 219, 452-455.
- [204] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, B. S. K. Gorle, P. Wasserscheid, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 9853-9859.
- [205] M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 425-431.
- [206] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K. D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, Angew. Chem. 2011, 123, 4584-4588.
- [207] A. Schönweiz, J. Debuschewitz, S. Walter, R. Wölfel, H. Hahn, K. M. Dyballa, R. Franke, M. Haumann, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2955-2963.
- [208] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, Acc. Chem. Res. 2013, 46, 1740-1748.
- [209] Y. Zhang, K. Nagasaka, X. Qiu, N. Tsubaki, Catal. Today 2005, 104, 48-54.
- [210] S. S. Bhagade, S. R. Chaurasia, B. M. Bhanage, *Catal. Today* **2018**, *309*, 147-152.
- [211] Z. Cai, H. Wang, C. Xiao, M. Zhong, D. Ma, Y. Kou, J. Mol. Catal. A: Chem. 2010, 330, 94-98.
- [212] X. Song, Y. Ding, W. Chen, W. Dong, Y. Pei, J. Zang, L. Yan, Y. Lu, Appl. Catal., A 2013, 452, 155-162.
- [213] M. Tan, D. Wang, P. Ai, G. Liu, M. Wu, J. Zheng, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Appl. Catal.*, A 2016, 527, 53-59.
- [214] M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, J. Mol. Catal. A: Chem. 1996, 111, 203-237.
- [215] M. F. Hertrich, F. K. Scharnagl, A. Pews-Davtyan, C. R. Kreyenschulte, H. Lund, S. Bartling, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5534-5538.
- [216] A. Schiller, R. Scopelliti, M. Benmelouka, K. Severin, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6482-6492.
- [217] M. F. Sonnenschein, in Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends (Reihe: Wiley Series on Polymer Engineering and Technology), Wiley & Sons: Hoboken, NJ, [1]2015, S. 1-10.
- [218] O. Bayer, H. Rinke, W. Stiefken, L. Orthner, Schild (*I.G. Farbenindustrie AG*), DE728981, Deutschland, **1937**.
- [219] O. Bayer, Angew. Chem. 1947, 59, 257-272.
- [220] M. F. Sonnenschein, in Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends (Reihe: Wiley Series on Polymer Engineering and Technology), Wiley & Sons: Hoboken, NJ, [1]2015, S. 10-104.
- [221] D. Chaturvedi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 15-45.

- [222] O. Kreye, H. Mutlu, M. A. R. Meier, Green Chem. 2013, 15, 1431-1455.
- [223] G. Greber, H. R. Kricheldorf, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1968, 7, 941-941.
- [224] V. L. K. Valli, H. Alper, J. Org. Chem. 1995, 60, 257-258.
- [225] S. Gastaldi, S. M. Weinreb, D. Stien, J. Org. Chem. 2000, 65, 3239-3240.
- [226] Y. Pei, H. Li, H. Liu, Y. Zhang, Catal. Today 2009, 148, 373-377.
- [227] W. B. Hardy, R. P. Bennett, Tetrahedron Lett. 1967, 8, 961-962.
- [228] A. M. Tafesh, J. Weiguny, Chem. Rev. 1996, 96, 2035-2052.
- [229] A. Bontempi, E. Alessio, G. Chanos, G. Mestroni, J. Mol. Catal. 1987, 42, 67-80.
- [230] P. Wehman, G. C. Dol, E. R. Moorman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz, *Organometallics* 1994, 13, 4856-4869.
- [231] P. Wehman, V. E. Kaasjager, F. Hartl, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz, *Organometallics* **1995**, *14*, 3751-3761.
- [232] M. Gasperini, F. Ragaini, C. Cazzaniga, S. Cenini, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 105-120.
- [233] F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini, L. Arnera, A. Caselli, P. Macchi, N. Casati, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 8064-8077.
- [234] F. Ferretti, F. Ragaini, R. Lariccia, E. Gallo, S. Cenini, *Organometallics* **2010**, *29*, 1465-1471.
- [235] F. Ferretti, E. Gallo, F. Ragaini, J. Organomet. Chem. 2014, 771, 59-67.
- [236] Q. Yang, A. Robertson, H. Alper, Org. Lett. 2008, 10, 5079-5082.
- [237] T. J. Mooibroek, E. Bouwman, E. Drent, Organometallics 2012, 31, 4142-4156.
- [238] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, Z. A. Shaikh, J. Mol. Catal. 1990, 57, 301-305.
- [239] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, Z. A. Shaikh, J. Mol. Catal. 1990, 57, 307-312.
- [240] S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, N. H. Khan, M. M. T. Khan, J. Mol. Catal. 1992, 72, 139-142.
- [241] S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti, F. Ragaini, F. Porta, J. Mol. Catal. 1988, 49, 59-69.
- [242] F. Ragaini, S. Cenini, A. Fumagalli, C. Crotti, J. Organomet. Chem. 1992, 428, 401-408.
- [243] F. Ragaini, S. Cenini, F. Demartin, Organometallics 1994, 13, 1178-1189.
- [244] S. Kanagasabapathy, S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 1-6.
- [245] S. Fukuoka, M. Chono, M. Kohno, J. Org. Chem. 1984, 49, 1458-1460.
- [246] P. Toochinda, S. S. C. Chuang, Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 1192-1199.
- [247] W. Tam, J. Org. Chem. 1986, 51, 2977-2981.

- [248] B. Gabriele, G. Salerno, D. Brindisi, M. Costa, G. P. Chiusoli, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 625-627.
- [249] B. Gabriele, R. Mancuso, G. Salerno, M. Costa, J. Org. Chem. 2003, 68, 601-604.
- [250] F. Li, C. Xia, J. Catal. 2004, 227, 542-546.
- [251] P. Giannoccaro, C. F. Nobile, G. Moro, A. L. Ginestra, C. Ferragina, M. A. Massucci, P. Patrono, J. Mol. Catal. 1989, 53, 349-357.
- [252] P. Giannoccaro, J. Organomet. Chem. 1994, 470, 249-252.
- [253] B. Wan, S. Liao, D. Yu, Appl. Catal., A 1999, 183, 81-84.
- [254] H. Alper, G. Vasapollo, F. W. Hartstock, M. Mlekuz, D. J. H. Smith, G. E. Morris, Organometallics 1987, 6, 2391-2393.
- [255] F. Shi, J. Peng, Y. Deng, J. Catal. 2003, 219, 372-375.
- [256] G. Maddinelli, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, J. Mol. Catal. 1987, 39, 71-77.
- [257] T. W. Leung, B. D. Dombek, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 205-206.
- [258] E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, J. Mol. Catal. A: Chem. 1996, 111, 281-287.
- [259] A. Orejón, A. Castellanos, P. Salagre, S. Castillón, C. Claver, Can. J. Chem. 2005, 83, 764-768.
- [260] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, N. S. Rao, J. Mol. Catal. 1990, 59, 303-309.
- [261] S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, M. M. T. Khan, J. Mol. Catal. 1991, 68, 261-267.
- [262] K. V. Prasad, R. V. Chaudhari, J. Catal. 1994, 145, 204-215.
- [263] P. Giannoccaro, E. De Giglio, M. Gargano, M. Aresta, C. Ferragina, J. Mol. Catal. A: Chem. 2000, 157, 131-141.
- [264] F. Saliu, B. Putomatti, B. Rindone, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3590-3593.
- [265] A. A. Kelkar, D. S. Kolhe, S. Kanagasabapathy, R. V. Chaudhari, Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 172-176.
- [266] F. Shi, Y. Deng, T. SiMa, H. Yang, J. Catal. 2001, 203, 525-528.
- [267] F. Ragaini, Dalton Trans. 2009, 6251-6266.
- [268] B. Chen, U. Dingerdissen, J. G. E. Krauter, H. G. J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D. J. Ostgard, P. Panster, T. H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, *Appl. Catal.*, A 2005, 280, 17-46.
- [269] B. M. Goortani, A. Gaurav, A. Deshpande, F. T. T. Ng, G. L. Rempel, Ind. Eng. Chem. Res. 2015, 54, 3570-3581.
- [270] G. R. List, J. W. King (Hrsg.: G. R. List, J. W. King), *Hydrogenation of Fats and Oils: Theory and Practice*, AOCS Press: Urbana, Illinois, [2]2015.
- [271] W. Normann (Herforder Maschinenfett & Ölfabrik), DE141029, Deutschland, 1902.
- [272] W. Normann, Fette Seifen 1937, 44, 330-336.

- [273] F. J. Bröker, J. Heners, L. Marosi, M. Schwarzmann, P. R. Laurer (*BASF*), DE2228332, Deutschland, **1972**.
- [274] S. Lavielle, S. Bory, B. Moreau, M. J. Luche, A. Marquet, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 1558-1563.
- [275] Z.-i. Horii, T. Tanaka, Y. Murakami, Pharm. Bull. 1957, 5, 82-84.
- [276] O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Helv. Chim. Acta 1956, 39, 259-273.
- [277] V. M. Gryaznov, O. S. Serebryannikova, Y. M. Serov, M. M. Ermilova, A. N. Karavanov, A. P. Mischenko, N. V. Orekhova, *Appl. Catal.*, A **1993**, *96*, 15-23.
- [278] W. M. Welch, A. R. Kraska, R. Sarges, B. K. Koe, J. Med. Chem. 1984, 27, 1508-1515.
- [279] H.-U. Blaser, F. Spindler, M. Thommen (Hrsg.: J. G. de Vries, K. Elsevier), in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH: Weinheim, **[1]2007**, S. 1279-1324.
- [280] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 7852-7872.
- [281] C. M. Lok (Hrsg.: S. D. Jackson), in *Hydrogenation catalysts and processes*, De Gruyter: Berlin, Boston, **[1]2018**, S. 1-18.
- [282] H. Lindlar, Helv. Chim. Acta 1952, 35, 446-450.
- [283] R. L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Dekker: New York, [1]1996.
- [284] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H. J. Freund, Angew. Chem. 2003, 115, 5398-5401.
- [285] H. Ohde, C. M. Wai, H. Kim, J. Kim, M. Ohde, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4540-4541.
- [286] J. Huang, T. Jiang, H. Gao, B. Han, Z. Liu, W. Wu, Y. Chang, G. Zhao, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1397-1399.
- [287] S. Ghosh, B. R. Jagirdar, Dalton Trans. 2017, 46, 11431-11439.
- [288] S. Ikeda, S. Ishino, T. Harada, N. Okamoto, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, T. Torimoto, M. Matsumura, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7221-7224.
- [289] S. R. Schmidt (Hrsg.: S. D. Jackson), in *Hydrogenation catalysts and processes*, De Gruyter: Berlin, Boston, **[1]2018**, S. 19-42.
- [290] M. Raney US1563587, USA, **1925**.
- [291] M. Raney US1628190, USA, **1927**.
- [292] F. W. Sunderman, B. Dingle, S. M. Hopfer, T. Swift, Am. J. Ind. Med. 1988, 14, 257-266.
- [293] G. M. Mudd, Ore Geol. Rev. 2010, 38, 9-26.
- [294] P.-H. Phua, L. Lefort, J. A. F. Boogers, M. Tristany, J. G. de Vries, Chem. Commun. 2009, 3747-3749.

- [295] C. Rangheard, C. de Julián Fernández, P.-H. Phua, J. Hoorn, L. Lefort, J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8464-8471.
- [296] V. Kelsen, B. Wendt, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, B. Chaudret, Chem. Commun. 2013, 49, 3416-3418.
- [297] T. N. Gieshoff, M. Villa, A. Welther, M. Plois, U. Chakraborty, R. Wolf, A. Jacobi von Wangelin, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1408-1413.
- [298] M. Stein, J. Wieland, P. Steurer, F. Tölle, R. Mülhaupt, B. Breit, *Adv. Synth. Catal.* 2011, 353, 523-527.
- [299] K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C. W. Abney, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 13182-13185.
- [300] K. Manna, P. Ji, Z. Lin, F. X. Greene, A. Urban, N. C. Thacker, W. Lin, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12610.
- [301] P. Ji, K. Manna, Z. Lin, A. Urban, F. X. Greene, G. Lan, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 12234-12242.
- [302] T. Zhang, K. Manna, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 3241-3249.
- [303] N. C. Thacker, Z. Lin, T. Zhang, J. C. Gilhula, C. W. Abney, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 3501-3509.
- [304] F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A.-E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, *Nat. Chem.* 2013, 5, 537-543.
- [305] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, J. Catal. 2016, 340, 1-9.
- [306] F. K. Scharnagl, M. F. Hertrich, F. Ferretti, C. Kreyenschulte, H. Lund, R. Jackstell, M. Beller, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaau1248.
- [307] A. K. A. AlAsseel, S. D. Jackson, K. Kirkwood (Hrsg.: S. D. Jackson), in *Hydrogenation - catalysts and processes*, De Gruyter: Berlin, Boston, [1]2018, S. 75-105.
- [308] B. Schäfer, Chem. unserer Zeit 2013, 47, 174-182.
- [309] G. Lunge, J. Akunoff, Z. Anorg. Chem. 1900, 24, 191-202.
- [310] P. Sabatier, J.-B. Senderens, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1901, 132, 210-212.
- [311] W. D. Bancroft, A. B. George, J. Phys. Chem. 1930, 35, 2219-2225.
- [312] W. F. Taylor, H. K. Staffin, J. Phys. Chem. 1967, 71, 3314-3319.
- [313] A. Stanislaus, B. H. Cooper, Catal. Rev.: Sci. Eng. 1994, 36, 75-123.
- [314] G. C. Bond (Hrsg.: M. V. Twigg, M. S. Spencer), in *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, Springer: New York, [1]2005, S. 437-473.
- [315] K. M. Bratlie, L. D. Flores, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 10051-10057.
- [316] K. M. Bratlie, C. J. Kliewer, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 17925-17930.

- [317] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3097-3101.
- [318] M. A. Keane, P. M. Patterson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996, 92, 1413-1421.
- [319] M. A. Keane, J. Catal. 1997, 166, 347-355.
- [320] M. A. Keane, P. M. Patterson, Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 1295-1305.
- [321] P. Chou, M. A. Vannice, J. Catal. 1987, 107, 140-153.
- [322] M. Vasiur Bahaman, M. Albert Vannice, J. Catal. 1991, 127, 251-266.
- [323] M. Vasiur Rahaman, M. Albert Vannice, J. Catal. 1991, 127, 267-275.
- [324] S. D. Lin, M. A. Vannice, J. Catal. 1993, 143, 539-553.
- [325] S. D. Lin, M. A. Vannice, J. Catal. 1993, 143, 554-562.
- [326] S. D. Lin, M. A. Vannice, J. Catal. 1993, 143, 563-572.
- [327] S. Toppinen, T. K. Rantakylä, T. Salmi, J. Aittamaa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1824-1833.
- [328] S. Toppinen, T. Salmi, T. K. Rantakylä, J. Aittamaa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 2101-2109.
- [329] S. Smeds, D. Murzin, T. Salmi, Appl. Catal., A 1997, 150, 115-129.
- [330] A. K. Neyestanaki, H. Backman, P. Mäki-Arvela, J. Wärna, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Chem. Eng. J.* 2003, 91, 271-278.
- [331] P. G. Savva, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Fountzoula, D. Vattis, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, *Appl. Catal.*, *B* **2008**, *79*, 199-207.
- [332] M. Chettibi, A.-G. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition Met. Chem.* 2011, 36, 163-169.
- [333] T. Mokrane, A.-G. Boudjahem, M. Bettahar, RSC Adv. 2016, 6, 59858-59864.
- [334] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M. M. Bettahar, J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 242, 81-90.
- [335] F. Su, L. Lv, F. Y. Lee, T. Liu, A. I. Cooper, X. S. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14213-14223.
- [336] Y. Cao, B. Zhao, X. Bao, Y. Wang, ACS Catal. 2018, 7077-7085.
- [337] G. Marconi, P. Pertici, C. Evangelisti, A. Maria Caporusso, G. Vitulli, G. Capannelli, M. Hoang, T. W. Turney, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 639-646.
- [338] E. Bresó-Femenia, B. Chaudret, S. Castillón, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2741-2751.
- [339] A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, F. Wyrwalski, N. Kania, E. Monflier, A. Ponchel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8090-8093.
- [340] D. Adams Richard, E. Trufan, *Philos. Trans. R. Soc., A* 2010, 368, 1473-1493.
- [341] H. Yamamoto, T. Kwan, Chem. Pharm. Bull. 1969, 17, 1081-1089.

- [342] A. K. Talukdar, K. G. Bhattacharyya, S. Sivasanker, *Appl. Catal., A* **1993**, *96*, 229-239.
- [343] G. Neri, A. M. Visco, A. Donato, C. Milone, M. Malentacchi, G. Gubitosa, Appl. Catal., A 1994, 110, 49-59.
- [344] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, Appl. Catal., A 2002, 235, 21-31.
- [345] H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang, Y. Zhou, Science 2009, 326, 1250.
- [346] N. Mahata, K. V. Raghavan, V. Vishwanathan, C. Park, M. A. Keane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2712-2719.
- [347] C. Park, M. A. Keane, J. Colloid Interface Sci. 2003, 266, 183-194.
- [348] N. Mahata, V. Vishwanathan, J. Catal. 2000, 196, 262-270.
- [349] E.-J. Shin, M. A. Keane, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 883-892.
- [350] M. Besson, L. Bullivant, N. Nicolaus-Dechamp, P. Gallezot (Hrsg.: M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, C. Montassier), in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III* (Reihe: *Studies in Surface Science and Catalysis*), Elsevier, [1]1993, S. 115-122.
- [351] A. L. Barney, H. B. Hass, Ind. Eng. Chem. 1944, 36, 85-87.
- [352] H. Adkins, B. Wojcik, L. W. Covert, J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 1669-1676.
- [353] W. R. Brode, R. W. V. Dolah, Ind. Eng. Chem. 1947, 39, 1157-1160.
- [354] A. Tungler, T. Máthé, Z. Bende, J. Petro, Appl. Catal. 1985, 19, 365-374.
- [355] A. Tungler, T. Máthé, J. Petró, T. Tarnai, Appl. Catal., A 1991, 79, 161-165.
- [356] M. Besson, L. Bullivant, N. Nicolaus, P. Gallezot, J. Catal. 1993, 140, 30-40.
- [357] A. I. Allakhverdiev, N. V. Kul'kova, D. Y. Murzin, Catal. Lett. 1994, 29, 57-67.
- [358] A. I. Allakhverdiev, N. y. V. Kul'kova, D. Y. Murzin, Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 1539-1547.
- [359] P. Ravi, S. Divakar, J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 2001, 39, 27-33.
- [360] B. Etzold, A. Jess, M. Nobis, *Catal. Today* **2009**, *140*, 30-36.
- [361] C. Sell (Hrsg.: D. Pybus, C. Sell), in *The Chemistry of Fragrances*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, **[1]1999**, S. 51-124.
- [362] J. Fleischer, K. Bauer, R. Hopp (Haarmann & Reimer GmbH), US3943181, USA, 1974.
- [363] I.-L. Gatfield, J.-M. Hilmer, U. Bornscheuer, R. Schmidt, S. Vorlova (*Bayer*), US20020182674, USA, **2002**.
- [364] J. Dudas, J. Hanika, Chem. Eng. Res. Des. 2009, 87, 83-90.
- [365] N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs, P. Wasserscheid, *ChemSusChem* 2014, 7, 229-235.
- [366] K. A. Ali, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015, 44, 508-518.

- [367] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Havecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Norskov, R. Schlogl, *Science* 2012, 336, 893-897.
- [368] J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 778-781.
- [369] A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 7995-8048.
- [370] F. Asinger, Methanol Chemie- und Energierohstoff: die Mobilisation der Kohle, Akademie-Verlag: Berlin, **[1]1987**.
- [371] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond oil and gas: the methanol economy*, Wiley VCH: Weinheim, [2]2009.
- [372] G. A. Olah, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 104-107.
- [373] R. Schlögl, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6424-6426.
- [374] E. S. Sanz-Pérez, C. R. Murdock, S. A. Didas, C. W. Jones, Chem. Rev. 2016, 116, 11840-11876.
- [375] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernandez, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao, P. S. Fennell, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 130-189.
- [376] H. Offermanns, F. X. Effenberger, W. Keim, L. Plass, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *89*, 270-273.
- [377] M. Asif, X. Gao, H. Lv, X. Xi, P. Dong, Int. J. Hydrogen Energy 2018, 43, 2726-2741.
- [378] A. Rahbari, M. Ramdin, L. J. P. van den Broeke, T. J. H. Vlugt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 10663-10674.
- [379] A. Mittasch, M. Pier, K. Winkler (BASF), DE415686, Deutschland, 1923.
- [380] A. Alvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* 2017, 117, 9804-9838.
- [381] J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, M. Lachowska, J. Skrzypek, J. Stoch, *Appl. Catal., A* **2003**, 249, 129-138.
- [382] J. Słoczyński, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, *Appl. Catal.*, A **2006**, *310*, 127-137.
- [383] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima, *Appl. Catal., A* **1995**, *125*, L199-L202.
- [384] X.-L. Liang, X. Dong, G.-D. Lin, H.-B. Zhang, Appl. Catal., B 2009, 88, 315-322.
- [385] H. Bahruji, M. Bowker, G. Hutchings, N. Dimitratos, P. Wells, E. Gibson, W. Jones, C. Brookes, D. Morgan, G. Lalev, J. Catal. 2016, 343, 133-146.

- [386] A. S. Malik, S. F. Zaman, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, H. Driss, L. A. Petrov, *Appl. Catal., A* **2018**, *560*, 42-53.
- [387] C. Shao, L. Fan, K. Fujimoto, Y. Iwasawa, Appl. Catal., A 1995, 128, L1-L6.
- [388] M. U. Khan, L. Wang, Z. Liu, Z. Gao, S. Wang, H. Li, W. Zhang, M. Wang, Z. Wang, C. Ma, J. Zeng, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 9548-9552.
- [389] S. Bai, Q. Shao, Y. Feng, L. Bu, X. Huang, Small 2017, 13.
- [390] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjær, J. S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 320-324.
- [391] A. M. Hengne, A. K. Samal, L. R. Enakonda, M. Harb, L. E. Gevers, D. H. Anjum, M. N. Hedhili, Y. Saih, K.-W. Huang, J.-M. Basset, ACS Omega 2018, 3, 3688-3701.
- [392] J. A. Rodriguez, P. Liu, D. J. Stacchiola, S. D. Senanayake, M. G. White, J. G. Chen, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6696-6706.
- [393] S. Dang, H. Yang, P. Gao, H. Wang, X. Li, W. Wei, Y. Sun, Catal. Today 2018.
- [394] R. Gaikwad, A. Bansode, A. Urakawa, J. Catal. 2016, 343, 127-132.
- [395] A. Zachopoulos, E. Heracleous, J. CO2 Util. 2017, 21, 360-367.
- [396] K. Stangeland, H. Li, Z. Yu, Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 4081-4094.
- [397] É. S. Van-Dal, C. Bouallou, J. Cleaner Prod. 2013, 57, 38-45.
- [398] George Olah Plant CRI, *carbonrecycling.is/george-olah/*, **23.05.2018**.
- [399] E. Alberico, M. Nielsen, Chem. Commun. 2015, 51, 6714-6725.
- [400] H. Ge, X. Chen, X. Yang, Chem. Eur. J. 2017, 23, 8850-8856.
- [401] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 629-631.
- [402] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995, 68, 2837-2842.
- [403] Y.-N. Li, R. Ma, L.-N. He, Z.-F. Diao, Catal. Sci. Technol. 2014, 4, 1498-1512.
- [404] E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. W. Shimon, D. Milstein, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 16756-16758.
- [405] E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, Angew. Chem. 2011, 123, 11906-11909.
- [406] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609.
- [407] J. R. Khusnutdinova, J. A. Garg, D. Milstein, ACS Catal. 2015, 5, 2416-2422.
- [408] Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang, K. Ding, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 13041-13045.
- [409] P. A. Dub, J. C. Gordon, ACS Catal. 2017, 7, 6635-6655.
- [410] C. A. Huff, M. S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18122-18125.

- [411] S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7617-7620.
- [412] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. v. Stein, U. Englert, M. Holscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chem. Sci.* 2015, 6, 693-704.
- [413] S. Kar, J. Kothandaraman, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, J. CO2 Util. 2018, 23, 212-218.
- [414] N. M. Rezayee, C. A. Huff, M. S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 1028-1031.
- [415] L. Zhang, Z. Han, X. Zhao, Z. Wang, K. Ding, Angew. Chem. 2015, 127, 6284-6287.
- [416] S. Kar, R. Sen, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 1580-1583.
- [417] M. Everett, D. F. Wass, Chem. Commun. 2017, 53, 9502-9504.
- [418] T. J. Korstanje, J. Ivar van der Vlugt, C. J. Elsevier, B. de Bruin, *Science* **2015**, *350*, 298.
- [419] J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2017, 56, 1890-1893.
- [420] B. G. Schieweck, J. Klankermayer, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 10854-10857.
- [421] A. P. C. Ribeiro, L. M. D. R. S. Martins, A. J. L. Pombeiro, Green Chem. 2017, 19, 4811-4815.
- [422] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, J. Organomet. Chem. 1994, 468, 149-163.
- [423] W. Liu, B. Sahoo, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 11673-11677.
- [424] R. Mas-Ballesté, A. Lledós (Hrsg.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier: Amsterdam, **[2]2013**, S. 727-766.
- [425] M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner, J. Klankermayer, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 1392-1395.
- [426] S. Radosavljević, V. Ŝćepanović, S. Stević, D. Milojković, J. Fluorine Chem. 1979, 13, 465-471.
- [427] P. Chaudhuri, J. Querbach, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 271-278.
- [428] W. Zhao, J. Sun, Chem. Rev. 2018.
- [429] E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co: Berlin, New York, **[102]2007**, S. 908.
- [430] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, Inorg. Chem. 1984, 23, 3720-3723.
- [431] E. V. Gusevskaya, I. E. Beck, A. G. Stepanov, V. A. Likholobov, V. M. Nekipelov, Y. I. Yermakov, K. I. Zamaraev, J. Mol. Catal. 1986, 37, 177-188.

- [432] S. Beyreuther, A. Frick, J. Hunger, G. Huttner, B. Antelmann, P. Schober, R. Soltek, Eur. J. Inorg. Chem. 2000, 2000, 597-615.
- [433] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, Org. Lett. 2005, 7, 4277-4280.
- [434] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Organometallics 1992, 11, 3920-3922.
- [435] P. E. Tomaszewski, Phase Transitions 1992, 38, 127-220.
- [436] ICDD, Cobalt (00-015-0806), **1970**.
- [437] ICDD, Cobalt(II)-oxid (01-071-4749), **2011**.
- [438] ICDD, Cobalt(II,III)-oxid (01-073-1701), 2011.
- [439] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257, 2717-2730.
- [440] C. Mitterbauer, G. Kothleitner, W. Grogger, H. Zandbergen, B. Freitag, P. Tiemeijer, F. Hofer, *Ultramicroscopy* 2003, 96, 469-480.
- [441] Z. Zhang, Ultramicroscopy 2007, 107, 598-603.
- [442] ICDD, Ruthenium (00-006-0663), **1970**.
- [443] ICDD, Rhodium (00-005-0685), **1970**.
- [444] ICDD, Palladium (00-005-0681), **1970**.
- [445] ICDD, Ruthenium(IV)-oxid (00-040-1290), **1970**.

# Lebenslauf

#### Persönliche Daten

Name:	Maximilian Franz Hertrich
geboren:	27. Oktober 1991 in Halle an der Saale
wohnhaft:	Hanse- und Universitätsstadt Rostock

## Werdegang

Nov. 2015 - Mai 2019:	Promotion
	Leibniz-Institut für Katalyse
	Doktorarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. Matthias Beller: »Anwendung von Metallkatalysatoren der achten Nebengruppe zur Carbonylierung und Hydrierung«
Okt. 2013 - Sep. 2015:	Studium der Chemie (Master of Science)
	Universität Rostock, Leibniz-Institut für Katalyse
	Masterarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. Matthias Beller: »Beiträge zu heterogen-katalysierten Carbonylierungen und Hydrierungen«
Okt. 2010 - Sep. 2013:	Studium der Chemie (Bachelor of Science)
	Universität Rostock
	Bachelorarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz: »Untersuchungen zur Reaktivität von Aminophosphenium- kationen«
Juli 2010:	Abitur
	mathematisch-naturwissenschaftlich-technisches Georg-Cantor-Gymnasiums in Halle an der Saale
	vertiefte Ausbildung in den Fächern Chemie und Physik an der Hochschule Merseburg

## Ehrungen und Ehrenämter

Juli 2016 - Mai 2019	Mitglied als sachkundiger Einwohner im Ausschuss für
	Soziales, Gesundheit und Migration der Hanse- und
	Universitätsstadt Rostock
Nov. 2015 - Nov. 2016:	Vorstandsvorsitzender des Studentenwerks Rostock
Okt. 2014 - Okt. 2015:	Vizepräsident des Konzils der Universität Rostock
Feb. 2014 - Nov. 2015:	stellv. Mitglied des Vorstands des Studentenwerks Rostock
Okt. 2013 - Jan. 2016:	Mitglied des StudentINNenrats der Universität Rostock
Juli 2010:	Abiturientenpreis der Gesellschaft Deutscher Chemiker

### Publikationen

- Hydrogenation of terminal and internal olefins using a biowaste-derived heterogeneous cobalt catalyst: F. K. Scharnagl, M. F. Hertrich, F. Ferretti, C. Kreyenschulte, H. Lund, R. Jackstell, M. Beller, *Sci. Adv.* 2018, *4*, eaau1248.
- [2] Metal-Catalysed Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into Methanol: M. F. Hertrich, M. Beller (Hrsg.: P. H. Dixneuf, J.-F. Soulé), in Organometallics for Green Catalysis (Reihe: Topics in Organometallic Chemistry), Springer, [1]2019, S. 1-16.
- [3] Homogeneous Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol Improvements with Tailored Ligands: F. K. Scharnagl, M. F. Hertrich, G. Neitzel, R. Jackstell, M. Beller, Adv. Synth. Catal. 2019, 361, 374-379.
- [4] Supported Cobalt Nanoparticles for Hydroformylation Reactions: M. F. Hertrich, F. K. Scharnagl, A. Pews-Davtyan, C. R. Kreyenschulte, H. Lund, S. Bartling, R. Jackstell, M. Beller, Chem. Eur. J. 2019, 25, 5534-5538.
- [5] Biomolecule-derived supported cobalt nanoparticles for hydrogenation of industrial olefins, natural oils and beyond in water: A. Pews-Davtyan, F. K. Scharnagl, M. F. Hertrich, C. R. Kreyenschulte, S. Bartling, H. Lund, R. Jackstell, M. Beller, Green Chem. 2019, 21, 5104-5112.

## Vorträge

- [1] Vortrag zu Forschungsvorhaben im Bereich der Hydroformylierung zum Beginn des Kooperationsprojektes *KataPlasma*, 06.06.16 in Rostock
- [2] Vortrag zur Präsentation von Forschungsergebnissen zur Hydroformylierung im Rahmen des Kooperationsprojektes *KataPlasma*, 11.01.17 in Greifswald
- [3] Vortrag zur Präsentation von Forschungsergebnissen zur Hydroformylierung im Rahmen des Kooperationsprojektes *KataPlasma*, 25.07.17 in Marl
- [4] Vortrag zur Präsentation von Forschungsergebnissen zur Hydroformylierung im Rahmen des Kooperationsprojektes *KataPlasma*, 30.01.18 in Bitterfeld
- [5] Vortrag zur Präsentation von Forschungsergebnissen zur Thymolhydrierung im Beisein von Kooperationspartnern, 18.04.18 in Rostock
- [6] Vortrag zur Präsentation von Forschungsergebnissen zur Hydroformylierung im Rahmen des Kooperationsprojektes *KataPlasma*, 19.07.18 in Rostock