

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka
2. Prof. Dr. Roger Gläser

Tag der Verteidigung: 16.07.2014

„Man hat eine Aufgabe nie abgeschlossen. Sie erreicht nur irgendwann ein Stadium, in dem man sie eine Weile sich selbst überlassen kann.“

Neil Young

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka (Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die Vergabe des interessanten Themas und die Möglichkeit dieses im Kreise seiner Arbeitsgruppe am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie zu bearbeiten. Des Weiteren möchte ich ihm für die wissenschaftliche Betreuung, fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie die Anfertigung des Erstgutachtens danken.

Herrn Prof. Dr. Roger Gläser (Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig) danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn PD Dr. Achim Stolle (Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena) danke ich vielmals für die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Bewältigung der Aufgaben sowie den zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Für die tatkräftige praktische Unterstützung möchte ich mich bei Antje Tied, Gisela Gottschalt, Beate Fähndrich, Nico Blaubach und Claudia Palik (alle Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena) bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Marc Villwock, Xiaoqing Ai, Almut Schmidt und Mats Dietrich, die im Rahmen ihrer Qualifikationsarbeiten und Praktika oder als wissenschaftliche Hilfskraft zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Antje Tied möchte ich mich für die Bestimmung der Partikelgrößen, bei Beate Fähndrich für die thermogravimetrischen Analysen (beide Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena), bei Anna Schmidt (Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die N₂-Adsorptionsmessungen, bei Dr. Matthias Müller, Dr. Sindy Fuhrmann und Christian Thieme (alle Otto-Schott-Institut für Materialforschung, FSU Jena) möchte ich mich für die Unterstützung bei der Messung und Auswertung der Röntgendiffraktogramme, bei Dr. Dirk Merten

(Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena) und Nico Blaubach (Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die Unterstützung bei den Untersuchungen mithilfe der ICP-MS sowie bei Dr. Kilian Pollock (Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die TEM-Aufnahmen und EDX-Untersuchungen bedanken.

Ich möchte Jun.-Prof. Dr. Anna Ignaszak (Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die fachlichen Diskussionen danken.

Ich danke PD Dr. Werner Bonrath (DSM Nutritional Products, Kaiseraugst, CH) für die Zusammenarbeit im Rahmen eines Forschungsprojekts.

Bei Robert Schmidt, Katharina Jacob, Antje Tied, Antje Wermann, Martin Hahn, Janne Leiner, Franziska Anschütz, Christoph Kompter, Benjamin Jäger, Stefan Schüßler und Rico Thorwirth (alle noch oder ehemals Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena) möchte ich mich für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre im Labor sowie die kraftspendenden Kaffeerunden bedanken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie möchte ich für die stete Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft danken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie und Freunde, ohne deren ständige Unterstützung das Gelingen der Arbeit deutlich schwerer gefallen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	5
Inhaltsverzeichnis	7
Verwendete Abkürzungen	10
1 Einleitung und Problemstellung.....	12
2 Grundlagen	16
2.1 Katalytische Hydrierungen	16
2.2 Reaktionsmechanistische Betrachtungen.....	18
2.2.1 Reaktionsmechanismen heterogen katalysierter Reaktionen	18
2.2.2 Reaktionsmechanistische Betrachtungen zur Alkinhydrierung.....	20
2.3 Einflussfaktoren des (Hydrier-)katalysators auf die Aktivität und Selektivität zum Alken	25
2.3.1 Metallauswahl.....	25
2.3.2 Trägermaterial	26
2.3.3 Metalldispersion und Verteilung auf dem Trägermaterial.....	27
2.3.4 Modifikatoren	28
2.3.5 Reaktionsmedium	29
2.3.6 Reaktionsbedingungen	29
2.3.7 Hydridische und kohlenstoffhaltige Schichten	30
2.4 Flüssigphasenhydrierung	35
2.5 Selektivkatalysatoren am Beispiel des Lindlar-Katalysators	37
2.6 Ionische Flüssigkeiten in der Flüssigphasenhydrierung.....	40
2.7 Neuartige Katalysatorkonzepte für die Übergangsmetallkatalyse unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten	43
3 Ergebnisse und Diskussion.....	47
3.1 Charakterisierung der Katalysatoren	50
3.1.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	50

3.1.2	Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	54
3.1.3	N ₂ -Adsorption	61
3.1.4	Partikelgrößenbestimmung	62
3.1.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	62
3.1.6	Thermogravimetrie-Analyse (TGA)	65
3.1.7	Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer	66
3.2	Untersuchungen zu Pd/TP	67
3.2.1	Wahl des Metallsalz-Precursors.....	68
3.2.2	Einfluss des Lösungsmittels auf die Alkinhydrierung.....	71
3.3	Bimetallische Katalysatoren zur Hydrierung von Alkinen	73
3.3.1	Methoden zur Präparation bimetallischer Pd-Cu/TP-Katalysatoren: simultane vs. sequenzielle Beschichtung.....	74
3.3.2	Einsatz weiterer bimetallischer Katalysatoren in der Alkinhydrierung	84
3.4	Monometallische SCILL-Katalysatoren	89
3.5	Bimetallische SCILL-Katalysatoren	96
3.5.1	Screening ionischer Flüssigkeiten für bimetallische SCILL-Katalysatoren	96
3.5.2	Bimetallische SCILL-Katalysatoren: Zweitmetallvariation	101
3.6	Einordnung der entwickelten Katalysatoren in die bestehende Literatur.....	105
3.6.1	Katalysatoren für die Hydrierung von Diphenylacetylen.....	107
3.6.2	Katalysatoren für die Hydrierung von Phenylacetylen	108
3.7	Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren.....	111
3.7.1	Wiederholter Einsatz von Pd/TP in der Hydrierung von Diphenylacetylen.....	112
3.7.2	Hydrierung von Phenylacetylen mit Pd/TP unter periodischer Zugabe des Substrats zur Reaktionsmischung	114
3.7.3	Stabilität der ionischen Flüssigkeit auf dem SCILL-Katalysator	119
3.8	Allgemeine Anwendung des SCILL-Katalysators	121

3.8.1	Übertragung des SCILL-Katalysators auf weitere Trägermaterialien	121
3.8.2	Anwendung des SCILL-Katalysators in der Hydrierung weiterer Alkine	123
4	Zusammenfassung	126
5	Experimentalteil	130
5.1	Verwendete Chemikalien	130
5.2	Katalysatorherstellung	133
5.3	Versuchsaufbau	135
5.3.1	Reaktionen in der Schüttelapparatur	135
5.3.2	Reaktionen im Stahlautoklav	135
5.4	Analytik	136
5.5	Katalysatorcharakterisierung	139
5.5.1	ICP-MS	139
5.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	139
5.5.3	N ₂ -Adsorption (BET-Methoden)	139
5.5.4	Partikelmessung	140
5.5.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	140
5.5.6	Thermogravimetrie / Differenzthermoanalyse (TGA /DTA)	140
5.5.7	Karl-Fischer-Titration	140
5.5.8	Untersuchung der Stabilität der ionischen Flüssigkeit auf dem SCILL-Katalysator in Abhängigkeit des Lösungsmittels	141
	Literaturverzeichnis	142
	Abbildungsverzeichnis	147
	Tabellenverzeichnis	151
	Selbständigkeitserklärung	153
	Lebenslauf	154
	Publikationen und Tagungsbeiträge	155
	Anhang	158

Verwendete Abkürzungen

A_s – spezifische Oberfläche

Al – γ - Al_2O_3

c_0 – Anfangskonzentration

d_p – Porendurchmesser

d_n - Partikelgröße

DFT - Dichtefunktionaltheorie

IL_n – jeweilige ionische Flüssigkeit

k_H – Henry-Konstante

p_{atm} – Atmosphärendruck (0,1013 MPa)

$p(H_2)_c$ – kritischer Wasserstoffpartialdruck

PSIL - polymer supported ionic liquid

PTFE - Polytetrafluorethylen

RT – Raumtemperatur (ca. 23 °C)

S – Selektivität

SAPC – supported aqueous phase catalyst

scCO₂ – überkritisches Kohlendioxid

SCIL – solid catalyst with ionic liquid

SCILL – solid catalyst with ionic liquid layer

SILC – supported ionic liquid catalyst

SILM – supported ionicliquid membrane

SILnP – supported ionic liquid nanoparticles

SILP – supported ionic liquid phase

SLPC – supported liquid phase catalyst

T_c – kritische Temperatur

T_{\max} - Maximaltemperatur

T_z – Zersetzungstemperatur

TOF – Turnover Frequency

TP – poröses Glas TRISOPERL

TP-n – poröses Glas TRISOPERL bestimmter Spezifikation

X - Umsatz

Y – Ausbeute

Y_{\max} - Maximalausbeute

[C2mim][OAc] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat

[C2mim][DMP] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat

[C4mim][MeSO₃] - 1-Butyl-3-methylimidazolium-methylsulfonat

[C8mim][NTf₂] - 1-Octyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfon)imid

[C1mim][DMP] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat

[C2mim][DEP] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-diethylphosphat

[C2mim][DCA] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid

[C2mim][SO₄H] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat

[C2mim][SO₄Et] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat

[C4mim][PF₆] - 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat

[C4mim][BF₄] - 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat

[C8mim][BF₄] - 1-Octyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat

1 Einleitung und Problemstellung

In der chemischen Industrie werden heutzutage über 90% der Produkte durch katalytische Reaktionen hergestellt. Eine der am häufigsten angewandten Reaktionstypen ist die Hydrierung, die angefangen bei der Erdölverarbeitung und Fetthärtung bis hin zur Herstellung von Feinchemikalien und Pharmazeutika Anwendung findet. Die Möglichkeit, eine Vielzahl funktioneller Gruppen mithilfe nur eines Reaktionstyps umzuwandeln, scheint verlockend und untermauert dessen umfassenden Charakter, jedoch steigen mit zunehmender Komplexität des Substrats auch die Anforderungen an den Katalysator. Dieser ist in erster Linie Reaktionsvermittler, der durch die Eröffnung alternativer Reaktionspfade die Aktivierungsenergie thermodynamisch realisierbarer Synthesen herabsetzen kann. Erst dadurch werden einige Reaktionen zugänglich beziehungsweise können unter deutlich milderen Bedingungen durchgeführt werden. Nach dem gleichen Muster ist ein Katalysator auch in der Lage als Inhibitor zu wirken, das heißt Reaktionswege zu verschließen. Durch ein Wechselspiel beider Möglichkeiten kann die Selektivität gezielt eingestellt werden, wodurch die gewünschte Reaktion stattfindet, während weitere Funktionalitäten toleriert werden, d. h. Parallel- und Folgereaktionen unterbunden werden.

Der Katalysator stellt somit ein enorm wichtiges Werkzeug dar, mit dem es möglich ist, chemische Prozesse energie- und ressourcenschonend zu gestalten. Dementsprechend hat die Forschung an Katalysatoren auch nach mehr als hundert Jahren, nachdem ihre Begrifflichkeit durch W. Ostwald wissenschaftlich definiert wurde, nichts an ihrer Bedeutung verloren. Ganz im Gegenteil, scheint sie in einer Zeit sich zuspitzender Rohstoffverknappungen aktueller denn je zu sein. Mit diesem Hintergrund wurde bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts folgende Prämisse ausgegeben:

“The focus of catalysis research in the 21st century should be on achieving 100% selectivity for the desired product.”^[1]

Die Gestalt des Katalysators kann dabei vielfältige Formen annehmen, wobei im Wesentlichen zwischen der Art des vorliegenden Aggregatzustandes und der damit verbundenen Reaktionsführung unterschieden wird. In der homogenen Katalyse liegt der Katalysator im gleichen Aggregatzustand beziehungsweise in der gleichen Phase wie die Reaktionspartner vor, während er in der heterogenen Katalyse einen anderen

Aggregatzustand aufweist oder sich in einer separaten Phase befindet. Beide Fälle weisen sowohl Vor- als auch Nachteile auf, die je nach Prozessvariante in Kauf genommen werden müssen. So zeichnen sich homogen katalysierte Reaktionen im Allgemeinen durch sehr hohe Aktivitäten aus, da jedes Katalysatormolekül als Aktivzentrum wirken kann und Stofftransportlimitierungen vernachlässigbar sind. Weiterhin ist die theoretische Beschreibung eines molekularen Reaktionsmechanismus, aufgrund geeigneter Methoden der Strukturaufklärung, weniger kompliziert, wodurch eine schnellere Anpassung an neue Problemfelder erfolgen kann. Damit verbunden sind sehr hohe Selektivitäten, die besonders in der Synthese hochkomplexer Moleküle Anwendung finden. Jedoch ergeben sich durch das Vorliegen des Katalysators und der Reaktanden in der gleichen Phase Probleme bei der Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators.

Heterogen durchgeführte Reaktionen erfolgen oftmals mithilfe eines festen Katalysators und fluiden (gasförmig, flüssig) Reaktanden, wobei die eigentliche Reaktion unter Beteiligung der aktiven Oberfläche des Reaktionsvermittlers abläuft. Somit steht nicht jedes Atom/Molekül für die Katalyse zur Verfügung. Weiterhin sind die Phasenübergänge mit Stofftransportlimitierungen verbunden und auch Diffusionsvorgänge außerhalb und innerhalb eines Katalysatorkorns beeinflussen die Aktivität. Allerdings bietet die heterogene Prozessführung die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebes bei dem der Katalysator in Form eines Festbettes vorliegt. Die Abtrennung kann auch bei diskontinuierlichen Betriebsarten durch einfache Prozesse wie Filtrieren oder Dekantieren erfolgen, sodass der Katalysator in mehreren Reaktionszyklen eingesetzt werden kann. Durch Aufbringen einer geringen Menge katalytisch aktiver Komponente auf einem vergleichsweise kostengünstigen Material mit großer Oberfläche entstehen Trägerkatalysatoren, die sowohl ressourcenschonend als auch wirtschaftlich sind. Die Methode, mit der solch ein Katalysator präpariert wird, hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur der Aktivkomponente(n). Auf diese Art können Selektivitäten gezielt eingestellt werden, sodass diese festen Katalysatoren, neben der Hauptanwendung in großtechnischen Prozessen, ebenfalls zur Herstellung von Feinchemikalien geeignet sein können. Daher ist eine gezielte Katalysatorpräparation von enormem Interesse. Dementsprechend liegt die Erzeugung von definierten Katalysatoreigenschaften im Fokus der heutigen Forschung.

In der Selektivhydrierung von Alkinen zu Alkenen zeigte sich, dass die Größe der Metallpartikel einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität ausübt. Durch die Verwendung von Stabilisatoren werden Nanopartikel erzeugt,^[2] die anschließend immobilisiert werden können.^[3] Hierbei bewiesen ionische Flüssigkeiten und artverwandte Verbindungen, dass sie sowohl durch Stabilisierung der Nanopartikel, aber auch als modifizierendes Additiv einen positiven Einfluss auf die Selektivität ausüben können.^[4] Durch die Möglichkeit, ionische Flüssigkeiten kovalent oder physikalisch an ferromagnetische Partikel zu binden, sodass in dem entstandenen Film Pt-Nanopartikel immobilisiert werden können, gelangen Abu-Reziq et al. die Entwicklung eines abtrennbaren Katalysators, der sehr hohe Alkenausbeuten in der Hydrierung von Diphenylacetylen realisierte.^[5] Weiterhin wurden ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Hydrierung von Alkinen und Dienen eingesetzt^[4, 6] und letztlich auch erste Versuche zur Hydrierung von Oktan und 1,7-Octadien mithilfe Ni-basierter SCILL-Katalysatoren (SCILL – solid catalyst with ionic liquid layer) unternommen.^[7]

Weiterhin können durch das Zusammenwirken mehrerer Metalle neue Katalysatoreigenschaften generiert werden beziehungsweise verstärkend auf einen gewünschten Effekt wirken. So fanden *Studt et al.* durch theoretische Betrachtungen eine Ni-Zn-Legierung,^[8] mit der hohe Ethenselektivitäten in der Hydrierung von Ethin erreicht wurden. Durch die Verknüpfung von Cu, Ni und Fe entstand ein Katalysator, der ohne das Edelmetall Pd auskommt und in der Hydrierung von Ethin und Propin Anwendung fand.^[9] Dabei wirkte Cu als hydrieraktives Metall, Ni erhöhte die H₂-Verfügbarkeit auf dem Katalysator, während Fe die Rolle eines Vermittlers zwischen beiden Metallen zugeschrieben wurde. Additive oder Funktionalitäten, die zu erhöhten Alkenselektivitäten beitragen, werden besonders interessant, wenn sie eine zusätzliche Funktion übernehmen. Wie bereits für Nanopartikelstabilisatoren erwähnt,^[2-3] können auch Trägermaterialien multifunktional wirken^[10] oder maßgeschneidert für einen Syntheseprozess ausgelegt werden.^[11] Für kontinuierliche Selektivhydrierungen in der Flüssig- als auch Gasphase entwickelten *Kiwi-Minsker et al.* strukturierte Festkörperkatalysatoren (*sintered metal fiber*),^[11-12] die als Katalysatorbett eingesetzt werden können. Diese Materialien weisen neben einer hohen Selektivität zum entsprechenden Alken einen geringen Druckverlust und hohe Stabilität auf.^[13] Des

Weiteren konnten sie als Trägermaterial für ionische Flüssigkeitsphasen (SILP - supported ionic liquid phase) genutzt werden, die katalytisch aktive Spezies enthalten.^[14]

Das **Ziel der vorliegenden Arbeit** soll es sein, einen alternativen Katalysator für die Selektivhydrierung von Alkinen zu entwickeln. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf einer Maximierung der Selektivität zum semihydrierten Produkt bei entsprechend hoher Aktivität und Stabilität. Darüber hinaus sollen Materialien und Reagenzien zum Einsatz kommen, die den Anspruch einer umweltverträglichen sauberen Chemie erfüllen. Folglich sollen toxikologisch bedenkliche Verbindungen substituiert beziehungsweise deren Verwendung minimiert werden. Für die Präparation der Katalysatoren wird ein unkompliziertes Nassimprägnierverfahren angestrebt, welches für die Herstellung monometallischer und bimetallicher Trägerkatalysatoren geeignet ist, sowie Modifikationen mit ionischen Flüssigkeiten erlaubt. Als Trägermaterial fungiert ein poröses Glas (TRISOPERL, **TP**),^[15] das aufgrund seiner sphärischen Form eine erhöhte mechanische Stabilität aufweist und durch die chemische Zusammensetzung (>95% SiO₂) als unbedenklich eingestuft werden kann.

Aus der Zielstellung ergeben sich folgende Aufgaben:

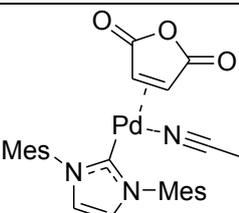
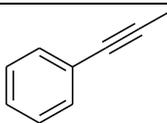
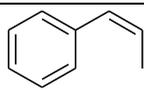
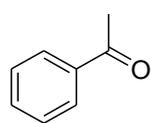
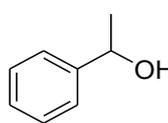
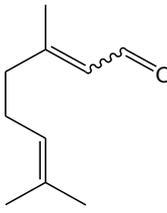
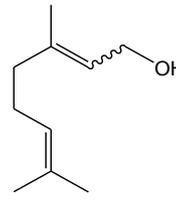
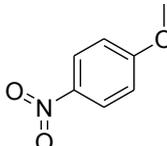
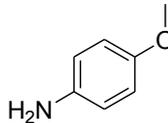
Ausgehend von einem Pd-Trägerkatalysator sollen selektivitätssteigernde Modifikationen gefunden und angewandt werden. Diese können Zweitmetalle, Additive (ionische Flüssigkeiten) oder Kombinationen aus beiden beinhalten. Für den Einsatz ionischer Flüssigkeiten soll sich das SCILL-Konzept zunutze gemacht werden, da es eine ressourcenschonende und unkomplizierte Möglichkeit der Anwendung niedrigschmelzender Salze zu sein scheint. Potenzielle Reaktionsvermittler sollen sowohl hinsichtlich ihrer physischen als auch katalytischen Charakteristika eingehend untersucht werden. Die Anwendung in der Selektivhydrierung interner als auch terminaler Alkine soll an den Modellsubstraten Diphenylacetylen (**1**) und Phenylacetylen (**2**) getestet werden.

2 Grundlagen

2.1 Katalytische Hydrierungen

Unter einer katalytischen Hydrierung versteht man im Allgemeinen eine chemische Reaktion, bei der Wasserstoff an eine ungesättigte organische Verbindung in Anwesenheit eines Katalysators addiert wird. Die Addition erfolgt dabei sequenziell durch die Übertragung jeweils eines Wasserstoffatoms, das durch homolytische Spaltung eines H₂-Moleküls generiert wird oder in Form eines Hydrids oder Protons vorliegen kann. Katalytisch aktive Metalloberflächen können genutzt werden, um die Bindung des Diwasserstoffs zu brechen, ein Prozess, der aufgrund der hohen Dissoziationsenthalpie thermisch erst bei hohen Temperaturen initiiert wird, also unter Bedingungen, bei denen die Rückreaktion, Dehydrierung, thermodynamisch bevorzugt ist. Neben der direkten Verwendung gasförmigen Wasserstoffs, bieten Donormoleküle wie sekundäre Alkohole, Ameisensäure oder Hydrazin in Verbindung mit einem entsprechenden Katalysator vor allem im Labormaßstab eine weitere Möglichkeit, um die formale Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Funktionalitäten zu realisieren (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Beispiele für Hydrierungen mit Wasserstoffdonoren

H-Donor	Katalysator	Base	Edukt	Zielprodukt	S [%]	Literatur
Ameisensäure		NEt ₃			96	[16]
2-Propanol	Ni/Fe ₃ O ₄	KOH			98	[17]
Cyclohexanol	MgO	-			90	[18]
Hydrazin	Au/TiO ₂	-			100	[19]

Neben der Möglichkeit, Proton und Hydrid aus demselben Molekül zu generieren (z.B. Hydrazin), können diese auch aus unterschiedlichen Quellen stammen. So können Alkohole und Amine durch Reduktionen aus Alkenen, Carbonylen oder Carbonsäurederivaten mithilfe komplexer (Halb)metallhydride und anschließender wässriger beziehungsweise ammoniakalischer Aufarbeitung synthetisiert werden.^[20] Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Transferhydrierung führten zu asymmetrischen Synthesen, die für die Herstellung biologisch aktiver Substrate, beispielsweise für pharmazeutische Anwendungen, von enormer Bedeutung sind.^[21] 2001 wurden *Knowles*, *Noyori* und *Sharpless* für ihre Leistungen zur Erforschung und Entwicklung chiraler Katalysatoren für Hydrierungen und Oxidationen mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.^[21a, 21c, 22] Durch den Einsatz wasserstofffreisetzender Verbindungen kann in der Regel auf druckgesicherte Apparaturen verzichtet werden, allerdings entstehen beträchtliche Mengen toxischer Abfallprodukte, die bei maßstabsvergrößerten, technischen Prozessen mit kostenintensiven Reinigungsschritten verbunden sind. Des Weiteren wird eine Produktseparation sowie die Überführung in einen kontinuierlichen Prozess aufgrund der oftmals homogenen Reaktionsführung erschwert.

In der chemischen Industrie werden daher bevorzugt feste Katalysatoren verwendet, in den meisten Fällen Übergangsmetalle oder deren Oxide, die oftmals auf einem Trägermaterial aufgebracht vorliegen. In Kombination mit molekularem Wasserstoff erhält man ein atomeffizientes und sauberes Verfahren, bei dem die Katalysatoren leicht abgetrennt und nach Reaktivierungsprozessen wieder eingesetzt werden können. Jedoch müssen solche Katalysatoren entwickelt werden, die chemo-, regio-, stereo- und unter Umständen auch enantioselektiv arbeiten, um die hohen Anforderungen an die Produktqualität auch im technischen Maßstab zu gewährleisten.

2.2 Reaktionsmechanistische Betrachtungen

2.2.1 Reaktionsmechanismen heterogen katalysierter Reaktionen

Um die mechanistischen Vorgänge einer heterogen katalysierten Reaktion zu verstehen, muss man die physiko-chemischen Aspekte der ablaufenden Teilschritte genauer betrachten. Auf die Makrokinetik, d. h. auf Wärme- und Stofftransportphänomene außerhalb des Katalysators soll in diesem Kapitel nicht weiter eingegangen werden, sodass der Blick auf Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption gerichtet wird.

Aus kinetischen Untersuchungen des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit der Konzentration der Ausgangsstoffe lassen sich Geschwindigkeitsgesetze aufstellen und die Reaktionsordnung bestimmen. Aus dieser lassen sich wiederum Reaktionsmechanismen ableiten, da Informationen über geschwindigkeitsbestimmende Schritte erhalten und somit Aussagen über die Bildung von Übergangszuständen getroffen werden können.

Grundsätzlich unterscheidet man bei heterogen katalysierten, d. h. an der Oberfläche eines festen Katalysators ablaufenden Reaktionen zweier gasförmiger Reaktanden



zwei unterschiedliche Mechanismen, die von den Adsorptionsverhältnissen der Reaktionspartner abhängen: Eley-Rideal und Langmuir-Hinshelwood.^[23]

Beim Eley-Rideal-Mechanismus wird davon ausgegangen, dass ein Reaktionspartner A auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt und direkt mit einem Molekül B aus der Gasphase reagiert, welches selbst nicht auf der Oberfläche adsorbiert ist. Nach der Reaktion zum Produkt C findet eine Desorption vom Katalysator in die Gasphase statt und die Adsorptionsstelle wird wieder für ein neues Substratmolekül A frei.

Daraus ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[C]}{dt} = r_C = k \cdot \theta_A \cdot p_B \quad (2.02).$$

Man erkennt, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes C (r_C) von dem Bedeckungsgrad der Oberfläche mit dem Molekül A (θ_A) und dem Partialdruck des Moleküls B (p_B) abhängt. Diese sehr vereinfachte Form des Geschwindigkeitsgesetzes

muss unter der Berücksichtigung, dass die reale Oberfläche eines festen Katalysators intrinsische Inhomogenitäten aufweist, wodurch spezifische Wechselwirkungen des Substrats mit der Oberfläche stattfinden und Adsorptionswärmen vom Bedeckungsgrad abhängen können, modifiziert werden. Dabei hängt der Bedeckungsgrad vom Adsorptionskoeffizienten b_A und dem Partialdruck p_A der Komponente A ab:

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A} \quad (2.03)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2.02 erhält man das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion, die nach dem Eley-Rideal-Mechanismus verläuft:

$$\frac{d[C]}{dt} = r_C = \frac{k \cdot b_A \cdot p_A \cdot p_B}{1 + b_A \cdot p_A} \quad (2.04)$$

Daraus ergibt sich, dass die Reaktionsrate in Bezug auf p_B immer nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft und die Reaktionsordnung bezogen auf p_A im Bereich zwischen 0 und 1 liegt.

Im Gegensatz dazu beschreibt der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus Reaktionen, bei denen beide Reaktionspartner zuerst auf der Oberfläche adsorbieren, bevor sie miteinander reagieren können. Dementsprechend hängt die Reaktionsrate vom Bedeckungsgrad (θ_i) beider Substrate ab:

$$\frac{d[C]}{dt} = r_C = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (2.05)$$

Die Bedeckungsgrade resultieren wiederum aus den Partialdrücken p_i und den Adsorptionskoeffizienten b_i der Reaktanden, wobei letztere zusätzlich von verschiedenen Faktoren, wie den Gleichgewichtskonstanten der Adsorption und Desorption, abhängen:

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B} \quad (2.06)$$

$$\theta_B = \frac{b_B \cdot p_B}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B} \quad (2.07)$$

Streng genommen gilt der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nur unter der Annahme, dass die Adsorptionseenthalpien für alle Adsorptionsstellen auf der Katalysatoroberfläche

gleich und unabhängig vom Bedeckungsgrad θ sind, die Adsorptionsstellen nur ein Substratmolekül gleichzeitig aufnehmen können und diese nicht miteinander wechselwirken.^[24] Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Produktkonzentration auf der Oberfläche im stationären Zustand vernachlässigbar ist, da das Produkt C nur schwach gebunden vorliegt und sofort nach seiner Bildung desorbiert.

Für das Geschwindigkeitsgesetz des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus folgt demnach:

$$\frac{d[C]}{dt} = r_C = \frac{b_A \cdot p_A \cdot b_B \cdot p_B}{(1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)^2} \quad (2.08)$$

Beide Mechanismen stellen Idealfälle kinetischen Verhaltens dar und die Übergänge sind oftmals fließend, sodass die Modellierung einer Reaktionskinetik im Einzelfall sehr viel komplexer ausfällt. Dies ergibt sich unter anderem durch die bereits genannten realen Verhältnisse auf der Katalysatoroberfläche (Inhomogenitäten) und sich daraus ergebende parallele und aufeinander folgende Teilreaktionen. Darüber hinaus gilt es zu berücksichtigen, dass im Fall von Reaktionen in fluider Phase Sorptionsgleichgewichte für weitere Komponenten des Reaktionsgemisches, beispielsweise Inertgase oder Lösungsmittel, bestehen, die im Einzelfall mit einbezogen werden müssen.

2.2.2 Reaktionsmechanistische Betrachtungen zur Alkinhydrierung

Im Bereich der heterogen katalysierten Hydrierung von Alkinen ist die Aufklärung eines molekularen Reaktionsmechanismus erschwert, da die Reaktion durch das komplexe Wechselspiel mehrerer Einflussfaktoren zustande kommt. So müssen sämtliche Aktivzentren ermittelt und deren Wirkungsweisen verstanden werden, angefangen bei metallischen Phasen, deren katalytisches Verhalten durch ihre Struktur (Plateaus, Ecken, Kanten, Defekte) aber auch durch mögliche Einschlüsse in die Gitterstruktur (α - und β -Hydridphasen) oder die Existenz kohlenstoffhaltiger Schichten bestimmt ist, bis hin zum Einfluss des Trägermaterials (Lewis-saure Zentren). Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass Teilschritte parallel oder nacheinander an verschiedenen Aktivzentren ablaufen, wobei der Katalysator während des Prozesses stetigen Veränderungen unterliegt.^[25] Von der Substratseite betrachtet, müssen thermodynamische und kinetische Mechanismen genauer unter die Lupe genommen werden. Das experimentelle

Auffinden aktiver Spezies wird dabei durch die geringe Oberflächenbedeckung aufgrund schwacher Adsorption bzw. kurzer Lebensdauer angesichts der hohen Reaktivität beeinträchtigt, währenddessen stark adsorbierte und dementsprechend leichter bestimmbare Reaktanden oft nur eine untergeordnete Rolle bei der mechanistischen Aufklärung spielen. Zu guter Letzt muss man sich in Erinnerung rufen, dass die Alkinhydrierung eine konsekutive Reaktion darstellt, bei der das gewünschte Zielprodukt selbst zum Ausgangsstoff der Folgehydrierung wird.^[25a] Um Stoffübergangsphänomene und Transportprozesse bei Reaktionen in flüssiger Phase auszuschließen, wurden mechanistische Betrachtungen zur konsekutiven Alkinhydrierung an Katalysatoroberflächen häufig an Gasphasenreaktionen durchgeführt. Da ersichtlich ist, welche Fülle an Faktoren einen Einfluss auf die Hydrierung an sich, aber vor allem auf die Selektivität ausüben, wurden in den Experimenten Substrate mit möglichst einfachen Strukturen verwendet, oftmals Ethin^[25a, 26] oder nach ähnlichem Mechanismus hydrierbare Diene wie Allen^[27] und 1,3-Butadien,^[26b, 28] um Effekte zusätzlicher Funktionalitäten vernachlässigen zu können.

Betrachtet man die Alkinhydrierung von der Adsorption des Edukts bis zur Desorption des Zielprodukts, ergeben sich aus der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, die man im Fall der Hydrierung mit einer schrittweisen Addition der einzelnen H-Atome (Horiuti-Polanyi-Mechanismus)^[29] kombinieren muss, fünf Teilschritte:

1. Adsorption der ungesättigten Spezies
2. Homolytische Wasserstoffspaltung
3. Reversible Addition des ersten H-Atoms
4. Addition des zweiten H-Atoms
5. Konkurrenz zwischen Desorption des Alkens und Folgehydrierung zum Alkan

Im Folgenden sollen diese Teilschritte genauer diskutiert werden, um Auswirkungen auf die Selektivität bzw. Aktivität zu beleuchten.

Adsorption der ungesättigten Spezies

In heterogen katalysierten Reaktionen finden die Reaktionen an bzw. auf der Oberfläche der katalytisch aktiven Komponente statt. Die Reaktionsteilnehmer müssen also mit dieser wechselwirken, bevor die eigentliche Reaktion erfolgen kann. Im Fall der (konsekutiven) Alkinhydrierung adsorbieren Alkine und Alkene kompetitiv an die Katalysatoroberfläche, wobei die Adsorptionsstärke von den jeweiligen Adsorptionsenthalpien abhängt. Die Oberflächenbedeckung der Aktivzentren mit Reaktanden ist thermodynamisch kontrolliert, wobei die Adsorption des Alkins gegenüber dem Alken an Gruppe 10 Übergangsmetalloberflächen deutlich begünstigt ist, d. h. exothermer verläuft (Tabelle 2-2).^[30] Die unerwünschte Folgehydrierung des Alkens zum Alkan kann dementsprechend unterbunden werden, allerdings führt eine sehr hohe Exothermie des Adsorptionsprozesses zu Aktivitätseinbußen. Vergleicht man die Adsorptionsenthalpien von Ethin und Ethen an den Oberflächen von Ni, Pd und Pt, spiegeln sich die Hydrieraktivitäten der Metalle wider. Ni und Pt binden die Substrate stärker als Pd und erschweren somit die H₂-Addition.

Tabelle 2-2: Adsorptionsenthalpien von Ethin und Ethen auf Gruppe 10 Übergangsmetalloberflächen

	$\Delta H_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_2)$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta H_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [kJ mol ⁻¹]	Literatur
Ni (110)	-190	-120	[30a]
Pd (111)	-136	-62	[30b]
Pt (110)	-226	-257	[30c]

Homolytische Wasserstoffspaltung

Bei der Hydrierung werden formal zwei Wasserstoffatome an die ungesättigte Bindung des Substrates addiert. Dafür müssen dementsprechend auch zwei H-Atome zur Verfügung gestellt werden, d. h. die H-H-Bindung im gasförmig eingesetzten Wasserstoff muss gespalten werden. Die hohe thermodynamische Stabilität des H₂-Moleküls, die mit der hohen Dissoziationsenthalpie von $\Delta H^0 = 434 \text{ kJ mol}^{-1}$ begründet wird, ermöglicht thermische Spaltungen in einem technischen Prozess erst oberhalb von 1000 °C. Dies ist

weder ökonomisch noch praktikabel, da viel Energie aufgewendet werden muss, sich manche Substrate in diesem Temperaturbereich zersetzen, aber vor allem Dehydrierungsprozesse initiiert werden, also die entgegengesetzte Reaktion zur gewünschten Hydrierung stattfindet. Eine Umgehung dessen kann durch die Verwendung von Katalysatoren realisiert werden. Wasserstoff erfährt aufgrund der Adsorption an der Metalloberfläche eine Bindungspolarisation, die mit einer Schwächung der Bindungsstärke einhergeht, wodurch homolytisch gespaltene Wasserstoffatome bereits bei Raumtemperatur erhalten werden können. Diese reagieren sehr schnell mit den Mehrfachbindungen der adsorbierten Substrate, sodass die Bereitstellung dieser aktiven Spezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrierung darstellt (unter der Annahme, dass Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden können). Die Bildungsgeschwindigkeit hängt stark von der H₂-Konzentration ab, die in Gasphasenreaktionen proportional zum Partialdruck ist, und in Flüssigphasenhydrierungen zusätzlich von der Henry-Konstante des Lösungsmittels bestimmt wird

$$p = k_{H(T)} \cdot c \quad (2.09).$$

Reversible Addition des ersten H-Atoms

Nachdem der Wasserstoff als aktivierte Spezies auf der Katalysatoroberfläche gebildet wurde, kann er mit der elektronenreichen Mehrfachbindung in Wechselwirkung treten. Dabei kommt es nach dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus zunächst zur Bildung einer adsorbierten halbhydrierten Spezies. Aus der Reversibilität dieses Reaktionsschritts ergeben sich über einen Abstraktions-Additions-Mechanismus Möglichkeiten der Isomerisierung. Je nach vorhandener H₂-Oberflächenkonzentration ist eine weitere Wasserstoffanlagerung oder Verschiebung der Doppelbindung durch H-Abstraktion einer benachbarten CH₂-Gruppe bevorzugt. Letztere tritt vor allem bei sehr niedrigen H₂-Partialdrücken (<0,1 MPa)^[31] an aliphatischen Alkinen auf. So entstehen bei der Hydrierung von 3-Hexin oftmals neben den gewünschten 3-Hexenen auch die 2-Hexene als Nebenprodukte.^[32] Diese Selektivitätseinbuße kann durch Erhöhung des H₂-Drucks unterbunden werden.

Bei der Hydrierung von Ethin können an dieser Stelle Oligomerisierungen initiiert werden, die zum sogenannten *Green Oil*, einer Mischung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit gerader C-Anzahl, führen. Mechanistisch wurde dieser Schritt über die Isomerisierung des Ethenylradikals zum freien Radikal postuliert,^[25a, 33] welcher mit benachbarten σ -adsorbiertem Ethin reagieren kann und so zu weiteren Ausbeuteverlusten führt. Darüber hinaus kann das Oligomeregemisch den Katalysator durch Besetzen von Aktivzentren und Einlagerung in Porenkanäle desaktivieren.

Addition des zweiten H-Atoms

Die Anlagerung eines weiteren H-Atoms erfolgt als *syn*-Addition, woraus sich eine hohe Z-Selektivität ergibt. Das entstandene Alken kann nach der Desorption durch thermische oder strahlungsinduzierte Prozesse in die thermodynamisch stabilere *E*-Form isomerisieren.

Konkurrenz zwischen Desorption des Alkens und Folgehydrierung zum Alkan

Der wohl entscheidende Teilschritt in Bezug auf die Selektivität einer konsekutiven Hydrierung ist die Unterbindung der Folgehydrierung. Da bereits gezeigt wurde, dass eine erneute Adsorption des Alkens bei gleichzeitig vorhandenem Alkin durch die stärkere Adsorption des Letzteren stark beeinträchtigt ist, kann eine Hydrierung zum Alkan nur erfolgen, nachdem das Alkin nahezu quantitativ umgesetzt wurde oder durch eine erneute H₂-Addition vor dem Desorptionsschritt. Anders ausgedrückt, erhält man eine hohe Selektivität zum Alken, wenn dieses nach der Bildung gezwungen ist, die Katalysatoroberfläche zu verlassen. Dies kann beispielsweise durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (siehe *Kapitel 2.3.6*) oder der Raumgeschwindigkeit erfolgen.^[34]

2.3 Einflussfaktoren des (Hydrier-)katalysators auf die Aktivität und Selektivität zum Alken

Aus dem Reaktionsmechanismus lassen sich Schlussfolgerungen für eine gezielte Selektivitätssteigerung zum Alken ableiten, doch wie können diese Erkenntnisse auf die Herstellung eines geeigneten Katalysators angewendet werden? Die Möglichkeiten reichen von Katalysatormodifikationen bei der Präparation, der Zugabe von Additiven zur Reaktionsmischung bis hin zur Optimierung der Reaktionsbedingungen in Bezug auf den Wasserstoff(partial)druck $p(\text{H}_2)$, die Temperatur T oder die Wahl des Lösungsmittels. Der Einfluss der unterschiedlichen Faktoren auf die Selektivität und Aktivität sinkt im Allgemeinen wie folgt:^[31]

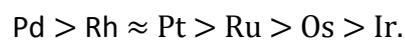
Katalysator > Reaktionsmedium > Reaktionsbedingungen.

2.3.1 Metallauswahl

Bei der Auswahl eines katalytisch aktiven Metalls für eine Hydrierung spielen im Wesentlichen zwei Faktoren eine entscheidende Rolle: die Fähigkeit zur Spaltung des molekular vorhandenen Wasserstoffs in seine Atome und die Möglichkeit zur Adsorption des Substrates. Beide haben direkten Einfluss auf die Aktivität, da bei einer starken Adsorption des Substrats, im Sinne einer vollständigen Bedeckung der Katalysatoroberfläche, die Bereitstellung von atomarem Wasserstoff den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Andererseits bestimmt die Stärke der Adsorption die Übertragung des Wasserstoffs auf die ungesättigte Bindung. Bei zu hohen Bindungskräften zwischen dem Metall und dem Substrat wird eine Schwächung der Koordination durch Insertion eines H-Atoms deutlich erschwert, währenddessen eine zu schwache Adsorption verhindert, dass das Substrat mit dem Reduktionsmittel zusammentrifft. Für Selektivhydrierungen bestimmt zudem die Art der Koordination die Selektivität. Beispielsweise können α,β -ungesättigte Aldehyde je nach Metall sowohl über das π -System der C-C-Doppelbindung als auch das der C-O-Bindung koordinieren, was zu einer bevorzugten Reduktion der jeweiligen Funktionalität führt.^[35] Im Bereich der Alkinhydrierung ist bekannt, dass die geringere Aktivität von Ni im Vergleich zu Pd aufgrund der unterschiedlichen Koordination der Dreifachbindung an der

Metalloberfläche zustande kommt.^[36] Ni adsorbiert Ethin im Gegensatz zu Pd über vier Atome (Pd über drei), wodurch eine stärkere Adsorption stattfindet, die zu Aktivitätseinbußen führt. Auch werden die hohen Selektivitäten nicht erreicht, da die Alkenhydrierung an Ni-Oberflächen bevorzugt ist. Ähnliches gilt für Pt, welches Olefine stärker als Pd bindet, wodurch eine vermehrte Alkanbildung zu beobachten ist.^[37]

Untersuchungen der Edelmetalle der 8. bis 10. Nebengruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) zur Selektivhydrierung doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Ethin, Allen, Butadien) zu den entsprechenden Alkenen ergaben Selektivitäten in folgender Reihenfolge:^[38]



Eine Erklärung dafür wurde versucht, mithilfe von Deuteriumaustausch/-additionsreaktionen zu finden. Demnach findet eine Konkurrenz zwischen der Dehydrierung adsorbierter Alkylspezies und Wasserstoffaddition statt, wobei eine höhere Tendenz zur Dehydrierung die Alkenselektivität erhöht.

In Bezug auf die Selektivität zu den Alkenen bei gleichzeitig hoher Aktivität sticht Pd heraus, da es eine deutlich größere Affinität zur Adsorption von Alkinen im Vergleich zu Alkenen^[30b] (Tabelle 2-2) und womöglich einen Selektivitätsvorteil durch unterschiedliche Bindungsmöglichkeiten an differenzierten Aktivzentren aufweist.^[39]

2.3.2 Trägermaterial

Im Bereich der heterogenen Katalyse ermöglichen sogenannte Trägermaterialien vor allem eine effizientere Verteilung der oftmals teuren Aktivkomponente. Damit sich ein Stoff als Trägermaterial eignet, muss er bestimmte Stoffeigenschaften aufweisen: eine große spezifische Oberfläche, die Fähigkeit zur Aufnahme und Bindung der katalytisch aktiven Spezies, chemische und mechanische Stabilität sowie Temperaturbeständigkeit.

Die Aufgabe des Trägermaterials besteht in der Erzeugung einer großen aktiven Oberfläche, wodurch die Möglichkeit eröffnet wird, die Menge an katalytisch aktiver Komponente zu minimieren. Das heißt, es soll eine hohe Dispersion ermöglicht, die gebildeten Metallnanopartikel auf der Oberfläche stabilisiert und vor temperaturbedingten Sinterungsprozessen geschützt werden. Oftmals werden hierfür

poröse Stoffe wie Aktivkohle, Al₂O₃ oder Kieselgele verwendet, aber auch natürliche oder synthetische Polymere.

In der Regel sind die Trägermaterialien chemisch inert, allerdings können bestimmte Stoffe durch ihre Säure-Base- oder Redoxeigenschaften Einfluss auf den Reaktionsverlauf nehmen. Beispielsweise können Ceroxide und Cermischoxide (Ce_xM_{1-x}O_y) als feste Sauerstoffaustauscher dienen,^[40] die oberhalb von 350 °C eine Sauerstoffspeicherung und -abgabe über das Redoxsystem Ce³⁺ / Ce⁴⁺ + e⁻ ermöglichen.

Neben den Stoffeigenschaften spielt die Morphologie des Trägermaterials eine große Rolle bei dessen Auswahl. Poröse Stoffe besitzen gewöhnlich eine große spezifische Oberfläche, wodurch eine entsprechend hohe Aktivität generiert und die Stabilität der oberflächlich gebundenen Metallnanopartikel erhöht werden kann. Allerdings wird der Stofftransport mit kleiner werdendem Porenradius behindert, wodurch sich die Konzentration an gebildetem Alken in der Mikroumgebung erhöhen und die entsprechende Selektivität sinken kann. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Trägerkatalysatoren ist die Möglichkeit, sie je nach Betriebsart und Reaktortyp maßzuschneidern. So können kleine Partikel für Wirbelschichtreaktoren oder Rührkessel, aber auch größere Pellets bis hin zu Monolithen gefertigt werden.

2.3.3 Metalldispersion und Verteilung auf dem Trägermaterial

Die Metallverteilung auf dem Trägermaterial bestimmt die Generierung von Aktivzentren. Da es sich bei heterogenen Katalysen um Reaktionen an Oberflächen handelt, ist ein hoher Dispersionsgrad wünschenswert. Dieser ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der Oberflächenatome zur Gesamtanzahl der Atome in einem Metallpartikel^[41]

$$\text{Dispersionsgrad} = \frac{N_{\text{Oberflächenatome}}}{N_{\text{Gesamtatome}}} \quad (2.10).$$

Präparativ ist die Feinverteilung der Aktivkomponente von mehreren Faktoren abhängig, wie der Auswahl des Metallprecursors, der Herstellungsmethode sowie der Aktivierungsart (Calcinierung, Reduktion).

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aktivität von der Partikelgröße haben gezeigt, dass sich diese proportional zum Dispersionsgrad verhält, solange Stofftransportlimitierungen keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Dieses Prinzip wird bei der Verwendung von Nanopartikeln in Lösung ausgenutzt, da diese eine deutlich größere spezifische Oberfläche als konventionelle Vollkatalysatoren aufweisen. Im Falle von Palladium ist zudem die Bildung der selektivitätssenkenden β -Hydridphase an kleineren Partikeln erschwert.^[42] Weiterhin wurde beobachtet, dass sich die Adsorptionenthalpien für H_2 und CO unabhängig von der Partikelgröße verhalten, solange diese nicht kleiner als 3 nm sind.^[43] Unterhalb dieses Wertes ist ein starker Anstieg von ΔH_{ads} mit abnehmender Partikelgröße zu verzeichnen. Dies geht mit sinkenden Aktivitäten einher, da sich die Morphologie auf Kosten aktiverer (111)-Terrassen verändert und vermehrt zu stärker bindenden Ecken und Kanten führt. Obwohl diese deutlich inaktiver sind, erfolgt an den Ecken eine vermehrte Folgehydrierung zum Alkan, da das Alken stärker adsorbiert wird und somit für eine erneute H_2 -Addition zur Verfügung steht.^[2]

Neben der Partikelgröße spielt auch die Verteilung auf dem Trägermaterial eine große Rolle. So können sich die Aktivzentren vermehrt in den Poren oder auf der äußeren Oberfläche befinden, wobei bei einer Gleichverteilung über den gesamten Träger der Stofftransport zunehmend an Einfluss auf die Selektivität gewinnt.

2.3.4 Modifikatoren

In der Selektivhydrierung von Alkinen werden Modifikatoren verwendet, die die Folgehydrierung zum Alkan unterbinden sollen, womit im Allgemeinen eine Desaktivierung des Katalysators verbunden ist. In der Praxis gelingt dies mittels verschiedener Konzepte. So können organische Substanzen zur Reaktionsmischung gegeben werden, die über stark koordinierende Schwefel- oder Stickstoffeinheiten mit den Aktivzentren wechselwirken. Die demzufolge auftretende Konkurrenz mit dem Substrat kann zu einer Verhinderung der Adsorption und somit zur Unterdrückung der eigentlichen Reaktion führen, vergleichbar mit der kompetitiven Inhibierung bei Enzymen. Zweitmetalle können gleich mehrfach Einfluss auf die Aktivzentren ausüben: Sie können sterisch blockieren, durch die Bildung von intermetallischen Verbindungen zu einer Ausdünnung der katalytisch aktiven Atome in den Metallnanopartikeln führen, und somit

die elektronische Struktur beeinflussen. Dadurch wird mitunter die Differenz der Adsorptionsstärken zwischen Alkin und Alken beeinflusst, es können aber auch die Aktivierungsenergien erhöht oder der Frequenzfaktor herabgesetzt werden. Oftmals führt ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren zu einer hohen Selektivität, wobei sich eine Rückführung auf einen isolierten Mechanismus als schwierig erweist.

2.3.5 Reaktionsmedium

Hydrierungen können in der Gasphase oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. Während die Ausgangsstoffe im gasförmigen Zustand „frei“ vorliegen, finden bei Verwendung eines Lösungsmittels Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden und diesem statt, die sowohl Einfluss auf die jeweiligen Konzentrationen an den Aktivzentren als auch den Katalysator selbst haben. Genauere Betrachtungen dieser werden im *Kapitel 2.4* beschrieben.

2.3.6 Reaktionsbedingungen

Der Verlauf einer Reaktion wird durch ihre Thermodynamik und Kinetik bestimmt. Daher sind die vorherrschenden Reaktionsbedingungen entscheidende Faktoren, die bei parallel oder konsekutiv stattfindenden Reaktionspfaden, Einfluss auf die Aktivität und Selektivität nehmen.

Die Temperatur kann im Fall der Selektivhydrierung von Alkinen, einen direkten Einfluss auf die Reaktion ausüben. Da die Aktivierungsenergie der Hydrierung des Ethins etwas größer als die des Ethens ist (für Pd etwa $50-60 \text{ kJ mol}^{-1}$), kann ein Temperaturanstieg das Verhältnis der Reaktionsraten zugunsten der Alkinhydrierung verschieben. Weiterhin wird neben der Reaktionsrate der Oberflächenreaktion auch die Diffusion beschleunigt. Dies erhöht wiederum die Desorptionsrate und verstärkt den Abtransport von Alkenen aus den Poren, wodurch eine Folgehydrierung unterbunden werden kann. Allerdings wurden je nach Art des Katalysators, des Reaktors sowie der Betriebsart gegensätzliche Abhängigkeiten der Selektivität von der Reaktionstemperatur gefunden.^[44] Ferner hat die Temperatur in der Flüssigphasenhydrierung Einfluss auf die Lösungsmiteigenschaften wie Viskosität oder H_2 -Löslichkeit. Somit wird der Stofftransport zusätzlich beeinflusst und

im Wechselspiel mit dem angelegten Wasserstoffdruck die Verfügbarkeit des Reduktionsmittels geregelt. Eine Erhöhung des H_2 -Partialdrucks kann zu einem verbesserten Stofftransport in die Poren führen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund einer höheren Konzentration an den Aktivzentren steigt. Andererseits kann es hierdurch auch zur Bildung von β -Hydridphasen kommen, die durch im Metall gelösten H_2 zu einer erhöhten Alkanbildung und somit zu Selektivitätseinbußen führt (siehe *Kapitel 2.3.7*).

2.3.7 Hydridische und kohlenstoffhaltige Schichten

Während der Hydrierung steht der Katalysator, speziell das Aktivmetall, in Wechselwirkung mit den Substraten, dem Reduktionsmittel und gegebenenfalls einem Lösungsmittel und weiteren Additiven. Da sich H_2 in vielen Metallen exotherm löst, wobei Pd die höchste Absorptionsfähigkeit aufweist, und sich bei allen Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen an festen Katalysatoren kohlenstoffhaltige Ablagerungen bilden, müssen diese Veränderungen während der Reaktion untersucht und für einen möglichen molekularen Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden.^[45] Die Wirkung der einzelnen Einschlüsse oder Ablagerungen sowie deren Zusammenspiel wird konträr diskutiert, da die Interpretation experimenteller als auch berechneter Ergebnisse, ohne geeignete in-situ Analysen der Katalysatorzusammensetzung, nur spekulativ erfolgen kann. Andererseits sind die betrachteten Reaktionsbedingungen der in-situ Methoden oftmals weit außerhalb derer real durchgeführter Hydrierungen.

An dieser Stelle soll auf einige Ansichten eingegangen werden, ohne eine Wertung vorzunehmen. Es soll stattdessen gezeigt werden, welche Schwierigkeiten noch immer bei der Suche nach einem Reaktionsmechanismus bestehen.

Hydridphasen und absorbierte H_2 -Spezies

Von den, für die Hydrierung verwendeten, Gruppe 10 Übergangsmetallen sind Hydridphasen für Ni und Pd bekannt. Pt löst nur geringe Mengen H_2 , sodass entsprechende Hydridphasen erst bei sehr hohen H_2 -Partialdrücken vermutet werden.^[46] Pd wurde am intensivsten untersucht, da es in der Lage ist, bereits bei geringen H_2 -

Partialdrücken die β -Hydridphase (β -PdH_x mit $0,6 < x \leq 1,0$) zu bilden. Neben der Oberflächenadsorption kann Wasserstoff die Oktaederlücken des Palladiumgitters besetzen, wodurch das Kristallgitter mit zunehmendem H-Anteil aufgeweitet wird und bei einem H:Pd-Verhältnis von 1 zur NaCl-Struktur übergeht.^[47] Diese strukturellen Veränderungen führen zu Veränderungen der katalytischen Eigenschaften und durch das dynamische Gleichgewicht zwischen sorbierten Wasserstoffspezies auf der Pd-Oberfläche und im Metallgitter während der Hydrierung, wird die Verfügbarkeit des Reduktionsmittels beeinflusst. Weiterhin können Phasenübergänge zwischen α -PdH_x ($0,03 < x \leq 0,1$) und β -PdH_x stattfinden, die einen kritischen Punkt bei $T_c = 568$ K und $p(\text{H}_2)_c = 2,01$ MPa vermuten lassen, über dem nur eine Phase mit der Zusammensetzung PdH_{0,27} existiert.^[48]

Mithilfe einer Kombination aus Röntgendiffraktometrie-Kamera und Durchflussreaktor konnten *Borodzinski und Janko* derartige Phasenübergänge unter Hydrierbedingungen untersuchen.^[49] Durch Variation der Temperatur zwischen 301 und 331 K bei konstantem Druck wurde eine Transformation des β -PdH_x in die α -Phase beobachtet, die zu einem schlagartigen Selektivitätsanstieg von 40 auf über 90% führte. Weiterhin wurde gefunden, dass feinverteilte Pd-Partikel in der Größenordnung weniger Nanometer eine geringere Tendenz zur Ausbildung der β -Phase aufweisen.^[42e] *Doyle et al.* untersuchten ebenfalls das katalytische Verhalten in Abhängigkeit der Partikelgröße, allerdings nutzten sie hierfür temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente in ultrahohem Vakuum.^[50] Sie beobachteten, dass Dehydrierungen und H-D-Austauschreaktionen sowohl an Einzelkristallen als auch Nanopartikeln stattfinden, die Alkenhydrierung allerdings nur an letztgenannten erfolgt. Für dieses abweichende Verhalten machten sie schwach gebundene H₂-Spezies verantwortlich, welche sich im Fall der Nanopartikel in oberflächennahen Schichten befinden und somit für eine Reaktion zur Verfügung stehen, während sie bei größeren Kristallen bis in tiefere Kernschichten absorbieren und sich somit der Reaktion entziehen. Gleichzeitig fügten sie jedoch hinzu, dass unter realen Bedingungen die Möglichkeit der Alkenhydrierung, also der ungewollten Folgehydrierung, auch an Pd-Kristallen besteht, da aufgrund des höheren Drucks auch eine größere Verfügbarkeit oberflächennaher H₂-Spezies gegeben ist. Durch die Kombination von ¹H-(¹⁵N, α)¹²C Nuclear Reaction Analysis (NRA) um Tiefenprofile der dissoziativ adsorbierten/absorbierten H-Konzentration im Palladium zu erhalten und *Transient*

Molecular Beam Reactivity Measurements im ultrahohen Vakuum konnte erstmals ein experimenteller Hinweis für die Notwendigkeit adsorbierter H-Spezies für die Alkenhydrierung erbracht werden.^[51] Eine weitere Methode zur quantitativen Bestimmung des gelösten Wasserstoffs im Palladium, die *Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA)*, wurde von *Teschner et al.* genutzt, um zeigen zu können, dass keine Abhängigkeit zwischen der H-Menge in den Kernschichten der Pd-Partikel und der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Propin vorhanden ist.^[52] Vielmehr sehen sie die Annahme bestätigt, dass die unselektive Hydrierung, d. h. die erhöhte Alkanbildung, eine entsprechend hohe Konzentration an oberflächennah adsorbierter H-Spezies bedarf. Ähnliches konnte für die Hydrierung von CH_3 -Spezies und Ethen an Nickel beobachtet werden.^[53]

Kohlenstoffhaltige Ablagerungen und gelöste Spezies

Auf der Metalloberfläche adsorbierte Kohlenwasserstoffe werden mit steigender Temperatur stetig dehydriert, womit eine stärkere Bindung zum Metall und bei weiterer Temperaturerhöhung auch C-C-Bindungsbrüche einhergehen. In der Ethinhydrierung wurden je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Spezies postuliert beziehungsweise auf der Metalloberfläche nachgewiesen. Dazu gehören π - und di- σ -gebundenes Ethin, Acetylid, Ethylidin, Ethyliden, Vinyliden Vinyl, Hydro-Oligomere sowie amorphe Kohlenstoffablagerungen und Graphit.^[25a] Ähnlich wie Wasserstoff, können auch Kohlenstoffatome Oktaederlücken im Palladiumgitter besetzen und feste Lösungen PdC_x mit $0 < x < 0,13$ bilden.^[25a, 54] Für Pt konnte hingegen nur eine sehr geringe Absorptionsfähigkeit von Kohlenstoff beobachtet werden. Erst bei 1700 °C lösten sich 0,02 Ma% in dem Metall.^[55]

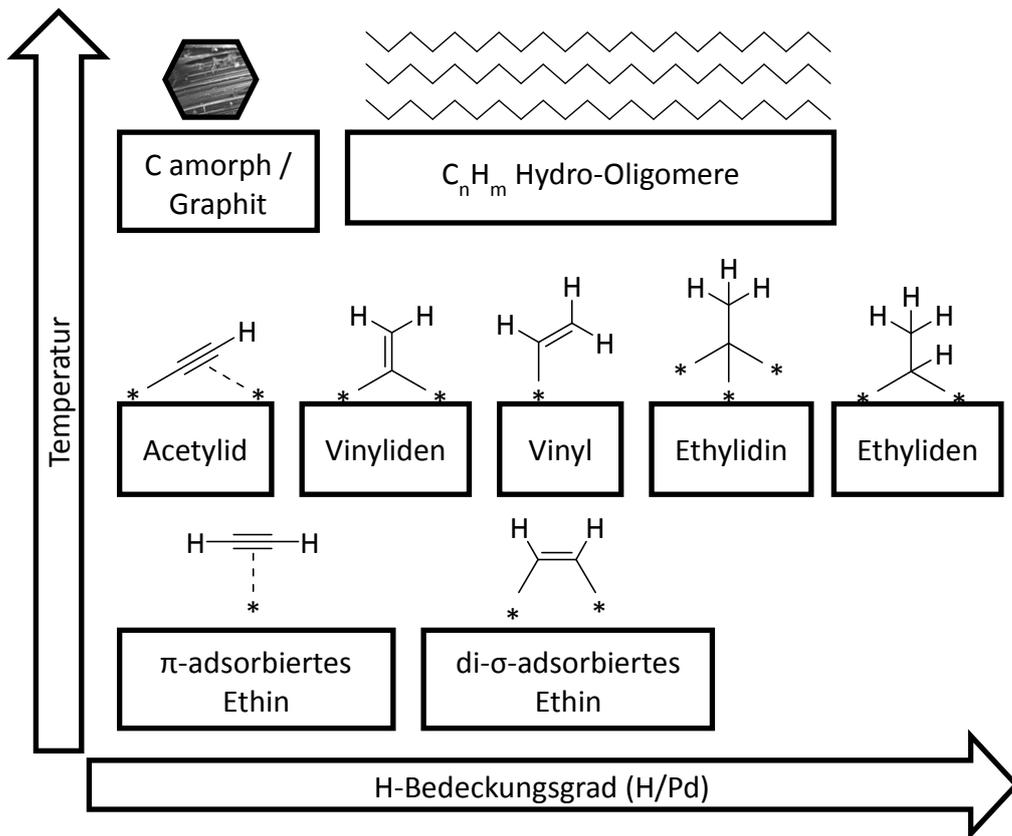


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der kohlenstoffhaltigen Spezies, die auf Pd-Oberflächen bei der Chemisorption, Zersetzung und Hydrierung von Ethin und Ethen nachgewiesen werden konnten (nach *Borodzinski und Bond*).^[25a]

Die Wirkungsweise der Kohlenstoffablagerungen (Abbildung 2-1) wird in der Literatur kontrovers diskutiert, da einige Autoren von vergiftenden, andere von reaktionsfördernden Erscheinungen berichteten. Folgende Annahmen wurden dabei vertreten: a) Kohlenstoffrückstände wirken als unselektive Katalysatorgifte,^[56] b) die Reaktion findet auf Schichten statt, die aus fragmentierten Kohlenwasserstoffen gebildet wurden,^[57] c) die Metalloberfläche wird durch sehr stark gebundene Kohlenwasserstoffspezies neu strukturiert, wodurch sich erst die eigentlichen aktiven Zentren ausbilden,^[25a, 39, 58] und d) die H_2 -Übertragung erfolgt über einen Transfermechanismus von adsorbierten Kohlenwasserstofffragmenten auf das Alkin.^[25b, 57b, 58b, 59]

An Pt-Einkristallen durchgeführte Untersuchungen kohlenstoffhaltiger Ablagerungen zeigten, neben der vorwiegend unselektiven Blockierung katalytisch aktiver Zentren, dass diese in der Lage sind, als H-Speicher zu fungieren und H-Austauschreaktionen mit

Substratmolekülen einzugehen. Des Weiteren stellen diese Rückstände Desorptionsstellen für Produktmoleküle zur Verfügung.^[56] Die Idee, dass die H-Übertragung nicht aus gasförmigem H₂ als Donormolekül, sondern vielmehr durch einen Transfermechanismus von adsorbierten C₂H_x-Fragmenten auf das entsprechende Substrat verläuft, wurde bereits 1976 von *Thomson* und *Webb* als allgemeiner Mechanismus der Hydrierung vorgeschlagen.^[57b] Demnach findet zu Beginn der Reaktion eine Eigenvergiftung des Katalysators statt, die bei Vorhandensein von H₂ im Reaktionsgemisch zu einer Fortführung der Reaktion und den beobachteten Kinetiken im stationären Zustand führen. Dadurch kann es zur Ausbildung neuer Aktivzentren sowie zur Freisetzung hydrieraktiver H-Spezies kommen, womit Reaktionsbeschleunigungen nach einer Anfangsphase erklärt werden konnten.^[60] Ähnliche Erklärungen wurden für Beobachtungen an unterschiedlichen Metallen gefunden. Nach *Sarkany et al.* wird der durch dehydrierenden C-C-Bindungsbruch freiwerdende Wasserstoff sofort zur Hydrierung des eigentlichen Substrats genutzt, wobei durch DRIFT-Messungen eine Trägerbeteiligung der Ausbildung kohlenstoffhaltiger Schichten nachgewiesen wurde.^[28a] Wasserstoffreichen Kohlenstoffablagerungen wurde an Cu/SiO₂ eine aktivierende Wirkung nachgesagt,^[59] während auf einer Co-Folie zwei unterschiedliche Kohlenstoffspezies nachgewiesen wurden, die durch Oberflächenneuordnung und sterische Hinderung deaktivierend wirken, aber gleichzeitig auch als H₂-Reservoir zur Verfügung stehen.^[58b] *Jackson et al.* konnten zeigen, dass durch die Kohlenstoffschicht die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion sinkt, allerdings die spezifische Aktivität pro Aktivzentrum steigt, was sie mit einer effektiveren H-Übertragung aus der Ablagerung im Vergleich zum Metall begründeten.^[25b] Mo-Einkristalle mit sieben Monolagen kohlenstoffhaltiger Ablagerungen waren ebenfalls hydrieraktiv, wodurch die Frage nach dem Ort der Reaktion in den Fokus gelang.^[61] Ungeklärt blieb, ob H₂ und/oder Ethylen durch die Schichten zum Metall diffundieren können oder die Hydrierung auf dem Überzug stattfindet.

Einen anderen Erklärungsansatz für die hohen Selektivitäten von Pd-Katalysatoren in der Ethinhydrierung lieferten *Borodzinski* und *Cybulski*.^[25a, 39] Demnach findet zu Beginn der Reaktion eine Neustrukturierung der Oberfläche statt, wodurch es zur Bildung differenzierender Aktivzentren für die Hydrierung des Ethins (A-Sites) beziehungsweise des Ethens (E-Sites) kommt. Erstere sind kleine Inseln, die nur durch eine perpendikuläre

di- σ -Adsorption zugänglich sind und somit einen nicht-kompetitiven Reaktionspfad eröffnen, während letztgenannte größere Cluster darstellen, die unselektiv sowohl Ethin als auch Ethen aufnehmen können. Interne Alkine können dementsprechend an den A-Sites nicht beziehungsweise nur langsam hydriert werden. Weiterhin postulierten sie, dass Ethin an diesen Aktivzentren bevorzugt über die π -Bindung adsorbiert und dadurch als irreversibel gebundenes Katalysatorgift fungiert. Nach *Houzvicka et al.* sind die Kohlenstoffablagerungen weniger aktiv oder inaktiv, können aber die Selektivität zum Alken erhöhen, indem sie kleinere Metallcluster generieren, die zu einer schwächeren Adsorption des Alkins und infolgedessen einer verminderten Folgehydrierung führen.^[58a] Im Ultrahochvakuum durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass für die Hydrierung schwach gebundene H_2 -Spezies notwendig sind.^[51] Diese werden durch Kohlenstoffschichten begünstigt gebildet und können zu einer langanhaltenden Hydrieraktivität führen.

2.4 Flüssigphasenhydrierung

Alkine mit einer C-Anzahl >3 liegen unter Standardbedingungen (273,15 K; 10^5 Pa)^[62] nicht mehr im gasförmigen Aggregatzustand vor. Lösungsmittel können eingesetzt werden, um feste Edukte zu lösen, flüssige (und feste) Substrate durch Solvatisierungen zu aktivieren, entstehende Wärme in exothermen Reaktionen abzuführen oder genaue Substratkonzentrationen einzustellen, um nur einige Gründe für deren Verwendung zu nennen.^[63] Wie ändern sich nun die Verhältnisse im Dreiphasensystem aus festem Katalysator, gasförmigem H_2 und in Lösung vorliegendem Substrat? Die Vorgänge an der Metalloberfläche sollten nach denselben Mechanismen verlaufen, wie sie für die Gasphasenreaktion erkannt wurden.^[64] Allerdings können aufgrund der zusätzlichen Phase, die als Vermittler zwischen dem gasförmigen Reduktionsmittel und dem festen Katalysator fungiert, veränderte Bedingungen vorliegen.

Welche Einflussfaktoren ergänzen die bereits beschriebenen beim Arbeiten in der Flüssigphase?

Die Verfügbarkeit der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche wird durch das Lösungsmittel bestimmt. Während in Gasphasenreaktionen die Partialdrücke des Substrats und des Wasserstoffs, die Zusammensetzung am Katalysator bestimmen,

wodurch von einer oberflächenkontrollierten Reaktion ausgegangen werden kann, d. h. eine direkte Proportionalität zwischen der Katalysatormasse und der Reaktionsrate besteht, muss dies in der Flüssigphase keineswegs der Fall sein.^[65] Die Konzentration an gasförmiger Komponente in Lösung hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: a) der Löslichkeit im entsprechenden Lösungsmittel und b) stofftransportlimitierenden Effekten an den Phasengrenzen. Der erste Effekt wird durch das Henry-Gesetz beschrieben (Gleichung 2.09), aus dem eine Proportionalität mithilfe des Henry-Koeffizienten zwischen der Konzentration in Lösung und dem äußeren Partialdruck ersichtlich wird. Erhöht man den H₂-Partialdruck über der Reaktionslösung, sollte auch dessen Konzentration in der Lösung steigen. Der Proportionalitätsfaktor $k_H(T)$ ist zusätzlich von der Temperatur abhängig, die dementsprechend mit beachtet werden muss.

Die Transportlimitierungen an der Dreiphasengrenze können durch Mischoperationen wie Rühren, Schütteln oder dem Arbeiten im Ultraschallfeld überwunden werden. Hier beobachtet man bei niedrigen Frequenzen eine starke Abhängigkeit der Reaktionsrate, die bei stetiger Erhöhung in einem Plateau mündet, fortan also keine Stofftransportlimitierungen mehr auftreten.^[65] Weiterhin wird der Stofftransport durch die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst, wodurch es zu einem Konzentrationsgefälle zwischen der Mikroumgebung innerhalb eines porösen Katalysators und der Umgebungslösung kommen kann. Dieses kann einen starken Einfluss auf die Selektivität ausüben, da eine Anreicherung mit partiell hydriertem Produkt in den Poren stattfinden und zu vermehrten Folgehydrierungen führen kann.

Weiterhin beeinflussen thermodynamische Effekte die Reaktion. Neben ihrer Funktion als Wärmeüberträger sowohl zur Bereitstellung von Aktivierungsenergien als auch zur Regulierung exothermer Prozesse, können Lösungsmittelmoleküle mit dem Katalysator interagieren. Elektronenreiche Gruppen können beispielsweise am Metallzentrum koordinieren und mit dem Substrat um Adsorptionsstellen konkurrieren. Auch ist bekannt, dass polare Lösungsmittel die Adsorption unpolarer Substrate begünstigen und umgekehrt.^[66] So wird Aceton bei Anwesenheit von Cyclohexen in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugt hydriert, während letzteres in polarem Reaktionsmedium gezielt zur Reaktion gebracht werden kann. Den Einfluss des Lösungsmittels auf die Selektivität machten sich *Hou et al.* bei der Selektivhydrierung von Ethin zunutze. Sie

verwendeten *N*-Methyl-2-pyrrolidon als selektive Phase, in der sich Ethin gut, aber das Zielprodukt Ethen nur schwach löst, um Selektivitäten von 96% bei einem Ethinumsatz von 96% zu erreichen.^[67]

Untersuchungen der Citralhydrierung in acht unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigten einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten, allerdings konnte kein Zusammenhang zwischen der spezifischen Aktivität und der Dielektrizitätskonstante sowie der permanenten Dipolmomente festgestellt werden.^[68] Unter Verwendung von *n*-Heptan in der Selektivhydrierung von Ethin konnte die Katalysatorstabilität verbessert werden, da während der Reaktion gebildete Oligomere (*Green Oil*) aus den Poren des eingesetzten Monolithen entfernt wurden.^[69]

2.5 Selektivkatalysatoren am Beispiel des Lindlar-Katalysators

Der wohl bekannteste Katalysator für die gezielte Hydrierung von C-C-Dreifachbindungen zu C-C-Doppelbindungen in der Flüssigphase ist der 1952 von *H. Lindlar* beschriebene sogenannte „Lindlar-Katalysator“, bei dem Pd auf CaCO₃ aufgebracht und mit Pb und Chinolin soweit desaktiviert wird, dass eine Folgehydrierung der Alkene unterdrückt werden konnte.^[70] Zudem wird Wasserstoff ausschließlich als *syn*-Addition übertragen, was die Bildung des *Z*-Alkens zur Folge hat.

Die hohe Selektivität wird durch das Zusammenwirken mehrerer Faktoren beeinflusst, die bereits im *Kapitel 2.3* beschrieben wurden. Allerdings ist die Wirkungsweise der einzelnen Komponenten, auch aufgrund der nicht eindeutig bekannten Zusammensetzung der Pd-Pb-Verbindung, noch nicht vollständig geklärt. Die Metallpartikel liegen mit einer typischerweise geringen Dispersion von <10% (Gleichung 2.10) auf einem nichtporösen Trägermaterial vor, durch welches Stofftransportlimitierungen in der Mikroumgebung der Aktivzentren ausgeschlossen werden können.

Dem Zweitmetall werden mehrere Funktionen zugeschrieben.^[71] DFT-Untersuchungen ergaben, dass Aktivzentren sterisch blockiert werden, an denen eine H₂-Adsorption erfolgen könnte, wodurch, neben einer geringeren Verfügbarkeit des Reduktionsmittels, die Ausbildung von Hydridphasen weniger bevorzugt stattfindet. Weiterhin werden die Pd-Atome durch das Zweitmetall voneinander isoliert und eine bevorzugte Adsorption

des Alkins im Vergleich zum Alken erreicht. Mit diesen Wirkmechanismen wurde versucht, eine Erklärung für die hohen Selektivitäten von >95% zu finden. Die Schwierigkeiten der computergestützten Untersuchungen liegen beim Lindlar-Katalysator insbesondere in der bereits angesprochenen, unklaren Zusammensetzung der Metallverbindung, auf der die theoretischen Betrachtungen beruhen. Vergleichende H₂-Adsorptionsstudien einer Pd-Pb-Legierung mit dem Lindlar-Katalysator zeigten unterschiedliche Wechselwirkungen^[72] und auch spektroskopische Analysen industriell gefertigter Lindlar-Katalysatoren ergaben keine eindeutige Erklärung.^[73] Es wurden jedoch mindestens sieben unterschiedliche feste Phasen erkannt, aus denen der Katalysator aufgebaut ist: Calcit und Aragonit als Trägermaterial, eine kristalline Schicht aus Calciumcarbonathydroxid, Bleicarbonat, mindestens eine metallische Pb-Spezies sowie eine weitere Pb-Verbindung und wenigstens zwei Pd-Spezies in der Oxidationsstufe null (Pd + O und Pd oder PdH). Diese Komplexität erschwert das Auffinden der Ursachen der hohen Alkenselektivität. Aufgrund von Vergleichen der Valenzbandspektren der separaten Metalle Pd und Pb als auch des Lindlar-Katalysators mit den Adsorptionseigenschaften in Bezug auf CO und H₂ konnten keine Wechselwirkungen der Metalle miteinander festgestellt werden. Da diese aber für Veränderungen der elektronischen Eigenschaften notwendig sind, die wiederum das Adsorptionsverhalten in Bezug auf die Substrate beeinflussen, wurde eine bevorzugte Koordination der Dreifach- im Vergleich zur Doppelbindung als mögliche Ursache für eine verstärkte Unterdrückung der Folgehydrierung ausgeschlossen. Es wurde im Einklang mit den Untersuchungen vermutet, dass die beobachtete Selektivitätssteigerung ein Resultat der sterischen Blockierung der sogenannten E-Sites, nach dem kinetischen Modell differenzierender Aktivzentren,^[25a, 39] darstellt. Diese aktiveren, aber auch weniger selektiven Adsorptionsstellen sind demnach für den Großteil der ungewollten Folgereaktion verantwortlich. Die Ursache der Selektivitätssteigerung durch die Zugabe des Zweitmetalls Pb wird in einer effektiven Behinderung des unerwünschten Reaktionspfades gesehen. Es ist anzunehmen, dass Pb bevorzugt an den größeren Pd-Ensembles (E-Sites) koordiniert und somit unselektive Aktivzentren blockiert, jedoch konnte kein quantitativer Zusammenhang zwischen dem katalytischen Verhalten und der Abwesenheit von spezifischen Pd-Zentren einerseits und der Abwesenheit von Pb andererseits festgestellt werden.^[73]

Zusätzlich wird oftmals der benzokondensierte Heteroaromat Chinolin als deaktivierendes Additiv zur Reaktionsmischung gegeben. Dieser adsorbiert bevorzugt planar über sieben Pd-Atome an die Katalysatoroberfläche,^[74] wobei eine Anlagerung an Pb endotherm verläuft und dementsprechend unwahrscheinlich ist.^[75] Somit werden gezielt freie Pd-Aktivzentren besetzt und aufgrund der Molekülgröße in kleinere Ensembles unterteilt bzw. eine Transformation der Metalloberfläche beschleunigt,^[76] sodass diese nicht mehr für ungewünschte Nebenreaktionen wie Oligomerisierungen oder Isomerisierungen zur Verfügung stehen. Darüber hinaus findet eine Konkurrenz mit dem Alkin um Adsorptionsstellen statt, vor allem aber wird das Alken daran gehindert, mit der Oberfläche zu interagieren.^[77] Es wird weiterhin angenommen, dass Chinolin als Elektronendonator auf das Aktivmetall wirkt und durch Beeinflussung der Pd-H-Polarisierung die Selektivität zum Alken erhöht.^[78]

Lange Zeit galt dieses System als Referenz in der Alkinhydrierung und wird auch heute noch gerne als Vergleichskatalysator, oftmals jedoch ohne Chinolinzusatz verwendet. Allerdings ergeben sich aus der Zusammensetzung und der Struktur Nachteile, für die in der aktuellen Forschung Alternativen gesucht werden. Zum einen besitzt das Trägermaterial eine vergleichsweise geringe Oberfläche, womit eine geringe Aktivität einhergeht, da weniger Aktivzentren pro Masseinheit gebildet werden können. An dieser Stelle muss jedoch beachtet werden, dass der Lindlar-Katalysator speziell für die Synthese langkettiger Isoprenoide (Vitaminvorstufen) entwickelt wurde,^[70] die oftmals unzugänglich für innere Oberflächen poröser Trägermaterialien sind beziehungsweise starken Transport-limitierungen ausgesetzt wären. Ein erheblich größerer Nachteil ergibt sich allerdings aus der Verwendung von Pb als Zweitmetall sowie von Chinolin. Beide sind toxikologisch bedenkliche Stoffe und müssen zur Herstellung pharmazeutischer oder nahrungsergänzender Substanzen bis in den sub-ppm-Bereich aus dem Hydrierprodukt entfernt werden. In Lebensmitteln dürfen Bleispuren beispielsweise laut der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 Grenzwerte zwischen 0,02 (Milch) und 1,5 mg kg⁻¹ (Muscheln) nicht überschreiten.^[79] Chinolin besitzt neben einer langfristig giftigen Wirkung auf Wasserorganismen, krebserregende und mutagene Eigenschaften. Für den kommerziellen Anwender bedeutet dies, dass eine aufwendige und oftmals teure Aufarbeitung an die eigentliche Reaktion angeschlossen werden muss. Durch die Zugabe von Chinolin zur

Reaktionslösung ist eine Rückführung dieser Substanz nahezu unmöglich, wodurch nach jeder Reaktion eine entsprechende Menge Abfall verbunden ist.

Dementsprechend müssen neue Katalysatorsysteme entwickelt werden, wobei der Anspruch einer quantitativen Ausbeute des Alkens oberste Priorität hat.

2.6 Ionische Flüssigkeiten in der Flüssigphasenhydrierung

Der benzokondensierte N-Heteroaromat Chinolin ist das wahrscheinlich bekannteste Additiv zur Selektivitätssteigerung in der Selektivhydrierung von Alkinen in der Flüssigphase.^[70] Weitere Vertreter sind oftmals S- oder N-haltige Organobasen,^[80] die durch Koordination an die Pd-Aktivzentren deren sterischen Zugang blockieren^[75, 77] oder die elektronischen Eigenschaften beeinflussen können,^[78, 81] woraus eine hohe Alkenselektivität resultiert.

1-Methylimidazol ist ein N-haltiger Heteroaromat, der strukturelle Ähnlichkeiten mit bekannten Additiven wie Chinolin oder Pyridin aufweist.^[82] Seine in 3-Stellung alkylierten Derivate werden zudem als Kationen in ionischen Flüssigkeiten der dritten Generation genutzt.^[83] Unter dem Begriff ionische Flüssigkeit werden im Allgemeinen Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb 100 °C zusammengefasst. Obwohl diese Substanzklasse bereits lange Zeit bekannt war,^[84] ist erst seit der Jahrtausendwende eine signifikante Entwicklung auf diesem Forschungsgebiet zu beobachten, was vor allem der Entwicklung von luft- und wasserunempfindlichen ionischen Flüssigkeiten^[83e] sowie einem gesteigerten industriellen Interesse geschuldet ist.^[83b, 85]

Sie besitzen einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck unter Standardbedingungen und sind weitestgehend nicht entflammbar. Neben den Möglichkeiten zur Manipulation der Polarität, Viskosität oder Löslichkeit durch die Kombination verschiedener Anionen und Kationen, sind es vor allem erstgenannte Eigenschaften, die ionische Flüssigkeiten häufig als sichere und umweltschonendere Alternativen zu molekularen organischen Lösungsmitteln erscheinen lassen.^[83a] Systematische Untersuchungen bezüglich ökotoxischer^[86] und cytotoxischer^[87] Auswirkungen wurden ebenfalls durchgeführt, allerdings kann, aufgrund der Vielzahl ionischer Flüssigkeiten und den sich daraus ergebenden Schwierigkeiten in der Betrachtung sämtlicher Einflussfaktoren, noch keine

klare Aussage getroffen werden. Einige Struktur-Wirkungsbeziehungen, die für einige ionische Flüssigkeiten empirisch gefunden wurden, seien an dieser Stelle erwähnt. Eine Erhöhung der Anzahl der N-Atome im Kation sowie der Länge der Alkylseitenketten erhöht die Toxizität, während sie durch Ringmethylierung und Erhöhung der Anzahl negativ geladener Atome gesenkt werden kann. Die Art des Anions scheint hingegen einen geringeren Einfluss auf die Toxizität auszuüben.^[86]

Die einzigartige Möglichkeit mithilfe eines maßgeschneiderten, multifunktionalen Lösungsmittels direkten Einfluss auf Selektivität und Ausbeute nehmen zu können, ebnete den ionischen Flüssigkeiten auch den Weg in den Bereich der Katalyse.^[83a] Als eine der ersten Reaktionen sei an dieser Stelle die Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mithilfe Lewis-saurer, AlCl₃-basierter ionischer Flüssigkeiten genannt.^[88] Mittlerweile wurden ionische Flüssigkeiten in einem breiten Feld organischer Synthesen, sowohl katalytischer als auch klassischer Art untersucht.^[83a-d, 89] Dies schließt auch Selektivhydrierungen nicht aus. Während bei homogen katalysierten Hydrierungen Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden konnten,^[90] die auf stabilisierte Übergangszustände zurückzuführen sind, traten unter Verwendung von Festkörperkatalysatoren Transportlimitierungen, aufgrund höherer Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln, auf.^[91] Durch die verringerte Diffusion der Substrate zur Katalysatoroberfläche wurden Vollumsätze erst durch verlängerte Reaktionszeiten oder bei erhöhtem Druck und höherer Temperatur erreicht. Metallnanopartikel können in ionischen Flüssigkeiten generiert und stabilisiert werden, sodass *Dupont et al.* 2002 erstmals von der Anwendung kolloidaler Ir-Partikel für die Hydrierung von Olefinen in [C4mim][PF₆] berichteten.^[92] *Hardacre et al.* waren schließlich die ersten, die einen „echten“ Festkörperkatalysator in ionischer Flüssigkeit als Reaktionsmedium für die heterogen katalysierte Selektivhydrierung einsetzten, wobei sie die C-C-Doppelbindung in α,β -ungesättigten Aldehyden mittels Pd/C reduzierten. Im Vergleich zu den Referenzlösungsmitteln Toluol, Cyclohexan und Dioxan wurden mit einer Vielzahl untersuchter ionischer Flüssigkeiten höhere Selektivitäten erreicht. Die Hydrierung der Carbonylgruppe zum Alkohol konnte in [C4mim][PF₆] und [C4mim][BF₄] komplett unterbunden werden.^[91a] Auch bei der Hydrierung von Halonitrobenzenen zu Haloanilinen an Pt/C, Raney®-Nickel und Pd/C konnten ionische Flüssigkeiten als alternative Lösungsmittel zur Unterdrückung der

ungewollten Hydrodehalogenierung beitragen und, im Vergleich zu dem ähnlich polaren Methanol, mitunter zu Selektivitätssteigerungen von >40% führen.^[91b] Dies wurde versucht mit Säure-Base-Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeiten und den Zielprodukten sowie einer geringen Aktivität in Bezug auf die Hydrodehalogenierung zu begründen. Hier konnten weitere Optimierungen durch gezielte Veränderungen der Anionen und Kationen erzielt werden.

Häufig werden ionische Flüssigkeiten in zweiphasigen Reaktionen genutzt,^[83a, 83c, 93] wobei neben dem flüssigen Salz ein organisches Lösungsmittel oder das flüssige Substrat selbst als zweite Phase wirken kann.^[6a] Dabei wird der Katalysator in der ionischen Phase zurückgehalten, wodurch ein Recycling vereinfacht wird. Die Produkte können aufgrund schlechterer Löslichkeit aus der katalystorhaltigen Phase entfernt und durch einfache Trennprozesse wie Dekantieren oder Destillieren gewonnen werden. Neben den bereits erwähnten Steigerungen der Reaktionsrate konnten hohe Selektivitäten zu semi-hydrierten Produkten erreicht werden.^[6a] Zur Umgehung der Transportlimitierungen an den Phasengrenzen fanden *Dyson et al.* ein binäres System aus [C8mim][BF₄] und Wasser, welches beim Erhitzen auf 80 °C eine homogene Phase bildet. Nach Beenden der Reaktion können Katalysator und Produkte durch erneutes Abkühlen separiert werden.^[94]

Die anfänglich als nachteilig empfundenen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten, wie die hohe Viskosität, die zu verminderten Stofftransporten führen oder die geringere Löslichkeit reaktiver Gase, können inzwischen im Bereich der Selektivhydrierung als Bereicherung angesehen werden, da Nebenreaktionen sowie übermäßige Additionen unterbunden werden können. Dementsprechend können sauerstoffempfindliche Katalysatoren durch ionische Flüssigkeiten stabilisiert und vor ungewollten Oxidationen geschützt werden.^[95] Durch die Wahl geeigneter Anionen-Kationen-Kombinationen gelang es *Suzuki et al.*, ionische Flüssigkeiten sowohl als Lösungsmittel als auch H₂-Quelle zu verwenden.^[96] Durch den Einsatz formiathaltiger Salze wurde ein aktives und sicheres Medium zur Hydrierung einer Vielzahl ungesättigter Funktionalitäten gefunden.

2.7 Neuartige Katalysatorkonzepte für die Übergangsmetallkatalyse unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten

Im Bereich der Übergangsmetallkatalyse werden ionische Flüssigkeiten häufig in zweiphasigen Reaktionssystemen, bestehend aus der, den Katalysator enthaltenden ionischen und der zur Produktextraktion genutzten organischen Phase, eingesetzt.^[93] Auch hier wird der praktisch nicht vorhandene Austrag über die Dampfphase für eine Langzeitstabilität der katalytisch aktiven Phase genutzt, allerdings ergeben sich vor allem beim Arbeiten mit reaktiven Gasen wie H₂, O₂ oder CO Stofftransportlimitierungen, die einerseits durch die geringe Löslichkeit dieser, andererseits der hohen Viskosität der ionischen Flüssigkeiten bedingt sind. Zur Umgehung dieser Probleme entwickelten *Mehnert et al.* das SILC-Konzept (SILC – supported ionic liquid catalysis), welches als eine Weiterentwicklung bekannter Methoden zum Immobilisieren flüssiger Phasen, welche katalytisch aktive Metallkomplexe beinhalten,^[97] angesehen werden kann.^[98] Ähnlich den SLPCs (supported liquid phase catalyst)^[97b, 97c] und SAPCs (supported aqueous phase catalyst)^[97a] findet eine Immobilisierung der katalysatorhaltigen ionischen Flüssigkeitsphase an typischen Trägermaterialien wie SiO₂ statt, sodass bereits eine deutlich reduzierte Menge der ionischen Komponente ausreicht, um ein mehrphasiges Reaktionssystem zu erzeugen. Allerdings ist es durch Modifizierung der Alkylseitenkette auch möglich, eine feste Verknüpfung zwischen ionischer Flüssigkeit und Trägermaterial zu erreichen (Abbildung 2-2 a). Ionische Metallkomplekkatalysatoren können, aufgrund besserer Löslichkeit, in dem dünnen Film zurückgehalten werden, während eine gleichzeitige Produktextraktion durch die umgebende organische Phase stattfindet. Neben einer Kostenersparnis wird ein verbesserter Massentransport im Vergleich zur Verwendung ionischer Flüssigkeit als Lösungsmittel erhalten. Zusätzlich ist es möglich, die immobilisierten Metallkomplex-katalysatoren in kontinuierlich betriebenen Festbettreaktoren zu verwenden, was kurze Zeit später von der Arbeitsgruppe um *Wasserscheid* unter Einsatz sogenannter SILP-Katalysatoren (SILP – supported ionic liquid phase) für Hydroformylierungen erfolgreich umgesetzt wurde.^[99] Diese Katalysatoren unterscheiden sich von den erstgenannten hauptsächlich dadurch, dass keine verankernden kovalenten Bindungen zwischen ionischer Flüssigkeit und dem Trägermaterial bestehen, die ionische Phase also physisorbiert vorliegt (Abbildung 2-2 b).

Während SILC und SILP immobilisierte homogene Katalysatoren darstellen, wurde von *Gu et al.* ein Gegenentwurf (SCIL – solid catalyst with ionic liquid) vorgeschlagen, bei dem katalytisch aktive Träger wie Siliziumdioxid-Scandium^[100] oder Sulfonat^[101] bzw. Sulfonsäure enthaltende Silikate^[102] modifiziert wurden. Analog dazu entwickelten *Jess et al.* das SCILL-Konzept (SCILL – solid catalyst with ionic liquid layer), bei dem die innere Oberfläche eines festen Katalysators, im konkreten Fall Ni/SiO₂, mit ionischer Flüssigkeit beschichtet wurde und in der partiellen Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien untersucht wurde (Abbildung 2-2 c).^[103] Die ionische Flüssigkeit wirkt dabei als zusätzliche Schicht, in der die Konzentrationen der Edukte, Zwischen- und Endprodukte deutlich von denen in der umgebenden organischen Phase abweichen können. Besonders die geringe H₂-Löslichkeit in ionischer Flüssigkeit, erweist sich hier als positiv, da dadurch Folgehydrierungen unterdrückt werden können. Weiterhin können unterschiedliche Löslichkeiten der einzelnen Komponenten in ionischer und organischer Phase eine Selektivitätssteigerung des gewünschten Produkts mit sich ziehen. Es wird ebenso vermutet, dass intrinsische Eigenschaften der Anionen und Kationen wie Aziditäten oder Koordinationsfähigkeiten sowie ihre ionische Natur den katalytischen Mechanismus beeinflussen bzw. die ionische(n) Flüssigkeit(en) als Co-Katalysator(en) wirken.

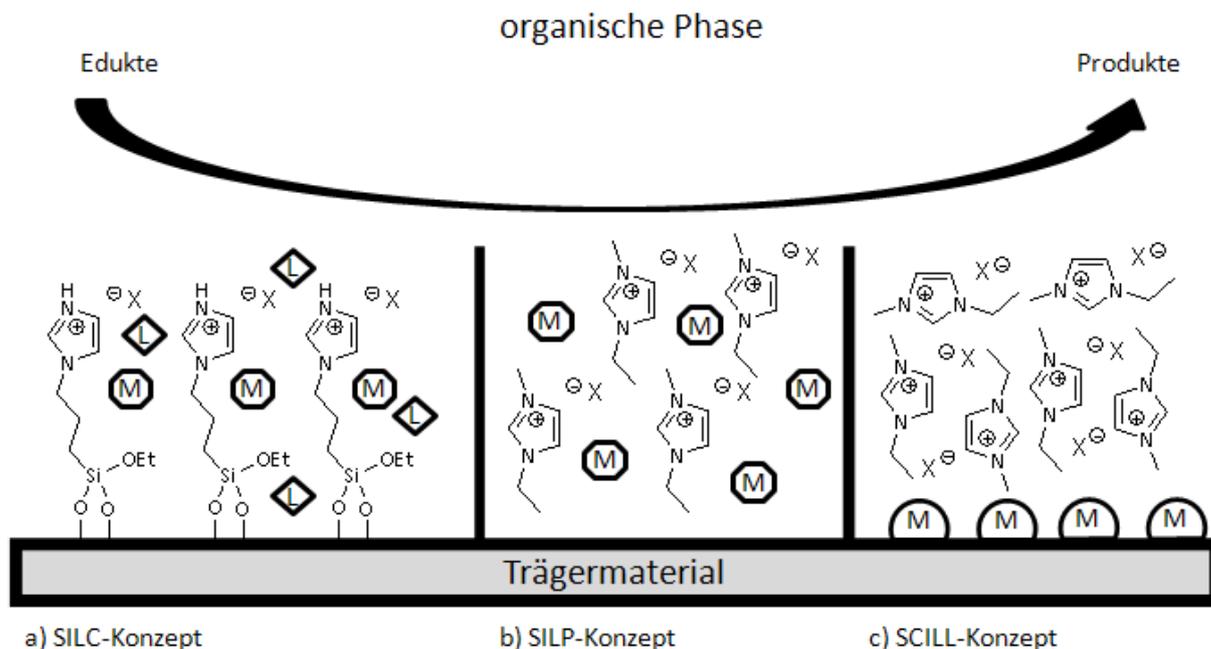


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung auf immobilisierter ionischer Flüssigkeit basierender Katalysatorkonzepte. a) SILC – supported ionic liquid catalyst, b) SILP – supported ionic liquid phase, c) SCILL – solid catalyst with ionic liquid layer. Achteck-„M“ – Metallkomplex; Raute-„L“ – überschüssiger Ligand; Halbkreis-„M“ - Metall(nano)partikel.

Nichtsdestotrotz ergeben sich einige Einschränkungen beim Arbeiten mit diesen Katalysatortypen. Zum einen ist die Reaktionstemperatur durch die Zersetzungstemperatur der ionischen Flüssigkeit beschränkt, zum anderen darf die ionische Flüssigkeit nicht mit der organischen Phase mischbar sein, da sie sonst von der Trägeroberfläche abgetragen werden kann. Konkret bedeutet dies, dass auf polare Lösungsmittel verzichtet werden muss.

Das SCILL-Konzept wurde von der Gruppe um *Claus* auf heterogene Trägerkatalysatoren ausgeweitet und in der Flüssigphasenhydrierung von Citral untersucht^[104] Die Kombination aus SCILL und mikrowellen-assistiertem Heizen führte durch die Wahl einer geeigneten ionischen Flüssigkeit in der Hydrierung von Citral zu nahezu quantitativen Ausbeuten des semihydrierten Produkts Citronellal.^[15a, 15b, 80, 105] Darüber hinaus wurden eine Vielzahl weiterer Konzepte mit immobilisierten ionischen Flüssigkeiten entwickelt, die sich oftmals nur durch die Verwendung verschiedener Trägermaterialien unterscheiden.^[15d] Zu nennen wären an dieser Stelle beispielsweise SILM (supported ionic liquid membranes),^[106] PSIL (polymer supported ionic liquids)^[107] oder SILnPs (supported

ionic liquid nanoparticles).^[108] Zur Anwendung dieser Katalysatortypen im industriellen Maßstab wurde ein Wirbelschichtreaktor zur Sprühbeschichtung von Trägermaterialien entwickelt.^[109] Mit dieser Technologie sollen Ansatzvergrößerungen vom Gramm- bis zum Tonnenmaßstab möglich sein, wobei ein breites Feld an Festkörpern, von feinem Pulver bis zu millimetergroßen Pellets, eingesetzt werden kann. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung komplett beschichteter Materialien sowie ein gezieltes Auftragen der ionischen Flüssigkeitsschicht in bestimmten Bereichen dieser, um beispielsweise Katalysatoren mit einem Kern-Schale-Aufbau zu erhalten.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Feststoffkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Alkinen in der Flüssigphase entwickelt. Diese, im Folgenden als SCILL-Katalysatoren^[103] bezeichneten Systeme (Abbildung 2-2), wurden durch Nassimprägnierung der entsprechenden Metallsalzlösung auf einen porösen Feststoff, im Allgemeinen poröses Glas TRISOPERL (TP) der Firma VitraBio / Biosearch Technologies (Steinach), hergestellt und zusätzlich mit ionischer Flüssigkeit beschichtet. Als hydrieraktives Metall wurde Pd ausgewählt, da es bereits bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck katalytisch wirksam ist und eine hohe Selektivität in Bezug auf die Alkene aufweist.^[44b, 57a] Jedoch finden auch hier bei hohen Alkinumsätzen Folgehydrierungen statt, die zu den unerwünschten Alkanen führen.^[30b, 110] Dementsprechend bestand die Herausforderung darin, ein System zu finden, welches in der Lage ist, auch bei sehr hohen Umsätzen die konsekutive Wasserstoffanlagerung zu unterbinden und im Fall der internen Alkine selektiv das entsprechende Z-Alken zu bilden. Die Flüssigphasenhydrierung wurde hauptsächlich an einem internen Alkin, dem Diphenylacetylen (**1**), sowie dessen terminalen Analogon Phenylacetylen (**2**) untersucht.

Die Reaktionen wurden in einem Schlenkgefäß, welches auf einer Schüttelapparatur angebracht wurde (im Folgenden als Schüttelapparatur bezeichnet) und im Stahlautoklav mit Tefloneinsatz und Heizmantel durchgeführt (Tabelle 3-1). In erstgenanntem wurde bei Raumtemperatur (RT) und einem H₂-Druck, der dem äußeren Luftdruck gleicht, gearbeitet während in der druckgesicherten Apparatur unter leicht erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen hydriert wurde.

Tabelle 3-1: Parameter der verwendeten Reaktoren.

	Schüttelapparatur	Stahlautoklav
Material	Glas	PTFE
Reaktorvolumen [ml]	150	100
Temperatur [°C]	≈23 (RT)	50
Druck [MPa]	≈0,1 (p_{atm})	0,3
Mischeinheit	Schüttelapparatur	Magnetrührer

Ausgehend von Palladium auf porösem Glas wurden sowohl mono- als auch bimetallische SCILL-Katalysatoren präpariert. Dabei fand eine breite Variation der ionischen Flüssigkeiten und Zweitmetalle statt. Nachdem ein System gefunden wurde, welches zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, wurde dessen Anwendbarkeit auf eine Vielzahl an Substraten und die Übertragbarkeit auf unterschiedliche Trägermaterialien untersucht.

Die verwendeten Katalysatoren werden, wenn nicht anderweitig erwähnt, nach folgendem Schema bezeichnet:

ionische Flüssigkeit/Hauptmetall_n-Zweitmetall_m/Trägermaterial,

wobei **n** und **m** die theoretische Stöchiometrie der Metalle, ausgehend von den Einwaagen bei der Präparation, angeben. Je nach Art des Katalysators können einige Komponenten fehlen.

Beispielsweise bezeichnet **IL₁/Pd₄-Cu/TP** einen bimetallischen SCILL-Katalysator, der Palladium (**Pd**) als Hauptmetall und Kupfer (**Cu**) als Zweitmetall im stöchiometrischen Verhältnis von **4:1**, wobei die theoretische Pd-Beladung in allen Fällen 0,09 mmol g⁻¹ betrug, auf dem Trägermaterial TRISOPERL (**TP**) enthält und mit der ionischen Flüssigkeit [C2mim][OAc] (**IL₁**) beschichtet wurde. Die Menge der ionischen Flüssigkeit betrug im Allgemeinen 10 Ma%.

Die Bezeichnungen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und Trägermaterialien kann man Abbildung 3-1 sowie Tabelle 3-2 entnehmen.

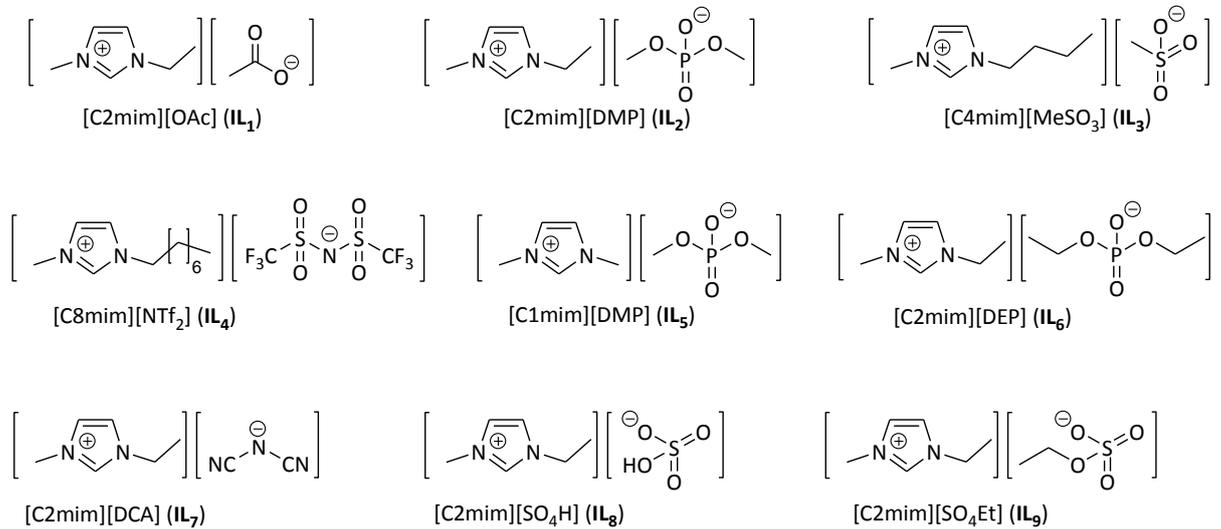


Abbildung 3-1: Bezeichnung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten.

Tabelle 3-2: Bezeichnung der Trägermaterialien.

Bezeichnung	Trägerart	Zusammensetzung	Porengröße ¹⁾ [nm]
TP	poröses Glas TRISOPERL	SiO ₂ (>95%)	67,3
TP-n	poröses Glas TRISOPERL	SiO ₂ (>95%)	5,3
Al	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ (>99%)	17,8

¹⁾ Multipoint-BET

Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus 1-Alkyl-3-methylimidazolium mit unterschiedlich langen *n*-Alkylketten in 1-Position und diversen Anionen.

Als Trägermaterialien wurden zwei sphärische poröse Gläser verwendet, die sich hauptsächlich in der Porengröße unterscheiden. Weiterhin kam ein γ-Al₂O₃ zum Einsatz, dessen Porengröße zwischen denen der porösen Gläser liegt. Auf weitere physikalische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten und Trägermaterialien wird im *Kapitel 3.1* eingegangen.

3.1 Charakterisierung der Katalysatoren

3.1.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Mithilfe der ICP-MS (*engl.: inductively coupled plasma mass spectrometry*) können qualitative und quantitative Bestimmungen von Elementen durchgeführt werden. Bei dieser Variante der Massenspektrometrie wird die Probe in einem Argon-Plasma auf 5000-10000 K erhitzt, wobei die zu analysierenden Elemente ionisiert werden. Mithilfe eines Massenspektrometers werden diese detektiert. Die Methode wurde genutzt, um Informationen über die realen Metallbeladungen der Katalysatoren zu erhalten. Die dargestellten Messwerte sind jeweils Mittelwerte von Dreifachbestimmungen.

Monometallische Pd-Trägerkatalysatoren

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden so präpariert, dass die theoretische Pd-Beladung, ausgehend von der Metallsalzlösung, aus der sich der Precursor auf dem Trägermaterial abscheiden sollte (Nassimprägnierung), stets bei $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$ lag. Aus den in Tabelle 3-3 wiedergegebenen Werten der Realbeladungen ist ersichtlich, dass diese, unabhängig vom verwendeten Trägermaterial, etwas geringer als in der Theorie waren. Die Abweichungen lagen bei den monometallischen Katalysatoren zwischen 10 (**Pd/TP**) und 15% (**Pd/Al**). Die Realbeladungen kommen den theoretischen Werten somit recht nah und sprechen für die Anwendbarkeit der unkomplizierten Herstellungsmethode.

Tabelle 3-3: Reale Metallbeladungen von Pd-Trägerkatalysatoren.

Katalysator	Pd-Beladung theoretisch ¹⁾ [mmol g ⁻¹]	Pd-Beladung gemessen ²⁾ [mmol g ⁻¹]
Pd/TP	0,090	0,077
Pd/TP-n	0,090	0,080
Pd/Al	0,090	0,081

¹⁾ bezogen auf die Precursor-Einwaagen ²⁾ mithilfe der ICP-MS

Einfluss der Präparationsmethode bimetallischer Pd_n-Cu_m-Katalysatoren

Der Einfluss, den die Präparationsmethode auf die letztlich vorhandene Metallbeladung auf dem porösen Glas hat, konnte mithilfe der ICP-MS untersucht werden (Tabelle 3-4). Die untersuchten Katalysatoren wurden entweder mit der simultanen oder der sequenziellen Nassimprägnierung präpariert. Bei erstgenannter wurden beide Metalle aus einer Lösung auf dem Trägermaterial abgeschieden, während sie mittels der sequenziellen Methode nacheinander, das heißt aus separaten Lösungen, aufgebracht wurden.

Ausgehend von einer theoretischen Pd-Beladung von $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$ und daran angepassten Cu-Beladungen, zeigten die Analysen der Katalysatorproben zum Teil stark abweichende Realbeladungen. So sind die Metallanteile in allen Fällen geringer als ursprünglich eingewogen. Die Abweichungen sind bei simultan beschichteten Katalysatoren durchschnittlich größer als bei denen, die durch die sequenzielle Methode präpariert wurden. Der Pd-Anteil beträgt bei erstgenannten typischerweise $0,055 \text{ mmol g}^{-1}$ während es bei der separaten Beschichtung $0,065 \text{ mmol g}^{-1}$ sind. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Cu-Beladungen, sodass an dieser Stelle von systematischen Fehlern ausgegangen werden kann, die der allgemeinen Präparationsmethode, d. h. der Nassimprägnierung geschuldet sind. Dennoch werden die theoretischen Verhältnisse der beiden Metalle auf dem Trägermaterial in vergleichbaren Bereichen erzielt, wobei deutlich bessere Ergebnisse mithilfe der sequenziellen Beschichtungsmethode erhalten werden konnten. Auch konnten im Allgemeinen höhere Übereinstimmungen der Beladungsverhältnisse bei Katalysatoren erreicht werden, die einen Unterschuss an Cu aufweisen.

Tabelle 3-4: Mittels ICP-MS bestimmte Metallbeladungen der **Pd_n-Cu_m/TP**-Katalysatoren.

Katalysator	Pd-Gehalt [mmol g ⁻¹]		Cu-Gehalt [mmol g ⁻¹]		Cu/(Cu+Pd) [mol mol ⁻¹]	
	theoretisch ¹⁾	gemessen ²⁾	theoretisch ¹⁾	gemessen ²⁾	berechnet ¹⁾	berechnet ²⁾
Pd₄-Cu/TP³⁾	0,090	0,059	0,023	0,019	0,20	0,24
Pd₂-Cu/TP³⁾	0,090	n.d.	0,045	n.d.	0,33	n.d.
Pd-Cu/TP³⁾	0,090	0,067	0,090	0,056	0,50	0,45
Pd-Cu₂/TP³⁾	0,090	0,053	0,180	0,069	0,67	0,57
Pd-Cu₄/TP³⁾	0,090	0,040	0,360	0,078	0,80	0,66
Pd₄-Cu/TP⁴⁾	0,090	0,067	0,023	0,016	0,20	0,19
Pd₂-Cu/TP⁴⁾	0,090	0,072	0,045	0,026	0,33	0,26
Pd-Cu/TP⁴⁾	0,090	0,064	0,090	0,058	0,50	0,48
Pd-Cu₂/TP⁴⁾	0,090	0,060	0,180	0,089	0,67	0,60
Pd-Cu₄/TP⁴⁾	0,090	0,060	0,360	0,155	0,80	0,72

¹⁾ bezogen auf die Precursor-Einwaagen ²⁾ mithilfe der ICP-MS ³⁾ Simultanbeschichtung ⁴⁾ sequenzielle Beschichtung; n.d. - nicht bestimmt.

Bimetallische Katalysatoren Pd_n-M_m/TP

Weitere bimetallische Katalysatoren wurden mithilfe der sequenziellen Nassimprägnierung hergestellt. Die Metalle, die neben Pd auf dem porösen Glas aufgebracht wurden, variierten sowohl in der Art als auch der Menge. Die verwendeten Zweitmetalle waren Fe, Co, Ni, Zn, Ag und Au, von denen jedoch die beiden letztgenannten nicht gemessen werden konnten. Die theoretische Pd-Beladung wurde erneut konstant bei 0,09 mmol g⁻¹ gehalten und die Beladungen des Zweitmetalls dieser angepasst, wobei die theoretischen Stoffmengenverhältnisse von Pd und Zweitmetall von 4:1 bis 1:4 verändert wurden. Die dreifach bestimmten Pd-Beladungen lagen im Bereich von 0,065 bis 0,085 mmol g⁻¹ und weichen somit zwischen 6 und 28% von der vollständigen Beschichtung mit dem Pd-Precursor ab (Tabelle 3-5). Ähnliche Fehlerbereiche sind für die Beladungen der Zweitmetalle ersichtlich, sodass zum einen

von systematischen Fehlern bedingt durch die Präparationsmethode ausgegangen werden kann, andererseits jedoch die Stoffmengenverhältnisse beider Metalle auf dem Trägermaterial den theoretischen Verhältnissen mit hoher Genauigkeit entsprachen.

Tabelle 3-5: Reale Metallbeladungen und Metallverhältnisse der bimetallichen $\text{Pd}_n\text{-M}_m/\text{TP}$ -Katalysatoren.

Katalysator	Pd-Gehalt [mmol g^{-1}]		M-Gehalt [mmol g^{-1}]		M/(M+Pd) [mol mol^{-1}]	
	theoretisch ¹⁾	gemessen ²⁾	theoretisch ¹⁾	gemessen ²⁾	berechnet ¹⁾	berechnet ²⁾
Pd₄-Fe/TP	0,090	0,073	0,023	0,024	0,20	0,25
Pd-Fe/TP	0,090	0,083	0,09	0,065	0,50	0,44
Pd-Fe₄/TP	0,090	0,084	0,36	0,273	0,80	0,76
Pd₄-Co/TP	0,090	0,069	0,023	0,017	0,20	0,20
Pd-Co/TP	0,090	0,074	0,09	0,043	0,50	0,37
Pd-Co₄/TP	0,090	0,073	0,36	0,157	0,80	0,68
Pd₄-Ni/TP	0,090	0,077	0,023	0,021	0,20	0,21
Pd-Ni/TP	0,090	0,065	0,09	0,050	0,50	0,43
Pd-Ni₄/TP	0,090	0,068	0,36	0,259	0,80	0,79
Pd₄-Zn/TP	0,090	0,078	0,023	0,019	0,20	0,20
Pd-Zn/TP	0,090	0,073	0,09	0,061	0,50	0,46
Pd-Zn₄/TP	0,090	0,068	0,36	0,277	0,80	0,80

¹⁾ bezogen auf die Precursor-Einwaagen ²⁾ mithilfe der ICP-MS

SCILL-Katalysatoren $\text{IL}_1/\text{Pd}_4\text{-Cu}/\text{Trägermaterial}$

Die Eignung verschiedener Trägermaterialien für den SCILL-Katalysators, welcher Pd, Cu und IL_1 enthält, wird in *Kapitel 3.8.1* ausführlich diskutiert. In Tabelle 3-6 sind die realen Metallbeladungen dieser Katalysatoren dargestellt. Auf allen drei Trägermaterialien konnte das theoretische Metallverhältnis mit hoher Genauigkeit eingestellt werden, jedoch gab es Unterschiede in den Beladungen der einzelnen Metalle. Dabei konnten auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**Al**) die theoretischen Mengen für Pd und Cu am exaktesten abgeschlossen

werden. Bei den porösen Gläsern **TP** und **TP-n** wurden leicht verringerte Realbeladungen erhalten, wobei dies für beide Metalle zutraf, sodass das gewünschte Verhältnis von 4:1 annähernd resultierte.

Tabelle 3-6: Metallbeladung der SCILL-Katalysatoren vom Typ **IL₁/Pd₄-Cu/Trägermaterial**.

Katalysator	Pd-Gehalt [mmol g ⁻¹]		Cu-Gehalt [mmol g ⁻¹]		Cu/(Cu+Pd) [mol mol ⁻¹]	
	theoretisch ¹⁾	gemessen ²⁾	theoretisch ¹⁾	gemessen ²⁾	berechnet ¹⁾	berechnet ²⁾
IL₁/Pd₄-Cu/TP	0,090	0,067	0,023	0,016	0,20	0,19
IL₁/Pd₄-Cu/TP-n	0,090	0,054	0,023	0,011	0,20	0,17
IL₁/Pd₄-Cu/Al	0,090	0,070	0,023	0,018	0,20	0,20

¹⁾ bezogen auf die Precursor-Einwaagen ²⁾ mithilfe der ICP-MS

Während die Abweichungen der gemessenen Werte von den theoretischen bei **TP** und **Al** in einem vergleichbaren Bereich liegen, sind diese bei **TP-n** deutlich größer. Dies kann auf die geringere spezifische Oberfläche und die kleineren Poren des Materials zurückgeführt werden (siehe *Kapitel 3.1.3*).

3.1.2 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mikroskopische Aufnahmen der vermahlenden Katalysatorkörner wurden genutzt, um die Metallpartikel auf dem Trägermaterial sichtbar zu machen und deren Größe zu bestimmen. Weiterhin konnten mithilfe der EDX Hinweise auf die Zusammensetzung der Metallpartikel erhalten werden, die vor allem zur Strukturaufklärung der bimetallicen Katalysatoren von Interesse ist. Es wurden der Katalysator **Pd/TP** vor und nach dem Einsatz in der Hydrierung sowie **Pd₄-Cu/TP** elektronenmikroskopisch betrachtet. Dabei konnten eine Vielzahl von Metallpartikeln sichtbar gemacht und ausgemessen werden.

Im Folgenden sind repräsentative Aufnahmen des Katalysators **Pd/TP** wiedergegeben. Auf

Abbildung 3-2 sieht man ein Fragment des Glases mit poröser Struktur, während bei stärkerer Vergrößerung einzelne Metallpartikel sichtbar werden (Abbildung 3-3). Insgesamt wurden 371 Partikel auf sechs Aufnahmen identifiziert und analysiert. Die Durchschnittsgröße der Metallpartikel des frisch calcinierten Katalysators lag bei 3,49 nm mit einer Standardabweichung von $\sigma = 0,98$ nm. Die Homogenität der Partikelgrößen wird auch dadurch deutlich, dass diese in einem engen Bereich von 1,51 – 9,13 nm lagen.

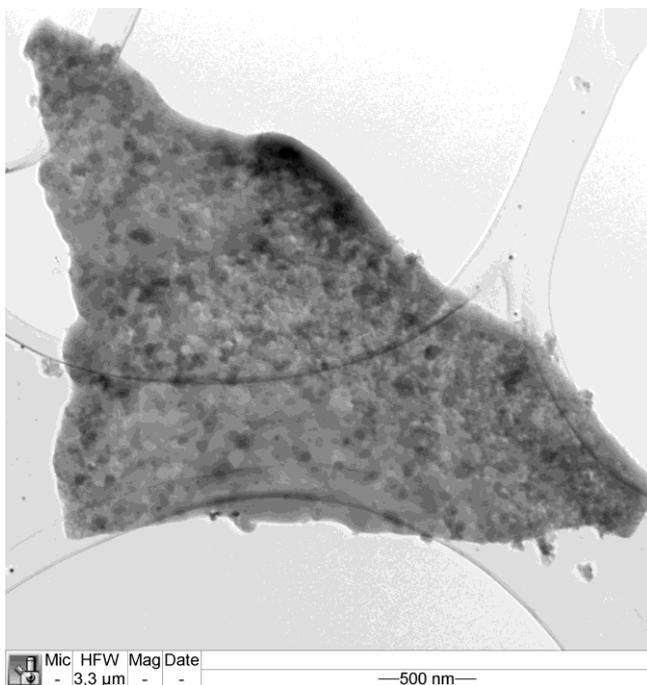


Abbildung 3-2: TEM-Aufnahmen von **Pd/TP** mit einer realen Pd-Beladung von 0,0769 mmol g⁻¹. Vergrößerung: 8.000-fach.

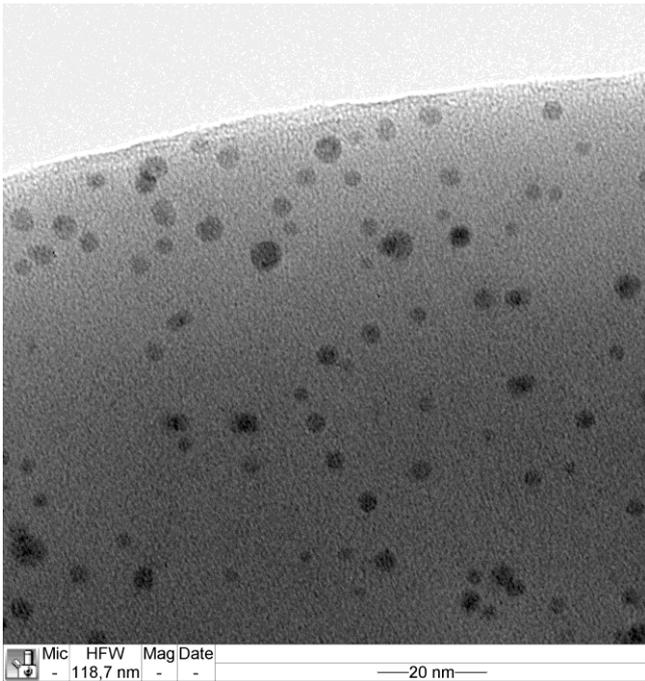


Abbildung 3-3: TEM-Aufnahme von **Pd/TP** mit einer realen Pd-Beladung von $0,0769 \text{ mmol g}^{-1}$. Vergrößerung: 200.000-fach.

In Abbildung 3-4 ist eine Aufnahme des monometallischen Pd-Katalysators nach dem Einsatz in der Hydrierung von **2** dargestellt. Man erkennt Metallpartikel, die etwas größer als die des frischen Katalysators sind. Analysen mehrerer Aufnahmen mit insgesamt 56 Partikeln bestätigten eine Durchschnittsgröße von $5,44 \text{ nm}$ mit einem $\sigma = 2,16 \text{ nm}$. Ebenfalls scheint die Anzahl der Partikel abgenommen zu haben, was aber auch dem aufgenommenen Ausschnitt geschuldet sein kann. Es hat also während der in-situ Reduktion und/oder der katalytischen Reaktion eine Neuordnung der Metallpartikel stattgefunden. Durch die Agglomeration einzelner Partikel zu einem größeren können beide Beobachtungen erklärt werden, da hierbei ein Partikelwachstum auf Kosten der Partikelanzahl stattfindet. Eine weitere Erklärung wäre in der Ablagerung kohlenstoffhaltiger Schichten zu suchen, worauf in *Kapitel 2.3.7* näher eingegangen wurde.

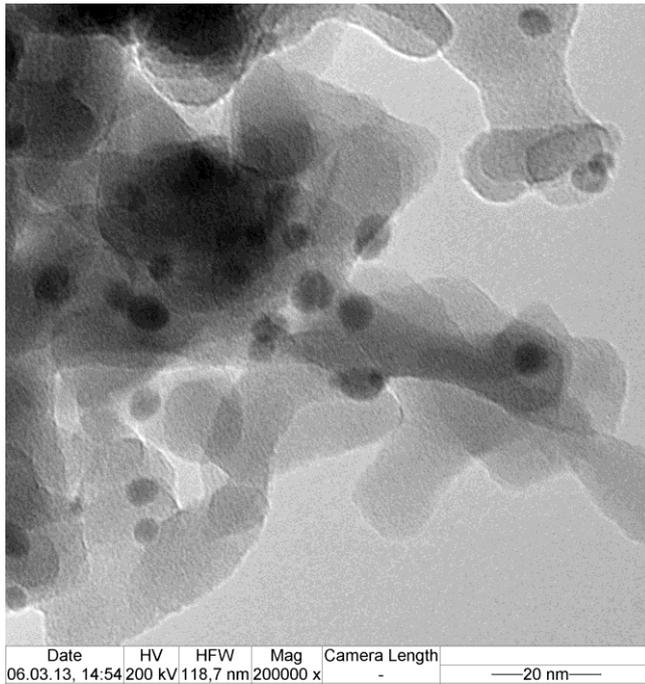


Abbildung 3-4: TEM-Aufnahme von **Pd/TP** nach Hydrierung von Phenylacetylen (**2**) in der Schüttelapparatur. 15 mmol **2**, 0,4 g **Pd/TP**, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} . Vergrößerung: 200.000-fach.

Der bimetallische Katalysator **Pd₄-Cu/TP** (sequenzielle Präparation) wurde ebenfalls elektronenmikroskopisch untersucht. Hierbei wurde, neben einer Partikelgrößenanalyse, versucht, Informationen über die Verteilung der einzelnen Metalle auf dem Katalysatorkorn mittels EDX zu erhalten. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden insgesamt 674 Metallpartikel vermessen und ausgewertet. Die Durchschnittsgröße der Partikel lag bei 4,72 nm ($\sigma = 1,75$ nm) und war somit etwas größer als die des monometallischen Katalysators; repräsentative Aufnahmen sind in den Abbildungen 3-5 und 3-6 gegeben.

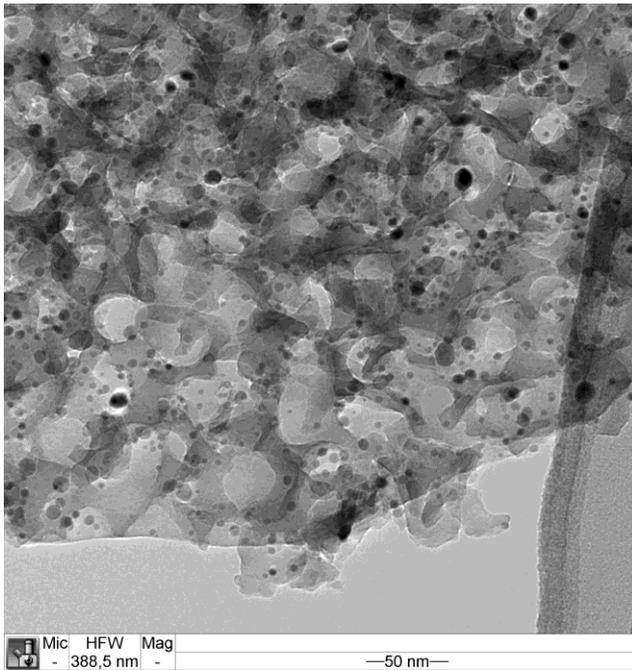


Abbildung 3-5: TEM-Aufnahme von **Pd₄-Cu/TP** (sequenzielle Präparation) mit Realbeladungen von Pd (0,0674 mmol g⁻¹) und Cu (0,0155 mmol g⁻¹). Vergrößerungen: 80.000-fach.

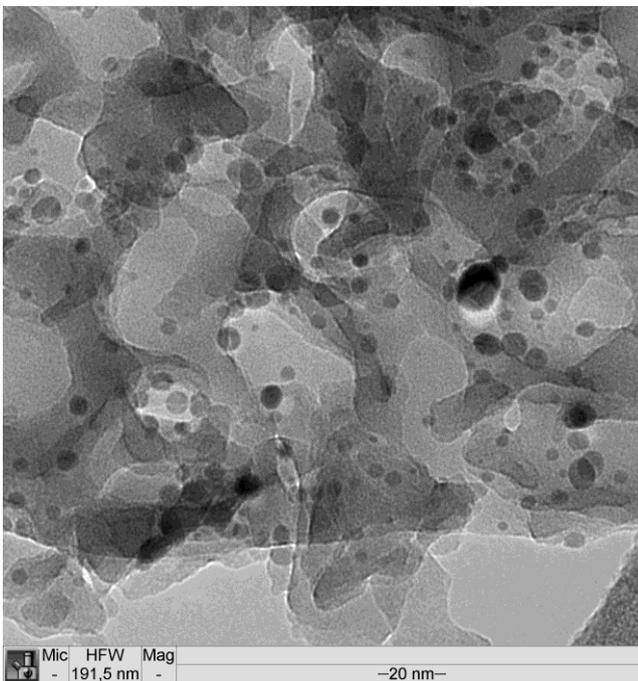


Abbildung 3-6: TEM-Aufnahme von **Pd₄-Cu/TP** (sequenzielle Präparation) mit Realbeladungen von Pd (0,0674 mmol g⁻¹) und Cu (0,0155 mmol g⁻¹). Vergrößerungen: 125.000-fach.

Die elementare Zusammensetzung der Partikel wurde mit EDX bestimmt. Dabei konnten keine reinen Partikel, weder des einen noch des anderen Metalls identifiziert werden, d. h. alle betrachteten Partikel enthielten sowohl Pd als auch Cu, was im Einklang mit Beobachtungen von *Nijhuis et al.* steht.^[111] Jedoch konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich dabei um Legierungen, Kern-Schale-Strukturen oder übereinanderliegende separate Phasen handelt. Auf dem Trägermaterial (freie Flächen zwischen den Metallpartikeln) konnten ebenfalls keine Spuren des Zweitmetalls Cu detektiert werden, obwohl der Katalysator mit der sequenziellen Methode präpariert wurde. Da beim Aufbringen des Cu bereits Pd-Partikel, die nach dem Calcinierungsprozess hauptsächlich als PdO vorlagen (siehe *Kapitel 3.1.5*), auf dem porösen Glas vorhanden waren, wäre zu erwarten, dass das Zweitmetall statistisch über das Katalysatorkorn verteilt vorliegt, d. h., dass sich Cu-Anteile sowohl in Reinform beziehungsweise als Oxid auf dem Trägermaterial als auch auf bereits vorhandenen Pd-Partikeln abscheiden würden. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, sodass vielmehr von einem gerichteten Mechanismus auszugehen ist, der die Ablagerung des Cu gezielt zu bereits vorhandenen Pd-Partikeln dirigiert. Eine vermutete Ursache könnte in größeren Elektronegativitätsunterschieden zwischen den Metallen einerseits und zwischen Cu und dem SiO₂-haltigen Trägermaterial andererseits liegen. Demnach würden elektrostatische Anziehungen beziehungsweise Abstoßungen den Ausschlag für eine Orientierung während der Physisorption geben und eine Abscheidung an Pd-Partikeln begünstigen.

Zusammenfassend sind die normierten Dichteverteilungen (Abbildung 3-7) und Summenverteilungen (Abbildung 3-8) der Partikelgrößen der drei untersuchten Katalysatoren dargestellt. Daraus wird deutlich, dass der frisch präparierte Katalysator **Pd/TP** die kleinsten und am engsten verteilten Metallpartikel aufweist, die sich während der Hydrierung zu größeren, breiter verteilten umstrukturieren. Die Metallpartikel des bimetalischen Katalysators **Pd₄-Cu/TP** weisen ebenfalls einen engen Bereich der Verteilung auf, der schmaler als der des bereits verwendeten monometalischen Katalysators ist. Dennoch ist ein Anwachsen der Metallpartikel durch Addition des Zweitmetalls erkennbar. Dies scheint die Folge einer gerichteten Abscheidung des Cu in der Nähe oder auf bereits vorhandenen Pd-Partikeln zu sein, was mit den durchgeführten EDX-Untersuchungen im Einklang steht.

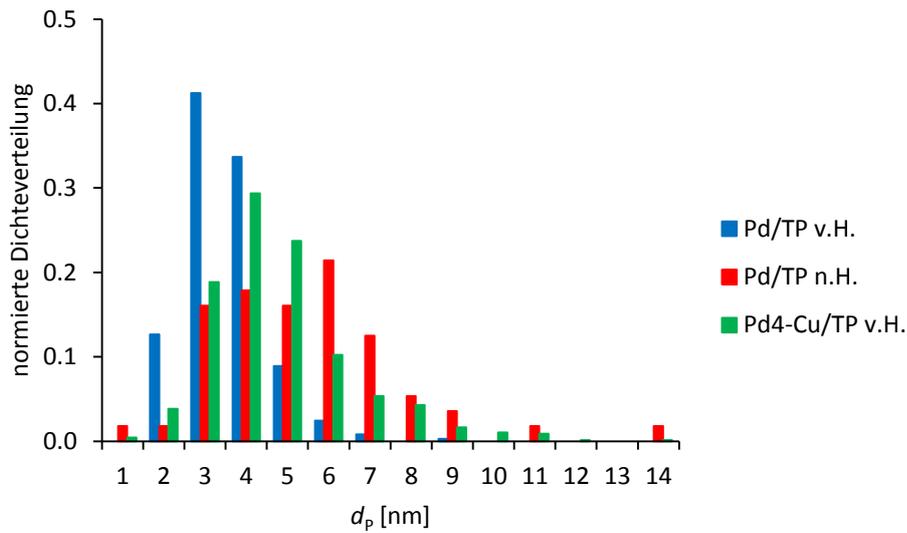


Abbildung 3-7: Normierte Dichteverteilung der Partikelgrößen der untersuchten Katalysatoren (Daten aus TEM-Aufnahmen ermittelt, siehe Tabelle 3-7). v.H. – vor Einsatz in der Hydrierung; n.H. – nach Einsatz in der Hydrierung.

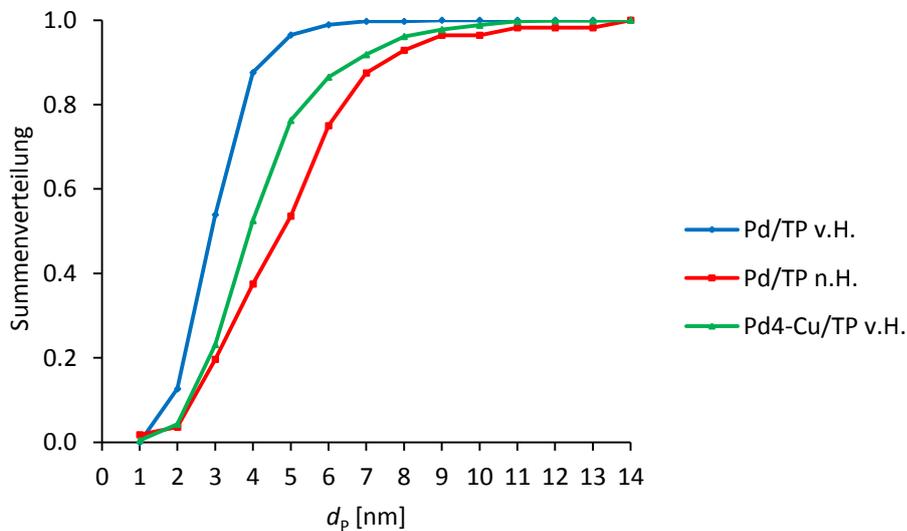


Abbildung 3-8: Summenverteilung der Partikelgrößen der untersuchten Katalysatoren (Daten aus TEM-Aufnahmen ermittelt, siehe Tabelle 3-7). v.H. – vor Einsatz in der Hydrierung; n.H. – nach Einsatz in der Hydrierung.

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen sind nochmals in Tabelle 3-7 zusammengefasst. Es konnte gezeigt werden, dass die Nassimprägnierung zur Herstellung feinverteilter

Metallpartikel mit schmalen Größenbereich auf einem porösen Trägermaterial geeignet ist. Die Methode ist einfach durchführbar und führt zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Tabelle 3-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der TEM-Aufnahmen

Katalysator	n_p	d_p [nm]	σ [nm]	Bereich [nm]
Pd/TP v.H.	371	3,49	0,98	1,51-9,13
Pd/TP n.H.	56	5,44	2,16	1,39-14,04
Pd₄-Cu/TP v.H.	674	4,72	1,75	1,39-14,26

v.H. - vor Einsatz in der Hydrierung; n.H. - nach Einsatz in der Hydrierung

3.1.3 N₂-Adsorption

Die N₂-Adsorption wurde zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen und der Porosität diverser Trägermaterialien genutzt. Untersucht wurden zwei poröse Gläser (**TP**, **TP-n**) und ein γ -Al₂O₃ (**Al**). Die drei Materialien unterscheiden sich sowohl in den spezifischen Oberflächen (A_s) als auch den Porendurchmessern (d_p), wobei **TP-n** die mit Abstand geringste A_s und **TP** den größten d_p aufwiesen (Tabelle 3-8).

Tabelle 3-8: Spezifische Oberflächen (A_s), Porendurchmesser (d_p) und Partikelgrößen (d_n) der Trägermaterialien

Trägermaterial	A_s ¹⁾	d_p ²⁾	Partikelgröße		
	[m ² g ⁻¹]	[nm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
TP	87,4	67,2	38,6 ± 0,6	38,6 ± 0,6	38,6 ± 0,6
TP-n	5,3	20,4	56,2 ± 1,1	56,2 ± 1,1	56,2 ± 1,1
Al	56,7	17,8	16,6 ± 0,4	16,6 ± 0,4	16,6 ± 0,4
Lindlar ³⁾	5,4 - 11,0 ^[66, 73]	6000 ⁴⁾ ^[73]	5 - 10 ^[73]		

¹⁾ Multipoint-BET, ²⁾ Durchschnittswert, ³⁾ CaCO₃ beziehungsweise BaSO₄, ⁴⁾ intergranulare Poren

Die BET-Oberflächen des hauptsächlich in den Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Trägermaterials **TP**, des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ **AI** waren in etwa zehnmal so groß wie die des Lindlar-Katalysators,^[6b, 73] dessen A_s in einem vergleichbaren Bereich des porösen Glases **TP-n** lag. SiO_2 -geträgerte Katalysatoren weisen jedoch ähnliche Porendurchmesser wie die von **TP** auf.^[112] Andererseits wiesen die verwendeten Trägermaterialien deutlich kleinere Poren auf, was nicht verwundert, da der Lindlar-Katalysator unporöses CaCO_3 beziehungsweise BaSO_4 beinhaltet. Allerdings verfügt dieser über intergranulare Poren im Mikrometerbereich. Die Makroporen des porösen Glases **TP** begünstigen den Stofftransport innerhalb der Poren verglichen mit feiner strukturierten Materialien. Dies beeinflusst weiterhin die Alkenselektivität, da ein verminderter Abtransport des semihydrierten Produkts die Folgehydrierung fördert.^[81]

3.1.4 Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößen der porösen Trägermaterialien **TP**, **TP-n** und **AI** wurden mit der statischen Lichtstreuung bestimmt, wobei die Probendispergierung durch den Einsatz von Ultraschallwellen erreicht wurde. In Tabelle 3-8 sind diese mit den Standardabweichungen der Doppelbestimmungen wiedergegeben. Die Partikelgrößenverteilung wird anhand der Durchmesser der kleinsten und größten 10% (d_{10} , d_{90}) sowie dem Medianwert d_{50} verdeutlicht. Die gemessenen Werte entsprechen im Allgemeinen den Herstellerangaben. Generell sind die Partikel der Trägermaterialien in derselben Größenordnung des Lindlar-Katalysators oder vergleichbarer Katalysatoren für die Flüssigphasenhydrierung^[111, 113] angesiedelt.

3.1.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit der Röntgendiffraktometrie oder Röntgenbeugung können kristalline Stoffe untersucht werden, da die sich periodisch wiederholenden Atomanordnungen dieser Strukturen als Beugungsgitter für Röntgenstrahlen fungieren können. Aus den Reflexen, die durch konstruktive Interferenz des gebeugten Röntgenstrahls entstehen, kann mithilfe der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 3.01) der Netzebenenabstand ermittelt werden. Daraus können die Gitterparameter der Einheitszelle ermittelt werden.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.01)$$

Weiterhin kann die Kristallgröße mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 3.02) bestimmt werden, da es zu Verbreiterungen der Beugungsreflexe an Kristallen mit einer Größe <100 nm kommt.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos(\theta_0)} \quad (3.02)$$

Die auf diese Weise erhaltenen Werte für die Kristallgrößen sind etwas höher als jene, die mithilfe der TEM-Aufnahmen bestimmt wurden. Obwohl keine Abweichungen in der Größenordnung auftraten, ist ersichtlich, dass die Kristalle mit Pd-Phasen in allen untersuchten Proben größer als die der PdO-Phasen waren und unter Addition von Cu ein Kristallitwachstum erfuhren (Tabelle 3-9). Die Kristallite mit PdO-Phasen blieben unter dem Cu-Einfluss in etwa gleich groß beziehungsweise verringerten sich geringfügig.

Durch das Einbringen von Fremdatomen kann es zu Veränderungen der Gitterparameter kommen, sodass Legierungen nachgewiesen werden können. Pd und Cu sind in der Lage Mischphasen zu bilden oder als separate Partikel auf einem Trägermaterial vorzuliegen.^[114] In Tabelle 3-9 sind die ermittelten Daten der XRD-Messungen an **Pd/TP** sowie sequenziell und simultan beschichteten **Pd-Cu/TP** mit theoretischen Beladungen von jeweils 10 Ma% wiedergegeben. Es wurden jeweils nur Pd- und PdO-Phasen erkannt, deren Gitterparameter im Einklang mit der Literatur stehen.^[115] Bei den bimetallicen Katalysatoren konnten keine Cu-Anteile nachgewiesen werden, was der Nachweisgrenze der Methode von 5 Ma% und entsprechend geringeren Realbeladungen geschuldet ist. Der Hauptbestandteil der Katalysatoren war die tetragonale PdO-Phase P-4n2 mit nur sehr geringen Anteilen an kubisch-flächenzentrierter Pd-Phase Fm-3m. Die Gitterparameter für die Pd- und PdO-Phasen der bimetallicen Katalysatoren unterscheiden sich nicht von denen des monometallicen, unabhängig von der Präparationsmethode, sodass nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich Pd-Cu-Legierungen gebildet haben.^[114c] Ein Indiz, dass diese Annahme bestätigt ist, ist der hohe Anteil oxidischer Spezies, die durch den Calciniierungsprozess in O₂-haltiger Atmosphäre zustande kam. Andererseits deutet ein Vergleich der Kristallitgrößen auf eine Größenzunahme der kubischen Pd-Phase bei Anwesenheit von Cu hin. Während im monometallicen **Pd/TP** die Kristallgrößen für Pd- und PdO-Phasen annähernd gleich

sind, ändert sich dies sowohl für den simultan als auch den sequenziell hergestellten Katalysator **Pd-Cu/TP**. In beiden Fällen wurden doppelt so große Signalverbreiterungen für die kubisch-flächenzentrierte Phase beobachtet. Diese beobachten bestätigen das Metallpartikelwachstum, welches mittels TEM-Untersuchungen bereits erkannt wurden, nachdem der Pd-Katalysator mit Cu beschichtet wurde (*Kapitel 3.1.2*).

Da bereits geringe Mengen Cu in einer Pd-Cu-Legierung, die Gitterparameter der kubisch-flächenzentrierten Phase hin zu niedrigeren Werten verändern, sollte sich dies auch dort widerspiegeln. Da dies nicht der Fall ist, kann aus der reinen Kristallitvergrößerung nicht auf die Bildung einer Mischphase geschlossen werden.

Tabelle 3-9: Gitterparameter und Kristallgrößen der Katalysatoren **Pd/TP** und **Pd-Cu/TP**

Katalysator	Phase	Phasenanteil [%]	Raumgruppe	Gitterparameter [Å]	Kristallgröße [nm]
Pd/TP	Pd	7,5	Fm-3m	a = 3,896	7,8
	PdO	92,5	P-4n2	a = 3,047; c = 5,347	7,2
Pd-Cu/TP 10 Ma% (sequenziell)	Pd	5,0	Fm-3m	a = 3,897	14,4
	PdO	95,0	P-4n2	a = 3,060; c = 5,288	6,7
Pd-Cu/TP 10 Ma% (simultan)	Pd	1,9	Fm-3m	a = 3,898	11,3
	PdO	98,1	P-4n2	a = 3,016; c = 5,298	6,0

Pd-Cu-Legierungen wurden in der Literatur oftmals durch reduktive Herstellungsprozesse bei erhöhter Temperatur erhalten.^[112, 116] Während die so erhaltenen elementaren Metalle Pd und Cu (beide kubisch dichteste Packung) in der Lage sind, Legierungen zu bilden,^[114c] sind ähnliche Beobachtungen für PdO (tetragonal) und CuO (monoklin) in der Literatur selten.^[117] *Schmahl und Minzl* beobachteten die Bildung von Mischkristallen, bestehend aus PdO und CuO bei Temperaturen von 900 und 1000 °C, wobei sich die

monokline CuO-Phase in der PdO-Phase löste und in einer gemeinsamen tetragonalen Phase resultierte.^[117a] Diese existierte im Gleichgewicht mit Pd-Cu-Legierungen. Im freien Zustand sind tetragonale CuO-Kristalle allerdings nicht bekannt. *Xue et al.* konnten die Ausbildung einer weiteren Phase in Röntgendiffraktogrammen nachweisen, wenn dem PdO-SiO₂-Katalysator Cu zugegeben wurde.^[117b] Diese schrieben sie der Mischphase CuPdO₂ zu, die ebenfalls bei hohen Temperaturen (700 °C) in Festphasenreaktion aus PdO und CuO synthetisiert wurde.

In Bezug auf unsere Untersuchungen an den **Pd-Cu/TP**-Katalysatoren ließ sich kein Hinweis auf eine Legierungsbildung feststellen, dessen Ursache in der Herstellungsmethode sowie den angeführten Beobachtungen an oxidativen Spezies zu finden ist. Legierungsbildungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen können ebenfalls ausgeschlossen werden, da zwar PdO *in-situ* zu Pd(0) reduziert wird,^[15c, 118] dieser Vorgang bei CuO jedoch erst bei Temperaturen oberhalb 180 °C beobachtet wurde.^[116, 119] Die Reaktionsbedingungen der katalytischen Untersuchungen lagen jedoch in allen Fällen bei <70 °C.

3.1.6 Thermogravimetrie-Analyse (TGA)

Mithilfe der Thermogravimetrie-Analyse können Zersetzungstemperaturen (T_z) von chemischen Verbindungen ermittelt werden, da an diesen Punkten deutliche Gewichtsabnahmen zu verzeichnen sind (Tabelle 3-10). Die untersuchten ionischen Flüssigkeiten wurden zwischen 250 und 500 °C thermisch zersetzt, wobei die Werte in guter Übereinstimmung mit denen der Literatur sind, soweit bereits Untersuchungen stattgefunden haben.^[120] Die Unterschiede der T_z resultieren hauptsächlich aus der Nucleophilie der beteiligten Anionen, wie durch quantenchemische Berechnungen im Einklang mit experimentellen Daten gezeigt werden konnte.^[83a, 121] Bei gleicher Grundstruktur der Kationen hat die Alkylkettenlänge demnach nur einen marginalen Einfluss. Ein Vergleich der T_z der dimethylphosphat-haltigen ionischen Flüssigkeiten **IL₂** (315 °C) und **IL₅** (316 °C) bestätigt diese Annahme. Aus reaktionstechnischer Sicht stellen die erhaltenen Werte die obere Grenze der Betriebstemperatur dar.

Tabelle 3-10: Zersetzungstemperaturen und Wassergehalte der ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit	T_z [°C]	Wassergehalt [ppm]	Blindwert [ppm]
IL ₁	251	4169	474
IL ₂	315	26210 ¹⁾	-
IL ₃	396	12170 ¹⁾	-
IL ₄	479	325	154
IL ₅	316	5075	250
IL ₆	303	1840	241
IL ₇	325	3024	213
IL ₈	404	2796	297
IL ₉	405	334	178

¹⁾ feste ionische Flüssigkeiten, Wassergehalt mittels TGA bestimmt. Messbedingungen der TGA: N₂-Atmosphäre, Aufheizrate: 10 K min⁻¹, T_{max} : 650 °C.

Ausgehend von diesen charakteristischen Werten kann diese Methode bei festen, thermisch stabilen Katalysatoren, die ionische Flüssigkeiten auf ihren Oberflächen tragen (SCILL-Katalysatoren) genutzt werden, um die prozentualen Massengehalte der sich zersetzenden flüssigen Salze zu bestimmen. In Flüssigphasenreaktionen kann man durch Vergleichsmessungen vor und nach der Reaktion Informationen über das Ablöseverhalten im jeweiligen Lösungsmittel beziehungsweise Reaktionsmedium erhalten. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse werden in *Kapitel 3.7.3* diskutiert.

3.1.7 Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer

Zur quantitativen Wassergehaltsbestimmung der ionischen Flüssigkeiten wurde die Karl-Fischer-Titration verwendet, bei der Methylsulfit (SO₂ in MeOH) in Anwesenheit von H₂O und I₂ zum Methylsulfat oxidiert wird. Die in Tabelle 3-10 wiedergegebenen Wassergehalte sind Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen. Neben den Messwerten der Proben sind jeweils die Blindwerte des automatischen Titrators angegeben, um den

Messfehler abzuschätzen. Es ist zu erkennen, dass in allen verwendeten ionischen Flüssigkeiten Wasser enthalten ist. Die Menge ist bei den meisten in der Größenordnung von einigen Tausend ppm, d. h. weniger als 1% der Gesamtmasse. Alle bisher in der Literatur beschriebenen ionischen Flüssigkeiten sind hygroskopisch,^[83a] sodass die hier aufgeführten auch keine Ausnahme bilden, der geringe Wassergehalt jedoch für eine hohe Reinheit dieser spricht.

3.2 Untersuchungen zu Pd/TP

In der Hydrierung von Alkinen besitzt Pd eine außergewöhnlich hohe Selektivität zu den Alkenen und ist bereits bei Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Atmosphärendruck) katalytisch aktiv. Daher wurde **Pd/TP** als Grundkatalysator gewählt, mit dem erste Versuche in der Schüttelapparatur durchgeführt wurden. Das poröse Glas TRISOPERL (**TP**) erwies sich bereits in vorangegangenen Arbeiten als ein in Bezug auf Hydrierungen geeignetes Trägermaterial,^[15a-c, 15e] welches durch den Herstellungsprozess klar definierte Spezifikationen erhält, wie eine schmale Verteilung der Porendurchmesser oder der spezifischen Oberfläche. Darüber hinaus kann das Glas in verschiedenste Formen gebracht werden, von ungeordneten Strukturen bis hin zu Monolithen und Membranen. Das hier verwendete Glas besitzt eine gleichmäßige sphärische Gestalt, womit es resistenter gegen mechanische Beanspruchung während des Rührprozesses im Vergleich zu asphärischen Partikeln ist, da leicht brüchige Ecken und Kanten nicht vorhanden sind. Außerdem ist es toxikologisch unbedenklich, sodass es für den Einsatz in der Synthese von Feinchemikalien hervorragend geeignet ist.

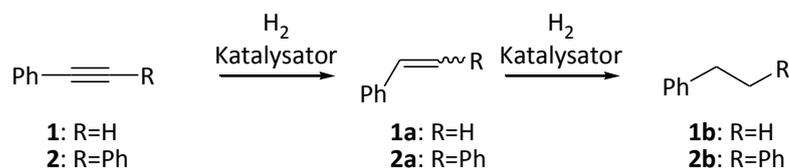


Abbildung 3-9: Reaktionsschema der untersuchten Alkinhydrierung.

In ersten Versuchen wurden einige Einflüsse der Katalysatorpräparation auf das katalytische Verhalten in der Hydrierung von **1** und **2** untersucht (Abbildung 3-9). Im Anschluss an die Wahl der Metallverbindung, aus der die Metallnanopartikel auf dem Trägermaterial generiert werden sollten, wurden sieben Lösungsmittel auf ihre Eignung als Reaktionsmedium in der selektiven Flüssigphasenhydrierung von Alkinen getestet.

3.2.1 Wahl des Metallsalz-Precursors

Trägerkatalysatoren bestehen aus Metall(nano)partikeln, die auf einem, meist inerten, Feststoff aufgebracht wurden. Um dies zu erreichen können Metallsalze verwendet werden, die in gelöster Form oder über die Dampfphase mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht werden. Durch anschließende Wärmebehandlung können diese Precursoren zersetzt werden, sodass es in Abhängigkeit der Reaktionsatmosphäre zur Bildung von Metall- oder Metalloxidpartikeln kommt. Es wurden fünf Pd-Precursoren verwendet, die in Abbildung 3-10 wiedergegeben sind. Das poröse Glas **TP** wurde mit den Verbindungen jeweils so beschichtet, dass eine theoretische Beladung mit Pd von $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$ resultierte. Anschließend wurden die erhaltenen Katalysatoren in der Hydrierung von **1** bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck getestet.

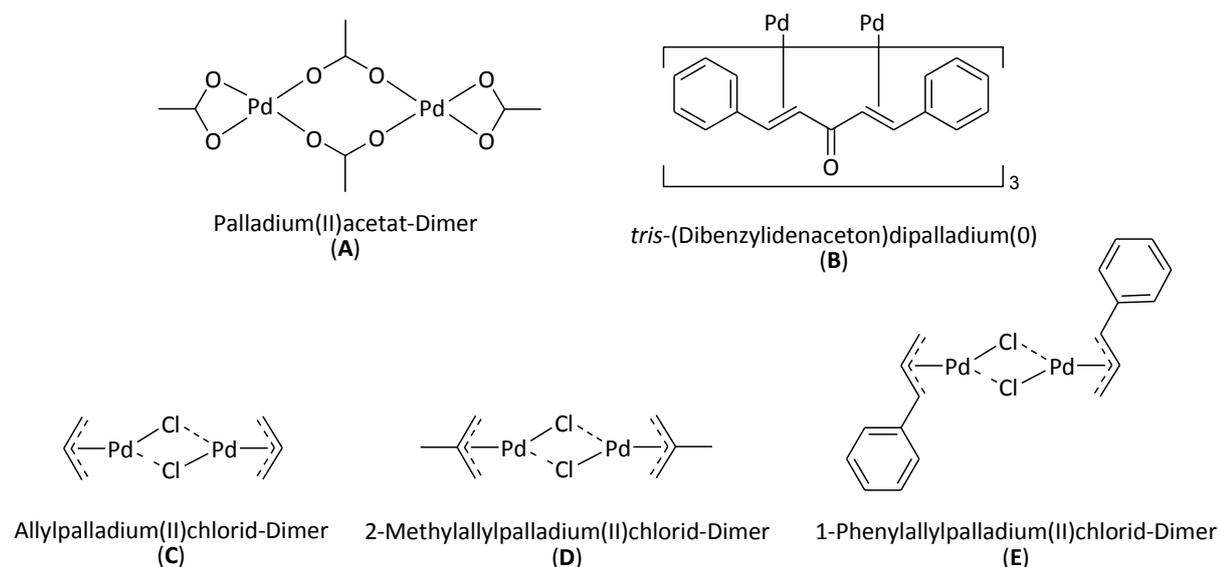


Abbildung 3-10: Pd-Verbindungen für die Katalysatorpräparation.

Hierbei zeigte sich, dass sich die Aktivität der Katalysatoren, mit Ausnahme von **Pd(C)/TP** (Precursor: Allylpalladium(II)-chlorid-Dimer), kaum unterschied und ein Umsatz von 70% nach etwa 80 bis 120 min erreicht werden konnte. Bezüglich der Ausbeute der Stilbene (**1a**) wurden Maxima durchlaufen, die im günstigsten Fall für **Pd(A)/TP** (Precursor: Palladium(II)-acetat), **Pd(B)/TP** (Precursor: *tris*-(Dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)) und **Pd(C)/TP** bei 78%, bei den anderen Pd-Katalysatoren im Bereich zwischen 65 und 70% lagen (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Ilerdings wurde ein klarer Aktivitätsunterschied zwischen **Pd(A)/TP**, **Pd(B)/TP** und **Pd(C)/TP** deutlich, erreichten erstgenannte dieses Maximum bereits nach 140 min während letztgenannter mehr als die doppelte Zeit dafür benötigte (300 min). Betrachtet man den Verlauf der Selektivität von **1a** in Abhängigkeit des Umsatzes von **1** (**Fehler! erweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), so erkennt man, dass diese mit Fortschreiten der Reaktion sank, was in der Bildung des Folgeprodukts Diphenylethan (**1b**) begründet liegt. Auch hier konnten mit den Katalysatoren **Pd(A)/TP**, **Pd(B)/TP** und **Pd(C)/TP** gute Ergebnisse erhalten werden. So wurden Selektivitäten zu den Zielprodukten von >85% auch bei Umsätzen von 80% erreicht, während dies für die übrigen Reaktionsvermittler nur unterhalb eines Umsatzes von 60% der Fall war.

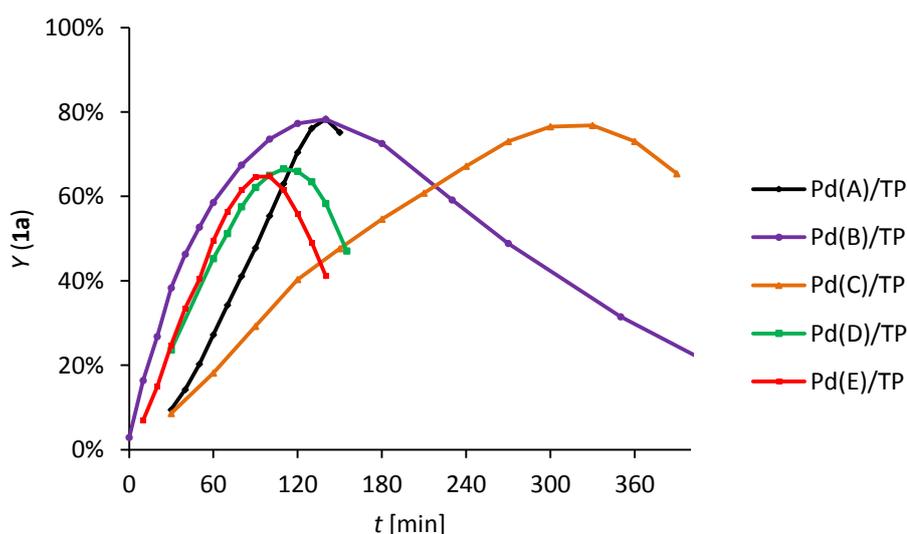


Abbildung 3-11: Einfluss des Pd-Precursors für die Katalysatorherstellung im Falle der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**) (Vgl.: Abbildung 3-10). 15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

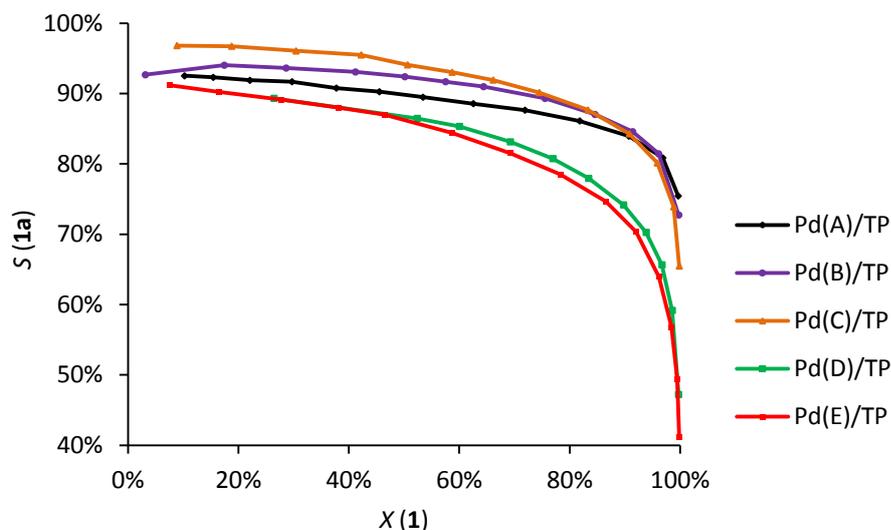


Abbildung 3-12: Abhängigkeit der Stilbenselektivität $S(\mathbf{1a})$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(\mathbf{1})$ für Pd-Katalysatoren (Vgl.: Abbildung 3-10). 15 mmol $\mathbf{1}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm}

Es konnte also gezeigt werden, dass die Metallverbindung, aus der die entsprechenden (Nano)-Partikel auf dem Trägermaterial erzeugt werden, einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das letztliche katalytische Verhalten ausübt. Mit allen fünf Pd-Precursoren konnte eine Hydrieraktivität bezüglich des Diphenylacetylen ($\mathbf{1}$) generiert werden, wobei mitunter deutliche Unterschiede zu beobachten waren. Von Seiten der Aktivität zeigten die Katalysatoren, die mit den Verbindungen **A**, **B**, **D** oder **E** präpariert wurden, vergleichbare Eigenschaften, während derjenige, welcher aus Verbindung **C** hergestellt wurde mehr als die doppelte Reaktionszeit benötigte, um einen quantitativen Umsatz zu erreichen. Allerdings erhielt man mit letztgenanntem Katalysator sowie **Pd(A)/TP** und **Pd(B)/TP** die höchsten und stabilsten Selektivitäten in Richtung der Stilbene ($\mathbf{1a}$). Aus Gründen hoher Selektivitäten bei entsprechender Aktivität wurde entschieden Pd(II)-acetat (**A**) als Standardprecursor für weitere Untersuchungen zu nutzen.

3.2.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Alkinhydrierung

In der Flüssigphase können nur Substrate hydriert werden, die unter Reaktionsbedingungen im flüssigen Aggregatzustand vorliegen oder durch die Zugabe eines Lösungsmittels in die gelöste Form gebracht werden. Neben der Aufgabe die Ausgangsstoffe gleichmäßig zu verteilen und zueinander zu führen, kann das Reaktionsmedium, wie in *Kapitel 2.4* beschrieben wurde, direkten Einfluss auf den Reaktionsverlauf nehmen. Der Einfluss von sieben Lösungsmitteln auf die Hydrierung von **1** wurde im Stahlautoklav untersucht, wobei die Polaritäten dieser in folgender Reihenfolge steigen:

n -Heptan < Toluol < Tetrahydrofuran \approx Ethanol \approx 2-Propanol < Ethylacetat < Aceton

Es ist zu erkennen, dass die Ausbeutemaxima für **1a** in einen engen Bereich fallen, der zwischen 45 und 60 min liegt. Einzig in Toluol war eine verringerte Reaktionsrate zu beobachten, sodass die Maximalausbeute erst nach etwa 80 min erreicht wurde (Abbildung 3-13). Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen von *Mukherjee und Vannice*,^[68] die eine Unabhängigkeit der Reaktionsrate von der Polarität des Lösungsmittels beschrieben. Auch in Bezug auf die Selektivität hat das Lösungsmittel nur einen geringen Einfluss, der wiederum unabhängig von der jeweiligen Polarität ist (Abbildung 3-14). So konnten sowohl in Aceton als auch in Toluol bis zu einem Umsatz von 70% Selektivitäten von 95% erzielt werden. Auch in den sonstigen Lösungsmitteln konnten bei diesen mäßigen Umsätzen beachtliche Selektivitäten von etwa 90% erhalten werden.

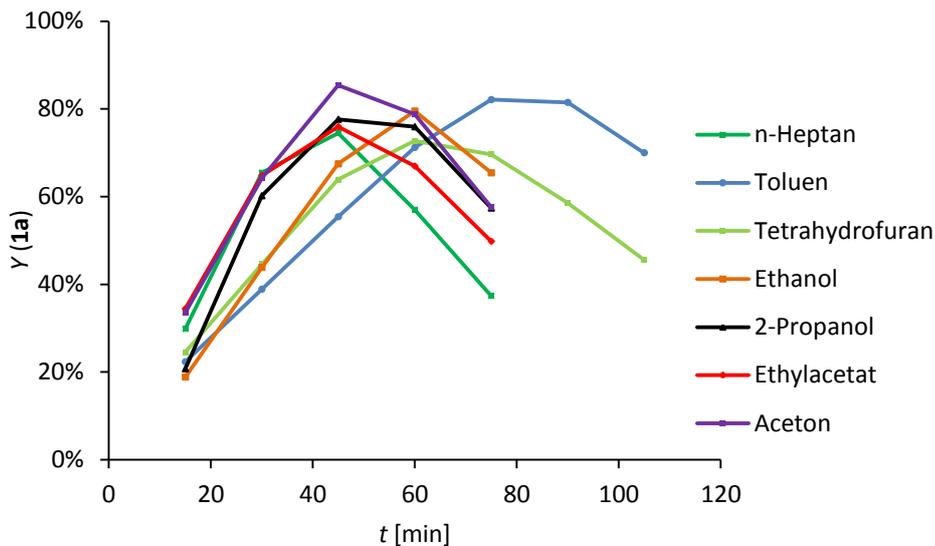


Abbildung 3-13: Einfluss des Lösungsmittels auf die Stilbenausbeute $Y(\mathbf{1a})$ bei der Hydrierung von Diphenylacetylen ($\mathbf{1}$). 10 mmol $\mathbf{1}$, 0,05 g Katalysator, 30 ml Lösungsmittel, 50 °C, 0,3 MPa.

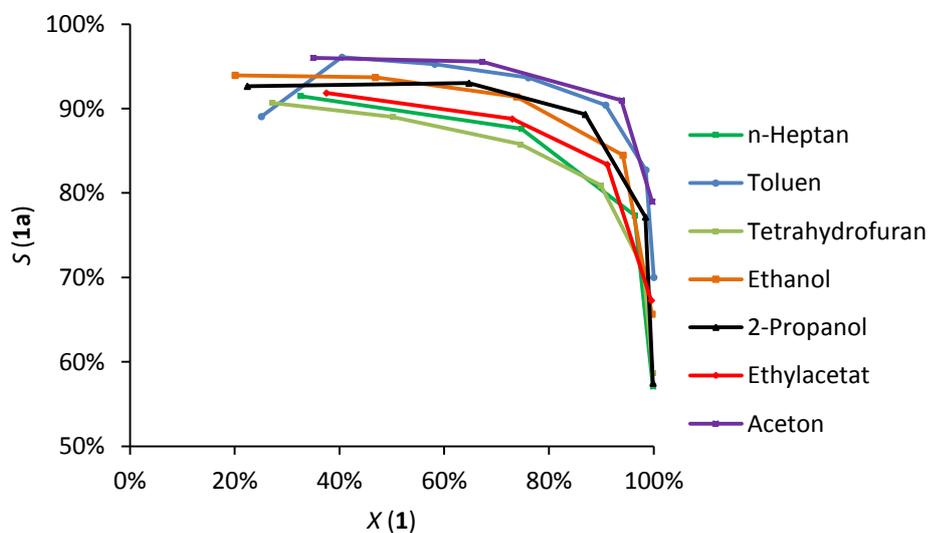


Abbildung 3-14: Abhängigkeit der Stilbenselektivität $S(\mathbf{1a})$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(\mathbf{1})$ in verschiedenen Lösungsmitteln. 10 mmol $\mathbf{1}$, 0,05 g Katalysator, 30 ml Lösungsmittel, 50 °C, 0,3 MPa.

Da die Hydrierung von $\mathbf{1}$ prinzipiell in allen verwendeten Lösungsmitteln durchführbar war und nur geringe Unterschiede bezüglich Aktivität und Selektivität auftraten, wurden

die weiteren Untersuchungen, mit Hinblick auf eine Beschichtung der Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeit, in dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Heptan durchgeführt.

Für Selektivhydrierungen in der Flüssigphase werden häufig Alkohole wie Methanol^[82] verwendet, da sie eine gute H₂-Löslichkeit aufweisen. Aus der Verwendung polarer Lösungsmittel ergeben sich jedoch, aufgrund der gegebenen Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit in diesen, zwei wesentliche Nachteile: zum einen wäre die Langzeitstabilität des Katalysators nicht mehr gewährleistet und zum anderen müsste die gelöste ionische Flüssigkeit aus dem Produktgemisch abgetrennt werden (siehe *Kapitel 3.7.3*). Das nur leicht polarere Toluol wäre ein ebenfalls geeigneter Kandidat für die Hydrierung mit SCILL-Katalysatoren, allerdings wurde in diesem Medium die annähernd doppelte Reaktionszeit benötigt, um **1** vollständig umzusetzen.

3.3 Bimetallische Katalysatoren zur Hydrierung von Alkinen

In der Hydrierung von C-C-Dreifachbindung zu den entsprechenden Alkenen finden in der Praxis häufig Zweitmetalle Anwendung, um die Selektivität von Pd-Katalysatoren weiter zu erhöhen. Die wohl bekanntesten Vertreter sind Ag für die Gasphasenhydrierung von Ethin^[8, 44c] sowie Pb im Lindlar-Katalysator,^[70, 73, 75, 122] welcher in der Flüssigphase eingesetzt wird. Letztgenanntes Metall ist unter toxikologischen Gesichtspunkten unvereinbar mit zeitgemäßen Anforderungen an die Herstellung von Feinchemikalien. Aus diesem Grund müssen Alternativen gefunden werden, die in der Lage sind, den hohen Ansprüchen an die Selektivität in Bezug auf die semihydrierten Produkte gerecht zu werden, ohne dabei eine Gefahr für Mensch und Natur darzustellen.

In den folgenden Kapiteln sollen Untersuchungen zur Präparation und Anwendung von Katalysatoren aufgezeigt werden, die, ausgehend von dem bereits besprochenem **Pd/TP**, Cu als zusätzliche Komponente enthalten. Dieses Schwermetall ist toxikologisch deutlich verträglicher als Pb, wie ein Vergleich der Grenzwerte im Trinkwasser belegt. Während Pb mit einer Höchstkonzentration von 10 µg l⁻¹ enthalten sein darf, liegt dieser Wert für Cu bei 2,0 mg l⁻¹, woraus sich ein Faktor von 200 ergibt.^[123] Die Erkenntnisse der Untersuchungen zu den **Pd_n-Cu_m/TP** sollten in einem anschließenden Screening weiterer Zweitmetalle genutzt werden.

3.3.1 Methoden zur Präparation bimetallischer Pd-Cu/TP-Katalysatoren: simultane vs. sequenzielle Beschichtung

Die in dieser Arbeit verwendeten Metall-Trägerkatalysatoren wurden über das Nassimprägnierungsverfahren hergestellt, bei dem das Trägermaterial mit einer Lösung versetzt wird, welche die Metallverbindung enthält. Zur Präparation bimetallischer Katalysatoren hat man demnach zwei Möglichkeiten, die Metallkomponenten auf dem Feststoff zu fixieren: a) durch Verwendung einer Lösung, die beide Verbindungen enthält (Simultanbeschichtung) und b) durch schrittweises Aufbringen der einzelnen Metalle (sequenzielle Beschichtung). Beide Varianten wurden angewandt, um herauszufinden, welche zur Herstellung eines selektiven Katalysators besser geeignet ist. Als Precursor-Verbindungen wurden Pd(II)-acetat und Cu(II)-acetylacetonat verwendet. Die Stoffmengenverhältnisse von Pd:Cu wurden dabei von 4:1 bis 1:4 variiert, wobei die Einwaagen auf theoretischen Stoffmengen in Bezug auf Pd von stets $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$ basierten, da dies einer theoretischen Beladung von 1 Ma% entspricht. Die so erhaltenen Pd_n-Cu_m/TP (n, m = 1, 2, 4) wurden in der Hydrierung von **1** und **2** getestet.

Simultan beschichtete Pd_n-Cu_m/TP in der Alkinhydrierung

Die simultan beschichteten Katalysatoren wurden anfangs zur Hydrierung von **1** im Stahlautoklav verwendet. Die Standardbedingungen betragen 50 °C und 0,3 MPa, allerdings wurden unter diesen Maßgaben keine zufriedenstellenden Aktivitäten erzielt (nicht gezeigt). Aus diesem Grund wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes (Abbildung 3-15), so kann man die Katalysatoren in zwei Gruppen einteilen. Während die Katalysatoren, welche Cu unterstöchiometrisch in Bezug auf Pd enthalten, ähnliche Aktivitäten aufweisen und **1** in 100 bis 140 min umsetzen, gelingt dies mit den Katalysatoren, welche mehr Cu als Pd enthalten, auch nach stark verlängerten Reaktionszeiten nicht annähernd. So erreicht **Pd-Cu₄/TP** nach 360 min einen Umsatz von 40%. Andererseits verwundert es, dass der aktivste Katalysator jener war, welcher Pd und Cu im gleichen Verhältnis beinhaltet (**Pd-Cu/TP**).

Das Selektivitätsverhalten korreliert hingegen stärker mit den Metallbeladungen, wobei **Pd₂-Cu/TP** eine Ausnahme darstellt (Abbildung 3-16). Trotz überstöchiometrischem Pd-Anteil konnten Stilbenselektivitäten über 90% bis zu einem Umsatz von etwa 55% beobachtet werden. Auffällig ist auch, dass **Pd₄-Cu/TP** und **Pd-Cu/TP** eine Selektivitätssteigerung mit dem Reaktionsverlauf erleben, welche nach Erreichen eines Maximums wieder rückläufig wird. Dieses Verhalten deutet an, dass sich Aktivzentren mit erhöhter Selektivität in der Anfangsphase der Reaktion ausbilden, was sich auch in einer leicht erhöhten Z-Selektivität bemerkbar macht. Eine Ursache dafür könnte die Ausbildung differenzierender Aktivzentren durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen sein,^[25a, 39] wobei ein ähnliches katalytisches Verhalten in dem Fall auch bei dem monometallischen Katalysator **Pd/TP** zu beobachten sein sollte. Eine weitere Erklärung könnte in der *in-situ* Reduktion des Pd(II) zu Pd(0) liegen. Durch die schrittweise Bildung aktiver Pd(0)-Zentren ist die Anzahl der Ecken und Kanten zu Beginn der Reaktion höher und wird mit Fortlaufen der Reduktion von planaren Strukturen ersetzt. Letztere weisen eine höhere Selektivität zu den Alkenen auf.^[2] Das Zweitmetall könnte diesen Übergang durch sterische Hinderung verlangsamen, sodass er in einer beobachtbaren Zeitskala verläuft, d. h. Veränderungen im katalytischen Verhalten nachweisbar werden.

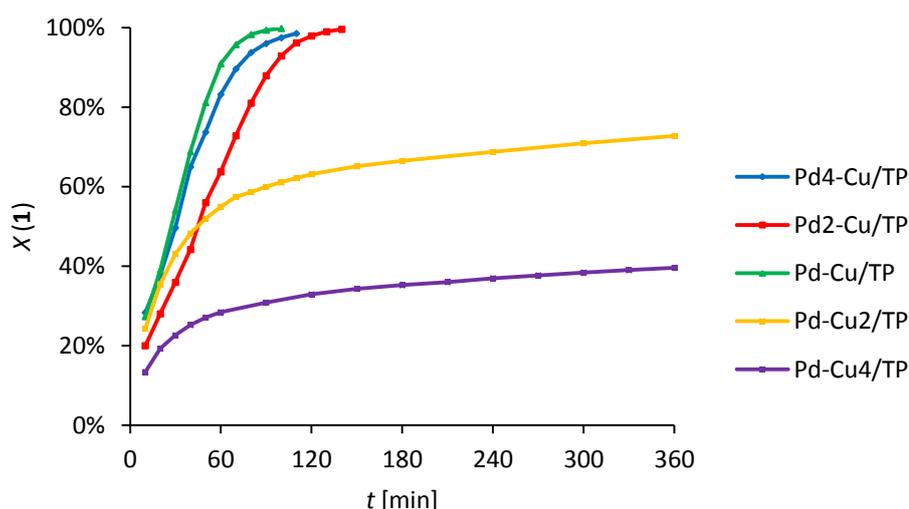


Abbildung 3-15: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Diphenylacetylen **X(1)** in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren **Pd_n-Cu_m/TP**. 7,5 mmol **1**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 70 °C, 0,3 MPa.

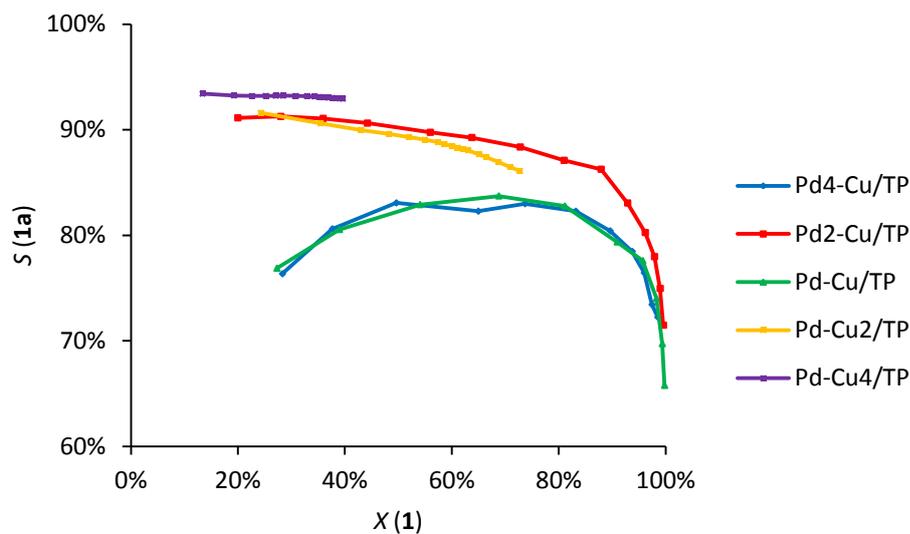


Abbildung 3-16: Selektivitäten bezüglich der Stilbene **S(1a)** bezogen auf den Umsatz von Diphenylacetylen **X(1)** in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren **Pd_n-Cu_m/TP**. 7,5 mmol **1**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 70 °C, 0,3 MPa.

In Abbildung 3-17 erkennt man, dass das terminale Alkin **2** reaktiver als sein internes Pendant ist. Mit Ausnahme von **Pd-Cu₄/TP** werden quantitative Umsätze nach 60 bis 90 min erreicht, was auf eine sterisch günstigere Zugänglichkeit der Dreifachbindung zurückzuführen ist. Daher konnten diese Versuche wieder bei 50 °C durchgeführt werden. Im Selektivitätsverlauf treten kaum Unterschiede auf (Abbildung 3-18), sodass der Einfluss des Zweitmetalls hauptsächlich in der sterischen Blockade der hydrieraktiven Pd-Zentren zu sehen ist. Nichtsdestotrotz konnten bereits sehr hohe Selektivitäten (>95%) bis zu einem Umsatz von 90% erzielt werden.

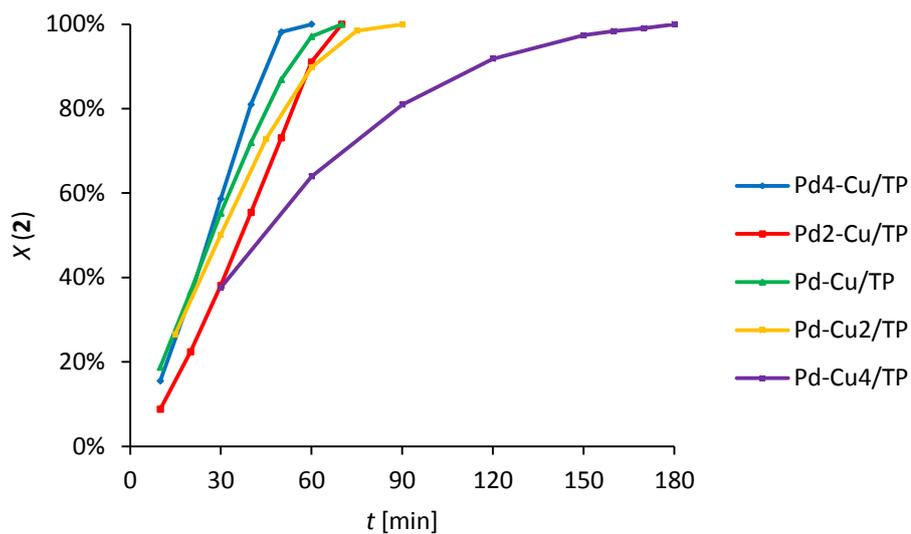


Abbildung 3-17: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Phenylacetylen $X(2)$ in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd_n-Cu_m/TP . 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

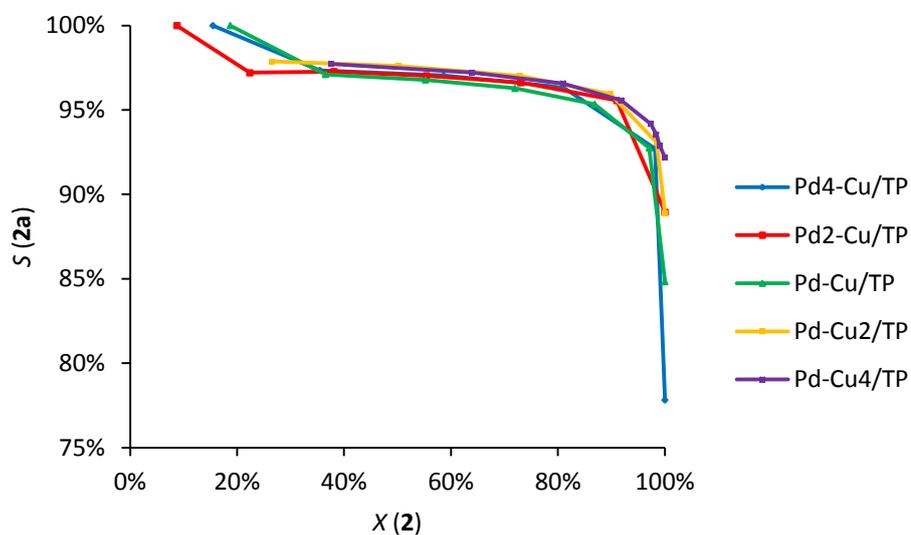


Abbildung 3-18: Selektivitäten bezüglich Styren $S(2a)$ bezogen auf den Umsatz von Phenylacetylen $X(2)$ in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd_n-Cu_m/TP . 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

Sequenziell beschichtete Pd_n-Cu_m/TP in der Alkinhydrierung

Ein gezieltes Aufbringen der einzelnen Metalle nacheinander, sollte zu besser strukturierten Katalysatoren führen. Während sich diese mit der simultanen Methode eher zufällig anordnen konnten, sollten die Pd-Zentren nun systematisch mit Cu-Partikeln unzugänglich gemacht werden. Neben einer klaren Abhängigkeit der Aktivität von der Cu-Beladung, wurde ebenfalls erhofft, Effekte auf die Selektivität erzielen zu können, die aus veränderten Adsorptionen an kleineren oder geometrisch schwieriger zugänglichen Aktivzentren resultierten. Betrachtet man die Ergebnisse der Hydrierung von **1**, wird ersichtlich, dass die so erzeugten Katalysatoren aktiver als ihre simultan beschichteten Gegenstücke sind. Dies steht in klarem Zusammenhang mit einer allgemein höheren Pd-Beladung auf dem porösen Trägermaterial, jedoch war auch hier keine eindeutige Abhängigkeit der Aktivität von der Cu-Beladung zu beobachten (Abbildung 3-19). Bei 50 °C und 0,3 MPa H₂-Druck wurden mit **Pd_n-Cu/TP** (n = 1, 2, 4) quantitative Umsätze nach 100 bis 140 min erzielt und selbst mit **Pd-Cu₄/TP** konnte in weniger als 6 h ein Vollumsatz erhalten werden. Warum die Aktivität von **Pd-Cu₂/TP** nicht höher war, bleibt jedoch ungeklärt. Eine Möglichkeit wären Inhomogenitäten des Katalysators, die dem Herstellungsprozess geschuldet sind. Im Umsatz-Selektivitäts-Diagramm (Abbildung 3-20) zeigt sich, wenn auch nur im Bereich weniger Prozente, eine Selektivitätssteigerung mit zunehmendem Cu-Gehalt. Auch hier tritt eine Selektivitätssteigerung zu Beginn der Reaktion, wie bereits für die simultan beschichteten Katalysatoren beschrieben, bei **Pd-Cu₂/TP** und **Pd-Cu₄/TP** auf. Die höchsten Selektivitäten zu den Stilbenen lagen nach 50% Umsatz über 90%.

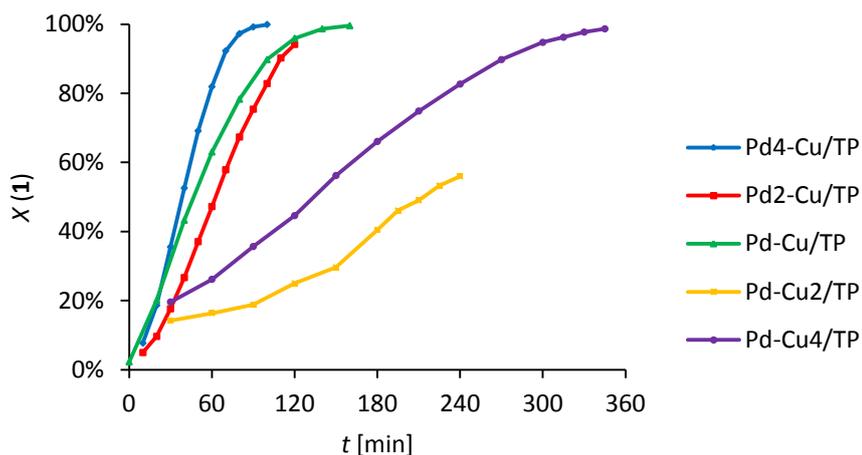


Abbildung 3-19: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Diphenylacetylen $X(\mathbf{1})$ in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren $\text{Pd}_n\text{-Cu}_m/\text{TP}$. 7,5 mmol $\mathbf{1}$, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

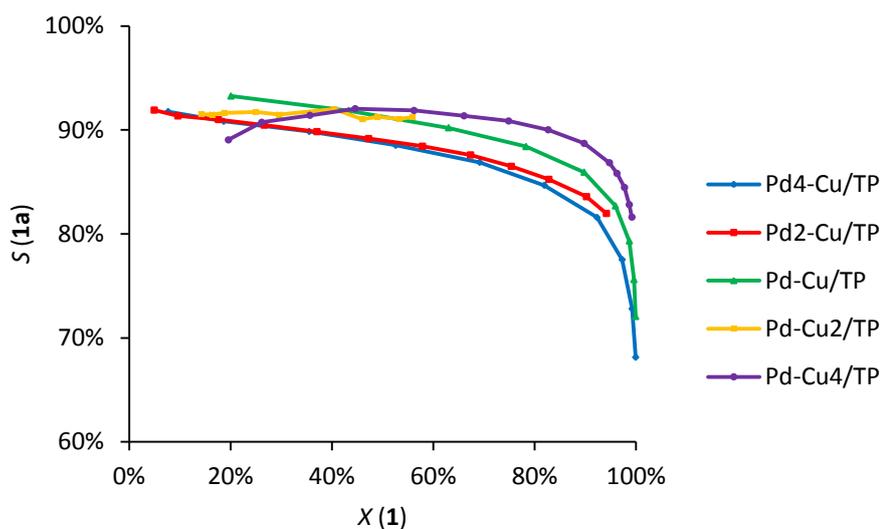


Abbildung 3-20: Selektivitäten bezüglich der Stilbene $S(\mathbf{1a})$ bezogen auf den Umsatz von Diphenylacetylen $X(\mathbf{1})$ in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren $\text{Pd}_n\text{-Cu}_m/\text{TP}$. 7,5 mmol $\mathbf{1}$, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

In der Hydrierung von $\mathbf{2}$ wurde der Einfluss der Cu-Beladung auf die Aktivität sehr deutlich (Abbildung 3-21). Je höher der Anteil des Zweitmetalls, desto schwieriger sind die Pd-Zentren sowohl für H_2 als auch für das Substrat zugänglich. Dementsprechend sinken auch die Reaktionsraten von $\text{Pd}_4\text{-Cu}/\text{TP}$ bis $\text{Pd-Cu}_4/\text{TP}$. Erstgenannter setzt $\mathbf{2}$ in 40 min quantitativ um, während mit Letzterem in 180 min ein Umsatz von 60% erreicht wurde.

Die Selektivitäten zu **2a** liegen bei allen Katalysatoren bis zu einem Umsatz von 80% oberhalb von 95%, allerdings scheint der Cu-Gehalt keinen maßgeblichen Einfluss auf die Selektivität zu haben (Abbildung 3-22). Dies wird auch durch ein ähnliches Ausmaß der Folgehydrierung bei Umsätzen oberhalb 90% deutlich.

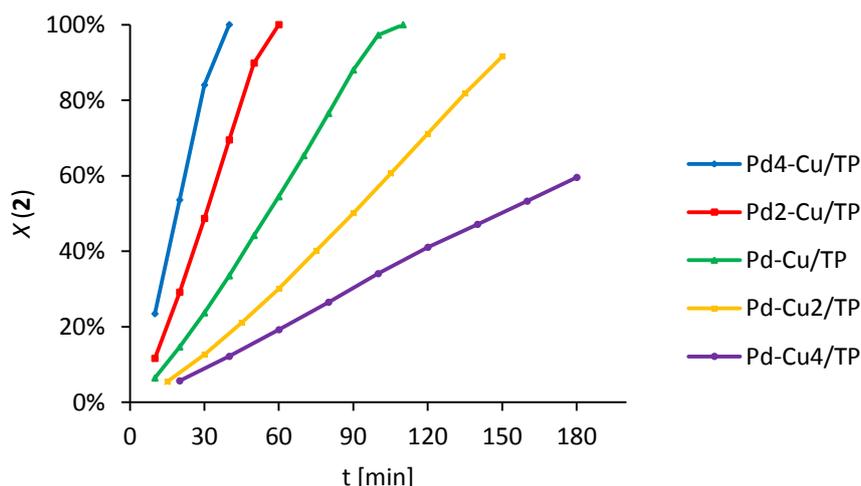


Abbildung 3-21: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Phenylacetylen $X(2)$ in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd_n-Cu_m/TP . 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

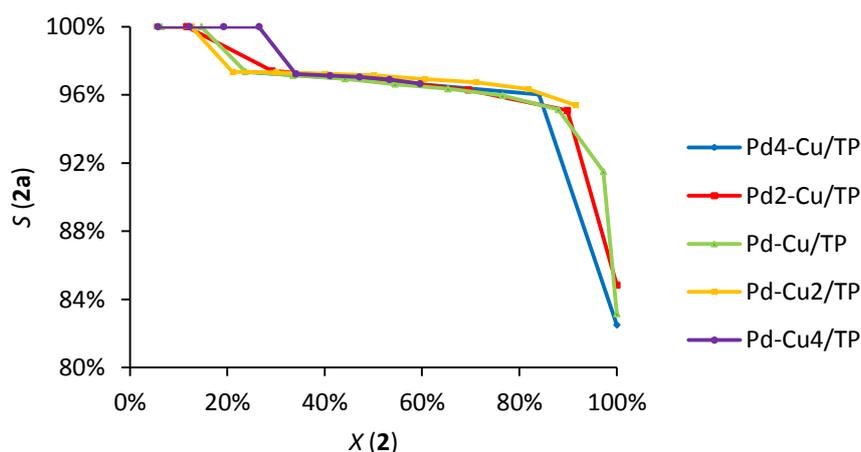


Abbildung 3-22: Selektivitäten bezüglich Styren $S(2a)$ bezogen auf den Umsatz von Phenylacetylen $X(2)$ in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd_n-Cu_m/TP . 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit beiden Beschichtungsvarianten eine Modifizierung der katalytischen Eigenschaften erreicht werden konnte. Mit den bimetallicen **Pd_n-Cu_m/TP** Katalysatoren konnten die Selektivitäten bezüglich der Alkene im Vergleich zu **Pd/TP** gesteigert werden, jedoch erwiesen sich diese als deutlich inaktiver. Ähnliches wurde von *Guczi et al.* mit Pd-Cu-Trägerkatalysatoren beobachtet,^[116] wobei die erzielten Styrenselektivitäten in der Hydrierung von **2**, mit maximal 90% bei einem Phenylacetylenumsatz von 95%, geringer waren als jene, die mit den an dieser Stelle untersuchten Katalysatoren **Pd_n-Cu_m/TP** erzielt wurden (unabhängig von der Art der Präparation). Im Vergleich der Herstellungsmethoden stellte sich die sequenzielle Nassimprägnierung als zielführender heraus. Mit dieser wurden die theoretischen Beladungen mit einer deutlich höheren Genauigkeit erreicht als es mit der simultanen Methode der Fall war (Vergleich Tabelle 3-4, *Kapitel 3.1.10*), was sich besonders bei der Pd-Beladung bemerkbar machte. Dadurch waren die erhaltenen Katalysatoren insgesamt aktiver, sodass beide Substrate bei 50 °C und 0,3 MPa in akzeptablen Reaktionszeiten hydriert werden konnten, während die simultan beschichteten Vertreter für die Hydrierung von **1** eine erhöhte Temperatur von 70 °C benötigten. Die verbesserte Strukturierung, die durch die schrittweise Aufbringung der Metalle erzielt werden konnte, äußerte sich auch in einer klareren Abhängigkeit des katalytischen Verhaltens von der Beladung des Zweitmetalls. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf den Selektivitätsverlauf bezogen auf den Umsatz in der Hydrierung von **1** (Abbildung 3-20) sowie die Aktivitäten der Hydrierung von **2** (Abbildung 3-21) verwiesen.

Weiterhin verdeutlichen die Verläufe der maximalen Alkenausbeuten und *Turnover Frequencies (TOF)*

$$TOF = \frac{n(\text{Substrat}) \times X(\text{Substrat})}{n(\text{Pd}) \times t} \quad (3.3)$$

in Abhängigkeit des Cu-Gehalts und der Herstellungsmethode (Abbildungen 3-23 und 3-24) folgende Erkenntnisse:

In der Hydrierung von **1** konnten mit den sequenziell präparierten Katalysatoren höhere Stilbenausbeuten ($Y_{\max}(\mathbf{1a})$, durchgezogene Linie) erzielt werden, während die Aktivitäten, in Form der *Turnover Frequencies (TOF)*, gestrichelte Linie) bezogen auf das Substrat, einen tendenziell ähnlichen Verlauf wie die der simultan präparierten Katalysatoren

aufweisen. Die höchste Ausbeute an **1** wurde dabei mit **Pd-Cu₄/TP** erreicht und lag bei 83%. Bei der Betrachtung der *TOF* sei nochmals darauf hingewiesen, dass die dargestellten Werte der, mithilfe der simultanen Herstellungsmethode, erhaltenen Katalysatoren im Allgemeinen höher als die der sequenziell präparierten Katalysatoren waren, erstere jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und letztgenannte bei 50 °C untersucht wurden.

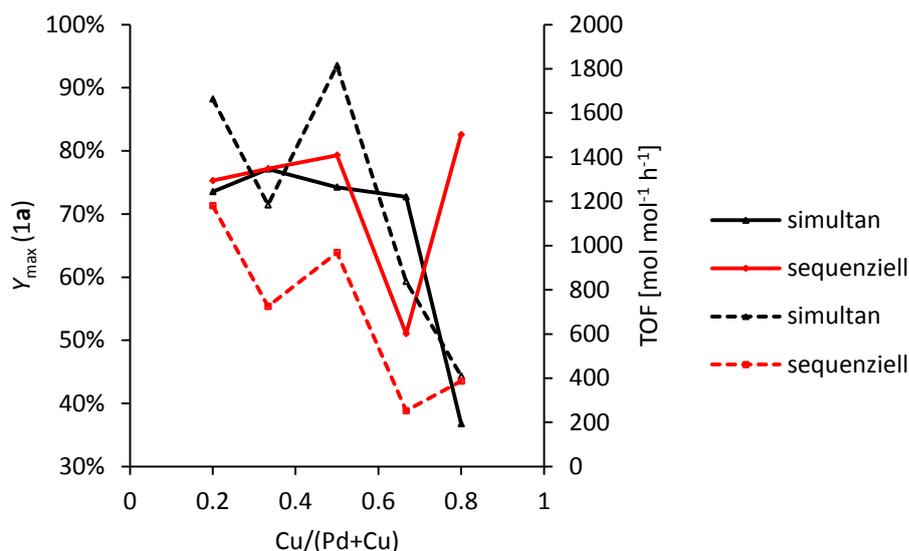


Abbildung 3-23: Maximale Stilbenausbeuten ($Y_{\max}(\mathbf{1a})$; durchgezogene Linien) und *Turnover Frequencies* (*TOF*; gestrichelte Linien) in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**) in Abhängigkeit des Cu-Anteils und der Herstellungsmethode. 7,5 mmol **1**, 0,05 g Katalysator **Pd_n-Cu_m/TP**, 30 ml *n*-Heptan, 0,3 MPa, T (simultan) = 70 °C, T (sequenziell) = 50 °C.

Ein Blick auf die, in der Hydrierung von **2** erhaltenen, Ergebnisse bestätigt dagegen die klare Abhängigkeit der *TOF* vom Cu-Anteil für die sequenziell präparierten Katalysatoren, was mit der simultanen Methode nicht zu erkennen war. Auch wenn mit der simultanen Katalysatorpräparation höhere Styrenausbeuten ($Y_{\max}(\mathbf{2a})$, durchgezogene Linie) erreicht werden konnten, ergeben sich aus der sequenziellen Methode besser strukturierte Katalysatoren. Niedrige Ausbeuten können ebenfalls einem geringen Umsatz geschuldet sein, wie es insbesondere bei Katalysatoren mit überschüssigem Cu-Anteil der Fall war.

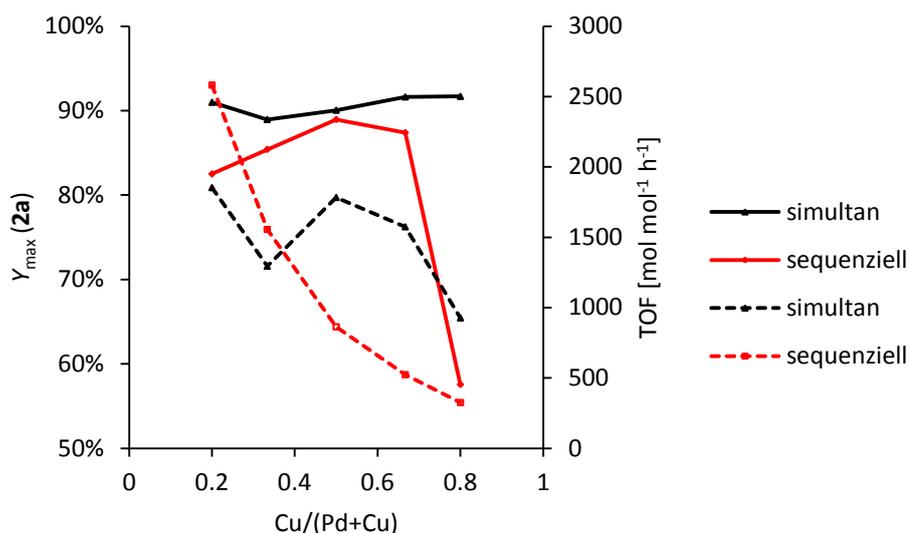


Abbildung 3-24: Maximale Styrenausbeuten (Y_{\max} (**2a**); durchgezogene Linien) und Turnover Frequencies (TOF; gestrichelte Linien) in der Hydrierung von Phenylacetylen (**2**) in Abhängigkeit des Cu-Anteils und der Herstellungsmethode. 7,5 mmol **1**, 0,05 g Katalysator $\text{Pd}_n\text{-Cu}_m/\text{TP}$, 50 °C, 0,3 MPa.

Das veränderte katalytische Verhalten des Katalysators nach der Addition von Cu, d. h. die Zunahme der Alkenselektivität bei gleichzeitigem Aktivitätsverlust wurde bereits mehrfach beschrieben.^[28b, 116, 124] Als Erklärung für Veränderungen des katalytischen Verhaltens bimetallischer Katalysatoren im Vergleich zu ihren monometallischen Pendanten findet man allgemein zwei Ansätze: a) die Ensemble-Theorie^[125] und b) den Ligandeneffekt.^[126] Erstgenannte besagt, dass ein organisches Substrat eine gewisse Anzahl von benachbarten Oberflächenatomen, das „Ensemble“, benötigt, um aktiviert zu werden. Hingegen wird im zweiten Ansatz davon ausgegangen, dass ein Wechselspiel beider Metalle zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften dieser führt. Analog zur Koordinationschemie interagieren benachbarte Oberflächenatome in Form von Elektronendonoren und -akzeptoren, wodurch das katalytische Verhalten beeinflusst wird. Für das System Pd-Cu fanden *Skoda et al.* mithilfe von FTIR-CO-Adsorptionsstudien, dass der Einfluss der Cu-Zugabe auf die elektronischen Eigenschaften des Pd nur geringfügige Auswirkungen hat.^[127] Weiterhin konnte mithilfe der Röntgendiffraktometrie (Kapitel 3.1.5) und EDX-Untersuchungen (Kapitel 3.1.2) gezeigt werden, dass die Bildung von Legierungen ausgeschlossen werden kann und sich CuO hauptsächlich auf Pd-Partikeln wiederfinden lässt. Demnach können sowohl die erhöhte Selektivität als auch die verminderte Aktivität über die Ensemble-Theorie erklärt werden. Durch die

Bedeckung der Oberflächenatome des Pd-Partikels mit Cu wird das Pd-Ensemble verkleinert. Unter der, im Einklang mit den Adsorptionskonstanten stehenden Annahme, dass das Alken ein größeres Ensemble zur Hydrierung benötigt als das Alkin, würde eine Cu-Addition zu einer stärkeren Abnahme der Adsorptionsstellen für das Alken als für das Alkin führen. Weiterhin wird die Menge dissoziierten H₂, aufgrund schlechterer Adsorption auf Cu, herabgesetzt. Hierdurch verringert sich nicht nur die Aktivität, sondern ermöglicht dem semihydrierten Produkt gleichzeitig zu desorbieren bevor die Folgehydrierung einsetzen kann.^[111] Damit ist ebenfalls ein Selektivitätsanstieg verbunden.

3.3.2 Einsatz weiterer bimetallischer Katalysatoren in der Alkinhydrierung

Nachdem einige grundlegende Erkenntnisse zur Präparation bimetallischer Katalysatoren und deren Auswirkungen auf das katalytische Verhalten in der Hydrierung von **1** und **2** am Beispiel der **Pd_n-Cu_m/TP** gewonnen wurden, sollten diese auf weitere **Pd_n-M_m/TP**-Katalysatoren ausgeweitet werden. Die verwendeten Metalle waren hierbei die kupferhomologen Ag und Au sowie die benachbarten Vertreter der vierten Periode Fe, Co, Ni und Zn. In Vorversuchen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als hydrierinaktiv charakterisiert (Anhang, Abbildung A-2), wurden sie jeweils im Verhältnis 1:4 bezüglich Pd mithilfe der sequenziellen Nassimprägnierung aufgebracht. Anschließend wurden die erhaltenen Katalysatoren in der Hydrierung von **1** und **2** in der Schüttelapparatur bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck getestet und mit dem monometallischen **Pd/TP** verglichen. Dies war möglich, da all diese Katalysatoren bereits unter diesen milden Reaktionsbedingungen akzeptable Reaktionsraten aufwiesen und somit deutlich aktiver als **Pd₄Cu/TP** waren. Die vergleichenden Ergebnisse der Hydrierung von **1** sind in den Abbildungen 3-25 und 3-26 zusammengefasst. Die Aktivitäten steigen in Abhängigkeit des Zweitmetalls in folgender Reihenfolge:



Auffällig ist dabei, dass die Zn-, Au- beziehungsweise Ni-enthaltenden Katalysatoren zumindest bis zu Umsätzen von 90% **1** höhere Aktivitäten als der monometallische Katalysator **Pd/TP** zeigten, während mit Co, Fe oder Ag belegte Katalysatoren mindestens doppelte Reaktionszeiten für die Hydrierung benötigten. Es scheint als würden

erstgenannte Metalle einen promovierenden Effekt auf die *in-situ* Reduktion des Pd ausüben, da mit **Pd/TP** im weiteren Reaktionsverlauf eine höhere Ratengeschwindigkeit als mit den bimetallic Systemen beobachtet wird. Ein Einfluss auf die Selektivitäten ist hingegen kaum zu erkennen, ähnelt das *X-S*-Verhalten der **Pd₄-M/TP** doch sehr stark dem Verlauf des monometallic Pd-Katalysators. Einzig **Pd₄-Fe/TP** erzielt über den gesamten Reaktionsbereich eine leicht erhöhte Alkenselektivität, allerdings ist auch hier eine vergleichbare Tendenz zur Folgehydrierung bei Umsätzen > 90% zu beobachten (Abbildung 3-26).

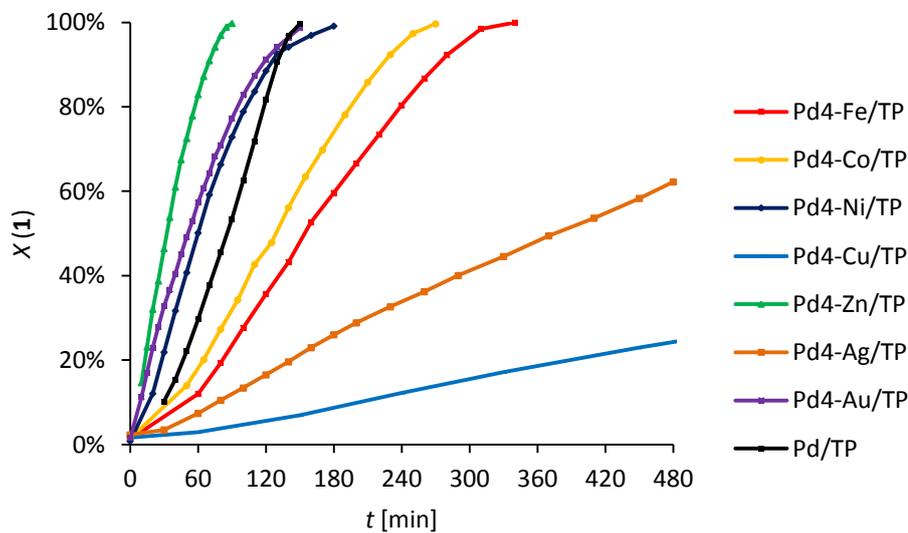


Abbildung 3-25: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes $X(\mathbf{1})$ in der Hydrierung von Diphenylacetylen ($\mathbf{1}$) in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetallic Katalysatoren vom Typ **Pd₄-M/TP**. 15 mmol $\mathbf{1}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

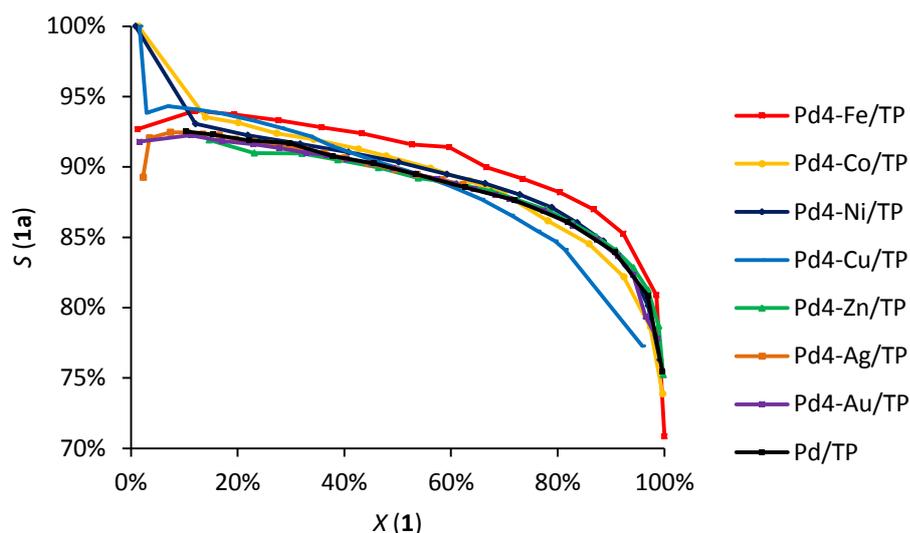


Abbildung 3-26: Abhängigkeit der Stilbenselektivität $S(1a)$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(1)$ für bimetallische Katalysatoren vom Typ Pd_4-M/TP . 15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

In der Hydrierung von **2** wurde ein ähnliches Verhalten wie bei den Reaktionen mit **1** beobachtet (Abbildung 3-27). Wiederum wiesen Pd_4-Zn/TP und Pd_4-Au/TP die höchsten sowie Pd_4-Ag/TP und Pd_4-Fe/TP die niedrigsten Aktivitäten auf. Jedoch ist erkennbar, dass Co und Ni ebenfalls positive Wirkungen auf die Aktivität des Katalysators ausübten. Die Selektivitäten liegen bei den bimetallischen Katalysatoren leicht über der des monometallischen, allerdings ist kein Zusammenhang zwischen Aktivität und Selektivität festzustellen (Abbildung 3-28). Die Folgehydrierung zu **2b** wird jedoch erst bei sehr hohen Umsätzen ($X > 90\%$) beobachtet, während mit Pd/TP bereits nach zwanzigprozentigem Umsatz Selektivitätseinbußen zu verzeichnen waren. Ein Vergleich mit Pd_4-Cu/TP fand in diesen Untersuchungen nicht statt, da sich bereits in der Hydrierung von **1** zeigte, dass die Reaktionszeiten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auf über 30 h ausgedehnt werden mussten.

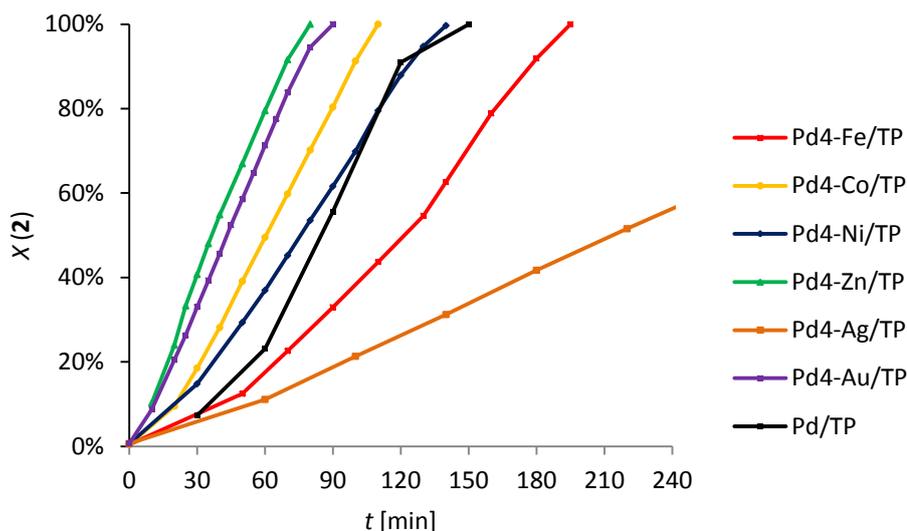


Abbildung 3-27: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes $X(\mathbf{2})$ in der Hydrierung von Phenylacetylen ($\mathbf{2}$) in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetallicen Katalysatoren vom Typ $\text{Pd}_4\text{-M/TP}$. 15 mmol $\mathbf{2}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

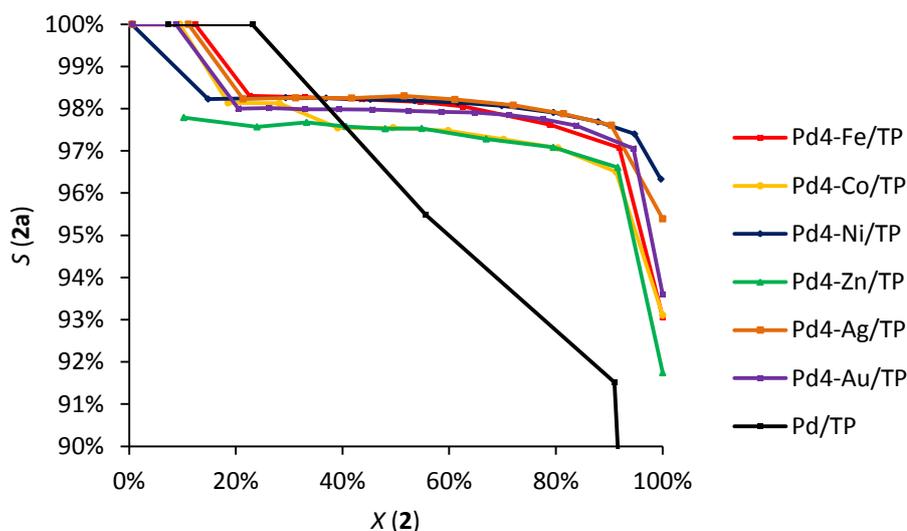


Abbildung 3-28: Abhängigkeit der Styrenselektivität $S(\mathbf{2a})$ vom Phenylacetylenumsatz $X(\mathbf{2})$ für bimetallicen Katalysatoren vom Typ $\text{Pd}_4\text{-M/TP}$. 15 mmol $\mathbf{2}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

In der Flüssigphasenhydrierung von Alkinen wurden nur vereinzelt Untersuchungen mit festen bimetallicen Pd-M-Katalysatoren durchgeführt. So lassen sich in der Literatur Beispiele für Pd-Si^[128] (teils Pb-modifiziert),^[129] Pd-Fe,^[130] Pd-Ni,^[113] Pd-Cu,^[112] Pd-Zn,^[82] Pd-Ga,^[130] Pd-In,^[130] Pd-W,^[113, 131] Pd-Tl^[130] und Pd-Bi^[130] finden. In der Hydrierung von 3-Hexin erwiesen sich Ni und W als gute Promotoren für Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren, indem

sie die *Turnover Frequency* vervierfachen ohne Einfluss auf die Selektivität zu den 3-Hexenen zu nehmen.^[113] Untersuchungen zur Hydrierung von 1-Heptin mithilfe von Pd-W/ γ -Al₂O₃ zeigten je nach Art der Beschichtung (Pd auf W/ γ -Al₂O₃ oder W auf Pd/ γ -Al₂O₃) und der Reduktionstemperatur, bei der die Katalysatoren vorbehandelt wurden, unterschiedliche katalytische Verhaltensweisen.^[131] So konnte durch die Pd-Zugabe zu W/ γ -Al₂O₃ sowohl eine Selektivitäts- als auch Aktivitätssteigerung erreicht werden, während die Addition von W zu Pd/ γ -Al₂O₃ vor allem eine Aktivitätszunahme mit sich zog. Ähnlich wie von *Maccarrone et al.* beschrieben,^[113] scheinen auch hier Wechselwirkungen zwischen beiden Metallen vorzuherrschen, die zu positiven Auswirkungen auf die Aktivität führen. Die Addition von Zn zu Pd/TiO₂-wandbeschichteten Mikroreaktoren führte in der Hydrierung von 2-Methyl-3-butin-2-ol zu erhöhten Selektivitäten in Richtung 2-Methyl-3-buten-2-ol. Allerdings war damit ein starker Aktivitätsverlust verbunden, der die Reaktionsrate auf ein Sechzehntel der monometallischen Beschichtung senkte.^[82] Für die Hydrierung längerkettiger Propargylalkohole verwendeten *Tschan et al.* eine Pd₈₁-Si₁₉-Legierung, die in Kombination mit organischen Additiven sowie Pb zu hohen Alkenoselektivitäten führte.^[129]

Für die Hydrierung der untersuchten Substrate lassen sich in der Literatur nur wenige Beispiele für bimetallische Katalysatoren finden. *Spee et al.* konnten in der Hydrierung von **1** Stilbenausbeuten von 80% mit einem Pd-Cu-Katalysator erzielen.^[112] Mit dem gleichen Katalysator gelang auch die Hydrierung von **2**, wobei eine maximale Styrenausbeute von 95% erhalten wurde. Ebenfalls hohe Ausbeuten Richtung **1a** konnten mit Pd-Fe/SiO₂ erreicht werden.^[130] In derselben Studie, in der neben Fe noch weitere Zweitmetalle (Ga, In, Tl, Bi) getestet wurden, stach der Katalysator Pd₃Bi/SiO₂ mit einer Selektivität *S*(**1a**) von 98% bei 90-prozentigem Umsatz hervor.^[130] Mit der bereits erwähnten Pd₈₁-Si₁₉-Legierung gelang die Hydrierung von **2** zu **2a**.^[128] Unter Verwendung von scCO₂ als Reaktionsmedium wurde eine Styrenselektivität *S*(**2a**) von 96% erreicht, da für ein einphasiges System ein niedriger H₂-Partialdruck erforderlich war, der gleichfalls eine Überhydrierung zum Alkan reduzierte.

3.4 Monometallische SCILL-Katalysatoren

Die katalytischen Eigenschaften fester Katalysatoren konnten durch Modifikation mit ionischen Flüssigkeiten verändert werden. Sogenannte SCILL-Katalysatoren (solid catalyst with ionic liquid layer) konnten ihr Potential vor allem im Bereich der Selektivhydrierung von Dienen und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter Beweis stellen.^[7, 15a, 80, 103, 104b, 104c, 105] Durch die Beschichtung eines Katalysators mit einer geeigneten ionischen Flüssigkeit konnten in diesen Fällen beträchtliche Selektivitätssteigerungen erreicht werden. Für die Flüssigphasenhydrierung von Alkinen sind vor allem stickstoff- und schwefelhaltige organische Basen als Additive bekannt, welche die Alkenausbeute erhöhen sollen, jedoch keine ionischen Flüssigkeiten. Diese werden in den meisten Fällen zur Reaktionslösung gegeben und konkurrieren mit dem Substrat um freie Adsorptionsstellen an den Metallpartikeln. Bei SCILL-Katalysatoren befindet sich hingegen eine zusätzliche Phase über den Aktivzentren, die gegebenenfalls durch verringerte Löslichkeit den Zugang semihydrierter Spezies zu diesen einschränken kann. Auch aus ökologischer Sicht scheint diese Art der Modifizierung vorteilhaft zu sein, da das Additiv direkt am Katalysator physisorbiert vorliegt und somit keine Verunreinigung der Produktlösung darstellt. Aus Studien zur absorptiven Gastrennung von Ethin/Ethen-Gemischen ist bekannt, dass diese Verbindungen ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in ionischen Flüssigkeiten aufweisen, wobei die Ethenlöslichkeit generell geringer ist als die des Ethins.^[132] Während die Alkenlöslichkeit stark von Van-der-Waals-Wechselwirkungen abhängt, ist die Alkinlöslichkeit hauptsächlich von Säure-Base-Wechselwirkungen des aziden terminalen H-Atoms mit dem Anion der ionischen Flüssigkeit beeinflusst. Dementsprechend wurde eine höhere Ethinlöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten mit basischen Anionen wie Acetat oder Methylhydrogenphosphit beobachtet als in solchen, die neutrale Anionen wie Tetrafluorborat oder *bis*-Trifluormethylsulfonamid beinhalten. Dies konnte durch theoretische Simulationen der Molekulardynamik bestätigt werden.^[133] Systematische Untersuchungen zur Löslichkeit interner Alkine in ionischen Flüssigkeiten wurden bisher noch nicht durchgeführt oder publiziert, sodass hierzu keine Voraussagen getroffen werden können. Allerdings ist davon auszugehen, dass andere Wechselwirkungen zwischen Solvent und Substrat auftreten, da letzterem kein azides H-Atom zur Verfügung steht.

Erste Versuche zur Eignung dieses Katalysatorkonzepts für die Flüssigphasenhydrierung von Alkinen fanden auf Basis von **Pd/TP** statt. Hierzu wurden vier ionische Flüssigkeiten verwendet, denen *N*-Methylimidazolium als strukturelles Element gemeinsam ist, die sich aber sowohl in der Länge der Alkylseitenkette in der 1-Position als auch im Anion unterscheiden. Letztere wurden gemäß der genannten Studien ausgewählt:^[132b] [C2mim][OAc] (**IL₁**) und [C2mim][DMP] (**IL₂**) besitzen sehr hohe Kamlet-Taft β -Werte von 1,09^[132b] beziehungsweise 1,00,^[132b] während [C4mim][MeSO₃] (**IL₃**) und [C8mim][NTf₂] (**IL₄**) Anionen besitzen, die, aufgrund ihrer schwächeren Wirkung als Wasserstoffbindungsakzeptoren, geringere β -Werte von 0,85^[134] beziehungsweise 0,47^[134] aufweisen.

Die Hydrierungen fanden in der Schüttelapparatur bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur in *n*-Heptan statt. Die Beschichtung von **Pd/TP** mit den jeweiligen ionischen Flüssigkeiten hatte in allen Experimenten starke Aktivitätseinbußen zur Folge. Im Vergleich zu dem IL-freien Katalysator haben sich die Reaktionszeiten verdoppelt bis vervierfacht (Abbildung 3-29). Die geringere Aktivität ergibt sich hauptsächlich aus Stofftransportlimitierungen an der Phasengrenze zwischen unpolarem Lösungsmittel und ionischer Flüssigkeitsschicht. Des Weiteren können Desaktivierungen durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Anion und partiell positiv geladenem Pd erfolgen. Der Einfluss des Kations ist als schwächer einzustufen, da repulsive Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Teilchen vorherrschen. Eine Koordination über das „freie“ Elektronenpaar des Stickstoffs ist ausgeschlossen, da dieses bestrebt ist, in Konjugation mit den übrigen zwei Doppelbindungen die Aromatizität des Heteroaromaten aufrecht zu erhalten. Allerdings ist eine Koordination über das konjugierte π -System des Aromaten denkbar, wodurch mitunter mehrere Pd-Atome eines Clusters oder Partikels unzugänglich werden.

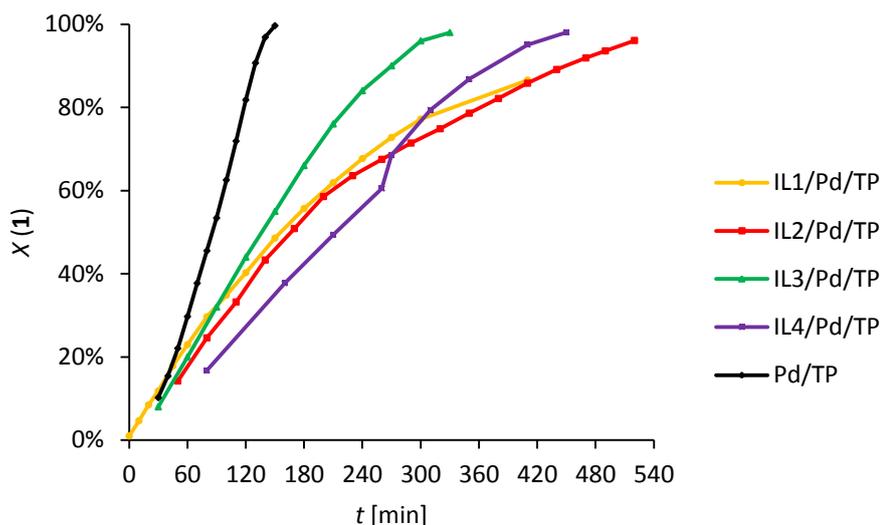


Abbildung 3-29: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes $X(\mathbf{1})$ in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit IL_n auf **Pd/TP**-basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Diphenylacetylen **1**. 15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

Die Selektivitäten zu den Stilbenen **1a** waren ebenfalls geringer als mit dem IL-freien Katalysator (Abbildung 3-30). Wurden mit **Pd/TP** bei 50% Umsatz Selektivitäten von etwa 90% erreicht, konnten mit **IL₁/Pd/TP** und **IL₄/Pd/TP** nur 80% der entsprechenden Alkene gebildet werden, mit **IL₂/Pd/TP** und **IL₃/Pd/TP** immerhin noch 85%. Mit steigendem Umsatz werden die Selektivitätseinbußen im Vergleich zum IL-freien Katalysator noch gravierender. Da es sich bei **1** um ein internes Alkin handelt, war ein Einfluss der basischen ionischen Flüssigkeiten auf die Selektivität nicht zu erwarten, da kein azides H-Atom für Wechselwirkungen mit dem Anion zur Verfügung steht. Allerdings wirken sich desaktivierende Prozesse am Aktivzentrum oftmals positiv auf die Selektivität zur semihydrierten Spezies aus, da die Folgehydrierung stärker unterbunden wird.^[135] Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

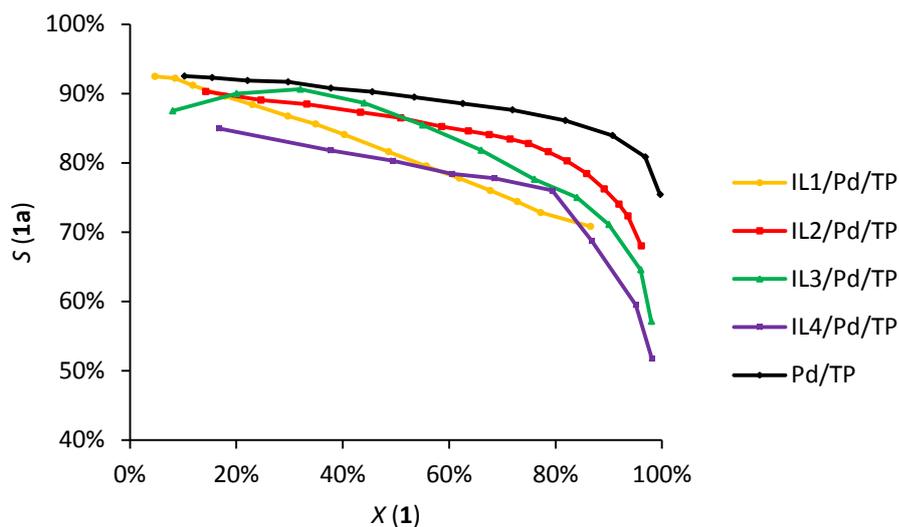


Abbildung 3-30: Abhängigkeit der Stilbenselektivitäten $S(\mathbf{1a})$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(\mathbf{1})$ mithilfe **Pd/TP**-basierter SCILL-Katalysatoren mit variierenden ionischen Flüssigkeiten IL_n . 15 mmol $\mathbf{1}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

In der Hydrierung des terminalen Alkins $\mathbf{2}$ zeigt sich hingegen ein anderes Verhalten der SCILL-Katalysatoren. Die Aktivitäten unterscheiden sich deutlich voneinander (Abbildung 3-31). $IL_1/Pd/TP$ weist die geringste Aktivität der untersuchten Katalysatoren auf, während $IL_2/Pd/TP$ und $IL_3/Pd/TP$ höhere Anfangsraten als **Pd/TP** erreichen. Mit zunehmender *in-situ* Reduktion des letztgenannten Katalysators steigerte sich dessen Aktivität, sodass diese höher als die der SCILL-Katalysatoren wurde. Allerdings werden sowohl mit **Pd/TP** als auch mit $IL_2/Pd/TP$ quantitative Umsätze des Alkins nach 150 min erreicht. Es ist anzunehmen, dass die ionischen Flüssigkeiten durch elektrochemisches Wechselspiel Einfluss auf das Redox-Potential der Pd(II)-Partikel ausüben und eine Reduktion zur Pd(0)-Spezies erleichtert wird. Da neben H_2 auch das Substrat zu den Aktivzentren diffundieren muss, um zu reagieren, bewirken Transportlimitierungen an der Grenzschicht zwischen organischer und ionischer Phase die anschließend beobachteten Aktivitätsverluste. Der Stofftransport hängt bei diesen Übergängen von den verwendeten Medien ab, woraus sich die variablen Aktivitäten ergeben.

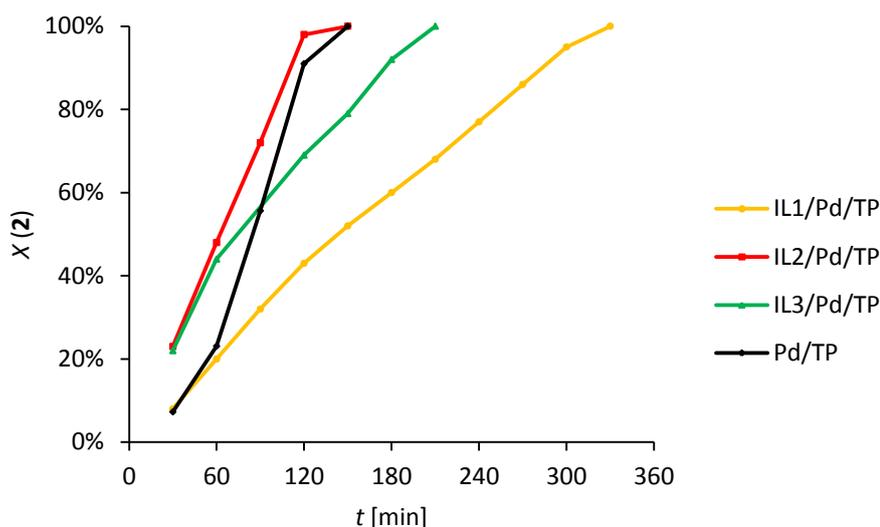


Abbildung 3-31: Zeitlicher Verlauf des Phenylacetylenumsatzes $X(\mathbf{2})$ in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit IL_n auf **Pd/TP**-basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Phenylacetylen **2**. 15 mmol **2**, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

Die Selektivitäten zu **2a** liegen bei den SCILL-Katalysatoren über den gesamten Reaktionsverlauf in einem höheren Bereich als mit **Pd/TP** beobachtet (Abbildung 3-32). Auch bei sehr hohen Umsätzen ist die Folgehydrierung geringer ausgeprägt, sodass mit **IL₁/Pd/TP** und **IL₂/Pd/TP** 95% Selektivität bei einem Umsatz von 95% erreicht wurden. Hier wird mit **Pd/TP** bereits eine starke Alkanbildung beobachtet. Da **2** ein azides Wasserstoffatom an der C-C-Dreifachbindung besitzt, könnten die beschriebenen Interaktionen des Substrats mit der ionischen Flüssigkeit eine Erklärung für die gesteigerten Selektivitäten geben. Auch das nahezu identische Selektivitätsverhalten von **IL₃/Pd/TP** und **Pd/TP** bis zu Umsätzen von 90% spricht für diesen Zusammenhang. Das Anion der ionischen Flüssigkeit **IL₃**, Methansulfonat, dessen korrespondierende Säure stark sauer ist ($pK_s(\text{Methansulfonsäure}) = -1,92$), ist nicht bestrebt mit aziden H-Atomen zu interagieren. Somit sollte auch keine bevorzugte Löslichkeit des Alkins im Vergleich zum Alken entstehen, die zu einem abweichenden Reaktionsverlauf beitragen könnte.

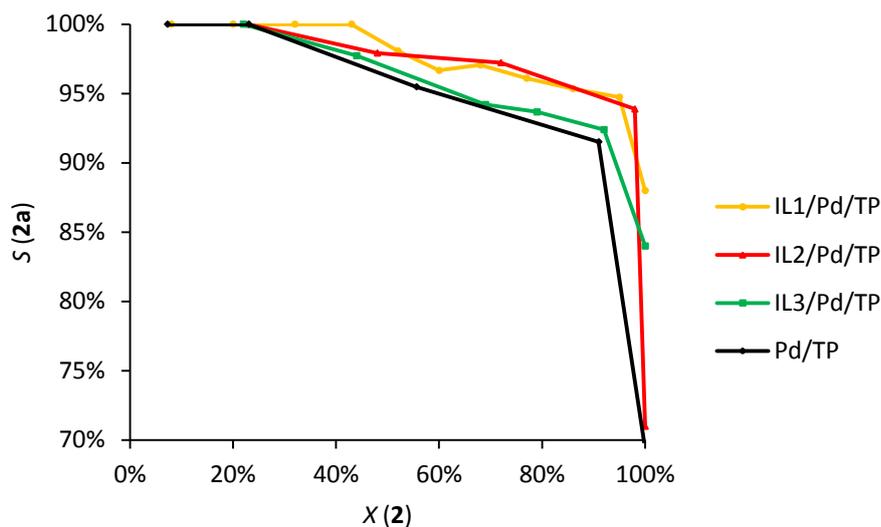


Abbildung 3-32: Abhängigkeit der Styrenselektivitäten $S(\mathbf{2a})$ vom Phenylacetylenumsatz $X(\mathbf{2})$ mithilfe **Pd/TP**-basierter SCILL-Katalysatoren mit variierenden ionischen Flüssigkeiten IL_n . 15 mmol **2**, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

In den Untersuchungen zur Selektivhydrierung mit Pd-Katalysatoren, die mit ionischer Flüssigkeit modifiziert wurden (SCILL-Katalysatoren), wurden je nach Substrat unterschiedliche Effekte beobachtet. Im Vergleich zum Pd-Trägerkatalysator zeigte sich bei beiden Substraten eine geringere Aktivität, unabhängig von der verwendeten ionischen Flüssigkeit. Jedoch erfolgte in der Hydrierung von **2** eine Steigerung der Anfangsaktivität, wenn der Katalysator mit IL_2 oder IL_3 beschichtet wurde. Dies wurde bei der Hydrierung von **1** nicht beobachtet, wodurch sich eine Interpretation dessen als schwierig erweist. Den Einfluss, den ionische Flüssigkeiten auf die katalytische Aktivität ausüben, kann auf mehrere Effekte zurückgeführt werden. Zum einen wirkt die Schicht aus ionischer Flüssigkeit als zusätzliche Phase mit veränderten Lösungseigenschaften,^[103] an deren Grenzen (organisches Lösungsmittel - ionische Flüssigkeit - Pd-Oberfläche) Stofftransportlimitierungen auftreten können, zum anderen sind die Ionen in der Lage mit den Pd-Partikeln elektronische Wechselwirkungen einzugehen. Daraus ergeben sich weitere Möglichkeiten der Aktivitätsveränderung. *Sobota et al.* konnten mithilfe vergleichender CO-Adsorptions-IR-Spektroskopie an Pd/Al₂O₃/NiAl und dessen [C4mim][NTf₂]-haltigen SCILL-Katalysator zeigen, dass die ionische Flüssigkeit mit den Metallnanopartikeln wechselwirkt, wodurch CO zum Teil durch Co-Adsorption dieser verdrängt wurde.^[136] Dabei fand eine Koordination des Anions als Lewis-Base und des

Kations über das Imidazolium- π -System oder als Carben an Pd statt. Sie konnten ebenfalls zeigen, dass CO selektiv an den Ecken und Defektstellen durch ionische Flüssigkeit ersetzt wurden, während auf Terrassen adsorbiertes CO unberührt blieb. Neben einer Konkurrenz zwischen Substrat und ionischer Flüssigkeit werden die elektronischen Eigenschaften durch den auftretenden Ligandeneffekt beeinflusst.^[136-137] Weiterhin wird das Redoxpotential der Pd(II)-Partikel beeinflusst, welche zu Beginn der Reaktion *in-situ* reduziert werden. Dies konnte unter anderem für Redoxpaare von Alkalimetallen nachgewiesen werden.^[138] *Palgunadi et al.* konnten zeigen, dass die Löslichkeit von Ethin in ionischen Flüssigkeiten von der Basizität des Anions abhängt, während die Ethenlöslichkeit hauptsächlich von unspezifischen, physikalischen Eigenschaften beeinflusst wird.^[132b]

Diese Vielzahl an Interaktionen wirkt sich selbstverständlich auch auf die Alkenselektivität aus. Den größten Einfluss scheinen dabei die Lösungsmittleigenschaften der ionischen Flüssigkeit im Vergleich zum umgebenden Medium zu haben, speziell bezüglich der im Laufe der Reaktion auftretenden Konkurrenz zwischen Alkin und Alken. Das heißt, neben der Konkurrenz um Adsorptionsstellen am Metall findet eine Vorselektion in der Schicht aus ionischer Flüssigkeit statt.^[103, 132b, 136b]

Da die aufgezählten Effekte unterschiedlich stark wirken, sich gegenseitig beeinflussen und von Substrat zu Substrat variieren, sind die Beobachtungen in der Hydrierung von **1** und **2** zu diesem Zeitpunkt nicht zweifelsfrei zu interpretieren. Jedoch ist ersichtlich, dass mit den verwendeten ionischen Flüssigkeiten die Aktivität bezüglich beider Substrate reduziert wurde, während substratspezifische Veränderungen der Alkenselektivität auftraten. Für das interne Alken **1a** konnten keine Selektivitätssteigerungen erzielt werden, während diese für das terminale Alken **2a** mit allen drei SCILL-Katalysatoren erreicht wurden. Bezogen auf die Beobachtungen von *Palgunadi et al.* ist dieses Verhalten schlüssig, da Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen azidem H des terminalen Alkins **2** mit dem basischen Anion der ionischen Flüssigkeit für eine bevorzugte Anreicherung dieses, im Vergleich zum Alken **2a**, in der ionischen Flüssigkeit und folglich an den hydrieraktiven Zentren, verantwortlich ist.^[132b] Ähnliche Selektivitätssteigerungen unter Verwendung von SCILL-Katalysatoren wurden in der Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien^[103] und Citral^[15a, 104] beobachtet. In der Hydrierung von **1** und **2** sind bisher keine SCILL-

Katalysatoren beschrieben, jedoch wurden unter der Variation des Lösungsmittels, *n*-Heptan oder ionische Flüssigkeit [C4mim][NTf₂], Aktivitätsminderungen für die Hydrierung von **2** in letztgenanntem Medium beobachtet, die je nach Reaktionsbedingungen und Reaktortyp unterschiedliche Auswirkungen auf die Selektivität von **2a** zur Folge hatten.^[6b]

3.5 Bimetallische SCILL-Katalysatoren

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Einflüsse verschiedener Katalysator-modifikationen beschrieben. Die verwendeten Zweitmetalle und ionischen Flüssigkeiten veränderten dabei jeweils die Aktivität und die Selektivität des Grundkatalysators **Pd/TP**. Im Folgenden soll eine Kombination beider Bestandteile untersucht werden, die zur Bildung des ternären Katalysators **IL_n/Pd₄-M/TP** führt.

Die Beschichtung der bimetallichen Katalysatoren (siehe *Kapitel 3.3*) mit 10 Ma% ionischer Flüssigkeit führte zu den bimetallichen SCILL-Katalysatoren, die in diesem Kapitel beschrieben werden. Ausgehend von **Pd₄-Cu/TP** wurde ein Screening ionischer Flüssigkeiten durchgeführt, welches anschließend auf weitere Palladium-Zweitmetall-Katalysatoren übertragen wurde. Die Nassimprägnierung aus einer, die ionische Flüssigkeit enthaltenden, Acetonlösung wurde in allen Fällen zur Herstellung der SCILL-Katalysatoren genutzt. Die Auswirkungen des Zusammenspiels aus hydrieraktivem Pd, sterisch hinderndem Zweitmetall und dem ionischen Additiv, welches eine zusätzliche Phase zum umgebenden Lösungsmittel direkt am Katalysatorkorn bildet, wurden in der Hydrierung des internen (**1**) und terminalen Alkins (**2**) untersucht. Die Reaktionen wurden sowohl in der Schüttelapparatur bei milden Bedingungen als auch im Stahlautoklav bei erhöhtem Druck und Temperatur durchgeführt.

3.5.1 Screening ionischer Flüssigkeiten für bimetalliche SCILL-Katalysatoren

In den ersten Untersuchungen zu bimetallichen SCILL-Katalysatoren wurden ionische Flüssigkeiten variiert und auf **Pd₄-Cu/TP** aufgebracht. Die hierfür verwendeten niedrigschmelzenden Salze und deren Bezeichnungen sind in Abbildung 3-1 wiedergegeben. Mit Ausnahme von **IL₅** besitzen diese 1-Ethyl-3-methylimidazolium als

Kation, sodass im Wesentlichen eine Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von der Art der Anionen der ionischen Flüssigkeit untersucht wurde. **IL₅** besitzt 1,3-Dimethylimidazolium als Kation und Dimethylphosphat als Gegenion. Neben Acetat (**IL₁**) und Dimethylphosphat (**IL₅**) wurden weitere ionische Flüssigkeiten mit basischen Anionen untersucht. Diese waren Diethylphosphat (**IL₆**) und Dicyanamid (**IL₇**). Zusätzlich wurden die sauren Anionen Hydrogensulfat (**IL₈**) und Ethylsulfat (**IL₉**) verwendet (Abbildung 3-1).

Die Hydrierungen der Alkine **1** und **2** fanden bei 0,3 MPa und 50 °C im Stahlautoklaven statt. Bei der Reaktion von **1** mit H₂ an den bimetallischen SCILL-Katalysatoren konnten hohe Anfangsaktivitäten erzielt werden (Abbildung 3-33). In den ersten 40 min lagen die Umsätze, mit Ausnahme von **IL₇/Pd₄-Cu/TP**, oberhalb deren von **Pd₄-Cu/TP**, was vor allem an den hohen Reaktionsraten innerhalb der ersten 10 min lag. Im weiteren Reaktionsverlauf waren jedoch deutliche Desaktivierungen zu beobachten, sodass bei Umsätzen oberhalb 85% nur noch **IL₈/Pd₄-Cu/TP** aktiver war. Eine Tendenz der Aktivität in Bezug auf die Anionen der ionischen Flüssigkeiten ist nicht zu erkennen. Zum einen wurden ähnliche Aktivitäten mit basischen als auch sauren Additiven erreicht, zum anderen war die Reaktionszeit mit **IL₉/Pd₄-Cu/TP** mehr als dreimal so hoch wie die des Katalysators **IL₈/Pd₄-Cu/TP**, der ebenfalls mit einem sauren Salz beschichtet wurde. Interessant ist an diesen Beispielen, dass der jeweils im Anion enthaltene Schwefel zu keiner spezifischen Desaktivierung durch Koordination am Palladium führte. Im Vergleich mit **Pd₄-Cu/TP** scheinen die ionischen Flüssigkeiten die *in-situ* Reduktion des Palladiums zu Beginn der Reaktion zu erleichtern, wie es bereits bei den monometallischen SCILL-Katalysatoren beobachtet wurde.

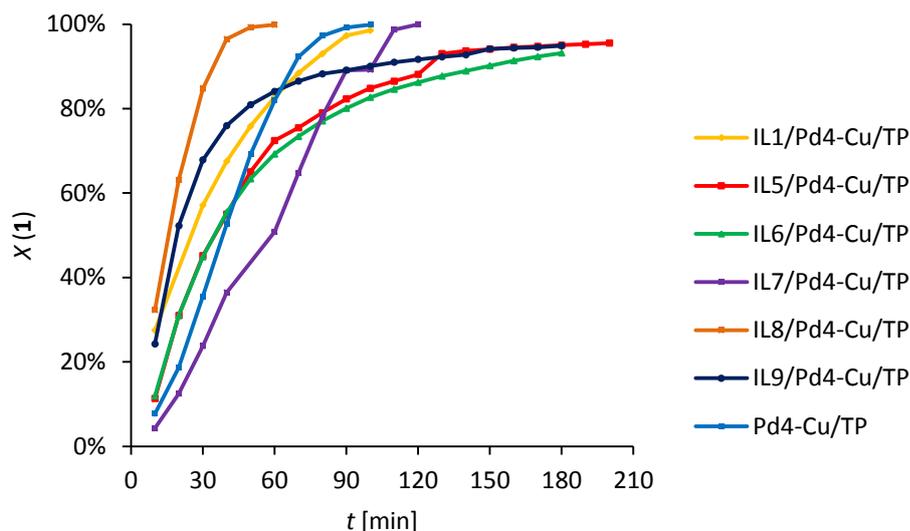


Abbildung 3-33: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes $X(\mathbf{1})$ in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit IL_n (siehe Abbildung 3-1) auf $\text{Pd}_4\text{-Cu/TP}$ basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Diphenylacetylen ($\mathbf{1}$). 7,5 mmol $\mathbf{1}$, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

Interessanter sind die erhaltenen Selektivitäten zu den Stilbenen $\mathbf{1a}$ (Abbildung 3-34). Hier zeigte sich, dass eine Beschichtung mit den ausgewählten ionischen Flüssigkeiten positive Auswirkungen hatte. Dieses Verhalten zeigten alle untersuchten Katalysatoren, von denen der acetathaltige SCILL-Katalysator $\text{IL}_1/\text{Pd}_4\text{-Cu/TP}$ herausragende Eigenschaften aufwies, die sich in Stilbenselektivitäten von >99% über einen Umsatzbereich bis 97% äußerten. Dem gegenüber stehen die Katalysatoren, welche mit sulfatbasierten ionischen Flüssigkeiten belegt wurden ($\text{IL}_8/\text{Pd}_4\text{-Cu/TP}$, $\text{IL}_9/\text{Pd}_4\text{-Cu/TP}$). Diese zeigen ebenfalls höhere Selektivitäten als der IL-freie bimetallische Katalysator $\text{Pd}_4\text{-Cu/TP}$, bleiben jedoch besonders bei hohen Umsätzen deutlich unterhalb denen der anderen SCILL-Katalysatoren. In diesen Bereichen ist vielmehr eine Annäherung an das katalytische Verhalten von $\text{Pd}_4\text{-Cu/TP}$ zu erkennen. Ein Ablösen der ionischen Flüssigkeit vom Katalysator innerhalb des Reaktionszeitraums kann als Ursache für eine verstärkte Folgehydrierung bei hohen Umsätzen jedoch ausgeschlossen werden, wie in Kapitel 3.7.3 ausführlicher beschrieben wird.

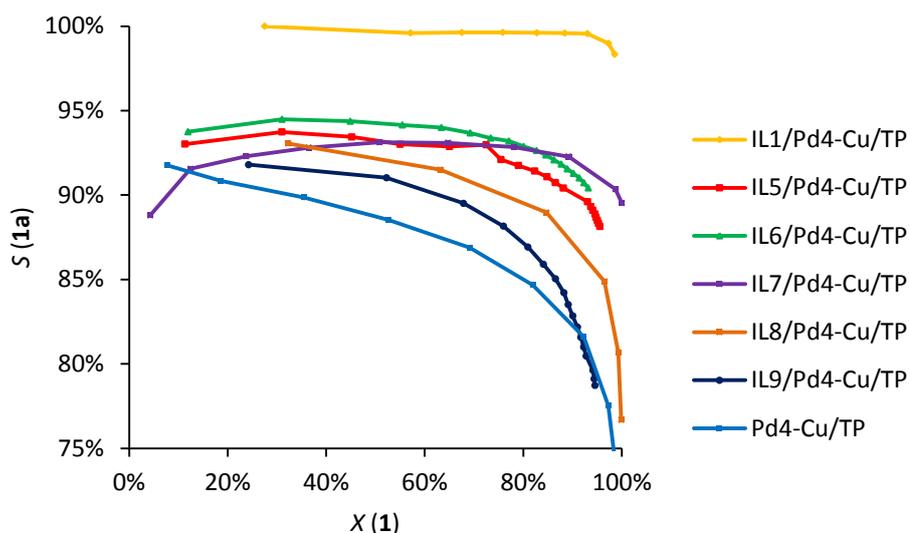


Abbildung 3-34: Abhängigkeit der Stilbenselektivität $S(\mathbf{1a})$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(\mathbf{1})$ in der Hydrierung von Diphenylacetylen ($\mathbf{1}$) mithilfe von $\text{Pd}_4\text{-Cu/TP}$ -basierten SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten IL_n (siehe Abbildung 3-1). 7,5 mmol $\mathbf{1}$, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

Da sich aus den Aktivitäten kein bevorzugtes Löslichkeitsverhalten in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeiten ableiten lässt beziehungsweise kein direkter Zusammenhang zwischen Aktivität und Selektivität vorliegt, ist die Ursache der zum Teil stark erhöhten Selektivitäten nur schwer zu erklären. Zum einen könnten Wechselwirkungen der Metalle untereinander zu den beobachteten Effekten führen, die durch das Vorhandensein ionischer Flüssigkeit verstärkt werden. Beispielsweise wäre ein Elektronentransfer zwischen dem Zweitmetall Cu und Pd denkbar.^[117b] Der Einfluss der ionischen Flüssigkeit könnte darin liegen, aufgrund des eigenen ionischen Charakters, eine unterstützende Funktion dieses Prozesses zu ermöglichen, was zum jetzigen Zeitpunkt der Untersuchungen jedoch nicht mehr als eine Hypothese darstellt. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Natur der ionischen Flüssigkeit entscheidend ist. So gelang mit der acetat-haltigen ionischen Flüssigkeit IL_1 eine Selektivitätssteigerung, die nicht allein durch Desaktivierungsprozesse, also vergiftende Wirkungen, erklärt werden kann.

Ersichtlich ist jedoch zweifelsfrei, dass das Zusammenspiel der Komponenten in diesem ternären System (Pd, Cu, ionische Flüssigkeit) zu einer effektiven Selektivitätssteigerung in Richtung der Stilbene ($\mathbf{1a}$) führte.

In der Hydrierung von **2** konnten mit den bimetallicen SCILL-Katalysatoren ähnliche oder höhere Aktivitäten als mit dem IL-freien **Pd₄-Cu/TP** erreicht werden (Abbildung 3-35). Hierbei wurden die schnellsten Umsätze mit Katalysatoren erhalten, die mit sulfatbasierten ionischen Flüssigkeiten (**IL₈** und **IL₉**) sowie mit [C2mim][DEP] (**IL₆**) beschichtet wurden. Quantitative Umsätze wurden in diesen Fällen bereits nach 30 min erzielt, während dies bei der Verwendung von SCILL-Katalysatoren mit anderen ionischen Flüssigkeiten als auch mit **Pd₄-Cu/TP** erst nach 40 min der Fall war. Im Vergleich mit dem IL-freien Katalysator **Pd₄-Cu/TP** konnten einzig mit **IL₁/Pd₄-Cu/TP** höhere Selektivitäten erzielt werden (Abbildung 3-36). Diese lagen über einen weiten Umsatzbereich bei 98% und blieben auch bei $X(\mathbf{2}) > 95\%$ erstaunlich stabil. Wie in der Hydrierung von **1** ist dieser Katalysator mit Abstand der selektivste. Allerdings wird deutlich, dass die Beschichtung mit anderen ionischen Flüssigkeiten als **IL₁** keine positiven Auswirkungen auf die Styrenselektivität $S(\mathbf{2a})$ mit sich zogen, sodass auf diese verzichtet werden kann.

Der Einfluss des Zweitmetalls Cu führt nur in Kombination mit der ionischen Flüssigkeit [C2mim][OAc] (**IL₁**) zu einer erneuten Selektivitätssteigerung in Bezug auf Styren.

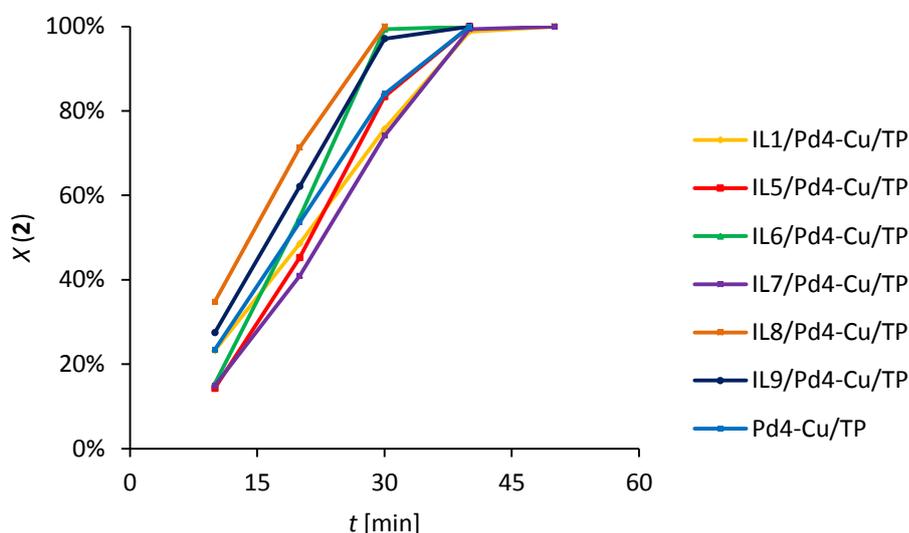


Abbildung 3-35: Zeitlicher Verlauf des Phenylacetylenumsatzes $X(\mathbf{2})$ in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit **IL_n** (siehe Abbildung 3-1) auf **Pd₄-Cu/TP** basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Phenylacetylen (**2**). 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

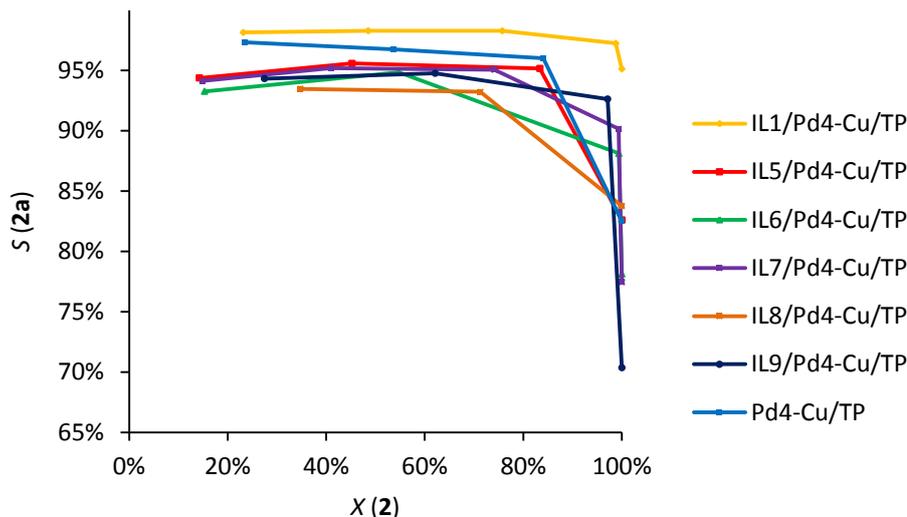


Abbildung 3-36: Abhängigkeit der Styrenselektivität $S(2a)$ vom Phenylacetylenumsatz $X(2)$ in der Hydrierung von Phenylacetylen (**2**) mithilfe von Pd_4-Cu/TP -basierten SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten IL_n (siehe Abbildung 3-1). 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

3.5.2 Bimetallische SCILL-Katalysatoren: Zweitmetallvariation

In den Untersuchungen zur Auswirkung ionischer Flüssigkeiten auf die Katalysatoreigenschaften bimetallischer Katalysatoren am Beispiel von $IL_n/Pd_4-Cu/TP$ stellte sich $[C2mim][OAc]$ (IL_1) als besonders effektiver Modifikator zur Selektivitätssteigerung in Bezug auf die Alkene heraus. Durch das Zusammenspiel von Pd, Cu und IL_1 konnten sowohl für das interne (**1**) als auch für das terminale Alkin (**2**) Selektivitäten > 95% erzielt werden, welche bis zum quantitativen Umsatz stabil blieben. Unter leicht erhöhtem H_2 -Druck und Temperatur im Stahlautoklav wurden Vollumsätze innerhalb von 100 beziehungsweise 50 min erreicht, allerdings wurden bei Umgebungsbedingungen ($p(H_2) = 0,1$ MPa, RT) in der Schüttelapparatur sehr geringe Reaktionsraten erzielt (nicht gezeigt).

In Kapitel 3.3.2 konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl eines geeigneten Zweitmetalls ein Anstieg der Aktivität erreicht werden kann, ohne die Selektivität zum Alken zu mindern. Dementsprechend sollen in diesem Kapitel bimetallische SCILL-Katalysatoren beschrieben werden, die IL_1 als ionische Flüssigkeitsschicht enthalten, sich in der Art des Zweitmetalls jedoch voneinander unterscheiden. Die Untersuchungen sollten zeigen, welchen Einfluss das Zweitmetall in bimetallischen SCILL-Katalysatoren hat

und ob es ebenfalls möglich wäre, die Aktivitäten ohne gravierenden Selektivitätsverlust zu steigern. Aus diesem Grund wurden SCILL-Katalysatoren präpariert und in der Schüttelapparatur bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck getestet, die eines der folgenden Metalle neben Pd enthalten: Fe, Co, Ni, Zn und Au.

Die so erhaltenen Katalysatoren waren unter diesen milden Reaktionsbedingungen ausreichend aktiv, sodass quantitative Alkinumsätze innerhalb von 360 min erreicht wurden, was mit Cu-haltigen bimetallischen SCILL-Katalysatoren nicht der Fall war. Die Aktivitäten der bimetallischen SCILL-Katalysatoren sinken in der Hydrierung von **1** abhängig vom Zweitmetall in folgender Reihenfolge (Abbildung 3-37):



Trotz der deutlichen Unterschiede der Reaktionsraten, **IL₁/Pd₄-Fe/TP** und **IL₁/Pd₄-Co/TP** benötigen die doppelte Zeit, um das Alkin umzusetzen wie **IL₁/Pd₄-Au/TP** und **IL₁/Pd₄-Zn/TP**, sind die bimetallischen SCILL-Katalysatoren aktiver als der monometallische Vertreter **IL₁/Pd/TP**. Ebenso konnte durch die Addition eines Zweitmetalls die Stilbenselektivität **S(1a)** erhöht werden, wobei die Unterschiede durch die Variation des Zweitmetalls marginal waren (Abbildung 3-38). Die Beschichtung mit ionischer Flüssigkeit brachte im Vergleich zu den Katalysatoren ohne ionische Flüssigkeit **Pd₄-M/TP** keine Steigerung der Selektivität, wie dies bei **IL₁/Pd₄-Cu/TP** zu beobachten war. Vielmehr ist zu erkennen, dass die zusätzliche Schicht die Stilbenselektivität leicht verringerte, sodass diese bereits bei einem Umsatz von 60% unterhalb von 90% lag. Im weiteren Reaktionsverlauf nimmt die Folgehydrierung zu **1b** vermehrt zu, wodurch die Selektivität zu **1a** bei quantitativem Umsatz für die hier untersuchten Katalysatoren zwischen 70 und 76% lag. Es ist für die Hydrierung von **1** festzuhalten, dass keine positiven synergistischen Effekte, bezogen auf die Katalysatorperformance, durch das Zusammenspiel von Pd, Zweitmetall (Fe, Co, Ni, Zn, Au) und ionischer Flüssigkeit [C2mim][OAc] erzielt wurden. Folglich scheint es einen deutlichen Unterschied im Zusammenspiel zwischen **IL₁** und Cu beziehungsweise den weiteren Zweitmetallen, die betrachtet wurden, zu geben.

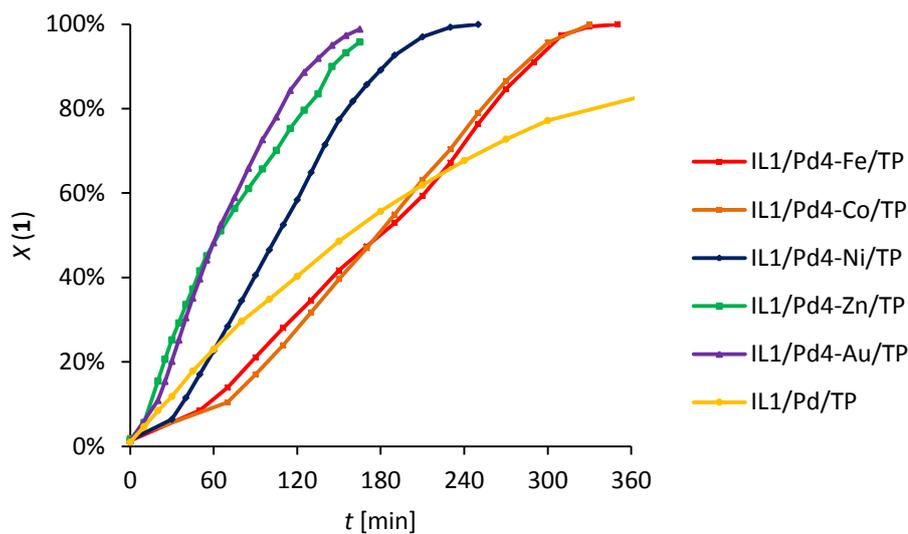


Abbildung 3-37: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes $X(\mathbf{1})$ in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetallicen SCILL-Katalysatoren bei der Hydrierung von Diphenylacetylen ($\mathbf{1}$). 15 mmol $\mathbf{1}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

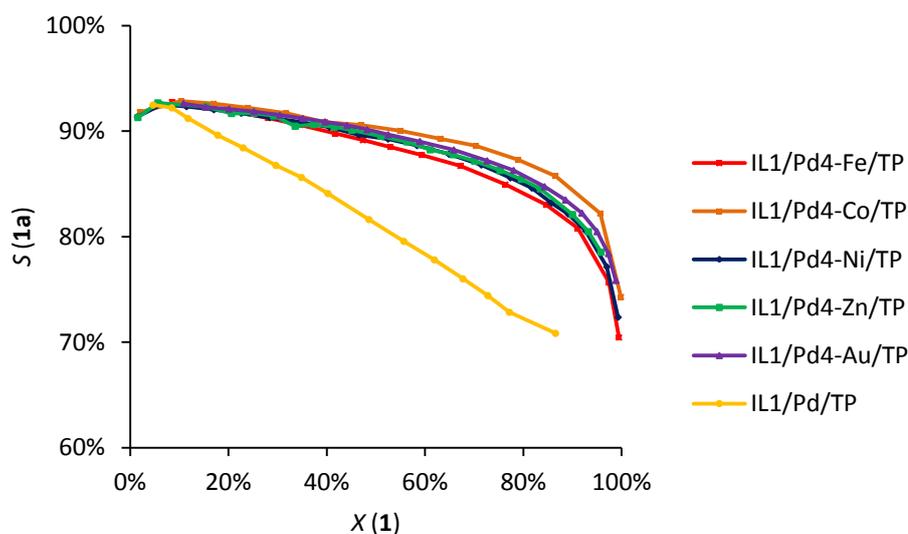


Abbildung 3-38: Abhängigkeit der Stilbenselektivität $S(\mathbf{1a})$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(\mathbf{1})$ in der Hydrierung von Diphenylacetylen ($\mathbf{1}$) mithilfe bimetallicer SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen Zweitmetallen. 15 mmol $\mathbf{1}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

In der Hydrierung von $\mathbf{2}$ waren die bimetallicen SCILL-Katalysatoren ebenfalls reaktiver als $\text{IL}_1/\text{Pd}/\text{TP}$. Im Vergleich mit den IL-freien Pendanten $\text{Pd}_4\text{-M}/\text{TP}$ waren die SCILL-Katalysatoren mit Co, Ni oder Au neben dem Aktivmetall Pd ebenfalls etwas

reaktionsträger, während mit Zn eine vergleichbare Aktivität und mit Ni eine leichte Steigerung dieser zu beobachten war (Abbildung 3-39 und Vergleich: *Kapitel 3.3.2*, Abbildung 3-27). Die erhaltene Abstufung der Aktivitäten nach den Zweitmetallen sieht demnach wie folgt aus:



Die Selektivitäten liegen über den Großteil des Reaktionsverlaufs stabil bei 97-98%, unabhängig vom verwendeten Zweitmetall (Abbildung 3-40), und sind ab $X(\mathbf{2}) > 60\%$ höher als mit $\text{IL}_1/\text{Pd}/\text{TP}$. Erst bei Umsätzen über 90% sind leichte Einbrüche zu erkennen, wobei die erhaltenen Selektivitäten weiterhin ausgesprochen gut bleiben. Die höchste Selektivität zu $\mathbf{2a}$ wurde mit $\text{IL}_1/\text{Pd}_4\text{-Ni}/\text{TP}$ erzielt ($S(\mathbf{2a}) = 97\%$ bei $X(\mathbf{2}) = 98\%$), allerdings ähnelt der umsatzabhängige Selektivitätsverlauf der untersuchten SCILL-Katalysatoren sehr stark dem der IL-freien Katalysatoren, die in *Kapitel 3.3.2* beschrieben wurden. Fairerweise muss jedoch betont werden, dass bei derart hohen Selektivitäten nur ein geringer Spielraum nach oben besteht, sodass ein zusätzliches Zusammenwirken des ternären Systems aus Pd, Zweitmetall (Fe, Co, Ni, Zn, Au) und ionischer Flüssigkeit nicht auszuschließen ist. Allerdings zeigen die Ergebnisse auch, dass zur Erzielung hoher Styrenausbeuten unter milden Reaktionsbedingungen auf die Beschichtung mit ionischer Flüssigkeit verzichtet werden kann.

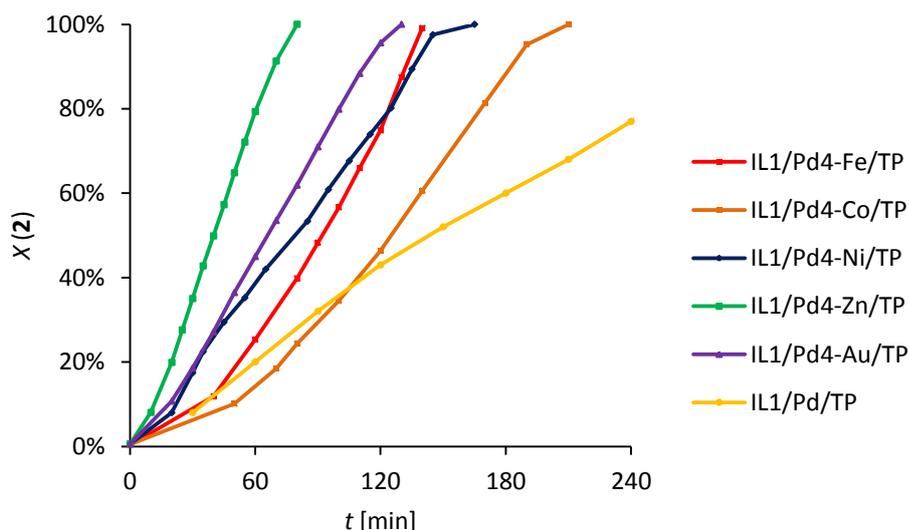


Abbildung 3-39: Zeitlicher Verlauf des Phenylacetylenumsatzes $X(\mathbf{2})$ in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetallicen SCILL-Katalysatoren bei der Hydrierung von Phenylacetylen ($\mathbf{2}$). 15 mmol $\mathbf{2}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

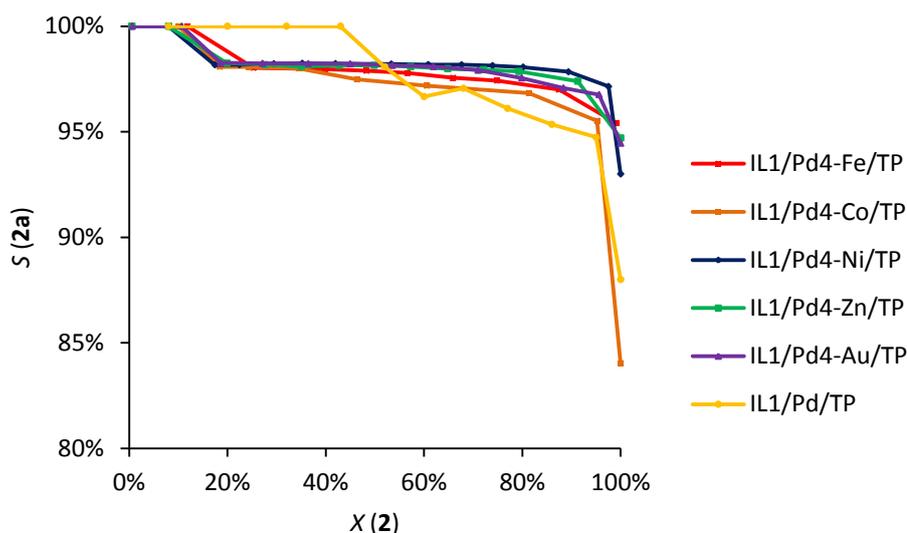


Abbildung 3-40: Abhängigkeit der Styrenselektivität $S(\mathbf{2a})$ vom Phenylacetylenumsatz $X(\mathbf{2})$ in der Hydrierung von Phenylacetylen ($\mathbf{2}$) mithilfe bimetallischer SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen Zweitmetallen. 15 mmol $\mathbf{2}$, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

3.6 Einordnung der entwickelten Katalysatoren in die bestehende Literatur

In diesem Kapitel soll ein Vergleich des katalytischen Verhaltens der entwickelten Katalysatoren mit bereits publizierten Systemen für die Hydrierung der in dieser Arbeit verwendeten Modellsubstrate $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ erfolgen. Dabei wurden nur Katalysatoren beachtet, mit denen eine heterogene Reaktionsführung realisiert und Alkenausbeuten von mindestens 85% erzielt werden können. Der Anspruch, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren war jedoch deutlich höher, da aus Sicht einer modernen Katalysatorforschung Selektivitäten zum Zielprodukt von >99% bei Umsätzen >95% angestrebt werden sollten.

Betrachtet man die Selektivitäten, die in der Hydrierung von $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ mit den Katalysatoren erhalten wurden, die jeweils nur einen Modifikator enthalten (Cu oder IL_1), so erkennt man, dass diese deutlich geringer sind als jene, die mit der Kombination beider erzielt werden konnten (Abbildung 3-41 und 3-42). Daraus ergibt sich, dass erst das Zusammenwirken dieser Komponenten zu einer wirksamen Unterdrückung der Folgehydrierung, d. h. der Alkanbildung, führt.

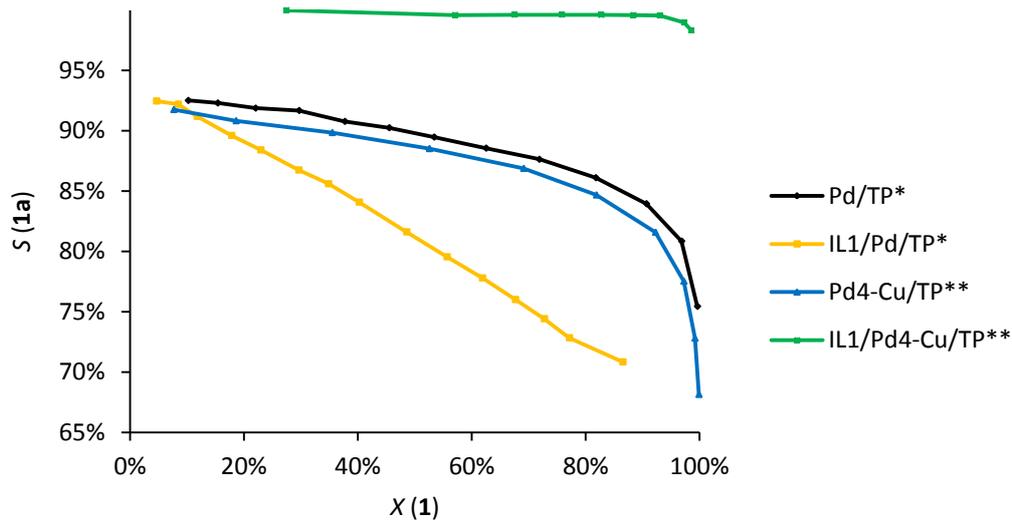


Abbildung 3-41: Vergleich der Stilbenselektivitäten $S(1a)$ der unterschiedlichen Katalysatoren in Abhängigkeit des Diphenylacetylenumsatzes $X(1)$ in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**). * 15 mmol **1**, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} ; ** 7,5 mmol **1**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

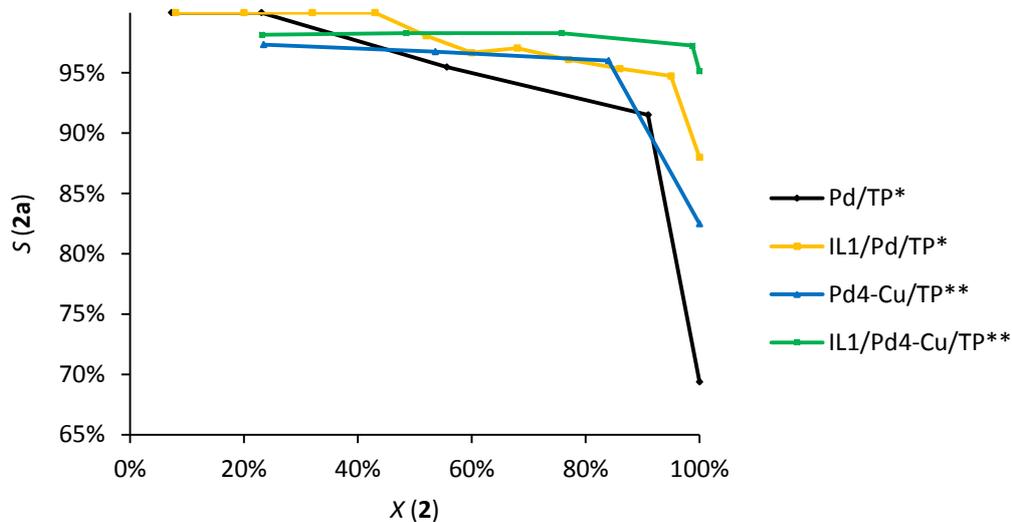


Abbildung 3-42: Vergleich der Styrenselektivitäten $S(2a)$ der unterschiedlichen Katalysatoren in Abhängigkeit des Phenylacetylenumsatzes $X(2)$ in der Hydrierung von Phenylacetylen (**2**). * 15 mmol **2**, 0,4 g Katalysator, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} ; ** 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

3.6.1 Katalysatoren für die Hydrierung von Diphenylacetylen

In der Hydrierung von Diphenylacetylen **1** werden hauptsächlich monometallische Pd-Trägerkatalysatoren verwendet (Tabelle 3-11). Daneben lassen sich vereinzelt bimetallische Vertreter (Pd-Cu, Pd-Bi) als auch immobilisierte Metallkomplekkatalysatoren (Pd- und Rh-Komplexe) und das Pd-homologe Pt als hydrieraktive Komponenten finden. Weiterhin wird immer noch auf die selektivitätssteigernde Wirkung von, zum Teil toxikologisch bedenklichen, Additiven zurückgegriffen. Die Übersicht zeigt jedoch, dass mit den beschriebenen Katalysatoren hohe Stilbenausbeuten erzielt werden können, von denen besonders Pd₃-Bi/SiO₂, die auf Montmorillonit aufgetragenen Pd-Komplex-Katalysatoren, dem *Lindlar*-Katalysator (Pd/CaCO₃ mit Chinolin vergiftet), Pd auf porösem Glas unter Verwendung von 2,2-Ethylendithiodiethanol als Additiv sowie Pt/Fe₃O₄ mit Stilbenausbeuten $Y(\mathbf{1a}) > 95\%$ herausstechen. Mit **IL₁/Pd₄-Cu/TP** wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Katalysator entwickelt, der ebenfalls im Spitzenfeld bezüglich $Y(\mathbf{1a})$ angesiedelt ist. Die erreichten Selektivitäten von 98% bei Vollumsatz des Substrats **1** werden, innerhalb der derzeit bekannten Katalysatoren, einzig von Pt/Fe₃O₄ übertroffen. Für technische Anwendung spielt zudem die Aktivität eine entscheidende Rolle. In der aufgeführten Darstellung müssen diesbezüglich die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen beachtet werden, unter denen die Untersuchungen stattgefunden haben. Es ist jedoch zweifelsohne zu erkennen, dass mit dem Katalysator **IL₁/Pd₄-Cu/TP** eine beachtliche *Turnover Frequency* (*TOF*) von 1000 mol mol⁻¹ h⁻¹ in der Hydrierung von **1** erreicht wurde. Somit ist der eigens entwickelte Katalysator zwar weniger aktiv als der Pd₄-Cu₂/SiO₂ von *Spee et al.*, konnte im direkten Vergleich jedoch eine fast 10% höhere Ausbeute aufweisen und wird damit den eigenen Ansprüchen an eine saubere, ressourcenschonende Katalyse gerecht.

Tabelle 3-11: Metall(komplex)-Trägerkatalysatoren für die Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**) mit Stilbenausbeuten $Y(\mathbf{1a}) > 85\%$.

Katalysator (Ma% / Mol%) ^{a)}	$p(\text{H}_2)$ [MPa]	T [°C]	t_R [h]	$Y(\mathbf{1a})$ [%] ^{b)}	$X(\mathbf{1})$ [%]	TOF [mol mol ⁻¹ h ⁻¹]	Ref.
IL₁/Pd₄-Cu/TP (1 / 0,06)	0,3	50	1,67	98	100	1000	diese Arbeit
Pd ₃ Bi/SiO ₂ (3 / 2,4)	0,1	70	3,5	98	100	12	[130]
Pd(OAc) ₂ bipy/Montmorillonit (- / 1,0)	0,1	RT		98 (Z- 1a)	100		[139]
PPh ₂ -PdCl ₂ /Montmorillonit (- / 1,0)	0,1	RT		98 (Z- 1a)	100		[140]
Pd/CaCO ₃ (5 / 0,5) ²⁾	0,1	RT	1	97 (Z- 1a)		200	[141]
Pd/poröses Glas (1 / 0,24) ^{c), 1)}	0,2	50	1,5	95	99	278	[80]
Pd/Bimsstein (0,5 / 0,91) ³⁾	0,1	RT	1,5	93 (Z- 1a)	100	81	[142]
Pd ₄ -Cu _{2,8} /SiO ₂ (4 / 0,252)	0,1	25		91			[112]
Pd ₄ -Cu ₂ /SiO ₂ (4 / 0,252)	0,1	25	0,1	85:4	100	3968	[143]
Pt/Fe ₃ O ₄ (- / 2,46) ^{d)}	1,4	90	16	95:5	100	2,5	[5]
Polysiloxan-gebundener Rh-Komplex (- / 0,65)	0,5	30	0,33	90:3	94	438	[144]

^{a)} (Metallbeladung bezogen auf die Katalysatormasse beziehungsweise auf das Metall:Substrat-Verhältnis in Klammern (Ma% / Mol%); ^{b)} Stilbenausbeuten: wenn nicht anderweitig bezeichnet als Summe von Z-**1a** und E-**1a** oder Verhältnis von Z:E-**1a**; ^{c)} mikrowellenunterstützte Reaktion mit 0,1 mol% Additiv. ^{d)} ionische Flüssigkeit als Medium zur Immobilisierung der Pt-Nanopartikel an Fe₃O₄ gebunden. Additive: ¹⁾ 2,2-Ethylendithio-diethanol, ²⁾ Chinolin, ³⁾ Ethylendiamin.

3.6.2 Katalysatoren für die Hydrierung von Phenylacetylen

Ein ähnliches Bild wie in der Hydrierung von **1** ist auch für die Hydrierung von Phenylacetylen **2** zu erkennen. Die überwiegende Mehrheit verwendeter Katalysatoren sind Pd-Trägerkatalysatoren, die sich weitestgehend in der Art des Trägermaterials und der Metallbeladung unterscheiden. Bimetallische Varianten beinhalten Cu und/oder Fe neben Pd, es sind immobilisierte Pd-Komplexe bekannt sowie Ir-Nanopartikel, die auf ZIF-8 aufgebracht sind. Letztgenannter Katalysator stellt insofern eine Ausnahme dar, da in diesem gänzlich auf das Edelmetall Pd verzichtet wurde, nichtsdestotrotz Styrenausbeuten $Y(\mathbf{2a})$ von 90% erzielt wurden. Da es deutlich mehr Reaktionsvermittler

zu geben scheint, mit denen hohe Ausbeuten erreicht werden können, wurde die untere Grenze dieser Aufstellung auf $Y(\mathbf{2a}) \geq 90\%$ angehoben (Tabelle 3-12).

Der Katalysator mit den höchsten erzielten $Y(\mathbf{2a})$ ist ein Polyamid-gebundener Pd-Komplex. Dieser ist jedoch im Vergleich der Aktivitäten als mittelmäßig einzustufen. Hingegen konnten mit Pd-haltigen Zeolithen^[145] die höchsten *Turnover Frequencies* erreicht werden, von denen die Katalysatoren von *Dominguez-Dominguez* am selektivsten arbeiteten ($Y(\mathbf{2a}) = 96\%$). Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Katalysator erzielte ebenfalls Styrenausbeuten von 96% und ist mit seiner Aktivität ($TOF = 2469 \text{ mol mol}^{-1}\text{h}^{-1}$) im oberen Mittelfeld einzuordnen. Der SCILL-Katalysator **IL₁/Pd₄-Cu/TP** weist somit ein ähnliches Verhalten wie die bimetallischen Katalysatoren Pd- CuFe₂O₄/SiO₂ und Pd₄Cu₂/SiO₂ auf.

Die bimetallischen Katalysatoren vom Typ **Pd₄-M/TP** mit M = Fe, Co, Ni, Zn, Ag und Au, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, waren bereits bei Umgebungsbedingungen (p_{atm} , RT) in der Lage Styrenausbeuten $\geq 90\%$ zu erzielen. Mit **Pd₄-Ni/TP** konnte **2a** mit einer Ausbeute von 96% und somit der höchsten Selektivität unter den derzeitigen bekannten bimetallischen Katalysatoren für die Hydrierung von Phenylacetylen (**2**) erhalten werden.

Mithilfe der simultanen Präparationsmethode hergestellten Katalysatoren **Pd_n-Cu_m/TP** erwiesen sich ebenso wie die monometallischen SCILL-Katalysatoren **IL₁/Pd/TP** und **IL₂/Pd/TP** als geeignete Reaktionsvermittler zur Erzielung hoher Styrenausbeuten.

Weiterhin soll der Katalysator Ir/ZIF-8 erwähnt werden, mit dem Styrenausbeuten von 90% beobachtet werden konnten. Interessant ist dieses System, da es auf Pd als Aktivmetall verzichtet, allerdings ist die Wahl des deutlich selteneren Ir fragwürdig, da es keine effektive Lösung für eine ressourcenschonende Chemie darstellt und die erzielten Aktivitäten geringer als jene der Pd-Katalysatoren sind.

Tabelle 3-12: Metall(komplex)-Trägerkatalysatoren für die Hydrierung von Phenylacetylen (**2**) mit Styrenausbeuten Y (**2a**) >90%.

Katalysator (Ma% / Mol%) ^{a)}	$p(\text{H}_2)$ [MPa]	T [°C]	t_R [h]	Y (2a) [%]	X (2) [%]	TOF [mol mol ⁻¹ h ⁻¹]	Ref.
Polyamid-gebundener Pd-Komplex (- / 0,39)	0,1	25	0,83	99	100	308	[146]
Pd/Al-MCM-41 (0,67 / 0,013)	0,1	50		96	100	25200	[145a]
Pd/MCM-41 (0,69 / 0,013)	0,1	50		96	100	14400	[145a]
Pd/Al ₂ O ₃ (0,62 / 0,013)	0,1	50		96	100	3600	[145a]
Pd/Beta-Zeolith (0,84 / 0,013)	0,1	50		96	100	3600	[145a]
IL₁/Pd₄-Cu/TP (1 / 0,06)	0,3	50	0,67	96	99	2469	diese Arbeit
Pd₄-Ni/TP (1 / 0,24)	0,1	RT	2,33	96	100	178	diese Arbeit
Pd-CuFe ₂ O ₄ /SiO ₂ (- / 0,44)	0,1	RT	2,5	96	98	91	[147]
Pd ₄ Cu ₂ /SiO ₂ (4 / 0,252)	0,1	25	0,08	95	100	4761	[143]
Pd/Bornitrid (0,3 / 0,03) ¹⁾	RT	25	6	95	100	556	[148]
Pd/C (10 / 10) ²⁾	0,1	20	0,17	95		60	[149]
Pd₄-Ag/TP (1 / 0,24)	0,1	RT	7,5	95	100	56	diese Arbeit
Pd₄-Au/TP (1 / 0,24)	0,1	RT	1,5	94	100	278	diese Arbeit
Pd/HMS (1 / 0,04)	0,1	25	0,12	93	98	21600	[145b]
Pd₄-Co/TP (1 / 0,24)	0,1	RT	1,83	93	100	227	diese Arbeit
Pd₄-Fe/TP (1 / 0,24)	0,1	RT	3,25	93	100	128	diese Arbeit
Pd-Cu₄/TP (simultan)	0,3	50	2,67	92	98	615	diese Arbeit
Pd₄-Zn/TP (1 / 0,24)	0,1	RT	1,33	92	100	313	diese Arbeit
IL₂/Pd/TP	0,1	RT	2	92	98	204	diese Arbeit
Pd₄-Cu/TP (simultan)	0,3	50	0,83	91	98	1963	diese Arbeit
Pd-Cu₂/TP (simultan)	0,3	50	1,25	91	98	1312	diese Arbeit

Fortsetzung Tabelle 3-12

Pd-Cu/TP (simultan)	0,3	50	1	90	97	1618	diese Arbeit
Pd/CNT (5 / 0,02)	2,0	22	6	90	100	833	[150]
IL₁/Pd/TP	0,1	RT	5	90	95	79	diese Arbeit
Ir/ZIF-8 (1,5 / 0,088)	0,3	40	16	90	100	71	[151]

^{a)} (Metallbeladung bezogen auf die Katalysatormasse beziehungsweise auf das Metall:Substrat-Verhältnis in Klammern (Ma% / Mol%); Additive: ¹⁾ Diethylentriamin, ²⁾ Triethylamin.

3.7 Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren

Katalysatoren, die in technischen Prozessen zum Einsatz kommen, müssen hohen Ansprüchen genügen, damit über den Produktionszeitraum eine gleichbleibende Produktqualität gesichert werden kann. Dieser Dauerbelastung muss der Katalysator standhalten, unabhängig davon, in welchem Reaktortyp er verwendet wird. Verunreinigungen der Ausgangsstoffe oder gebildete Nebenprodukte können sich auf dem Katalysator ablagern und ihn vergiften. Durch thermisches Sintern kann die Porenstruktur verändert werden, wodurch die spezifische Oberfläche im Allgemeinen verringert wird beziehungsweise entsprechende Aktivzentren nicht mehr zugänglich sind. Weiterhin können Metallpartikel auf der äußeren Oberfläche agglomerieren oder von dieser abgelöst werden. All diese Effekte führen zu veränderten katalytischen Eigenschaften, die eine Reproduzierbarkeit erschweren.

In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit der jeweilige Katalysator in der Lage ist, die Alkenselektivitäten und Aktivitäten aufrecht zu erhalten und möglichen Deaktivierungsprozessen standzuhalten. Dies beinhaltet Recycling-Versuche im Sinne eines Wiedereinsatzes bereits verwendeter Katalysatoren in erneuten Hydrierreaktionen, Untersuchungen zur Langzeitstabilität durch periodische Zugabe des Edukts und Experimente zur Stabilität der ionischen Flüssigkeitsschicht auf dem Katalysatorkorn in Abhängigkeit des Reaktionsmediums.

3.7.1 Wiederholter Einsatz von **Pd/TP** in der Hydrierung von Diphenylacetylen

Stoffe, die in Rührkesseln synthetisiert werden, müssen nach der Reaktion vom Katalysator getrennt werden und gegebenenfalls weiteren Reinigungsschritten unterzogen werden. Anschließend wird der Reaktor erneut mit Edukt befüllt und die Reaktion gestartet. Sowohl aus ökonomischer als auch ökologischer Sicht ist es günstig, den oftmals teuren Katalysator in weiteren Ansätzen zu verwenden. In den hier beschriebenen Experimenten wurde untersucht, ob und wie sich Aktivität und Selektivität von Einsatz zu Einsatz verändern. Dafür wurde der Katalysator, wie erwähnt, von der Reaktionslösung befreit und erneut in der Hydrierung von **1** verwendet.

Diese ersten Untersuchungen zur Wiederverwendbarkeit in mehreren Reaktionsansätzen fanden an **Pd/TP** in der Schüttelapparatur statt. Die Aktivität des Katalysators ist in Form der *Turnover Frequency (TOF)* bezogen auf das Substrat (Diphenylacetylen, **1**) und das Reduktionsmittel (H_2) in Abbildung 3-43 wiedergegeben. Diese wurde als Durchschnittswert über den gesamten Umsatzbereich der jeweiligen Reaktionen (Einsätze) berechnet. In den ersten fünf Einsätzen war eine Aktivitätszunahme zu beobachten, die nach Durchlaufen eines Maximums in den folgenden fünf Einsätzen wieder sank. Die Aktivitätsverläufe bezüglich beider Reaktanden zeigen, mit Ausnahme des ersten Einsatzes, die gleiche Tendenz. Die leicht erhöhten *TOF*-Werte für H_2 liegen darin begründet, dass die Folgehydrierung des Alkens zum Alkan ebenfalls mit dem Verbrauch des Reduktionsmittels einhergeht. Im ersten Einsatz sind sowohl die *in-situ* Reduktion des Katalysators zu Beginn der Reaktion als auch damit verbundene, verstärkt auftretende Folgehydrierungen (siehe Abbildung 3-44) verantwortlich für das abweichende Aktivitätsverhalten bezogen auf H_2 . Es fanden also zu Beginn der Untersuchungen Aktivierungsprozesse am Katalysator statt, die im weiteren Verlauf durch Deaktivierungsprozesse wieder ausgeglichen wurden, sodass ein nahezu symmetrisches Verhalten ersichtlich wurde. Über die weitere Entwicklung können an dieser Stelle nur Vermutungen angestellt werden, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass stetige Aktivitätsminderungen auftreten würden, die in einem Gleichgewicht, d. h. einem Plateau münden, oder zur vollständigen Deaktivierung des Katalysators führen.

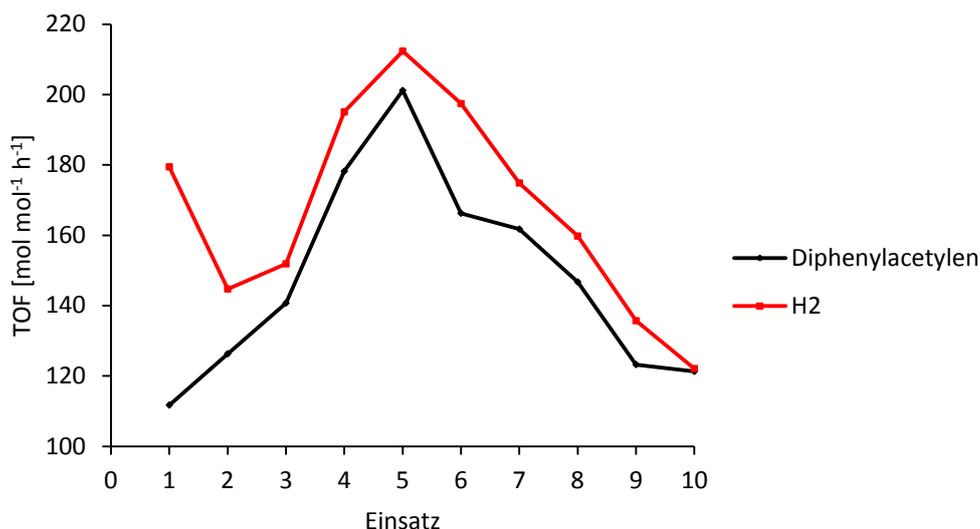


Abbildung 3-43: Verlauf der *Turnover Frequencies* (TOF) bezogen auf Diphenylacetylen (**1**) und H₂ innerhalb der wiederholten Einsätze von **Pd/TP** in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**). 15 mmol **1**, 0,4 g **Pd/TP**, 60 ml *n*-Heptan, RT, *p*_{atm}.

Betrachtet man die Selektivitäten zum Zielprodukt **1a** über den Umsatzbereich (Abbildung 3-44), so erkennt man, dass diese in allen Einsätzen ein Maximum durchlaufen. Besonders deutlich wird dies bei dem ersten Einsatz, also dem des frischen Katalysators. Es befindet sich bei 88% und wird nach einem Umsatz von etwa 40% erreicht. In den sich anschließenden Einsätzen ist ein nahezu identischer Selektivitätserlauf in Abhängigkeit des Umsatzes zu erkennen, der sich nach Durchlaufen der Anfangsphase und des damit verbundenen Maximums um weniger als 2% (experimenteller Fehlerbereich) unterscheidet.

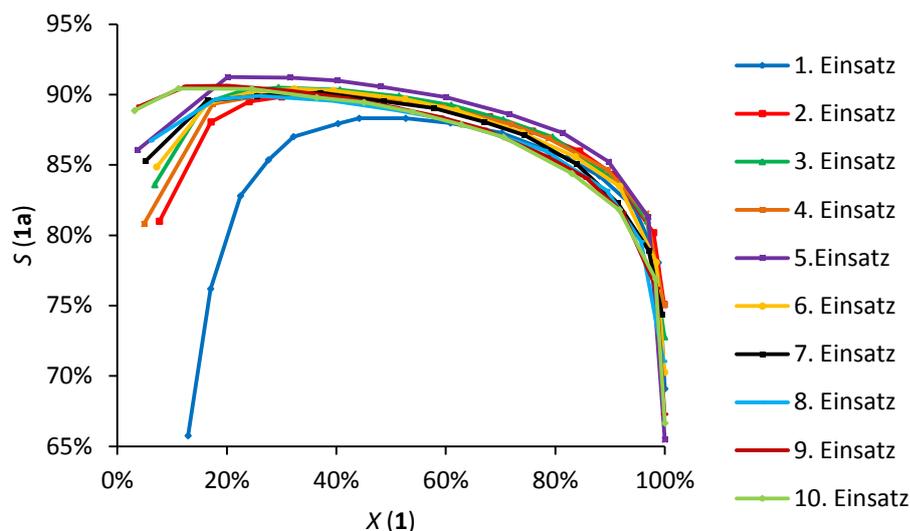


Abbildung 3-44: Abhängigkeit der Stilbenselektivität $S(1a)$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(1)$ bezogen auf die wiederholten Einsätze von **Pd/TP** in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**). 15 mmol **1**, 0,4 g **Pd/TP**, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

Daraus folgen zwei wesentliche Erkenntnisse: a) die Aktivzentren, die für eine hohe Alkenselektivität zuständig sind, werden zu Beginn der Reaktion unter Einfluss des umgebenden Reaktionsmediums gebildet, die alleinige Ursache in der *in-situ* Reduktion der Pd-Spezies zu suchen, wäre, aufgrund der geringeren Zeitskala, in der dieser Prozess auftritt, zu kurzfristig; b) ungeachtet der sich verändernden Aktivität (Abbildung 3-43), ist die Selektivität im Beobachtungszeitraum der 10 Einsätze direkt vom Umsatz abhängig und dementsprechend stabil. Für eine technische Anwendung kann somit anhand des H_2 -Verbrauchs der Umsatz bestimmt werden und die Reaktion an der entsprechenden Stelle abgebrochen werden, sodass das Alken vor übermäßiger Folgehydrierung geschützt werden kann.

3.7.2 Hydrierung von Phenylacetylen mit **Pd/TP** unter periodischer Zugabe des Substrats zur Reaktionsmischung

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Langzeitstabilität liegt in der wiederholten Zugabe des Edukts zur Reaktionsmischung. Dadurch kann auf eine Abtrennung des Katalysators verzichtet werden, sodass keine Verluste durch Filtrieren oder Dekantieren auftreten können. Andererseits findet eine zunehmende Anreicherung der Ziel- und

Nebenprodukte statt, mit der eine Konzentrationsveränderung innerhalb der Reaktionsmischung einhergeht. Mit Bezug auf eine mögliche Oligomerisierung, die bevorzugt an terminalen Alkinen beziehungsweise Alkenen auftritt, fanden die Untersuchungen an dem Substrat **2** statt.

Der Katalysator **Pd/TP** wurde in der Schüttelapparatur über einen Zeitraum von nahezu 80 h zur Hydrierung von **2** eingesetzt. Das Edukt wurde dabei insgesamt zwanzigmal mit der Ausgangsstoffmenge von 7,5 mmol zur Reaktionsmischung gegeben. Die zeitlichen Entwicklungen der *Turnover-Frequency (TOF)* als Maß der Aktivität, bezogen auf das Substrat **2**, sowie der Selektivität zu **2a** sind in Abbildung 3-45 dargestellt. Dabei ist eine Steigerung der Aktivität von 155 auf 281 mol mol⁻¹ h⁻¹ innerhalb der ersten sechs Stunden zu erkennen. In den sich anschließenden 20 h sinkt diese auf einen Wert von etwa 70 mol mol⁻¹ h⁻¹, der mit Ausnahme eines Aktivitätssprung zwischen der 46. und 55. Stunde über einen Zeitraum von 45 h im Mittel konstant bleibt. Nach 70 h ist eine erneute Aktivitätsminderung auf <50 mol mol⁻¹ h⁻¹ zu beobachten. Die dargestellten Selektivitäten korrelieren mit dem jeweiligen Umsatz von **2**, der je nach Probenahme zwischen 15 und 97% beziehungsweise bei durchschnittlich 64% lag. Die Selektivität blieb über den gesamten Reaktionszeitraum konstant bei durchschnittlich 94% und sank erst bei einem Umsatz von 97% auf 89%.

Anhand der unveränderten Selektivitäten ist davon auszugehen, dass die Metallpartikel auf dem porösen Glas stabil sind und in ihren physischen Eigenschaften Größe, Form und Verteilung des Partikelkollektivs unverändert bleiben, nachdem sich diese zu Beginn der Reaktion geformt haben (siehe TEM-Aufnahmen, *Kapitel 3.1.2*, Abbildung 3-3 und 3-4). Da die Oberfläche je nach Kristallstruktur unterschiedliche Adsorptionsenthalpien bezüglich der Edukte und Produkte aufweist, die wiederum Einfluss auf die Selektivitäten nehmen, ist davon auszugehen, dass auch diese Parameter während des Reaktionszeitraums gleich blieben.

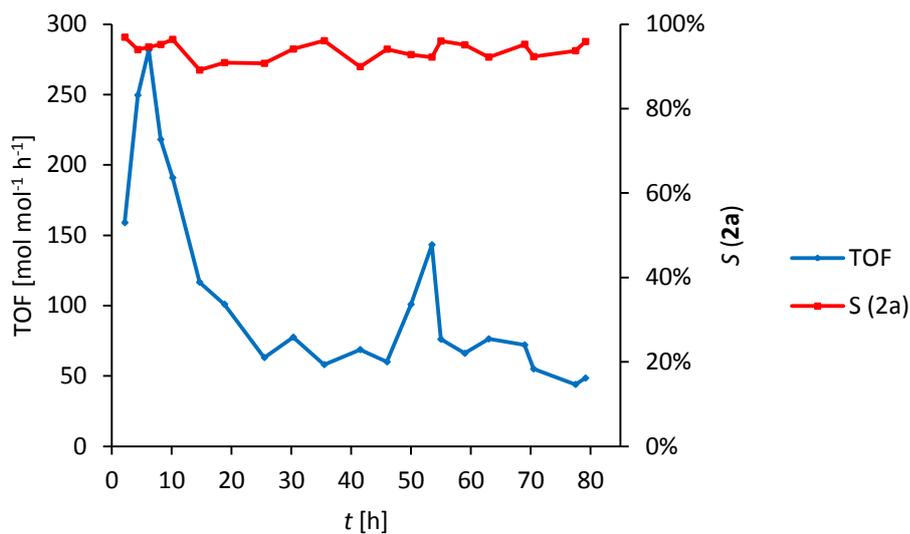


Abbildung 3-45: Zeitlicher Verlauf der *Turnover Frequency* (TOF) und der Styrenselektivität $S(2a)$ von **Pd/TP** in der Hydrierung von periodisch zugegebenem Phenylacetylen **2**. 7,5 mmol **2**, 0,2 g **Pd/TP**, 30 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} . Erneute Zugabe von 7,5 mmol **2** in 15 ml *n*-Heptan (insgesamt 20 Zyklen).

Für die Interpretation des Aktivitätsverlaufs muss beachtet werden, dass die Anfangsstoffmengen von **2** in der Reaktionsmischung und dementsprechend auch dessen Konzentrationen von Zugabe zu Zugabe verändert wurden. Dies liegt daran, dass sich die Gesamtvolumenmenge änderte, wenn neues Edukt zugegeben beziehungsweise ein Teilvolumen entnommen wurde, um die Reaktorkapazitäten nicht zu überschreiten. Weiterhin ergibt sich die Anfangsstoffmenge $n(\mathbf{2})$ aus der Addition der erneut zugegebenen 7,5 mmol und nichtumgesetztem **2** aus dem vorangegangenen Zyklus. Die sich verändernden Parameter sind in Tabelle 3-13 wiedergegeben.

Tabelle 3-13: Stoffmengen $n_0(\mathbf{2})$ und Konzentrationen $c_0(\mathbf{2})$ und $c_0(\mathbf{2a})$ zu Beginn der Reaktionszyklen (siehe Abbildung 3-45).

Reaktionszyklus	Anfangsstoffmenge $n_0(\mathbf{2})$ ¹⁾ [mmol]	Anfangskonzentration $c_0(\mathbf{2})$ ²⁾ [mmol l ⁻¹]	Anfangskonzentration $c_0(\mathbf{2a})$ ²⁾ [mmol l ⁻¹]
1	7,5	250	0
2	8,2	182	61
3	8,2	136	64
4	8,5	114	98
5	11,0	122	82
6	8,7	72	77
7	9,1	67	73
8	8,6	58	107
9	9,1	79	96
10	10,7	83	86
11	8,7	60	92
12	8,9	81	82
13	9,4	75	75
14	10,6	75	70
15	8,9	85	64
16	10,9	104	65
17	12,4	177	62
18	12,5	148	55
19	8,0	159	45
20	8,0	123	43

¹⁾ Anfangsstoffmengen ergeben sich aus erneut zugegebenem und nicht umgesetztem Substrat, des vorangegangenen Zyklus. ²⁾ Anfangskonzentrationen variierten in Abhängigkeit der Anfangsstoffmengen und des Reaktionsvolumens, welches sich von Zyklus zu Zyklus änderte.

Über die möglichen Ursachen der Steigerung der *TOF* zu Beginn des Langzeitversuchs kann nur spekuliert werden, jedoch ist der Bereich der ersten 10 h stimmig mit den Ergebnissen, die in den Hydrierung von **1** mit wiedereingesetztem **Pd/TP** erhalten wurden (*Kapitel 3.7.1*). Einerseits lag Pd ab dem zweiten Reaktionszyklus von Beginn an als aktives Pd(0) vor, da die *in-situ* Reduktion von Pd(II) zu Beginn des ersten Telexperiments stattfand, wodurch diese als hemmender Faktor wegfällt. Allerdings ist der Aktivitätssprung zu stark ausgeprägt (die Reduktion findet innerhalb der ersten wenigen Minuten statt), um ihn ausschließlich darauf zurückzuführen. Unter Berücksichtigung kohlenstoffhaltiger Schichten, die am Reaktionsmechanismus beteiligt sind,^[57b] könnte das gefundene Verhalten mit einer zunehmenden Ausbildung dieser auf der Oberfläche der Pd-Partikel erklärt werden. Neben zusätzlich verfügbaren hydrieraktiven H-Spezies, die durch dehydrierenden C-C-Bindungsbruch entstehen,^[28a] kann aus dem Pd-Inneren (absorbierte) freigesetzte H-Spezies zu einer Aktivitätszunahme führen.^[60] Fraglich ist, ob ein solcher Prozess mit dem Untersuchungszeitraum von 6 h, in dem eine Aktivitätszunahme zu beobachten war, im Einklang steht. Die Ursache für die gleichbleibende Selektivität sollte auch bei Annahme eines solchen Mechanismus darin zu finden sein, dass sich die Adsorptionenthalpien der Pd-Partikel in Bezug auf die Substrate währenddessen nicht ändern und somit auch die Art der Adsorption der Ablagerungen und deren Dehydrierungsprodukte im stabilen Gleichgewicht befindet.

Nach Durchlaufen des Aktivitätsmaximums fand eine Annäherung an einen Gleichgewichtszustand statt, der als stationärer Zustand angesehen werden kann. Dies kann ebenfalls mit dem Vorhandensein kohlenstoffhaltiger Ablagerungen erklärt werden, da diese zwar für die Bereitstellung aktiver H-Spezies verantwortlich wären und durch gasförmigen H₂ regeneriert werden könnten, gleichzeitig aber die Adsorptionsstellen für das eigentliche Substrat blockieren und dementsprechend unzugänglich machen.

Es erfolgen also wechselseitige Prozesse der Aktivitätssteigerung durch eine Erhöhung aktiver H-Spezies und der Aktivitätsminderung durch Verringerung der Adsorptionsstellen für das eigentliche Substrat, beide durch Kohlenstoffablagerungen verursacht.^[25b, 58b] Da zu Beginn der Reaktion die Bereitstellung aktiver H-Spezies der dominierende Faktor wäre, könnten mit voranschreitender Reaktionszeit mehr Substratmoleküle pro Zeiteinheit umgesetzt werden. Nach Durchlaufen des Aktivitätsmaximums und einer

weiter zunehmenden Bedeckung mit kohlenstoffhaltigen Ablagerungen würden sich nun die Adsorptionsstellen bemerkbar verringern, sodass die Substratadsorption an freien Stellen auf der Pd-Oberfläche zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden würde. Dies würde auch die Unabhängigkeit von schwankenden Anfangskonzentrationen beziehungsweise Anfangsstoffmengen erklären, da die vorhandene Substratmenge jeweils hoch genug ist und keine Transportlimitierungen zum Katalysator auftreten. Das sich daraus ergebende Gleichgewicht führt im weiteren Reaktionsverlauf zu dem beobachteten stationären Verhalten, welches über einen Zeitraum von etwa 45 h aufrechterhalten blieb. Die sich daran anschließende weitere Deaktivierung könnte, neben einer Verstärkung der eben genannten Effekte, durch Blockierung der Porenstruktur des Katalysatorkorns durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen (Fouling) verursacht worden sein. Da sich keine Färbung der Reaktionslösung während des Versuchs erkennen ließ, ist davon auszugehen, dass der Katalysator stabil gegenüber Oligomerisierungen blieb, d. h. die Bildung konjugierter Moleküle ausgeschlossen werden kann. Eine Hinderung der Porenzugänglichkeit kann dementsprechend nicht durch das Auftreten oligomerer Styrenspezies erklärt werden, sondern durch Akkumulationen beziehungsweise Agglomerate kohlenstoffhaltiger Schichten und/oder Ablagerungen.

Während die Aktivität, nach diesem Modell, von der Bildung adsorbierter Kohlenstoffspezies beeinflusst wird, wäre die Selektivität direkt von den physischen und damit verbundenen energetischen Eigenschaften der Pd-Partikel beziehungsweise deren Oberflächen abhängig. Es zeigte sich, dass die Umgebung der Pd-Partikel sowie das Katalysatorkorn während des Langzeitversuchs Veränderungen unterlagen, die Pd-Partikel als solche jedoch stabil zu bleiben schienen.

3.7.3 Stabilität der ionischen Flüssigkeit auf dem SCILL-Katalysator

Um Informationen über das Ablöseverhalten der ionischen Flüssigkeiten vom SCILL-Katalysator während der Reaktion zu erhalten und Aussagen über deren Verwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln treffen zu können, wurden die SCILL-Katalysatoren vom Typ **IL_n/Pd₄-Cu/TP** mit den entsprechenden ionischen Flüssigkeiten (siehe Abbildung 3-1) 24 h in den jeweiligen Lösungsmitteln gerührt. Anschließend wurden sowohl thermogravimetrische Analysen (TGA) des Katalysators als auch HPLC-

Analysen der Lösungsmittel durchgeführt, um zu ermitteln wie viel ionische Flüssigkeit innerhalb dieses Zeitraums abgelöst wurde. In Tabelle 3-14 sind die Ergebnisse der Doppelbestimmungen zusammengefasst. Ausgehend von einer 10 Ma%-igen Beschichtung ionischer Flüssigkeit auf dem Katalysator, sind die Angaben der TGA-Bestimmung zu interpretieren. Da die abgetrennten Katalysatoren noch geringe Mengen Lösungsmittels in den Poren zurückhalten können (siehe Blindprobe ohne ionische Flüssigkeitsschicht), die erst im Verlauf der thermischen Behandlung freigesetzt werden, wurden mitunter mehr als 10% als Masseverlust erhalten. Auch deswegen war eine zusätzliche Bestimmung der ionischen Flüssigkeit im extrahierenden Lösungsmittel notwendig. Die Angaben in den Spalten der HPLC-Bestimmung beziehen sich wiederum auf die wiedergefundene prozentuale Masse ionischer Flüssigkeit bezogen auf 111 mg (10 Ma%), welche auf einem Gramm Katalysator aufgebracht wurden. Daraus folgt, dass 10% wiedergefundene ionische Flüssigkeit im entsprechenden Lösungsmittel etwa 1 Ma% der ursprünglich auf dem Katalysator befindlichen Masse an ionischer Flüssigkeit entspricht.

Tabelle 3-14: Wiedergefundene Massenprozent ionischer Flüssigkeit auf porösem Glas (TGA) und in Lösung (HPLC) nach 24 h Rühren von SCILL-Katalysatoren **IL_n/Pd₄-Cu/TP** im jeweiligen Lösungsmittel.

ionische Flüssigkeit	Lösungsmittel							
	n-Heptan		Toluol		Ethylacetat		Aceton	
	TGA [%]	HPLC [%]	TGA [%]	HPLC [%]	TGA [%]	HPLC [%]	TGA [%]	HPLC [%]
ohne	2,0						1,2	
IL₁ [C2mim][OAc]	12,5	0	12,9	0	9,0	11,3	7,9	19,5
IL₂ [C2mim][DMP]	11,1	0	10,5	0	9,2	2,8	7,3	7,2
IL₆ [C2mim][DEP]	10,2	0	10,3	1,3	5,9	5,1	n.b.	n.b.
IL₇ [C2mim][DCA]	13,8	0	13,5	0	9,5	15,8	5,7	26,9
IL₈ [C2mim][HSO₄]	13,1	0	12,1	0	13,0	0	8,0	7,1
IL₉ [C2mim][EtSO₄]	12,6	0	13,4	0	9,74	5,5	5,5	21,1

Beladung des porösen Glases: 10 Ma% ionische Flüssigkeit; 1 g des beschichteten Glases wurden für 24 h in 100 ml Lösungsmittel geschüttelt. n.b. nicht bestimmt.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse beider Methoden miteinander, so wird ersichtlich, dass die absoluten Werte nicht immer übereinstimmende Interpretationen hinsichtlich der konkret abgelösten Masse ionischer Flüssigkeit zulassen. Es können jedoch qualitative Schlussfolgerungen gezogen werden. Zum einen ist eine klare Tendenz zu erkennen, dass mit steigender Polarität des Lösungsmittels mehr ionische Flüssigkeit vom Katalysator in die Flüssigphase übergeht. So wurden in den unpolaren Lösungsmitteln *n*-Heptan und Toluol, mit Ausnahme von **IL₆**, keine Anteile ionischer Flüssigkeit detektiert und auch die, in diesen Lösungsmitteln gerührten, Katalysatoren wiesen im Anschluss an das Experiment noch mindestens 10 Ma% ionische Flüssigkeit auf. Im Gegensatz dazu ließen sich sämtliche ionische Flüssigkeiten, außer **IL₈**, in den polaren Lösungsmitteln Ethylacetat und Aceton wiederfinden. Hier wird mit steigender Polarität mehr ionische Flüssigkeit in Lösung gebracht, wobei **IL₁**, **IL₂** und **IL₈** am stabilsten auf dem Katalysator blieben. Gemäß *Kernchen et al.* kann somit geschlossen werden, dass sich die entwickelten SCILL-Katalysatoren nur in Lösungsmitteln anwenden lassen, die mit der ionischen Flüssigkeit ein Zweiphasensystem bilden, wodurch ein Ablösen verhindert wird.^[103]

3.8 Allgemeine Anwendung des SCILL-Katalysators

In diesem Kapitel sollen Untersuchungen dargelegt werden, die sich mit einer allgemeinen Eignung des gefundenen Katalysatorsystems, bestehend aus Pd, Cu und **IL₁**, befassen. Hierfür wurden diese essentiellen Bestandteile auf weitere Trägermaterialien aufgebracht sowie in der Hydrierung anderer Alkine getestet.

3.8.1 Übertragung des SCILL-Katalysators auf weitere Trägermaterialien

Das katalytische Verhalten des SCILL-Katalysators wurde in der Hydrierung von **1** untersucht, wobei das Trägermaterial variiert wurde. Diese unterschieden sich in der spezifischen Oberfläche, der Porosität und der Größe der Katalysatorpartikel. In Tabelle 3-8 sind die Materialspezifikationen sowie die jeweiligen Metallbeladungen zusammengefasst.

Das katalytische Verhalten wurde in der Hydrierung von **1** im Stahlautoklav untersucht und ist in den Abbildungen 3-46 und 3-47 dargestellt. Die Aktivitäten unterschieden sich dabei gravierend. Mit **IL₁/Pd₄-Cu/Al** wurde das Substrat bereits nach 40 min vollständig umgesetzt, während die Katalysatoren auf Basis der porösen Gläser deutlich längere Reaktionszeiten für einen Vollumsatz benötigten beziehungsweise diesen nach 180 min nur zu 42% erreichten (**IL₁/Pd₄-Cu/TP-n**). Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde die *TOF* der jeweiligen Katalysatoren bezogen auf die realen Pd-Beladungen berechnet. Da die Pd:Cu-Verhältnisse trotz unterschiedlicher Quantitäten der jeweiligen Metalle auf den Trägermaterialien annähernd gleich waren, ist dieses Vorgehen legitim. Die so erhaltenen Werte betragen in abnehmender Reihenfolge der Aktivität bezogen auf das Trägermaterial **Al** > **TP** > **TP-n** 3214, 1343 sowie 387 mmol mmol⁻¹ h⁻¹. Hieraus wird deutlich, dass die Aktivitätsunterschiede ungeachtet der realen Metallbeladungen (Tabelle 3-6) bestehen bleiben und das Trägermaterial einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

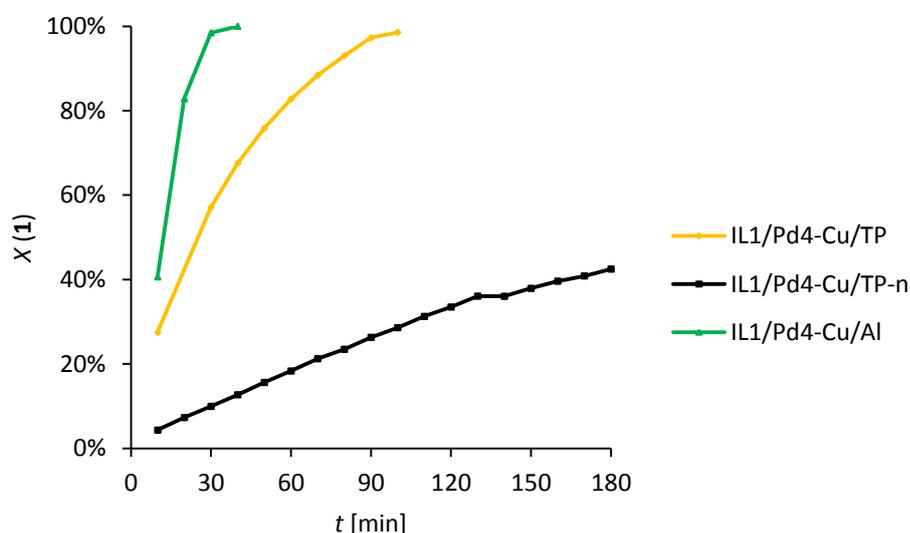


Abbildung 3-46: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes $X(\mathbf{1})$ in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**) mit SCILL-Katalysatoren unterschiedlichen Trägermaterials. 7,5 mmol **1**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

Der niedrige Umsatz, der mit **IL₁/Pd₄-Cu/TP-n** erzielt wurde, lässt sich auf die geringe spezifische Oberfläche und kleine Porendurchmesser zurückführen. Allerdings scheinen

damit verbundene Stofftransportlimitierungen nicht die einzigen Faktoren zu sein, die die geringe Aktivität bedingen, wie sich im Vergleich mit **IL₁/Pd₄-Cu/Al** zeigt. Hier ist ein aktivierender Effekt seitens des Materials anzunehmen, da die geringere spezifische Oberfläche sowie die kleineren Porendurchmesser gegen eine höhere Aktivität als im Fall des porösen Glasträgers **TP** sprechen.

Ein Blick auf die Selektivitäten wiederum bestätigt, dass das Zusammenspiel der drei Komponenten, die auf dem Trägermaterial aufgebracht wurden, für das beobachtete Verhalten verantwortlich ist. Mit allen drei untersuchten Katalysatoren konnten Selektivitäten zu **1a** von 99% erreicht werden. Diese blieben auch bei sehr hohen Umsätzen stabil, sodass der Einfluss des Trägermaterials bezogen auf diese Eigenschaft als vernachlässigbar angesehen werden kann.

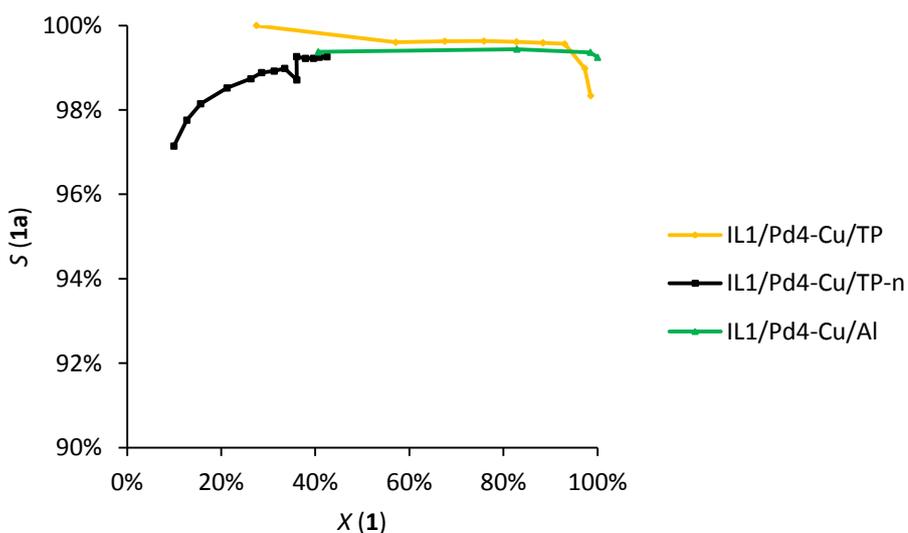


Abbildung 3-47: Abhängigkeit der Stilbenselektivität $S(\mathbf{1a})$ vom Diphenylacetylenumsatz $X(\mathbf{1})$ in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**) mit SCILL-Katalysatoren unterschiedlichen Trägermaterials. 7,5 mmol **1**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.

3.8.2 Anwendung des SCILL-Katalysators in der Hydrierung weiterer Alkine

Die Entwicklung des SCILL-Katalysators **IL₁/Pd₄-Cu/TP** erfolgte durch kontinuierliche Modifizierung, ausgehend vom reinen Pd-Trägerkatalysator **Pd/TP** über eine Reihe bimetallischer sowie mit ionischer Flüssigkeit beschichteter Katalysatoren. Der

schrittweise Vorgang wurde dabei stets von der katalytischen Performance in der Hydrierung der Modellsubstrate **1** (internes Alkin) und **2** (terminales Alkin) abhängig gemacht und daraufhin optimiert. Ein Katalysator, der breite Anwendung finden soll, muss jedoch in der Lage sein, eine Vielzahl funktioneller Gruppen zu tolerieren ohne Selektivitätsverluste zu erleiden.

Die Substratliste umfasste aliphatische, aromatensubstituierte, hetero-aromatische und cyclo-alkoholische Alkine, die zu den entsprechenden Alkenen umgesetzt werden sollten. In Tabelle 3-15 sind die Ergebnisse der Selektivhydrierung zusammengefasst. Ein deutlicher Aktivitätsunterschied ist dabei bezüglich der Hydrierung terminaler und interner Alkine zu erkennen. Die sterisch zugänglicheren Dreifachbindungen wurden innerhalb von 10 - 30 min quantitativ umgesetzt, während dies bei den doppelt substituierten Exemplaren mindestens 90 min dauerte. Ähnliches konnte bereits an den Modellsubstraten **1** und **2** beobachtet werden.

Tabelle 3-15: Ergebnisse der Hydrierung weiterer Alkine mit **IL₁/Pd₄-Cu/TP**.

Substrat	t [min]	X (Alkin) [%]	S (Alken) [%]	Y _{max} (Alken) [%]
1-Hexin	30	100	98	98
2-Hexin	90	99	99	98
3-Hexin	110	99	99	98
1-Decin	30	100	96	96
1-Phenylbut-1-in	90	99	81	80
2-Methoxyphenylacetylen	20	100	87	87
4-Methoxyphenylacetylen	20	100	90	90
4-Fluorphenylacetylen	20	96	70	67
2-Ethynylpyridin ¹⁾	20	100	77	77
Diphenylacetylen (1)	100	99	98	97
Phenylacetylen (2)	40	99	97	96

7,5 mmol Alkin, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa;

¹⁾ Lösungsmittel: Toluol.

Die Alkenselektivitäten schwankten bei Vollumsatz zwischen 70 (4-Fluorphenylacetylen) und 99% (2-Hexin, 3-Hexin), wobei jeweils das Alkan als Hauptnebenprodukt gefunden wurde. Einzig bei den Aliphaten konnten isomerisierte Alkene in Spuren detektiert werden. Zudem scheinen elektronenziehende Substituenten an den Phenylringen die Mehrfachbindungen zu aktivieren, wodurch die vermehrt auftretende Folgehydrierung an diesen Substraten erklärbar wird, die bei den aliphatischen Alkenen auch bei längeren Reaktionszeiten nur geringfügig beobachtet werden konnte.

Insgesamt sind die erhaltenen Alkenausbeuten jedoch zufriedenstellend, sodass der entwickelte SCILL-Katalysator ebenfalls für die Selektivhydrierung dieser Alkine geeignet ist.

4 Zusammenfassung

Das Anliegen der vorliegenden Arbeit bestand darin, Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Alkinen in der Flüssigphase zu entwickeln. Aus Sicht einer verantwortungsvollen Gestaltung chemischer Prozesse, bestand ein wesentlicher Aspekt in der Maximierung der Alkenselektivität unter Verwendung von Materialien und Reagenzien, welche die Umwelt nicht belasten. Dafür wurde grundsätzlich auf die Verwendung halogener Lösungsmittel, toxikologisch bedenklicher Metalle und Additive verzichtet. Der ressourcenschonende Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als alternative Zusätze, um Selektivitätssteigerungen zu bewirken, wurde durch die Anwendung des SCILL-Konzepts ermöglicht. Durch die damit verbundene Immobilisierung des Additivs kann ein Eintrag in die Reaktionslösung unterbunden werden, womit eine Reduktion der Menge an Kontaminanten in resultierenden Prozessströmen einhergeht. Weiterhin wird mit der Fixierung der ionischen Flüssigkeit eine stabile Reproduzierbarkeit des katalytischen Verhaltens gewährleistet.

Ausgehend von einem Pd-Katalysator **Pd/TP**, der poröses Glas als Trägermaterial beinhaltet, wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals bimetallische SCILL-Katalysatoren für die Anwendung in der Flüssigphasenhydrierung entwickelt. Der schrittweise Vorgang wurde mithilfe der Hydrierung zweier Modellsubstrate, dem internen Alkin Diphenylacetylen (**1**) und dessen terminalen Pendant Phenylacetylen (**2**), verfolgt. Die Reaktionsbedingungen konnten durch die Verwendung unterschiedlicher Apparaturen variiert werden, sodass die Selektivhydrierung sowohl unter Umgebungsbedingungen als auch unter leicht erhöhten H_2 -Partialdrücken und Temperaturen untersucht wurde.

Die verwendete Nassimprägnierung ist ein unkompliziertes Herstellungsverfahren, welches zur Präparation monometallischer, bimetallischer sowie von SCILL-Katalysatoren angewendet werden kann. Zur Optimierung des katalytischen Verhaltens fanden folgende Untersuchungen statt:

- Auswahl des Pd-Precursors: Pd wurde als hydrieraktives Metall für die Selektivhydrierung der Alkine ausgewählt, da es bereits eine hohe intrinsische Selektivität in Richtung der Alkene aufweist. Fünf organische Pd-Komplexe wurden genutzt, um Nanopartikel auf dem porösen Glas Trisoperl zu erzeugen. Das katalytische Verhalten des Katalysators, zu dessen Herstellung $Pd(OAc)_2$

verwendet wurde, erwies sich bezüglich Selektivität und Aktivität als besonders günstig, sodass dieser Precursor fortan als Standard genutzt wurde. TEM-Aufnahmen zeigten, dass mit der Herstellungsmethode einheitliche Metallpartikel auf dem porösen Glas erzeugt werden können, die eine durchschnittliche Größe von 3,49 nm und eine enge Partikelgrößenverteilung aufwiesen.

- Art der Herstellung bimetallischer Katalysatoren: Zur Präparation bimetallischer Pd-Cu-Katalysatoren fanden simultane als auch sequenzielle Beschichtungen des Trägermaterials statt. Dabei stellten sich die in zweistufigem Prozess hergestellten Trägerkatalysatoren als aktiver heraus, was vor allem in einer verbesserten Abscheidung des Aktivmetalls Pd begründet liegt. Nichtsdestotrotz konnten mit beiden Methoden die theoretischen Beladungsverhältnisse der Metalle Pd und Cu mit hoher Genauigkeit eingestellt werden, wie sich mit ICP-MS-Analysen zeigte. Dementsprechend wurden ähnliche Selektivitätssteigerungen erzielt, wobei sich zeigte, dass bereits geringe Mengen an Cu ausreichen, um positive Effekte zu erzielen. Weitere Steigerungen des Cu-Gehalts zogen hauptsächlich starke Aktivitätsverluste mit sich. Mit den sequenziell präparierten Katalysatoren wurde zudem eine reproduzierbare Strukturierung ermöglicht, die sich in einer klareren Abhängigkeit des katalytischen Verhaltens von der Beladung beider Metalle äußerte. Durch das Aufbringen von Cu wuchsen die Metallpartikel geringfügig, was sich sowohl mit TEM-Aufnahmen als auch der Röntgendiffraktometrie (XRD) bestätigte. Mit letztgenannter Methode konnte weiterhin gezeigt werden, dass keine Ausbildung von Legierungen stattfand. Die Ursache hierfür wurde in der oxidativen Herstellungsmethode und der geringen Reaktionstemperaturen gefunden.
- Einfluss des Zweitmetalls auf die Selektivhydrierung: Neben Cu wurden Fe, Co, Ni, Zn, Ag und Au zur Modifizierung des Pd-Katalysators verwendet. Die so erhaltenen Katalysatoren **Pd₄-M/TP** waren deutlich aktiver als ihre Cu-modifizierten Gegenstücke, wobei ähnliche Selektivitäten erzielt wurden.
- Einfluss ionischer Flüssigkeiten in monometallischen SCILL-Katalysatoren: Aus dem Stammkatalysator **Pd/TP** wurden durch Beschichtung mit ionischen Flüssigkeiten die entsprechenden SCILL-Katalysatoren **IL_n/Pd/TP** präpariert. Im Allgemeinen führte dies zu Aktivitätsminderungen, die im Wesentlichen aus

Stofftransportlimitierungen an der Phasengrenze zwischen organischem Lösungsmittel und ionischer Flüssigkeitsschicht am Katalysator sowie unterschiedlichen Lösungsmittleigenschaften resultieren. Die Alkenselektivität konnte in der Hydrierung des terminalen Alkins leicht gesteigert werden, während für den internen Vertreter keine positiven Effekte beobachtet werden konnten.

- Variation von Zweitmetall und ionischer Flüssigkeit in bimetallicen SCILL-Katalysatoren: Die Kombination von Zweitmetall und ionischer Flüssigkeit als Modifikatoren des Pd-Katalysators führte zu bimetallicen SCILL-Katalysatoren des Typs $IL_n/Pd_4-M/TP$. Insgesamt wurden sechs Zweitmetalle und sechs ionische Flüssigkeiten untersucht.

In Folge dieser Optimierungen konnte die Alkenselektivität in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**) von 78% mit Pd/TP auf 97% bei Vollumsatz mit dem SCILL-Katalysator $IL_1/Pd_4-Cu/TP$ gesteigert werden. Die intrinsisch höhere Alkenselektivität des Pd-Katalysators in der Hydrierung von Phenylacetylen (**2**) konnte in ähnlichem Maße gesteigert werden. Auffällig war dabei, dass erst durch die Kombination des Zweitmetalls Cu und der ionischen Flüssigkeit [C2mim][OAc] (IL_1) eine effektive Unterdrückung der Folgehydrierung erzielt wurde. Dieses Verhalten konnte auch bei Vorhandensein von überschüssigem H_2 aufrecht erhalten werden. Als Nebenprodukte wurden hauptsächlich die entsprechenden Alkane gefunden; Isomerisierungen und Oligomerisierungen konnten nur vereinzelt in marginalen Größen detektiert werden. Das *Z:E*-Verhältnis der gebildeten Alkene lag bei >95:5, unabhängig von der Art des Katalysators sowie der Parameter Umsatz und Selektivität.

Nachdem ein Katalysator mit zufriedenstellenden Eigenschaften gefunden wurde, war die Frage nach dessen Stabilität zu klären. Die ionischen Flüssigkeiten bleiben in unpolaren Lösungsmitteln stabil auf dem Katalysatorkorn, während sie in polaren Lösungsmitteln über längere Zeiträume abgelöst werden.

In katalytischen Langzeitbelastungen erwiesen sich die Pd-Partikel auf dem Trägermaterial als stabil, infolgedessen die Alkenselektivität auch bei größerer Substratkonkurrenz zwischen Alkin und Alken erhalten blieb.

Durch Übertragung des ternären Systems aus Pd, Cu und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat **IL₁** auf weitere Trägermaterialien konnte gezeigt werden, dass der Einfluss letzterer hauptsächlich auf die Aktivität wirkt, während die Alkenselektivität durch die aufgebrauchten Komponenten bestimmt wird.

Der Katalysator **IL₁/Pd₄-Cu/TP** zeigte sich auch in der Hydrierung weiterer Alkine als ein selektiver Reaktionsvermittler, der ohne den Einsatz umweltbelastender Bestandteile auskommt.

5 Experimentaltteil

5.1 Verwendete Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien (Tabelle 5-1), Metallverbindungen (Tabelle 5-2), ionischen Flüssigkeiten (Tabelle 5-3), Substrate (Tabelle 5-4) und Lösungsmittel (Tabelle 5-5) sind nachfolgend aufgelistet.

Tabelle 5-1: Liste der verwendeten Trägermaterialien

Trägermaterial	Reinheit	Hersteller
Trisoperl-500 (poröses Glas) TP	>95% SiO ₂	VitraBio/Biosearch Technologies, Steinach/Thüringen, Deutschland
Trisoperl-100 (poröses Glas) TP-n	>95% SiO ₂	VitraBio/Biosearch Technologies, Steinach/Thüringen, Deutschland
γ -Aluminiumoxid Al	99,997%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland

Tabelle 5-2: Liste der verwendeten Metallverbindungen

Metallverbindung	Reinheit	Hersteller
Palladium(II)acetat	99,9%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
<i>tris</i> -(Dibenzylidenaceton)dipalladium(0)		Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
Allylpalladium(II)-chlorid-dimer	98%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
2-Methylallylpalladium(II)-chlorid-dimer		Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
1-Phenylallylpalladium(II)-chlorid-dimer	97%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
Kupfer(II)-acetylacetonat	99,99+%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
Silber-(I)-(1,5-(Cyclooctadien)- (hexafluoracetylacetonat)	99%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
Natriumtetrachloroaurat-dihydrat	99,99%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
Nickelnitrat-hexahydrat	99,999%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
Zink(II)-chlorid	zur Analyse	Merck, Darmstadt, Deutschland
Cobalt(III)-acetylacetonat	zur Synthese	Merck, Darmstadt, Deutschland
Eisen(III)-acetylacetonat	≥97%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland

Tabelle 5-3: Liste der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit	Reinheit	Hersteller
1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat (IL₁)	95%	Io-Li-Tec, Heilbronn, Deutschland
1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat (IL₂)	98%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
1-Butyl-3-methylimidazolium-methansulfonat (IL₃)	99%	Solvent Innovation, Köln, Deutschland
1-Octyl-3-methylimidazolium- <i>bis</i> - (trifluormethylsulfonamid) (IL₄)	zur Synthese	Merck, Darmstadt, Deutschland
1,3-Dimethylimidazolium-dimethylphosphat (IL₅)	98%	Io-Li-Tec, Heilbronn, Deutschland
1-Ethyl-3-methylimidazolium-diethylphosphat (IL₆)	98%	Io-Li-Tec, Heilbronn, Deutschland
1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid (IL₇)	98%	Io-Li-Tec, Heilbronn, Deutschland
1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat (IL₈)	99%	Io-Li-Tec, Heilbronn, Deutschland
1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat (IL₉)	99%	Io-Li-Tec, Heilbronn, Deutschland

Tabelle 5-4: Liste der verwendeten Substrate

Substrat	Reinheit	Hersteller
Diphenylacetylen	99%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
Phenylacetylen	98%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
1-Hexin	98+%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
2-Hexin	99%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
3-Hexin	99%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
1-Decin	98%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
1-Phenylbut-1-in	98%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
2-Methoxyphenylacetylen	97%	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
4-Methoxyphenylacetylen	99%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
4-Fluorphenylacetylen	98%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
2-Ethynylpyridin	98%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland

Tabelle 5-5: Liste der verwendeten Lösungsmittel und internen Standards

Lösungsmittel	Reinheit	Hersteller
<i>n</i> -Heptan	zur Synthese	Merck, Darmstadt, Deutschland
Aceton	technisch	Brenntag AG, Mülheim/Ruhr, Deutschland
Toluen	Rectapur	VWR Prolabor, Darmstadt, Deutschland
Ethylacetat	technisch	VWR, Darmstadt, Deutschland
Ethanol	99%	Brenntag AG, Mülheim/Ruhr, Deutschland
Tetrahydrofuran	Rectapur	VWR, Darmstadt, Deutschland
2-Propanol	Rectapur	Sasol Germany GmbH, Moers, Deutschland
<i>n</i> -Decan	zur Synthese	Merck, Darmstadt, Deutschland
<i>n</i> -Hexadecan	zur Synthese	Merck, Darmstadt, Deutschland

5.2 Katalysatorherstellung

Pd auf porösem Glas (Pd/TP)

Zur Herstellung von 5 g des Katalysators wurden 101 mg (0,45 mmol) Pd(OAc)₂ in einem Maßkolben in 250 ml Aceton gelöst, wobei auf die vollständige Lösung des Metallprecursors geachtet wurde (Ultraschallbad, leichte Wärmezufuhr). Anschließend wurde jeweils 1 g des Trägermaterials in einem 100 ml Rundkolben eingewogen und mit 50 ml der Stammlösung versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (90 U min⁻¹, 40 °C, 500-530 mbar) wurde der Katalysator im Mikrowellen-Muffelofen unter oxidierender Atmosphäre (Luft) bei 300 °C für 2 h calciniert.

Bimetallische Katalysatoren

Die Aufbringung eines Zweitmetalls wurde über zwei Methoden der Nassimprägnierung realisiert.

Simultane Beschichtung

Zu einer Lösung beider Metall-Precursoren in 50 mL Aceton wurde 1 g poröses Glas gegeben. Das Gemisch wurde 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt und das Lösungsmittel anschließend destillativ entfernt (90 U min^{-1} , 40 °C , $500\text{-}530 \text{ mbar}$). Anschließend wurde der Katalysator im Mikrowellen-Muffelofen unter oxidierender Atmosphäre (Luft) bei 300 °C für 2 h calciniert.

Sequenzielle Beschichtung

Zu einer Lösung der entsprechenden Menge des Metall-Precursors in 50 mL Aceton wurde 1 g des Pd-haltigen Katalysators gegeben. Nach 10 minütiger Ultraschallbehandlung wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt (90 U min^{-1} , 40 °C , $500\text{-}530 \text{ mbar}$). Anschließend wurde der Katalysator im Mikrowellen-Muffelofen unter oxidierender Atmosphäre (Luft) bei 300 °C für 2 h calciniert.

SCILL-Katalysator

Je 1 g des jeweiligen Trägerkatalysators wurde mit einer Lösung aus 111 mg ionischer Flüssigkeit und 25 ml Aceton versetzt und 10 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt (90 U min^{-1} , 40 °C , $500\text{-}530 \text{ mbar}$), um einen SCILL-Katalysator mit ca. 10 Ma% ionischer Flüssigkeit zu erhalten.

5.3 Versuchsaufbau

5.3.1 Reaktionen in der Schüttelapparatur

Reaktionen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck wurden in einem Schlenkgefäß durchgeführt, welches auf eine Schüttelapparatur *HS501 digital* der Firma IKA Labortechnik aufgebracht wurde. Die Halterung für das Reaktionsgefäß bestand aus schaumstoff-ummantelten Aluminiumstäben (*AS 1.11 Clamping Roll*), die über Klemmen (*AS 1.7 Clamping Device und AS 1.6 Fastening Screw*) mit der Schüttelapparatur verbunden waren. Als Wasserstoffreservoir diente ein offenes System aus einer Wassersäule (500 ml), die über einen 3-Wege-Hahn mit der Wasserstoffquelle und dem Reaktionsgefäß verbunden wurde.

Allgemeine Vorschrift

Die Reaktionsmischung aus 0,4 g Katalysator, 15 mmol Substrat, 60 ml *n*-Heptan und 10 mmol internem Standard (Hydrierung von **1**: *n*-Hexadecan; Hydrierung von **2**: *n*-Decan) in wurde in das Schlenkgefäß gegeben, welches anschließend mit einem Hahn verschlossen wurde. Über einen zweiten Hahn wurde das Reaktionsgefäß mit Wasserstoff gefüllt und gespült. Nachdem das Wasserstoffreservoir wieder gefüllt und der Füllstand zum Zeitpunkt „null“ gemessen wurde, startete die Reaktion bei einer Schüttelfrequenz von 300 min^{-1} (Maximalfrequenz der Apparatur). Der Wasserstoffverbrauch wurde während der Reaktionsdauer verfolgt und in bestimmten Zeitabständen wurde eine Probe (ca. 1 ml) der Reaktionslösung entnommen, um gaschromatographisch analysiert zu werden. Nach jeder Probenahme wurde das Schlenkgefäß dreimal mit Wasserstoff gespült, bevor die Reaktion erneut gestartet wurde.

5.3.2 Reaktionen im Stahlautoklav

In einem Stahlautoklav *BR100* (Berghof Products + Instruments GmbH, Eningen) können Hydrierungen bei erhöhten Temperaturen bis 200 °C und Drücken bis 20 MPa durchgeführt werden. Der Stahlautoklav ist mit Gasein- und -ableitungsventilen, einem

Drucksensor und Temperaturfühler ausgestattet. Als Reaktionsgefäß diente ein 100 mL PTFE-Behälter verwendet, welcher passgenau in den Stahlautoklav eingeführt wurde.

Allgemeine Vorschrift

Der PTFE-Einsatz wurde mit der Reaktionsmischung aus 0,05 g Katalysator, 7,5 mmol Substrat, 5 mmol internem Standard (Hydrierung von **1**: *n*-Hexadecan; Hydrierung von **2**: *n*-Decan) und 30 ml Lösungsmittel gefüllt, mit einem Magnetrührer versehen und in den Stahlautoklaven eingeführt. Unter N₂-Atmosphäre wurde die Reaktionstemperatur eingestellt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde zweimal mit H₂ gespült und der gewünschte H₂-Druck eingestellt. Anschließend wurde die Reaktion durch Einschalten des Magnetrührers gestartet. In bestimmten Zeitintervallen wurde jeweils ca. 1 ml Probelösung entnommen und gaschromatographisch untersucht.

5.4 Analytik

Gaschromatographie

Während der Flüssigphasenhydrierung wurden in entsprechenden Zeitintervallen Proben von etwa 1 ml der Reaktionslösung entnommen und direkt gaschromatographisch analysiert. Die jeweiligen Retentionszeiten sind in den Tabellen 5-6 und 5-7 wiedergegeben

GC-FID

Gerät: HP 6890 Series (Agilent)

Detektor: Flammenionisationsdetektor ($T = 300\text{ °C}$)

Injektor: Split-Splitless-Injektor, $T = 260\text{ °C}$, Injektionsvolumen: 1 μl

Trägergas: Wasserstoff

Temperaturprogramme

Für Substrat **1**: 150 °C, 25 K min⁻¹ bis 200 °C, 1 min halten, 10 K min⁻¹ bis 160 C, 6 min halten, 25 K min⁻¹ bis 215 °C, 7 min halten

Säule: Carbowax CW20 M-AM, 50 m × 0,32 mm × 0,25 µm
Säulendruck: 10 psi

Tabelle 5-6: GC-FID Retentionszeiten der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**).

Substanz	mittlere Retentionszeit [min]
Diphenylacetylen (1)	18,2
Z-Stilben (Z-1a)	11,4
E-Stilben (E-1a)	19,9
Diphenylethan (1b)	10,4

Für Substrat **2**: 40 °C, 3 min halten, 20 K min⁻¹ bis 200 °C

Säule: Carbowax CW20 M-AM, 50 m × 0,32 mm × 0,25 µm
Säulendruck: 10 psi

Tabelle 5-7: GC-FID Retentionszeiten der Hydrierung von Phenylacetylen (**2**).

Substanz	mittlere Retentionszeit [min]
Phenylacetylen (2)	8,5
Styren (2a)	7,5
Ethylbenzen (2b)	5,9

Für 1-Hexin, 2-Hexin, 3-Hexin: 164 °C, 0,5 K min⁻¹ bis 175 °C, 20 K min⁻¹ bis 190 °C

Säule: HP-AL/KCL, 50 m *0,32 mm *8 µm
Säulendruck: 10 psi

Tabelle 5-8: GC-FID Retentionszeiten der Hydrierung der Hexine.

Substanz	mittlere Retentionszeit [min]
1-Hexin	24,8
2-Hexin	21,4
3-Hexin	18,5
1-Hexen	11,1
Z-2-Hexen	11,6
E-2-Hexen	10,3
Z-3-Hexen	11,1
E-3-Hexen	10,0
Hexan	8,9

GC-MS

Gerät: HP 6890 N/5972 MS (Agilent)

Detektor: massenselektiver Detektor, Anregung: Elektronenstoßionisation (70 eV)

Injektor: Split-Splitless-Injektor, $T = 280\text{ °C}$; Injektionsvolumen: 1 μL

Trägergas: Helium

Säulendruck: 10 psi

Temperaturprogramm

Für Substrate des Alkylscreenings (außer **1**, **2** und den Hexinen):

50 °C, 1 min halten, 25 K min^{-1} bis 280 °C

Säule: HP 5, 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm

Säulendruck: 10 psi

5.5 Katalysatorcharakterisierung

5.5.1 ICP-MS

Gerät: Quadrupol X-Series II mit Laserablation (VG MicroProbe II) von Thermo Fisher Scientific, Deutschland

Probenvorbereitung: Die Katalysatorproben wurden mit Königswasser behandelt, feste Rückstände (SiO_2) wurden filtriert und die Lösung mit Wasser auf ein definiertes Volumen verdünnt.

5.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Instrument: Leo 922 OMEGA (Carl Zeiss NTS GmbH) mit OMEGA Energiefilter und ThermoNoran EDX-Detektor

Beschleunigungsspannung: 200 kV

Kathodenmaterial: LaB_6

Probenvorbereitung: 10-20 mg des Katalysators wurden in Ethanol mit Mörser und Pistill aufgemahlen. Anschließend wurde eine geringe Menge auf den Probenhalter (kohlenstoffbeschichtetes Cu- oder Ti-Netz) gegeben und in die Probenkammer des Transmissionselektronenmikroskops überführt.

5.5.3 N_2 -Adsorption (BET-Methoden)

Gerät: Autosorb-1 (Quantachrome GmbH Odelzhausen)

Analysengas: N_2

Ausheiztemperatur: 150 °C

Ausheizzeit: 1 h

5.5.4 Partikelmessung

Instrument: Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch GmbH, D-55743 Idar-Oberstein)

Probenvorbereitung: Probe wurde ohne weitere Behandlung in das Messgerät eingeführt und in destilliertem Wasser ohne Tensidzugabe gemessen. Die Dispergierung der Probe erfolgte mittels Ultraschall.

5.5.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Gerät: Siemens D5000 X-Ray Pulver-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie

Goniometer: Theta 2 Theta Scan, Winkelauflösung: 10-90 °, Schrittweite 0,02 °

Anregungsstrahlung: Cu-K_α-Strahlung, 30 mA, 40 kV

Auswertung: Bruker EVA Software, Datenbank JCPDS Version 1.05.02 (2006)

TOPAS Software, ICSD-Datenbank: cif-Dateien folgender Publikationen:

Pd:^[152], PdO:^[153]

5.5.6 Thermogravimetrie / Differenzthermoanalyse (TGA /DTA)

Gerät: DTG-60 Simultaneous DTA-TG Apparatus (Shimadzu)

Tiegelmaterial: Platin

Atmosphäre: Stickstoff

Aufheizrate: 10 K min⁻¹

Max. Temperatur: 650 °C

5.5.7 Karl-Fischer-Titration

Gerät: Karl-Fischer-Titrator AQUA 30.00 (Elektrochemie Halle GmbH, Halle/Saale, Deutschland)

Katholyt: Hydranal-Coulomat CG (Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland)

5.5.8 Untersuchung der Stabilität der ionischen Flüssigkeit auf dem SCILL-Katalysator in Abhängigkeit des Lösungsmittels

1,0 g des jeweiligen SCILL-Katalysators wurden in jeweils 100 ml Lösungsmittel (*n*-Heptan, Toluol, Ethylacetat, Aceton) für 24 h geschüttelt. Anschließend wurde das Glas durch Filtration von der Lösung getrennt, diese wurde eingengt und der Rückstand im Maßkolben auf ein definiertes Volumen gebracht. Die Probelösungen wurden mithilfe der HPLC auf das [C2mim]⁺-Ion der ionischen Flüssigkeit hin untersucht. Die Kalibrationsgerade ist in Abbildung 5-1 gegeben.

HPLC-Methode

Säule: Kromasil 100 C18, 250 mm × 4,6 mm × 5 µm mit Vorsäule
(Dr. Maisch GmbH, 72119 Ammerbuch)

Laufmittel: Methanol/Wasser 50:50 v/v

Fluss: 1 ml min⁻¹

Absorptionsmaximum: 212 nm

Messwellenlänge: 212 nm

Retentionszeit: 2,3-2,5 min

Kalibrationssubstanz: 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat

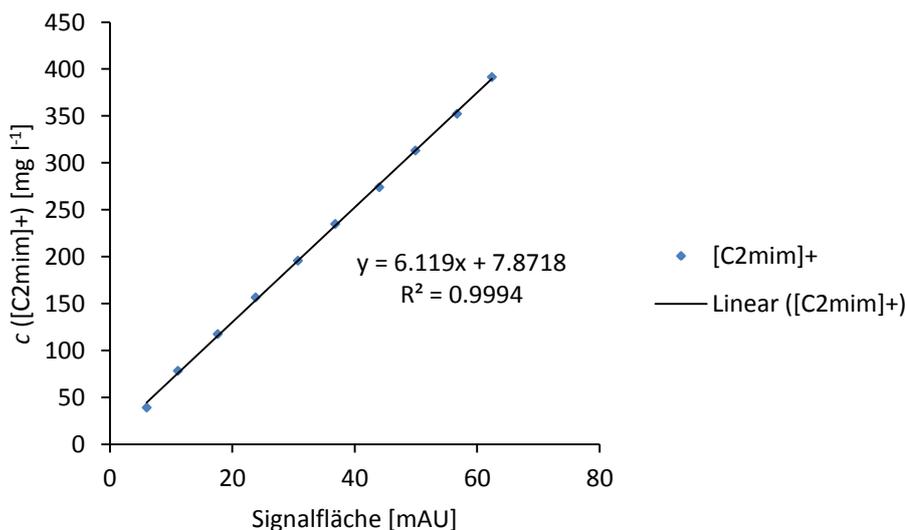


Abbildung 5-1: Kalibrationsgerade der HPLC-Messungen des [C2mim]⁺-Ions.

Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Somorjai, Y. G. Borodko, *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 1-5.
- [2] M. Crespo-Quesada, A. Yarulin, M. Jin, Y. Xia, L. Kiwi-Minsker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12787-12794.
- [3] a) F. Cardenas-Lizana, M. Crespo-Quesada, L. Kiwi-Minsker, *Chimia* **2012**, *66*, 681-686; b) P. Witte, P. Berben, S. Boland, E. Boymans, D. Vogt, J. Geus, J. Donkervoort, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 505-511; c) P. T. Witte, S. Boland, F. Kirby, R. van Maanen, B. F. Bleeker, D. A. M. de Winter, J. A. Post, J. W. Geus, P. H. Berben, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 582-587.
- [4] R. Venkatesan, M. H. G. Prechtel, J. D. Scholten, R. P. Pezzi, G. Machado, J. Dupont, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3030-3036.
- [5] R. Abu-Reziq, D. Wang, M. Post, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2145-2150.
- [6] a) J. Dupont, P. A. Z. Suarez, A. P. Umpierre, S. R. F. De, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 293-297; b) C. Hardacre, E. A. Mullan, D. W. Rooney, J. M. Thompson, G. S. Yablonsky, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 6995-7006.
- [7] S. F. Miller, H. B. Friedrich, C. W. Holzapfel, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1337-1344.
- [8] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sorensen, C. H. Christensen, J. K. Norskov, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *320*, 1320-1322.
- [9] B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4321-4327.
- [10] W. Long, N. A. Brunelli, S. A. Didas, E. W. Ping, C. W. Jones, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1700-1708.
- [11] N. Semagina, M. Grasemann, N. Xanthopoulos, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.* **2007**, *251*, 213-222.
- [12] a) W. Bonrath, M. Grasemann, A. Renken, N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, WO2008101603A2, DSM IP Assets B.V., Neth., **2008**; b) W. Bonrath, L. Kiwi-Minsker, I. Iouranov, WO2012001166A1, DSM IP Assets B.V., Neth., **2012**; c) W. Bonrath, L. Kiwi-Minsker, I. Iouranov, WO2013060821A1, DSM IP Assets B.V., Neth., **2013**.
- [13] M. Grasemann, N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8602-8606.
- [14] a) M. Ruta, I. Yuranov, P. J. Dyson, G. Laurenczy, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.* **2007**, *247*, 269-276; b) M. Ruta, G. Laurenczy, P. J. Dyson, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17814-17819.
- [15] a) T. Gallert, M. Hahn, M. Sellin, C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka, T. F. Keller, K. D. Jandt, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1654-1661; b) T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka, *Optica Applicata* **2012**, *42*, 245-254; c) C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka, T. Keller, K. D. Jandt, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 77-82; d) T. Selvam, A. Machoke, W. Schwieger, *Appl. Catal., A* **2012**, *445-446*, 92-101; e) A. Stolle, C. Schmöger, B. Ondruschka, W. Bonrath, T. F. Keller, K. D. Jandt, *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1312-1322.
- [16] P. Hauwert, R. Boerleider, S. Warsink, J. J. Weigand, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16900-16910.
- [17] V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, *Green Chem.* **2009**, *11*, 127-131.
- [18] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *171*, 153-158.
- [19] P. L. Gkizis, M. Stratakis, I. N. Lykakis, *Catal. Commun.* **2013**, *36*, 48-51.
- [20] a) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694-5695; b) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2582-2588; c) E. Burkhardt, WO2008034886A1, BASF Aktiengesellschaft, Germany . **2008**; d) E. Fernandez, M. W. Hooper, F. I. Knight, J. M. Brown, *Chem. Commun. (Cambridge)* **1997**, 173-174.
- [21] a) W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007; b) N. J. A. Martin, L. Ozores, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8976-8977; c) R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022; d) C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498-2518.
- [22] K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024-2032.
- [23] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1997**.

- [24] W. J. Moore, *Physikalische Chemie*, vierte, durchgesehene und verbesserte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1986**.
- [25] a) A. Borodzinski, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 91-144; b) S. D. Jackson, N. J. Casey, I. J. Huntington, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *88*, 313-318.
- [26] a) A. Borodzinski, G. C. Bond, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2008**, *50*, 379-469; b) F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12287-12295.
- [27] G. C. Bond, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 658-663.
- [28] a) A. Sarkany, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, *68*, 153-163; b) B. K. Furlong, J. W. Hightower, T. Y. L. Chan, A. Sarkany, L. Guzzi, *Appl. Catal., A* **1994**, *117*, 41-51.
- [29] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164-1172.
- [30] a) W. A. Brown, R. Kose, D. A. King, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *141*, 21-29; b) P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Org. Chem. B* **2003**, *107*, 2009-2017; c) Y. Y. Yeo, A. Stuck, C. E. Wartnaby, R. Kose, D. A. King, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *131*, 31-38.
- [31] H.-U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 7*, Second, completely revised and enlarged Edition, (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 3284-3308.
- [32] a) G. Alvez-Manoli, T. J. Pinnavaia, Z. Zhang, D. K. Lee, K. Marin-Astorga, P. Rodriguez, F. Imbert, P. Reyes, N. Marin-Astorga, *Appl. Catal., A* **2010**, *387*, 26-34; b) S. Siegel, J. A. Hawkins, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1638-1640.
- [33] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 470-476.
- [34] L. Liu, H. Wang, Z. Guo, M. Liu, H. Weng, *Energy Sources, Part A* **2008**, *30*, 1259-1266.
- [35] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **1995**, *152*, 217-236.
- [36] J. W. Medlin, M. D. Allendorf, *J. Org. Chem. B* **2003**, *107*, 217-223.
- [37] F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Org. Chem. B* **2003**, *107*, 12287-12295.
- [38] G. C. Bond, G. Webb, P. B. Wells, J. M. Winterbottom, *J. Catal.* **1962**, *1*, 74-84.
- [39] A. Borodziński, A. Cybulski, *Appl. Catal., A* **2000**, *198*, 51-66.
- [40] a) A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* **1999**, *50*, 353-367; b) S. D. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Nature* **2000**, *404*, 265-267; c) G. Rothenberg, in *Catalysis - Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 143-145.
- [41] G. C. Bond, *Catalysis from A to Z, Vol. 1*, 3rd, Completely Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [42] a) W. Palczewska, *Adv. Catal.* **1975**, *24*, 245-291; b) P. C. Aben, *J. Catal.* **1968**, *10*, 224-229; c) M. Boudart, H. S. Hwang, *J. Catal.* **1975**, *39*, 44-52; d) Y. Takasu, T. Akimaru, K. Kasahara, Y. Matsuda, H. Miura, I. Toyoshima, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5249-5250; e) P. W. Albers, K. Möbus, C. D. Frost, S. F. Parker, *J. Org. Chem. C* **2011**, *115*, 24485-24493.
- [43] a) P. Chou, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1987**, *104*, 1-16; b) P. Chou, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1987**, *104*, 17-30.
- [44] a) Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, J. Blackson, *J. Catal.* **2001**, *203*, 292-306; b) C. K. Lambert, R. D. Gonzalez, *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 1-7; c) Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu, *Appl. Catal., A* **2000**, *197*, 221-228.
- [45] B. Andersson, M. Eek, Å. Wrammerfors, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *68*, 161-168.
- [46] F. A. Lewis, S. G. McKee, Pergamon, **1982**, pp. 423-436.
- [47] L. L. Jewell, B. H. Davis, *Appl. Catal., A* **2006**, *310*, 1-15.
- [48] L. J. Gillespie, L. S. Galstaun, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2565-2573.
- [49] A. Borodzinski, A. Janko, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1977**, *7*, 163-169.
- [50] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240-5243.
- [51] M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J.-H. Fischer, S. Schaueremann, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 9289-9293.
- [52] D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *J. Org. Chem. C* **2010**, *114*, 2293-2299.

- [53] a) A. D. Johnson, S. P. Daley, A. L. Utz, S. T. Ceyer, *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1992**, 257, 223-225; b) S. P. Daley, A. L. Utz, T. R. Trautman, S. T. Ceyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6001-6002.
- [54] A. Frackiewicz, A. Janko, *Acta Crystallogr. A* **1978**, 34.
- [55] G. L. Selman, P. J. Ellison, A. S. Darling, *Platinum Metals Rev.* **1970**, 14, 14-20.
- [56] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1982**, 77, 439-459.
- [57] a) A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 195-205; b) S. J. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 526-527.
- [58] a) J. Houzvicka, R. Pestman, V. Ponec, *Catal. Lett.* **1995**, 30, 289-296; b) J. Lojewska, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 139, 13-20.
- [59] A. Fasi, I. Palinko, M. Bartok, *Appl. Catal., A* **1998**, 166, 185-190.
- [60] H. G. Rushford, D. A. Whan, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 3577-3584.
- [61] L. Wang, W. T. Tysoe, *J. Catal.* **1991**, 128, 320-336.
- [62] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book")*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [63] C. Reichardt, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 11, 105-113.
- [64] G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press., New York, **1962**.
- [65] E. Shutt, J. M. Winterbottom, *Platinum Metals Rev.* **1971**, 15, 94-99.
- [66] U. K. Singh, M. A. Vannice, *Appl. Catal., A* **2001**, 213, 1-24.
- [67] R. Hou, T. Wang, X. Lan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 13305-13312.
- [68] S. Mukherjee, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2006**, 243, 131-148.
- [69] R. K. Edvinsson, A. M. Holmgren, S. Irandoust, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 94-100.
- [70] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 446-450.
- [71] M. Garcia-Mota, J. Gomez-Diaz, G. Novell-Leruth, C. Vargas-Fuentes, L. Bellarosa, B. Bridier, J. Perez-Ramirez, N. Lopez, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 128, 663-673.
- [72] W. Palczewska, A. Jablonski, Z. Kaszkur, G. Zuba, J. Wernisch, *J. Mol. Catal.* **1984**, 25, 307-316.
- [73] R. Schlögl, K. Noack, Z. Heinz, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 627-679.
- [74] G. Santarossa, M. Iannuzzi, A. Vargas, A. Baiker, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 401-413.
- [75] M. Garcia-Mota, J. Gomez-Diaz, G. Novell-Leruth, C. Vargas-Fuentes, L. Bellarosa, B. Bridier, J. Perez-Ramirez, N. Lopez, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 128, 663-673.
- [76] a) A. B. McEwen, M. J. Guttieri, W. F. Maier, R. M. Laine, Y. Shvo, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4436-4438; b) W. F. Maier, S. J. Chettle, R. S. Rai, G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2608-2616.
- [77] I. Pálincó, *Appl. Catal., A* **1995**, 126, 39-49.
- [78] J. Yu, J. B. Spencer, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1998**, 1103-1104.
- [79] EU-Kommission vom 19.12.2006, Verordnung der Europäischen Union 1881/2006, Amtsblatt der Europäischen Union, **2006**, pp. 5-24.
- [80] C. Schmöger, T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka, W. Bonrath, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34, 445-451.
- [81] A. Molnar, A. Sarkany, M. Varga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 185-221.
- [82] E. V. Rebrov, E. A. Klinger, A. Berenguer-Murcia, E. M. Sulman, J. C. Schouten, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, 13, 991-998.
- [83] a) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, 111, 3508-3576; b) N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123-150; c) R. Sheldon, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2001**, 2399-2407; d) T. Welton, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1999**, 99, 2071-2084; e) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- [84] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 8, 405-422.
- [85] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *ACS Symp. Ser.* **2002**, 818, 446-458.
- [86] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon, E. J. Maginn, *Green Chem.* **2006**, 8, 82-90.

- [87] A. Garcia-Lorenzo, E. Tojo, J. Tojo, M. Teijeira, F. J. Rodriguez-Berrocal, M. P. Gonzalez, V. S. Martinez-Zorzano, *Green Chem.* **2008**, *10*, 508-516.
- [88] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480-483.
- [89] a) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *102*, 3667-3692; b) C. E. Song, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, 1033-1043; c) D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catal. Today* **2002**, *74*, 157-189.
- [90] a) Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941-2943; b) Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698-2700.
- [91] a) K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D. W. Rooney, *Green Chem.* **2003**, *5*, 448-453; b) D.-Q. Xu, Z.-Y. Hu, W.-W. Li, S.-P. Luo, Z.-Y. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *235*, 137-142.
- [92] J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228-4229.
- [93] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [94] P. J. Dyson, D. J. Ellis, T. Welton, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 705-708.
- [95] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Org. Chem. B* **2002**, *106*, 7315-7320.
- [96] H. Suzuki, S. Yoshioka, A. Igesaka, H. Nishioka, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6399-6403.
- [97] a) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature* **1989**, *339*, 454-455; b) P. R. Rony, J. F. Roth, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 13-25; c) P. R. Rony, J. F. Roth, US3855307, Monsanto Company (St. Louis, MO), **1974**.
- [98] a) C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932-12933; b) C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2002**, 3010-3011.
- [99] a) A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 149-153; b) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452-455.
- [100] Y. Gu, C. Ogawa, J. Kobayashi, Y. Mori, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7217-7220.
- [101] Y. Gu, C. Ogawa, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 175-178.
- [102] Y. Gu, A. Karam, F. Jérôme, J. Barrault, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3145-3148.
- [103] a) U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 985-994; b) U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 807-819.
- [104] a) J. Arras, D. Ruppert, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2009**, *371*, 73-77; b) J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, 4058-4060; c) N. Wörz, J. Arras, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2011**, *391*, 319-324.
- [105] A. Stolle, T. Gallert, C. Schmöger, B. Ondruschka, *RSC Advances* **2013**, *3*, 2112-2153.
- [106] L. J. Lozano, C. Godinez, A. P. de los Rios, F. J. Hernandez-Fernandez, S. Sanchez-Segado, F. J. Alguacil, *J. Membr. Sci.* **2011**, *376*, 1-14.
- [107] a) D. W. Kim, H.-J. Jeong, S. T. Lim, M.-H. Sohn, D. Y. Chi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4209-4214; b) Y. Xie, Z. Zhang, S. Hu, J. Song, W. Li, B. Han, *Green Chem.* **2008**, *10*, 278-282.
- [108] K. B. Sidhuria, A. L. Daniel-da-Silva, T. Trindade, J. A. P. Coutinho, *Green Chem.* **2011**, *13*, 340-349.
- [109] S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Chem. Eng. Technol.* **2012**, *35*, 1962-1967.
- [110] A. Sarkany, A. Horvath, A. Beck, *Appl. Catal., A* **2002**, *229*, 117-125.
- [111] T. A. Nijhuis, G. van Koten, J. A. Moulijn, *Appl. Catal., A* **2003**, *238*, 259-271.
- [112] M. P. R. Spee, J. Boersma, M. D. Meijer, M. Q. Slagt, G. van Koten, J. W. Geus, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1647-1656.
- [113] M. J. Maccarrone, C. R. Lederhos, G. Torres, C. Betti, F. Coloma-Pascual, M. E. Quiroga, J. C. Yori, *Appl. Catal., A* **2012**, *441-442*, 90-98.
- [114] a) B. Coq, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 117-134; b) K. Sun, J. Liu, N. K. Nag, N. D. Browning, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12239-12246; c) V. Sanchez-Escribano, L. Arrighi, P. Riani, R. Marazza, G. Busca, *Langmuir* **2006**, *22*, 9214-9219.

- [115] a) J. Waser, H. A. Levy, S. W. Peterson, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 661-663; b) M. Ellner, *J. Less-Common Met.* **1981**, *78*, P21-P32.
- [116] L. Guzzi, Z. Schay, G. Stefler, L. F. Liotta, G. Deganello, A. M. Venezia, *J. Catal.* **1999**, *182*, 456-462.
- [117] a) N. G. Schmahl, E. Minzl, *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* **1965**, *47*, 142-163; b) W. Xue, J. Zhang, Y. Wang, Q. Zhao, X. Zhao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *232*, 77-81.
- [118] A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, L. Guzzi, *J. Catal.* **1999**, *182*, 449-455.
- [119] N. Kolarov, M. Kirilov, *Izv. Khim. Inst., Bulg. Akad. Nauk.* **1951**, *1*, 205-215.
- [120] a) M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, J. Mertes, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20480-20495; b) A. W. T. King, A. Parviainen, P. Karhunen, J. Matikainen, L. K. J. Hauru, H. Sixta, I. Kilpelainen, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8020-8026; c) M. Blesic, M. Swadzba-Kwasny, T. Belhocine, H. Q. N. Gunaratne, J. N. C. Lopes, M. F. C. Gomes, A. A. H. Padua, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8939-8948; d) P. Navarro, M. Larriba, E. Rojo, J. García, F. Rodríguez, *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 2187-2193.
- [121] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, G.-J. Witkamp, *Thermochim. Acta* **2007**, *465*, 40-47.
- [122] M. Eggersdorfer, D. Laudert, U. Létinois, T. McClymont, J. Medlock, T. Netscher, W. Bonrath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12960-12990.
- [123] Bundesministerium der Justiz, Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. August 2013 (BGBl. I S. 2977), die durch Artikel 4 Absatz 22 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I S. 3154) geändert worden ist., **2013**.
- [124] S. Leviness, V. Nair, A. H. Weiss, Z. Schay, L. Guzzi, *J. Mol. Catal.* **1984**, *25*, 131-140.
- [125] G. Del Angel, B. Coe, F. Figueras, *J. Catal.* **1985**, *95*, 167-180.
- [126] W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* **1984**, *25*, 1-12.
- [127] F. Skoda, M. P. Astier, G. M. Pajonk, M. Primet, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 159-168.
- [128] R. Tschan, R. Wandeler, M. S. Schneider, M. M. Schubert, A. Baiker, *J. Catal.* **2001**, *204*, 219-229.
- [129] R. Tschan, M. M. Schubert, A. Baiker, W. Bonrath, H. Lansink-Rotgerink, *Catal. Lett.* **2001**, *75*, 31-36.
- [130] T. Komatsu, K. Takagi, K.-i. Ozawa, *Catal. Today* **2011**, *164*, 143-147.
- [131] C. R. Lederhos, M. J. Maccarrone, J. M. Badano, G. Torres, F. Coloma-Pascual, J. C. Yori, M. E. Quiroga, *Appl. Catal., A* **2011**, *396*, 170-176.
- [132] a) J. Palgunadi, H. S. Kim, J. M. Lee, S. Jung, *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 192-198; b) J. Palgunadi, S. Y. Hong, J. K. Lee, H. Lee, S. D. Lee, M. Cheong, H. S. Kim, *J. Org. Chem. B* **2011**, *115*, 1067-1074.
- [133] a) H. Xing, X. Zhao, Q. Yang, B. Su, Z. Bao, Y. Yang, Q. Ren, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9308-9316; b) X. Zhao, H. Xing, Q. Yang, R. Li, B. Su, Z. Bao, Y. Yang, Q. Ren, *J. Org. Chem. B* **2012**, *116*, 3944-3953.
- [134] S. Spange, R. Lungwitz, A. Schade, *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 137-143.
- [135] a) A. Mori, H. Sajiki, *Gifu Yakka Daigaku Kiyo* **2008**, *57*, 45-53; b) P. Maeki-Arvela, N. Kumar, A. Nasir, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9376-9383; c) C. Otto, J. Gaube, *Chem.-Ing.-Tech.* **1989**, *61*, 644-646.
- [136] a) M. Sobota, M. Happel, M. Amende, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. Libuda, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2617-2621; b) H. P. Steinrueck, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz, M. Stark, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 2571-2587.
- [137] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *J. Org. Chem. C* **2010**, *114*, 10520-10526.
- [138] a) R. Wibowo, L. Aldous, E. I. Rogers, J. S. E. Ward, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3618-3626; b) R. Wibowo, L. Aldous, J. S. E. Ward, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *492*, 276-280.
- [139] B. M. Choudary, G. V. M. Sharma, P. Bharathi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 465-466.

- [140] G. V. M. Sharma, B. M. Choudary, M. R. Sarma, K. K. Rao, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2997-2998.
- [141] S. Chandrasekhar, C. Narsihmulu, G. Chandrashekar, T. Shyamsunder, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2421-2423.
- [142] M. Gruttadauria, L. F. Liotta, R. Noto, G. Deganello, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2015-2017.
- [143] M. P. R. Spee, D. M. Grove, G. Van Koten, J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *108*, 313-319.
- [144] a) E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, P. Wegner, H. A. Mayer, *Chem.-Eur. J.* **1997**, *3*, 1833-1845; b) E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, P. W. H. A. Mayer, *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3*, 1833-1845.
- [145] a) S. Dominguez-Dominguez, A. Berenguer-Murcia, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amoros, *J. Catal.* **2008**, *257*, 87-95; b) N. Marin-Astorga, G. Pecchi, T. J. Pinnavaia, G. Alvez-Manoli, P. Reyes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *247*, 145-152.
- [146] Z. M. Michalska, B. Ostaszewski, J. Zientarska, J. W. Sobczak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *129*, 207-218.
- [147] K. H. Lee, B. Lee, K. R. Lee, M. H. Yi, N. H. Hur, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48*, 4414-4416.
- [148] Y. Yabe, T. Yamada, S. Nagata, Y. Sawama, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1264-1268.
- [149] Y. Ambroise, C. Mioskowski, G. Djega-Mariadassou, B. Rousseau, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7183-7186.
- [150] E. V. Starodubtseva, M. G. Vinogradov, O. V. Turova, N. A. Bumagin, E. G. Rakov, V. I. Sokolov, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1441-1442.
- [151] M. Zahmakiran, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12690-12696.
- [152] J. Häglund, A. Fernández Guillermet, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11685-11691.
- [153] A. K. Joshua, M. Mao-Sheng, S. Ram, *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, *23*, 465501.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der kohlenstoffhaltigen Spezies, die auf Pd-Oberflächen bei der Chemisorption, Zersetzung und Hydrierung von Ethin und Ethen nachgewiesen werden konnten (nach <i>Borodzinski und Bond</i>).....	33
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung auf immobilisierter ionischer Flüssigkeit basierender Katalysatorkonzepte.....	45
Abbildung 3-1: Bezeichnung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten.....	49
Abbildung 3-2: TEM-Aufnahmen von Pd/TP. Vergrößerung: 8.000-fach.....	55
Abbildung 3-3: TEM-Aufnahme von Pd/TP. Vergrößerung: 200.000-fach.....	56
Abbildung 3-4: TEM-Aufnahme von Pd/TP nach Hydrierung von Phenylacetylen in der Schüttelapparatur.....	57

Abbildung 3-5: TEM-Aufnahme von Pd ₄ -Cu/TP. Vergrößerung: 80.000-fach.	58
Abbildung 3-6: TEM-Aufnahme von Pd ₄ -Cu/TP. Vergrößerung: 125.000-fach.	58
Abbildung 3-7: Normierte Dichteverteilung der Partikelgrößen der untersuchten Katalysatoren	60
Abbildung 3-8: Summenverteilung der Partikelgrößen der untersuchten Katalysatoren ..	60
Abbildung 3-9: Reaktionsschema der untersuchten Alkinhydrierung.....	67
Abbildung 3-10: Pd-Verbindungen für die Katalysatorpräparation.	68
Abbildung 3-11: Einfluss des Pd-Precursors für die Katalysatorherstellung im Falle der Hydrierung von Diphenylacetylen.	69
Abbildung 3-12: Abhängigkeit der Stilbenselektivität vom Diphenylacetylenumsatz für Pd-Katalysatoren.	70
Abbildung 3-13: Einfluss des Lösungsmittels auf die Stilbenausbeute bei der Hydrierung von Diphenylacetylen.....	72
Abbildung 3-14: Abhängigkeit der Stilbenselektivität vom Diphenylacetylenumsatz in verschiedenen Lösungsmitteln.	72
Abbildung 3-15: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Diphenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.....	75
Abbildung 3-16: Selektivitäten bezüglich der Stilbene bezogen auf den Umsatz von Diphenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.....	766
Abbildung 3-17: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Phenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.....	777
Abbildung 3-18: Selektivitäten bezüglich Styren bezogen auf den Umsatz von Phenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch simultane Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.....	77
Abbildung 3-19: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Diphenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.....	79

Abbildung 3-20: Selektivitäten bezüglich der Stilbene bezogen auf den Umsatz von Diphenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.	79
Abbildung 3-21: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Phenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.....	80
Abbildung 3-22: Selektivitäten bezüglich Styren bezogen auf den Umsatz von Phenylacetylen in Abhängigkeit des Pd:Cu-Verhältnisses der durch sequenzielle Beschichtung präparierten Katalysatoren Pd _n -Cu _m /TP.	80
Abbildung 3-23: Maximale Stilbenausbeuten und <i>Turnover Frequencies</i> in der Hydrierung von Diphenylacetylen in Abhängigkeit des Cu-Anteils und der Herstellungsmethode.....	82
Abbildung 3-24: Maximale Styrenausbeuten und <i>Turnover Frequencies</i> in der Hydrierung von Phenylacetylen in Abhängigkeit des Cu-Anteils und der Herstellungsmethode.	83
Abbildung 3-25: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes in der Hydrierung von Diphenylacetylen in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetalischen Katalysatoren vom Typ Pd ₄ -M/TP.....	85
Abbildung 3-26: Abhängigkeit der Stilbenselektivität vom Diphenylacetylenumsatz für bimetalische Katalysatoren vom Typ Pd ₄ -M/TP.	86
Abbildung 3-27: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes in der Hydrierung von Phenylacetylen in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetalischen Katalysatoren vom Typ Pd ₄ -M/TP.....	87
Abbildung 3-28: Abhängigkeit der Styrenselektivität vom Phenylacetylenumsatz für bimetalische Katalysatoren vom Typ Pd ₄ -M/TP.	87
Abbildung 3-29: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit auf Pd/TP-basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Diphenylacetylen.	91
Abbildung 3-30: Abhängigkeit der Stilbenselektivitäten vom Diphenylacetylenumsatz mithilfe Pd/TP-basierter SCILL-Katalysatoren mit variierenden ionischen Flüssigkeiten. ..	92
Abbildung 3-31: Zeitlicher Verlauf des Phenylacetylenumsatzes in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit auf Pd/TP-basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Phenylacetylen.....	93
Abbildung 3-32: Abhängigkeit der Styrenselektivitäten vom Phenylacetylenumsatz mithilfe Pd/TP-basierter SCILL-Katalysatoren mit variierenden ionischen Flüssigkeiten. ..	94

Abbildung 3-33: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit auf Pd ₄ -Cu/TP basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Diphenylacetylen.	98
Abbildung 3-34: Abhängigkeit der Stilbenselektivität vom Diphenylacetylenumsatz in der Hydrierung von Diphenylacetylen mithilfe von Pd ₄ -Cu/TP-basierten SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten.	99
Abbildung 3-35: Zeitlicher Verlauf des Phenylacetylenumsatzes in Abhängigkeit der ionischen Flüssigkeit auf Pd ₄ -Cu/TP basierten SCILL-Katalysatoren in der Hydrierung von Phenylacetylen.	100
Abbildung 3-36: Abhängigkeit der Styrenselektivität vom Phenylacetylenumsatz in der Hydrierung von Phenylacetylen mithilfe von Pd ₄ -Cu/TP-basierten SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten.	101
Abbildung 3-37: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetallicen SCILL-Katalysatoren bei der Hydrierung von Diphenylacetylen.	103
Abbildung 3-38: Abhängigkeit der Stilbenselektivität vom Diphenylacetylenumsatz in der Hydrierung von Diphenylacetylen mithilfe bimetallicer SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen Zweitmetallen.	103
Abbildung 3-39: Zeitlicher Verlauf des Phenylacetylenumsatzes in Abhängigkeit des Zweitmetalls in bimetallicen SCILL-Katalysatoren bei der Hydrierung von Phenylacetylen.	104
Abbildung 3-40: Abhängigkeit der Styrenselektivität vom Phenylacetylenumsatz in der Hydrierung von Phenylacetylen mithilfe bimetallicer SCILL-Katalysatoren mit unterschiedlichen Zweitmetallen.	105
Abbildung 3-41: Vergleich der Stilbenselektivitäten der unterschiedlichen Katalysatoren in Abhängigkeit des Diphenylacetylenumsatzes in der Hydrierung von Diphenylacetylen.	106
Abbildung 3-42: Vergleich der Styrenselektivitäten der unterschiedlichen Katalysatoren in Abhängigkeit des Phenylacetylenumsatzes in der Hydrierung von Phenylacetylen.	106
Abbildung 3-43: Verlauf der <i>Turnover Frequencies</i> bezogen auf Diphenylacetylen und H ₂ innerhalb der wiederholten Einsätze von Pd/TP in der Hydrierung von Diphenylacetylen.	113

Abbildung 3-44: Abhängigkeit der Stilbenselektivität vom Diphenylacetylenumsatz bezogen auf die wiederholten Einsätze von Pd/TP in der Hydrierung von Diphenylacetylen.	114
Abbildung 3-45: Zeitlicher Verlauf der <i>Turnover Frequency</i> und der Styrenselektivität von Pd/TP in der Hydrierung von periodisch zugegebenem Phenylacetylen	116
Abbildung 3-46: Zeitlicher Verlauf des Diphenylacetylenumsatzes in der Hydrierung von Diphenylacetylen mit SCILL-Katalysatoren unterschiedlichen Trägermaterials.....	122
Abbildung 3-47: Abhängigkeit der Stilbenselektivität vom Diphenylacetylenumsatz in der Hydrierung von Diphenylacetylen mit SCILL-Katalysatoren unterschiedlichen Trägermaterials.....	123
Abbildung 5-1: Kalibrationsgerade der HPLC-Messungen des [C2mim] ⁺ -Ions.....	141
Abbildung A-1: Zeit-Umsatz-Diagramm in Abhängigkeit der Katalysatoreinsätze in der Hydrierung von Diphenylacetylen.	158
Abbildung A-2: Zeitlicher Phenylacetylenumsatz von Pd-freien Katalysatoren in der Hydrierung von Phenylacetylen.....	158

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Beispiele für Hydrierungen mit Wasserstoffdonoren.....	16
Tabelle 2-2: Adsorptionseenthalpien von Ethin und Ethen auf Gruppe 10 Übergangsmetalloberflächen.....	22
Tabelle 3-1: Parameter der verwendeten Reaktoren.....	48
Tabelle 3-2: Bezeichnung der Trägermaterialien.	49
Tabelle 3-3: Reale Metallbeladungen von Pd-Trägerkatalysatoren.	50
Tabelle 3-4: Mittels ICP-MS bestimmte Metallbeladungen der Pd _n -Cu _m /TP-Katalysatoren.	52
Tabelle 3-5: Reale Metallbeladungen und Metallverhältnisse der bimetallischen Pd _n -M _m /TP-Katalysatoren.....	53
Tabelle 3-6: Metallbeladung der SCILL-Katalysatoren vom Typ IL ₁ /Pd ₄ -Cu/Trägermaterial.	54
Tabelle 3-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der TEM-Aufnahmen.....	61

Tabelle 3-8: Spezifische Oberflächen, Porendurchmesser und Partikelgrößen der Trägermaterialien.....	61
Tabelle 3-9: Gitterparameter und Kristallgrößen der Katalysatoren Pd/TP und Pd-Cu/TP.	64
Tabelle 3-10: Zersetzungstemperaturen und Wassergehalte der ionischen Flüssigkeiten.	66
Tabelle 3-11: Metall(komplex)-Trägerkatalysatoren für die Hydrierung von Diphenylacetylen mit Stilbenausbeuten >85%.....	108
Tabelle 3-12: Metall(komplex)-Trägerkatalysatoren für die Hydrierung von Phenylacetylen mit Styrenausbeuten >90%.....	110
Tabelle 3-13: Stoffmengen und Konzentrationen zu Beginn der Reaktionszyklen	117
Tabelle 3-14: Wiedergefundene Massenprozent ionischer Flüssigkeit auf porösem Glas und in Lösung nach 24 h Rühren von SCILL-Katalysatoren $IL_n/Pd_4-Cu/TP$ im jeweiligen Lösungsmittel.....	120
Tabelle 3-15: Ergebnisse der Hydrierung weiterer Alkine mit $IL_1/Pd_4-Cu/TP$	124
Tabelle 5-1: Liste der verwendeten Trägermaterialien	130
Tabelle 5-2: Liste der verwendeten Metallverbindungen	131
Tabelle 5-3: Liste der verwendeten ionischen Flüssigkeiten	132
Tabelle 5-4: Liste der verwendeten Substrate.....	132
Tabelle 5-5: Liste der verwendeten Lösungsmittel und internen Standards	133
Tabelle 5-6: GC-FID Retentionszeiten der Hydrierung von Diphenylacetylen.....	137
Tabelle 5-7: GC-FID Retentionszeiten der Hydrierung von Phenylacetylen.....	137
Tabelle 5-8: GC-FID Retentionszeiten der Hydrierung der Hexine.	138

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den.....

Thomas Gallert

Lebenslauf

Name: Thomas Gallert

Geburtsdatum 26.09.1986

Geburtsort: Sangerhausen

Schulbildung: 09/1993 – 07/1996: Grundschule Südwest in Sangerhausen
09/1996 – 07/1999: Gesamtschule in Oderberg
09/1999 – 07/2005: F.-A.-Brockhaus-Gymnasium in Leipzig

Schulabschluss: Abitur, Juli 2005

Hochschulbildung: 10/2005 – 09/2010: Studium Chemie (Diplom)

Hochschulabschluss: Diplom, September 2010

Promotionsstudium: seit 11/2010: Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umwelchemie, AG PD Dr. A. Stolle unter Leitung von Prof. Dr. B. Ondruschka

Jena, den.....

Thomas Gallert

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

T. Gallert, *Diplomarbeit*, **2010**.

„Mikrowellen-assistierte Flüssigphasenhydrierung mittels SILCA-Katalysatoren“

C. Schmöger, T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka, W. Bonrath, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 445.

“Microwave-Assisted Chemoselective Hydrogenation Reactions Incorporating Hydrogen as Reducing Agent”

T. Gallert, M. Hahn, M. Sellin, C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka, T. F. Keller, K. D. Jandt, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1654.

“Microwave-Assisted Partial Hydrogenation of Citral by using Ionic Liquid-Coated Porous Glass Catalysts”

T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka, *Optica Applicata* **2012**, *42*, 245.

“Leached phase-separated porous glasses as support material in liquid phase heterogeneous catalysis –a short review”

A. Stolle, T. Gallert, C. Schmöger, B. Ondruschka, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2112.

“Hydrogenation of citral: a wide-spread model reaction for selective reduction of α,β -unsaturated aldehydes”

Tagungsbeiträge

Vorträge

10th Seminar “Porous Glasses – Special Glasses” PGL 2011, Wrocław (Pl), 30.8.-1.9.2011.

T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka

“Porous Glass as Support Material in the Partial Hydrogenation of Citral”

Workshop on Porosimetry using Positron Annihilation, Dresden-Rossendorf (D), 18.7.2012.

T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka

“Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer – SCILL”

16. Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern - Transport in porösen Medien, Bad Soden (D), 13.-14.11.2012.

T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka

“Application of SCILL-catalysts based on porous glass in chemoselective hydrogenation of Citral”

Posterpräsentationen

44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (D), 16.3-18.3.2011.

T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka

“Microwave-assisted chemo-selective Hydrogenation of Citral”

45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (D), 14.-16.3.2012.

T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka

“Porous Glass in Microwave-assisted Heterogeneous Catalysis”

GDCh-Jahrestreffen der Fachgruppe „Nachhaltige Chemie“, Kaiserslautern (D),
16.-18.9.2012.

T. Gallert, A. Stolle, B. Ondruschka

“Microwave-assisted hydrogenation of citral using SCILL catalysts”

weitere Konferenzteilnahmen

Innovationsforum Nanoporöse Glasformkörper, Universität Leipzig, Leipzig (D),
26.-27.11.2009.

43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (D), 10.-12.3.2010.

DGMK-Konferenz „The Future Role of Hydrogen in Petrochemistry and Energy Supply“,
Berlin (D), 4.-6.10.2010.

46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (D), 13.-15.3.2013.

Anhang

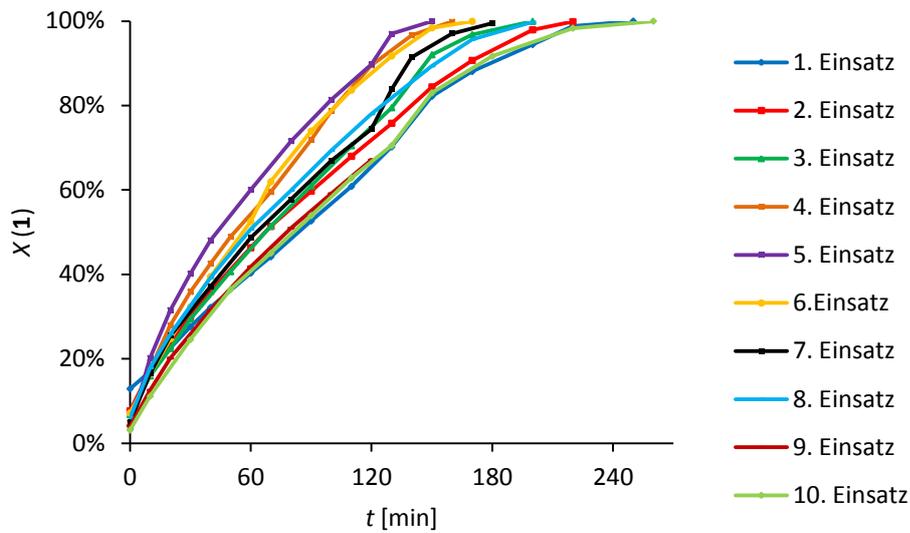


Abbildung A-1: Zeit-Umsatz-Diagramm in Abhängigkeit der Katalysatoreinsätze in der Hydrierung von Diphenylacetylen (**1**). 15 mmol **1**, 0,4 g Pd/TP, 60 ml *n*-Heptan, RT, p_{atm} .

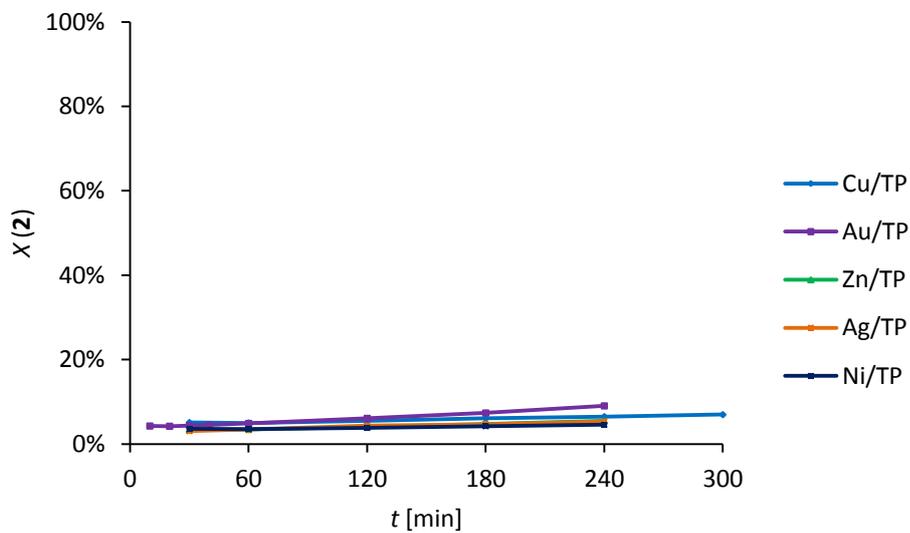


Abbildung A-2: Zeitlicher Phenylacetylenumsatz $X(2)$ von Pd-freien Katalysatoren in der Hydrierung von Phenylacetylen (**2**). 7,5 mmol **2**, 0,05 g Katalysator, 30 ml *n*-Heptan, 50 °C, 0,3 MPa.