

# Chitosan als Trägermaterial für Katalysatoren für ausgewählte Flüssigphasenreaktionen

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
DOCTOR RERUM NATURALIUM  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Stefan Schüßler  
geboren am 21.6.1984 in Eisenach

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. PD Dr. Achim Stolle (Friedrich-Schiller-Universität Jena)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 29. August 2012

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

*Albert Einstein*

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung.....</b>	<b>V</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>Schemaverzeichnis.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Betrachtungen.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Katalyse .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Immobilisierung .....	7
<b>2.2. Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen.....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Suzuki-Miyaura-Reaktion .....	11
2.2.2. Mizoroki-Heck-Reaktion .....	13
2.2.3. Hydrierung .....	14
2.2.3.1. Wasserstoff als Reduktionsmittel.....	14
2.2.3.2. Transferhydrierungen .....	15
2.2.3.3. Selektive Hydrierung mit Wasserstoff.....	16
<b>2.3. Das Biopolymer Chitosan .....</b>	<b>19</b>
2.3.1. Eigenschaften des Chitosans .....	20
2.3.2. Bestimmung des Deacetylierungsgrades.....	22
2.3.3. Modifizierung und Verarbeitung von Chitosan .....	23
2.3.4. Mögliche Anwendungen von Chitosan und Chitosanderivaten.....	26
2.3.5. Chitosan als Trägermaterial für Katalysatoren.....	28
2.3.5.1. Pd-katalysierte Reaktionen.....	28
2.3.5.2. Oxidationsreaktionen .....	32
2.3.5.3. Hydrierungen.....	35
2.3.5.4. Sonstige katalytische Reaktionen.....	38
<b>2.4. Einsatz von Mikrowellen in der Chemie .....</b>	<b>40</b>
2.4.1. Theorie des Mikrowellenheizens .....	40
2.4.2. Mikrowellen- vs. Klassische Heizmethoden .....	42
<b>3. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Synthese und Charakterisierung der Supporte und Katalysatoren .....</b>	<b>44</b>
3.1.1. Herstellung und Untersuchung von A, B1 und B2.....	46
3.1.2. Herstellung und Untersuchung von B3, C1, C2 und C2-PdNi.....	50

3.1.3.	Thermische Analyse der Materialien mittels TGA. ....	55
3.1.4.	Bestimmung des Metallgehaltes mittels ICP-MS .....	57
<b>3.2.</b>	<b>Katalysatoraktivität in der Flüssigphasenhydrierung.....</b>	<b>59</b>
3.2.1.	Einfluss von Reaktionsparametern.....	59
3.2.1.1.	Einfluss des Lösungsmittels .....	59
3.2.1.2.	Einfluss des Druckes. ....	62
3.2.1.3.	Einfluss der Temperatur. ....	62
3.2.1.4.	Einfluss der Oxidationsstufe des Katalysators und des Supportmaterials ...	65
3.2.2.	Hydrierung verschiedener Edukte.....	66
3.2.2.1.	Hydrierung von Cyclohex-2-en-on (1).....	67
3.2.2.2.	Hydrierung von Benzalacetophenon (2) .....	69
3.2.2.3.	Hydrierung von 4-Hydroxy-Benzylidenaceton (3) .....	71
3.2.2.4.	Hydrierung von Zimtaldehyd (4) .....	72
3.2.2.5.	Hydrierung von (+)-Pulegon (5) .....	74
3.2.2.6.	Hydrierung von $\alpha$ -Isophoron (6).....	76
3.2.2.7.	Hydrierung von Verbenon (7).....	77
3.2.2.8.	Hydrierung von <i>E/Z</i> -Citral (8).....	78
3.2.2.9.	Hydrierung von Citronellal (9).....	81
3.2.2.10.	Hydrierung von $\beta$ -Citronellol (10).....	82
3.2.2.11.	Hydrierung von (-)-Linalool (11).....	83
3.2.2.12.	Hydrierung von $\beta$ -Citronellen (12) .....	85
3.2.2.13.	Hydrierung von $\beta$ -Pinen (13). ....	87
3.2.2.14.	Hydrierung von 2-Methyl-3-butin-2-ol (14). ....	88
3.2.2.15.	Hydrierung von Tolan (15) .....	90
3.2.2.16.	Hydrierung von Styroloxid (16).....	91
3.2.2.17.	Hydrierung von <i>N</i> -Benzylidenanilin (17) .....	93
3.2.2.18.	Hydrierung von <i>p</i> -Nitrophenol (18).....	94
3.2.2.19.	Hydrierung von Benzonitril (19).....	97
3.2.2.20.	1,3-Cyclohexandion (20).....	98
3.2.3.	Vergleich der Katalysatoren an ausgewählten Edukten.....	98
3.2.3.1.	Hydrierung von Cyclohex-2-enon (1) .....	99
3.2.3.2.	Hydrierung von Benzalacetophenon (2) .....	101
3.2.3.3.	Hydrierung von Tolan (15) .....	103
3.2.3.4.	Hydrierung von <i>N</i> -Benzylidenanilin (17) .....	104
3.2.3.5.	Hydrierung von <i>p</i> -Nitrophenol (18). ....	106
3.2.3.6.	Zusammenfassender Vergleich .....	107

3.2.4.	Recyclingverhalten.....	108
3.2.4.1.	Recyclingverhalten von A und C2 .....	108
3.2.4.2.	Vergleich des Recyclingverhaltens der anderen Katalysatoren .....	113
3.2.5.	Zusammenfassung zur Flüssigphasenhydrierung.....	114
<b>3.3.</b>	<b>Chitosan als Trägermaterial in Kupplungsreaktionen.....</b>	<b>115</b>
3.3.1.	Katalysatoraktivität in der Heck-Reaktion.....	115
3.3.1.1.	Einfluss der Oxidationsstufe des immobilisierten Metalls.....	115
3.3.1.2.	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	117
3.3.1.3.	Einfluss der verwendeten Base.....	117
3.3.1.4.	Verwendung verschiedener Halogenide.....	119
3.3.1.5.	Verwendung verschiedener Alkene.....	120
3.3.1.6.	Verwendung verschiedener Katalysatortypen.....	121
3.3.1.7.	Untersuchung des Recyclingverhaltens .....	123
3.3.1.8.	Zusammenfassung zur Heck-Reaktion.....	127
3.3.2.	Katalysatoraktivität in der Suzuki-Reaktion .....	127
3.3.2.1.	Suzuki-Reaktion unter konventionellem Heizen.....	127
3.3.2.2.	Vergleich der Katalysatoren in der Suzuki-Reaktion.....	129
3.3.2.3.	Suzuki-Reaktion im Mikrowellengerät .....	130
3.3.2.4.	Zusammenfassung zur Suzuki-Reaktion.....	131
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>132</b>
<b>5.</b>	<b>Experimentalteil .....</b>	<b>134</b>
<b>5.1.</b>	<b>Herstellung der Supporte und Katalysatoren .....</b>	<b>134</b>
5.1.1.	<i>N</i> -Salicyliden-Chitosan .....	134
5.1.2.	<i>N</i> -(2-Hydroxy)-Benzyl-Chitosan .....	134
5.1.3.	Pd(0)/Salicyliden-Chitosan (B1) .....	134
5.1.4.	Pd(0)/ <i>N</i> -(2-Hydroxy)-Benzyl-Chitosan (B2) .....	135
5.1.5.	Pd(0)/Glutaraldehyd-Chitosan (C1) .....	135
5.1.6.	Pd(0)/Chitosan (A) .....	135
5.1.7.	Pd(0)/ <i>N</i> -(2-Ethyl)-Pyridyl-HMDI-Chitosan (B3) .....	135
5.1.8.	Pd(0)/HMDI-Chitosan (C2) .....	136
5.1.9.	PdNi/HMDI-Chitosan (C2-PdNi) .....	136
5.1.10.	Pd(II)/HMDI-Chitosan (C2-Pd(II)).....	136
<b>5.2.</b>	<b>Herstellung von Edukten .....</b>	<b>137</b>
5.2.1.	<i>N</i> -Benzylidenanilin (17).....	137
<b>5.3.</b>	<b>Durchführung der Versuche .....</b>	<b>138</b>
5.3.1.	Hydrierung im Mikrowellengerät.....	138

5.3.2.	Hydrierung von <i>p</i> -Nitrophenol (18) mit Wasserstoff.....	142
5.3.3.	Hydrierung von Nitrophenol mit Natriumborhydrid.....	142
5.3.4.	Allgemeine Versuchsvorschrift für die Heck-Reaktion .....	143
5.3.5.	Allgemeine Vorschrift für die Suzuki-Reaktion .....	147
<b>5.4.</b>	<b>Analytik.....</b>	<b>148</b>
5.4.1.	Verwendete Geräte .....	148
5.4.2.	Gaschromatographie.....	148
5.4.2.1.	Trärgase und Eigenschaften der verwendeten Trennsäulen .....	148
5.4.2.2.	GC-Programme (Hydrierung) .....	149
5.4.2.3.	GC-Programme (Suzuki- und Heckreaktion).....	150
5.4.3.	ICP-MS.....	150
5.4.4.	UV-Vis Spektroskopie .....	150
<b>6.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>151</b>
6.1.	Berechnung des Substitutions- und Deacetylierungsgrades.....	151
6.2.	Strukturkatalog für die Flüssigphasenhydrierung .....	153
6.3.	Publikationen und Tagungsbeiträge im Rahmen der Arbeit.....	158
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>159</b>
	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>169</b>
	<b>Selbständigkeitserklärung .....</b>	<b>170</b>

## **Danksagung**

Ich möchte mich an dieser Stelle als erstes bei Prof. Dr. Ondruschka bedanken, der mir die Möglichkeit eröffnet hat, in seiner Arbeitsgruppe die Dissertation anzufertigen und der mir dieses Thema zur Bearbeitung überlassen hat. Weiterhin danke ich ihm dafür, dass er trotz jeglicher Schwierigkeiten immer ein offenes Ohr für Probleme hatte und mit hilfreichen Ratschlägen stets zur Stelle war.

Während der Arbeit wurden zahlreiche Experimente durchgeführt. Hierbei konnte ich mich immer auf die Hilfe von Nico Blaubach verlassen, wofür ich mich sehr bedanke. Auch Nadja Buchert, die im Rahmen ihrer Ausbildung in unserem Institut beschäftigt war, sei hier gedankt da auch sie einige Versuche und Ergebnisse zu dieser Arbeit besteuerte.

Dr. Achim Stolle und Dr. Peter Scholz danke ich für stete Diskussionsbereitschaft, die zahlreichen nützlichen Tipps während der Arbeit, zu Vorträgen und während der Anfertigung von Publikationen. Herrn Dr. Stolle gilt besonderer dank für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Giancarlo Cravotto möchte für die gute Zusammenarbeit und die gemeinsamen Veröffentlichungen zum Thema Chitosan und Katalyse danken.

Die wichtigste analytische Methode war für meine Arbeit die Gaschromatographie. Hier bei konnte ich stets auf die freundliche Hilfsbereitschaft von Antje Tied und besonders von Gisela Gottschalt zählen, wofür ich mich sehr herzlich bedanken möchte. Auch möchte ich mich bei Claudia Palik und Beate Fähndrich bedanken, die mir auch außerhalb der „Öffnungszeiten“ so manche Chemikalie und Geräte aus dem Lager besorgten.

Da während dieser Arbeit auch einige Tagungsbesuche und Reisen auf dem Plan standen, war auch einiges an organisatorischer Arbeit zu leisten. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich bei Renate Lienig, Jana Modowsky und Saskia-Sabrina Thieme, welche stets den richtigen Weg durch den Verwaltungsdschungel kannten und bei Problemen rund um Buchungen und Abrechnung stets hilfsbereit waren.

Meinen früheren und jetzigen Laborkollegen (Gisela Gottschalt, Sebastian Steinberg, Patrik Köhler, Markus Zille sowie verschiedenen „Kurzzeit“-Besuchern) danke ich für ein angenehmes und auch aufheiterndes Arbeitsklima.



## Danksagung

---

Für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, aber auch für nette Gespräche in der Pause danke ich vor allem Silke Leonhardt, aber auch den Kollegen Thomas Krech, Thomas Mollenhauer, Benjamin Jäger, Markus Präger, Johannes „Juri“ Buchheim, Jan Schönherr und Markus Zille. Natürlich bedanke ich mich auch bei allen anderen Mitarbeitern des ITUC.

Für die Analysen bedanke ich mich bei Dr. Merten (IGW), Dr. Keller (IMW) und Beate Fährdrich (ITUC), welche die ICP-MS, XPS und TG-Messungen durchgeführt haben.

Natürlich bedanke ich mich auch bei allen anderen früheren wie jetzigen Mitarbeitern des ITUC.

Schlussendlich möchte ich meinen Freunden und meiner Familie herzlichst bedanken, die mich während des Studiums und der Promotionszeit mit allen Mitteln unterstützt haben

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 2-1:	Energieprofil einer chemischen Reaktion mit und ohne Katalysator .....	4
Abbildung 2-2:	Einteilung von Katalysatoren .....	5
Abbildung 2-3:	Zeitskala über die Entwicklung verschiedener Kupplungsreaktionen .....	8
Abbildung 2-4:	Vergleich von Bindungsstärke und Reaktivität in Pd-katalysierten Reaktionen am Beispiel von halogenierten Benzolderivaten .....	11
Abbildung 2-5:	Aktivierung von Wasserstoff an Katalysatoroberflächen und Hydrierung einer C-C-Doppelbindung .....	14
Abbildung 2-6:	Zahl der Publikationen pro Jahr zum Thema Chitosan .....	19
Abbildung 2-7:	Chitin (links) und Chitosan (rechts) in Anwesenheit von Cu(II)-Ionen ....	21
Abbildung 2-8:	Kommerziell erhältliche Form des Chitosans .....	22
Abbildung 2-9:	Übersicht über einige Formgebungsmöglichkeiten des Chitosans.....	25
Abbildung 2-10:	Das elektromagnetische Spektrum .....	40
Abbildung 2-11:	Wärmeprofil zweier Proben, welche im Ölbad (rechts) und in einem Mikrowellengerät (links) erwärmt wurden.....	42
Abbildung 2-12:	Überhitzung von Ethanol in einer Mikrowelle bei Normaldruck.....	43
Abbildung 3-1:	Chitosan (A, links); Chitosan nach der Modifizierung mit Salicylaldehyd (B1, mitte); B1 nach der Reduktion der Schiff'schen Base (B2, rechts)...	47
Abbildung 3-2:	FT-IR Spektren der Supports der Katalysatoren A, B1 und B2 .....	47
Abbildung 3-3:	FT-IR Spektren des Supports B1 (rein), beladen mit Pd(II) und Pd(0).....	49
Abbildung 3-4:	Synthese von C2 .....	51
Abbildung 3-5:	Katalysator C2 beladen mit Pd(II) (links) und nach der Reduktion mit Natriumborhydrid (rechts).....	52
Abbildung 3-6:	IR-Spektren von Chitosan und C1 .....	52
Abbildung 3-7:	IR-Spektrum von Chitosan und C2 .....	53
Abbildung 3-8:	FT-IR Spektrum von reinem Chitosan im Vergleich zu N-(2-Ethyl-Pyridyl)-Chitosan.....	54
Abbildung 3-9:	TGA-Kurven für die beladenen Katalysatoren A, B1 und B2 sowie für reines Chitosan .....	55
Abbildung 3-10:	TGA-Kurven für die beladenen Katalysatoren C1, C2 und B3 sowie für reines Chitosan .....	56
Abbildung 3-11:	Flüssigphasenhydrierung von Cyclohex-2-enon in verschiedenen Lösungsmitteln .....	60
Abbildung 3-12:	Flüssigphasenhydrierung von Cyclohex-2-enon in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Katalysatoren.....	61
Abbildung 3-13:	Einfluss des Druckes auf die Hydrierung von Cyclohex-2-enon .....	62
Abbildung 3-14:	Einfluss der Temperatur auf die Hydrierung von Cyclohex-2-enon .....	63
Abbildung 3-15:	Vernetzter Katalysator (C2-Links) und unvernetzter Katalysator (A-Rechts) .....	63

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 3-16:	Einfluss der Temperatur auf die Hydrierung von Cyclohex-2-enon .....	64
Abbildung 3-17:	Ausgewählte Edukte für die Flüssigphasenhydrierung .....	66
Abbildung 3-18:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 1 .....	68
Abbildung 3-19:	Wiederholung der Hydrierung von 1 mit einem zweiten, separat hergestellten Katalysator .....	69
Abbildung 3-20:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 2 .....	70
Abbildung 3-21:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 3 .....	72
Abbildung 3-22:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 4 .....	73
Abbildung 3-23:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 5 .....	75
Abbildung 3-24:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 6 .....	76
Abbildung 3-25:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 7 .....	78
Abbildung 3-26:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 8 .....	80
Abbildung 3-27:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 9 .....	81
Abbildung 3-28:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 10 .....	82
Abbildung 3-29:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 11 .....	84
Abbildung 3-30:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 12 .....	86
Abbildung 3-31:	Vergleich der Selektivität der Bildung von 11a und 12a .....	87
Abbildung 3-32:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 13 .....	88
Abbildung 3-33:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 14 .....	89
Abbildung 3-34:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 15 .....	90
Abbildung 3-35:	Vergleich der Selektivität der Bildung von 15a und 15b .....	91
Abbildung 3-36:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 16 .....	92
Abbildung 3-37:	Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 17 .....	94
Abbildung 3-38:	Reaktionsspektren (links) und berechneter Umsatz (rechts) für die Reduktion von 18 .....	96
Abbildung 3-39:	Reduktion von 18 mit NaBH <sub>4</sub> (0,1M) Reaktionsspektren (links) und Umsatz von 18 (rechts) .....	96
Abbildung 3-40:	Ausgewählte Edukte zum Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung .....	99
Abbildung 3-41:	Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von 1 .....	99
Abbildung 3-42:	Vergleich der Selektivitäten bezüglich 1a für verschiedenen Katalysatoren .....	100
Abbildung 3-43:	Bildung des Vollacetals von 1a .....	101
Abbildung 3-44:	Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von 1 .....	101
Abbildung 3-45:	Vergleich der Selektivitäten bezüglich 2a mit verschiedenen Katalysatoren .....	102
Abbildung 3-46:	Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von 15 .....	103

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 3-47:	Vergleich der Selektivitäten bezüglich 15a mit verschiedenen Katalysatoren .....	104
Abbildung 3-48:	Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von 17 .....	105
Abbildung 3-49:	Vergleich der Selektivitäten bezüglich 17a mit verschiedenen Katalysatoren .....	106
Abbildung 3-50:	Umsatz von 18 während der Reduktion mit Wasserstoff .....	106
Abbildung 3-51:	Ergebnis des Recyclingversuchs für die Hydrierung von 1 mittels des Katalysators A .....	108
Abbildung 3-52:	Ergebnis des Recyclingversuchs für die Hydrierung von 1 mittels des Katalysators C2 .....	109
Abbildung 3-53:	Vergleich der IR-Spektren für den Katalysator C2 vor und nach 10 Reaktionszyklen .....	111
Abbildung 3-54:	Vergleich der IR-Spektren für den Katalysator A vor und nach 10 Reaktionszyklen .....	111
Abbildung 3-55:	Ergebnis des Recyclingversuchs für die Hydrierung von 1 mittels der hergestellten Katalysatoren .....	113
Abbildung 3-56:	Ergebnisse der Heck-Reaktion mit verschiedenen Halogeniden und Styrol unter Verwendung von Katalysatoren mit verschiedenen Oxidationsstufen .....	116
Abbildung 3-57:	Ergebnisse der Heck-Reaktion von Iodbenzol und Styrol bei verschiedenen Temperaturen .....	117
Abbildung 3-58:	Ergebnisse der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol unter Verwendung verschiedener Basen .....	118
Abbildung 3-59:	Ergebnisse der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol unter Verwendung verschiedener Basenkonzentrationen .....	118
Abbildung 3-60:	Ergebnisse der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol unter Verwendung verschiedener Katalysatoren .....	121
Abbildung 3-61:	Ergebnisse des Recyclingversuches für die Heck-Reaktion von Iodbenzol und Styrol unter Verwendung des Katalysators C2-Pd(II) .....	123
Abbildung 3-62:	Ergebnisse des Recyclingversuches für die Heck-Reaktion von Iodbenzol und Styrol unter Verwendung des Katalysators C2 .....	124
Abbildung 3-63:	FT-IR Spektren des Katalysators C2-Pd(II) vor und nach den Recyclingexperimenten in der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol .....	125
Abbildung 3-64:	FT-IR Spektren des Katalysators C2 vor und nach den Recyclingexperimenten in der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol .....	125
Abbildung 3-65:	Thermogravimetrische Untersuchung der Katalysatoren C2 und C2-Pd(II) bei 140 °C über 2 h .....	126
Abbildung 3-66:	Ergebnisse der Suzuki-Reaktion von verschiedenen Arylhalogeniden und Phenylboronsäure unter Verwendung von C2 und C2-Pd(II) .....	128
Abbildung 3-67:	Ergebnisse der Suzuki-Reaktion von 4-Bromacetophenon und Phenylboronsäure unter Verwendung verschiedener Katalysatoren .....	129

Abbildung 5-1:	Quarzreaktorsystem (QRS, links) und MLS Multisynth Mikrowellengerät (rechts) .....	138
Abbildung 5-2:	Darstellung eines typischen Temperaturprofiles für die Hydrierung im Mikrowellengerät Multisynth/QRS).....	139
Abbildung 5-3:	Reduktion von 18 mit Wasserstoff im Schlenkgefäß .....	142
Abbildung 5-4:	Darstellung eines typischen Temperaturprofiles für die Heck-Reaktion im Mikrowellengerät CEM.....	143

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	Die 12 Prinzipien der grünen Chemie .....	1
Tabelle 2-1:	Vergleich von homogenen und heterogenen Katalysatoren .....	6
Tabelle 2-2:	Vor- und Nachteile immobilisierter Katalysatoren .....	7
Tabelle 2-3:	Übersicht über die möglichen Verbindungen, welche in der Suzuki-Miyaura-Reaktion verwendet werden können.....	11
Tabelle 2-4:	Übersicht über die möglichen Verbindungen, welche in der Heck-Reaktion verwendet werden können.....	13
Tabelle 2-5:	Übersicht über verschiedene Bor- und Aluminiumhydride und deren Einsatzmöglichkeiten für Reduktionen .....	16
Tabelle 2-6:	Übersicht über die Hydrierung von verschiedenen Verbindungen und den verwendeten Katalysatoren.....	17
Tabelle 2-7:	Übersicht über die chemischen und biologischen Eigenschaften des Chitosans .....	20
Tabelle 2-8:	Ausgewählte Beispiele zur Modifizierung von Chitosan .....	24
Tabelle 2-9:	Übersicht über weitere, mögliche Anwendungen von Chitosan als Träger von Katalysatoren .....	39
Tabelle 2-10:	Auflistung einiger Werte der Dielektrizitätskonstante und $\tan(\delta)$ einiger Verbindungen .....	41
Tabelle 3-1:	Zuordnung der gefundenen IR-Banden zu entsprechenden Strukturelementen der hergestellten Supporte.....	48
Tabelle 3-2:	Ergebnisse der Elementar Analyse für die Supporte A, B1 und B2, sowie die berechneten Substitutionsgrade für B1 und B2 .....	50
Tabelle 3-3:	Ergebnisse der ICP-MS-Untersuchung zur Bestimmung des Pd-Gehaltes der einzelnen Katalysatoren.....	58
Tabelle 3-4:	Hydrierung von Cyclohexen und Isophoron in Ethylacetat und Ethanol..	61
Tabelle 3-5:	Berechnung der TON's für die Temperaturversuche der Katalysatortypen A und C2 bei der Hydrierung von Cyclohex-2-enon.....	65
Tabelle 3-6:	Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von 1 .....	100
Tabelle 3-7:	Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von 2 .....	102
Tabelle 3-8:	Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von 15 .....	103
Tabelle 3-9:	Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von 17 .....	105
Tabelle 3-10:	Übersicht der Reaktionsbedingungen für die Reduktion von 18 mit Wasserstoff sowie die berechneten TOF-Werte.....	107
Tabelle 3-11:	Protokollierte Masse des Katalysators A vor dem jeweiligen Reaktionszyklus.....	109

Tabelle 3-12:	Protokollierte Masse des Katalysators C2 vor dem jeweiligen Reaktionszyklus.....	110
Tabelle 3-13:	Ergebnisse der Elementaranalyse der Katalysatoren A und C2 vor und nach den Recyclingversuchen .....	112
Tabelle 3-14:	Ergebnisse der Heck-Reaktion von verschiedenen Halogeniden mit Styrol .....	119
Tabelle 3-15:	Ergebnisse der Heck-Reaktion von verschiedenen Alkene mit Iodbenzol .....	120
Tabelle 3-16:	Berechnete TOF-Werte für die Heck-Reaktion von Styrol und Iobenzol mit Verwendung verschiedener Katalysatoren.....	122
Tabelle 3-17:	Berechnete TOF-Werte für die Suzuki-Reaktion von 4-Bromacetophenon und Phenylboronsäure unter Verwendung verschiedener Katalysatoren	130
Tabelle 3-18:	Ergebnisse der Suzuki-Reaktion von verschiedenen Halogeniden mit Phenylboronsäure im Mikrowellengerät .....	131
Tabelle 5-1:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrierversuche.....	139
Tabelle 5-2:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Hydrierversuche.....	140
Tabelle 5-3:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Hydrierversuche .....	140
Tabelle 5-4:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Hydrierung von verschiedenen Edukten.....	141
Tabelle 5-5:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Erprobung verschiedener Katalysatoren in der Hydrierung ausgewählter Edukte.....	141
Tabelle 5-6:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Oxidationsstufe des immobilisierten Metalls auf die Heck-Reaktion	144
Tabelle 5-7:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Heck-Reaktion .....	144
Tabelle 5-8:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Base auf die Heck-Reaktion .....	145
Tabelle 5-9:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Katalysatoren auf die Heck-Reaktion.....	145
Tabelle 5-10:	Übersicht über die Versuchsparameter zur Verwendung verschiedener Edukte in der Heck-Reaktion .....	146
Tabelle 5-11:	Übersicht über die verwendeten analysemethoden .....	148
Tabelle 5-12:	Übersicht über die verwendeten GC-Methoden für die Hydrierexperimente .....	149
Tabelle 5-13:	Übersicht über die verwendeten GC-Methoden für die Suzuki- und Heck-Reaktion.....	150
Tabelle 6-1:	Kohlenstoff- und Stickstoffanzahl in Chitin und Chitosan. ....	151

**Schemaverzeichnis**

Schema 2-1:	Übersicht über Pd-Katalysierte Kupplungsreaktionen .....	9
Schema 2-2:	Allgemeines Reaktionsschema für Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen .....	10
Schema 2-3:	Allgemeine Reaktionsgleichung der Suzuki-Miyaura-Reaktion .....	11
Schema 2-4:	Allgemeine Reaktionsgleichung der Heck-Reaktion .....	13
Schema 2-5:	Reduktion von Carbonylen mit Borhydriden .....	15
Schema 2-6:	Mögliche Bindungsarten von ungesättigten Carbonylverbindungen an eine Katalysatoroberfläche .....	18
Schema 2-7:	Strukturformel von Chitosan .....	20
Schema 3-1:	Übersicht über die Strukturen der verwendeten Supportmaterialien.....	44
Schema 3-2:	Strukturvorschlag für einen Adsorptionskomplex von Pd(II) auf Chitosan .....	45
Schema 3-3:	Hydrierung von Cyclohex-2-en-on zu Cyclohexanon.....	59
Schema 3-4:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 1 .....	67
Schema 3-5:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 2 .....	69
Schema 3-6:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 3 .....	71
Schema 3-7:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 4 .....	73
Schema 3-8:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 5 .....	74
Schema 3-9:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 6 .....	76
Schema 3-10:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 7 .....	77
Schema 3-11:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 8 (auch 9 und 10) .....	79
Schema 3-12:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 11 .....	83
Schema 3-13:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 12 .....	85
Schema 3-14:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 13 .....	87
Schema 3-15:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 14 .....	88
Schema 3-16:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 15 .....	90
Schema 3-17:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 16 .....	92
Schema 3-18:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 17 .....	93
Schema 3-19:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen (links) sowie Formelschema für die Reduktion von <i>p</i> -Nitrophenol (18) .....	95
Schema 3-20:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 19 .....	97
Schema 3-21:	Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 20 .....	98
Schema 3-22:	Kupplung von Iodbenzol mit Styrol in der Heckreaktion .....	115
Schema 3-23:	Allgemeines Reaktionsschema der Suzuki-Reaktion .....	128



**Abkürzungsverzeichnis**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]boran
ATR	Attenuated Total Reflection
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DD	Grad der Deacetylierung
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DOPA	L-3,4-Dihydroxyphenylalanin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
ee%	Enantiomerenüberschuss
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC (-MS)	Gaschromatographie (massenselektiver Detektor)
HMDI	Hexamethylendiisocyanat
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma (Massenspektrometrie)
KIPBH	Kaliumtriisopropoxyborhydrid
LTBA	Lithium-tri- <i>t</i> -butoxyaluminiumhydrid
LTMA	Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid
$M_{\mu}$	viskositätsbezogenes Molekulargewicht

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
MTBE	Methyl- <i>t</i> -butyl-Ether
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
PAA	Polyacrylsäure
PEG	Polyethylenglycol
PMAA	Polymethacrylsäure
QRS	Quarzreaktorsystem
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization
S	Selektivität
Sia <sub>2</sub> BH	Diisoamylboran
SILC	Supported Ionic Liquid Catalyst
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
TBAB	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid
TEA	Triethylamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Turn-Over-Frequency
TON	Turn-Over-Number
TPP	Tetraphenylporphyrin
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbar
X	Umsatz
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
Y	Ausbeute

---

---

Abkürzungsverzeichnis

---

<b>Abkürzung (Katalysatoren)</b>	<b>Bezeichnung</b>
A	Pd(0) auf nicht modifiziertem Chitosan
B1	Pd(0) auf <i>N</i> -Salicylidenchitosan
B2	Pd(0) auf <i>N</i> -(2-Hydroxybenzyl)-Chitosan
B3	Pd(0) auf <i>N</i> -(2-Ethyl-pyridyl)-Chitosan, vernetzt mit Hexamethylendiisocyanat
C1	Pd(0) auf mit Glutaraldehyd vernetztem Chitosan
C2	Pd(0) auf mit Hexamethylendiisocyanat vernetztem Chitosan
C2-Pd(II)	Pd(II) auf mit Hexamethylendiisocyanat vernetztem Chitosan
C2-PdNi	Pd(0) und Ni auf mit Hexamethylendiisocyanat vernetztem Chitosan

---

## 1. Einleitung

Rohstoffverknappung sowie Energieversorgung bzw. Energiewende sind aktuelle Probleme unserer Zeit. Nachhaltigkeit ist hierdurch ein Thema mit immer weiter wachsender Bedeutung geworden. Auch in der Chemie, Forschung wie Industrie gleichermaßen, spielen nachhaltige Prozesse eine wichtige Rolle. 1998 formulierte Paul Anastas in diesem Rahmen die 12 Prinzipien der „Grünen Chemie“, welche seither großen Zuspruch finden (**Tabelle 1-1**).

**Tabelle 1-1: Die 12 Prinzipien der grünen Chemie** <sup>[1]</sup>

1	Vermeidung	Abfallvermeidung, statt Abfallaufarbeitung
2	Atomökonomie	Synthesen sollen effizienter gestaltet werden, um Nebenprodukte zu vermeiden.
3	weniger gefährliche chemische Synthesen	Wenn möglich sollen chemische Reaktionen für Mensch und Umwelt ungiftige Stoffe verwenden oder produzieren.
4	sichere Chemikalien	Chemikalien sollen ihre Wirkung behalten bei gleichzeitiger Verringerung der Toxizität.
5	sichere Lösungsmittel und Additive	Lösungsmittel und Additive sollen, sofern möglich, vermieden werden oder ungefährlich sein.
6	Energieeffizienz	Chemische Prozesse sollen so energieeffizient wie möglich arbeiten.
7	Benutzung erneuerbarer Ressourcen	Wenn möglich, sollten erneuerbare Ressourcen verwendet werden.
8	Vermeidung von Derivaten	Derivatisierung soll auf ein Minimum reduziert oder ganz vermieden werden.
9	Katalyse	Katalytische Reaktionen sind stöchiometrischen immer vorzuziehen.
10	Abbauarbeit	Chemische Produkte sollten so gestaltet sein, dass sie nicht persistent in der Umwelt sind,
11	Echtzeit-Analyse und Vermeidung von Verschmutzungen	Die analytischen Methoden müssen effizienter werden, um online Analytik zu gewährleisten und die Bildung gefährlicher Substanzen zu vermeiden.
12	Unfallvermeidung	chemische Prozesse sollen sicher gestaltet werden, um Unfälle zu vermeiden.

Die Katalyse stellt im Rahmen der 12 Prinzipien einen sehr wichtigen Punkt dar. Allerdings gilt weiterhin auch das Prinzip der Abfallvermeidung, was bedeutet, dass ein Katalysator ebenfalls mehrfach verwendet werden sollte. Homogene Katalysatoren haben hier einen entscheidenden Nachteil, da sie meist nur sehr aufwendig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden müssen und zudem meist nicht wiederverwendet werden können. Abhilfe schafft hierbei das Prinzip der Immobilisierung, bei dem ein homogener Katalysator auf einen Träger aufgebracht wird. Dies erleichtert die Abtrennung und die Wiederverwendbarkeit.

Zur Immobilisierung können zahlreiche anorganische, aber auch organische Verbindungen wie Polymere als Trägermaterialien verwendet werden. Im Rahmen der Nachhaltigkeit bzw. des Prinzips der Nutzung von natürlichen Rohstoffen, sind natürliche Polymere von großem Interesse. Chitosan und dessen Derivate sind hierbei interessante Vertreter, um als Katalysatorträger Verwendung zu finden. Mehrheitlich wurden hierbei bereits Katalysatorsysteme beschrieben, welche für Kreuzkupplungsreaktionen verwendet wurden. Hydrierungen zählen ebenfalls zu den möglichen Einsatzgebieten dieser Katalysatoren. Nähere Ausführungen zu diesem Thema werden im Kapitel 2.3.5 behandelt. Bei den Hydrierungen wurden allerdings mehrheitlich funktionelle Gruppen wie  $\text{-C=O}$  und  $\text{-NO}_2$  hydriert. Die Hydrierung von Doppelbindungen ist zwar bekannt, allerdings nur an entsprechend einfachen Verbindungen wie Octen und Cycloocten. Diese Arbeit soll sich vor allem mit der Hydrierung befassen. Dabei sollen verschiedene Katalysatoren, basierend auf Chitosan und dessen Derivaten, hergestellt werden. Als Substrate sollen hier  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyle, sowie andere mehrfach funktionalisierte Moleküle verwendet werden. Dies soll zeigen, wie selektiv die hergestellten Katalysatoren arbeiten. Weiterhin sollen andere funktionelle Gruppen wie Imine, C-C-Dreifachbindungen und Nitrile reduziert werden. Dabei werden verschiedene Katalysatoren verwendet, welche zum Teil schon in der Literatur beschrieben wurden, aber auch neue Systeme. Bekannt sind hierbei Katalysatoren, welche auf unbehandeltem Chitosan basieren, mit Salicylaldehyd oder Pyridinverbindungen modifiziert oder mit Glutaraldehyd und anderen bifunktionellen Verbindungen vernetzt wurden. Ein relativ neues System basiert hierbei auf Chitosan, welches mit Diisocyanaten vernetzt ist. Dieses soll hier vorrangig behandelt werden. Die Katalysatoren sollen im Rahmen der Arbeit hergestellt, charakterisiert und untereinander in verschiedenen ausgewählten Reaktionen verglichen werden. Hierzu soll die Hydrierung von ausgewählten Edukten herangezogen werden. Weiterhin werden diese Katalysatoren in der Suzuki- und Heck-Reaktion eingesetzt. Die Arbeit soll zeigen, ob diese Katalysatoren für die erwähnten Reaktionen geeignet sind und welche Methode (Modifizierung, Vernetzung) hier entsprechende Vor- bzw. Nachteile bietet.

## 2. Theoretische Betrachtungen

### 2.1. Katalyse

Katalytische Prozesse gehören zu den wichtigsten Reaktionstypen in der Chemie. Der eigentliche Begriff „Katalyse“ wurde hierbei erstmals von Berzelius im Jahre 1836 geprägt. Allerdings wurde die erste genaue Definition dieses Phänomens erst um 1900 durch Ostwald formuliert. Diese Definition basiert auf der Kinetik chemischer Reaktionen und ist bis heute gültig.<sup>[2]</sup>

**„Katalyse ist ein Phänomen bei dem eine kleine Menge an Substanz - der Katalysator - die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei selbst umgesetzt zu werden.“**

Man sollte allerdings sagen, dass der eingesetzte Katalysator sehr wohl verändert wird. Während eines Katalysezyklus kann dieser verschiedene Reaktionen wie Komplexbildungen oder Redoxreaktionen durchlaufen. Am Ende des Zyklus kehrt der Katalysator jedoch wieder in seinen „Urzustand“ zurück und steht für weitere Katalyseschritte zur Verfügung. Eine Folge dieser Reaktionsschritte während eines Katalysezyklus kann jedoch die Desaktivierung sein, wobei der Katalysator mehr und mehr an Aktivität verliert. Der Katalysator beschleunigt chemische Reaktionen. Das bedeutet, dass der Katalysator keinen Einfluss auf die Lage eines chemischen Gleichgewichtes hat, er bewirkt nur eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtszustandes, wobei im Detail die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen sowie die Aktivierungsenergie beeinflusst werden. Dies ist möglich, da der Katalysator durch die Bildung von Substrat-Katalysator-Komplexen neue Reaktionswege eröffnet, welche energetisch günstiger sein können (**Abbildung 2-1**).

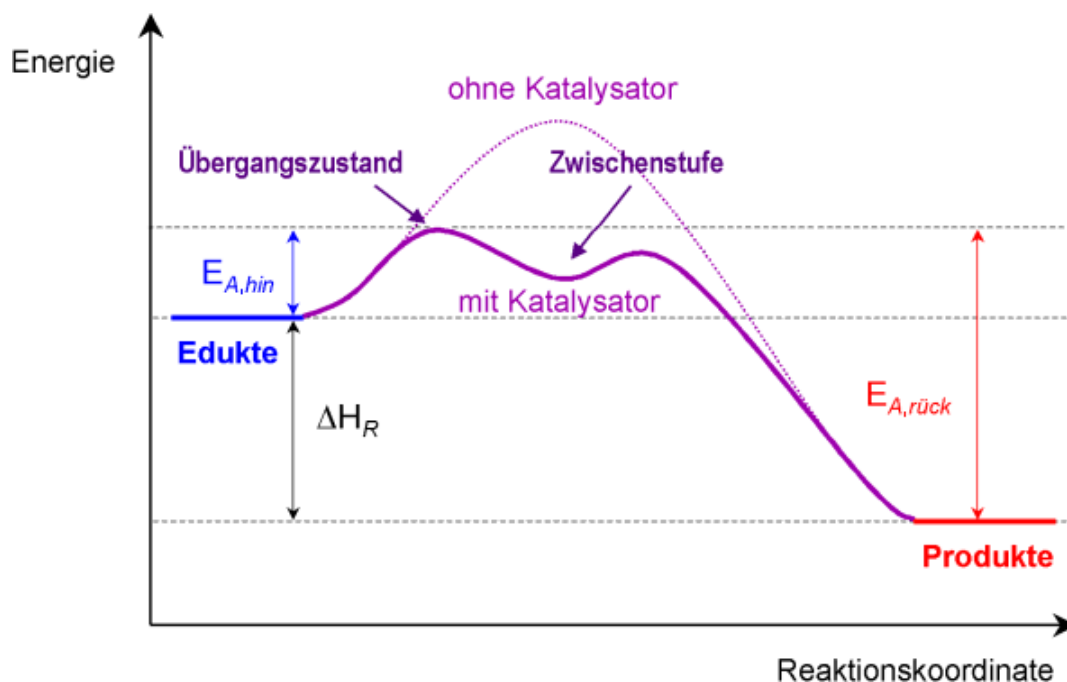


Abbildung 2-1: Energieprofil einer chemischen Reaktion mit und ohne Katalysator <sup>[3]</sup>

Auch der umgekehrte Fall ist möglich, das heißt der Katalysator erhöht die Aktivierungsenergie einer Reaktion. In diesem Fall spricht man von negativer Katalyse oder auch Inhibition. Während zu Zeiten der Entdeckungen der Katalyse noch einfache Katalysatoren, wie metallisches Platin (z.B. „Döbereiner-Feuerzeug“) verwendet wurden, führte die rasante Entwicklung auf diesem Gebiet zu immer aktiveren und auch selektiveren Katalysatoren. Die „ältesten“ Katalysatoren sind allerdings Enzyme, also biologische Katalysatoren. Heutzutage können Katalysatoren nicht nur Reaktionen beschleunigen, sie können durch beispielsweise Liganden auch für selektive Reaktionen verwendet werden. Dies kann sogar so weit gehen, dass man die Konfiguration bestimmter Gruppen im gewünschten Produkt steuert, was bedeutend ist für die asymmetrische Synthese. Alle diese Entwicklungen trugen dazu bei, dass ca. 80-90% aller chemischen Erzeugnisse heute mit katalytischen Methoden hergestellt werden. Katalysatoren können allgemein nach dem **Abbildung 2-2** eingeteilt werden. Dies ist jedoch nur eine Möglichkeit der Einteilung. Katalysatoren können auch nach ihrer chemischen Beschaffenheit (Oxide, Polymere, Metalle), Aggregatzustand oder Art der Reaktion (Cracking, Reduktion und Hydrierung, Oxidation, Kupplung) eingeteilt werden.<sup>[4,5]</sup>

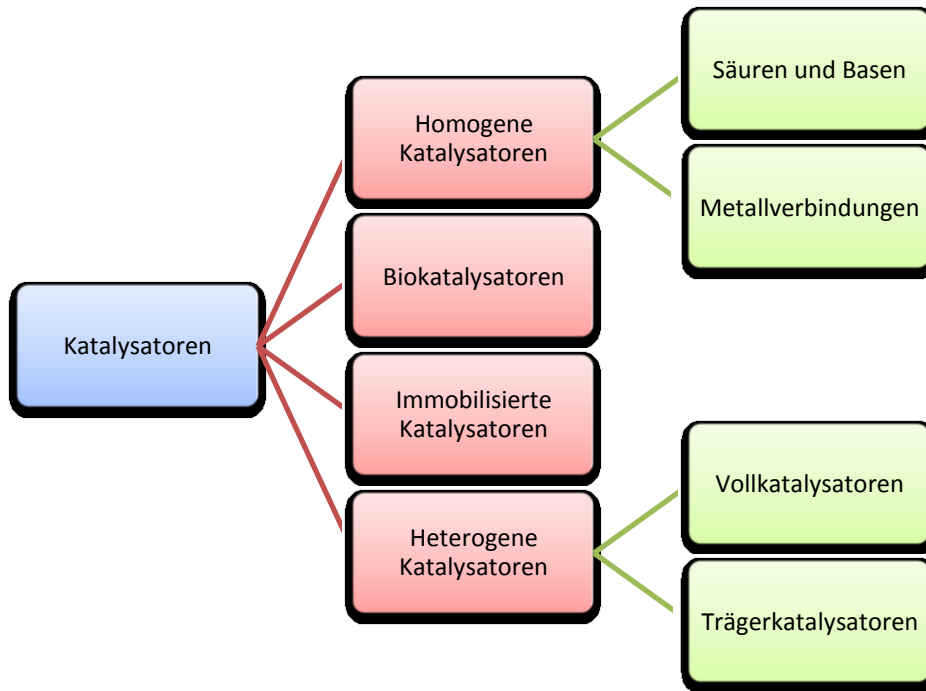


Abbildung 2-2: Einteilung von Katalysatoren

Die homogenen und heterogenen Katalysatoren stellen hier die Grenzfälle dar. Der Einsatz von homogenen Katalysatoren lassen sich als Ein-Phasen-Reaktionen beschreiben, dass heißt, es gibt keine Grenzflächen, Reaktanden und Katalysator befinden sich in derselben Phase und man erhält eine molekulare Verteilung der Stoffe. Heterogene Katalysatoren sind Feststoffe, welche schon durch ihren Aggregatzustand eine Phasengrenzfläche schaffen. Als Zwischenstufen treten in dieser Einteilung die Bio-Katalysatoren und die immobilisierten Katalysatoren auf. Bei letzteren handelt es sich um homogene Katalysatoren, welche an ein geeignetes Trägermaterial gebunden wurden. Bei Trägerkatalysatoren wird der eigentliche Katalysator auf die Oberfläche des Trägers aufgebracht, diese zeichnen sich des Weiteren durch eine sehr große Oberfläche aus. Da die homogenen und vor allem die heterogenen Katalysatoren hier die höchste Bedeutung haben, sollen diese etwas näher beschrieben werden. **Tabelle 2-1** zeigt hierzu eine vergleichende Übersicht.



Tabelle 2-1: Vergleich von homogenen und heterogenen Katalysatoren

	<b>homogene Katalysatoren</b>	<b>heterogene Katalysatoren</b>
aktives Zentrum	alle Moleküle	nur Oberflächenatome
benötigte Konzentration	gering	hoch
thermische Stabilität	gering	hoch
Katalysatorabtrennung	aufwendig	einfach (Filtration)
Lebensdauer	unterschiedlich	lang
Empfindlichkeit gegen Gifte	niedrig	hoch
Recycling	teuer und aufwendig	meist nicht erforderlich
Kosten für Verluste	hoch	gering
Struktur	bekannt	meist nicht bekannt
Diffusionsprobleme	praktisch keine	Kontrolle durch Massentransfer
Modifizierungsmöglichkeiten	hoch	begrenzt

Beide Konzepte bieten Vor- und Nachteile, was sie für verschiedene Anwendungen interessant macht. Allerdings werden mehr und mehr heterogene Katalysatoren verwendet, da sie vor allem leicht entfernt und wiederverwendet werden können. Dies reduziert Kosten. Ein weiterer wichtiger Unterschied sind die Massentransportphänomene. Diese spielen bei der Verwendung von homogenen Katalysatoren kaum eine Rolle, da die Reaktionen in einer Phase stattfinden. Bei heterogenen Katalysatoren spielt dieser Punkt eine wichtige Rolle, da hier zu den chemischen Reaktionsschritten noch physikalische Prozesse hinzukommen. Allgemein können folgende Reaktionsschritte an einem heterogenen, porösen Katalysator unterteilt werden.

1. Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren
3. Physisorption der Reaktanden
4. Chemische Reaktion auf der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Produkte aus den Poren
7. Diffusion der Produkte vom Katalysator durch die Grenzschicht

Dabei sind diese Teilschritte stark von der Beschaffenheit des Katalysators abhängig und können die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion beeinträchtigen. Der langsamste Reaktionsschritt ist bekanntlich der geschwindigkeitsbestimmende.

### 2.1.1. Immobilisierung

Da für chemische Synthesen oftmals teuer Edelmetallkatalysatoren verwendet werden, ist es von großem Interesse auch diese in heterogener Form zu erhalten. Da allerdings Metalle wie Palladium sehr teuer sind, ist das Konzept der Vollkatalysatoren hier wenig sinnvoll. Abhilfe können hier die immobilisierten und die Trägerkatalysatoren schaffen, bei denen die eigentlichen Katalysatoren auf einen Träger aufgebracht oder chemisch mit diesen verbunden werden. Gebräuchliche Trägermaterialien sind hierbei unter anderem Silikate, Aluminiumoxid, Zeolithe, Aktivkohle und funktionalisierte Polymere.<sup>[6]</sup> Die Trägermaterialien können dabei folgende Rollen übernehmen:

- Immobilisierung durch chemische Bindung des Katalysators  
(Bsp: Metall auf Polymeren mit Donorgruppen, Bindung durch Komplexbildung)
- Immobilisierung ohne Wechselwirkungen (Bsp: Palladium auf Aktivkohle)
- Immobilisierung durch Physisorption (Sorption auf Oxidträger)

Durch diese Methodik ergeben sich jedoch Vor- und Nachteile, welche im Folgenden kurz allgemein zusammengefasst sind (**Tabelle 2-2**).

**Tabelle 2-2: Vor- und Nachteile immobilisierter Katalysatoren**

---

<b>Vorteil</b>	<b>Nachteil</b>
einfach Abtrennung vom Reaktionsgemisch	langames Abtragen des Katalysators
gute Funktionalisierungsmöglichkeiten	niedrigere Aktivität im Vergleich zum homogenen Katalysator
Stabilisierung der aktiven Spezies	teilweise Desaktivierung durch Besetzen einer Koordinationsstelle durch den Träger
	mögliche inhomogene Verteilung

---

## 2.2. Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Die Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen gehören zu den wichtigsten Reaktionen in der modernen synthetischen Chemie. Dies wurde im Jahre 2010 auf besondere Weise verdeutlicht, in dem Richard F. Heck, Ei-Ichi Negishi und Akira Suzuki für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden.<sup>[7,8]</sup> Die gleichnamigen Reaktionen sind allerdings bei weitem nicht die einzigen Beispiele für Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen. Bekannt sind weiterhin die Stille-Kupplung, die Sonogashira-Reaktion sowie wie weitere Beispiele.<sup>[9,10]</sup> Die Kupplungsreaktionen, wobei auch andere Metalle eine Rolle spielen, waren in den letzten Jahren von großem Forschungsinteresse, wie **Abbildung 2-3** verdeutlicht.

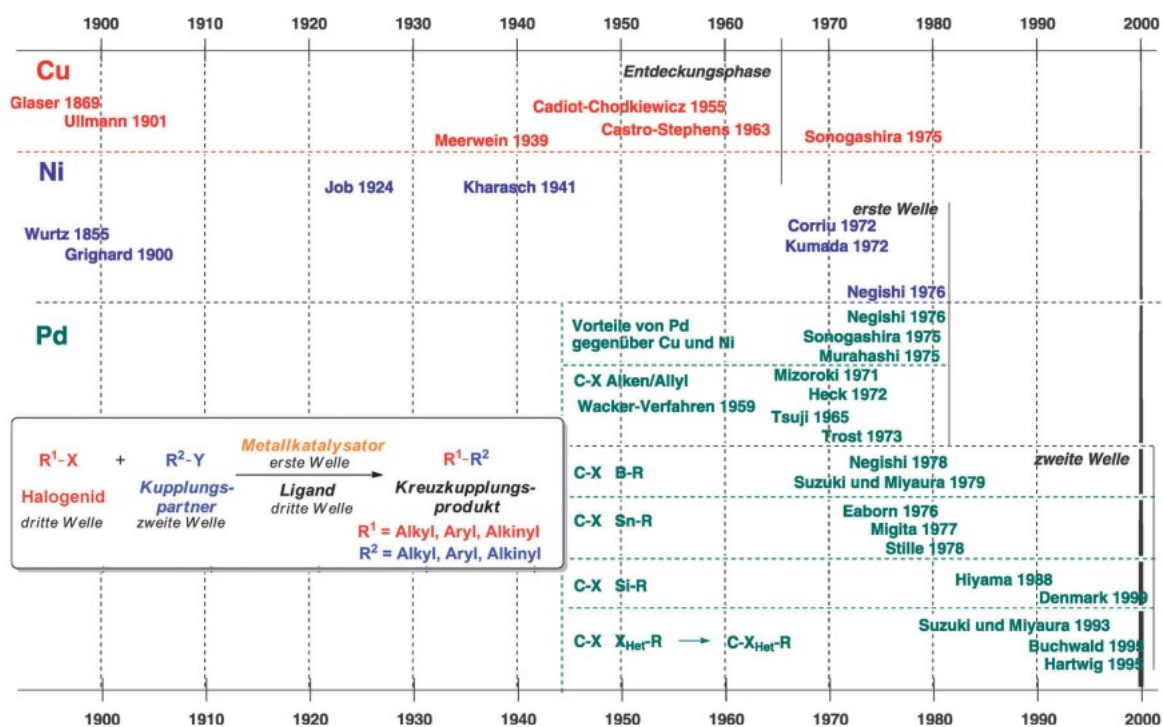
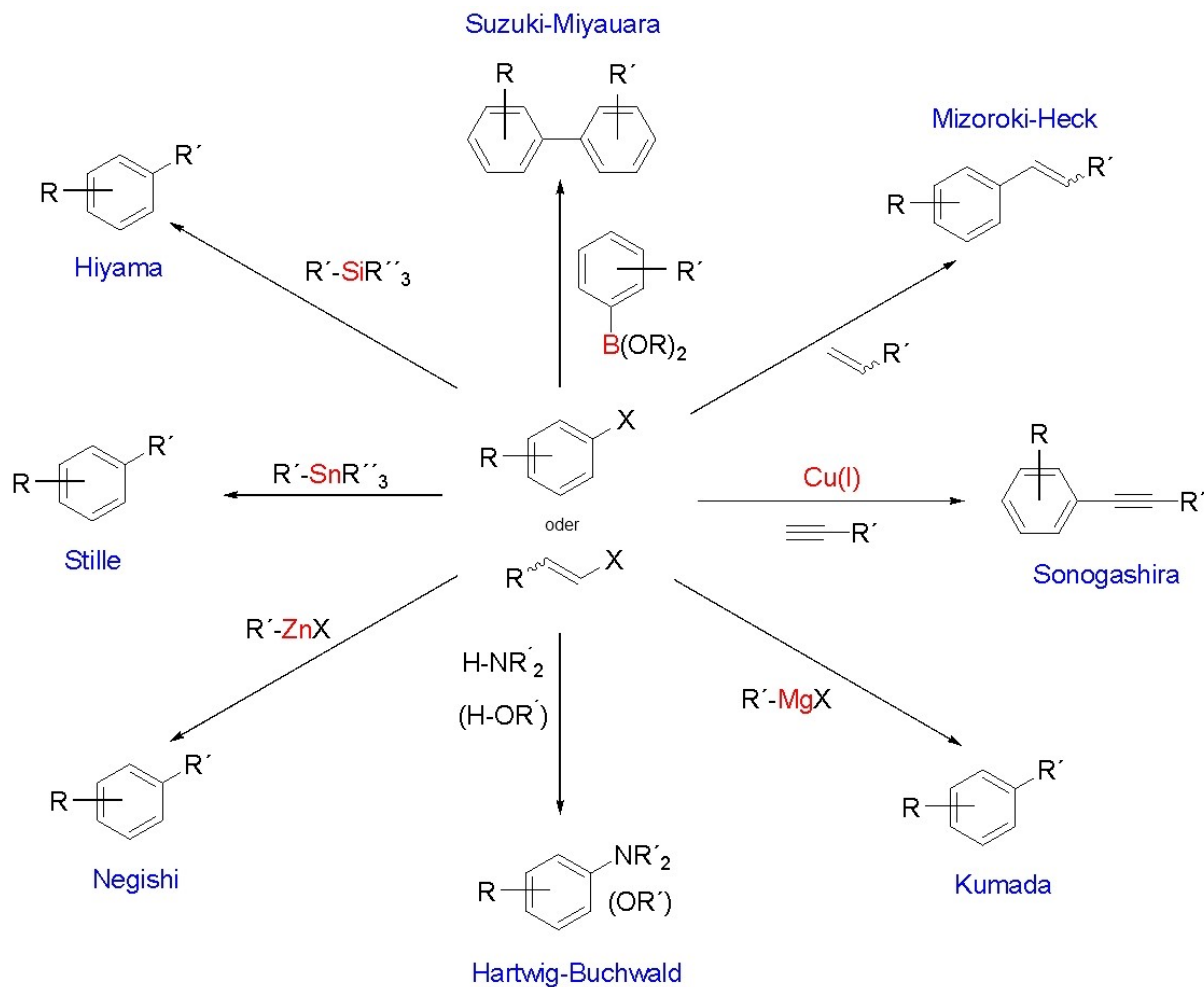


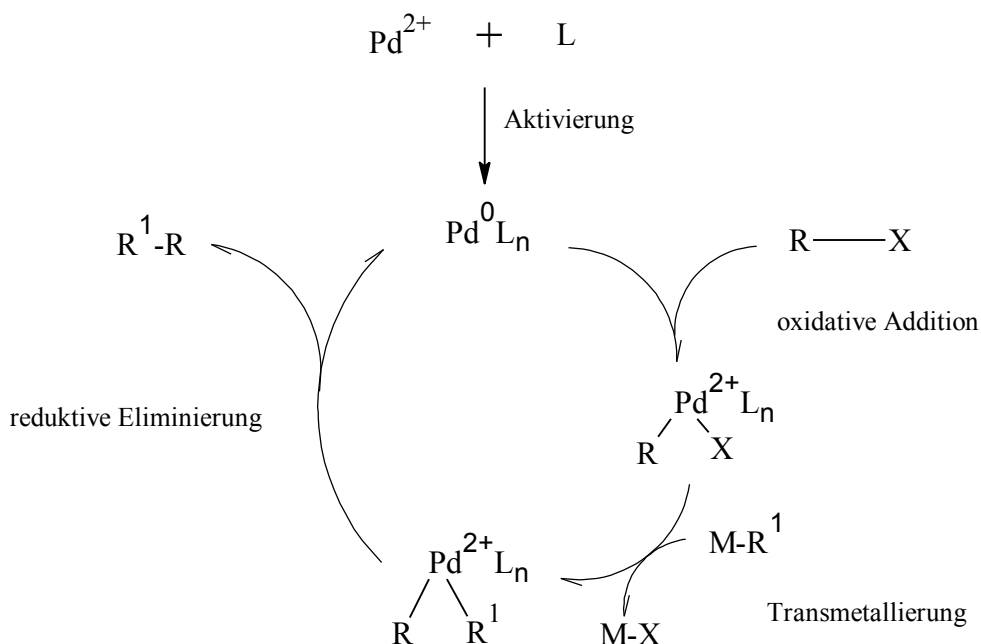
Abbildung 2-3: Zeitskala über die Entwicklung verschiedener Kupplungsreaktionen <sup>[8]</sup>

Da Palladium hier eine besonders große Rolle spielt, soll die folgende Übersicht einen Überblick über die möglichen Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen geben (**Schema 2-1**).



**Schema 2-1: Übersicht über Pd-Katalysierte Kupplungsreaktionen**

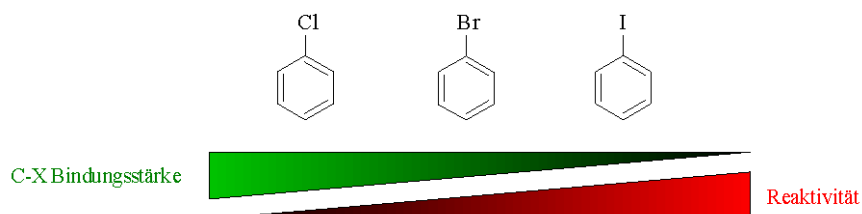
Alle diese Reaktionen gehen von Arylhalogeniden (Elektrophile) aus, welche im Lauf der Reaktion mit Metallorganyle, Olefinen oder heteroatomaren Verbindungen (Nucleophile) verknüpft werden. Dabei läuft in der Regel der im Folgenden gezeigte allgemeine Reaktionsmechanismus ab (**Schema 2-2**).



**Schema 2-2: Allgemeines Reaktionsschema für Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen**

Im ersten Schritt erfolgt hierbei die Aktivierung des Katalysators, in dem dieser von  $\text{Pd}^{2+}$  zu  $\text{Pd}^0$  reduziert wird. Der so aktivierte Katalysator reagiert nun in einem weiteren Schritt mit dem Halogenid ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) in einer oxidativen Addition, wobei sich die Oxidationsstufe des Metalls auf +2 erhöht. Nun erfolgt der Angriff einer weiteren metallorganischen Verbindung, wobei es sich hierbei um Cu-, Mg-, Zn-, Sn-, B- oder Si-Verbindungen handeln kann, in einer Transmetallierung. Schlussendlich erfolgt die reduktive Eliminierung, wobei das Kupplungsprodukt abgespalten wird und der Katalysator wieder die Oxidationsstufe 0 erhält. Somit beginnt der Katalysezyklus erneut. In den meisten Reaktionen müssen die metallorganischen Verbindungen für die Transmetallierung in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden, was besonders im Fall der Stille-Kupplung Probleme aufwirft, da die hier verwendeten Sn-Organyle stark giftig sind. Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang die Sonogashira-Reaktion, bei welcher das benötigte Cu ebenfalls nur in katalytischen Mengen verwendet wird. Eine mit stöchiometrischen Mengen des benötigten Cu-Acetylids durchgeführte Reaktion wäre ebenfalls nicht ohne Risiko, da Cu-Acetylde hoch explosive Verbindungen sind. Auch gibt es Reaktionen, welche ganz ohne Metallorganyle auskommen. Dies sind die Heck-Reaktion, bei welcher anstatt von Metallorganylen Olefine verwendet werden, sowie die Hartwig-Buchwald-Reaktion bei der, an dieser Stelle, heteroatomare Verbindungen wie Anilin verwendet werden. Die Aktivierung der eingesetzten Pd(II)-Verbindung kann dabei auf verschiedene Weise erfolgen. Die Reduktion kann durch Phosphorliganden, durch Amine und auch durch Olefine erfolgen.<sup>[11]</sup> Eine wichtige Rolle spielen auch die verwendeten Arylhalogenide, genauer die Halogenatome.

Diese bestimmen in hohem Maße die Reaktion, da sie entscheidend für die oxidative Addition sind. Das Halogenatom bestimmt in diesem Fall die Bindungsenergie der C-X-Bindung. Daraus ergibt sich folgende Reaktivität bezüglich der Fähigkeit zur oxidativen Addition (**Abbildung 2-4**).<sup>[12]</sup>

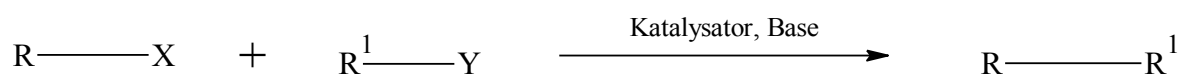


**Abbildung 2-4: Vergleich von Bindungsstärke und Reaktivität in Pd-katalysierten Reaktionen am Beispiel von halogenierten Benzolderivaten**

Es gilt hier jedoch zu beachten, dass die Bindungsstärke der C-X-Bindung auch durch weitere Substituenten beeinflusst wird. Hier haben elektronenziehende Substituenten einen „aktivierenden“ Einfluss, da diese die C-X-Bindung schwächen. Elektronenschiebende Gruppen gelten dem entsprechend als „desaktivierend“. Da in der vorliegenden Arbeit die Suzuki- und Heck-Reaktion untersucht wurde, sollen diese nun etwas näher beleuchtet werden.

### 2.2.1. Suzuki-Miyaura-Reaktion

Die Suzuki-Miyaura-Reaktion (kurz Suzuki-Reaktion) wurde von Akira Suzuki 1979 beschrieben.<sup>[13]</sup> Bei dieser Reaktion werden Organoborverbindungen (Nucleophil) mit Halogeniden (Elektrophil) gekoppelt (**Schema 2-3**).



**Schema 2-3: Allgemeine Reaktionsgleichung der Suzuki-Miyaura-Reaktion**

Die Reaktion kann in verschiedenen Lösungsmitteln unter Verwendung verschiedenster Zusätze (Basen, Liganden) durchgeführt werden, wobei ein breites Substratspektrum möglich ist (**Tabelle 2-3**).<sup>[14]</sup>

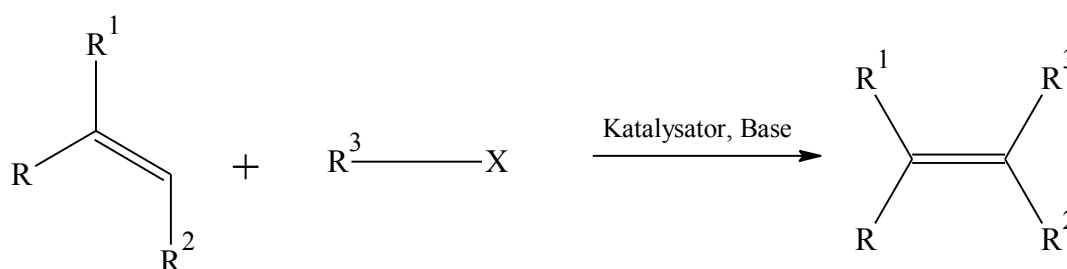
Tabelle 2-3: Übersicht über die möglichen Verbindungen, welche in der Suzuki-Miyaura-Reaktion verwendet werden können

Reaktand	Mögliche Gruppen
Y	Borane, Boronsäuren, Trifluoroborate
R <sup>1</sup>	Alkyl, Vinyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl
X	Cl, Br, I, OTf, OTs
R	Alkyl, Vinyl, Benzyl, Aryl, Heteroaryl
Liganden	Carbene (NHC), P(Ph) <sub>3</sub> , ligandenfrei
Katalysator	Pd, PdL <sub>4</sub> ; Pd(OAc) <sub>2</sub>
Basen	Carbonate, Phosphate, Hydroxide, Fluoride, Alkoholate
Lösungsmittel	protisch und aprotisch, IL's, lösungsmittelfrei

Es ist leicht zu erkennen, dass diese Reaktion eine Vielzahl von Edukten sowie Reaktionsbedingungen toleriert. Darüber hinaus bietet sie weitere Vorteile. So fallen beispielsweise bei dieser Reaktion keine giftigen Nebenprodukte an. Moderne Varianten dieser Reaktionen können heute ohne Probleme in Wasser durchgeführt werden, wodurch man auf organische Lösungsmittel verzichten kann. Auch sind die Katalysatoren heute soweit entwickelt, dass diese zum einen wesentlich aktiver und zum anderen nicht mehr extrem instabil sind und auch an Luft gehandhabt werden können. Die Möglichkeit, diese Reaktion auch unter schonenden Bedingungen durchzuführen, macht die Suzuki-Reaktion auch für die Totalsynthese von empfindlichen Naturstoffen interessant. Rossi *et al.* gelang es beispielsweise, das Pheromon T21 mit Hilfe der Suzuki-Reaktion herzustellen. Dabei wurde bei Temperaturen von 50-80 °C in wässrigem Medium gearbeitet.<sup>[15]</sup> Callan und Halcomb führten auf diesem Gebiet die Synthese von Phomactin D durch, wobei die Suzuki-Reaktion zur Bildung eines Macrozyklus verwendet wurde.<sup>[16]</sup> Auch gibt es Ansätze, den Polyenteil des Vitamin A mittels dieser Reaktion zu synthetisieren.<sup>[17]</sup> Ferner findet die Reaktion Einsatz, um konjugierte Polymersysteme für z.B. Halbleiteranwendungen herzustellen.<sup>[18]</sup> Auch kann die Suzuki-Reaktion mittlerweile mit heterogenen Katalysatoren durchgeführt werden, in dem man das benötigte Palladium oder dessen Komplex auf geeignete Trägermaterialien aufbringt.<sup>[6,14]</sup>

### 2.2.2. Mizoroki-Heck-Reaktion

Eine weitere effektive Methode zur Herstellung von C-C-Bindungen ist die Mizoroki-Heck-Reaktion (kurz Heck-Reaktion), welche von Richard F. Heck 1972 beschrieben wurde.<sup>[19]</sup> Im Gegensatz zur Suzuki-Reaktion kommt die Heck-Reaktion jedoch ohne organometallische Verbindungen aus, was bedeutet, dass während Heck-Reaktion nur HX abgespalten wird, was die Effizienz der Reaktion erhöht. Bei dieser Reaktion werden Olefine (Nucleophil) und Halogenide (Elektrophile) verbunden, wobei das resultierende Produkt stets in der trans-Form anfällt (**Schema 2-4**).



Schema 2-4: Allgemeine Reaktionsgleichung der Heck-Reaktion

Auch die Heck-Reaktion ist, ähnlich wie die Suzuki-Reaktion, dank intensiver Forschung für ein breites Spektrum von Edukten anwendbar (**Tabelle 2-4**).<sup>[6,11,12,20,21]</sup> Des Weiteren kommt die Heck-Reaktion teilweise mit sehr niedrigen Palladium- bzw. Katalysatormengen aus.<sup>[22]</sup>

Tabelle 2-4: Übersicht über die möglichen Verbindungen, welche in der Heck-Reaktion verwendet werden können.

Reaktand	Mögliche Gruppen
R	H, Alkyl, Amid, Cyanid, Carboxyl, Carboxylat
R <sup>3</sup>	Aryl, Heteroaryl, Vinyl, Benzyl
X	Cl, Br, I, OTs, OTf
Katalysator	Pd, PdL <sub>4</sub> , Pd(OAc) <sub>2</sub>
Liganden	Carbene (NHV), Pincer (PCP), PR <sub>3</sub> , ligandenfrei
Basen	Carbonate, Acetate, Amine, Phosphate
Lösungsmittel	protisch, aprotisch, IL's, lösungsmittelfrei

Da die Heck-Reaktion eine Vielzahl von Bedingungen, Substraten und funktionellen Gruppen toleriert, ist ihr Einsatzgebiet entsprechend groß. Ähnlich wie die Suzuki-Reaktion findet auch die Heck-Reaktion in Totalsynthesen Anwendung. Auch wird diese Reaktion zum Aufbau konjugierter Systeme verwendet. Von hohem Wert sind vor allem die intramolekularen Heck-Reaktionen.<sup>[23]</sup> Tietze *et al.* beschrieben hierbei die Totalsynthese von Estron, einem natürlichen Estrogen.



Dabei wurden zwei aufeinander folgende, intramolekulare Heck-Reaktionen zum Aufbau des Steran-Grundkörpers aus teilweise hoch funktionalisierten Edukten genutzt.<sup>[24]</sup>

### 2.2.3. Hydrierung

Der Begriff Hydrierung beschreibt in der Chemie Reaktionen, bei denen Wasserstoff an Elemente oder Verbindungen angelagert wird. Ein bekanntes Beispiel von hohem industriellem Interesse ist hier die Ammoniak-Synthese, nach dem Haber-Bosch-Verfahren. Die Hydrierung kann an einer Vielzahl von funktionellen Gruppen ausgeführt werden. Bei Hydrierungen kann vor allem molekulare Wasserstoff als Reduktionsmittel dienen, aber auch andere Reduktionsmittel sind möglich, wobei hier von Transferhydrierungen gesprochen wird.

#### 2.2.3.1. Wasserstoff als Reduktionsmittel

Da Wasserstoff eine hohe Bindungsenergie besitzt und von daher stabil ist, muss entweder bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden oder es muss ein Katalysator verwendet werden. Da erhöhte Temperaturen Nebenreaktionen hervorrufen können, sind Katalysatoren hier das Mittel der Wahl.<sup>[4]</sup> Der Wasserstoff wird durch Chemisorption (homolytische Spaltung) an das Metall bzw. die aktiven Zentren des Katalysators gebunden, wodurch die Reaktion mit dem jeweiligen Edukt erleichtert wird (**Abbildung 2-5**).

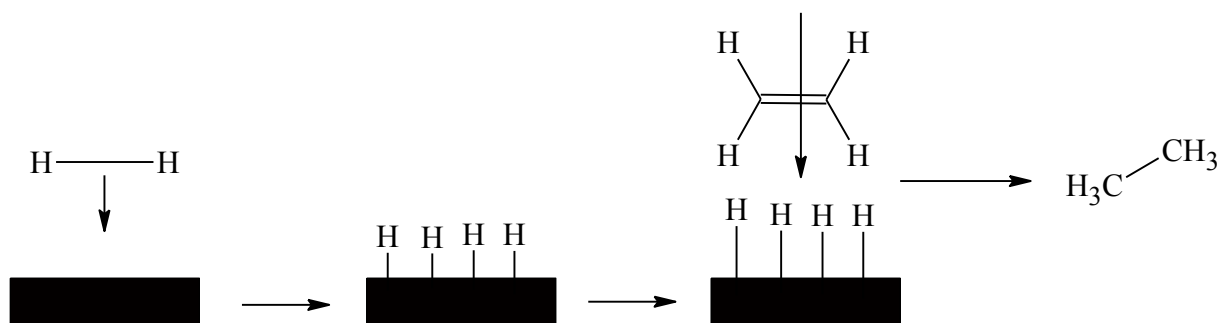


Abbildung 2-5: Aktivierung von Wasserstoff an Katalysatoroberflächen und Hydrierung einer C-C-Doppelbindung

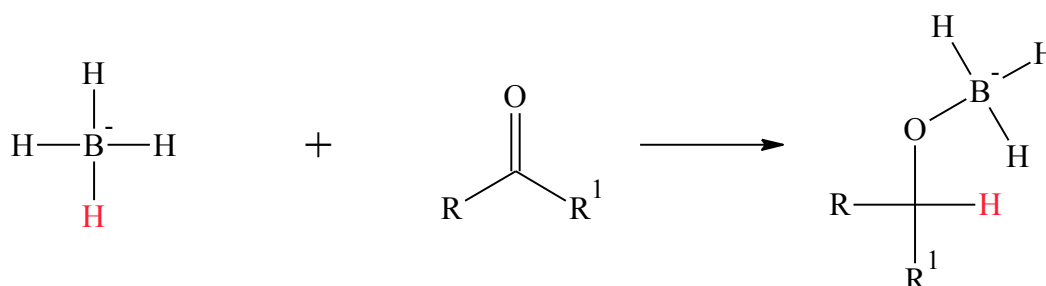
Die Hydrierung kann dabei in der Gas- oder der Flüssigphase durchgeführt werden, wobei man wie folgt einteilen kann:

- Einphasig: homogener Katalysator, Transferhydrierung, alle Reaktanden in einer Phase
- Zweiphasig: gasförmiger Wasserstoff, Edukte in Lösung, homogener Katalysator
- Dreiphasig: gasförmiger Wasserstoff, Edukte in Lösung, heterogener Katalysator

Natürlich ist auch das verwendete Metall von Interesse. Typische Hydriermetalle sind Pd, Rh, Ru und Pt. Auch unedle Metalle wie Ni und Cu können als Hydrierungskatalysator dienen, sofern sie entsprechend aktiviert wurden.<sup>[25]</sup> Aktuelle Forschungen zeigen, dass auch sogenannte frustrierte Lewis-Säure/Base-Paare hierzu verwendet werden können. Diese basieren z.B. auf Stickstoff und Bor-Verbindungen, welche den Wasserstoff jedoch heterolytisch spalten.<sup>[26–28]</sup>

### 2.2.3.2. Transferhydrierungen

Bei Transferhydrierungen kommt nicht Wasserstoff zum Einsatz. Es werden alternative H-Donoren wie Bor- und Aluminiumhydride, Formiate und andere Verbindungen verwendet. Ein bekanntes Beispiel aus der organischen Chemie ist die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion. Hierbei dienen Alkohole als Wasserstoffquellen. Als Katalysator werden bei dieser Reaktion Aluminiumalkoholate verwendet.<sup>[29]</sup> Eine weitere wichtige Verbindungsklasse in der Transferhydrierung sind die Metallhydride, vor allem  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$ .<sup>[30,31]</sup> Diese Verbindungen waren und sind von sehr großem Interesse. Dies wird deutlich an der Tatsache, dass H.C. Brown für seine Forschungen um Borverbindungen 1979 den Nobelpreis erhielt. Bei dieser Art der Hydrierung spricht man auch von ionischen Hydrierungen, da hier formal Hydridionen übertragen werden (**Schema 2-5**).



**Schema 2-5: Reduktion von Carbonylen mit Borhydriden**

Natriumborhydrid kann bis zu vier Hydridionen übertragen. Die Abspaltung der Borgruppe gelingt durch einfache Hydrolyse.  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  können hierbei als Grenzfälle betrachtet werden, da ersteres ein mildes und letzteres ein extrem starkes Reduktionsmittel ist. Die Reaktivität bezüglich funktioneller Gruppen kann jedoch durch den Tausch der Kationen oder durch das Einführen von Substituenten am Komplexmetall variiert werden. Bekannt ist z.B. die Verbindung  $\text{Na}(\text{CN})\text{BH}_3$ , welche fähig ist, Imine in Gegenwart von Carbonylen selektiv zu reduzieren. Dies wird möglich durch die Stabilisierung und damit Schwächung des Komplexanions. Eine Übersicht über sonstige Hydride und deren Einsatzmöglichkeiten ist in **Tabelle 2-5** zusammengestellt.<sup>[31]</sup>

Tabelle 2-5: Übersicht über verschiedene Bor- und Aluminiumhydride und deren Einsatzmöglichkeiten für Reduktionen

	KIPBH	NaBH <sub>4</sub>	LTBA	LiBH <sub>4</sub>	Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> -THF	Si <sub>2</sub> BH	9-BBN	AlH <sub>3</sub>	LTMA	LiAl <sub>4</sub>	LiEt <sub>3</sub> BH
Aldehyde	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ketone	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Säurechloride	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Ester	-	-	+/-	+	+	+/-	-	+/-	+	+	+	+
Carbonsäuren	-	-	-	-	+	+	+	+/-	+	+	+	+
<i>t</i> -Amide	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-
Nitrile	-	-	-	-	-	+	-	+/-	+	+	+	+
Nitroverb.	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Olefine	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-

Auch kann das Zugeben anderer Verbindungen, wie etwa Metallsalze, die Selektivität beeinflussen (z.B. Luche-Reduktion).<sup>[32]</sup> Auch die Verwendung von Katalysatoren kann hier hilfreich sein. So ist es beispielsweise möglich, NO<sub>2</sub>-Verbindungen mit Natriumborhydrid in Anwesenheit von Pd-Katalysatoren zu reduzieren. Ein Nachteil dieser Reduktionsmittel ist jedoch, dass Metallverbindungen als Nebenprodukte anfallen, was die Effizienz der Reaktion senkt.

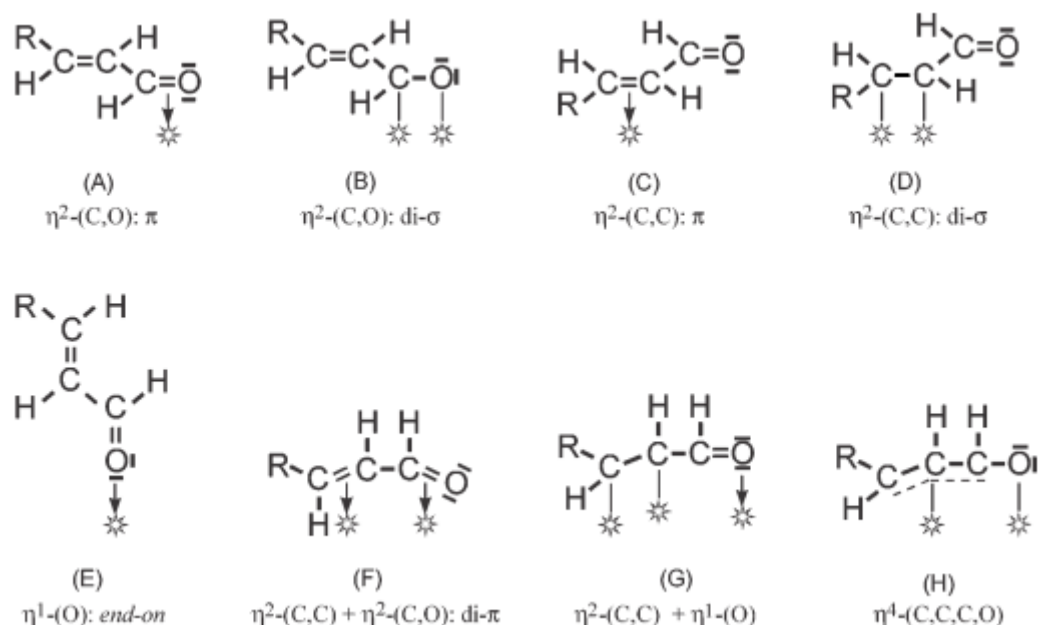
### 2.2.3.3. Selektive Hydrierung mit Wasserstoff

Im Falle der Transferhydrierungen wurde gezeigt, dass man durch die Wahl des Reduktionsmittels alleine schon sehr selektiv vorgehen kann. Bei der Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel ist dies jedoch nicht möglich. Hier muss die Selektivität bezüglich verschiedener funktioneller Gruppen über den Katalysator, den Support, Additive oder die Reaktionsbedingungen eingestellt werden.<sup>[33]</sup> Auch mit Wasserstoff können eine ganze Reihe funktioneller Gruppe reduziert werden (**Tabelle 2-6**).<sup>[34]</sup>

Tabelle 2-6: Übersicht über die Hydrierung von verschiedenen Verbindungen und den verwendeten Katalysatoren

Reaktion	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]
Alken → Alkan	Pd, Pt, Ni	5-100	3-100
Alkin → Alken	Pd	5-50	1-3
Keton → Alkohol	Pt, Ni, Ru	50-150	1-10
Aldehyd → Alkohol	Pt, Ni, Ru	20-100	1-10
Oxim → Amin	Ni, Pd, Pt, Rh	5-100	1-50
Nitril → Amin	Ni	20-100	20-40
Imin → Amin	Pt, Ni, Pd	50-250	3-50
Azid → Amin	Pd	20-50	1-10
Nitro → Amin	Pd, Pt, Ni	5-50	1-5
Dehalogenierung	Pd	20-100	1-10
Säurehalogenide → Aldehyd	Pd	20-50	1-10
Ester → Alkohol	Cu, Ru	100-200	100-300
Aromaten → Cyclische Alkane	Pt, Pd, Ru, Rh	20-150	3-100

Es ist leicht zu erkennen, dass auch mit Wasserstoff viele Reduktionen durchgeführt werden können. Wichtig ist es aber, funktionelle Gruppen nebeneinander zu reduzieren bzw. Folgehydrierungen zu unterdrücken. Zwei interessante Beispiele sind hierbei die Hydrierung von Citral und die von Alkinen zu Alkenen. Citral ist ein Monoterpenoid von hohem industriellem Interesse, da es Ausgangsstoff für viele Verbindungen ist.<sup>[35-40]</sup> Das Molekül kann gleich an mehreren Positionen hydriert werden. In dieser Verbindung finden sich eine isolierte Doppelbindung, eine konjugierte Doppelbindung sowie eine Carbonylgruppe. Hieraus resultiert ein komplexes Reaktionsschema, welches später genauer erläutert wird (Kapitel 3.2.2.8, **Schema 3-11**). Steffan *et al.* zeigten in diesem Zusammenhang, wie sich die Katalysatorherstellung auf die Selektivität auswirkt.<sup>[41]</sup> Verwendet wurde hierbei ein Pt-Katalysator auf Polyanilin. Wurde das Metall zuerst auf den Träger aufgebracht und mit Formaldehyd behandelt, so zeigte der Katalysator eine hohe Selektivität bezüglich der Hydrierung der konjugierten Doppelbindung. Wurden jedoch Pt-Nanopartikel aufgebracht, so kehrte sich die Selektivität um und es wurde bevorzugt die isolierte Doppelbindung reduziert. Reyes *et al.* zeigten auf der anderen Seite, dass es mit verschiedenen Iridium-Katalysatoren möglich ist, die Carbonylgruppe selektiv zu hydrieren und die Doppelbindungen zu erhalten.<sup>[38]</sup> Die Selektivität hängt zum Teil entscheidend davon ab, wie das Substrat an den Katalysator anbinden kann, wobei es hier mehrere Möglichkeiten gibt (**Schema 2-6**).<sup>[42]</sup>



Schema 2-6: Mögliche Bindungsarten von ungesättigten Carbonylverbindungen an eine Katalysatoroberfläche <sup>[42]</sup>

Wie man sieht, kann hier die Anbindung über den Sauerstoff direkt erfolgen oder über die Beteiligung der Doppelbindungen. Dabei kann der Einbau weitere Metalle in den Katalysator oder die Veränderung der Katalysatorbeschaffenheit hilfreich sein, um die Art der Koordination zu beeinflussen und damit auch die Selektivität. Die Hydrierung von Alkinen ist problematisch, da das resultierende Alken meist leicht weiter hydriert wird. Entscheidend ist demzufolge Aktivität des Katalysators. Die gebräuchlichsten Katalysatoren hierzu sind die des Lindlar-Typs. Der Lindlar-Katalysator ist ein auf Pd-basierter Katalysator, welche aber durch die Zugabe von Pb-Salzen sowie Chinolin derart desaktiviert wird, dass die Alkene nur schwer hydriert werden.<sup>[43,44]</sup> ausgehend von Lindlars entdecktem Katalysator wurden hier einige, ähnliche Systeme entwickelt.<sup>[45]</sup> Beispielsweise zeigten Untersuchungen bei denen dem Lindlar-Katalysator Salze von Cu, Cd, Co, Fe als Additive zugegeben wurden, dass eine weitere Steigerung der Selektivität erreicht werden konnte. Aber auch andere Katalysatoren zeigten bei dieser Reaktion gute Ergebnisse. Daeuble *et al.* verwendeten einen Cu-Hydrid-Komplex, welcher in relative kurzen Reaktionszeiten (0,5-1,5 h), für verschiedene Alkine Ausbeuten zwischen 42 und 96% des gewünschten Alkens lieferte. Alonso *et al.* untersuchten diese Reaktion unter Verwendung von Ni-Nanopartikeln, welche zwar längere Reaktionszeiten benötigten (2-24 h), aber ebenfalls hohe Selektivitäten zeigte. So konnten verschiedene Alkine mit einer Ausbeute von 62-99% zum entsprechenden Alken umgesetzt werden. In der gleichen Arbeit konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese Katalysatoren auch gut geeignet sind, um Alkadiene zu Alkenen zu reduzieren.

### 2.3. Das Biopolymer Chitosan

Chitosan und dessen *N*-acetyliertes Derivat Chitin gehören zu dem am meist vorkommenden natürlichen Polymeren neben Cellulose.<sup>[46–50]</sup> Chitin und Chitosan wurden dabei bereits im 19. Jahrhundert entdeckt und beschrieben.<sup>[50–53]</sup> Chitosan wird aus Chitin durch alkalische Deacetylierung gewonnen, welches mehrheitlich aus Abfällen aus der Fischerei (Krabbenschalen) hergestellt wird.<sup>[54]</sup> Dadurch bedingt, muss das Rohchitosan zusätzlich noch deproteiniert und weiter gereinigt werden. Chitin und Chitosan werden darüber hinaus auch in den Zellwänden bestimmter Pilzsorten gefunden.<sup>[46,55]</sup> Da die Nutzung natürlicher Rohstoffe mehr und mehr in den Vordergrund der Forschung drängt, so steigt auch das Interesse an der Verwendung von Chitin und Chitosan.<sup>[56]</sup> Chitosan gewann seit seiner Entdeckung aufgrund seiner vielfältigen nützlichen Eigenschaften rasch an Aufmerksamkeit wie **Abbildung 2-6** verdeutlicht.

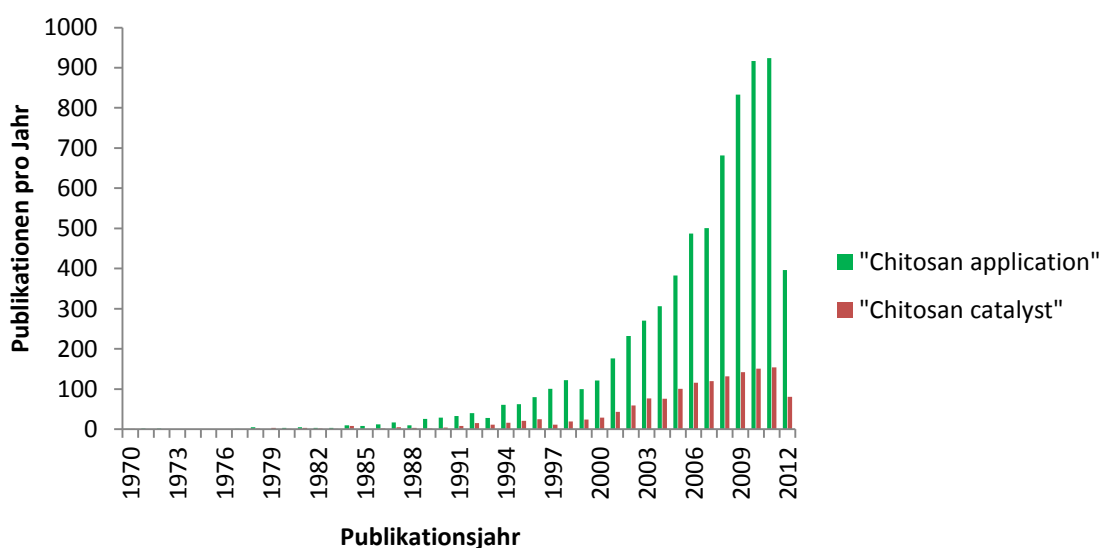


Abbildung 2-6: Zahl der Publikationen pro Jahr zum Thema Chitosan  
[SciFinder; 5.6.2012 unter Verwendung der oben genannten Suchbegriffe]

Man kann hier leicht erkennen, dass das Biopolymer Chitosan im Laufe der Zeit wachsendes Interesse weckte. Dabei lassen sich Publikationen aus den verschiedensten Themengebieten, wie Chemie, Biologie und Medizin finden. Ein beachtlicher Teil der Publikationen auf dem Gebiet der Chemie handeln hierbei über die Verwendung von Chitosan als Katalysator und Katalysatorträger.

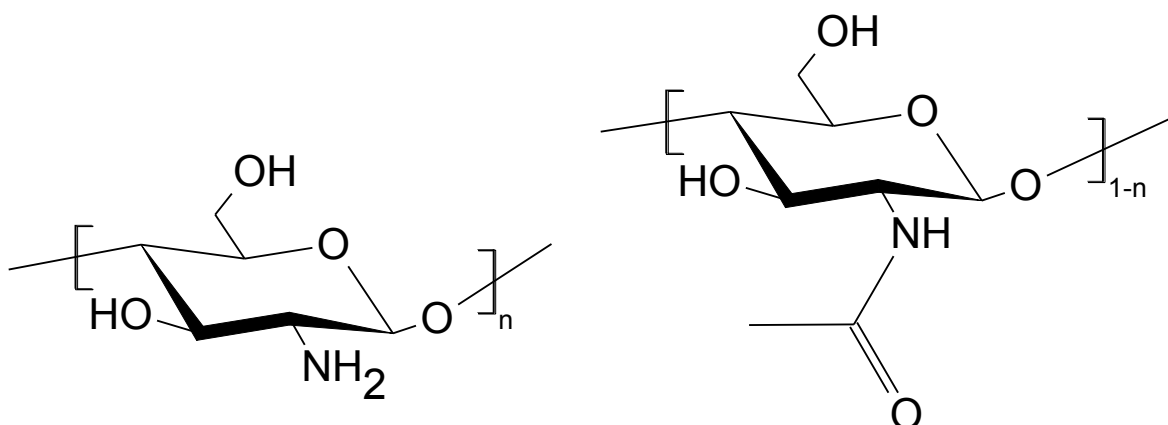
### 2.3.1. Eigenschaften des Chitosans

Chitin und Chitosan sind Copolymere, welche aus *N*-Acetylglucosamin (2-Acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose) und D-Glucosamin (2-Amino-2-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose) aufgebaut sind. Chitin und Chitosan unterscheiden sich dabei nur in der Anzahl der acetylierten Monomereinheiten, was über den Deacetylierungsgrad (DD) beschrieben wird. Beide sind ungiftig und biologisch abbaubar. Chitosan zeigt darüber hinaus noch eine antimikrobielle Wirkung, was es für medizinische Anwendungen interessant macht. Die wichtigsten Eigenschaften des Chitosans sind in **Tabelle 2-7** zusammengefasst.

Tabelle 2-7: Übersicht über die chemischen und biologischen Eigenschaften des Chitosans

chemische Eigenschaften	biologische Eigenschaften
<ul style="list-style-type: none"> <li>• polykationisch</li> <li>• hohes Molekulargewicht</li> <li>• einstellbare Viskosität</li> <li>• hohe Affinität gegenüber Metallen</li> <li>• Zahlreiche Modifizierungsmöglichkeiten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• biokompatibel</li> <li>• biologisch abbaubar</li> <li>• ungiftig</li> <li>• nicht allergen</li> <li>• antimikrobiell</li> </ul>

Eine feste Abgrenzung zwischen Chitin und Chitosan gibt es nicht. Von Chitosan spricht man hierbei im Allgemeinen, wenn über 50% der Monomereinheiten deacetyliert vorliegen.<sup>[53]</sup> Allerdings ist dies keine strikte Definition. Man findet beispielsweise auch Angaben, bei welchen erst ab einem Deacetylierungsgrad von 60-75% von Chitosan gesprochen wird.<sup>[57,58]</sup> Beide Polymere verfügen über eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, wobei hier die stickstoffhaltigen Gruppen von besonderem Interesse sind (**Schema 2-7**).



Schema 2-7: Strukturformel von Chitosan [Glucosamineinheit, links; *N*-Acetylglucosamineinheit, rechts]

Durch die hohe Anzahl von freien Aminogruppen im Chitosan ist dieses, im Vergleich zum Chitin, in wässrigen Säuren löslich. Auch zeigt Chitosan auf Grund der freien Aminogruppen gute Komplexierungseigenschaften gegenüber Metallionen (**Abbildung 2-7**).<sup>[59,60]</sup>



**Abbildung 2-7:** Chitin (links) und Chitosan (rechts) in Anwesenheit von Cu(II)-Ionen

Die Lösungseigenschaften (hydrodynamisches Volumen, Gestalt) werden hierbei sehr stark vom Deacetylierungsgrad sowie der Molmasse bestimmt.<sup>[61,62]</sup> Allerdings gibt es bis lang kein bekanntes organisches Lösungsmittel für dieses Polymer. Eine Alternative zu wässrigen Lösungsmittel stellen bis lang nur ionische Flüssigkeiten dar.<sup>[63]</sup> Im festen Zustand kommt Chitosan in mehreren polymorphen Formen vor, welche alle eine Helixanordnung der Ketten aufweisen. Bedingt durch die hohe Anzahl an funktionellen Gruppen bilden sich leicht intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den C3-Hydroxylgruppen und C5-Pyranose-Sauerstoffen aus. Okuyama und Ogawa haben hierzu eine parallelschichtige Struktur für wasserhaltiges Chitosan sowie ein antiparallele Anordnung der Polymerketten für wasserfreies Chitosan vorgeschlagen.<sup>[64,65]</sup> Je nach Deacetylierungsgrad reagiert Chitosan leicht basisch, wobei man einen  $pK_s$ -Wert von 6,3-6,7 finden kann.<sup>[57]</sup> Kommerziell erhältliches Chitosan (**Abbildung 2-8**) ist meist in verschiedenen Massenfraktionen erhältlich: niedermolekular, mittelmolekular und hochmolekular (oder auch nieder- und hochviskos, Bezeichnung je nach Anbieter).





**Abbildung 2-8: Kommerziell erhältliche Form des Chitosans [Mittelmolekular, Sigma Aldrich]**

Mittelmolekulares Chitosan hat eine viskositätsgemittelte Molmasse von  $M_{\mu}$ =190-310 kDa. Dieser Wert ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da es für Chitosan kaum verlässliche Mark-Houwink-Daten gibt bzw. diese dann auch wieder von der Deacetylierung abhängen. Diese Werte sind jedoch entscheidend, da diese die Beziehung zwischen der intrinsischen Viskosität (auch Staudingerindex) und der Molmasse herstellen.

### **2.3.2. Bestimmung des Deacetylierungsgrades**

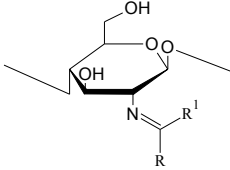
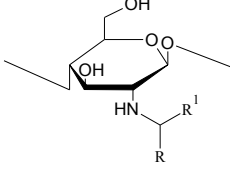
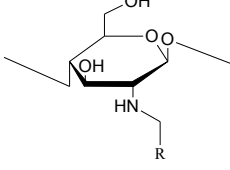
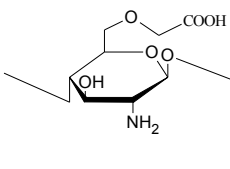
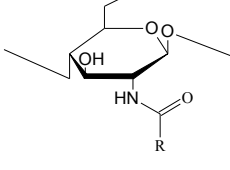
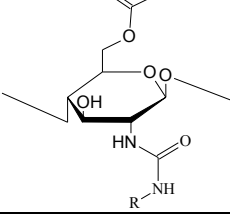
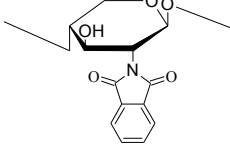
Da der Deacetylierungsgrad ein wesentliches Merkmal von Chitosan ist und viele Eigenschaften des Polymers maßgeblich bestimmt, soll hier kurz beschrieben werden, welche Möglichkeiten es gibt, diesen zu bestimmen. Die einfachste Methode hierzu ist die Titration, welche kolorimetrisch als auch konduktometrisch durchgeführt werden kann. Eine weitere Möglichkeit bietet die IR-Spektroskopie, wobei hierbei die Banden der  $\text{NH}_2$ -Gruppen mit denen der Amidgruppen verglichen werden. Über ein Intensitätsverhältnis, lässt sich anschließend der Deacetylierungsgrad bestimmen.<sup>[66,67]</sup> Weitere spektroskopische Methoden zur Bestimmung des Deacetylierungsgrades sind die NMR- sowie die UV-Vis-Spektroskopie.<sup>[68-72]</sup> Bei Verwendung der NMR-Spektroskopie werden dabei die H-Signale der Acetylgruppen mit denen des Polymerrückgrades verglichen. Zum Verwenden der UV-Vis-Spektroskopie muss das Polymer zuerst modifiziert werden. Hierbei wird jede  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Derivatisierung markiert. Eine weitere Möglichkeit stellt die Elementaranalyse dar. Ein Vorteil der Elementaranalyse ist, dass man einen Fehler durch aufgenommene Feuchtigkeit umgehen kann, in dem man nur mit dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt arbeitet.<sup>[73]</sup>

Guinesi *et al.* haben eine DSC-Methode entwickelt, um den Deacetylierungsgrad zu bestimmen, wobei hier der Kristallisationsgrad des Polymers entscheidend ist.<sup>[74]</sup> Über die Fläche des DSC-Signals wurde in dieser Arbeit eine Möglichkeit gezeigt, Rückschlüsse auf den Deacetylierungsgrad zu ziehen. Hierbei sei aber darauf hingewiesen, dass jede der genannten Methoden auch gewisse Fehlerquellen birgt. Bei der Verwendung der IR-Methode muss beispielsweise eine Basislinienkorrektur durchgeführt werden, welche zu Fehlern führen kann. Des Weiteren wird diese Methode von Feuchtigkeit beeinflusst. Bei der Titration mit Farbindikatoren kommt es zu Problemen, wenn die Viskosität der Probenlösung zu hoch ist. Hier kann es vorkommen, dass der Umschlag des Indikators sehr unscharf verläuft.

### **2.3.3. Modifizierung und Verarbeitung von Chitosan**

Wie bereits erwähnt wurde, besitzt das Chitosan eine hohe Anzahl von funktionellen Gruppen. In diesem Molekül finden sich primäre sowie sekundäre Hydroxylgruppen, Amingruppen, Amidgruppen sowie die glykosidische Bindung. An diesen Gruppen ist eine Fülle von Modifikationen denkbar. Die glykosidische Bindung kann hier einzig dazu genutzt werden, die Molmasse des Polymers zu beeinflussen. Hierbei fanden Vårum *et al.*, dass die glykosidische Bindung während der säurekatalysierten hydrolytischen Depolymerisation an einer acetylierten Monomereinheit wesentlich schneller gespalten wird als an einer deacetylierten Einheit.<sup>[75]</sup> Die Depolymerisation kann allerdings auch durch Oxidationsmittel, Ultraschall und den Einsatz von Strahlung (UV, Gamma) erfolgen.<sup>[76-78]</sup> Eine Auswahl über mögliche Funktionalisierungen ist in **Tabelle 2-8** gegeben.

Tabelle 2-8: Ausgewählte Beispiele zur Modifizierung von Chitosan

Beschreibung	Struktur <sup>1</sup>	Literatur
Umsetzung von Chitosan mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von Schiff'schen Basen.		[79]
Reduktive <i>N</i> -Alkylierung. Zuerst wird Chitosan mit einer Carbonylverbindung umgesetzt und anschließend mit einem Reduktionsmittel wie NaBH <sub>4</sub> oder Na(CN)BH <sub>3</sub> reduziert.		[80-82]
<i>N</i> -Alkylierung durch Umsetzung mit substituierten Olefinen.		[83,84]
Carboxymethylierung von Chitosan durch Umsetzung von Chitosan mit Chloressigsäure. Hierbei kann je nach Reaktionsbedingungen auch <i>N</i> -Substitution auftreten.		[85-87]
Bildung von Amidien. Dies ist möglich durch die Umsetzung von Chitosan mit Carbonsäuren in Anwesenheit von EDC oder NHS. Auch die Umsetzung mit Lactonen führt zur Amidbildung. Die Umsetzung mit Säurechloriden und Anhydriden verläuft unselektiv.		[88]
Umsetzung mit Isocyanaten unter Bildung von Urethangruppen und Harnstoffderivaten.		[89]
<i>N</i> -Phthaloylierung von Chitosan mit Phtalsäureanhydrid.		[90,91]

<sup>1</sup> Zur besseren Übersichtlichkeit wurde in den Darstellung auf die *N*-acetylierten Monomere verzichtet. Die modifizierten Polymere beinhalten sowohl die acetylierten Einheiten, als auch noch unmodifizierte.

Des Weiteren besteht noch eine Vielzahl von Möglichkeiten der Modifizierung, wie etwa die Bildung von quartären Ammoniumsalzen, die Einführung verschiedener Schwefel- und Phosphor- oder Hydroxyalkylgruppen.<sup>[88,92–95]</sup> Eine weitere interessante Möglichkeit zur Modifizierung ist das Einführen von anderen Polymeren wie etwa PEG. Dies kann über Pfropfung von Polymeren, aber auch Ansätze wie ATRP, NMP sowie RAFT-Polymerisation geschehen.<sup>[92,96–101]</sup> Die jedoch wichtigste und wohl meist genutzte Modifizierung von Chitosan, ist das Vernetzen. Hierbei kommen bifunktionelle Reagenzien zum Einsatz, wie zum Beispiel Dialdehyde. Hier ist Glutaraldehyd der bekannteste Vertreter. Andere mögliche Crosslinker sind Diisocyanate, Dianhydride oder polyvalente Anionen, wobei das Chitosan ionisch vernetzt wird.<sup>[102–110]</sup> Neben der chemischen Modifizierung kann Chitosan auch physisch modifiziert werden. Da das Polymer im Wässrigen löslich ist, kann es auch einfach verarbeitet werden. Chitosan wurde in der Literatur bereits in vielen verschiedenen Formen beschrieben. Es kann in Form von Pulver, Flocken, Flakes, Fasern, Kugeln, hohlen Kugeln, hohlen Fasern, Membranen oder Nanopartikeln hergestellt werden.<sup>[53,57,79,111–115]</sup> Einige Formen sind in **Abbildung 2-9** gezeigt.

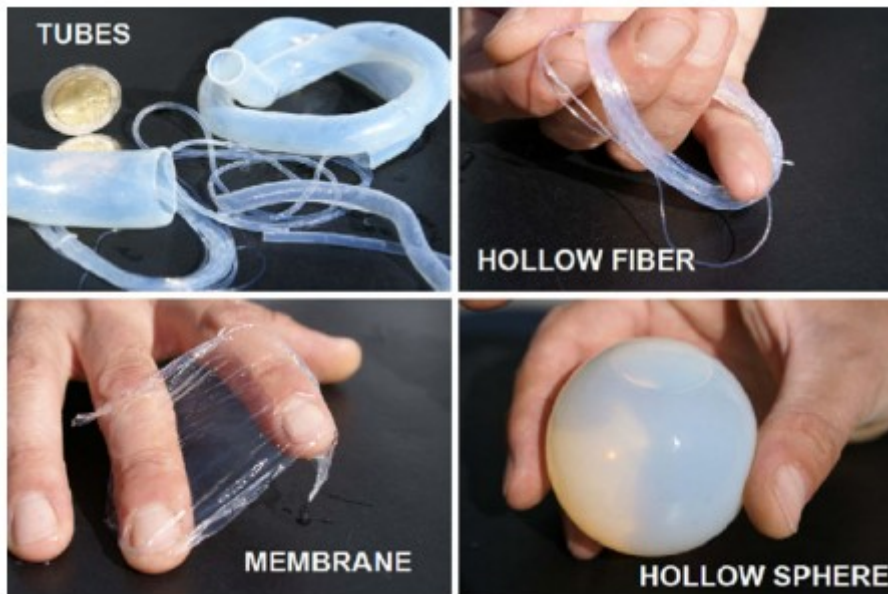


Abbildung 2-9: Übersicht über einige Formgebungsmöglichkeiten des Chitosans <sup>[115]</sup>

### 2.3.4. Mögliche Anwendungen von Chitosan und Chitosanderivaten

Wie in **Tabelle 2-7** aufgelistet, verfügt Chitosan über eine Reihe von interessanten Eigenschaften. Dem entsprechend ist auch die mögliche Anwendung des Polymers sehr breit. Durch seine biologischen Eigenschaften wurde Chitosan für den Pflanzenschutz wichtig.<sup>[116]</sup> Beispielsweise zeigte es gute Wirkung bei der Bekämpfung von Pilzen, Viren und Bakterien. In allen drei genannten Fällen konnte Chitosan verwendet werden, um das Wachstum des jeweiligen Schädlings zu vermindern. Derivate des Chitosans (*N*-Alkyl) wurden auch erfolgreich gegen Insekten eingesetzt. Da Chitosan für den Menschen unproblematisch ist, findet man es unter anderem auch in der Nahrungsmittelindustrie.<sup>[52]</sup> Interessanter ist hier allerdings der pharmazeutische sowie medizinische Einsatz des Polymers.<sup>[50,102,117,118]</sup> Auf Grund der Ungiftigkeit und der polykationischen Natur in Lösung eignet sich Chitosan auch als Transportmaterial für Medikamente verschiedenster Art. Hier können Proteine, Antibiotica und Antitumormittel als Beispiel genannt werden. Li *et al.* beschrieben beispielsweise auch, wie Zuckerderivate des Chitosans zum Fangen von Influenzaviren verwendet werden konnten.<sup>[119]</sup> Chitosan kann weiterhin als Bestandteil von Wundauflagen verwendet werden um Entzündungen schneller abklingen zu lassen oder einfach sterilisierend zu wirken. Andere Arbeiten zeigen auch den Einsatz von Chitosan als Bestandteil von Gewebe-Ersatzstoffen (Haut, Knochen etc.).<sup>[120-122]</sup> Auf Grund der hohen Anzahl von freien Aminogruppen zeigt das Chitosan eine hohe Affinität zu Metallionen. In der Literatur gibt es eine Fülle an Beispielen, wobei untersucht wurde, wie Metallionen (Pb, Hg, Cr(IV), Cu, Mo, V, Ag, Au, Pd, Cd, U usw.) an Chitosan und dessen Derivate gebunden werden und ob sich das Polymer zur Reinigung von Abwässern eignet.<sup>[59,60,104,123-130]</sup> Die Aminogruppen eignen sich nicht nur zum Komplexieren von Metallen, diese zeigen ebenfalls ein leicht basisches Verhalten. Dieser Umstand führte dazu, dass Chitosan selbst mehrfach als basischer Organokatalysator verwendet wurde. Untersucht wurden hierbei Kondensationsreaktionen wie die Aldol-Kondensation und die Knoevenagel-Reaktion. Ricci *et al.* untersuchten die Aldol-Reaktion zwischen *p*-Nitrobenzaldehyd und Cyclohexanon, wobei Chitosan-Aerogele und Hydrogele als Katalysatoren verwendet wurden.<sup>[131]</sup> Es wurde bei einer Reaktionszeit von 24-48 h Ausbeuten >75% gefunden. Interessanterweise zeigte das Chitosan ohne die Verwendung von Additiven eine recht hohe Stereoselektivität (ee=80-85%). Ähnliche Untersuchungen wurden von Sudheesh *et al.* durchgeführt.<sup>[132]</sup> Hierbei wurde jedoch Benzaldehyd mit Heptanal zur Reaktion gebracht, wobei sich Jasminaldehyd bildete. Allerdings wurde dabei zu einem hohen Maße auch die Selbstkondensation des Heptanals beobachtet.

Reddy *et al.* verwendeten Chitosan-Hydrogele ebenfalls für die Aldol-Reaktion, aber auch für die Knoevenagel-Reaktion.<sup>[133]</sup> Die Knoevenagel-Reaktion verlief in diesem Beispiel binnen Minuten unter quantitativen Umsätzen und sehr hohen Selektivitäten (100%, NMR basiert). In allen zu diesem Thema genannten Reaktionen wirkten Hydrogele als Katalysatoren. Dies ist entscheidend, da die genannten Reaktionen mit kommerziellem Chitosan (Pulver, Flocken) nicht funktionierten. Die Herstellung des Hydrogels ist entscheidend für die Aktivität des Katalysators. Die Arbeit von Reddy *et al.* zeigte ebenfalls, dass die Anzahl zugänglicher Aminogruppen stark von der verwendeten Form abhängt. Käufliches Chitosan besitzt hiernach nur ca. 2,5% frei zugängliche Aminogruppen, wohingegen die Hydrogele einen Wert von 55-65% aufweisen. In Hydrogelen liegt das Polymer kaum kristallin vor, wohingegen es im festen bzw. trockenen Zustand vermehrt kristalline Bereiche aufweist und dadurch auch eine geringere Oberfläche besitzt. Durch die geringere Oberfläche ist ein Großteil der Aminogruppen nicht zugänglich. Zum anderen wurde gefunden, dass diese im festen Zustand an Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Um das Hydrogel herzustellen, wird Chitosan einfach in einer Säure aufgelöst und in einer basischen Lösung ausgefällt. Hierbei ist es natürlich sehr wichtig, dass das gefällte Polymer gründlich gereinigt und neutralisiert wird. Kühbeck *et al.* zeigten in einer detaillierten Studie, dass die Hydrogele für die Aldol-Reaktion ungeeignet sind.<sup>[134]</sup> Es wurde gefunden, dass der eigentliche Katalysator restliche OH-Ionen aus der Fällung sind. Das neutrale Chitosan, welches bei einem pH-Wert von 6,6 ein *zeta*-Potential von Null zeigt und damit keine Ladungen mehr besitzt, zeigte jedoch gute katalytische Aktivitäten für die Knoevenagelreaktion als auch die Nitroaldol (Henry-)-Reaktion. Es zeigte sich also, dass das Syntheseprotokoll der Hydrogele einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität hat. Die Spanne der Einsatzmöglichkeiten des Chitosans als Organokatalysator wird durch die zahlreichen Modifizierungsmöglichkeiten noch erweitert. In Arbeiten von Sun *et al.* sowie Zhao *et al.* beispielsweise wurde Chitosan mit quarternisierten Stickstoffgruppen funktionalisiert und als Katalysator für die Cycloaddition von CO<sub>2</sub> an Epoxide verwendet, wobei das zugehörige Anion die Cyclisierung begünstigt.<sup>[135,136]</sup> Sun *et al.* verwendeten hierzu Imidazolium-basierte Ionische Flüssigkeiten, welche ans Chitosan angedockt wurden. Zhao *et al.* führten am Polymer ein organisches Ammoniumsalz ein. Beide Katalysatoren konnten erfolgreich für die beschriebene Cycloaddition verwendet werden, wobei vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden.

### 2.3.5. Chitosan als Trägermaterial für Katalysatoren

Auf Grund der hohen Affinität zu verschiedensten Metallionen werden Chitosan sowie die Modifikationen des Polymers vor allem als Trägermaterial für Katalysatoren verwendet. Es sind vielfältigste Anwendungen beschrieben. Im Folgenden soll der Einsatz von Chitosan als Trägermaterial an einigen Beispielen beschrieben werden. Hierbei werden Pd-katalysierte C-C-sowie C-N Kupplungen, Oxidationen und Hydrierungen näher betrachtet. Abschließend wird noch eine Übersicht über sonstige Einsatzmöglichkeiten gegeben.

#### 2.3.5.1. Pd-katalysierte Reaktionen

Chitosan findet als Trägermaterial häufig für Pd-katalysierte Reaktionen Verwendung. Diese sind im Detail die Suzuki- und Heck-Reaktionen. Es gibt allerdings auch Beispiele für Trost-, Sonogashira und Ullmann-Typ-Reaktionen. Hardy *et al.* verwendeten ein Chitosan, welches mit Pyridinliganden funktionalisiert und mit Pd(OAc)<sub>2</sub> beladen wurde.<sup>[137]</sup> Die Suzuki-Reaktion wurde hier in Xylol durchgeführt, wobei eine Reihe von Arylhalogeniden (I, Br, Cl) mit substituierten Phenylboronsäuren (-CH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OCH<sub>3</sub>) zur Reaktion gebracht wurden. Dabei wurden bei Verwendung von Iod- sowie Brom-Arylen moderate bis gute Ausbeuten und Selektivitäten gefunden. Bei Verwendung des Chloraryls konnten nur eine Ausbeute von 2% gefunden werden, was allerdings bei chlorhaltigen Substraten zu erwarten ist. Yi *et al.* verwendeten in ihren Experimenten zur Suzuki-Reaktion vernetztes Chitosan, welches vorher mit einem Pd(II)-Salz beladen wurde. Allerdings wurde dieses im Anschluss mit Hydrazin zu Pd(0) reduziert. Die Vernetzung erfolgte zum Einem mit Glutaraldehyd, zum anderen mit Diglycidyl-PEG. Beim letzteren wird also nicht nur vernetzt, sondern auch gleichzeitig ein weiteres Polymer eingeführt. Die Reaktion wurde in wässriger Suspension in einem Mikrowellgerät bei 150 °C durchgeführt. Die hohe Temperatur ermöglichte es, dass bereits nach 5 Minuten bereits 40-98% Ausbeute erhalten wurde, je nach Edukt und Katalysator. Es zeigte sich in dieser Arbeit, dass der PEG-vernetzte Träger, im Gegensatz zu dem Glutaraldehydvernetzten, ohne Phasentransferreagenzien wie etwa TBAB auskommt, da diese Funktion von den PEG-Gruppen übernommen wird. Dieser Katalysator zeigte darüber hinaus noch ein exzellentes Recyclingverhalten. Über 5 Einsätze zeigte dieser keinen Verlust an Aktivität. Ein ähnlicher Katalysator wurde von Sin *et al.* beschrieben, wobei hier das PEG nicht als eine verbindende Gruppe, sondern als Seitenkette eingeführt wurde.<sup>[101]</sup> Hier zeigte sich ebenfalls der unterstützende Einfluss der PEG-Gruppen, da auch hier ein Vergleich mit einem nicht modifizierten Katalysator gezogen wurde, welcher erst in Anwesenheit von TBAB hohe Ausbeuten erreichte.

Bei einem Substratscreening, zeigte sich auch hier, wie es zu erwarten ist, dass die Reaktivität für Iod-Aromaten am höchsten war, für Chloraromaten dagegen am niedrigsten. Im Gegensatz zum vorher genannten Beispiel, zeigte dieser Katalysator allerdings ein schlechteres Recyclingverhalten, da hier bei wiederholtem Einsatz die Ausbeuten von über 90% auf etwa 50% abfielen. Alesi *et al.* beschrieben in einer Veröffentlichung die Suzuki-Reaktion von Heteroaromaten (Thiophen). Hier wurde des Weiteren ein Vergleich zwischen dem chitosangetragenen (modifiziert mit Pyridingruppen) und einem silikatgetragenen Pd-Katalysator gezogen. Die Reaktion wurde mit verschiedenen Thiophenderivaten und Oligothiophenen untersucht wobei sich zeigte, dass beide Katalysatoren gute Ergebnisse brachten, der Chitosangetragenen Katalysator jedoch noch etwas besser ausbeuten lieferte. Leonhardt *et al.* untersuchten die Aktivität von chitosangetragenen Pd-Katalysatoren in der Suzuki-Reaktion in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode des Katalysators.<sup>[138]</sup> Hier wurde in Adsorptions- und Fällungskatalysatoren unterschieden. Bei Fällungskatalysatoren ist das immobilisierte Metall über das gesamte Katalysatorvolumen verteilt, bei Adsorptionkatalysatoren hingegen mehrheitlich an der Oberfläche zu finden. Es zeigte sich, dass die Adsorptionkatalysatoren höhere Ausbeuten des jeweiligen Produktes lieferten. In einem weiteren Vergleich zeigte sich dann erneut, dass der Adsorptionkatalysator, welcher aus nicht modifiziertem Chitosan bestand, ähnlich gute Ergebnisse erzielte wie modifizierte Chitosanträger. Die Arbeitsgruppe von Cravotto verwendete einen auf mit Hexamethylendiisocyanat (HMDI) vernetzten Chitosan getragerten Pd-Katalysator für die Untersuchung der Suzuki-Reaktion.<sup>[139,140]</sup> Der Katalysator wurde in einer Eintopfsynthese hergestellt, wobei eine Chitosanlösung mit einer PdCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt und anschließend sofort vernetzt wurde. Dieser Katalysator wurde erfolgreich für die Kupplung von *p*-Bromacetophenon und Phenylboronsäure unter verschiedenen Bedingungen eingesetzt. In einer späteren Arbeit wurde die Reaktion in einer Kugelmühle durchgeführt, wobei der gleiche Katalysator zum Einsatz kam. Hier zeigte sich, dass die mechanochemische Reaktionsführung zu sehr guten Ergebnissen führen kann. In diesen Versuchen konnten auch Cl-Aromaten, welche, wie bereits erwähnt, sehr unreaktiv in der Suzuki-Reaktion sind, mit guten Ausbeuten (36-99%) zur Reaktion gebracht werden. In weitere Beispiele zur Suzuki-Reaktion wurden z.B. Desoxychitosanderivate, sowie separate Liganden verwendet.<sup>[141,142]</sup> Eine weitere sehr bekannte Pd-katalysierte Reaktion ist die Heck-Reaktion. Auch hier sind einige Beispiele bekannt, in welchen chitosangetragene Katalysatoren verwendet wurden. Die Heck-Reaktion von Butylacrylat mit Halogonarylen wurde beispielsweise von Calò *et al.* untersucht.<sup>[143]</sup>



Die Reaktion wurde hierbei unter anderem in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Es wurden verschiedene Arylhalogenide zur Reaktion gebracht, wobei auch substituierte Chloraromaten Ausbeuten bis >90% erreichen. Auch das Recyclingverhalten der Katalysatoren unter diesen Bedingungen war ausgezeichnet. Erst nach 10 Reaktionszyklen nahm die Aktivität des Katalysators langsam ab. Cui *et al.* testeten 2 chitosangetragene Katalysatoren in der Heck-Reaktion.<sup>[144]</sup> Zum einen wurde hier ein mit Epichlorhydrin vernetztes Chitosan zum anderen ein mit Salicylaldehyd modifiziertes, vernetztes Chitosan als Trägermaterial verwendet. Beide Katalysatoren wurden mit PdCl<sub>2</sub> beladen. Untersucht wurde die Heck-Reaktion am Beispiel der Kupplung von Iodarylen mit Acrylsäure und Styrol. Hier wurde die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel (DMF) durchgeführt. Der Vergleich der Katalysatoren zeigte, dass Pd auf dem modifizierten Träger etwas aktiver ist als auf dem nur vernetzten Material. Auch führte die Modifizierung mit Salicylaldehyd zu einem wesentlich besseren Recyclingverhalten. Zhang *et al.* verwendeten einen vergleichsweise einfachen Träger. Hier wurde Chitosan nicht modifiziert oder vernetzt.<sup>[145]</sup> Das Chitosan wurde vor dem Einsatz jedoch in Form von 5-20 µm große Perlen gebracht, welche anschließend mit Pd beladen wurden. Der Katalysator zeigte gute Aktivitäten bei der Kupplung von verschiedenen Iod- sowie Bromaromaten mit Acrylsäure. Hierbei wurde gefunden, dass bromierte Aromaten wesentlich schlechter reagieren als iodierte Aromaten. In einer Arbeit von Li-Xia *et al.* wurde ein bimetallischer Katalysator verwendet.<sup>[146]</sup> Auf einem modifizierten Chitosanträger (Salicylaldehyd) wurden hier verschiedene Verhältnisse von Cobalt und Palladium aufgebracht. Die Reaktion wurde am Beispiel der Kupplung von Acrylamid und Halogenaromaten (I, Br, Cl) untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich die Anwesenheit von Cobalt unterstützend auf die Katalyse auswirkt. Mit steigendem Cobaltgehalt im Katalysator wurde zuerst eine steigende Aktivität gefunden und ab einem bestimmten Verhältnis wieder ein umgekehrter Trend. Die Untersuchung von verschiedenen Halogenaromaten zeigte, wie schon mehrfach erwähnt, dass Chloraromaten kaum reagieren und Iodaromaten sehr gut geeignete Edukte für die Heckreaktion darstellen. Die bereits für die Suzuki-Reaktion beschriebene Arbeit von Leonhardt *et al.* beschäftigte sich ebenfalls mit der Heck-Reaktion, wobei Styrol und Phenyljodid in einem Mikrowellengerät bei 150-190 °C zur Reaktion gebracht wurden.<sup>[138]</sup> Bedingt durch die hohe Reaktionstemperatur konnten hier hohe Umsätze innerhalb von 10-20 Minuten erzielt werden. Es zeigte sich hierbei, wie es bereits diskutiert wurde, dass der Adsorptionskatalysator wesentlich bessere Ergebnisse lieferte als der Fällungskatalysator.

Bradshaw *et al.* beschrieben in ihren Untersuchungen zur Heck-Reaktion einen sehr interessanten Syntheseweg zur Herstellung des Katalysators.<sup>[147]</sup> Hier wurde ein mit Glutaraldehyd vernetztes Chitosan durch das sogenannte Electrospinning in Form von sehr feinen Fasern gebracht. Diese wurden anschließend mit Pd beladen. Dieser Katalysator zeigte gute Aktivitäten in der Kupplung von Phenyljodid mit Butylacrylat. Allerdings wurde hier bei niedrigen Temperaturen (80 °C) gearbeitet, was eine Reaktionszeit von 16 h zur Folge hatte, um Umsätze >99% zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, dass der Katalysator dadurch ein gutes Recyclingverhalten aufwies. Zeng *et al.* verwendeten einen besonderen chitosangetragenen Katalysator für die Heck-Reaktion.<sup>[148]</sup> Hier wurde Chitosan aus einer Lösung heraus gemeinsam mit PEG in Kugelform ausgefällt. Anschließend wurde das PEG durch Extraktion mit heißen wässrigen Lösungsmitteln entfernt. Das Chitosan wurde darauf hin mit Glutaraldehyd vernetzt, um es zu stabilisieren und schlussendlich mit Pd(II)-Ionen beladen. Während der Untersuchung wurden einige iodierte Aromaten mit verschiedenen Acrylaten zur Reaktion gebracht, wobei innerhalb von 5 h Ausbeuten von 40->99% erreicht wurden. Weiterhin wurde gezeigt, dass der Katalysator auch geeignet ist, um die Heck-Reaktion in wässrigen Systemen zu katalysieren. Hier wurde allerdings CTAB zugesetzt und die Reaktionszeit auf 15 h erhöht. Die erreichten Ausbeuten betragen 60-80%. Interessanterweise eignete sich der hergestellte Katalysator auch für die Homokupplung von Phenyljodid (Ullmann-Typ-Reaktion) in welcher, während einer Reaktionszeit von 10-36 h, 50->99% Ausbeute des jeweiligen Biphenyls erhalten wurden. Für die Sonogashira-Reaktion unter Beteiligung von chitosangetragenen Katalysatoren ist bislang nur sehr wenig bekannt. Wie Leonhardt *et al.* zeigten, läuft die Sonogashira-Reaktion zwar ab, allerdings sind die Ergebnisse nur mäßig.<sup>[138,149]</sup> Ein Kupfer-Cokatalysator musste hierbei nicht verwendet werden, wobei vermutet wurde, dass Cu-Spuren in den verwendeten Chemikalien bereits ausreichten. Die Ausbeuten betragen hierbei 20-70%, wobei erhebliche Mengen Nebenprodukte gefunden wurden. Eine Methode zur katalytischen C-N-Kupplung stellt die Trost-Reaktion dar. Hierbei werden Olefine mit geeigneten Abgangsgruppen (z.B. Acetat, Carbonat) in der Allylposition mit Aminen substituiert. Quignard *et al.* untersuchten in diesem Zusammenhang die Reaktion von Morpholin und (Phenylallyl)ethylcarbonat. Der Katalysator war hierbei Pd(0) auf Chitosanpulver. Die Pd(0)-Spezies wurde dabei aus Pd(II)-Salzen und dem wasserlöslichen Phosphorliganden (Triphenylphosphan-trisulfonat-Natriumsalz) durch Reduktion hergestellt. Anschließend wurde diese Reaktionsmischung auf das Chitosan aufgebracht. Die Arbeitsgruppe um Dez untersuchte eine ähnliche Reaktion. Allerdings wurden hier keine Carbonate, sondern Acetate verwendet.<sup>[150-152]</sup>

Hier wurden allerdings Chitosankatalysatoren verwendet, welche mit ionischen Flüssigkeiten beschichtet wurden (SILP, SILC), in welcher das Palladium und eventuelle Liganden enthalten sind. Im Verlauf der genannten Arbeiten wurden hier verschiedene N-, C- und O-Nukleophile getestet, welche erfolgreich umgesetzt werden konnten.

### 2.3.5.2. Oxidationsreaktionen

Trotz der Empfindlichkeit von Biopolymeren gegenüber Oxidationsmitteln (wie etwa Wasserstoffperoxid) finden sich in der Literatur einige Beispiele, in denen Chitosan als Trägermaterial für Oxidationskatalysatoren eingesetzt wurde. Hierbei spielen typische Metalle wie etwa Cu, Co, Mn und Fe, aber auch Pd eine Rolle. Huang *et al.* stellten eine Reihe von Katalysatoren, basierend auf Komplexen aus Tetraphenylporphyrin (TPP) mit Mn, Fe und Co dar.<sup>[153–155]</sup> Die beschriebenen Co- und Mn-Katalysatoren wurden jeweils für die Oxidation von Toluol verwendet, wobei Luftsauerstoff als Oxidationsmittel diente. Die Reaktionen wurden bei erhöhten Temperaturen und Drücken durchgeführt. Allerdings konnte nach 4,5 h nur ein Umsatz von <10% gefunden. Als Produkte wurden Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure erhalten. Bei Verwendung des Mangankatalysators wurde gefunden, dass der chitosangetragene Katalysator aktiver ist als der reine Mn(TPP)-Komplex. Eine genauere Untersuchung der Wechselwirkungen wurde jedoch nicht durchgeführt. Der Chitosan/Fe(TPP)-Katalysator wurde für die Oxidation von Cyclohexan verwendet, wobei Cyclohexanon und Cyclohexanol als Produkte auftraten. Als Oxidationsmittel kam auch hier Luftsauerstoff zum Einsatz. Hierbei wurde auch untersucht, ob der Katalysator die gewählten Bedingungen übersteht, was bestätigt werden konnte. In einem anderen Beispiel von Giuseppe *et al.* wurde Chitosan (und auch Chitin) mit Methyloxorhenium beladen, welches wiederum als Katalysator für die Epoxidierung von Olefinen verwendet wurde.<sup>[156]</sup> Ähnliche Versuche wurden von Sorokin *et al.* durchgeführt, wobei hier  $\beta$ -Isophoron als Edukt gewählt wurde.<sup>[157]</sup> Als aktive Katalysatoren dienten hier ebenfalls Fe- und Co-Phthalocyaninkomplexe. Verglichen wurden auch verschiedene Chitosanderivate sowie Chitosan/SiO<sub>2</sub>-Materialien als Trägermaterialien für Methyltrioxorhenium. Als Oxidationsmittel diente das Wasserstoffperoxid/Harnstoffaddukt. Die hergestellten Katalysatoren zeigten teilweise große Unterschiede in den erzielten Umsätzen (5-98%) der getesteten Reaktionen, wobei in allen Fällen eine hohe Selektivität bezüglich des Epoxids ermittelt wurde. Interessanterweise zeigten hier die Chitinkatalysatoren bessere Ergebnisse als die Chitosangetragenen, was durch Wechselwirkungen der Amingruppen des Chitosan mit dem immobilisierten Katalysator begründet wurde. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die Reaktionszeit 36 h betrug.

Aussagen über die Wiederverwendbarkeit oder die Stabilität der Biopolymere gegenüber dem Oxidationsmittel wurden hier nicht gemacht. Hu *et al.* nutzten in ihren Arbeiten Co-Salen-Komplexe, welche auf ein mit Pyridingruppen modifiziertes Chitosan aufgebracht wurden.<sup>[158]</sup> Dieser Komplex ist in der Lage, Sauerstoff zu aktivieren und als Oxidationsmittel in katalytischen Reaktionen zu verwenden. Hier wurde dieses System verwendet um DOPA (Levodopa) zu oxidieren, wobei das benzoide System des Eduktes in ein chinoides überführt wurde. Ein vergleichbarer Katalysator wurde von Finashina *et al.* verwendet, um Catecholamine zu oxidieren, was eine ähnliche Reaktion darstellt.<sup>[159]</sup> Kramavera *et al.* untersuchten eine vergleichbare Reaktion, wobei hier ein Cu/Chitosan-Katalysator verwendet wurde um Hydrochinon zu oxidieren.<sup>[160-162]</sup> Interessanterweise zeigte ein Vergleich mit einem homogenen Cu-Katalysator, dass dieser die Reaktion nicht katalysiert. Es wurde gefunden, dass homogene Kupferkatalysatoren stabile Komplexe mit den Edukten und Produkten bilden, was den Katalysator deaktiviert. Wird Kupfer auf Chitosan immobilisiert, so wird diese Reaktion unterbunden, und der Katalysator bleibt aktiv. Dies geschieht durch eine Stabilisierung des Cu(II)-Zustandes durch das Chitosan, wie in ESR-Experimenten gefunden wurde. In einer weiteren Arbeit wurden auch verschiedenste modifiziert Chitosansupporte hinsichtlich ihrer Aktivität untersucht. Guibal *et al.* immobilisierten Cu(II)-Ionen auf Chitosanflakes, welche ebenfalls als Katalysator genutzt werden konnten, um Hydrochinon zu oxidieren.<sup>[163]</sup> In späteren Arbeiten von Kramavera *et al.* wurden Palladiumkatalysatoren untersucht.<sup>[164,165]</sup> Hierbei wurden zuerst detaillierte Strukturuntersuchungen via EXAFS unternommen. Es wurde gefunden, dass die Koordination des Palladiums durch die Herstellungsmethode (Adsorption oder Fällung) einen Einfluss auf die spätere Komplexstruktur hat. In Oxidationsversuchen, bei welchen Olefine zu Carbonylen umgesetzt wurden, zeigte sich dann schließlich, dass die Katalysatoren, welche über die Fällungsrouten hergestellt wurden, keine Aktivität aufwiesen. Pd/Chitosan-Katalysatoren, welche durch die Adsorptionsmethode erzeugt wurden, konnten hingegen erfolgreich für die genannte Oxidationsreaktion verwendet werden. Als Oxidationsmittel wurde hierbei Wasserstoffperoxid verwendet, was wiederum die Frage aufwirft, ob der Support diese Bedingungen unbeschadet übersteht. Chang *et al.* untersuchten die Oxidation von Cyclohexen, wobei eine Kupferkatalysator auf modifiziertem Chitosan (Salicylaldehyd, Nitrobenzaldehyd) verwendet wurde.<sup>[166]</sup> Als Oxidationsmittel diente hierbei Sauerstoff. Nach 7 h bei leicht erhöhter Temperatur wurde für den mit Salicylaldehyd modifizierten Träger ein Umsatz von ca. 30% gefunden. Wurde jedoch *m*-Nitrobenzaldehyd zur Modifizierung verwendet, so stieg der Umsatz unter gleichen Bedingungen auf 80% an.

Als Produkte wurden jeweils Cyclohexenol, Cyclohexanon und Cyclohexenylhydroperoxid gefunden, wobei das Hydroperoxid bevorzugt gebildet wurde. Tong *et al.* untersuchten die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon, wobei Pd- sowie Co-Katalysatoren auf Chitosanderivaten verwendet wurden.<sup>[167]</sup> Auch hier wurde Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Erstaunlicherweise zeigten hier die Co-Katalysatoren bessere Ergebnisse (Umsatz sowie Selektivität) im Vergleich zum Pd-Katalysator. Ebenfalls wurde gefunden, dass die immobilisierten Katalysatoren jeweils bessere Ergebnisse lieferten, als die korrespondierenden homogenen Katalysatoren. Ein Katalysator zur Oxidation von Cyclooctan wurde von Pamin *et al.* beschrieben.<sup>[168]</sup> Hier wurden Co-Salze von Heteropolysäuren mit Chitosan vermischt, welche sich dann, bedingt durch ionische Wechselwirkungen, zum fertigen Katalysator umsetzten und aus der Reaktionslösung ausfielen. Die Ausbeuten der Oxidationsprodukte lagen jedoch nur um 10%. Ein Einfluss des Supportes auf die Aktivität wurde nicht gefunden, wie Vergleiche mit dem jeweils homogen katalysierten Reaktionen zeigten. Castro *et al.* studierten den Abbau von Phenol mit verschiedenen polymergetragenen Cu-Katalysatoren, unter anderem auch Chitosan.<sup>[169]</sup> Als Oxidationsmittel wurde Luft verwendet, wobei unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine Umsätze von Phenol gefunden wurden. Die Reaktion konnte mit anderen Katalysatoren und Wasserstoffperoxid durchgeführt werden, wobei der Chitosan-Katalysator nicht verwendet wurde, da sich zeigte, dass dieser zerstört wurde. MacLeod *et al.* stellten einen chitosangetragenen Jacobsen-Katalysator her.<sup>[170]</sup> Hierzu wurde der käufliche Jacobsen-Katalysator mit Chitosanlösung vermischt und anschließend ausgefällt. Dieser wurde verwendet um Cycloocten und Styrol mit organischen Peroxiden sowie Peroxycarbonsäuren zu epoxidieren. Unter Verwendung der Peroxycarbonsäure wurde eine Recyclinguntersuchung durchgeführt, wobei der Katalysator über 5 Einsätze hinweg vergleichbare Ergebnisse lieferte. Epoxidationen wurden auch von Yamada und Meade untersucht, wobei hier allylische Alkohole als Edukte dienten.<sup>[103]</sup> Als Katalysator wurde hierzu ein mit Heteropolysäuren (ionisch) vernetztes Chitosan verwendet. Als Oxidationsmittel diente Wasserstoffperoxid. Für einfache Edukte konnten innerhalb von 1-6 h bis zu 99% des gewünschten Epoxids erhalten werden. Es zeigte sich jeweils, dass das Chitosan hierbei keinen Einfluss auf die Aktivität nimmt, wie vergleichende Reaktionen zeigten, bei denen die nicht immobilisierte Heteropolysäure als Katalysator diente. Über die chemische Stabilität dieses Systems wurde jedoch keine Aussage gemacht. Lee und Lee nutzten einen vernetzten Fe/Chitosankatalysator für die Fenton-Reaktion, bei welcher Trichlorethen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel abgebaut wurde.<sup>[171]</sup>

Es zeigte sich, dass der hergestellte Katalysator wesentlich bessere Ergebnisse bei neutralem pH-Wert liefert als mit der klassischen Fenton-Reaktion bei gleichen Bedingungen. Jedoch wurden auch hier keine Angaben zur chemischen Stabilität des Katalysators gemacht. Ein weiteres Beispiel für Oxidationen mit chitosangetragenen Katalysatoren lieferten Murugados und Sakurai.<sup>[172]</sup> Hier wurden Au- bzw. Au/Pt und Au/Pd-Partikel auf Chitosan immobilisiert. Chitosan wurde hierzu mit den jeweiligen Salzen der Metalle beladen und mit Natriumborhydrid reduziert. Diese Katalysatoren wurden verwendet, um Alkohole unter aeroben Bedingungen zu Aldehyden und Carbonsäuren zu oxidieren. Als Modellverbindungen wurden hierzu verschieden substituierte Benzylalkohole herangezogen. Die gewünschten Produkte konnten dazu unter Verwendung des Au/Chitosankatalysators (Reaktionszeit 1,5-30 h) mit Ausbeuten von 85-99% erhalten werden. Es zeigte sich, dass die Art der Substitution des Benzylalkohols einen entscheidenden Einfluss auf das Produkt hat. Wurde zum Beispiel Benzylalkohol verwendet, so wurde ausschließlich die Carbonsäure gefunden. Bei Verwendung von *p*-Hydroxy-Benzylalkohol wurde hingegen nur der Aldehyd erhalten. Der Einsatz der oben genannten bimetallicen Katalysatoren zeigte, dass die Aktivität hier je nach Edukt variiert. Diese Beispiele lassen erkennen, dass Chitosan durchaus auch als Trägermaterial für Oxidationsreaktionen geeignet ist. Hierzu sollte man allerdings bedenken, dass Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid meist zu aggressiv sind und das Polymer zerstören können. Bei Oxidationen ist man auf die Verwendung von milden Oxidationsmitteln wie Luft bzw. Sauerstoff angewiesen.

### 2.3.5.3. Hydrierungen

Hydrierungen von C-C-Mehrfachbindungen und funktionellen Gruppen, wie z.B. Carbonyl- und Nitroverbindungen, stellen eine weitere Klasse von wichtigen Reaktionen dar. Auch hier sind in der Literatur bereits einige Beispiele bekannt, bei welchen Chitosan und dessen Derivate als Katalysatoren zum Einsatz kamen. Mehrheitlich werden hierbei Edelmetalle (Au, Pd, Pt, Ag, Rh) als aktive Katalysatoren verwendet. Auch Beispiele mit unedlen Metallen wie Cu, Ni und Zn sind beschrieben. Jin *et al.* verwendeten einen silikatischen Grundträger auf welchen Chitosan zusammen mit anderen Polymeren (Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure) durch Fällung aufgebracht wurde.<sup>[173]</sup> Diese Materialien wurden mit PdCl<sub>2</sub> beladen und in Ethanol gekocht. Entscheidend ist hierbei, dass das immobilisierte Palladium durch das Kochen in Ethanol zu Pd(0) reduziert wird. Diese Katalysatoren wurden anschließend für die Hydrierung von Acrylsäure und Nitrobenzol verwendet, wobei sich zeigte, dass die Art des zugesetzten Polymers (PAA und PMAA) kaum einen Einfluss haben. Die Reaktionen konnten in etwa 1 h quantitativ durchgeführt werden.

Allerdings wurde hier eine ziemlich hohe Katalysatormenge verwendet (200 mol% Pd). Ein Katalysator ähnlicher Art wurde von Tang *et al.* verwendet, um Phenol zu Cyclohexanon zu hydrieren, wobei in diesem Beispiel nur Chitosan auf Silikatpartikel aufgebracht wurde.<sup>[174]</sup> Entscheidend ist hier, dass zuerst 2 Doppelbindungen des aromatischen Systems hydriert werden. Das verbleibende Enol, ist nun mehr das Tautomer des gewünschten Produktes Cyclohexanon. Innerhalb von 24 h konnten somit zwischen 32 und 83% Cyclohexanon erzeugt werden. Es zeigte sich, dass das N/Pd-Verhältnis (Amingruppen des Chitosans) einen Einfluss auf die Ausbeute hat. Optimale Bedingungen wurden hier für ein N/Pd-Verhältnis von 8, einer Temperatur von 70 °C und 1 bar Wasserstoffdruck gefunden. Erstaunlicherweise führte ein Katalysator mit einem N/Pd-Verhältnis von 4 unter gleichen Bedingungen nur zu 32% Ausbeute. Eine Begründung für diesen Befund fehlt allerdings. Han *et al.* verwendeten ebenso Silika/Chitosan-Partikel für ihre Untersuchungen, wobei hier Metalle wie Ni, Cr, Cu, Co, Fe und Zn zum Einsatz kamen.<sup>[175]</sup> Als Testreaktion wurde hier die Hydrierung von Nitrobenzol verwendet. Alle Katalysatoren, mit Ausnahme von Cr und Fe, zeigten eine gewisse Aktivität. Nach 3 h wurden jedoch mit den monometallischen Katalysatoren nur Ausbeuten <10% erhalten. Wurden jedoch bimetallische Systeme verwendet, wie Cu-Cr und Cu-Zn, so stieg die Ausbeute auf 60 bis 99% an. In einem Substratscreening zeigte sich, dass diese Katalysatoren auch für andere Nitroverbindungen gut geeignet sind. Die Silika/Chitosan Katalysatoren wurden von Yin *et al.* verwendet, um Ketone zu hydrieren.<sup>[176]</sup> Hier diente das Chitosan jedoch nicht nur als Sorbens für Metallionen (hier Pd) sondern gleichzeitig wurde hier untersucht, ob Chitosan die Stereoselektivität der Hydrierung beeinflusst. Als Edukte dienten prochirale Verbindungen wie Acetophenon und Propiophenon. Die Reaktion wurde bei 30 °C bei einem Druck von 1 bar durchgeführt (8 h). Wieder abhängig vom N/Pd-Verhältnis wurden absolute Ausbeuten von bis zu 74% für Acetophenon erhalten. Für die optische Ausbeute konnten Werte bis zu 90% erhalten werden. Allerdings beeinflusst das N/Pd-Verhältnis auch diesen Wert, leider in umgekehrter Weise. Wurden aliphatische (prochirale) Ketone verwendet, konnte die Ausbeute auf >99% (100% optische Ausbeute) gesteigert werden. Es zeigte sich hier deutlich, dass Chitosan als Support auch für asymmetrische Hydrierungen verwendet werden kann. Asymmetrische Hydrierungen sind auch mit chitingetragenen Katalysatoren bekannt.<sup>[177]</sup> Wei *et al.* untersuchten ähnliche Reaktionen unter Verwendung von Platin auf Chitin/SiO<sub>2</sub>, wobei allerdings weniger gute Ergebnisse gefunden wurden.<sup>[178]</sup> Zhuo *et al.* beschrieben den Einsatz von MgO und SiO<sub>2</sub> beschichtet mit Chitosan zur asymmetrischen Hydrierung. Hierbei wurden zum einen Rh- zum anderen FeNi-Katalysatoren verwendet.<sup>[179,180]</sup>

Somit konnten enantioselektiv Ketone und Diketone hydriert werden. Ein aufwendiges Chitosanderivat (*N*-(*N'*,*N'*-Dimethylaminoethyl), *O*-Hydroxypropyl) wurde von Zhu *et al.* verwendet, um Rh<sub>6</sub>-Cluster zu immobilisieren.<sup>[181]</sup> Unter Verwendung von CO/H<sub>2</sub>O wurden mit diesen Systemen Nitrobenzol sowie Benzaldehyd zu Anilin und Benzylalkohol reduziert. Eine Arbeit von Adlim *et al.* beschreibt die Herstellung von Pd- und Pt-Nanopartikeln auf Chitosan.<sup>[182]</sup> Wie bereits erwähnt, genügt das Kochen von Pd(II)-Komplexen in Ethanol, um Pd(0) zu erzeugen. In dieser Arbeit wurden andere Reduktionmethoden bzw. andere Reduktionsmittel untersucht. Zum Einsatz kamen hier Methanol, Natriumborhydrid und Hydrazin. Es zeigte sich, dass die Reduktion in Alkoholen zu relativ großen Pd-Partikeln führt (3-8 nm). Die Reduktion mit Natriumborhydrid lieferte hingegen sehr viel kleinere Partikel (1-3 nm). Die Verwendung von Hydrazin führte zu Partikeln mit einer Größe von 4-39 nm, wobei sich auch Aggregate bildeten. Das Reduktionsmittel hat also nicht nur einen Einfluss auf die Größe der resultierenden Metallpartikeln, sondern auch auf die Größenverteilung. Natriumborhydrid lieferte hier sehr kleine und eng verteilte Partikelgrößen, wohingegen Hydrazin zu einer sehr großen Verteilung führte. Die so gewonnen Katalysatoren wurden in der Hydrierung von Octen und Cycloocten verglichen. Hierbei stellte sich heraus, dass die mit Natriumborhydrid erzeugten Pd-Partikel die höchste Aktivität aufwiesen. Die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen wurde von Zhai *et al.* untersucht, wobei eine Chitosanmembran mit Pt-Nanopartikeln verwendet wurde, und Wasserstoff als Reduktionsmittel diente.<sup>[183]</sup> Die verwendeten Reaktionsbedingungen führten jedoch zu einem max. Benzolumsatz von 1%, wobei die Selektivität bezüglich Cyclohexenon bei 85% lag. Dabbawala *et al.* untersuchte die Hydrierung von Styroloxid zu Phenylethanol, wobei hier Pd(0) auf Chitosan als Katalysator verwendet wurde.<sup>[184]</sup> Allerdings wurde das Chitosan vor der Beladung noch mit einem Aminolinker funktionalisiert. Es zeigte sich, dass die hergestellten Katalysatoren eine sehr hohe Selektivität bezüglich der Bildung von 2-Phenylethanol zeigten. Nebenprodukte waren hierbei Phenylacetaldehyd, 1-Phenylethanol und Ethylbenzol. Diese traten allerdings nur in geringen Mengen auf. Die asymmetrische Hydrierung wurde auch von Sun *et al.* beschrieben, wobei nicht Wasserstoff verwendet wurde, sondern Formiate, welche als H-Donoren dienen.<sup>[185]</sup> Als Katalysator fand hierbei das bereits mehrfach verwendete Pd/Chitosan/SiO<sub>2</sub> System Anwendung. Die Hydrierung wurde mit verschiedenen Formiaten (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup>) untersucht. Allerdings wurden nach 24-70 h nur Ausbeuten <1% erhalten, wobei der Enantiomerenüberschuß max. 60% betrug. Die vorher beschriebenen Methoden, bei welchen Wasserstoff verwendet wurde sind hier klar überlegen.



Ein anderes mögliches Reduktionsmittel ist Natriumborhydrid. Hierfür sind einige Beispiele bekannt, wobei meist auf die Reduktion von *p*-Nitrophenol zurückgegriffen wird. Hierfür eignen sich vor allem Metalle wie Pd, Pt, Au und Ag.<sup>[86,87,186–188]</sup> Die Gruppe um Guibal lieferte zu diesem Thema ebenfalls einige Beiträge. Untersucht wurde die Hydrierung von Nitroverbindungen mit verschiedenen Reduktionsmitteln und die Dehalogenierung von Chloraromaten.<sup>[189–192]</sup> In weiteren Arbeiten dieser Gruppe wurde das Chitosan zu hohlen Fasern geformt, welche anschließend mit Pd beladen wurden. Durch diese Fasern wurde das Edukt geleitet, während Wasserstoff oder auch eine Formiatlösung von außen durch die Chitosanschicht diffundierten.<sup>[193,194]</sup>

#### **2.3.5.4. Sonstige katalytische Reaktionen**

Chitosangetragene Katalysatoren wurden darüber hinaus noch in einer Reihe weiteren katalytischen Reaktionen verwendet. Als Beispiel seien hier die Azid-Alkin-Cycloadditionen und photochemische Reaktionen genannt. Eine Übersicht ist in **Tabelle 2-9** aufgelistet.

Tabelle 2-9: Übersicht über weitere, mögliche Anwendungen von Chitosan als Träger von Katalysatoren

Beschreibung der Reaktion	Katalysator	Literatur
Herstellung von Biodiesel aus Sojaöl und Methanol	Es wurden zwei Katalysatoren verwendet. Zum einen Cu(II) zum anderen Co(II) auf Chitosan.	[128]
Hydrolyse von Bis(4-nitriphenyl)phosphat	<i>N</i> -Cetyl- <i>O</i> -Sulfat-Chitosan, beladen mit Cu(II)	[95]
Aldol- sowie Nitroaldolreaktion	Hybridkatalysator aus Chitosan mit Ti-, Zr-, Si- oder Sn-Oxiden (basisch/Lewis sauer)	[195,196]
[3+2]-Cycloaddition von Aziden und Alkinen	funktionalisiertes/vernetztes Chitosan mit Cu(I)	[197]
Hydroaminierung von Alkinen mit Aminen	Goldnanopartikel auf einem Chitosan/SiO <sub>2</sub> Hybridmaterial	[198]
Herstellung von Biodiesel aus Sojaöl und Methanol	Calciumoxid auf Chitosan	[199]
Abbau von Methylorange durch Photokatalyse	Chitosanmembranen mit Cu <sub>2</sub> O.	[200]
Photoxidation von Perylen	<i>N</i> -Naphthaloyl-Chitosan als Photosensibilisator	[201]
photokatalytischer Abbau von Congorot	Chitosan/nano-CdS welches durch Fällung des CdS auf Chitosan hergestellt wurde	[202]
photokatalytischer Abbau von Indigokarmin	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf Chitosan	[203]
Hydroformylierung von Olefinen mit CO und H <sub>2</sub>	Chitosan mit Pyridyl- oder Phosphorliganden, beladen mit Rh(CO)Cl	[204]
Co-katalysierte Polymerisation von Vinylmonomeren	Chitosan beladen mit Co(II)	[205]
Synthese von Monoglyceriden aus Carbonsäuren und Epoxiden	<i>sc</i> CO <sub>2</sub> getrocknetes Chitosan und Chitosan/SiO <sub>2</sub>	[206,207]
[3+2]-Cycloaddition von Aziden und Alkinen	HMDI-vernetztes Chitosan, beladen mit Cu(I)	[139]
C-C-Kupplung von Phenolen zu Biphenolen mit Iod	Chitosan mit Silbernanopartikeln	[208]
Alkin/Aryl-Kupplung	Goldnanopartikel auf Chitosan	[209]

## 2.4. Einsatz von Mikrowellen in der Chemie

Mikrowellengeräte sind längst nicht mehr auf häusliche Anwendungen beschränkt. Seit den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts hielten Mikrowellengeräte auch in der chemischen Synthese Einzug. Von da an wurden Mikrowellen immer stärker für chemische Synthesen eingesetzt und es kam im Folgenden auch zu technischen Weiterentwicklungen, um den Anforderungen gerecht zu werden.<sup>[210,211]</sup>

### 2.4.1. Theorie des Mikrowellenheizens

Mikrowellen sind Teil des elektromagnetischen Spektrums, wobei es sich um Frequenzen von 300 MHz bis 300 GHz handelt (**Abbildung 2-10**).

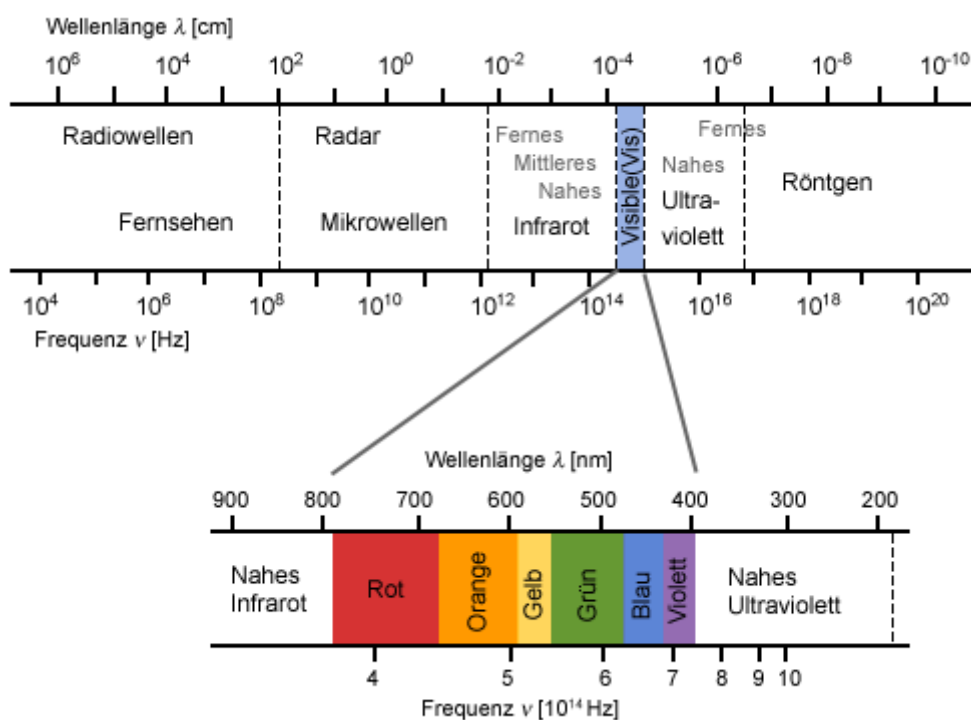


Abbildung 2-10: Das elektromagnetische Spektrum<sup>[212]</sup>

Die Wellenlängen dieser Strahlung liegen demnach im Bereich von 1 mm bis 1 m. In Haushaltgeräten und auch in den meisten Geräten für chemische Anwendungen findet jedoch eine feste Frequenz von 2,45 GHz Anwendung. Das Heizen mit Mikrowellen bzw. das dielektrische Heizen (genauer dielektromagnetisches Heizen) beruht auf der Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit einem Dipol. Es ist von daher notwendig, dass polare Stoffe verwendet werden, um mit Mikrowellen effektiv zu heizen.

Die verwendeten Stoffe sollten demnach ein permanentes bzw. auch induziertes Dipolmoment haben, welches durch die Dielektrizitätskonstante beschrieben werden kann.<sup>[213,214]</sup> Bedingt durch die elektromagnetische Strahlung beginnen polare Moleküle in diesem Feld zu rotieren. Bei niedrigen Frequenzen (~1 MHz) können kleine Moleküle der Feldoszillation leicht folgen, in dem sich die Pole immer wieder nach dem Feld ausrichten. Wird die Frequenz der Mikrowellenstrahlung jedoch erhöht (100 GHz), so können auch sehr kleine Moleküle dem schnellen Wechsel des Feldes nicht mehr folgen. Im Idealfall sind die Schwingung der Strahlung und die Rotation des Moleküls genau 90° phasenverschoben, wobei die gesamte vom Molekül aufgenommene Energie für die Rotation genutzt wird. Wird die Frequenz soweit erhöht, dass das Molekül dem Feld nicht mehr folgen kann, so tritt eine Phasenverschiebung ( $\delta$ , Verlustwinkel) vom Idealfall (90°) auf. Das Molekül kann die aufgenommene Energie nicht mehr komplett für die Rotation nutzen. Diese ungenutzte Energie wird letztendlich in Wärme umgewandelt. Aufgrund dieser Effekte wird die relative Permittivität zu einer komplexen Größe.

$$\epsilon = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$$

Hier ist  $\epsilon'$  die Dielektrizitätskonstante und  $\epsilon''$  der Verlustfaktor. Beide Werte können nun verwendet werden, um den Verlusttangens zu ermitteln.

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Somit erhält man eine Zahl, welche geeignet ist, um das Heizverhalten von Stoffen im Mikrowellenfeld zu bewerten. Einige Werte sind in **Tabelle 2-10** zusammengestellt.

**Tabelle 2-10: Auflistung einiger Werte der Dielektrizitätskonstante und  $\tan(\delta)$  einiger Verbindungen** <sup>[210]</sup>

Verbindung	Dielektrizitätskonstante $\epsilon_s$	Verlusttangens ( $\tan(\delta)$ )
Essigsäure	6,1	0,091
Ethylacetat	6,2	0,174
THF	7,6	0,059
Dichlormethan	9,1	0,047
Aceton	20,6	0,042
Ethanol	24,6	0,054
Methanol	32,7	0,941
Acetonitril	36	0,659
DMF	36,7	0,062
DMSO	47	0,161
Wasser	60,4	0,123

Man sollte allerdings beachten, dass diese Werte lediglich beschreiben, wie gut die aufgenommene Energie in Wärme umgewandelt wird, nicht wie viel Energie überhaupt aufgenommen wird. Ein direkter Vergleich von Stoffen sollte daher bei Kenntnis der Dielektrizitätskonstante erfolgen.<sup>[210]</sup>

### 2.4.2. Mikrowellen- vs. Klassische Heizmethoden

Das Heizen mit Mikrowellenstrahlung unterscheidet sich teilweise erheblich vom konventionellen Heizen mit beispielsweise Ölbädern.<sup>[210,215]</sup> Hier treten eine Reihe von Phänomenen zu Tage. Der wohl wichtigste Unterschied zwischen Mikrowellen und Ölbädern ist das Heizprofil (**Abbildung 2-11**).

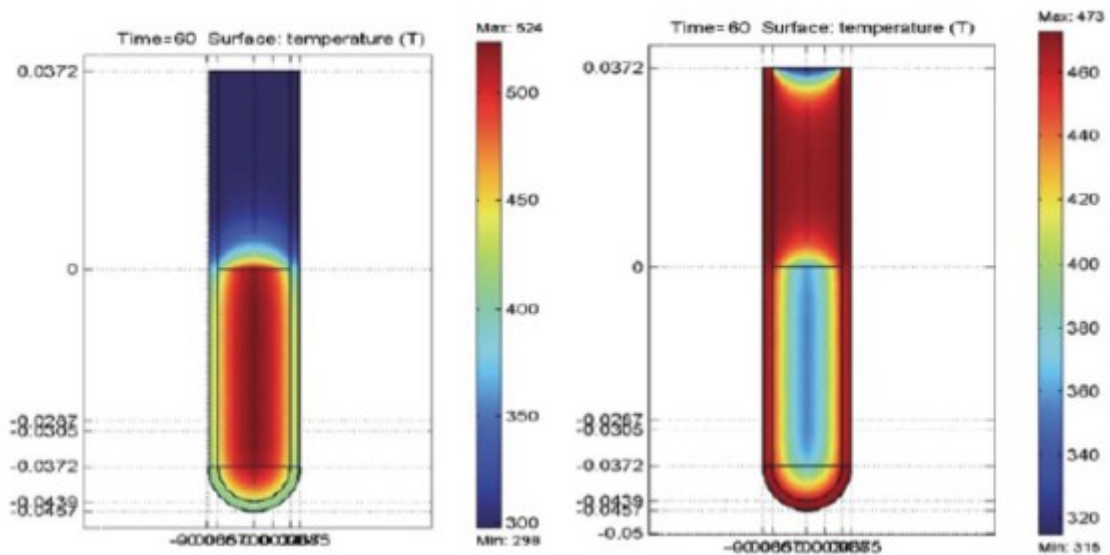


Abbildung 2-11: Wärmeprofil zweier Proben, welche im Ölbad (rechts) und in einem Mikrowellengerät (links) erwärmt wurden<sup>[215]</sup>

Während bei Verwendung von klassischen Wärmequellen zuerst das Reaktionsgefäß erwärmt wird und erst anschließend die Probe, so wird diese bei der Verwendung von Mikrowellen direkt erwärmt (sofern die Probe sowie das Reaktormaterial mikrowelleneeignet sind), wobei sich die gezeigten Temperaturprofile ergeben. Da die Reaktorwand bei der Verwendung von Mikrowellen kalt bleibt, können somit Nebenreaktionen (Wand-Effekte) unterdrückt werden. Außerdem wird die Energie direkt eingetragen, was eine höhere Energieeffizienz darstellt. Dieses inverse Temperaturprofil bedingt einen weiteren Effekt, das Überhitzen von Stoffen bei Normaldruck. In Mikrowellen konnten einige Stoffe bei Normaldruck weit über ihren gewöhnlichen Siedepunkt erhitzt werden (**Abbildung 2-12**).

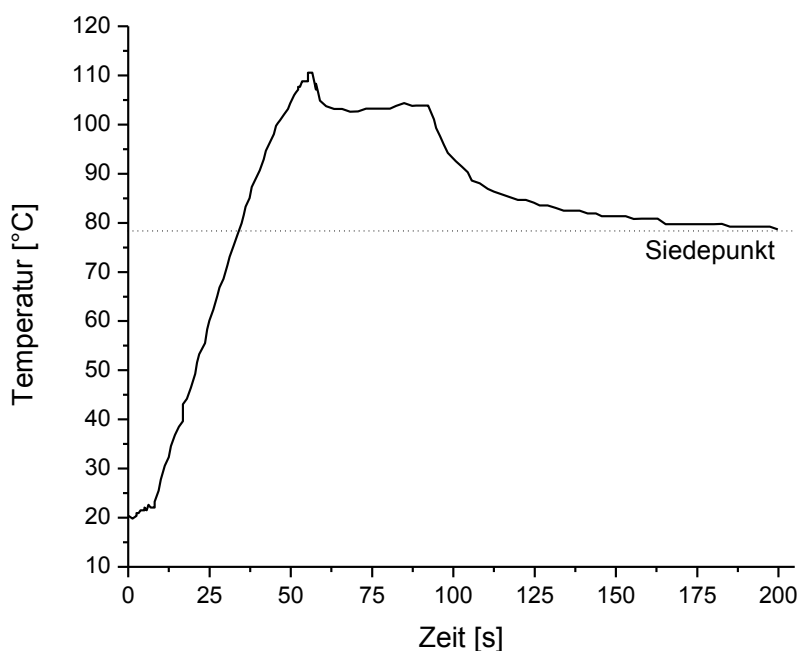


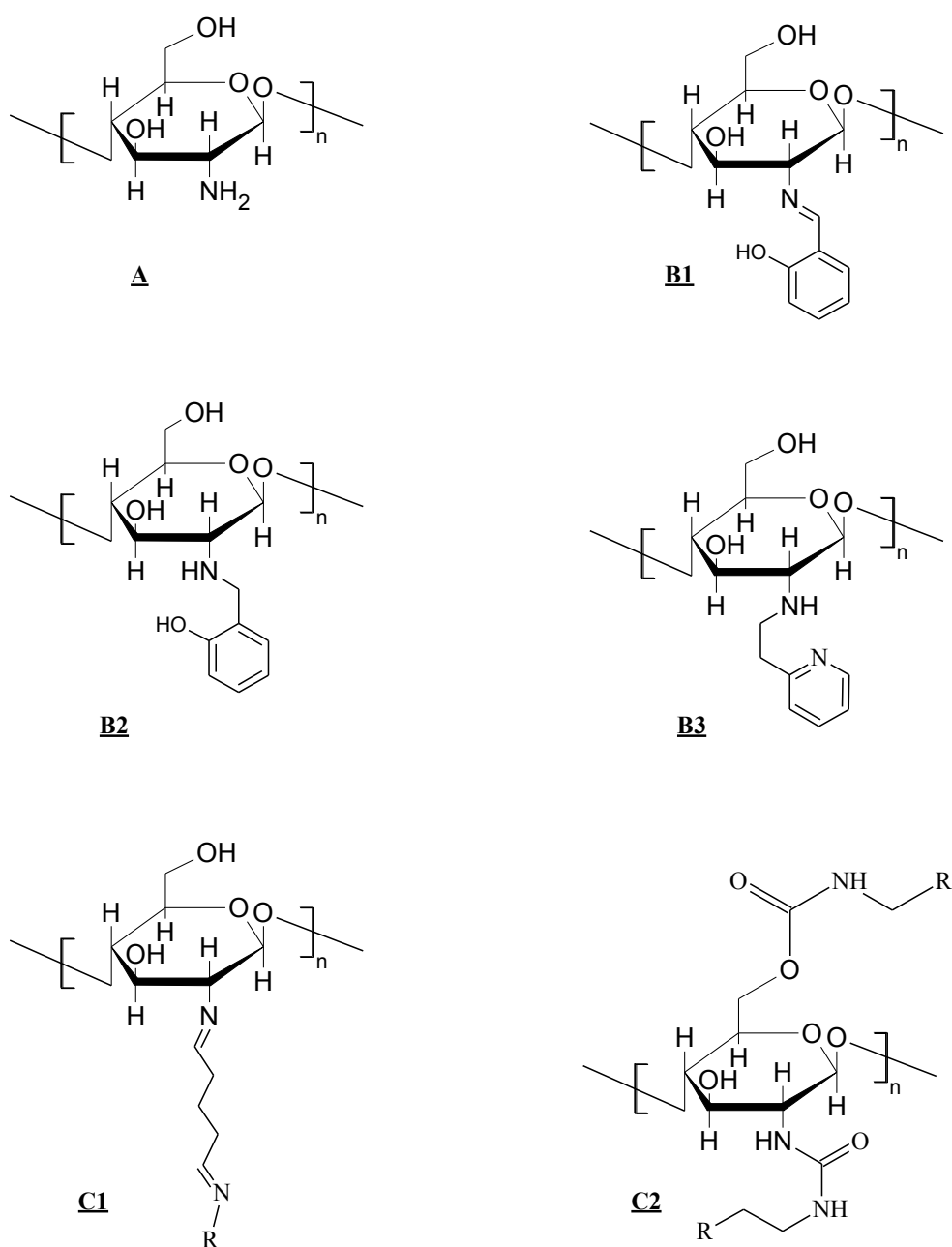
Abbildung 2-12: Überhitzung von Ethanol in einer Mikrowelle bei Normaldruck <sup>[216]</sup>

Moderne Mikrowellengeräte können bei höheren Drücken betrieben werden, wodurch dieser Umstand nicht von zu großer Bedeutung ist. Ein weiterer Vorteil des direkten Energieeintrages durch Mikrowellenstrahlung ist, dass man selektiv erwärmen kann, da das Heizverhalten stark von den Eigenschaften der verwendeten Stoffe abhängt. Strauss *et al.* beispielsweise beschreiben die Hoffmann-Eliminierung in einem Mikrowellengerät.<sup>[217]</sup> Die Reaktion wurde dabei in einem 2-phasigen System (Wasser/Chloroform) durchgeführt. Durch die Mikrowellenstrahlung wurde hauptsächlich die wässrige Phase erwärmt, während die organische Phase vergleichsweise kalt blieb. Die Reaktion fand hierbei in der wässrigen Phase statt und das hydrophobe Produkt reicherte sich in der organischen Phase an. Dadurch wurde das Produkt vor den hohen Temperaturen geschützt, und es wurde keine Zersetzung oder Polymerisation beobachtet. Ein anderes Phänomen sind die sogenannten Hot-Spots. Bei der Verwendung von Mikrowellen können in der Probe kleine Bereiche entstehen, welche weit über die gewünschte Temperatur hinaus erhitzt werden. Für manche Reaktionen wird dabei eine immense Beschleunigung der Reaktion beobachtet, es kann aber auch zu unkontrollierten Nebenreaktionen oder gar zur Zerstörung der Reaktanden kommen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

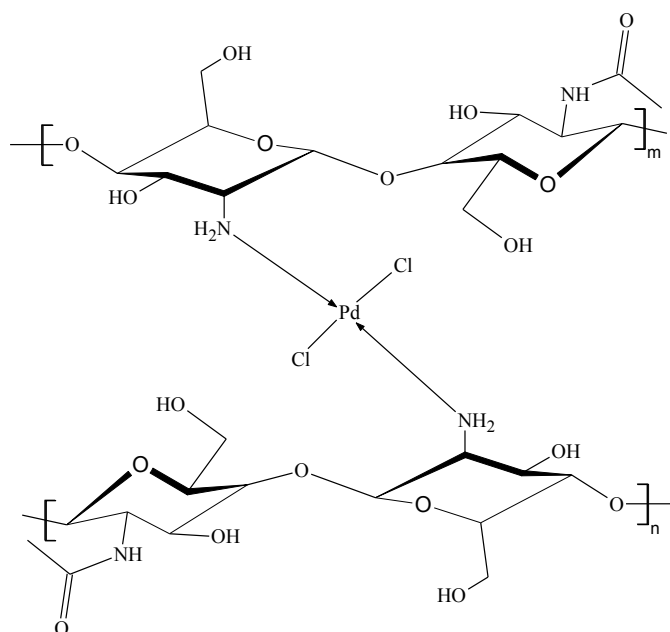
#### 3.1. Synthese und Charakterisierung der Supporte und Katalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren hergestellt und charakterisiert. Hierbei kam nicht modifiziertes, verschieden derivatisiertes sowie vernetztes Chitosan als Trägermaterial zum Einsatz. Als katalytisch aktive Komponente wurde zumeist Palladium gewählt, welches auf die Support-Materialien aufgebracht wurde. Eine Übersicht über die Strukturen der einzelnen Trägermaterialien der hier verwendeten Katalysatoren ist in **Schema 3-1** dargestellt.



Schema 3-1: Übersicht über die Strukturen der verwendeten Supportmaterialien

Beim Katalysator A handelt es sich hierbei um nicht modifiziertes Chitosan, welches in einer Pd-Salz-Lösung getränkt wurde. Polymerkomplexe dieser Art wurden von Kramavera *et al.* auf ihre Struktur untersucht. Hierbei kamen IR-, XPS- sowie EXAFS-Analysen zum Einsatz. **Schema 3-2** zeigt die vorgeschlagene Struktur des Adsorptionskomplexes.<sup>[165]</sup>



**Schema 3-2:** Strukturvorschlag für einen Adsorptionskomplex von Pd(II) auf Chitosan <sup>[165]</sup>

Nach Reduktion solcher Adsorptionkomplexe mit Natriumborhydrid konnte die Bildung von Pd(0)-Spezies nachgewiesen werden, welche laut der erhaltenen EXAFS-Daten Pd-Pd Strukturelemente enthalten und von den N- bzw. O-Atomen des Polymers komplexiert sind. Ähnliche Systeme wurden bereits als Katalysatoren verwendet.<sup>[145,161,164,178]</sup> Die Katalysatoren B1-B3 wurden mit derivatisiertem Chitosan hergestellt. Im Falle von B1 wurde Chitosan mit Salicylaldehyd umgesetzt, wobei es zur Bildung einer Schiff'schen Base kommt. Katalysatoren, welche auf diesem Supportmaterial beruhen, wurden bereits mehrfach dokumentiert und in der Katalyse verwendet.<sup>[88,138,146,149,218]</sup> Das Supportmaterial B2 stellt die reduzierte Form von B1 dar, wobei die C=N Doppelbindung hydriert wurde.<sup>[82]</sup> Über die Struktur solcher Komplexe sind bis lang allerdings nur theoretische Überlegungen bekannt, wobei die Substituenten am Chitosan als Chelatbildner wirken und das eingeführte Metall komplexieren. B3 wurde in Anlehnung an Arbeiten von Pestov *et. al.* hergestellt, wobei eine 2-Ethyl-Pyridyl-Einheit am Stickstoff eingeführt wurde.<sup>[83,84]</sup> Als Supportmaterialien für Katalysatoren ist B3 noch nicht bekannt. Eine gängige Modifizierung von Chitosan ist, neben der N-Funktionalisierung, dass Vernetzen der Polymerketten untereinander. Ein weit verbreitetes Reagenz zum Vernetzen von Chitosan ist Glutaraldehyd, welcher das Polymer über die Bildung von Schiff'schen Basen vernetzt.<sup>[121,148,191-193,219]</sup>



Allerdings wurde in Untersuchungen von Kildeeva *et al.* gezeigt, dass diese Reaktion nicht nur zur Bildung der Schiff'schen Basen führt, sondern auch zur Bildung von verzweigten und derivatisierten Brückeneinheiten.<sup>[105]</sup> Diese Methode wurde zur Herstellung des Katalysatorsupports C1 verwendet. Eine weitere Methode zur Vernetzung ist der Einsatz von Diisocyanaten, was zur Bildung von Urethanen sowie Harnstoffderivaten führt.<sup>[108]</sup> Da Isocyanate im wässrigen unter der Abspaltung von CO<sub>2</sub> hydrolysiert werden ist es denkbar, dass hierbei auch neue NH<sub>2</sub> Gruppen gebildet werden. Diese Methode wurde zur Herstellung des Supports C2 verwendet, welcher bereits in katalytischen Reaktionen zum Einsatz kam.<sup>[139,140]</sup> Ein wesentlicher Unterschied zu Glutaraldehyd ist, dass über diesen Vernetzer zusätzliche Stickstoffgruppen eingeführt werden, welche Koordinationsstellen für Metalle darstellen. Im Folgenden sollen die Herstellung sowie die Charakterisierung der Supports bzw. Katalysatoren diskutiert werden. Dabei werden diese nach der Herstellungsmethode eingeteilt. Die Supporte A, B1 und B2 wurden durch die Adsorption von Pd(II) auf den Support hergestellt, während das Metall für B3, C1 und C2 bereits während der Supportherstellung zugegeben wurde. Man kann also davon ausgehen, dass A, B1 und B2 das immobilisierte Metall oberflächennah tragen, während es bei B3, C1 und C2 über das gesamte Material verteilt ist.

### 3.1.1. Herstellung und Untersuchung von A, B1 und B2

Die Synthese der Supporte wurde an festem Chitosan durchgeführt. Während der Reaktion des reinen Chitosans kam es zu einer kräftigen Gelbfärbung des Polymers, was die Bildung der Schiff'schen Base anzeigt (**Abbildung 3-1**). Die Reduktion der Schiff'schen Base wurde mit Natriumborhydrid durchgeführt, wobei sich das Material wieder weitestgehend entfärbte. Die Reduktion von B1 zu B2 geschah nur sehr langsam in Alkoholen oder Wasser. Wurde jedoch ein Gemisch aus Methanol und Wasser (3:1) verwendet, so gelang die Reduktion der Schiff'schen Base in kurzer Zeit. Dies könnte an der Bildung von Methoxyborhydrid-Verbindungen liegen, welche ein härteres Reduktionsmittel darstellen als Borhydridionen.<sup>[29]</sup> Die Beladung der Supporte wurde mittels einer Adsorptionsmethode durchgeführt, wobei der Pd-Precursor gelöst zu einer Suspension des Supports gegeben wurde. Während dieses Schrittes konnte optisch kaum eine Veränderung festgestellt werden. Erst als die beladenen Supporte mit Natriumborhydrid behandelt wurden, kam es zu einer intensiven Dunkelfärbung der Materialien, was auf die Bildung von Pd(0) zurückzuführen ist.<sup>[101,164,184,219]</sup>



Abbildung 3-1: Chitosan (A, links); Chitosan nach der Modifizierung mit Salicylaldehyd (B1, mitte); B1 nach der Reduktion der Schiff'schen Base (B2, rechts)

Die Supporte A, B1 und B2 sowie die jeweiligen Katalysatoren wurden mittels FT-IR-Spektroskopie (ATR-Methode) untersucht. Die entsprechenden IR-Spektren sind in **Abbildung 3-2** dargestellt.

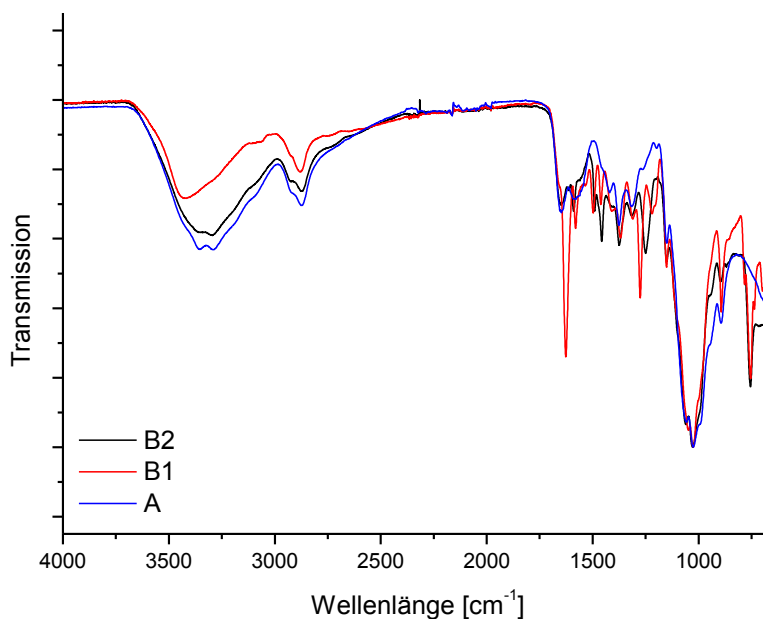


Abbildung 3-2: FT-IR Spektren der Supports der Katalysatoren A, B1 und B2



Dies wird ebenfalls dadurch bestätigt, dass bei  $1276\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande zu sehen ist, welche auf phenolische C-O Gruppen hinweist. Nach Reduktion von B1 zu B2 ist die intensive C=N Bande verschwunden und die Amidbande (A1) ist wieder sichtbar. Auch zeigt sich die Bildung des sekundären Amins an der Bande um  $3357\text{ cm}^{-1}$ , welche wieder stärker ausgeprägt ist und durch die zusätzlichen N-H Gruppen hervorgerufen wird. Das Vorhandensein des Aromaten im Molekül wird deutlich durch die Anwesenheit der Bande bei  $758\text{ cm}^{-1}$ , welche, wie bereits erwähnt, zum aromatischen Ring gehört. Die phenolische C-O Schwingung ist um etwa  $20\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was sich durch die Reduktion der C=N Doppelbindung zu einer Einfachbindung erklären lässt. Im Falle von B2 lässt sich ebenfalls eine leichte Verschiebung der Amid 1 und 2 Banden beobachten, was sich durch die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken erklären lässt. Schwingungen, welche primären und sekundären CH-OH-Gruppen zugeordnet wurden, blieben in ihrer Lage nahezu unverändert. Dies zeigt, dass die OH-Funktionen des Polymers während der Reaktion nicht angegriffen wurden. Nach Beladung mit Palladium(II)-Ionen sowie Reduktion zu Pd(0) konnten keine Veränderungen in den IR-Spektren gefunden werden, was darauf hindeutet, dass es keine stärkeren Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem Trägermaterial gibt. Dies ist exemplarisch für B1 in **Abbildung 3-3** dargestellt.

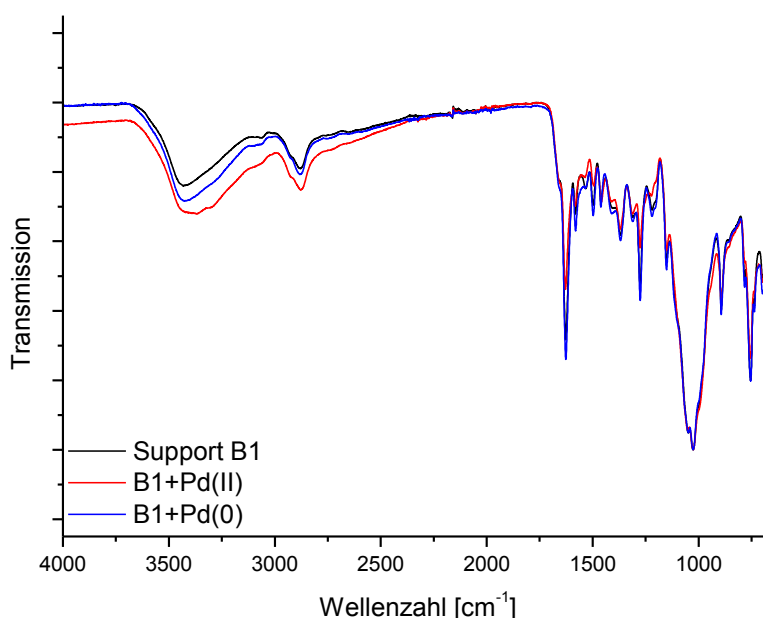


Abbildung 3-3: FT-IR Spektren des Supports B1 (rein), beladen mit Pd(II) und Pd(0)

Im Falle von **B1** konnte auch gezeigt werden, dass nach der Reduktion des Metalls mit Natriumborhydrid, die Schiff'sche Base noch vorhanden war und nicht zum Amin (analog zu **B2**) reduziert wurde. Zum einen liegt dies an der relativ kurzen Reduktionszeit, zum anderen am verwendeten Suspensionsmittel. Die Proben wurden mittels Elementaranalyse untersucht, um die Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu bestimmen. Somit ist es möglich, den Substitutionsgrad unter Berücksichtigung des Deacetylierungsgrades zu berechnen (siehe hierzu Anhang 6.1). Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-2** aufgezeigt.

**Tabelle 3-2: Ergebnisse der Elementar Analyse für die Supporte **A**, **B1** und **B2**, sowie die berechneten Substitutionsgrade für **B1** und **B2****

	<b>A (Chitosan)</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>
<b>C%</b>	41,03	51,41	49,53
<b>H%</b>	7,23	6,31	6,90
<b>N%</b>	7,35	5,63	5,45
<b>Substitutionsgrad</b>	-	60%	59%

Der berechnete Substitutionsgrad zeigt, dass ca. 60% der freien Aminogruppe des Grundpolymers substituiert wurden. Nach Reduktion von **B1** zu **B2** wurde ein Substitutionsgrad von 59% errechnet, was zeigt, dass es während Reduktion der C=N-Gruppe kaum zur Abspaltung des Substituenten kam.

### **3.1.2. Herstellung und Untersuchung von **B3**, **C1**, **C2** und **C2-PdNi****

Da diese Katalysatoren durch Vernetzung erzeugt wurden, wurde hierbei das Metall direkt während der Herstellung zugesetzt, um eine gleichmäßige Beladung zu erreichen. Zum Herstellen von **C1** wurde Glutaraldehyd verwendet. In der salzsauren Lösung von Chitosan (pH~1) kam es nach der Zugabe des Glutaraldehyds noch nicht zur Vernetzung, da bei solch niedrigen pH-Werten keine Schiff'schen Basen gebildet werden. Dies ermöglichte jedoch eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches. Erst als der pH-Wert auf 4-5 erhöht wurde, kam es rasch zur Gelbildung, da hier die Bildung der Schiff'schen Basen durch Protonen katalysiert wird. **C2** wurde auf analoge Weise hergestellt. Hier wurde jedoch nicht Glutaraldehyd verwendet, sondern Hexamethylendiisocyanat. Bei dieser Reaktion ist die Anwesenheit des Metalls sogar nötig. Wie von Cravotto *et al.* beschrieben, hat das Metall einen katalytischen Einfluss auf die Vernetzungsreaktion. Des Weiteren wurde während der Reaktion Ultraschall verwendet. Hier wird angenommen, dass Ultraschall intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten auflöst und außerdem die Komplexbildung mit dem Palladium begünstigt.<sup>[139]</sup>

Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Ultraschall ist, dass das wasserunlösliche Hexamethylendiisocyanat in der Mischung emulgiert wird und man somit eine gleichmäßige Verteilung dieses Stoffes erhält.<sup>[220,221]</sup> Die bereits erwähnte Nebenreaktion des Vernetzers mit dem Lösungsmittel zeigte sich während der Synthese deutlich in Form von Gasentwicklung (CO<sub>2</sub>), was zum Aufquellen des Materials führte (**Abbildung 3-4**).



**Abbildung 3-4: Synthese von C2**  
(Während des Vernetzungsvorganges, führte die Hydrolyse des Vernetzers zur Gasentwicklung)

B3 wurde ausgehend von einem derivatisiertem Chitosan hergestellt. Chitosan wurde hier in salzsaurer Lösung mit 2-Vinyl-Pyridin zur Reaktion gebracht. Da diese Reaktion im Säuren und bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wurde, kam es zur teilweisen Depolymerisation des Ausgangsstoffes, was sich in einer niedrigeren Viskosität widerspiegelte. Diese Tatsache machte die anschließende Vernetzung analog zu C2 unabdingbar. Die Reduktion der aufgebrauchten Metalle wurde analog zu A, B1 und B2 mit Natriumborhydrid durchgeführt, wobei es ebenfalls zu einer raschen Dunkelfärbung der Materialien kam (**Abbildung 3-5**).

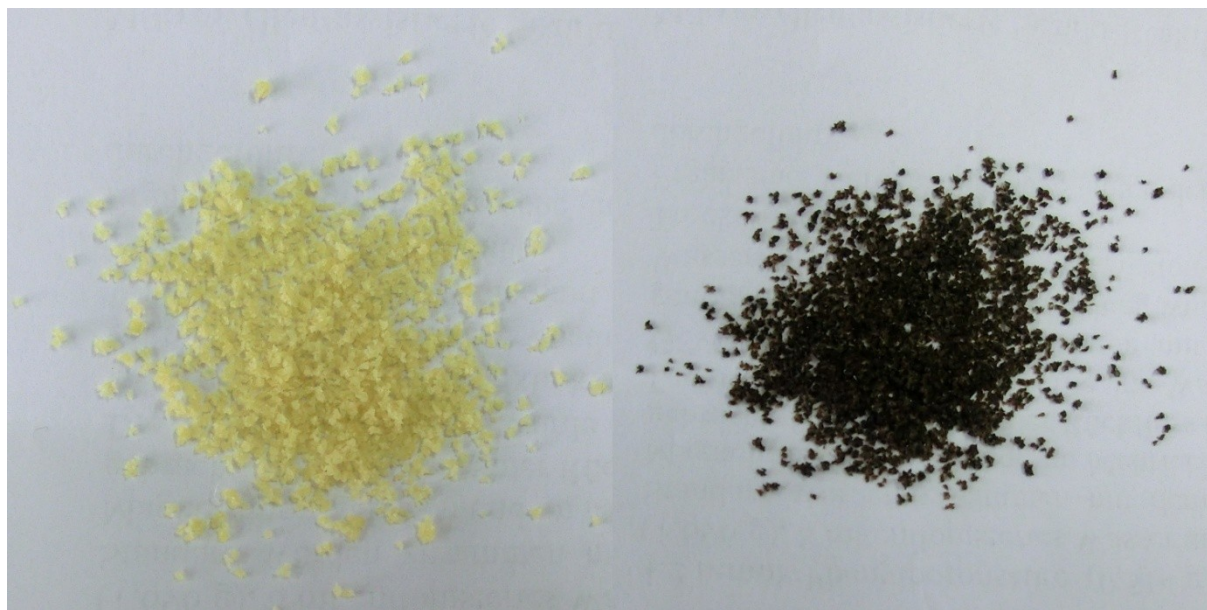


Abbildung 3-5: Katalysator C2 beladen mit Pd(II) (links) und nach der Reduktion mit Natriumborhydrid (rechts)

Zusätzlich zu den reinen Pd-Katalysatoren wurde von C2 noch ein PdNi-System hergestellt, indem der Chitosanlösung eine Lösung beider Ionen zugegeben wurde. Die auf diese Weise gewonnenen Supporte und Katalysatoren wurden wiederum mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Der Support C1 sowie die mit Palladium beladenen Systeme zeigen im IR-Spektrum (Abbildung 3-6) nur geringe Unterschiede im Vergleich zum reinen Chitosan.

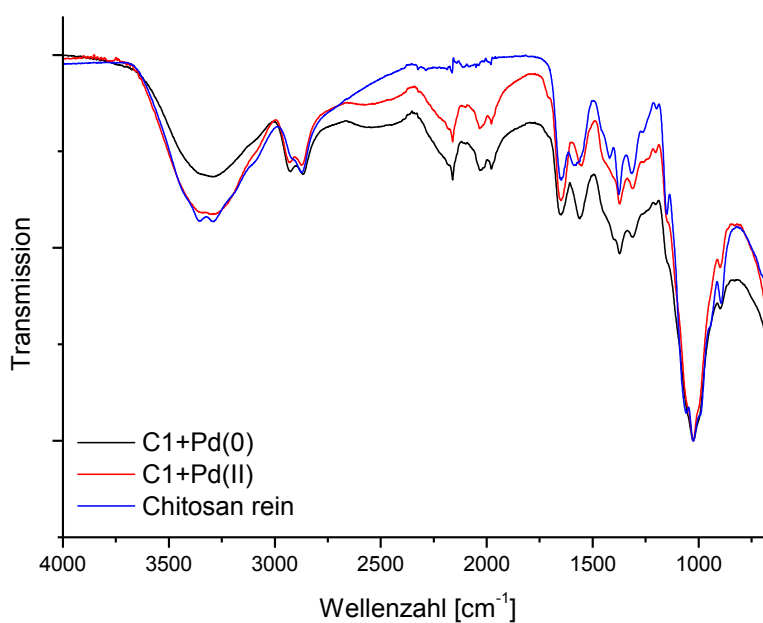


Abbildung 3-6: IR-Spektren von Chitosan und C1

Auch in diesem Beispiel wird deutlich, dass die breite Bande um  $3320\text{ cm}^{-1}$  die Doppelspitze verliert, was wiederum auf der Reaktion des Dialdehydes mit den Amingruppen beruht. Die Anwesenheit der C=N-Bindung der Schiff'schen Basen wird durch eine Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist. Diese überlagert die Amid 2 Bande welche im reinen Chitosan bei etwa  $1580\text{ cm}^{-1}$  gefunden wird. Nach Reduktion des Metalls ist diese Bande unverändert, was zeigt, dass die C=N-Funktion noch erhalten ist. Das Spektrum welches mit C2 aufgenommen wurde, zeigt hingegen deutliche Unterschiede zum reinen Chitosan (**Abbildung 3-7**).

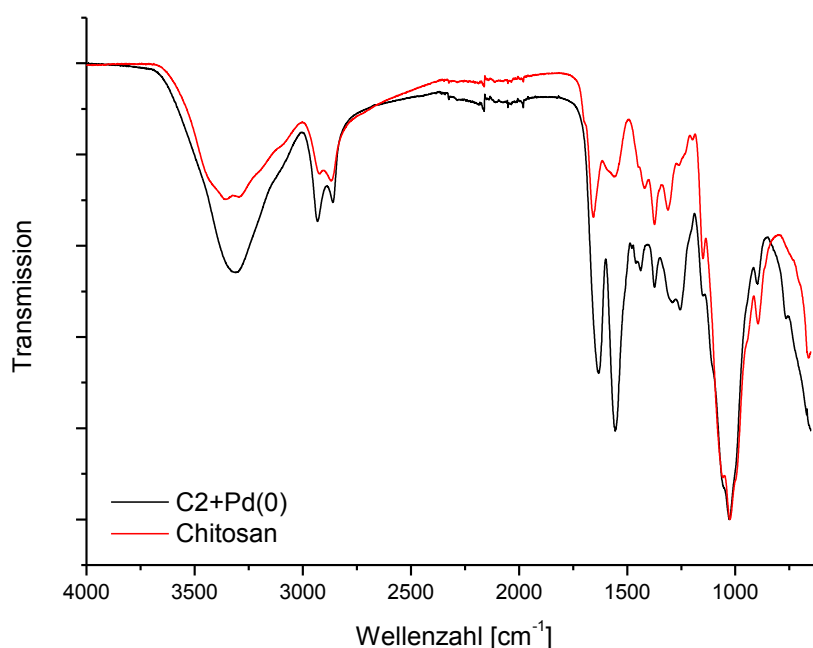
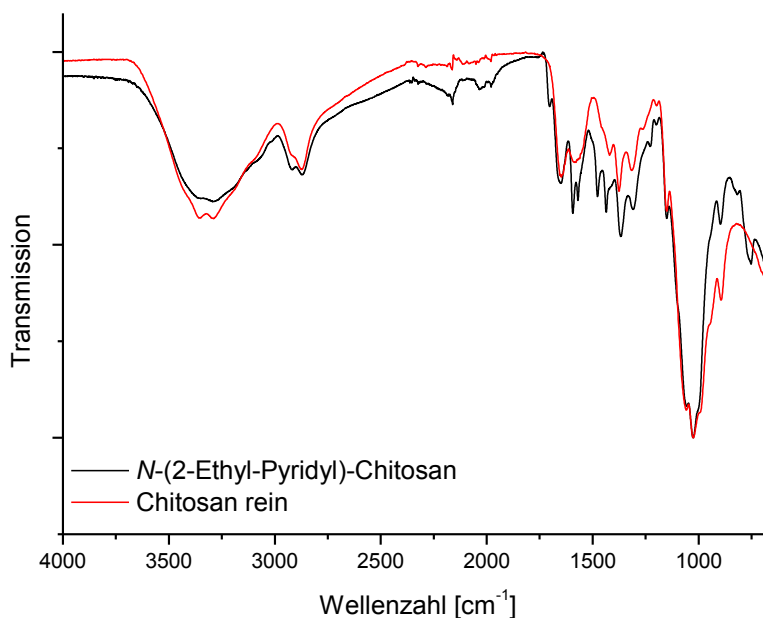


Abbildung 3-7: IR-Spektrum von Chitosan und C2

Die Bande bei etwa  $3320\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich nach der Vernetzung wieder deutlich schmaler, was auch hier darauf zurückzuführen ist, dass  $\text{NH}_2$ - und hier auch  $\text{OH}$ -Gruppen mit dem Vernetzer reagiert haben. Weiterhin entstehen während dieser Reaktion zahlreichen CONH Elemente, welche ebenfalls zur Bildung dieser Bande beitragen können. Im Bereich der Amidbanden ( $1660\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ) treten nach der Modifizierung zwei intensive Banden auf, welche den Harnstoffderivaten zugeordnet werden. Eine neue Bande wird bei  $1254\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche den C-N-Schwingungen der Urethangruppen zuzuordnen ist. Es wurden XPS-Untersuchungen an den Katalysatoren C2 und C2-Pd(II) durchgeführt um die Oxidationsstufe des Metalls vor und nach der Reduktion zu bestimmen. Da die Palladiumbeladung allerdings sehr gering ist und das Metall über das gesamte Volumen verteilt ist, konnten die entsprechenden Signale im Spektrum nicht aufgelöst werden, was eine Auswertung der Daten nicht ermöglicht.



Das IR-Spektrum für *N*-(2-Ethyl-pyridyl)-Chitosan, welches dem Support B3 zugrunde liegt zeigt hierbei deutliche Veränderungen im Vergleich zum reinen Chitosan (**Abbildung 3-8**).

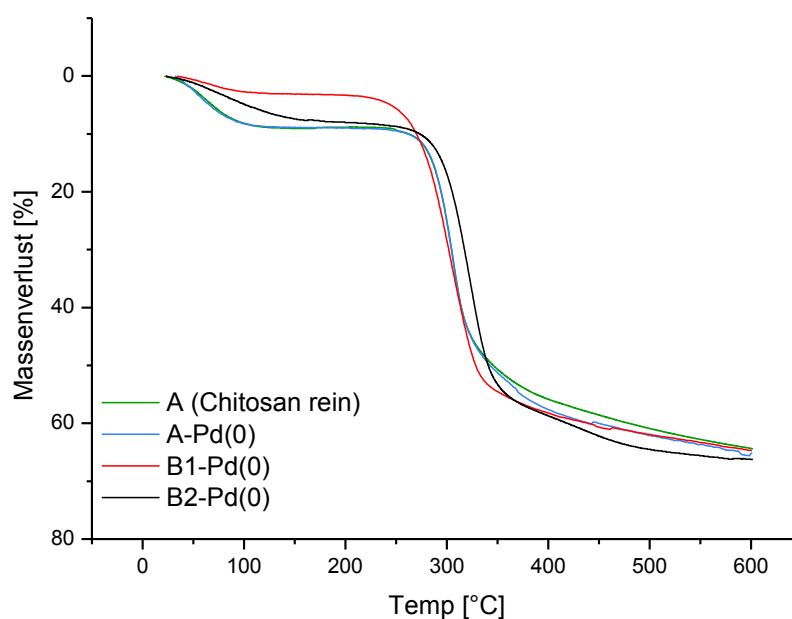


**Abbildung 3-8:** FT-IR Spektrum von reinem Chitosan im Vergleich zu *N*-(2-Ethyl-Pyridyl)-Chitosan

Die breite Bande um 3290 cm<sup>-1</sup> ist nach der Modifizierung, wie bei B1 beobachtet, etwas schmaler geworden und die Doppelspitze ist ebenfalls nicht mehr zu sehen. Dies ist ein erster Hinweis auf die Modifizierung der Stickstoffgruppe des Chitosans. Das Spektrum zeigt weiterhin eine Reihe von neuen Banden bei 1703, 1569, 1539, 1477 und 753 cm<sup>-1</sup>. Diese Banden können alle einer 2-substituierten Pyridin Gruppe zugeordnet werden, was die Anwesenheit der gewünschten Gruppe bestätigt. Nach dem Vernetzen mit HMDI zeigt das Spektrum dann noch zusätzlich die Banden für Urethane und Harnstoffderivate an, wie bereits für C2 beschrieben. Beim Katalysator C2-PdNi wurde zusätzlich zum Pd- ein Nickel-Precursor eingesetzt. Die Herstellung verlief auf ähnliche Weise. Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass das Nickel nicht metallisch vorliegt, sondern in Form von NiB<sup>[40,222]</sup>. Dies wurde jedoch nicht weiter untersucht.

### 3.1.3. Thermische Analyse der Materialien mittels TGA.

Die hergestellten Katalysatoren wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht, um ihre thermische Stabilität zu prüfen. Dabei wurden die Proben mit 10 K/min. von Raumtemperatur auf 600 °C geheizt. Die Messung wurde in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zuerst wurden das reine Chitosan (Support A) sowie die derivatisierten Chitosansupporte B1 und B2 untersucht. Die Ergebnisse der Messung sind in **Abbildung 3-9** grafisch dargestellt.



**Abbildung 3-9: TGA-Kurven für die beladenen Katalysatoren A, B1 und B2 sowie für reines Chitosan [RT-600°C; 10 K/min.; N<sub>2</sub>]**

Zu Beginn der Messung zeigt reines Chitosan sowie beladenes Chitosan (A) bis 100 °C einen Massenverlust von ca. 10%, was auf adsorbierte Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Die Beladung mit Pd hat auf dieses Verhalten keinen erkennbaren Einfluss. Die derivatisierten Supporte B1 und B2 zeigen zu Beginn der Messung einen vergleichsweise geringen Massenverlust. Dies ist ein Hinweis auf die Anwesenheit der aromatischen Ringe, welche hydrophobe Gruppen darstellen und somit das Feuchtigkeitsaufnahmevermögen des Materials verringern. Oberhalb von 200 °C zeigen alle Proben einen starken Massenverlust an, was auf die Zerstörung des Polymers zurückzuführen ist. Es ist ersichtlich, dass alle getesteten Proben bei etwa 300 °C einen Massenverlust von 40% erlitten haben. Im Bereich >300 °C zeigen sich nochmals leichte Unterschiede.

Hier könnte die Bildung von Kohlenstoff eine mögliche Erklärung sein. Die Proben C1, C2 sowie B3 wurden auf gleiche Weise untersucht und mit reinem Chitosan (A) verglichen. Es wurden die in **Abbildung 3-10** dargestellten Ergebnisse gefunden worden.

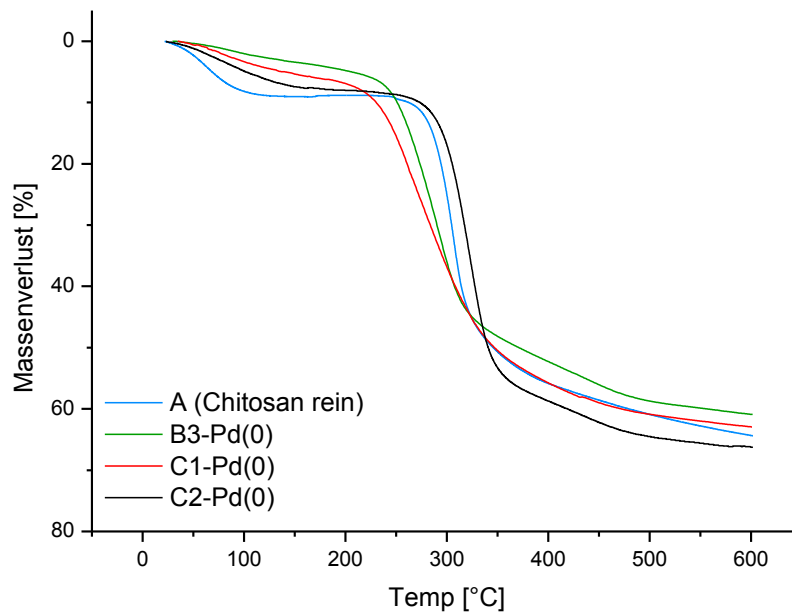


Abbildung 3-10: TGA-Kurven für die beladenen Katalysatoren C1, C2 und B3 sowie für reines Chitosan [RT-600°C; 10 K/min.; N<sub>2</sub>]

Im Vergleich zu reinem Chitosan (A) zeigt besonders der Support C2 einen Unterschied. Die Kurve für C2 reflektiert ebenfalls einen anfänglichen Massenverlust, allerdings über einen wesentlich größeren Temperaturbereich. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei C2 um mit Diisocyanaten vernetztes Chitosan. Die Netzwerkstruktur dieses Systems wirkt wie ein Schwamm und erschwert adsorbierter Feuchtigkeit aus dem Material auszutreten, was diesen Verlauf erklärt. Zusätzlich beinhaltet der Support C2 eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, welche Wasserstoffbrücken ausbilden können, wodurch adsorbierte Feuchtigkeit noch zusätzlich fixiert wird. Die Proben C1 und B3, welche ebenfalls vernetzte Polymere sind, zeigen ein ähnliches Verhalten, allerdings setzt die Zersetzung dieser Proben wesentlich früher ein. Eine Verbesserung der thermischen Stabilität ist allerdings auch in diesen Untersuchungen nur bedingt feststellbar. Im Falle von C1 und B3, trat sogar eine Verschlechterung auf.

### 3.1.4. Bestimmung des Metallgehaltes mittels ICP-MS

Um die Beladung der Katalysatoren zu bestimmen, wurden diese in Königswasser zerstört und mittels ICP-MS vermessen und der Pd-Gehalt bestimmt. Da in dieser Arbeit hauptsächlich der Diisocyanat-vernetzte Katalysator C2 zum Einsatz kam, wurde dieser mehrfach hergestellt, um die Reproduzierbarkeit der Synthesemethode zu überprüfen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-3** aufgelistet. Zusätzlich wurde das Chitosan, welches als Ausgangsmaterial verwendet wurde, auf Palladiumspuren geprüft. Jede Probe wurde dabei dreimal aufgeschlossen und vermessen. Die ICP-MS-Analyse der Katalysatoren zeigt, dass die Beladung zwischen 0,05-0,08 mmol Pd je Gramm Katalysator liegt. Der Katalysator C2 wurde mehrfach nach dem gleichen Protokoll hergestellt. Die Einträge C2-1 bis C2-4 zeigen hierbei, dass die Beladung der jeweiligen Katalysatoren nur um etwa 0,007 mmol/g schwanken, was unter der Beachtung der geringen Palladiummenge sowie experimentellen Fehlern ein guter Wert ist. Dies verdeutlicht, dass der Katalysator C2 bzw. das Syntheseprotokoll einen gut reproduzierbaren Katalysator liefert. Da jeder Katalysator dreimal aufgeschlossen und vermessen wurde, kann man somit auch Aussagen über die Verteilung des Metalls machen. Es zeigt sich, dass die Katalysatoren C1 und C2 nur geringe Unterschiede in den einzelnen Messergebnissen aufweisen, was zumindest darauf hin deutet, dass das immobilisierte Metall relativ gleichmäßig über den Träger verteilt ist. Eine Ausnahme bildet hier der Katalysator B3. B1 und B2, welche durch Adsorption des Metalls hergestellt sind, zeigen hier deutliche Schwankungen. Der Katalysator A zeigt hier den geringsten Metallgehalt. Hier kann es durchaus sein, dadurch das Chitosan ohne Vorbehandlung verwendet wurde, dass nur eine geringe Menge der NH<sub>2</sub>-Gruppen zur Verfügung stand und somit weniger Metall gehalten werden konnte. B1 und B2 sind zwar auf ähnlichem Wege hergestellt wurden, tragen aber zusätzlich die Liganden. Der Katalysator C2-PdNi wurde zusätzlich mit Ni beladen. Die Analyse ergab hierbei, dass zusätzlich zu der angegebenen Pd-Menge noch 0,03 mmol/g Ni auf dem Träger vorhanden sind, also etwa die Hälfte der immobilisierten Pd-Menge. Im verwendeten Chitosan wurden ebenfalls Spuren von Palladium gefunden, welche aber im Vergleich zu den beladenen Proben zu vernachlässigen sind.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3-3: Ergebnisse der ICP-MS-Untersuchung zur Bestimmung des Pd-Gehaltes der einzelnen Katalysatoren**

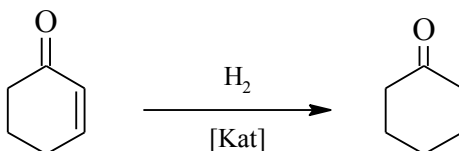
<b>Katalysator</b>	<b>Metall</b>	<b>Beladung [mmol/g]</b>	<b>Mittelwert [mmol/g]</b>	<b>Standardabweichung [mmol/g]</b>
<b>A</b>	Pd(0)	0,0081	0,0091	0,0014
		0,0107		
		0,0084		
<b>B1</b>	Pd(0)	0,0824	0,0799	0,0063
		0,0846		
		0,0727		
<b>B2</b>	Pd(0)	0,0596	0,0621	0,0021
		0,0635		
		0,0631		
<b>B3</b>	Pd(0)	0,0481	0,0502	0,0020
		0,0522		
		0,0503		
<b>C1</b>	Pd(0)	0,0598	0,0607	0,0007
		0,0611		
		0,0612		
<b>C2-1</b>	Pd(0)	0,0621	0,0620	0,0009
		0,0629		
		0,0611		
<b>C2-2</b>	Pd(0)	0,0654	0,0644	0,0014
		0,0651		
		0,0628		
<b>C2-3</b>	Pd(II)	0,0598	0,0595	0,0009
		0,0602		
		0,0585		
<b>C2-3</b>	Pd(0)	0,0571	0,0577	0,0009
		0,0588		
		0,0572		
<b>C2-4</b>	Pd(II)	0,0575	0,0575	0,0008
		0,0567		
		0,0584		
<b>C2-PdNi</b>	Pd(0)	0,0612	0,0618	0,0011
		0,0631		
		0,0609		
<b>C2-PdNi</b>	Ni	0,0366	0,0363	0,0007
		0,0368		
		0,0355		
<b>Chitosan</b>	(Pd)	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$9.4 \cdot 10^{-8}$
		$1.6 \cdot 10^{-7}$		
		$1.7 \cdot 10^{-7}$		

## 3.2. Katalysatoraktivität in der Flüssigphasenhydrierung

In den nachfolgenden Kapiteln sollen die Ergebnisse beschrieben werden welche erhalten wurden, um die Eignung des Katalysators C2 für Flüssigphasenhydrierungen zu testen. Es wurden die Einflüsse einiger Reaktionsparameter untersucht sowie eine Reihe von Substraten getestet.

### 3.2.1. Einfluss von Reaktionsparametern

Zur Untersuchung der Reaktionsparameter wurde hier als Modellreaktion die Hydrierung von Cyclohex-2-en-on gewählt (**Schema 3-3**). An dieser Reaktion wurde der Einfluss des Lösungsmittels, des Druckes und der Temperatur untersucht. Für diese Untersuchungen wurden Katalysatoren des Typs C2 verwendet. Auch wurden Katalysatoren getestet, welche Palladium in verschiedenen Oxiadationszuständen tragen.



Schema 3-3: Hydrierung von Cyclohex-2-en-on zu Cyclohexanon

#### 3.2.1.1. Einfluss des Lösungsmittels

Die Modellreaktion wurde in einer Reihe von Lösungsmitteln durchgeführt, wobei polare wie unpolare und protische wie aprotische Lösungsmittel verwendet. Gewählt wurden hierfür:

- Ethylacetat
- Isopropanol
- Ethanol
- Acetonitril
- Methanol

Vor der Verwendung wurde überprüft, ob das Lösungsmittel geeignet ist, wobei keine Reaktionen festgestellt wurden. Für diese Experimente wurden 7,5 mmol Edukt in 30 mL Lösungsmittel gelöst und mit 200 mg Katalysator (C2; 0,16 mol% Pd) versetzt. Die Reaktion wurde bei 50 °C für 1 h und einem Wasserstoffdruck von 6 bar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-11** dargestellt.

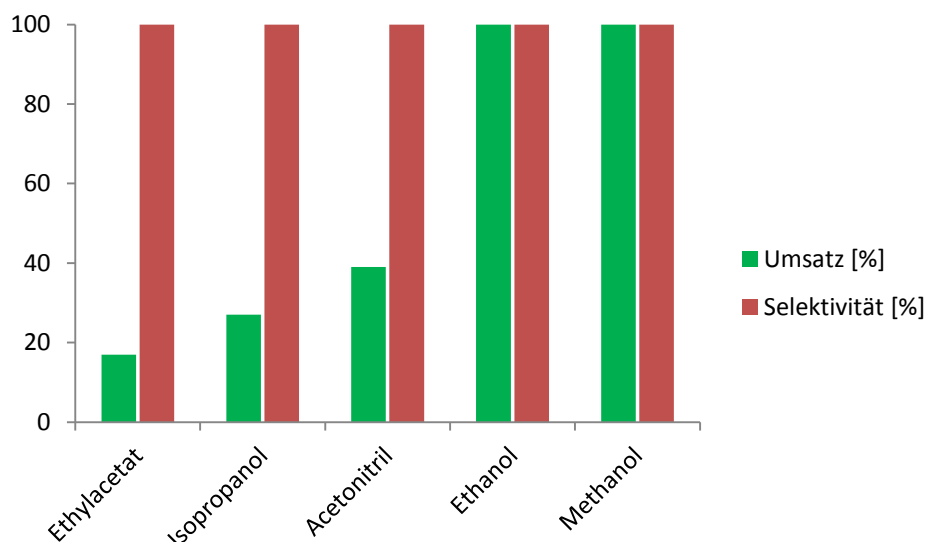
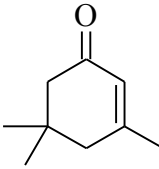
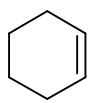


Abbildung 3-11: Flüssigphasenhydrierung von Cyclohex-2-enon in verschiedenen Lösungsmitteln [50 °C, 30 mL Lösungsmittel, 6 Bar, 200 mg C2]

Es zeigte sich, dass die Aktivität des Katalysators mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunimmt. Ethylacetat lieferte hierbei die schlechtesten Ergebnisse. Mit zunehmender Polarität werden immer höhere Umsätze gefunden. Dies liegt darin begründet, dass polare Lösungsmittel im Allgemeinen ein besseres Aufnahmevermögen bezüglich Wasserstoff zeigen und somit mehr Reduktionsmittel in der Lösung zur Verfügung steht. Deutliche Unterschiede zeigen sich jedoch im Vergleich von Methanol und Acetonitril, welche ähnliche Polaritäten besitzen, jedoch sehr verschiedene Ergebnisse liefern. Es scheint demnach, dass nicht nur die polaren Eigenschaften des Lösungsmittels, sondern auch die protischen Eigenschaften die Aktivität positiv beeinflussen. Die Katalysatoren des Typs C2 haben, wie bereits erwähnt, eine Vielzahl von funktionellen Gruppen in ihrem Gerüst. Diese weisen größtenteils amidähnliche Strukturen auf, welche wiederum fähig sind, Wasserstoffbrücken auszubilden. Protische Lösungsmittel sind ebenfalls in der Lage, Wasserstoffbrücken zu bilden. Dies könnte in Verbindung mit dem verwendeten Supportmaterial zu einem verstärkten Anschwellen führen. Es wäre denkbar, dass somit die Edukte viel besser mit dem Material bzw. Katalysator wechselwirken können und das auch das innen liegende Palladium besser zugänglich ist und man somit eine höhere Aktivität erreicht. Dies wurde noch an weiteren ungesättigten Verbindungen unter gleichen Bedingungen geprüft, wobei sich stets gleiche Trends gefunden worden (**Tabelle 3-4**).

Tabelle 3-4: Hydrierung von Cyclohexen und Isophoron in Ethylacetat und Ethanol  
[200 mg Katalystor C2, 50 °C, 6 bar, 1 h]

Edukt	Lösungsmittel	Umsatz	Selektivität
	Ethylacetat	-	-
	Ethanol	7%	>99%
	Ethylacetat	5%	>99%
	Ethanol	82%	>99%

In allen durchgeführten Versuchen wurde eine Selektivität >99% gefunden, wobei immer die Doppelbindung selektiv hydriert wurde. Auch konnten analoge Ergebnisse in der Literatur gefunden werden.<sup>[175,184]</sup> Die Lösungsmittelabhängigkeit wurde schlussendlich noch für die Katalysatoren A, B1, B2, B3 und C1 überprüft (**Abbildung 3-12**).

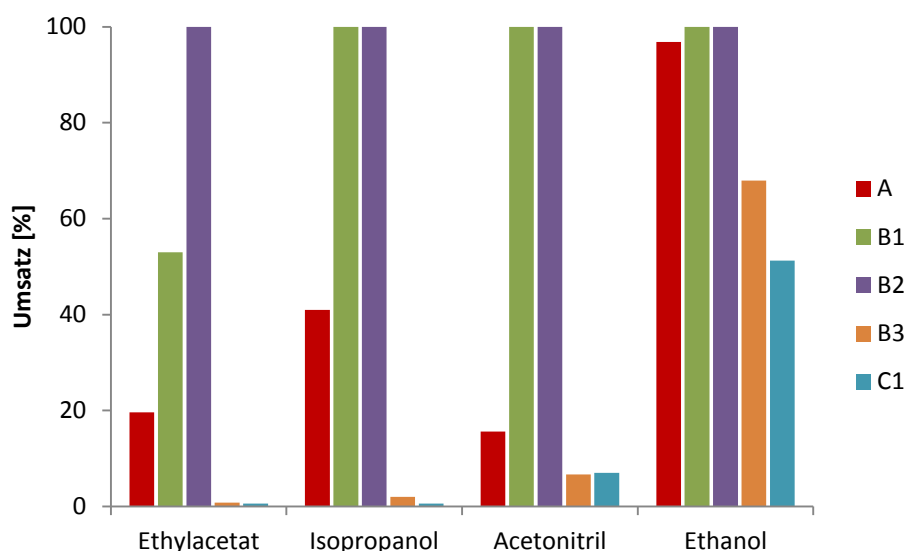


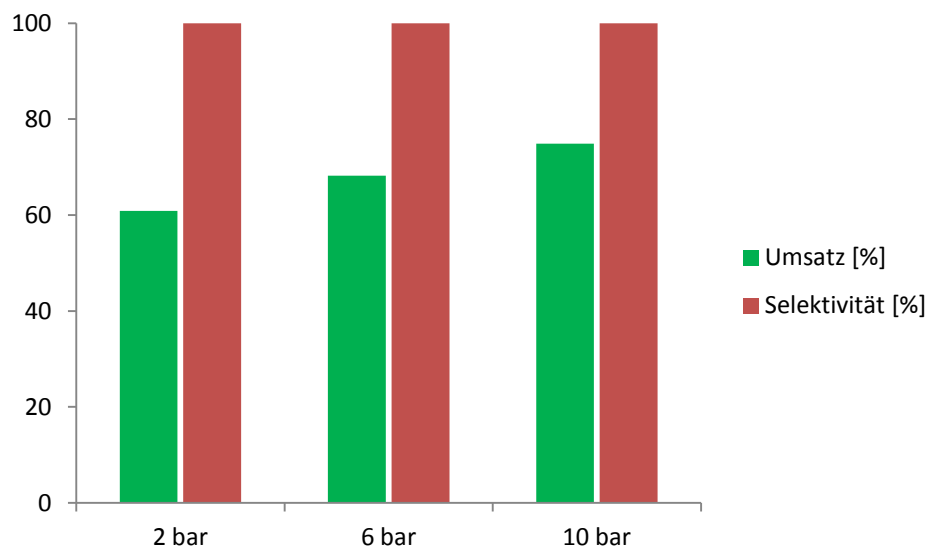
Abbildung 3-12: Flüssigphasenhydrierung von Cyclohex-2-enon in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Katalysatoren [50 °C, 30 mL Lösungsmittel, 6 Bar, 50 mg Katalysator, 1 h]

Auch bei Verwendung der anderen Katalysatoren zeigt sich, dass die Hydrierung in Ethanol am besten funktioniert. Die Katalysatoren A, B3 und C1 ein ähnliches Verhalten zeigen wie C2. Einzig B1 und B2 zeigen gute Umsätze unabhängig vom Lösungsmittel. Für die weiteren Untersuchungen wurde Ethanol verwendet, da es ein nicht ökotoxisches Lösungsmittel ist. Ethanol wurde dabei HPLC-rein verwendet, um gleichbleibende Reinheit zu gewährleisten. In einer Arbeit, in welcher Katalysatoren auf porösen Gläsern verwendet wurden zeigte sich, dass die Reinheit des Lösungsmittels einen gewissen Einfluss auf die Aktivität hat.<sup>[223]</sup>



### 3.2.1.2. Einfluss des Druckes.

Der Druckeinfluss wurde auf ähnliche Weise untersucht. Allerdings wurden in diesen Versuchen nur noch 50 mg des Katalysator (C2; 0,04 mol% Pd). Somit sollte erreicht werden, dass keine vollen Umsätze erreicht werden, um Änderungen in den Umsätzen folgen zu können. Die Reaktion wurde hier bei 2, 6 und 10 bar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-13** dargestellt.



**Abbildung 3-13:** Einfluss des Druckes auf die Hydrierung von Cyclohex-2-enon [50 °C, 30 mL Ethanol, 1 h]

Der Druck hatte einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Reaktion. Mit steigendem Druck wurden auch etwas höhere Umsätze gefunden, was mit der Druckabhängigkeit der Löslichkeit des Wasserstoffs zu begründen ist. Allerdings hatte eine Druckerhöhung von insgesamt 8 bar lediglich eine Umsatzsteigerung von 7-8% zur Folge. Da 10 bar die obere Druckgrenze des QRS darstellen, wurde im Folgenden mit einem Druck von 6 bar weiter gearbeitet.

### 3.2.1.3. Einfluss der Temperatur.

Hier wurde der Einfluss der Temperatur im Reaktionsgefäß betrachtet. Es wurden drei Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen wie folgt durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass es nicht zum Totalumsatz kommt. Somit kann der Einfluss genau betrachtet werden. Da diese Versuche parallel zu den Recyclingexperimenten durchgeführt wurden, wurden hier 100 mg des Katalysators C2 (0,08 mol% Pd) eingesetzt und die Reaktionszeit auf 30 Minuten festgelegt. Der Druck wurde auf 6 bar eingestellt und die Reaktion wurde in Ethanol durchgeführt. Die Reaktion wurde bei 30, 50 und 70 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-14** dargestellt.

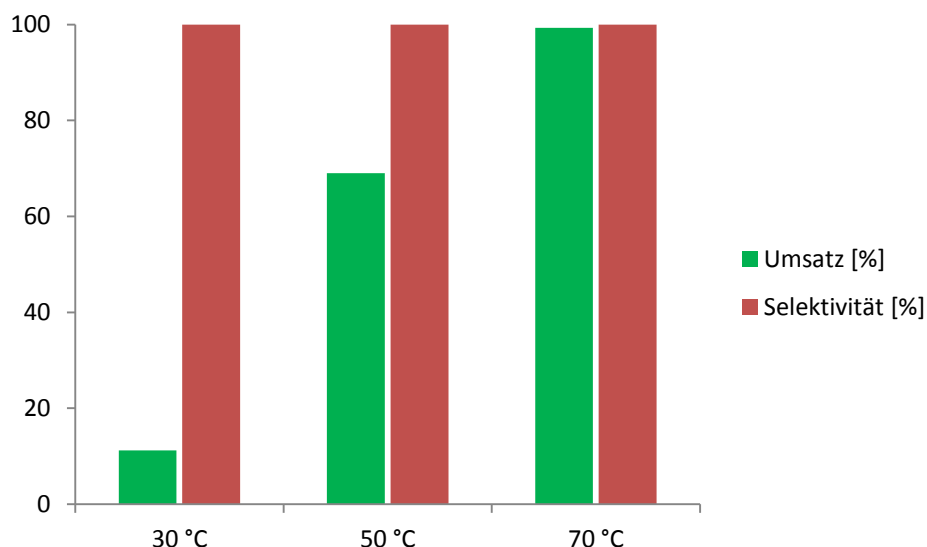


Abbildung 3-14: Einfluss der Temperatur auf die Hydrierung von Cyclohex-2-enon [30 mL Ethanol, 6 bar, 30 Minuten, 100 mg Katalysator C2]

Die Erhöhung der Temperatur wirkt sich deutlich positiv auf die Aktivität des Katalysators in der gewählten Modellreaktion aus. Hier ist zu vermuten, dass die Reaktion an sich bei höheren Temperaturen schneller abläuft. Möglich ist aber auch, dass Stofftransportprozesse an der Oberfläche des Katalysators und durch diesen hindurch beschleunigt werden und somit mehr aktive Zentren von den Edukten besser erreicht werden. Um die Temperaturabhängigkeit des Polymernetzwerkes der vernetzten Katalysatoren zu überprüfen, wurden die Reaktionen wiederholt. Dabei wurde aber nicht der C2-Katalysator verwendet. Hier fand ein Katalysator des Typs A Verwendung. Dieser Katalysator trägt das Metall oberflächennah, da das Palladium hierbei durch Adsorption aufgebracht wurde.<sup>[143]</sup> Der Katalysator C2 sollte das Metall im gesamten Trägerkörper verteilt haben (Abbildung 3-15).

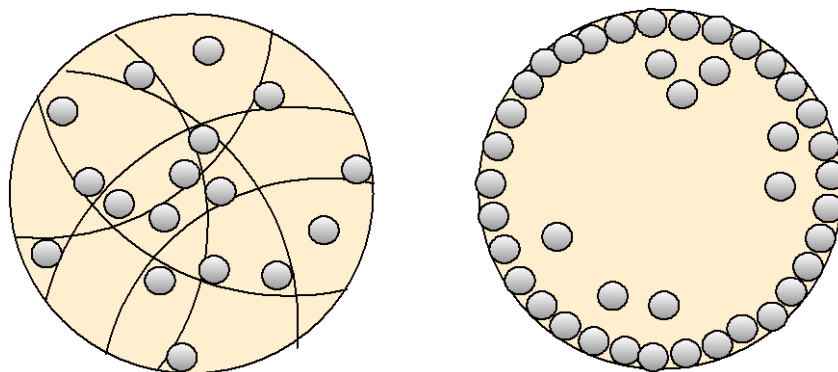
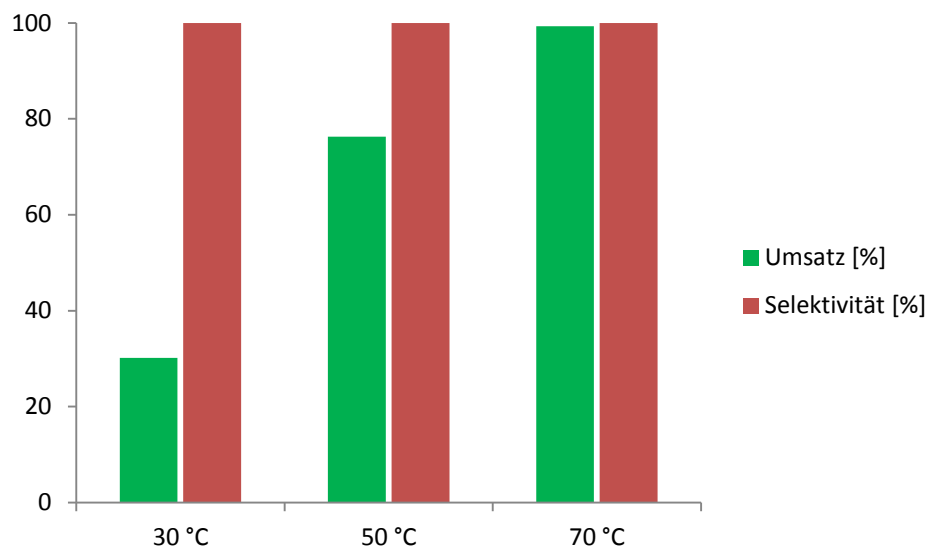


Abbildung 3-15: Vernetzter Katalysator (C2-Links) und unnetzter Katalysator (A-Rechts)

Da der Katalysator A unter gleichen Bedingungen bereits Vollumsatz zeigte, wurden hier nur 50 mg des Katalysators (0,006 mol% Pd) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-16** gezeigt.



**Abbildung 3-16: Einfluss der Temperatur auf die Hydrierung von Cyclohex-2-enon [30 mL Ethanol, 6 bar, 30 Minuten, 50 mg Katalysator A]**

Es ist erkenntlich, dass auch der Katalysator A eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Um zu bewerten, in wie weit das Polymernetzwerk des Katalysators C2 auf die Temperatur reagiert, wurde folgende Überlegung und Berechnung angestellt. Da beide Katalysatoren in unterschiedlicher Menge eingesetzt wurde, können die Umsatz-Temperatur-Daten nicht direkt verglichen werden. Es muss also eine Turn-Over-Number (TON) definiert werden, bei der die gebildete Produktmenge auf die verwendete Katalysatormenge ( $n(\text{Pd})$ ) bezogen wird.

$$TON = \frac{n_{\text{Edukt}} \cdot X}{n(\text{Pd})}$$

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-5** zusammengefasst.

Tabelle 3-5: Berechnung der TON's für die Temperaturversuche der Katalysatortypen A und C2 bei der Hydrierung von Cyclohex-2-enon

Katalysator	C2			A		
n(Cyclohex-2-en-1-on)	7,5 mmol					
m(Katalysator) [mg]	100			50		
n(Pd) [mmol]	0,006			0,0005		
Temperatur [°C]	30	50	70	30	50	70
Umsatz [%]	11,2	69,0	99,3	30,2	76,3	99,3
Selektivität [%]	>99	>99	>99	>99	>99	>99
n(Produkt) [mmol]	0,84	5,18	7,45	2,27	5,72	7,45
TON <sub>30 Min.</sub> [-]	140,0	863,3	1241,7	4540,0	11440,0	14900,0
<b>norm-TON [-]</b>	<b>1</b>	<b>6,2</b>	<b>8,9</b>	<b>1</b>	<b>2,5</b>	<b>3,3</b>

Um die Steigerung der Aktivität zu verdeutlichen, wurden die berechneten TON's auf das jeweils kleinste Ergebnis normiert. Die normierten TON's zeigen für C2 eine sehr viel stärkere Leistungssteigerung, als für den Katalysator A. Dieser Befund ist ein Hinweis darauf, dass mit zunehmender Temperatur die Stofftransportprozesse innerhalb des Polymernetzwerkes beschleunigt werden und durch stärkere Lösungmittelaufnahme mehr Zentren im Katalysator erreichbar sind.

### 3.2.1.4. Einfluss der Oxidationsstufe des Katalysators und des Supportmaterials

Hier wurde untersucht, welchen Einfluss die Oxidationsstufe des immobilisierten Palladiums auf die Hydrierung zeigt. In früheren Arbeiten zeigte sich, dass nicht reduzierte Katalysatoren eine vergleichsweise geringe Aktivität in der Flüssigphasenhydrierung zeigten.<sup>[149]</sup> Hierzu wurde die nicht reduzierte Vorstufe des Katalysators C2 verwendet. Cyclohexenon wurde 1 h in Anwesenheit von 200 mg des Katalysators hydriert (30 mL, Ethanol, 50 °C, 6 bar). Es wurde ein Umsatz von 11% gefunden. Im Vergleich zu den reduzierten C2-Katalysatoren ist dies ein deutlicher Unterschied und zeigt, dass die chemische Reduktion des Katalysators entscheidend für eine hohe Aktivität ist. Das der nicht reduzierte Katalysator trotzdem Aktivität zeigt, kann an geringen Anteilen von Pd(0) liegen, welche durch eine Reaktion der Pd(II)-Ionen mit dem Chitosan entstanden sind. Wie die ICP-MS-Untersuchungen zeigten, enthielt das verwendete Chitosan geringe Mengen an Palladium. Hierfür wurden 200 mg Chitosan als „Katalysator“ bei der Hydrierung von Cyclohexenon (50 °C, Ethanol, 6 bar, 5 h) eingesetzt. Es wurde hier ein Umsatz von etwa 3% gefunden, was ein vernachlässigbarer Wert ist.

### 3.2.2. Hydrierung verschiedener Edukte

Der Katalysator des Typs **C2** wurde mit einer Reihe von Edukten in der Flüssigphasenhydrierung getestet, da dieser als sehr aktiv und beständig bekannt ist.<sup>[139,140]</sup>

Die ausgewählten Verbindungen sind in **Abbildung 3-17** dargestellt. Die Bezeichnung der Edukte, Intermediate und Produkte können im **Anhang 6.2** gefunden werden.

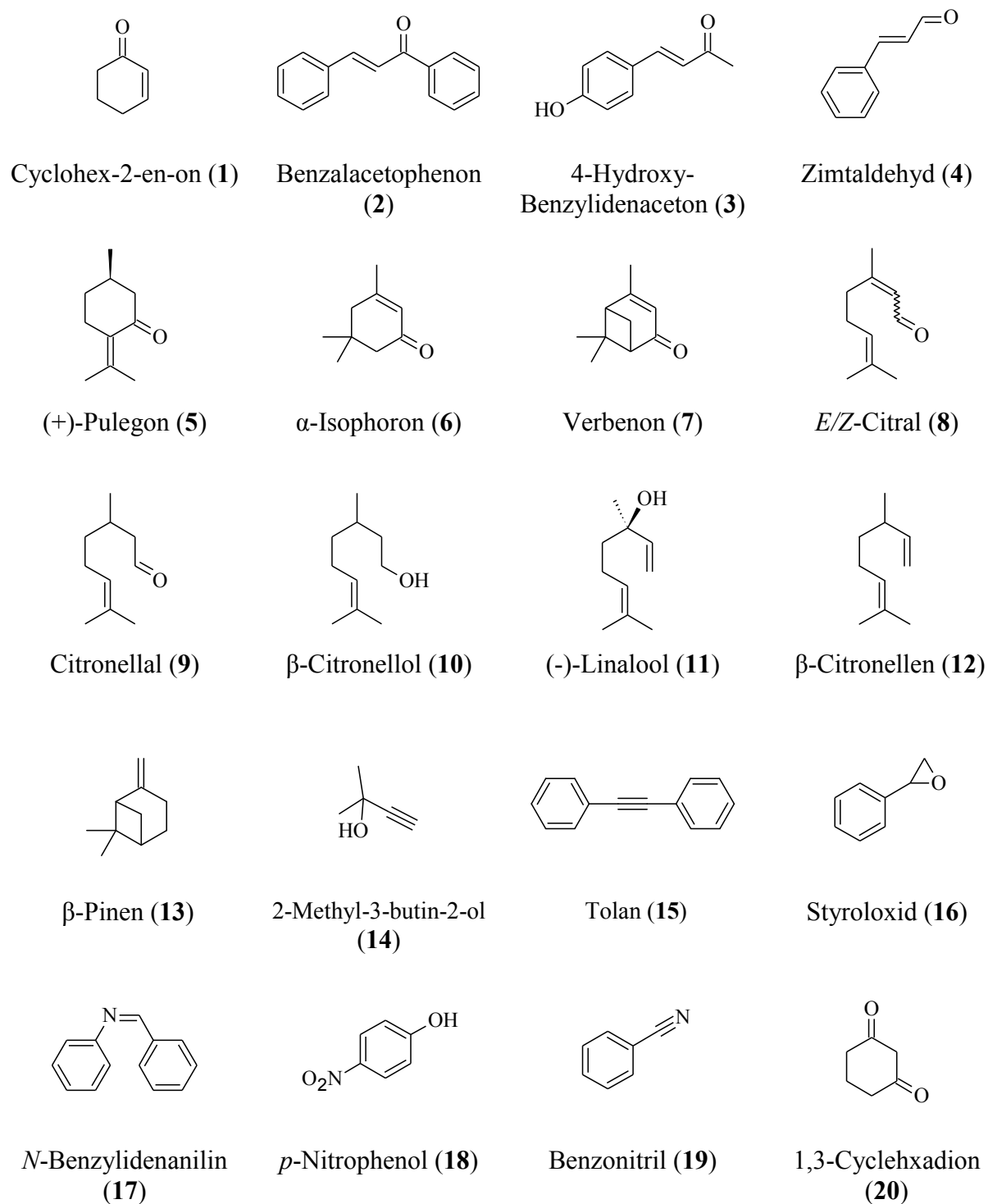
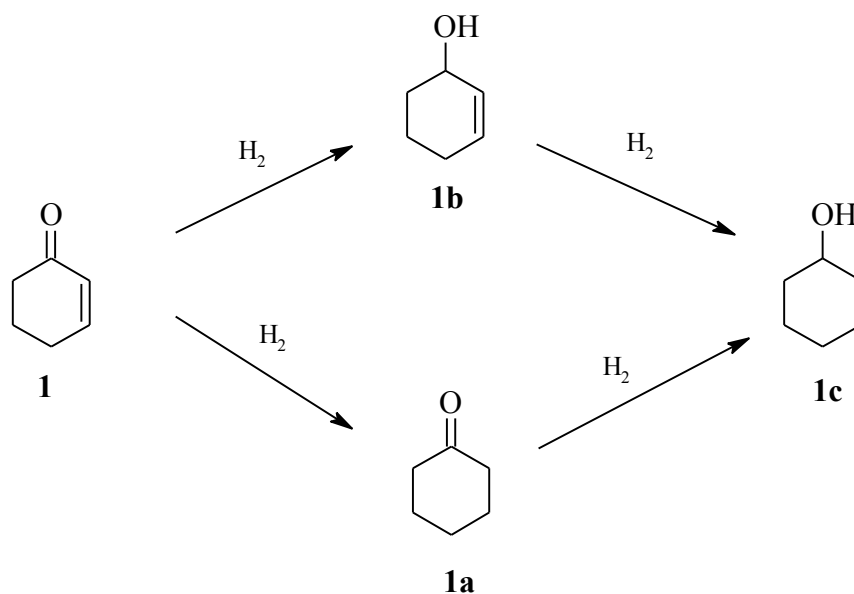


Abbildung 3-17: Ausgewählte Edukte für die Flüssigphasenhydrierung

Ausgewählt wurde hier ein breites Spektrum verschiedener Verbindungen, sowie Funktionalitäten. Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen legt sich hierbei auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen (1-8). Weiterhin wurden verschieden ungesättigte Verbindungen als Edukt verwendet (9-13). Edukt 8 nimmt hier eine besondere Rolle an, da es sowohl die isolierte, als auch die konjugierte Doppelbindung trägt. Als weitere Verbindungsklasse wurden Dreifachbindungssysteme (14, 15) untersucht. Schlussendlich wurde der Katalysator zur Hydrierung von einigen Verbindungen, welche verschiedene Funktionelle Gruppen tragen, verwendet (16-20).

### 3.2.2.1. Hydrierung von Cyclohex-2-en-on (1).

Die Hydrierung von Cyclohex-2-enon (1) wurde bereits als Modellreaktion zur Untersuchung der Reaktionsparameter herangezogen. Bereits dabei zeigte sich, dass die Reaktion mit hoher Selektivität verläuft. Hierbei wurde ausschließlich die gesättigte Carbonylverbindung gefunden. Diese Reaktion soll nun für längere Zeit durchgeführt werden, um eventuelle Folgereaktionen festzustellen. Ein mögliches Reaktionsschema ist **Schema 3-4** in dargestellt.



**Schema 3-4:** Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 1

Es ist möglich, dass entweder die C-C-Doppelbindung hydriert wird, um die Verbindung 1a zu bilden, oder es wird zuerst die Carbonylgruppe hydriert, wobei 1b entsteht. Beide Intermediate können anschließend zur Verbindung 1c weiter hydriert werden. Die Reaktion wurde für 4,5 h durchgeführt, wobei 50 mg des Katalysators C2 (0,04 mol% Pd) verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-18** dargestellt.

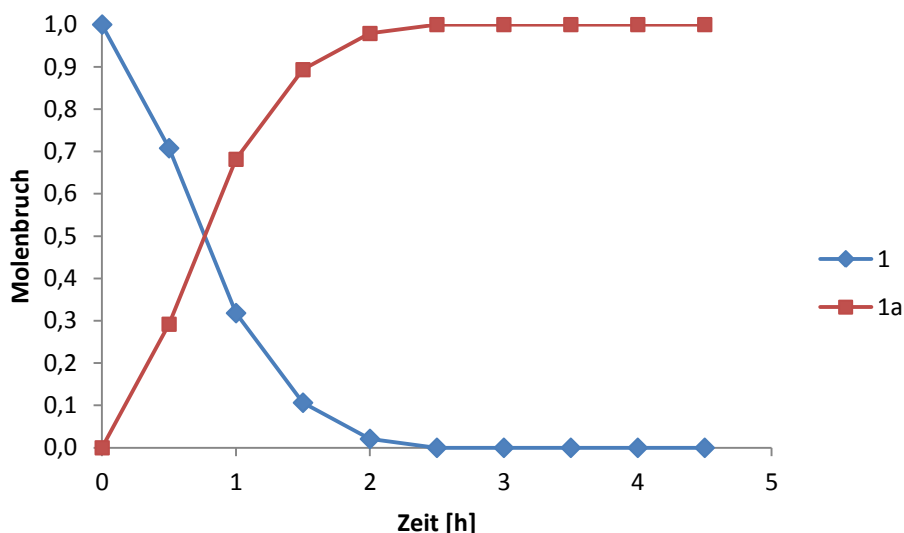


Abbildung 3-18: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 1 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 4,5 h, 50 mg Katalysator]

Nach etwa 2,5 h wurde das Edukt vollständig umgesetzt. Es wurde ausschließlich die Verbindung 1a gefunden. Auch nach längerer Reaktionszeit, wurde die Verbindung 1c nicht gefunden. Das Intermediat 1b konnte ebenfalls nicht detektiert werden. Dies zeigt, dass der verwendete Katalysator eine sehr hohe Selektivität (>99%) bezüglich der Hydrierung der Doppelbindung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen aufweist. Dies ist ein deutlich besseres Ergebnis im Vergleich zu Ergebnissen, bei welchen Ruthenium und Rhodium als Katalysatoren zum Einsatz kamen.<sup>[224,225]</sup> Ein weiterer wichtiger Aspekt, welcher beachtet werden sollte wenn man natürliche Materialien als Katalysatorträger verwendet, ist die Reproduzierbarkeit. Wie bereits erwähnt, wurden die Katalysatoren des Typs C2 mehrfach hergestellt und die ICP-MS-Untersuchungen zeigten, dass durchaus gut reproduzierbare Beladungen erhalten wurden. Um zu prüfen ob auch in der Katalyse vergleichbare Ergebnisse erhalten werden können, wurde die Hydrierung von 1 nochmals mit einem zweiten Katalysator des gleichen Typs durchgeführt. Es wurden die in **Abbildung 3-19** dargestellten Ergebnisse erhalten.

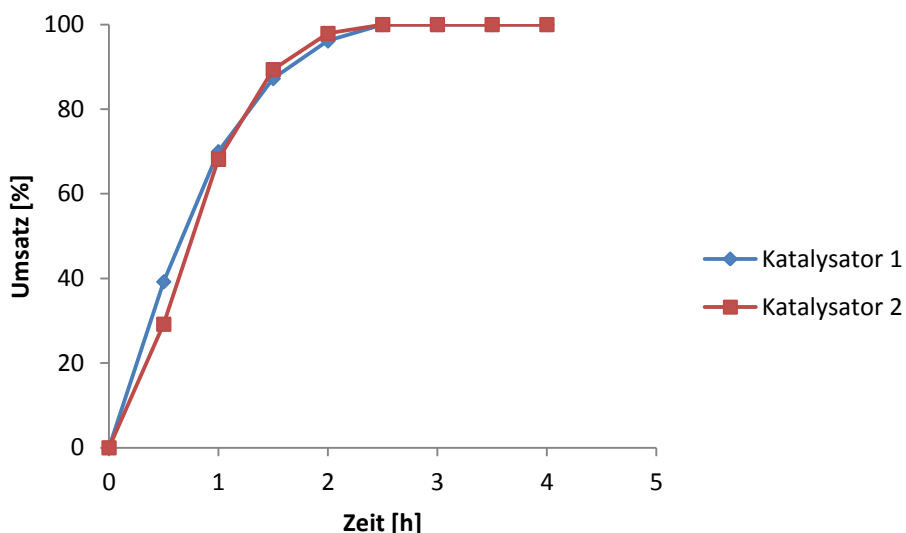
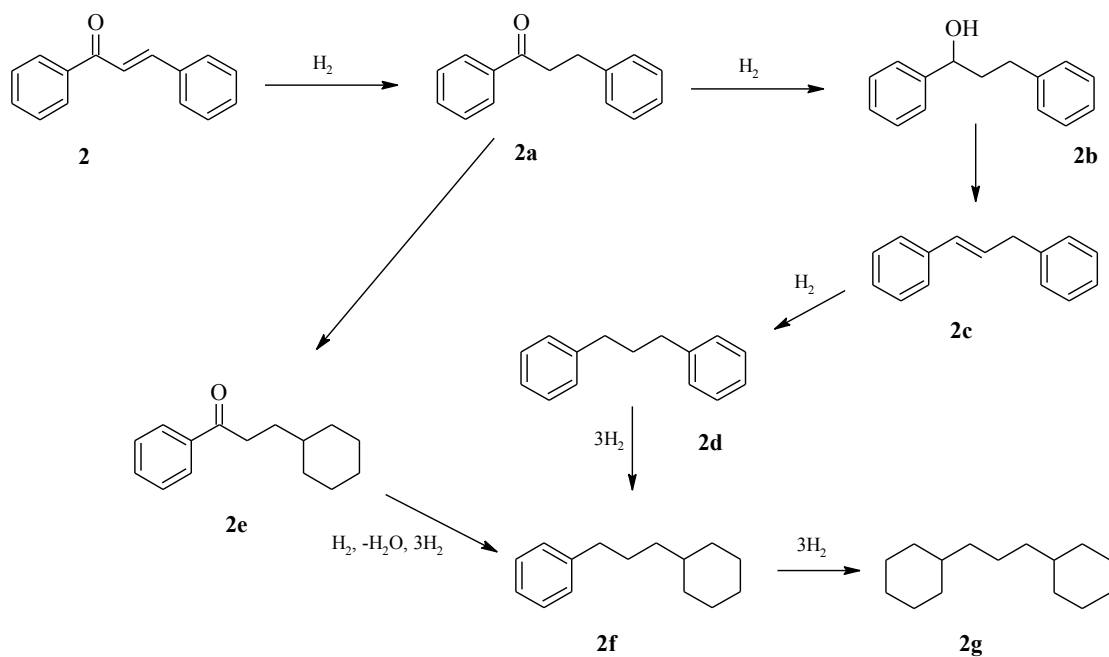


Abbildung 3-19: Wiederholung der Hydrierung von 1 mit einem zweiten, separat hergestellten Katalysator

Der Versuch zeigt, dass die verwendeten Katalysatoren gut vergleichbare Ergebnisse liefern. Leichte Abweichungen können durch experimentelle Fehlerquellen entstehen, sind aber vernachlässigbar.

### 3.2.2.2. Hydrierung von Benzalacetophenon (2)

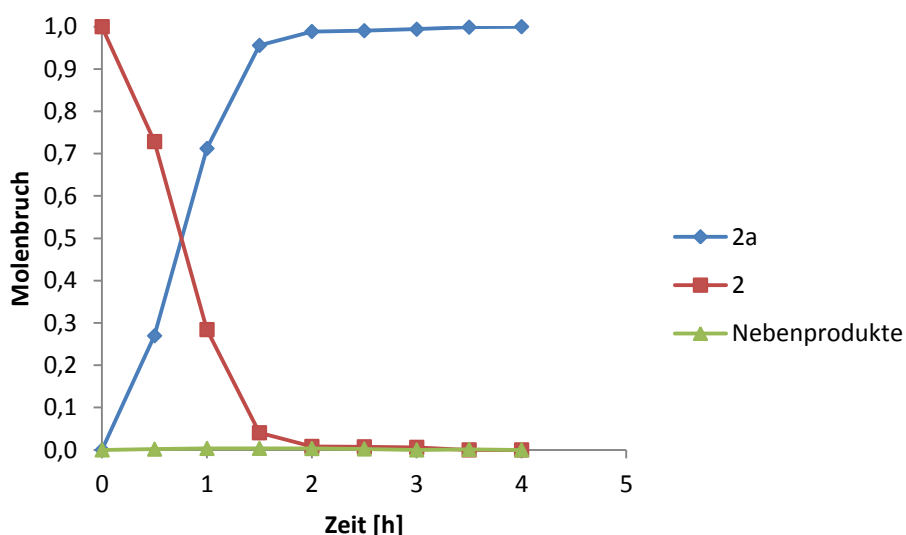
Benzalacetophenon (2) ist ein weiterer Vertreter der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen. Im Vergleich zu 1 ist es jedoch etwas komplexer, da nun aromatische Systeme eingeführt werden. Dies führt zu einem komplexeren Reaktionsschema (Schema 3-5).<sup>[226]</sup>



Schema 3-5: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 2



Wie bereits erwähnt, beinhaltet dieses Substrat zwei aromatische Systeme. Diese können natürlich ebenfalls hydriert werden, was die Zahl der Intermediate und möglichen Folgeprodukte wesentlich erhöht. Durch die Erkenntnisse der Hydrierung von 1 wird angenommen, dass die C=C Funktion zuerst hydriert wird, um Verbindung 2a zu bilden. Anschließend könnte wiederum weiter hydriert werden, um 2b zu bilden. Es ist denkbar, dass es nach der Bildung von 2b zu Dehydratisierungsreaktionen kommt (Bildung von 2c). Diese Dehydratisierungsprodukte können gleichermaßen weiter hydriert werden (2d). Es können allerdings hier nun auch Hydrierprodukte wie 2e-2g entstehen, wobei die aromatischen Systeme hydriert werden. Die Hydrierung wurde für 4 h durchgeführt, wobei 200 mg des Katalysators C2 (0,16 mol% Pd) eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der Versuche sind in **Abbildung 3-20** dargestellt.

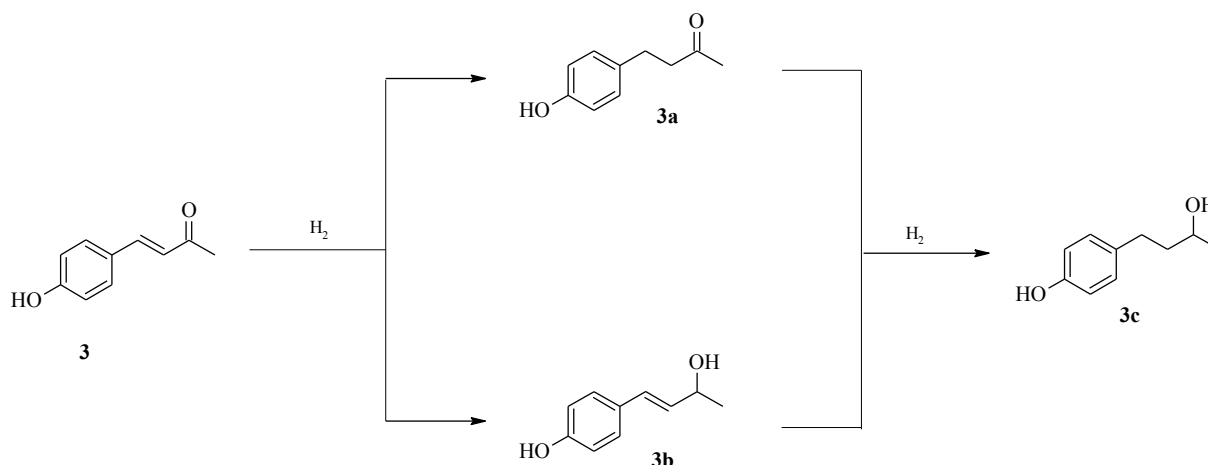


**Abbildung 3-20:** Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 2 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 4,5 h, 200 mg Katalysator]

Die Umsetzung des Eduktes verlief innerhalb von etwa 2 h nahezu quantitativ. Es zeigte sich, dass auch diese Reaktion mit hoher Selektivität ( $S > 99\%$ ) bezüglich der Hydrierung der C-C-Doppelbindung verlief und nahezu ausschließlich das Produkt 2a gebildet wurde. Es konnten geringe Mengen an Nebenprodukten gefunden werden, wobei Spuren des Alkohols 2b identifiziert wurden. Die Produkte 2c-2g konnten hingegen nicht nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund, weshalb hierbei mehr Katalysator verwendet werden musste, könnte an den sperrigen Substituenten des Eduktes liegen, was den Angriff an den Katalysator erschwert. Um die C=O-Funktion dieses Moleküls gezielt zu hydrieren, kann man beispielsweise andere, aktivere Katalysatormetalle wie Platin verwenden.<sup>[227]</sup>

### 3.2.2.3. Hydrierung von 4-Hydroxy-Benzylidenaceton (**3**)

Die Hydrierung von **3** sollte erwartungsgemäß ähnlich verlaufen wie die Hydrierung von **2**, da sich beide Verbindungen strukturell recht ähnlich sind. Der Hauptunterschied ist, dass **3** nur einen aromatischen Ring trägt. Ein mögliches Reaktionsschema ist in **Schema 3-6** gezeigt. Da Nebenreaktionen wie die Dehydratisierung und Hydrierung der Aromaten bei **3** nicht gefunden wurden, wird auf die Darstellung der analogen Verbindungen für **3** verzichtet.



**Schema 3-6:** Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von **3**

Die Hauptreaktionswege sind hierbei wiederum die Hydrierung der C=C Funktion (Bildung von **3a** – „Raspberry ketone“) oder der C=O-Funktion (Bildung von **3b**).<sup>[228]</sup> Wobei die bis hier gewonnenen Erkenntnisse nahelegen, dass auch hier bevorzugt die C=C Bindung hydriert wird. Als Folgereaktion ist natürlich die weitere Hydrierung von **3a** bzw. **3b** zum gesättigten Alkohol **3c** möglich. Die Reaktion wurde für 5 h durchgeführt wobei, wie bei der Hydrierung von **2**, 200 mg Katalysator verwendet. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-21** dargestellt.

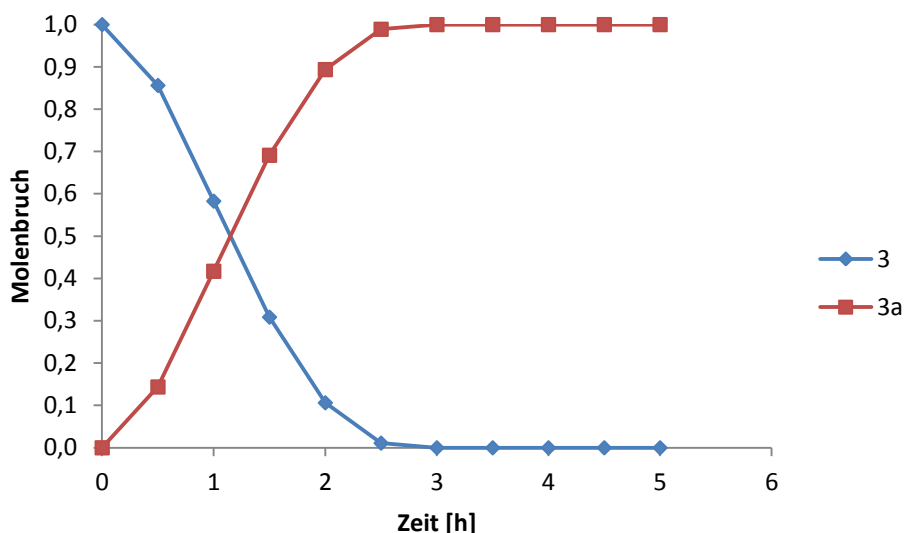
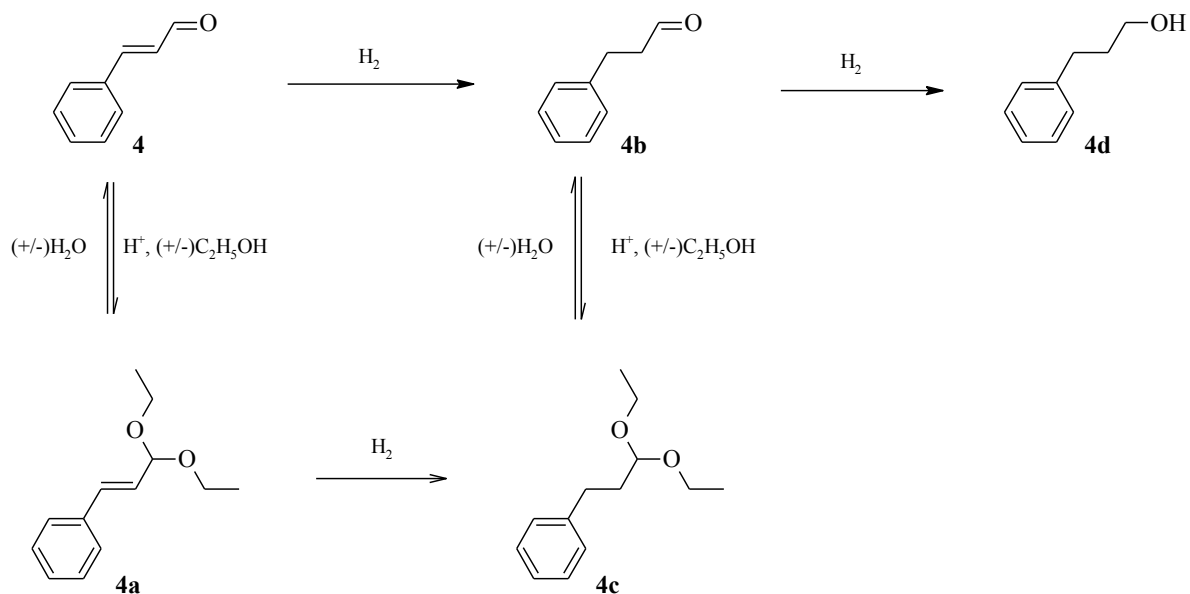


Abbildung 3-21: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von **3** [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Die Hydrierung von **3** verlief ebenfalls mit einer hohen Selektivität (>99%), wobei die C=C-Funktion bevorzugt wurde (**3a**). Nebenprodukte wie Alkohole (**3b** und **3c**) wurden nicht gefunden. Auch die Hydrierung des Aromaten konnte nicht beobachtet werden. Die Ausgangsverbindung **3** wurde innerhalb von 3 h quantitativ umgesetzt, was ein ähnlicher Wert wie für die Hydrierung von **2** ist und sich durch die strukturelle Ähnlichkeit der Edukte begründen lässt.

#### 3.2.2.4. Hydrierung von Zimtaldehyd (**4**)

Mit Zimtaldehyd (**4**) wurde erstmals eine Aldehydfunktion in die Untersuchungen einbezogen. Der Reaktionsverlauf sollte jedoch ähnlich verlaufen. Allerdings ist das C-Atom der Aldehydgruppe etwas elektrophiler als das der Ketone. Da Ethanol als Lösungsmittel verwendet wurde und Aldehyde Spuren der entsprechenden Carbonsäure enthalten können, ist die Bildung der Acetale nicht ausgeschlossen. Ein Reaktionsschema ist in **Schema 3-7** dargestellt.



Schema 3-7: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von **4**

Wie bereits erwähnt wurde, kann hier die Acetalbildung nicht ausgeschlossen werden. Diese ist sowohl für das Edukt **4** als auch für das Reaktionsprodukt **4b** möglich. Die Reduktion der  $C=O$ -Funktion zum ungesättigten Alkohol sowie die Hydrierung des Aromaten wurden hier vernachlässigt. Die Hydrierung wurde auch hier für 5 h durchgeführt und es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten (Abbildung 3-22).

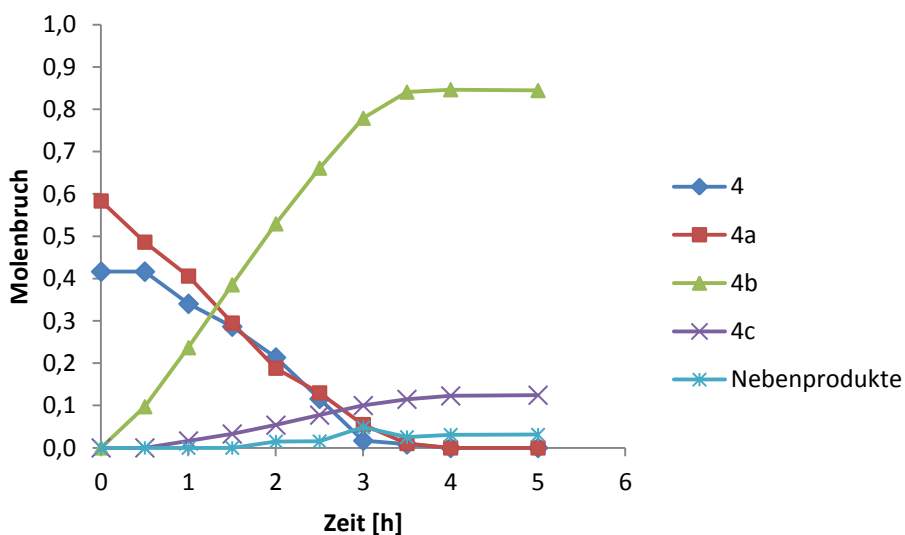
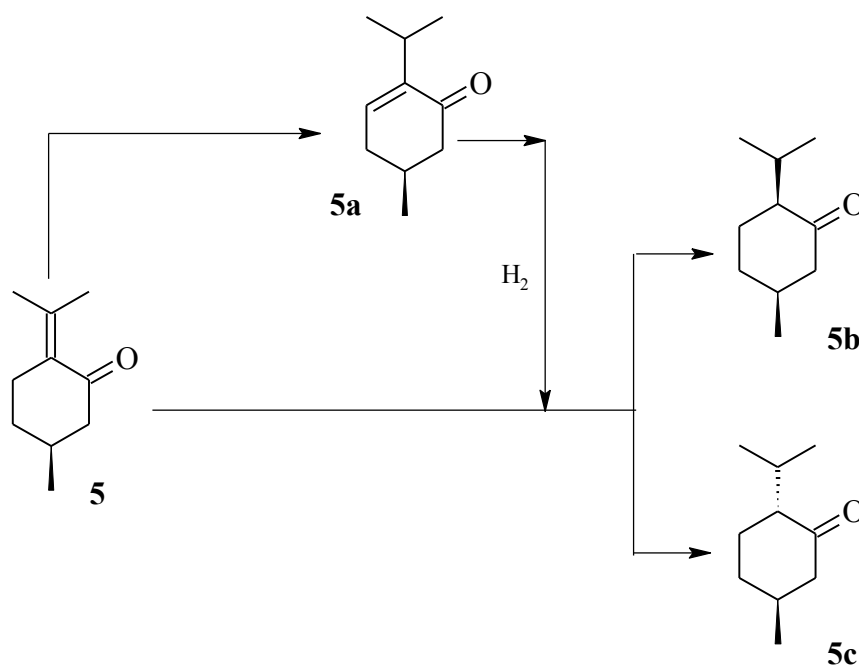


Abbildung 3-22: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von **4** [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Wie vermutet, kam es bereits zu Beginn der Reaktion auch zur Bildung des Vollacetals des Zimtaldehyds (4a). Dieses wurde mittels GC-MS Untersuchungen nachgewiesen. Die Ergebnisse zeigen auch, dass das Vollacetal 4a hydriert wird und das Produkt 4c bildet. Als Hauptprodukt wird jedoch das Keton 4b gefunden. Es ist daher nur schwer möglich über die Reaktivität von 4 und 4a bzw. den Reaktionsweg zu diskutieren, da es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt. Auch ist es möglich, dass sich die Verbindung 4c erst aus 4b bildet. Ein eindeutiger Reaktionsweg konnte also nicht bestimmt werden. Es wurden Nebenprodukte gefunden, wobei es sich zu einem geringen Teil um den Alkohol 4d handelte sowie das Isomer des Eduktes.

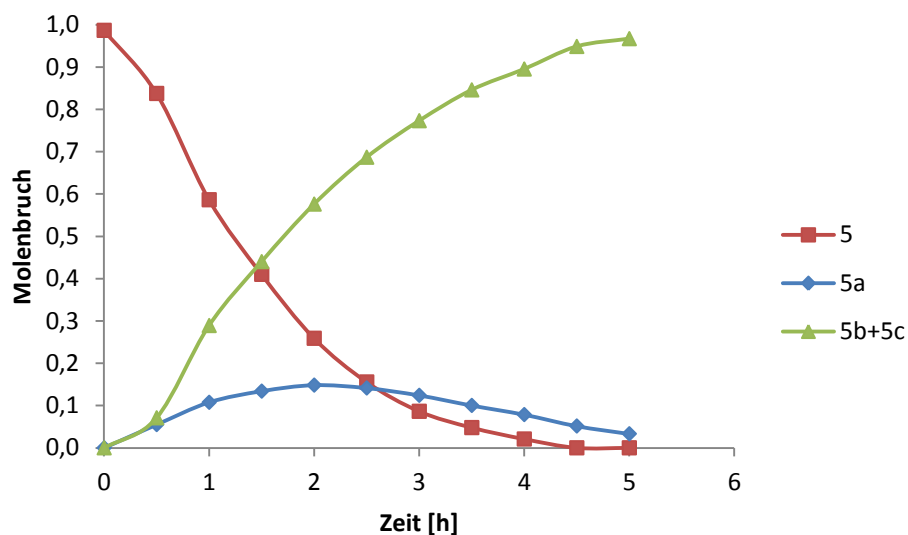
### 3.2.2.5. Hydrierung von (+)-Pulegon (5)

In diesem Experiment wurde der Monoterpenoid (+)-Pulegon (5) als Edukt verwendet. Pulegon und dessen Hydrierprodukte sind von Bedeutung für die Herstellung von Feinchemikalien.<sup>[229]</sup> Das Reaktionsschema der Hydrierung von 5 ist in **Schema 3-8** dargestellt.



Schema 3-8: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 5

Zusätzlich zur Hydrierung ist es bei diesem Edukt möglich, dass eine Isomerisierung der C-C-Doppelbindung auftritt, wobei sich diese von der Seitenkette in den Ring umlagert. Hierbei wird das Produkt 5a gebildet. Das Edukt 5 sowie das Isomer 5a können dann durch Hydrierung in die Produkte Menthon (5c) und Isomenthon (5b) überführt werden. Die Hydrierung wurde für 5 h durchgeführt und es wurden die in **Abbildung 3-23** gezeigten Ergebnisse erhalten.

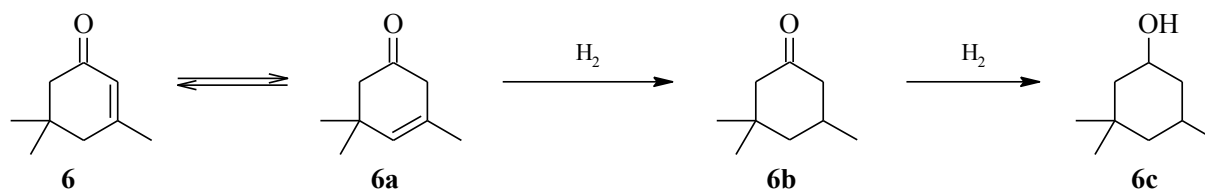


**Abbildung 3-23:** Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 5 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Innerhalb von 5 h wurde das Edukt 5 vollständig umgesetzt. Es zeigte sich, dass sowohl die Hydrierung als auch die Isomerisierung des Eduktes sofort zu beobachten waren, wobei die Hydrierung eindeutig schneller verlief. Dies lässt darauf schließen, dass die Bildung von 5b und 5c auf direktem Weg verläuft, und das Isomer in diesem Falle kein Intermediat ist, sondern ein Nebenprodukt. Das Isomer 5a erreicht einen maximalen Wert von etwa 15% und wird dann ebenfalls zu den Zielprodukten hydriert. Eine Hydrierung der C=O-Bindung zum entsprechenden Menthol wurde auch in diesem Beispiel nicht nachgewiesen.

### 3.2.2.6. Hydrierung von $\alpha$ -Isophoron (**6**)

$\alpha$ -Isophoron (**6**) ist ein weiterer Vertreter der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen. Dieser Stoff und auch die Hydrierprodukte sind von industriellem Interesse, da sie als Lösungsmittel Anwendung finden.<sup>[230]</sup> Das Reaktionsschema für die Hydrierung ist in **Schema 3-9** dargestellt.



Schema 3-9: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von **6**

Isophoron kann neben der Hydrierung noch eine Isomerisierung erfahren, wobei sich die Verbindung **6a** bildet. Im Verlauf der Hydrierung ist es nun wiederum möglich, dass die C-C-Doppelbindung hydriert wird (Bildung von **6b**), gefolgt von weiterer Hydrierung zu **6c**. Dabei ist es wünschenswert, dass Produkt **6b** selektiv zu bilden und die Weiterreaktion zu **6c** zu unterdrücken, da sich diese beiden Produkte nur schwer voneinander trennen lassen. Die Reaktion wurde 5 h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-24** dargestellt.

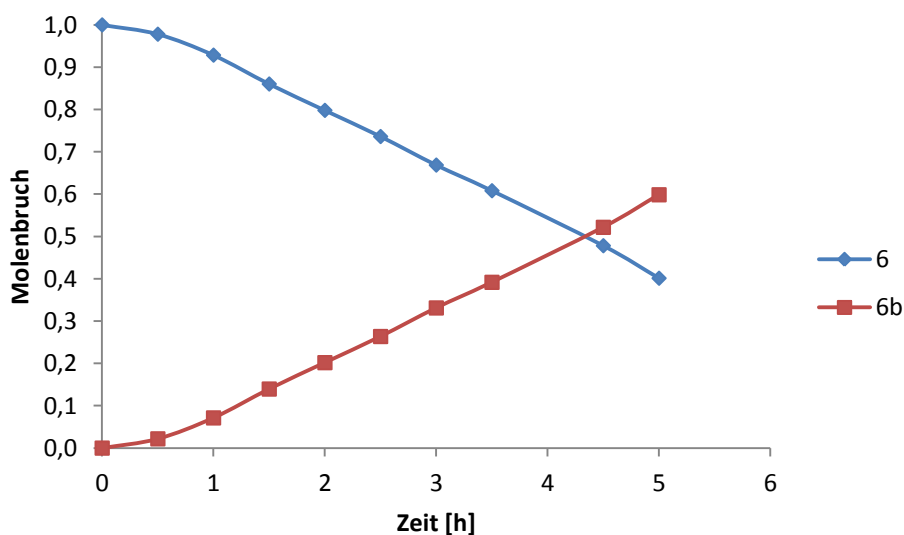
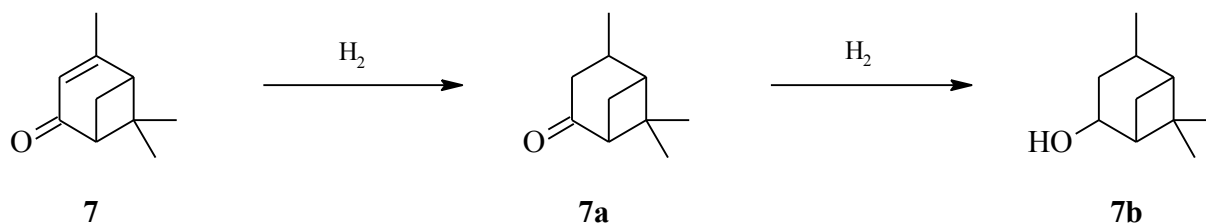


Abbildung 3-24: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von **6** [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Im vorliegenden Versuch war es nicht möglich, dass eingesetzte Edukt vollständig umzusetzen. Trotz der strukturellen Ähnlichkeit zu 1 verlief diese Hydrierung viel langsamer. Dies lässt sich auf die Methylgruppe zurückzuführen, welche neben der C-C-Doppelbindung gebunden ist. Diese scheint die C=C-Funktion zu schützen bzw. den Angriff an den Katalysator zu erschweren. Auch ist es denkbar, dass die Methylgruppe auf Grund ihrer wesentlich schlechter mit der polaren Oberfläche des Katalysators bzw. des Supportmaterials wechselwirken kann. Dessen ungeachtet wird hier ausschließlich die Bildung von 6b gefunden. Die Isomerisierung zum  $\beta$ -Isophoron (6a) sowie die Hydrierung von 6b zum Alkohol 6c wurde nicht gefunden. Hier zeigt sich der Vorteil der Verwendung von Palladium. Wird beispielsweise Rhodium als aktiver Katalysator eingesetzt, kommt es zur Bildung des Alkohols 6c.<sup>[231]</sup> Auch bei Verwendung von Katalysatoren, welche unedle Metalle wie Nickel enthalten, ist diese Folgereaktion zu beobachten.<sup>[232]</sup> Der hier verwendete Katalysator zeigt eine Selektivitäten >99% bezüglich der Hydrierung der C-C-Doppelbindung.

### 3.2.2.7. Hydrierung von Verbenon (7)

Beim Verbenon (7) handelt es sich um ein bicyclisches Monoterpenoid, welches dem Isophoron in seiner Struktur ähnelt. Der Unterschied ist der zweite Ring. Auch Verbenon ist von industriellem Interesse, da es als Synthesebaustein dient.<sup>[233]</sup> Die Reaktionswege zur Hydrierung, sind dem des Isophorons folglich auch ähnlich (**Schema 3-10**).



Schema 3-10: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 7

Nach dem 7 an der C-C-Doppelbindung hydriert wurde (7a), kann es auch hier wiederum zu Folgehydrierungen kommen, wobei ein gesättigter Alkohol (7b) entsteht. Da 7 ebenfalls eine Methylgruppe direkt an der C-C-Doppelbindung trägt, wurde hier erwartet, dass die Reaktion ähnlich langsam verläuft, wie die Hydrierung von 6. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-25** dargestellt.



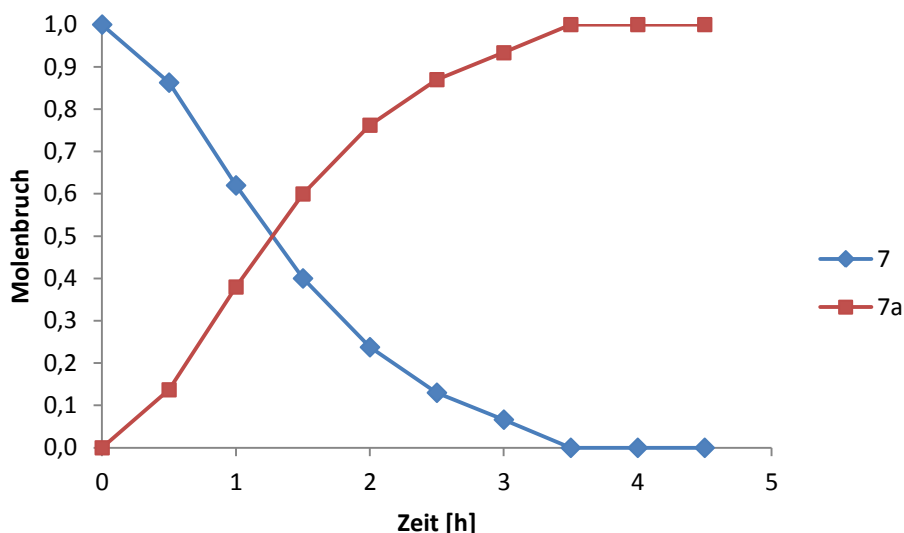
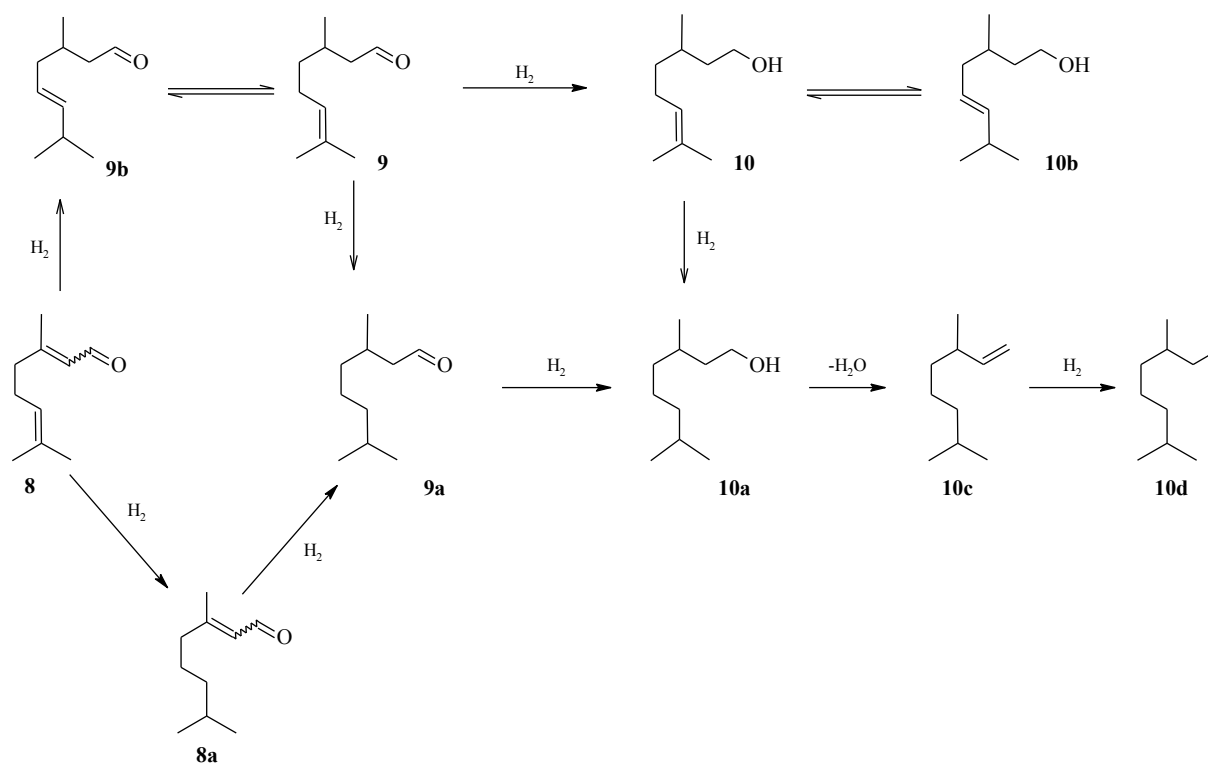


Abbildung 3-25: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 7 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Nach 3,5 h konnte ein vollständiger Umsatz des Eduktes 7 festgestellt werden. Mit einer Selektivität von >99% wurde hierbei 7a gebildet. Die Hydrierung von 7a zu 7b bzw. andere Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet. Dieses Ergebnis ist überraschend, wenn man die Ergebnisse der Hydrierung von 6 bedenkt. Wie bereits erwähnt, ist 7 eine bicyclische Verbindung. Hier könnte die Ringspannung, welche durch den zweiten Ring in Verbindung mit der C-C-Doppelbindung entsteht, ein Grund für die wesentlich schnellere Reaktion im Vergleich zu 6 sein, sofern man voraussetzt, dass das Molekül 7a energetisch günstiger ist.

### 3.2.2.8. Hydrierung von *E/Z*-Citral (8)

Mit Citral (8), einem Monoterpenoid, welcher als Ausgangsstoff für die Herstellung von Duft- und Aromastoffen genutzt wird, sollte ein komplexeres Substrat in der Hydrierung getestet werden.<sup>[35]</sup> Das Molekül 8 enthält neben der Carbonylgruppe und der konjugierten C-C-Doppelbindung auch noch eine isolierte Doppelbindung. Der Katalysator hat also bei diesem Molekül die Möglichkeit, an drei potentiellen Gruppen anzugreifen. Daraus ergibt sich ein aufwendiges Reaktionsschema, da es, wie erwähnt, zu mehrfacher Hydrierung, Dehydratisierungen und Isomerisierungen kommen kann.<sup>[36-39]</sup> Siehe hierzu **Schema 3-11**. Da die im Folgenden diskutierten Edukte 9 und 10 ebenfalls Reaktionsprodukte der Hydrierung von 8 sein können, werden diese hier mit dargestellt.



Schema 3-11: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von **8** (auch **9** und **10**)

Wie leicht zu erkennen ist, ergeben sich vielfältige Reaktionswege und Reaktionsprodukte. Hinzu kommt, dass **8** als Gemisch der *E*- und *Z*-Isomere verwendet wird und somit auch die Verbindung **8a** als Isomergemisch auftreten kann. Diese werden hier allerdings nicht separat betrachtet. Im Verlauf dieser Reaktion war es möglich, über mehrfache Hydrierung bis zu gesättigten Alkanen (**10d**) zu gelangen. Aus den vorhergehenden Versuchen lässt sich vermuten, dass auch im Falle von **8** bevorzugt die konjugierte Doppelbindung hydriert wird, wobei Produkt **9** entsteht. Da in Voruntersuchungen auch Alkene hydriert wurden, wird nicht ausgeschlossen, dass auch die Verbindung **8a** entsteht und folglich der gesättigte Aldehyd **9a**. Das Edukt **8** wurde für 5 h hydriert, es wurden die Ergebnisse, welche in **Abbildung 3-26** dargestellt sind, erhalten.

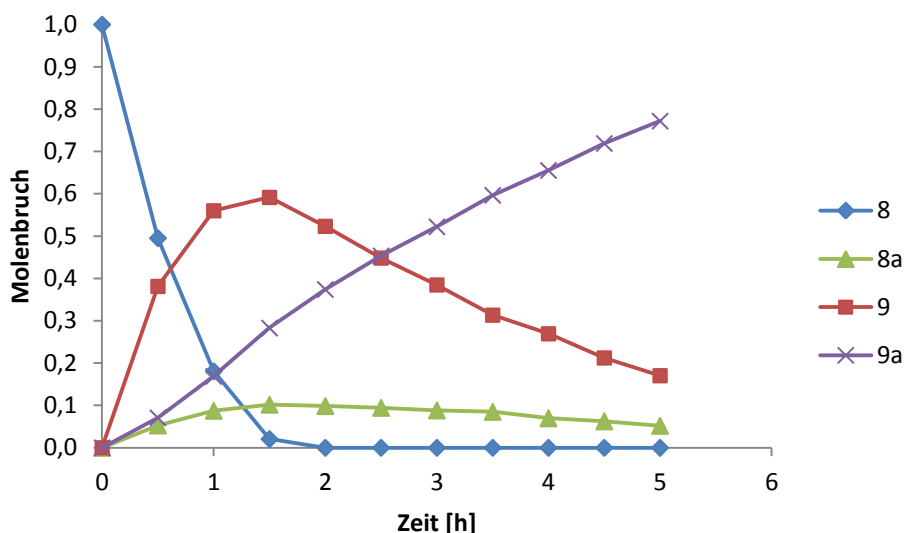


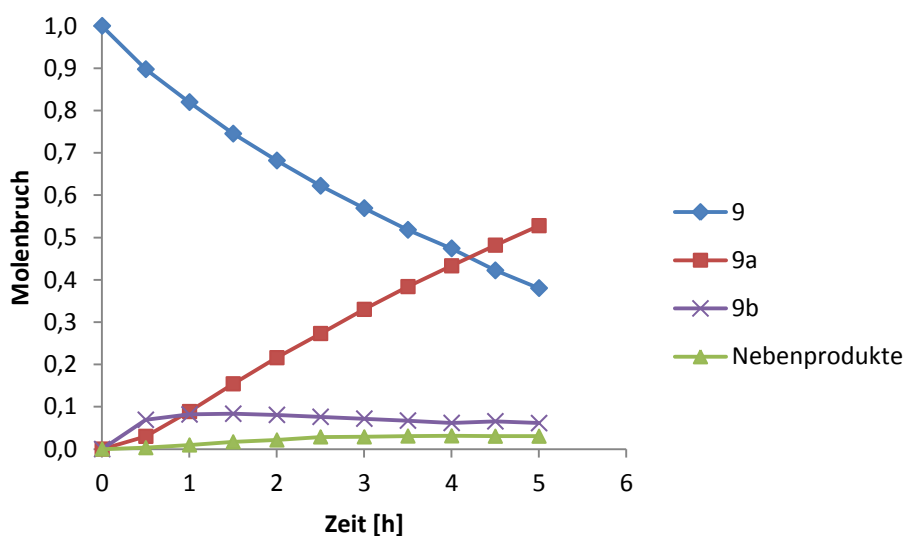
Abbildung 3-26: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von **8** [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Wie erwartet, wurde in diesem Beispiel wieder die konjugierte C-C-Doppelbindung bevorzugt hydriert, so dass hier Citronellal (**9**) als bevorzugtes Zwischenprodukt entstand. Die isolierte Doppelbindung wurde nur vergleichsweise langsam umgesetzt, wobei die Verbindung **8a** entsteht. Hier konnten die *E*- und *Z*-Isomere detektiert werden. Nach dem das Edukt **8** vollständig umgesetzt wurde (~2 h), wurde ein Maximum von ca. 55% **9** gefunden. Die anschließende Hydrierung von **9** verlief dann an der isolierten Doppelbindung erwartungsgemäß langsam, wobei der gesättigte Aldehyd **9a** entstand. Nebenprodukte wurden nur in sehr geringen Mengen gefunden, welche nicht weiter bestimmt werden konnten. Denkbar ist aber, dass es sich um das Isomer **9b** handelt. Beim Citral ist es auch von Interesse, die C=O-Funktion selektiv zu hydrieren. Um die Carbonylfunktion zu hydrieren und dabei die C-C-Doppelbindungen zu erhalten (Synthese von Geraniol und Nerol) kann man beispielsweise Platin als Katalysator verwenden. Steffan *et al.* zeigten, dass man mittels immobilisierter Platinkatalysatoren den Angriffspunkt steuern kann, um bevorzugt die C=O-Gruppe zu reduzieren, in dem man verschiedene Synthesemethoden verwendet.<sup>[41]</sup> Zum einen wurde Platin mittels Formaldehyd auf Polyanilin aufgefällt (Adams Catalyst - PtO<sub>x</sub>), zum anderen wurden metallische Platinkolloide auf Polyanilin aufgebracht. Unter Verwendung der immobilisierten Platinkolloide konnte selektiv Geraniol/Nerol gebildet werden. Wurde der andere Katalysator verwendet, so fand man Citronellal (**9**) als Hauptprodukt. Als Grund für diesen Befund wurde hier die Partikelgröße der immobilisierten Katalysatoren genannt. Es zeigte sich, dass kleine, verteilte Partikel selektiv die C-C-Doppelbind angreifen, wobei größere Partikel bzw. Kolloide die C=O-Gruppe selektiv hydrieren.

Im Falle des Chitosan-Katalysators, könnte dessen polare Oberfläche ein möglicher Grund sein, warum die konjugierte C-C-Doppelbindung bevorzugt hydriert wird. Die funktionellen Gruppen des Supportes könnten mit der Aldehydfunktion von **8** wechselwirken und dabei diese Position bevorzugen. Allerdings könnten auch die Größe der Pd-Partikel sowie die Dreifachsubstitution der isolierten Doppelbindung von Bedeutung sein. Dies wurde in dieser Arbeit allerdings nicht weitergehend untersucht.

### 3.2.2.9. Hydrierung von Citronellal (**9**)

Die Hydrierung von Citronellal (**9**), welches bereits als eines der Hauptprodukte bei der Hydrierung von **8** aufgetreten ist, soll im Folgenden untersucht werden. Citronellal bzw. die Produkte der Hydrierung finden Anwendung in der Pharmazie und zur Herstellung anderer Stoffe.<sup>[229,234]</sup> Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Verbindungen handelt es sich hierbei nicht mehr um eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung. **9** enthält nur noch eine isolierte Doppelbindung sowie eine Aldehydgruppe. Die möglichen Reaktionswege sind hierbei dem **Schema 3-11** zu entnehmen. Die Verbindung wurde 5 h hydriert. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-27** dargestellt.

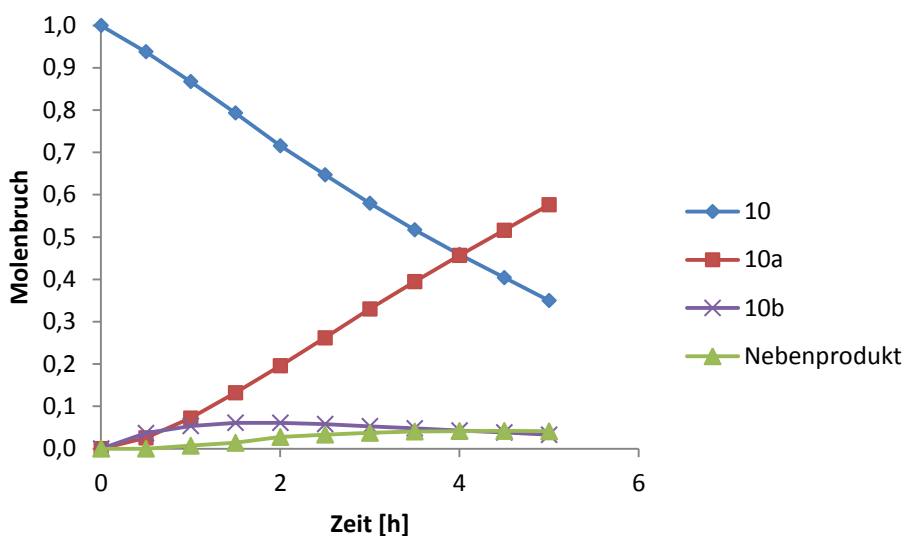


**Abbildung 3-27:** Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von **9**  
[50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Wie bereits bei der Hydrierung von 8 gefunden wurde, wird 9 nur sehr langsam umgesetzt. Nach 5 h Reaktionszeit konnte die eingesetzte Menge nicht vollständig umgesetzt werden. Während der Reaktion trat allerdings eine Isomerisierung von 9 zu 9b auf, welches im Verlauf der Reaktion auch langsam wieder abgebaut wurde, wobei sich der gesättigte Aldehyd 9a bildete. Hier wurden auch größere Mengen von Nebenprodukten gefunden, von welchen die Struktur nicht bekannt ist. GC-Untersuchungen legen jedoch nahe, dass es sich hierbei nicht um 10 handelt. Denkbar wäre ein weiteres Isomer von 9.

### 3.2.2.10. Hydrierung von $\beta$ -Citronellol (10)

Das Edukt Citronellol (10) ist der Verbindung 9 ähnlich. Allerdings handelt es sich dabei nicht um einen Aldehyd, sondern um einen Alkohol. Das Reaktionsschema für die Hydrierung von 10 ist ebenfalls in **Schema 3-11** enthalten. Die Hydrierung wurde in gleicher Weise durchgeführt, wobei zu erwarten ist, dass 10 ähnlich langsam umgesetzt wird wie 9. Die Ergebnisse des Experiments sind in **Abbildung 3-28** dargestellt.

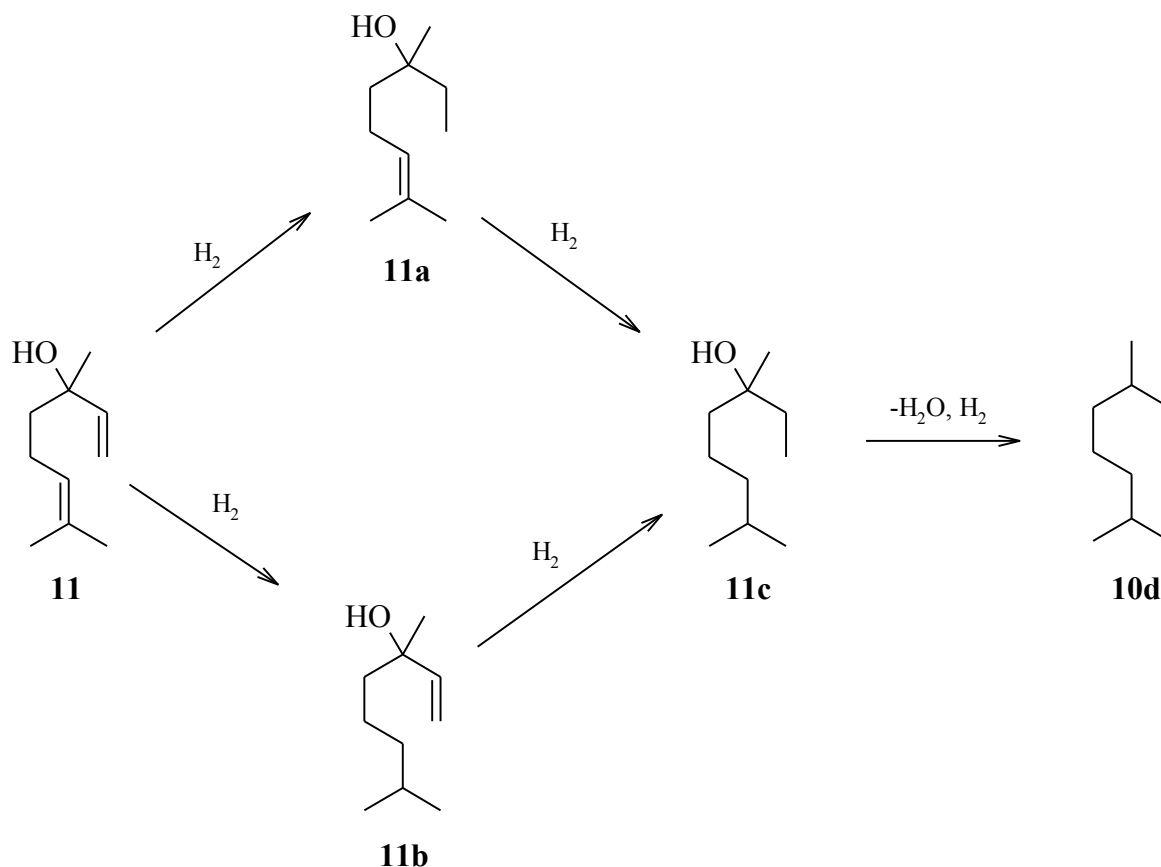


**Abbildung 3-28:** Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 10 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Die Reaktion verlief, wie bereits vermutet, langsam, was die Ähnlichkeit von 10 zu 9 nochmals verdeutlicht. Eine vollständige Umsetzung des Eduktes war somit innerhalb von 5 h nicht möglich. Die Substituenten der Verbindungen 9 und 10 haben demnach keinen Einfluss auf die Reaktion. Neben der Bildung des gesättigten Alkohols 10a wird, wie bereits bei 9, ein Isomer (10b) des Eduktes gefunden. Allerdings auch in diesem Fall nur in geringen Mengen. Es wurden erhöhte Mengen an Nebenprodukten gefunden, welche zu einem gewissen Teil den Verbindungen 10c und 10d zugeordnet werden konnten.

### 3.2.2.11. Hydrierung von (-)-Linalool (11)

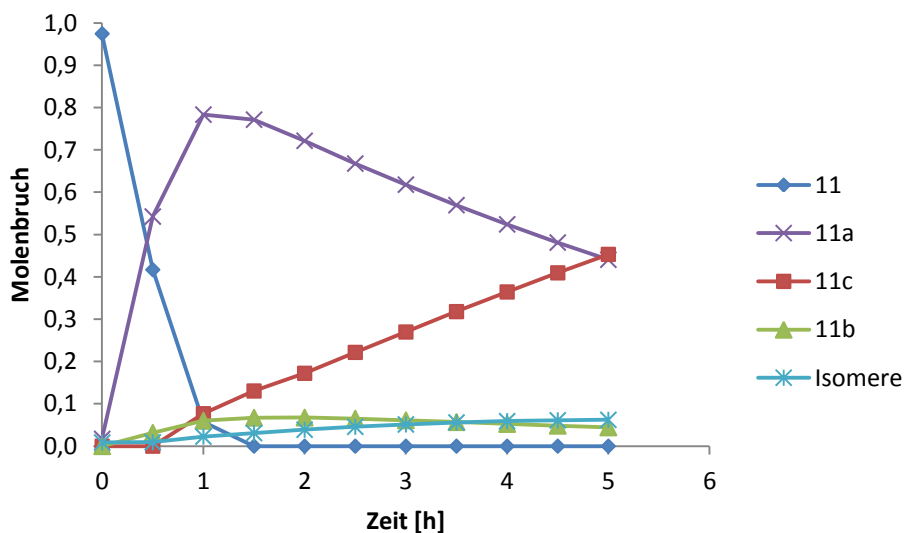
Linalool (11) ist ein acyclisches Monoterpenoid, welches als Ausgangsstoff für die Herstellung von Duftstoffen wie Nerol und Geraniol, aber auch von Vitaminen wie Vitamin A und E dient.<sup>[235,236]</sup> Linalool ist den Verbindungen 9 und 10 strukturell ähnlich, trägt aber 2 isolierte Doppelbindungen sowie eine OH-Funktion in der Allylposition einer Doppelbindung. Ein mögliches Reaktionsschema für die Hydrierung von 11 ist in **Schema 3-12** dargestellt.



Schema 3-12: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 11

Bei der Hydrierung gibt es zwei mögliche Doppelbindungen, welche hydriert werden können. Eine Doppelbindung ist in diesem Molekül jedoch nur von Alkylresten umgeben (vergleiche 8, 9 und 10), die andere trägt in allylischer Position eine OH-Gruppe. Bei der Hydrierung von 8 (verglichen zu 9 und 10) wurde bereits vermutet, dass der Substitutionsgrad der Doppelbindung als auch die polaren Gruppen in Nachbarschaft der (hier endständigen) Doppelbindung den Angriff an den Katalysator beeinflusst. Allerdings handelte es sich im Fall von 10 um eine konjugierte Doppelbindung, welche bevorzugt hydriert wurde. Es können im Verlauf der Reaktion die Intermediate 11a und 11b auftreten, welche in Folgereaktionen den gesättigten Alkohol 11c bilden.

Auch in diesem Beispiel, kann es zur Dehydratisierung von 11c kommen, wobei sich das gesättigte Alkan 10d bilden würde. Für dieses Experiment wurden folgende Ergebnisse erhalten (**Abbildung 3-29**).

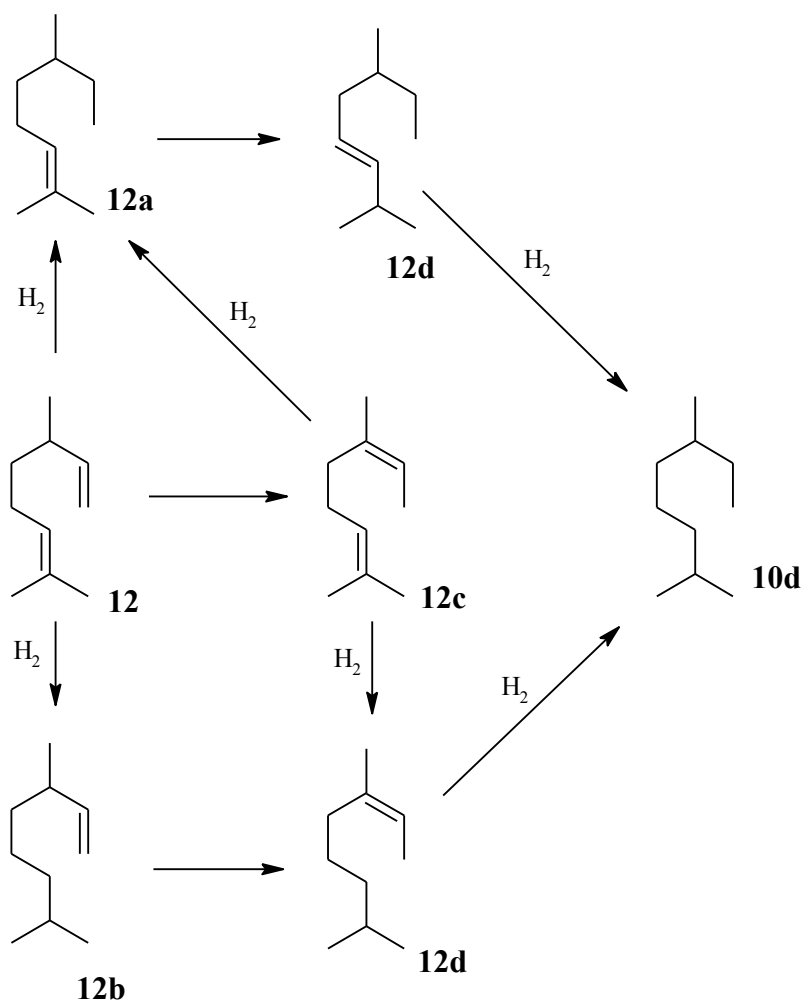


**Abbildung 3-29: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 11 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]**

Das Edukt 11 konnte innerhalb von 1,5 h vollständig umgesetzt werden, wobei sich Verbindung 11a als Hauptintermediat bildete ( $Y_{\max} > 70\%$ ). Die anschließende Hydrierung von 11a verlief erwartungsgemäß langsam (analog zu 9 und 10), da nun nur noch die isolierte Doppelbindung vorhanden ist. Es wurden auch geringe Mengen der Verbindung 11b gefunden, welche ebenfalls im Laufe der Reaktion wieder abnahm, da auch hier die Verbindung 11c entstand. Es wurden zudem noch einige Isomere der Verbindung 11a detektiert, wobei die Doppelbindung verschoben ist. Produkte, welche durch Dehydratisierung entstehen (10d), wurden nicht gefunden. Es zeigte sich, dass der Substitutionsgrad der Doppelbindung wohl einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, was auf sterische Ursachen zurückzuführen ist. Ob die polare OH-Gruppe in Wechselwirkung mit der Supportoberfläche ebenfalls einen Einfluss hat, kann noch nicht abgeschätzt werden.

### 3.2.2.12. Hydrierung von $\beta$ -Citronellen (12)

Beim Citronellen (12) handelt es sich um ein aliphatisches Dien. Es ist der Verbindung 11 ähnlich, trägt jedoch keine OH-Funktion, sondern nur zwei Doppelbindungen. Auf Grund seiner verzweigten Struktur kommt es leicht zu Isomerisierungen. Dies macht das Reaktionsschema der Hydrierung von 12 sehr komplex (**Schema 3-13**).



**Schema 3-13: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 12**

Auch 12 kann ein Isomer (12c) bilden. Die Hydrierung kann, wie bereits für 8 und 11 beschrieben, an beiden Doppelbindungen einsetzen, was ebenfalls die Bildung zweier Zwischenprodukte (12a und 12b) zur Folge hat. Diese können wiederum selbst wieder Isomere bilden (12d). Schlussendlich werden alle Doppelbindungen hydriert und man erhält ein gesättigtes Alkan (10d). Dieser Versuch sollte zeigen, ob der Substitutionsgrad der Doppelbindung oder aber auch die Anwesenheit von funktionellen Gruppen in Nachbarschaft zur Doppelbindung einen Einfluss auf die Bevorzugung der Hydrierung einer der Doppelbindungen hat. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Abbildung 3-30** dargestellt.



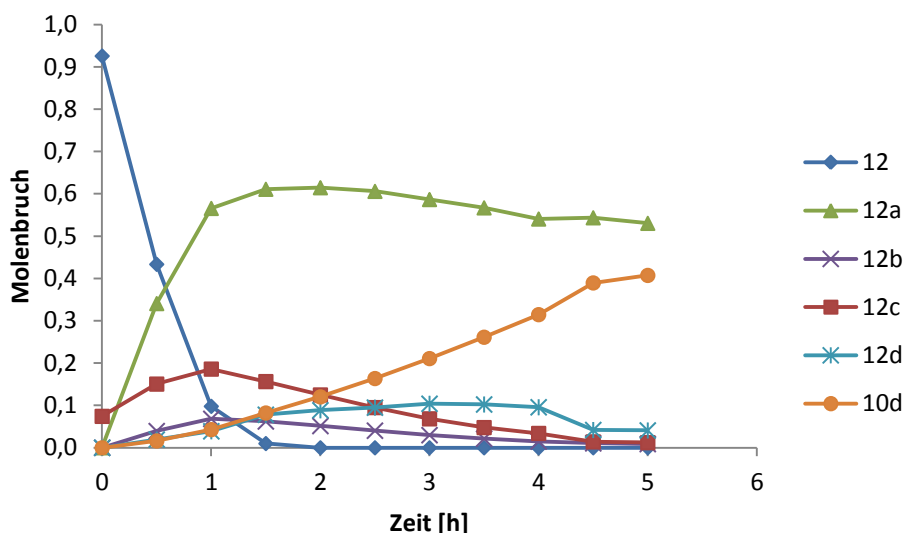


Abbildung 3-30: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 12 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Das Edukt 12 wurde innerhalb von 2 h quantitativ umgesetzt. Es konnte eine Bevorzugung der Bildung von 12a (~60%) beobachtet werden. Hier wurde ebenfalls die endständige, niedriger substituierte Doppelbindung hydriert. Die Reaktion der höher substituierten Doppelbindung (unter Erhalt der endständigen) zu Verbindung 12b wurde nur in geringem Maße beobachtet. Im Verlauf der Reaktion wurde auch die Isomerisierung des Eduktes zur Verbindung 12c sowie das Entstehen von isomeren Intermediaten 12d beobachtet. Alle Intermediate und Isomere wurden im Verlauf der Reaktion zum gesättigten Alkan 10d umgesetzt. Hierbei wurde ebenfalls deutlich, dass die hochsubstituierte Doppelbindung sehr viel langsamer hydriert wird, im Vergleich zur endständigen Doppelbindung. Da in diesem Beispiel keine polaren Gruppen im Edukt vorhanden sind wurde geschlossen, dass der Substitutionsgrad einer Doppelbindung einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität der Hydrierung hat. Vergleicht man allerdings die Ergebnisse der Hydrierung von 12 mit denen von 11 fällt auf, dass im Fall von 11 bei Vollumsatz des Eduktes ca. 80% der Verbindung 11a erhalten wurde, welche analog zu 12a ist (Abbildung 3-31).

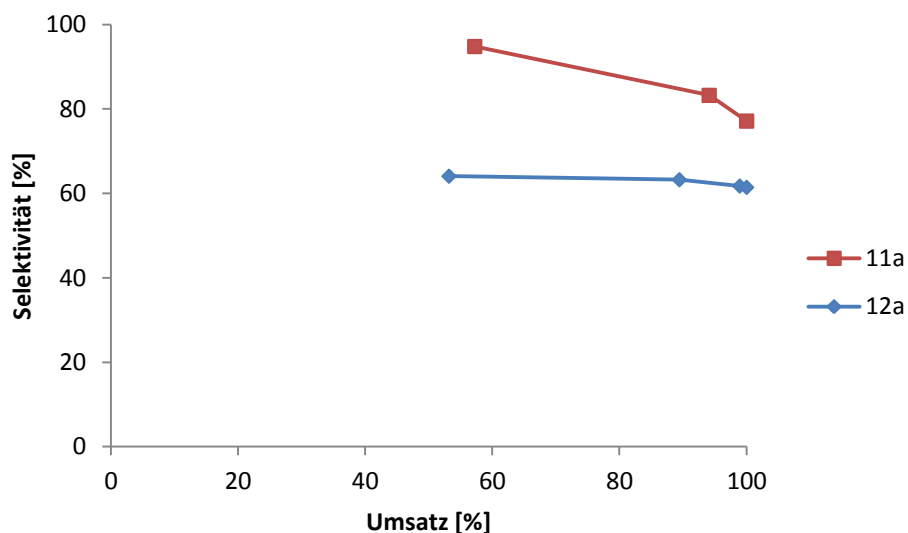
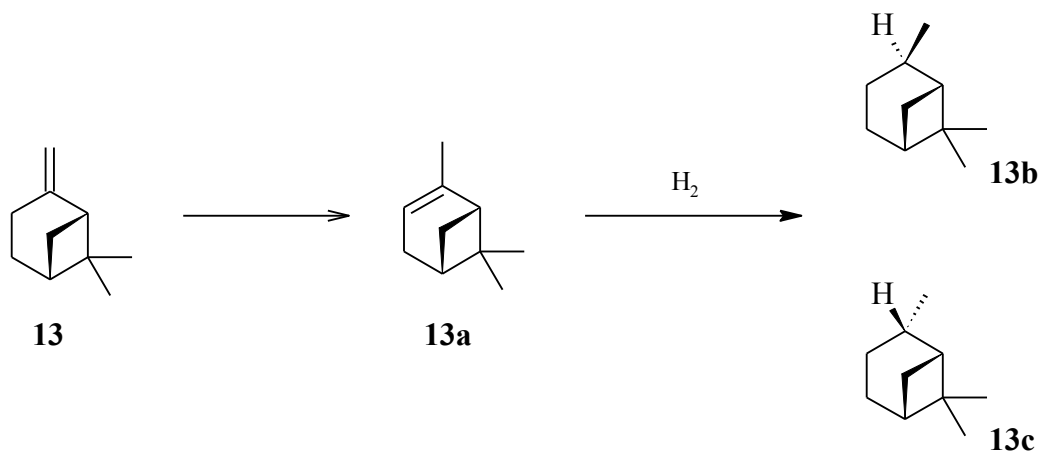


Abbildung 3-31: Vergleich der Selektivität der Bildung von **11a** und **12a**

Man findet hierbei einen Unterschied in der Selektivität bezüglich der Hydrierung der endständigen Doppelbindung von 20%. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Wechselwirkung der polaren Gruppen mit dem Support. Dieses Beispiel zeigt, dass der Substitutionsgrad der Doppelbindung den größeren Einfluss auf die Selektivität hat.

### 3.2.2.13. Hydrierung von $\beta$ -Pinen (**13**).

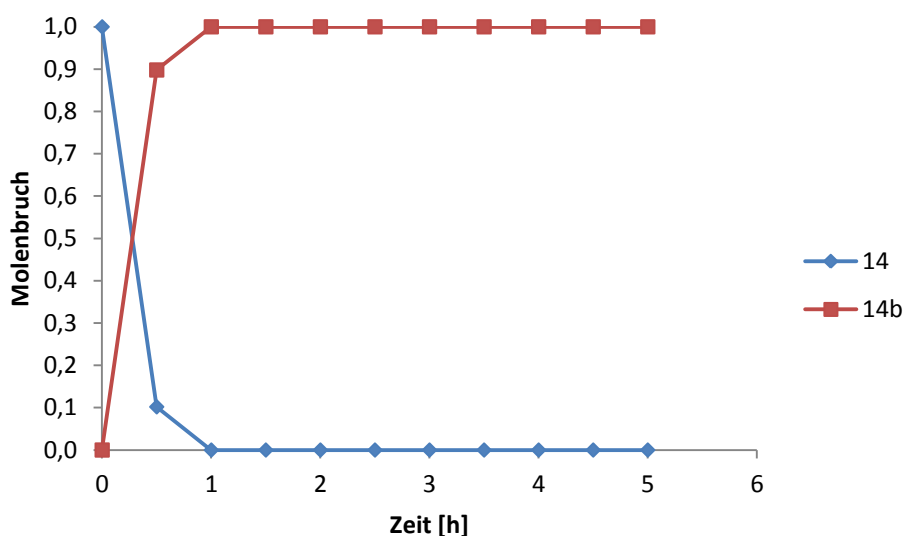
Als weiteres Edukt wurde  $\beta$ -Pinen (**13**) in der Hydrierung untersucht, welches nur eine Doppelbindung beinhaltet. Pinen ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Kampher, aber auch anderen Terpenoiden wie Geraniol, Nerol, Linalool (**11**) und Citronellol (**10**). Des Weiteren wird besonders  $\alpha$ -Pinen in der Holzindustrie verwendet.<sup>[233,235-237]</sup> Da **13** leicht zu **13a** isomerisiert, wurde dieses nicht zusätzlich untersucht. Das Reaktionsschema ist in **Schema 3-14** dargestellt.



Schema 3-14: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von **13**



Ein praktisches System für solche Reaktionen ist der Lindlar-Katalysator bzw. sind Lindlar-Typ-Katalysatoren, bei welchen die aktiven Komponenten gezielt deaktiviert werden.<sup>[43-45,239]</sup> Aber auch andere Katalysatoren, welche z.B. Kupfer enthalten, zeigten hier gute Ergebnisse.<sup>[240]</sup> Die Reduktion der Dreifachbindung führt über eine Doppelbindung (14a). Die Zwischenstufe 14a sollte daraufhin weiter hydriert werden, um schließlich den gesättigten Alkohol 14b zu bilden. Dies sollte nun mit dem verwendeten chitosanbasierten Katalysator getestet werden (**Abbildung 3-33**).

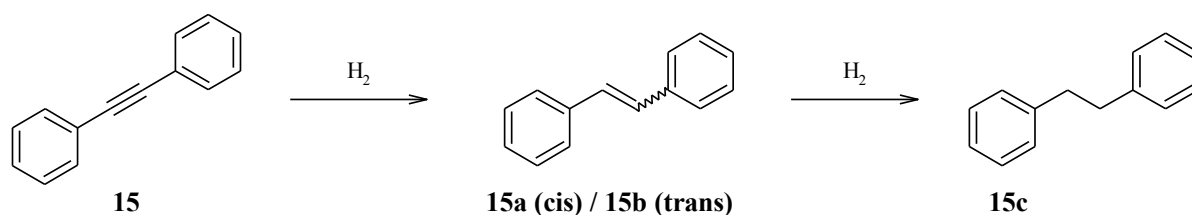


**Abbildung 3-33: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 14**  
[50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

Die Hydrierung von 14 verlief sehr schnell. Bereits nach etwa 1 h Reaktion wurde ein quantitativer Umsatz zum Produkt 14b erreicht. Die Reaktion verlief dabei so schnell, dass das Intermediat 14a nicht beobachtet werden konnte. Der verwendete Katalysator war hier nicht geeignet, die Doppelbindung selektiv zu erzeugen. Eine Variation der Reaktionsparameter bzw. die Zugabe von Additiven, welche die Aktivität des Katalysators mindern, wurde hier nicht durchgeführt. Denkbar wäre auch ein Wechsel des Lösungsmittels, da dieses, wie bereits beschrieben, einen großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat.

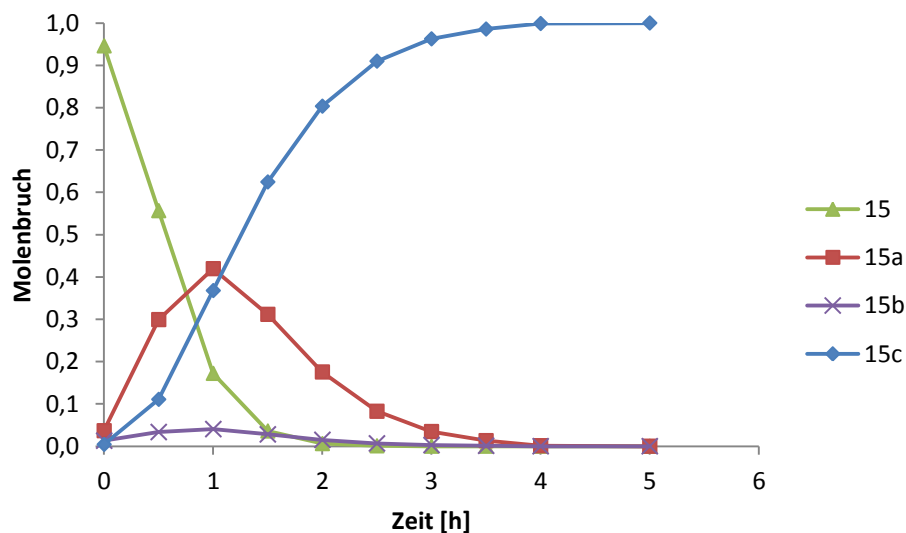
### 3.2.2.15. Hydrierung von Tolan (15)

Die Hydrierung von Dreifachbindungssystemen wurde ebenfalls am Beispiel Tolan (Diphenylacetylen - 15) untersucht. Hier lässt sich vermuten, dass die Reaktion ähnlich schnell verläuft wie im Fall von 14. Das Experiment wurde deshalb von vornherein mit weniger Katalysatormenge geplant. Hier wurden statt 200 mg nur 50 mg des Katalysators eingesetzt, die sonstigen Reaktionsbedingungen wurden beibehalten. Das Reaktionsschema (**Schema 3-16**) ist ähnlich dem der Hydrierung von 14, außer das im Falle von 15 zwei Isomere als Intermediate auftreten können.



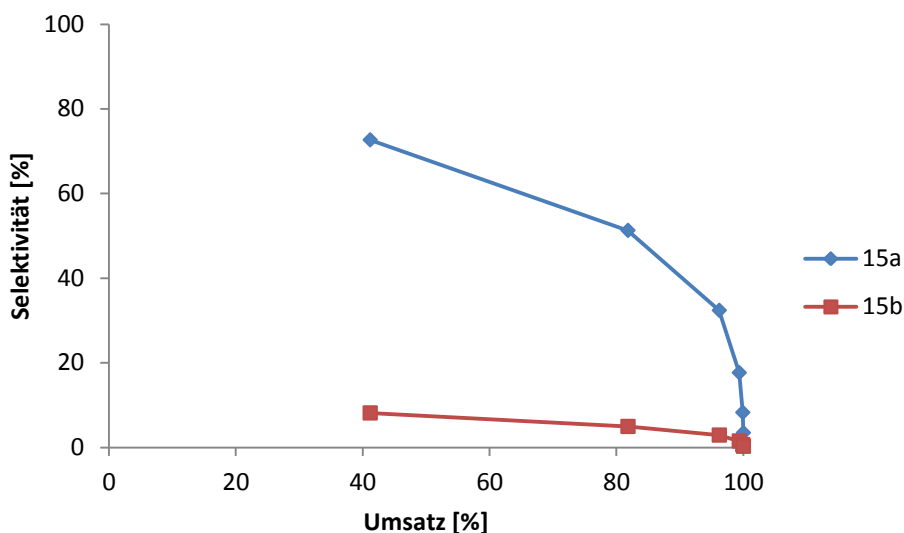
**Schema 3-16: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 15**

Die Reaktion verläuft über die Stilbenderivate (cis = 15a und trans = 15b), gefolgt von weiterer Hydrierung zu 15c. Hierbei sollte sich zeigen, welche Zwischenstufe bevorzugt gebildet wird. In diesem Versuch konnten folgende Ergebnisse gewonnen werden (**Abbildung 3-34**).



**Abbildung 3-34: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 15**  
[50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 50 mg Katalysator]

Die eingesetzte Menge 15 wurde in diesem Experiment innerhalb von 2 h vollständig umgesetzt. Der Verlauf der dargestellten Kurven zeigt, dass es zu einer bevorzugten Bildung von 15a kommt ( $Y_{\max} = 40\%$ ), wohingegen 15b nur in geringen Mengen gefunden wurde (**Abbildung 3-35**).

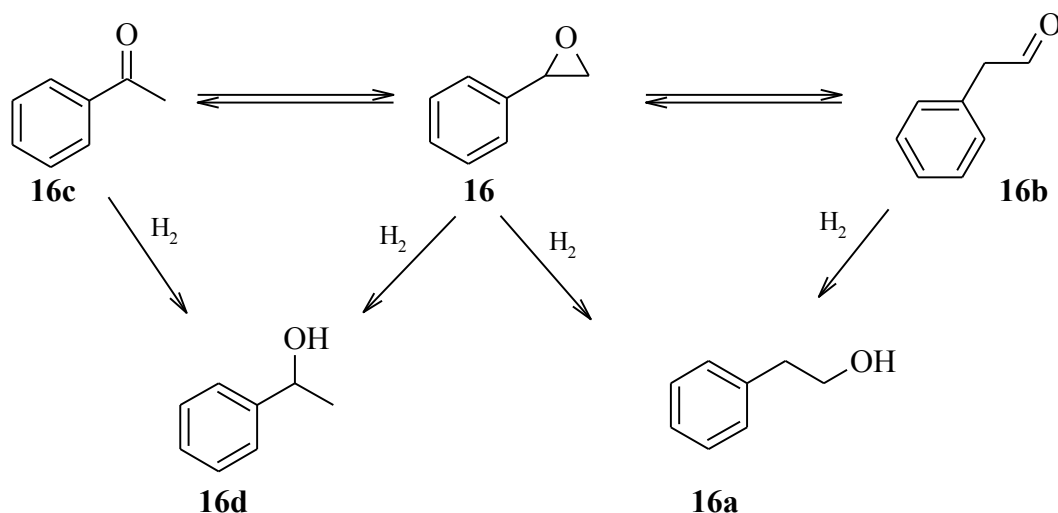


**Abbildung 3-35: Vergleich der Selektivität der Bildung von 15a und 15b**

Da 15a das bevorzugte Intermediat war, wird davon ausgegangen, dass die Hydrierung über eine *syn*-Addition verläuft, wobei 15a die günstigere Route darstellt. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen.<sup>[241]</sup> Ob bei der eigentlichen Hydrierung 15b gebildet werden kann, kann nicht gesagt werden, da sich dieses Produkt zum Teil auch aus 15a bildet. Die Selektivität bezüglich 15b könnte durch den Einsatz eines anderen Katalysators, wie etwa Ruthenium- oder Rhodiumverbindungen, beeinflusst werden.<sup>[242,243]</sup>

### 3.2.2.16. Hydrierung von Styroloxid (16)

Mit Styroloxid (16) sollte abschließend noch die Hydrierung einiger Funktionalitäten untersucht werden. Dabei ist 16 bzw. das nach Rosen duftende Hydrierprodukt 2-Phenylethanol (16a) einer der wichtigsten Duftstoffe.<sup>[244]</sup> Dabei sind für die industrielle Produktion zum einen die Friedel-Crafts-Alkylierung mit Ethylenoxid möglich, aber auch die Hydrierung von Styroloxid. Ein Reaktionsschema ist in **Schema 3-17** gezeigt.<sup>[245]</sup>



Schema 3-17: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von **16**

Die Hydrierung von **16** kann zu den Produkten **16a** und **16d** führen. Dabei ist es möglich, dass die Reaktion über die Isomere **16b** und **16c** verläuft. Dieses sollte im Folgenden untersucht werden (Abbildung 3-36).

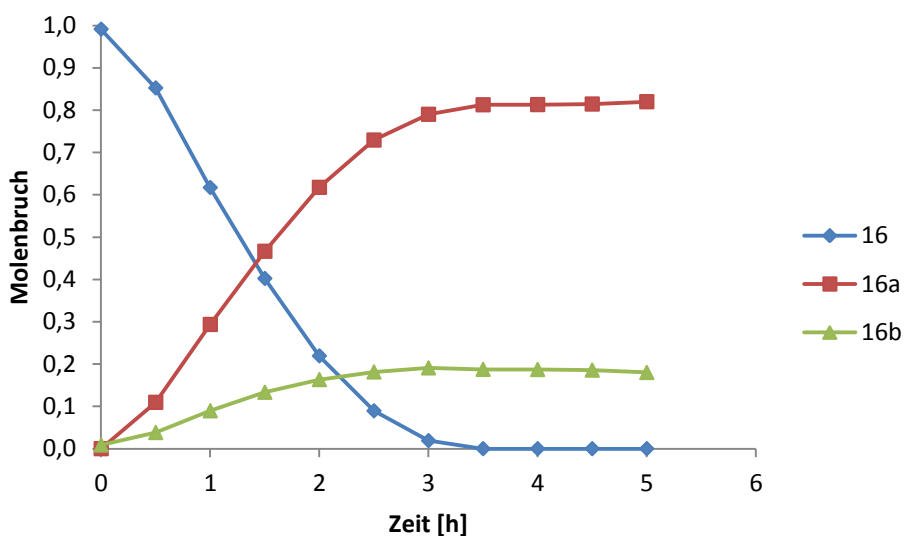


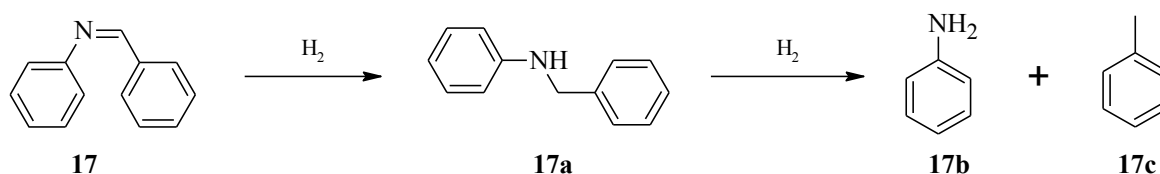
Abbildung 3-36: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von **16** [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator].

Nach 3,5 h konnte hier ein quantitativer Umsatz von **16** gefunden. Als Hauptprodukt wurde **16a** (Y~80%) erhalten. Als Nebenprodukt wurde **16b** gefunden. Der sekundäre Alkohol **16d** sowie dessen Intermediat **16c** konnten hier nicht gefunden werden. Der Verlauf der Kurven zeigt, dass sich beide Verbindungen von Beginn an bilden. Weiterhin bleiben die Kurven, nach dem vollständigen Umsatz von **16**, annähernd konstant. Dies weist darauf hin, dass die Bildung von **16a** direkt von **16** ausgeht und **16b** ein Nebenprodukt ist. In Literaturbeispielen wurde ebenfalls das Produkt **16d** nicht gefunden.

In einem Beispiel wurden Pd/C sowie Nickelkatalysatoren gefunden, wobei sich die Ausbeute an 16a noch erhöhen lies.<sup>[244]</sup> In einem anderen Beispiel wurden kationische Rhodiumkomplexe als Katalysatoren verwendet. Hierbei konnte man die Selektivität bezüglich 16a und 16b bedingt durch die verwendeten Liganden steuern. Allerdings wurden hier auch beträchtliche Oligomeranteile gefunden, was auf die Anwesenheit der Kationen zurückzuführen ist. Auch mit chitosanhaltigen Katalysatoren wurde diese Reaktion bereits durchgeführt.<sup>[184]</sup> Hierbei handelt es sich allerdings um ein Chitosan-System, welches mit Aminopropyltriethoxysilan modifiziert und anschließend mit Pd beladen wurde. Im Vergleich dazu zeigt dieser Katalysator eine bessere Aktivität (Vollumsatz nach ca. 100 Minuten) als der hier verwendete, bei dem das Palladium über den gesamten Katalysatorkörper verteilt ist. Auch lag die Selektivität bezüglich 16a im zitierten Beispiel stets über 90%, wobei mit dem eigenen Katalysator nur eine Selektivität von etwa 80% festgestellt wurde. 16d konnte auf ähnliche Weise mit einem Pt/Chitin Katalysator hergestellt werden.<sup>[177]</sup>

### 3.2.2.17. Hydrierung von *N*-Benzylidenanilin (17)

In diesem Versuch sollen Imine bzw. Schiff'sche Basen hydriert werden. Als Modelverbindung dient hierzu *N*-Benzylidenanilin (17). Ein Reaktionsschema ist in **Schema 3-18** dargestellt.



Schema 3-18: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 17

Bei der Hydrierung von 17 kommt es primär zur Bildung des sekundären Amins 17a. Im Folgenden kann es dann zur Hydrogenolyse des Amins kommen, wobei sich Anilin (17b) und Toluol (17c) bilden.<sup>[246]</sup> In diesem Experiment wurden die in **Abbildung 3-37** gezeigten Ergebnisse erhalten.



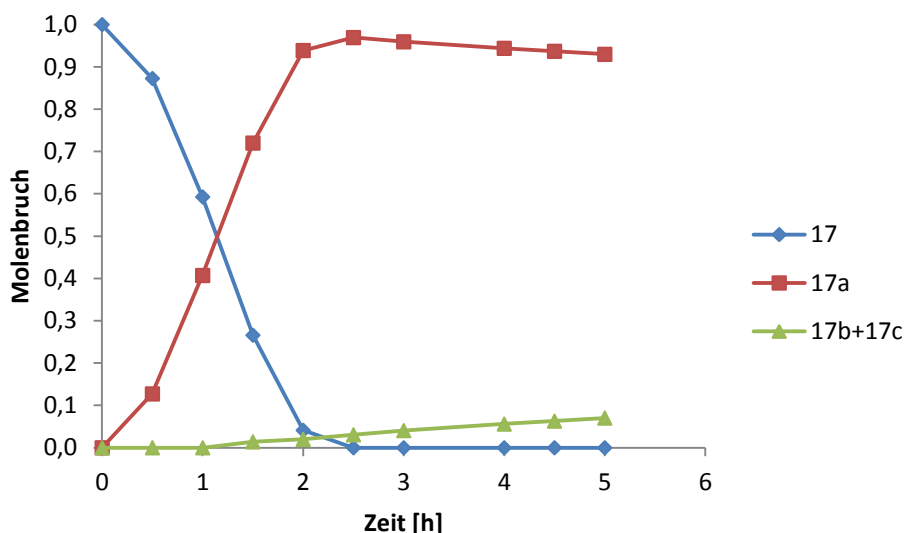


Abbildung 3-37: Zeitabhängigkeit des Molenbruchs für die Hydrierung von 17 [50 °C, 30 mL Ethanol, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator]

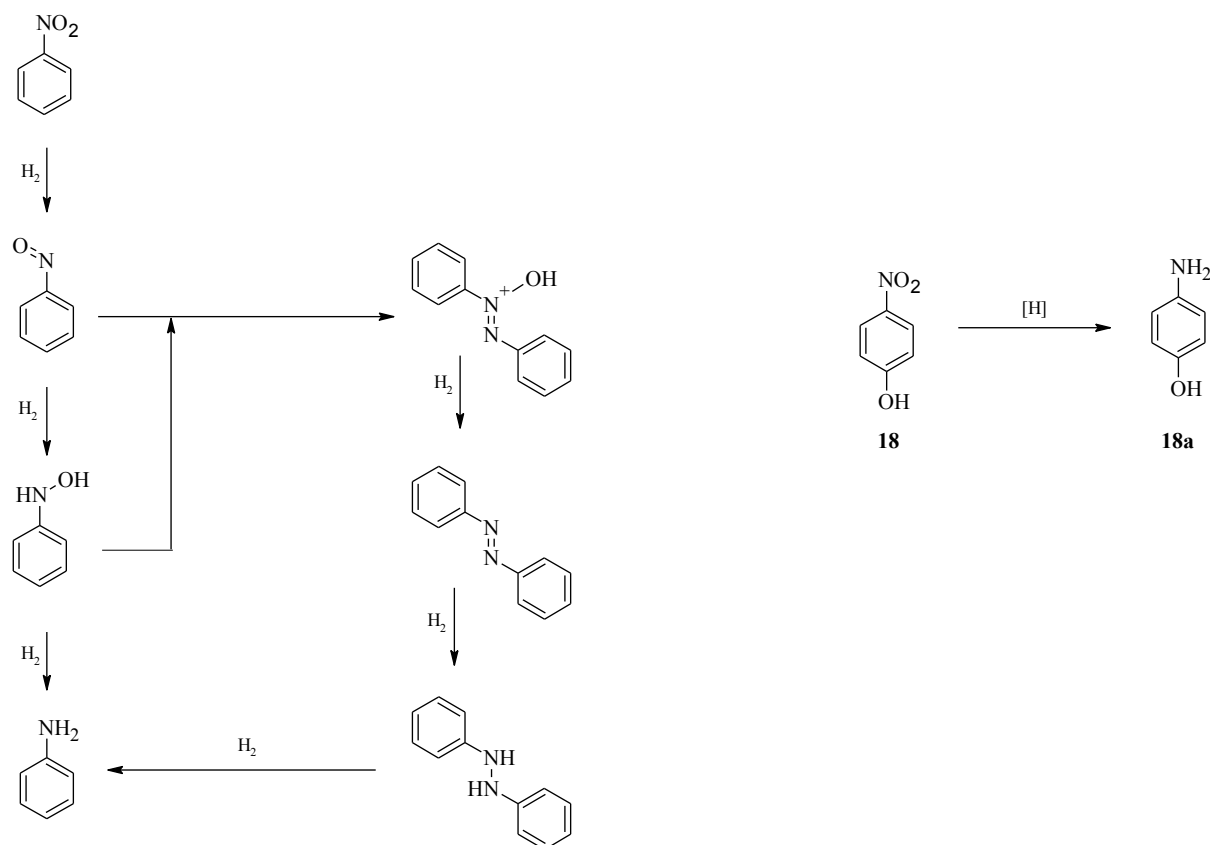
Das Edukt 17 konnte innerhalb von 2,5 h vollständig umgesetzt werden, wobei als Hauptprodukt 17a erhalten wurde. Im Verlauf der Reaktion konnten nach etwa 2 h bereits 17b und 17c nachgewiesen werden, was auf die Spaltung von 17a durch weitere Hydrierung zurückzuführen ist. Im Vergleich zur Hydrierung von 17 verläuft die Hydrogenolyse von 17a vergleichsweise langsam, so dass 17a mit einer Ausbeute >90% erhalten werden kann. Die Spaltung des sekundären Amins, lässt sich jedoch auch gezielt ausnutzen. Liu *et al.* befassten sich mit der Reduktion von Benzaldehyd zu Toluol. Hier kam ein Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator zum Einsatz.<sup>[247]</sup> Als weiteres Reagenz wurde hier Anilin zugegeben, welches mit dem Aldehyd ein Imin bildet. Hierbei wurde die Reaktion allerdings bei härteren Reaktionsbedingungen (200 °C, 20 bar) durchgeführt, wobei die Spaltung des Amins verstärkt auftrat. Allerdings wurden auch Nebenreaktionen wie die Hydrierung der aromatischen Systeme beobachtet.

### 3.2.2.18. Hydrierung von *p*-Nitrophenol (18)

Die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen ist von großem Interesse. Zum Einen stellen diese Verbindungen, dabei besonders das *p*-Nitrophenol (18), wichtige Ausgangsstoffe für die korrespondierenden Aniline dar, wobei *p*-Aminophenol in der Pharmazie als Ausgangstoff dient.<sup>[248,249]</sup> Zum Anderen können aromatische Nitroverbindungen als industrielle Verunreinigungen auftreten, welche gezielt entfernt werden müssen.<sup>[187]</sup> Hierbei können verschiedenste Reduktionsmittel zum Einsatz kommen. Als Beispiel seien hierbei Wasserstoff, Natriumborhydrid sowie Formiate genannt.<sup>[248,250,251]</sup>

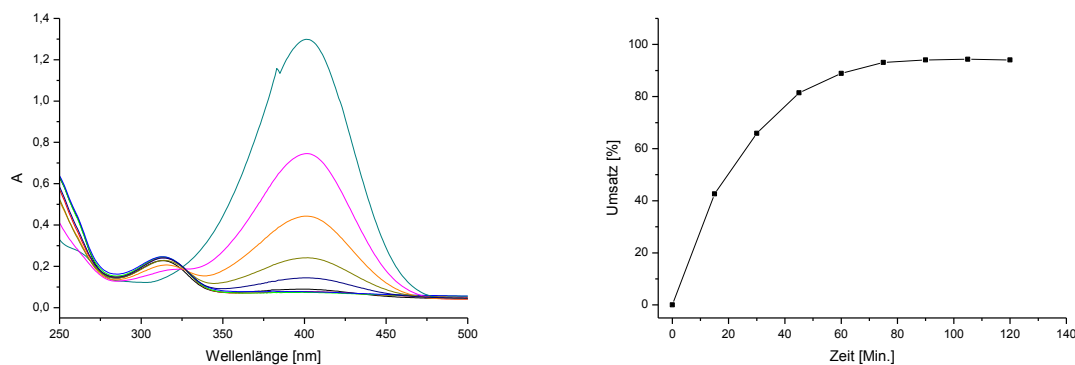
Ein typischer Katalysator für die Reduktion mit Natriumborhydrid ist dabei Palladium, aber auch Kupfer-, Nickel- und Goldkatalysatoren können hierzu verwendet werden.<sup>[186,250,252–254]</sup>

Für die Reduktion gilt der in **Schema 3-19** dargestellte und allgemein akzeptierte Mechanismus.<sup>[249,255]</sup>



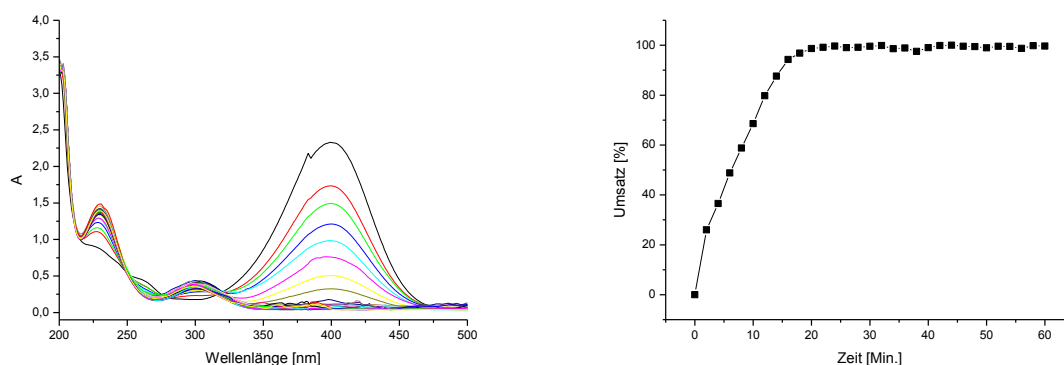
**Schema 3-19: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen (links) sowie Formelschema für die Reduktion von *p*-Nitrophenol (**18**)**

Hierbei werden die Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Verbindungen meist nicht beobachtet. Die Nitroso- und Oxim-Intermediate konnten hingegen nachgewiesen werden. In der folgenden Diskussion werden diese Intermediate allerdings nicht berücksichtigt. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Experimenten wurde die Reduktion von **18** nicht in Ethanol durchgeführt, hier wurde Wasser als Lösungsmittel verwendet. Zuerst wurde eine wässrige *p*-Nitrophenollösung (200 mg/L) mittels Wasserstoff (1 bar) bei Raumtemperatur reduziert, wobei bei pH 2 gearbeitet wurde.<sup>[193]</sup> Hierbei wurde Schwefelsäure verwendet. Dies ist nötig, da sich der unvernetzte Katalysator sonst auflösen würde. Durch mehrwertige Säuren wird Chitosan ionisch vernetzt und löst sich nicht.<sup>[102,103,256]</sup> Die Reaktion wurde in diesem Fall mit UV-Vis Spektroskopie verfolgt und der Umsatz von **18** berechnet (**Abbildung 3-38**).



**Abbildung 3-38: Reaktionsspektren (links) und berechneter Umsatz (rechts) für die Reduktion von 18 [15 mL Lösung, 1 bar, RT, 10 mg Katalysator]**

Hier zeigte sich, dass das Edukt innerhalb von 1,5 h vollständig umgesetzt werden konnte. Die UV-Spektren zeigen, dass nur eine Bande entsteht, welche dem Aminophenol (18a) zugeordnet wurde. Wird in diesem Experiment der nicht reduzierte Katalysator C2-Pd(II) verwendet, so kommt es, verglichen zu den anderen Reaktionen, zu einem deutlichen Umsatz von 18. Allerdings werden nach 2 h nur etwa 80% Umsatz erreicht. Dies begründet sich darin, dass der Reduktion von 18 erst die Reduktion der Pd(II)-Spezies vorangeht, was sich auch an einer allmählichen Färbung des Katalysators verdeutlichte. Diese Reaktion ist auch bereits mit chitosangetragenen Katalysatoren bekannt. Vincent und Guibal haben hierzu hohle Chitosanfasern verwendet, durch welche die Nitrophenollösung gepumpt wurde.<sup>[193,194]</sup> In einem weiteren Experiment wurde Natriumborhydrid als Reduktionsmittel verwendet. Dieses Experiment wurde direkt in einer UV-Vis-Küvette durchgeführt. Als Reduktionsmittel wurde eine NaBH<sub>4</sub> Lösung (0,1 M) verwendet (**Abbildung 3-39**).

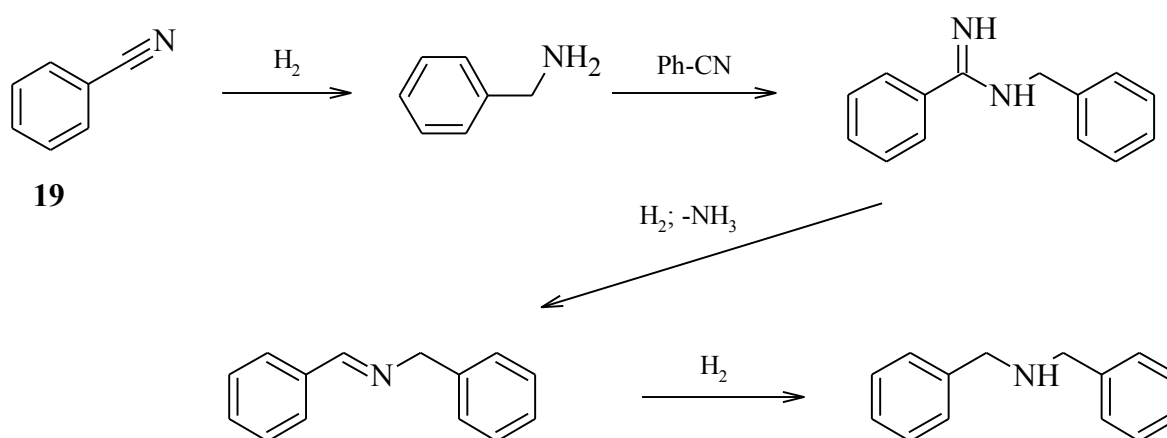


**Abbildung 3-39: Reduktion von 18 mit NaBH<sub>4</sub> (0,1M) [RT, 10,2 mg Katalysator]; Reaktionsspektren (links) und Umsatz von 18 (rechts)**

Da in diesem Versuch im Basischen gearbeitet wird, verschiebt sich die Absorbanz von 18 zu größeren Wellenlängen. Dies liegt an der Bildung des Nitrophenolations, welches zudem wesentlich stärker absorbiert als 18. Deswegen wurde die Konzentration des Eduktes nochmals verringert (0,2 mL einer 2 mM Lösung in 3 mL Reaktionslösung). Auch in diesem Versuch konnte der nicht reduzierte Katalysator verwendet werden, allerdings mit ähnlichen Ergebnissen, wie für Wasserstoff beschrieben. Dieses Experiment wurde mit chitosangetragenen Katalysatoren mehrfach studiert, wobei eine Vielzahl von Katalysatoren sowie Supportderivate verwendet wurden.<sup>[86,186–188]</sup> Da in diesem Versuch sehr viel weniger Edukt verwendet wurde (siehe hierzu den Experimentaltel) kann man davon ausgehen, dass die Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel günstiger ist, zumal hier keine Borverbindungen als Nebenprodukte anfallen.

### 3.2.2.19. Hydrierung von Benzonitril (19)

Als ein weiteres Beispiel für die Hydrierung von funktionellen Gruppen, wurde die Nitrilgruppe und als Vertreter das Benzonitril (19) gewählt. Die Hydrierung kann nach folgendem Schema ablaufen (**Schema 3-20**).<sup>[257]</sup>

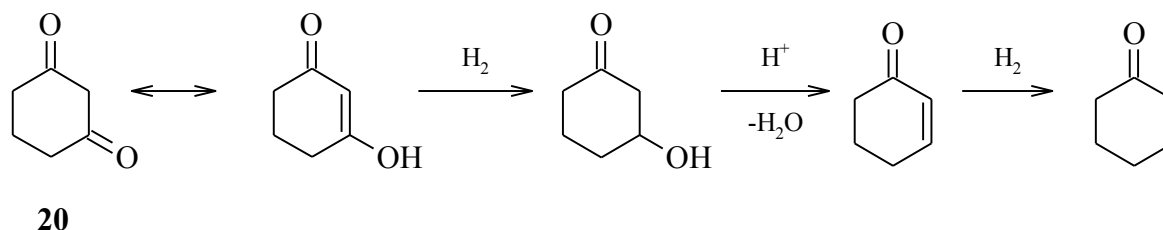


Schema 3-20: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von 19

Diese Hydrierreaktion liefert in einem ersten Schritt ein Amin. Dieses kann wiederum mit weiterem Edukt reagieren, wobei es zur Bildung von mehrfach substituierten Aminen kommt. Die Reaktion wurde mit dem reduzierten sowie unreduzierten Katalysator in Aceton, Ethanol, Ethylacetat sowie Acetonitril durchgeführt. Es wurde keine Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen (30 mL Lösungsmittel, 50 °C, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator) beobachtet. Eine Alternative zu Pd stellt für diese Reaktion der Einsatz von Ru-Katalysatoren dar.<sup>[246]</sup>

### 3.2.2.20. 1,3-Cyclohexandion (**20**)

Cyclohexandion (**20**) ist als Substrat auf den ersten Blick nicht geeignet. Da aber das 1,3-Diketon verwendet wird, kann vermutet werden, dass es hier zur Reaktion kommt, da 1,3-Diketone vermehrt in der Enolform vorliegen. Damit hätte man ein System welches 1 ähnlich ist. Diese Verbindung dient hierbei als Modellverbindung für Dimedon (Dimethylcyclohexanon).<sup>[258]</sup> Ein Reaktionsschema für **20** ist in **Schema 3-21** dargestellt.



**Schema 3-21: Mögliche Reaktionswege für die Hydrierung von **20****

Die Reaktion erfolgt vermutlich an der Enolform des Eduktes. Entscheidend ist, dass der entstehende Alkohol in Anwesenheit von Säuren dehydratisiert wird, wobei wieder eine Doppelbindung entsteht, welche daraufhin wiederum hydriert wird. Aus diesem Grund wird diese Reaktion meist unter sauren Bedingungen durchgeführt<sup>[258,259]</sup>. Bei Einsatz des Chitosankatalysators (**C2**) (30 mL Ethanol, 50 °C, 6 bar, 5 h, 200 mg Katalysator) wurde keine Reaktion beobachtet. In einem weiteren Versuch wurde der Reaktionsmischung noch Essigsäure zugegeben, allerdings war auch so keine Reaktion zu beobachten. Dies führt zu dem Schluss, dass der verwendete Katalysator bzw. die gewählten Reaktionsbedingungen für die Hydrierung von **20** nicht geeignet waren.

### 3.2.3. Vergleich der Katalysatoren an ausgewählten Edukten

Um die hergestellten Katalysatoren miteinander zu vergleichen, wurden die in **Abbildung 3-40** dargestellten Verbindungen ausgewählt, um die Aktivität der Katalysatoren **A**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** und **B3** bezüglich deren Hydrierung von verschiedensten Funktionalitäten zu bewerten. Auch wurde ein Katalysator des Typs **C2** getestet, welcher mit Pd und Ni beladen wurde. Zusätzlich wurden noch die TOF (in min<sup>-1</sup>) für jeden Katalysator berechnet, wobei beachtet werden sollte, dass Einflüsse, welche aus der Herstellungsmethode stammen, nicht berücksichtigt wurden.

$$TOF = \frac{TON}{t} = \frac{n_{Edukt} \cdot X}{n_{Pd} \cdot t}$$

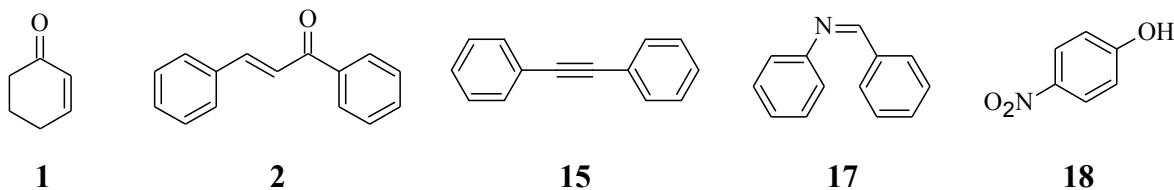


Abbildung 3-40: Ausgewählte Edukte zum Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung

### 3.2.3.1. Hydrierung von Cyclohex-2-enon (**1**)

Als erste Vergleichssubstanz wurde **1** gewählt, da hier keine Nebenreaktionen beobachtet wurden und die Reaktion schnell verlief. Es wurden hierzu 50 mg des jeweiligen Katalysators verwendet. Es konnten folgende Ergebnisse gewonnen werden (**Abbildung 3-41**).

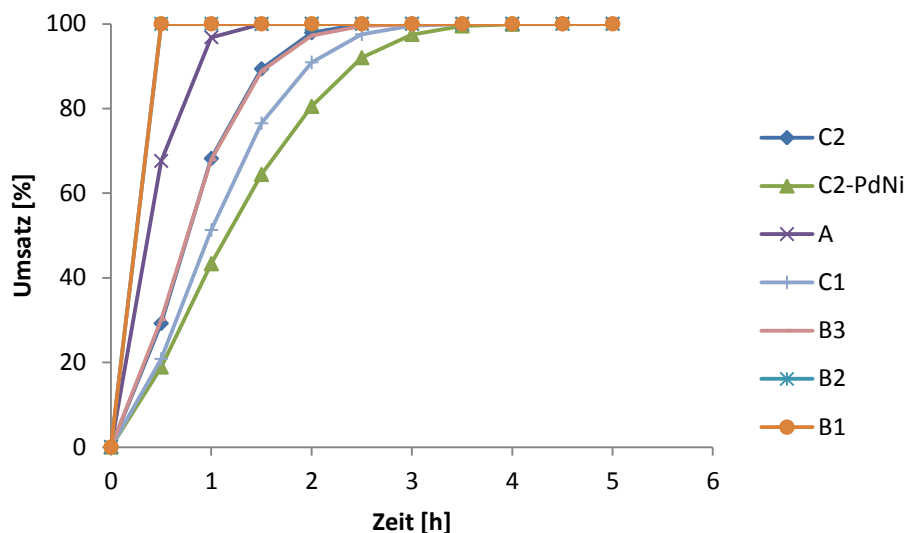


Abbildung 3-41: Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von **1** [50 °C, 6 bar, 5 h, 30 mL Ethanol, 50 mg Katalysator]

Es zeigte sich, dass die derivatisierten Katalysatoren **B1** und **B2** die eingesetzte Menge **1** innerhalb von 30 Minuten vollständig umsetzen konnten. Auch der Katalysator **A** zeigte eine hohe Aktivität. Eine deutlich geringere Aktivität zeigten die Katalysatoren **C1**, **C2** (Pd und PdNi) sowie **B3**. Dies ist darin begründet, dass es sich bei **A**, **B1** und **B2** um Katalysatoren handelt, bei welchem das Palladium oberflächennah aufgebracht wurde. Bei **C1**, **C2** und **B3** ist das Palladium über den gesamten Katalysator verteilt. Hierbei kann es sein, dass nicht die gesamte Menge Pd erreicht werden kann. Zieht man jedoch die Beladung der Katalysatoren hinzu und berechnet die TOF-Werte, so lassen sich folgende Aussagen gewinnen (**Tabelle 3-6**).

Tabelle 3-6: Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von **1**

	<b>A</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C2-PdNi</b>	<b>B3</b>
<b>m(Kat) [mg]</b>	50	50	50	50	50	50	50
<b>Beladung [mmol/g]</b>	0,0091	0,0799	0,0621	0,0607	0,0644	0,0618	0,0502
<b>Pd (mmol)</b>	0,0005	0,0040	0,0031	0,0030	0,0032	0,0031	0,0025
<b>TOF [min<sup>-1</sup>]</b>	373	63	81	17	23	15	30

Die berechneten TOF-Werte zeigen deutlich, dass der Katalysator **A** die höchste Aktivität zeigt, gefolgt von den derivatisierten Katalysatoren **B1** und **B2**. Das schlechteste Ergebnis lieferte auch hier **C1**. Unterschiede zeigen sich im Vergleich von **C2** und **B3** (beide mit HMDI vernetzt). Obwohl **B3** eine geringere Beladung aufwies, findet sich hierfür die höhere TOF. Dies könnte auf die Pyridingruppen zurückzuführen sein, welche eventuell aktivierend auf das Metall wirken. Unterschiede lassen sich auch in der Selektivität bezüglich **1a** feststellen. Zwar ist **1a** bei allen Katalysatoren das Hauptprodukt, wird aber im Verlauf weiter umgesetzt (**Abbildung 3-42**).

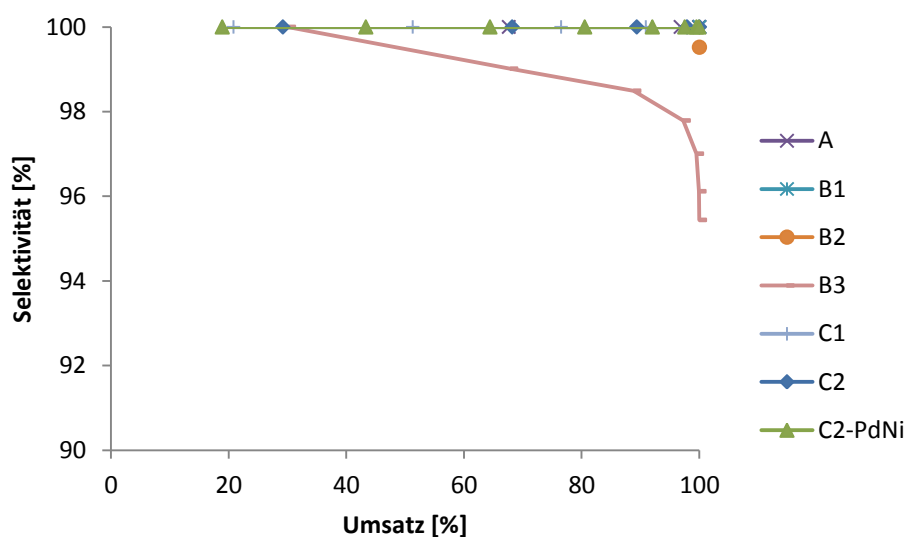


Abbildung 3-42: Vergleich der Selektivitäten bezüglich **1a** für verschiedenen Katalysatoren

Es wird deutlich, dass besonders der Katalysator **B3** zu Folgereaktionen neigt. Hier wurde die Bildung des Vollacetals (**1d**) von **1a** als Folgereaktion identifiziert (**Abbildung 3-43**). Auch die Katalysatoren **B1** und **B2** zeigen dieses Verhalten an.

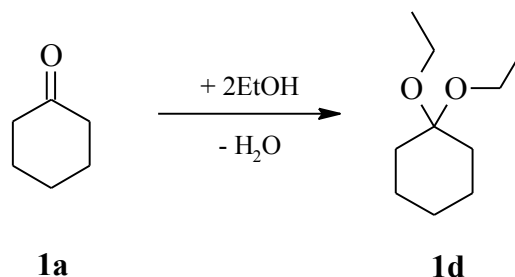


Abbildung 3-43: Bildung des Vollacetals von **1a**

Die Katalysatoren **A**, **C1**, **C2** und **C2-PdNi** zeigen dieses Verhalten hingegen nicht. Dieser Effekt scheint mit den Substituenten an den jeweiligen Chitosansupports und den daraus resultierenden Pd-Komplexen zusammenzuhängen. Die Bildung von Vollacetalen mit Pd-Komplexen ist bekannt.<sup>[260]</sup> Auch hat die Anwesenheit von Ni eine Wirkung auf die Aktivität, auch wenn die Pd-Beladung annähernd gleich ist.

### 3.2.3.2. Hydrierung von Benzalacetophenon (**2**)

Als weiteres Substrat für den Vergleich der Katalysatoren wurde **2** gewählt, wobei man zusätzlich zur Carbonylgruppe und der konjugierten Doppelbindung noch die aromatischen Systeme hat. Es wurden wiederum alle Katalysatoren unter gleichen Bedingungen getestet (**Abbildung 3-44**).

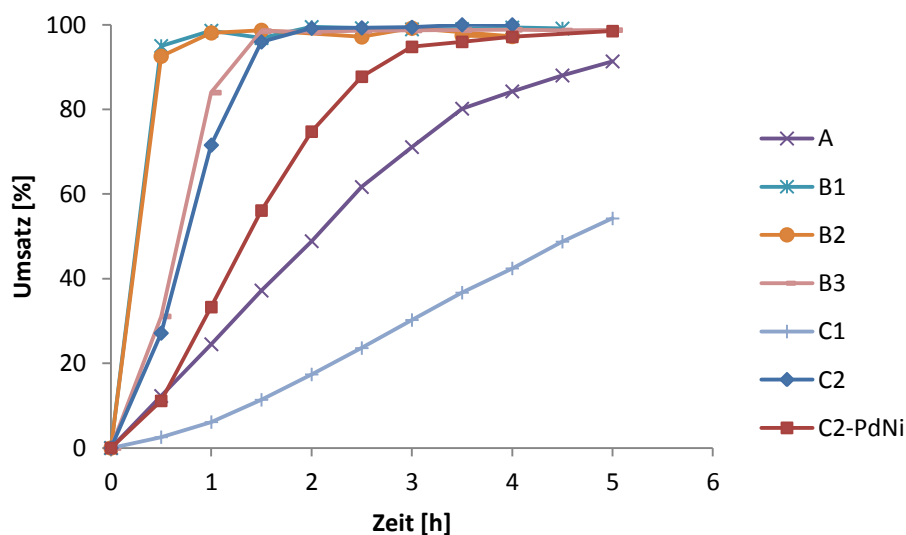


Abbildung 3-44: Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von **2** [50 °C, 6 bar, 5 h, 30 mL Ethanol, 200 mg Katalysator]

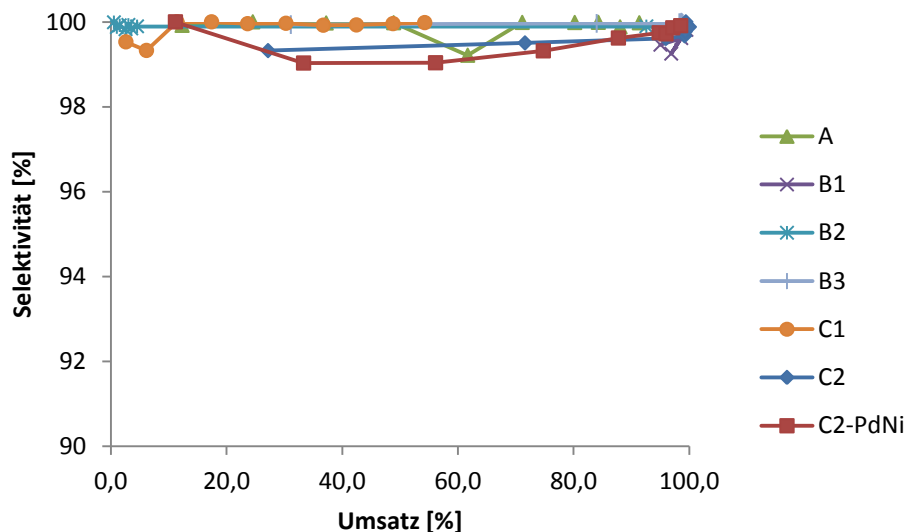


In diesem Beispiel liefert der Katalysator C1 das schlechteste Ergebnis. Vollumsatz von 2 wurde am schnellsten mit den Katalysatoren B1 und B2 erreicht. Die berechneten TOF-Werte sind in **Tabelle 3-7** aufgelistet.

**Tabelle 3-7: Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von 2**

	<b>A</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C2-PdNi</b>	<b>B3</b>
<b>m(Kat) [mg]</b>	200	200	200	200	200	200	200
<b>Beladung [mmol/g]</b>	0,0091	0,0799	0,0621	0,0607	0,0644	0,0618	0,0502
<b>Pd (mmol)</b>	0,0018	0,0160	0,0124	0,0121	0,0129	0,0124	0,0100
<b>TOF [min<sup>-1</sup>]</b>	17	8	10	1	7	3	10

Die Hydrierung von 2 verläuft sehr viel langsamer als die von 1, wie aus den TOF-Werten leicht zu erkennen ist. Allerdings zeigt auch in diesem Beispiel der Katalysator A die höchste Aktivität. Die anderen Katalysatoren zeigen ähnliche Trends wie für den Vergleich der Hydrierung von 1. Die Selektivität der Katalysatoren bezüglich der Bildung von 2a änderte sich nicht (**Abbildung 3-45**). Nebenreaktionen, wie die Hydrierung der aromatischen Systeme, wurde in keinem Fall beobachtet.

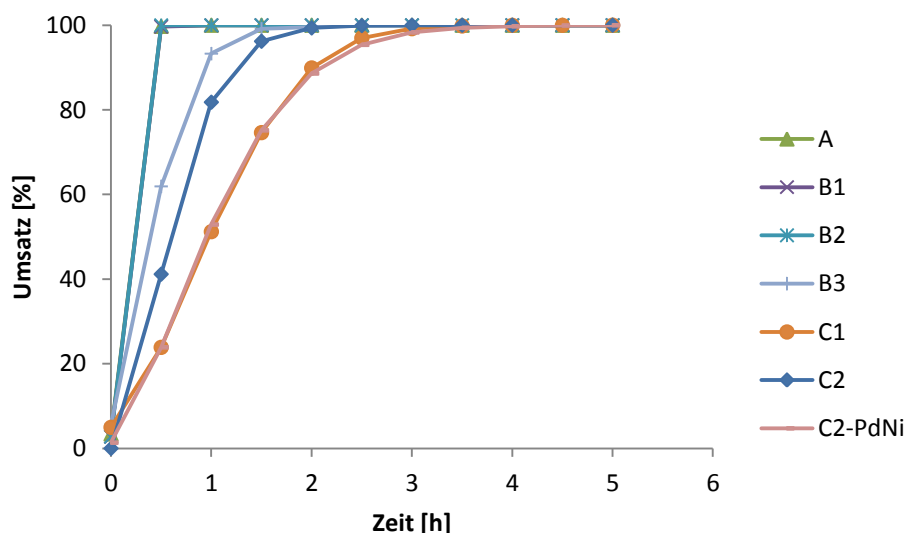


**Abbildung 3-45: Vergleich der Selektivitäten bezüglich 2a mit verschiedenen Katalysatoren**

Die Selektivitäten bezogen auf 2a lagen für Reaktionen >99%, wobei Schwankungen auf geringe Mengen von nicht näher bestimmten Nebenprodukten zurückzuführen sind.

### 3.2.3.3. Hydrierung von Tolan (15)

Als Modellverbindung für die Hydrierung einer Dreifachbindung wurde 15 gewählt. Beim Vergleich der Katalysatoren in dieser Art der Hydrierung ist es nicht nur von Interesse, wie sich die Art des Supportes auf die Aktivität auswirkt, sondern auch wie selektiv die Doppelbindung (15a und 15b) erhalten werden kann. Die Ergebnisse der Experimente sind in **Abbildung 3-46** dargestellt.



**Abbildung 3-46: Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von 15 [50 °C, 6 bar, 5 h, 30 mL Ethanol, 50 mg Katalysator]**

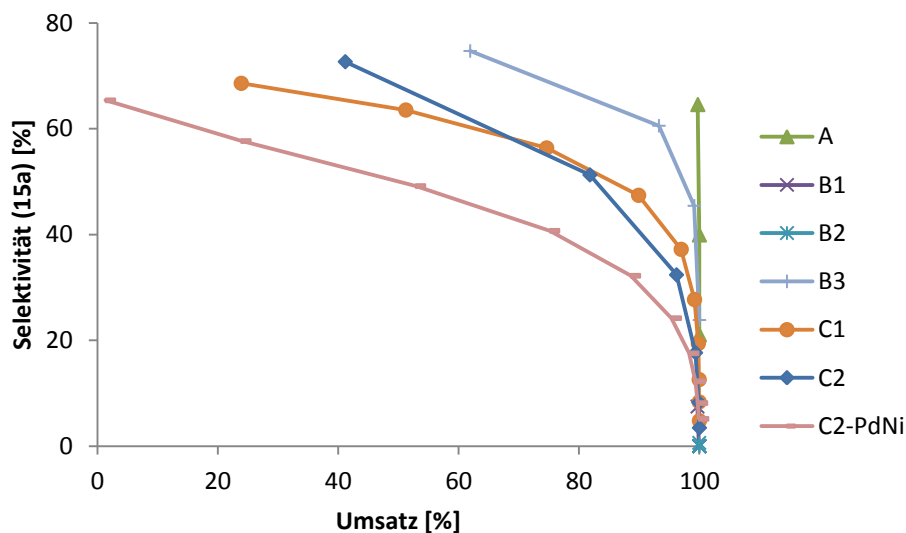
Es zeigte sich auch hier, dass die Katalysatoren A, B1 und B2 das Edukt am schnellsten umsetzen konnten, wohingegen die vernetzten Katalysatoren mehr Zeit brauchten. Die berechneten TOF-Werte sind in **Tabelle 3-8** dargestellt.

**Tabelle 3-8: Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von 15**

	<b>A</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C2-PdNi</b>	<b>B3</b>
<b>m(Kat) [mg]</b>	50	50	50	50	50	50	50
<b>Beladung [mmol/g]</b>	0,0091	0,0799	0,0621	0,0607	0,0644	0,0618	0,0502
<b>Pd (mmol)</b>	0,0005	0,0040	0,0031	0,0030	0,0032	0,0031	0,0025
<b>TOF [min<sup>-1</sup>]</b>	551	62	81	20	32	19	62

Der Katalysator A zeigte auch hier die höchste TOF, C1 die niedrigste. Wie in den anderen Versuchen bereits gefunden wurde, sind die Katalysatoren auf den derivatisierten Supporten B1 und B2 aktiver als die vernetzten Katalysatoren C1 und C2. Der Katalysator B3 zeigte dagegen wieder eine höhere Aktivität.

Bei den Selektivitäten zeigen sich hingegen deutliche Unterschiede (**Abbildung 3-47**). Hierbei wurde nur die Selektivität bezüglich des *Z*-Isomers (15a) betrachtet, da dieses das Hauptintermediat der Reaktion ist.



**Abbildung 3-47:** Vergleich der Selektivitäten bezüglich 15a mit verschiedenen Katalysatoren

Zu Beginn der Reaktion wurde 15a für alle Katalysatoren, außer B1 und B2, mit einer Selektivität >60% erhalten. Allerdings nahm die Selektivität mit steigendem Umsatz rasch ab. Bei Verwendung der Katalysatoren B1 und B2 wurde bereits nach 30 Minuten fast ausschließlich das Produkt 15c gefunden. Gute Ergebnisse zeigten hier vor allem der Katalysator A und B3, welche bei Umsätzen über 90% noch Selektivitäten >60% bezüglich 15a aufzeigen.

#### 3.2.3.4. Hydrierung von *N*-Benzylidenanilin (17)

Während der Hydrierung von 17 wurde unter Verwendung des Katalysators C2 beobachtet, dass das sekundäre Amin 17a im Verlauf der Reaktion zu 17b und 17c gespalten wurde. Das Auftreten dieser Folgereaktion sollte mit den anderen Katalysatoren untersucht werden, um zu sehen, ob eine Selektivitätsveränderung bezüglich 17a zu beobachten ist. Für die Umsätze von 17 wurden zunächst folgende Ergebnisse erhalten (**Abbildung 3-48**).

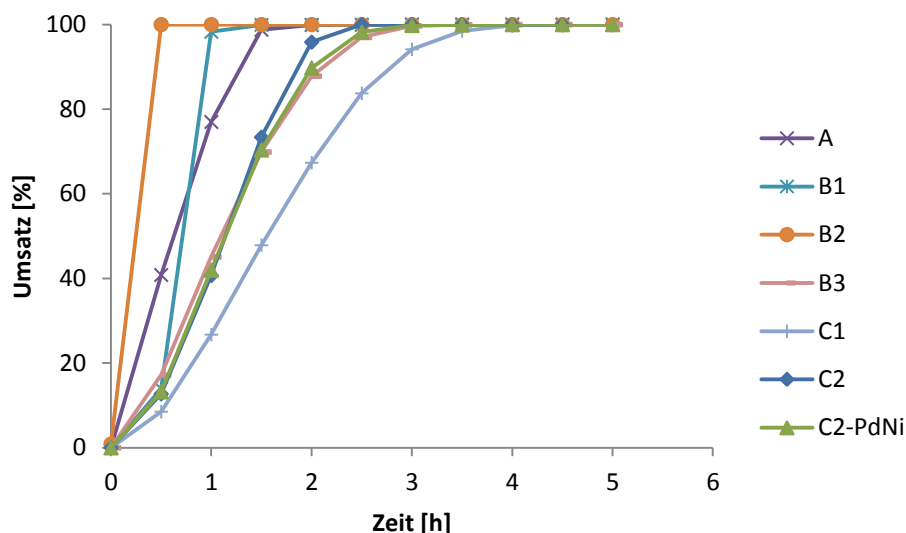


Abbildung 3-48: Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von **17** [50 °C, 6 bar, 5 h, 30 mL Ethanol, 2000 mg Katalysator]

Es zeigte sich auch in diesem Beispiel, dass die Katalysatoren **A**, **B1** und vor allem **B2** das Edukt am schnellsten umsetzten, wohingegen die vernetzten Katalysatoren mehr Zeit benötigten. Die TOF-Werte zum Vergleich der Aktivität sind in **Tabelle 3-9** dargestellt.

Tabelle 3-9: Berechnung der TOF für die getesteten Katalysatoren in der Hydrierung von **17**

	<b>A</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C2-PdNi</b>	<b>B3</b>
<b>m(Kat) [mg]</b>	200	200	200	200	200	200	200
<b>Beladung [mmol/g]</b>	0,0091	0,0799	0,0621	0,0607	0,0644	0,0618	0,0502
<b>Pd (mmol)</b>	0,0018	0,016	0,0124	0,0121	0,0129	0,0124	0,01
<b>TOF [min<sup>-1</sup>]</b>	56	2	20	2	2	3	4

Es zeigte sich, dass der Katalysator **A** wiederum die höchste Aktivität in der Hydrierung aufwies. Diesmal zeigte der Katalysator **B1** allerdings eine wesentlich niedrigere Aktivität als der Katalysator **B2**. Da die Kurve für den Umsatz mit **B1** jedoch anfangs ein „Abknicken“ zeigt, kann hier möglicherweise auch erst eine Art Aktivierung stattfinden. Zwar wurde dieser Trend in den anderen Vergleichen ebenfalls beobachtet, jedoch nicht in diesem Ausmaß. Die vernetzten Katalysatoren **C1**, **C2**, **C2-PdNi** und **B3** sind auch hier wieder deutlich inaktiver. Wie bereits beschrieben wurde, tritt während der Bildung von **17a** bereits die Hydrogenolyse ein, was natürlich die Selektivität bezüglich **17a** beeinflusst. Die Selektivitäten bezüglich des Produktes **17a** sind in **Abbildung 3-49** dargestellt.

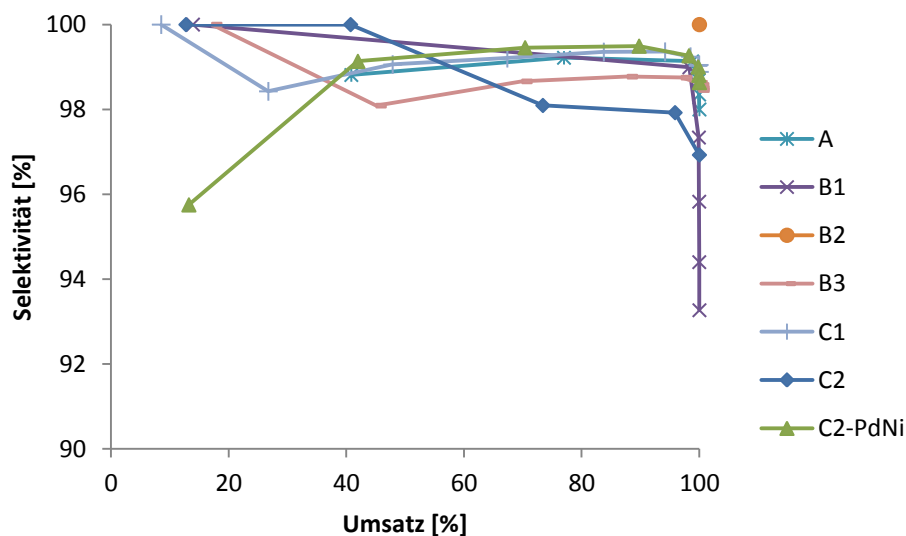


Abbildung 3-49: Vergleich der Selektivitäten bezüglich 17a mit verschiedenen Katalysatoren

In allen gezeigten Kurven wird deutlich, dass im Verlauf der Hydrierung die Spaltung von 17a eintritt. Es zeigt sich jedoch auch, dass das Produkt 17a bei vollem Umsatz von 17 mit hohen Ausbeuten (Selektivität bei Vollumsatz >95%) erhalten werden kann, da die Hydrogenolyse relativ langsam verläuft.

### 3.2.3.5. Hydrierung von *p*-Nitrophenol (18).

Die Reduktion von 18 mittels Wasserstoff sollte zuletzt verglichen werden. Die Reaktionen wurden hierbei für je 1,5 h durchgeführt, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden (Abbildung 3-50).

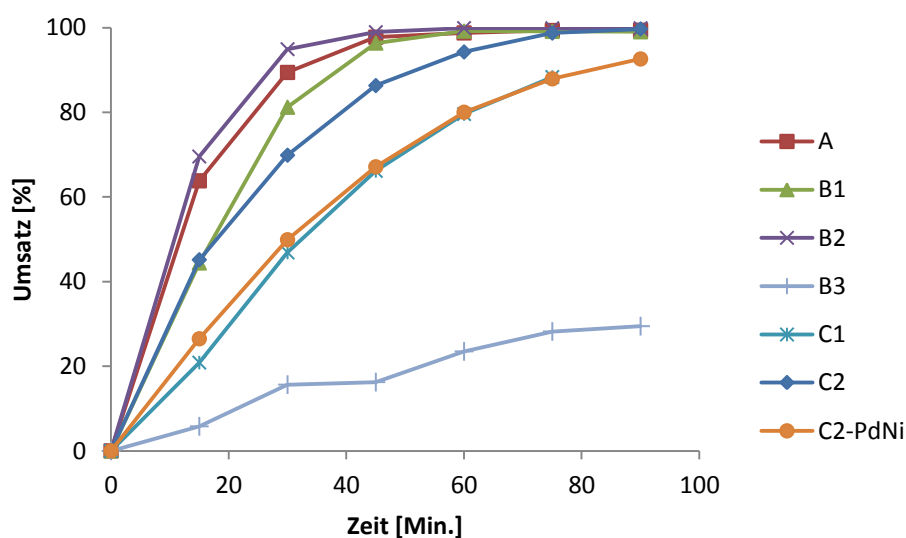


Abbildung 3-50: Umsatz von 18 während der Reduktion mit Wasserstoff [RT, 1 bar, 1,5 h]

Die genauen Zusammensetzungen sowie die berechneten TOF-Werte sind in **Tabelle 3-10** aufgelistet. Zu Beginn wurde eine Maßlösung von **18** hergestellt (200 mg/L; 1,4 mmol/L) welche auf pH 2 eingestellt wurde). Die Untersuchung der Proben erfolgte wiederum mit UV-Vis Spektroskopie.

**Tabelle 3-10: Übersicht der Reaktionsbedingungen für die Reduktion von **18** mit Wasserstoff sowie die berechneten TOF-Werte**

	<b>A</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C2-PdNi</b>
<b>V<sub>Lösung</sub> [mL]</b>	30	30	30	30	30	15	15
<b>n<sub>edukt</sub> [mmol]</b>	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02
<b>m<sub>Kat</sub> [mg]</b>	20,0	20,0	20,0	21,6	21,0	10,0	10,0
<b>n<sub>Pd</sub> [mmol]</b>	1,8x10 <sup>-3</sup>	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,2x10 <sup>-3</sup>	1,1x10 <sup>-3</sup>	1,2x10 <sup>-3</sup>	6,4x10 <sup>-4</sup>	6,1x10 <sup>-4</sup>
<b>TOF [min<sup>-1</sup>]</b>	4	<1	1	<1	<1	1	<1

Aus den erhaltenen Daten geht hervor, dass auch hier der Katalysator **A** die höchste Aktivität zeigt. Die geringste Aktivität wies der Katalysator **B3** auf. Die hier beschriebene Reaktion wurde auch mit NaBH<sub>4</sub> als Reduktionsmittel getestet, wobei vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden.

### 3.2.3.6. Zusammenfassender Vergleich

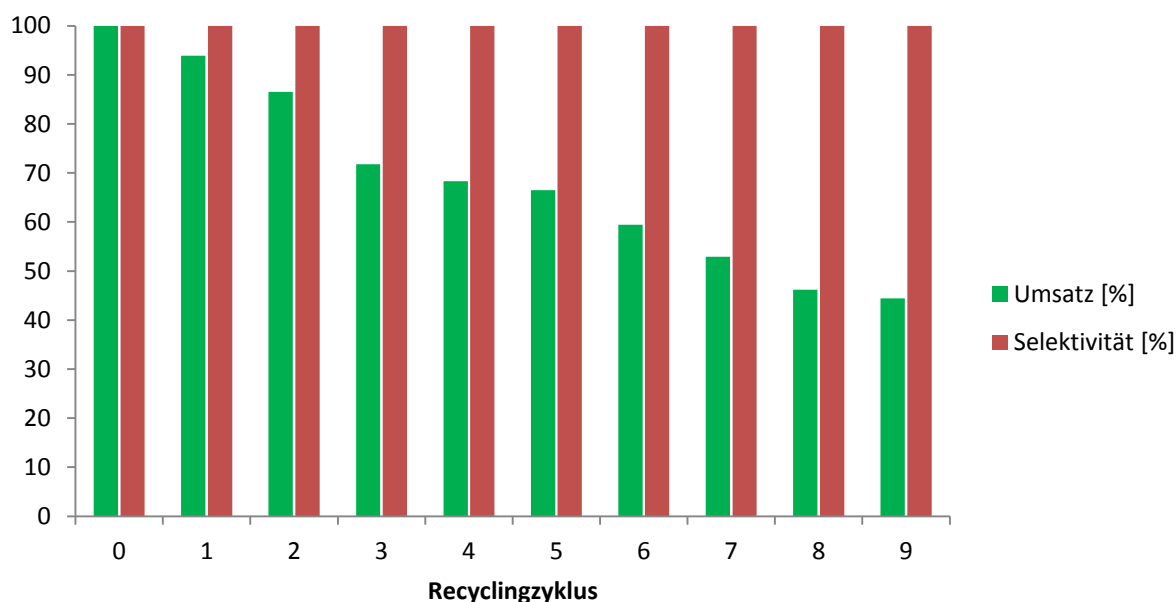
Der Katalysator **A** zeigte in allen hier gezogenen Vergleichen stets die höchste Aktivität, was sich in den errechneten TOF-Werten widerspiegelt. Es lässt sich stets ein bestimmtes Schema feststellen. Die Katalysatoren **A**, **B1** und **B2** zeigen stets höhere Aktivitäten, im Vergleich zu den Vernetzten Katalysatoren **C1**, **C2**, **C2-PdNi** und **B3**. Beim Vergleich der Katalysatoren **C2** und **C2-PdNi** wird klar, dass die Anwesenheit des Ni eher einen desaktivierenden Einfluss hat. Die Selektivitäten wurden durch die Anwesenheit von Ni nur im Falle der Hydrierung von **15** beeinflusst, diese wurde hier im Bezug auf **15a** verringert. Ein Vorteil durch die Anwesenheit von Ni ist also nicht erkennbar.

### 3.2.4. Recyclingverhalten

Sehr wichtig für heterogenisierte Katalysatoren ist ihr Recyclingverhalten. Dabei muss sich zeigen ob der Katalysator die gewählten Reaktionsbedingungen möglichst unbeschadet übersteht bzw. ob es zum Leaching der aktiven Spezies kommt. Außerdem soll am Beispiel von A und C2 der Vorteil bzw. Grund für die Vernetzung/Derivatisierung des Chitosans aufgezeigt werden.

#### 3.2.4.1. Recyclingverhalten von A und C2

Es wurden zunächst die Katalysatoren A und C2 in Recyclingexperimenten verglichen. Dazu wurden beide Katalysatoren in jeweils zehn Reaktionen immer wieder verwendet. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass man möglichst keinen Totalumsatz erhält. Dies soll gewährleisten, dass sich bereits geringe Aktivitätsänderungen sofort zeigen. Als Referenzexperiment wurde die Hydrierung von 1 gewählt, wobei 100 mg Katalysator verwendet wurden (50 °C, 30 mL Ethanol, 6 Bar, 30 min.). Der benutzte Katalysator wurde nach jedem Versuch mit Ethanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Es wurden Umsatz, Selektivität und die Masse protokolliert. Der Katalysator A lieferte in diesen Untersuchungen folgende Ergebnisse (**Abbildung 3-51**).



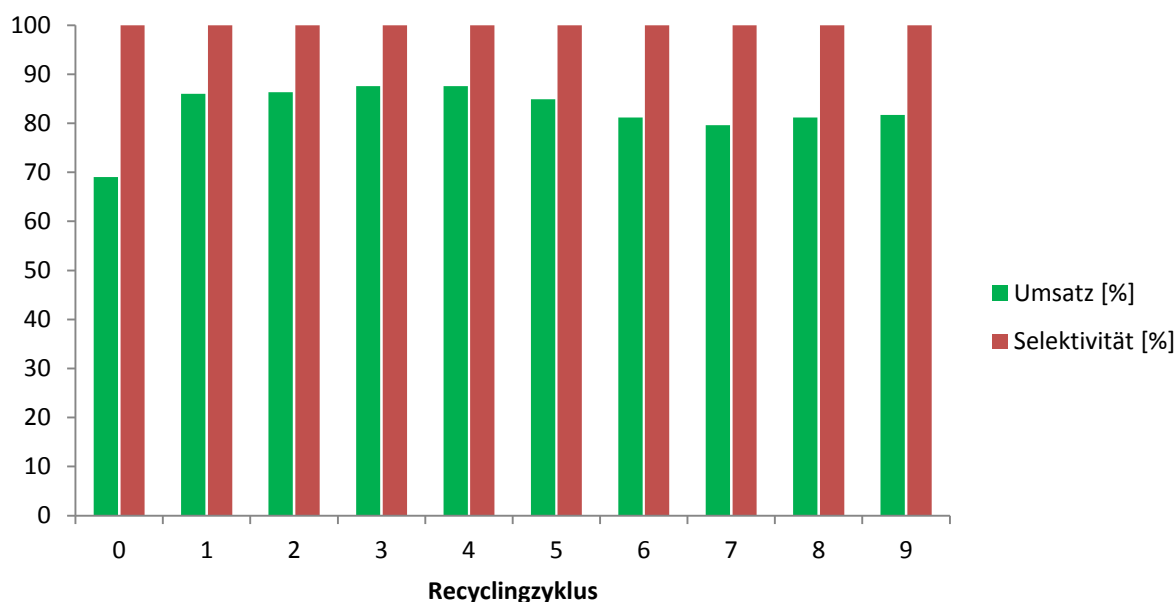
**Abbildung 3-51:** Ergebnis des Recyclingversuchs für die Hydrierung von 1 mittels des Katalysators A [30 mL Ethanol, 6 bar, 50 °C, 30 min., 100 mg Katalysator]

Es zeigte sich klar, dass der Katalysator A beständig an Aktivität verlor. Da sich das aktive Metall hauptsächlich an der Oberfläche befinden sollte, ist hier ein Leaching des Palladiums recht wahrscheinlich, da das Metall einfach gewaschen wird. Die Masse des Katalysators wurde vor jedem Versuch protokolliert (**Tabelle 3-11**).

**Tabelle 3-11: Protokollierte Masse des Katalysators A vor dem jeweiligen Reaktionszyklus.**

Zyklus	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Masse [mg]	100	99,3	99,6	97,9	99,6	98,9	99,5	98,0	98,2	99,0

Es zeigten sich hierbei nur geringe Schwankungen (~2%). Diese können durch Verlust kleinster Katalysatorpartikel, einem unterschiedlichen Feuchtigkeits- bzw. Lösemittelgehalt des Katalysators und Messfehlern entstehen. Da die Masse des Katalysators annähernd konstant ist, dieser aber einen Aktivitätsverlust von über 50% erleidet, liegt eine Desaktivierung durch Leaching recht nah. Die Selektivität hingegen blieb während allen Reaktionen unverändert >99%. Der vernetzte Katalysator C2 sollte auf Grund der Metallverteilung über das gesamte Katalysatorvolumen eine geringere Aktivität zeigen. Durch das Vernetzen sollte das Leaching vermindert oder im Idealfall unterbunden wird. Der Katalysator C2 wurde in gleicher Weise getestet wie der Katalysator A (**Abbildung 3-52**).



**Abbildung 3-52: Ergebnis des Recyclingversuchs für die Hydrierung von 1 mittels des Katalysators C2 [30 mL Ethanol, 6 bar, 50 °C, 30 min, 100 mg Katalysator.]**



Der Katalysator C2 zeigte, wie erwartet, zu Beginn der Versuchsreihe eine geringere Aktivität (Umsatz = 69%) im Vergleich zum Katalysator A. In den folgenden Reaktionszyklen zeigte dieser jedoch ein komplett anderes Verhalten. Es kam beim ersten Wiederverwenden des Katalysators zu einer Aktivitätszunahme. Diese Steigerung in der Aktivität hielt dann über 4 Zyklen an. Erst dann verlor der Katalysator wieder leicht an Aktivität. Im Gegensatz zu Katalysator A wurden mit dem Katalysator C2 nach 10 Reaktionen immer noch Umsätze von über 80% erhalten. Wie bereits besprochen wird angenommen, dass die vernetzten Katalysatoren (C2) eine verstärkte Fähigkeit haben Lösungsmitteln aufzunehmen und zu binden. Es wird vermutet, dass deshalb beim wiederholten Einsatz des Katalysators eine bessere Erreichbarkeit des „inneren“ Palladiums gegeben ist. Die TGA-Untersuchung (**Abbildung 3-10**) zeigte bereits, dass die vernetzte Katalysatoren Feuchtigkeit tatsächlich langsamer abgeben. Dafür sprechen auch die protokollierten Massen dieses Katalysators (**Tabelle 3-12**).

**Tabelle 3-12: Protokollierte Masse des Katalysators C2 vor dem jeweiligen Reaktionszyklus**

Zyklus	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Masse [mg]	100,0	105,0	106,0	106,0	105,5	106,0	106,5	105,5	106,0	106,0

Nach der ersten Verwendung von C2 (und nach der Trocknung) zeigte das zurückgewonnene Katalysatormaterial eine Massenzunahme von 5 mg. Diese Masse wurde dann in den anderen Messungen immer wieder erhalten (unter Berücksichtigung der möglichen Fehler). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass dieser Katalysator immer noch Lösungsmittel in sich trägt und somit wohl eher als ein Gel anstatt als Feststoff zu verstehen ist. Die Experimente zeigen jedoch auch klar, dass das Vernetzen des Chitosansupportes durchaus sinnvoll ist, da dies zu wesentlich besseren Recyclingeigenschaften führt. Nach Abschluss der Recyclinguntersuchung wurden beide Katalysatoren mittels FT-IR Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht um eventuelle Veränderungen in der Struktur des Supportes zu ermitteln. Die Katalysatoren wurden zuerst mittels FT-IR Spektroskopie untersucht (**Abbildung 3-53** und **Abbildung 3-54**).

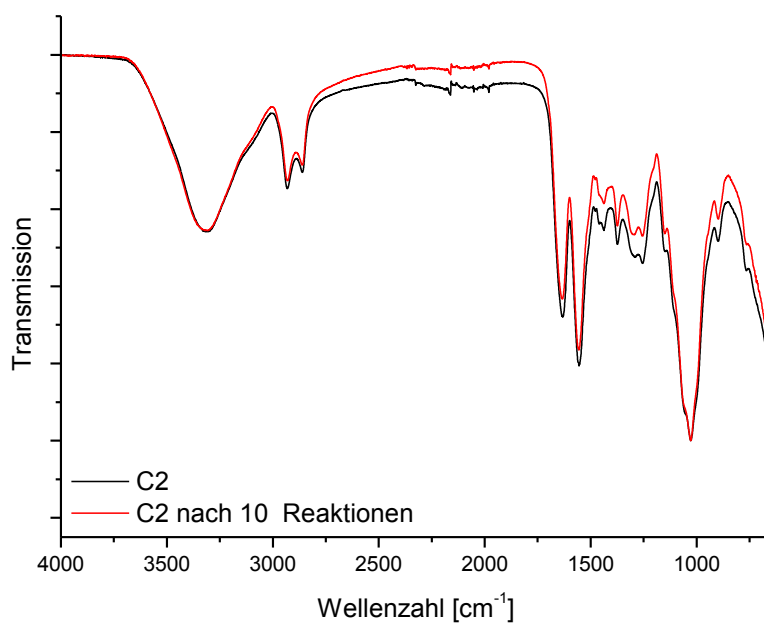


Abbildung 3-53: Vergleich der IR-Spektren für den Katalysator C2 vor und nach 10 Reaktionszyklen

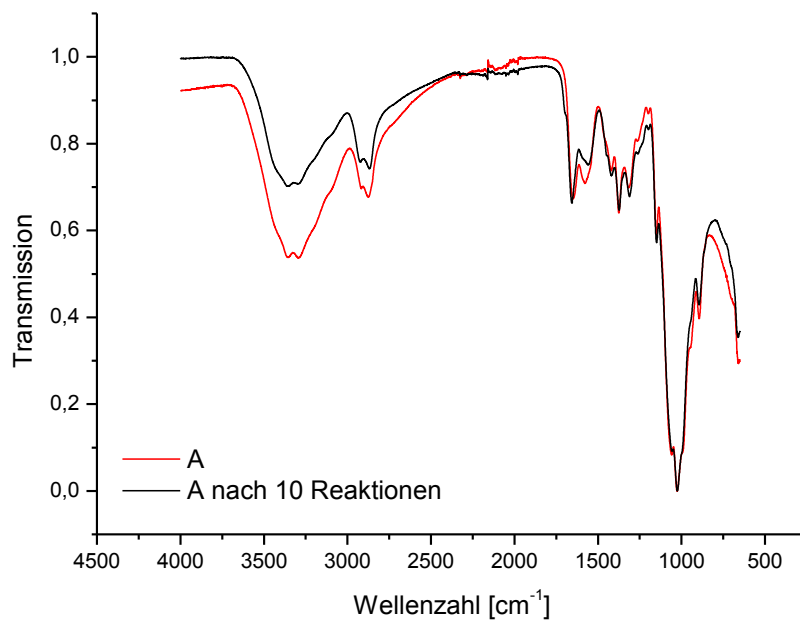


Abbildung 3-54: Vergleich der IR-Spektren für den Katalysator A vor und nach 10 Reaktionszyklen

Der Katalysator C2 zeigte nach dem Einsatz kaum Veränderungen im IR-Spektrum an, was darauf schließen lässt, dass die Struktur des Materials erhalten blieb und sich nicht veränderte. Der Katalysator A offenbarte leichte Veränderungen im Spektrum. Die Intensität der Bande um  $3200\text{ cm}^{-1}$  war schwächer geworden. Es zeigten sich außerdem eine leichte Schulter bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$ , was ein Hinweis auf eine C=N-Gruppe sein kann, welche durch Reaktion mit dem Produkt entstehen kann. Um diese Befunde weiter zu bestätigen, wurden beide Proben mit der Elementaranalyse auf ihre Zusammensetzung hin untersucht (**Tabelle 3-13**).

**Tabelle 3-13: Ergebnisse der Elementaranalyse der Katalysatoren A und C2 vor und nach den Recyclingversuchen**

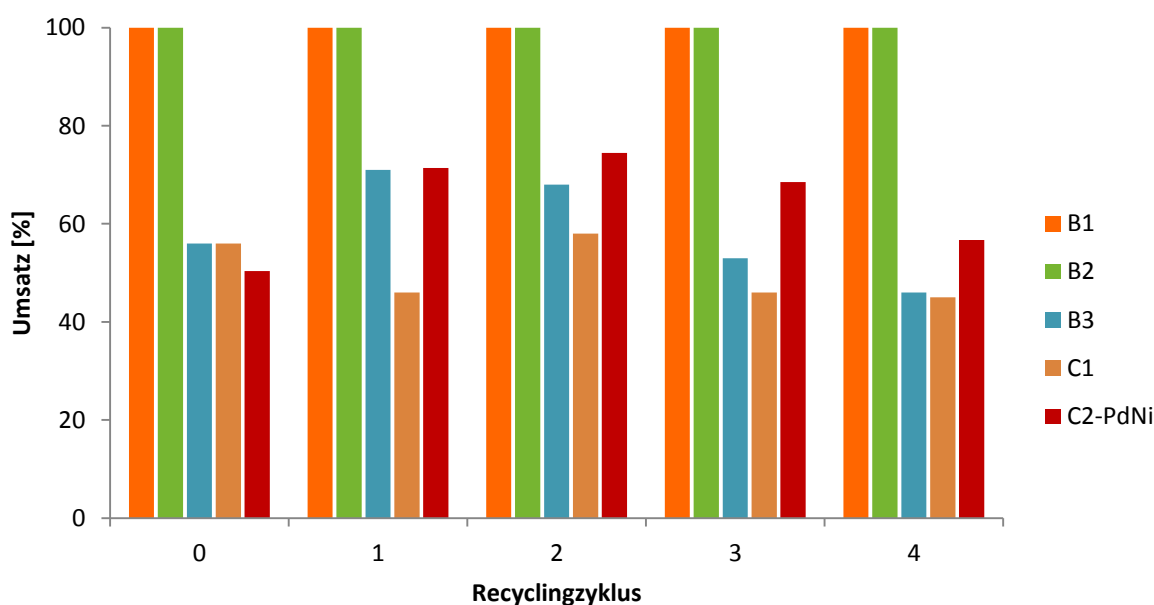
	<b>A</b>	<b>A (10 Reaktionen)</b>	<b>C2</b>	<b>C2 (10 Reaktionen)</b>
<b>C%</b>	40,98	47,39	46,35	46,03
<b>H%</b>	7,09	6,42	7,21	7,71
<b>N%</b>	7,24	7,32	10,47	9,39
<b>C/N</b>	5,66	6,47	4,43	4,90
<b>H/N</b>	0,98	0,88	0,69	0,82

Die Ergebnisse zeigen, dass beide Katalysatoren nach den Recyclingversuchen einen höheren Kohlenstoffgehalt haben, als vorher (C/N-Wert), wobei dieser Unterschied im Fall von A größer ist als im Vergleich zu C2. Allerdings zeigen die H/N-Werte einen gegenläufigen Trend an. Während für A ein niedrigeres H/N-Verhältnis gefunden wurde, wurde im Falle von C2 ein höherer Wert ermittelt. Der Wasserstoffgehalt sollte allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da dieser auch von adsorbierter Feuchtigkeit beeinflusst wird und das Ergebnis entsprechend verfälschen kann. Das IR-Spektrum zeigte im Falle von A eine neue Bande an, wobei es denkbar wäre, dass hier 1 eingebaut wurde (mögliche C=N-Schwingung). Größere Mengen Lösungsmittel können als Grund ausgeschlossen werden, da die Massen des Katalysators während des Recyclingexperimentes annähernd konstant waren. Es ist also wahrscheinlich, dass hier Edukt gebunden wurde, was auch den höheren C-Gehalt erklärt. Und da 1 im Vergleich zum Lösungsmittel einen geringeren Wasserstoffgehalt ( $\underline{1}_{(H/C)}=1,67$ ;  $LM_{(H/C)}=3$ ) hat, würde dies auch den geringeren H/N-Wert erklären. Bei C2 ist die Veränderung auf adsorbiertes Lösungsmittel zurückzuführen, wie es sich schon durch die Katalysatormassen während des Experiments vermuten lässt. Auch zeigte das IR-Spektrum keine Veränderung an. Da Ethanol im Vergleich zu 1 einen höheren Wasserstoffgehalt hat, erklärt dies auch den erhöhten H/N-Wert. Es zeigte sich, dass die Vernetzung des Chitosans durchaus Vorteile brachte im Bezug auf das Recyclingverhalten.

Der Katalysator C2 war über 10 Reaktionen hin aktiv, ohne an Aktivität zu verlieren. Weiterhin konnten keine strukturellen Veränderungen festgestellt werden. Der Katalysator hingegen zeigte einen beständigen Aktivitätsverlust und es besteht der Verdacht, dass der Support mit dem Edukt reagiert hat.

### 3.2.4.2. Vergleich des Recyclingverhaltens der anderen Katalysatoren

Zum Vergleich wurden die anderen hier beschriebenen Katalysatoren auf die Recyclingeigenschaften hin untersucht. Als Modelreaktion wurde hierfür die Hydrierung von 1 genutzt. Allerdings wurden nur jeweils 5 Reaktionszyklen durchgeführt. Die gemessenen Umsätze sind in **Abbildung 3-55** dargestellt. Die Selektivitäten waren in allen Versuchen >99% und werden hier, zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



**Abbildung 3-55:** Ergebnis des Recyclingversuchs für die Hydrierung von 1 mittels der hergestellten Katalysatoren [30 mL Ethanol, 6 bar, 50 °C, 30 min., je 100 mg Katalysator]

Das Recyclingverhalten der Katalysatoren A und C2 wurde bereits ausführlich diskutiert. Es zeigte sich, dass die Netzwerkstruktur des Katalysators C2 dazu führt, dass die Aktivität des Katalysators aufrecht erhalten wird, wohingegen der Katalysator A kontinuierlich an Aktivität verlor. Die ebenfalls vernetzten Katalysatoren C1, C2-PdNi und B3 zeigten ein ähnliches Verhalten wie C2. Anfangs fand man bei diesen Katalysatoren eine leichte Steigerung in der Aktivität, gefolgt von einem Absinken. Die Selektivität war in allen Versuchen >99%. Die zu C2 gemachten Erläuterungen zu diesem Befund sollten sich auch auf diese Systeme übertragen lassen, da zumindest C2-PdNi und B3 mit demselben Vernetzer hergestellt wurden.

Die Katalysatoren B1 und B2, welche auf derivatisiertem Chitosan beruhen, zeigten unter den genannten Bedingungen eine gleichbleibend hohe Aktivität und Selektivität ( $X > 99\%$ ,  $S > 99\%$ ). Dies verdeutlicht, dass auch die Derivatisierung des Trägers eine praktische Methode ist, um gut wiederverwendbare, aktive Katalysatoren zu erhalten. Allerdings lassen diese Ergebnisse keine Rückschlüsse auf eventuelles Leaching zu.

### **3.2.5. Zusammenfassung zur Flüssigphasenhydrierung**

Zu Beginn der Versuche wurden die Reaktionsparameter untersucht, wobei das Lösungsmittel sowie die Reaktionstemperatur den größten Einfluss haben. Auch konnte gezeigt werden, dass die chemische Reduktion der Katalysatoren unverzichtbar ist, um aktive Katalysatoren zu erhalten. Wurden die nicht reduzierten Vorstufen der jeweiligen Katalysatoren verwendet, so wurden kaum Umsätze gefunden. Die Experimente zur Flüssigphasenhydrierung mit molekularem Wasserstoff zeigten, dass die hergestellten chitosangetragenen Pd-Katalysatoren geeignete Systeme für die Hydrierung sind. Dabei konnten die Versuche unter schonenden Bedingungen durchgeführt werden. Es wurde eine hohe Selektivität bezüglich der Hydrierung von C-C-Doppelbindungen gefunden, wenn ungesättigte Carbonylverbindungen (konjugierte und isolierte C-C-Doppelbindungen) als Substrate angeboten wurden. Der Katalysator C2 wurde hierbei an einer ganzen Reihe Edukte getestet und lieferte mehrheitlich gute Ergebnisse und vor allem hohe Selektivitäten. Die Hydrierung der C=O-Gruppe sowie von aromatischen Doppelbindungen wurde praktisch nicht beobachtet. Versuche zur Hydrierung von Nitrilen verliefen hingegen ohne Ergebnis. Darüber hinaus wurden andere Funktionalitäten wie C-C-Mehrfachbindungen, Epoxide, Nitro-Gruppen und Imine hydriert. Im Vergleich der Katalysatoren zeigte sich, dass die vernetzten Katalysatoren eine geringere Aktivität aufwiesen als jene die auf derivatisiertem Chitosan beruhen, wobei der Pd-Gehalt bei allen durchaus vergleichbar ist. Es zeigten sich, abhängig vom Katalysator, Unterschiede in der Selektivität. Hier war besonders die Hydrierung von 15 interessant, da hier teilweise erhebliche Unterschiede in der Selektivität bezüglich der Doppelbindung gefunden wurden. Während der Katalysator A eine sehr hohe Selektivität bezüglich 15a zeigte, konnte diese Verbindung bei Verwendung der Katalysatoren B1 und B2 praktisch nicht nachgewiesen werden, da bereits das Folgeprodukt 15c gebildet wurde. Auch bei der Hydrierung von 1 zeigten sich katalysatorabhängige Unterschiede nicht nur in den erzielten Umsätzen. Bei Verwendung der Katalysatoren B1, B2 und B3 wurde vermehrt die Bildung des Vollacetals beobachtet. Im Recyclingverhalten zeigten sich die Vorteile der Vernetzung und der Derivatisierung.

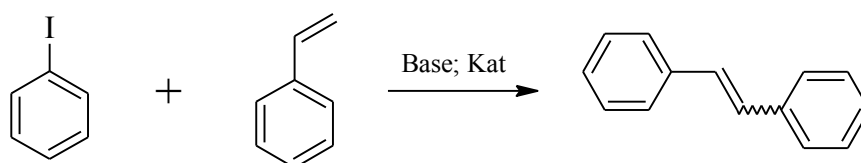
Der Katalysator C2 konnte in 10 Reaktionen wiederholt eingesetzt werden, ohne stark an Aktivität zu verlieren. Die Katalysatoren B1 und B2 zeigten nahezu gleichbleibende Aktivitäten nach 5 Wiederholungen.

### 3.3. Chitosan als Trägermaterial in Kupplungsreaktionen

Wie in Kapitel 2.3.5.1 beschrieben ist, gibt es zahlreiche Beispiele in denen chitosangetragene Katalysatoren in Kreuzkupplungsreaktionen verwendet wurden. In den Folgenden Betrachtungen sollen nun die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren in der Suzuki- und Heck-Reaktion getestet werden. Die Sonogashira-Reaktion wurde hier nicht untersucht.

#### 3.3.1. Katalysatoraktivität in der Heck-Reaktion

Da die Katalysatoren des Typs C2 in der Suzuki-Reaktion sowohl in dieser als auch in publizierten Arbeiten gute Ergebnisse zeigten, sollten diese auch in der Heck-Reaktion getestet werden.<sup>[139,140]</sup> Hierzu wurde die Reaktion von Iodbenzol und Styrol als Modellreaktion herangezogen (**Schema 3-22**).



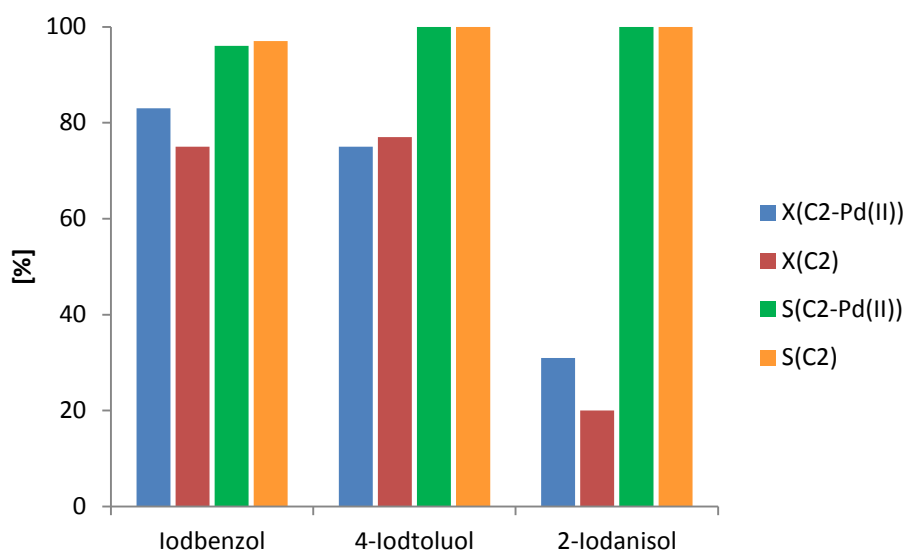
Schema 3-22: Kupplung von Iodbenzol mit Styrol in der Heckreaktion

Es wurden einige Reaktionsparameter variiert, um deren Einfluss zu untersuchen. Auch wurde der Katalysator C2 mit den anderen hergestellten Katalysatoren (A, B1, B2, C1 und B3) verglichen. Weiterhin wurde der Katalysator in der Heck-Reaktion mit verschiedenen Edukten getestet. Schlussendlich wurde das Recyclingverhalten von C2 untersucht. Die Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden.

##### 3.3.1.1. Einfluss der Oxidationsstufe des immobilisierten Metalls

Die Heck-Reaktion benötigt Pd(0) als aktive Spezies. Allerdings ist es auch möglich, Pd(II)-Vorstufen als Katalysatoren einzusetzen, da diese durch Nebenreaktionen mit Liganden oder auch Alkenen in die aktive Pd(0) überführt werden können. Hier wurde an einigen Edukten der Einfluss der Oxidationsstufe des immobilisierten Metalls untersucht. Hierzu wurden die Katalysatoren C2 sowie C2-Pd(II) verwendet. Als Beispielreaktionen wurden die Kupplung von Iodbenzol, 4-Iodtoluol und 2-Iodanisol mit Styrol gewählt.

Die Ergebnisse (Umsatz sowie Selektivität bezüglich des jeweiligen Heck-Produktes) sind in **Abbildung 3-56** dargestellt.

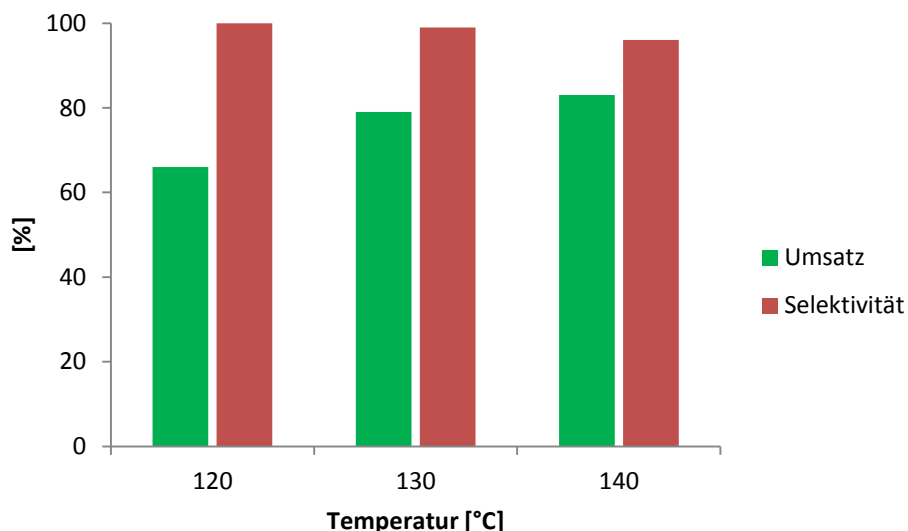


**Abbildung 3-56:** Ergebnisse der Heck-Reaktion mit verschiedenen Halogeniden und Styrol unter Verwendung von Katalysatoren mit verschiedenen Oxidationsstufen [140 °C, 2h, Base=Triethylamin, 100 mg Katalysator]

Es zeigte sich, dass die Heck-Reaktion mit den genannten Edukten unter den gewählten Bedingungen durchgeführt werden konnte. In beiden Fällen konnten vergleichbare Umsätze, sowie Selektivitäten ( $\geq 96\%$ ) erhalten werden, wobei das gewünschte Produkt mehrheitlich als trans-Isomer auftrat. Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie der Heck-Reaktion, wonach die trans-Form bevorzugt wird. Geringe Mengen der cis-Form werden durch thermische Isomerisierung erklärt. Die Aktivierung des Pd(II) geschieht in diesem Falle wahrscheinlich durch die verwendete Base Triethylamin. Im Falle von C2 wurde ein etwas geringerer Umsatz gefunden, was unter Umständen an einer geringeren Beladung liegt (siehe hierzu **Tabelle 3-3**; C2-3). Bei der Verwendung von 2-Iodanisol wurde ein deutlich niedriger Umsatz gefunden als für Iodobenzol und 4-Iodtoluol. Dies begründet sich durch den +M-Effekt der Methoxygruppe, welche zu einer Stärkung der C-I-Bindung führt und somit die Addition des Halogenids an das Metall erschwert.

### 3.3.1.2. Einfluss der Reaktionstemperatur

Der Einfluss der Reaktionstemperatur wurde mit dem C2-Pd(II) Katalysator an der oben genannten Modellreaktion untersucht. Hierbei wurde die Reaktion bei 120, 130 und 140 °C durchgeführt. Höhere Temperaturen wurden hier nicht verwendet, da es so schnell zur thermischen Zerstörung des Katalysators bzw. des Supportes kommen kann. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-57** dargestellt.



**Abbildung 3-57: Ergebnisse der Heck-Reaktion von Iodbenzol und Styrol bei verschiedenen Temperaturen [2h, Base=Triethylamin, 100 mg Katalysator]**

Wie zu erkennen ist, wirkte sich eine Erhöhung der Temperatur positiv auf die erzielten Umsätze auf. Allerdings sank die Selektivität bezüglich des Heck-Produktes gleichermaßen, da bei höheren Temperaturen doppelt substituiertes Styrol sowie das Ullmann-Produkt von Iodbenzol gefunden wurde.

### 3.3.1.3. Einfluss der verwendeten Base

Einen großen Einfluss auf Kreuzkupplungsreaktionen können die verwendeten Basen bzw. auch deren Konzentration offenbaren. In den vorangehenden Versuchen wurde Triethylamin verwendet. Es sollen diese Ergebnisse mit Reaktionen verglichen werden, bei denen DABCO, Kaliumhydroxid und Kaliumcarbonat zum Einsatz kamen. Als Modellreaktion diente hier auch wieder die Kupplung von Iodbenzol mit Styrol. Es wurden hierbei die folgenden Ergebnisse erhalten (**Abbildung 3-58**).



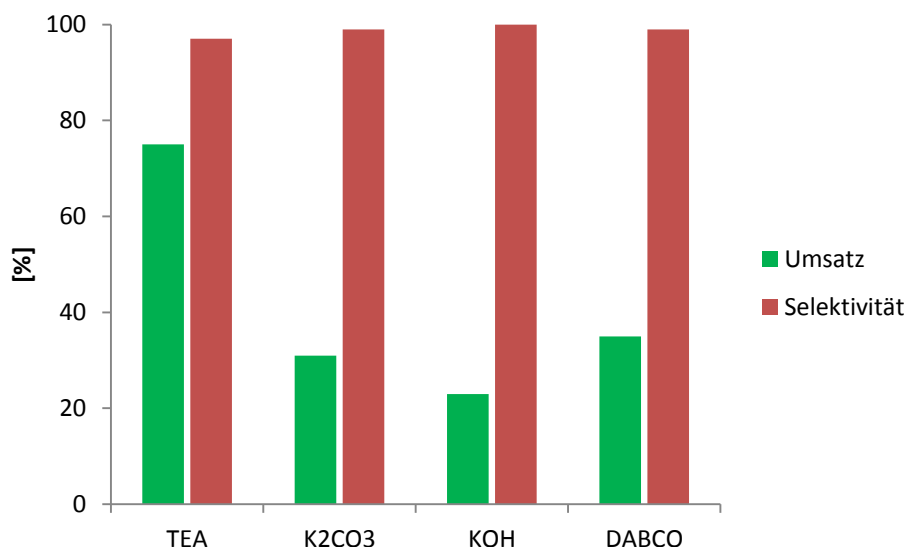


Abbildung 3-58: Ergebnisse der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol unter Verwendung verschiedener Basen [2h, Base=Triethylamin, 100 mg Katalysator]

In dieser Versuchsreihe zeigte sich, dass Triethylamin die besten Ergebnisse liefert. Die anorganischen Basen führten zur geringsten Aktivität, was auf die geringe Löslichkeit dieser Stoffe in DMA zurückzuführen ist. DABCO ist zwar eine organische Base, zeigte aber ebenfalls wesentlich schlechtere Ergebnisse im Vergleich zum Triethylamin. Hier könnten sterische Faktoren eine Rolle spielen, welche die Reaktivität senken. In diesem Zusammenhang wurde dann auch noch der Einfluss der Basenkonzentration untersucht. Dafür wurde die Reaktion von Iodbenzol nochmals mit 10 mmol Triethylamin durchgeführt, wobei hier C2 und C2-Pd(II) zum Einsatz kamen. Es wurden die in **Abbildung 3-59** dargestellten Ergebnisse erhalten.

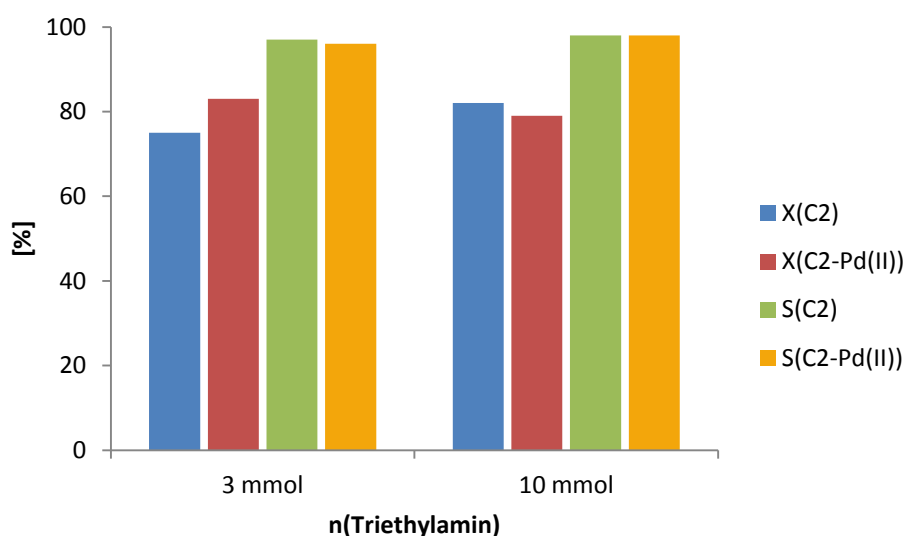


Abbildung 3-59: Ergebnisse der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol unter Verwendung verschiedener Basenkonzentrationen [2h, Base=Triethylamin, 140 °C, 100 mg Katalysator]

Die Erhöhung der Basenkonzentration hatte einen geringen Einfluss auf die getestete Reaktion. Eine Erhöhung des Umsatzes wurde hierbei unter Verwendung des Katalysators C2 beobachtet, wohin gegen der Umsatz beim Einsatz von C2-Pd(II) nahezu unverändert blieb. Die Selektivitäten waren in allen hier gezeigten Experimenten unverändert und betragen 96-98%.

### 3.3.1.4. Verwendung verschiedener Halogenide

Um die Eignung des C2-Katalysators für ein breiteres Eduktspektrum zu testen, wurde die Heck-Reaktion zuerst mit verschiedenen Arylhalogeniden und Styrol durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene iodierte und bromierte aromatische Verbindungen getestet. Auch wurde 1-Iodhexan als aliphatisches Halogenid getestet. Die Ergebnisse, welche in diesen Experimenten erhalten wurden, sind in **Tabelle 3-14** aufgelistet.

**Tabelle 3-14: Ergebnisse der Heck-Reaktion von verschiedenen Halogeniden mit Styrol [140 °C, 2 h, 100 mg C2]**

Halogenid	Base	Umsatz [%]	Selektivität [%]
Iodbenzol	TEA	75	97
4-Iodtoluol	TEA	77	>99
2-Iodanisol	TEA	20	>99
1-Iodhexan	TEA	>99	<1
Brombenzol	TEA	0	-
Brombenzol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	-
Brombenzol	KOH	0	-
Brombenzol	KF	0	-
4-Bromphenol <sup>2</sup>	2xTEA	<1%	-
3-Bromphenol	2xTEA	24	>99
4-Bromacetophenon	TEA	23	>99
2-Iodanilin	TEA	54	96
4-Iodbrombenzol	TEA	>99	73

Es zeigte sich hierbei, dass der verwendete Katalysator für iodierte aromatische Verbindungen geeignet ist. Die Umsätze reichten hierbei von 20 bis >99%, wobei die Selektivitäten meist >95% waren. Iodierte Verbindungen sind generell am geeignetsten für die Heck-Reaktion, da die C-I-Bindung sehr leicht gespalten werden kann.

<sup>2</sup> Im Falle der Phenole wurde die doppelte Menge der Base verwendet, da davon ausgegangen werden muss, dass die phenolische OH-Gruppe ebenfalls deprotoniert wird.

Mit steigender Elektronegativität des Halogens (und damit sinkender Bindungslänge) steigt die Bindungsstärke der C-X-Bindung jedoch an und die oxidative Addition ans Metall wird erschwert. Dies spiegelt sich auch in den hier gefundenen Ergebnissen. Brombenzol konnte nicht zur Reaktion gebracht werden, auch wenn andere Basen verwendet wurden. Werden dagegen substituierte Bromverbindungen verwendet, so kann man einen Umsatz feststellen, da Ringsubstituenten je nach elektronischem Verhalten aktivierend oder deaktivierend wirken können. Die bromierten Verbindungen konnten unter den gewählten Bedingungen nur schwer zur Reaktion gebracht werden, so dass nur mäßige Umsätze erreicht wurden. Eine Sonderstellung nimmt in dieser Reihe das 4-Iodbrombenzol ein. Hier zeigte sich, dass der verwendete Katalysator sehr selektiv die C-I-Bindung angriff. Es wurden zudem noch das doppelt substituierte Edukt, bei welchem auch die C-Br-Bindung angegriffen wurde, sowie ein Homokupplungsprodukt (4,4'-Dibrombiphenyl) detektiert. 1-Iodhexan nimmt ebenfalls eine Sonderposition ein, da es sich hier bei nicht um eine aromatische Verbindung handelt, sondern eine aliphatische. Das Edukt wurde vollständig umgesetzt, allerdings wurde das gewünschte Produkt nur in sehr geringen Mengen gefunden. Es wurden vermehrt substituierte Amine gefunden, was auf eine Reaktion dieses Eduktes mit der verwendeten Base oder dem Lösungsmittel hindeutet. Im Falle von 1-Iodanilin wurde jedoch keine N-Substitution gefunden.

### 3.3.1.5. Verwendung verschiedener Alkene

Die Heck-Reaktion wurde ebenfalls mit verschiedenen Alkenen getestet. Hierbei fanden Styrol, 1-Vinylimidazol, Essigsäureallylester, 1-Octen sowie Ethylacrylat Verwendung. Diese wurde mit Iodbenzol umgesetzt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-15** zusammengefasst.

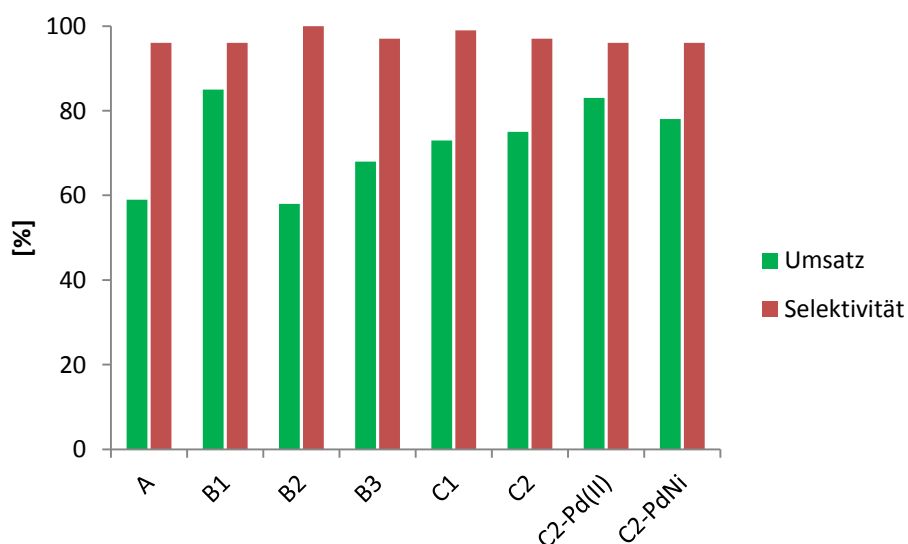
**Tabelle 3-15: Ergebnisse der Heck-Reaktion von verschiedenen Alkene mit Iodbenzol**  
[140 °C, 2 h, 100 mg **C2**, Triethylamin]

Halogenid	Alken	Umsatz [%]	Selektivität [%]
Iodbenzol	1-Vinylimidazol	0	-
Iodbenzol	Essigsäureallylester	0	-
Iodbenzol	1-Octen	76	66
Iodbenzol	Ethylacrylat	92	95
Iodbenzol	Styrol	75	97

Bei der Verwendung von 1-Vinylimidazol sowie Essigsäureallylester wurde kein Umsatz beobachtet. 1-Octen, Ethylacrylat und Styrol hingegen zeigten gute Umsätze unter diesen Reaktionsbedingungen. Es wurden Werte um 75% ermittelt. Im Falle von 1-Octen kam es während der Reaktion zur Isomerisierung des Eduktes, wobei wahrscheinlich die Doppelbindung verschoben wurde, was nur zu einer geringen Selektivität des gewünschten Produktes führte. Ethylacrylat hingegen zeigte hier ähnlich gute Ergebnisse wie Styrol.

### 3.3.1.6. Verwendung verschiedener Katalysatortypen

Der Katalysator C2 sollte mit den anderen in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren A, B1, B2, C1, C2-PdNi und B3 verglichen werden. Hierzu wurde wiederum die Reaktion von Iodbenzol mit Styrol als Modelreaktion herangezogen. Die Katalysatoren wurden unter denselben Bedingungen getestet. Es wurden die in **Abbildung 3-60** gezeigten Ergebnisse erhalten.



**Abbildung 3-60:** Ergebnisse der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol unter Verwendung verschiedener Katalysatoren [2h, Base=Triethylamin, 140 °C, je 100 mg Katalysator]

Bei Verwendung der verschiedenen Katalysatoren zeigten sich deutliche Unterschiede in den gefundenen Umsätzen. Die Selektivitäten lagen hierbei jedoch bei allen Versuchen >95%. Um die Aktivität der einzelnen Katalysatoren wurden auch hier die jeweiligen TOF-Werte berechnet (**Tabelle 3-16**).

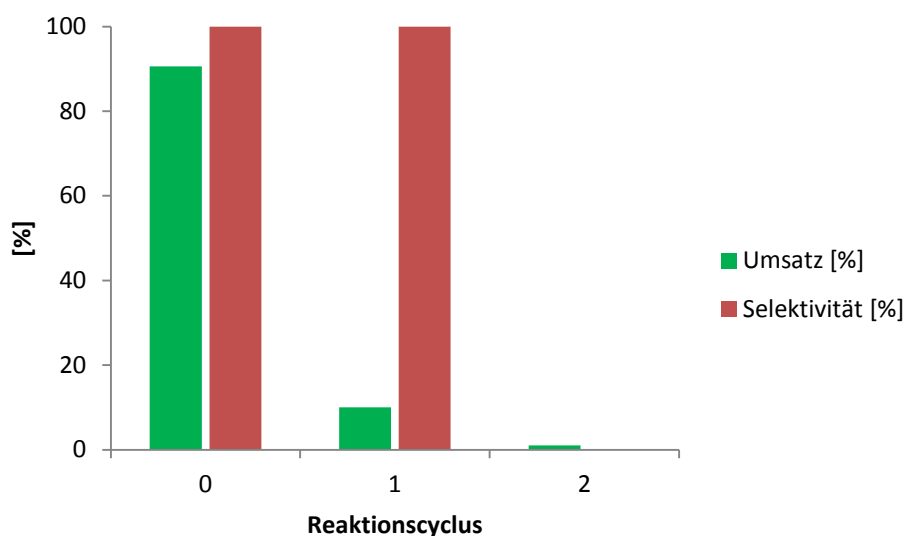
Tabelle 3-16: Berechnete TOF-Werte für die Heck-Reaktion von Styrol und Iobenzol mit Verwendung verschiedener Katalysatoren

Katalysator	A	B1	B2	B3	C1	C2	C2-PdNi	C2-Pd(II)
Beladung [mmol/g]	0,009	0,079	0,062	0,05	0,06	0,058	0,061	0,059
n(Pd) [mmol]	0,0009	0,0079	0,0062	0,005	0,006	0,0058	0,0061	0,0059
TOF [min <sup>-1</sup> ]	22	4	3	5	4	4	4	5

Wie bereits in den Versuchen zur Flüssigphasenhydrierung gefunden wurde, zeigt der Katalysator A auch in diesen Experimenten die höchste Aktivität, wobei der Katalysator B2 die geringste Aktivität aufweist. Der Grund für die geringe Aktivität von B2 könnte die Koordinationsumgebung der am Polymer angebrachten Liganden sein, welche die Reaktion erschweren. Da der Katalysator B1 einen ähnlichen Wert aufwies, ist dies wahrscheinlich. Des Weiteren könnte der sekundäre Stickstoff des Supports B2 desaktivierend auf das Metall wirken. Bei den anderen verwendeten Supportmaterialien kommt der Stickstoff in Form von Amiden, Harnstoffderivaten, Schiff'schen Basen sowie Urethanen vor, welche wesentlich schlechter koordinieren als sekundäre Amine und den Katalysator somit nicht desaktivieren. In diesen Versuchen zeigte sich außerdem, dass der Katalysator C2-PdNi, im Gegensatz zu den Hydrierexperimenten, eine geringfügig höhere Aktivität aufwies als der nur mit Palladium beladene Katalysator C2, obwohl der Pd-Gehalt etwas geringer ist. Dies legt nahe, dass das hier zusätzlich aufgebrauchte Nickel einen aktivitätssteigernden Einfluss auf die Reaktion hat. Lin et al. zeigten in theoretischen Studien, dass Ni-Katalysatoren durchaus geeignet sind, um die Heck-Reaktion zu katalysieren, was die hier gefundene Steigerung der Aktivität erklärt.<sup>[261]</sup>

### 3.3.1.7. Untersuchung des Recyclingverhaltens

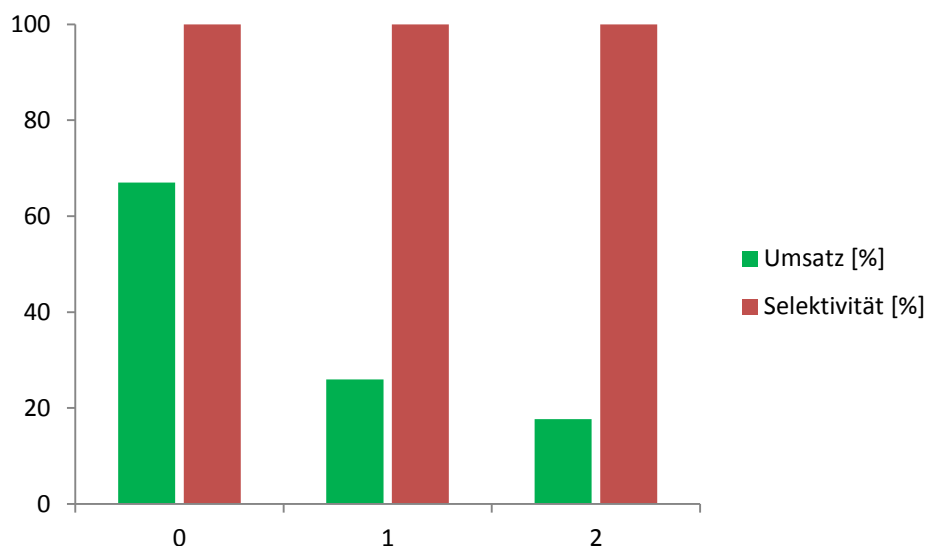
Wie bereits bei den Hydrierungsexperimenten erwähnt wurde, ist das Recyclingverhalten eines heterogenisierten Katalysators sehr wichtig, da dieser möglichst oft wieder verwendet werden soll. In den folgenden Experimenten wurden die Katalysatoren C2 sowie C2-Pd(II) auf die Recyclingeigenschaften hin untersucht. Hierzu wurden beide Katalysatoren mehrmals hintereinander in der Heck-Reaktion mit Iodbenzol und Styrol eingesetzt. Als erstes wurde der Katalysator C2-Pd(II) untersucht (**Abbildung 3-61**).



**Abbildung 3-61:** Ergebnisse des Recyclingversuches für die Heck-Reaktion von Iodbenzol und Styrol unter Verwendung des Katalysators C2-Pd(II) [140 °C, 2 h, 100 mg Katalysator, Triethylamin]

Es zeigte sich, dass der Katalysator C2-Pd(II) bereits beim zweiten Einsatz drastisch an Aktivität verlor. Beim dritten Einsatz war daraufhin kaum noch ein Umsatz feststellbar. Dies zeigt, dass der Katalysator deaktiviert wurde oder das Palladium vom Support herunter gelöst wurde. Eine Publikation von Biffis *et al.* belegt diese Vermutung.<sup>[262]</sup> Hier wurden ebenfalls heterogenisierte Pd-Katalysatoren in der Heck-Reaktion untersucht. Es wurde ein dramatisches Leaching des Metalls gefunden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass nicht nur das Lösungsmittel (DMA) zum Leaching führt, sondern die Kombination von DMA mit dem Arylhalogenid. Es wird auch vermutet, dass das Palladium direkt nach der oxidativen Addition des Halogenids als Pd(II) vom Träger gelöst wird. Liganden würden diesen Effekt noch zusätzlich verstärken, indem diese die entstandene Pd(II)-Spezies stabilisieren. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in einer früheren Qualifikationsarbeit gefunden, wobei das Leaching des Palladiums über einen Hot-Filtration-Test nachgewiesen wurde. Dies zeigte, dass die Reaktion auch homogen katalysiert ablief.<sup>[149]</sup>

Weiterhin könnte das Leaching durch die hohen Temperaturen unterstützt worden sein, wenn man annimmt, dass der Support thermisch teilweise zersetzt wird. Die Selektivität blieb hingegen unverändert. Bei der Verwendung des Katalysators C2 wurden die im Folgenden gezeigten Ergebnisse erhalten (**Abbildung 3-62**).



**Abbildung 3-62: Ergebnisse des Recyclingversuches für die Heck-Reaktion von Iodbenzol und Styrol unter Verwendung des Katalysators C2 [140 °C, 2 h, 100 mg Katalysator, Triethylamin]**

Der Katalysator C2 zeigte im Recyclingverhalten ein ähnliches Verhalten wie C2-Pd(II). Bereits im zweiten Einsatz wurde ein starkes Absinken der Aktivität beobachtet. Allerdings konnte dieser Katalysator beim dritten Einsatz noch deutliche Umsätze (ca. 17%) aufweisen. Die erhaltenen Ergebnisse sowie die vorliegende Literatur weisen darauf hin, dass die Heck-Reaktion nicht heterogen, sondern homogen katalysiert abläuft. Nach diesen Untersuchungen wurden beide Katalysatoren mittels IR-Spektroskopie untersucht, um eventuelle Strukturelle Veränderungen festzustellen (**Abbildung 3-63** und **Abbildung 3-64**).

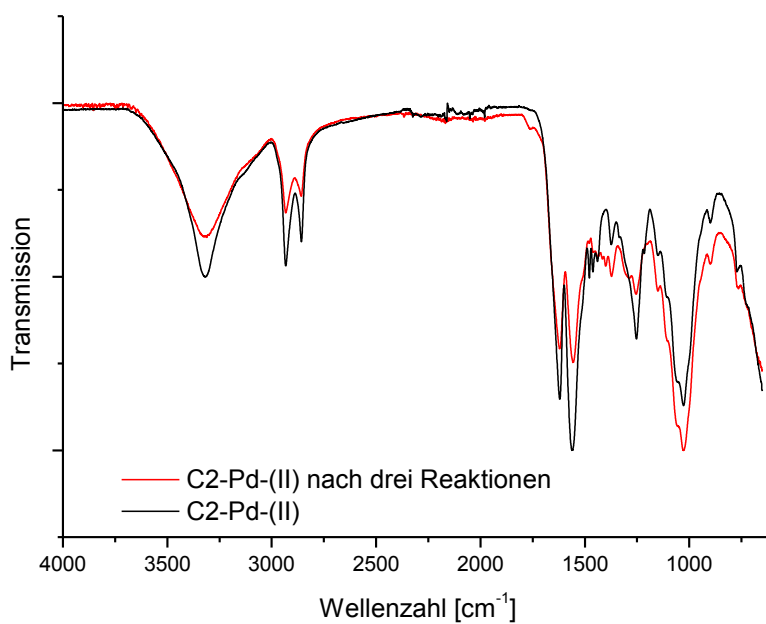


Abbildung 3-63: FT-IR Spektren des Katalysators C2-Pd(II) vor und nach den Recyclingexperimenten in der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol

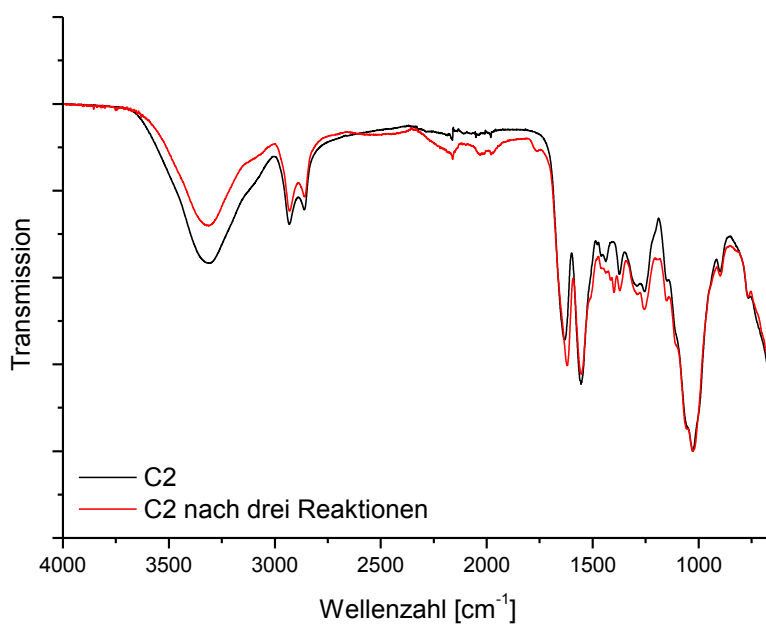
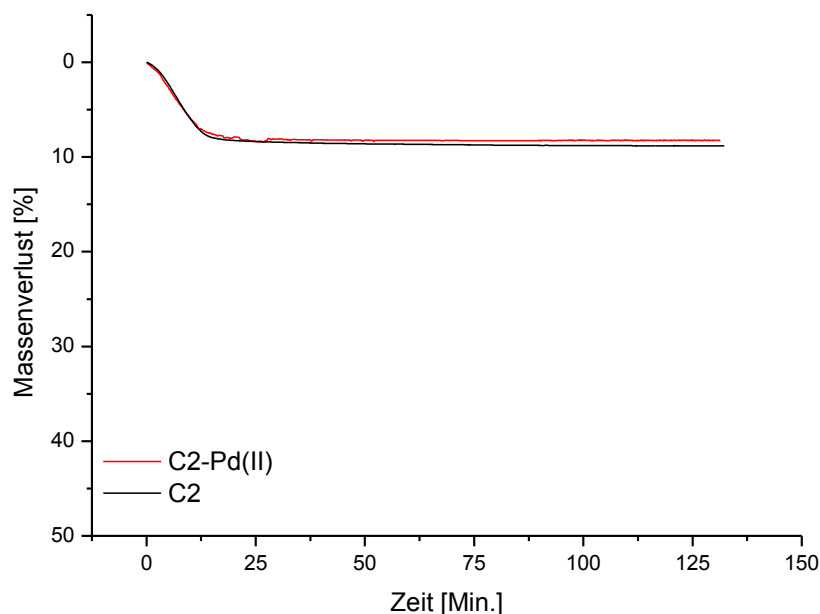


Abbildung 3-64: FT-IR Spektren des Katalysators C2 vor und nach den Recyclingexperimenten in der Heck-Reaktion von Styrol und Iodbenzol



Die IR-Spektren zeigen in beiden Fällen das Auftreten neuer kleinerer Banden an, welche hier nicht näher bestimmt wurden. Es wird allerdings deutlich, dass sich die Supportmaterialien scheinbar leicht verändert haben. Um zu untersuchen, ob der Katalysator die hohe Temperatur über längere Zeit aushält, wurden beide Proben in einem TGA-Experiment 2 h unter Stickstoff auf 140 °C erhitzt und der Massenverlust beobachtet (**Abbildung 3-65**).



**Abbildung 3-65: Thermogravimetrische Untersuchung der Katalysatoren C2 und C2-Pd(II) bei 140 °C über 2 h**

Es zeigte sich hierbei, dass beide Proben einen anfänglichen Masseverlust von ca. 8% erleiden und anschließend konstante Massen aufweisen. Der anfängliche Massenverlust wird auch dem Austreten von aufgenommener Feuchtigkeit zugeschrieben. Die Katalysatoren werden jedoch nicht thermisch zerstört. Der wahrscheinlichste Grund für den Aktivitätsverlust ist somit das Herauslösen der Palladiums durch das Lösungsmittel.

### 3.3.1.8. Zusammenfassung zur Heck-Reaktion

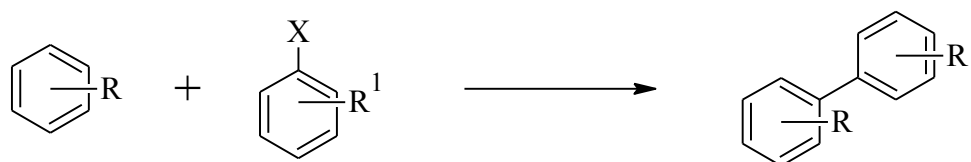
In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die hergestellten Katalysatoren erfolgreich in der Heck-Reaktion verwendet werden konnten. Hierbei wurden die Temperaturabhängigkeit, der Einfluss sowie die Konzentration der verwendeten Base sowie der Einfluss der Oxidationsstufe des immobilisierten Metalls untersucht. Es zeigte sich, dass die Oxidationsstufe des Metalls nur eine vernachlässigbare Rolle spielt, da das benötigte Pd(0) aus Pd(II) durch Reaktion mit Aminen und Alkenen entstehen kann. Bei der Testung der verschiedenen Katalysatoren zeigte sich, dass der Katalysator A die höchste Aktivität hat. Katalysatoren wie B1 und B2 zeigen eine geringere Aktivität (TOF), wobei vermutet wird, dass hier die Koordinationsumgebung die Reaktion behindert. Der Katalysator C2 wurde daraufhin mit verschiedenen Arylhalogeniden sowie Alkenen getestet und lieferte mäßige bis gute Ergebnisse. Der Recyclingtest mit C2 und C2-Pd(II) verlief hingegen ernüchternd. Bereits beim zweiten Einsatz der Katalysatoren wurde ein starker Aktivitätsverlust beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass es während der Reaktion zu verstärktem Leaching kam, was ebenfalls die Frage aufwirft, ob die Reaktion überhaupt heterogen katalysiert abläuft oder ob das gelöste Palladium die aktive Spezies ist. Die Schlussfolgerung ist hierbei, dass die Katalysatoren in den heterogenen Heck-Reaktionen unter den gewählten Bedingungen nicht geeignet sind.

### 3.3.2. Katalysatoraktivität in der Suzuki-Reaktion

Die Suzuki-Reaktion wurde schon mehrfach mit chitosangetragenen Katalysatoren durchgeführt, wobei auch hier Katalysatoren des Typs C2 verwendet wurden.<sup>[139]</sup> In diesem Abschnitt sollen die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren miteinander verglichen werden. Auch soll sich zeigen, ob sich Unterschiede bei der Verwendung von Pd(II) und Pd(0)-haltigen Katalysatoren (C2 und C2-Pd(II)) nachweisen lassen. Auch soll ein Vergleich zwischen dem konventionellem Heizen und dem Mikrowellenheizen gemacht werden.

#### 3.3.2.1. Suzuki-Reaktion unter konventionellem Heizen

Die Suzuki-Reaktion kann ohne Probleme in Wasser durchgeführt werden. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Kapitel 5.3.5 beschrieben. Die Suzuki-Reaktion wurde anhand der Kupplung von verschiedenen Arylhalogeniden und Phenylboronsäure untersucht **Schema 3-23**), wobei jeweils die Katalysatoren C2 und C2-Pd(II) verwendet wurden.



Schema 3-23: Allgemeines Reaktionsschema der Suzuki-Reaktion

Edukte wie Brombenzol und Iodbenzol wurden hier nicht verwendet, da diese keine Aussagen über die Selektivität gestatten. Hierbei wäre Biphenyl das Hauptprodukt, aber auch ein denkbare Nebenprodukt, welches aus der Zersetzung der Boronsäure resultiert. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-66** dargestellt.

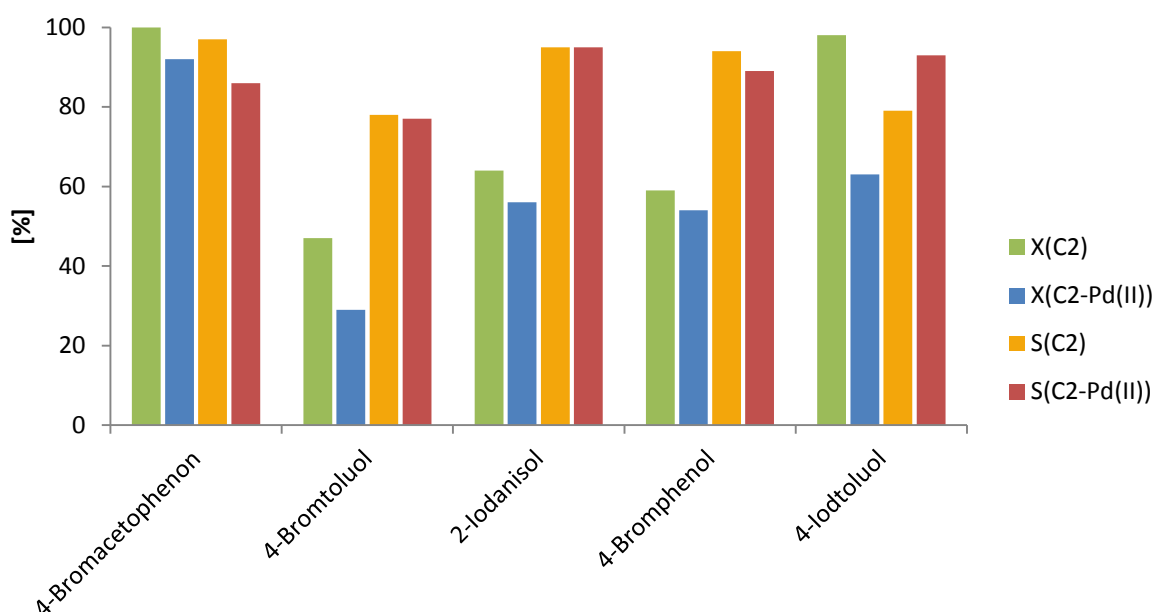


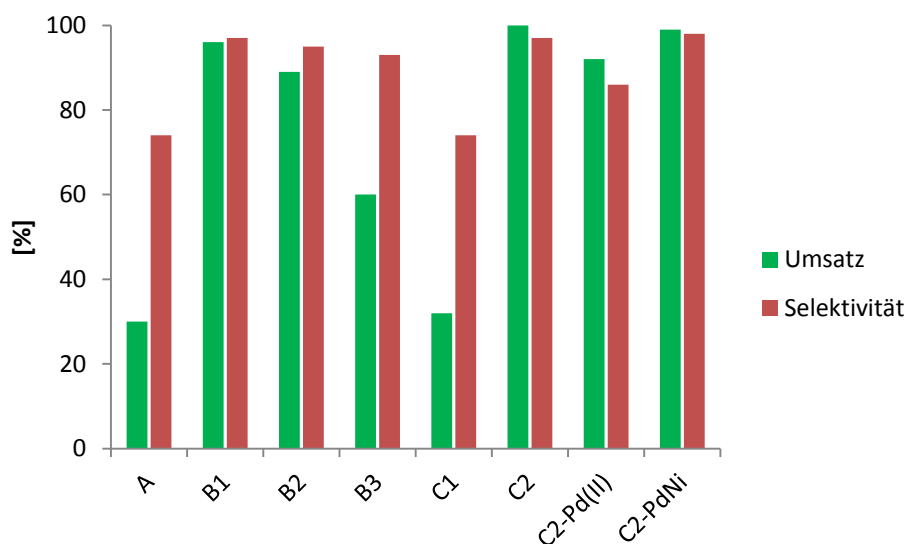
Abbildung 3-66: Ergebnisse der Suzuki-Reaktion von verschiedenen Arylhalogeniden und Phenylboronsäure unter Verwendung von C2 und C2-Pd(II) [30 min., Rückflusstemperatur, 80 mg Katalysator]

Abhängig vom verwendeten Arylhalogenid konnten in dieser Versuchsreihe Umsätze von 29 bis >99% erreicht werden. Dabei zeigte sich der Effekt der Substituenten am Halogenid besonders deutlich beim Einsatz von 4-Bromacetophenon, welcher einen aktivierenden Einfluss auf das Substrat ausübt. Die gefundenen Selektivitäten bezüglich des gewünschten Kupplungsprodukten lag stets >90%, mit Ausnahme für 4-Bromtoluol, wobei größere Mengen Benzol nachgewiesen wurden. Die Reaktion wurde zusätzlich noch mit 4-Iodphenol durchgeführt. Da dieses allerdings schwer löslich ist in gängigen Extraktionsmitteln, konnte kein Umsatz bestimmt werden. Allerdings wurde nur bei Verwendung des Katalysators C2 das Kupplungsprodukt gefunden. Als typische Nebenprodukte wurden in allen Experimenten Biphenyl gefunden, welches durch einen Abbau der Boronsäure entstand.

Wurden halogenierte Phenole verwendet, so wurde zusätzlich noch die Anwesenheit von Phenol im Reaktionsgemisch festgestellt. Es scheint zusätzlich noch zu Dehalogenierungen gekommen zu sein. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Katalysator C2 bessere Ergebnisse lieferte, was die erreichten Umsätze betrifft. In der Suzuki-Reaktion ist die aktive Spezies Pd(0). Bei Verwendung des Katalysators C2-Pd(II) muss also erst die Bildung von Pd(0) stattfinden. Die Selektivitäten bezüglich der jeweiligen Kupplungsprodukte unterscheiden sich, mit Ausnahme von 4-Iodtoluol, nur gering. Allerdings zeigte sich auch, dass die chemische Reduktion der Katalysatoren vorteilhaft ist, da somit aktivere Katalysatoren erhalten werden. Im Vergleich zu Ergebnissen, welche von Martina *et al.* für die Kupplung von 4-Bromacetophenon und Phenylboronsäure erhalten wurden, zeigt sich der Katalysator C2 wesentlich aktiver als der dort verwendete C2-Pd(II) Katalysator.<sup>[139]</sup>

### 3.3.2.2. Vergleich der Katalysatoren in der Suzuki-Reaktion

Wie bereits bei der Hydrierung, sollen nun der Katalysator C2 mit den anderen Katalysatoren verglichen werden. Hierfür wurde die Kupplung von Phenylboronsäure und 4-Bromacetophenon als Modelreaktion gewählt. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei gleich gehalten. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-67** dargestellt. Die Berechneten TOF-Werte zur Bewertung der Aktivität sind in **Tabelle 3-17** aufgelistet.



**Abbildung 3-67:** Ergebnisse der Suzuki-Reaktion von 4-Bromacetophenon und Phenylboronsäure unter Verwendung verschiedener Katalysatoren [80 mg Katalysator, 30 min., Rückfluss]

**Tabelle 3-17: Berechnete TOF-Werte für die Suzuki-Reaktion von 4-Bromacetophenon und Phenylboronsäure unter Verwendung verschiedener Katalysatoren**

Katalysator	A	B1	B2	B3	C1	C2	C2-PdNi	C2-Pd(II)
<b>Beladung [mmol/g]</b>	0,009	0,079	0,062	0,05	0,06	0,058	0,061	0,059
<b>n(Pd) [mmol]</b>	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,0063	0,005	0,004	0,0048	0,0046	0,0049	0,0047
<b>mol% Pd</b>	0,02	0,16	0,13	0,1	0,12	0,12	0,12	0,12
<b>TOF [min<sup>-1</sup>]</b>	56	20	24	20	9	29	27	26

Der Katalysator A zeigte auch in diesen Versuchen die höchste Aktivität, wie es aus den berechneten TOF-Werten hervorgeht. Allerdings wurde auch, bedingt durch die sehr niedrige Pd-Konzentration, eine vergleichsweise niedrige Selektivität gefunden. Diese ist durch den vermehrten Abbau der Phenylboronsäure zu Benzol zu begründen. Die geringste Aktivität während dieser versuche zeigte Katalysator C1, wobei die Selektivität ebenfalls gering war. Die Katalysatoren C2 und C2-PdNi lieferten annähernd gleiche Ergebnisse, was darauf hin deutet, dass das Nickel keinen aktivierenden Einfluss hat. Die Derivatisierten Katalysatoren B1, B2 und B3 zeigten vergleichbare Aktivitäten, liegen jedoch niedriger als der Katalysator C2. Dies verdeutlicht, dass die Derivatisierung für diese Reaktion keinen Vorteil bietet. Nicht auszuschließen ist jedoch, dass es auf Grund der fehlenden Liganden bei C2, wie in der Heck-Reaktion, zu einem Ablösen des Metalls kam, wodurch die Aktivität steigen würde. Dies wurde jedoch nicht näher untersucht.

### 3.3.2.3. Suzuki-Reaktion im Mikrowellengerät

Einige Versuche wurden zusätzlich noch im Mikrowellengerät (MLS Ethos Plus) durchgeführt, wobei die Bedingungen konstant gehalten wurden. Hierzu wurde die Suzuki-Kupplung von Phenylboronsäure mit jeweils 4-Bromacetophenon, 4-Iodtoluol und 2-Iodanisol durchgeführt. Hierbei kamen jeweils auch der Katalysator C2 und C2-Pd(II) zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-18** zusammengetragen:

Tabelle 3-18: Ergebnisse der Suzuki-Reaktion von verschiedenen Halogeniden mit Phenylboronsäure im Mikrowellengerät [80 mg Katalysator, 100 °C, 30 Min]

Halogenid	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
4-Bromacetophenon	C2	88	97
	C2-Pd(II)	54	95
4-Iodtoluol	C2	16	80
	C2-Pd(II)	16	73
2-Iodanisol	C2	27	91
	C2-Pd(II)	21	89

Im Vergleich zu den Ergebnissen, welche für diese Reaktionen mit konventionellen Heizmethoden erhalten wurden, weichen diese teilweise erheblich ab. Dies kann an eventuellen Gerätefehlern (Temperatursensoren) liegen. Auch können Wechselwirkungen des Mikrowellenfeldes mit den Pd(0)-Partikeln nicht ausgeschlossen werden. Allerdings zeigt sich auch in diesen Versuchen, dass der Katalysator C2 bessere Ergebnisse lieferte im Bezug auf Umsatz und auch Selektivität, verglichen zum unreduzierten Katalysator C2-Pd(II).

#### 3.3.2.4. Zusammenfassung zur Suzuki-Reaktion

Alle hergestellten Katalysatoren konnten erfolgreich in der Suzuki-Reaktion verwendet werden, wobei der Katalysator A die höchste Aktivität zeigte. Zieht man die Selektivität mit in Betracht, so zeigten die Katalysatoren C2, C2-Pd(II) sowie C2-PdNi die besten Ergebnisse. Weiterhin konnten einige Brom- sowie Iod-Aromaten erfolgreich umgesetzt werden. Während den Untersuchungen zur Suzuki-Reaktion zeigte sich, dass die Reaktionen bessere Ergebnisse liefern, wenn sie konventionell geheizt werden. Die Resultate aus den Mikrowellenversuchen waren meist schlechter. Der Vergleich der Katalysatoren C2 und C2-Pd(II) machte deutlich, dass die Reduktion des Katalysators von Vorteil ist, da somit aktivere Katalysatoren erhalten werden. Da bei Verwendung von C2 keine Reduktion des Metalls erfolgen musste, zeigten sich meist auch bessere Selektivitäten.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene auf Chitosan basierende Katalysatoren hergestellt und charakterisiert. Hierbei wurde hauptsächlich Pd auf Chitosan und entsprechenden Derivaten immobilisiert. Als Derivate kamen hierbei verschiedene *N*-substituierte Polymere und auch vernetzte Formen des Chitosans zum Einsatz. Die Charakterisierung erfolgte über IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie ICP-MS. Die gewünschten Strukturen konnten erfolgreich erzeugt und im IR-Spektrum bestätigt werden. Die ICP-MS Analysen ergaben, dass die hier erarbeiteten Syntheseprotokolle gut reproduzierbare Katalysatoren liefern. Es wurde weiterhin gefunden, dass ca. 50-60% des zur Synthese verwendeten Palladiums immobilisiert wurden. Jeder der hergestellten Katalysatoren wurde mit Natriumborhydrid chemisch reduziert, um Pd(0) Zentren zu erhalten. Von hohem Interesse waren der Katalysator C2 sowie dessen Vorstufe C2-Pd(II). Diese Systeme wurden in der Flüssigphasenhydrierung von verschiedenen Edukten, wie ungesättigten Carbonylverbindungen, Iminen, Alkinen, Alkenen und anderen funktionalisierten Molekülen erfolgreich getestet. Weiterhin wurden die Katalysatoren in der Heck- und der Suzuki-Reaktion erprobt. Es zeigte sich bei den meisten Beispielen, dass die Reduktion des Katalysators aktivere Systeme lieferte. Lediglich bei der Heck-Reaktion war die nicht reduzierte Vorstufe leicht aktiver. In der Suzuki-Reaktion und vor allem in der Flüssigphasenhydrierung zeigte sich jedoch, dass der Katalysator C2 stets bessere Ergebnisse lieferte. Im Rahmen der Flüssigphasenhydrierung wurde beobachtet, dass der nicht reduzierte Katalysator nahezu inaktiv war. Während der Experimente zur Hydrierung wurde eine starke Lösungsmittelabhängigkeit im Bezug auf die Aktivität bemerkt, was zum einen mit der Wasserstofflöslichkeit begründet werden kann, aber auch durch Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Support, welche zum Aufquellen des Materials führen können. Ein weiterer wichtiger Faktor war bei diesen Experimenten die Temperatur, welche die Reaktivität in hohem Maße beeinflusste. Hierbei war der Einfluss auf den Katalysator C2 größer als auf den Katalysator A. Dieser Befund lässt sich ebenfalls mit der Struktur von C2 begründen, da bei diesem Katalysator bei höheren Temperaturen mehr innenliegende Pd-Zentren erreicht werden konnten. Der Katalysator A trug das Pd mehrheitlich an der Oberfläche. Für alle genannten Beispiele wurde des Weiteren ein Vergleich der beiden Systeme mit den anderen hergestellten Katalysatoren A, B1, B2, B3, C1 und C2-PdNi durchgeführt. Gefunden wurde, dass der Katalysator A stets die höchste Aktivität (höchste TOF) aufwies, wohingegen der Katalysator C1 meist unbefriedigend abschnitt.

Die Derivate B1 und B2 waren während der Hydrierung und der Suzuki-Reaktion sehr aktiv, verloren aber an Aktivität in der Suzuki- und Heck-Reaktion. Hier sind die Gründe wohl mechanistischer Natur. Selektivitätsunterschiede zeigten sich vor allem in der Flüssigphasenhydrierung. So konnte beispielsweise festgestellt werden, dass B1, B2 und B3 während der Hydrierung von 1 die Bildung eines Acetals begünstigten. Interessanter war aber hierbei die Hydrierung von C-C-Dreifachbindungen (Bsp. 15), wobei die Selektivität zur Bildung der Doppelbindung entscheidend ist. Der Katalysator A lieferte hierbei das beste Ergebnis. Die Katalysatoren B1 und B2 waren im Übrigen so aktiv, dass die Verbindungen 15a und 15b nicht gefunden wurden. Für B3 sowie C1-C3 wurden Selektivitäten von 20-60% ermittelt. Weiterhin wurde Das Recyclingverhalten der Katalysatoren A und C2 im Rahmen der Hydrierung untersucht. C2 zeigte sich hierbei nahezu gleichbleibend aktiv über 10 Einsätze, während Katalysator A stetig an Aktivität verlor. Dies ist mit der bereits beschriebenen Verteilung des Metalls auf dem jeweiligen Träger zu begründen. Die Recyclingexperimente im Rahmen der Heck-Reaktion ergaben jedoch, dass der Katalysator C2 hier ungeeignet war, da bereits bei der ersten Wiederholung ein drastischer Aktivitätseinbruch gefunden wurde. Hier kam es wahrscheinlich, bedingt durch das Lösungsmittel in Kombination mit den Arylhalogeniden, zum vermehrten Leaching des Palladiums. Es zeigte sich, dass die Katalysatoren vor allem für die Hydrierung gut geeignet waren, da hier bei milden Bedingungen gearbeitet wurde und hohe Aktivitäten und Selektivitäten gefunden wurden. Für den Einsatz in C-C-Kupplungsreaktionen waren die Katalysatoren weniger gut geeignet, da es, zumindest im Fall der Heck-Reaktion, zu starkem Leaching kam.

Weitere mögliche Untersuchungen könnten an prochiralen Edukten durchgeführt werden, um die Stereoselektivität des jeweiligen Systems festzustellen. Im Rahmen der Hydrierung können natürlich auch andere Metalle wie Ni, Pt, Rh oder Ru erprobt werden, was wiederum zu völlig anderen Ergebnissen führen kann. Auch wurde in bekannten Arbeiten gezeigt, dass die Art und Weise der chemischen Reduktion des Katalysators Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität bezüglich entsprechender funktioneller Gruppen haben kann, was mit den hier verwendeten Katalysatoren ebenfalls untersucht werden kann.



## 5. Experimentaltteil

Alle verwendeten Chemikalien wurden von Herstellern oder dem Hausvorrat bezogen und wurden, sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung verwendet.

### 5.1. Herstellung der Supporte und Katalysatoren

Für alle Versuche wurde Chitosan der gleichen Charge verwendet. Der Deacetylierungsgrad wurde mittels Elementaranalyse bestimmt und betrug einen Wert von ca. 75%, was den Angaben des Herstellers (Sigma Aldrich) entsprach.

#### 5.1.1. *N*-Salicyliden-Chitosan

Chitosan (4,8 g, DD = 75%, 35 mmol Amin) wurde in 100 mL Ethanol suspendiert. Die Mischung wurde mit 70 mmol Salicylaldehyd versetzt und 8 h im Wasserbad erwärmt (50-60 °C). Danach wurde das Gemisch 48 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das gelbe Rohprodukt wurde mit Ethanol gewaschen und grob getrocknet. Anschließend wurde 2 h mit Methanol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, um nicht reagierten Salicylaldehyd zu entfernen. Das gereinigte Produkt wurde bei 60 °C getrocknet. Es wurden 9,75g des funktionalisierten Polymers erhalten.

#### 5.1.2. *N*-(2-Hydroxy)-Benzyl-Chitosan

*N*-Salicyliden-Chitosan (4,8 g) wurde in 60 ml Methanol suspendiert und vorgequollen (30 min). Unter Rühren wurden 1,5 g NaBH<sub>4</sub> (39,7 mmol) in 20 mL Wasser zugegeben. Es wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das nahezu farblose Rohprodukt wurde filtriert und mit Wasser und Methanol gewaschen. Anschließend wurde 2 h mit Methanol extrahiert und das gereinigte Produkt getrocknet. Es wurden 4 g des Polymers erhalten.

#### 5.1.3. Pd(0)/Salicyliden-Chitosan (B1)

*N*-Salicyliden-Chitosan (4,7 g) wurde in 60 mL Ethanol gegeben. 106 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,47 mmol) wurden in 20 mL Aceton gelöst und der Polymersuspension hinzugegeben. Unter leichtem Rühren wurde Triethylamin (24 mmol, Zugabe über 2 h) hinzugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Produkt wurde mit Aceton, Ethanol und nochmals mit Aceton gewaschen. Anschließend wurde das Pd-(II)-haltige Polymer in 80 mL Ethanol gerührt und 500 mg NaBH<sub>4</sub> zugegeben. Es wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und nach dem Filtrieren mit Wasser und Aceton gewaschen.

#### **5.1.4. Pd(0)/N-(2-Hydroxy)-Benzyl-Chitosan (B2)**

N-(2-Hydroxy)-Benzyl-Chitosan (3,5 g) wurde 60 mL Ethanol gegeben. 79 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,35 mmol) wurden in 20 mL Aceton gelöst und der Polymersuspension hinzugegeben. Unter leichtem Rühren wurde Triethylamin (20 mmol, Zugabe über 2 h) hinzugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Produkt wurde mit Aceton, Ethanol und nochmals mit Aceton gewaschen. Anschließend wurde das Pd-(II)-haltige Polymer in 80 mL Ethanol gerührt und 500 mg NaBH<sub>4</sub> zugegeben. Es wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und nach dem Filtrieren mit Wasser und Aceton gewaschen.

#### **5.1.5. Pd(0)/Glutaraldehyd-Chitosan (C1)**

Chitosan (5 g) wurden in 340 mL Salzsäure (0,1 M) gelöst. Es wurden 112 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,5 mmol) in 60 mL HCl (0,1 M) sowie 15 g Glutaraldehyd-Lösung (25%, 37,5 mmol) zugegeben. Anschließend wurde der pH-Wert mit NaOH-Lsg. auf ca. 6 eingestellt, wobei die Masse rasch erstarrte. Die Mischung wurde 30 Minuten stehen gelassen, zerkleinert und mit Wasser neutral gewaschen. Das Pd(II)-haltige Polymer wurde in Wasser suspendiert und mit 1g NaBH<sub>4</sub> versetzt und so nochmals 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde mit Wasser neutral und nochmals mit Aceton gewaschen.

#### **5.1.6. Pd(0)/Chitosan (A)**

Chitosan (5g) wurde in Ethanol (100 mL) suspendiert. Unter Rühren wurde eine Lösung von 0,5 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub> in 30 mL Aceton zugegeben. Die Mischung wurde 24 h leicht gerührt und anschließend filtriert und mit Ethanol und Aceton gewaschen. Nach nochmaligem Suspendieren in Ethanol (60 mL) wurden 500 mg NaBH<sub>4</sub> zugegeben und 30 Minuten gerührt. Nach dem Filtrieren wurde mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend getrocknet.

#### **5.1.7. Pd(0)/N-(2-Ethyl)-Pyridyl-HMDI-Chitosan (B3)**

10 g Chitosan (DD=75%; 46 mmol NH<sub>2</sub>) wurden in 100 mL HCl (4%) verrührt, um eine gelartige Masse zu erhalten. Es wurden 9,67g 2-Vinylpyridin (0,092 mol) zugegeben und verrührt). Die Masse wurde in einem geschlossenen Gefäß 48h auf 70°C erwärmt und anschließend 48 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Masse wurde in HCl (0,1M) bei 70 °C aufgelöst. 225 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> in HCl (0,1M, 50 mL) wurden der Polymerlösung zugegeben. Unter kräftigem Rühren wurden 12 mL HMDI zugegeben und mit Ultraschall behandelt, so dass eine Emulsion entstand.

Nach dem Erstarren der Masse, wurde diese 1 Stunde stehen gelassen. Die Masse wurde zerkleinert und NaOH-Lsg auf pH 10 eingestellt, danach wurde mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Wasser suspendiert und NaBH<sub>4</sub> (500 mg) zugeben und 30 Minuten gerührt. Danach wurde filtriert und neutral gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert.

#### **5.1.8. Pd(0)/HMDI-Chitosan (C2)**

Man löst 5g Chitosan in 340 mL Salzsäure bei einer Temperatur von 50-60°C unter kräftigem Rühren. Zu dieser Lösung gibt man anschließend eine Lösung von Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,5 mmol) in 60 mL Salzsäure (0,1 N). Das Gemisch wurde 3 Minuten lang mit einem Ultraschallgerät behandelt (UP200S, 24 kHz, 200 W, 14L2D Sonotrode, Hielscher Ultrasonics GmbH). Unter kräftigem Rühren werden nun 6 mL Hexamethyldiisocyanat (HMDI) zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren solange mit Ultraschall bestrahlt, bis das Diisocyanat vollständig emulgierte. Danach wurde die Mischung gerührt, bis es zum Erstarren kommt. Man lässt die feste Masse noch etwa 30 Minuten ruhen und dabei abkühlen. Die Masse wird grob zerkleinert und in Wasser (so viel, dass alles bedeckt ist) suspendiert. Unter kräftigem Rühren wurde Natronlauge zugetropft bis der pH-Wert auf 10 eingestellt ist. Der Feststoff wurde filtriert und mit Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat neutral ist. Danach wurde der Feststoff wieder in Wasser suspendiert und es wurden unter Rühren 1,5 g NaBH<sub>4</sub> zugegeben, wobei sich das Material schnell dunkel färbte. Nach 30 Minuten wurde filtriert und wieder mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde 15 min. in Aceton gerührt und anschließend über Nacht bei 60 °C getrocknet.

#### **5.1.9. PdNi/HMDI-Chitosan (C2-PdNi)**

Dieser Katalysator wurde in analoger Weise zu C2 hergestellt, außer das in diesem Fall zusätzlich 1 mmol Ni(OAc)<sub>2</sub> in 60 mL Salzsäure (0,1 N) zu der Reaktionsmischung zugegeben wurde.

#### **5.1.10. Pd(II)/HMDI-Chitosan (C2-Pd(II))**

Der Katalysator wurde in gleicher Weise, wie in 5.1.8 beschrieben, hergestellt. Allerdings wurde hierbei die Reduktion mit Natriumborhydrid nicht durchgeführt.

## 5.2. Herstellung von Edukten

### 5.2.1. *N*-Benzylidenanilin (17)

In einem Rundkolben wurden 4,46 g Benzaldehyd (0,042 mol, 1 eq., destilliert) sowie 4,5 g Anilin (0,048 mol, 1,15 eq. – frisch destilliert) in 40 mL Methanol gelöst. Es wurden 0,2 mL Essigsäure (100%) zugegeben und der Kolben mit Argon gespült. Die Mischung wurde für 4 h auf Rückfluss erhitzt. Danach wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegeben, wobei sich das Rohprodukt als gelber Feststoff abtrennte. Dieses wurde zerkleinert und in Diethylether gelöst. Die Organische Phase wurde mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, um restliches Anilin zu entfernen. Die etherische Phase wurde nach dem Abtrennen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt, so dass ein gelbes Öl erhalten wurde. Dieses erstarrte über Nacht im Kühlschrank und wurde im Vakuum getrocknet. (Y=94%, 7,15g)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 200 MHz, TMS): 7,20-7,49 (m, 10 H); 7,89 (m, 2H); 8,45 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 50 MHz): 120,83; 125,95; 128,74; 128,83; 129,12; 131,42; 136,07; 151,89; 160,38 ppm.

## 5.3. Durchführung der Versuche

### 5.3.1. Hydrierung im Mikrowellengerät

Die Hydrierung wurde im Mikrowellengerät MultiSynth der Firma MLS durchgeführt, welches mit einem Quarzreaktorsystem (QRS) bestückt ist (**Abbildung 5-1**). Das Gerät verfügt des Weiteren über interne Messeinrichtungen, um Druck und Temperatur aufzuzeichnen. Der benötigte Wasserstoff wurde unter Druck direkt in das QRS eingeleitet, wobei ein ständiger Fluss durch die Reaktionslösung gegeben ist (ca. 0,75 mL/min).



**Abbildung 5-1: Quarzreaktorsystem (QRS, links) und MLS MultiSynth Mikrowellengerät (rechts)**

In einer typischen Reaktion wurden 7,5 mmol des jeweiligen Eduktes in 30 mL Lösungsmittel gelöst und in das QRS gefüllt. Anschließend wurde der Katalysator zugegeben und das QRS mit Wasserstoff befüllt. Das Mikrowellengerät arbeitete temperaturgesteuert, wobei die maximale Leistung auf 400 Watt gesetzt wurde. Zusätzlich wurde noch eine Aufheizphase von 2 Minuten eingestellt. Nach beendeter Reaktion wurde das QRS mit Stickstoff gespült. Im Falle der Recyclinguntersuchung wurde die Zeit, in der die Reaktionsmischung mit Wasserstoff beaufschlagt wurde, genau auf 35 Minuten festgelegt. Anschließend wurden sie über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und wieder verwendet. Hierbei sind das im einzelnen 2 Minuten Aufheizphase, 30 Minuten Reaktionszeit, sowie 3 Minuten zum Kühlen und Spülen mit Stickstoff.

Während der Recyclingversuche wurden die Katalysatoren nach dem Gebrauch mit Ethanol gewaschen und 3 h bei 60 °C getrocknet. Ein typisches Temperaturprofil für die Hydrierversuche im Mikrowellengerät ist in **Abbildung 5-2** dargestellt.

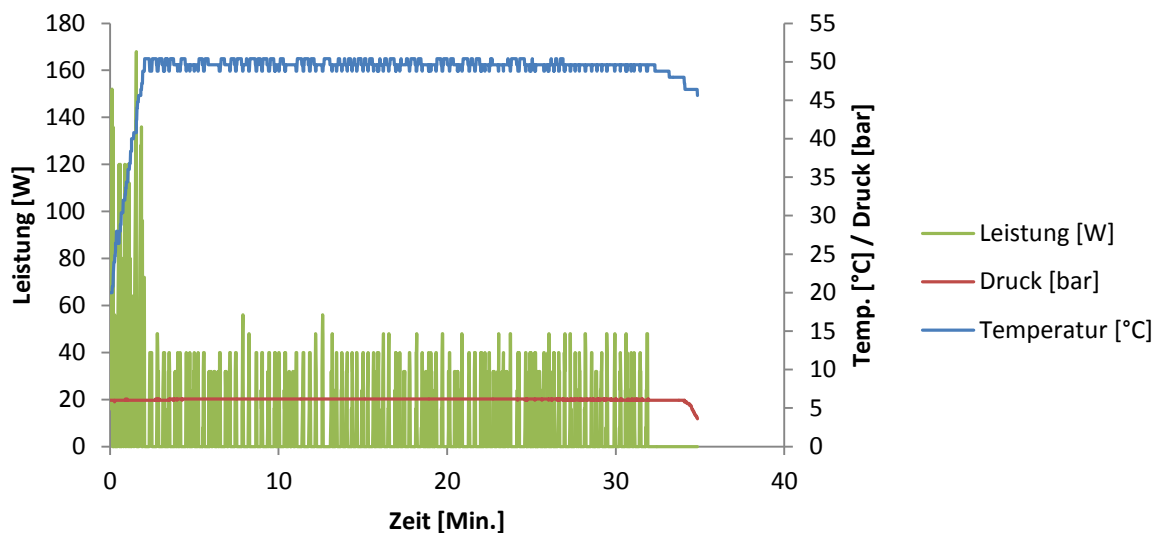


Abbildung 5-2: Darstellung eines typischen Temperaturprofils für die Hydrierung im Mikrowellengerät Multisynth/QRS).

Eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen für die Hydrierversuche ist im Folgenden aufgelistet.

### Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit

(jeweils Ethylacetat, Isopropanol, Acetonitril, Ethanol, Methanol (nur C2))

Tabelle 5-1: Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrierversuche

Edukt	Katalysator	t [h]	Temp. [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	m <sub>Kat</sub> [mg]	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd
1	A	1	50	6	50	0,45	0,012
1	B1	1	50	6	50	3,95	0,05
1	B2	1	50	6	50	3,1	0,04
1	B3	1	50	6	50	2,5	0,03
1	C1	1	50	6	50	3,0	0,04
1	C2	1	50	6	200	12,8	0,17

## Untersuchung der Druckabhängigkeit

Tabelle 5-2: Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Hydrierversuche

Edukt	Katalysator	t [h]	Temp. [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	m <sub>Kat</sub> [mg]	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd
1	C2	1	50	2	50	0,45	0,006
1	C2	1	50	6	50	0,45	0,006
1	C2	1	50	10	50	0,45	0,006

## Untersuchung der Temperaturabhängigkeit:

Tabelle 5-3: Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Hydrierversuche

Edukt	Katalysator	t [h]	Temp. [°C]	p(H <sub>2</sub> ) [bar]	m <sub>Kat</sub> [mg]	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd
1	C2	0,5	30	6	100	6,4	0,085
1	C2	0,5	50	6	100	6,4	0,085
1	C2	0,5	70	6	100	6,4	0,085
1	A	0,5	30	6	100	0,9	0,012
1	A	0,5	50	6	100	0,9	0,012
1	A	0,5	70	6	100	0,9	0,012

## Hydrierung verschiedener Edukte:

Tabelle 5-4: Übersicht über die Versuchsparameter zur Hydrierung von verschiedenen Edukten

<b>Edukt</b>	<b>Katalysator</b>	<b>t [h]</b>	<b>Temp. [°C]</b>	<b>p(H<sub>2</sub>) [bar]</b>	<b>m<sub>Kat</sub> [mg]</b>	<b>n<sub>Pd</sub> [μmol]</b>	<b>mol% Pd</b>
1	C2	4,5	50	6	50	3,2	0,043
2	C2	4	50	6	200	12,8	0,17
3	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
4	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
5	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
6	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
7	C2	4,5	50	6	200	12,8	0,17
8	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
9	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
10	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
11	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
12	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
13	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
14	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
15	C2	5	50	6	50	3,2	0,043
16	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
17	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
19	C2	5	50	6	200	12,8	0,17
20	C2	5	50	6	200	12,8	0,17

## Vergleich der Katalysatoren bei der Hydrierung verschiedener Edukte

Katalysatoren: A, B1, B2, B3, C1, C2, C2-PdNi

Tabelle 5-5: Übersicht über die Versuchsparameter zur Erprobung verschiedener Katalysatoren in der Hydrierung ausgewählter Edukte

<b>Edukt</b>	<b>t [h]</b>	<b>Temp. [°C]</b>	<b>p(H<sub>2</sub>) [bar]</b>	<b>m<sub>Kat</sub> [mg]</b>
1	5	50	6	50
2	5	50	6	200
15	5	50	6	50
17	5	50	6	200



### 5.3.2. Hydrierung von *p*-Nitrophenol (**18**) mit Wasserstoff

Für die Hydrierung von *p*-Nitrophenol (**18**) wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration von 200 mg/L (1,4 mM) angefertigt und mit Schwefelsäure auf pH 2 eingestellt. 15 mL (30 mL) dieser Lösung wurden in eine Schlenkgefäß gefüllt und 10 mg (20 mg) des Katalysators zugegeben. Über eine Kapillare wurde das Schlenkgefäß mit Wasserstoff befüllt, wobei ein Druck von 1 bar eingestellt wurde. Es wurde über die gesamte Zeit ein leichter Wasserstofffluss durch die Lösung aufrecht erhalten, welcher mit einem Nadelventil geregelt wurde, welches an den Auslass des Schlenkgefäßes angebracht wurde (**Abbildung 5-3**).



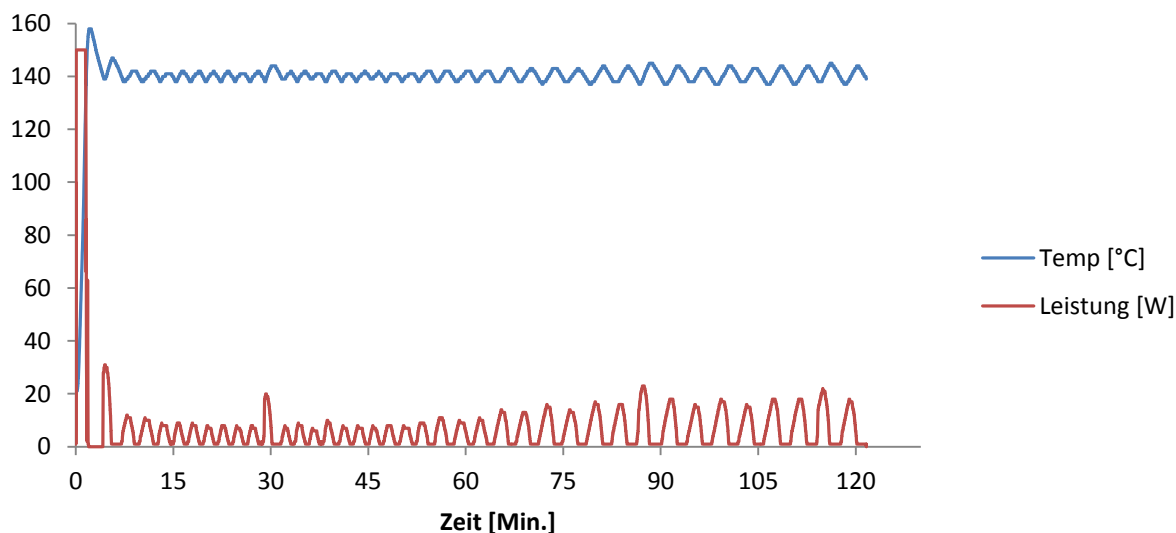
Abbildung 5-3: Reduktion von **18** mit Wasserstoff im Schlenkgefäß

### 5.3.3. Hydrierung von Nitrophenol mit Natriumborhydrid

Die Reduktion von *p*-Nitrophenol (**18**) mit Natriumborhydrid wurde direkt in einer UV-Vis Küvette durchgeführt. Dies ermöglicht eine direkte Beobachtung der Reaktion. Hierzu wurden 200  $\mu$ L einer 2mM *p*-Nitrophenollösung in die Küvette gefüllt und 1 mL einer 0,1 M NaBH<sub>4</sub>-Lösung zugegeben. Danach wurde mit 1 mL Wasser aufgefüllt. Die Küvette wurde in das UV-Vis Gerät gesetzt und der Katalysator (ca. 10 mg) zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Messung sofort gestartet. Es wurde alle 2 Minuten eine Messung durchgeführt.

### 5.3.4. Allgemeine Versuchsvorschrift für die Heck-Reaktion

Die Versuche zur Heck-Reaktion wurden ebenfalls in einem Mikrowellengerät durchgeführt. Hierbei kam das Gerät Discover von CEM mit internem Temperatursensor (Faseroptik) zum Einsatz. In einem 100 mL wird ein Arylhalogenid (3 mmol) in 40 mL DMA gelöst. Es werden 3 mmol eines Alkens zugegeben. Anschließend werden der Mischung 3 mmol einer Base (6 mmol falls halogenierte Phenole verwendet werden) sowie 100 mg des Katalysators zugegeben. Für die GC-Analyse werden außerdem noch 2 mmol (457  $\mu$ l) Hexadecan zugesetzt. Der Kolben wurde ins Mikrowellengerät eingesetzt und der interne Temperatursensor eingeführt. Die Reaktionsmischung wird 2 h auf die gewünschte Temperatur erhitzt, wobei zusätzlich eine Aufheizphase von 2 Minuten eingestellt wurde. Nach beendeter Reaktion wurde schnellst möglich eine Probe entnommen und mittels Gaschromatographie untersucht. Der Umsatz wurde über das Arylhalogenid bestimmt. Die maximale Leistung des Mikrowellengerätes wurde auf 150 Watt eingestellt. Während der Recyclingversuche wurden die Katalysatoren nach den jeweiligen Reaktionen mit Aceton gewaschen und 3 h bei 60 °C getrocknet und anschließend über Nacht stehen gelassen. Ein typisches Geräteprofil ist in **Abbildung 5-4** abgebildet.



**Abbildung 5-4:** Darstellung eines typischen Temperaturprofils für die Heck-Reaktion im Mikrowellengerät CEM  
Eine Übersicht über Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche ist im Folgenden zusammengestellt.

### Untersuchung zum Einfluss von Oxidationsstufe

Tabelle 5-6: Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Oxidationsstufe des immobilisierten Metalls auf die Heck-Reaktion

Halogenid	Alken	T [°C]	Katalysator	m(Kat) [mg]	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd	t [h]	Base
Iodbenzol	Styrol	140	C2-Pd(II)	100	5,95	0,2	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	TEA
4-Iod-Toluol	Styrol	140	C2-Pd(II)	100	5,95	0,2	2	TEA
4-Iod-Toluol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	TEA
2-Iod-Anisol	Styrol	140	C2-Pd(II)	100	5,95	0,2	2	TEA
2-Iod-Anisol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	TEA

### Untersuchung zum Einfluss Temperatur

Tabelle 5-7: Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Heck-Reaktion

Halogenid	Alken	T [°C]	Katalysator	m(Kat) [mg]	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd	t [h]	Base
Iodbenzol	Styrol	120	C2-Pd(II)	100	5,95	0,2	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	130	C2-Pd(II)	100	5,95	0,2	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	C2-Pd(II)	100	5,95	0,2	2	TEA

## Untersuchung zum Einfluss Base

Tabelle 5-8: Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Base auf die Heck-Reaktion

Halogenid	Alken	T [°C]	Katalysator	m(Kat) [mg]	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd	t [h]	Base
Iodbenzol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Iodbenzol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	KOH
Iodbenzol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	DABCO

## Testen verschiedener Katalysatoren

Tabelle 5-9: Übersicht über die Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Katalysatoren auf die Heck-Reaktion

Halogenid	Alken	T [°C]	Katalysator	m(Kat) [mg]	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd	t [h]	Base
Iodbenzol	Styrol	140	C2-Pd(II)	100	5,95	0,2	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	C2	100	5,77	0,19	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	A	100	0,91	0,03	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	B2	100	6,21	0,21	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	B1	100	8,0	0,27	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	C2-PdNi	100	6,2	0,21	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	B3	100	5,0	0,17	2	TEA
Iodbenzol	Styrol	140	C1	100	6,0	0,2	2	TEA

Testung verschiedener Edukte

Tabelle 5-10: Übersicht über die Versuchsparameter zur Verwendung verschiedener Edukte in der Heck-Reaktion

Halogenid	Alken	T [°C]	Katalysator	n <sub>Pd</sub> [μmol]	mol% Pd	m(Kat) [mg]	t [h]	Base
Iodbenzol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
4-Iod-Toluol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
2-Iod-Anisol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
1-Iod-Hexan	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
Brombenzol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
Brombenzol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Brombenzol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	KOH
Brombenzol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	KF
4-Bromphenol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	2xTEA
3-Bromphenol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	2xTEA
4-Br-Acetophenon	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
2-Iod-Anilin	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
4-Iod-Brombenzol	Styrol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
Iodbenzol	Vinylimidazol	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
Iodbenzol	Essigsäureallylester	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
Iodbenzol	Cyclohexen	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
Iodbenzol	1-Octen	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA
Iodbenzol	Ethylacrylat	140	C2	5,77	0,19	100	2	TEA

### **5.3.5. Allgemeine Vorschrift für die Suzuki-Reaktion**

In einer typischen Reaktion wurden Phenylbornsäure (4,2 mmol) und ein Arylhalogenid (4 mmol) in 10 mL Wasser suspendiert, anschließend wurden noch 16 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugegeben. Anschließend wurden 80 mg Katalysator zugesetzt. Die Mischung wurde unter Rühren im Ölbad 30 Minuten auf Rückflußtemperatur erhitzt. Die Versuche wurden in einem Mikrowellengerät (MLS Ethos Plus) durchgeführt, wobei verschlossene Reaktionsgefäße (MonoPrep) verwendet wurden. Die Temperatur wurde hierbei auf 100 °C gesetzt bei einer maximalen Leistung von 300 Watt. Die Temperatur wurde über einen internen faseroptischen Sensor gemessen. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit 30 mL MTBE extrahiert und mittels Gaschromatographie untersucht.

## 5.4. Analytik

### 5.4.1. Verwendete Geräte

Tabelle 5-11: Übersicht über die verwendeten Analysemethoden

Analysemethode	Verwendetes Gerät
NMR	Brucker Avance 200 MHz
GC-FID	Hewlett Packard G1530A
GC-MS	GC: Agilent Technologies 6890 MS: Agilent Technologies G2577A
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100 (ATR)
UV-Vis	Perkin Elmer Lambda 35
TGA	TA Instrument TGA 2050 (Stickstoff, 10 mL/min)
ICP-MS	Quadrupol-ICP-MS X Series II; ThermoFisher Scientific
Elementaranalyse	Elementaranalysator Vario EL III CHNS; Analysensysteme GmbH
XPS	Quantum 2000 (PHI Co.) / AlK $\alpha$ Quelle (1486,7 eV)

### 5.4.2. Gaschromatographie

#### 5.4.2.1. Trägergase und Eigenschaften der verwendeten Trennsäulen

##### GC-FID

Trägergas: Wasserstoff

- HP-5 Säule: 30 m  $\times$  0,32 mm  $\times$  0,25  $\mu$ m
- CarboWAX Säule: 50 m  $\times$  0,32 mm  $\times$  0,25  $\mu$ m

Detektor: FID (300 °C)

##### GC-MS

Trägergas: Helium

- HP-5MS Säule: 30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu$ m

### 5.4.2.2. GC-Programme (Hydrierung)

Die für die Hydrierungsexperimente verwendeten GC-Methoden sind in **Tabelle 5-12** aufgelistet, wobei die Programme für HP-5 Säulen auch für HP-5MS Säulen verwendet wurden.

**Tabelle 5-12: Übersicht über die verwendeten GC-Methoden für die Hydrierexperimente**

Nr.	Edukt	Säule	Injektor T (°C)	Injektor p (psi)	Injektor V (µl)	Split (ml/min)	Programm <sup>3</sup>
1	Cyclohexanon	HP-5	260	6	2	80	50-(10)-80-(5)-110-(20)-150/3
2	Benzalacetophenon	HP-5	260	10	1	80	60-(25)-195-(10)-220/3
3	4-Hydroxy-Benzylidenacetone	HP-5	280	10	1	90	120-(25)-280/2,8
4	Zimtaldehyd	HP-5	260	10	1	85	50-(10)-150
5	(+)-Pulegon	HP-5	280	5	1	85	35/1-(4)-(80)-(4,5)-90-(35)-280
6	α-Isophoron	HP-5	260	6	1	80	70-(25)-120-(10)-180
7	Verbenon	CarboWAX	280	5	1	80	50-(20)-90-(35)-220/10
8	E/Z-Citral	HP-5	260	10	1	80	50/1-(25)-90/1-(10)-160/2,4
9	Citronellal	HP-5	280	5	1	85	35/1-(4)-(80)-(4,5)-90-(35)-280
10	Citronellol	HP-5	280	5	1	85	35/1-(4)-(80)-(4,5)-90-(35)-280
11	(11) Linalool	HP-5	260	6	1	85	70-(25)-145/3
12	Citronellen	HP-5	260	5	1	80	60-(4)-85/1-(4)-90/1,5-(10)-120
13	β-Pinen	HP-5	260	5	1	85	50-(20)-110/5
14	2-Methylbut-3-in-2-ol	HP-5	260	4	1	80	40/6
15	Tolan	CarboWAX	260	10	1	50	150-(25)-200/1-(10)-160/6-(25)-215/7
16	Styroloxid	HP-5	260	6	1	80	50-(10)-160/1
17	Benzyliden-Anilin	HP-5	260	10	1	85	50-(10)-70-(25)-255
21	Cyclohexen	HP-5	260	6	2	80	50/6

<sup>3</sup> Zahlen in ( ) entsprechen den Heizraten in K/min. Zahlen hinter einem / sind Isothermen.



### 5.4.2.3. GC-Programme (Suzuki- und Heckreaktion)

Tabelle 5-13: Übersicht über die verwendeten GC-Methoden für die Suzuki- und Heck-Reaktion

Reaktion	Säule	Injektor T (°C)	Injektor p (psi)	Injektor V (µl)	Split (ml/min)	Programm <sup>3</sup>
Suzuki	HP-5	280	12	1	90	50/3-(5)-150-(2)- 200(5)
Heck	HP-5	280	12	1	90	70-(20)-290/14

### 5.4.3. ICP-MS

Für die ICP-MS-Untersuchung wurden kleine Mengen des jeweiligen Katalysators in eingewogen und solange mit konzentrierter Salpetersäure und Königswasser (1 HNO<sub>3</sub>/3 HCl) aufgeschlossen, bis kein organisches Material mehr vorhanden war. Der so erhaltene Rückstand wurde mit 1 ml Königswasser aufgenommen und mit 10 ml Wasser verdünnt und anschließend vermessen.

### 5.4.4. UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis Spektroskopie wurde verwendet, um den Umsatz von *p*-Nitrophenol (**18**) zu während der Reduktion mit Wasserstoff und NaBH<sub>4</sub> bestimmen. Wenn Wasserstoff verwendet wurde, wurde in saurer Lösung gearbeitet. Zur Untersuchung mittels UV-Vis wurden hierzu 100 µL der Probenlösung entnommen und bei einer Wellenlänge von 316 nm vermessen. Die Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> wurde im Basischen durchgeführt, wobei die Absorption von **18** zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Hier wurde der Umsatz über die Absorption bei 400 nm gemessen.

## 6. Anhang

### 6.1. Berechnung des Substitutions- und Deacetylierungsgrades

Basierend auf einer Arbeit von dos Santos und Mitarbeitern zur Bestimmung des Deacetylierungsgrades (DD) von Chitosan per CHN-Analyse, soll dieses Konzept auf die N-Substitution erweitert werden. Vorteil dieser Methodik ist, dass der Deacetylierungsgrad über das prozentuale Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff berechnet wird, also unabhängig von absorbiertem Wasser ist. Grundlage des berichteten Konzeptes sind folgende Gleichungen.<sup>[73]</sup>

$$\frac{C\%}{N\%} = \frac{m(\text{Kohlenstoff})}{m(\text{Stickstoff})} = \frac{M_C}{M_N} \cdot \frac{n_D \cdot n_{C,D} + n_A \cdot n_{C,A}}{n_D \cdot n_{N,D} + n_A \cdot n_{N,A}} \quad (1)$$

Wie in der Publikation beschrieben, ist  $n_D$  die Zahl der deacetylierten Einheiten im Polymer,  $n_A$  die der Acetylierten. Die Werte  $n_{C,D}$ ,  $n_{C,A}$ ,  $n_{N,D}$  sowie  $n_{N,A}$  beschreiben die Zahl der jeweiligen Atome pro Einheit (**Tabelle 6-1**).

**Tabelle 6-1: Kohlenstoff- und Stickstoffanzahl in Chitin und Chitosan.**

	Chitosan	Chitin
$n_{C,D}$	6	-
$n_{C,A}$	-	8
$n_{N,D}$	1	-
$n_{N,A}$	-	1

Der Deacetylierungsgrad steht nun mehr im direkten Zusammenhang mit  $n_D$  und  $n_A$ .

$$DD = n_D \quad \text{und} \quad n_A = (100-DD) \quad (2,3)$$

Nach Einsetzen dieser Beziehung und Umformung erhält man folgenden Ausdruck:

$$DD = \frac{100}{n_{C,A} - n_{C,D}} \cdot \left( n_{C,A} - n_{N,A} \cdot \frac{M_N}{M_C} \cdot \frac{\%C}{\%N} \right) \quad (4)$$

Bei Kenntnis des DD kann man (1) wie folgt erweitern.

$$\frac{C\%}{N\%} = \frac{m(\text{Kohlenstoff})}{m(\text{Stickstoff})} = \frac{M_C}{M_N} \cdot \frac{n_D \cdot n_{C,D} + n_A \cdot n_{C,A} + n_S \cdot n_{C,S}}{n_D \cdot n_{N,D} + n_A \cdot n_{N,A} + n_S \cdot n_{N,S}} \quad (5)$$

Es wird also eine weitere Komponente in die Gleichung eingeführt, welche eine substituierte Einheit beschreibt, wobei  $n_{N,S} = 1$  ist und  $n_{C,S}$  von der Art des Substituenten abhängt. Um nun eine Beziehung zum DD herzustellen, können (2,3) folgendermaßen modifiziert werden.

$$(DD-X) = n_D \text{ und } n_A = (100-DD) \text{ und } n_S = X \quad (6,7,8)$$

Hierbei ist  $n_S$  die Zahl der substituierten Einheiten. Man erhält nach Einsetzen von (6,7,8) in (5) unter Berücksichtigung der in **Tabelle 6-1** genannten Werte folgenden Ausdruck.

$$\frac{C\%}{N\%} = \frac{M_C}{M_N} \cdot \frac{(DD - X) \cdot 6 + (100 - DD) \cdot 8 + X \cdot n_{C,S}}{(DD - X) \cdot 1 + (100 - DD) \cdot 1 + X \cdot 1} \quad (9)$$

Gleichung (6, 7, 8) lassen sich zusammenfassen, wobei sich für den Nenner in (9) 100 ergibt, da jede der drei vorkommenden Monomereinheiten (Chitin, Chitosan, substituiertes Chitosan) nur ein N-Atom enthält.





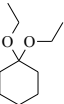
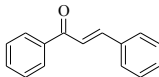
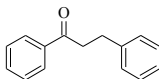
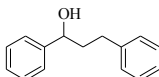
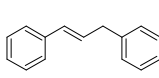
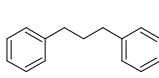
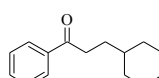
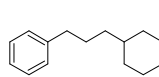
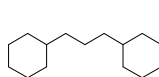
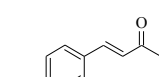
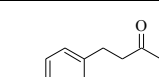
$$\frac{C\%}{N\%} = \frac{M_C}{M_N} \cdot \frac{(DD - X) \cdot 6 + (100 - DD) \cdot 8 + X \cdot (6 + R)}{100} \quad (10)$$

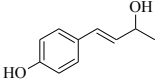
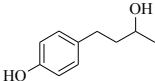
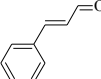
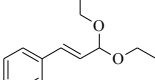
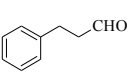
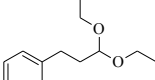
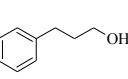









R beschreibt hierbei, wie viele C-Atome an einem Chitosan-Stickstoff gebunden sind, also die C-Zahl des Substituenten. Nach dem Umstellen nach X ergibt sich folgender Ausdruck:


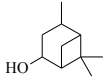
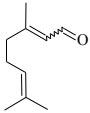
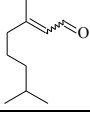
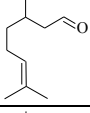
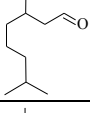
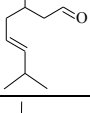
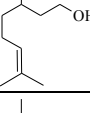
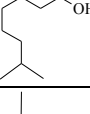
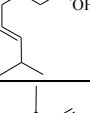
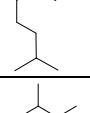
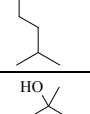
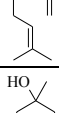
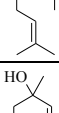
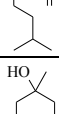
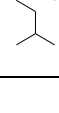
$$X = \frac{2 \cdot \left( 50 \cdot \frac{C\%}{N\%} + \frac{M_C}{M_N} \cdot (DD - 400) \right)}{\frac{M_C}{M_N} \cdot R} \quad (11)$$

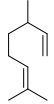
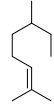
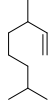
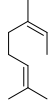
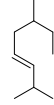







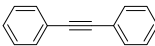
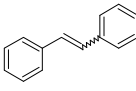
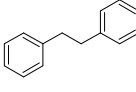

Der Ausdruck (11) liefert somit eine Möglichkeit, den Substitutionsgrad von N-substituierten Chitosan-Derivaten zu bestimmen.

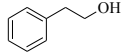
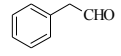


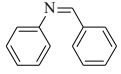
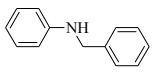


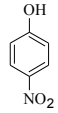
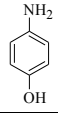


## 6.2. Strukturkatalog für die Flüssigphasenhydrierung

<b>1</b>		Cyclohex-2-enon
<i>1a</i>		Cyclohexanon
<i>1b</i>		Cyclohex-2-enol
<i>1c</i>		Cyclohexanol
<i>1d</i>		1,1-Diethoxycyclohexan
<b>2</b>		1,3-Diphenyl-2-propen-1-on (Benzalacetophenon)
<i>2a</i>		1,3-Diphenyl-propan-1-on
<i>2b</i>		1,3-Diphenyl-propan-1-ol
<i>2c</i>		1,3-Diphenyl-propen
<i>2d</i>		1,3-Diphenyl-propan
<i>2e</i>		1-Phenyl-3-cyclohexyl-propan-1-on
<i>2f</i>		1-Phenyl-3-cyclohexyl-propan
<i>2g</i>		1,3-Dicyclohexylpropan
<b>3</b>		4-Hydroxybenzylidenacetone
<i>3a</i>		4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-2-on (Raspberry Ketone)

3b		4-(4-Hydroxyphenyl)-but-3-en-2-ol
3c		4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-2-ol
4		Zimtaldehyd
4a		1,1-Diethoxy-3-phenyl-prop-2-en
4b		3-Phenyl-propanal
4c		1,1-Diethoxy-3-Phenyl-propan
4d		3-Phenyl-propan-1-ol
5		(+)-Pulegon
5a		Isopulegon
5b		Isomenthon
5c		Menthon
6		$\alpha$ -Isophoron
6a		$\beta$ -Isophoron
6b		3,5,5-trimethyl-cyclohexan-3-on
6c		3-Methyl-5,5-dimethyl-cyclohexan-3-ol
7		Verbenon

7a		Verbanon
7b		Verbanol
8		(E/Z)-Citral
8a		(E/Z)-Dihydrocitral
9		Citronellal
9a		Dihydrocitronellal
9b		3,7-Dimethylethyl-oct-5-enal
10		Citronellol
10a		Dihydrocitronellol
10b		3,7-Dimethylethyl-oct-5-en-1-ol
10c		3,7-Dimethyl-oct-1-en
10d		3,7-Dimethyl-octan
11		(-)-Linalool
11a		3,7-Dimethyl-oct-6-en-3-ol
11b		3,7-Dimethyl-oct-1-en-3-ol
11c		3,7-Dimethyl-octan-3-ol

<b>12</b>		$\beta$ -Citronellen
12a		3,7-Dimethyl-oct-6-en
12b		3,7-Dimethyl-oct-1-en
12c		3,7-Dimethyl-oct-2,7-dien
12d		3,7-Dimethyl-isoocten
<b>13</b>		$\beta$ -Pinen
13a		$\alpha$ -Pinen
13b		cis-Pinan (exo)
13c		trans-Pinan (endo)
<b>14</b>		2-Methyl-But-3-in-2-ol
14a		2-Methyl-But-3-en-2-ol
14b		2-Methyl-Butan-2-ol
<b>15</b>		1,2-Diphenylacetylen (Tolan)
15a		(E/Z)-1,2-Diphenylethen (Stilben)
15c		1,2-Diphenylethan
<b>16</b>		Styroloxid

16a		2-Phenylethanol
16b		Phenylacetaldehyd
16c		Acetophenon
16d		1-Phenylethanol
17		N-Benzylidenanilin
17a		N-Benzylanilin
17b		Anilin
17c		Toluol
18		<i>p</i> -Nitrophenol
18a		<i>p</i> -Aminophenol
19		Benzonitril
20		1,3-Cyclohexandion



### 6.3. Publikationen und Tagungsbeiträge im Rahmen der Arbeit

#### **Publikationen:**

G. Cravotto, D. Garella, S. Tagliapietra, A. Stolle, S. Schüßler, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, *New J. Chem.* **2012**, 1304–1307.

„Suzuki cross-couplings of (hetero)aryl chlorides in the solid-state“

S. Schüßler, N. Blaubach, A. Stolle, G. Cravotto, B. Ondruschka, *Appl. Catal.: A* **2012**, DOI: 10.1016/j.apcata.2012.08.021

„Application of a cross-linked Pd-Chitosan catalyst in liquid-phase-hydrogenation using molecular hydrogen“

#### **Tagungsbeiträge:**

S. Schüßler, N. Blaubach, A. Stolle, G. Cravott, B. Ondruschka – 45. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar, 2012.

Poster: „Modifiziertes Chitosan als Trägermaterial für Hydrierkatalysatoren“

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301.
- [2] G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1207–1220.
- [3] “Energieprofil bei der Katalyse,”  
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/4/cm/chemmed.tra/Vlu/vsc/de/ch/4/cm/kinetik.vlu/Page/vsc/de/ch/4/cm/kinetik/katalyse2.vscml.html> access: 13.6. 2012.
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, in *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [5] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [6] M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J.-C. Hierso, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33–79.
- [7] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062–5085.
- [8] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **n.d.**, *124*, 5150–5174.
- [9] D. Prim, J.-M. Campagne, D. Joseph, B. Andrioletti, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2041–2075.
- [10] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [11] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- [12] N. J. Whitcombe, K. K. (Mimi) Hii, S. E. Gibson, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449–7476.
- [13] N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [14] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3047–3101.
- [15] R. Rossi, A. Carpita, M. G. Quirici, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2617–2623.
- [16] N. C. Kallan, R. L. Halcomb, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2687–2690.
- [17] A. Torrado, B. Iglesias, S. López, A. R. de Lera, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2435–2454.
- [18] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923.
- [19] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [20] L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133–173.
- [21] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771–11835.
- [22] R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1786–1790.
- [23] A. B. Dounay, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2945–2964.
- [24] L. F. Tietze, T. Nöbel, M. Spescha, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8971–8977.
- [25] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 3266–3284.
- [26] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535.
- [27] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438.
- [28] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396–8397.

- [29] R. Beckert, E. Fanghänel, W. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [30] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 567–607.
- [31] H. C. Brown, P. V. Ramachandran, in *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, **1996**, 1–30.
- [32] M. Periasamy, M. Thirumalaikumar, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 137–151.
- [33] H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103–151.
- [34] H.-U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**, 3284–3308.
- [35] S. Yilmaz, S. Ucar, L. Artok, H. Gulec, *Appl. Catal., A* **2005**, *287*, 261–266.
- [36] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, P. Claus, M. Wollny, N. Oldenburg, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 923–929.
- [37] U. K. Singh, M. Albert Vannice, *J. Catal.* **2000**, *191*, 165–180.
- [38] P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *179*, 293–299.
- [39] T. Gallert, M. Hahn, M. Sellin, C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka, T. F. Keller, K. D. Jandt, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1654–1661.
- [40] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, S.-J. Chiang, *Appl. Catal., A* **2005**, *284*, 97–104.
- [41] M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1337–1348.
- [42] P. Claus, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 51–62.
- [43] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446–450.
- [44] J. G. Ulan, E. Kuo, W. F. Maier, R. S. Rai, G. Thomas, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3126–3132.
- [45] J. Rajaram, A. P. S. Narula, H. P. S. Chawla, S. Dev, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2315–2322.
- [46] J. Ondruschka, M. Trutnau, T. Bley, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 811–820.
- [47] S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, J. Ondruschka, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 917–921.
- [48] H. Honarkar, M. Barikani, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 1403–1420.
- [49] P. K. Dutta, J. Dutta, V. S. Tripathi, *J. Sci. Ind. Res.* **2004**, *63*, 20–31.
- [50] M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbrite, E. Chiellini, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 981–1014.
- [51] S. Hirano, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**, 471–483.
- [52] F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, Y.-J. Jeon, *Trends Food Sci. Technol.* **1999**, *10*, 37–51.
- [53] C. K. S. Pillai, W. Paul, C. P. Sharma, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 641–678.
- [54] S. Leonhardt, Diplomarbeit: "Deacetylierungsverhalten von Chitin-Proben - Aspekte der Chitosan-Herstellung", FSU-Jena, Jena **2006**.

- [55] M. N. V. Ravi Kumar, *React. Funct. Polym.* **2000**, *46*, 1–27.
- [56] M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. S. J. Hargreaves, I. D. Pulford, *Green Chem.* **2011**, *13*, 16.
- [57] E. Guibal, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 71–109.
- [58] K. Kurita, *Mar. Biotechnol.* **2006**, *8*, 203–226.
- [59] E. Guibal, *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 43–74.
- [60] A. J. Varma, S. V. Deshpande, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 77–93.
- [61] N. Errington, S. E. Harding, K. M. Vårum, L. Illum, *Int. J. Biol. Macromol.* **1993**, *15*, 113–117.
- [62] M. Fee, N. Errington, K. Jumel, L. Illum, A. Smith, S. E. Harding, *Eur. Biophys. J.* **2003**, *32*, 457–464.
- [63] H. Xie, S. Zhang, S. Li, *Green Chem.* **2006**, *8*, 630.
- [64] T. Yui, K. Imada, K. Okuyama, Y. Obata, K. Suzuki, K. Ogawa, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7601–7605.
- [65] K. Okuyama, K. Noguchi, T. Miyazawa, T. Yui, K. Ogawa, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5849–5855.
- [66] M. R. Kasaai, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 497–508.
- [67] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Polymer* **2001**, *42*, 3569–3580.
- [68] R. A. A. Muzzarelli, R. Rocchetti, *Carbohydr. Polym.* **1985**, *5*, 461–472.
- [69] D. Liu, Y. Wei, P. Yao, L. Jiang, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 782–785.
- [70] M. R. Kasaai, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 801–810.
- [71] M. R. Kasaai, *J. Agric. Food. Chem.* **2009**, *57*, 1667–1676.
- [72] A. Hirai, H. Odani, A. Nakajima, *Polym. Bull.* **1991**, *26*, 87–94.
- [73] Z. M. dos Santos, A. L. P. F. Caroni, M. R. Pereira, D. R. da Silva, J. L. C. Fonseca, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2591–2595.
- [74] L. S. Guinesi, É. T. G. Cavalheiro, *Thermochim. Acta* **2006**, *444*, 128–133.
- [75] K. M. Vårum, M. H. Ottøy, O. Smidsrød, *Carbohydr. Polym.* **2001**, *46*, 89–98.
- [76] G. G. Allan, M. Peyron, *Carbohydr. Res.* **1995**, *277*, 257–272.
- [77] G. Cravotto, S. Tagliapietra, B. Robaldo, M. Trotta, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 95–98.
- [78] M. T. Taghizadeh, R. Abdollahi, N. S. Orang, *J. Polym. Environ.* **2011**, *20*, 208–216.
- [79] S. Hirano, K. Nagamura, M. Zhang, S. K. Kim, B. G. Chung, M. Yoshikawa, T. Midorikawa, *Carbohydr. Polym.* **1999**, *38*, 293–298.
- [80] Y. Kurita, A. Isogai, *Int. J. Biol. Macromol.* **2010**, *47*, 184–189.
- [81] W. Sajomsang, S. Tantayanon, V. Tangpasuthadol, W. H. Daly, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2502–2511.
- [82] W. Sajomsang, S. Tantayanon, V. Tangpasuthadol, M. Thatte, W. H. Daly, *Macromolecules* **2008**, *43*, 79–87.

- [83] S. Y. Bratskaya, Y. A. Azarova, E. G. Matochkina, M. I. Kodess, Y. G. Yatluk, A. V. Pestov, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 869–875.
- [84] A. V. Pestov, S. Y. Bratskaya, Y. A. Azarova, M. I. Kodess, Y. G. Yatluk, *Russ. J. Appl. Chem.* **2011**, *84*, 713–718.
- [85] V. K. Mourya, N. N. Inamdar, A. Tiwari, *Adv. Mat. Lett.* **2010**, *1*, 11–33.
- [86] J.-T. Zhang, G. Wei, T. F. Keller, H. Gallagher, C. Stötzel, F. A. Müller, M. Gottschaldt, U. S. Schubert, K. D. Jandt, *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 1049–1057.
- [87] M. J. Laudenslager, J. D. Schiffman, C. L. Schauer, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2682–2685.
- [88] D. J. Macquarrie, J. J. E. Hardy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8499–8520.
- [89] Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5357–5359.
- [90] L. Liu, Y. Li, Y. Li, Y. E. Fang, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *57*, 97–100.
- [91] K. Kurita, H. Ikeda, Y. Yoshida, M. Shimojoh, M. Harata, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1–4.
- [92] V. K. Mourya, N. N. Inamdar, *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 1013–1051.
- [93] W. Sajomsang, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *80*, 631–647.
- [94] I. Aranaz, R. Harris, A. Heras, *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 308–330.
- [95] Y. Xiang, Q. Zhang, J. Si, J. Du, H. Guo, T. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *322*, 33–38.
- [96] F. Tang, L. Zhang, J. Zhu, Z. Cheng, X. Zhu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6216–6223.
- [97] N. H. Munro, L. R. Hanton, S. C. Moratti, B. H. Robinson, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 496–505.
- [98] D. Hua, W. Deng, J. Tang, J. Cheng, X. Zhu, *Int. J. Biol. Macromol.* **2008**, *43*, 43–47.
- [99] J. Tang, D. Hua, J. Cheng, J. Jiang, X. Zhu, *Int. J. Biol. Macromol.* **2008**, *43*, 383–389.
- [100] A. S. Carreira, F. A. M. M. Gonçalves, P. V. Mendonça, M. H. Gil, J. F. J. Coelho, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 618–630.
- [101] E. Sin, S.-S. Yi, Y.-S. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *315*, 99–104.
- [102] J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *57*, 19–34.
- [103] M. Yamada, A. Maeda, *Polymer* **2009**, *50*, 6076–6082.
- [104] A. M. Donia, A. A. Atia, K. Z. Elwakeel, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 372–379.
- [105] N. Kildeeva, P. Perminov, L. Vladimirov, V. Novikov, S. Mikhailov, *Russ. J. Bioorg. Chem.* **2009**, *35*, 360–369.
- [106] C. G. T. Neto, J. A. Giacometti, A. E. Job, F. C. Ferreira, J. L. C. Fonseca, M. R. Pereira, *Carbohydr. Polym.* **2005**, *62*, 97–103.
- [107] D. R. Rohindra, A. V. Nand, J. R. Khurma, *S. Pac. J. Nat. Sci.* **2004**, *22*, 32–35.
- [108] E. R. Welsh, C. L. Schauer, S. B. Qadri, R. R. Price, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1370–1374.

- [109] Y. Shimizu, S. Izumi, Y. Saito, H. Yamaoka, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2758–2764.
- [110] H. Ge, S. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 514–519.
- [111] O. C. Agboh, Y. Qin, *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 355–365.
- [112] M. Ravi Kumar, *Bull. Mater. Sci.* **1999**, *22*, 905–915.
- [113] J. Z. Knaul, S. M. Hudson, K. A. M. Creber, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1721–1732.
- [114] J. D. Schiffman, C. L. Schauer, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2665–2667.
- [115] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A. K. SenGupta, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, DOI 10.1007/s11051-011-0715-2.
- [116] A. El Hadrami, L. R. Adam, I. El Hadrami, F. Daayf, *Mar. Drugs* **2010**, *8*, 968–987.
- [117] M. Prabakaran, *J. Biomater. Appl.* **2008**, *23*, 5–36.
- [118] M. N. V. R. Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A. J. Domb, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6017–6084.
- [119] X. Li, P. Wu, G. F. Gao, S. Cheng, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3962–3969.
- [120] R. A. A. Muzzarelli, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 167–182.
- [121] B. Hoffmann, D. Seitz, A. Mencke, A. Kokott, G. Ziegler, *J Mater Sci: Mater Med* **2009**, *20*, 1495–1503.
- [122] S. V. Madihally, H. W. T. Matthew, *Biomaterials* **1999**, *20*, 1133–1142.
- [123] Y. Baba, H. Hirakawa, K. Yoshizuka, K. Inuo, Y. Kawano, *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 601–605.
- [124] K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda, *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146*, 39–50.
- [125] P. Miretzky, A. F. Cirelli, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 10–23.
- [126] W. S. W. Ngah, S. Fatinathan, *J. Environ. Sci.* **2010**, *22*, 338–346.
- [127] A. C. Zimmermann, A. Mecabô, T. Fagundes, C. A. Rodrigues, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *179*, 192–196.
- [128] R. B. da Silva, A. F. Lima Neto, L. S. Soares dos Santos, J. R. de Oliveira Lima, M. H. Chaves, J. R. dos Santos Jr., G. M. de Lima, E. M. de Moura, C. V. R. de Moura, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6793–6798.
- [129] N. G. Kandile, A. S. Nasr, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 753–759.
- [130] I. Vold, K. Vårum, E. Guibal, O. Smidsrød, *Carbohydr. Polym.* **2003**, *54*, 471–477.
- [131] A. Ricci, L. Bernardi, C. Gioia, S. Vierucci, M. Robitzer, F. Quignard, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6288.
- [132] N. Sudheesh, S. K. Sharma, R. S. Shukla, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *321*, 77–82.
- [133] K. R. Reddy, K. Rajgopal, C. U. Maheswari, M. L. Kantam, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1549–1552.
- [134] D. Kühbeck, G. Saidulu, K. R. Reddy, D. D. Díaz, *Green Chem.* **2011**, *14*, 378.
- [135] Y. Zhao, J.-S. Tian, X.-H. Qi, Z.-N. Han, Y.-Y. Zhuang, L.-N. He, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *271*, 284–289.
- [136] J. Sun, J. Wang, W. Cheng, J. Zhang, X. Li, S. Zhang, Y. She, *Green Chem.* **2012**, *14*, 654–660.

- [137] J. J. E. Hardy, S. Hubert, D. J. Macquarrie, A. J. Wilson, *Green Chem.* **2004**, *6*, 53.
- [138] S. E. S. Leonhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, G. Cravotto, C. D. Leo, K. D. Jandt, T. F. Keller, *Appl. Catal., A* **2010**, *379*, 30–37.
- [139] K. Martina, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, M. Curini, A. Binello, G. Cravotto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *334*, 60–64.
- [140] G. Cravotto, D. Garella, S. Tagliapietra, A. Stolle, S. Schüßler, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, *New J. Chem.* **2012**, 1304–1307.
- [141] B. C. E. Makhubela, A. Jardine, G. S. Smith, *Appl. Catal., A* **2011**, *393*, 231–241.
- [142] J. Lasri, T. C. O. M. Leod, A. J. L. Pombeiro, *Appl. Catal., A* **2011**, *397*, 94–102.
- [143] V. Calò, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fornaro, L. Sabbatini, N. Cioffi, N. Ditaranto, *Organometallics* **2004**, *23*, 5154–5158.
- [144] Y. Cui, L. Zhang, Y. Li, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 633–637.
- [145] H.-F. Zhang, L. Zhang, Y.-C. Cui, *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 322–328.
- [146] W. Li-xia, W. Zi-wei, W. Guo-song, L. Xiao-dong, R. Jian-guo, *Polym. Adv. Technol.* **2010**, *21*, 244–249.
- [147] M. Bradshaw, J. Zou, L. Byrne, K. S. Iyer, S. G. Stewart, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12292–12294.
- [148] M. Zeng, X. Zhang, L. Shao, C. Qi, X.-M. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *704*, 29–37.
- [149] S. Leonhardt, Dissertation: "Chitosan als Support in der Flüssigphasenkatalyse", Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena **2010**.
- [150] R. Moucel, K. Perrigaud, J.-M. Goupil, P.-J. Madec, S. Marinel, E. Guibal, A.-C. Gaumont, I. Dez, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 433–439.
- [151] N. Clousier, R. Moucel, P. Naik, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, I. Dez, *C.R. Chim.* **2011**, *14*, 680–684.
- [152] J. Baudoux, K. Perrigaud, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, I. Dez, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1346–1351.
- [153] G. Huang, Y.-A. Guo, H. Zhou, S.-K. Zhao, S.-Y. Liu, A.-P. Wang, J.-F. Wei, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *273*, 144–148.
- [154] G. Huang, J. Luo, C. C. Deng, Y. A. Guo, S. K. Zhao, H. Zhou, S. Wei, *Appl. Catal., A* **2008**, *338*, 83–86.
- [155] G. Huang, A. P. Wang, S. Y. Liu, Y. A. Guo, H. Zhou, S. K. Zhao, *Catal. Lett.* **2007**, *114*, 174–177.
- [156] A. D. Giuseppe, M. Crucianelli, M. Passacantando, S. Nisi, R. Saladino, *J. Catal.* **2010**, *276*, 412–422.
- [157] A. B. Sorokin, F. Quignard, R. Valentin, S. Mangematin, *Appl. Catal., A* **2006**, *309*, 162–168.
- [158] D. Hu, Y. Cui, X. Dong, Y. Fang, *React. Funct. Polym.* **2001**, *48*, 201–207.
- [159] E. D. Finashina, N. V. Kramareva, L. M. Kustov, *Macromol. Symp.* **2003**, *204*, 205–218.

- [160] A. V. Kucherov, N. V. Kramareva, E. D. Finashina, A. E. Koklin, L. M. Kustov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 377–389.
- [161] N. V. Kramareva, E. D. Finashina, A. V. Kucherov, L. M. Kustov, *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 793–800.
- [162] A. Kucherov, E. Finashina, N. Kramareva, V. Rogacheva, A. Zezin, E. Said-Galiyev, L. Kustov, *Macromol. Symp.* **2003**, *204*, 175–190.
- [163] E. Guibal, T. Vincent, E. Touraud, S. Colombo, A. Ferguson, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3034–3043.
- [164] N. V. Kramareva, A. E. Koklin, E. D. Finashina, N. S. Telegina, A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Kinet. Catal.* **2004**, *45*, 743–751.
- [165] N. V. Kramareva, A. Y. Stakheev, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, W. Grünert, E. D. Finashina, L. M. Kustov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 97–106.
- [166] Y. Chang, Y. Wang, F. Zha, R. Wang, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 284–286.
- [167] J. Tong, Z. Li, C. Xia, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *231*, 197–203.
- [168] K. Pamin, B. Jachimska, K. Onik, J. Połtowicz, R. Grabowski, *Catal. Lett.* **2008**, *127*, 167–174.
- [169] I. U. Castro, F. Stüber, A. Fabregat, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 809–815.
- [170] T. C. O. Mac Leod, V. Palaretti, V. P. Barros, A. L. Faria, T. A. Silva, M. D. Assis, *Appl. Catal., A* **2009**, *361*, 152–159.
- [171] Y. Lee, W. Lee, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178*, 187–193.
- [172] A. Murugadoss, H. Sakurai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *341*, 1–6.
- [173] J.-J. Jin, G.-C. Chen, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *React. Polym.* **1994**, *23*, 95–100.
- [174] L. Tang, M. Huang, Y. Jiang, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 527–529.
- [175] H. Han, S. Jiang, M. Huang, Y. Jiang, *Polym. Adv. Technol.* **1996**, *7*, 704–706.
- [176] M.-Y. Yin, G.-L. Yuan, Y.-Q. Wu, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *147*, 93–98.
- [177] G.-L. Yuan, M.-Y. Yin, T.-T. Jiang, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 45–50.
- [178] W.-L. Wei, S.-J. Hao, J. Zhou, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 287–290.
- [179] D.-Q. Zhou, D.-J. Zhou, X.-H. Cui, F.-M. Wang, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 350–354.
- [180] D. Zhou, M. He, Y. Zhang, M. Huang, Y. Jiang, *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *14*, 287–291.
- [181] H. Zhu, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 447–453.
- [182] M. Adlim, M. Abu Bakar, K. Y. Liew, J. Ismail, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 141–149.
- [183] H. Zhai, A. Zhang, L. Li, S. Long, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 2140–2146.
- [184] A. A. Dabbawala, N. Sudheesh, H. C. Bajaj, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2910.



- [185] Y. Sun, Y. Guo, Q. Lu, X. Meng, W. Xiaohua, Y. Guo, Y. Wang, X. Liu, Z. Zhang, *Catal. Lett.* **2005**, *100*, 213–217.
- [186] D. Wei, Y. Ye, X. Jia, C. Yuan, W. Qian, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 74–81.
- [187] Y.-C. Chang, D.-H. Chen, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 664–669.
- [188] A. Murugadoss, A. Chattopadhyay, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 1–9.
- [189] T. Vincent, S. Spinelli, E. Guibal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 5968–5976.
- [190] T. Vincent, F. Peirano, E. Guibal, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 1634–1642.
- [191] T. Vincent, E. Guibal, *Langmuir* **2003**, *19*, 8475–8483.
- [192] T. Vincent, E. Guibal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5158–5164.
- [193] T. Vincent, E. Guibal, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4233–4240.
- [194] F. Peirano, T. Vincent, F. Quignard, M. Robitzer, E. Guibal, *J. Membr. Sci.* **2009**, *329*, 30–45.
- [195] A. E. Kadib, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 948–951.
- [196] A. E. Kadib, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, *J. Catal.* **2010**, *273*, 147–155.
- [197] M. Chtchigrovsky, A. Primo, P. Gonzalez, K. Molvinger, M. Robitzer, F. Quignard, F. Taran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5916–5920.
- [198] A. Corma, P. Concepcion, I. Dominguez, V. Forne, M. Sabater, *J. Catal.* **2007**, *251*, 39–47.
- [199] C.-C. Fu, T.-C. Hung, C.-H. Su, D. Suryani, W.-T. Wu, W.-C. Dai, Y.-T. Yeh, *Polym. Int.* **2011**, *60*, 957–962.
- [200] A. Zhang, N. Zhang, S. Hong, M. Zhang, *Kinet. Catal.* **2009**, *50*, 748–751.
- [201] M. Nowakowska, Ł. Moczek, K. Szczubiałka, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1631–1636.
- [202] H. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, Y. Chang, Y. Guan, X. Li, G. Zeng, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 933–940.
- [203] J. D. Torres, E. A. Faria, J. R. SouzaDe, A. G. S. Prado, *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *182*, 202–206.
- [204] B. C. E. Makhubela, A. Jardine, G. S. Smith, *Green Chem.* **2011**, *14*, 338–347.
- [205] G. Huai-min, C. Xian-su, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 89–92.
- [206] K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, M. Boissiere, J.-M. Devoisselle, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3367–3372.
- [207] R. Valentin, K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1690.
- [208] A. Murugadoss, P. Goswami, A. Paul, A. Chattopadhyay, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *304*, 153–158.
- [209] A. Primo, F. Quignard, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5593.
- [210] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225–9283.
- [211] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408–6443.
- [212] “Strahlung - Elektromagnetisches Spektrum,”  
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/spektroskopie/grundlagen/stahlung.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/spektroskopie/grundlagen/spektrum.vscml.html>,  
access: 11.6.2012.

- [213] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. Michael P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213.
- [214] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Chem. Eng. Technol.* **2004**, 27, 113–122.
- [215] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 164.
- [216] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 674.
- [217] C. Strauss, R. Trainor, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 1665–1692.
- [218] S. Alesi, F. D. Maria, M. Melucci, D. J. Macquarrie, R. Luque, G. Barbarella, *Green Chem.* **2008**, 10, 517–523.
- [219] S.-S. Yi, D.-H. Lee, E. Sin, Y.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6771–6775.
- [220] B. Abismail, J. P. Canselier, A. M. Wilhelm, H. Bajaj, C. Gourdon, *Ultrason. Sonochem.* **1999**, 6, 75–83.
- [221] T. S. H. Leong, T. J. Wooster, S. E. Kentish, M. Ashokkumar, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, 16, 721–727.
- [222] B.-J. Liaw, S.-J. Chiang, C.-H. Tsai, Y.-Z. Chen, *Appl. Catal., A* **2005**, 284, 239–246.
- [223] C. Schmöger, Dissertation: "Anwendung von porösem Glas als Trägermaterial in der Übergangsmetallkatalyse", Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena **2009**.
- [224] J.-M. Andanson, S. Marx, A. Baiker, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1403.
- [225] E. Ronzón, G. Del Angel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 148, 105–115.
- [226] A. Stolle, C. Schmöger, B. Ondruschka, W. Bonrath, T. F. Keller, K. D. Jandt, *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 1312–1322.
- [227] A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot, *Catal. Lett.* **1990**, 5, 175–181.
- [228] B. Kosjek, W. Stampfer, R. van Deursen, K. Faber, W. Kroutil, *Tetrahedron* **2003**, 59, 9517–9521.
- [229] A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 2845.
- [230] D. I. Enache, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, E. H. Stitt, *Catal. Today* **2005**, 105, 569–573.
- [231] T. Sato, C. V. Rode, O. Sato, M. Shirai, *Appl. Catal., B* **2004**, 49, 181–185.
- [232] M. Pisarek, M. Łukaszewski, P. Winiarek, P. Kędzierzawski, M. Janik-Czachor, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 114, 774–779.
- [233] P. McMorn, G. Roberts, G. Hutchings, *Catal. Lett.* **2000**, 67, 203–206.
- [234] C. Milone, C. Gangemi, R. Ingoglia, G. Neri, S. Galvagno, *Appl. Catal., A* **1999**, 184, 89–94.
- [235] I. I. Il'ina, I. L. Simakova, V. A. Semikolenov, *Kinet. Catal.* **2001**, 42, 686–692.
- [236] V. A. Semikolenov, I. I. Ilyna, I. L. Simakova, *Appl. Catal., A* **2001**, 211, 91–107.
- [237] Y. P. Bazhenov, L. Z. Kas'yanova, A. I. Bokin, B. I. Kutepov, A. N. Khazipova, E. A. Travkin, N. A. Shchadneva, R. I. Khusnutdinov, U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, 76, 234–237.
- [238] N. Semagina, M. Grasemann, N. Xanthopoulos, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.* **2007**, 251, 213–222.

- [239] J. Stachurski, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 67–72.
- [240] J. F. Daeuble, C. McGettigan, J. M. Stryker, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2397–2400.
- [241] R. Malacea, E. Manoury, L. Routaboul, J.-C. Daran, R. Poli, J. P. Dunne, A. C. Withwood, C. Godard, S. B. Duckett, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1803–1816.
- [242] G. Gervasio, R. Giordano, D. Marabello, E. Sappa, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 83–91.
- [243] R. R. Burch, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4257–4258.
- [244] S. B. Chandalia, *Org. Process Res. Dev.* **2011**, *2*, 294–297.
- [245] H. Fujitsu, S. Shirahama, E. Matsumura, K. Takeshita, I. Mochida, *J. Org. Chem.* **2011**, *46*, 2287–2290.
- [246] A. Toti, P. Frediani, A. Salvini, L. Rosi, C. Giolli, C. Giannelli, *C.R. Chim.* **2004**, *7*, 769–778.
- [247] S. Liu, X. Fan, X. Yan, X. Du, L. Chen, *Appl. Catal., A* **2011**, *400*, 99–103.
- [248] Y. Du, H. Chen, R. Chen, N. Xu, *Appl. Catal., A* **2004**, *277*, 259–264.
- [249] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 210–221.
- [250] S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal, *Appl. Catal., A* **2004**, *268*, 61–66.
- [251] C. Jouannin, I. Dez, A.-C. Gaumont, J.-M. Taulemesse, T. Vincent, E. Guibal, *Appl. Catal., B* **2011**, *103*, 444–452.
- [252] F. Figueras, B. Coq, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 223–230.
- [253] A. K. Patra, A. Dutta, A. Bhaumik, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 651–655.
- [254] T. Swathi, G. Buvaneswari, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3900–3902.
- [255] B. Leipzig, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1898**, *4*, 506–514.
- [256] A. G. Karakeçili, C. Satriano, M. Gümüsderelioglu, G. Marletta, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3884–3888.
- [257] A. Bose, C. R. Saha, *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 271–283.
- [258] U. Létinois, W. Bonrath, *Sustainability* **2009**, *1*, 209–214.
- [259] R. Cormier, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 295–298.
- [260] M. Cataldo, E. Nieddu, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 305–316.
- [261] B.-L. Lin, L. Liu, Y. Fu, S.-W. Luo, Q. Chen, Q.-X. Guo, *Organometallics* **2004**, *23*, 2114–2123.
- [262] A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 1131–1133.

## Lebenslauf

Name: Stefan Schüßler

Geboren: 21.06.1984 in Eisenach (Thüringen/Deutschland)

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Mutter: Beatrix Schüßler

Vater: Uwe Schüßler

Familienstand: Ledig

### Ausbildung:

- 1991 – 1995: Grundschule Ruhla
- 1995 – 2001: Regelschule Ruhla/Seebach
- 2001: Regelschulabschluß
- 2001 – 2004: Gymnasium “Albert Schweizer” in Ruhla
- 2004: Abitur
- 2004-2009: Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Spezialisierung in Katalyse und Polymerchemie)

### Praktika:

- 1 Woche – Hirsch Apotheke Ruhla
- 1 Woche - Thüringer Umweltinstitut *Henterich* GmbH & Co. KG

### Auslandserfahrung:

- 3 wöchiger Forschungsaufenthalt an der Technischen Universität Eindhoven

### EDV-Kenntnisse:

- Microsoft Word, Excel, Powerpoint, Outlook
- Origin, Chemoffice, ACDLABS, Isisdraw

### Sprachkenntnisse:

- Deutsch, Englisch

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den.....

Stefan Schüßler