

# **Selektive Katalytische Metathese und Hydrierung von Monoterpenen**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der  
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker  
Dominique Peters  
aus Düsseldorf

Berichter:

Universitätsprofessor Prof. Dr. Walter Leitner  
Universitätsprofessor Prof. Dr. Marcel Liauw

Tag der mündlichen Prüfung: 19. April 2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

---

Der präparative Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2008 bis Juni 2011 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen unter Anleitung von Prof. Dr. Walter Leitner angefertigt.

---

## Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater **Herrn Prof. Dr. Walter Leitner** für das spannende und sehr vielseitige Thema dieser Dissertation, sowie für die Möglichkeit diese in seinem Arbeitskreis unter hervorragenden Arbeitsbedingungen zu bearbeiten, danken.

**Herrn Prof. Dr. Marcel Liauw** danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ferner danke ich der Firma **LIVOS** und der **DBU** für die finanzielle Unterstützung im Rahmen einer Industriekooperation.

Großen Dank schulde ich den Leitern und Mitarbeitern der analytischen Abteilungen sowie den Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Werkstätten. Ganz besonders danken möchte ich **Frau Hannelore Eschmann** und **Frau Julia Wurlitzer** für die engagierte Hilfestellung bei der Durchführung von GC-Analysen sowie **Herrn Wolfgang Falter** für die Durchführung der GC-MS-Analysen, **Frau Ines Bachmann-Remy** für die Durchführung spezieller NMR-Messungen, **Herrn Karl-Josef Vaeßen** für die Analyse der Heterogenen Katalysatoren und **Herrn Ralf Thelen** für das Anfertigen und die Wartung meiner Hochdruckreaktoren. Darüber hinaus danke ich **Herrn Bin Zhao** für die Vermessung der ICP-Proben und den vielen unermüdlichen Helfern des Max-Planck-Instituts in Mülheim bei der Anfertigung der TEM-Aufnahmen. Ferner spreche ich meinen besonderen Dank **Frau Sonja Winterle** und **Frau Jennifer Julis** für die zahlreichen Hilfestellungen bei der Einarbeitung in das Themenfeld der Nanopartikel aus.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen, ganz besonders aber **Herrn Markus Hölscher** und den Mitgliedern seiner Untergruppe sowie meinen Laborkollegen danke ich für die freundliche und angenehme Atmosphäre und die zahlreichen interessanten Diskussionen auch jenseits der Chemie. Meinen Forschungsstudenten **Veronika Metlenko**, **Alexandra Appelt**, **Emma Persoon** sowie **Katharina Wiemer** möchte ich für die tatkräftige und engagierte Unterstützung im Labor danken.

Schließlich danke ich meinen Wegbegleitern und meinen Freunden sowie Katharina und meiner Familie für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihr Vertrauen. Sie haben damit ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Danke!

---

---

## **Die Kleinsten**

Sag Atome, sage Stäubchen.  
Sind sie auch unendlich klein,  
Haben sie doch ihre Leibchen  
Und die Neigung dazusein.

Haben sie auch keine Köpfchen,  
Sind sie doch voll Eigensinn.  
Trotzig spricht das Zwerggeschöpfchen:  
»Ich will sein, so wie ich bin.«

Suche nur, sie zu bezwingen,  
Stark und findig, wie du bist.  
Solch ein Ding hat seine Schwingen,  
Seine Kraft und seine List.

(...)

Wilhelm Busch (1832-1908)

# Inhaltsverzeichnis

Die Kleinsten .....	5
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>10</b>
1.1 Hintergrund und Motivation .....	10
<b>2 Terpene als nachwachsende Rohstoffe .....</b>	<b>14</b>
2.1 Klassifizierung von Terpenen .....	14
2.2 Monoterpene .....	16
2.2.1 Allgemeines zu Monoterpenen .....	16
2.2.2 Monocyclische Monoterpene .....	16
2.2.3 Acyclische Monoterpene .....	17
<b>3 Metathese .....</b>	<b>19</b>
3.1 Olefinmetathese in der Katalyse .....	19
3.2 Homogene Olefinmetathese-Katalysatoren .....	27
3.2.1 Charakteristika homogener Olefinmetathese -Katalysatoren .....	27
3.2.2 Ergebnisse mit Grubbs-Katalysatoren .....	31
3.2.3 Ergebnisse mit Schrock-Katalysatoren .....	35
3.2.4 Ergebnisse mit Wolframhexachlorid .....	35
3.3 Heterogene Olefinmetathese-Katalysatoren .....	37
3.3.1 Generelle Trends der Aktivität und Selektivität heterogener W- und Re-Katalysatoren .....	37
3.3.2 Herstellung der heterogenen W- und Re- Metathesekatalysatoren.....	41
3.3.3 Ergebnisse der Metathese an heterogenen Katalysatoren .....	46
3.4 Experimentelles .....	52
3.4.1 Allgemeine Anmerkungen .....	52
3.4.2 Analytik .....	54
3.4.3 Reaktionen mit Grubbs-Katalysatoren.....	56
3.4.4 Reaktionen mit Schrock-Katalysatoren .....	67
3.4.5 Reaktionen mit $WCl_6$ -Katalysatoren .....	69
3.4.6 Synthese von heterogenen Metathesekatalysatoren.....	71
3.4.7 Reaktionen mit heterogenen Metathesekatalysatoren.....	72
<b>4 Hydrierungen .....</b>	<b>74</b>
4.1 Reaktionspfade für die Wasserstoffübertragung.....	74
4.2 Terpenhydrierung an heterogenen Katalysatoren .....	78
4.2.1 Hydrierung von Limonen an heterogenen Katalysatoren .....	78
4.3 Hydrierung von Terpenen an Nanopartikeln .....	86
4.3.1 Nanopartikel in der Katalyse .....	86
4.3.2 Nanopartikel in Polyethylenglykol (NP@PEG) .....	87

4.3.3	Hydrierung des Monoterpens Limonen an Ru@PEG400 .....	90
4.3.4	Nanopartikel in Ionischen Flüssigkeiten (NP@IL) .....	92
4.3.5	Hydrierung des Monoterpens Limonen an Ru@IL .....	95
4.3.6	Vergleich der verschiedenen Katalysatorsysteme .....	100
4.3.7	Hydrierung des Monoterpens Terpinolen .....	103
4.3.8	Hydrierung des Monoterpens Myrcen .....	109
4.4	Experimentelles .....	122
4.4.1	Allgemeine Anmerkungen .....	122
4.4.2	Analytik .....	124
4.4.3	Autoklaven für Hochdruckversuche .....	126
4.4.4	Hydrierung von Terpenen mit heterogenen Katalysatoren .....	126
4.4.5	Darstellung von PEG-stabilisierten Ru-Nanopartikel (Ru@PEG400) .....	130
4.4.6	Hydrierung von Terpenen mit Ru@PEG400 .....	130
4.4.7	Darstellung von IL-stabilisierten Nanopartikeln (M@IL) .....	132
4.4.8	Hydrierung von Terpenen mit M@IL .....	134
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>138</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>141</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>148</b>
7.1	Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung .....	148
7.2	TEM-Aufnahmen .....	160
<b>8</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>165</b>
<b>9</b>	<b>Erklärung .....</b>	<b>166</b>

## Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut(es)
ADMET	acyclische Dienmetathese-Polymerisation
Äquiv.	Äquivalente
n-Bu	n-Butyl
t-Bu	tert-Butyl
BMIM	Butyl-Methyl-Imidazolium-Kation
BuLi	Butyllithium
CM	Kreuzmetathese (cross metathesis)
Cy	Cyclohexyl
DMIM	Dodecyl-Methyl-Imidazolium-Kation
Et	Ethyl
EMIM	Ethyl-Methyl-Imidazolium-Kation
$\delta$	chemische Verschiebung
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit nachgeschalteter Massenspektrometrie
Grubbs I	Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlororuthenium
Grubbs II	Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexylphosphin)ruthenium
h	Stunden
Hoveyda-Grubbs II	1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden)dichloro(o-isopropoxyphenylmethylene)ruthenium
IL	Ionische Flüssigkeit (Ionic Liquid)
Kat	Katalysator
L	Ligand
LAH	Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH <sub>4</sub> )
M	Metallatom
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)

min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonanz)
NP	Nanopartikel
Ph	Phenyl
i-Pr	iso-Propyl
R	organischer Rest
ROM	Ringöffnungsmetathese (Ring opening metathesis)
ROMP	Ringöffnungsmetathesepolymerisation (Ring opening metathesis polymerization)
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
Tab.	Tabelle

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund und Motivation

Trotz intensiver Bemühungen, alternative Kohlenstoffquellen ökonomisch und ökologisch sinnvoll für die Chemieproduktion zu nutzen, dienen immer noch fast ausschließlich fossile Quellen als Ausgangsmaterial für die stoffliche Wertschöpfungskette. Obwohl wissenschaftlichen Einschätzungen des Mineralölwirtschaftsverbandes e.V. (MWV) zufolge die derzeitigen petrochemischen Reserven den wachsenden Bedarf in naher Zukunft nicht mehr ausreichend decken können,<sup>[1,2]</sup> wurden alternative Kohlenstoffquellen bisher nur in geringem Ausmaß nutzbringend eingesetzt. Außer vielen Chemikalien und Wirkstoffen basieren auch Großprodukte wie Heiz- und Treibstoffe auf Rohöl. Aufgrund der Ölverknappung lässt sich für die kommenden Jahre ein erheblicher Preisanstieg für die Rohstoffe der chemischen Industrie prognostizieren, was sich wiederum auf die Produktpreise auswirken wird. Im Umkehrschluss laufen viele chemische Anwendungen Gefahr, unwirtschaftlich zu werden.

Um dieser Abhängigkeit und der damit verbundenen Preisspirale wenigstens teilweise zu entgehen, müssen neue Rohstoffreserven erschlossen und nutzbar gemacht werden. Hierbei finden die nachwachsenden Rohstoffe zunehmendes Interesse. Sie lassen sich dezentral erzeugen, greifen anders als die fossilen Rohstoffe nicht direkt in das CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht der Umwelt ein und bilden außerdem eine häufig kostengünstige und nachhaltige Alternative zu den fossilen Kohlenstoffquellen, da sie oftmals aus Nebenprodukten oder Abfällen anderer Anwendungen gewonnen werden können.

Lösungsmittel aus fossilen Quellen finden eine breite Anwendung. Insbesondere isoaliphatische Kohlenwasserstoffe werden oftmals als Lösungsmittel verwendet, da sie einige Vorteile bieten. So zeichnen sie sich unter anderem durch eine sehr geringe Toxizität und bei genügend hoher Reinheit auch durch fast vollständige Geruchsneutralität aus – zwei Eigenschaften, die für die Verwendung als Lösemittel in Naturfarben und -lacken unabdingbar sind. Gerade für diese Anwendung wären jedoch Lösungsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe attraktive Alternativen. Eine hohe Kundenakzeptanz würde hierbei auch höhere Preise rechtfertigen.

---

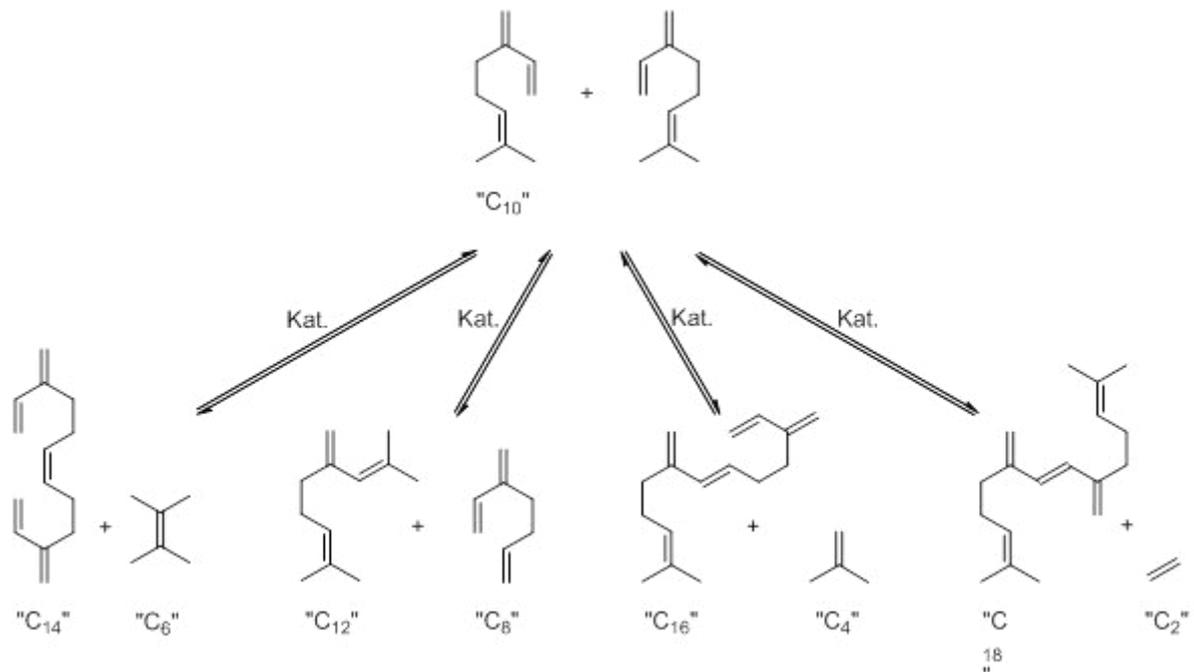
Während lineare Alkane und Alkene aus Biomasse über die Fischer-Tropsch-Synthese (biomass-to-liquid, BTF) prinzipiell verfügbar wären, sind gesättigte verzweigte Kohlenwasserstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe bisher kaum beschrieben. Die Stoffklasse der Terpene könnte hierfür einen Zugang ermöglichen.

Die Stoffklasse der Terpene gehört zu den Naturstoffen. Demzufolge können sie auch als nachwachsende Rohstoffe bezeichnet werden. Sie sind kostengünstig, da sie ohne großen Aufwand zum Beispiel durch Destillation oder Extraktion gewonnen werden können.<sup>[3]</sup> Wegen ihrer chemisch einfachen Strukturen – als funktionelle Gruppen sind nur C-C-Doppelbindungen enthalten – bieten sich zur Umwandlung von Terpenen in isoaliphatische Kohlenwasserstoffe die Metathese und die Hydrierung an. Während die Metathese eine interessante, elegante aber mit Blick auf Terpene auch zugleich schwierige Reaktion darstellt, ist die Hydrierung vergleichsweise einfach möglich.

Ziel dieser Doktorarbeit ist eine Untersuchung der katalytischen Umsetzung verschiedener Terpene zu unpolaren isoaliphatischen Verbindungen im Kettenlängenbereich von C10 bis C15. Damit wären sie als Lösungsmittel für Farben und Lacke geeignet. Gegenüber den stark vom Rohöl abhängigen Preisen fossiler Rohstoffe könnten diese Lösungsmittel auf Terpenbasis mit einer gewissen Unabhängigkeit vom Rohölpreis hergestellt werden, zumal Terpene zur Klasse der nachwachsenden Rohstoffe zählen, und in einigen Prozessen einfach zu gewinnen sind, oder gar als Abfall entsorgt werden. Zugleich sollen diese neu generierten Lösungsmittel aber auch geringe bis gar keine olfaktorischen Werte aufweisen und allergieauslösende Eigenschaften sollen gemäß den heutigen Standards nach Möglichkeit ausgeschlossen werden.

Mögliche katalytische Umsetzungen der Monoterpene wären zum einen die Olefinmetathese und zum anderen die katalytische Hydrierung. Beide Verfahren sind sehr gut erforscht und bieten eine breite Basis der Anwendbarkeit. Dementsprechend wird in Kapitel 2 dieser Arbeit zuerst untersucht, ob eine Metathese von Monoterpenen möglich ist. In Schema 1.1 sind mögliche primäre Metatheseprodukte aus der Kreuzmetathese von zwei Myrcenmolekülen gezeigt. Durch geeignete Metatheseschritte wäre es möglich eine Mischung von C2- bis C18-Molekülen zu erzeugen. Eine Destillation könnte dann die benötigten C10- bis C15-Moleküle aus dem System entfernen. Die verbliebenen kürzer- und länger-kettigen Moleküle könnten nach ihrer Rückführung einer weiteren Metathesereaktion unterzogen werden. Eine anschließende Hydrierung des Destillats könnte dann zu den entsprechenden Isoaliphate führen. Durch Variation der

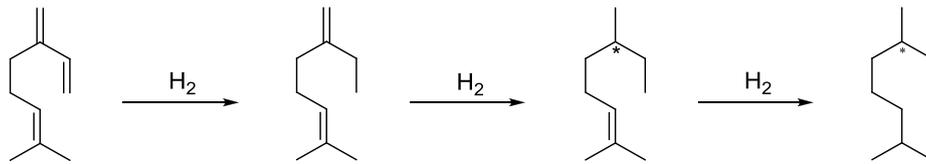
Produktzusammensetzung könnte schließlich sogar die Viskosität eines potentiellen Lösungsmittels eingestellt werden.



**Schema 1.1:** Potentielle Produkte der Metathese des Myrcens.

Die chemische Herausforderung beginnt bei der Suche nach einem geeigneten Metathesekatalysator für die Kreuzmetathese von Monoterpenen. Verschiedene homogene und heterogene Katalysatoren bieten sich hierfür an. Im nächsten Schritt könnte dann ein Katalysatorsystem gesucht werden, dass die eingesetzten Terpene oder ein Terpengemisch zu den gewünschten Produkten selektiv metathetisiert.

In Kapitel 3 dagegen stellt dann die Hydrierung der Terpene und Metatheseprodukte den zweiten bzw. folgenden Forschungsschwerpunkt da. Sowohl die vollständige Hydrierung, als auch eine selektive Hydrierung einzelner Doppelbindungen stehen hierbei im Mittelpunkt. Durch eine vollständige Hydrierung besteht die Möglichkeit, Einfluss auf die Olfaktorik sowie das allergene Potential der Moleküle zu nehmen. Eine selektive Hydrierung der Monoterpene hingegen könnte neue Wege zu Feinchemikalien mit natürlichen stereogenen Zentren eröffnen.



**Schema 1.2:** Potentielle Produkte der Hydrierung des Myrcens.

Mögliche Katalysatoren sind sowohl homogener als auch heterogener Natur. Aber auch Nanopartikel bieten eine interessante Alternative für eine selektive Hydrierung. In Schema 1.2 sind für das Molekül Myrcen mögliche Produkte der Hydrierung aufgezeigt.

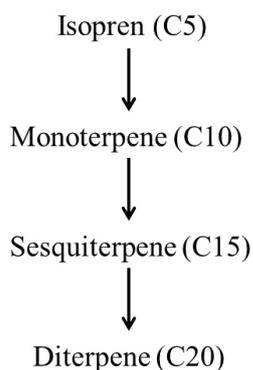
---

## 2 Terpene als nachwachsende Rohstoffe

### 2.1 Klassifizierung von Terpenen

Terpene sind stark flüchtige Öle von intensivem, meist angenehmem und markantem Geruch. Ursprünglich wurden sie durch Destillation von zerkleinerten Pflanzenteilen, später durch Wasserdampfdestillation oder Extraktion gewonnen.<sup>[4]</sup> Hierbei werden die ätherischen Öle von den Pflanzenteilen abgetrennt. Durch Fraktionierung dieser Öle oder durch Extraktion werden die einzelnen Terpene erhalten. Sie lassen sich gut in unpolaren Lösungsmitteln lösen, sind flüssig und besitzen wenige funktionelle Gruppen.

Die derzeitigen Hauptanwendungsgebiete sind die Parfümherstellung, die Aromatisierung von Lebensmitteln, der Einsatz in Insekten-Pheromonfallen, aber auch die Verwendung als Lösungsmittel, wie es das Beispiel Terpentinöl deutlich macht.<sup>[3]</sup>

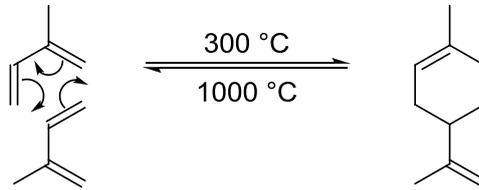


**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Isoprenregel.<sup>[4]</sup>

Bereits 1887 stellte Otto Wallach (Chemienobelpreis 1910) die Isoprenregel für die Terpene auf. Anhand der Untersuchungen an Monoterpenen fand er heraus, dass Terpene formal aus mehreren aneinandergelinkten Isopreneinheiten bestehen.<sup>[5]</sup> Diese Beobachtung wurde im Jahre 1922 von Ruzicka (Chemienobelpreis 1939), der sich an den Arbeiten von Wallach orientierte, bestätigt und in der biogenetischen Isoprenregel formuliert<sup>[5]</sup>. Er wies nach, dass sich Terpene aus biologischen Isopreneinheiten ( $C_5H_8$ ) aufbauen. Mit dieser Erkenntnis lässt sich die Vielzahl von über 22000 Terpenoiden erklären. Terpene sind also unterschiedlich Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-verknüpfte Isoprenmoleküle.<sup>[5]</sup> Aufgrund der Isoprenregel lässt sich die in Abbildung 2.1 homologe

---

Reihe erklären. So lässt sich also zum Beispiel das Limonen formal als Dimerisierungsprodukt des Isoprens bezeichnen. In Schema 2.1 ist eine formale Diels-Alder-Reaktion zweier Isoprenmoleküle dargestellt, die dann zum Limonen reagieren.



**Schema 2.1:** Darstellung des Limonens als Monoterpenbeispiel aus Isopren.

---

## 2.2 Monoterpene

### 2.2.1 Allgemeines zu Monoterpenen

Monoterpene lassen sich grob in offenkettige (Myrcen, Ocimen und Linalool), monocyclische (Limonen, Terpinolen und Menthol) und bicyclische Moleküle (Campher,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen) einteilen.<sup>[4,5]</sup> Zusammen mit den Sesquiterpenen bilden sie oft den Hauptbestandteil von ätherischen Ölen.<sup>[5]</sup> Bedingt durch ihre Flüchtigkeit erzeugen sie meist den typischen Geruch von Pflanzen und Pflanzenölen. Insgesamt sind für die Monoterpene einige hundert verschiedene Strukturen bekannt. Isolierte Monoterpene müssen aufgrund ihrer Licht- und Oxidationsempfindlichkeit geschützt aufbewahrt werden. Die Monoterpene können neben der olefinischen funktionellen Gruppe auch weitere funktionelle Gruppen besitzen. Diese Terpene werden jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht. Nur Terpene mit ausschließlich olefinischen Funktionen werden auf ihre Reaktivität getestet. Hierfür eignen sich besonders Limonen, Myrcen, Terpinolen und Ocimen. Diese Terpene weisen ausschließlich Doppelbindungen auf, allerdings in unterschiedlicher Reaktivität.

### 2.2.2 Monocyclische Monoterpene

#### Limonen

Limonen ist das häufigste in Nahrungspflanzen vorkommende Monoterpen<sup>[6,7]</sup>, welches zwei verschiedene Doppelbindungen und damit zwei unterschiedliche mögliche Reaktionszentren aufweist. So sind eine zweifach substituierte terminale Doppelbindung und eine dreifach substituierte Doppelbindung an einem Cyclohexenring vorhanden. In Abbildung 2.2 wird gezeigt, dass es zwei Enantiomere des Limonens, das S(-)- und das R(+)-Limonen, gibt. Sie unterscheiden sich in der Konfiguration am C4-Atom, und lassen sich geruchlich (olfaktorisch) unterscheiden. S-Limonen ist z.B. Bestandteil von Pfefferminz- und Baldrianöl, R-Limonen hingegen ist Bestandteil von Fenchel- und Kümmelöl und macht bis zu 95 % des Zitrusöls aus. Zudem finden sich bedeutende Mengen in frischem Orangensaft. R-Limonen ist für den Einsatz als Aromastoff als „Generally Recognized As Safe“ (GRAS-Status) eingestuft<sup>[7,8]</sup> und findet unter anderem

---

Anwendung zur Aromatisierung von Getränken, Backwaren und Desserts. Gesundheitlich ist R-Limonen vollkommen unbedenklich.

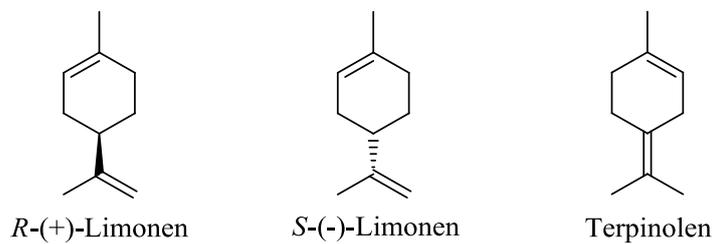


Abbildung 2.2: Monocyclische Monoterpene.

## Dipenten

Bei Dipenten handelt es sich um das Racemat aus R- und S-Limonen, welches unter anderem in den Ölen von Nadelhölzern vorkommt. Technisch wird damit auch ein Gemisch aus Terpenkohlenwasserstoffen und Terpenalkoholen bezeichnet. Der Hauptbestandteil sind jedoch Limonen und wechselnde Mengen verschiedener anderer Terpene.<sup>[8]</sup>

## Terpinolen

Terpinolen ist ein cyclisches Monoterpen mit zwei Doppelbindungen. Eine befindet sich im Cyclohexenring, und die andere an der C4-Position des Sechsrings. Terpinolen ist demnach ein Strukturisomer des Limonens und kommt in der Petersilie sowie als Warnpheromon der Termiten vor.<sup>[9]</sup>

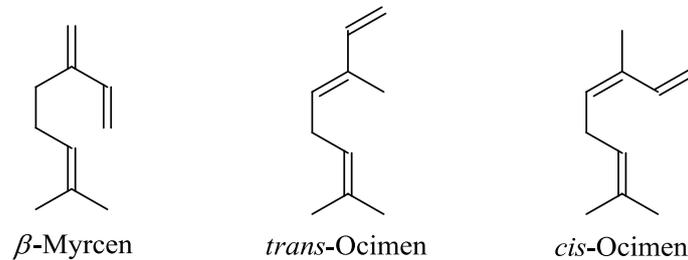
### 2.2.3 Acyclische Monoterpene

#### Myrcen

Bei Myrcen handelt es sich um ein offenkettiges Monoterpen mit drei verschiedenen Doppelbindungen. Wie in Abbildung 2.3 zu erkennen ist, ist eine davon eine interne, dreifach substituierte Doppelbindung, und zwei sind konjugierte terminale Doppelbindungen, von denen eine einfach und eine zweifach substituiert ist. Es besitzt

---

einen geranienähnlichen Duft und kommt unter anderem in Lorbeeröl vor.<sup>[3]</sup> Industriell lässt es sich durch Pyrolyse von  $\beta$ -Pinen darstellen.<sup>[10]</sup> Myrcen dient als Ausgangsstoff für Synthesen von Terpenalkoholen und -aldehyden, aus welchen sich dann in weiteren Reaktionen die Vitamine A und E darstellen lassen.



**Abbildung 2.3:** Acyclische Monoterpene.

## Ocimen

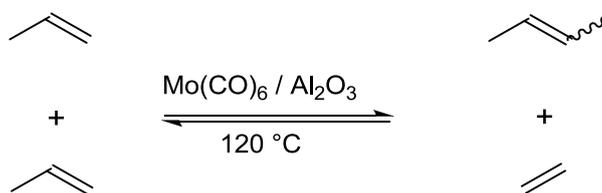
Ocimen ist ähnlich wie das Myrcen ein offenkettiges Monoterpen mit drei Doppelbindungen, von denen die beiden internen dreifach substituiert sind. Es tritt in zwei Modifikationen auf, der *cis*- und der *trans*-Form. Gewonnen wird es aus Basilikumöl.<sup>[3]</sup>

## 3 Metathese

### 3.1 Olefinmetathese in der Katalyse

Die Metathese ist ein akademisch und industriell sehr gut etabliertes Verfahren um Olefine zu synthetisieren und umzuwandeln. Olefine gehören zu den wichtigsten Ausgangsstoffen der industriellen Chemie, da sie sich einfach funktionalisieren lassen und zusätzlich recht reaktiv sind. Die in dieser Arbeit zitierten Artikel sind nur ein Auszug aus einer Fülle an Literatur zur Olefinmetathese. Bedingt durch jahrzehntelange Forschung, den verliehenen Nobelpreisen und der anhaltenden Aktualität dieser Reaktion sind sehr viele Publikationen verfügbar. Deshalb werden nur die für diese Arbeit relevanten Artikel zitiert.

Bereits 1964 veröffentlichten Banks und Baily ihre Forschungsergebnisse zur damals noch unbekanntem Metathese.<sup>[11,12]</sup> Sie beschrieben eine „Olefindisproportionierung“ mit einem heterogenen Katalysator bestehend aus Molybdän- und Wolframsalzen kalziniert auf einem Aluminiumoxidträger. Dabei beobachteten sie, dass lineare Olefine Molybdän-katalysiert in kürzere und längere Kohlenstoffketten umgewandelt werden können. Die Reaktion wurde in den technischen Maßstab übertragen und als „Phillips-Triolefin-Prozess“ bekannt (Schema 3.1). Hierbei wurden in der Zeit von 1966 bis 1972 Ethen und But-2-en (cis- und trans-Form) aus Propen erhalten. Mittlerweile wird der Prozess von ABB Lummus Global in Houston (USA) unter der Bezeichnung Olefin-Conversion-Technology (OCT) jedoch in umgekehrter Richtung genutzt um Ethen und But-2-en zu Propen umzusetzen. Die Propenproduktion des Jahres 2005 belief sich auf ca. 2.5 Mio t/a.<sup>[11]</sup>

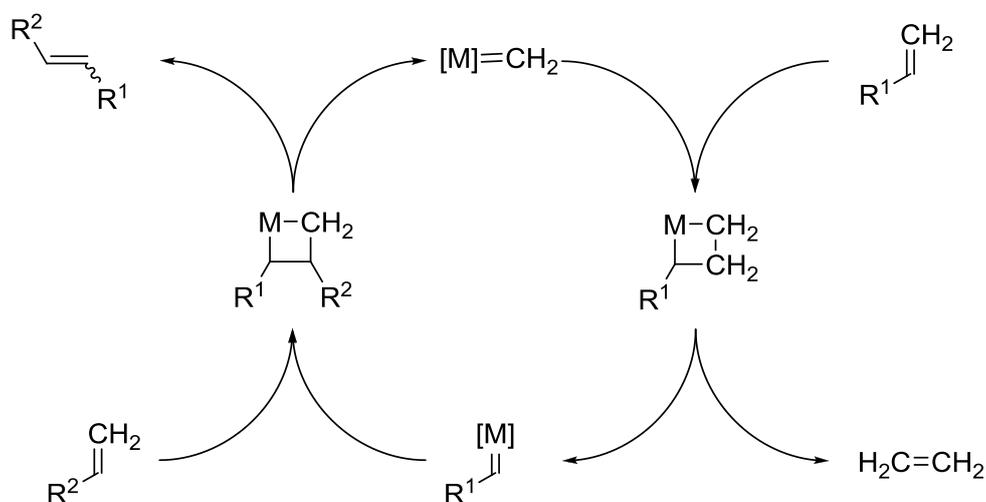


**Schema 3.1:** Schematische Darstellung des Phillips-Triolefin-Prozesses (Hinreaktion) bzw. der Olefin-Conversion-Technology (Rückreaktion).

Im Jahr 1967 beobachteten Calderon et al.<sup>[13,14]</sup> an einer homogenkatalytischen Variante, dass es sich bei der Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ring opening metathesis polymerisation, ROMP) und der Disproportionierung von acyclischen Olefinen um die

gleiche Reaktion handelt. Sie führten erstmals den Begriff „Olefin-Metathese“ ein. Das Wort Metathese stammt aus dem Griechischen und beschreibt den Austausch oder auch „Platzwechsel“ (meta: Wechsel oder Umstellung, thesis: Position oder Platz) von Alkylidengruppen zwischen zwei Alkenen mit Hilfe eines Metallkatalysators. Bei der Metathese handelt es um eine (nahezu) thermoneutrale Gleichgewichtsreaktion. Allerdings kann durch Entfernen der leichtflüchtigen Komponente (z.B. Ethylen) eine Verschiebung in Richtung der gewünschten Produkte bewirkt werden.<sup>[15]</sup>

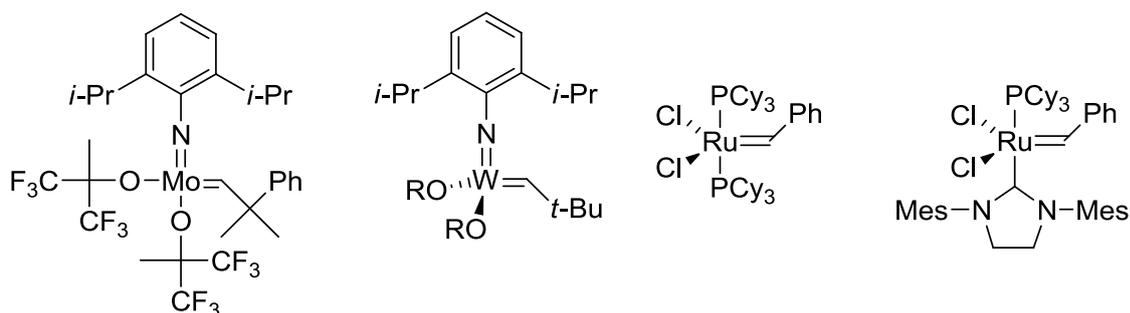
1970 folgte dann die detaillierte Aufklärung des Olefin-Metathese-Mechanismus durch Chauvin<sup>[16]</sup>. Er beschrieb den Mechanismus entgegen der ursprünglichen Vorstellung eines konzertierten Prozesses anhand einer Metallacyclobutan-Zwischenstufe (Schema 3.2). Diese konnte 1989 durch Schrock isoliert und strukturell charakterisiert werden, weswegen der Chauvin-Mechanismus als allgemein anerkannt gilt.<sup>[17]</sup> Das katalytisch aktive Zentrum der Reaktion ist demnach eine Metallalkylideneinheit  $[M]=CH_2$ . Die Übergangsmetalle W, Mo, Re und Ru haben sich als die aktivsten Metalle für Metathesereaktionen besonders bewährt.<sup>[17]</sup>



**Schema 3.2:** Schematische Darstellung des Chauvin-Mechanismus für zwei terminale Alkene.

Formal handelt es sich bei der Metathese um eine Umalkylidierung an einer Doppelbindung. Durch Bildung eines Metallacyclobutankomplexes zwischen einem Metallcarben und einem Olefin können je nach [2+2]-Cycloreversion entweder die Edukte erhalten werden, oder aber Produkte mit neu angeordneten Doppelbindungen. Wie in Schema 3.2 dargestellt ist, entsteht durch die wiederholte Abfolge dieser [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionsschritte ein Katalysekreislauf.

1990 gelang es Schrock schließlich, wirkungsvolle Homogenkatalysatoren auf der Basis von Molybdän und Wolfram für die Metathese zu entwickeln,<sup>[18]</sup> allerdings sind diese äußerst luft- und wasserempfindlich. Zwei Jahre später entwickelte Grubbs den luftstabilen Ruthenium-Katalysator, der auch heute noch als sog. Grubbs-Katalysator in der chemischen Industrie Anwendung findet.<sup>[21]</sup> Die bahnbrechenden Forschungsarbeiten von Chauvin, Schrock und Grubbs wurden 2005 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.<sup>[19,20,21,22]</sup> Seitdem wurden noch viele weitere Modifikationen sowohl für die Schrock-Katalysatoren, als auch für die Grubbs-Katalysatoren entwickelt.<sup>[23,24,25]</sup>



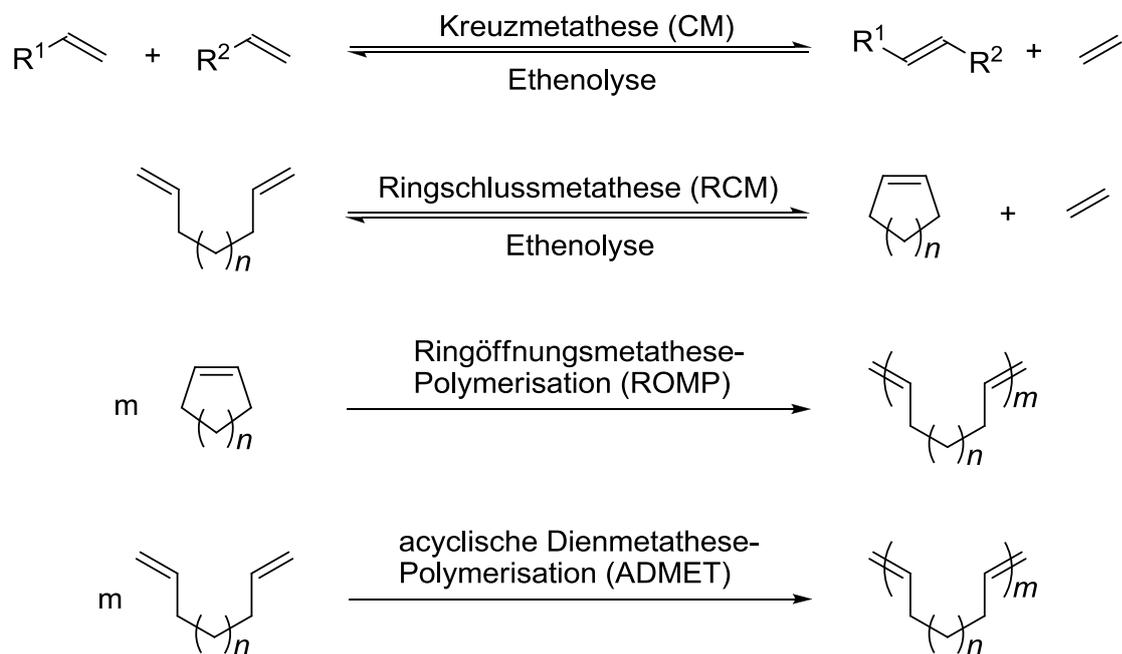
**Abbildung 3.1:** Beispiele für Schrock- (links) und Grubbs-Katalysatoren (rechts).

### Metathesereaktionstypen

Im Allgemeinen ist die Olefin-Metathese nicht regio- oder stereoselektiv, so dass die möglichen unterschiedlich substituierten Metatheseprodukte eine statistische Verteilung ergeben.<sup>[15]</sup> Neben acyclischen Olefinen können auch cyclische Olefine und Alkine durch die Metathese umgesetzt werden, so dass die Olefinmetathese auch vielfältige Anwendungen in der Industrie findet. Sie eröffnet neue Synthesewege in vielen unterschiedlichen Anwendungsbereichen, z.B. in der Petrochemie, Polymerchemie, Oleochemie und der Spezialchemie.

Wie an der regen industriellen Nutzung zu erkennen ist, bietet die Metathese eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten. Die älteste Anwendung ist die Kreuzmetathese (Cross Metathesis, CM) zwischen zwei Olefinen (Schema 3.3). Besteht die Möglichkeit eines der Produkte dem Reaktionssystem zu entziehen, wie es beim Einsatz von  $\alpha$ -Olefinen und der Bildung von Ethen der Fall ist, so kann die nahezu thermoneutrale Gleichgewichtsreaktion bis zum

vollständigen Umsatz der Edukte verschoben werden. Ist dies nicht der Fall, entsteht ein statistisches Gemisch aus Produkten und Edukten.



**Schema 3.3:** Grundlegende Typen der Metathesereaktion. <sup>[15]</sup>

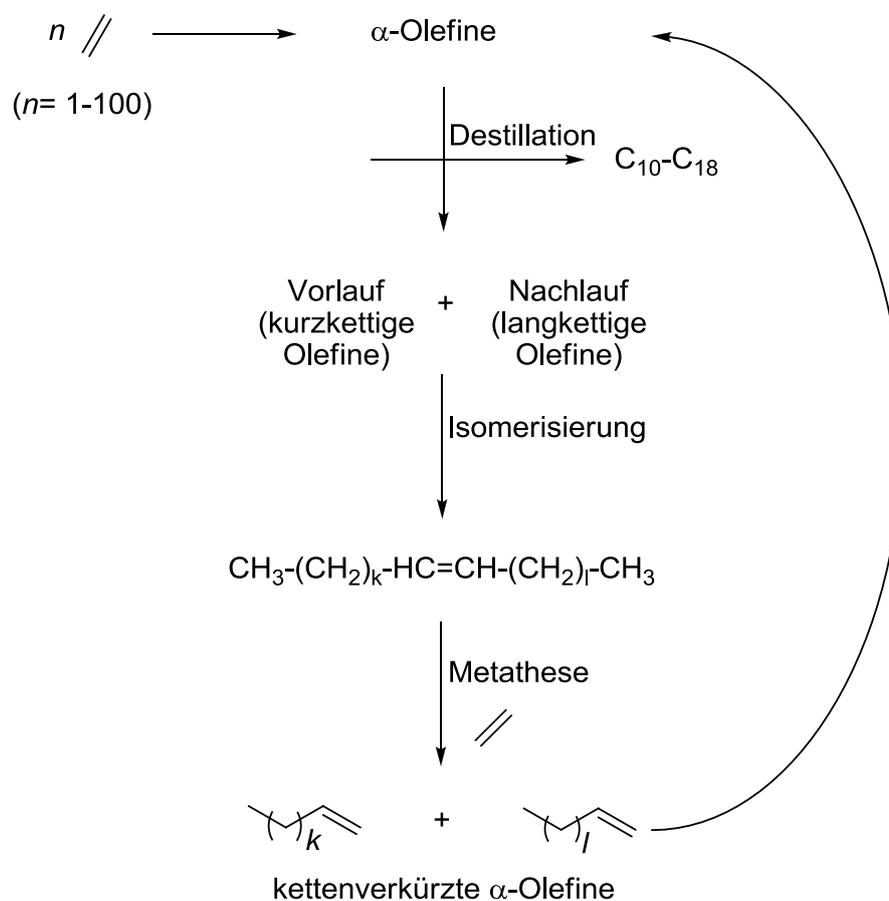
Eine weitere Anwendung der Metathese ist die in Schema 3.3 gezeigte Ring-Schluss-Metathese (Ring-Closing-Metathesis, RCM). Ihre Triebkraft ist die Entropie. Die Rückreaktion ist meist aufgrund des Katalysators gehemmt.<sup>[15]</sup> Durch die RCM ist eine Synthese von (hetero-)cyclischen Systemen, Macrocyclen und sogar bicyclischen Produkten möglich.

Die Rückreaktion der CM und der RCM wird als Ethenolyse bezeichnet, da hier ein internes Olefin mit Ethen reagiert. Im speziellen Fall der RCM ist die Ethenolyse zugleich eine Ring-Öffnungsmetathese (Ring-Opening-Metathesis, ROM). Dies kann auch durch Selbstmetathese zweier zyklischer Olefinmoleküle erfolgen. Jedoch lassen sich in einer ROM nur Substrate mit einer hohen Ringspannung umsetzen. Substrate, die auch industrielle Anwendung finden, sind Norbornen, Oxanobornen und Cyclobuten. Diese Substrate sind in der Lage mit Hilfe eines geeigneten Metathesekatalysators eine Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (Ring-Opening-Metathesis-Polymerisation, ROMP) zu durchlaufen. Auf diese Art können langkettige hochfunktionelle Olefine erzeugt werden.

Ferner können Polymere durch die acyclische Dienmetathese-Polymerisation (Acyclic Diene-Metathesis-Polymerisation, ADMET) hergestellt werden. Aufgrund des analogen Reaktionsprinzips zur RCM tritt diese dort auch als Konkurrenzreaktion auf. Hier sind spezialisierte Katalysatoren gefordert, die die RCM weitestgehend unterbinden. Zudem werden im Gegensatz zur ROMP acyclische Diene als Substrate eingesetzt.

### Industrielle Anwendung der Metathese

In technischen Verfahren wurde die Olefinmetathese schon bald nach ihrer Entdeckung eingesetzt.<sup>[26]</sup> Zu den bekanntesten industriellen Anwendungen gehört der Shell-Higher-Olefin-Prozess, der auch kurz SHOP-Prozess genannt wird und von Keim et al. mitentwickelt wurde.<sup>[11,27]</sup> Es handelt sich hierbei um einen chemischen Prozess zur Produktion von linearen  $\alpha$ -Olefinen durch Ethen-Oligomerisierung, Isomerisierung und auch Olefin-Metathese (Schema 3.4). Heutzutage werden Anlagen mit Kapazitäten von mehreren 100.000 Jahrestonnen betrieben, was die Bedeutung dieses Prozesses widerspiegelt.<sup>[28]</sup>



**Schema 3.4:** Schematische Darstellung des Shell-Higher-Olefin-Process.

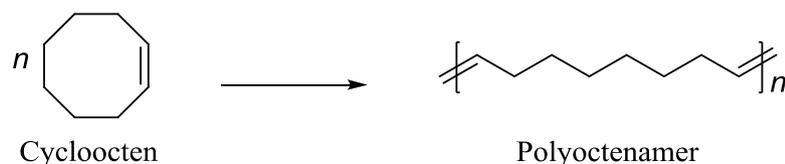
Nach der Oligomerisierung von Ethen zu  $\alpha$ -Olefinen werden diese im SHOP-Prozess destillativ getrennt. Kohlenstoffketten von C10 bis C18 werden dem System entzogen und für vielfältige weitere chemische Anwendungen eingesetzt. Der Vorlauf, welcher aus den kürzeren  $\alpha$ -Olefinen besteht, wird mit dem Nachlauf, bestehend aus den längeren  $\alpha$ -Olefinen, gemischt und an einem Katalysator isomerisiert, damit interne Olefine entstehen. Diese werden dann entweder in einer CM oder einer Ethenolyse zu länger-kettigen bzw. kürzer-kettigen Olefinen umgesetzt. Die neu generierten Olefine im gewünschten Kettenlängenbereich C10 bis C18 werden destillativ abgetrennt. Die verbleibenden  $\alpha$ -Olefine werden zurückgeführt und durchlaufen den Prozess der Isomerisierung mit anschließender Metathese so lange, bis die gewünschte Kettenlänge erreicht ist.

Darüber hinaus haben sich viele weitere industrielle Verfahren das Potential der Olefinmetathese zu Nutze gemacht. So lässt sich mit Hilfe des Norsorex®-Prozesses<sup>[11,15]</sup> der Firma CDF-Chimie durch eine ringöffnende Metathesepolymerisation des Norbornens das Polynorbonen einfach darstellen (Schema 3.5). Das Produkt mit einem Umsatz von ca. 45.000 t/a<sup>[28]</sup> findet Verwendung als gummiartiges Vulkanisat für Schwingungs- und Geräuschkämpfungsmassen und zum Aufsaugen von ausgelaufenem Öl (oil spill sponge).



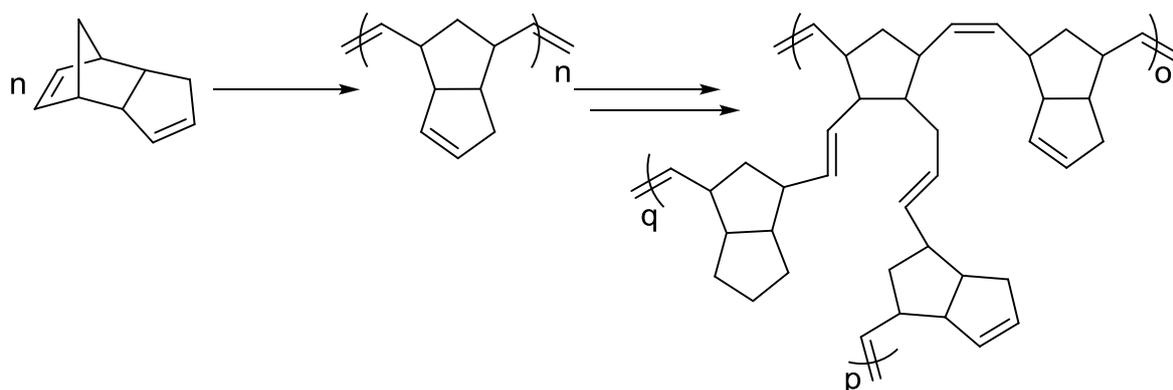
**Schema 3.5:** Schematische Darstellung des Norsorex®-Prozesses.

Ebenfalls durch eine ROMP wird mittels des in Schema 3.6 dargestellten Hüls-Vestenamer®-Verfahrens<sup>[11,15,28]</sup> aus Cycloocten das Polyoctenamer gewonnen, welches als vulkanisierbares Elastomer Verwendung findet.



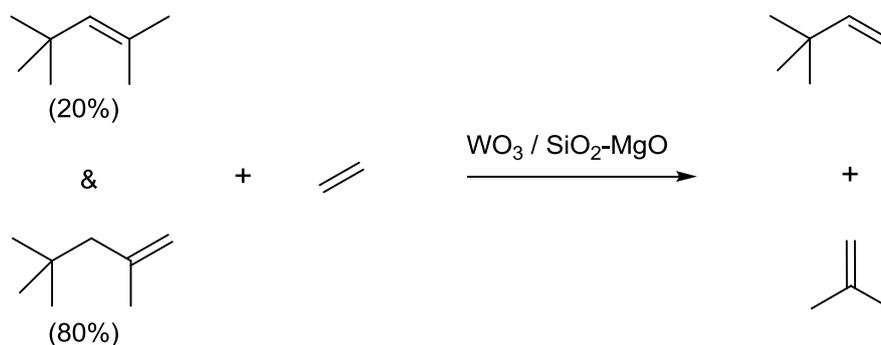
**Schema 3.6:** Schematische Darstellung des Hüls-Vestenamer-Verfahrens.

Im Metton-Prozess<sup>[11,15]</sup> von PPD-Hercules wird das dem Norbornen ähnliche Molekül Dicyclopentadien mittels einer ROMP zu Polymerketten umgesetzt, welche dann wiederum durch erneute ROMP der verbleibenden Doppelbindung zu verzweigten Polymeren, wie in Schema 3.7 zu sehen, metathetisiert werden. Das Anwendungsgebiet dieses Produktes erstreckt sich von Baseballschlägern, Badarmaturen über schussichere Westen und große Fahrzeugteile, bis hin zu versteifungsfesten Formkörpern und Gehäuseteilen.



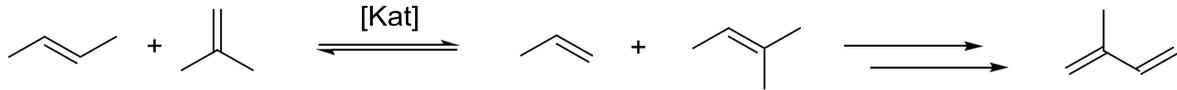
**Schema 3.7:** Schematische Darstellung des Metton-Prozesses.

Ein weiteres prominentes Beispiel für eine erfolgreiche Anwendung der Olefinmetathese zeigt sich im Neohexen-Prozess (Schema 3.8). Hier findet die Ethenolyse, die Kreuzmetathese (CM) von Ethylen und einem Gemische aus 2.4.4-Trimethylpent-2-en (20 %) und 2.4.4-Trimethyl-1-en (80 %) statt.<sup>[11,15]</sup> Als Katalysator wird ein immobilisiertes Wolframoxid verwendet. Das Produkt Neohexen wird für die weitere Umsetzung zu Duftstoffen genutzt.



**Schema 3.8:** Schematische Darstellung des Neohexenprozesses.

Schließlich sei noch erwähnt, dass sich 2-Methylbut-2-en, welches als Substrat der Isoprensynthese dient, aus der CM von But-2-en und Isobutylen darstellen lässt (Schema 3.9). Das Koppelprodukt Propen wiederum kann für verschiedene andere Syntheseschritte verwendet werden, so auch im bereits erwähnten Phillips-Triolefin Prozess.



**Schema 3.9:** Schematische Darstellung der 2-Methylbut-2-en-Synthese.

## 3.2 Homogene Olefinmetathese-Katalysatoren

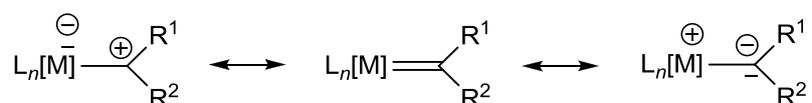
### 3.2.1 Charakteristika homogener Olefinmetathese -Katalysatoren

Die Olefinmetathese kann mit homogenen oder heterogenen Katalysatorsystemen durchgeführt werden, jedoch überwiegt aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit in der industriellen Anwendung die heterogene Katalyse. Die modernen Metathesekatalysatoren sind allerdings alle homogener Natur, sie befinden sich also in der gleichen Phase wie die Substrate, so dass keine Massentransferlimitierung auftreten kann. Darüber hinaus sind sie bereits bei geringen Temperaturen ( $\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ ) aktiv.

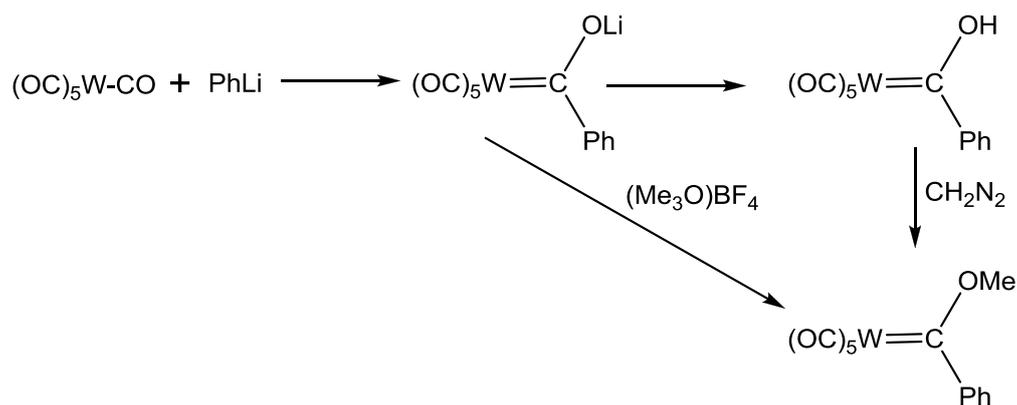
Während noch bis in die 1980er Jahre und damit in den Anfängen der industriellen Metatheseanwendung Gemische aus Metallsalzen und metallorganischen Verbindungen wie  $\text{WCl}_6$  mit Aluminium- oder Zinnalkylen eingesetzt wurden,<sup>[15,17]</sup> hat sich der Fokus in neuerer Zeit vor allem auf molekular definierte Komplexverbindungen der Metalle Ru, W und Mo als Katalysatoren verschoben. Durch Variation der Liganden lassen sich unterschiedliche Metatheseigenschaften und Aktivitäten erreichen. So wird mittels der Ligandensteuerung Einfluss auf die Stereoselektivität bis hin zur Enantioselektivität genommen. Dementsprechend lassen sich Produkte gezielt mit den jeweiligen Katalysatoren in hohen Ausbeuten synthetisieren.

#### Fischer-Carbene

Mit der Einführung von Carbenkomplexen als reaktive Spezies wurde das gezielte Steuern der Selektivität und Aktivität von Metathesekatalysatoren möglich. Formal handelt es sich bei einem Metallcarbenkomplex um eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung.<sup>[17,22]</sup> Wie an den mesomeren Grenzstrukturen in Schema 3.10 zu erkennen ist, wird das Carben durch das Metall stabilisiert.



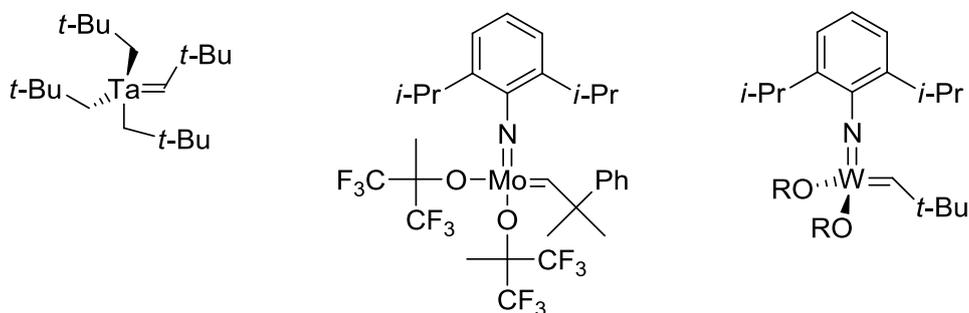
**Schema 3.10:** Grenzformeln der Übergangsmetallcarbene.



**Schema 3.11:** Darstellung des ersten Fischer-Carben-Komplexes.<sup>[15]</sup>

Die ersten Carbenkomplexe wurden im Jahre 1964 von E.O. Fischer beschrieben und wie in Schema 3.11 gezeigt aus der Umsetzung von Wolframhexacarbonyl und Phenyllithium erhalten.<sup>[15]</sup> Diese elektrophilen Carbene sind zwar luftstabil, besitzen aber nur eine geringe Metatheseaktivität. Bei den eingesetzten Metallen handelt es sich um Metalle aus der 6. bis 8. Hauptgruppe (z.B. Cr, Mo, W). Das Carben-Kohlenstoffatom ist partiell positiv geladen und wird daher als elektrophil bezeichnet. Demzufolge ist das Metall partiell negativ geladen. Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Fischer-Carbene ist die Stabilisierung des Carbenkohlenstoffs über ein Heteroatom (z.B. OMe).

### Schrock-Carbene und Schrock-Katalysatoren



**Abbildung 3.2:** Beispiele für Schrock-Katalysatoren.

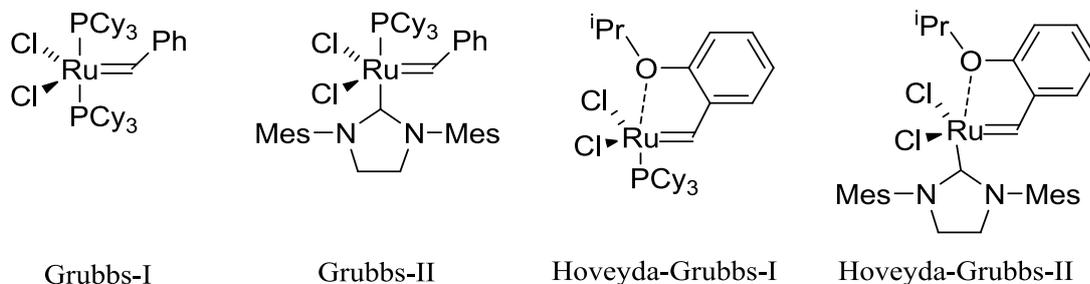
In Studien über Tantal-Carbenkomplexe konnte festgestellt werden, dass Alkoxide die Metathese unterstützen. Ferner konnten stabile elektronenarme und sterisch überfrachtete Carbenkomplexe mit einer hohen Oxidationszahl am Metall synthetisiert werden. Die zusätzliche Einführung eines über ein Stickstoffatom verbrückten Arylrests führte schließlich zur Entwicklung der ersten Schrock-Katalysatoren<sup>[20]</sup> (Abbildung 3.2). Diese basieren auf frühen Übergangsmetallen wie Ta, W oder Mo. Im Gegensatz zu den Fischer-Carbenen ist hierbei das Metall partiell positiv geladen, also nucleophil. Entsprechend ist das Kohlenstoffatom des Carbens partiell negativ geladen.

Schrock-Katalysatoren<sup>[29,30,31]</sup> sind in der Metathese hochreaktiv, meist sogar reaktiver als die Ru-basierten Grubbs Katalysatoren, besitzen allerdings vielfach eine geringere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Substrat. Ihre katalytische Aktivität steigt mit zunehmender elektronenziehender Natur des Carbenrestes. Mit Schrock-Katalysatoren sind sogar Metathesen von tri- und tetrasubstituierten Olefinen möglich, dafür vertragen sie jedoch keine Säuren, Ketone, Aldehyde, Alkohole oder primäre Amine. Ferner beschränkt sich ihr Einsatz auf nicht protische Lösungsmittel. Ihre Lagerung und ihr Einsatz können meist nur unter Schutzgas erfolgen.<sup>[15,17]</sup>

### **Grubbs-Katalysatoren<sup>[32]</sup>**

Auf Ruthenium basierende metatheseaktive Carbenkomplexe werden als Grubbs-Katalysatoren bezeichnet. Seit der ersten Veröffentlichung von Grubbs<sup>[33]</sup> sind immer komplexere und besser auf die Reaktion abgestimmte Katalysatoren entstanden. Bestand die erste Katalysatorgeneration (Grubbs-I-Katalysatoren)<sup>[18]</sup> noch aus zwei Phosphanliganden (PCy<sub>3</sub>), zwei Chlorliganden und dem Carben mit einem Phenylrest, so ist in der zweiten Generation (Grubbs-II-Katalysatoren)<sup>[34]</sup> einer der Phosphanliganden durch einen N-heterocyclischen Carbenkomplex substituiert (Abbildung 3.3).<sup>[35]</sup> Bei diesem Liganden handelt es sich um einen guten  $\sigma$ -Donor, der fester am Ruthenium gebunden ist, weswegen sich durch ihn zusätzliche stereogene Informationen übertragen lassen können. Ferner sind N-heterocyclische Carbenkomplexe basischer und sterisch anspruchsvoller als die PCy<sub>3</sub>-Liganden. Rutheniumkatalysatoren mit einem solchen Liganden, sowie einem leicht abspaltbaren Phosphanliganden als Neutralliganden finden aufgrund ihrer höheren Aktivität eine große Anwendungsbreite.<sup>[32]</sup> Befinden sich statt der beiden Phosphanliganden zwei N-heterocyclische Carbenkomplexe am Rhenium, so handelt es sich um einen Herrmann-

Grubbs-Katalysator.<sup>[36]</sup> In den nächsten Entwicklungen der Grubbs-Katalysatoren finden sich Modifikationen des Carbenrestes. So stellt in den Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren das Sauerstoffatom des Aryl-Ether-Liganden eine zusätzliche Koordinationsstelle für das Ru-Zentrum dar. Diese Katalysatoren sind sehr stabil und weisen eine hohe Aktivität (höher als die der Grubbs-II-Katalysatoren) gegenüber elektronenarmen Substituenten auf.<sup>[32]</sup>



**Abbildung 3.3:** Grubbs- und Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren.

Mechanistisch kann die Reaktion am Grubbs-Katalysator auf zwei Wegen beschrieben werden.<sup>[22]</sup> So gibt es den assoziativen Reaktionsweg ohne Phosphandissoziation, der für die wenigsten Reaktionen (ca. 5 %) relevant ist und den dissoziativen Mechanismus, der durch Abspaltung eines Phosphanliganden bzw. eines anderen labilen Liganden in apikaler Position über ein 14-Elektronen-Intermediat verläuft. Der Mechanismus wurde aus Kinetikuntersuchungen abgeleitet und ist mit quantenmechanischen Rechnungen im Einklang. Die notwendige Phosphandissoziation tritt bereits bei Raumtemperatur auf.<sup>[32]</sup>

Im Vergleich zu den Schrock-Katalysatoren sind die Grubbs-Katalysatoren allerdings generell meist weniger reaktiv. Tri- und tetrasubstituierte Olefine unterlaufen mit Grubbs-Katalysatoren keine Metathese. Dafür besitzen sie eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wie Aldehyden, Alkoholen oder Aminen.<sup>[32]</sup> Sie sind sogar in protischen Lösungsmitteln und Wasser aktiv.<sup>[37,38,39,40,41]</sup> Darüber hinaus sind sie luftstabil. Sterisch wenig befrachtete sowie gespannte Olefine können mit Grubbs-Katalysatoren selektiv zur Reaktion gebracht werden, weswegen sie trotz ihrer geringeren Aktivität häufig eingesetzt werden.

## Homogene Metathesekatalysatoren im Vergleich

Metallkomplexe reagieren mit funktionellen Gruppen von Substraten und Lösungsmitteln häufig in unerwünschter Weise, so dass die Katalysatoren desaktiviert werden, wenn es z.B. zu einer direkten Addition an das Metallzentrum kommt. In Tabelle 3.1<sup>[42]</sup> ist eine Auswahl an funktionellen Gruppen und deren Reaktivität gegenüber Ti, W, Mo und Ru aufgeführt. Sie zeigt eine Zusammenfassung von Trends in einem groben Raster. Aus ihr geht hervor, dass Ru im Gegensatz zu Ti, W oder Mo bevorzugt mit Kohlenstoffdoppelbindungen reagiert. Darüber hinaus steigt die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen von Ti über W und Mo zum Ru. Die Aktivität hingegen nimmt vom Ru über Mo und W zum Ti zu. Katalysatoren auf Ru-Basis sind dementsprechend also weniger aktiv als Schrock-Katalysatoren, dafür jedoch erheblich stabiler in Gegenwart von Wasser und Luft. Sie eignen sich damit für Synthesen in protischen Lösungsmitteln. Durch Liganden kann sich die Reaktivität des Metalls jedoch stark verändern, wie z.B. an der Entwicklung der Grubbs-Katalysatoren von Grubbs I über Grubbs II zu den Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren und der damit einhergehenden höheren Aktivitäten bei verbesserter Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen beobachtet werden kann.

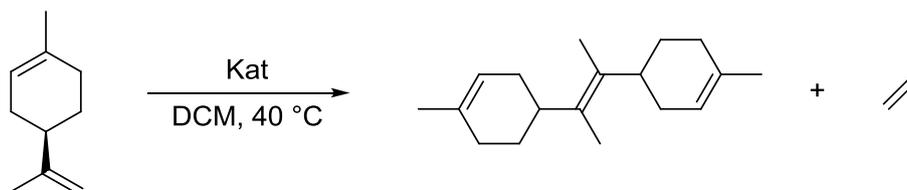
**Tabelle 3.1:** Eigenschaftsprofile der homogenen Katalysatoren auf Basis verschiedener metatheseaktiver Metalle<sup>[42]</sup>: Abnahme der Metatheseaktivität von rechts nach links, Zunahme der Toleranz von funktionellen Gruppen von rechts nach links, Abnahme der Reaktivität von oben nach unten.

Titan	Wolfram	Molybdän	Ruthenium
Säuren	Säuren	Säuren	<b>Olefine</b>
Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Säuren
Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Alkohole, Wasser
Ketone	Ketone	<b>Olefine</b>	Aldehyde
Ester, Amide	<b>Olefine</b>	Ketone	Ketone
<b>Olefine</b>	Ester, Amide	Ester, Amide	Ester, Amide

### 3.2.2 Ergebnisse mit Grubbs-Katalysatoren

Von Mathers et al. wurde beschrieben, dass sich Limonen mit Grubbs-Katalysatoren metathetisch umsetzen lässt.<sup>[43,44]</sup> Deswegen wurden die ersten Reaktionen mit verschiedenen Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation und dem luftstabileren und gegenüber protischen Lösungsmitteln unempfindlichen Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator durchgeführt. Die vorgenannten homogenen Katalysatoren wurden in verschiedenen Konzentrationen (3 bis 10 %) bezogen auf das Substrat Limonen eingesetzt. Als

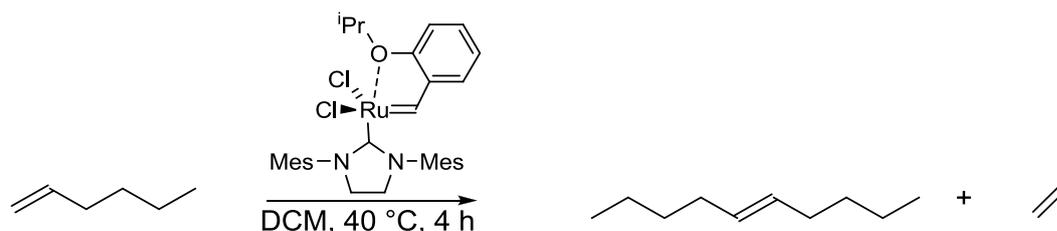
Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet, da sich dies als erfolgreich für die Metathesereaktion erwiesen hat.<sup>[45]</sup> Ferner wurden verschiedene Reaktionszeiten getestet um die Einstellung des Gleichgewichts abzuwarten. Den derzeit allgemein akzeptieren Mechanismen zufolge sollten bei der Metathese durch Dimerisierung an der am niedrigsten substituierten Doppelbindung das Homometatheseprodukt des Limonens sowie Ethen entstehen (Schema 3.12).



**Schema 3.12:** Selbstmetathese von Limonen.

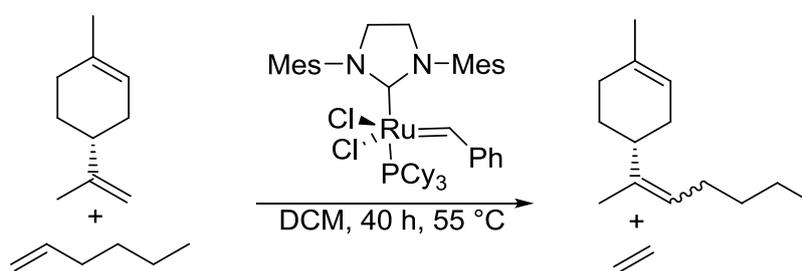
Da Ethen unter Normalbedingungen ein Gas ist, und dem Reaktionssystem daher einfach entzogen werden kann, sollte sich das Gleichgewicht mit längerer Reaktionszeit nahezu vollständig zugunsten des gewünschten Metatheseprodukts verschieben. Zur ersten Reaktionskontrolle wurde das Ethen in einem mit Wasser gefüllten Messzylinder aufgefangen, wodurch bereits an der entstandenen Gasmenge der Reaktionsverlauf abgeschätzt werden kann. Jedoch konnte weder so noch durch NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches und trotz Variation der Reaktionsbedingungen mit den genannten Katalysatoren eine Homometathese zwischen zwei Limonenmolekülen nachgewiesen werden.

Die Katalysatoren konnten in den Reaktionslösungen hingegen eindeutig <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, so dass ausgeschlossen werden konnte, dass diese sich zersetzt haben. Zudem wurde die Reaktivität der Katalysatoren bei der Metathese von 1-Hexen erfolgreich nachgewiesen (Schema 3.13).



**Schema 3.13:** Selbstmetathese von 1-Hexen zu 5-Decen und Ethen.

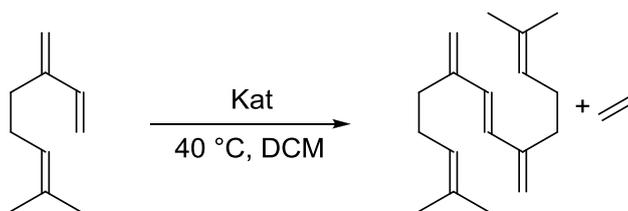
Bislang ist kein Beispiel bekannt, in dem mit Grubbs-Katalysatoren die Metathese zu einem vierfach substituierten Olefin führte. Um jedoch trotzdem noch geeignete Reaktionsbedingungen für die Metathese des Limonens zu finden, wurde versucht, die von Mathers et al. beschriebene Kreuzmetathese von Limonen mit 1-Hexen zu reproduzieren (Schema 3.14).<sup>[43,44]</sup> Aber auch bei dieser Reaktion ließ sich nicht das gewünschte Produkt erhalten, obwohl verschiedene Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten getestet wurden. Selbst ohne Lösungsmittel konnte keine Kreuzmetathese der beiden Moleküle beobachtet werden. Lediglich das 1-Hexen metathetisierte, wie in Schema 3.13 verdeutlicht, zum 5-Decen, während das Limonen nicht umgesetzt wurde.



**Schema 3.14:** Kreuzmetathese von Limonen mit 1-Hexen.

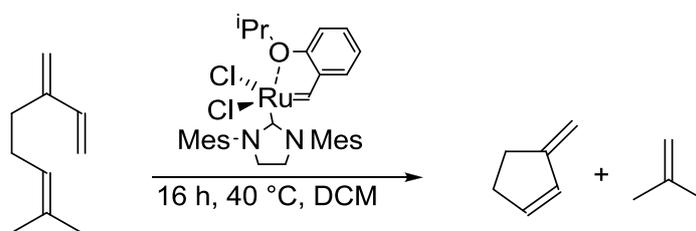
Metathesereaktionen mit Limonen und 1-Hexen wurden von Mathers et al. bereits wiederholt publiziert,<sup>[43,44]</sup> was im Gegensatz zu den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen steht. Sowohl das Limonen als auch das 1-Hexen weisen eine terminale Olefingruppe auf, was die Vermutung nahe legt, dass metathetische Umsetzungen dieser beiden Verbindungen möglich sein sollten.

Da sich die Reaktionen von Limonen unter Verwendung der Grubbs-Katalysatoren als nicht erfolgreich erwiesen haben, die Katalysatoren aber in der Homometathese von 1-Hexen aktiv sind, liegt die Vermutung nahe, dass entgegen anders lautender Berichte Limonen doch zu sperrig für die Metathese ist. Aus diesem Grund wurde ein sterisch weniger anspruchsvolles Olefin verwendet. Statt des monocyclischen Limonens wurde das acyclische Terpen Myrcen eingesetzt. Dieses weist zwei terminale Olefingruppen auf, von denen eine einfach substituiert ist. Da Myrcen ein acyclisches Terpen ist, wird die Doppelbindung nicht über einen Sechsring stabilisiert und wird folglich auch nicht sterisch gehindert. Allerdings handelt es sich bei zwei der drei Doppelbindungen um ein konjugiertes Doppelbindungspaar, welches eine Metathese erschwert.



**Schema 3.15:** Möglicher Reaktionsverlauf der Kreuzmetathese von Myrcen.

Zuerst wurde versucht eine Homometathese mit dem Grubbs-I-Katalysator durchzuführen (Schema 3.15). Allerdings konnten trotz Variation der Reaktionsbedingungen lediglich die Substrate nachgewiesen werden. Auch die Kreuzmetathese von Myrcen mit 1-Hexen führte mit dem Grubbs-I-Katalysator nicht zu dem gewünschten Metatheseprodukt. Wird in der Homometathese des Myrcens jedoch der Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator eingesetzt, so lässt sich wie auch mit dem Grubbs-II-Katalysator<sup>[46]</sup> eine Ringschlussmetathese beobachten, die Kreuzmetathese zweier Moleküle bleibt allerdings aus (Schema 3.16). In der Produktzusammensetzung lassen sich anhand der GC-MS- und GC-Analyse in der Reaktion mit dem Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator bei einem vollständigen Umsatz des Myrcens das 3-Methylcyclopent-1-en sowie das bei RT stark flüchtige 2-Methylpropen nachweisen. Aufgrund der Flüchtigkeit der beiden Produkte lassen sich jedoch keine exakten Aussagen zur Ausbeute machen.

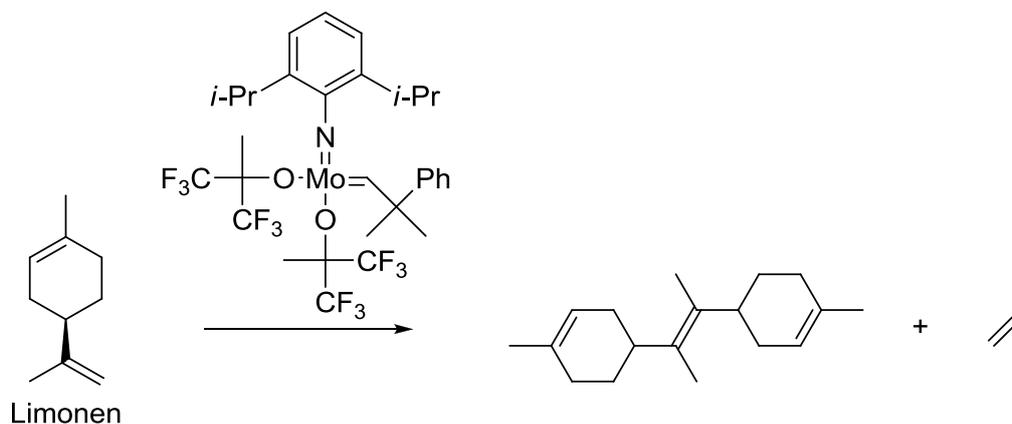


**Schema 3.16:** Ringschlussmetathese von Myrcen zu 3-Methylcyclopent-1-en und Isobuten.

Die Reaktionen mit verschiedenen Grubbs-Katalysatoren zeigen also, dass eine Kreuzmetathese mit den Terpenen Limonen und Myrcen mit diesen Katalysatoren nicht möglich ist. Ein vierfach substituiertes Olefin lässt sich mit den Grubbs-Katalysatoren nicht darstellen. Lediglich das Myrcen kann mit dem reaktiven Grubbs-II- und Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator in einer Ringschlussmetathese umgesetzt werden.

### 3.2.3 Ergebnisse mit Schrock-Katalysatoren

Im nächsten Schritt wurde der reaktivere, aber auch empfindlichere Schrock-Katalysator auf Mo-Basis in der Metathese von Limonen und Myrcen getestet. Hierzu wurden der in Schema 3.17 gezeigte Katalysator in Dichlormethan gelöst und die Monoterpene langsam zugegeben.



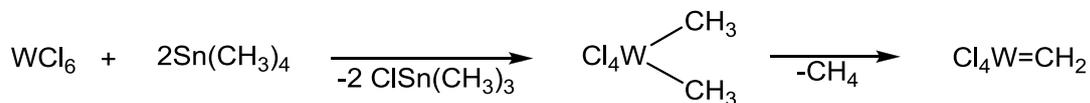
**Schema 3.17:** Exemplarische Darstellung einer möglichen Metathese von Limonen am Molybdän-basierten Schrockkatalysator.

Allerdings konnte auch mit dem Molybdän-basierten Schrockkatalysator keine Metathese zwischen den Monoterpenen beobachtet werden. Auch eine Kreuzmetathese mit 1-Hexen konnte weder am Myrcen noch an Limonen beobachtet werden. Ferner wurde untersucht ob eine Metathesereaktion ohne Lösungsmittel möglich ist. Dazu wurden die Monoterpene zu dem Katalysator im Schlenkrohr getropft und leicht erwärmt. Erneut ließen sich keine Metatheseprozesse beobachten. Darüber hinaus erwies sich auch die Kreuzmetathese zwischen 1-Hexen und den Monoterpenen Limonen und Myrcen unter lösungsmittelfreien Bedingungen als nicht erfolgreich. Die reaktiven homogenen Katalysatoren sind also nicht in der Lage die Monoterpene zielführend zu metathetisieren. Die Substrate gehen unverändert aus der Reaktion hervor.

### 3.2.4 Ergebnisse mit Wolframhexachlorid

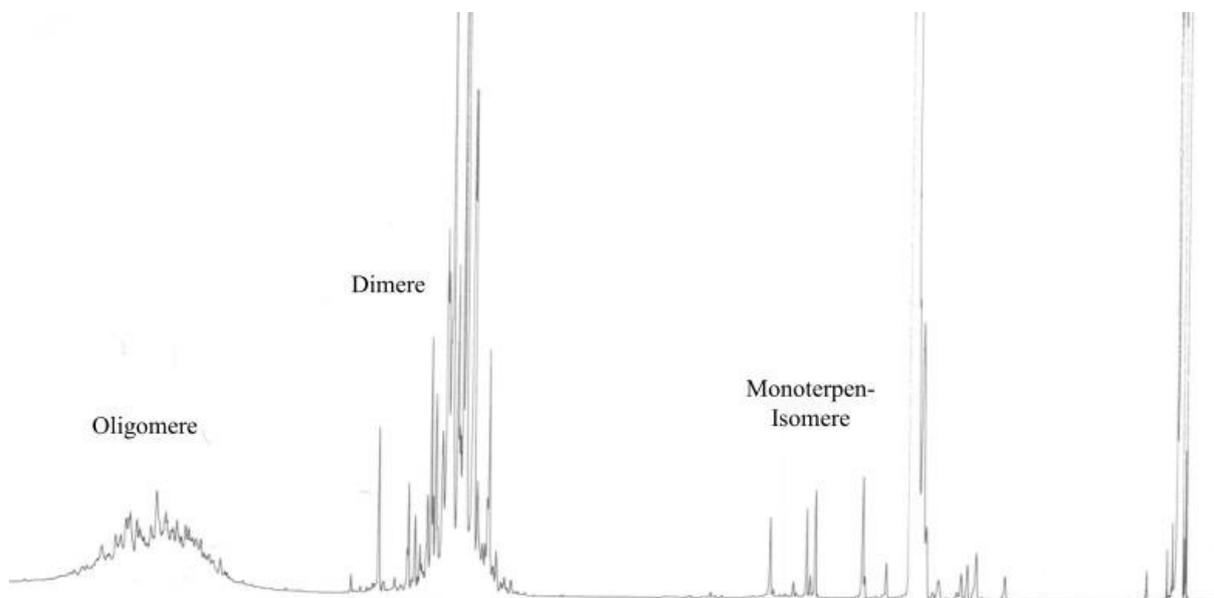
Ein metatheseaktives Carben lässt sich auch mit  $WCl_6$  erhalten.<sup>[47,48,49]</sup> Zusätzlich kann dieser Katalysator auch noch mit einem Cokatalysator versetzt werden. Als Cokatalysatoren werden Zinnalkyle oder andere metallorganische Reagenzien verwendet.<sup>[50,51]</sup> Sie bewirken die Bildung eines Carbens, und damit eine reaktive Vorstufe, welche zu einem schnelleren Start

der Metathese und auch zu einer selektiveren Reaktion führen können. In Schema 3.18 ist schematisch dargestellt, wie mit Tetramethylzinn und  $\text{WCl}_6$  das Wolframcarben gebildet wird.<sup>[15]</sup>



**Schema 3.18:** Bildung eines Wolframcarbenes mit Hilfe von Tetramethylzinn.<sup>[15]</sup>

Es wurde daher untersucht, ob sich durch Einsatz von  $\text{WCl}_6$  die Terpene Limonen und Myrcen in einer Selbstmetathese zur Reaktion bringen lassen. Die Umsetzungen lieferten jedoch ausschließlich Isomere des Monoterpens (Monomere), Dimere und Oligomere, die aus säurekatalysierten Reaktionen hervorgehen (Abbildung 3.4). Metatheseprodukte konnten nicht beobachtet werden. Auch der Einsatz von verschiedenen Cokatalysatoren wie  $\text{SnBu}_4$ <sup>[15,52,53]</sup>,  $\text{EtAlCl}_2$ <sup>[52,54,55,56]</sup>,  $\text{BuLi}$ <sup>[52,57,58]</sup> oder  $\text{LAH}$ <sup>[59,60]</sup> führte zu keiner Änderung in der Produktmischung. Eine Metathesereaktion konnte nicht beobachtet werden.



**Abbildung 3.4:** Gaschromatogramm nach der Reaktion von Limonen an  $\text{WCl}_6$ .

### 3.3 Heterogene Olefinmetathese-Katalysatoren

#### 3.3.1 Generelle Trends der Aktivität und Selektivität heterogener W- und Re-Katalysatoren

Wie bereits erwähnt, überwiegt in der industriellen Anwendung der Olefinmetathese die heterogen katalysierte gegenüber der homogenen Reaktionsführung, welche im Labormaßstab bevorzugt genutzt wird.<sup>[17]</sup> Gängige Katalysatorsysteme bestehen aus Metallhalogeniden ( $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$ ), Metalloxiden ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{WO}_3$ ) oder Metallkomplexen ( $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{M}(=\text{O})(\text{acetylacetonat})_2$ ), die mit einem Cokatalysator z.B. einem Alkylierungsmittel aktiviert worden sind.<sup>[61,62]</sup> Als Cokatalysatoren finden zumeist  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{R}_4\text{Sn}$  oder Diazoalkane ( $\text{N}_2=\text{CR}_2$ ) Anwendung. Zusätzlich können Ether, Nitrile oder Alkohole eingesetzt werden, welche die Rolle der Cokatalysatoren übernehmen.<sup>[63,64]</sup>

Bevorzugte heterogene Metathesekatalysatoren sind jedoch die so genannten Trägerkatalysatoren. Hierbei handelt es sich um ein im Allgemeinen katalytisch inaktives Trägermaterial, auf dem das katalytisch aktive Material aufgebracht ist. Diese Oberflächenvergrößerung bedingt eine Aktivitätserhöhung und damit einhergehend eine bessere Nutzung der zumeist teuren Katalysatorkomponenten. Darüber hinaus weisen diese Trägerkatalysatoren eine hohe mechanische und thermische Stabilität auf. Die gängigsten Trägermaterialien bestehen aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ).<sup>[62]</sup>

Einen Sonderfall stellen heterogenisierte Homogenkatalysatoren dar. Hier werden z.B. homogene Metathesekatalysatoren auf festen Trägern immobilisiert. Dies vereint die Vorzüge der homogenen Katalysatoren wie hohe Selektivität mit den Vorteilen der heterogenen Katalysatoren wie z.B. die leichte Abtrennbarkeit.<sup>[65,66]</sup>

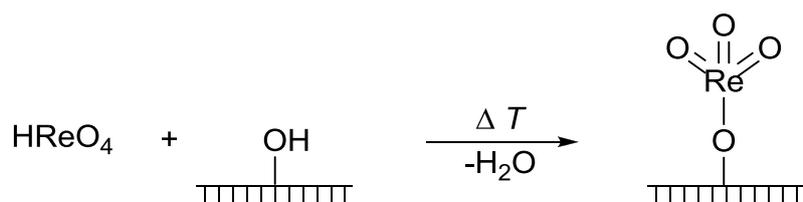
#### Geträgerte Wolfram-Katalysatoren

Es gibt eine Vielzahl an Wolfram-basierten Metathesekatalysatoren. So konnten die Reaktionsabläufe an diesen Katalysatoren bisher eingehend in vielen Studien untersucht werden.<sup>[62]</sup> Am meisten verbreitet für die Propenmetathese ist ein geträgerter  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysator.<sup>[67,68]</sup> Zwar benötigt ein  $\text{SiO}_2$ -geträgerter Katalysator für die Reaktion hohe Temperaturen, dafür ist er aber im hohem Maße selektiv und weniger anfällig für

Katalysatorgifte oder Verkokung wie z.B. ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger.<sup>[69]</sup> Letztere weisen bereits bei niedrigeren Temperaturen eine hohe Aktivität auf, ihre Effizienz ist jedoch schlechter als der eines  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysator.<sup>[70]</sup> W-Katalysatoren eignen sich für die Metathese von internalen und zyklischen Olefinen, für terminale Olefine hingegen existieren vergleichsweise wenige W-Katalysatoren.<sup>[62]</sup> Der höchste Umsatz für die Metathese konnte mit einem Alumosilikatträger beobachtet werden. Allerdings ist in diesem Fall die Selektivität geringer, da an diesem Katalysator eine Doppelbindungs-Shift-Reaktion, gefolgt von der Kreuzmetathese, abläuft.<sup>[71,72]</sup>

### Geträgerte Rhenium-Katalysatoren

Für die Propenmetathese bei Raumtemperatur ist ein geträgerter  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator sehr effektiv.<sup>[73,74]</sup> Darüber hinaus toleriert dieser auch funktionelle Gruppen im Substrat.<sup>[75]</sup> Allerdings hängt seine Aktivität stark vom Re-Gehalt ab.<sup>[62]</sup> Während er bei einer geringen Beladung kaum aktiv ist, steigt seine Aktivität bis zu einer Beladung von 15 % exponentiell an.<sup>[62]</sup> Neben Zinnalkylen<sup>[76,77]</sup> als Cokatalysator kann auch hier der Einsatz eines gemischten Trägers wie Alumosilikat ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) die Aktivität erheblich steigern.<sup>[78,94]</sup> Die Re-Katalysatoren können mehrfach durch thermische Behandlung regeneriert werden, ohne dass ein Aktivitätsverlust bemerkbar wird.<sup>[79,87]</sup>

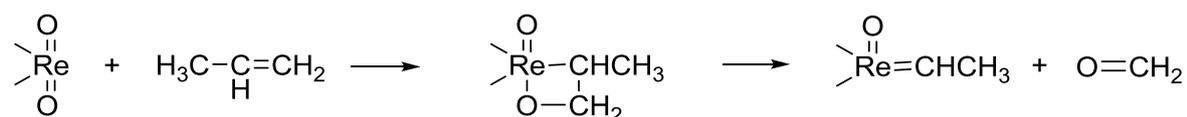


**Schema 3.19:** Allgemeine Darstellung eines Rheniumkatalysators durch Kalzinieren einer wässrigen  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ -Lösung auf ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial.

Die katalytisch aktive Oberfläche der Metathesekatalysatoren konnte unter anderem durch RAMAN- und IR-Spektroskopie recht genau bestimmt werden (Schema 3.19).<sup>[62]</sup> So reagieren bei einer geringen Re-Beladung primär die basischen Oberflächen-Hydroxygruppen des Aluminiumoxids mit den  $\text{ReO}_4^-$ -Ionen. Erst bei einer höheren Beladung an  $\text{ReO}_4^-$ -Ionen bilden sich auch Bindungen zu den neutralen und stärker aziden OH-Gruppen. Mittels RAMAN-Spektroskopie konnten drei terminale  $\text{Re}=\text{O}$  Bindungen und eine verbrückende

Al-O-Re-Bindung detektiert werden.<sup>[80,81]</sup> Bei einer höheren Beladung an  $\text{ReO}_4^-$ -Ionen konnten teilweise sogar Re–O–Re-Bindungen beobachtet werden.<sup>[62]</sup>

Genauere Aussagen über Reaktionsabläufe an heterogenen Katalysatoren sind häufig schwer zu treffen, da nur in seltenen Fällen geeignete analytische Methoden (z.B. in-situ-IR-Spektroskopie) zur Verfügung stehen oder angewendet werden können. Deswegen werden homogene Modellkomplexe synthetisiert, die die Komplexstruktur am Trägermaterial nachbilden sollen.<sup>[82]</sup> Auf diesen Weg lässt sich in Einzelfällen ein plausibles Bild der Abläufe auf molekularer Ebene zeichnen, allgemein gültige Aussagen lassen sich jedoch auch so nicht treffen. Für die Bildung des Carbenliganden als aktive Spezies im Katalysator konnte u.a. von Danilyuk der in Schema 3.20 gezeigte Mechanismus postuliert werden. Durch eine [2+2]-Cycloaddition eines Olefins an eine Re–O-Doppelbindung und der anschließenden [2+2]-Cycloreversion kann dann ein metatheseaktives Re-Metallcarben erhalten werden.<sup>[83]</sup>

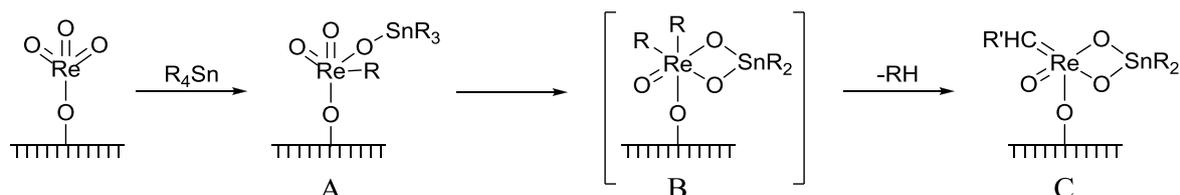


**Schema 3.20:** Generierung der katalytisch aktiven Spezies.<sup>[83]</sup>

Zwar ist W deutlich weniger aktiv als Mo oder Re<sup>[62]</sup>, aber dafür weisen die Wolframkatalysatoren eine hohe Resistenz gegenüber Katalysatorgiften auf<sup>[84]</sup>, so dass dieses Metall häufig Anwendung in industriellen Prozessen findet.<sup>[62]</sup> Zu den Katalysatorgiften zählen Protonen- und Elektronendonoren-Reagenzien sowie Sauerstoff, welche in hohen Konzentrationen die aktiven Zentren blockieren oder oxidieren und damit den Katalysator desaktivieren.<sup>[85,86]</sup> Um eine Desaktivierung zu verhindern, müssen deswegen gereinigte Olefine eingesetzt und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gehandhabt werden. Darüber hinaus führen funktionalisierte Olefine mit Hydroxy-, Aldehyd- oder Carbonylsubstituenten zu einer Desaktivierung und konnten daher bislang nur vereinzelt mit modifizierten heterogenen Katalysatoren, z.B. mit einem  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit  $\text{SnMe}_4$ -Cokatalysator metathetisiert werden.<sup>[87]</sup>

Die eingesetzten Tetraalkylzinn-Cokatalysatoren dienen der Bildung einer Metallcarben-Spezies als Startgruppe, so dass zusätzlich zur Aktivitätssteigerung und Akzeptanz von funktionalisierten Olefinen eine Unterdrückung der Olefin-Dimerisierung und -Polymerisationen an den katalytischen Zentren auftreten kann. Wird ein heterogener

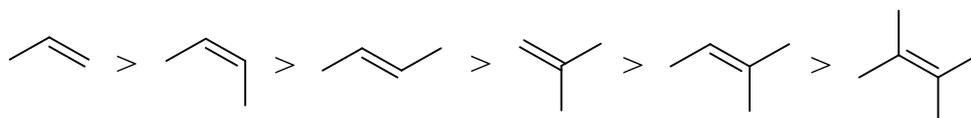
Katalysator durch Zugabe eines Alkylzinn modifiziert, so bildet sich ein metallorganisches Intermediat, welches zu selektiveren Metathesereaktionen geeignet ist und darüber hinaus eine fünf- bis zehnfach höhere Aktivität besitzt.<sup>[62]</sup> Nach Zugabe von  $\text{SnMe}_4$  (2 Äquiv. bezogen auf den Re-Anteil) zum Re-Katalysator vor der eigentlichen Metathesereaktion bildet sich durch eine einfache Alkylierung ein Organorhenium-Intermediat (A in Schema 3.21). Durch eine doppelte Alkylierung gefolgt von einer  $\alpha$ -H-Abspaltung wird dann eine Rhenium-Alkylden-Spezies (C in Schema 3.21) gebildet.<sup>[87]</sup>



**Schema 3.21:** Modifikation der katalytischen Spezies bei heterogenen Re-Metathesekatalysatoren.<sup>[87]</sup>

### Olefinaktivität

Die Olefine selbst unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktivität ähnlich wie bei den homogenen Katalysatorsystemen anhand ihrer Alkyldengruppenanzahl. Prinzipiell nimmt mit steigender Anzahl der Substituenten am Olefin die Reaktivität in der Metathese ab. Dementsprechend sind terminale Olefine für die Metathesereaktion viel einfacher zugänglich als interne Olefine, wodurch sich die in Abbildung 3.5 dargestellte reaktive Reihe ergibt. Aber auch Diolefine und konjugierte Olefine sind für die Metathese problematische Substrate, wenn nicht sogar gänzlich inaktiv.<sup>[62]</sup>



**Abbildung 3.5:** Reaktivitätsunterschiede von verschiedenen Olefinen bei Metathesereaktionen.

Demzufolge kann man annehmen, dass Myrcen und Ocimen mit ihren terminalen Olefinen leichter für eine Reaktion zugänglich sind als zum Beispiel das Limonen oder das Terpinolen mit ihren internen Doppelbindungen, dennoch besteht auf Grund der konjugierten Doppelbindungen eine chemische Herausforderung für eine erfolgreiche heterogenkatalysierte Metathese.

### 3.3.2 Herstellung der heterogenen W- und Re- Metathesekatalysatoren

Aufgrund seiner Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen wird in industriellen Prozessen oft ein Katalysator aus Wolframsalzen auf  $\text{SiO}_2$  verwendet<sup>[62,84]</sup>, weshalb dieser Katalysator neben den aktiveren heterogenen Rhenium-Metathesekatalysatoren<sup>[62]</sup> in dieser Arbeit untersucht werden soll. Dafür wurden verschiedene geträgerte W- und Re-Katalysatoren hergestellt und auf ihre Metatheseigenschaften untersucht.

Da die Brønstedt-Säure-Zentren eines heterogenen Katalysators Einfluss auf die Reaktivität und auch auf die Selektivität einer Reaktion nehmen, ist eine Untersuchung verschiedener Trägermaterialien sinnvoll.<sup>[68]</sup> Während in Kombination mit Re-Salzen  $\gamma$ -Aluminiumoxid erfolgreich in der Metathese eingesetzt wurde<sup>[62]</sup> hat sich in Kombination mit W-Salzen ein Siliciumdioxidträger etabliert. Ferner ist bekannt, dass ein Alumosilikatträger in Kombination mit W-Salzen zu höheren Umsätzen führt<sup>[71,72]</sup> und in Kombination mit Re-Salzen eine erhöhte Reaktivität besitzt.<sup>[94]</sup> Daher wurden neben den häufig verwendeten Trägermaterialien Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[88,89]</sup> und Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ )<sup>[90,91]</sup> auch verschiedene Alumosilikate ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )<sup>[92,93]</sup> sowie die weniger verbreiteten Oxide Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ )<sup>[93]</sup> und Nioboxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) hinsichtlich ihres Einflusses auf Aktivität und Selektivität getestet. Als Vorstufe zur Bildung des katalytisch aktiven Wolfram-Metathesekatalysators wurde Ammoniumwolframat ( $\text{H}_4\text{ON}_1\text{O}_4\text{W}_{12}$ ) eingesetzt, für die Rheniumkatalysatoren das Ammoniumperrhenat ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ). In Tabelle 3.2 sind alle hergestellten und getesteten Metathesekatalysatoren aufgelistet.

**Tabelle 3.2:** Prozentuelle Beladung der unterschiedlichen Trägermaterialien mit dem jeweiligen Metall.

Trägermaterial	1 %	5 %	7 %	10%	14%
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Re	Re	Re	Re & W	Re
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (13 %)	Re	Re	Re	Re & W	Re
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (25 %)	Re	Re	Re	Re	Re
$\text{SiO}_2$			Re	W	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$				Re	
$\text{V}_2\text{O}_5$				W	
$\text{TiO}_2$				W	

In der Tabelle sind u.a. zwei verschiedene kommerziell erhältliche Alumosilikate ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (13 %) bzw. (25 %)) als Trägermaterial aufgeführt. Sie unterscheiden sich in Ihrem Verhältnis von Aluminiumoxid zum Siliciumdioxid. Bei Alumosilikaten handelt es sich um amorphe Produkte aus der gleichzeitigen Fällung von Wasserglas mit Aluminiumoxid. Der Wert in

Klammern gibt den Anteil an, zu dem sich Aluminiumoxid im Alumosilikat befindet. Da das Alumosilikat eine im Vergleich zum Aluminiumoxid 10- bis 100-fach höhere Reaktivität für die Propenmetathese bei 50 °C aufweist,<sup>[94]</sup> wurden diese beiden Trägermaterial zusätzlich untersucht.

Die Katalysatoren wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Dazu wurde das Trägermaterial zusammen mit dem imprägnierten Metallsalz im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von 550 °C kalziniert. Es gibt verschiedene Arten des Imprägnierens, so zum einen eine wässrige Imprägnierung mit Lösungsmittelüberschuss, und das „incipient-wetness“-Verfahren. Bei Letzterem wird vorab bestimmt, wie viel Lösungsmittel benötigt wird um die Poren zu füllen, ohne dass sich eine separate wässrige Phase bildet. Anschließend wird das Metallsalz in exakt dieser Menge Lösungsmittel aufgelöst, damit ein Eintragen in die reaktiveren Poren gewährleistet ist. Bei der Imprägnierung mit Lösungsmittelüberschuss befinden sich auch Metallzentren an der weniger reaktiven äußeren Oberfläche, was einen Reaktivitätsabfall zur Folge haben kann. Aus diesem Grunde wurden die Katalysatoren mit dem „incipient-wetness“-Verfahren hergestellt. Dazu wurde das Metallsalz in der zuvor bestimmten Menge Wasser gelöst und anschließend unter Rühren das Trägermaterial hinzugegeben. Nach Entfernen des Wassers unter vermindertem Druck verblieb das Salz ausschließlich in den Poren des Trägermaterials und konnte dort kalziniert werden. Der Metallsalz wurde im Fall von Wolfram mit 10 Gew.-% W, in dem für Rhenium zwischen 1 und 14 Gew.-% Re auf dem Träger aufgetragen und dort kalziniert.

### **Analyse der Trägermaterialien und Katalysatoren**

Vor dem Einsatz in der Katalyse wurden sowohl die Träger, als auch die hergestellten heterogenen Katalysatoren analysiert. Dazu wurden sowohl die Trägermaterialien, als auch die Katalysatoren mittels BET-Oberflächenbestimmung untersucht und der Gehalt an Al-, Re- und W-Ionen durch ICP-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse der ICP-Messung in Tabelle 3.4 zeigen, ob die theoretische Beladung des metatheseaktiven Metalls mit dem tatsächlichen Anteil übereinstimmt. Diese Messung beweist, dass das aufgetragene Metall auch tatsächlich in der gewünschten Menge auf dem Träger vorhanden ist.

Die BET-Messung hingegen zeigt an, ob sich die BET-Oberfläche durch die Beladung mit dem Metall verändert hat. Aus Tabelle 3.4 ist ersichtlich, dass die BET-Oberfläche bei den

Katalysatoren im Vergleich zu den Trägermaterialien (Tabelle 3.3) kleiner ist, und dass sich mit steigendem Metallgehalt die BET-Oberfläche weiter verringert. Daraus lässt sich schließen, dass das Metall tatsächlich in den Poren und nicht an der weniger reaktiven Oberfläche kalziniert wurde.

**Tabelle 3.3:** Die zur Herstellung der Heterogenen Katalysatoren verwendeten Trägermaterialien mit dem durch ICP bestimmten Gehalt an Al und ihre jeweilige BET-Oberfläche (\*=Angaben vom Hersteller).

Katalysator	ICP (Al) in mg/g	BET in m <sup>2</sup> /g
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		181.03±0.65
SiO <sub>2</sub>		550.85±1.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (13 %)	134*	326±1.18*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (25 %)	242*	458±1.65*

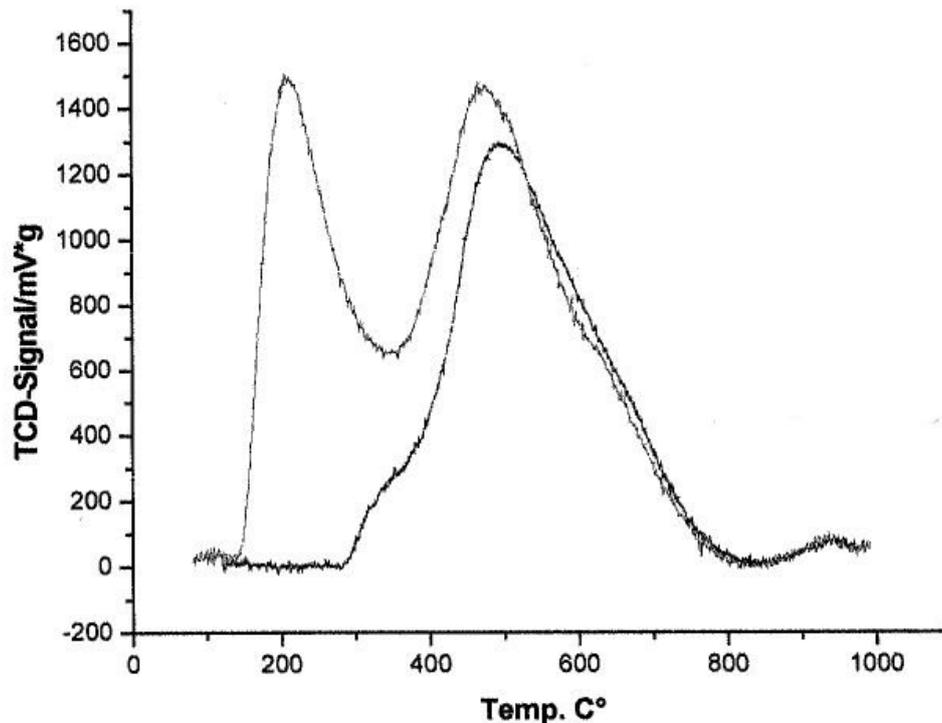
**Tabelle 3.4:** Prozentuelle Anteile an Al-, Si-, Re- und W-Ionen sowie die BET-Oberfläche der unterschiedlichen Katalysatoren.

Katalysator	theor. M- Beladung	ICP (Al) in mg/g	ICP (Si) in mg/g	ICP (Re) in mg/g	ICP (W) in mg/g	BET in m <sup>2</sup> /g
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 %	550	0	63.8	0	149.48±0.56
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 %	492	0	130.8	0	124.96±0.55
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (25 %)	7 %	110.9	232.9	64.8	0	434.47±1.13
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (25 %)	14 %	101.8	213.9	157.6	0	403.72±0.86
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (13 %)	7 %	62.5	268.3	63.7	0	268.61±1.33
WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (13 %)	10 %	60.2	256.3	0	85.6	264.17±1.01

Vor der Kombination mit einem Metallsalz wurden die Brønstedt-Säure-Zentren der Trägermaterialien untersucht. Dazu wurden sie ohne Metallbeladung im Sauerstoffstrom für 3 h thermisch bei 550 °C behandelt. Anschließend wurde zur Analyse der Brønstedt-Säure-Zentren eine temperaturprogrammierte-Desorption (TPD) durchgeführt. Sie zeigt anhand der Adsorption von Ammoniak und der anschließenden Desorption bei steigender Temperatur, ob aktive Säurezentren an der Trägeroberfläche vorhanden sind.

Abbildung 3.6 zeigt eine TPD-Messung an einem Alumosilikat mit 25 % Aluminium [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (25 %)], der vorab thermisch im Hochvakuum bei 300 °C behandelt wurde. Die untere Kurve zeigt die Signale am Detektor, ohne dass der Träger mit Ammoniak beladen wurde. Dabei fällt auf, dass ab 300 °C ein breites Signal, das erst bei 800 °C endet, detektiert wird. Ein Signal bei diesen Temperaturen gibt Auskunft über die Chemisorption an diesem Träger. Dementsprechend sind am Trägermaterial Spuren von Wasser chemisorbiert. Dies

deckt sich mit der Beobachtung, dass bei der thermischen Behandlung des Trägers im Kalzinierofen eine Flüssigkeit am Glasrand kondensiert.

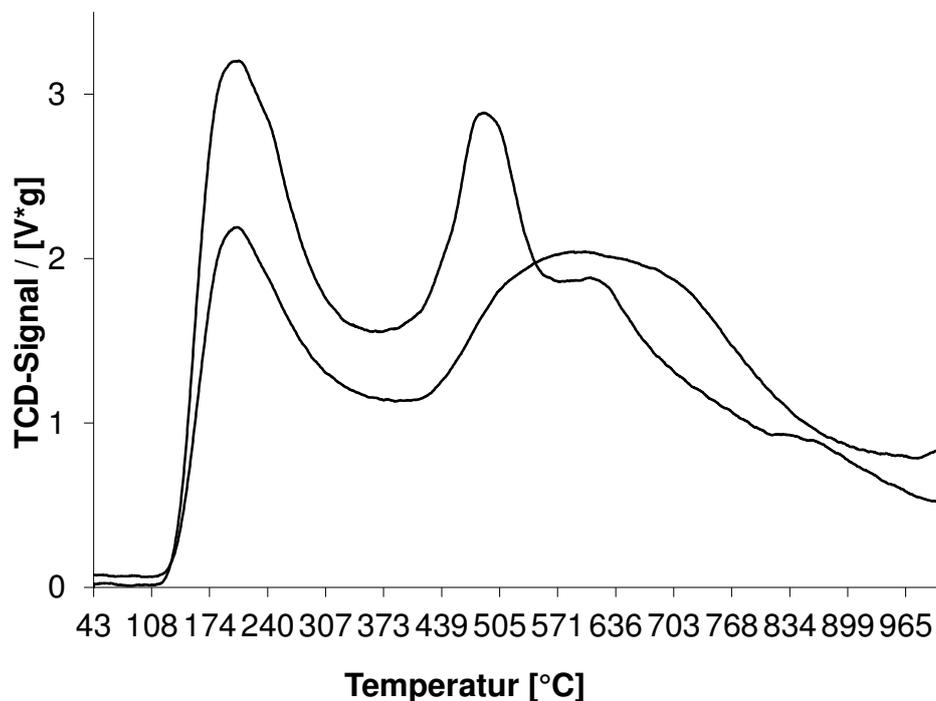


**Abbildung 3.6:** TPD-Messung des Alumosilikats mit Ammoniakbeladung (obere Kurve) und ohne (untere Kurve).

Die obere Kurve zeigt die Signale des Detektors nach der Beladung des gleichen Trägermaterials mit Ammoniak. Hierbei entstehen zwei Signale. Das rechte Signal bei ca. 500 °C zeigt wieder an, wie stark Wasser und Ammoniak am Träger chemisorbiert sind. Das linke Signal bei ca. 200 °C dagegen zeigt an, wie stark das Ammoniak an den Brønstedt-Säure-Zentren physisorbiert. Demnach weisen die Brønstedt-Säure-Zentren eine moderate Acidität auf.

In Abbildung 3.7 ist die TPD-Messung des Trägermaterials Alumosilikats mit 25 % Aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (25 %), obere Kurve) sowie die des Katalysators aus dem gleichen Trägermaterial mit 14 % Re beladen (14 % Re auf  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (25 %), untere Kurve) gezeigt. Dabei fällt auf, dass sich die Physisorption sowohl am Träger als auch am Katalysator kaum unterscheidet. Bei 200 °C desorbiert Ammoniak. Im Bereich der Chemisorption hingegen unterscheiden sich Trägermaterial und Katalysator erheblich. Während am Trägermaterial ein

klares Signal bei ca. 500 °C und ein schwächeres bei ca. 600 °C detektiert werden, beginnt für den Katalysator ein breites Signal bei 450 °C und reicht bis ca. 900 °C. Dies ist ein eindeutiges Signal für die Veränderung der Brønstedt-Säure-Zentren nach der Kalzinierung des Metalls auf den Träger. Aus der Messung am Trägermaterial lässt sich erkennen, dass zwei Sorten an Brønstedt-Säure-Zentren vorliegen, nämlich zum einen die des  $\text{SiO}_2$  und zum anderen die des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Am Katalysator ist diese Differenzierung jedoch nicht mehr möglich. Entweder überlagern sich durch die Kalzinierung mit  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  die Signale für die unterschiedlichen Brønstedt-Säure-Zentren oder alle bisherigen Brønstedt-Säure-Zentren werden nun von  $\text{ReO}_4^-$ -Ionen substituiert.



**Abbildung 3.7:** TPD-Messung des Alumosilikats ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (25 %), obere Kurve) und des Katalysators (14 % Re auf  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (25 %), untere Kurve).

Die Analyse der Trägermaterialien und der Katalysatoren zeigt also, dass die Metalle auf den Trägern in der gewünschten Konzentration aufgetragen und dort auch kalziniert wurden. Ferner zeigen die Analysen, dass nach der Herstellung der Katalysatoren diese zur Vermeidung einer Wasseradsorption und einer damit einhergehenden Desaktivierung unter Schutzgas gehandhabt werden müssen.

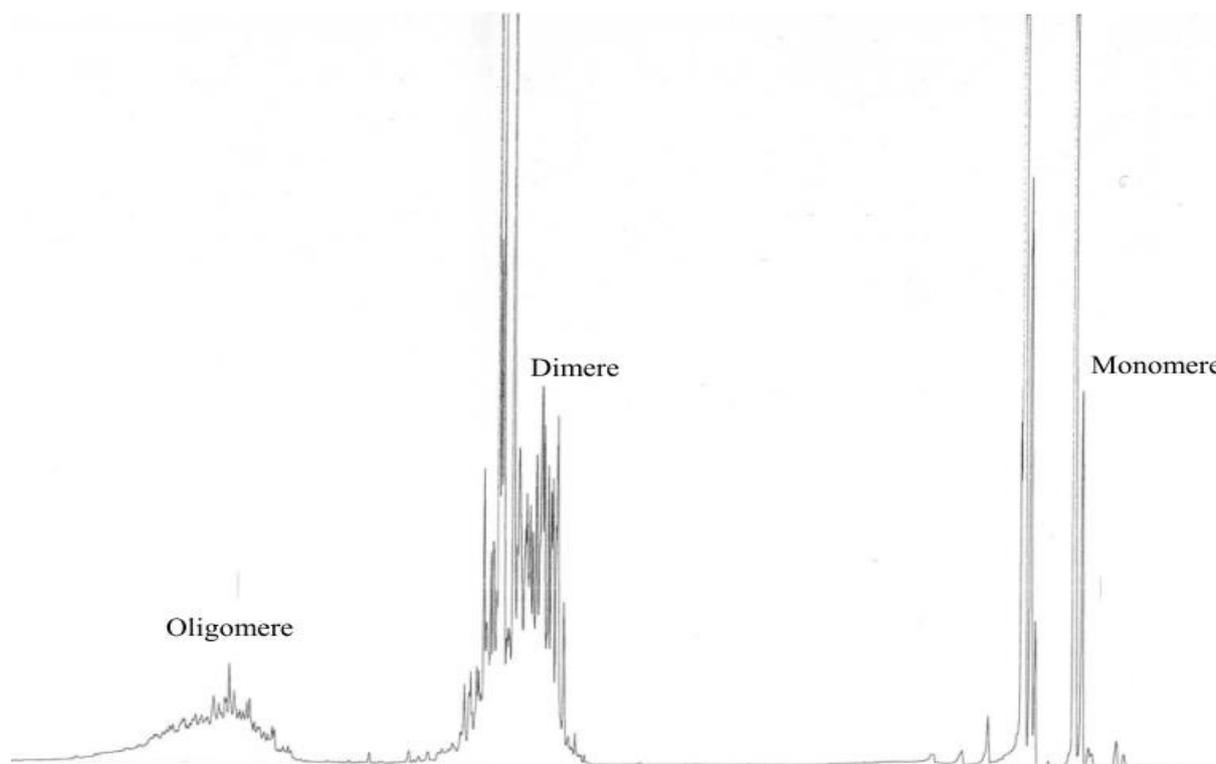
### 3.3.3 Ergebnisse der Metathese an heterogenen Katalysatoren

#### Metathese von Monoterpenen an heterogenen Wolframkatalysatoren

Zuerst wurden die Wolframkatalysatoren getestet, da diese, wie bereits erwähnt, unempfindlicher gegen Verunreinigungen sind. Um die Metatheseaktivität der hergestellten heterogenen Katalysatoren zu überprüfen, wurden diese zunächst in der Metathese von 1-Hexen zu 5-Decen getestet. Dazu wurde der Katalysator mit  $\text{CDCl}_3$  aufgeschlämmt und mittels einer Spritze 1-Hexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h bei RT gerührt. In diesen Testreaktionen stellte sich heraus, dass fast alle Trägermaterialien in Kombination mit einem Wolframsalz das 1-Hexen umsetzen, lediglich das Katalysatorsystem  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  erwies sich interessanterweise unter den gewählten Reaktionsbedingungen als unreaktiv.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen zufolge wurde in diesem Fall das Substrat bei den Temperaturen der Testreaktionen nicht umgesetzt und vollständig zurück erhalten. Mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte in einer zu geringen Temperatur liegen, denn erst bei Temperaturen um  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sind diese Katalysatoren am reaktivsten.<sup>[62]</sup> Alle anderen Katalysatoren führten zu einem Produktgemisch aus Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen und Undecen. Zusätzlich zu dieser homologen Reihe konnten außerdem jeweils isomere Verbindungen identifiziert werden. Anhand der GC-MS-Auswertung lässt sich jedoch nicht sagen, an welcher Position sich die Doppelbindung befindet. Lediglich über das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann festgestellt werden, dass es sich bei den Doppelbindungen u.a. um terminale Bindungen handelt. Aufgrund der Flüchtigkeit des Substrats und einiger Produkte lassen sich keine exakten Aussagen über die Produktzusammensetzung machen, Nonen und Decen bilden mit ca. 50 % jedoch die Hauptprodukte.

Nach Bestätigung der Metatheseaktivität der hergestellten Katalysatoren wurden diese in der Metathese der Monoterpene Myrcen als offenkettiges Substrat und Limonen als monozyklisches Substrat untersucht. Die Katalysatoren wurden in einem Verhältnis von 3 mol-% Wolfram bezogen auf das Substrat eingesetzt. Mit den Katalysatoren  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  sowie  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  wurden die Terpensubstrate nicht umgesetzt und gingen unverändert aus der Reaktion hervor. Der Katalysator  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  war nur bedingt in der Lage, das acyclische Monoterpen Myrcen umzusetzen, denn es entstanden nur wenig Dimere (16 %) und Oligomere (7 %). Vom Substrat wurden 47 % zurückerhalten und 30 % des Substrates wurden isomerisiert. Das monozyklische Terpen Limonen konnte gar nicht umgesetzt werden. Ferner wurde ein Katalysator mit einem Mischoxidträger in der Metathese getestet. Dazu wurde  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (13 %) sowohl für die Reaktion von 1-Hexen, als auch

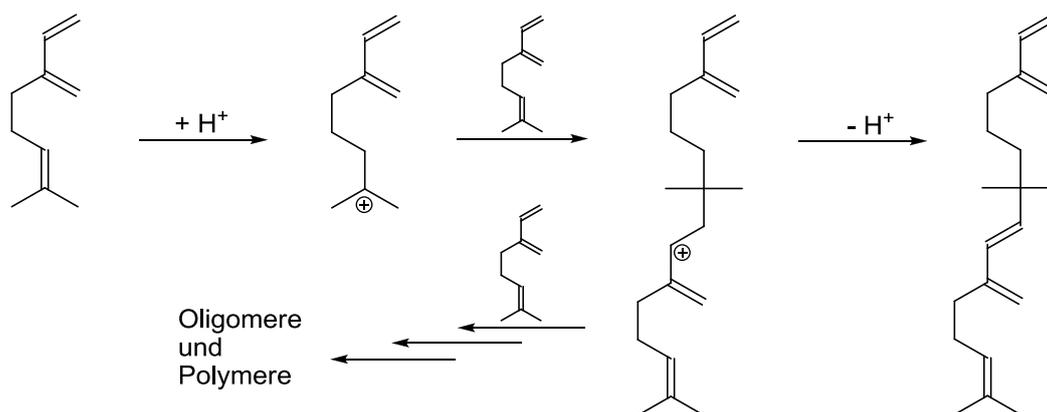
für die Reaktion von Myrcen. Gaschromatographisch ließ sich zeigen, dass das Substrat Myrcen zwar noch oligomerisiert (26 %), dafür jedoch kaum isomerisiert. Es entstehen im wesentlichen Dimere (62 %), und ca. 12 % des Substrats werden nicht umgesetzt (Abbildung 3.8). Für Limonen hingegen eignet sich der Katalysator kaum, denn es bilden sich nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden nur sehr wenig Dimere (4 %). Den Gaschromatogrammen zufolge sind große Mengen Substrat (73 %) und Isomere (23 %) vorhanden.



**Abbildung 3.8:** Gaschromatogramm nach der Reaktion von Myrcen mit  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (13 %).

Die Dimere des Myrcens aus der Reaktion mit  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (13 %) konnten mittels GC-MS mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 272.5 als Moleküle der Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  identifiziert werden. Hierbei handelt es sich eindeutig um Dimere des eingesetzten Monoterpens ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), die nicht durch Metathese gebildet wurden. Sie konnten durch aufwendige Destillationen von den Oligomeren abgetrennt werden. Zudem konnten in einer weiteren Destillation das Substrat zusammen mit den  $\text{C}_{10}$ -Isomeren von den Dimeren abgetrennt werden. Eine Trennung der isomeren Dimere von einander ist jedoch nicht möglich, sie verbleiben als eine gelbliche, hochviskose Flüssigkeit, vergleichbar der Konsistenz von Honig. Bei den Isomeren handelt es sich um Produkte von Doppelbindungs-Shift- und H-Shift-Reaktionen sowie um Protonierungs- und Deprotonierungsprodukte.

Man erkennt also, dass sich die Trägermaterialien Aluminiumoxid und Alumosilikat zur Umsetzung der Terpene eignen, allerdings entstehen keine Metatheseprodukte, sondern Dimere, Oligomere und Isomere. Darüber hinaus lassen sich mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der Produkte auch Arene nachweisen. Eine Beteiligung des Wolframs an diesen Vorgängen kann bisher jedoch nicht bestätigt werden, weswegen diese Parallelreaktionen auf Brønstedt-Säure-Zentren der Trägermaterialien zurück zu führen sind. Eine Erklärung für das Auftreten von Dimerisierung, Oligomerisierung und Polymerisierung wäre demzufolge die säurekatalytische Umsetzung der C=C-Doppelbindungen. In Schema 3.22 ist exemplarisch die Dimerisierung des Myrcens gezeigt. Das  $\text{H}^+$ -Ion steht stellvertretend für ein Brønstedt-Säure-Zentrum auf der Trägeroberfläche. Nach der Anlagerung eines Myrcenmoleküls am Brønstedt-Säure-Zentrum findet die säurekatalysierte Dimerisierung statt. Durch Abspalten des Produkts entstehen dann die beobachteten Dimere. Reagiert das Intermediat hingegen mit weiteren Myrcenmolekülen, entstehen Oligomere und sogar Polymere.



**Schema 3.22:** Möglicher Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Dimerisierung mit möglicher nachfolgender Oligomerisierung.

Nach den Beobachtungen an heterogenen Wolframkatalysatoren wurden im nächsten Schritt heterogene Rheniumkatalysatoren untersucht. Diese sind reaktiver und lassen sich z.B. durch Modifikation mit einem Cokatalysator für selektivere Metathesereaktionen einsetzen.

### Metathese von Monoterpenen an heterogenen Rheniumkatalysatoren

Die hergestellten Rheniumkatalysatoren wurden wie zuvor auch die Wolframkatalysatoren bei Raumtemperatur in der Metathese von 1-Hexen zu 5-Decen getestet. Dabei zeigt sich, dass alle Katalysatoren mit Ausnahme des  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Nb}_2\text{O}_5$  in der Lage sind 1-Hexen umzusetzen.

Aber wie bereits bei den Wolframkatalysatoren beobachtet wurde, treten auch hier Isomerisierungsvorgänge auf, so dass eine homologe Reihe mit jeweils isomeren Verbindungen von Penten bis Undecen beobachtet werden kann. Aufgrund der Flüchtigkeit des Substrats und einiger Produkte lassen sich auch für diese Katalysatoren keine exakten Aussagen über die Produktzusammensetzung machen, Nonen und Decen bilden jedoch wieder mit ca. 50 % die Hauptprodukte.

Die Reaktion mit den beiden Monoterpenen Myrcen und Limonen an Rheniumkatalysatoren führen zu vergleichbaren Ergebnissen wie mit denen an Wolframkatalysatoren. Die Produktgemische bestehen ausschließlich aus Monoterpenisomeren, Dimeren und Oligomeren, was auf ein Ausbleiben der Metathese hinweist. Die säurekatalysierte C-C-Bindungsknüpfung wird auch an diesen Katalysatoren bevorzugt.

Für die Umsetzung der Monoterpene hat sich gezeigt, dass ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger weniger aktiv ist als die beiden Alumosilikatträger. Ferner konnte beobachtet werden, dass der Alumosilikatträger auch in metallfreier Form nach der Aktivierung bereits katalytisch aktiv war, so dass man davon ausgehen muss, dass Brønstedt-Säure-katalysierte Prozesse im erheblichen Maße das Katalysatorverhalten beeinflussen. Ein  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Katalysator hingegen reagiert unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mit den Monoterpenen, und wurde daher für die nächsten Untersuchungen nicht weiter bedacht.

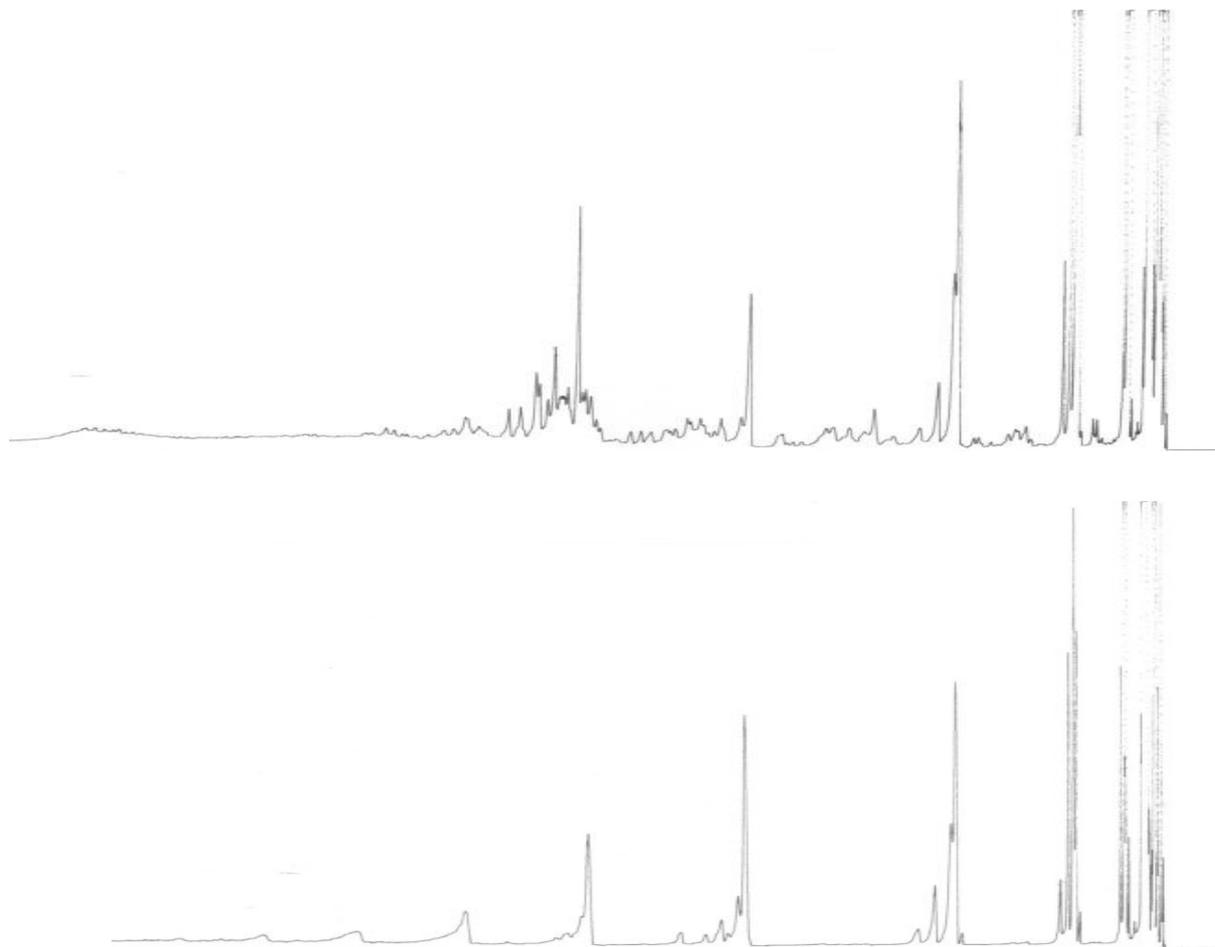
Um herauszufinden, ob und welchen Einfluss die Beladung des Trägers mit Rhenium hat, wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Rheniumgehalten zwischen 1 % und 14 % hergestellt und getestet. Alle Katalysatoren waren aktiv und führten bereits nach kurzer Zeit zu vollständigem Umsatz. Lediglich bei geringer Beladung konnte kein vollständiger Umsatz innerhalb von zwei Stunden erreicht werden. Mit einer Beladung über 10 % Re war es sogar möglich nach 10 Minuten Umsätze zwischen 80 und 100 % zu erreichen. Es wurden aber ausschließlich Dimere, Oligomere und Isomere in den bekannten Verhältnissen gebildet. Signifikante Anteile an Metatheseprodukten ließen sich nicht identifizieren.

Eine breite Variation der Reaktionsparameter wurde unternommen, um Metatheseprodukte zu erhalten und die Entstehung der Dimere, Isomere und Oligomere zu inhibieren. So wurde neben der oben erwähnten Erhöhung der Re-Beladung auf dem Träger sowohl die Reaktionsdauer als auch die Katalysatorkonzentration bezogen auf das Substrat sowie die Substratkonzentration im Lösungsmittel variiert. In keinem Fall konnten eindeutige Metatheseprodukte im Produktgemisch nachgewiesen werden.

Zur möglichen Inhibierung der unerwünschten Nebenreaktionen wurde auch untersucht, ob durch Verringerung der Reaktionstemperatur ein Einfluss auf die Metatheseaktivität der Katalysatoren genommen werden kann. Dazu wurden Katalysatoren mit 5 % und 7 % Re-Beladung in Dichlormethan bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Bei Temperaturen um  $-50\text{ °C}$  in einem Aceton/Trockeneis-Gemisch wurde jegliche Reaktivität an den heterogenen Katalysatoren inhibiert. Erst ab ca.  $-10\text{ °C}$  beginnt der Umsatz der Monoterpene, jedoch bilden sich auch hier keine Metatheseprodukte, sondern das bekannte Gemisch aus Isomeren, Dimeren und Oligomeren. Demzufolge kann auch eine niedrige Reaktionstemperatur nicht zu den erwünschten Metatheseprodukten führen.

#### **Modifikation des $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators mit $\text{SnMe}_4$ als Cokatalysator**

Zur Modifikation der Re-Katalysator wurden diese vor der eigentlichen Metathese mit  $\text{SnMe}_4$  (2 Äquiv. bezogen auf den Re-Anteil) versetzt und bei Raumtemperatur 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktivität dieses modifizierten Katalysators in der Metathese von 1-Hexen getestet. Hierbei lässt sich wie auch schon bei der Reaktion ohne Cokatalysator beobachten, dass sich eine homologe Reihe aus Penten bis Undecen bildet. Trotz Modifikation findet also eine Isomerisierungsreaktion sowohl vor als auch nach der Metathesereaktion statt. Allerdings wurde die Anzahl der entstandenen Produkte verringert, so dass auf eine geringere Isomerisierungsaktivität geschlossen werden kann. Das 5-Decen kann jedoch nicht selektiv dargestellt werden (Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9:** Gaschromatogramme nach der Reaktion von 1-Hexen an a)  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  (oben) und b)  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{SnMe}_4$ -Cokatalysator.

Für die Metathese von Monoterpenen lassen sich mit dem modifizierten Katalysator allerdings auch keine Veränderungen zugunsten der Metathese beobachten. Die Nebenreaktionen treten weiterhin zusammen mit Hydrierungs-, bzw. Dehydrierungsreaktionen auf und lassen sich nicht unterbinden.

Eine Metathese von Monoterpenen ist also mit den derzeit bekannten homogenen und heterogenen Katalysatoren nicht möglich. Die heterogenen Katalysatoren führen ausschließlich zur Isomerisierung und zur säurekatalysierten Dimerisierung bzw. Oligomerisierung. Eine Metathesereaktion von Limonen und Myrcen kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ausgeschlossen werden. Auch die reaktiveren homogenen Grubbs-, Hoveyda-Grubbs- und Schrock-Metathesekatalysatoren waren nicht in der Lage durch Metathese die untersuchten Monoterpene in Verbindungen mit höherer C-Zahl zu überführen.

## 3.4 Experimentelles

### 3.4.1 Allgemeine Anmerkungen

#### Arbeiten unter Schutzgas

Alle Experimente wurden mit Hilfe von Schlenk-, Kanülen- und Gloveboxtechniken in ausgeheizten Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden getrocknet, evakuiert und mit Argon begast. Luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden unter Argon in Schlenkgefäßen oder in einer Glovebox (Firma MBraun, Typ MB150B-G und Typ LABmaster sp) gelagert und umgefüllt. Als Inertgas wurde Argon 4.8 spektro der Firma Westfalen eingesetzt, das über einer Gasreinigungsanlage der Firma MBraun (MB 100<sub>HP</sub>) von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsresten befreit wurde.

#### Lösungsmittel

Lösungsmittel wurden wie unten angegeben gereinigt und absolutiert und vor Verwendung durch Karl-Fischer Titration (Metrohm KF756) überprüft. Es wurde nur Lösungsmittel mit einem Restwassergehalt  $\leq 15$  ppm eingesetzt.

Zum Trocknen der Lösungsmittel stand eine Lösungsmitteltrocknungsanlage zur Verfügung, in der Lösungsmittel wie folgt absolutiert wurden: Vordestillation unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer, 3 h entgasen mit Argon, Trocknung durch Wasserabsorption in zwei 70 cm langen Edelstahlsäulen, befüllt mit Aluminiumoxid, unter Argonüberdruck.

Dichlormethan            Lösungsmitteltrocknungsanlage

Pentan                    Lösungsmitteltrocknungsanlage

Chloroform [D<sub>1</sub>]        Trocknen über Molsieb und Entgasen durch ausfrieren unter Vakuum bei 40 K.

## Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben wurden die Chemikalien kommerziell erworben oder lagen im Arbeitskreis vor. Die Terpene und die homogenen Metathesekatalysatoren wurden vor dem Einsatz in der Reaktion mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Zusätzlich wurde die Reinheit der Terpene mittels Gaschromatographie überprüft. In Tabelle 3.5 sind alle verwendeten kommerziell erworbenen Chemikalien aufgelistet.

**Tabelle 3.5:** Verwendete, kommerziell erhältliche Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [in %]
Limonen	Sigma-Aldrich	>98
Myrcen	Sigma-Aldrich	>90
Ocimen	Fluka	>90
Terpinolen	Acros	>85
1-Hexen	Fluka	97
Grubbs-I-Katalysator	Sigma-Aldrich	Keine Angaben
Grubbs-II-Katalysator	Sigma-Aldrich	Keine Angaben
Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator	Sigma-Aldrich	Keine Angaben
Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator	Sigma-Aldrich	Keine Angaben
Schrock-Katalysator	ABCR	97
Wolframhexachlorid	ABCR	99,9
Ammoniumwolframat Pentahydrat	ABCR	99,999
Ammoniumperhenat	ABCR	99,9
Tetramethylzinn	Acros Organics	99
$\gamma$ -Alumina	ABCR	96
Alumosilikat (13 % Alox)	GRACE	Keine Angaben
Alumosilikat (25 % Alox)	GRACE	Keine Angaben
Nioboxid	H.C. Starci	Keine Angaben
Vanadiumpentoxid	Sigma-Aldrich	98+
Titandioxid	Degusta-Aeroxide	Keine Angaben

Die Terpene sowie das 1-Hexen wurden über  $\text{CaH}_2$  unter Rückfluss für eine Stunde getrocknet, und anschließend unter vermindertem Druck destilliert.<sup>[43]</sup> Nach dem Entgasen durch Ausfrieren unter Vakuum wurden sie in Schlenkgefäßen unter Argon bei  $-20\text{ °C}$  aufbewahrt. Die Grubbs- und Schrock-Katalysatoren sowie das Wolframhexachlorid wurden in eine Glovebox überführt und dort in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen.

## **3.4.2 Analytik**

### **Karl-Fischer-Titration**

Bestimmungen des Wassergehalts von Lösungsmitteln und Substraten wurden mit Hilfe eines coulometrischen Karl-Fischer-Titrators, Typ KF 756 der Firma Metrohm durchgeführt. Als Anodenlösung diente Hydranal<sup>®</sup>-Coulomat Oil, als Kathodenlösung Hydranal<sup>®</sup>-Coulomat GC, beide von der Firma Fluka.

### **Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker DPX-300-, einem Bruker AV 400- bzw. mit einem Bruker AV-600 Ultra Shield-Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden dabei in deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Die Spektren wurden über das Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. das <sup>13</sup>C-Signal des Lösungsmittels als interner Standard gegen Tetramethylsilan als externen Standard referenziert. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

### **Gaschromatographie (GC)**

Alle gaschromatographischen Analysen erfolgten mit einer IVA-OV1701-Säule (50 m, ID= 0.25 mm, DF= 0.25 µm) an einem Simens „Sichromat 1-4“-Gaschromatographen. Die Messparameter sind wie folgt definiert: Nach 20 Minuten bei 80 °C wird mit einer Heizrate von 8 °C/min auf 250 °C erwärmt. N<sub>2</sub> (1.0 bar) dient als Trägergas. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software EZ-Crome elite.

### **Massenspektrometrie (MS)**

Die Massenspektrometrie erfolgte mittels eines GC-MS-Kombigerät der Firma Varian. Der Gaschromatograph hat die Typenbezeichnung CP-3800. Zur Trennung wurde die in der Gaschromatographie verwendete IVA-OV1701 Säule mit den bekannten Parametern eingesetzt. Die Masse wurde mittels eines Quadrupol 1200L mit einem EI von 70 eV ermittelt und mit der Software Varian Work Station ausgewertet.

### **BET-Oberfläche**

Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte an einem ASAP 2000 der Firma Micromeritics. Zur Probenvorbereitung wurden die Proben für 2 h bei 300 °C im Hochvakuum vorbehandelt. Zur Bestimmung wurde ein 30 %iges N<sub>2</sub>/He-Gemisch verwendet. Zur Kondensation bzw. Adsorption des Gases an der Oberfläche wurde die Probe in flüssigen N<sub>2</sub> gehalten. Die Desorption erfolgte bei Raumtemperatur.

### **Ionenchromatographie (ICP)**

Die Bestimmung der Ionen, sowie ihr prozentueller Anteil an den heterogenen Katalysatoren erfolgte an einem Spectroflame D der Firma Spectro. Zur Probenvorbereitung wurden ca. 30 mg der Probe eingewogen und in einer Mischung aus 2 ml Schwefelsäure, 8 ml Flußsäure und 40 ml Wasser über einen Zeitraum von 3 Tagen gelöst.

### **Temperaturprogrammierte-Desorptionsmessung (TPD)**

Die Proben werden vor der Messung für 2 h bei 300 °C im Hochvakuum vorbehandelt.

Variante 1 (Vergleich Trägermaterial mit und ohne NH<sub>3</sub>-Strom):

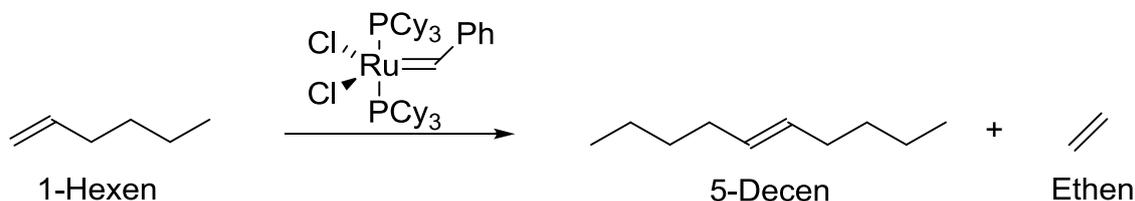
Die TPD-Messung erfolge an einem TPDRO 1100 Series der Firma Poretec. Die Probe wird mit Ammoniak (5 % in Argon, 20 ml/min), welches vorab zur Trocknung über Natronkalk (Gemisch aus CaO und NaOH) geleitet wird, und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor vermessen. Die Temperaturrampe beginnt bei 50 °C und steigt mit 20 °C/ min auf 1000 °C.

Variante 2 (Vergleich Trägermaterial mit korrespondierendem Katalysator):

Die TPD-Messung erfolge an einem TPDRO 1100 Series der Firma Poretec. Die Probe wird mit Ammoniak (3 % in Stickstoff, 20 ml/min), welches vorab zur Trocknung über Natronkalk (Gemisch aus CaO und NaOH) geleitet wird, und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor vermessen. Die Temperaturrampe beginnt bei 40 °C und steigt mit 10 °C/ min auf 1000 °C.

### 3.4.3 Reaktionen mit Grubbs-Katalysatoren

#### Homometathese von 1-Hexen mit einem Grubbs-I-Katalysator



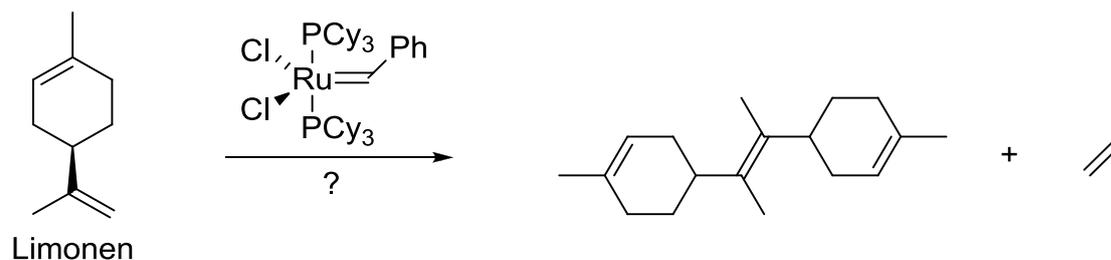
Die Metathese von 1-Hexen wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.<sup>[43,44]</sup>

In einem 25 mL Rundkolben mit Schlenkansatz wird der Grubbs-I-Katalysator (67,9 mg, 0.082 mmol) unter Rühren in 3.0 mL DCM gelöst. 1-Hexen (0.5 mL, 4.0 mmol) wird langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach Ausgasen und Anschließen einer Gas auffangapparatur wird die Lösung auf 50 °C erwärmt. Nach 8 Stunden wird die Reaktion mittels GC analysiert.

GC: Retentionszeit: 3.91 min: 3.4 % (1-Hexen); 6.93 min: 96.6 % (5-Decen).

GC-MS: m/z = 84 (1-Hexen); m/z = 140 (5-Decen).

#### Homometathese von Limonen mit einem Grubbs-I-Katalysator



##### Variante 1

Limonen (2.0 mL, 12.334 mmol) und 1.5 mol % Grubbs-I-Katalysator (0.153 g, 0.186 mmol) werden in einem 10 mL Schlenkrohr 90 Stunden bei RT gerührt. Die Lösung verfärbt sich von violett nach schwarz. Ein Umsatz des Limonens kann mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden.

Variante 2

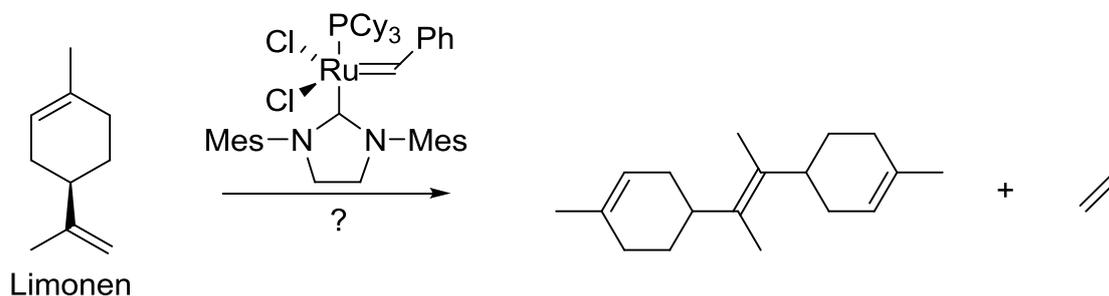
Bezogen auf das Substrat Limonen werden 3 mol % des Grubbs-I-Katalysators (0.08 g, 0.097 mmol) in einem 10 mL Schlenkrohr in DCM (3 mL) vorgelegt. Unter Rühren wird langsam Limonen (0.52 mL, 3.207 mmol) zugetropft und 20 h bei RT gerührt. Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lässt sich lediglich das unumgesetzte Substrat nachweisen.

Variante 3

In einem 10 mL Schlenkrohr wird zu einer Lösung von 3 mol % Grubbs-I-Katalysator (0.057 g, 0.069 mmol) bezogen auf das Substrat Limonen in 1 mL  $\text{CDCl}_3$  langsam Limonen (0.37 mL, 2.282 mmol) zugetropft und für 24 Stunden bei RT gerührt. Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lässt sich lediglich das unumgesetzte Substrat nachweisen.

Variante 4

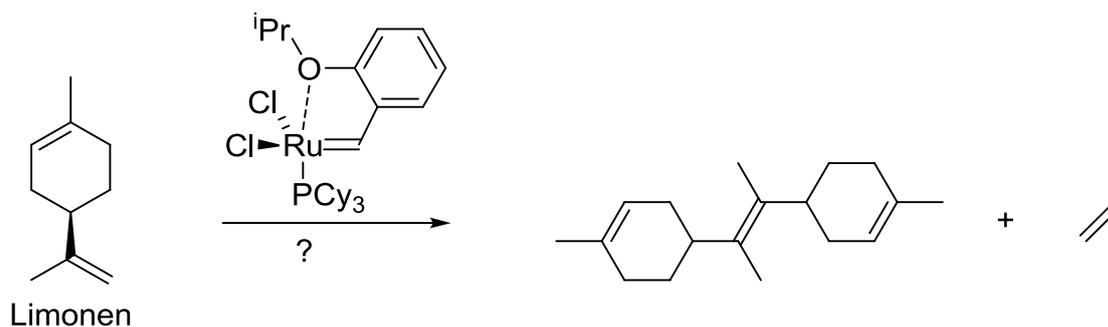
In einem 10 mL Schlenkrohr wird zu einer Lösung von 10 mol % Grubbs-I-Katalysator (51.0 mg, 0.062 mmol) bezogen auf das Substrat Limonen in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  unter Rühren bei RT langsam Limonen (0.1 mL, 0.617 mmol) zugetropft. Nach 2 h wird die Probe mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Es lässt sich lediglich das unumgesetzte Substrat nachweisen.

**Homometathese von Limonen mit einem Grubbs-II-Katalysator**

In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Grubbs-II-Katalysator (13.0 mg, 0.015 mmol) unter Rühren in 1,4 mL DCM gelöst. Es wird langsam Limonen (0.25 mL, 1,542 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung bei Siedetemperatur (ca. 40 °C) gerührt. Das eventuell entstehende Gas wird mittels einer einfachen Gas auffangapparatur gesammelt. In regelmäßigen Abständen werden GC Proben vorbereitet. Nach 30 min und auch nach 2 h

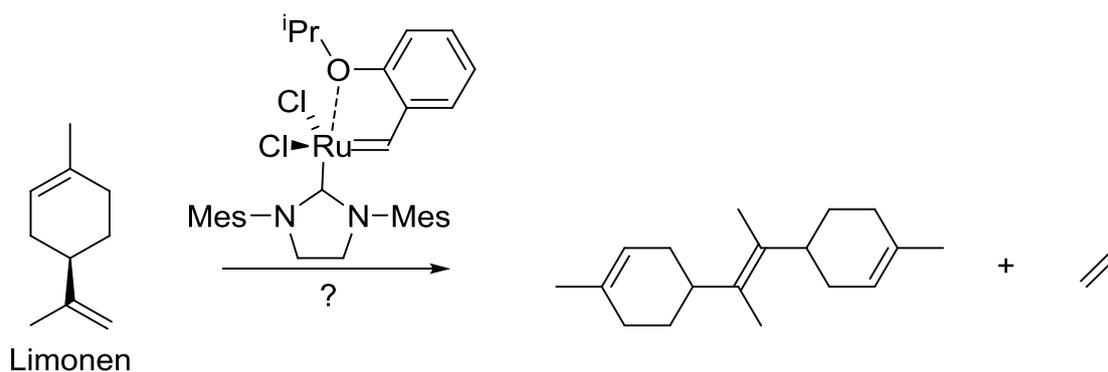
befindet sich lediglich Limonen in der Probe. Anschließend wird die Lösung nach kurzem Entgasen 2 h auf 50 °C erwärmt. Mittels GC kann lediglich das Substrat nachgewiesen werden.

### Homometathese von Limonen mit einem Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator



In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator (10.0 mg, 0.017 mmol) unter Rühren in 5,4 mL DCM gelöst. Es wird langsam Limonen (0.27 mL, 1,66 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung bei Siedetemperatur (ca. 40 °C) gerührt. Mittels GC kann nach 18 h lediglich das Substrat nachgewiesen werden.

### Homometathese von Limonen mit einem Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator



#### Variante 1<sup>[43]</sup>

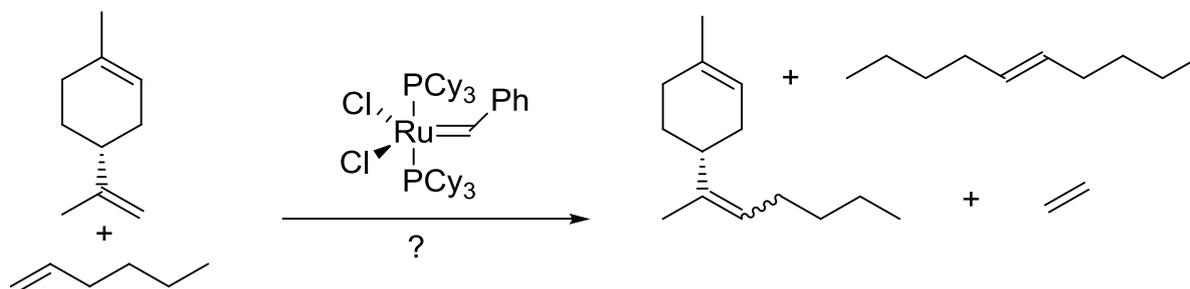
Limonen (22 µL, 0.136 mmol) und 10 mol % Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator (8.5 mg, 0.014 mmol) werden in einem 10 mL Schlenkrohr 12 Stunden bei RT gerührt. Ein Umsatz des Limonens kann mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden.

Variante 2

Limonen (0,1 mL, 0.618 mmol) und 3.8 mol % Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator (15 mg, 0.024 mmol) werden in einem 10 mL Schlenkrohr 8 Tage bei RT gerührt. Ein Umsatz des Limonens kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ausgeschlossen werden.

Variante 3

In einem 25 mL Rundkolben mit Schlenkansatz wird der Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator (5.0 mg, 0.008 mmol) unter Rühren in 1.0 mL DCM gelöst. Limonen (0.15 mL, 0.80 mmol) wird langsam mit einer Spritze zugetropft. Danach wird die Lösung mittels eines Wasserbads auf 30 °C erwärmt. Nach 3 Stunden wird das wärmende Wasserbad entfernt. Die anschließende GC-Analytik weist lediglich das Substrat Limonen nach.

**Kreuzmetathese von Limonen mit 1-Hexen mit einem Grubbs-I-Katalysator**

Die Kreuzmetathese von 1-Hexen und Limonen wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.<sup>[43]</sup>

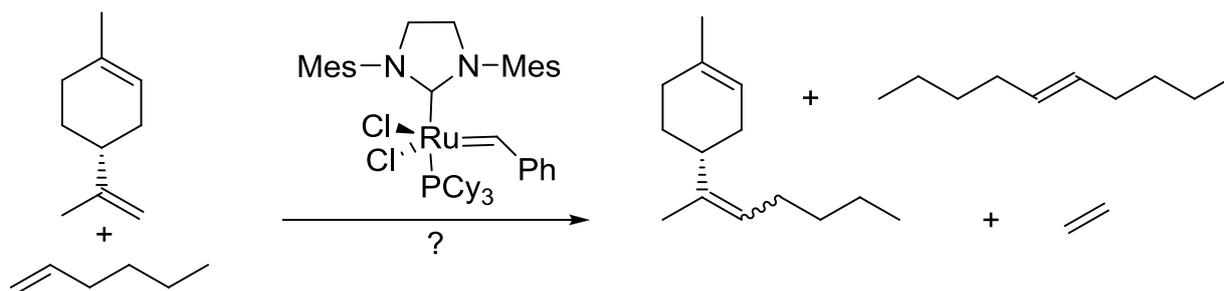
In einem 25 mL Rundkolben mit Schlenkansatz wird der Grubbs-I-Katalysator (68,0 mg, 0.083 mmol) unter Rühren in 3.0 mL DCM gelöst. Ein Gemisch aus 1-Hexen (0.5 mL, 4.0 mmol) und Limonen (0.65 mL, 4.0 mmol) wird langsam mit einer Spritze zugetropft. Nach Ausgasen wird die Lösung auf 40 °C erwärmt. Nach 2.5 Stunden lässt man auf Raumtemperatur (ca. 25 °C) abkühlen.

GC: Retentionszeit: 3.91 min: 2.5 % (1-Hexen); 6.93 min: 23,5 % (5-Decen); 7.84 min: 74.0 % (Limonen). Aufgrund der Flüchtigkeit des 1-Hexens kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des

Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

GC-MS:  $m/z = 84$  (1-Hexen);  $m/z = 136$  (Limonen);  $m/z = 140$  (5-Decen).

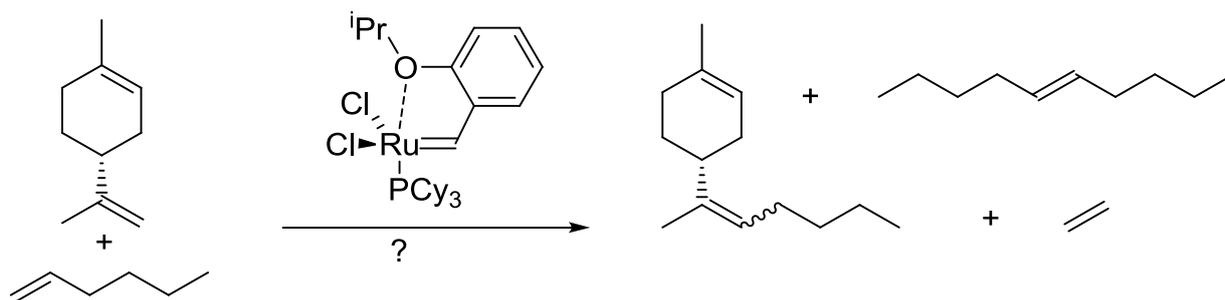
### Kreuzmetathese von Limonen mit 1-Hexen mit einem Grubbs-II-Katalysator



In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Grubbs-II-Katalysator (10.0 mg, 0.012 mmol) unter Rühren in 3.8 mL DCM gelöst. Es wird langsam Limonen (0.19 mL, 1.18 mmol) und 1-Hexen (0.15 mL, 1.18 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung bei Siedetemperatur (ca. 40 °C) gerührt. Mittels GC können nach 18 h das nicht umgesetzte Limonen, und eine homologe Reihe von Buten bis Undecen nachgewiesen werden.

GC: Retentionszeit: 4.4 min: 0.3 % (Buten); 4.5 min: 1.6 % (Penten); 4.6 min: 1.7 % (Hexen); 5.6 min: 7.9 % (Hepten); 6.8 min: 5 % (Octen); 9.4 min: 7.7 % (Nonen); 14.6 min: 7.1 % (Decen); 19.9 min: 68 % (Limonen); 23.1 min: 0.7 % (Undecen). Aufgrund der Flüchtigkeit einiger entstandener Produkte kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

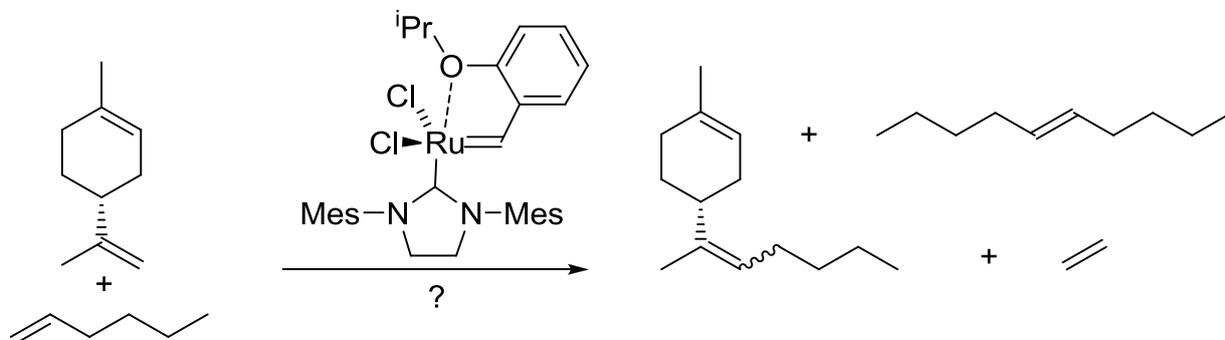
### Kreuzmetathese von Limonen mit 1-Hexen mit einem Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator



In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator (10.0 mg, 0.017 mmol) unter Rühren in 5.4 mL DCM gelöst. Es wird langsam Limonen (0.27 mL, 1.67 mmol) und 1-Hexen (0.21 mL, 1.67 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung bei Siedetemperatur (ca. 40 °C) gerührt. Mittels GC können nach 18 h das nicht umgesetzte Limonen, und eine homologe Reihe von Buten bis Decen nachgewiesen werden.

GC: Retentionszeit: 4.4 min: 1.1 % (Buten); 4.5 min: 2.4 % (Penten); 4.6 min: 8.1 % (Hexen); 5.6 min: 2.6 % (Hepten); 0.3 min: 5 % (Octen); 9.4 min: 3.1 % (Nonen); 14.6 min: 13.6 % (Decen); 19.9 min: 68.5 % (Limonen). Aufgrund der Flüchtigkeit einiger entstandener Produkte kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

### Kreuzmetathese von Limonen mit 1-Hexen mit einem Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator

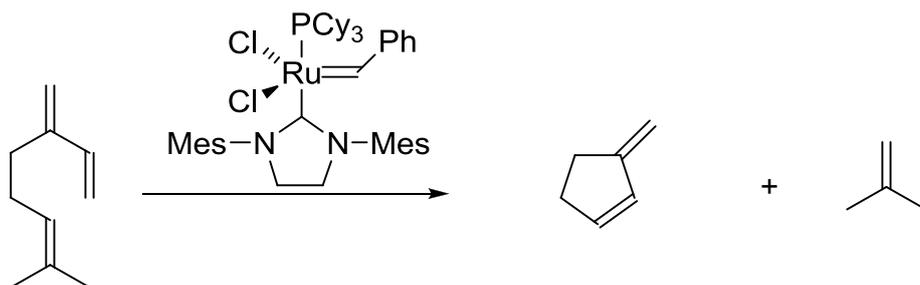


In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator (10.0 mg, 0.016 mmol) unter Rühren in 5.2 mL DCM gelöst. Es wird langsam Limonen (0.26 mL,

1.60 mmol) und 1-Hexen (0.20 mL, 1.60 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung bei Siedetemperatur (ca. 40 °C) gerührt. Mittels GC können nach 18 h das nicht umgesetzte Limonen, und eine homologe Reihe von Buten bis Decen nachgewiesen werden.

GC: Retentionszeit: 4.4 min: 1.2 % (Buten); 4.5 min: 2.6 % (Penten); 4.6 min: 3.0 % (Hexen); 5.6 min: 11.0 % (Hepten); 0.3 min: 5.3 % (Octen); 9.4 min: 8.5 % (Nonen); 14.6 min: 8.3 % (Decen); 19.9 min: 59.7 % (Limonen); 23.1 min: 0.4 % (Undecen). Aufgrund der Flüchtigkeit einiger entstandener Produkte kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

### Homometathese von Myrcen mit einem Grubbs-II-Katalysator

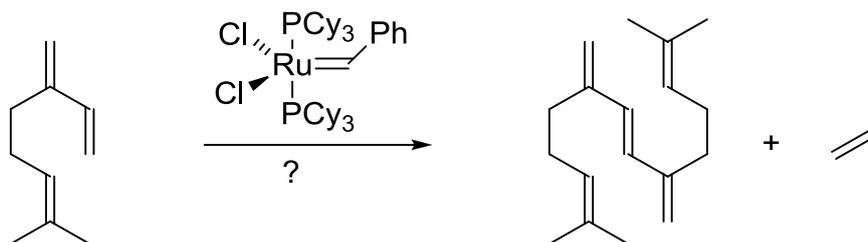


In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Grubbs-II-Katalysator (10.0 mg, 0.017 mmol) unter Rühren in 4.0 mL DCM gelöst. Es wird langsam Myrcen (0.20 mL, 1.17 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung bei Siedetemperatur (ca. 40 °C) gerührt. Mittels GC kann nach 16 h ein Umsatz des Myrcens von 22 % beobachtet werden. Es sind das Ringschlußprodukt sowie 2-Methylpropen entstanden.

GC: Retentionszeit: 4.6 min: 12.4 % (2-Methylpropen); 5.7 min: 21.6 % (3-Methylcyclopent-1-en); 15.9 min: 66.0 % (Myrcen). Aufgrund der starken Flüchtigkeit des 2-Methylpropen und auch des 3-Methylcyclopent-1-en kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

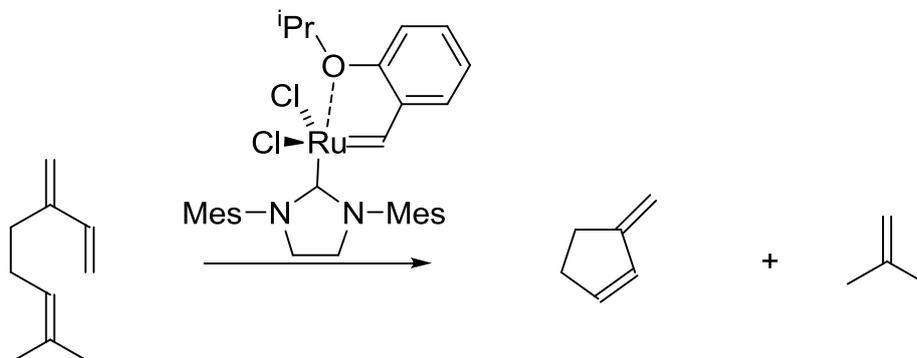
GC-MS: m/z = 56 (2-Methylpropen); m/z = 80 (3-Methylcyclopent-1-en); m/z = 136 (Myrcen).

### Homometathese von Myrcen mit einem Grubbs-I-Katalysator



In einem 25 mL Rundkolben mit Schlenkansatz wird zum Grubbs-I-Katalysator (32.9 mg, 0.040 mmol) in 3.0 mL wasserfreiem DCM unter Rühren bei ca. 25 °C langsam Myrcen (0.7 mL, 4.116 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 2.5 h bei 40 °C gerührt und anschließend mittels GC und GC-MS untersucht. Es lässt sich lediglich das unumgesetzte Substrat identifizieren.

### Homometathese von Myrcen mit einem Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator



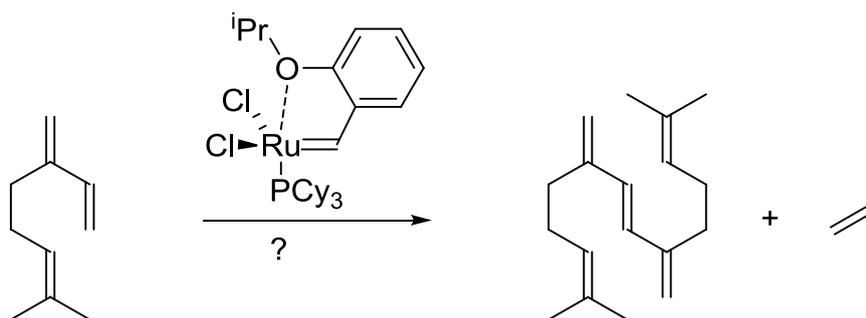
In einem 25 mL Rundkolben mit Schlenkansatz wird zum Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator (5.0 mg, 0.008 mmol) in 1 mL wasserfreiem DCM unter Rühren bei ca. 25 °C langsam Myrcen (0.15 mL, 0.800 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 2 h bei 40 °C gerührt und anschließend mittels GC und GC-MS untersucht. Mittels GC kann ein vollständiger Umsatz des Myrcens beobachtet werden. Es sind das Ringschußprodukt sowie 2-Methylpropen entstanden.

GC: Retentionszeit: 4.6 min: 24.5 % (2-Methylpropen); 5.7 min: 75.5 % (3-Methylcyclopent-1-en); 15.9 min: 0.0 % (Myrcen). Aufgrund der starken Flüchtigkeit des 2-Methylpropen und auch des 3-Methylcyclopent-1-en kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des

Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

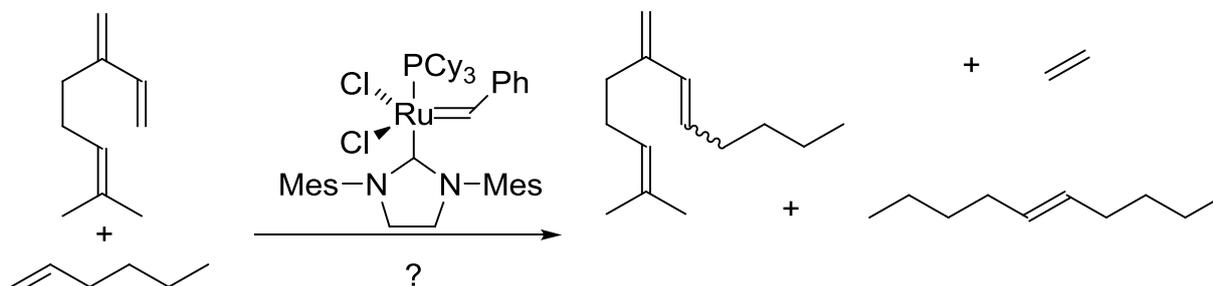
GC-MS:  $m/z = 56$  (2-Methylpropen);  $m/z = 80$  (3-Methylen-cyclopent-1-en);  $m/z = 136$  (Myrcen).

### Homometathese von Myrcen mit einem Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator



In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator (10.0 mg, 0.017 mmol) unter Rühren in 5.7 mL DCM gelöst. Es wird langsam Myrcen (0.28 mL, 1.66 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung bei Siedetemperatur (ca. 40 °C) gerührt. Mittels GC kann nach 18 h lediglich das Substrat nachgewiesen werden.

### Kreuzmetathese von 1-Hexen und Myrcen mit einem Grubbs-II-Katalysator



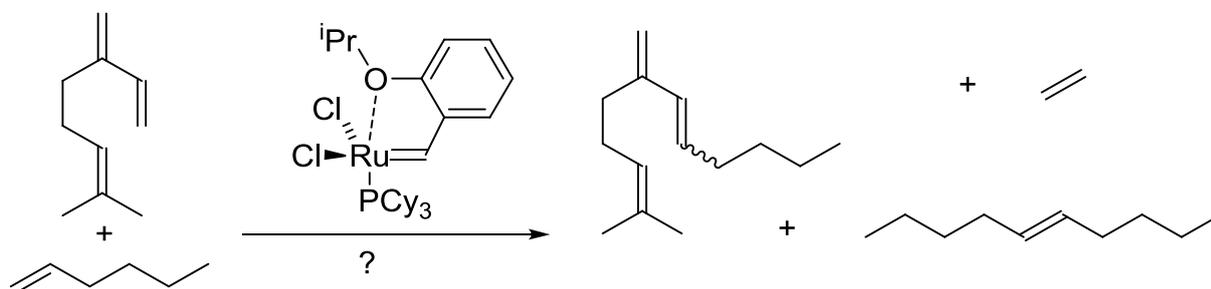
In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Grubbs-II-Katalysator (10.0 mg, 0.012 mmol) unter Rühren in 4.0 mL DCM gelöst. Es wird langsam Myrcen (0.2 mL, 1.18 mmol) und 1-Hexen (0.15 mL, 1.18 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung 18 h bei 40 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht. Es lassen sich das Ringschlußprodukt sowie

2-Methylpropen, nicht umgesetztes Myrcen, und eine homologe Reihe von Buten bis Decen nachgewiesen. Ferner treten auch nicht näher bestimmbare Isomere des Myrcens auf.

GC: Retentionszeit: 4.4 min: 0.7 % (Buten und 2-Methylpropen); 4.5 min: 8.3 % (Hexen); 5.6 min: 28.1 % (3-Methylencyclopent-1-en); 6.9 min: 5.0 % (Octen); 14.4 min: 15.9 % (Decen); 14.5 min: 3.3 % (Myrcenisomer); 24.4 min: 8.3 % (Myrcenisomer); 24.7 min: 30.4 % (Myrcenisomer). Aufgrund der starken Flüchtigkeit einiger entstandener Produkte kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

GC-MS:  $m/z = 56$  (Buten und 2-Methylpropen);  $m/z = 84$  (Hexen);  $m/z = 80$  (3-Methylencyclopent-1-en);  $m/z = 112$  (Octen);  $m/z = 140$  (Decen);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer).

### Kreuzmetathese von 1-Hexen und Myrcen mit einem Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator



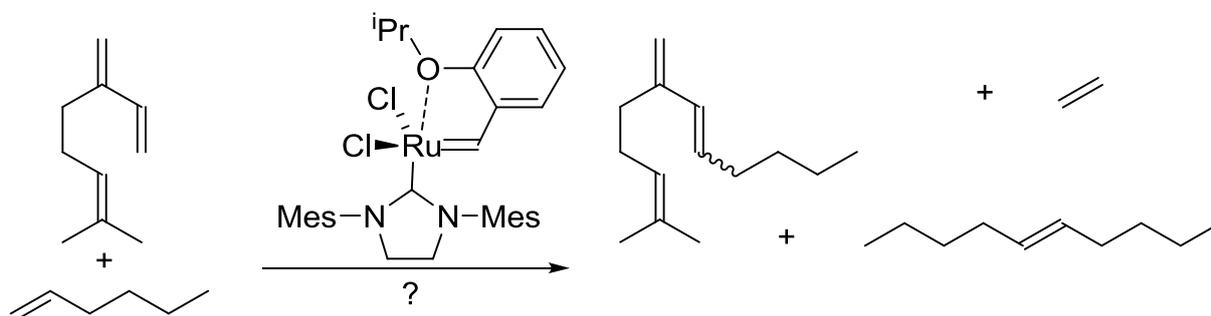
In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Hoveyda-Grubbs-I-Katalysator (10.0 mg, 0.017 mmol) unter Rühren in 5.7 mL DCM gelöst. Es wird langsam Myrcen (0.28 mL, 1.67 mmol) und 1-Hexen (0.21 mL, 1.67 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung 18 h bei 40 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht. Es lassen sich das Ringschußprodukt sowie 2-Methylpropen, nicht umgesetztes Myrcen, und eine homologe Reihe von Buten bis Decen nachgewiesen. Ferner treten auch nicht näher bestimmbare Isomere des Myrcens auf.

GC: Retentionszeit: 4.5 min: 0.4 % (Buten und 2-Methylpropen); 4.6 min: 2.4 % (Hexen); 5.4 min: 4.3 % (3-Methylencyclopent-1-en); 14.3 min: 17.3 % (Decen); 14.4 min: 7.0 % (Myrcenisomer); 15.9 min: 35.1 % (Myrcen); 22 min: 33.5 % (Myrcenisomer). Aufgrund der

Flüchtigkeit einiger entstandener Produkte kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

GC-MS:  $m/z = 56$  (Buten und 2-Methylpropen);  $m/z = 84$  (Hexen);  $m/z = 80$  (3-Methylencyclopent-1-en);  $m/z = 140$  (Decen);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer);  $m/z = 136$  (Myrcen);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer).

### Kreuzmetathese von 1-Hexen und Myrcen mit einem Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator



#### Variante 1

In einem 10 mL Schlenkrohr wird zum Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator (5.0 mg, 0.008 mmol) unter Rühren bei RT nacheinander langsam Myrcen (0.27 mL, 1.60 mmol) und 1-Hexen (0.20 mL, 1.60 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 18 h bei 50 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht.

#### Variante 2

In einem 10 mL Schlenkrohr werden 1 mol % Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator (10.0 mg, 0.016 mmol) unter Rühren in 5.4 mL DCM gelöst. Es wird langsam Myrcen (0.27 mL, 1.60 mmol) und 1-Hexen (0.20 mL, 1.60 mmol) mit einer Spritze zugetropft und die Lösung 18 h bei 40 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht.

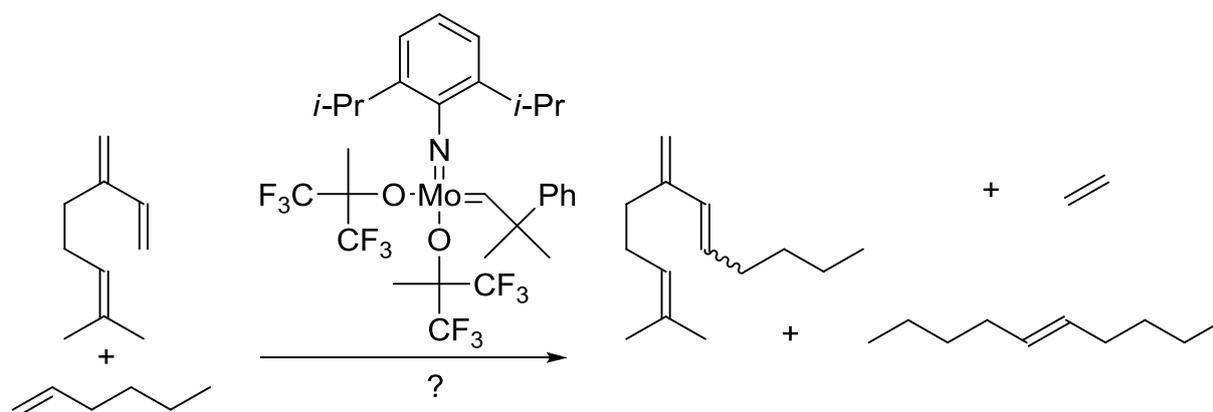
Es lassen sich das Ringschlußprodukt sowie 2-Methylpropen, nicht umgesetztes Myrcen, und eine homologe Reihe von Buten bis Decen nachgewiesen. Ferner treten auch nicht näher bestimmbare Isomere des Myrcens auf.

GC: Retentionszeit: 4.5 min: 10.1 % (Hexen); 5.6 min: 40.1 % (3-Methylencyclopent-1-en); 6.9 min: 6.7 % (Octen); 14.5 min: 26.3 % (Decen); 14.7 min: 5.6 % (Myrcenisomer); 24.4 min: 1.3 % (Myrcenisomer); 24.8 min: 9.9 % (Myrcenisomer). Aufgrund der Flüchtigkeit einiger entstandener Produkte kann die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau bestimmt werden. Daher können nur die jeweiligen Anteile des Produktgemisches anhand einer Gaschromatographie nach Abschluß der Reaktion angegeben werden.

GC-MS:  $m/z = 84$  (Hexen);  $m/z = 80$  (3-Methylencyclopent-1-en);  $m/z = 112$  (Octen);  $m/z = 140$  (Decen);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer);  $m/z = 136$  (Myrcenisomer).

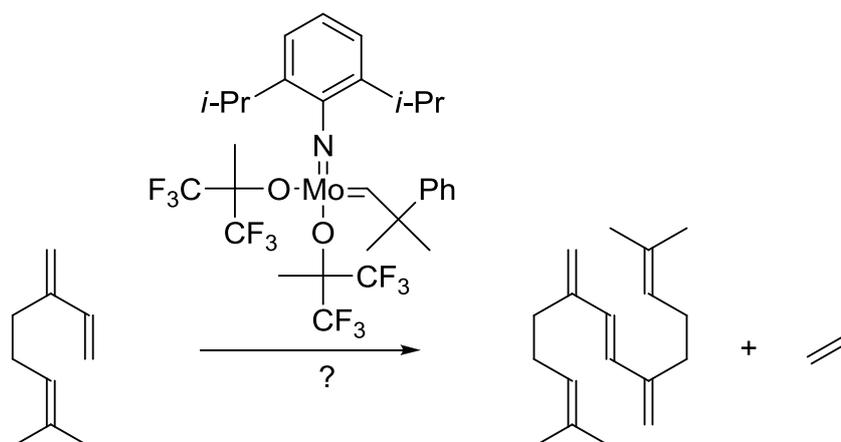
### 3.4.4 Reaktionen mit Schrock-Katalysatoren

#### Kreuzmetathese von 1-Hexen und Myrcen mit einem Schrock-Katalysator



In einem 10 mL Schlenkrohr wird zum Schrock-Katalysator (5.0 mg, 0.007 mmol) unter Rühren bei ca. 25 °C nacheinander langsam Myrcen (0.23 mL, 1.32 mmol) und 1-Hexen (0.17 mL, 1.32 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 18 h bei 50 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht. Dabei konnte ausschließlich eine partielle Homometathese des 1-Hexens, jedoch keine Kreuzmetathese beobachtet werden.

### Homometathese von Myrcen mit einem Schrock-Katalysator



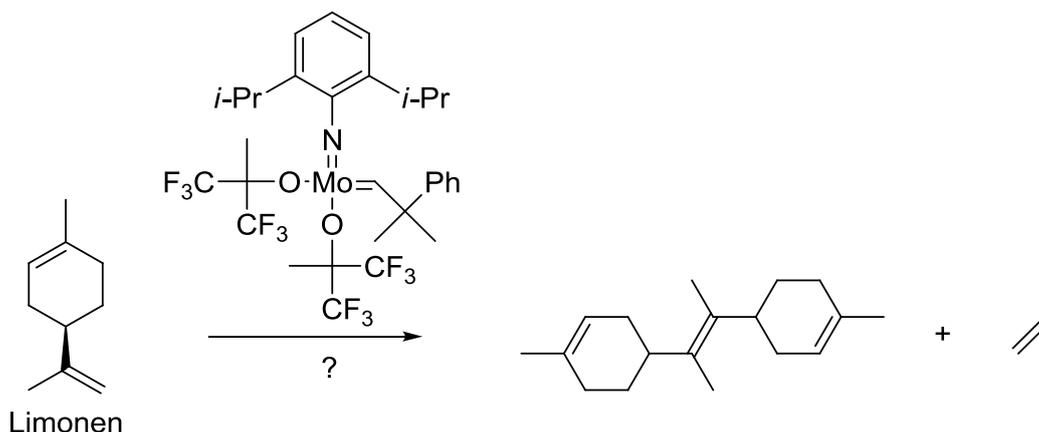
#### Variante 1

In einem 25 mL Rundkolben mit Schlenkansatz wird zum Schrock-Katalysator (10.0 mg, 0.013 mmol) in 5.0 mL wasserfreiem DCM unter Rühren bei ca. 25 °C langsam Myrcen (0.23 mL, 1.32 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 18 h bei 40 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht. Anhand der GC kann lediglich das Substrat nachgewiesen werden.

#### Variante 2

In einem 10 mL Schlenkrohr wird zum Schrock-Katalysator (5.0 mg, 0.007 mmol) unter Rühren bei ca. 25 °C langsam Myrcen (0.34 mL, 1.984 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 18 h bei 50 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht. Anhand der GC kann lediglich das Substrat nachgewiesen werden.

### Homometathese von Limonen mit einem Schrock-Katalysator



Variante 1

In einem 25 mL Rundkolben mit Schlenkansatz wird zum Schrock-Katalysator (10.0 mg, 0.013 mmol) in 5 mL wasserfreiem DCM unter Rühren bei 25 °C langsam Limonen (0.21 mL, 1.32 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 18 h bei 40 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht. Anhand der GC kann lediglich das Substrat nachgewiesen werden.

Variante 2

In einem 10 mL Schlenkrohr wird zum Schrock-Katalysator (5.0 mg, 0.007 mmol) unter Rühren bei RT langsam Limonen (0.32 mL, 1.984 mmol) zugetropft. Die Lösung wird 18 h bei 50 °C gerührt und anschließend mittels GC untersucht. Anhand der GC kann lediglich das Substrat nachgewiesen werden.

**3.4.5 Reaktionen mit  $WCl_6$ -Katalysatoren**

Die folgenden Katalysatorsysteme auf  $WCl_6$ -Basis wurden mit 1-Hexen, Myrcen, Limonen und Terpinolen getestet. Die Einwaagen sind in Tabelle 3.6 dargestellt.

**Tabelle 3.6:** Verwendete Substrate in der Metathese an  $WCl_6$ -Katalysatoren mit Einwaage und Katalysatorverhältnis.

Substrat	mL (Substrat)	mmol	Äquiv.	Lsgm.
1-Hexen	0,11	0.84	3 mol %	n-Pentan
Myrcen	0,14	0.84	3 mol %	n-Pentan
Limonen	0,14	0.84	3 mol %	n-Pentan
Terpinolen	0,13	0.84	3 mol %	n-Pentan

**Metathese an  $WCl_6$** 

In einem 10 mL-Schlenkrohr mit Magnetrührkern wird  $WCl_6$  (10 mg, 0.025 mmol) in 3 mL wasserfreiem n-Pentan gelöst. Zur orange-braunen Lösung werden mittels einer Spritze 50 Äquiv. Substrat zugegeben und 2 h bei 25 °C gerührt. Mit fortschreitender Reaktionszeit verändert sich die Farbe der Lösung von braun über orange bis gelb. Bereits nach 1 h tritt die Gelbfärbung auf. Nach 2 h wird die Reaktion mit 0.5 mL 2-Propanol gequencht, was zu einer sofortigen Entfärbung zu einer klaren Lösung führt.

**Metathese an  $WCl_6$  mit  $n-BuLi$** 

In einem 10 mL-Schlenkrohr mit Magnetrührkern wird  $WCl_6$  (20.2 mg, 0.05 mmol) in 1 mL wasserfreiem  $n$ -Pentan gelöst. Zur orange-braunen Lösung werden mittels einer Spritze 2 Äquiv.  $n-BuLi$  (64  $\mu$ L, 0.1 mmol) zugetropft und 5 min bei rt gerührt. Es bildet sich ein schwarz-brauner Feststoff. Das Substrat wird zugegeben und 3 h bei 25 °C gerührt und anschließend mit 0.2 ml 2-Propanol gequenchet, so dass eine tintenblaue Lösung entsteht, die dreimal mit je 15 ml  $H_2O$  extrahiert und über Silica filtriert wird. Es kann nur das 1-Hexen identifiziert werden.

**Metathese an  $WCl_6$  mit  $LiAlH_4$** 

In einem 10 mL-Schlenkrohr mit Magnetrührkern werden  $WCl_6$  (21.8 mg, 0.05 mmol) und 4 Äquiv.  $LiAlH_4$  (8.5 mg, 0.2 mmol) in 1 mL wasserfreiem  $n$ -Pentan gelöst. Es bildet sich ein dunkelbrauner Feststoff, die Lösung hingegen ist klar und rot-braun gefärbt. Nach 3 min wird das Substrat zugegeben und 3 h bei 25 °C gerührt. Bereits nach 10 min ist der Feststoff grün gefärbt. Es entsteht ein Gas. Nach 3 h wird mit 0.2 mL 2-Propanol gequenchet, wobei das Gemisch aufschäumt. Die dunkelgrüne Lösung mit Feststoff wird mit  $n$ -Pentan verdünnt, bis kein Feststoff mehr vorliegt. Dann wird die Lösung in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit  $H_2O$  extrahiert. Es kann nur das 1-Hexan identifiziert werden.

**Metathese an  $WCl_6$  mit  $EtAlCl_2$** 

In einem 10 mL-Schlenkrohr mit Magnetrührkern werden  $WCl_6$  (20.0 mg, 0.05 mmol) in 3 mL wasserfreiem  $n$ -Pentan gelöst. Zur orange-braunen Lösung werden mittels einer Spritze 2 Äquiv.  $EtAlCl_2$  (56  $\mu$ L einer 1.8 M Lösung in Toluol) zugetropft und 10 min bei 25 °C gerührt. Die Lösung verfärbt sich rot-braun. Das Substrat wird zugetropft, 3 h bei 25 °C gerührt und anschließend mit 0.2 ml 2-Propanol gequenchet, was zu einer sofortigen Entfärbung der Lösung führt. Die Lösung wird dreimal mit je 6 ml  $H_2O$  extrahiert und über Silica filtriert. Es kann nur das 1-Hexen identifiziert werden.

### Metathese an $\text{WCl}_6$ mit $\text{SnMe}_4$

In einem 10 mL-Schlenkrohr mit Magnetrührkern werden  $\text{WCl}_6$  (20.0 mg, 0.05 mmol) in 3 mL wasserfreiem n-Pentan gelöst. Zur orange-braunen Lösung werden mittels einer Spritze 2 Äquiv.  $\text{SnMe}_4$  (14  $\mu\text{L}$ , 0.1 mmol) zugetropft und 5 min bei rt gerührt. Das Substrat wird zugetropft, 3 h bei 25 °C gerührt und anschließend mit 0.2 ml 2-Propanol gequenchet. Die Lösung wird dreimal mit je 6 ml  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert und über Silica filtriert. Es kann nur das 1-Hexen identifiziert werden.

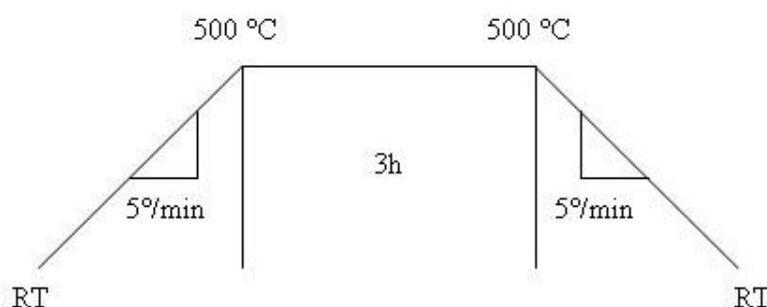
### 3.4.6 Synthese von heterogenen Metathesekatalysatoren

Das Trägermaterial wurde nach dem incipient wetness Verfahren impragniert. Hierzu wird vorab bestimmt, wie viel des Lösungsmittels in den Poren des Trägermaterials eingetragen werden kann, ohne eine flüssige Phase zu bilden. Auf die Weise lassen sich zum Beispiel 12.0 ml Wasser in 6.0 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eintragen. Anschließend wird das aufzutragende Salz in der definierten Menge Lösungsmittel gelöst und zum Trägermaterial zugetropft. Dies gewährleistet ein Auftragen in die Poren, und verhindert eine Anreicherung an der weniger reaktiven äußeren Oberfläche.

**Tabelle 3.7:** Hergestellte Metathesekatalysatoren.<sup>[95]</sup>

Metall	Trägermaterial	th.Beladung [wt%]	Metallsalz	Einwaage
W	$\text{SiO}_2$	10	$\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$	0.827 g
W	$\text{TiO}_2$	10	$\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$	0.827 g
W	$\text{V}_2\text{O}_5$	10	$\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$	0.827 g
W	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10	$\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$	0.827 g
W	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	10	$\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$	0.827 g
Re	$\text{SiO}_2$	7	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.605 g
Re	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	10	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.864 g
Re	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.432 g
Re	$\text{Al}_2\text{O}_3$	7	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.605 g
Re	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.086 g
Re	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	5	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.432 g
Re	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	7	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.605 g
Re	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	10	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	0.864 g
Re	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	14	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	1.210 g

In einem 50 mL Weithals-Rundkolben wird das Metallsalz in Wasser (12.0 mL) gelöst. Anschließend wird das Trägermaterial (6.0 g) zugegeben, und alles 1 h bei RT gerührt. Nach der Imprägnierung wird das Wasser im Rotationsverdampfer bei 20 U/min und bei 80 °C entfernt. Erneut wird das bereits imprägnierte Trägermaterial mit Wasser (6.0 mL) aufgeschlämmt, 30 min gerührt, und bei 20 U/min und 80 °C am Rotationsverdampfer getrocknet. Über Nacht wird das mit dem Metallsalz imprägnierte Trägermaterial im Trockenschrank bei 100 °C aufbewahrt. Die in Tabelle 3.7 aufgeführten Katalysatoren wurden mit den jeweiligen Einwaagen an  $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$  und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  hergestellt.



**Abbildung 3.10:** Temperaturverlauf zur Kalzinierung der heterogenen Katalysatoren.

In einem Kalzinierofen wird das präparierte Trägermaterial mit einem  $\text{O}_2$ -Strom von 7 l/h bei 500 °C mit der in Abbildung 3.10 gezeigten Temperaturrampe kalziniert. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator in ein Schlenkrohr überführt, und erneut bei 500 °C im Hochvakuum für 2 h mit einer Heizpistole getrocknet, damit auch die Abwesenheit von restlichen Wasser- und Sauerstoffspuren gewährleistet ist. Anschließend wird der Katalysator in der Glovebox aufbewahrt.

### 3.4.7 Reaktionen mit heterogenen Metathesekatalysatoren

#### Allgemeine Versuchsbeschreibung

In einem 10 mL-Schlenkrohr mit Magnetrührkern werden 100 mg des Katalysators eingewogen und mit DCM bzw.  $\text{CDCl}_3$  aufgeschlämmt. Nach Zugabe des jeweiligen Substrats wird 2 h bei 25 °C gerührt und anschließend über Watte filtriert. Das Produktgemisch wird mittels NMR und GC sowie GCMS untersucht. Als Substrate wurden

mit 3-10 mol % Katalysator (bezogen auf das Metall) 1-Hexen, Myrcen, Limonen und Terpinolen getestet.

### **Variation der Katalysatormenge**

In einem 10 mL-Schlenkrohr werden jeweils 100 mg, 50 mg, 10 mg und 1 mg Katalysator (14 % Re auf Alox) mit 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  aufgeschlämmt. Mit einer Spritze werden 0.1 mL Substrat zugegeben und eine Stunde bei 25 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird über Watte filtriert und anschließend mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC analysiert.

### **Variation der Temperatur**

In einem 10 mL-Schlenkrohr werden jeweils 100 mg Katalysator mit 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  aufgeschlämmt und durch Kühlen im Eisbad bzw. ein Aceton/Trockeneisgemisch auf eine Temperatur von 25 °C, 10 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C und -50 °C gebracht. Mit einer Spritze werden 0.1 mL Substrat zugegeben und gerührt. Nach jeweils 1 h, 2 h, 3 h und 4 h wird die Reaktion beendet indem die Reaktionslösung über Watte filtriert und anschließend mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC analysiert wird.

### **Re auf Alox mit $\text{SnMe}_4$ <sup>[75]</sup>**

In einem 10 mL-Schlenkrohr werden 100 mg Katalysator (14 % Re auf Alox) mit 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  aufgeschlämmt. Nach der Zugabe von  $\text{SnMe}_4$  (0.16  $\mu\text{L}$ , 0.001 mmol) wird das Gemisch 10 min bei 25 °C gerührt. Anschließend wird das Substrat zugegeben und 18 h bei 25 °C gerührt. Das Produktgemisch wird über Watte filtriert.

## 4 Hydrierungen

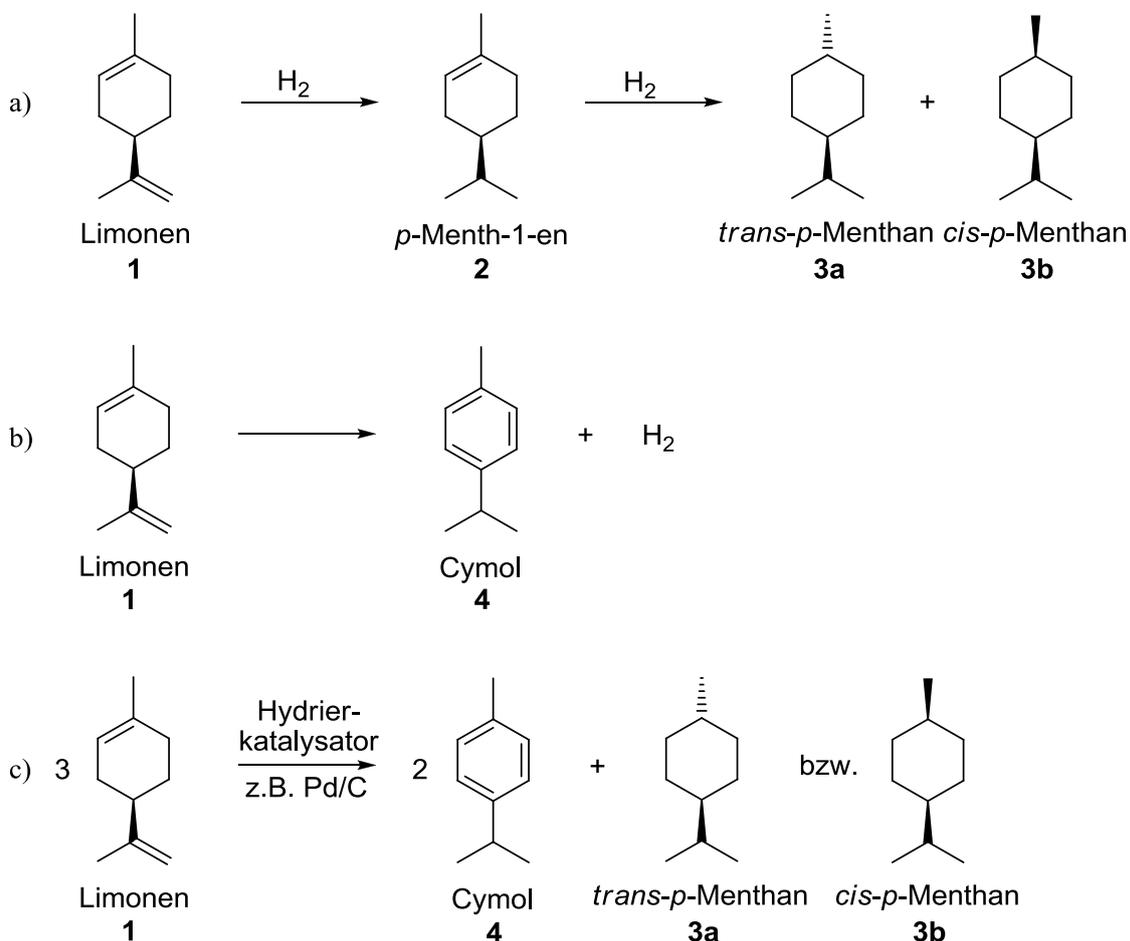
### 4.1 Reaktionspfade für die Wasserstoffübertragung

Eine weitere Möglichkeit neue Lösungsmittel zu generieren ist die Hydrierung der Monoterpene. Mit einer Kettenlänge von C<sub>10</sub> sind Monoterpene flüssig und finden bereits u. a. in Terpentinöl Einsatz in Lösungsprozessen. Durch Hydrierung dieser Monoterpene könnte der olfaktorische Wert sowie die Eigenschaft Allergien auszulösen verringert oder gar ganz unterbunden werden und damit eine angenehmere Handhabung dieser erreicht werden. Der mögliche Einsatz von vollständig hydrierten Monoterpenen ist vielfältig, wurde bisher jedoch noch nicht vollständig erforscht. Eine interessante Anwendung ist u. a. die Verwendung als Zusatz in Dieseltreibstoffen.<sup>[96]</sup> Aber auch eine partielle Hydrierung ist aus chemischer Sicht von großem Interesse, da somit mögliche Ausgangsstoffe für Feinchemikalien gebildet werden können. Ferner könnten diese partiell hydrierten Monoterpene eine Grundlage für pharmazeutische Produkte darstellen, da sie natürliche stereogene Informationen beinhalten, deren chemische Darstellung sich oft als schwierig erweisen.

Die Hydrierung von Terpenen kann mittels verschiedenen Katalysatorsystemen durchgeführt werden. Dabei fanden die klassischen Hydrierkatalysatoren bisher verbreitete Anwendung. Unter Einsatz von heterogenen Katalysatoren wie Pd/C,<sup>[97]</sup> Pd/AlOx,<sup>[98]</sup> Pd/SiO<sub>2</sub>,<sup>[99]</sup> Rh/AlOx<sup>[100]</sup> sowie Ru/AlOx<sup>[101]</sup> wurde die Hydrierung der Monoterpene Limonen und Myrcen untersucht und beschrieben. Dabei lassen sich abhängig vom Katalysator grundsätzlich Isomerisierungsprozesse beobachten.<sup>[98,101,102]</sup> Letztendlich sind die heterogenen Katalysatoren jedoch sehr aktiv, so dass mit ihnen überwiegend eine vollständige Hydrierung dieser Substrate beobachtet werden konnte. Lediglich vereinzelt lassen sich selektive Teilhydrierungen erzielen. Neben der Variation des Katalysatorsystems gibt es auch Untersuchungen zur Reaktion in überkritischem Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>).<sup>[102,103,104,105,106]</sup>

Die kinetischen Untersuchungen der Limonenhydrierungen an heterogenen Katalysatoren zeigten auch deutlich, dass Limonen neben der Hydrierung durch den anwesenden Wasserstoff zudem in der Lage ist, eine intramolekulare Transferhydrierung einzugehen. In Schema 4.1b ist gezeigt wie sich dabei das Aren Cymol bildet. Der dabei entstehende Wasserstoff reduziert weitere Limonenmoleküle, so dass die Alkane cis- und trans-p-Menthan

(**3a** und **3b**) entstehen (Schema 4.1a). Das Aren (**4**) wird an dieser Stelle mit dem Hydrierkatalysatoren jedoch noch nicht hydriert, so dass die Produktmischung sowohl aus den vollständig hydrierten Monoterpenen als auch aus dem Aren besteht (Schema 4.1c). Die Reaktion wird daher auch bisweilen als „Disproportionierung“ der Terpene bezeichnet.



**Schema 4.1:** Schrittweise Hydrierung, Dehydrierung und Disproportionierung des Limonens zu Cymol und *p*-Menthan

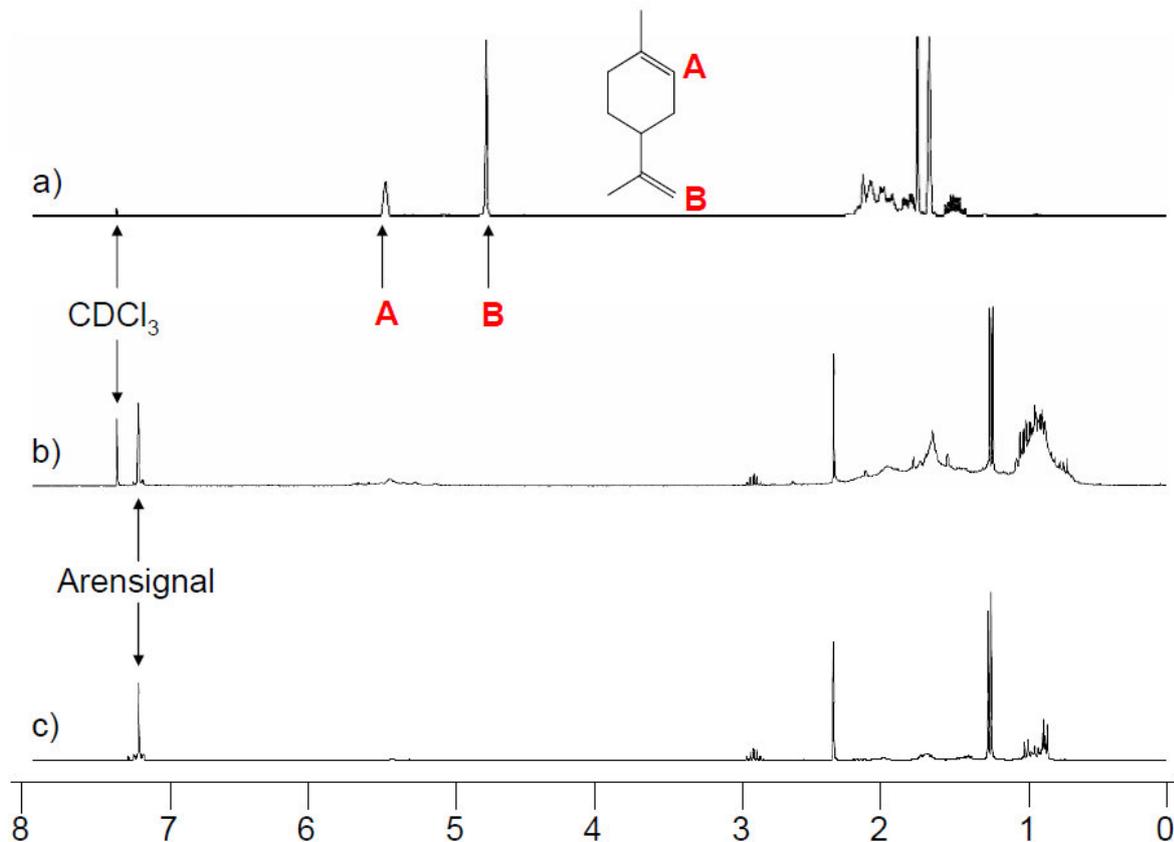
Ferner zeigte die Arbeitsgruppe von Basset den Einsatz von Limonen als Transferhydrierreagenz in der Hydrierung von  $\alpha$ -Olefinen.<sup>[107]</sup> Ziel dieser Untersuchung war die selektive Darstellung des Arens Cymol (**4**) aufgrund der Transferhydriereigenschaften des Limonens. Der entstehende Wasserstoff sollte mit verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen abgefangen und so die Hydrierung von Limonenmolekülen unterbunden werden. Zuvor wurden in der Arbeitsgruppe um von Holleben die Transferhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und von Styrol-Butadien-Gummi mit Limonen erforscht. Hierbei wird die Olefinfunktion in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen mit durch Dehydrierung von Limonen erhaltenen Wasserstoff

selektiv hydriert.<sup>[108]</sup> Der Styrol-Butadien-Gummi lässt sich zwar nicht vollständig hydrieren, allerdings bietet diese Vorgehensweise eine Möglichkeit zur sicheren und einfachen Hydrierung, da hier keine Hochdruckapparaturen und auch kein molekularer Wasserstoff benötigt werden.<sup>[109]</sup> Als Katalysator wurde ein auf Kohle geträgerter Pd- Katalysator (Pd/C) verwendet, der anschließend auch recycliciert werden kann. Es war sogar möglich das Hydriermittel zusätzlich als Lösungsmittel einzusetzen, so dass neben Limonen keine weiteren Lösungsmittel Verwendung fanden.

Auch in den in Kapitel 3.4.7 dieser Arbeit beschriebenen Experimenten ließ sich teilweise nach der Reaktion an heterogenen Metathesekatalysatoren die Bildung von Arenen beobachten (Abbildung 4.1b). Mit Blick auf die Ergebnisse von Basset,<sup>[107]</sup> von Holleben<sup>[108,109]</sup> und Grau<sup>[98]</sup> lässt sich demzufolge die Bildung des Cymens auch auf die Transferhydriereigenschaften des Limonens zurückführen. Der dabei entstandene Wasserstoff hat die vorhandenen Doppelbindungen in den Produkten hydriert, weswegen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Signale im charakteristischen Bereich für Doppelbindungen mehr nachweisen lassen. Dafür lassen sich jedoch Signale bei einer Verschiebung von ca. 7 ppm beobachten, was die Anwesenheit von Arenen belegt.

In Abbildung 4.1 sind drei <sup>1</sup>H-NMR- Spektren vergleichend dargestellt. Abbildung 4.1a zeigt das Spektrum für Limonen. Deutlich sind die Signale für die Olefinprotonen bei einer Verschiebung von 4.75 ppm (B, 2 Protonen) und 5.4 ppm (A, 1 Proton) zu erkennen. Nach einer erfolgreichen Metathese sollten diese Signale verschwinden und stattdessen neue Signale mit einer möglicherweise anderen Verschiebung entstehen. Bei Betrachtung des Produktspektrums nach der Reaktion an einem heterogenem Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Metathesekatalysator (7 % Re, 25 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in der Mitte (Abbildung 4.1b) sind jedoch kaum noch Signale für Olefinprotonen nachweisbar. Stattdessen lassen sich jedoch Arensignale beobachten, was auf eine Transferhydrierung des Limonens auf die Produkte schließen lässt. In der Abbildung 4.1c ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach der Transferhydrierung mit Pd/C (10 % Pd) von Limonen gezeigt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die charakteristischen Signale des Cymol-Menthan-Gemisches zur Deckung mit den auffälligen Signalen des Produktspektrums aus den Metatheseversuchen gebracht werden können. An den Oberflächen der heterogenen Metathesekatalysatoren finden also parallel auch Transferhydrierungsprozesse statt. Ferner lassen sich in der Isomerenfraktion des Produktgemisches nach der Reaktion an einem heterogenen Metathesekatalysator anhand der

Gaschromatogramme die Moleküle Cymol und das Diastereomerenpaar des Menthans eindeutig bestimmen.



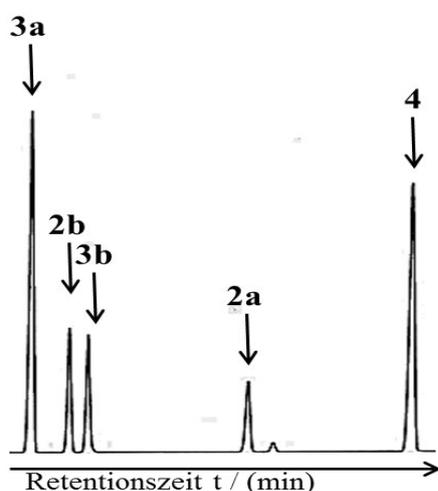
**Abbildung 4.1:** NMR-Spektren: a) Limonen; b) Produktspektrum nach Reaktion an heterogenem Metathesekatalysator; c) Produktspektrum nach Limonendisproportionierung an Pd/C.

Sowohl die vollständige als auch die selektive Hydrierung von Limonen ist also von großem Interesse. Im Folgenden werden daher kommerziell erhältliche heterogene Katalysatoren und auch katalytisch aktive Metallnanopartikel in der Hydrierung von Monoterpenen evaluiert. Neben der Aktivität und Selektivität wird dabei unter anderem auch die Neigung zur Transferhydrierung berücksichtigt.

## 4.2 Terpenhydrierung an heterogenen Katalysatoren

### 4.2.1 Hydrierung von Limonen an heterogenen Katalysatoren

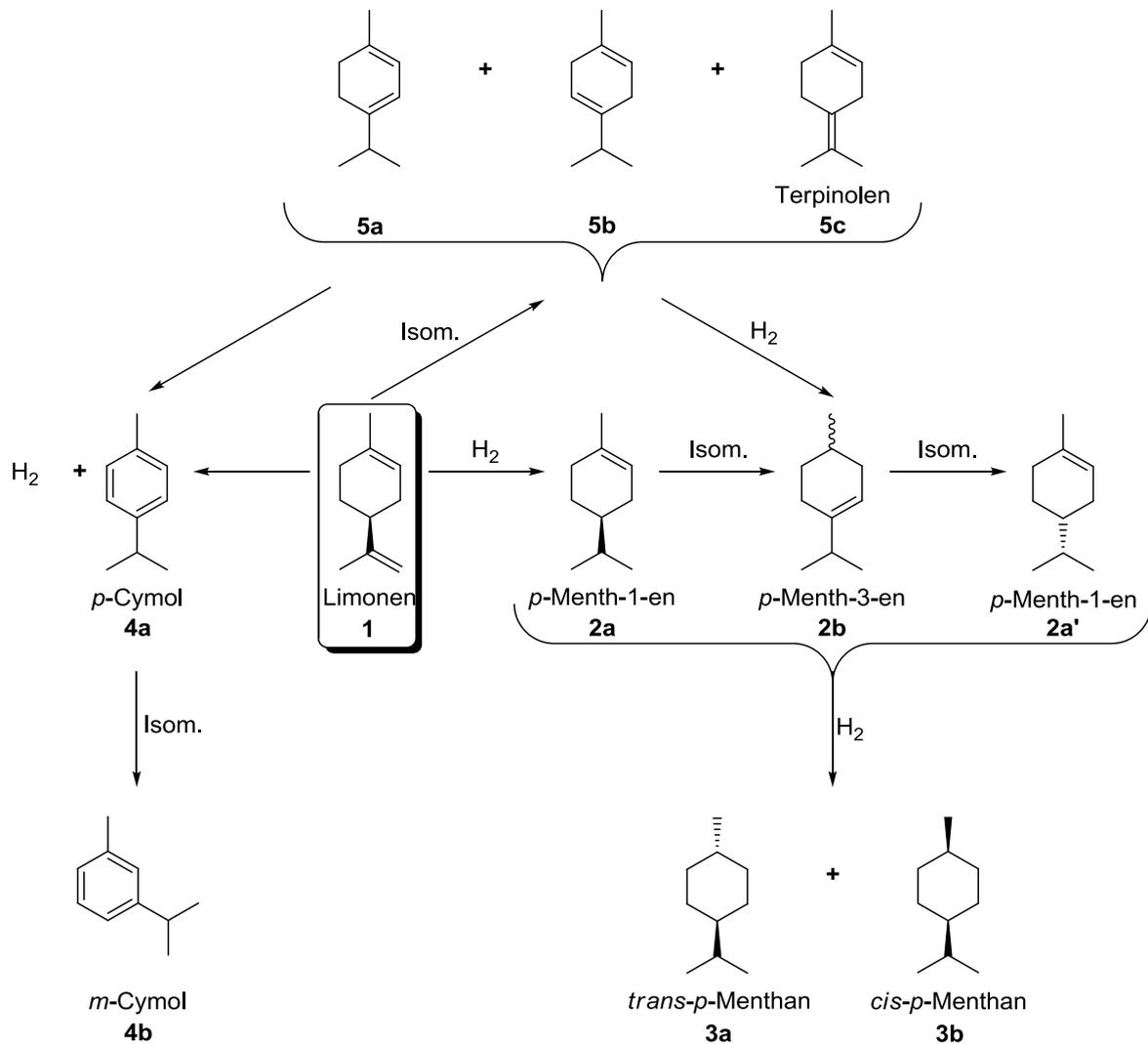
Die Hydrierung des Limonens an heterogenen Hydrierkatalysatoren wurde bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen ausgiebig untersucht. Dabei wurde mehrfach die Disproportionierung des Limonens zu cis- und trans-p-Menthen (**3a** und **3b**) sowie zum Aren Cymol (**4**) beschrieben.<sup>[97,98,107]</sup> Als Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung wurde ein sich an den Beschreibungen von Bogel-Lukasik orientierendes System zur Hydrierung von Limonen mit Pd/C (10 % Pd) bei 10 bar Wasserstoff und 25 °C im reinen Substrat gewählt.<sup>[98]</sup>



**Abbildung 4.2:** Gaschromatogramm der Hydrierung von Limonen nach 2 Stunden an Pd/C bei 10 bar H<sub>2</sub> und 25 °C: **3a**) trans-p-Menthan, **2b**) p-Menth-3-en, **3b**) cis-p-Menthan, **2a**) p-Menth-1-en, **4**) Cymol.

Bei der Auswertung der Ergebnisse treten neben den erwarteten Produkten **3a**, **3b** und **4** im Gaschromatogramm (Abbildung 4.2) zwei weitere Signale auf (**2a** und **2b**). Mittels GC-MS können diese als Monoene identifiziert werden. Bei einem dieser beiden Monoene handelt es sich eindeutig um das Intermediat p-Menth-1-en (**2a**). Das andere Monoen hingegen konnte nicht genauer bestimmt werden, da neben dem Verbleib der terminalen Doppelbindung zudem auch eine Isomerisierung des Produkts zu einem anderen Monoen (z.B. **2b** oder **2c** in Schema 4.2) möglich ist. Die Arbeitsgruppe um Bogel-Lukasik identifizierte dies als p-Menth-3-en (**2b**).<sup>[105,106]</sup> Sie führten diese Isomerisierung auf oberflächenaktives Verhalten der Katalysatoren zurück. Demzufolge ergibt sich ein komplexerer Reaktionsablauf, der insbesondere auch von Grau et al. intensiv untersucht und bestätigt wurde und partiell in

Schema 4.2 wiedergegeben wird.<sup>[98]</sup> Darin lässt sich gut erkennen, wie durch unterschiedliche Hydrierungs-/Dehydrierungsschritte und Umlagerungen eine Vielzahl an Isomeren entstehen.

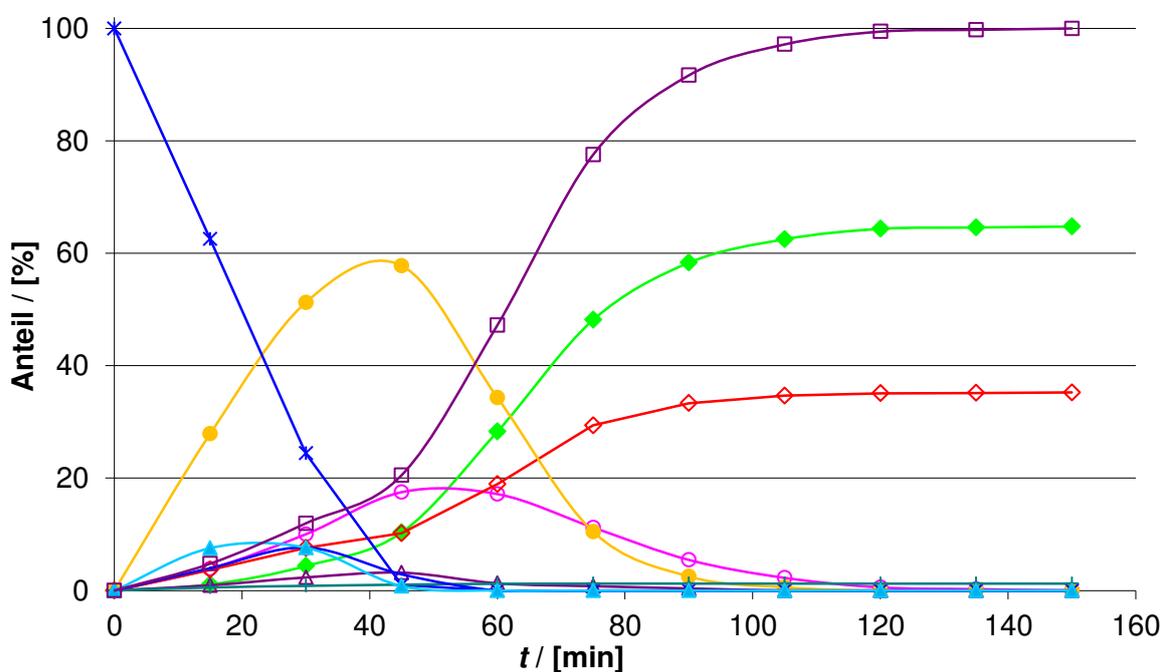


**Schema 4.2:** Vereinfachte Darstellung möglicher Reaktionspfade der Limonenhydrierung an heterogenen Katalysatoren.

Anhand von Hydrierversuchen an Pd/C (10 % Pd) lässt sich zeigen, dass die Disproportionierung des Limonens auch bei einem erhöhten Druck von 10 bar H<sub>2</sub> auftritt. Untersuchungen mit einem niedrigeren H<sub>2</sub>-Druck (1 bar Wasserstoff) zeigen hingegen, dass sich die vollständig hydrierten Produkte *cis*- und *trans-p*-Menthan nur in geringen Ausbeuten darstellen lassen. Eine selektive Hydrierung zum monohydrierten Intermediat lässt sich mit Hilfe eines Pd/C-Katalysators unter verschiedenen Reaktionsbedingungen aber nicht erreichen. Die Betrachtung des zeitlichen Reaktionsverlaufs einer Hydrierung unter

verschiedenen Reaktionsbedingungen liefert genauere Informationen über die Reaktionsabläufe.

In Abbildung 4.3 ist die Umsatz-Zeit-Kurve für die Hydrierung von Limonen an einem Pd/C-Katalysator bei 25 °C mit 20 bar Wasserstoff gezeigt. Die Produktzusammensetzungen wurden anhand von Gaschromatogrammen bestimmt. Nach der jeweiligen Zeit wurde dem Reaktionsgefäß eine Probe entnommen und mittels GC analysiert. Die Verhältnisse der Integralfächen geben Aufschluss über die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Ein Korrekturfaktor wurde zur Auswertung nicht verwendet, da die Massen und Funktionalitäten der jeweiligen Komponenten nahezu identisch sind.



**Abbildung 4.3:** Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung des Limonens mit Pd/C (10 %) und 20 bar H<sub>2</sub> bei 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ○ p-Menth-3-en (2b); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◇ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).

Über den zeitlichen Verlauf der Hydrierung am Pd/C-Katalysator wird deutlich, dass das Zwischenprodukt p-Menth-1-en (2a) direkt zu Reaktionsbeginn geformt wird (Abbildung 4.3). Allerdings wird dieses nicht umgehend zu den beiden vollständig hydrierten Produkten trans- und cis-p-Menthan (3a bzw. 3b) hydriert. Nach vollständigem Umsatz des Limonens (45 Minuten) setzt eine verstärkte Hydrierung der Intermediate ein. Es handelt sich also um eine Konsekutivreaktion. Mit einer Ausbeute von ca. 60 % wäre an dieser Stelle die Isolierung des Intermediats p-Menth-1-en (2a) möglich. Bereits nach zwei Stunden ist die

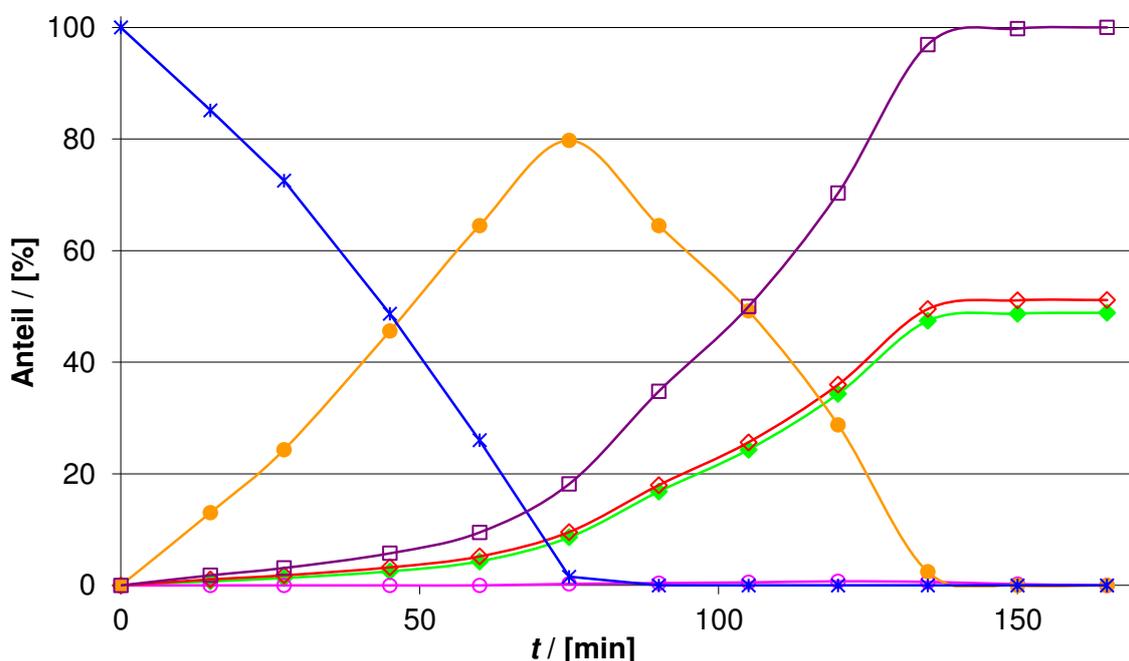
Reaktion vollständig abgelaufen und es ist ein Produktgemisch aus ausschließlich cis- (**3b**) und trans-p-Menthan (**3a**) im Verhältnis 1:1.8 entstanden. Das trans-Produkt wird also mit Pd/C bevorzugt gebildet, was sich mit den Beobachtungen von Lesage deckt, der die Bevorzugung der trans-Position auf eine höhere Stabilität aufgrund der equatorialen Position der Alkylgruppen zurückführt.<sup>[107]</sup>

Auffällig ist die hohe Anzahl an verschiedenen Isomeren und Zwischenprodukten. So sind in Abbildung 4.3 mehrere zusätzliche Kurven in der Zeit von 0-60 min und eine Kurve mit einem Anteil von ca. 20 % bei 45 min zu beobachten, die allerdings bei längeren Reaktionszeiten ebenfalls vollständig hydriert werden. Bei letzterem handelt es sich gemäß vorangegangener Untersuchungen durch Bogel-Lukasik um das p-Menth-3-en.<sup>[105,106]</sup> Dieses erhöhte Aufkommen von Isomeren und speziell die später einsetzende Hydrierung der Intermediate belegt die Vermutung, dass verschiedene Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse am Pd/C-Katalysator ablaufen. So lässt sich zum Beispiel in Spuren auch das Limonen-Strukturisomer Terpinolen (**5c**) nachweisen.

Eine genaue Bestimmung der Intermediate ist aufgrund ihres geringen Anteils jedoch nicht möglich, da deren Anteil zu gering war um eine eindeutige NMR-Analytik durchführen zu können. Die Siedepunkte der Substrate und Produkte liegen darüber hinaus sehr dicht beieinander, weswegen eine destillative Trennung nicht möglich ist. Lediglich mittels GC-MS lassen sich die Masse und damit die Anzahl der Doppelbindungen nachweisen. Die Position der Doppelbindung konnte jedoch nicht eindeutig bestimmt werden, sondern wurde anhand von Literaturangaben<sup>[105,106]</sup> zugeordnet. Schema 4.2 zeigt anschaulich um welche möglichen Nebenprodukte es sich u.a. handeln kann.<sup>[98]</sup>

Neben der ausführlich untersuchten Hydrierung an Pd/C-Katalysatoren werden im nächsten Schritt weitere heterogene Katalysatoren getestet. Werden die Ergebnisse der Hydrierung am Palladiumkatalysator (Abbildung 4.3) nun mit der Hydrierung des Limonens an einem Rh/C-Katalysator (Abbildung 4.4) verglichen, so fällt auf, dass die Reaktion an diesem heterogenen Rh-Katalysator zwar etwas langsamer verläuft, es jedoch keine Selektivitätsverschiebung zugunsten eines der beiden Produkte gibt. Es entsteht nahezu ein 1:1-Gemisch des cis- und trans-p-Menthans (**3a** und **3b**). Die Hydrierung des Intermediats setzt erneut zeitverzögert ein, allerdings beginnt nach dem vollständigen Umsatz des Limonens und einer maximalen Ausbeute von 80 % des p-Menth-1-en (**2a**) sprunghaft die Hydrierung zu den vollständig hydrierten Produkten **3a** und **3b**. Darüber hinaus lässt sich auch deutlich erkennen, dass die

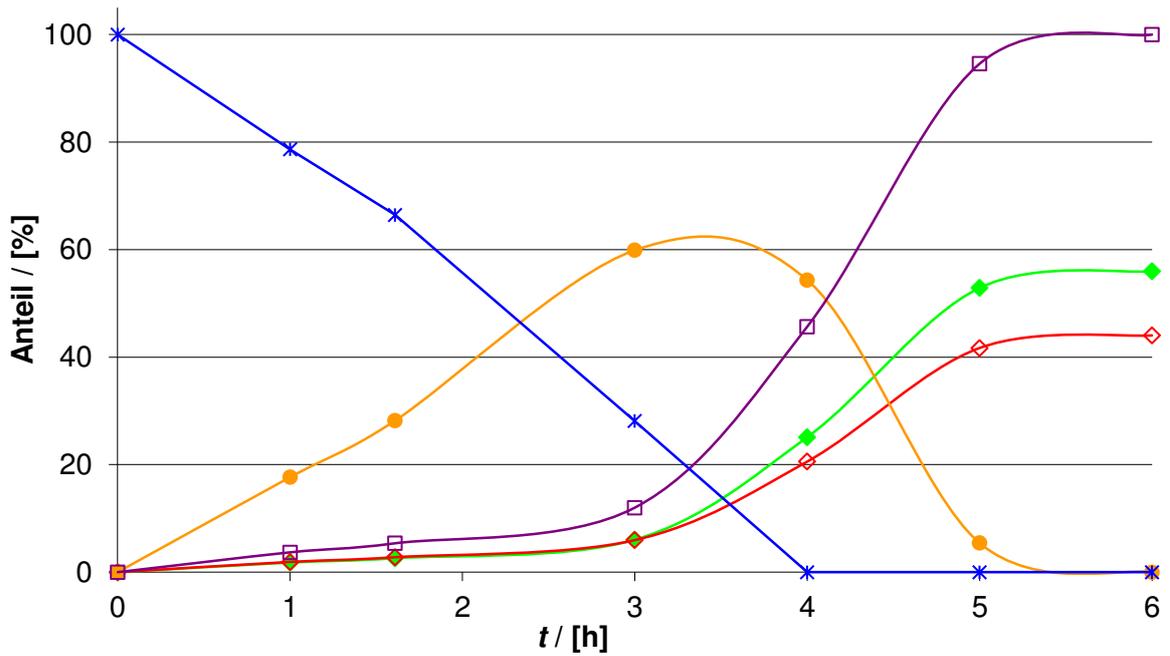
Bildung von Isomerisierungsprodukten bedeutend geringer ist als mit einem Pd/C-Katalysator.



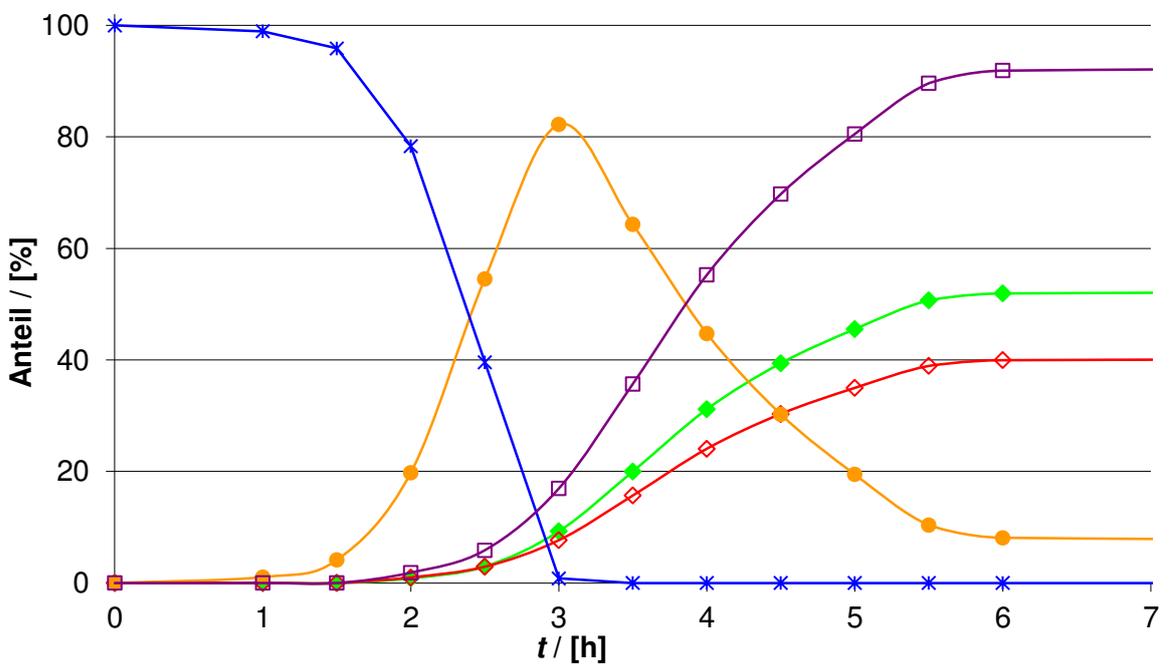
**Abbildung 4.4:** Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung des Limonens mit Rh/C (5% Rh) und 20 bar H<sub>2</sub> bei 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ○ p-Menth-3-en (2b); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◇ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).

Schließlich wurden auch zwei heterogene Ru-Katalysatoren auf eine mögliche selektive Hydrierung untersucht. Bei einem Druck von 20 bar H<sub>2</sub> erwies sich dies jedoch aufgrund der geringen Reaktivität des Katalysators als schwer möglich. Deswegen wurden ein erhöhter Druck von 100 bar H<sub>2</sub> sowie ein Metall-Substrat-Verhältnis von 1:500 statt 1:1000 gewählt.

Zuerst wurde ein Ru/C-Katalysator getestet. So lassen sich die Metalle bei gleich bleibendem Trägermaterial am besten miteinander vergleichen. Der Umsatz-Zeit-Kurve zufolge werden bei dieser Reaktion vollständig hydrierte Produkte erhalten (Abbildung 4.5). Hierbei wird das trans-Produkt **3a** mit einem Anteil von 12 % bevorzugt gebildet. Nach sechs Stunden ist die Hydrierung abgeschlossen. Beim Vergleich mit dem Rh- und dem Pd-Katalysator fällt sofort auf, dass beim Ru/C-System die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich geringer ist. Erst nach 4 Stunden ist das Substrat vollständig umgesetzt. Das Intermediat **2a** lässt sich mit einer maximalen Ausbeute von ca. 65 % gewinnen. Auch in diesem Fall wird das Intermediat nach vollständigem Umsatz des Limonens zu den Produkten **3a** und **3b** hydriert. Auffällig ist zudem auch hier das Ausbleiben von Isomerisierungsprodukten.



**Abbildung 4.5:** Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung des Limonens mit Ru/C (5% Ru) und 100 bar H<sub>2</sub> bei 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◆ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).



**Abbildung 4.6:** Umsatz-Zeit-Kurve der Hydrierung des Limonens mit Ru/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% Ru) und 100 bar H<sub>2</sub> bei 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◆ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).

Bei Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial erhält man hingegen andere Ergebnisse (Abbildung 4.6). Die Hydrierung an einem  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator führt nicht zu vollständigem Umsatz. Selbst nach 23 Stunden befinden sich noch 8 % p-Menth-1-en (**2a**) in der Reaktionsmischung. Dafür entsteht das Intermediat ähnlich wie beim Rh-Katalysator mit einem maximalen Anteil von ca. 85 %, während das Limonen nach 3 Stunden vollständig umgesetzt wurde.

Im Vergleich der heterogenen Katalysatoren lassen sich zusammenfassend einige Unterschiede herausarbeiten. So ist der Pd/C-Katalysator der effektivste für eine vollständige Hydrierung des Limonens, da er bereits nach zwei Stunden alle Substrat- und Intermediatmoleküle hydriert hat. In ähnlich kurzen Zeiten hydriert auch der Rh-Katalysator das Substrat vollständig. Allerdings gibt es keine selektive Verschiebung zugunsten eines Hydrierproduktes. Die beiden Ru-Katalysatoren sind erheblich unreaktiver als der Pd- oder Rh-Katalysator. Zwar führt Ru/C auch zur vollständigen Hydrierung, allerdings nur unter drastischeren Bedingungen (100 bar  $\text{H}_2$ ) und einer Erhöhung der Menge der aktiven Zentren bezogen auf das Substrat von 1:1000 auf 1:500. Selbst unter diesen Bedingungen werden sechs Stunden zur vollständigen Hydrierung benötigt. Der  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator erweist sich in diesem Vergleich als der unreaktivste. Er erreicht auch nach 23 Stunden keinen vollständigen Umsatz. Ferner lässt sich feststellen, dass Kohlenstoff als Trägermaterial zu aktiveren Katalysatoren führt als ein vergleichbarer Aluminiumoxidträger. Für die Metalle kann bezüglich der Hydrierung eine aktive Reihe beginnend mit Pd über Rh zu Ru beschrieben werden, wobei Pd das höchste Hydrierpotential aufweist, Ru hingegen das Geringste. Darüber hinaus kann bei der Hydrierung an den Ru-Katalysatoren keine Isomerisierung beobachtet werden. Weder mit einem Kohle-, noch mit einem Alox-Träger lassen sich neben dem p-Menth-1-en (**3**) weitere Monoene nachweisen.

Nach den Hydrierungsversuchen im Labormaßstab (ca. 2 mL Reaktionsvolumen) wurde versucht, die Reaktionsansätze in einem größeren Maßstab von ca. 150 mL Reaktionsvolumen zu übertragen. Diese Versuche dienen einer allerersten Einschätzung, ob ein einfaches Aufskalieren möglich ist. Dies ist unter anderem erforderlich, um für eine Evaluierung der Anwendungseigenschaften durch die Industriepartner ausreichende Mengen zur Verfügung zu stellen. Als Katalysatoren wurden wegen der zuvor erhaltenen Ergebnisse ein heterogener Pd/C-Katalysator (10 % Pd) und auch ein Rh/C-Katalysator (5 % Rh) eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen waren 120 °C und 120 bar  $\text{H}_2$ , ein Substrat-Katalysator-Verhältnis von 1:10000 wurde gewählt und die Reaktionszeit betrug 18 Stunden. Trotz dieser drastischen

Bedingungen konnte das Limonen zwar jeweils vollständig umgesetzt, allerdings nicht vollständig hydriert werden. Der Katalysator war zu Beginn der Reaktion außergewöhnlich aktiv, was am äußerst raschen Wasserstoffverbrauch deutlich wurde, jedoch ließ die Aktivität des Katalysators mit fortschreitender Reaktionsdauer nach, wodurch die vollständige Hydrierung nicht mehr möglich war. Zudem tritt im Fall des Pd/C-Katalysators unter diesen Bedingungen die Disproportionierung des Limonens zum p-Cymol (**4a**) als signifikante Nebenreaktion auf. Die Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Zwar lässt sich der Katalysator durch einfache Filtration recycelieren, allerdings lässt dann auch zugleich die Reaktivität des Katalysators nach, wodurch nach 18 h Reaktionszeit über 60 % des Produktgemisches aus den Olefinen p-Menth-1-en (**2a**) und p-Menth-3-en (**2b**) besteht. Eine Aufskalierung vom Labormaßstab in größere Maßstäbe ist also nicht einfach möglich.

**Tabelle 4.1:** Produktgemischzusammensetzung nach 18 h Reaktionszeit bei 120 °C und 120 bar H<sub>2</sub> bei einem Katalysatorverhältnis von 1:10000 für Pd/C und Rh/C.

Kat.	p-Menth-1-en	p-Menth-3-en	trans-p-Menthan	cis-p-Menthan	p-Cymol
Pd/C	25.1	2.5	44.2	23.5	4.7
Rh/C	36.8	5.2	31.1	26.5	0.4

Mit den hier untersuchten heterogenen Katalysatoren konnten je nach Reaktionsbedingungen bereits nach kurzer Zeit ausschließlich die vollständig hydrierten Produkte cis- und trans-p-Menthan erhalten werden. Selektiv nur eine der vorhandenen Doppelbindungen zu hydrieren wäre mit Blick auf die Verwendung derartiger Produkte als Reaktanten für Feinchemikalien jedoch von großem Interesse. Die unterschiedliche Reaktivität der Doppelbindungen von Monoterpenen könnte mit weniger aktiven Katalysatoren zur selektiven Hydrierung genutzt werden. Eine diesbezüglich viel versprechende Katalysatorklasse sind Übergangsmetallnanopartikel. Da die heterogenen Ruthenium-Katalysatoren weniger aktiv sind, aber keine Isomerisierungsprodukte nachweisbar sind, ist es sinnvoll auch Ru-Nanopartikel zu synthetisieren und mit Blick auf selektive Hydrierungen zu testen.

## 4.3 Hydrierung von Terpenen an Nanopartikeln

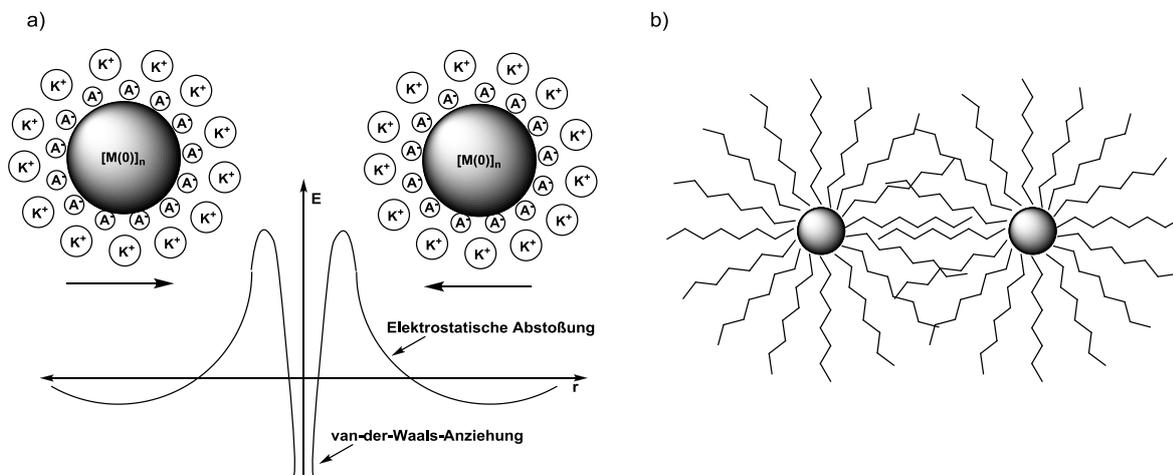
### 4.3.1 Nanopartikel in der Katalyse

Das Interesse an der Nanotechnologie und besonders die Erforschung von katalytisch aktiven Nanopartikeln (NP) haben in den letzten Jahren stark zugenommen. Metallnanopartikel besitzen besondere physikalische, chemische und elektronische Eigenschaften und stehen deshalb im Fokus der aktuellen Forschungen.<sup>[110]</sup> Aber auch die medizinische Forschung interessiert sich vermehrt für den Einsatz von Nanopartikeln.<sup>[111,112,113]</sup> Aufgrund ihrer Nanostruktur und ihrer Größe zwischen 1-100 nm stellen sie eine Brücke zwischen Molekülchemie und Festkörperchemie dar und bilden eine Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse, wobei in günstigen Fällen die Vorteile beider Technologien kombiniert werden.<sup>[114]</sup> Die geringe Größe und das große Oberfläche/Volumen-Verhältnis kommen einer homogenen Dispersion gleich, wodurch die Massentransferlimitierung weitgehend vermieden wird. Vorteilhafterweise lassen sich die Nanopartikel aufgrund ihrer Größe gut vom Reaktionsgemisch abtrennen. Darüber hinaus lassen sie sich mit einfachen Methoden und geringem Syntheseaufwand herstellen.<sup>[115]</sup>

Dargestellt werden Nanopartikel vorwiegend durch zwei Methoden. Zum einen nach der Top-down-Methode, bei der ein Metall mechanisch zerkleinert und gemahlen sowie anschließend mit Polymeren zur Stabilisierung versetzt wird. Zum anderen die Bottom-up-Methode, wobei aus molekularen Verbindungen wie Metallsalzen oder metallorganischen Verbindungen in Gegenwart von Liganden, Polymeren oder anderen Stabilisatoren metallische Nanopartikel durch Reduktion bzw. thermische Zersetzung synthetisiert werden. Ein großer Vorteil der Bottom-up-Methode liegt in der engen Größenverteilung. Durch die Variation der Konzentration von Ligand und Reduktionsmittel, ebenso durch die Wahl anderer stabilisierender Liganden lassen sich die Größe, Stabilität und die katalytischen Eigenschaften der Nanopartikel beeinflussen.<sup>[116,117]</sup>

Übergangsmetall-Nanopartikel sind thermodynamisch nicht stabil und neigen deshalb zur Agglomeration.<sup>[118]</sup> Dies kann durch verschiedene Stabilisatoren verzögert oder unterbunden werden. Liganden, Salze, Polymere und Dendrimere haben sich als Stabilisatoren sehr bewährt.<sup>[114,119,120]</sup> Eine Stabilisierung kann entweder auf elektrostatischen Effekten beruhen oder aufgrund von sterischer Hinderung erfolgen. Im ersten Fall wird der Nanopartikel von einer elektrischen Doppelschicht umgeben, die als „Hüllen aus geladenen Ionen“ beschrieben

werden kann.<sup>[114]</sup> Diese Hüllen ordnen sich aufgrund ihrer Ladung abwechselnd und systematisch um den Nanopartikel an (Abbildung 4.7a). Die erste umgebende Sphäre bilden folglich die Anionen ( $A^-$ ), die anschließend zum Ladungsausgleich von den Kationen ( $K^+$ ) umgeben werden. Im zweiten Fall hingegen führen sterisch anspruchsvolle Moleküle wie Liganden<sup>[121]</sup> oder Polymere zu einer schützenden Hülle um die Nanopartikel (Abbildung 4.7b). In beiden Fällen werden so die Partikel getrennt und auf Abstand gehalten, wodurch eine Agglomeration verhindert wird.<sup>[119,122]</sup>



**Abbildung 4.7:** Elektrostatische (a) und sterische (b) Stabilisierung von Metallnanoclustern.<sup>[119,123]</sup>

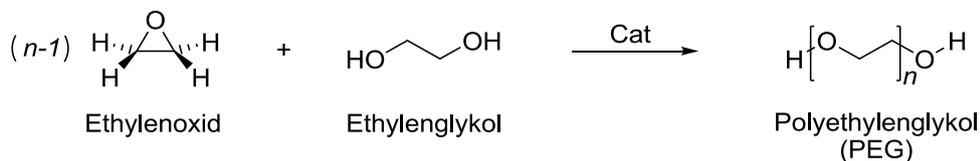
### 4.3.2 Nanopartikel in Polyethylenglykol (NP@PEG)

Polyethylenglykol (PEG) findet vielfältige Anwendungen in den unterschiedlichsten naturwissenschaftlichen Disziplinen. Abhängig von der Kettenlänge kann es flüssig, wachsartig oder fest sein. Zusätzlich zum chemisch inerten Verhalten ist es nicht toxisch und unbegrenzt in Wasser löslich. Darüber hinaus weist es hygroskopische Eigenschaften auf, die mit zunehmender Molekülmasse abnimmt.

Die allgemeine Summenformel von PEG lässt sich als  $C_{2n}H_{4n+2}O_{n-1}$  beschreiben. Anhand des Molekulargewichts können die PEGs unterschieden werden. Die molekulare Masse von Oligomeren und Polymeren setzt sich aus der Anzahl der Monomere mit einer relativen Molmasse von 44 g/mol zuzüglich Wasser zusammen. Demzufolge besitzt ein PEG bestehend

aus 9 Monomereinheiten ( $n=9$ ) eine ungefähre molekulare Masse von 400 g/mol, weswegen es als PEG400 bezeichnet wird. PEGs mit einer geringen Polydispersität und Molekulargewichten unter 1000 g/mol sind schwerflüchtige Flüssigkeiten, wohingegen PEGs mit einer molekularen Masse über 3000 g/mol Feststoffe sind. Temperaturen über 150 °C sorgen für eine thermische Zersetzung des PEGs.

Die Synthese von PEG erfolgt durch die basenkatalysierte Polymerisation von Ethylenoxid mit Ethylenglykol, Diglykol oder Wasser als Startreagenzien (Schema 4.3). Um Polymere mit einer geringen Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, wird bevorzugt das Ethylenglykol verwendet. Durch Zugabe von Säuren wird die Polymerisation abgebrochen. Auch mit einem kationischen Katalysator kann die Polymerisation durchgeführt werden, allerdings muss dann mit einem basischen Reagenz terminiert werden.



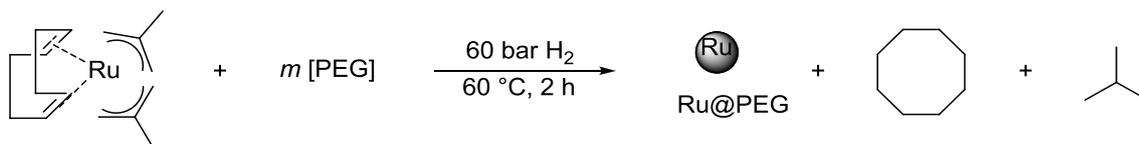
**Schema 4.3:** Darstellung von Polyethylenglykol aus der Polymerisation von Ethylenoxid mit Ethylenglykol als Startreagenz.

Polyethylenglykol enthält viele Sauerstoffatome. Vergleichbar mit Kronenethern, können so verschiedene Übergangsmetalle durch diese Sauerstoffatome koordiniert werden. Ferner ist PEG ein sehr effektiver Stabilisator von Übergangsmetall-Nanopartikeln. Diese so stabilisierten Nanopartikel werden in den unterschiedlichsten medizinischen Anwendungen aber auch in der Pharmazie, Industrie und in der Forschung eingesetzt.

### PEG stabilisierte Ru-NP

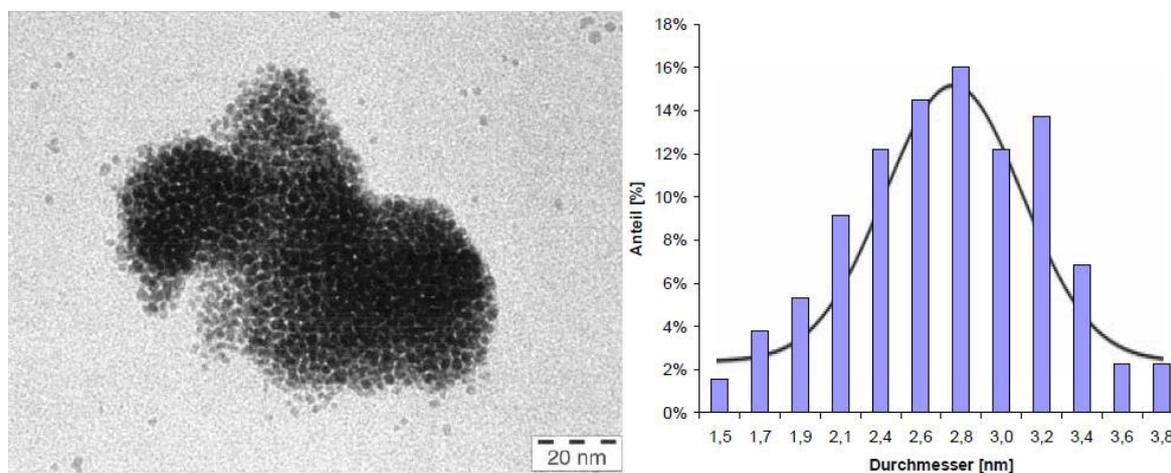
Ein aufgrund seiner Größe sterisch gut stabilisierendes Molekül wie PEG400 bietet sich auch wegen seines günstigen Preises und seiner nicht toxischen Eigenschaften als Stabilisator für Ru-NPs an.<sup>[124,125,126,127]</sup> Die Synthese von Ru-Nanopartikeln kann erfolgreich mit PEG400 in einem 10 mL Autoklav in Anwesenheit von Wasserstoff durchgeführt werden (Schema 4.4). Eine Mischung aus Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II) mit PEG wird unter

Rühren leicht erwärmt. Nach zwei Stunden bei 60 °C kann die Dispersion der Ru-Nanopartikel in PEG als eine dunkelbraune hochviskose Flüssigkeit gewonnen werden.



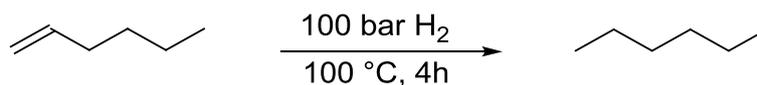
**Schema 4.4:** Darstellung von Ru@PEG400 aus Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) und PEG400.

Zur Charakterisierung der Nanopartikel bietet sich die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an. Damit können die Größe sowie die Form der Nanopartikel bestimmt werden. Auch kann der Grad der Agglomeration festgestellt und eine statistische Größenverteilung erstellt werden. In Abbildung 4.8 sind exemplarisch die TEM-Aufnahme und die dazugehörige Größenverteilung für Ru@PEG400 gezeigt. Anhand der TEM-Aufnahme fällt sofort eine starke Agglomeration der Primärpartikel auf. Eine ungefähre Partikelgröße der Ru-Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2,8 nm kann durch Auswertung mit dem Programm Image J bestimmt werden.



**Abbildung 4.8:** TEM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung von Ru@PEG400.

Vorab wurden die PEG400-stabilisierten Ru-Nanopartikel in der Hydrierung von 1-Hexen getestet, denn wie in Schema 4.5 zu sehen ist, besitzt das Molekül eine einfache Struktur mit einer terminalen Doppelbindung, womit es als Testreagenz für die Hydrierung geeignet ist. Die Analyse mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist einfach. Nach einer erfolgreichen Hydrierung lassen sich keine Olefinprotonen mehr nachweisen.



**Schema 4.5:** Hydrierung von 1-Hexen zu Hexan.

Mit den wie in Schema 4.4 dargestellten Ru@PEG-NP findet bei 100 °C und 100 bar H<sub>2</sub> eine schnelle Hydrierung statt. Innerhalb von 4 Stunden wurde das 1-Hexen vollständig hydriert. Demzufolge eignen sich die Ru@PEG400-NP zur Hydrierung von Olefinen und sollen im nächsten Schritt in der Hydrierung von Monoterpenen untersucht werden.

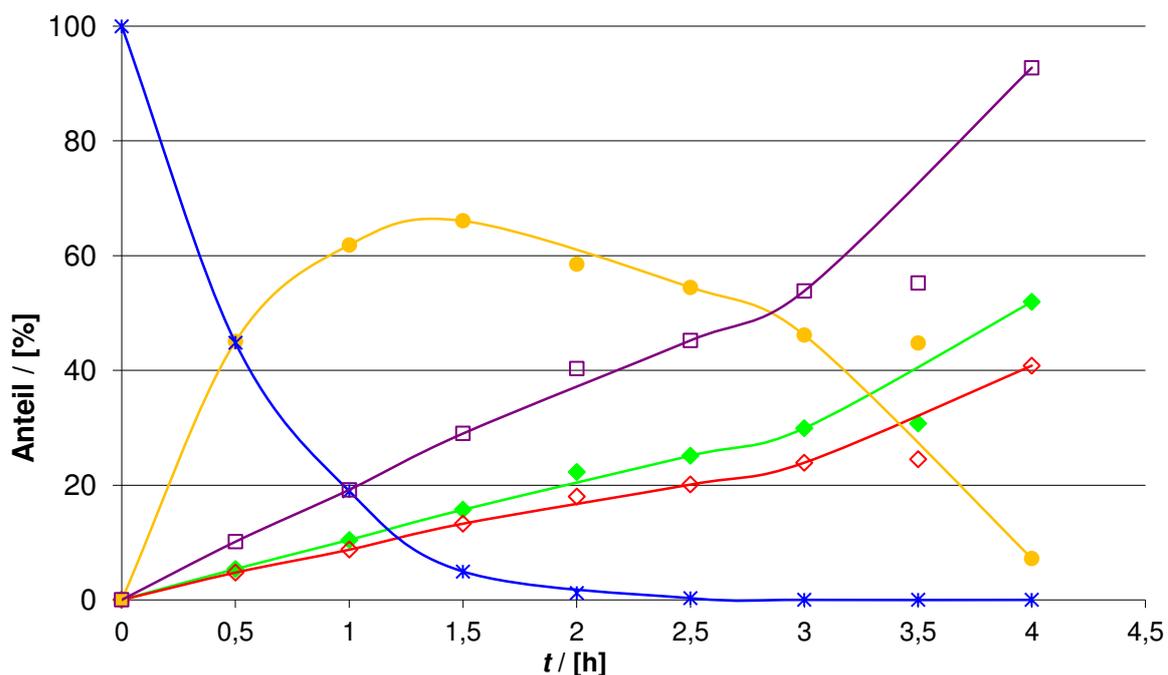
### 4.3.3 Hydrierung des Monoterpens Limonen an Ru@PEG400

Als Testsubstrat für die Untersuchung der Terpenhydrierung an Ru@PEG400-NP wurde Limonen verwendet. Die Analytik ist hinreichend bekannt und liefert eindeutige Ergebnisse. Zur Hydrierung wurde ein H<sub>2</sub>-Druck von 50 bar und eine Temperatur von 50 °C verwendet. Die Werte wurden bewusst unterhalb der Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Nanopartikel gewählt, damit diese nicht aufgrund der aktivierenden Wirkung des Wasserstoffs agglomerieren.

In Abbildung 4.9 ist die Umsatz-Zeit-Kurve der Limonenhydrierung an Ru@PEG400-NP bei 50 °C mit 50 bar H<sub>2</sub> dargestellt. Bereits nach 2 Stunden ist das Limonen nahezu vollständig umgesetzt. Ferner kann deutlich beobachtet werden, dass mit Bildung des Intermediats p-Menth-1-en (**2a**) auch die Bildung der vollständig hydrierten Produkte **3a** und **3b** einsetzt. Nach dem Verbrauch des Substrats wird weiterhin das Intermediat **2a** zu den vollständig hydrierten Produkten überführt. Nach 4 h liegt dann fast ausschließlich ein Gemisch aus **3a** und **3b** vor. Die maximale Ausbeute des Intermediats liegt gemäß der Umsatz-Zeit-Kurve bei ca. 65 %.

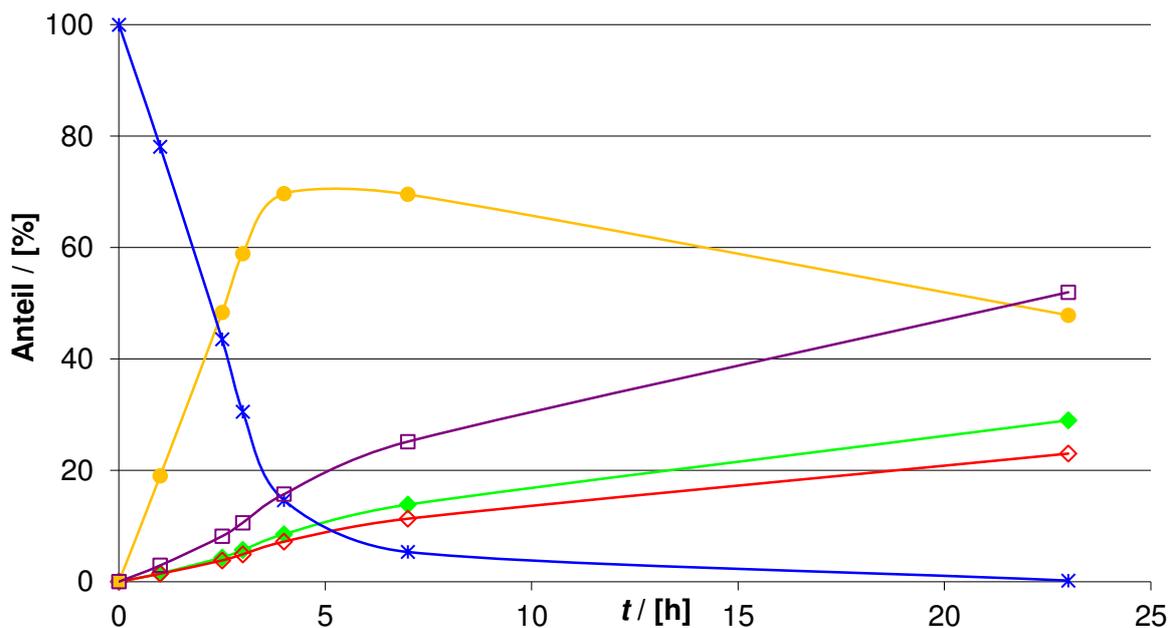
Nach der vollständigen Hydrierung des Limonens wurde der Großteil des Produktgemisches mittels einer Pipette von den Nanopartikeln abgetrennt. Der verbleibende Rest des Produktgemisches wurde anschließend mittels einer CO<sub>2</sub> Extraktion von den Nanopartikeln abgetrennt. Zurück blieben die Nanopartikel, die bereits Anzeichen einer Agglomeration aufweisen, da sich bereits mit bloßem Auge sichtbare schwarze Metallpartikel gebildet hatten. Zu diesen Nanopartikeln wurde erneut die gleiche Menge an Limonen gegeben und unter den

gleichen Bedingungen wie im ersten Durchgang eine Umsatz-Zeit-Kurve aufgenommen. Diese ist in Abbildung 4.10 dargestellt und zeigt deutlich, dass der Katalysator nach der Rezyklisierung weniger aktiv war. So wurden über 20 Stunden benötigt, um unter den gleichen Reaktionsbedingungen einen vollständigen Umsatz des Limonens zu erhalten. Darüber hinaus lässt sich beobachten, dass das Produktgemisch nach 24 Stunden aus einer 1:1-Mischung aus p-Menth-1-en (**2a**) und den vollständig hydrierten Produkten **3a** und **3b** besteht. In diesem Fall beträgt die maximale Ausbeute des Intermediats ca. 70 %, was vergleichbar mit dem ersten Katalysezyklus ist.



**Abbildung 4.9:** Umsatz-Zeit-Kurve der Limonenhydrierung an Ru@PEG400(1)-NP bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C (\* Limonen (**1**); ● p-Menth-1-en (**2a**); ◆ trans-p-Menthan (**3a**); ◇ cis-p-Menthan (**3b**); □ Summe **3a** und **3b**). Die Datenpunkte bei 3,5 h wurden aufgrund eines offensichtlichen Messfehlers nicht in die Auswertung einbezogen.

Die Ru-Nanopartikel sind sehr aktiv für die Hydrierung von Monoterpenen. Neben einer schnellen Hydrierung ist zudem eine Rezyklisierung des Katalysators möglich. Bei der Hydrierung handelt es sich um eine konsekutive Reaktion, wobei das monohydrierte Produkt mit hohem Anteil (>60 %) angereichert wird. Allerdings kann ähnlich wie bei den heterogenen Ru-Katalysatoren (Ru/C und Ru/Alox) keine hohe Selektivität zugunsten eines der beiden vollständig hydrierten Produkten (**3a** oder **3b**) beobachtet werden.



**Abbildung 4.10:** Umsatz-Zeit-Kurve der Limonenhydrierung an Ru@PEG400(2)-NP nach der Rezyklisierung des Katalysators bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◇ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).

Eine vielversprechende Alternative zu den PEG-stabilisierten Ru-NP wäre der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Stabilisator. Mit ihnen könnte die Stabilität der Nanopartikel erhöht werden, und somit eventuell die Aktivität und Selektivität gesteuert werden. Hierzu ist eine systematische Untersuchung des Einflusses der Stabilisatoren auf die Reaktion notwendig.

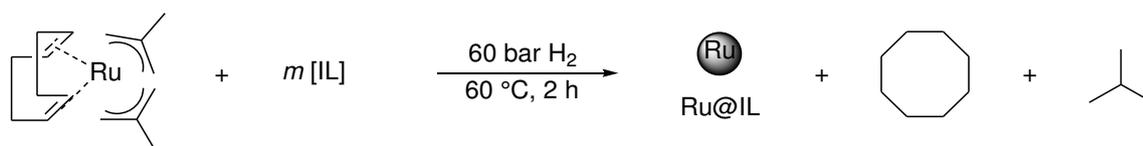
#### 4.3.4 Nanopartikel in Ionischen Flüssigkeiten (NP@IL)

Neben den polymerstabilisierten<sup>[110,114]</sup> oder durch klassische Liganden wie verschiedene Phosphinliganden<sup>[121]</sup> stabilisierten Nanopartikeln, gibt es für verschiedene Übergangsmetallnanopartikel die Stabilisierung mit ionischen Flüssigkeiten.<sup>[128]</sup> Sie steht im Forschungsfokus vieler aktueller Katalysereaktionen.<sup>[129]</sup> Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, deren Schmelzpunkt unter 100°C liegt.<sup>[130]</sup> Viele Vertreter sind bereits bei Raumtemperatur flüssig und können wie organische Lösungsmittel gehandhabt werden. Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeiten werden sperrig und unsymmetrisch gestaltet, so dass diese schwer kristallisieren können. Insbesondere die Kationen, aber auch

einige Anionen, sind organische Moleküle und können vielfältig variiert werden. Dadurch lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten durch geeignete Wahl der Ionen in einem weiten Bereich gezielt einstellen. Aus diesem Grund werden sie auch als „designer solvents“, „green solvents“ oder „advanced fluids“ bezeichnet.<sup>[131,132]</sup>

Erstmals wurde die Stabilisierung von Nanopartikeln mittels Ionischer Flüssigkeiten im Jahre 2002 beschrieben,<sup>[133]</sup> wobei die ionischen Flüssigkeiten die sterische und die elektrostatische Stabilisierung kombinieren. Ionische Flüssigkeiten mit hinreichend sperrigen Ionen begünstigen somit eine elektrosterische Stabilisierung von Nanopartikeln. Die Größe der Kationen und Anionen kann über die Substituenten eingestellt werden, so dass die Stabilisierung, die Größe und die Löslichkeit der Nanopartikel regulierbar ist. So findet durch die Anionen der IL eine elektrostatische Stabilisierung am Metall statt. Die Kationen bilden daraufhin eine nächste Sphäre um die Anionen. Durch lange Alkylketten an diesen Kationen findet dann zusätzlich eine sterische Stabilisierung statt.<sup>[134,135]</sup> Vergleichbar mit der Ligandenkontrolle bei homogenen Katalysatoren<sup>[114]</sup> lässt sich durch die geschickte Wahl der IL die Reaktivität und die Selektivität von Nanopartikeln beeinflussen.<sup>[114,115,136]</sup>

Ruthenium-, Palladium- und Platin-Nanopartikel wurden bereits in vielen C-C-Kupplungen und Hydrierungen als Katalysatoren eingesetzt. Die katalytische Wirkung variiert dabei und hängt stark von den eingesetzten Übergangsmetallnanopartikeln ab.<sup>[137,138,139]</sup> Ebenfalls beeinflussen verschiedene stabilisierende ionische Flüssigkeiten die Selektivitäten katalytischer Reaktionen an diesen Nanopartikeln.<sup>[140,141,142,143]</sup> Die Stabilisierung von Ru-Nanopartikeln durch ionische Flüssigkeiten ist einfach möglich (Schema 4.6). In der Hydrierung haben sich diese Ru@IL-Katalysatorsysteme bereits erfolgreich bewährt und konnten sogar in verschiedenen anderen Katalyseprozessen ohne Verlust von Aktivität und Selektivität rezykliert werden.<sup>[115]</sup>



**Schema 4.6:** Darstellung von Ru@IL-NP aus Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) und der jeweiligen IL.

Die Darstellung von Nanopartikeln durch Reduktion von Übergangsmetallkomplexen mit Wasserstoff in Anwesenheit von ILs ist derzeit die wichtigste Methode um Übergangsmetall-NPs mit einer Größe zwischen 1-5 nm zu erhalten.<sup>[144]</sup> Aus diesem Grund wurden die Nanopartikel in dieser Arbeit mittels der Bottom-up-Methode synthetisiert. Dazu wurde Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II) in der jeweiligen IL suspendiert und bei 60 bar Wasserstoffdruck zwei Stunden auf 60 °C in einem 10 mL-Autoklaven erwärmt.<sup>[115]</sup> Eine detaillierte Beschreibung der NP@IL-Darstellung befindet sich im Experimententeil (Kapitel 4.4). In dieser Arbeit wurden ausschließlich Imidazolium-basierte Kationen kombiniert mit verschiedenen Anionen als IL eingesetzt. Sie sind in Abbildung 4.11 aufgezeigt.

Kationen:

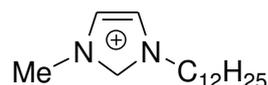
EMIM:



BMIM:



DMIM:

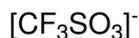


Anionen:

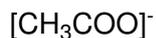
BTA:



OTf:



OAc:



BF<sub>4</sub>:



PF<sub>6</sub>:



**Abbildung 4.11:** Verwendete ILs zur Stabilisierung von Nanopartikeln. Die unterschiedlichen ILs setzen sich aus den jeweiligen Kationen mit verschiedenen Anionen zusammen.

In Tabelle 4.2 sind die dargestellten Nanopartikel mit den dazugehörigen stabilisierenden ILs aufgelistet. Es handelt sich um stabile Nanopartikel mit einer geringen Agglomeration. Man erkennt deutlich, dass trotz Variation der Alkylkettenlänge im Imidazolium-Ion und der Anionen diese einen geringen Einfluss auf Partikelgröße und Erscheinungsform haben. Die Größe der Nanopartikel liegt im Wertebereich, der für diese Syntheseweise üblichen Größe von 2-3 nm.<sup>[115,139]</sup> Die jeweiligen TEM-Aufnahmen sowie die dazugehörigen Histogramme befinden sich im Anhang.

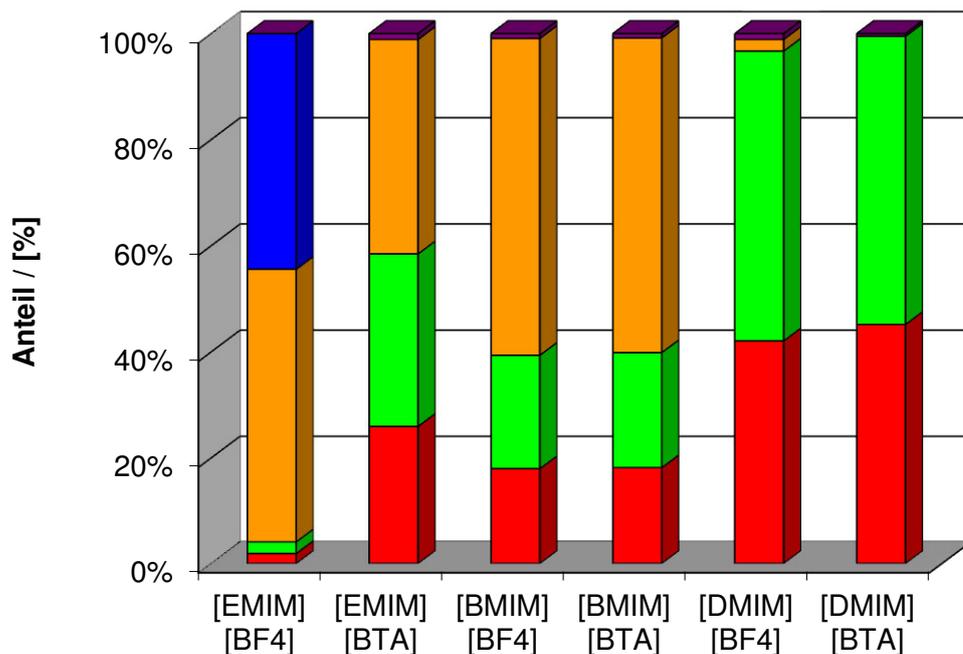
**Tabelle 4.2:** Dargestellte Metallnanopartikel mit den jeweiligen IL und ihre Größenverteilung. Die Darstellung erfolgte aus Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II) und der jeweiligen IL über 2 h bei 60 bar H<sub>2</sub> und 60 °C im 10 mL-Autoklaven.

Metall	Kation	Anion	mittlerer Durchmesser
Ru	EMIM	BF <sub>4</sub>	2.4 nm
Ru	BMIM	BF <sub>4</sub>	2.0 nm
Ru	DMIM	BF <sub>4</sub>	2.5 nm
Ru	EMIM	BTA	2.0 nm
Ru	BMIM	BTA	2.1 nm
Ru	DMIM	BTA	2.9 nm
Ru	EMIM	OAc	2.3 nm
Ru	BMIM	OAc	1.8 nm
Ru	BMIM	OTf	2.4 nm
Ru	BMIM	PF <sub>6</sub>	2.4 nm

IL stabilisierte Pt- und Pd-Nanopartikel lassen sich erheblich schwerer darstellen als vergleichbare Ru-Nanopartikel. Bereits nach wenigen Stunden agglomerieren sie, weswegen eine Größenbestimmung mittels TEM nicht möglich war. Auch ein hoher Wasserstoffdruck führt zu ihrer Agglomeration, weswegen Wasserstoffdrücke unter 10 bar zur Darstellung gewählt wurden. Außerdem lassen sie sich nur mit wenigen ILs z.B. mit [BMIM][PF<sub>6</sub>] stabilisieren.<sup>[140,145,146,147]</sup> Andere Anionen wie [BF<sub>4</sub>], [BTA], [OAc] oder [OTf] können diese Nanopartikel nicht ausreichend stabilisieren und führen zur Agglomeration der Nanopartikel. Aufgrund dieser Instabilität wurden nur wenige Untersuchungen mit diesen Nanopartikeln gemacht und der Fokus auf die stabileren Ru-Nanopartikeln gelegt.

### 4.3.5 Hydrierung des Monoterpens Limonen an Ru@IL

Die unterschiedlichen in IL stabilisierten Nanopartikel wurden als Katalysatoren in der Hydrierung von Terpenen getestet. Um den Einfluss von unterschiedlichen Kationen und Anionen der stabilisierenden IL zu untersuchen, wurden vorab verschiedene Ru@IL-NP mit den Kationen [EMIM], [BMIM] und [DMIM] sowie den Anionen [BTA] und [BF<sub>4</sub>] synthetisiert und über einen Zeitraum von 18 Stunden bei 100 bar H<sub>2</sub> in der Hydrierung von Limonen getestet. Für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, wurde eine Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 zusammengefasst.

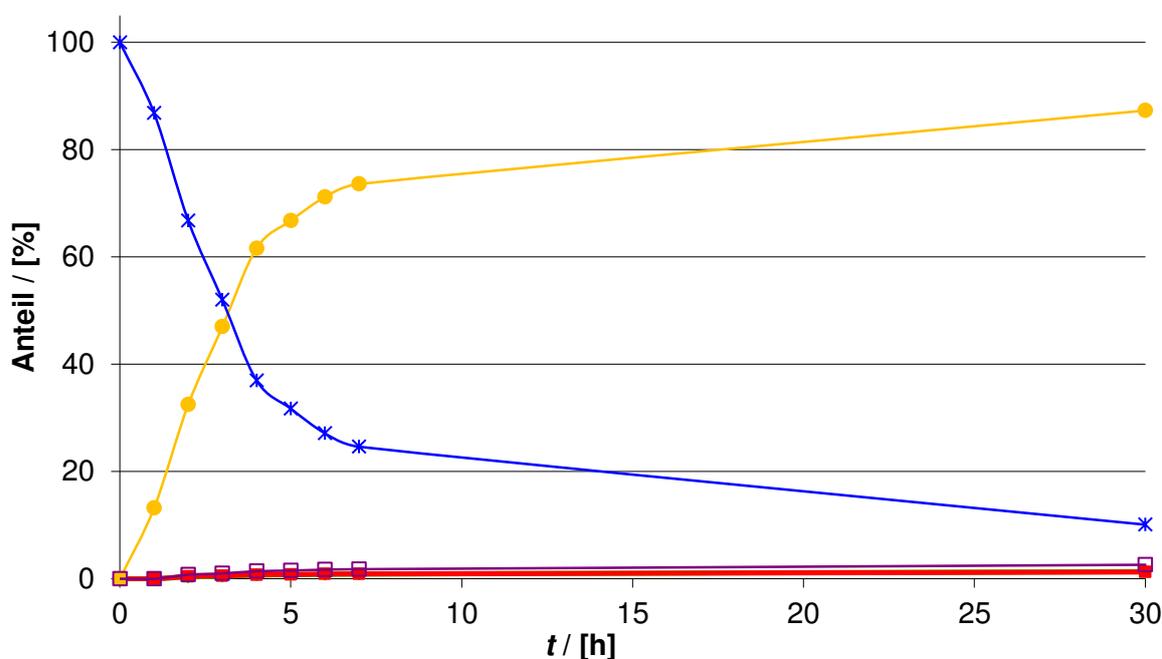


**Abbildung 4.12:** Umsatz von Limonen mit verschiedenen Ru@IL nach 18 h bei 100 bar H<sub>2</sub> und 100 °C. Vergleich des Hydrierpotentials der heterogenen Katalysatoren für Limonen. (■ trans-p-Menthane (**3a**); ■ cis-p-Menthane (**3b**); ■ p-Menth-1-en (**2a**); ■ Limonen (**1**); ■ Andere).

Es ist deutlich zu erkennen, dass Ru@IL-NP mit [DMIM]-Kationen am reaktivsten sind. Sie führen zu einer vollständigen Hydrierung des Limonens nach 18 Stunden. In Anwesenheit des [BF<sub>4</sub>]-Anions enthält die Reaktionsmischung nach 18 Stunden noch 2 % des Intermediats **2a**. Anders dagegen verhält sich ein Katalysatorsystem mit [BMIM]-Kationen. Zwar ist der Umsatz unabhängig vom Anion, allerdings befindet sich nach 18 Stunden noch ca. 60 % des Intermediats p-Menth-1-en (**2a**) im Produktgemisch. Das Limonen wurde vollständig umgesetzt, und die vollständig hydrierten Produkte **3a** und **3b** sind nahezu im Verhältnis 1:1 entstanden. Das [EMIM]-Kation weist die größte Abhängigkeit vom Anion auf. Während das [BTA]-Anion zum kompletten Umsatz des Limonens führt, und bereits ca. 60 % an cis- und trans-p-Menthane entstanden sind, verbleiben nach 18 h immer noch knapp 45 % des Limonens beim [BF<sub>4</sub>]-Anion. Dafür befindet sich beim [BF<sub>4</sub>]-Anion fast ausschließlich das Intermediat p-Menth-1-en (**2a**) mit einem Anteil von ca. 50 % in der Reaktionsmischung.

Im Verlauf der Reaktionen lassen sich auch Veränderungen am Katalysator beobachten. So sind bei den Reaktionsbedingungen von 100 °C und 100 bar Wasserstoff die Nanopartikel bereits teilweise agglomeriert, was sich an mit bloßem Auge sichtbaren schwarzen Metallpartikeln feststellen lässt. Diese Agglomeration bietet eine mögliche Erklärung für die erhebliche Abweichung der Produktzusammensetzung des [EMIM][BF<sub>4</sub>].

Um stabile Nanopartikel zu gewährleisten wurden im nächsten Schritt mildere Reaktionsbedingungen gewählt werden. Hierzu wurden vier unterschiedliche Ru@IL-NP bei einer milderen Reaktionstemperatur intensiver untersucht. Dabei wurde Limonen an den jeweiligen Ru@IL-NP bei 100 bar Wasserstoff und 25 °C und einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:500 in einem Autoklaven hydriert. Zwar fand auch hier vereinzelt schon eine Agglomeration der Nanopartikel statt, jedoch fiel diese erheblich geringer aus, als bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C. Im Folgenden wurde über den zeitlichen Verlauf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Hydrierung des Limonens an den jeweiligen verschiedenen Ru@IL-NP untersucht. Aus diesen Umsatz-Zeit-Kurven lassen sich dann im weiteren Verlauf Rückschlüsse auf die Selektivität des jeweiligen Katalysatorsystems ziehen.

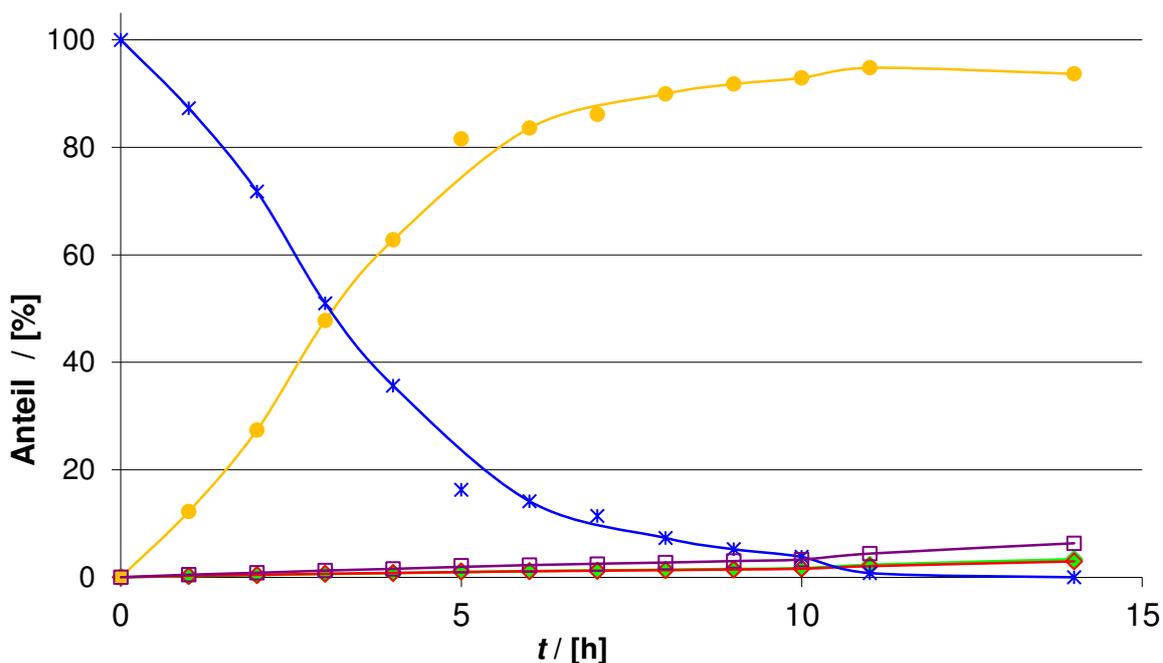


**Abbildung 4.13:** Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung des Limonens mit Ru@[BMIM][OTf]-Nanopartikel bei 100 bar  $H_2$  und 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◇ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).

In Abbildung 4.13 ist die Umsatz-Zeit-Kurve für die Hydrierung von Limonen an Ru@[BMIM][OTf] bei 25 °C und 100 bar Wasserstoff gezeigt. Es lässt sich ganz klar erkennen, dass das Intermediat **2a** das Hauptprodukt darstellt. Auch nach einer Reaktionszeit von 30 Stunden sind immer noch 10 % des Substrats nicht umgesetzt. Mit einem Anteil von 87 % handelt es sich beim gebildeten Produkt überwiegend um das Intermediat p-Menth-1-en

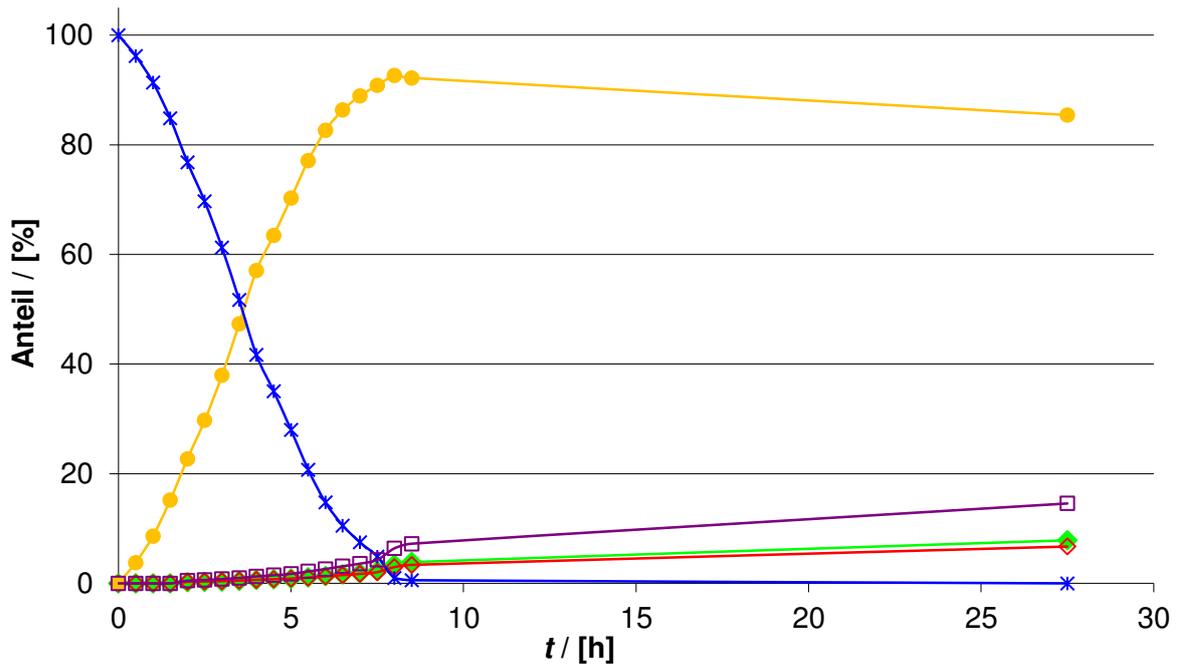
(2a). Die vollständig hydrierten Produkte **3a** und **3b** machen in Summe einen Anteil von 3 % aus.

Unter Verwendung von Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>]-Nanopartikeln (Abbildung 4.14), ist der Umsatz des Limonens nach 11 Stunden vollständig. Das Hauptprodukt mit 94 % bildet auch hier das Intermediat p-Menth-1-en. Zu diesem Zeitpunkt hat mit insgesamt 6 % bereits die Bildung der vollständig hydrierten Produkte eingesetzt.

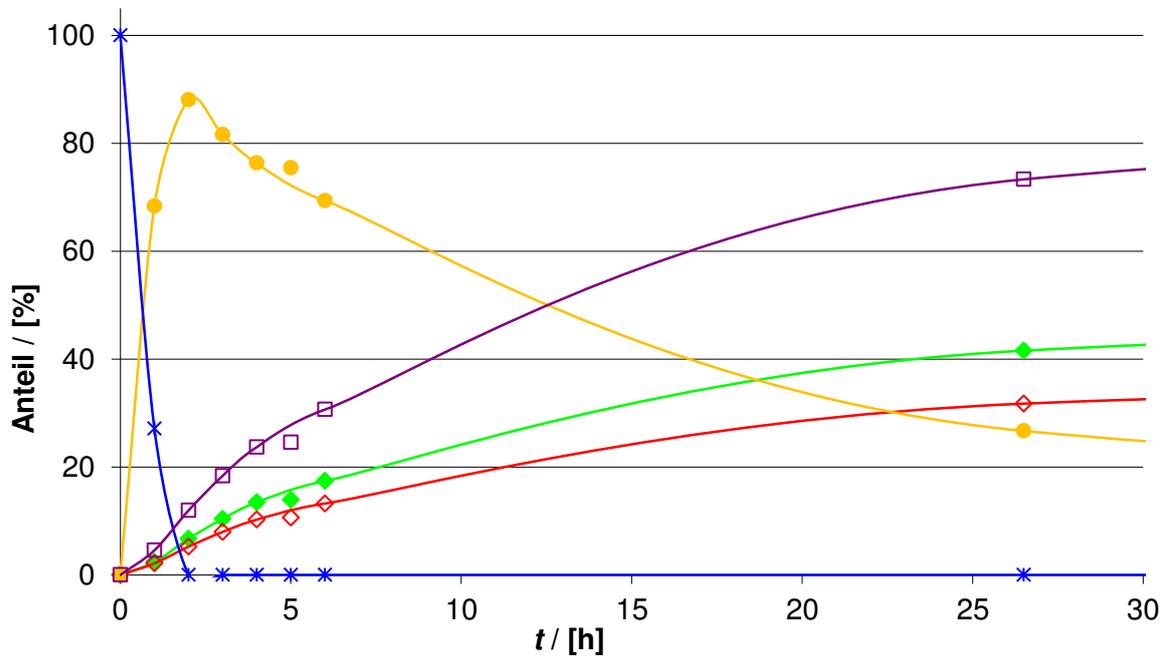


**Abbildung 4.14:** Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung des Limonens mit Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>]-Nanopartikel bei 100 bar H<sub>2</sub> und 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◇ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).

Ähnlich verhalten sich auch [EMIM][BTA]-stabilisierte Ru-Nanopartikel (Abbildung 4.15). Nach neun Stunden wurde das Limonen vollständig zum p-Menth-1-en (**2a**) umgesetzt. Dabei kann eine Ausbeute von 92 % des Intermediats erreicht werden, die Folgeprodukte entstehen bereits mit Vorliegen des Intermediats. Allerdings lässt sich gut beobachten, dass die Folgehydrierung zum cis- (**3b**) und trans-p-Menthan (**3a**) bedeutend langsamer verläuft. So sind nach 27 h gerade einmal 15 % der vollständig hydrierten Produkte entstanden.



**Abbildung 4.15:** Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung des Limonens mit Ru@[EMIM][BTA]-Nanopartikel bei 100 bar H<sub>2</sub> und 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◆ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b).



**Abbildung 4.16:** Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung des Limonens mit Ru@[DMIM][BTA]-Nanopartikel bei 100 bar H<sub>2</sub> und 25 °C (\* Limonen (1); ● p-Menth-1-en (2a); ◆ trans-p-Menthan (3a); ◆ cis-p-Menthan (3b); □ Summe 3a und 3b) Die Datenpunkte bei 5 h wurden aufgrund eines offensichtlichen Messfehlers nicht in die Auswertung einbezogen.

Bei Verwendung von Ru@[DMIM][BTA]-NP hingegen kann bereits nach zwei Stunden ein vollständiger Umsatz des Limonens beobachtet werden (Abbildung 4.16). Hierbei entfallen 88 % der Produkte auf das p-Menth-1-en (**2a**), es reagiert also umgehend, wenn auch bedeutend langsamer zu den beiden vollständig hydrierten Produkten weiter, so dass nach sechs Stunden bereits 17 % trans- (**3a**) und 13 % cis-p-Menthan (**3b**) entstanden sind. Nach 26 Stunden wurden insgesamt 73 % der vollständig hydrierten Produkte beobachtet, nach 117 Stunden beträgt die Ausbeute an **3a** und **3b** dann schließlich 97 %.

Zusammenfassend lässt sich für die Ru@IL-Systeme feststellen, dass sich das Intermediat p-Menth-1-en zügig bildet, die anschließende vollständige Hydrierung jedoch bedeutend langsamer abläuft. Eine selektive Bildung von **2a** kann mit Ausbeuten von ca. 94 % (Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>]) beobachtet werden. Damit konnte erstmals ein Katalysatorsystem gefunden werden, das einen effizienten synthetischen Zugang zum Monohydrierungsprodukt **2a** ermöglicht. Den schnellsten Umsatz (zwei Stunden) liefern hingegen die Ru@[DMIM][BTA]-Nanopartikel. Sie sind auch das einzige Katalysatorsystem in diesem Vergleich, das in der Lage ist, p-Menth-1-en (**2a**) nach 117 h nahezu vollständig zum p-Menthan (**3a** & **3b**) zu hydrieren. Werden die beiden Anionen [OTf] und [BF<sub>4</sub>] in Kombination mit dem Kation [BMIM] verglichen, so fällt auf, dass beim [OTf]-Anion noch ca. doppelt so viel Edukt vorliegt wie beim [BF<sub>4</sub>]-Anion. Ein [BF<sub>4</sub>]-Anion wirkt demzufolge verglichen mit einem [OTf]-Anion auf die Ru-NPs aktivitätssteigernd. Auch lässt sich deutlich erkennen, dass eine längere Alkankette am Kation zu einer Reaktivitätssteigerung führt. Dies geht aus dem Vergleich der Kationen [EMIM] und [DMIM] mit dem jeweiligen Anion [BTA] hervor. Während die vollständige Hydrierung bei einem [EMIM]-Kation nach 25 Stunden bei ca. 15 % liegt, können mit einem [DMIM]-Kation nach der selben Zeit bereits ca. 70 % des vollständig hydrierten Produkts erhalten werden.

#### 4.3.6 Vergleich der verschiedenen Katalysatorsysteme

Nachdem verschiedene Katalysatorsysteme in der Hydrierung von Limonen untersucht wurden, werden diese im nächsten Schritt miteinander verglichen. Die Umsatz-Zeit-Kurven erlauben detaillierte Aussagen zur Aktivität und Selektivität der einzelnen Katalysatoren. Obwohl ein direkter quantitativer Vergleich aufgrund von Variationen in den Reaktionsbedingungen nicht in allen Fällen möglich ist, lassen sich relative Trends herausarbeiten und allgemeine Schlussfolgerungen ziehen. Dies gilt insbesondere für den

Verlauf der konsekutiven Reaktionsschritte, und damit verbunden die Chemo- und Stereoselektivität zu den jeweiligen Hydrierprodukten. Hierfür wird im Folgenden die Produktzusammensetzung bei jeweils gleichem Umsatz verglichen.

In Tabelle 4.3 sind die unterschiedlichen Katalysatoren mit den dazugehörigen Reaktionsbedingungen aufgelistet. Ferner sind die Werte für die selektive Bildung von p-Menth-1-en (Tabelle 4.3) nach 20 % Umsatz ( $S_{20}$ ), nach 50 % Umsatz ( $S_{50}$ ) nach 80 % Umsatz ( $S_{80}$ ) sowie nach 95 % Umsatz ( $S_{95}$ ) des Limonens aufgelistet. Aber auch die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, gemessen nach 20 % Umsatz des Limonens ( $v_{20}$ ), wird zum Vergleich herangezogen.

**Tabelle 4.3:** Werte für die selektive Bildung von p-Menth-1-en (**2a**) an verschiedenen Katalysatoren mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen nach einem Umsatz des Limonens von 20 % ( $S_{20}$ ), 50 % ( $S_{50}$ ), 80 % ( $S_{80}$ ) und 95 % ( $S_{95}$ ) sowie für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, gemessen nach 20 % Umsatz des Limonens ( $v_{20}$ ).

Syst.	Katalysator	p in bar	T in °C	Kat:Subs.- Verhältnis	$S_{20}$	$S_{50}$	$S_{80}$	$S_{95}$	$v_{20}$ in mmol/h
<b>I</b>	Pd/C	20	25	1 : 1000	73.0	73.4	66.9	59.6	9.24
<b>II</b>	Rh/C	20	25	1 : 1000	96.5	90.4	83.9	81.7	4.50
<b>III</b>	Ru/C	100	25	1 : 500	81.0	91.4	76.6	58.2	1.32
<b>IV</b>	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	25	1 : 500	91.5	91.6	86.4	83.4	2.39
<b>V.1</b>	Ru@PEG400(1)	50	50	1 : 200	81.5	81.6	76.5	69.7	3.40
<b>V.2</b>	Ru@PEG400(2)	50	50	1 : 200	85.0	85.2	85.2	71.7	0.68
<b>VI</b>	Ru@[EMIM][BTA]	100	25	1 : 500	99.0	97.4	97.9	95.5	1.20
<b>VII</b>	Ru@[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	25	1 : 500	97.5	97.4	97.5	96.8	1.16
<b>VIII</b>	Ru@[BMIM][OTf]	100	25	1 : 500	98.0	97.8	97.7	96.9	1.50
<b>IX</b>	Ru@[DMIM][BTA]	100	25	1 : 500	94.0	93.8	91.9	88.8	5.47

Aus Tabelle 4.3 ist ersichtlich, dass Selektivitäten zwischen 58 % und 99 % zu Gunsten von **2a** erreicht werden können. Die höchste Selektivität von 99 % weist das System **VI** nach 20 % Umsatz des Limonens auf. Die geringste Selektivität hat bei diesem Umsatz das System **I** mit 73 %. Bei 95 % Umsatz lassen sich mit den Systemen **III** und **I** die geringsten Selektivitäten um 59 % erreichen. Die höchste Selektivität mit einem Wert von ca. 97 % lässt sich hier mit den Systemen **V.1**, **VI**, **VII** und **VIII** erreichen. Grundsätzlich lassen sich mit den Ru@IL-NP-Systemen (**VI-IX**) die höchsten Selektivitäten mit nahezu durchgehend über 90 % zum p-Menth-1-en erreichen. Mit den Ru@PEG400-NP kann lediglich eine maximale Selektivität von 85 % beobachtet werden. Sie sind also bedeutend weniger selektiv als die Ru@IL-NP. Die Selektivität aus den Reaktionen mit den heterogenen Katalysatoren (Systeme **I-IV**)

variiert stark vom Metall, bleibt jedoch mit Ausnahme von Rh/C deutlich unter der Selektivität der Ru@IL-NP-Systemen. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20 % Umsatz des Limonens ( $v_{20}$ ) zeigt wie schnell das Limonen zu Beginn der Reaktion umgesetzt wird. Hierbei zeigt sich, dass die heterogenen Katalysatoren prinzipiell schneller als die Nanopartikel sind. Jedoch können die Limonenmoleküle am System **IX**, welches sich durch eine lange Alkylkette in der stabilisierenden IL auszeichnet, erheblich schneller umgesetzt werden, als bei vergleichbaren heterogenen Katalysatoren auf Ru-Basis (**III** und **IV**). Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Ru@IL-NP-Systeme das Limonen zwar langsamer als heterogene Katalysatoren hydrieren, aber mit ihnen lässt sich am selektivsten das p-Menth-1-en synthetisieren.

**Tabelle 4.4:** Werte für die Dauer bis zur vollständigen Hydrierung bzw. bis die Reaktion gestoppt wurde ( $t_{(Rkt)}$ ) und der dazugehörige Anteil an p-Menth-1-en (**2a**) sowie das resultierende trans/cis-Verhältnis nach der jeweiligen Reaktionszeit ( $t_{(Rkt)}$ ).

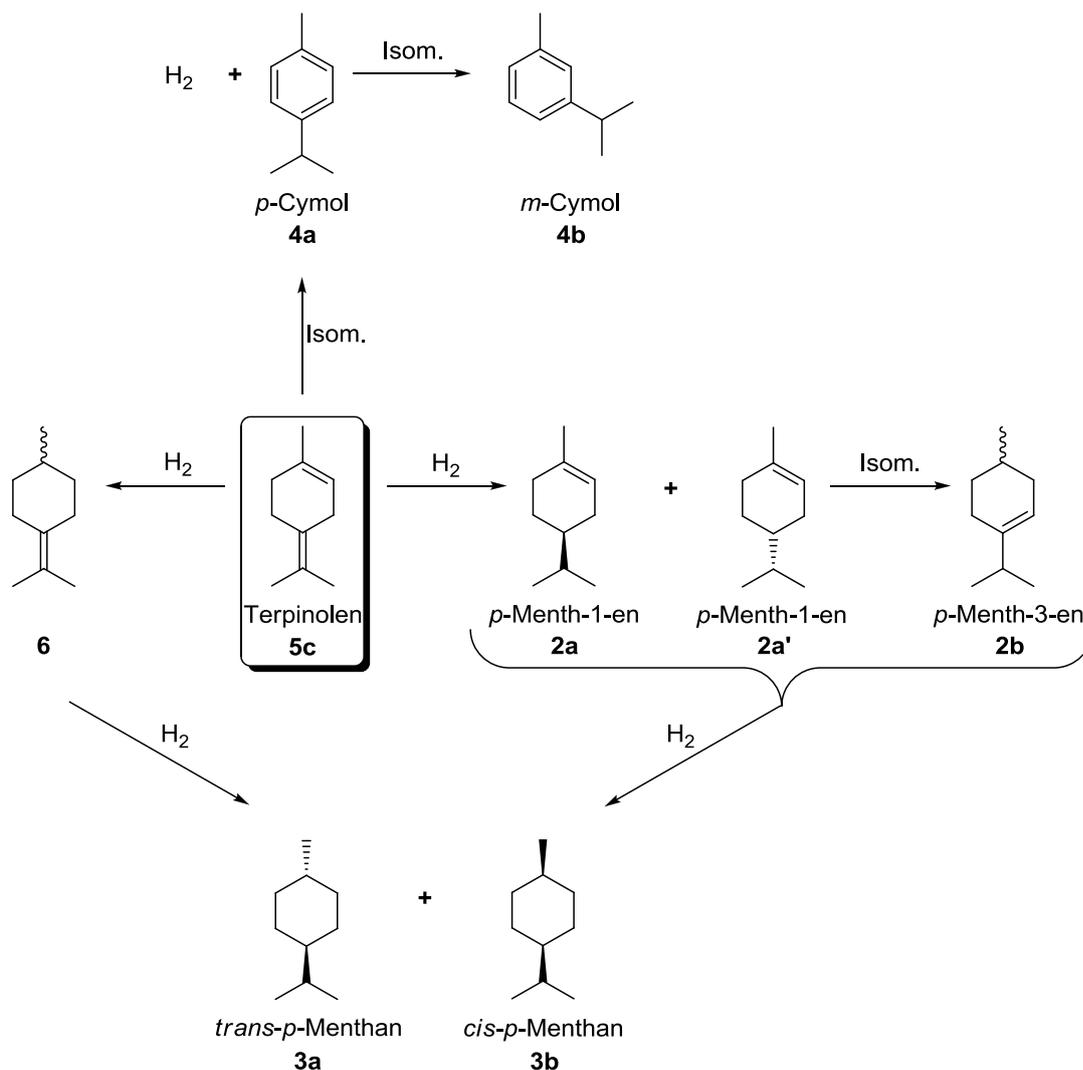
Syst.	Katalysator	p in bar	T in °C	Kat:Subs.- Verhältnis	$t_{(Rkt)}$ in h	<b>2a</b> in %	trans /cis
<b>I</b>	Pd/C	20	25	1 : 1000	2	0	1.83:1
<b>II</b>	Rh/C	20	25	1 : 1000	3	0	0.96:1
<b>III</b>	Ru/C	100	25	1 : 500	6	0	1.27:1
<b>IV</b>	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	25	1 : 500	22	6.1	1.29:1
<b>V.1</b>	Ru@PEG400(1)	50	50	1 : 200	4	7.2	1.27:1
<b>V.2</b>	Ru@PEG400(2)	50	50	1 : 200	23	47.8	1.26:1
<b>VI</b>	Ru@[EMIM][BTA]	100	25	1 : 500	27.5	85.4	1.17:1
<b>VII</b>	Ru@[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	25	1 : 500	14	93.7	1.14:1
<b>VIII</b>	Ru@[BMIM][OTf]	100	25	1 : 500	30	87.3	1.07:1
<b>IX</b>	Ru@[DMIM][BTA]	100	25	1 : 500	117	2.6	1.30:1
<b>X</b>	Ru@[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	100	1:500	18	51.5	1.16:1
<b>XI</b>	Ru@[EMIM][BTA]	100	100	1:500	18	40.4	1.25:1
<b>XII</b>	Ru@[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	100	1:500	18	59.7	1.19:1
<b>XIII</b>	Ru@[BMIM][BTA]	100	100	1:500	18	59.3	1.19:1
<b>XIV</b>	Ru@[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	100	1:500	18	2.2	1.30:1
<b>XV</b>	Ru@[DMIM][BTA]	100	100	1:500	18	0	1.20:1

In Tabelle 4.4 sind die gleichen Katalysatorsysteme wie in Tabelle 4.3 vergleichend aufgelistet (**I-IX**). Zusätzlich sind außerdem die Systeme **X-XV** aufgeführt. Hierbei handelt es sich auch um Ru@IL-NP, jedoch unterscheiden sie sich zu den Systemen **VI-IX** in der Reaktionstemperatur und -zeit. Im Unterschied zu Tabelle 4.3 wird hier allerdings die Dauer

bis zur vollständigen Hydrierung bzw. bis die Reaktion gestoppt wurde ( $t_{(Rkt)}$ ) und der dazugehörige Anteil an p-Menth-1-en (**2a**) sowie das resultierende trans/cis-Verhältnis nach der jeweiligen Reaktionszeit ( $t_{(Rkt)}$ ) verglichen. Dabei fällt auf, dass die unterschiedlichen Systeme **I-IX** verschiedenste Reaktionszeiten zur vollständigen Hydrierung des Limonens benötigen. Für die heterogenen Systeme **I-III** kann dies nach wenigen Stunden erreicht werden. Die Nanopartikel und das Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hingegen brauchen erheblich länger, und können oftmals innerhalb der beobachteten Reaktionszeit keine vollständige Hydrierung des p-Menth-1-ens (**2a**) herbeiführen. Auch bei einer höheren Reaktionstemperatur von 100 °C kann mit den Ru@IL-NP nach 18 Stunden p-Menth-1-en (**2a**) lediglich mit Ru@[DMIM][BTA] vollständig hydriert werden. Die rechte Spalte gibt Auskunft über das Verhältnis des trans- zum cis-Isomer. Hierbei sieht man, dass mit Ausnahme des Rh/C (**II**) bevorzugt das trans-Produkt gebildet wird. Die deutlichste Bevorzugung wird mit Pd/C (**I**) erreicht, mit den Ru-Nanopartikeln ist diese Bevorzugung erheblich geringer. Im Fall von Ru@[BMIM][OTf] (**VIII**) lässt sich sogar nahezu keine Bevorzugung beobachten.

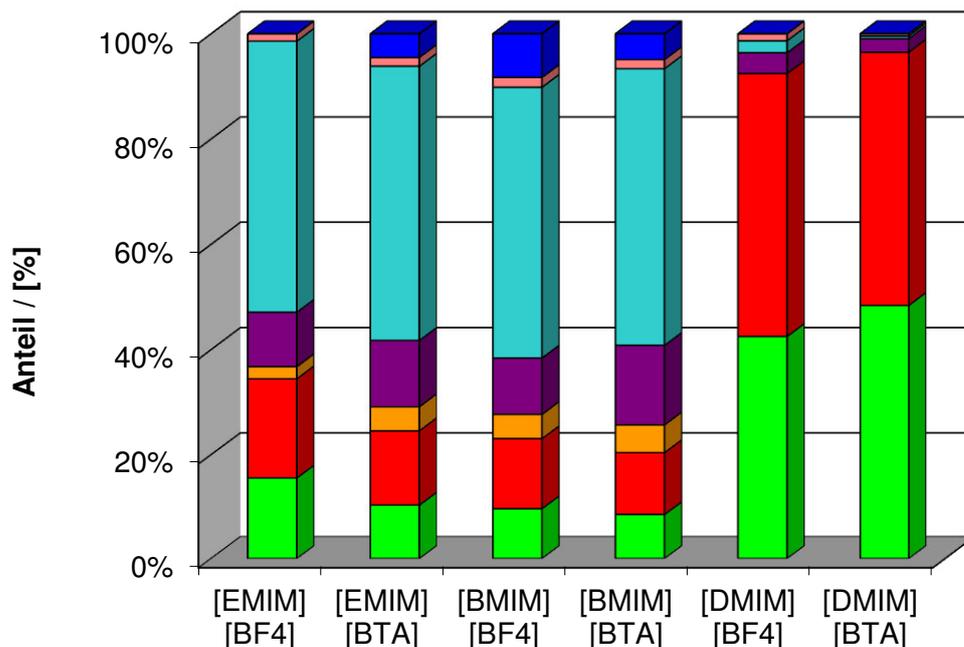
### 4.3.7 Hydrierung des Monoterpens Terpinolen

Im nächsten Schritt wird untersucht, ob auch das Strukturisomer Terpinolen selektiv hydriert werden kann. Das Terpinolen weist anders als das Limonen zwei interne Olefineinheiten auf, von denen eine vierfach substituiert ist. Wie in Schema 4.7 zu erkennen ist, können so bei einer selektiven Hydrierung verschiedene Monoene entstehen. Eine vollständige Hydrierung führt zu Produkten, die identisch mit denen der Limonenhydrierung sind. Neben den gezeigten Produkten können theoretisch beim Terpinolen wie auch beim Limonen Isomerisierungsprodukte der Monoene (z.B. p-Menth-3-en) entstehen. Der größte Unterschied zur Limonenhydrierung ist die Bildung des 1-Methyl-4-(propan-2-yliden)cyclohexan (**6**) mit seiner stabilen vierfachsubstituierten Doppelbindung.



**Schema 4.7:** Vereinfachte Darstellung möglicher Reaktionspfade der Terpinolenhydrierung.

Die Reaktionsbedingungen zur Hydrierung ergeben sich aus den Beobachtungen bei der Limonenhydrierung. Da die interne Doppelbindung des Limonens bei 25 °C nur sehr langsam hydriert wurde, schneller hingegen bei 100 °C, wurde für die Hydrierung des Terpinolens eine Temperatur von 100 °C gewählt. Genau wie bei Limonen wurden die sechs ILs aus den Kombinationsmöglichkeiten der Kationen [EMIM], [BMIM] und [DMIM] mit den Anionen [BTA] und [BF<sub>4</sub>] zur Stabilisierung der Ru-NP verwendet. Nach 18 Stunden wurden die Reaktionen beendet. Die Ergebnisse für die Variation der Kationen sind in Abbildung 4.17 und die Beobachtungen für die Variation der Anionen in Abbildung 4.18 dargestellt.

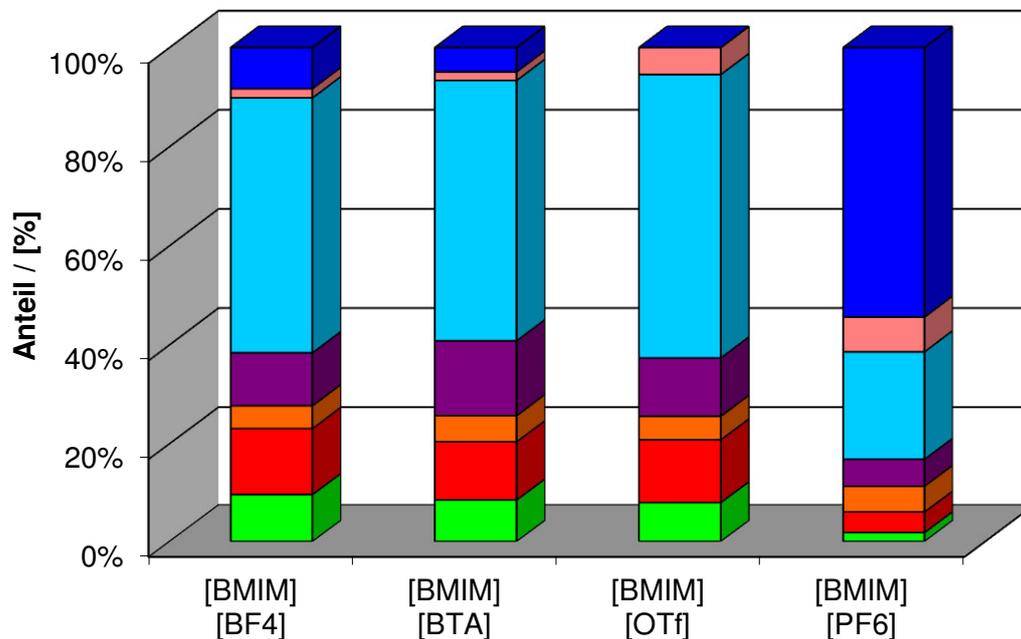


**Abbildung 4.17:** Umsatz von Terpinolen mit verschiedenen Ru@IL bei Variation der Kationen nach 18 Stunden mit 100 bar H<sub>2</sub>, 100 °C und 1:500 Katalysator-Substrat-Verhältnis. (■ trans-p-Menthan (**3a**); ■ cis-p-Menthan (**3b**); ■ p-Menth-1-en (**2a**); ■ p-Menth-3-en (**2b**); ■ 1-Methyl-4-(propan-2-yliden)cyclohexan (**6**); ■ Cymol (**4**); ■ Terpinolen (**5c**)).

Der Einfluß der Alkylkettenlänge am Kation der IL auf die Selektivität der Hydrierung lässt sich in Abbildung 4.17 gut erkennen. Mit wachsender Kohlenstoffkette am Methylimidazolring steigt auch die Hydrieraktivität der stabilisierten Ru-NP. So ist nach 18 h in Anwesenheit des [DMIM]-Kations ein fast vollständiger Umsatz zu den komplett hydrierten Produkten trans- und cis-p-Menthan (**3a** und **3b**) zu verzeichnen. Die Systeme mit den Kationen [EMIM] und [BMIM] hingegen unterscheiden sich kaum in ihrer Hydrieraktivität. In beiden Fällen liegen noch ca. 50 % des Intermediats **6** vor. Das System mit dem [BMIM]-Kation ist jedoch geringfügig langsamer, wie man am Verbleib von bis zu 8 % des Substrats erkennen kann. Erwartungsgemäß wird also die weniger substituierte Doppelbindung rascher hydriert, wobei allerdings die Differenzierung deutlich geringer ist als beim Limonen. So sind signifikante Anteile der p-Menthene im Produktgemisch enthalten. Ihr Verhältnis wird in Tabelle 4.5 eingehend untersucht.

Bei Systemen mit dem [BTA]-Anion lassen sich ähnliche Beobachtungen machen. Während Katalysatorsysteme mit dem [DMIM]-Kation am reaktivsten sind, erweisen sich die [EMIM]- und [BMIM]-Ionen enthaltenden Systeme als unreaktiver. Das [EMIM]-haltige System ist ähnlich reaktiv wie das [BMIM]-haltige System, es verbleiben noch ca. 50 % des Intermediats 1-Methyl-4-(propan-2-yliden)cyclohexane **6** im Produktgemisch. Das [DMIM]-Kation ist in

Kombination mit dem [BTA]-Anion das reaktivste. Mit 100 % Umsatz werden nach 18 Stunden fast ausschließlich die vollständig hydrierten Produkte im Verhältnis von nahezu 1:1 gewonnen.



**Abbildung 4.18:** Umsatz von Terpinolen mit verschiedenen Ru@IL bei Variation der Anionen nach 18 Stunden mit 100 bar H<sub>2</sub> und 100 °C. (■ trans-p-Menthan (3a); ■ cis-p-Menthan (3b); ■ p-Menth-1-en (2a); ■ p-Menth-3-en (2b); ■ 1-Methyl-4-(propan-2-yliden)cyclohexan (6); ■ Cymol (4); ■ Terpinolen (5c)).

Anhand von Abbildung 4.18 kann der Einfluss des Anions bei den [BMIM]-haltigen Systemen deutlich gemacht werden. So lässt sich feststellen, dass das Katalysatorsystem mit [OTf]-Anionen in dieser Vergleichsreihe das reaktivste ist (100 % Umsatz). Ähnlich reaktiv ist auch das System mit dem [BTA]-Anion, mit dem ein Umsatz von 95 % erreicht wird. Minimal weniger reaktiv ist dagegen das System mit [BF<sub>4</sub>]-Gegenionen. Mit einem Umsatz von 92 % ist es aber dennoch erheblich reaktiver als das sonst analoge System mit dem [PF<sub>6</sub>]-Anion, das einen Umsatz von 46 % liefert. In allen Fällen ist das Monohydrierungsprodukt **6** das bevorzugte Produkt mit einem maximalen Anteil von 57 % im Reaktionsgemisch für Ru@[BMIM][OTf]. Das Auftreten von bis zu 7 % Cymol deutet auf einen signifikanten Beitrag der Transferhydrierung zur Produktbildung hin. Insgesamt lässt sich folgende Reaktivitätsreihe für die Anionen formulieren: [OTf]~[BTA]~[BF<sub>4</sub>] >> [PF<sub>6</sub>].

Im Vergleich mit den Beobachtungen der Limonenhydrierung lässt sich feststellen, dass die Ru@IL-NP für die Terpinolenhydrierung eine weitgehend identische Abfolge der Reaktivität aufweisen. Mit den gewählten Ru@IL-Reaktionssystemen kann bevorzugt die

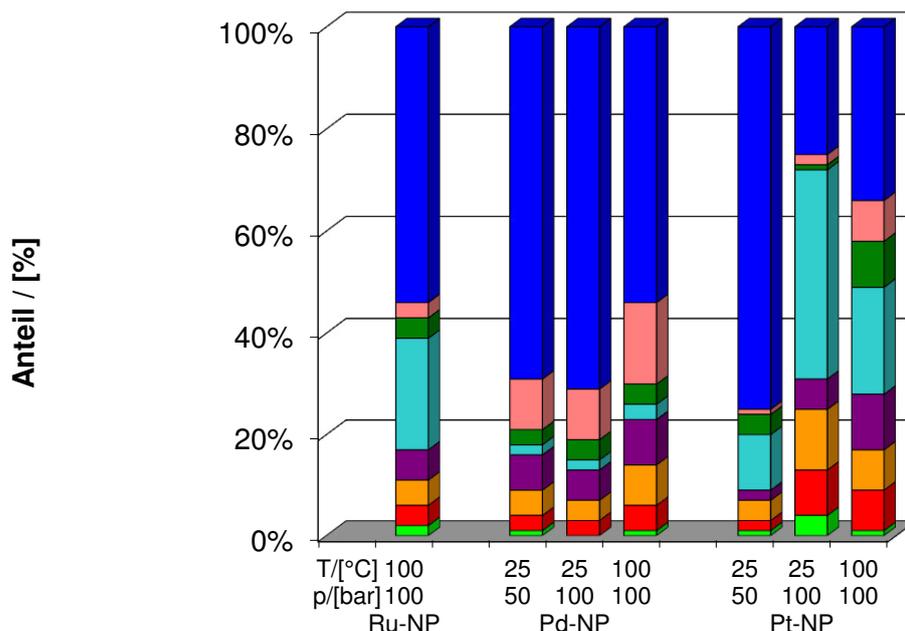
dreifachsubstituierte Doppelbindung hydriert werden, jedoch ist aus chemoselektiver Sicht eine Differenzierung der partiell hydrierten Produkte weniger stark ausgeprägt als bei der Limonenhydrierung, wo ausschließlich ein Intermediat nachgewiesen werden kann.

In Tabelle 4.5 sind neben den Reaktionsbedingungen für die jeweiligen Ru@IL-NP-Systeme die Verhältnisse von **6** zur Summe von **2a** und **2b** (**6/2a&2b**) sowie das trans/cis-Verhältnis nach einer Reaktionszeit von 18 h aufgeführt. Dabei sieht man, dass mit [EMIM]- und [BMIM]-Kationen nach 18 h im Verhältnis **6/2a&2b** das 1-Methyl-4-(propan-2-yliden)cyclohexan (**6**) zwischen doppelter (**XXI**) und vierfacher Menge (**XVI**) vorliegt. Die Werte für die beiden Systeme mit dem [DMIM]-Kationen hingegen beziehen sich auf die Zusammensetzung nach einer nahezu vollständigen Hydrierung und weichen daher ab. Dementsprechend kann beobachtet werden, dass wie erwartet während der Reaktion zuerst die weniger substituierten Doppelbindungen hydriert werden. Interessant hingegen sind die Beobachtungen zum trans/cis-Verhältnis. Wurde beim Limonen das trans-Produkt bevorzugt gebildet, so zeigt sich hier deutlich, dass im Fall von Terpinolen bevorzugt das cis-Produkt gebildet wird.

**Tabelle 4.5:** Werte für das resultierende **6/2a&2b**- sowie das trans/cis-Verhältnis nach einer Reaktionszeit ( $t_{\text{Rkt}}$ ) von 18 h an verschiedenen Ru@IL-NP.

System	Katalysator	p in bar	T in °C	Kat:Subs.- Verhältnis	$t_{\text{Rkt}}$ in h	<b>6/</b> <b>2a&amp;2b</b>	trans /cis
<b>XVI</b>	Ru@[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	100	1:500	18	4.09:1	0.82:1
<b>XVII</b>	Ru@[EMIM][BTA]	100	100	1:500	18	3.03:1	0.72:1
<b>XVIII</b>	Ru@[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	100	1:500	18	3.36:1	0.71:1
<b>XIX</b>	Ru@[BMIM][BTA]	100	100	1:500	18	2.58:1	0.71:1
<b>XX</b>	Ru@[BMIM][OTf]	100	100	1:500	18	3.45:1	0.61:1
<b>XXI</b>	Ru@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	100	100	1:500	18	2.02:1	0.43:1
<b>XXII</b>	Ru@[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	100	100	1:500	18	0.58:1	0.85:1
<b>XXIII</b>	Ru@[DMIM][BTA]	100	100	1:500	18	0.19:1	1.01:1

Interessant sind auch Vergleiche von NP mit unterschiedlichen Metallen. Neben Ru-NP wurden auch Pt- und Pd-NP zur Hydrierung von Olefinen beschrieben. Diese lassen sich jedoch nur mit wenigen ILs wie mit [BMIM][PF<sub>6</sub>] stabilisieren.<sup>[140,145,146,147]</sup> Mit Blick auf die Aktivität der Katalysatorsysteme wurde mit der IL [BMIM][PF<sub>6</sub>] zwar ein Ru-Katalysator erhalten der die geringste Hydrieraktivität aufweist, dennoch wird sie zum besseren Vergleich der Metalle verwendet. In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse dieser Hydrierungsuntersuchungen nach einer Reaktionszeit von 18 h dargestellt.



**Abbildung 4.19:** Umsatz von Terpinolen mit verschiedenen  $M@[BMIM][PF_6]$  nach 18 h bei a) 50 bar  $H_2$  und 25 °C (links) b) 100 bar  $H_2$  und 25 °C (mitte) und c) 100 bar  $H_2$  und 100 °C (rechts) an Ru-, Pd- und Pt-Nanopartikeln; (■) trans-p-Menthan (**3a**); (■) cis-p-Menthan (**3b**); (■) p-Menth-1-en (**2a**); (■) p-Menth-3-en (**2b**); (■) 1-Methyl-4-(propan-2-yliden)cyclohexan (**6**); (■) Isomere; (■) Cymol (**4**); (■) Terpinolen (**5c**).

Deutlich zu erkennen ist, dass alle NP, welche mit  $[BMIM][PF_6]$  stabilisiert sind, nicht in der Lage sind, innerhalb von 18 h zum kompletten Umsatz des Terpinolens zu führen. Die  $Pd@[BMIM][PF_6]$ -NP erweisen sich in diesem Vergleich als die unreaktivsten. Während bei 100 °C und 100 bar Wasserstoffdruck nur 46 % Umsatz zu verzeichnen ist, steigt gleichzeitig auch die Bildung des Arens Cymol (**4**). Aber auch bei einer Temperatur von 25 °C bilden sich unabhängig vom Druck bei einem Umsatz von ca. 30 % bereits 10 % Cymol.  $Pd@[BMIM][PF_6]$  eignet sich somit nicht zur erfolgreichen Hydrierung des Terpinolens und bestätigt die starke Neigung von Pd-basierten Katalysatoren zur Transferhydrierung.

Im Vergleich mit  $Pd@[BMIM][PF_6]$ -Partikeln wird für  $Pt@[BMIM][PF_6]$ -NP eine höhere Aktivität beobachtet. Diese NP sind sogar noch reaktiver als die  $Ru@[BMIM][PF_6]$ -NP, denn für 100 °C und 100 bar  $H_2$ -Druck lässt sich ein Umsatz von 66 % beobachten. Hiervon sind jedoch 8 % Cymol, welches als Aren nicht mit den Pd-NP hydriert werden kann. Bei einer Temperatur von 25 °C sind  $Pt@[BMIM][PF_6]$ -Partikel am reaktivsten. 75 % Umsatz können bei einem Druck von 100 bar  $H_2$  erreicht werden. Mit 41 % kann hierbei das monohydrierte Produkt **6** erhalten werden.  $Pd@[BMIM][PF_6]$ -Partikel und  $Pt@[BMIM][PF_6]$ -Partikel haben gegenüber  $Ru@[BMIM][PF_6]$ -Partikel allerdings den Nachteil, dass sie während der

Reaktion agglomerieren. Da sie ausschließlich bei sehr geringen Drücken dargestellt werden können, sind die gewählten Reaktionsbedingungen nicht für eine Rezyklisierung des Katalysators geeignet. Zu hohe Drücke und Temperaturen führen zu einer erheblichen Desaktivierung der Nanopartikel, was auf die Agglomeration zurückzuführen ist.

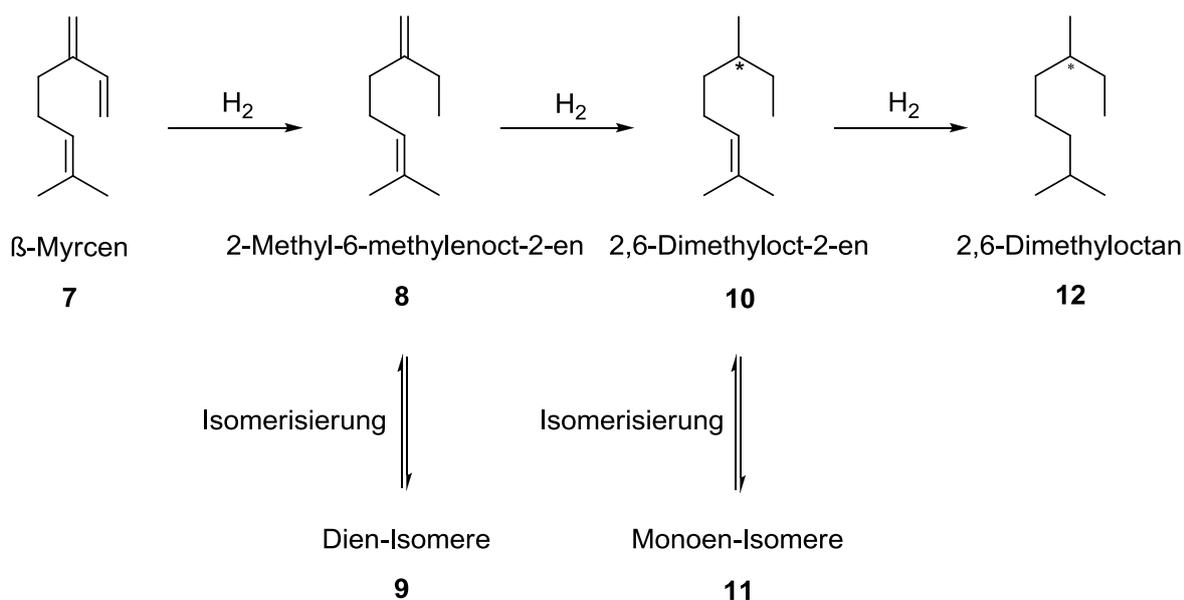
Die Variation des Metalls zeigt also, dass Pd@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-Partikel wenig aktiv sind und die Disproportionierung zu einer Vielzahl an Produkten führt. Auch an den Pt@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-Partikeln finden Disproportionierungen statt, jedoch sind diese NP erheblich aktiver, so dass mit 41 % das Produkt **6** erhalten werden kann. Die Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-Partikel sind zwar unter den gewählten Reaktionsbedingungen weniger aktiv als die Pt-Nanopartikel, aber durch die Wahl einer anderen IL können mit den Ru-Nanopartikeln sowohl die vollständig hydrierten Produkte **3a** und **3b** mit einer GC-Ausbeute von über 95 % (Ru@[DMIM][BTA]), als auch monohydrierte Produkte mit einer Ausbeute von über 70 % erreicht werden.

#### 4.3.8 Hydrierung des Monoterpens Myrcen

Im nächsten Schritt wurde das azyklische Monoterpen Myrcen untersucht. Eine selektive Hydrierung wird erwartet, zumal die beiden konjugierten terminalen Doppelbindungen und die dreifach substituierte interne Doppelbindung unterschiedliche Reaktivitäten bezüglich einer Hydrierung aufweisen. Allerdings können durch die offenkettige Struktur erheblich mehr Isomere entstehen, so dass ein komplexeres Produktspektrum als bei den zyklischen Terpenen in Betracht gezogen werden muss.

In der Literatur lassen sich verschiedene Beiträge zum Thema Myrcenhydrierung finden. M.G. Speziali et al. beschreiben die selektive Hydrierung von Myrcen mit verschiedenen Ruthenium-, Chrom-, Iridium- und Rhodiumkomplexen sowie mit dem heterogenen Katalysator Pd/C (10 % Pd).<sup>[101]</sup> Ausgehend von der mehrfach ungesättigten Verbindung wurde eine Vielzahl von einfach, zweifach und vollständig hydrierten Reaktionsprodukten erhalten. Eine komplette Hydrierung aller drei Doppelbindungen konnte mit einem Pd/C Katalysator (10 % Pd) bei 80 °C und 20 bar H<sub>2</sub> nach nur 30 Minuten Reaktionszeit beobachtet werden.<sup>[101]</sup> Speziali et al. beobachteten ferner, dass die Aktivität der verschiedenen Komplexe bei der Hydrierung vom Übergangsmetall abhängt und für die folgenden Metalle in der Reihenfolge Ru > Cr > Ir > Rh abnimmt. Die Hauptprodukte der Hydrierungsreaktionen

sind hierbei vier Diolefine bestehend aus zwei Hydrierungsprodukten mit je einer terminalen Doppelbindung und zwei Isomerisierungsprodukten mit zwei internen Olefinen. In Summe konnten diese einfach hydrierten Produkte mit einem Umsatz von über 80 % gewonnen werden. Außerdem konnte mit Ausbeuten von ca. 20 % ein internes Monoolefins (**10** in Schema 4.8) erhalten werden. In einer anderen Veröffentlichung beschreiben P.A. Robles-Dutenhefner et al. die selektive Hydrierung von Myrcen mit einem Sol-Gel Pd/Silica Katalysator und zeigen, dass auch bei dieser Reaktion ein Gemisch aus verschiedenen einfach hydrierten Diolefinen mit nahezu vollständigem Umsatz des Myrcens gewonnen werden kann.<sup>[148]</sup> Die Hauptprodukte dieser Katalyse sind gleich den von Speziali et al.<sup>[101]</sup> beschriebenen mit der Ausnahme, dass das Monoolefin nur in Spuren im Produktgemisch vorliegt. Eine weitere Katalysagemethode wird von E. Bogel-Lukasik et al. erwähnt. Sie beschreiben die Hydrierung von Myrcen mit heterogenen Palladium-, Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren in  $scCO_2$ .<sup>[102]</sup> Auch hier treten eine Vielzahl an Isomerisierungsprozessen auf. Die Hydrierung mit einem Palladium-Katalysator führt bei ihnen mit Ausbeuten von 95 % zur Bildung des vollständig hydrierten Produktes (**12** in Schema 4.8). Der Rhodium-Katalysator dagegen ist weniger aktiv und führt zu einem Gemisch aus 2,6-Dimethyloct-2-en (**10**) und 2,6-Dimethyloctan (**12**) im nahezu gleichen Verhältnis. Am unreaktivsten verhält sich ein Ruthenium-Katalysator. Hier ist das Hauptprodukt das 2,6-Dimethyloct-2-en (**10**), allerdings verbleiben ca. 20 % des Myrcens im Produktgemisch.



**Schema 4.8:** Hydrierungsprodukte des Myrcens mit möglichen Intermediaten.

Bislang wurde die Hydrierung von Myrcen ausschließlich an klassischen heterogenen Katalysatoren und Übergangsmetallkomplexen durchgeführt<sup>[101,102,148]</sup>, die Hydrierung an IL stabilisierten Nanopartikelkatalysatoren wurde bisher jedoch nicht beschrieben. Mit Augenmerk auf die selektive Hydrierung zu Dien- und Monoenen werden Nanopartikel verschiedener Metalle mit unterschiedlichen ILs und variierenden Reaktionsbedingungen untersucht. In der Literatur wird grundsätzlich auch die Problematik der Isomerisierung thematisiert, weswegen in der Versuchsplanung zusätzlich die Isomere des Diens und des Monoens bedacht werden. So ergibt sich der in Schema 4.8 gezeigte Reaktionsverlauf der Hydrierung, wobei lediglich die wahrscheinlichsten Hydrierprodukte des Myrcens aufgeführt sind. Die weiteren Isomerisierungsprodukte sind nicht im Detail aufgeführt, sondern werden der Übersichtlichkeit halber in Summe als Dien-Isomere (**9**) bzw. Monoen-Isomere (**11**) zusammengefasst.

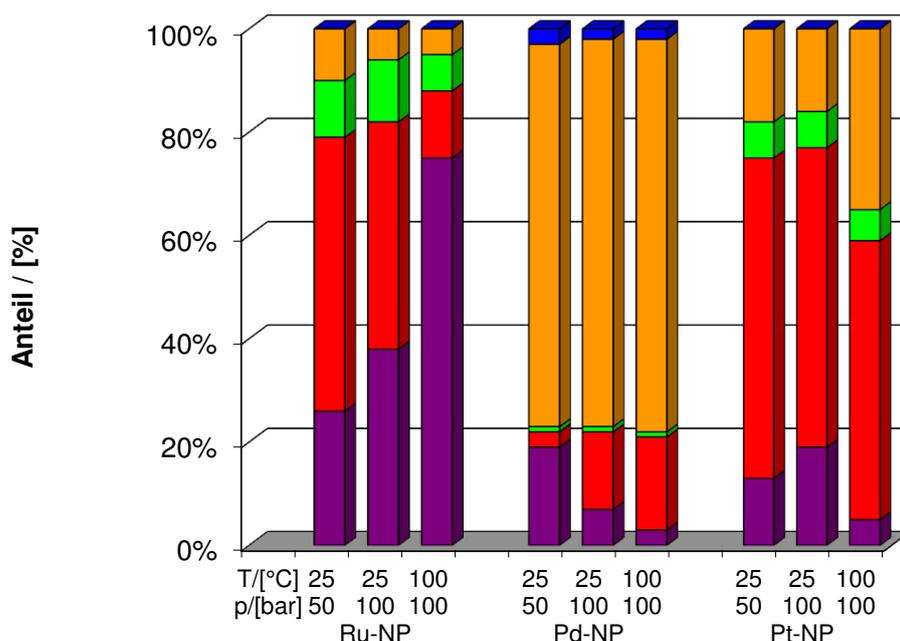
Die Auswertung der Produktspektren und die damit einhergehende Interpretation der Ergebnisse erweist sich als komplexe Herausforderung. Zuerst muss erwähnt werden, dass Myrcen lediglich in einer Reinheit von 91 % kommerziell erhältlich ist. Die verbleibenden 9 % setzen sich aus Limonen, Terpinolen und in Spuren auch aus anderen Terpenen zusammen und lassen sich aufgrund der nahe beieinander liegenden Siedepunkte nicht destillativ abtrennen. Wie bereits in Kapitel 4.3.5 und 4.3.7 beobachtet werden konnte, lassen sich diese Terpene jedoch auch an den Nanopartikeln hydrieren, so dass die Produkte aus diesen Hydrierungen ebenfalls im Produktgemisch vorhanden sind. Da die Signale der Produkte aus diesen Nebenreaktionen jedoch bekannt sind und die Massen nahezu identisch sind können sie problemlos aus den Gaschromatogrammen substituiert werden.

Genau wie bei den monozyklischen Terpenen war eine destillative Trennung der Produkte nach der Hydrierungsreaktion nicht möglich. Dementsprechend war die exakte Bestimmung via NMR-Spektroskopie auch nicht möglich. Während die Anzahl der Hydrierungsprodukte bei den monozyklischen Terpenen noch übersichtlich ist und sie sich dementsprechend gut zuordnen lassen, kann die Vielzahl der Produkte aus der Myrcenhydrierung ausschließlich anhand ihrer Masse unterschieden werden. Durch Anwendung der Massenspektrometrie können die einzelnen Signale dann den Dien- bzw. Monoenen zugeordnet werden. Darüber hinaus können einige wenige Produkte mit Hilfe von Referenzsubstanzen eindeutig identifiziert werden, jedoch gibt es z.B. für das Produkt **8** keine Referenzsubstanz, weswegen es in der Auswertung nicht separat aufgeführt, sondern nur in der Summe der Diene (**9**) zusammengefasst werden kann. Insgesamt werden so maximal 13 Signale der GC mit teilweise

unter 1 % Anteil, von denen nicht immer alle in jeder Reaktion auftraten, als **9** bezeichnet. Allein das Monoen **10** kann aufgrund einer Referenzsubstanz genau bestimmt werden. Deswegen werden die weiteren Monoen-Isomere, bestehend aus 5 Signalen im GC, als Summe (**11**) zusammengefasst.

### Myrcenhydrierung an verschiedenen M@[BMIM][PF<sub>6</sub>]

Wie bereits bei dem monozyklischen Terpen Terpinolen werden auch für das azyklische Terpen Myrcen unterschiedliche Metallnanopartikel auf ihr Hydrierpotential untersucht. Dazu werden Nanopartikel der Metalle Ru, Pd und Pt stabilisiert in [BMIM][PF<sub>6</sub>] dargestellt und in der Hydrierung getestet. Bei unterschiedlichen Temperatur-Druck Kombinationen erhält man nach 18 h die in Abbildung 4.20 dargestellten Ergebnisse.



**Abbildung 4.20:** Umsatz von Myrcen mit verschiedenen M@[BMIm][PF<sub>6</sub>] nach 18 h bei a) 50bar H<sub>2</sub> und 25 °C (links) b) 100 bar H<sub>2</sub> und 25 °C (mitte) und c) 100 bar H<sub>2</sub> und 100 °C (rechts) an Ru-, Pd- und Pt-Nanopartikeln; (■ 2,6-Dimethyloctan (**12**); ■ 2,6-Dimethyloct-2-en (**10**); ■ Monoenisomere (**11**); ■ Diene (**8&9**); ■ β-Myrcen (**7**)).

Bei der ersten Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 4.20 fällt auf, dass mit allen Ru- und Pt-NP nach 18 h ein vollständiger Umsatz des Myrcens möglich ist, wohingegen bei Pd-NP noch ca. 2 % Myrcen im Produktgemisch verbleiben.

Mit steigender Temperatur und steigendem Druck lässt sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit an den Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP erhöhen, so dass sich nach 18 h eine Zunahme des vollständig hydrierten Produkts **12** von 26 % über 38 % bis zu 75 % Ausbeute beobachten lässt. Das mit dem höchsten Anteil gebildete Intermediat ist unter milden Reaktionsbedingungen das Monoen **10**, welches zu 53 % vorliegt, unter Bedingungen von 100 °C und 100 bar H<sub>2</sub> hingegen liegt es zu 13 % vor.

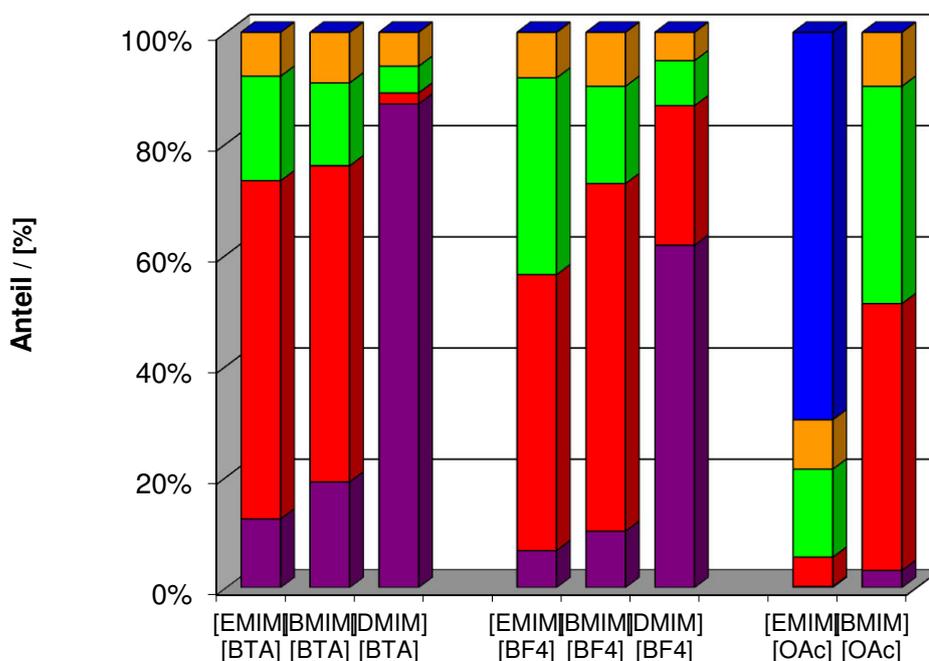
Pt@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP hingegen eignen sich für eine selektive Hydrierung des Myrcens. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen werden zwischen 50 - 60 % des Monoens **10** erhalten. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen von 100 °C und 100 bar H<sub>2</sub> ist schließlich eine Desaktivierung des Katalysators zu beobachten. 35 % Diene (**8&9**) liegen noch vor, während unter den anderen Reaktionsbedingungen ihre Summe zwischen 15 - 20 % liegt.

Die Pd@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP sind zugleich auch die selektivsten Hydrierkatalysatoren für die Hydrierung von Myrcen. Unter allen Reaktionsbedingungen lassen sich ca. 75 % Diene (**8&9**) erhalten. Mit steigender Temperatur und Druck lässt sich eine erhöhte Bildung von isomeren Dienen beobachten, aber zugleich ist auch die Bildung des Monoens **10** erhöht.

Die Untersuchung der M@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP lässt also auf eine unterschiedliche Aktivität der beteiligten Metalle schließen. Während Ru-NPs am reaktivsten sind und eine vollständige Hydrierung katalysieren, führen Pd-NPs zur vermehrten Bildung der Diene. Pt-NPs dagegen hydrieren das Myrcen mit einer Ausbeute von 60 % zum Intermediat **10**. Jedoch lässt sich wie schon bereits bei der Hydrierung des Terpinolens beobachten, dass die Pd@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP und Pt@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP während der Reaktion agglomerieren. Sie können anschließend nicht rezykliert werden. Ob die ausbleibende vollständige Hydrierung nun auf die Agglomeration und eine damit einhergehende Desaktivierung zurückzuführen ist, oder ob die verschiedenen Metalle unterschiedlich selektiv hydrieren konnte in dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Anhand der Ergebnisse kann jedoch gefolgert werden, dass sich Ru-NP für eine vollständige Hydrierung eignen, während Pt-NP für die Darstellung von Monoenen und Pd-NP für die Darstellung von Dienen geeignet sind.

### Einfluss unterschiedlicher ILs auf das Hydrierverhalten der Ru@IL-NP

Da Pt- und Pd-NPs nur mittels der IL [BMIM][PF<sub>6</sub>] stabilisiert werden können und lediglich die Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP während der Myrcenhydrierung nicht agglomeriert sind, werden nachfolgend ausschließlich Ru@IL-NP untersucht. Die einzelnen Experimente unterscheiden sich in der Reaktionstemperatur und in der Ionischen Flüssigkeiten, welche die Ru-NP jeweils stabilisieren. Untersucht wird der Einfluss von verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten auf das Hydrierverhalten der Ru@IL-NP. Diese unterscheiden sich in ihren Anionen, und in der Kettenlänge der Alkylkette am Imidazoliumring der Kationen. Als Reaktionsbedingungen wurden 25 °C und 50 °C bei jeweils 50 bar Wasserstoffdruck gewählt, um eine mögliche Agglomeration der Nanopartikel, die unter harschen Bedingungen auftreten kann, zu unterbinden.

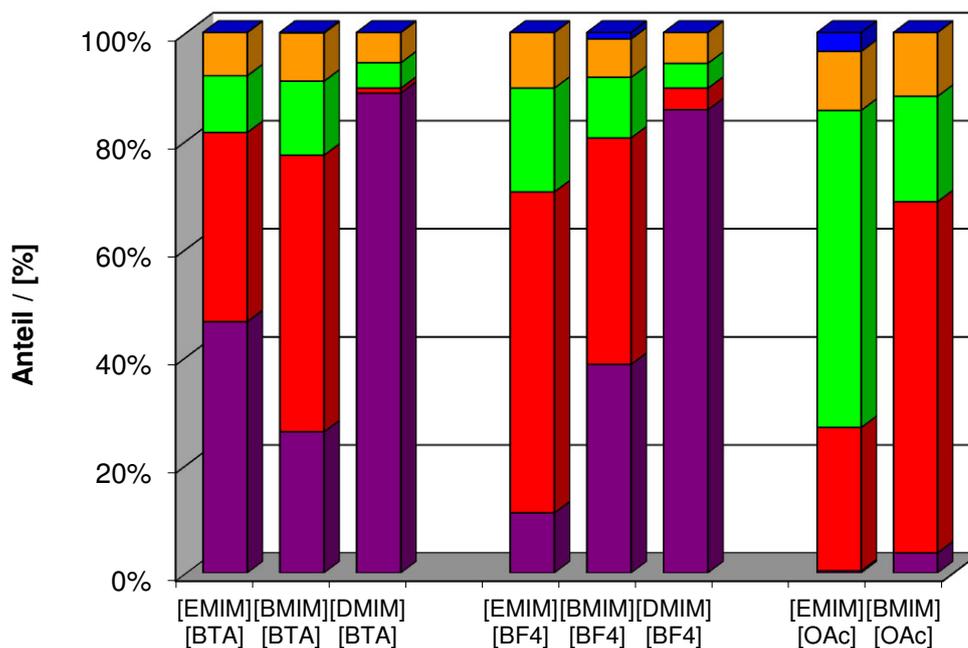


**Abbildung 4.21:** Produktverteilung nach der Hydrierung von Myrcen an verschiedenen Ru@IL nach 22-23 h bei 50 bar H<sub>2</sub>, 25 °C und 1:500 Katalysator-Substrat-Verhältnis; (■ 2,6-Dimethyloctan (12); ■ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ■ Monoenisomere (11); ■ Diene (8&9); ■ β-Myrcen (7)).

In Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 sind die aus der Hydrierung von Myrcen bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C bzw. 50 °C hervorgehenden Produktzusammensetzungen in Abhängigkeit der Kationen der jeweiligen stabilisierenden IL aufgetragen. Untersucht wurden die Kationen [EMIM], [BMIM] und [DMIM]. Die Reaktionszeit betrug jeweils zwischen 21 und 23 Stunden. Wie man den Umsatz-Zeit-Kurven im Anhang entnehmen kann ändert sich nach

dieser Zeit die Produktzusammensetzung nur noch minimal, so dass ein direkter Vergleich möglich ist.

Für eine Reaktionstemperatur von 25 °C (Abbildung 4.21) fällt auf, dass die Aktivität des Katalysatorsystems mit steigender Alkylkette am Kation zunimmt. Die höchste Reaktivität kann dementsprechend mit einer C12-Kette am Imidazoliumring beobachtet werden. Mit [BF<sub>4</sub>]-Gegenionen können so 60 % an **12**, mit [BTA]-Anionen sogar 85 % des vollständig hydrierten Produkts (**12**) erhalten werden. Während sich bei einem [BTA]- und einem [BF<sub>4</sub>]-Gegenion die Reaktivität der [EMIM]- bzw. [BMIM]-Kationen nur gering unterscheidet, ist der Unterschied bei einem [OAc]-Anion erheblich größer. Hier liegen nach 21 h im Fall der [EMIM]-Kationen noch über 70 % des Substrats im Produktgemisch vor. Mit dem [BMIM]-Kation hingegen hat nach der gleichen Zeit bereits ein vollständiger Umsatz des Myrcens stattgefunden. Mit Ausnahme der [DMIM]-haltigen Katalysatorsysteme und dem Katalysatorsystem Ru@[EMIM][OAc] werden mit den IL-stabilisierten Ru-Nanopartikeln bei 25 °C zwischen 80 % bis 90 % Monoene erhalten.



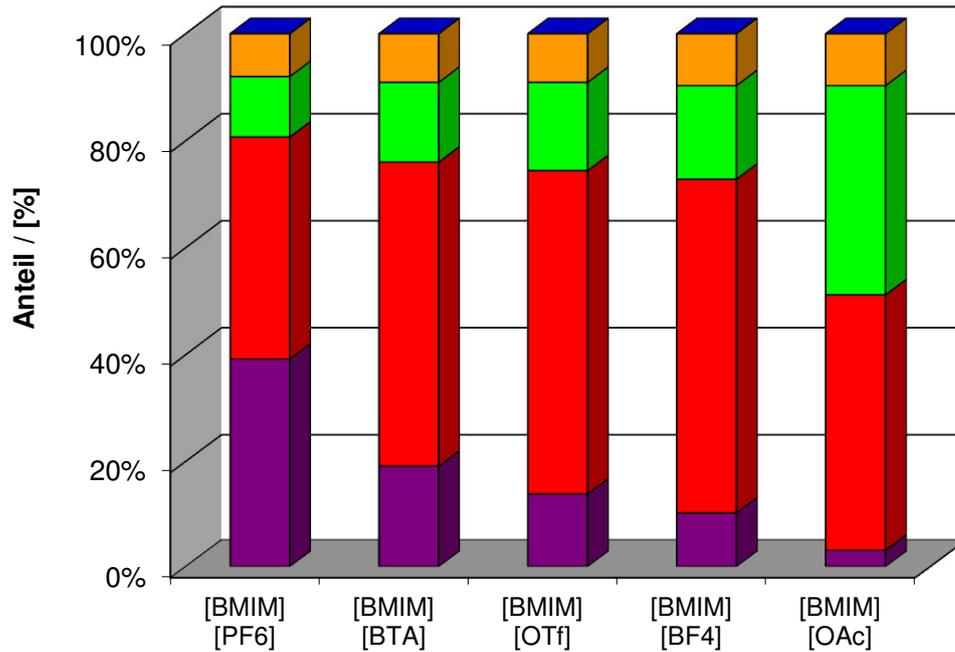
**Abbildung 4.22:** Produktverteilung nach der Hydrierung von Myrcen an verschiedenen Ru@IL nach 22-23 h bei 50 bar H<sub>2</sub>, 50 °C und 1:500 Katalysator-Substrat-Verhältnis; (■) 2,6-Dimethyloctan (**12**); (■) 2,6-Dimethyloct-2-en (**10**); (■) Monoenismere (**11**); (■) Diene (**8&9**); (■) β-Myrcen (**7**).

Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C (Abbildung 4.22) lassen sich ähnliche Beobachtungen wie bei 25 °C machen. Die Katalysatorsysteme mit [DMIM]-Kationen führen sowohl bei einem [BTA]- als auch bei einem [BF<sub>4</sub>]-Anion zu einer Ausbeute an **12** von über

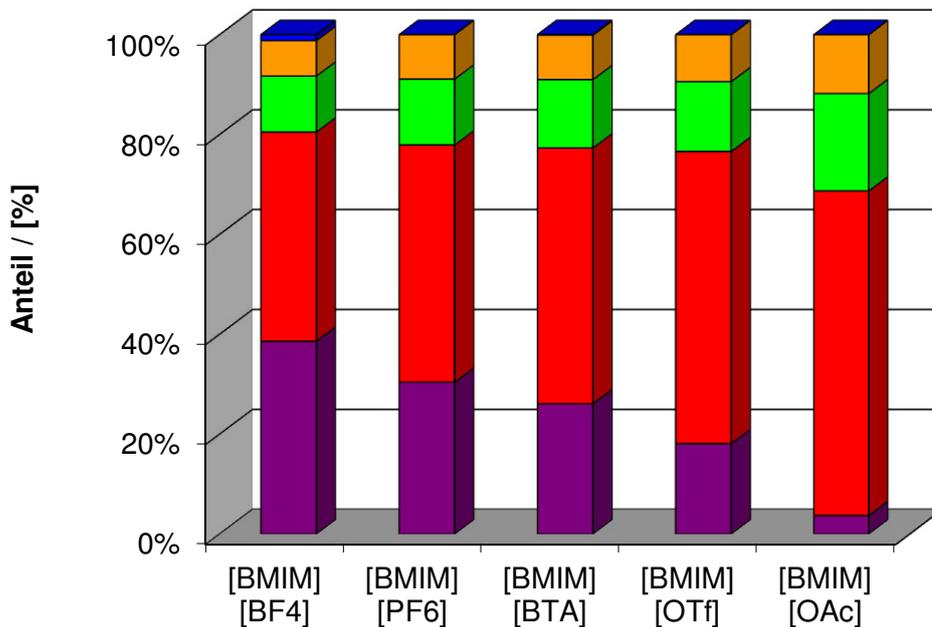
90 %. Auffällig ist jedoch, dass trotz erhöhter Reaktionstemperatur der Anteil an Dienen weiterhin zwischen 5 und 12 % liegt, während der Anteil an Monoenen (**10** und **11**) geringer wird. Bei diesen Dimeren handelt es sich aller Voraussicht nach um interne Olefine, die von den Ru@IL-NP-Katalysatoren nicht hydriert werden können. Zudem fällt auf, dass bei dem [BTA]-Anion das [EMIM]-Kation reaktiver als das [BMIM]-Kation ist. Beim [BF<sub>4</sub>]- und [OAc]-Anion hingegen ist das [BMIM]-Kation reaktiver. Die größte Veränderung hat sich bei erhöhter Temperatur für die Ru@[EMIM][OAc]-NP ergeben. Hier liegt der Umsatz an Myrcen nun bei 95 %. Das Hauptprodukt der Ru@IL-NP mit einem [OAc]-Anion bilden die Monoene mit einem Anteil von ca. 90 %. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte eine zu schwache Stabilisierung der Ru-NP durch das [OAc]-Anion sein. Parallel zur Hydrierung zersetzen sich bereits die Nanopartikel und agglomerieren. So lässt sich dann für das [BMIM]-Kation eine Hydrierung zum Monoen mit anschließendem Aktivitätsverlust sowohl bei 25 °C als auch bei 50 °C beobachten. Im Fall eines [EMIM]-Kations unterscheiden sich die Beobachtungen jedoch bei verschiedenen Temperaturen. Bei 50 °C findet eine Hydrierung zu den Monoenen **10** und **11** statt bevor sich die Ru@IL-NP zersetzen, wohingegen bei 25 °C die Nanopartikel schneller agglomerieren als die Hydrierung statt findet.

Wie bisher gezeigt ist die sterische Abschirmung durch die Kationen also ein wichtiger Faktor für die Reaktivität dieser Nanopartikel in Bezug auf die Hydrierung von Myrcen. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass das korrespondierende Anion einen Einfluss auf die Reaktivität hat. Dieser Einfluss von unterschiedlichen Anionen der die Nanopartikel stabilisierenden ILS soll nun im Folgenden für die Temperaturen 25 °C und 50 °C näher betrachtet werden.

Die Produktverteilungen in Abbildung 4.23 zeigen die Abhängigkeit der Reaktivität der Nanopartikel vom Anion in der Hydrierung von Myrcen bei 25 °C und 50 bar H<sub>2</sub>. Anhand der Produktverteilungen lässt sich beobachten, dass in der Reihe [PF<sub>6</sub>] > [BTA] > [OTf] > [BF<sub>4</sub>] > [OAc] die Reaktivität der Nanopartikel-Katalysatoren in Kombination mit [BMIM] als Kation abnimmt. Daraus lässt sich schließen, dass die Fähigkeit der Anionen zur Komplexierung der Metallnanopartikel auch einen Einfluss auf die Hydrierung von Terpenen hat. Während das [OAc]-Anion recht stark am Metall koordiniert ist, weist das [PF<sub>6</sub>]-Anion nur eine geringe Affinität zum Metall auf. Abhängig von der Stärke dieser Komplexierung steigt bzw. sinkt die Reaktivität der Ru@IL-NP.



**Abbildung 4.23:** Produktverteilung nach der Hydrierung von Myrcen an verschiedenen Ru@IL nach 22-23 h bei 50 bar H<sub>2</sub>, 25 °C und 1:500 Katalysator-Substrat-Verhältnis; (■ 2,6-Dimethyloctan (12); ■ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ■ Monoenisomere (11); ■ Diene (8&9); ■ β-Myrcen (7)).



**Abbildung 4.24:** Produktverteilung nach der Hydrierung von Myrcen an verschiedenen Ru@IL nach 22-23 h bei 50 bar H<sub>2</sub>, 50 °C und 1:500 Katalysator-Substrat-Verhältnis; (■ 2,6-Dimethyloctan (12); ■ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ■ Monoenisomere (11); ■ Diene (8&9); ■ β-Myrcen (7)).

Abbildung 4.24 gibt Auskunft über den Einfluss der Anionen auf die Reaktivität der Katalysatorsysteme bei Reaktionsbedingungen von 50 bar Wasserstoffdruck und einer Temperatur von 50 °C. Ihr kann folgende Reaktivitätsreihe entnommen werden:

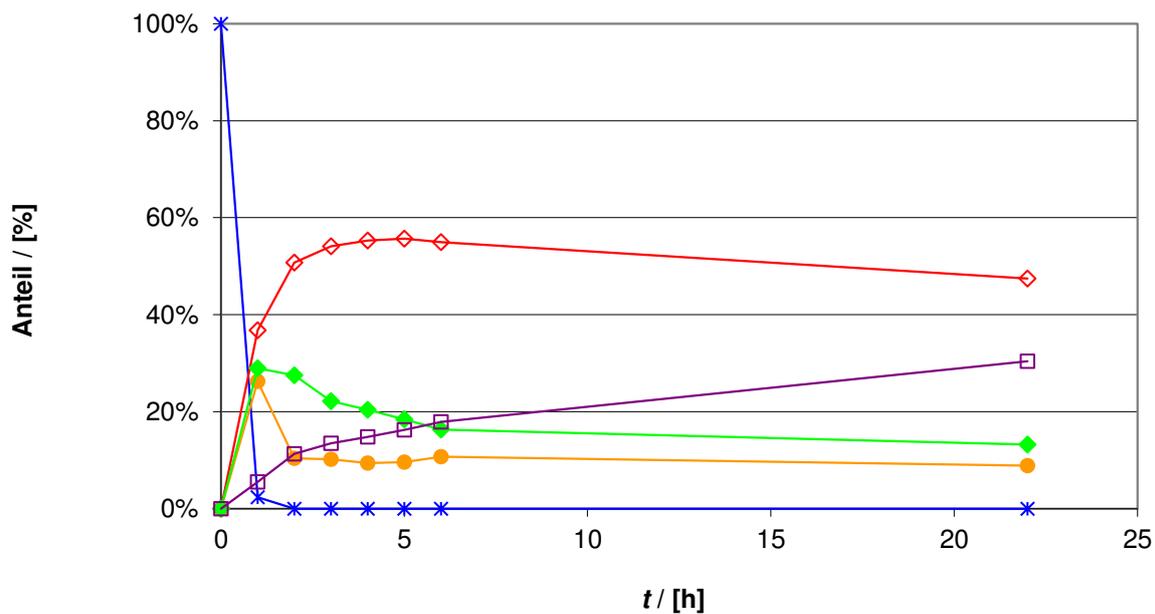


Auffällig ist hierbei, dass das [BF<sub>4</sub>]-Anion bei einer erhöhten Temperatur die reaktivsten Nanopartikel bildet, wohingegen es bei niedriger Temperatur in dieser Vergleichsreihe ein weniger reaktives Katalysatorsystem bildet. Vermutlich überlagern sich auch hier, wie bereits bei den [OAc]-Anionen erwähnt, die Aktivität und die Stabilität. Um dies näher zu ergründen werden im nächsten Kapitel die zeitlichen Verläufe der Hydrierungen an den verschiedenen Ru@IL-NP untersucht.

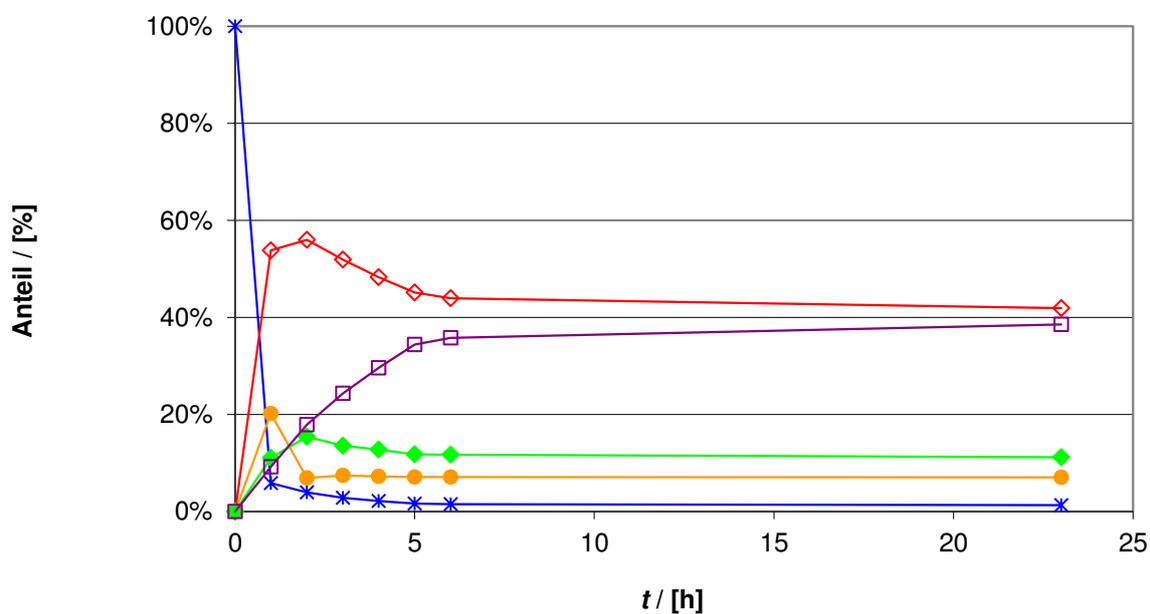
### **Zeitlicher Verlauf der Myrcenhydrierung in Abhängigkeit vom Katalysator**

Um die Hydrierungsprozesse an den Nanopartikeln genauer zu untersuchen, wurden Umsatz-Zeit-Kurven der einzelnen Reaktionen aufgenommen. Je NP-Art wurde Myrcen sowohl bei 25 °C als auch bei 50 °C hydriert, der H<sub>2</sub>-Druck betrug dabei in beiden Fällen 50 bar. Für die zeitliche Untersuchung der Myrcenhydrierung wurden diese milden Parameter gewählt, damit eine Agglomeration der Nanopartikel möglichst lange hinausgezögert wird. In Abbildung 4.25, Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 sind exemplarisch die Umsatz-Zeit-Kurven für die Hydrierung von Myrcen an Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>], Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] und Ru@[DMIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C gezeigt. Die Reaktionszeit betrug zwischen 22-23 Stunden. Alle weiteren Umsatz-Zeit-Kurven befinden sich im Anhang.

Die Umsatz-Zeit-Kurve der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>] (Abbildung 4.25) zeigt, dass β-Myrcen sehr schnell vollständig verbraucht ist. Das Monoen **10** stellt das Hauptprodukt dar. Bereits nach 3 Stunden liegt es in maximaler Ausbeute von 54 % vor. Anschließend sinkt die Konzentration des Monoens nur noch langsam, während die Konzentration an **12** langsam zunimmt. Die anfänglich gebildeten Diene hingegen werden genau wie die Monoen-Isomere (**11**) von Anfang an mit einer ähnlichen Geschwindigkeit hydriert. Nach 6 Stunden ändert sich ihre Konzentration jedoch trotz konstantem H<sub>2</sub>-Druck kaum noch. Die beiden in Konjugation stehenden terminalen Doppelbindungen werden demzufolge ungefähr gleich schnell hydriert, wohingegen die dreifach substituierte Doppelbindung langsamer hydriert wird.

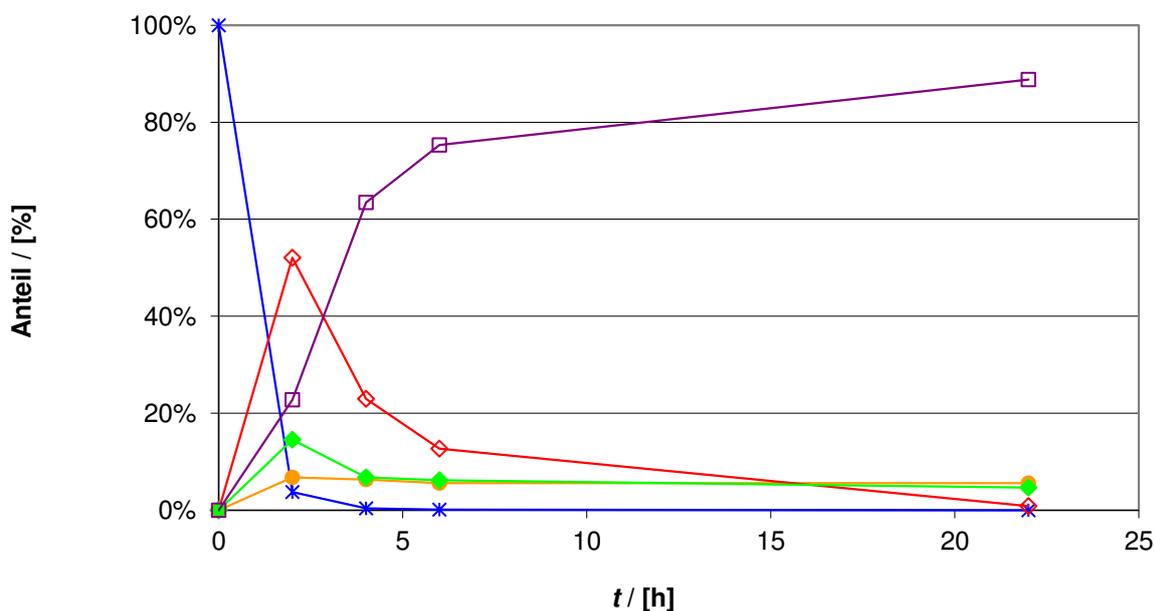


**Abbildung 4.25:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\*  $\beta$ -Myrcen (7); ● Diene (8&9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



**Abbildung 4.26:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\*  $\beta$ -Myrcen (7); ● Diene (8&9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).

Wie Abbildung 4.26 entnommen werden kann, hat sich mit Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] nach ca. 6 Stunden eine sich kaum mehr ändernde Produktverteilung ergeben. Diese verändert sich auch bis zu einer Reaktionszeit von 23 Stunden kaum noch. Durch erneute Zugabe von Substrat findet weiterhin eine Hydrierung des Myrcens an den Nanopartikeln statt. Damit lässt sich ausschließen, dass der Katalysator während der Reaktion deaktiviert oder zerstört wird. Mit Bildung der Diene (**8&9**) setzt gleichzeitig auch die Hydrierung zu den Monoenen **11** und **10** ein. Zu einem geringen Teil wird auch schon das vollständig hydrierte Produkt **12** gebildet. Nach 6 Stunden sind davon dann ca. 38 % gebildet worden.



**Abbildung 4.27:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[DMIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (**7**); ● Diene (**8&9**); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (**10**); ● Monoenismere (**11**); □ 2,6-Dimethyloctan (**12**)).

Abbildung 4.27 zeigt die Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[DMIM][BTA]. Die Monoene werden hier viel schneller gebildet als die Diene. Nach einer anfänglich schnellen Reaktion werden die Intermediate jedoch nur noch langsam hydriert, im Gegensatz zu Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>] und Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] ist allerdings nach ca. 24 Stunden eine nahezu vollständige Hydrierung mit diesem Katalysatorsystem möglich.

Vergleicht man die Abbildung 4.25 bis Abbildung 4.27 sowie die Umsatz-Zeit-Kurven im Anhang miteinander, so stellt man fest, dass es sich bei der Hydrierung des Myrcens an Ru@IL-NP grundsätzlich um eine Konsekutivreaktion handelt. Allen Umsatz-Zeit-Kurven

kann entnommen werden, dass  $\beta$ -Myrcen sehr schnell an den terminalen Doppelbindungen hydriert wird. Abhängig vom Katalysatorsystem werden dann allerdings unterschiedlich schnell die Diene und Monoene hydriert, so dass sich unterschiedliche Produktverteilungen ergeben. Mit einem [DMIM]-Kation kann so dann z.B. das vollständig hydrierte Produkt **12** mit einer Ausbeute von über 90 % erhalten werden, hingegen mit einem Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-System mit einer Ausbeute von über 50 % das 2,6-Dimethyloct-2-en (**10**).

## 4.4 Experimentelles

### 4.4.1 Allgemeine Anmerkungen

#### Arbeiten unter Schutzgas

Alle Experimente wurden mit Hilfe von Schlenk-, Kanülen- und Gloveboxtechniken unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden getrocknet, evakuiert und mit Argon begast. Luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden unter Argon in Schlenkgefäßen oder in einer Glovebox (Firma MBraun, Typ MB150B-G und Typ LABmaster sp) gelagert und umgefüllt. Als Inertgas wurde Argon 4.8 spektro der Firma Westfalen eingesetzt, das über einer Gasreinigungsanlage der Firma MBraun (MB 100<sub>HP</sub>) von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsresten befreit wurde.

#### Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben wurden die Chemikalien kommerziell erworben oder lagen im Arbeitskreis vor. Die Terpene wurden vor dem Einsatz in der Reaktion mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie analysiert. Zusätzlich wurde die Reinheit der Terpene mittels Gaschromatographie überprüft. In Tabelle 4.6 sind alle verwendeten kommerziell erhaltenen Chemikalien aufgelistet.

**Tabelle 4.6:** Verwendete, kommerziell erhältliche Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [in %]
Limonen	Sigma-Aldrich	>98
Myrcen	Sigma-Aldrich	>90
Ocimen	Fluka	>90
Terpinolen	Acros	>85
1-Hexen	Fluka	97
Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II)	Sigma-Aldrich	Keine Angaben
Pd(acac) <sub>2</sub>	lag im AK vor	
Pt <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	lag im AK vor	
PEG400	lag im AK vor	

Die Terpene sowie das 1-Hexen wurden über  $\text{CaH}_2$  unter Rückfluss für eine Stunde getrocknet, und anschließend unter vermindertem Druck destilliert.<sup>[43]</sup> Nach dem Entgasen durch Ausfrieren unter Vakuum wurden sie in Schlenkgefäßen unter Argon bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Das Bis(methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II) wurde in eine Glovebox überführt und dort in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen. Die Ionischen Flüssigkeiten sowie das Polyethylenglykol wurden 18 h bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet und anschließend unter Argon in Schlenkgefäßen aufbewahrt.

### Ionische Flüssigkeiten (IL)

Die Ionischen Flüssigkeiten, die zur Stabilisierung der Nanopartikel verwendet wurden, sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Sie sind kommerziell erhältlich oder lagen bereits im Arbeitskreis vor. Vor dem Einsatz in einer Reaktion wurden die ILs in Schlenkgefäße überführt und für 18 h im Hochvakuum bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  entgast und getrocknet. Ihre Reinheit wurde nach dem trocknen mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und ICP analysiert. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Ausschließlich ILS mit einem Wassergehalt unter 30 ppm wurden zur Stabilisierung eingesetzt. Zur Einwaage wurde mittels einer Spritze die jeweils benötigte Menge entnommen.

**Tabelle 4.7:** Reinheit der Ionische Flüssigkeiten mit Anionenverunreinigung.

Ionische Flüssigkeit	Anionenreinheit [in %]	$\text{Cl}^-$ [in %]	$\text{Br}^-$ [in %]	$\text{F}^-$ [in %]	Andere [in %]
[EMIM][BTA]	99.99	0.01			
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	98.20		0.81	0.99	
[BMIM][BTA]	99.99	0.01			
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	99.90			0.10	
[DMIM][BTA]	99.98	0.02			
[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	99.77	0.02		0.20	
[EMIM][OAc]	96.83	3.17			
[BMIM][OAc]	75.51	22.53			1.96
[BMIM][OTf]	99.99				
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	99.97	0.01			0.02

## 4.4.2 Analytik

### Karl-Fischer-Titration (KF)

Bestimmungen des Wassergehalts von Lösungsmitteln und Substraten wurden mit Hilfe eines coulometrischen Karl-Fischer-Titrators, Typ KF 756 der Firma Metrohm durchgeführt. Als Anodenlösung diente Hydranal<sup>®</sup>-Coulomat Oil, als Kathodenlösung Hydranal<sup>®</sup>-Coulomat GC, beide von der Firma Fluka.

### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker DPX-300-, einem Bruker AV-400- bzw. mit einem Bruker AV-600 Ultra Shield-Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden dabei in deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Die Spektren wurden über das Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. das <sup>13</sup>C-Signal des Lösungsmittels als interner Standard gegen Tetramethylsilan als externen Standard referenziert.

### Gaschromatographie (GC)

Alle gaschromatographischen Analysen erfolgten mit einer IVA-0V1701-Säule (50m, ID= 0.25 mm, DF= 0.25 µm) an einem Simens „Sichromat 1-4“-Gaschromatographen. Die Messparameter sind wie folgt definiert: Nach 20 Minuten bei 80 °C wird mit einer Heizrate von 8 °C/min auf 250 °C erwärmt. N<sub>2</sub> (1.0 bar) dient als Trägergas. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software EZ-Crome elite.

### Ionenchromatographie (ICP)

Die Analyse der Ionischen Flüssigkeitenerfolgte an einem Dionex ICS-1500 Ionenchromatograph-System. Es besteht aus zwei AGP-1 Pumpen und einer beheizten DS6 Leitfähigkeitsmesszelle. Mittels eines Automationssamplers der Marke AS40 werden die Proben in den Ionenchromatographen eingeführt. Über eine Dionex AS22 Anionentauschersäule (250\*4mm) gekoppelt mit einer AG22 Sicherheitssäule (50\*4mm)

werden die unterschiedlichen Anionen der Proben getrennt. Ferner ist ein Dionex ASRS300 Entstörer (4mm) angebracht.

Für wasserlösliche Proben wurde folgendes Set-up gewählt:

Carbonat-Eluent: 4.5 mM Natriumcarbonat/1.4 mM Natriumdicarbonat.

Flußrate: 1.20 mL/min; Zelltemperatur: 35 °C, Säulentemperatur: 30 °C.  
Injektionsvolumen: 25 µL, Cell Current: 40 mA.

Für wasserunlösliche Proben wurde folgendes Set-up gewählt:

Carbonat-Eluent: 10 % Acetonitril(v/v), 20 mM Natriumhydroxid.

Flußrate: 1.70 mL/min; Zelltemperatur: 40 °C, Säulentemperatur: 35 °C.  
Injektionsvolumen: 25 µL, Cell Current: 100 mA.

### **Massenspektrometrie (MS)**

Die Massenspektrometrie erfolgte mittels eines GC-MS-Kombigerät der Firma Varian. Der Gaschromatograph hat die Typenbezeichnung CP-3800. Zur Trennung wurde die in der Gaschromatographie verwendete IVA-OV1701 Säule mit den bekannten Parametern eingesetzt. Die Masse wurde mittels eines Quadrupol 1200L mit einem EI von 70 eV ermittelt und mit der Software Varian Work Station ausgewertet.

### **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Transmissionselektronenmikroskopie erfolgte am Max-Planck-Institut in Mülheim an einem Gerät der Typenbezeichnung Hitachi-HF-200 mit einer Beschleunigungsspannung von 200kV, einer „cold field emission gun“ (CFEG) und einem NORAN System SIX mit Si(Li)-Detektor.

### 4.4.3 Autoklaven für Hochdruckversuche

Die 10 mL- und 20 mL- Hochdruckautoklaven besitzen einen zylindrischen Edelstahlkörper, in dessen Öffnung ein Glaseinsatz für die Reaktionslösung eingebracht wird. Verschlossen werden die Autoklaven über eine Verschraubung mit einem Edelstahldeckel, der mit einem Manometer, einem Nadelventil und einer Einfüllöffnung ausgestattet ist. Heizen und Rühren erfolgt durch ein externes Silikonölbad, in das der Autoklav gestellt wird und der von einer Heizplatte mit Magnetrührer beheizt wird. Der maximal zulässige Betriebsdruck beträgt 250 bar, die Maximaltemperatur 100 °C.

### 4.4.4 Hydrierung von Terpenen mit heterogenen Katalysatoren

#### Hydrierung von Limonen mit Pd/C (1bar H<sub>2</sub>)

In einem 10 mL Schlenkrohr mit Rührkern wurden 40 mg Pd/C (10 % Pd = 0.004 mmol Pd) eingewogen und das Gefäß mit H<sub>2</sub> gespült. Durch ein Septum wurden unter Rühren 5.0 mL Limonen zugetropft und 1 h bei 130 °C gerührt.

Die Auswertungen des Gaschromatogramms ergab folgende Zusammensetzung:

Retentionszeit: 13.6 min: 18.5 % (trans-p-Menthan); 14.7 min: 5.3 % (cis-p-Menthan); 21.0 min: 76.2 % (p-Cymol).

#### Hydrierung von Limonen mit Pd/C

Die Hydrierung von Limonen wurde in einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz durchgeführt. Nach Einwaage von 6.5 mg Pd/C (10 % Pd = 6 µmol Pd) werden 1 mL (6.167 mmol) Limonen zugegeben und nach Verschließen des Autoklaven Wasserstoff aufgepresst (20 bar). Bei Raumtemperatur wird mit 800 Umdrehungen/min gerührt. Viertelstündlich wurde mittels einer Eppendorfpipette 25 µL-Proben entnommen, und dieser erneut mit Wasserstoff (20 bar) befüllt. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet.

Die Auswertungen der Gaschromatogramme sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 4.8 aufgeführt.

**Tabelle 4.8:** Zeitabhängiger Anteil (in %) der jeweiligen Komponenten in der Produktmischung der Limonenhydrierung an Pd/C.

Zeit/ (min)	Limonen	p-Menth-1-en	trans-p- Menthan	cis-p- Menthan	Isomere
0	100.00	0	0	0	0
15	62.53	27.87	1.09	3.70	16.90
30	24.42	51.26	4.37	7.59	28.48
45	0.99	57.79	10.33	10.20	25.48
60	0	34.34	28.27	18.94	19.66
75	0	10.47	48.15	29.38	13.23
90	0	2.50	58.32	33.34	7.07
105	0	0.58	62.50	34.66	3.50
120	0	0	64.35	35.09	1.80
135	0	0	64.59	35.16	1.48
150	0	0	64.75	35.25	1.24
165	0	0	64.83	35.17	1.19
180	0	0	64.77	35.23	1.24

### Hydrierung von Limonen mit Ru/C

Die Hydrierung von Limonen wurde in einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz durchgeführt. Nach Einwaage von 25 mg Ru/C (5 % Ru = 12  $\mu$ mol Ru) werden 1 mL (6.167 mmol) Limonen zugegeben und nach Verschließen des Autoklaven Wasserstoff (100 bar) aufgedrückt. Bei Raumtemperatur wird mit 800 Umdrehungen/ min gerührt. Halbstündlich wurde mittels einer Eppendorfpipette 25  $\mu$ l-Proben entnommen, und nach Verschließen des Autoklaven dieser erneut mit Wasserstoff (100 bar) befüllt. Nach sechs Stunden war die Reaktion beendet.

Die Auswertungen der Gaschromatogramme sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 4.9 aufgeführt.

**Tabelle 4.9:** Zeitabhängiger Anteil (in %) der jeweiligen Moleküle in der Produktmischung der Limonenhydrierung an Ru/C.

Zeit / (min)	Limonen	p-Menth-1-en	trans-p- Menthan	cis-p- Menthan
0	100	0	0	0
1	78.65	17.66	1.79	1.90
2	66.46	28.18	2.59	2.77
3	28.12	59.88	6.04	5.96
4	0	54.34	25.10	20.56
5	0	5.43	52.87	41.70
6	0	0	55.96	44.04

### Hydrierung von Limonen mit Rh/C

Die Hydrierung von Limonen wurde in einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz durchgeführt. Nach Einwaage von 12.6 mg Rh/C (5 % Rh = 6  $\mu$ mol Rh) werden 1 mL (6.167 mmol) Limonen zugegeben und nach Verschließen des Autoklaven Wasserstoff (20 bar) aufgespresst. Bei Raumtemperatur wird mit 800 Umdrehungen/ min gerührt. Alle 15 Minuten wurde mittels einer Eppendorfpipette 25  $\mu$ l-Proben entnommen, und nach Verschließen des Autoklaven dieser erneut mit Wasserstoff (20 bar) befüllt. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet.

Die Auswertungen der Gaschromatogramme sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 4.10 aufgeführt.

**Tabelle 4.10:** Zeitabhängiger Anteil (in %) der jeweiligen Komponenten in der Produktmischung der Limonenhydrierung an Rh/C.

Zeit / (min)	Limonen	p-Menth-1-en	trans-p- Menthan	cis-p- Menthan	Isomere
0	100	0	0	0	0
15	85.15	13.05	0.73	1.06	0
30	72.56	24.33	1.32	1.80	0
45	48.69	45.57	2.52	3.23	0
60	26.02	64.49	4.31	5.18	0
75	1.55	79.74	8.61	9.56	0.54
90	0	64.47	16.82	17.97	0.73
105	0	49.19	24.33	25.65	0.83
120	0	28.76	34.33	35.97	0.94
135	0	2.43	47.42	49.52	0.62
150	0	0	48.70	51.9	0.21
165	0	0	48.86	51.14	0
180	0	0	48.88	51.12	0

### Hydrierung von Limonen mit Ru/Alox

Die Hydrierung von Limonen wurde in einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz durchgeführt. Nach Einwaage von 25 mg Ru/Alox (5 % Ru = 12  $\mu$ mol Ru) werden 1 mL (6.167 mmol) Limonen zugegeben und nach Verschließen des Autoklaven Wasserstoff (100 bar) aufgespresst. Bei Raumtemperatur wird mit 800 Umdrehungen/ min gerührt. Halbstündlich wurde mittels einer Eppendorfpipette 25  $\mu$ l-Proben entnommen, und nach Verschließen des Autoklaven dieser erneut mit Wasserstoff (100 bar) befüllt. Nach sechs

Stunden wurde die Reaktion verschlossen und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Auswertungen der Gaschromatogramme sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 4.11 aufgeführt.

**Tabelle 4.11:** Zeitabhängige Produktzusammensetzung der Limonenhydrierung an Ru/Alox.

Zeit / (min)	Limonen	p-Menth-1-en	trans-p- Menthan	cis-p- Menthan
0	100	0	0	0
0.5	100	0	0	0
1	98.94	1.06	0	0
1.5	95.87	4.13	0	0
2	78.36	19.78	0.85	1.01
2.5	39.59	54.53	2.96	2.92
3	0.83	82.22	9.27	7.68
3.5	0	64.30	20.01	15.69
4	0	44.76	31.16	24.08
4.5	0	30.26	39.41	30.33
5	0	19.48	45.53	34.99
5.5	0	10.38	50.69	38.93
6	0	8.12	51.93	39.96
22	0	6.08	53.04	40.88

### Hydrierung von größeren Terpenenmengen

In einem 200 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz und Rührkopf werden 188 mg Pd/C mit 5000 Äquiv. Myrcen (150 mL, 881.9 mmol) gemischt. Nach Verschließen des Autoklaven wird dieser bei 200 °C mit 200 bar Wasserstoff befüllt und 24 Stunden an einer Multiautoklavenstation betrieben.

In einem 100 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz und Rührkopf werden 63.4 mg Pd/C mit 8000 Äquiv. Limonen (80 mL, 493.4 mmol) gemischt. Nach Verschließen des Autoklaven wird dieser bei 200 °C mit 200 bar Wasserstoff befüllt und 24 Stunden an einer Multiautoklavenstation betrieben. Die Proben weisen einen intensiven Geruch auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist Aromaten auf.

GC: Retentionszeit: 13.7 min: 31.1 % (trans-p-Menthan); 14.4 min: 5.2 % (p-Menth-3-en); 14.9 min: 26.5 % (cis-p-Menthan); 18.1 min: 36.8 % (p-Menth-1-en); 21.2 min: 0.4 % (p-Cymol).

#### 4.4.5 Darstellung von PEG-stabilisierten Ru-Nanopartikel (Ru@PEG400)

Die Synthese der PEG-stabilisierten Ru-Nanopartikel erfolgte durch die Reduktion des Ru-Precursors mit elementarem Wasserstoff. Zur Herstellung der Nanopartikel werden 4.9 mg (15.3  $\mu\text{mol}$ ) des Precursors Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II) in einem 10 mL Edelstahlautoklav mit 58.5 mg (39 Gew.-% bezogen auf Ru) Polyethylenglykol 400 versetzt und bei einem Druck von 60 bar  $\text{H}_2$  zwei Stunden bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Die hydrierten Liganden im Produktgemisch wurden anschließend 30 Minuten bei 60 °C im Hochvakuum entfernt. Es entsteht eine klare, bräunliche, zähflüssige Flüssigkeiten, in der kein Feststoff beobachtet wurde.

Zur Bestimmung der Nanopartikel wurden TEM- Aufnahme angefertigt, die Auswertung zur Partikelgrößenverteilung erfolgte mit dem Programm Image J. Für die Ru@PEG400-NP lässt sich eine Partikelgrößenverteilung um 2.8 nm bestimmen.

#### 4.4.6 Hydrierung von Terpenen mit Ru@PEG400

##### Hydrierung von 1-Hexen

In einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz wurde mittels einer Spritze 100 eq 1-Hexen (0.2 mL, 1.56 mmol) zu den synthetisierten Ru@PEG400-NP gegeben und bei 100 °C mit 100 bar  $\text{H}_2$  befüllt und 4 Stunden gerührt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind keine Olefinprotonen mehr nachweisbar.

##### Hydrierung des Monoterpens Myrcen

In einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz wurde mittels einer Spritze 377 Äquiv. Myrcen (1 mL, 5.88 mmol) zu den synthetisierten Ru@PEG400-NP gegeben und bei 25 °C mit 100 bar  $\text{H}_2$  befüllt und 16 Stunden gerührt. Das Substrat wurde vollständig hydriert.

GC: Retentionszeit: 10.2 min: 1.1 % ( $m/z = 140$ , Monoenisomer); 10.6 min: 90.5 % ( $m/z = 142$ , 2,6-Dimethyloctan); 10.8 min: 0.3 % ( $m/z = 140$ , Monoenisomer); 12.8 min: 0.7 % ( $m/z = 140$ , 2,6-Dimethyloct-2-en); 13.2 min: 0.5 % ( $m/z = 140$ , Monoenisomer); 13.5 min: 1.8 % ( $m/z = 140$ , Monoenisomer); 14.7 min: 5.1 % ( $m/z = 138$ , Dien).

## Hydrierung des Monoterpens Limonen

### Variante 1

In einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz wurden mittels einer Spritze 395 Äquiv. Limonen (1.0 mL, 3.084 mmol) zu den synthetisierten Ru@PEG400-NP gegeben und bei 25 °C mit 20 bar H<sub>2</sub> befüllt und 18 Stunden gerührt. Dabei wurde das Limonen vollständig umgesetzt. Das Produktgemisch setzt sich gemäß der GC-Analytik aus 53.7 % p-Menth-1-en, 19.9 % cis-p-Menthan und 26.4 % trans-p-Menthan zusammen.

### Variante 2

In einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz wurden mittels einer Spritze 395 Äquiv. Limonen (0.5 mL, 3.084 mmol) zu den synthetisierten Ru@PEG400-NP gegeben und bei 50 °C mit 50 bar H<sub>2</sub> befüllt. In Abständen von 30 Minuten wurden Proben für die GC-Untersuchung genommen. Die Auswertungen der Gaschromatogramme sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 4.12 dargestellt.

**Tabelle 4.12:** Zeitabhängige Produktzusammensetzung der Limonenhydrierung an Ru@PEG400-NP.

Zeit /min	Limonen	p-Menth-1-en	trans-p- Menthan	cis-p- Menthan	Ismere
0	100.00	0	0	0	0
30	44.82	45.04	5.38	4.76	0
60	18.96	61.85	10.45	8.74	0
90	4.94	66.06	15.72	13.28	0
120	1.22	58.49	22.31	17.99	0
150	0.29	54.48	25.13	20.10	0
180	0.00	46.16	29.93	23.91	0
210	0.00	44.76	30.73	24.52	0
240	0.00	7.23	51.94	40.83	0

## Rezyklisieren des Katalysators

Nach erfolgreicher Hydrierung des Limonens wurde das Limonen mittels Kohlendioxidextraktion entfernt. Dazu wurde vorab das Hydrierprodukt sorgsam abdekantiert und die Nanopartikel mit dem verbleibendem Hydrierprodukt im Glaseinsatz anschließend wieder in den Autoklaven überführt. Der Autoklav wurde auf 50 °C erwärmt und mit 50 bar CO<sub>2</sub> befüllt. Nach 30 Minuten rühren wird der Autoklav entspannt und das ausströmende Gas durch eine Kühlfalle geleitet und die mitströmenden Produkte dort aufgefangen. Dieser

Vorgang wird dreimal wiederholt. Die Nanopartikel wirken optisch noch intakt, auch wenn vereinzelt Agglomerationen beobachtet werden können.

### Rezyklisieren der Ru@PEG-NP

In einem 10 mL Edelstahllautoklav mit Glaseinsatz wurden mittels einer Spritze 395 Äquiv. Limonen (0.5 mL, 3.084 mmol) zu den rezyklierten Ru@PEG-NP gegeben und bei 50 °C mit 50 bar H<sub>2</sub> befüllt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben für die GC-Untersuchung genommen. Die Auswertungen der Gaschromatogramme sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 4.13 aufgeführt.

**Tabelle 4.13:** Zeitabhängige Produktzusammensetzung der erneuten Limonenhydrierung an Ru@PEG400-NP.

Zeit /min	Limonen	p-Menth-1-en	trans-p- Menthan	cis-p- Menthan	Ismere
0	100.00	0	0	0	0
60	78.08	19.00	1.50	1.42	0
150	43.49	48.34	4.34	3.82	0
180	30.52	58.90	5.67	4.91	0
240	14.63	69.66	8.52	7.18	0
420	5.33	69.52	13.84	11.31	0
1380	0.20	47.84	28.97	23.00	0

### 4.4.7 Darstellung von IL-stabilisierten Nanopartikeln (M@IL)

Vor dem Einsatz als Stabilisator wurden die ionischen Flüssigkeiten mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie auf Ihre Reinheit untersucht. Nach dem Trocknen im Hochvakuum für 20 h fand eine Bestimmung des Wassergehalts durch eine Karl-Fischer-Titration statt.

#### IL-stabilisierte Ru-Nanopartikel

Die Synthese der IL-stabilisierten Ru-Nanopartikel erfolgte durch die Reduktion von Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II) mit elementarem Wasserstoff.<sup>[115]</sup> Zur Herstellung der IL-stabilisierten Nanopartikel werden 5 mg (16 µmol) Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)Ruthenium(II) in einem 10 mL Edelstahllautoklav mit Glaseinsatz mit ca. 60 mg (39 Gew-% bezogen auf Ru) einer Ionischen Flüssigkeit versetzt

und bei einem Druck von 60 bar H<sub>2</sub> zwei Stunden bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Die hydrierten Liganden im Produktgemisch werden anschließend 30 Minuten bei 60 °C im Hochvakuum entfernt. Es entstehen klare, bräunliche, zähflüssige Flüssigkeiten, in denen kein Feststoff beobachtet wurde.

#### **IL-stabilisierte Pd-Nanopartikel**

Die Synthese der IL-stabilisierten Pd-Nanopartikel erfolgte durch die Reduktion von Pd(acac)<sub>2</sub> mit elementarem Wasserstoff.<sup>[140]</sup> In einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz wurden 5 mg (0.016 mmol) des gelben Pd(acac)<sub>2</sub> eingewogen. Anschließend wurden 130 mg [BMIM][PF<sub>6</sub>] (76 Gew.-% bezogen auf Pd) hinzugegeben und die Lösung 15 Minuten bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde in einen Autoklaven überführt und nach Verschließen des Autoklavs wurde dieser bei 60 °C mit Wasserstoff (3 bar) befüllt. Nach 8 Minuten wurde der Druck abgelassen und die hydrierten Precursor-Liganden werden 30 Minuten im Vakuum entfernt. Es entstehen klare, bräunliche, zähflüssige Flüssigkeiten, in denen kein Feststoff beobachtet wurde.

#### **IL-stabilisierte Pt-Nanopartikel**

Die Synthese der IL-stabilisierten Pt-Nanopartikel erfolgte durch die Reduktion von Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> mit elementarem Wasserstoff.<sup>[147]</sup> In einem 10 mL Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz wurden 5 mg (4.5 μmol) des schwarzen Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> eingewogen. Es wurden 60 mg [BMIM][PF<sub>6</sub>] (60 Gew.-% bezogen auf Pt) hinzugegeben. Zu Beginn wurde der Ansatz 15 Minuten bei Raumtemperatur und Normaldruck gerührt, dabei verfärbte sich die Suspension leicht dunkelgrün. Anschließend wurde der Autoklaveneinsatz in einen 10 mL Fingerautoklaven gegeben und nach Verschließen des Autoklavs wurde dieser bei 60 °C mit Wasserstoff (3 bar) befüllt. Der Ansatz wurde 1.5 Stunden bei 60 °C gerührt. Abschließend wurden die hydrierten Precursor-Liganden im Vakuum entfernt. Es entstehen klare, bräunliche, zähflüssige Flüssigkeiten, in denen kein Feststoff beobachtet wurde.

In Tabelle 4.14 sind die dargestellten M@IL-NP mit ihren dazugehörigen mittleren Durchmessern aufgeführt.

**Tabelle 4.14:** Dargestellte Metallnanopartikel mit den jeweiligen IL und ihre mittleren Durchmesser.

Metall	Ionische Flüssigkeit	mittlerer Durchmesser	mittl. Durchmesser (nach Reaktion)
Ru	[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	2.4 nm	
Ru	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	2.0 nm	
Ru	[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	2.5 nm	2.0 nm
Ru	[EMIM][BTA]	2.0 nm	
Ru	[BMIM][BTA]	2.1 nm	
Ru	[DMIM][BTA]	2.9 nm	3.3 nm
Ru	[EMIM][OAc]	2.3 nm	
Ru	[BMIM][OAc]	1.8 nm	
Ru	[BMIM][OTf]	2.4 nm	
Ru	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	2.4 nm	
Pd	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	-	
Pt	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	-	

Die Größe der Nanopartikel wurde mittels TEM-Untersuchungen bestimmt. Die Auswertung erfolgte mittels der Software Image J. Die TEM-Aufnahmen und ihre jeweilige Größenverteilungen befinden sich im Anhang.

#### 4.4.8 Hydrierung von Terpenen mit M@IL

##### Hydrierung des Monoterpenes Limonen

Limonen wurde stets in einem 10 mL-Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz nach folgender Vorschrift hydriert: Zu den IL-stabilisierten Ru-, Pd- und Pt-Nanopartikeln wurde Limonen (1.3 mL, 7.5 mmol, Metall-Substrat-Verhältnis 1:500) gegeben. Alle Reaktionen wurden bei verschiedenen Wasserstoffdrücken und Temperaturen 18 - 20 Stunden gerührt. Nach der Reaktion wurden GC-Proben entnommen und analysiert. Die verschiedenen Ergebnisse bei unterschiedlichen Reaktionsparametern sind in Tabelle 4.15 und Tabelle 4.16 aufgeführt.

**Tabelle 4.15:** Zusammensetzung der Produktgemische bei der Hydrierung von Limonen an verschiedenen Ru@IL-NP nach 6 h bei 25 °C und 100 bar H<sub>2</sub>.

	Limonen	p-Menth-1-en	trans-p-Menthan	cis-p-Menthan
Ru@[EMIm][BTA]	14.75	82.63	1.35	1.27
Ru@[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	14.2	83.6	1.1	1.1
Ru@[BMIm][OTf]	27.1	71.2	0.8	0.9
Ru@[DMIm][BTA]	0.0	69.4	17.4	13.2

**Tabelle 4.16:** Zusammensetzung der Produktgemische bei der Hydrierung von Limonen an verschiedenen Ru@IL-NP nach 18 h bei 100 °C und 100 bar H<sub>2</sub>.

	Limonen	p-Menth-1-en	cis-p-Menthan	trans-p-Menthan	Isomere
Ru@[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	44.4	51.5	1.9	2.2	0
Ru@[EMIM][BTA]	0	40.4	26.0	32.5	1.1
Ru@[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	0	59.7	18.0	21.4	0.9
Ru@[BMIM][BTA]	0	59.3	18.2	21.7	0.8
Ru@[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	0	2.2	42.1	54.6	1.1
Ru@[DMIM][BTA]	0	0	45.2	54.3	0.5

### Hydrierung des Monoterpens Terpinolen

Terpinolen wurde stets in einem 10 mL-Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz nach folgender Vorschrift hydriert:

Zu den IL-stabilisierten Ru-, Pd- und Pt-Nanopartikeln wurde Terpinolen (1.2 mL, 7.8 mmol, Metall-Substrat-Verhältnis 1:500) gegeben. Alle Reaktionen wurden bei verschiedenen Wasserstoffdrücken und Temperaturen 18 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit wurden GC-Proben entnommen und analysiert. Die verschiedenen Ergebnisse bei unterschiedlichen Reaktionsparametern sind in Tabelle 4.17 und Tabelle 4.18 aufgeführt.

**Tabelle 4.17:** Zusammensetzung der Produktgemische bei der Hydrierung von Terpinolen an verschiedenen M@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP nach 18 h.

	5c	6	2a	2c	3a	3b	Isomere	Umsatz
Ru@[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	0	51.5	2.3	10.3	15.5	19.0	1.4	100
Ru@[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	8.3	51.4	4.6	10.7	9.6	13.5	1.8	91,7
Ru@[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	0	2.3	0	4.0	42.5	49.9	1.3	100
Ru@[EMIM][BTA]	4.5	52.1	4.6	12.6	10.3	14.3	1.7	95,5
Ru@[BMIM][BTA]	4.9	52.6	5.3	15.1	8.5	11.9	1.7	95,1
Ru@[DMIM][BTA]	2.5	59.6	3.6	10.9	7.0	14.9	1.5	97,5
Ru@[BMIM][OTf]	0	57.2	4.8	11.8	7.9	12.9	5.4	100
Ru@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	54.4	21.8	5.3	5.5	1.8	4.2	7.0	45,6

**Tabelle 4.18:** Zusammensetzung der Produktgemische bei der Hydrierung von Terpinolen an verschiedenen M@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP nach 18 h.

	T/°C	p/bar	5c	6	2a	2c	3a	3b	Cymol	Isomere
Ru@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	100	100	54	22	5	6	2	4	3	4
Pd@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	50	69	2	5	7	1	3	10	3
Pd@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	100	71	2	4	6	0	3	10	4
Pd@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	100	100	54	3	8	9	1	5	16	4
Pt@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	50	75	11	4	2	1	2	1	4
Pt@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	100	25	41	12	6	4	9	2	1
Pt@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	100	100	34	21	8	11	1	8	8	9

### Hydrierung des Monoterpens Myrcen

Myrcen wurde stets in einem 10 mL-Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz nach folgender Vorschrift hydriert:

Zu den IL-stabilisierten Ru-, Pd- und Pt-Nanopartikeln wurde Myrcen (1.2 mL, 7.5 mmol, Metall-Substrat-Verhältnis 1:500) gegeben. Alle Reaktionen wurden bei verschiedenen Wasserstoffdrücken und Temperaturen 18 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurden GC-Proben entnommen und analysiert. Die verschiedenen Ergebnisse bei unterschiedlichen Reaktionsparametern sind in Tabelle 4.19 und Tabelle 4.20 aufgeführt.

**Tabelle 4.19:** Zusammensetzung der Produktgemische bei der Hydrierung von Myrcen an verschiedenen Ru@IL-NP nach 18 h bei 100 °C und 100 bar H<sub>2</sub>.

	8&9	11	10	12
Ru@[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	21.3	3.8	61.7	13.2
Ru@[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	4.8	5.5	6.3	83.4
Ru@[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	5.0	3.9	0	91.1
Ru@[EMIM][BTA]	5.3	7.2	13.0	75.1
Ru@[BMIM][BTA]	14.6	11.6	51.4	22.4
Ru@[DMIM][BTA]	4.7	2.2	2.5	90.6

**Tabelle 4.20:** Zusammensetzung der Produktgemische bei der Hydrierung von Myrcen an verschiedenen M@[BMIM][PF<sub>6</sub>]-NP nach 18 h.

	T/°C	p/bar	7	10	12	8&9	11
Ru@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	50	0	53	26	10	11
Ru@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	100	0	44	38	6	12
Ru@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	100	100	0	13	75	5	7
Pd@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	50	3	3	19	74	1
Pd@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	100	2	15	7	75	1
Pd@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	100	100	2	18	3	76	1
Pt@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	50	0	62	13	18	7
Pt@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	25	100	0	58	19	16	7
Pt@[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	100	100	0	54	5	35	6

Die zeitlichen Reaktionsverläufe der Myrcenhydrierung an Ru@IL-Nanopartikeln erfolgten in einem 10 mL-Edelstahlautoklav mit Glaseinsatz. Zu den IL-stabilisierten Ru-Nanopartikeln wurde Myrcen (1.3 mL, 7.5 mmol, Metall-Substrat-Verhältnis 1:500) gegeben und nach Verschließen bei 25 °C bzw. 50 °C mit Wasserstoff (50 bar) befüllt. In regelmäßigen Abständen wurden der Wasserstoff abgelassen, der Autoklav geöffnet und mittels einer Eppendorfpipette 25 µl Proben für die GC-Analytik entnommen. Danach wurde der Autoklav wieder verschlossen und mit 50 bar Wasserstoff befüllt. Die Ergebnisse in Form von Umsatz-Zeit-Kurven befinden sich im Anhang.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die katalytische Metathese und Hydrierung der Monoterpene Limonen,  $\beta$ -Myrcen und Terpinolen untersucht. Dabei lassen sich folgende Resultate herausarbeiten:

Eine selektive Metathese von monozyklischen und azyklischen Monoterpenen konnte mit den bisher bekannten homogenen und heterogenen Katalysatoren nicht erreicht werden. Weder die industriell genutzten heterogenen noch die reaktiveren homogenen Grubbs- und Schrock-Katalysatoren waren in der Lage, eine gezielte Metathese der Monoterpene zu Verbindungen mit höherer C-Zahl zu katalysieren. Lediglich die Ringschlussmetathese von  $\beta$ -Myrcen kann an einem Grubbs II- bzw. Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator mit Ausbeuten von 75 % erreicht werden. Die Kreuzmetathese von 1-Hexen mit  $\beta$ -Myrcen ist mit den bisher bekannten Metathesekatalysatoren nicht möglich. Das Resultat dieser Versuche zeigt allerdings nebeneinander ablaufende Metathesereaktionen. Zum einen die Homometathesen von 1-Hexen zu 5-Decen und verschiedenen Isomeren und zum anderen die intramolekulare Ringschlussmetathese von  $\beta$ -Myrcen zu 3-Methylen-cyclopent-1-en und 2-Methylprop-1-en.

Die Hydrierung der Monoterpene ist hingegen sehr effizient und ermöglicht den Zugang sowohl zu verzweigten Aliphaten als auch zu interessanten Olefinen. Entscheidend ist hierfür die Kontrolle der Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatorsysteme für die konsekutiven Reaktionsnetzwerke. Hierzu konnten in der vorliegenden Arbeit vielfältige Erkenntnisse gewonnen werden. So lässt sich Limonen an heterogenen Katalysatoren innerhalb weniger Stunden vollständig hydrieren. An Pd/C lassen sich bereits nach 2 Stunden die vollständig hydrierten Produkte erhalten. Das teilweise hydrierte Produkt p-Menth-1-en kann in Ausbeuten von über 80 % an Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten werden. Am schnellsten läuft die Hydrierung an Pd/C und Rh/C ab, dagegen sind die heterogenen Ru-Katalysatoren zwar langsamer, aber an ihnen findet keine Isomerisierung und/oder Transferhydrierung statt.

Erfolgreich konnten in dieser Arbeit auch verschiedene Übergangsmetallnanopartikel synthetisiert und mit unterschiedlichen Stabilisatoren stabilisiert werden. So ist es möglich Ru-Nanopartikel sowohl mit Polyethylenglykol, als auch mit einer Vielzahl an Ionischen Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis zu stabilisieren. Ihre durchschnittliche Partikelgröße liegt dann zwischen 2 bis 3 nm. Diese Katalysatoren wurden hier erstmals auf ihr Potential in der selektiven Hydrierung von Terpenen untersucht.

Durch ionische Flüssigkeiten stabilisierte Ru-Nanopartikel eignen sich zur Hydrierung von Terpenen. Dabei können sowohl die vollständig hydrierten Produkte, als auch partiell hydrierte Intermediate erhalten werden. Die Reaktivität der Ru-Nanopartikel ist dabei abhängig von der stabilisierenden ionischen Flüssigkeit. Zwar haben die ionischen Flüssigkeiten nur einen geringen Einfluss auf die Partikelgröße, aber ihre elektrosterische Stabilisierung beeinflusst die Reaktivität. So sorgen Imidazolium-Kationen mit einer langen Alkylkette wie [DMIM]-Kationen im Vergleich zu [EMIM]-Kationen mit einer kurzen Alkylkette für eine größere sterische Abschirmung der Nanopartikel und weisen größere Domänen mit stark lipophilem Charakter auf.<sup>[149]</sup> Beide Faktoren erhöhen die Zugänglichkeit der aktiven Zentren für die olefinischen Substrate und steigern damit die Aktivität der Ru-Nanopartikel in der konsekutiven Hydrierung von Terpenen. Gleichzeitig kann über die Länge der Alkylkette Einfluss auf die Hydriereschwindigkeit genommen werden. So lässt sich mit [DMIM]-Kationen unter den gewählten Versuchsbedingungen innerhalb von 2 h das Limonen vollständig umsetzen, [EMIM]- und [BMIM]-Kationen hingegen benötigen dazu ca. 10 h.

Ähnliche Einflüsse lassen sich auch mit den korrespondierenden Anionen beobachten. Je stärker die Anionen an den Ru-Nanopartikeln koordiniert, desto weniger reaktiv sind die Nanopartikel. Eine Kombination aus schwach bindendem Anion und sterisch anspruchsvollem Kation sorgt somit für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit an den Ru-Nanopartikeln.

Konsequenter Weise lassen diese Beobachtungen auch die Nutzung der Systeme für die selektive Hydrierung der Terpene zu. Zwar läuft die Hydrierung mit den Ru@IL-NP langsamer als mit Ru@PEG-NP und den heterogenen Katalysatoren ab, jedoch lassen sich bedeutend höhere Selektivitäten für die Bildung des p-Menth-1-en (**2a**) erhalten. Ausgehend von Limonen konnten mit dem Katalysator Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] und Ru@[BMIM][OTf] selektiv bis zu 97 % des Monoens erhalten werden. Für Terpinolen konnte gezeigt werden, dass an Ru@IL-NP erwartungsgemäß die weniger substituierte Doppelbindung rascher hydriert wird. Allerdings ist die Differenzierung hier deutlich geringer als beim Limonen. Zwar bildet mit ca. 60 % das 1-Methyl-4-(propan-2-yliden)cyclohexan (**6**) das Hauptprodukt, jedoch liegen in signifikanten Anteilen p-Menthene im Produktgemisch vor.

Neben den Ru-Nanopartikeln konnten auch Pd- und Pt-Nanopartikel dargestellt werden. Sie lassen sich in Bezug auf die imidazoliumbasierten Ionischen Flüssigkeiten jedoch nur mit [BMIM][PF<sub>6</sub>] stabilisieren. Auch sie sind für die Hydrierung von Monoterpenen geeignet.

Allerdings sind sie erheblich empfindlicher gegenüber hohen Temperaturen und Wasserstoffdrücken, weswegen sie weniger für langzeitige Hydrierungen geeignet sind. Sie agglomerieren bereits während der ersten Katalysen, so dass sie nicht rezykliert werden konnten. Mit ihnen konnte sowohl das zyklische Monoterpen Terpinolen, als auch das azyklische  $\beta$ -Myrcen hydriert werden. Im Fall des  $\beta$ -Myrcens lässt sich sogar eine chemoselektive Bevorzugung der einzelnen Metalle beobachten. So lassen sich mit den Ru-Nanopartikeln bei einer Ausbeute von über 75 % das vollständig hydrierte Produkt darstellen, während die Pt-Nanopartikel die Myrcenmoleküle zu 70 % zu Monoenen und über 60 % zu **10** als einziges Produkt hydrieren. Mit Pd-Nanopartikeln können schließlich mit über 75 % Ausbeute Diene gebildet werden.

Die Forschung an IL stabilisierten Übergangsmetallnanopartikeln bietet also in Bezug auf Monoterpene eine breite Anwendungsmöglichkeit, deren Erforschung noch längst nicht ausgeschöpft ist. Die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse zeigen das große Potential von IL stabilisierten Nanopartikeln gerade für die selektive Hydrierung dieser nachwachsenden Rohstoffe, die einen Zugang zu interessanten olefinischen Synthesebausteinen eröffnet.

## 6 Literaturverzeichnis

1. www.mwv.de
2. IMF-Staff, World Economic Outlook: A survey by the staff of the International Monetary Fund **2011**, International Monetary Fund Washington, DC.
3. E. Breitmaier, Terpenes **2006**, Wiley-VCH Weinheim.
4. H.R. Christen, F. Vögtle, Organische Chemie Band II **1996**, 2. Aufl, Salle und Sauerländer Frankfurt am Main.
5. H. Bayer, W. Francke, W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie **1988**, 21. Aufl., S.Hirzel Verlag Stuttgart.
6. A.F. Thomas, Natural Product Reports **1989**, 291-309. Braddock, R.J. Handbook of Citrus Byproducts and Processing Technology **1999**, Wiley-Interscience, New York.
7. B. Watzl, Ernährungs-Umschau **2002**, 49, 322-324.
8. Bundesgesundheitsblatt **2010**, 53, 1206-1215.
9. R. Tice, Terpinolene Review of Toxicological Literature **1999**, North Carolina.
10. M.G. Speziali, F.C.C. Moura, P.A. Robles-Dutenhefner, M.H. Araujo, E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos, J. Mol. Catal. A: Chemical **2005**, 239, 10-14.
11. J.C. Mol, J. Mol. Catal. A: Chemical **2004**, 213, 39-45.
12. R.L. Banks, G.C. Bailey, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **1964**, 3, 170.
13. N. Calderon, Acc. Chem. Res. **1972**, 5, 127.
14. G. Hachen, Metathese von  $\alpha$ -Olefinen an  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  **1982**, Dissertation RWTH Aachen University.
15. C. Janiak, T.M. Klapötke, E. Riedel (Hrsg.), Moderne anorganische Chemie, **2003**, de Gruyter Verlag Berlin.
16. J.L. Herrison, Y. Chauvin, Makromol. Chem. **1970**, 141, 161-176.
17. C. Elschenbroich, Organometallchemie **2003**, 4. Aufl., Teubner Verlag Wiesbaden.
18. R.R. Schrock et al., J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 3875-3886.
19. R.R. Schrock, Angew. Chem. **2006**, 118, 3832-3844.
20. R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, Angew. Chem. Sonderausgabe **2004**, 56-98.
21. R.H. Grubbs, Angew. Chem. **2006**, 118, 3845-3850.
22. Y. Chauvin, Angew. Chem. **2006**, 118, 3824-3831.
23. S.J. Connon, S. Blechert, Angew. Chem. **2003**, 115, 1944-1968.
24. C. Samjlowicz, M. Bieniek, K. Grela, Chem. Rev. **2009**, 109, 3708-3742.
25. E.L. Rosen, D.H. Sung, Z. Chen, V.M. Lynch, C.W. Bielawski, Organometallics

- 2010**, 29, 250-256.
26. S. Warwel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 314.
  27. W. Keim, A. Behr, G. Schmitt, *Grundlagen der Industriellen Chemie: Techn. Produkte und Prozesse*, **1986**, Salle und Sauerländer Frankfurt Berlin München.
  28. S. Blechert, M. Schuster, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124-2144.
  29. R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158.
  30. R.R. Schrock, *Pure and Appl. Chem.* **1994**, 66, 1447.
  31. R.R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 249.
  32. R.H. Grubbs, *Handbook of Metathesis Vol 1,2,3* **2003**, Wiley-VCH Weinheim.
  33. R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858.
  34. R.H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179.
  35. F. Zaragoza, Dörwald, *Metall Carbenes in Organic Synthesis* **1999**, Wiley-VCH Weinheim.
  36. T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631.
  37. D. Burtscher, K. Grela, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 450-462.
  38. J.B. Binder, J.J. Blank, R.T. Raines, *Org. Lett.* **2007**, 9(23), 4885-4888.
  39. S.J. Connon, M. Rivard, M. Zaja, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 572-575.
  40. M.B. Dinger, J.C. Mol, *Organometallics* **2003**, 22, 1089-1095.
  41. M.B. Dinger, J.C. Mol, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2827-2833.
  42. T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29.
  43. R.T. Mathers, K.C. McMahon, K. Damodaran, C.J. Retarides, D.J. Kelley, *Macromolecules* **2006**, 39, 8982-2986.
  44. R.T. Mathers, K. Damodaran, M.G. Rendos, M.S. Lavrich, *Macromolecules* **2009**, 42, 1512-1518.
  45. H.C. Yang, S.M. Lin, Y.H. Liu, Y. Wang, M.M. Chen, H.S. Sheu, D.L Tsou, C.H. Lin, T.Y. Luh, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3196-3200.
  46. S. Kobayashi, C. Lu, T.R. Hoye, M.A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7960-7961.
  47. S.R. Wilson, D.E. Schalk, *J. Org. Chem.* **1976**, 41(24), 3928-3929.
  48. C.P. Pinazzi, I. Guilmet, D. Reyx, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 13, 989-992.
  49. T. Masuda, S.M.A. Karim, R. Nomura, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **2000**, 160, 125-131.
  50. S. Duc, A. Petit, *Polymer* **1999**, 40, 589-597.

51. P.O. Nubel, C.A.Lutman, H.B.Yokelson, *Macromolecules*, **1994**, 27 (23), 7000-7002.
52. E. Thorn-Csányi, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, 94, 181-188.
53. S. Duc, A. Petit, *Polymer* **1999**, 589-597.
54. V.M. Kothari, J.J.Tazuma, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2951-2953.
55. N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, K.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 4133-4140.
56. N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 34, 3327-3329.
57. J.L.Wang, H.R.Menapace, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3794-3796.
58. E.P. Bokaris, M.M. Kosmas, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, 192, 263-273.
59. S.A. Matlin, P.G. Sammes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 174-175.
60. J. Chatt, R.J. Haines, G.J. Leigh, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1202-1203.
61. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol.5*, **1997** Wiley-VCH Weinheim.
62. K.J.Ivin, *J.C.Mol Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* **1997**, Academic Press, London.
63. R.A. Sheldon, H. von Békum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, **2007** Wiley-VCH Weinheim.
64. X. Xiaoding, *J.C. Mol, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 631-633.
65. C. Thieuleux C. Copéret, V. Dufaud, C. Marangelli, E. Kuntz, J.M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 213, 47-57.
66. M.R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 303-321.
67. J. Smith, W. Mowat, D.A. Whan, E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1742.
68. S. Huang, S. Liu, Q. Zhu, X. Zhu, W. Xin, H. Liu, Z. Feng, C.Li, S.Xie, Q. Wang, L.Xu, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 323, 94-103.
69. G.B. Wills, J. Fathikalajahi, S.K. Gangwal, S. Tang, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96, M110.
70. A. Andreini, *J.C. Mol, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* **1985**, 81, 1705.
71. R. Buffon, M. Leconte, A. Choplin, J.M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 361.
72. R. Buffon, M. Leconte, A. Choplin, J.M. Basset, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1723.
73. R. Nakamura, E. Echigoya, *J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 147.
74. Y. Xu, Y. Shi, Y. Zhang, X. Guo, *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 79.

75. E. Verkuijlen, F. Kapteijn, J.C. Mol, C. Boelhouwer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 198.
76. J.A. Moulijn, J.C. Mol, J. Mol. Catal. **1988**, 46, 1.
77. R.A. Friedman, S.M. Nosakova, L.G. Liberov, A.N. Bashkirov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim **1977**, 26, 678.
78. A. Andreini, X. Xu, J.C. Mol, Appl. Catal. **1986**, 27, 31.
79. P. Amigues, Y. Chauvin, D. Commereuc, C.T. Hong, C.C. Lai, Y.H. Liu, J. Mol. Catal. A: Chemical **1991**, 65, 39.
80. L.Wang, W.K. Hall, J. Catal. **1983**, 82, 177.
81. M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A. Oskam, I.E. Wachs, J. Mol. Catal. A: Chemical **1992**, 76, 263.
82. E. Mazoyer, N. Merle, A. de Mallmann, J.-M. Basset, E. Berrier, L. Delevoye, J.-F. Paul, C.P. Nicholas, R.M. Gauvin, M. Taoufik, Chem. Commun. **2010**, 46, 8944-8946.
83. A.F. Danilyuk, V.L. Kuznetsov, V.A. Shmachkov, D.I. Kochubey, A.L. Chuvilin, Y.I. Yermakov, J. Mol. Catal. A: Chemical **1988**, 46, 209.
84. G.B. Wills, J. Fathikalajahi, S.K. Gangwal, S. Tang, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **1977**, 96, M110.
85. J.A. Moulijn, J.C. Mol, J. Mol. Catal. **1988**, 46, 1.
86. P. Amigues, Y. Chauvin, D. Commereuc, C.T. Hong, C.C. Lai, Y.H. Liu, J. Mol. Catal. A: Chemical **1991**, 65, 39.
87. J.C. Mol, Top.Catal. **2004**, 27, 97-104.
88. R. Thomas, J.A. Moulijn, J. Mol. Catal. A: Chemical **1982**, 15, 157.
89. W. Grünert, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.H.M. Minachev, J. Catal. **1989**, 120, 444.
90. A. Spamer, T.I. Dube, D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, J.M. Botha, Appl. Catal. A **2003**, 255, 153.
91. Y. Wang, Q. Chem, W. Yang, Z. Xie, W. Xu, D. Huang, Appl. Catal. A **2003**, 250, 25.
92. W.A. Herrmann, W. Wagner, U.N. Flessner, U. Volkhardt, H. Kromber, Angew. Chem. **1991**, 103, 1704-1706.
93. A. Andreini, J.C. Mol, J. Chem. Soc., Faraday Trans **1985**, 81, 1705.
94. A. Andreini, X. Xu, J.C. Mol, Appl. Catal. **1986**, 27, 31.
95. M. Selva, A. Perosa, M. Fabris, P. Canton, Green Chem. **2009**, 11, 229-238.
96. N.I. Tracy, D. Chen, D.W. Crunkleton, G.L. Price, Fuel **2009**, 88, 2238-2240.
97. R.C.S. Schneider, V.Z. Baldissarelli, M. Martinelli, M.L.A. von Holleben, E.B.

- Caramao J. *Chromatogr. A* **2003**, 985, 313-319.
98. R.J. Grau, P.D. Zgolicz, C. Gutierrez, H.G. Taher *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1993**, 148, 203-214.
99. D. Buhl, D.M. Roberge, W.F. Hölderich *Appl. Catal., A* **1999**, 188, 287-299.
100. E. Bogel-Lukasik, M. Gomes da Silva, I.D. Nogueira, R. Bogel-Lukasik, M. Nunes da Ponte, *Green Chem.* **2009**, 11, 1847-1856.
101. M.G. Speziali, F.C.C. Moura, P.A. Robles-Dutenhefner, M.H. Araujo, E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos *J. Mol. Catal. A : Chemical* **2005**, 239, 10-14.
102. E. Bogel-Lukasik, M. Gomes da Silva, I.D. Nogueira, R. Bogel-Lukasik, M. Nunes da Ponte, *Green Chem.* **2009**, 11, 1847-1856.
103. E. Bogel-Lukasik, I. Fonseca, R. Bogel-Lukasik, Y.A. Tarasenko, M. Nunes da Ponte, A. Paiva, G. Brunner *Green Chem.* **2007**, 9, 427-430.
104. E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, K. Kriaa, I. Fonseca, Y.A. Tarasenko, M. Nunes da Ponte *J. Supercrit. Fluids* **2008**, 45, 225-230.
105. E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, M. Nunes da Ponte *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 7060-7064.
106. V.I. Anikeev, A. Yermakova, E. Bogel-Lukasik, M. Nunes da Ponte *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 2084-2090.
107. P. Lesage, J.P. Candy, C. Hirigoyen, F. Humblot, J.M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, 112, 431-435.
108. M.L.A. von Holleben, M. Zucolotto, C.A. Zini, E.R.Oliveira, *Tetrahedron* **1994**, 50, 973-978.
109. M.L.A. von Holleben, S.M. Silva, R.S. Mauler, *Polymer Bulletin* **1994**, 33, 203-208.
110. M.C. Daniel, D. Astruc *Chem.Rev.* **2004**, 104, 293-345.
111. N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek *Small* **2008**, 4, 26-49.
112. E. Koplín, Aufbau und elektrische Charakterisierung zwei- und dreidimensionaler Nanopartikelsysteme **2006**, Dissertation RWTH Aachen University.
113. Y. Lalatonne, C. Paris, J.M. Serfaty, P. Weinmann, M. Lecouvey, L. Motte *Chem. Commun.*, **2008**, 2553-2555.
114. D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzas *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8062-8083.
115. J. Julis, M. Hölscher, W. Leitner, *Green Chem.* **2010**, 12, 1634-1639.
116. J. Turkevich, P.C. Stevenson, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55-57.
117. G. Schmid, R. Pfeil, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634-3642.
118. Y. Hu, Y. Yu, Z. Hou, H. Li, X. Zhao, B. Feng *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2077-

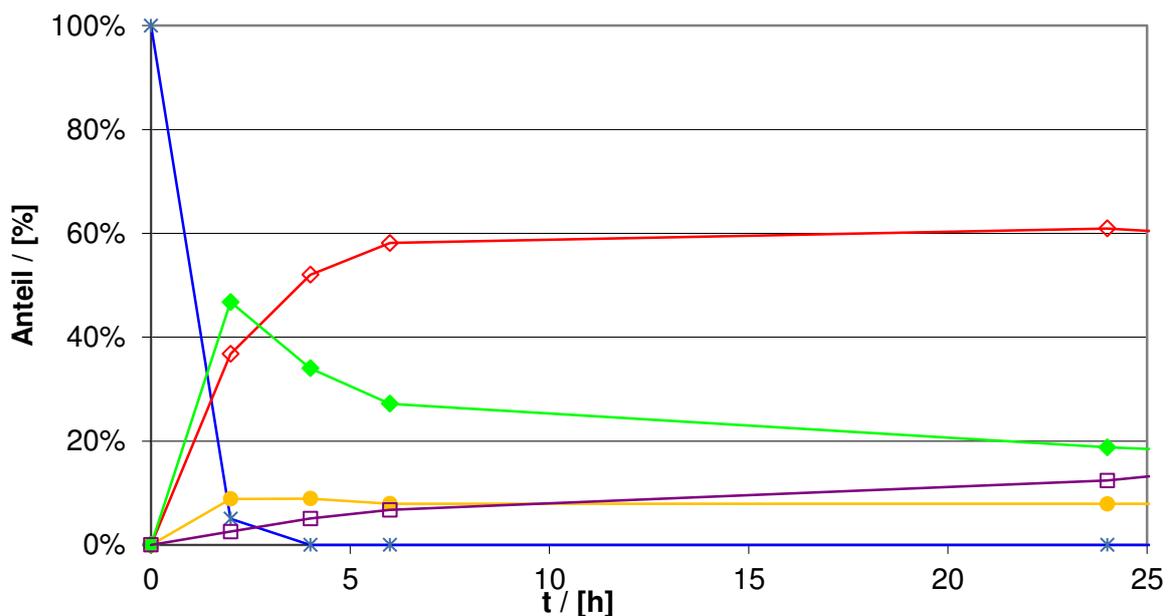
- 2085.
119. G. Schmid, Cluster and Colloids – From Theory to Application **1994**, Wiley-VCH Weinheim.
120. L. Starkey Ott, R.G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1075-1100.
121. M. Tamura, H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15742-15743.
122. D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis, Vol.1* **2007**, Wiley-VCH Weinheim.
123. H. Bönemann, R.M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455-2480.
124. Z. Hou, N. Theyssen, A. Brinkmann, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1370-1373.
125. Z. Hou, N. Theyssen, W. Leitner, *Green Chemistry* **2007**, 9, 127-132.
126. J.-L. Muller, *Nanopartikelkatalysatoren und neue katalytische Anwendungen auf Basis der Metalle Rhodium und Cobalt* **2007**, Dissertation RWTH Aachen University.
127. J.-L. Muller, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2007**, 1939-1941.
128. V. Cimpeanu, M. Kocevar, V.I. Parvulescu, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1105-1108.
129. V.I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615-2665.
130. N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123-150.
131. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945.
132. P. Wasserscheid, T. Welton *Ionic Liquids in Synthesis* **2008**, Wiley-VCH Weinheim.
133. J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228.
134. J. Dupont, P.A.Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441.
135. F.C. Gozzo, L.S. Santos, R. Augusti, C.S. Consorti, J. Dupont, M.N. Eberlin, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6187.
136. P. Migowski J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 32.
137. C.C. Cassol, A.P. Umpierre, G. Machado, S.I. Wolke, J. Dupont *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3298-3299.
138. C. Ye, J. Xiao, B. Twamley, A.D. LaLonde, M.G. Norton, J.M. Shreeve *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5095-5100.
139. E.T. Silveira, A.P. Umpierre, L.M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G.V. Soares, I.J.R. Baumvol, S.R. Teixeira, P.F.P. Fichtner, J. Dupont *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3734-3740.
140. A.P. Umpierre, G. Machado, G.H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1404-1412.

141. J. Julis M. Hölscher, W. Leitner *Green Chem.* **2010**, 12, 1634-1639.
142. S. Winterle, M. A. Liauw, *Chem.-Ing. Tech.* **2010**, 82, 1211-1214.
143. F. M. A. Geilen, Th. vom Stein, B. Engendahl, J. Klankermayer, S. Winterle, M. A. Liauw, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6963-6966.
144. J. Dupont, J.D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780.
145. F. Jutz, J.M. Andanson, A. Baiker, *J. Catal.* **2009**, 268, 356-366.
146. J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao, W. Wu, *Chem Commun.* **2003**, 1654-1655.
147. C.W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P.F.P. Fichtner, S.R. Texeira, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 4738-4742.
148. P.A. Robles-Dutenhefner, M.G. Speziali, E.M.B. Sousa, E.N. dos Santos, E.V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2005**, 295, 52-58.
149. N. Wörz, J. Arras, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2011**, 391, 319-324.

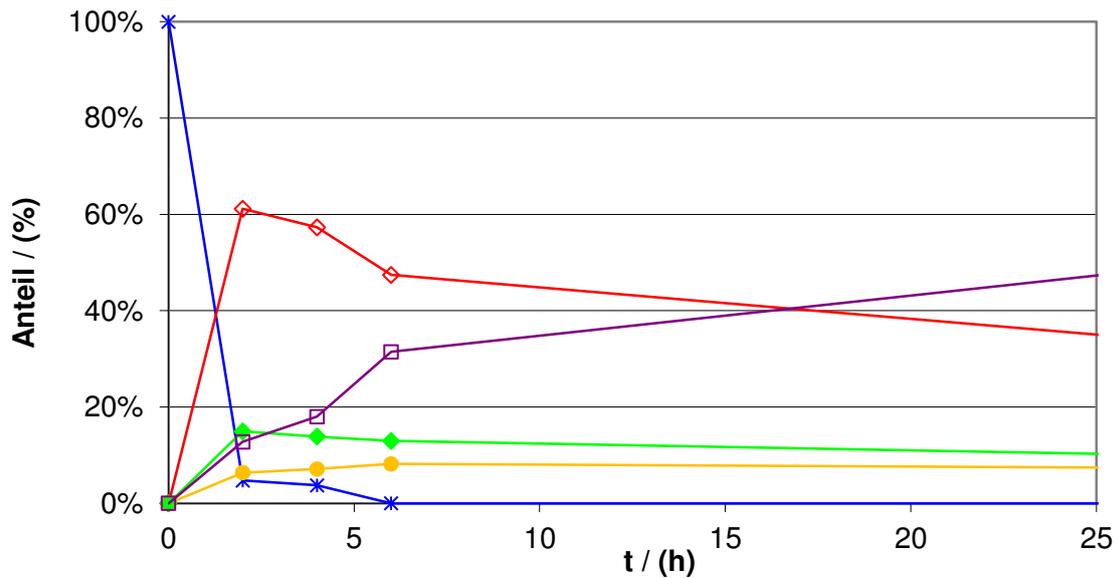
## 7 Anhang

### 7.1 Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung

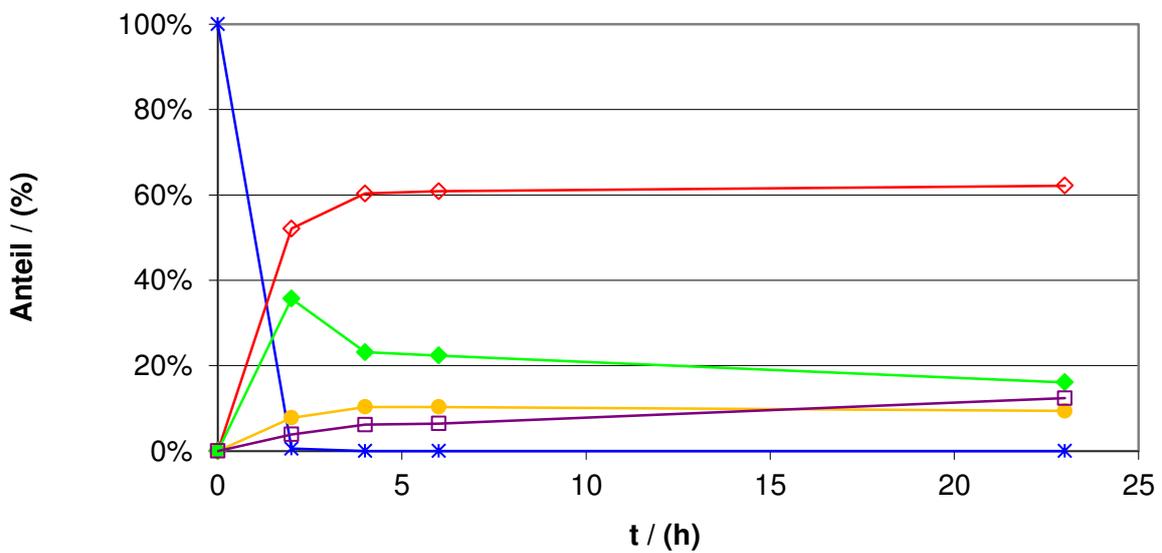
Umsatz-Zeit-Kurven der Hydrierung von Myrcen an verschiedenen Ru@IL mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.



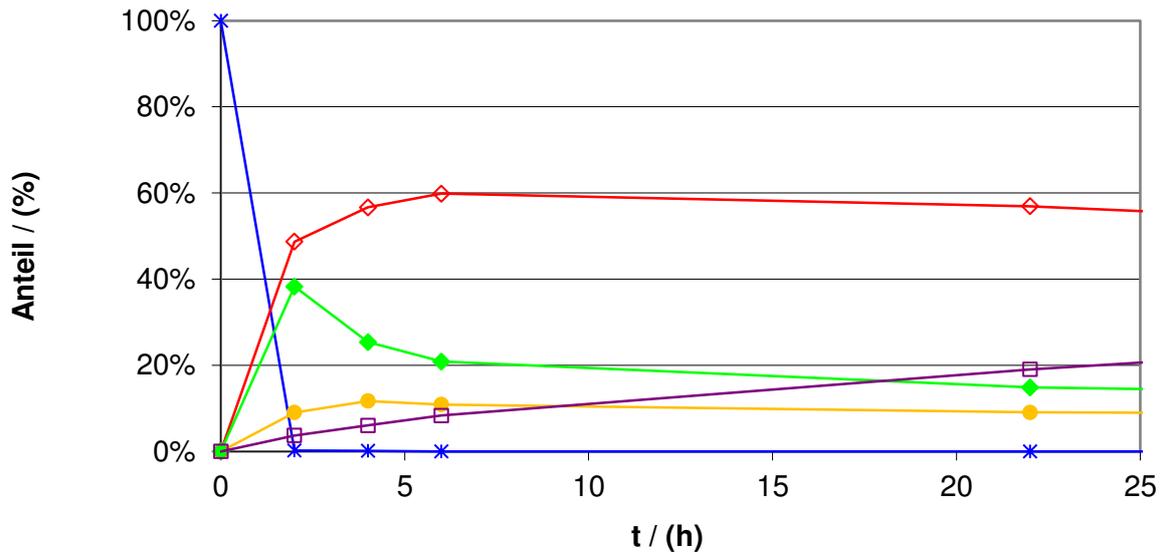
**Abbildung 7.1:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[EMIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\*  $\beta$ -Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◆ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisiomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



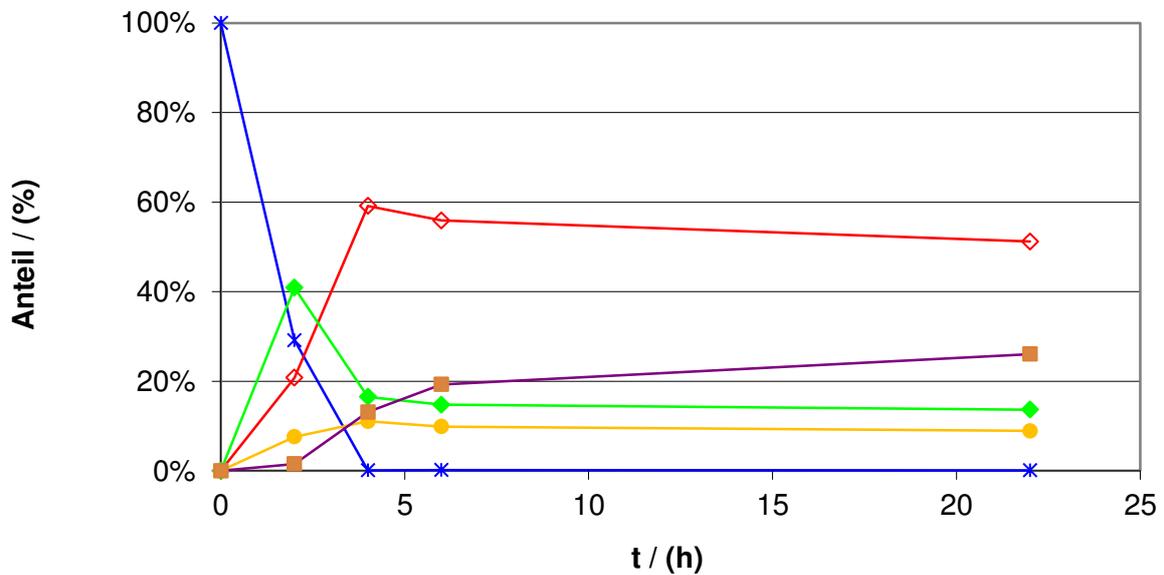
**Abbildung 7.2:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[EMIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◆ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



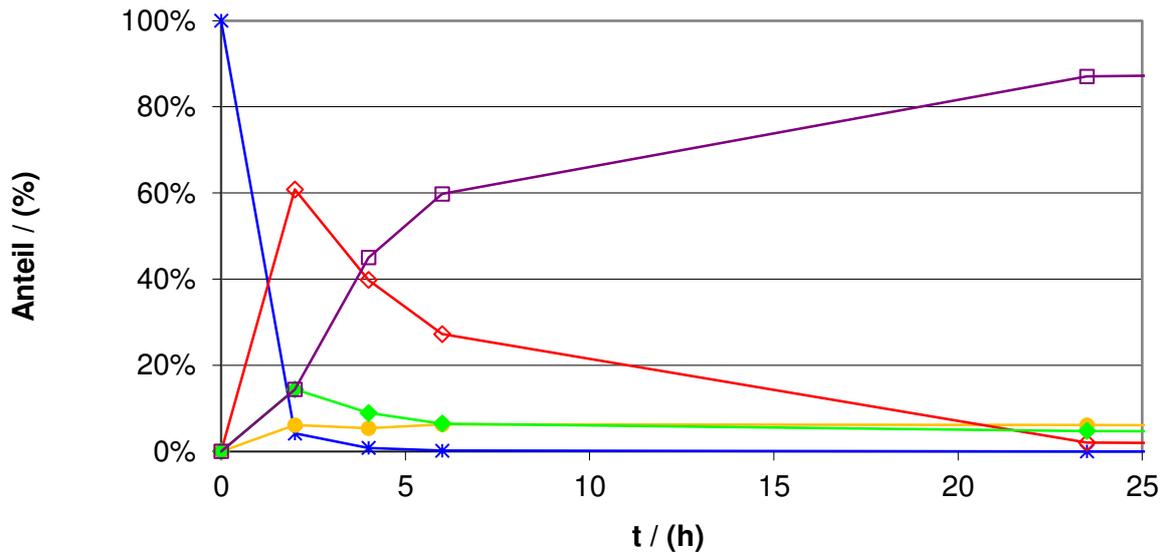
**Abbildung 7.3:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[EMIM][BTA] bei 100 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◆ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



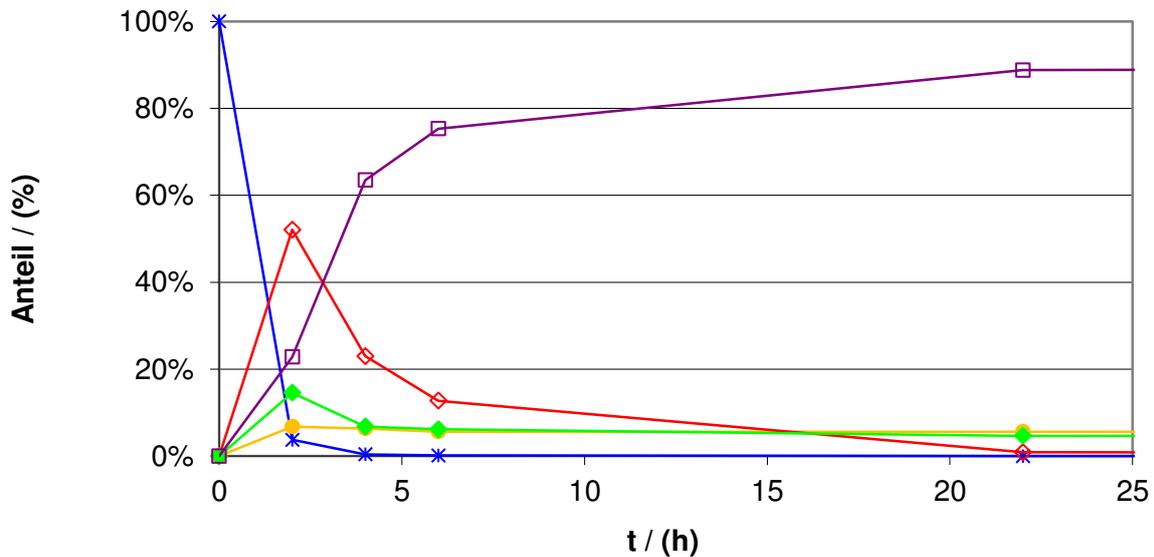
**Abbildung 7.4:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisiomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



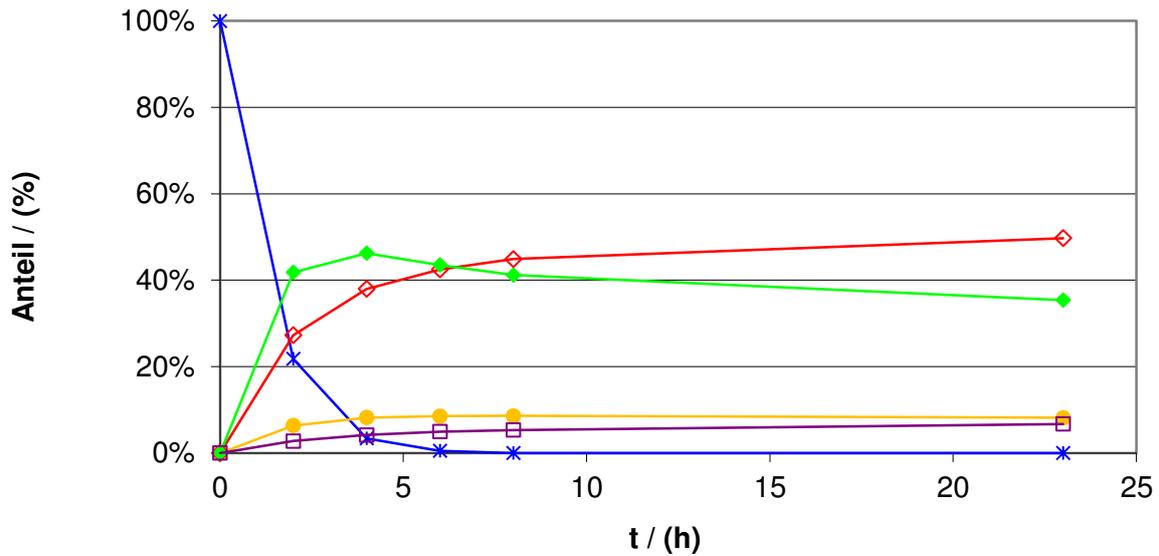
**Abbildung 7.5:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisiomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



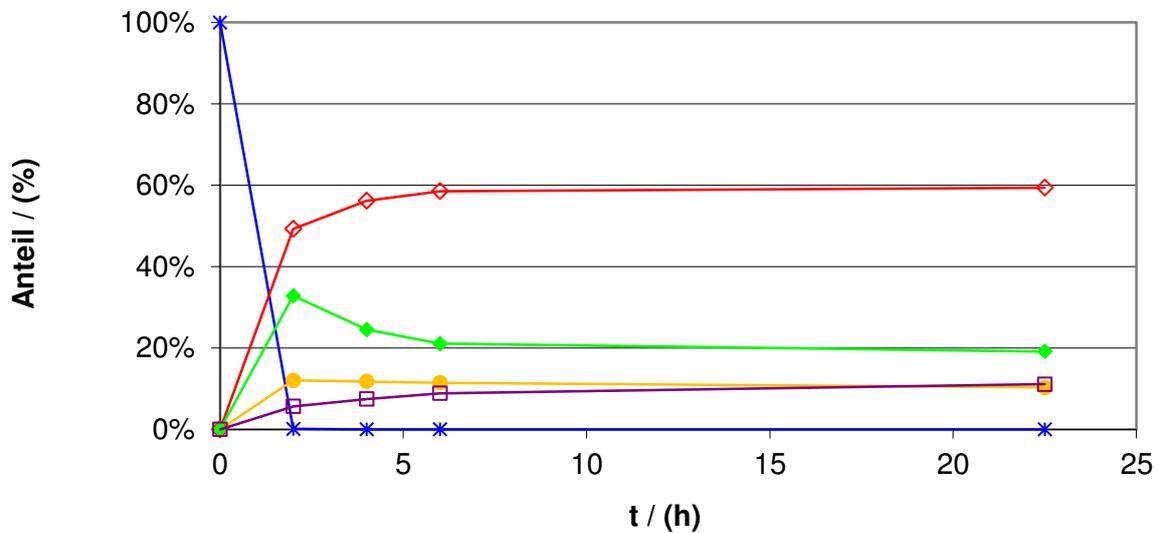
**Abbildung 7.6:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[C12MIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



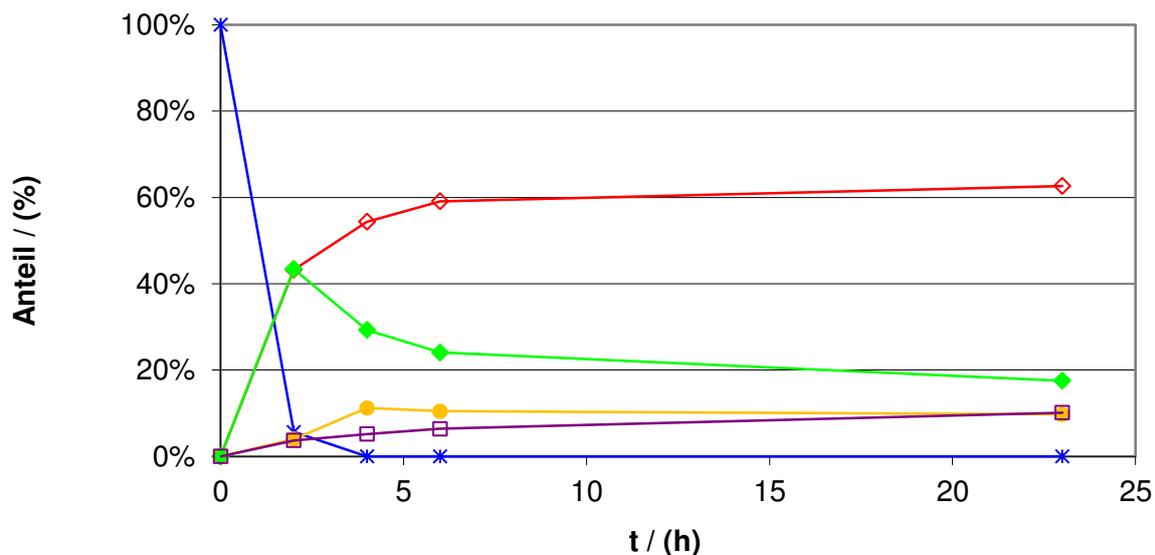
**Abbildung 7.7:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[C12MIM][BTA] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



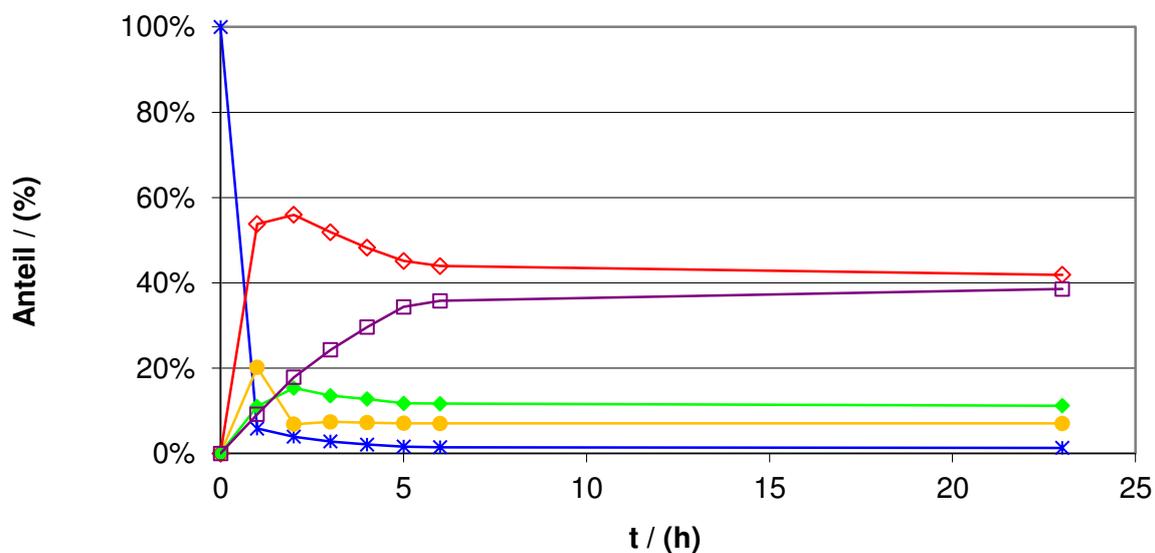
**Abbildung 7.8:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[EMIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



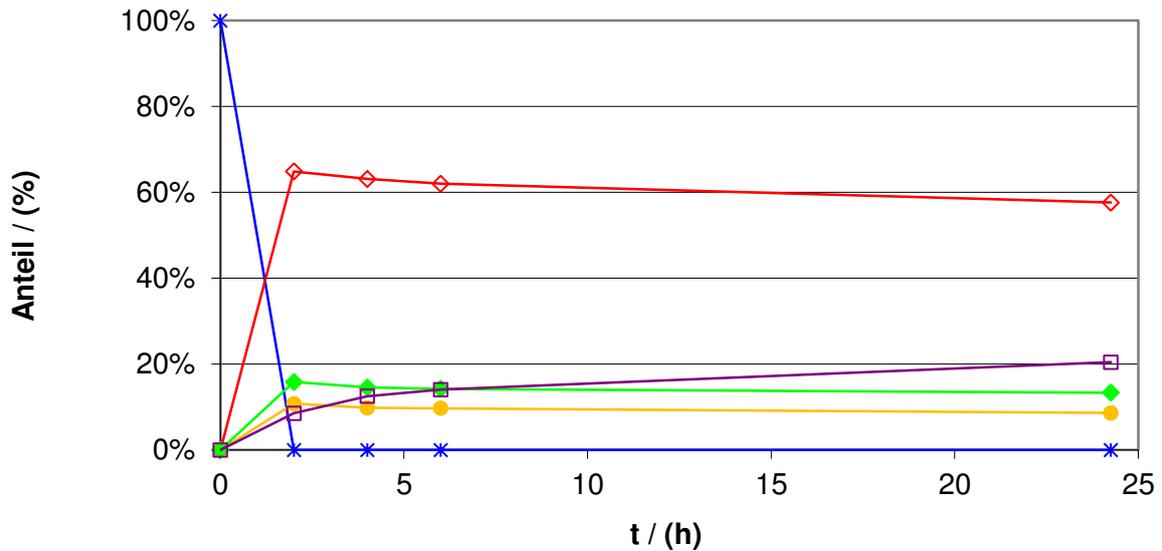
**Abbildung 7.9:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[EMIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



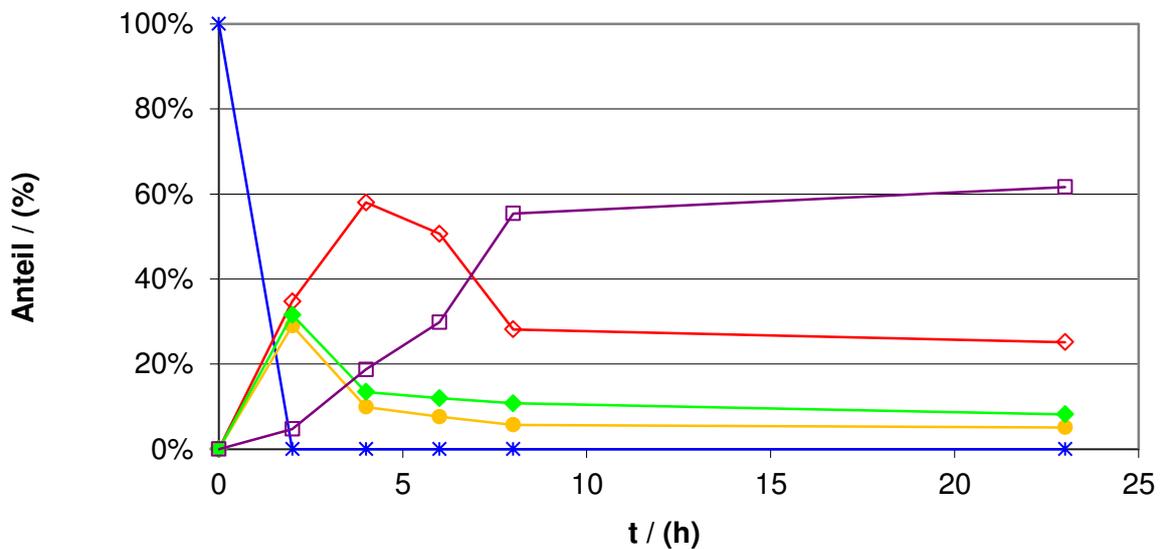
**Abbildung 7.10:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisiomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



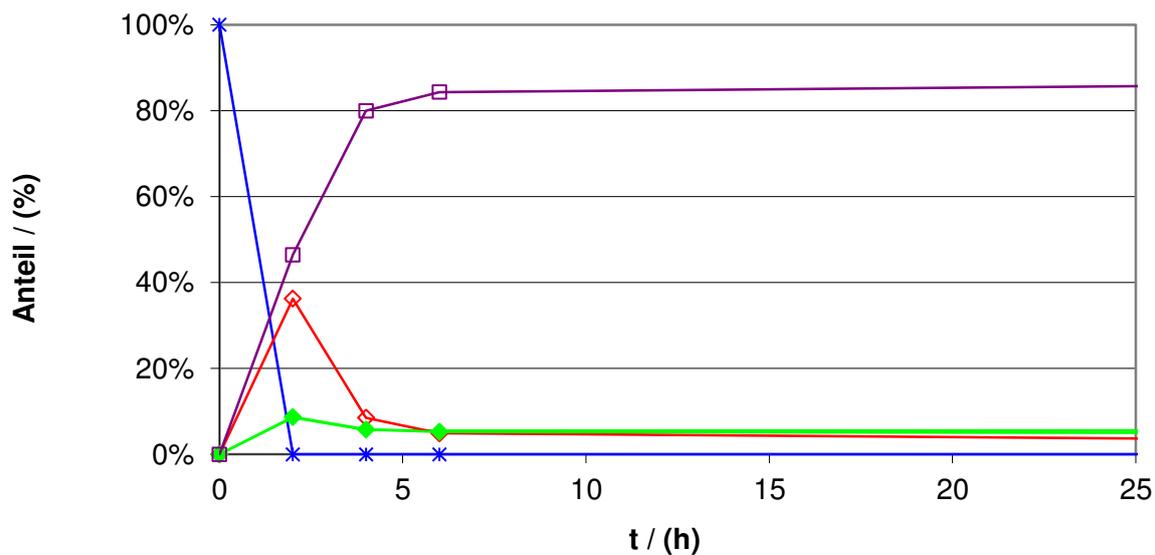
**Abbildung 7.11:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisiomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



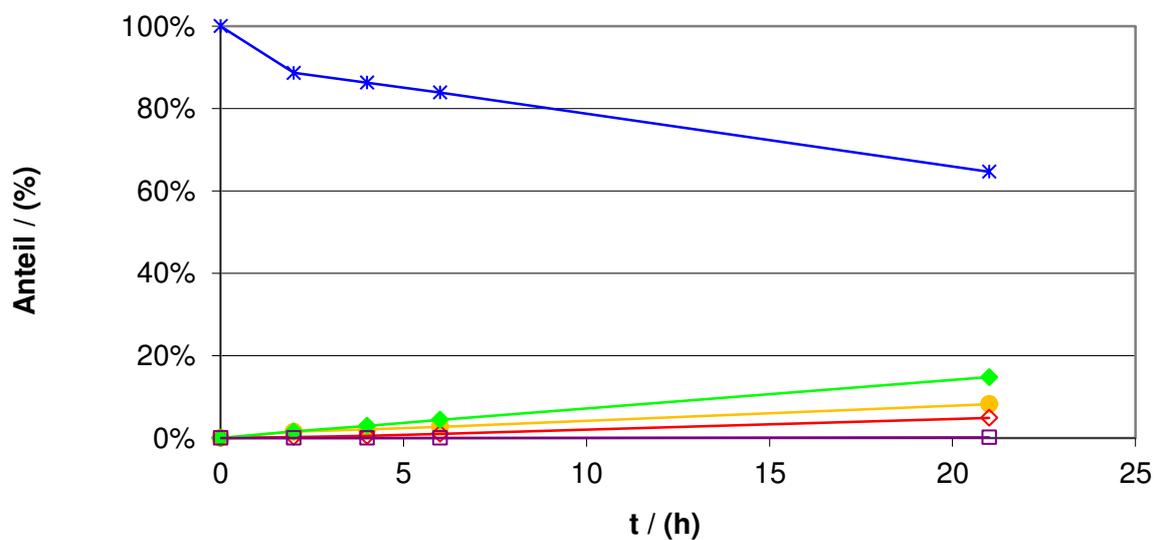
**Abbildung 7.12:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][BF<sub>4</sub>] bei 100 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



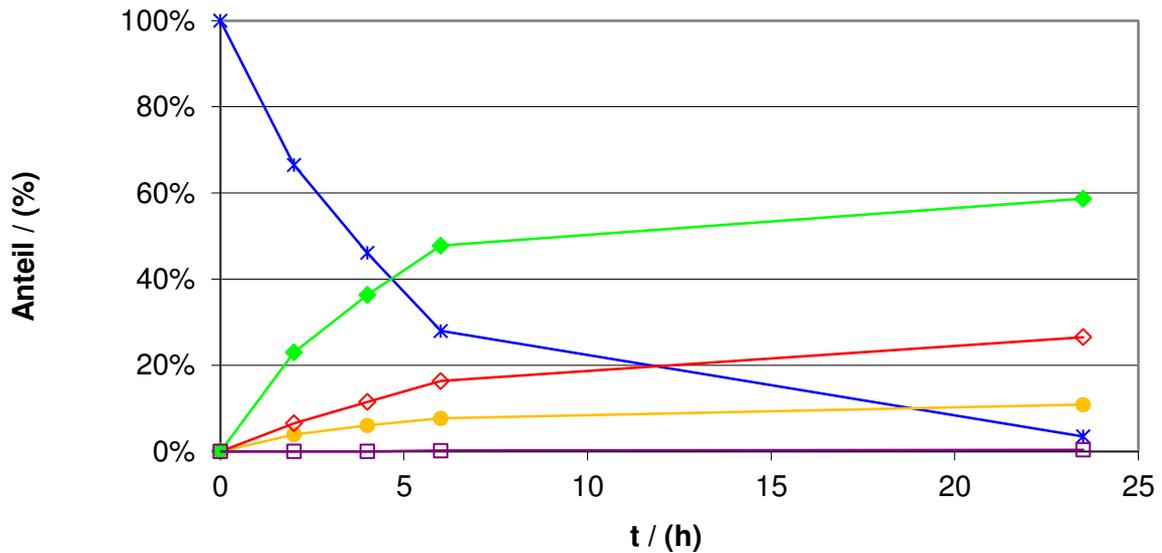
**Abbildung 7.13:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[C12MIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



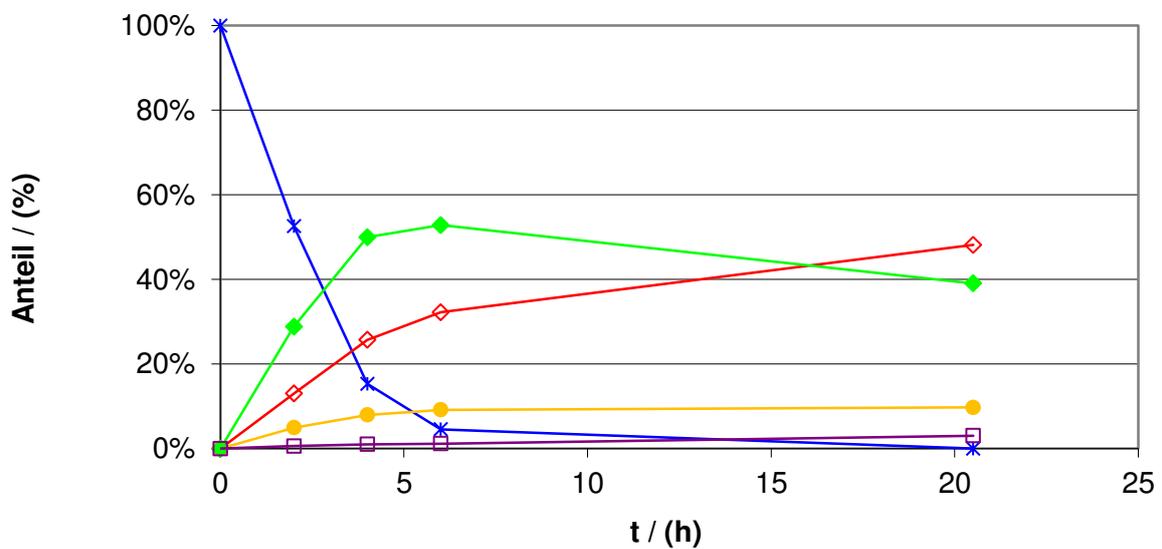
**Abbildung 7.14:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[C12MIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. ( $\ast$   $\beta$ -Myrcen (7);  $\bullet$  Diene (8 & 9);  $\diamond$  2,6-Dimethyloct-2-en (10);  $\blacklozenge$  Monoenisiomere (11);  $\square$  2,6-Dimethyloctan (12)).



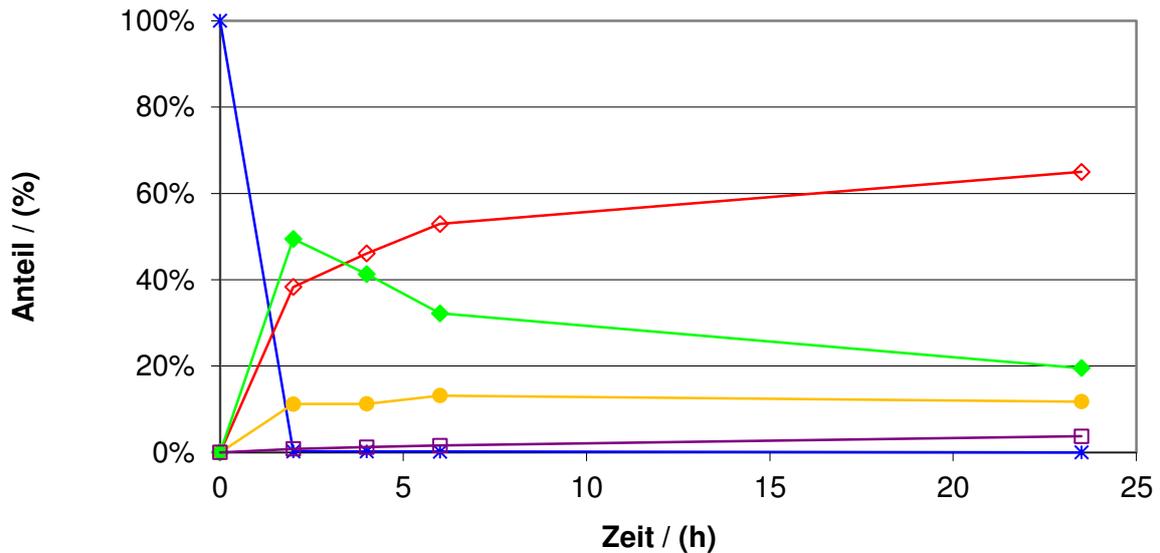
**Abbildung 7.15:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[EMIM][OAc] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. ( $\ast$   $\beta$ -Myrcen (7);  $\bullet$  Diene (8 & 9);  $\diamond$  2,6-Dimethyloct-2-en (10);  $\blacklozenge$  Monoenisiomere (11);  $\square$  2,6-Dimethyloctan (12)).



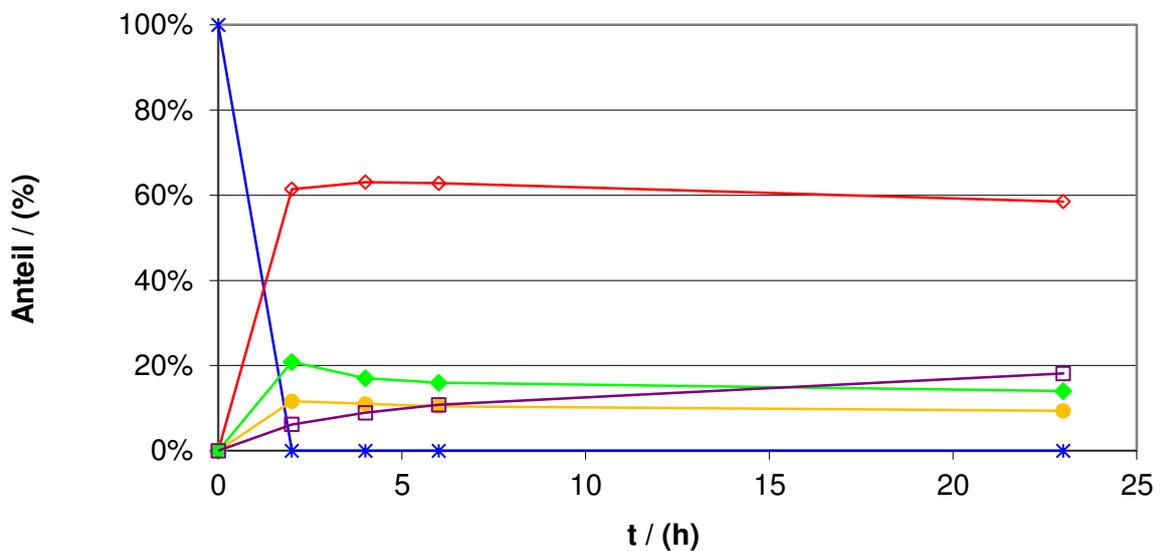
**Abbildung 7.16:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[EMIM][OAc] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



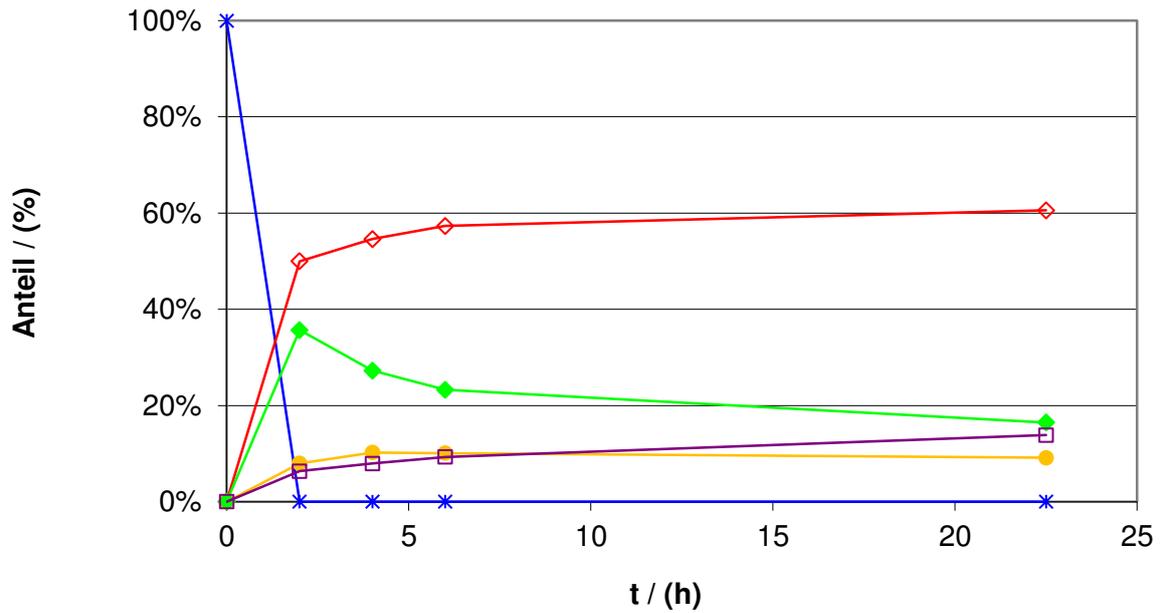
**Abbildung 7.17:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][OAc] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



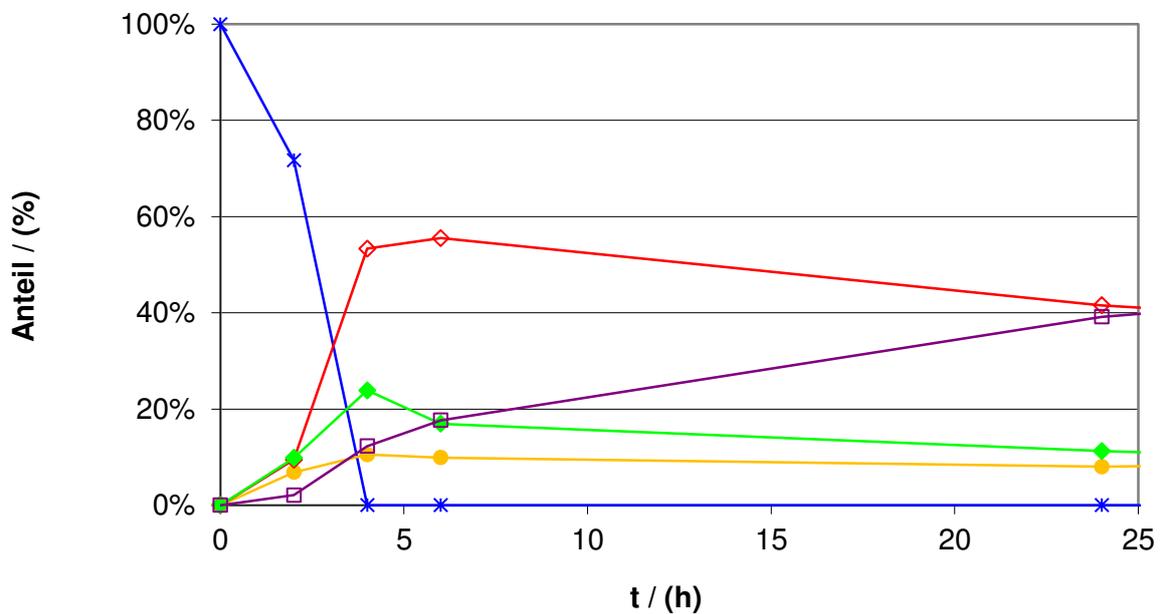
**Abbildung 7.18:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][OAc] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



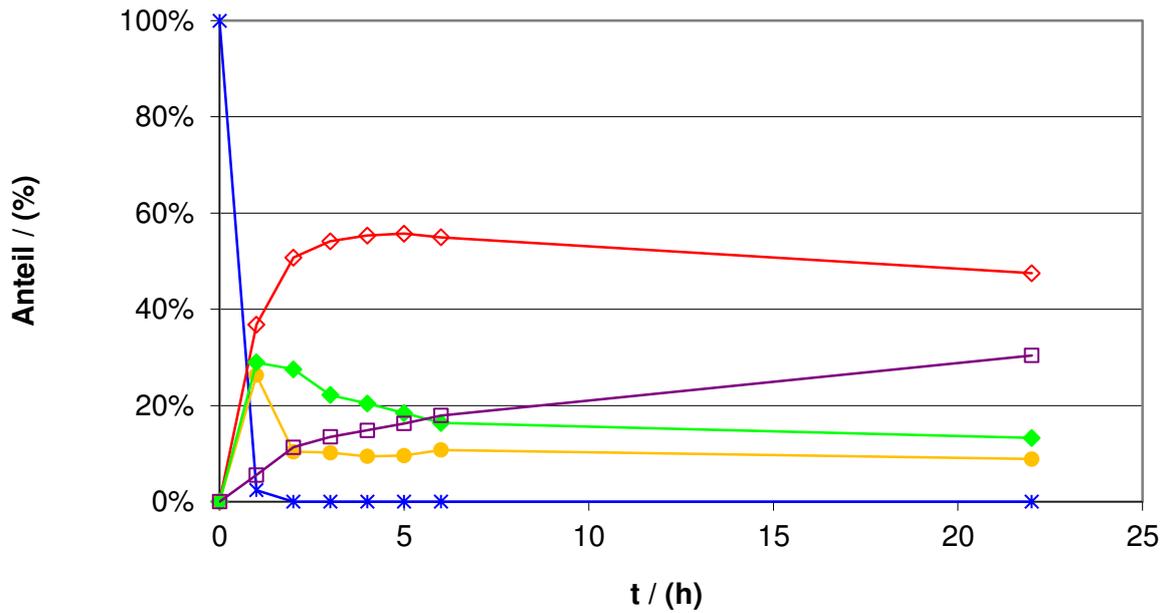
**Abbildung 7.19:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][OTf] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



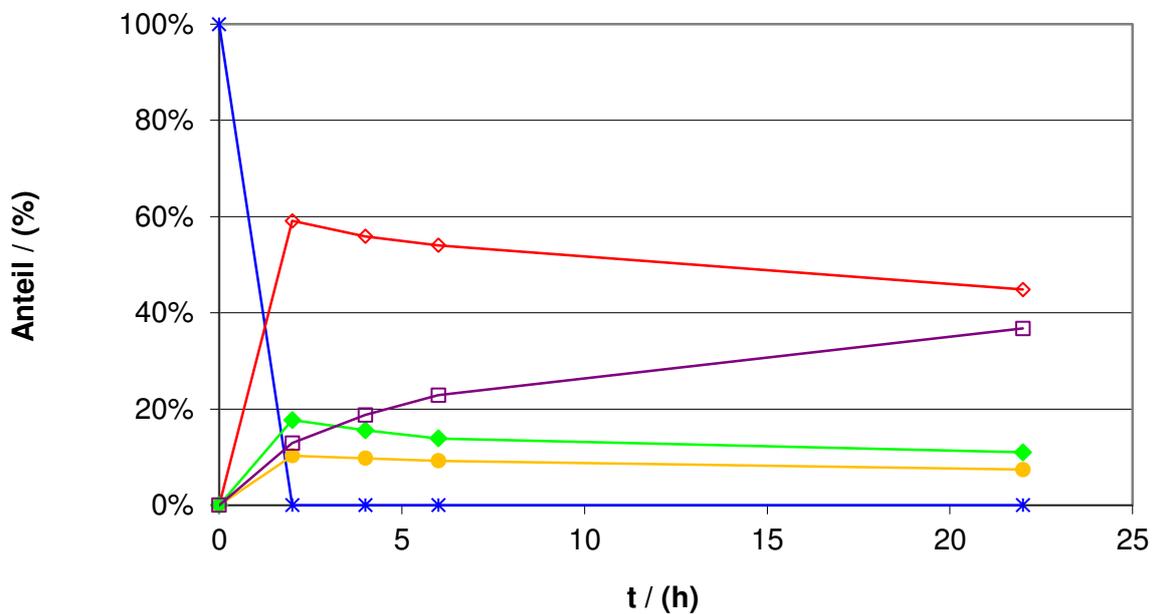
**Abbildung 7.20:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][OTf] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisiomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



**Abbildung 7.21:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisiomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



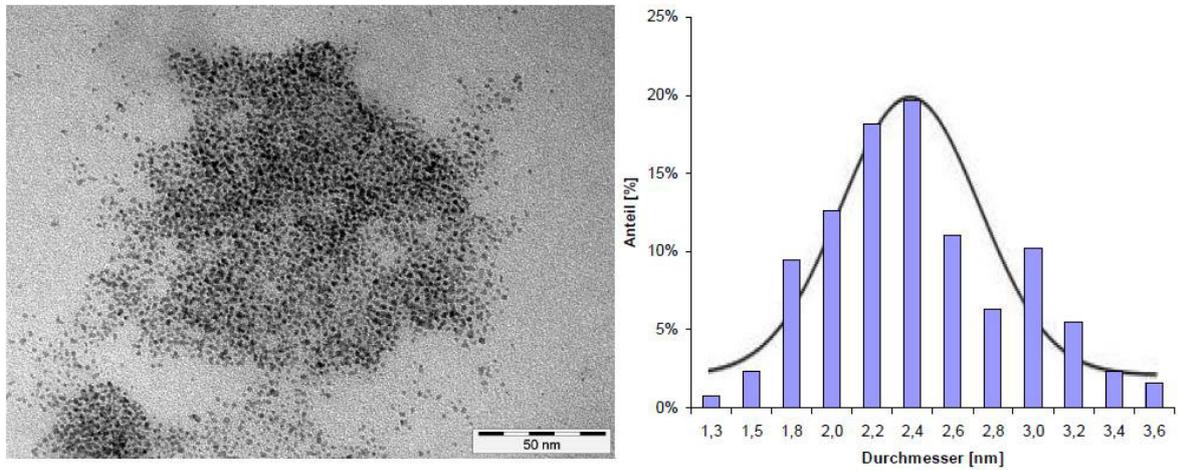
**Abbildung 7.22:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>] bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).



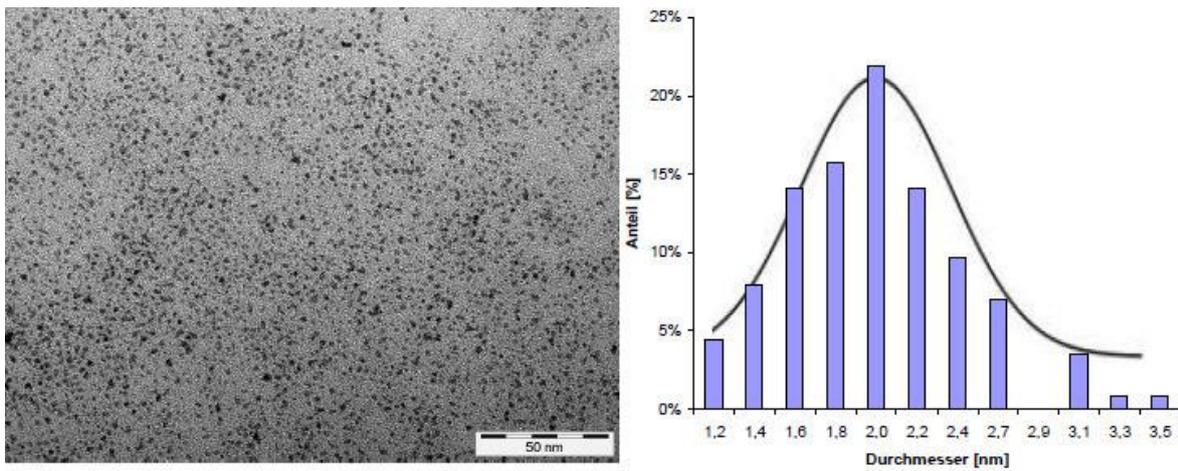
**Abbildung 7.23:** Umsatz-Zeit-Kurven der Myrcenhydrierung an Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>] bei 100 bar H<sub>2</sub> und 25 °C. (\* β-Myrcen (7); ● Diene (8 & 9); ◇ 2,6-Dimethyloct-2-en (10); ◆ Monoenisomere (11); □ 2,6-Dimethyloctan (12)).

## 7.2 TEM-Aufnahmen

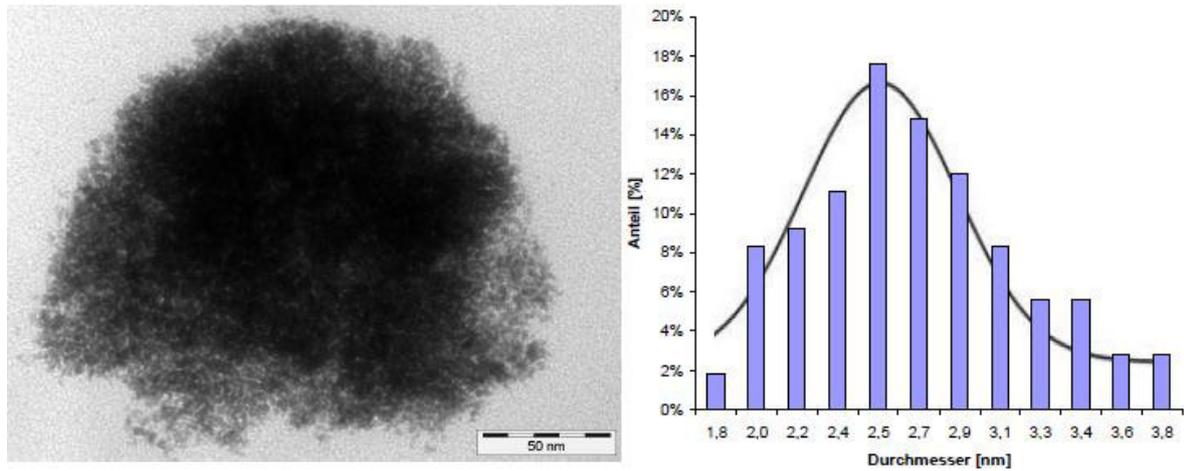
TEM-Aufnahmen verschiedener Ru-Nanopartikel mit ihrer jeweiligen statistischen Größenverteilung.



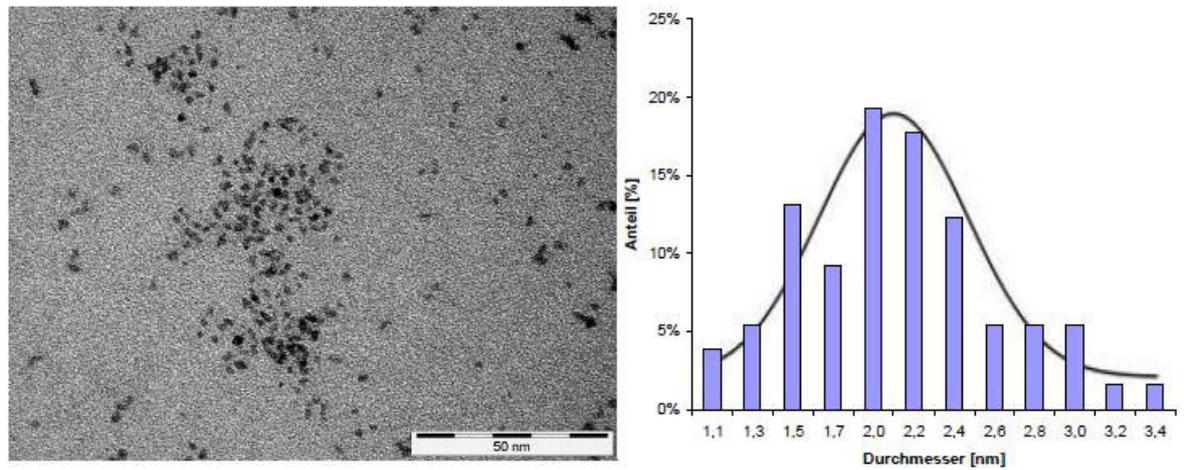
**Abbildung 7.24:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[EMIM][BF4].



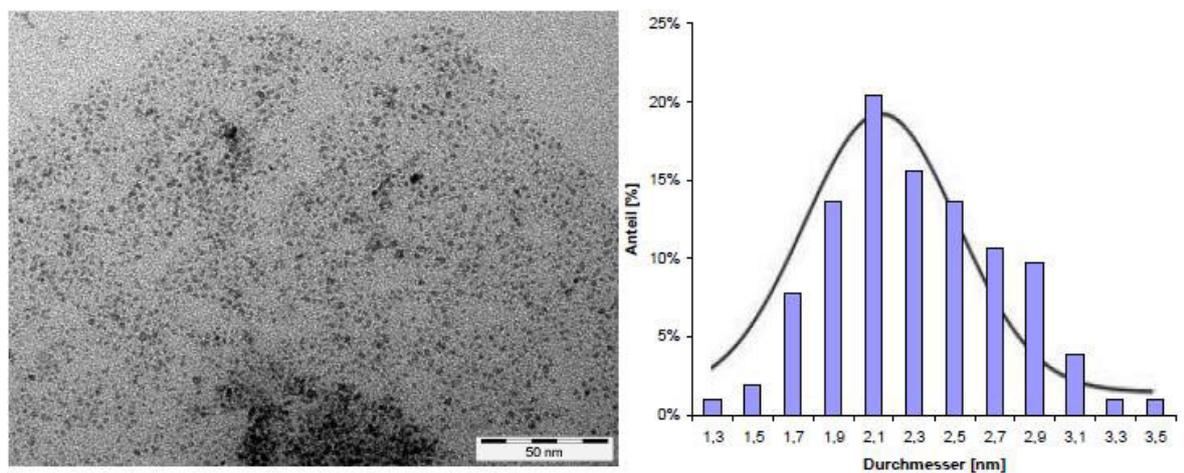
**Abbildung 7.25:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[BMIM][BF4].



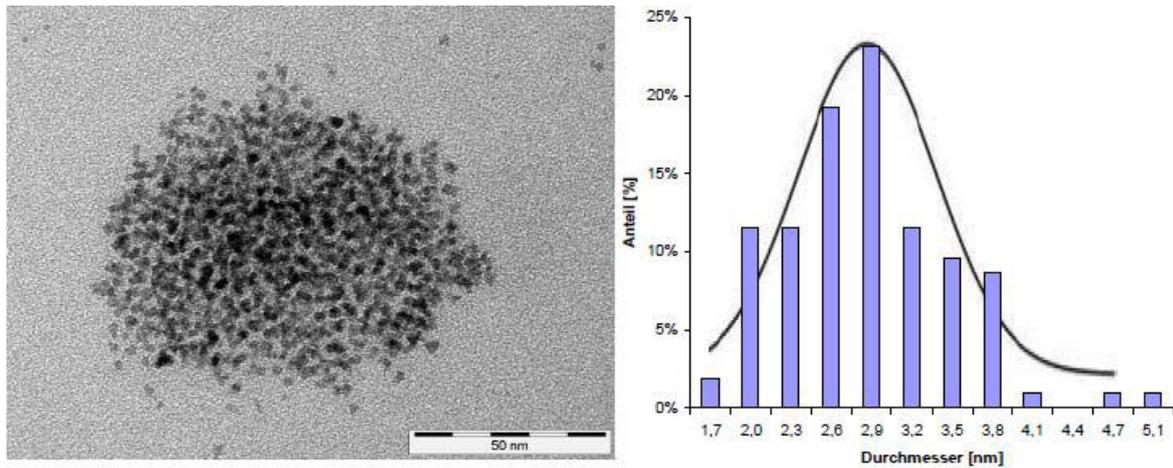
**Abbildung 7.26:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[C12MIM][BF<sub>4</sub>].



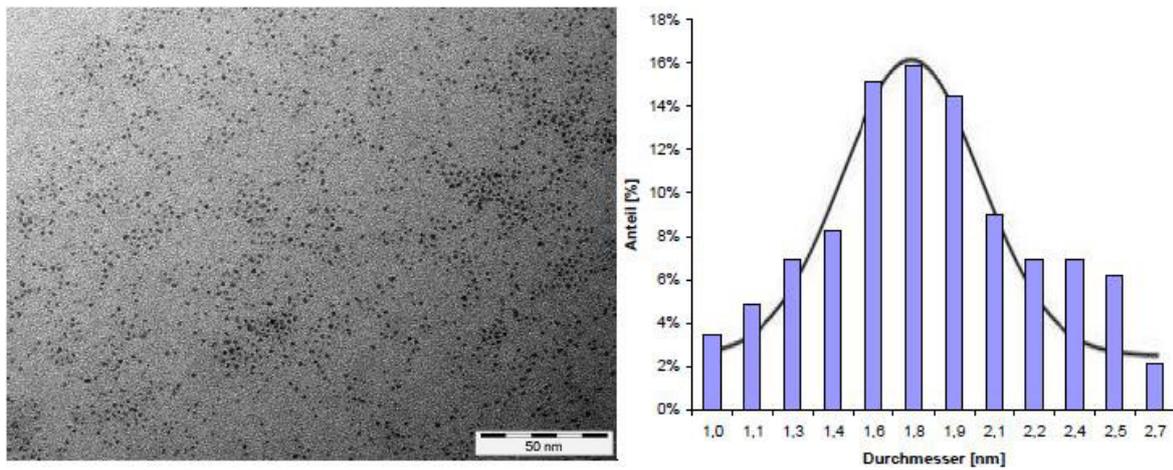
**Abbildung 7.27:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[EMIM][BTA].



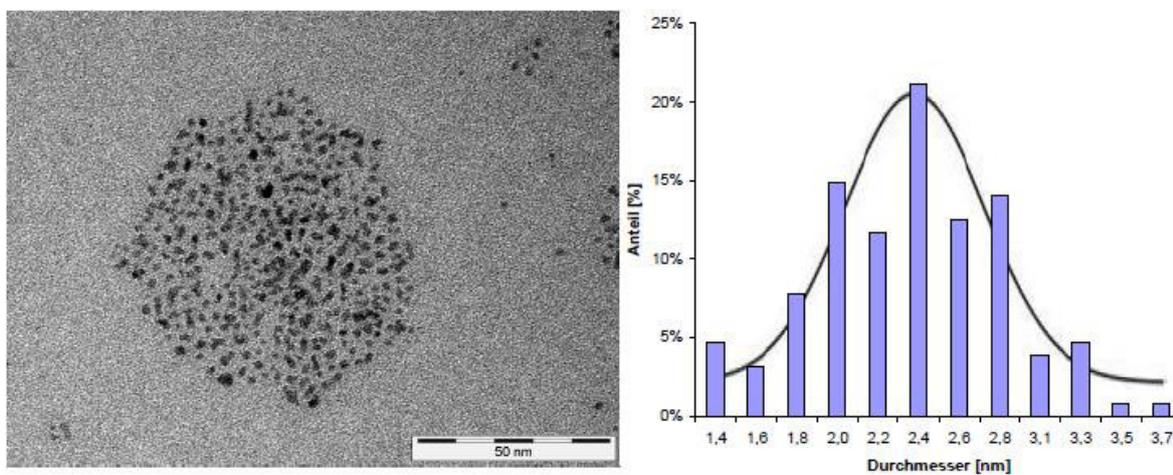
**Abbildung 7.28:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[BMIM][BTA].



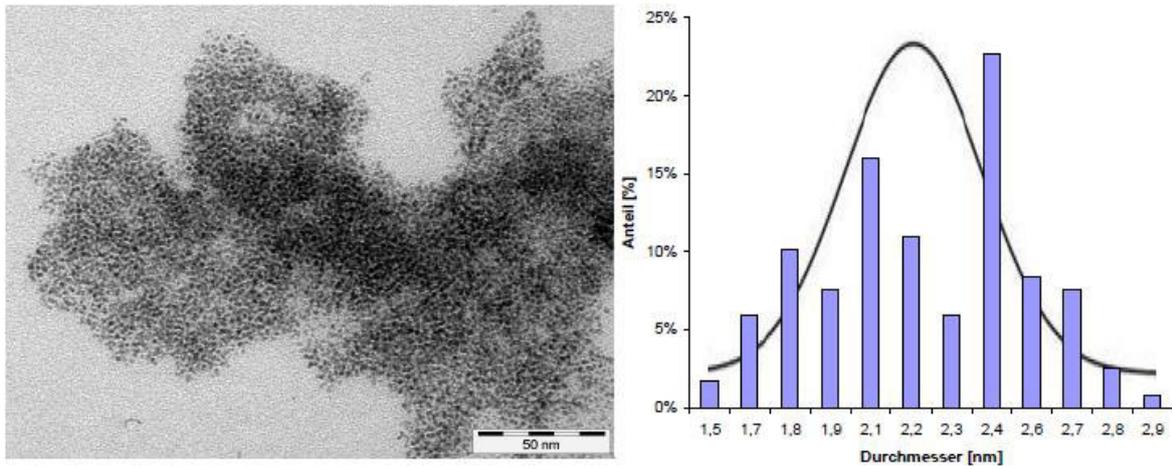
**Abbildung 7.29:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[C12MIM][BTA].



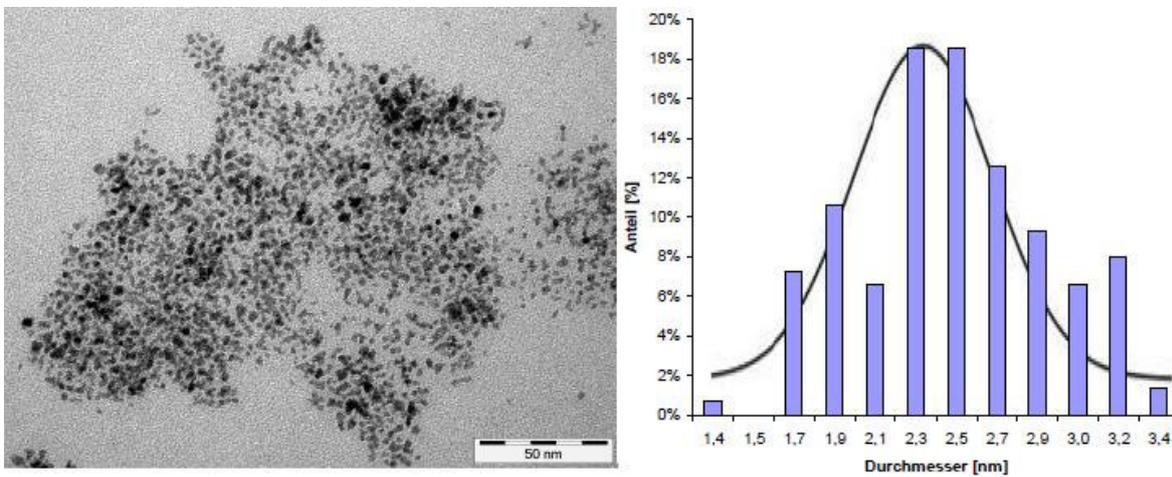
**Abbildung 7.30:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[BMIM][OAc].



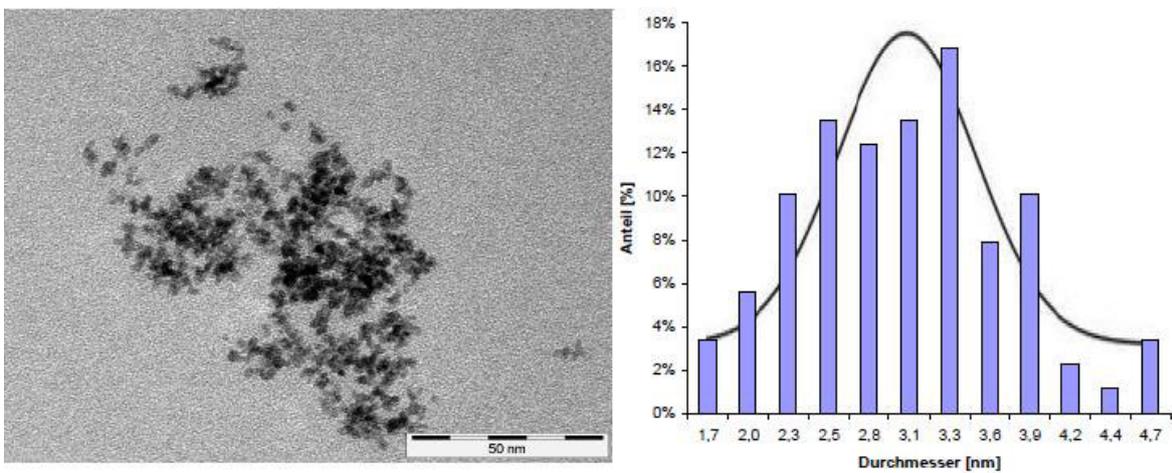
**Abbildung 7.31:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[BMIM][OTf].



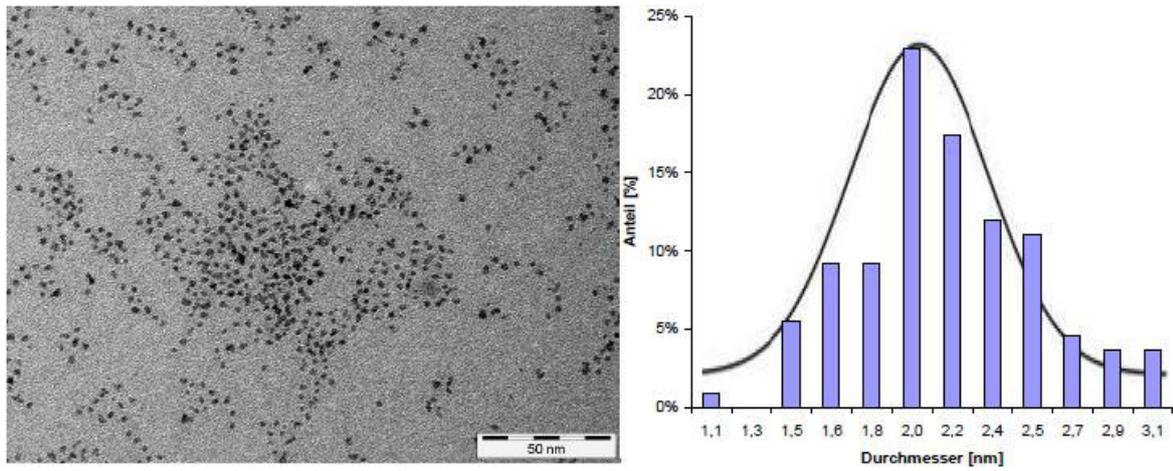
**Abbildung 7.32:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[BMIM][PF<sub>6</sub>].



**Abbildung 7.33:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[EMIM][OAc].



**Abbildung 7.34:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[C12MIM][BTA] nach der Hydrierung eines Terpens.



**Abbildung 7.35:** TEM-Aufnahme (links) und die dazugehörige Größenverteilung (rechts) für Ru@[C12MIM][BF<sub>4</sub>] nach der Hydrierung eines Terpens.

## 8 Lebenslauf

### Personalien

Name	Dominique Peters
Geburtsdatum	19. Juni 1982
Geburtsort	Düsseldorf
Familienstand	ledig

### Schulischer und universitärer Bildungsweg

Juni 2002	Abitur
2003-2008	Diplom-Studium Chemie an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf
Januar 2006	Vordiplomprüfungen
Juni 2008	Diplomprüfungen  Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Heinrich Heine Universität Düsseldorf bei Prof. Dr. C. Ganter, Thema: „Triazinbausteine zur Verknüpfung Metallorganischer Fragmente“
April 2013	Promotion am Institut für Technische Chemie und Petrochemie der RWTH Aachen bei Prof. Dr. W. Leitner

## **9 Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

23.April 2013, Aachen