Reaktionstechnische Untersuchungen zur Direktreduktion von Acetophenon mit Wasser

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Vanessa Mercedes Scholz
aus Göppingen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
Mitberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2017

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart
2017

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2012 bis März 2017 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Klemm für die Möglichkeit, auf diesem Thema zu arbeiten und für die Betreuung während der Arbeit. Auch danke ich Herrn Prof. Dr. Plietker für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Hauer für den Prüfungsvorsitz.

Mein großer Dank gilt auch den Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und den Kooperationspartnern am Institut für Organischen Chemie, für fruchtbare Diskussionen, für ihre Hilfe und die gute Zusammenarbeit. Hervorheben möchte ich hier Dennis Kopljar und Ümit Tastan, ohne deren freundliche Leihgaben an Arbeitsmaterial diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Tobias Schabel und Sven Scholz möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Herrn Röhm danke ich für die Vielzahl an Glasbläserarbeiten. Zudem möchte ich Christian Lieder, Gregor Näfe, Christoph Ringwald, Matthias Scheibe, Ingo Nägele, Andreas Stieber, Barbara Gehring und Heike Fingerle besonders danken.

Ferner bedanke ich mich bei all denen, die als Studenten an dieser Arbeit mitgewirkt haben, namentlich Lukas Reith, Robert Forschner, Nils Hübener, Athanasios Evagelou, Joachim Hildebrand, Susann Hänisch und Miriam Chiramasso. Ihnen danke ich für ihre engagierte und sorgfältige Mitarbeit im Rahmen von Masterarbeit, Bachelorarbeit oder Praktikum.

Ich danke abschließend meiner Familie für ihr Vertrauen und ihre Geduld. Meine Eltern und meine Schwestern haben mich über meine gesamte Ausbildung unterstützt und standen stets mit Rat und Tat zur Seite. Besondere Unterstützung in dieser Arbeit hatte ich von meinem Lebenspartner Michael, der mich mit Geduld und viel Energie durch meine Promotion begleitet hat.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Reaktionstechnische Untersuchungen zur Direktreduktion von Acetophenon mit Wasser"

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

„Reaktionstechnische Untersuchungen zur Direktreduktion von Acetophenon mit Wasser"

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

_____

Vanessa Scholz

Oslo, den 20. März 2017

Inhaltsverzeichnis

1 Abstract ... 12

2 Zusammenfassung ... 14

3 Einleitung ... 17

4 Stand des Wissens ... 20

4.1 Die Hydrierungsreaktion ... 20

4.2 Die klassische Transferhydrierung ... 20

4.3 Wasser als H-Quelle ... 25

4.3.1 Die Abgrenzung der Transferhydrierung von der Hydrierung ... 25

4.3.2 Transferhydrierungen mit Wasser als H-Donor und ihre Mechanismen ... 29

4.3.3 Transferhydrierung mit Wasser als H-Donor ... 35

4.3.4 Die Rolle von Zink in der Direktreduktion mit Wasser als H-Donor ... 41

4.4 Das Mehrphasensystem ... 45

4.5 Das untersuchte Zweiphasensystem und der Einsatz von Tensiden in der Transferhydrierung ... 46

4.6 Heterogenisierung von Komplex-Katalysatoren ... 51

4.7 Der Katalysatorkomplex und die Bildung von Nanopartikeln ... 55

4.8 Elektrochemische Katalyse ... 56

5 Motivation und Zielsetzung ... 60

6 Experimentalteil ... 62

6.1 Katalytische Experimente mit Zink als Elektronendonor ... 64

6.2 Durchführung elektrochemischer Versuche ... 66

6.3 Heterogenisierung des Katalysators ... 69

6.3.1 Immobilisierung auf Graphenoxid ... 69

6.3.2 Immobilisierung auf der Elektrodenoberfläche durch Anpressen ... 70

6.4 Analytik ... 71

6.4.1 Gaschromatographie ... 71

6.4.2 Iodometrie ... 75

6.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) ... 75

6.4.4 Elementaranalysen ... 76

6.4.5 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ... 76

6.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM) ... 76

7 Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrierung von Acetophenon mit Zink als Elektronendonor ... 77

7.1 Die Hydrierung von Acetophenon in Dioxan als Lösemittel ... 78

7.1.1 Validierung der Messbedingungen ... 78

7.1.2 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge des Elektronendonors Zink in Dioxan als Lösemittel ... 79

7.1.3 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangskonzentration an Katalysator und Acetophenon in Dioxan als Lösemittel ... 85

7.1.4 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge des Hydrierungsreagens Wasser in Dioxan als Lösemittel ... 88

7.1.5 Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Dioxan als Lösemittel ... 91

7.2 Die Hydrierung von Acetophenon in Wasser als Lösemittel ... 93

7.2.1 Evaluation des idealen Mischungsverhältnisses von Dioxan und Wasser ... 93

7.2.2 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge an Zink in Wasser als Lösemittel ... 100

7.2.3 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge an Acetophenon und Katalysator in Wasser als Lösemittel ... 102

7.2.4 Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für Reaktionen in Wasser als Lösemittel ... 106

7.3 Mit $RuCl_3(PPh_3)_3$ beladenes Graphenoxid (Ru-f-GO) und dessen Einsatz in der Hydrierung von Acetophenon 108

7.4 Schlussfolgerungen aus Experimenten mit Dioxan und Wasser als Lösemittel und Lösemittelgemischen in Reaktionen mit Zink 114

8 Die elektrochemische Umsetzung mit Zinnelektrode statt Zink 116

8.1 Der Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit ("Proof of Principle") mit Pt-Elektrode als Referenz 117

8.2 Die elektrochemische Reaktion mit Ag/AgCl als Referenz und die Optimierung der Reaktionsapparatur. 123

8.3 Die elektrochemische Reaktion mit Platin als Referenzelektrode 126

9 Schlussfolgerungen dieser Arbeit 129

10 Ausblick 132

11 Literaturverzeichnis 135

12 Abbildungsverzeichnis 143

13 Tabellenverzeichnis 151

14 Anhang 153

14.1 Übersicht der Umsatzgrade mit Fehlerabweichungen 153

14.2 Ergänzende Abbildungen 157

Abkürzungen und Symbole

Für Einheiten wurden generell folgende Multiplikatoren genutzt:

n	(Nano)	$\cdot 10^{-9}$
µ	(Micro)	$\cdot 10^{-6}$
m	(Milli)	$\cdot 10^{-3}$
c	(Zenti)	$\cdot 10^{-2}$
k	(Kilo)	$\cdot 10^{3}$
M	(Mega)	$\cdot 10^{6}$

Abkürzung	**Bedeutung**
AcPh	Acetophenon
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode
äq	Äquivalent, Stoffmengenverhältnis zur eingesetzten Stoffmenge an Edukt
ATR	engl.: attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion
bzw.	beziehungsweise
Dioxan / dioxane	1,4-Dioxan / 1,4-dioxane
dba	Dibenzylidenaceton (Ligand)
engl.	englisch
FID	Flammenionisations-Detektor
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatograph
GO	Graphenoxid
ICP-OES	engl.: induced coupled plasma optical emission spectroscopy, Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Abkürzung	**Bedeutung**
IR	Infrarot, Infrarotspektroskopie
Kat	Katalysator, hier $RuCl_2(PPh_3)_3$
L	Ligand
m%	Massen-Prozent, Anteil an der Gesamtmasse in Prozent
Mio.	Millionen
mol%	mol-Prozent, zur Angabe kleiner Äquivalente, 1 mol% = 0,01 äq
NH_2-f-GO	mit Aminogruppen funktionalisiertes Graphenoxid
OCP	engl.: open circuit potential, Leerlaufpotential
p.a.	lat.: pro analysis, für Analyse
pH	negativ dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
R	Variable für Molekülreste
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Ru-f-GO	mit Ruthenium-Katalysator beladenes Graphenoxid
THF	Tetrahydrofuran
TON	engl.: turnover number, mittlere Anzahl der Reaktionen an einem Katalysatorzentrum
TOF	engl.: turnover frequency, mittlere Anzahl der Reaktionen an einem Katalysatorzentrum pro Zeit
upm	Umdrehungen pro Minute
vgl.	vergleiche
vs.	versus, gegen
Vol%	Volumen-Prozent, Anteil am Gesamtvolumen in Prozent

Abkürzung	Bedeutung
XRD	engl.: X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie, Röntgendiffraktogramm
z.B.	zum Beispiel

Größensymbol	Einheit	Name
A	1 m^2	Fläche
A	1 A·s	integrierte Fläche (Gaschromatographie)
a.u.	1	frei gewählte Einheit (engl.: arbitrary unit)
b	1	stöchiometrischer Faktor
c	1 mol/l = 10^6 mol/m^3	Konzentration
E	1 V = 1 A·s	elektrochemisches Potential
E^0	1 V = 1 A·s	Standardelektrodenpotential
E_A	1 J/mol	Aktivierungsenergie
f	1 Hz = 1 s^{-1}	Frequenz
f	1	FID-Faktor
I	1 A	elektrische Stromstärke
l	1 m	Länge
m	1 Tonne = 1000 kg	Masse
m	1	stöchiometrischer Faktor
n	1 mol	Stoffmenge
P	$1\ \mathrm{W} = \frac{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^2}{\mathrm{s}^3}$	Leistung
p	1 bar = 10^5 Pa = 10^5 N/m^2	Druck

Größensymbol	**Einheit**	**Name**
r	1 mol/s	Reaktionsgeschwindigkeit
T	0 °C = 273,15 K	Temperatur
t	1 h = 60 min = 3600 s	Zeitdauer, Reaktionszeit
U	1 V = 1 A·s	elektrische Spannung, Potentialdifferenz
V	1 l = 10^{-3} m^3	Volumen
x	1 mol/mol	Molenbruch, Molanteil
θ	1 °	Winkel

Indizes	**Bedeutung**
0	Anfangs-
PE	Phenylethanol
AP	Acetophenon
R	Referenz
i	Variable für andere Indizes

1 Abstract

In the reaction engineering studies within the scope of this thesis the direct reduction of acetophenone with water/zinc applying $RuCl_2(PPh_3)_3$ as the catalyst was investigated. The influence of solvent composition on reaction kinetics was studied. Solvents discussed are dioxane, water and mixtures thereof. The transformation of the non-electrochemical reaction into an electrode catalyzed process as the final aim was successfully reached.

Three possible hydrogenation mechanisms are discussed in which the role of zinc (or the electrode respectively) differs significantly:

(1) In a transfer hydrogenation water acts as the H-donor molecule. In every catalytic cycle zinc is used for regenerating the catalyst. Therefore, collision of zinc with the catalyst is evident. Any reaction between water and zinc and molecular hydrogen formation is not relevant.

(2) Water collides with zinc to form Zn-OH and Zn-H bonds at the zinc surface. Collision of the catalyst with zinc transfers hydroxide or hydride to the catalyst molecule. In this case, no contact of the catalyst with water is necessary, but zinc reacts with both, water and the catalyst.

(3) Water reacts with the zinc surface to form molecular hydrogen. Diffusion of the so-formed *in-situ* hydrogen through the liquid phase is essential before reaction with the catalyst. No collision of the catalyst with zinc or water is required.

When dioxane is used as the solvent the reaction is initially fast. Zinc does not influence the kinetics of the reaction, but as the reducing agent it limits maximum conversion stoichiometrically. The reaction order with respect to the $RuCl_2(PPh_3)_3$ catalyst was found to be 1. The clear dependency of the reaction rate on the catalyst amount signifies its relevance in the rate limiting step.

In mixtures of water and dioxane as the solvent (water/dioxane ratio 1:1 to 3:1), the initial reaction rate is significantly lower than in dioxane. A possible cause is the obstruction of linker positions of the catalyst by water molecules. Further increase of the water content in the solvent (water/dioxane 9:1 and 1:0) leads to an inhomogeneous liquid phase, as acetophenone is no longer soluble. Acetophenone forms organic drops, in which the

lipophilic catalyst is dissolved in high local concentration. The observed reaction rate in this case lies in-between the one in pure dioxane and the ones in the homogenous mixtures.

Kinetic studies indicate that in water as the solvent the amount of catalyst does not influence the reaction rate, probably because of its high local concentration. However, dependency on the amount of zinc is clear. One possible explanation for the rate limiting step is the reaction of zinc with the catalyst which is dissolved in the organic drops. However, this conclusion is not consistent with the results of varying of the water/dioxane ratio, given that in the water-enriched homogeneous liquid phase the reaction rate is slower, even though the probability of collision between zinc and the catalyst is higher. In contrast, the reaction is relatively fast in the water-enriched heterogeneous liquid phase in which the probability of collision of zinc with the catalyst is reduced. Therefore, the probability of the formation of molecular hydrogen at the zinc surface is much higher. After diffusion through the liquid phase this *in-situ* formed hydrogen reacts with the catalyst in a direct hydrogenation. In this case, either hydrogen formation at the zinc surface or hydrogen diffusion into the organic phase is the rate limiting step.

In electrochemical experiments the electrocatalytic hydrogenation of acetophenone with $RuCl_2(PPh_3)_3$ was demonstrated with platinum as the reference electrode. Conversion to the alcohol is observed only in the case of formation of hydrogen gas at the cathode. Hence, $RuCl_2(PPh_3)_3$ catalyzes a direct hydrogenation with the *in-situ* formed molecular hydrogen as the H-source.

It is an essential result that the kinetics of the reaction strongly depend on the solvent. The kinetics of the reaction change significantly with polarity of the solvent and the homogeneity of reaction mixture, as the used catalyst is not soluble in water. Hence, the reaction step limiting kinetics of the reaction in dioxane is hindered in water-enriched solvent. For reactions in water, hydrogenation by *in-situ* formed hydrogen gas could be deduced. Additionally, in the electrochemical reaction, also performed in water, the evidence of hydrogen gas evolution could be observed. Though the electrochemical results described herein are not investigated in further detail, they provide proof that the hydrogenation of acetophenone with water as the H-source is possible in an electrocatalytic reaction.

2 Zusammenfassung

Die reaktionstechnischen Untersuchungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, zeigen den Reaktionsverlauf der Direktreduktion von Acetophenon mit Wasser/Zink unter Einsatz von $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator. Auch der Einfluss des Lösemittels auf den Reaktionsverlauf wurde untersucht, dafür eingesetzte Lösemittel waren Dioxan, Wasser und Wasser/Dioxan-Mischung. Das Forschungsziel den nicht-elektrochemischen Prozess in einen elektrokatalytischen umzuwandeln konnte erfolgreich erreicht werden.

Es können drei mögliche Hydrierungsmechanismen formuliert werden, die sich vor allem in der Rolle des Zinks unterscheiden:

(1) In einer Transferhydrierung wird das Metallzentrum des Komplexes durch Reduktion des vom Wasser übertragenen Protons oxidiert und muss, um den Katalysezyklus zu schließen, von Zink reduziert werden. Dies erfordert eine hohe Wahrscheinlichkeit von Stößen zwischen Zink und Katalysator und zwischen Katalysator und Wasser, nicht aber zwischen Zink und Wasser.

(2) Wasser reagiert nicht mit dem Katalysatorkomplex, sondern mit der Zinkoberfläche. Dabei wird kein molekularer Wasserstoff gebildet, sondern der Katalysatorkomplex reagiert mit an der Oberfläche befindlichen Zn-OH- bzw. Zn-H-Gruppen. In diesem Fall wären Stöße zwischen Zink und Katalysator und zwischen Zink und Wasser notwendig, nicht aber zwischen Katalysator und Wasser.

(3) An Zink bildet sich durch Reaktion mit Wasser molekularer Wasserstoff. Dieser in-situ generierte Wasserstoff desorbiert von der Oberfläche und diffundiert zum Katalysatorkomplex, wo er in einer direkten Hydrierung umgesetzt wird. In diesem Fall ist eine hohe Wahrscheinlichkeit der Stöße zwischen Zink und Wasser und zwischen Katalysator und Wasserstoff erforderlich. Weder Zink noch Wasser müssen jedoch mit dem Katalysator in Kontakt kommen.

In Dioxan verläuft die Reaktion zu Beginn sehr zügig. Zink hat keinen Einfluss auf die Kinetik, bestimmt aber über die Stöchiometrie den höchsten erreichbaren Umsatz. Die Ordnung der

Reaktion bezüglich des Katalysators ist 1. Die deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge zeigt, dass der Katalysator am kinetisch limitierenden Schritt beteiligt ist.

Wird eine Mischung von Wasser und Dioxan als Lösemittel eingesetzt (Wasser/Dioxan 1:1 bis 3:1), ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit deutlich geringer. Mögliche Erklärung ist die Blockierung von Ligandenstellen am Katalysator durch Wassermoleküle. Weitere Erhöhung des Wasseranteils im Lösemittel (Wasser/Dioxan 9:1 und 1:0) führt schließlich zu einer inhomogenen flüssigen Phase, da sich Acetophenon nicht mehr löst. Acetophenon bildet Tröpfchen, in denen sich der lipophile Katalysator gut löst und damit stark anreichert. In diesem Lösemittel werden Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen denen in Dioxan und denen in homogener Mischung beobachtet.

Kinetische Untersuchungen zum Einfluss der Zink- und Katalysatormenge in Wasser als Lösemittel zeigen, dass der Katalysator nicht mehr am kinetisch limitierenden Schritt beteiligt ist, wohl wegen seiner hohen lokalen Konzentration. Dagegen ist eine starke Abhängigkeit von der Zinkmenge offensichtlich. Eine mögliche Erklärung für den kinetisch limitierenden Reaktionsschritt ist die Reaktion des Zinks mit dem in den organischen Tröpfchen gelösten Katalysator. Dies widerspricht aber den Beobachtungen in Experimenten mit verschiedenen Dioxan/Wasser-Verhältnissen: In wasserreicher homogener flüssiger Phase erfolgt die Reaktion langsam, trotz hoher Stoßwahrscheinlichkeit von Zink und Katalysator. Dagegen erfolgt die Reaktion schnell in der noch wasserreicheren heterogenen flüssigen Phase mit geringerer Wahrscheinlichkeit für Stöße dieser Reaktionspartner. Wahrscheinlicher ist daher, dass Zink nicht mit dem Katalysator reagiert. Es wird am Zink molekularer Wasserstoff gebildet, der durch die flüssige Phase diffundiert und am Katalysator reagiert. In diesem Fall ist die Bildung des Wasserstoffs am Zink oder die Diffusion des Wasserstoffs in die organische Phase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

In elektrochemischen Experimenten konnte mit Platin als Referenzelektrode eine elektrochemisch katalysierte Hydrierung von Acetophenon gezeigt werden. Die Umsetzung zum Alkohol findet nur statt, wenn Wasserstoff an der Kathode gebildet wird. Der Katalysator setzt folglich molekularen Wasserstoff in einer direkten Hydrierung um. Eine genauere

Abstufung des angelegten Potentials zwischen dem Beginn der Bildung von Wasserstoffgas und einem katalysatorunabhängigen Blindumsatz könnte hier eventuell einen Bereich zeigen, in dem tatsächlich Katalyse auftritt. Falls Bestandteile der Ag/AgCl-Referenz das System stören, wäre auch der Wechsel auf eine andere Referenzelektrode, z.B. eine Kalomel-Elektrode, sinnvoll.

Ein wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die starke Abhängigkeit der Reaktionskinetik vom Lösemittel. Die Kinetik der Reaktion hängt wesentlich von der Polarität des Lösemittels und Homogenität der Reaktionsmischung ab, da der Katalysator in Wasser nicht löslich ist. Der Reaktionsschritt, der die Reaktion in Dioxan kinetisch limitiert, ist in wasserreicher homogener Lösemittelmischung gehindert. Auch für die Reaktion in Wasser konnte auf die direkte Hydrierung mit in-situ generiertem Wasserstoffgas geschlossen werden. In der elektrochemischen Reaktion, die ebenfalls in Wasser durchgeführt wurde, konnte unter Bildung von Wasserstoffgas eine Hydrierung beobachtet werden. Obwohl die elektrochemischen Experimente nicht alle Details der Reaktion aufzeigen, beweisen sie doch klar, dass die Hydrierung von Acetophenon mit Wasser als H-Quelle in einer elektrokatalytischen Reaktion möglich ist.

3 Einleitung

Hydrierungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen in der Synthesechemie. Es handelt sich dabei allgemein um Reaktionen, bei denen Wasserstoff auf eine ungesättigte Bindung eines Moleküls übertragen wird. Solche Bindungen können C-C-Mehrfachbindungen sein, wie in Alkenen, jedoch auch Bindungen zu Heteroatomen, beispielsweise zu Sauerstoff in Ketonen. Dabei ist es in der modernen Synthesechemie von außerordentlicher Bedeutung, dass einzelne Bindungen sehr selektiv hydriert werden können. Besonders interessant sind folglich Reaktionen mit hoher Chemoselektivität.

Als Quelle für den nötigen Wasserstoff können verschiedene Moleküle eingesetzt werden. Eine Möglichkeit ist die Addition von molekularem Wasserstoff an die Mehrfachbindung. Diese Reaktion wird als direkte Hydrierung bezeichnet. Wasserstoffgas wird momentan zum Großteil aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Etwa dreiviertel (76-77 %) des weltweit produzierten Wasserstoffs (ca. 50 Mio. Tonnen jährlich) werden aus Erdgas und Erdöl, weitere 20 % aus Kohle erhalten.[1,2] Nur 3-4 % werden zurzeit aus erneuerbaren Rohstoffen gewonnen.[1] Als Beispiel für die Herstellung aus fossilen Rohstoffen sei das Steam-Reforming mit dem Rohstoff Methan genannt, bei dem dieses unter Druck (2 MPa) und bei hoher Temperatur (700-1000 °C) mit Wasser reagiert, gemäß Gleichungen (1) und (2).[3] Die Weiteroxidation von CO mit Wasser (2) wird als Wassergas-Shift-Reaktion bezeichnet.

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2 \qquad (500\text{-}870\ °C) \tag{1}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (220\text{-}250\ °C) \tag{2}$$

Bei der Synthese von Wasserstoff aus fossilen Kohlenwasserstoffen wird als Oxidationsprodukt das klimaschädliche Treibhausgas CO_2 gebildet. Zudem muss der aktuell hohe Verbrauch an fossilen Rohstoffen über die nächsten Jahre angesichts des rasanten Wachstums in Schwellenländern reduziert werden, um die begrenzten Vorräte allen möglichst lange zugänglich machen zu können.

Wasser wird dagegen bislang nur wenig als Rohstoff für die Wasserstoffproduktion eingesetzt, obwohl es wegen seiner Omnipräsenz aber das Potential hat, fossile Rohstoffe auf diesem Gebiet zu ersetzen. Bei der Wasserstoffsynthese aus Wasser (der sogenannten Wasserspaltung) wird als stöchiometrisches Nebenprodukt Sauerstoff gebildet. Ein

kritischer Nachteil besteht darin, dass die Wasserspaltung einen vergleichsweise hohen Energieaufwand erfordert.[3,4] Sie rechnet sich ökologisch und wirtschaftlich nur, wenn zu kleinem Preis viel elektrische Energie oder Hitze aus erneuerbaren Energien gewonnen werden kann. In den vergangenen Jahren rückte die Wasserspaltung aber trotz dieses erhöhten Energieaufwandes in den Fokus der Forschung, wie an der steigenden Zahl an Publikationen zu diesem Thema (Anhang, Abbildung 47) deutlich wird. Wichtiger Motivationsgrund für die Forschung ist hierbei das Interesse an Wasserstoff als umweltfreundlichem und erneuerbarem Energieträger und die Wasserspaltung als Möglichkeit der Speicherung erneuerbarer Energien zu nennen. Im Zuge der damit verbundenen Problematik der Wasserstofflagerung werden reversible Hydrierungen auch im Zusammenhang mit Wasserstoffbatterien diskutiert.[5]

Für die direkte Hydrierung kann Wasserstoff gasförmig direkt in die Reaktionsmischung eingeleitet werden. Dafür sind druckfeste Apparate mit Druck-Kontrollinstrumenten erforderlich, um das Gas in das flüssige Reaktionsmedium einzulösen. Alternativ kann der Wasserstoff während der Reaktion in-situ gebildet werden. Um die Bindung des Wasserstoffmoleküls zu spalten werden in der Regel Katalysatoren benutzt. In der heterogen katalysierten Reaktion werden hier typischerweise Metalle und/oder Metalloxide[6] eingesetzt.

Eine Alternative zur direkten Hydrierung stellt die Transferhydrierung dar. Hierbei wird als Quelle für Wasserstoff nicht molekularer Wasserstoff eingesetzt, sondern wasserstoffhaltige H-Donor-Moleküle, die Wasserstoff unter eigener Dehydrierung leicht abgeben. Gängige H-Donor-Moleküle für die Transferhydrierung sind Alkohole (v.a. 2-Propanol und Ethanol), Ameisensäure und Hydrazin.[7] Auch andere Moleküle, die in dieser Weise Wasserstoff unter eigener Dehydrierung leicht abgeben, können als sogenannte Donor-Moleküle eingesetzt werden. Wasserstoff wird in diesem Fall also von einem Molekül auf ein anderes transferiert. Auch für diese Reaktion werden in der Regel Katalysatoren eingesetzt. In der homogenen Katalyse sind diese Katalysatoren oft metallorganische Komplexe, die beispielsweise Rhodium, Ruthenium oder Nickel enthalten. Ein Beispiel ist der in dieser Arbeit eingesetzte Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$.[8,9]

In der vorliegenden Arbeit wird die Direktreduktion mit Wasser als H-Quelle am Beispiel des Ketons Acetophenon untersucht. In dieser Reduktion reagiert Acetophenon zu 1-Phenylethanol. Wasser wird dabei nicht in einem separaten Prozess zuvor gespalten, sondern direkt als Reagens eingesetzt. Es dient dabei als Quelle für den Wasserstoff, der auf Acetophenon übertragen wird, unabhängig davon, ob die Reaktion als Transferhydrierung oder als direkte Hydrierung abläuft. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der reaktionstechnischen Untersuchung der zunächst klassisch in organischem Medium durchgeführten Reaktion und führt über einen Wechsel des Lösemittels hin zu Wasser zu einem elektrochemisch umgesetzten Hydrierungsprozess.

4 Stand des Wissens

4.1 Die Hydrierungsreaktion

Die Wichtigkeit der Hydrierungsreaktionen für die Chemie wird unterstrichen durch Nobelpreise auf diesem Gebiet bereits 1912 (Sabatier) und zuletzt 2001 (Knowles und Noyori). Die Unterteilung in die zwei Hauptkategorien direkte Hydrierung und Transferhydrierung beschreibt dabei die Natur der Wasserstoffquelle, nämlich entweder molekularen Wasserstoff (H_2) oder ein protisches Molekül (H-Donor-Molekül). Wie in Kapitel 4.3 näher gezeigt, ist eine Unterscheidung teilweise schwierig, besonders wenn H_2 in-situ unter Reaktionsbedingungen gebildet wird. In jedem Fall ist die Hydrierung jedoch eine Reduktion des zu hydrierenden Kohlenwasserstoffs. Wasserstoff wird als Hydrid (Oxidationsstufe -I) oder Wasserstoffatom (Oxidationsstufe ±0) auf die elektronenarme Mehrfachbindung übertragen. In der neuen Bindung ist die Elektronegativität des Wasserstoffs (2,1) aber gering im Vergleich zu der von Kohlenstoff (2,5) und besonders zu der gängiger Heteroatome wie Sauerstoff (3,7) oder Stickstoff (3,0).[10] Wasserstoff liegt darum in der Bindung mit Oxidationsstufe +I vor. Der Begriff Direktreduktion kann deshalb übergeordnet eingesetzt werden, wenn eine Festlegung bezüglich der Art der Hydrierung nicht getroffen wird.

4.2 Die klassische Transferhydrierung

Braude und Linstead[11] unterschieden 1954 verschiedene Arten der Wasserstoff-Transfer-Reaktionen: (A) die intramolekulare Migration von Wasserstoff, (B) die intermolekulare Übertragung von einem Donor- auf ein Akzeptormolekül und (C) die Disproportionierung mit identischen Ausgangsmolekülen, von der eines als Donor und ein anderes als Akzeptor fungiert und die ein Spezialfall von B ist. B beschreibt generell die Reaktion, die heute als Transferhydrierung bekannt ist. Molekularer Wasserstoff (H_2) gilt formal dabei nicht als H-Donor-Molekül, Hydrierungen mit molekularem Wasserstoff als H-Quelle sind folglich keine Transferhydrierungen.

In einer klassischen Transferhydrierung werden als Donoren Alkohole und Formiate eingesetzt, seltener auch Hydrazin. Diese H-Donor-Moleküle haben gemeinsam, dass sie Wasserstoff als Hydrid übertragen können. In den meisten Reaktionen wird aus energetischen Gründen ein Katalysator eingesetzt, der vom Donormolekül hydriert wird und danach, nun selbst als Donor fungierend, das Akzeptormolekül hydriert. Die verschiedenen Möglichkeiten der Transferhydrierung können folglich am leichtesten unterschieden werden durch die Art des Katalysators.

Eine der ersten Transferhydrierungen wurde 1925 durch Meerwein und Schmidt[12] sowie durch Verley[13] beschrieben und ist heute unter dem Namen Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion bekannt.[14] Dabei fungiert ein Aluminiumalkoholat als H-Donor für die Hydridübertragung auf eine Carbonylverbindung, wie in Abbildung 1 gezeigt. Das Lösemittel 2-Propanol protoniert das Anion und regeneriert das Aluminiumsalz.

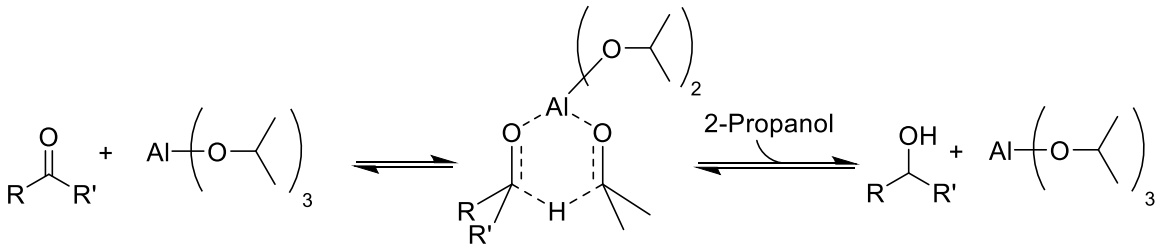


Abbildung 1 – Beispiel für den Mechanismus der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion mit Aluminiumtri(2-propanolat) als H-Donor, R = Alkyl, Aryl, R‘ = Alkyl, Aryl, H.[14]

Erst später, ab 1964, wurden auch Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für die Transferhydrierung publiziert, zunächst mit Iridium als aktivem Zentrum,[7,15] später auch mit anderen Übergangsmetallen. 1971 zeigten Sasson und Blum, dass $RuCl_2(PPh_3)_3$ in der Transferhydrierung von C-C-Doppelbindungen mit Alkoholen als Donoren als Katalysator besonders geeignet ist.[16] Seitdem wurden dieser und andere Rutheniumphosphin-Komplexe häufig in der Transferhydrierung eingesetzt. Bis heute sind Iridium, Rhodium und Ruthenium die am häufigsten verwendeten Übergangsmetalle in den Katalysatoren für Transferhydrierungen. Daneben werden aber auch andere späte Übergangsmetalle wie Platin, Palladium, Cobalt und Eisen eingesetzt.[7]

Die Transferhydrierung an Übergangsmetallkomplexen folgt allgemein dem Ansatz, dass ein Hydrid-Anion und ein Proton auf das ungesättigte Eduktmolekül transferiert werden. Die Teilschritte eines möglichen Mechanismus zeigt schematisch Abbildung 2. Zunächst wird das H-Donor-Molekül an den Katalysator gebunden, z.B. hier durch Ligandenaustausch (prinzipiell wäre auch eine Addition des H-Donors an eine freie Bindungsstelle möglich). Oft wird der Katalysatorkomplex durch Ligandenabspaltung zunächst aktiviert, da die thermodynamisch stabilste Form sich zwar wenig empfindlich z.B. gegen Luftsauerstoff zeigt, aber damit auch weniger reaktiv ist. In der hier gezeigten reduktiven Eliminierung wird Wasserstoff dann als Hydrid auf das Übergangsmetall im Zentrum des Katalysators übertragen (1). Durch die Dehydrierung des Donormoleküls liegt dieses nun als ungesättigtes Molekül vor. Dieses wird im Austausch gegen das Edukt der Reaktion abgespalten (2).

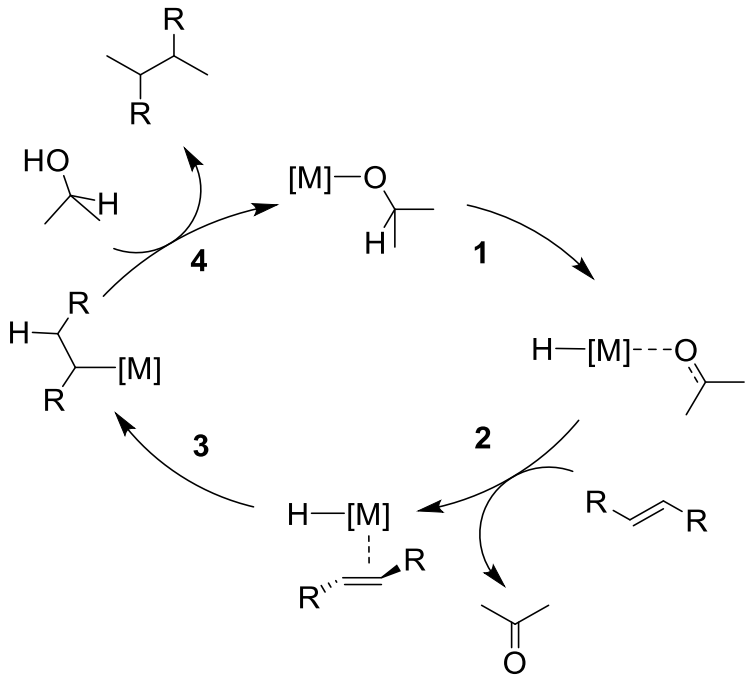


Abbildung 2 – Schema einer Transferhydrierung am Metallkomplex, hier mit 2-Propanol als H-Donor in der Hydrierung einer C-C-Doppelbindung.

Wenn Alkohole, wie in diesem Beispiel, als H-Donoren eingesetzt werden, ist die Hydrierung des entstandenen Carbonyl-Co-Produkts stets als Konkurrenzreaktion zu beachten. Dem kann jedoch entgegengewirkt werden. Bei den ebenfalls als H-Donoren üblichen Formiaten entsteht z.B. das gasförmige Produkt CO_2, dessen Hydrierung durch Austreiben aus der Lösung verhindert werden kann. Damit unterbleibt die Konkurrenzreaktion an der Carbonylgruppe.

In einer Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung reagiert das koordinierte Eduktmolekül in einem dritten Schritt mit dem Hydrid (3). Das gebundene Produktmolekül wird dabei entweder protoniert oder direkt als Anion freigesetzt (letzteres ist z.B. bei Alkoholaten möglich) (4). Der Reaktionszyklus beginnt nach diesem Schritt durch Ligandenaustausch mit dem H-Donor von Neuem.

Oft wird bei solchen Reaktionen eine Metall-Hydrid-Bindung in-situ gebildet. Dabei wird entweder Wasserstoff als Hydrid übertragen, z.B. von 2-Propanol, oder das Metallzentrum reduziert ein Proton zum Hydrid. Eine solche Reduktion oxidiert das Metallzentrum, ein zweiter Schritt zur Regeneration des Metallzentrums ist dann notwendig.

Abbildung 2 zeigt zwar die grundlegenden Schritte einer Transferhydrierung, sie geht jedoch nicht auf mögliche Effekte durch Liganden, Lösemittel oder Wechselwirkungen mit nicht hydrierten funktionellen Gruppen ein. Liganden verändern nicht nur die Elektronendichte am Metallzentrum, sie bestimmen auch die Löslichkeit in verschiedenen Lösemitteln. In vielen Fällen können Liganden mit funktionellen Gruppen des Edukts wechselwirken und so die Aktivierungsenergie der Hydrierung, aber besonders die Stereochemie des Produkts, beeinflussen, z.B. über sterische Effekte oder koordinative Bindungen. Darum empfehlen Clapham et al.[17] eine weiterführende Unterscheidung der Mechanismen anhand der Beteiligung von Liganden und der tatsächlichen Koordination des Edukts an das Metallzentrum. Der in Abbildung 2 gezeigte Mechanismus entspricht gemäß Clapham et al. einer Hydrierung in der inneren (primären) Koordinationssphäre („inner sphere mechanism“) (a). Koordiniert das Edukt nicht am Metallzentrum, so läuft die Hydrierung in der äußeren (sekundären) Koordinationssphäre ab („outer sphere mechanism“) (b). Während in Fall (a) die Doppelbindung am Metallzentrum aktiviert wird, ist in Fall (b) ein

Elektrophil am Liganden, z.B. H^+, für eine Aktivierung nötig. Die Aktivierung mittels Säure wird dabei als Säure-assistiert bezeichnet.

Während bislang die Übertragungen von Hydrid und Proton auf das Zielsubstrat getrennt betrachtet wurden, ist mit Beteiligung eines aziden Liganden eine konzertierte Übertragung im cyclischen Übergangszustand möglich. Solche Liganden-unterstützten Hydrierungen haben den Vorteil, dass die Stereochemie bei der Hydrierung prochiraler Edukte und damit die Enantioselektivität der Reaktion einfach gesteuert werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich $RuCl_2(PPh_3)_3$ für die Untersuchungen eingesetzt. Ein Mechanismus in der primären Koordinationssphäre (Fall a) ist für einen solchen Komplex typisch.[17]

Für mechanistische Untersuchungen von durch Komplexe katalysierten Reaktionen ist die Aufklärung von Übergangszuständen von besonderer Relevanz. Isolieren von möglichen intermediär entstehenden Komplexen und deren Einsatz in Teilschritten der Reaktion kann aufzeigen, ob eine Reaktion konzertiert oder in Teilschritten abläuft, in welcher Form ein Donormolekül den Komplex hydriert bzw. ob eine entstehende Komplexstruktur inaktiv ist.[18,19] Des Weiteren ist für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus die Art der Aktivierung des Akzeptormoleküls durch die Koordination am bereits hydrierten Katalysator interessant. So kann das Hydrid im koordinierten oder nicht koordinierten Zustand auf die ungesättigte Bindung übertragen werden (vgl. Clapham et al.[17]) oder ein weiteres Reagens, z.B. Ionen oder Base, ist zur Aktivierung von Katalysator oder Substrat nötig.

Der Übergangszustand weist oft bemerkenswerte thermodynamische Stabilität auf. Von Trocha-Grimshaw und Henbest[20] sowie von McPartlin und Mason[21] konnte für die Hydrierung von α,β-ungesättigten Ketonen in Gegenwart eines Iridiumkatalysators ein cyclischer Übergangszustand nachgewiesen werden (Abbildung 3). Derartige Übergangszustände können in einzelnen Fällen entscheidend sein für die Stereo- und Enantioselektivität einer Reaktion. Auch bedingt die Bildung eines solchen Chelatkomplexes, dass Liganden des Komplexes frei werden, was z.B. einen Austausch mit Lösemittelmolekülen fördern kann.

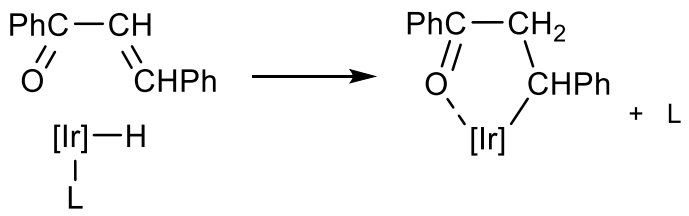


Abbildung 3 – Cyclisches Zwischenprodukt, wie er von Trocha-Grimshaw und Henbest[20] für α,β-ungesättigte Ketone am Iridium-Komplex nachgewiesen wurde. Einer der DMSO-Liganden (L) wurde für die Koordination des Ketons als Chelatligand abgespalten. Das Chelat wurde auch bestätigt durch McPartlin und Mason[21] mit Angabe genauer Koordination der Liganden. Hydrierte Form des Katalysators ist $IrHCl_2(Me_2SO)_3$.

4.3 Wasser als H-Quelle

4.3.1 Die Abgrenzung der Transferhydrierung von der Hydrierung

Alkohole und Ameisensäure sind die in der Literatur am häufigsten eingesetzten H-Donoren. Wasser selbst hingegen wurde lange lediglich für in-situ-Wasserstofferzeugung und als Protonen-Donor in Hydrierungen eingesetzt. Für den Einsatz als H-Donor in Transferhydrierungen ist zuerst eine Reduktion des Wasserstoffs am Katalysator nötig, denn Wasser überträgt H nicht hydridisch, sondern als Proton. Aufgrund der Ladungserhaltung muss folglich ein Elektronenüberträger zur Verfügung stehen. Für den vollen Katalysezyklus ist daher eine Regeneration des Katalysators, also seine Reduktion, nötig.

Der Nachweis, dass Wasser als H-Quelle wirkt, wird in der Regel durch Experimente mit deuteriertem Wasser, D_2O, nachgewiesen. Besonders bei Hydrierung von Ketonen kann so leicht festgestellt werden, ob eine Hydrierung durch entsprechende H-Atome vorliegt. In der polaren C-O-Bindung wird das Hydrid bei einer Hydrierung auf das C-Atom der Carbonylgruppe übertragen, während das Sauerstoffatom am Katalysator koordiniert ist (vgl. Abbildung 2). Die möglichen Produkte einer solchen Deuterierung zeigt Abbildung 4. Über die Position des Deuteriums im Produkt können Schlüsse zum Mechanismus gezogen werden. Es kann mit diesem Test jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass in-situ D_2 gebildet wird, welches dann in einer direkten Hydrierung reagieren könnte.

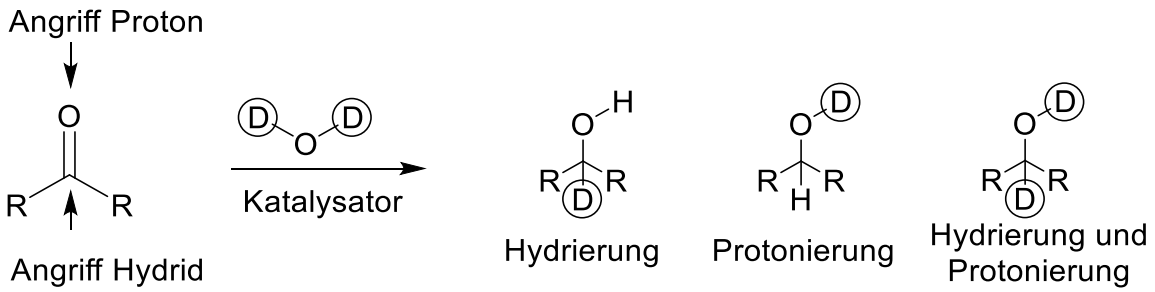


Abbildung 4 – Reaktion eines Ketons in einer Wasserstoff-Transfer-Reaktion mit Wasser. Üblich ist die Markierung des Wasserstoffs im Wasser als Deuterium (schweres Wasser). Die Position des aus schwerem Wasser stammenden Deuteriums im Produkt lässt Rückschlüsse auf den Mechanismus zu.

Im Folgenden wird zunächst gezeigt, welchen Einfluss vorliegendes Wasser generell auf eine Transferhydrierungsreaktion haben kann, ohne dass Wasser als H-Donor fungiert. Damit sind diese Reaktionen von der eigentlichen Transferhydrierung mit Wasser abzugrenzen.

Dass Wasser einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Hydrierungen mit Rhodiumdihydridphenylphosphin-Komplexen hat, konnten Schrock und Osborne[22] bereits 1970 nachweisen. Sie setzten Aceton mit $[RhH_2(PPhMe_2)_2L_2]^+$-Salzen (L = Lösemittel) als Katalysator und mit Wasserstoff bei 1 bar und 25 °C um. In trockenem Aceton lief die Reaktion dabei sehr langsam ab. Wurde jedoch nur 1 Vol% Wasser zugesetzt, so erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa das Dreifache. Auch bei anderen Ketonen konnte dieser Effekt beobachtet werden. In Deuterierungsexperimenten mit gasförmigem D_2 als Hydrierungsreagenz wurde das zu hydrierende Keton dabei am Kohlenstoff der Carbonylgruppe deuteriert. Das bedeutet, die eigentliche Hydrierung lief mit molekularem Deuterium ab. Das vorhandene Wasser diente vermutlich als Protonendonor zur Abspaltung des Alkohols, und bei der Rückreaktion der Hydroxidionen als Protonenakzeptor. Beide Reaktionen unterstützten folglich der Regeneration des Katalysators (vgl. Abbildung 5). Ob und in welchem Umfang die OH-Gruppe deuteriert wurde, ist aufgrund des zu erwartenden Austauschs des potentiell vorhandenen Deuteriumions mit Protonen in wässriger Lösung dabei nicht nachvollziehbar.

Watanabe et al.[23] stellten 1982 einen zu Schrock und Osborne[22] vergleichbaren Effekt bei Wasserzugabe fest. In der Hydrierung von Acetophenon und anderen Ketonen mit feuchter Ameisensäure unter Einsatz von $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator stellten sie zu Beginn der Reaktion einen deutlichen Druckanstieg fest, den sie auf Wasserstoffbildung zurückführten. Der Druck fiel über etwa eine Stunde Reaktionszeit langsam wieder ab, der gebildete Wasserstoff wurde folglich in der Reaktion verbraucht. Dies konnte untermauert werden, indem zuvor getrockneter Wasserstoff als Hydrierungsreagens eingesetzt wurde. Mit dem trockenen Wasserstoff war die Ausbeute dabei um den Faktor 3 geringer.

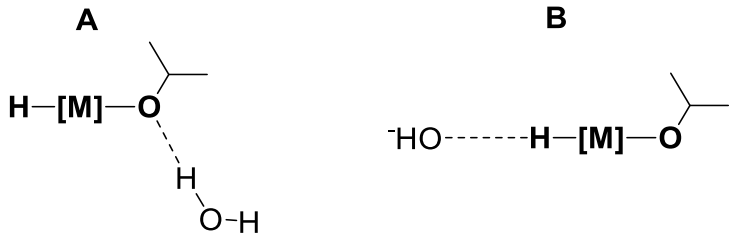


Abbildung 5 – Die Wirkung von Wasser als Additiv in der Transferhydrierung oder direkten Hydrierung wie von Schrock und Osborne postuliert[22]: A) Unterstützung der Abspaltung des Alkohols (Produkts) vom Komplex. B) Unterstützung der Abspaltung eines Protons vom Komplex durch Reaktion mit Hydroxidionen.

Durch diese beiden Arbeiten wird vor allem deutlich: wenn Wasser als Hydrierungsreagens in der Transferhydrierung diskutiert werden soll, muss die Bildung von molekularem Wasserstoff ausgeschlossen werden können. Außerdem muss Wasser bei einer Transferhydrierung zwingend stöchiometrisch verbraucht werden, sonst liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es lediglich als Additiv co-katalytisch wirkt und beispielsweise wie bei Schrock und Osborne[22] die Desorption der Hydrierungsprodukte vom Katalysator beschleunigt.

Eine andere Rolle nimmt Wasser in der Arbeit von Henbest und Mitchell[24] ein. Die Arbeit befasst sich mit der Transferhydrierung von Ketonen mit 2-Propanol als Donormolekül in wässriger Lösung. Dabei setzten die Autoren Iridium-Komplexe als Katalysatoren ein, die sich in-situ aus Iridium(IV)chlorid und Phosphit (oder Phosphitestern) in der

Reaktionslösung bilden. Bei der Transferhydrierung mit 2-Propanol ist neben der erwünschten Hydrierung auch stets ein Gleichgewicht zwischen 2-Propanol und Aceton zu beachten, denn Aceton kann ebenfalls am Katalysator zu 2-Propanol hydriert werden. Durch diese Reaktion werden Katalysatorzentren belegt, die sonst für die Hydrierung des eigentlichen Edukts verfügbar wären. Das Gleichgewicht von Aceton mit 2-Propanol am Katalysator ist für die Kinetik der Gesamtreaktion folglich relevant. Zugabe von mehr Aceton müsste die Reaktionsgeschwindigkeit verringern. In der Arbeit von Henbest und Mitchell[24] wurde jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zugabe an Aceton nicht beeinflusst. In Transferhydrierungen mit in C-2-Position deuteriertem 2-Propanol konnte schließlich nachgewiesen werden, dass 2-Propanol tatsächlich nicht der H-Donor der Reaktion war. Es reagierte überschüssiges Phosphit stöchiometrisch mit Wasser, der entstehende Wasserstoff reagierte dann weiter mit dem Katalysator und in der Folge stöchiometrisch mit dem Keton zum Alkohol. Dabei wurde letztlich Phosphit zu Phosphat oxidiert und der dabei aus dem Wasser gebildete molekulare Wasserstoff wurde mit Hilfe des Iridium-Katalysators auf das Keton übertragen. Es liegt also keine Transferhydrierung mit 2-Propanol vor, sondern eine direkte Hydrierung mit Wasser als H-Quelle.

Wird in-situ molekularer Wasserstoff gebildet ist die direkte Hydrierung nie komplett auszuschließen. Es können auch zunächst am Komplex koordinierte Wassermoleküle zu Wasserstoff reduziert werden.[25] Eine solche direkte Hydrierung ist schwer zu unterscheiden von der Transferhydrierung mit Wasser, denn auch bei einem Transferhydrierungs-Mechanismus wird zwingend ein Reduktionsmittel zur Regeneration des Katalysators benötigt. Gängige Praxis ist, über Experimente mit D_2O nachzuweisen, dass der übertragene Wasserstoff ursprünglich aus dem Wassermolekül stammt. Jedoch kann auf diese Weise eben nicht ausgeschlossen werden, dass in-situ gebildeter, molekularer Wasserstoff als Zwischenprodukt gebildet wird und an der Hydrierung beteiligt ist. Ein Hinweis auf eine in-situ Wasserstoffbildung kann ein überstöchiometrischer Bedarf an Wasser sein, der auf eine überschüssige Wasserstoffproduktion hindeutet. Wasserstoff kann sich dabei in der Gasphase oberhalb der Reaktionslösung anreichern. Folglich stellt die stöchiometrische Umsetzung von Wasser in der Transferhydrierung ein Schlüsselexperiment dar, um den Mechanismus bestätigen zu können.

4.3.2 Transferhydrierungen mit Wasser als H-Donor und ihre Mechanismen

Barrero et al.[26] gelang die Hydrierung von Ketonen mit dem Titanocenkomplex [Cp_2TiCl_2] und Wasser als H-Quelle, was durch Experimente mit D_2O nachgewiesen wurde. Der Titankomplex (10 mol%) wurde unter Argon mit Zinkstaub (2 äq) zunächst in sauerstofffreiem THF (10 ml) gelöst, danach wurden das in 5 ml THF gelöste Edukt (0,26 mmol) und Collidinhydrochlorid (4,5 äq) zugegeben. Die Reaktion erfolgte bei ca. 23 °C über 48 h.

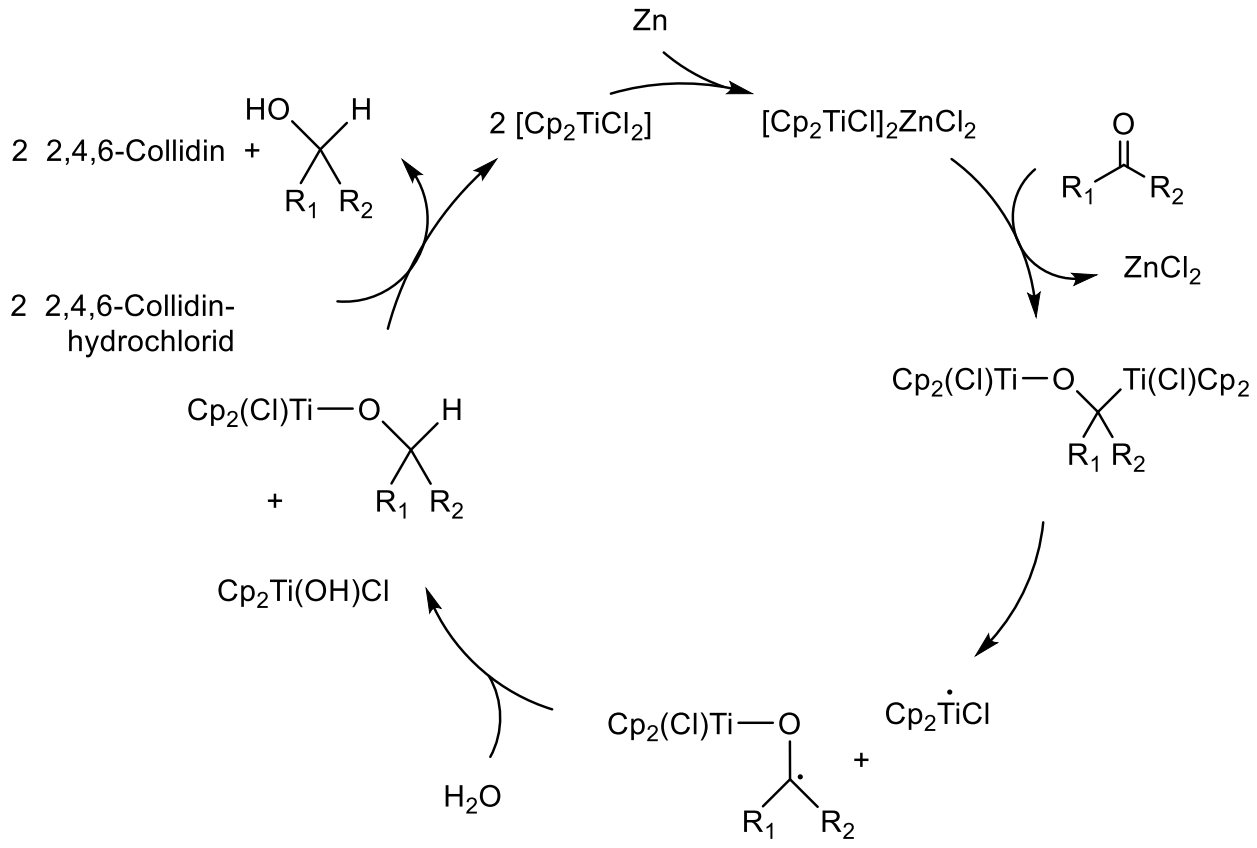


Abbildung 6 – Mechanismus der Transferhydrierung mit Titanocen und Zink, postuliert von Barrero et al.[26] mit radikalischen Zwischenprodukten.

Zur Regeneration bzw. Reduktion des Titan-Zentrums wird u.a. Zink eingesetzt. Es wurde nachgewiesen, dass allein durch Zink ohne das Titanocen keine Umsetzung erfolgt. Im postulierten Mechanismus (Abbildung 6) koordiniert der Titankomplex an Zink. Erst dadurch wird der Titanocenkomplex aktiviert und kann das Keton hydrieren. Der

Mechanismus selbst läuft radikalisch ab, was untypisch für eine Transferhydrierung ist. Wasserstoff wird ohne direkte Koordination der Doppelbindung an den Katalysator auf das Edukt (z.B. 4-Methylcyclohexanon) übertragen[26,27].

Interessanterweise wird postuliert, dass das Reduktionsmittel Zink hier eine maßgebliche Rolle im Katalysezyklus spielt. Damit stellt sich die Frage, ob Zink nicht nur als einfaches Reduktionsmittel fungiert, sondern selbst aktiv in die Katalyse eingreift und den Katalysator beispielsweise stabilisiert. Entsprechende Möglichkeiten wurden im postulierten Mechanismus von Barrero et al. aber nicht berücksichtigt oder untersucht. Campaña et al.[28] stellten später fest, dass ein Titanocenkomplex, der ebenfalls radikalisch Wasser aktiviert, mit gängigen Hydrierungskatalysatoren wie dem Wilkinson-Katalysator als Co-Katalysator wirkt.

Auch Shirakawa et al.[29,30] wiesen Wasser als H-Quelle in einer Transferhydrierung von Alkinen am Palladium-Komplex $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$ nach (vgl. Abbildung 7). Bei 80 °C wurden 0,4 mmol Alkin mit 1,5 äq Hexamethyldisilan, 2,5 äq Wasser, 2,5 mol% Katalysator und 10 mol% Triphenylphosphin in 0,5 ml Dimethylamin zum Alken umgesetzt. Dabei wurde mit hoher Selektivität das E-Isomer erhalten. Trost und Braslau[31] hatten zuvor ähnliche Experimente mit Essigsäure anstatt Wasser durchgeführt. Sie hydrierten Alkine am Katalysator $[(dba)_3Pd_2{\cdot}CHCl_3]$. Dafür verwendeten sie neben Essigsäure auch ein Silan als H-Donor. Sie postulierten einen Mechanismus, nach dem die erste Hydrierung des Katalysators durch Insertion des Palladiums in die OH-Bindung der Carbonsäure geschieht, wobei Palladium oxidiert wird. Mit dem entstehenden Hydrid wird das Alkin in einem klassischen Mechanismus in der inneren Koordinationssphäre hydriert. Im nächsten Schritt wird das Säureanion am Katalysator durch das Silan gegen ein zweites Hydrid ausgetauscht. Dieses wird auf das Alkenyl übertragen, der Katalysator wird dabei wieder reduziert.

Zunächst wurde bei Trost und Braslau[31] selektiv das E-Isomer als Produkt gebildet. Bei längeren Reaktionszeiten wurde jedoch eine Umwandlung in das Z-Isomer festgestellt. Shirakawa et al.[29,30] übertrugen diesen Mechanismus auf ihr System in Abbildung 7 und erklärten die Isomerenumwandlung mit einer erneuten Koordination des cis-Produkts an das Katalysatorzentrum. Durch Insertion des Moleküls in die H-Pd-Bindung des Katalysators, den ersten Teilschritt der Hydrierung, wird das Alkenyl vorübergehend zum drehbaren

Alkenyl. Die Reste können sich dann in die thermodynamisch stabilere Konfiguration, nämlich in anti-Konfiguration zueinander, ausrichten. Statt einer weiteren Hydrierung kommt es wegen der geringen Katalysatoraktivität zur β-Hydrid-Eliminierung und dadurch zur Bildung des E-Isomers.

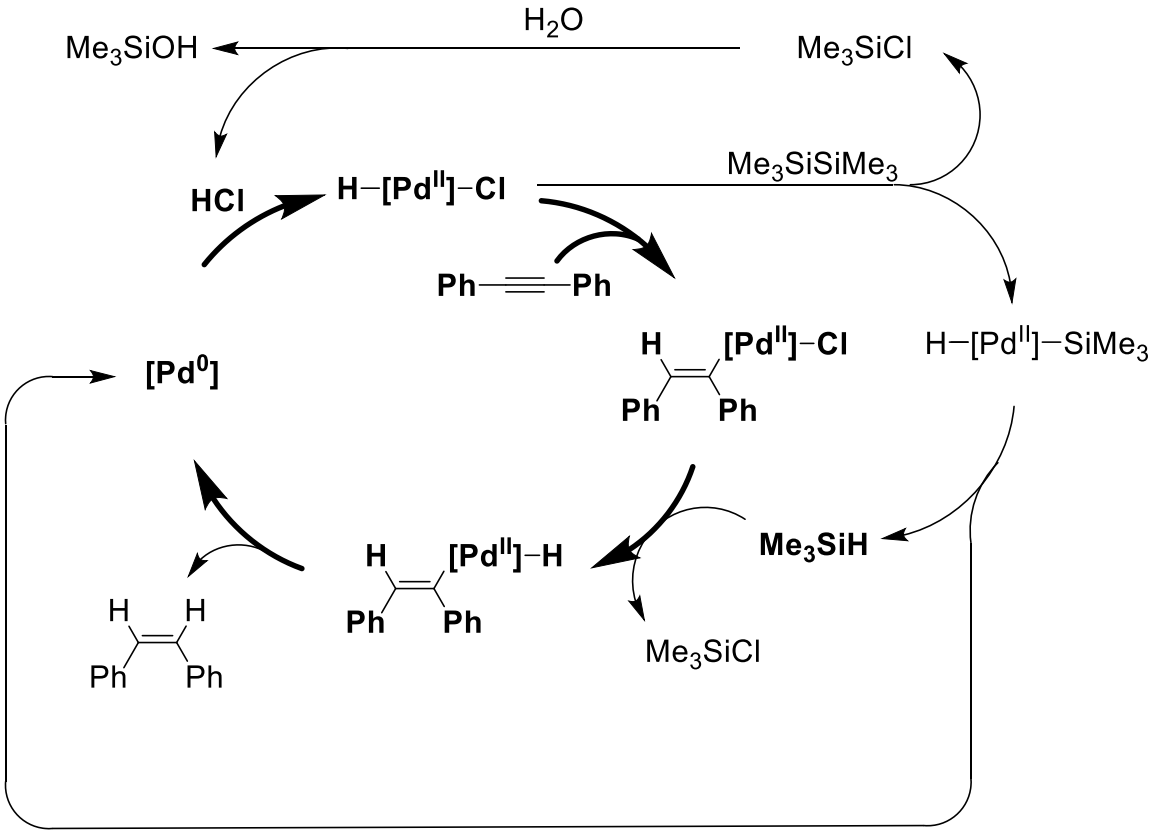


Abbildung 7 – Von Shirakawa et al.[29,30] postulierter Reaktionsmechanismus für die Transferhydrierung von aromatischen Alkinen mit Wasser als H-Donor. Katalysator ist $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$, $Me_3SiSiMe_3$ wird von Wasser zum eigentlichen H-Donor Trimethylsilan hydriert.

In Experimenten mit D_2O (10 äq) anstatt Wasser konnten Shirakawa et al.[29,30]nachweisen, dass die übertragenen H-Atome aus dem Wasser stammten. Das Chlorid im Komplex ist dabei unbedingt erforderlich für die Reaktion, da die Chloro-Hydrido-Spezies das Brechen der Si-

Si-Bindung bewirkt. Das Disilan reagiert dabei zu am Palladiumzentrum koordiniertem Trimethylsilan, und Chlortrimethylsilan. Während letzteres mit Wasser bekanntlich zu HCl und Hydroxosilan reagiert, wird Trimethylsilan für die zweite Hydrierung des Komplexes verwendet. Es handelt sich damit nicht um eine direkte Übertragung des Wasserstoffs vom Wasser auf das Edukt, sondern um eine indirekte Übertragung mit dem Silan als Zwischenprodukt. Zum in Abbildung 7 gezeigten Mechanismus sind keine Übergangszustände nachgewiesen. Bildung einer H-[Pd^{II}]-Cl-Spezies ist wahrscheinlich, da die Reaktion mit $PdH(Cl)(PPh_3)_2$ ebenfalls abläuft. Die Entstehung von molekularem Wasserstoff aus Me_3SiH und Wasser soll nur in Abwesenheit von Alkin ablaufen (in der Regeneration von $HSiMe_3$ zum Disilan), dies ist allerdings nicht nachgewiesen.

Für die erste Hydrierung des Palladiums nehmen die Autoren an, dass nicht Wasser als Hydrierungsreagens wirkt, sondern Chlorwasserstoff aus der Reaktion der Chlorsilane mit Wasser. Es ist interessant, dass Trost und Braslau[31] ebenso wie Shirakawa et al.[29,30] diese Möglichkeit des zweiten H-Transfers nicht in Betracht ziehen, obwohl beide Gruppen in saurem Milieu arbeiten. Im Allgemeinen (vgl. Abbildung 2) wird davon ausgegangen, dass in der Transferhydrierung das Edukt zunächst hydriert wird, der zweite H-Transfer jedoch eine Protonierung ist.

Bei Experimenten zur reduktiven Kupplung mit Cobalt-Katalysatoren (CoX_2(dppe), (X = Cl oder I, 5 mol%) stellten Chang et al.[32] fest, dass eine Kombination aus Zink (2,75 mmol), Zink-(II)-Halogenid (10 mol%) und Wasser (2 mmol) in Acetonitril (2 ml) zu stereoselektiven Kupplungsprodukten aus Alkin (1 mmol) und Vinylketon (1,2 mmol) führt. Experimente mit D_2O statt Wasser führen dabei zum deuteriertem Produkt, die deuterierten Positionen sind in Abbildung 8 markiert. Wasser wirkt dabei als Wasserstoff-Transfer-Reagens, Zink dient als Reduktionsmittel und regeneriert auch das Cobalt-Zentrum des Katalysators. Zusatz von Zinkhalogeniden als Additiv erhöhte die Ausbeute. Sie vermuteten u.a. eine Aktivierung des Vinylketons durch die Lewis-Acidität von Zn^{2+}.

Der Mechanismus ist nicht eindeutig geklärt. Chang et al.[32] schlagen zwei mögliche Mechanismen vor, wie sie in Abbildung 8 gezeigt sind.

1) Die Reduktion des Kopplungsproduktes findet am Katalysator statt, Wasser dient lediglich der Übertragung des Protons. In diesem Fall regeneriert Zink den Katalysator durch

Reduktion des Katalysatorzentrums. Der Mechanismus orientiert sich an Kupplungsreaktionen an Ru- und Ni-Katalysatoren.

2) Das Cobalt-Zentrum könnte jedoch auch durch Wasser hydriert werden. In diesem Fall könnte eines der Edukte im nächsten Schritt hydriert werden. Wasser wäre dann H-Donor in einer Transferhydrierung.

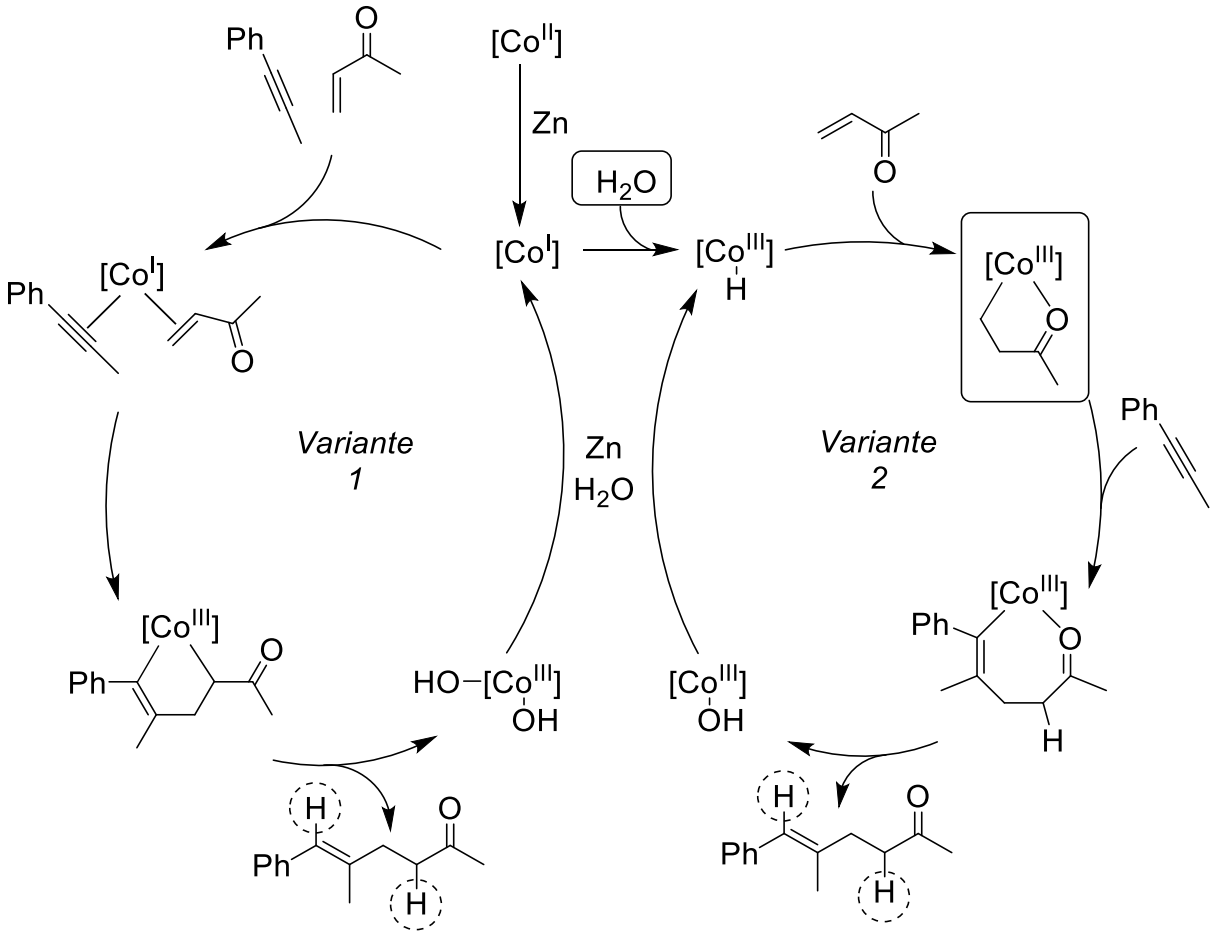


Abbildung 8 – Mechanismusvorschläge nach Chang et al.[32] für die reduktive Kupplung mit einer Transferhydrierung als Teilschritt. Wasser dient als H-Donor.
Reaktionsbedingungen: Alkin 1 mmol, Alken 1,2 mmol, Wasser 2 mmol, Zn 2,75 mmol, ZnI_2 0,1 mmol, CoI_2(dppe) 5 mol%, 80 °C, 24 h, in Acetonitril 2 ml. Kreise markieren die Positionen, in denen mit D_2O statt H_2O Deuterium gebunden wird.

Welcher Mechanismus abläuft, wird nicht endgültig geklärt. Jedoch wird Variante 2 von Chang et al.[32] wegen der starken Ringspannung für die Reaktion mit cyclischen 2-Enonen im 5-Ring-Übergangszustand weitgehend ausgeschlossen. Diese Ketone (2-Cyclopentenon und 2-Hexenon) konnten nämlich mit vergleichbaren Ausbeuten wie offenkettige Ketone umgesetzt werden. Ein direkter Nachweis für den Verlauf nach Variante 1 konnte jedoch nicht erbracht werden. Nur aufgrund der möglichen Hinderung des Übergangszustands eines Teils der Edukte sollte jedoch Variante 2 nicht sofort ausgeschlossen werden. Beispielsweise setzen Sato et al.[33] ebenfalls Vinylketone um, sie gehen jedoch von einer Migration der Koordination an den Katalysator aus, bei der zunächst die C-C-Doppelbindung hydriert wird, daraufhin jedoch die Carbonylgruppe ans Katalysatorzentrum koordiniert (vgl. Abbildung 9). Eine solche Möglichkeit lassen Chang et al.[32] außer Acht.

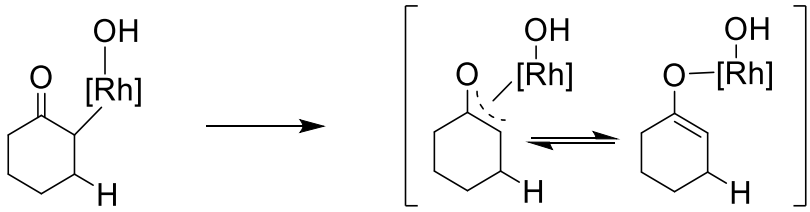


Abbildung 9 - Möglicher Übergangszustand für den Fall α,β-ungesättigter Ketone nach Sato et al.[33]

Die beschriebene Arbeit zeigt, dass auch durch Deuterierungsexperimente ein Mechanismus nicht immer klar bestätigt oder wiederlegt werden kann. Es ist der Reaktionsverlauf nach Variante 2 nicht auszuschließen, wenn ein alternativer Reaktionsweg offensteht oder falls das Keton den 5-gliedrigen Übergangszustand nicht erreichen kann. Interessant ist der Einsatz von Zink zur Regeneration des Katalysators. Dieser Schritt aus Variante 1 wird auch in der in der vorliegenden Arbeit für die Regeneration des Katalysators postuliert.

4.3.3 Transferhydrierung mit Wasser als H-Donor

Sato et al.[33] postulierten 2006 einen Hydrierungsmechanismus mit Wasser, bei dem $[RhCl(cod)]_2$ als Katalysator wirkt. In 1,4-Dioxan als Lösemittel und mit Zink als Reduktionsmittel werden C-C-Doppelbindungen hydriert. In 2 ml Dioxan reagierten über 20 h bei 90 °C endständige und cis-Olefine sowie α,β-ungesättigte Ketone quasi vollständig zum Alken, bei trans-Isomeren und 1-H-Inden war der Umsatz geringer.

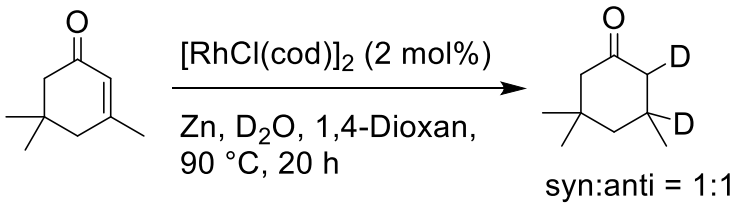


Abbildung 10 – Stereoselektivität der Transferhydrierung mit Wasser als H-Donor und Katalysator bei Sato et al..[33] Aus dem syn:anti-Verhältnis 1:1 kann abgeleitet werden, dass Hydridübertragung und Protonierung in zwei Schritten ablaufen.

Auf Entwicklung von Gasen, insbesondere molekularem Wasserstoff, wurde mittels Druckmessung geprüft, es konnte jedoch kein erhöhter Druck nachgewiesen werden. Um nachzuweisen, dass Wasser als H-Donor fungiert, wurde auch hier mit D_2O statt Wasser gearbeitet. So wurde nachgewiesen, dass der transferierte Wasserstoff aus dem Wasser stammt. Um eine mögliche Stereoselektivität der Deuterierung zu beobachten, wurde 2,5,5-Trimethyl-cyclohex-2-en-1-on als Edukt eingesetzt (siehe Abbildung 10). Würden hier die Hydrierung (bzw. Deuterierung) in einem konzertierten cyclischen Übergangszustand stattfinden, so müssten die Deuterium-Atome in syn-Konfiguration zueinander stehen. Allerdings führt die Reaktion zu einer zufälligen Konfiguration, syn- und anti-Isomer werden gleichermaßen gebildet. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Reaktion in mehreren Teilschritten ablaufen muss, damit finden Hydrierung und Protonierung nicht konzertiert statt.

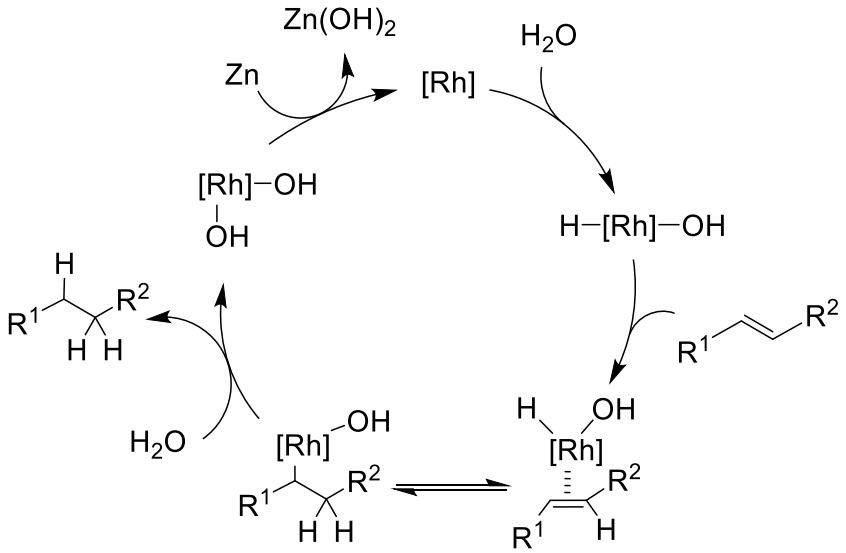


Abbildung 11 – Reaktionsmechanismus postuliert von Sato et al.[33] für die Transferhydrierung von C-C-Doppelbindungen mit Wasser als H-Donor.

Sato et al. [33] leiteten einen möglichen Reaktionsmechanismus ab. Ein Schema des postulierten Verlaufs ist in Abbildung 11 gezeigt. Die Autoren nahmen an, dass Wasser zunächst mit dem Rhodiumkomplex zu einem Hydrido-Hydroxido-Komplex reagiert, dass also der Rhodium-Komplex in die Wasserstoff-Sauerstoffbindung insertiert. Das Hydrid würde sich somit bereits vor der Anlagerung des Alkens an den Katalysator bilden. Die Bindung zwischen Rhodiumkatalysator und ungesättigter C-C-Bindung ist zunächst eine η^2-Bindung, bevor durch Transfer des Hydrids vom Rhodiumkomplex auf das Alken die eigentliche Hydrierung erfolgt. Dabei wird für α,β-ungesättigte Ketone eine η^3-Bindung über die Ketylgruppe an das katalytische Zentrum des Ruthenium-Komplexes angenommen. Das Produkt kann nun durch Protonierung vom Komplex getrennt werden, die Stelle des anionischen Liganden nimmt das verbleibende, überschüssige Hydroxid ein. Zink reagiert mit diesem in einer Redoxreaktion zum Zinkhydroxid und regeneriert als Elektronenüberträger gleichzeitig den Katalysator. Die postulierten Übergangszustände werden in der Arbeit von Sato et al.[33] jedoch nicht direkt nachgewiesen.

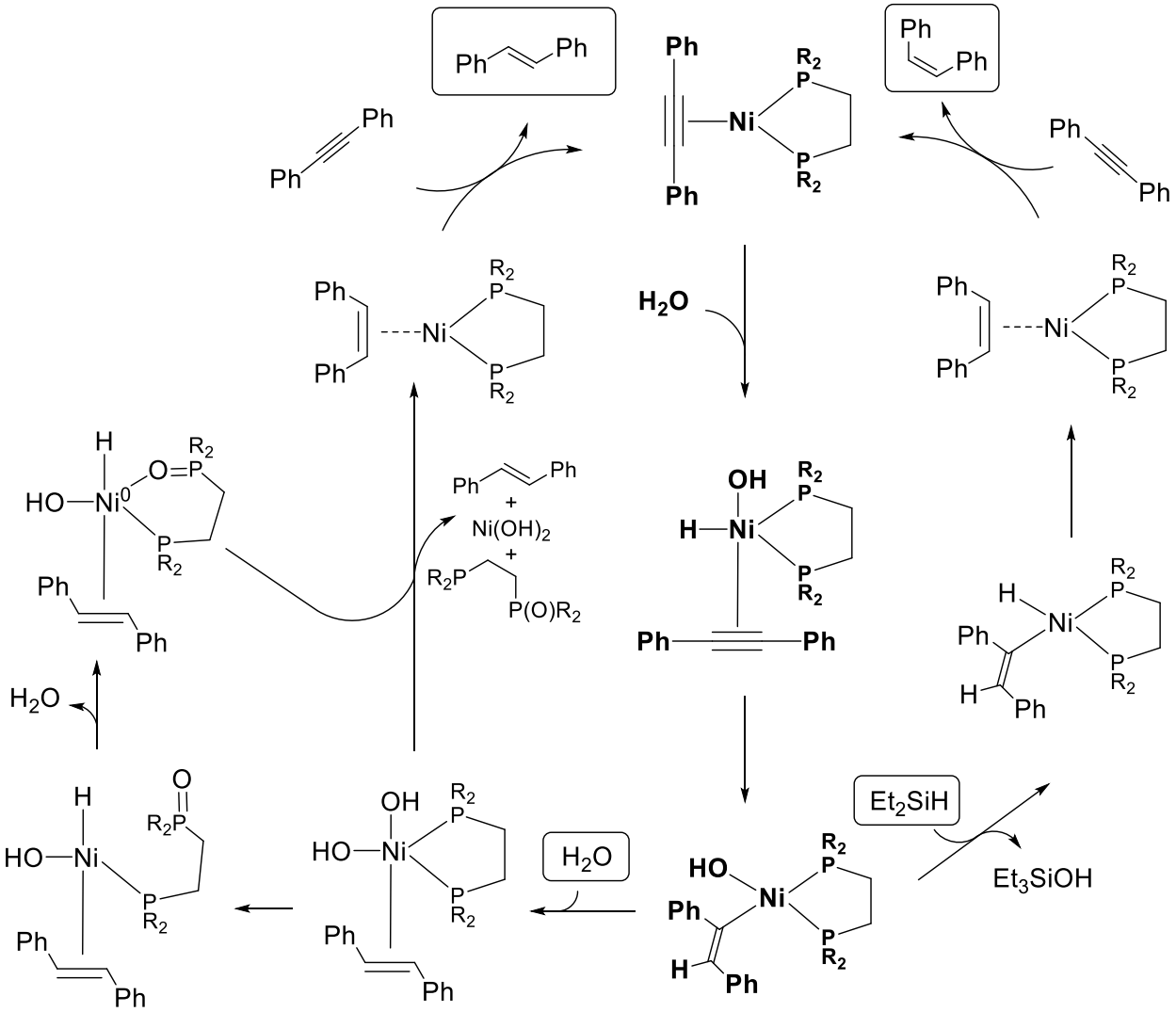


Abbildung 12 – Mechanismen zur Transferhydrierung durch Wasser mit Nickel-Alkinylkomplex (R = ^{i}Pr) postuliert von Barrios-Francisco und García[34].

Links unten: Bei Reaktion nur mit Wasser als H-Donor zersetzt sich der Nickelkomplex zum Teil. Rechts unten: Zusatz von Silan wirkt als weiteres Donormolekül, es verhindert die Bildung des Dihydroxido-Komplexes und damit die Oxidation des Phosphin-Liganden. Die cis/trans-Stereoselektivität ist für die Varianten der Reaktion verschieden (trans- bzw. cis-Produkt).

In einer anderen Arbeit zur Transferhydrierung wurde 2009 von Barrios-Francisco und García[34] die Reaktion eines Nickel-Alkin-Komplexes mit Wasser in THF und anderen Lösemitteln untersucht. Unter Zersetzung des Komplexes wurde das Alkin zum Alken

hydriert. Die Reaktion wurde sowohl mit Wasser allein als H-Donor als auch unter Zusatz von Silan durchgeführt (vgl. Abbildung 12). Dafür wurde das Nickelhydrid mit Alkin direkt eingesetzt, ohne separate Synthese des Nickel-Alkin-Komplexes. In der Synthese-beschreibung dieses Komplexes aus Nickelhydrid wird allerdings eine starke Wasserstoff-bildung beschrieben. Die Reaktion des so in-situ gebildeten Wasserstoffs wird nicht in dem postulierten Mechanismus der Arbeit berücksichtigt, was die Ergebnisse zumindest in Frage stellt.

In Analogie zur Theorie von Sato et al.[33] entwickelte Belger[35] einen Reaktionsmechanismus mit dem Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$. Der Katalysator ist aus anderen Hydrierungsreaktionen bekannt.[9] Je nach Reaktionsbedingungen wurden Ketone, Nitro-Verbindungen oder Olefine selektiv hydriert (vgl. Tabelle 1). Auch Azobenzol, Nitrosobenzol und N-Phenylhydroxylamin konnten unter entsprechenden Bedingungen zum Amin reduziert werden.

Tabelle 1 – Übersicht über Reaktionsbedingungen zur selektiven Hydrierung bei Schabel et al.[36], Äquivalente beziehen sich auf die Stoffmenge an Edukt (jeweils 0,5 mmol), Lösemittel 1 ml Dioxan, Reaktionszeit 16h, Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$.

Funktionelle Gruppe		**Reaktionsbedingungen**
Edukt	**Produkt**	
C-C-Dreifachbindung	C-C-Doppelbindung	Zink 2 äq, Wasser 8 äq, Kat 2,5 mol%, CuI 0,1 äq, 100 °C
Nitro-Gruppe	Amino-Gruppe	Zink 3,3 äq, Wasser 8 äq, Kat 2,5 mol%, KOH 0,25 äq, 40-80 °C,
Carbonylgruppe (Ketone)	Hydroxo-Gruppe	Zink 2 äq, Wasser 8 äq, Kat 2,5 mol%, KOH 0,25 äq, 60-80 °C

Für Olefine war dabei eine nennenswerte Diastereoselektivität zu beobachten. Wie bei Trost und Braslau[31] und Shirakawa et al.[29,30] bereits für Palladiumkomplexe berichtet, hängt die Z-/E-Selektivität von der Reaktionszeit ab. Das lässt auch bei diesem Rutheniumkatalysator auf einen mehrstufigen Ablauf der Katalyse bzw. eine Nebenreaktion des cis-Produkts am Katalysator schließen. Bei einer Reaktionszeit von 16 h läuft die Reaktion meist bevorzugt

zum Z-Isomer ab, bei einer längeren Reaktionszeit (36 h) war hingegen ein Wechsel der Stereoselektivität und damit verbunden eine erhöhte Selektivität zum thermodynamisch stabileren E-Isomer zu erkennen. Schabel et al.[36] konnten einen Hydrido-Hydroxokomplex in der Reaktionslösung nachweisen, was einen Mechanismusvorschlag von Belger[35] bestätigt, wie er in Abbildung 13 gezeigt ist.

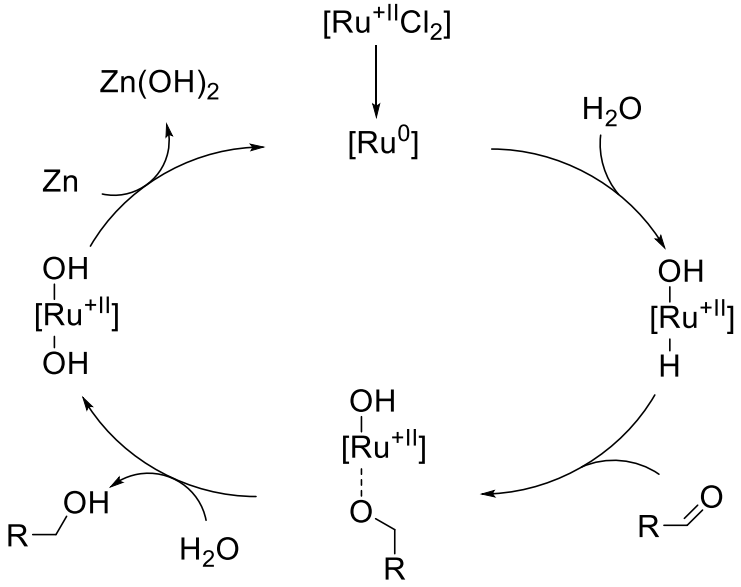


Abbildung 13 – Möglicher Mechanismus für die Transferhydrierung von Carbonylgruppen mit $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator und Wasser als H-Donor nach Belger[35]

Samouei et al.[37] konnten für den analogen Komplex $RuH_2(PPh_3)_3$ ebenfalls über ^1H- und ^{31}P-NMR die direkte Transferhydrierung mit Wasser nachweisen. Dabei koordiniert Wasser zunächst über Sauerstoff ans Ruthenium, reagiert dann aber mit einem der Hydride weiter zu η^2-koordiniertem H_2 und OH. Abspaltung von Wasserstoff führt zu einem über Hydroxidgruppen verbrückten zweikernigen Komplex. $RuH_2(PPh_3)_3$ kann mit diesem Wasserstoff zum Diwasserstoffkomplex reagieren, welcher weiter mit Stickstoff reagiert, wie in Abbildung 14 gezeigt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Experimente unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Da aber Umsätze erhalten wurden, kann entweder die in der Reaktion aktive Form des Katalysators nicht der Diwasserstoffkomplex sein oder der aktive Komplex wird nicht in relevantem Maße durch Stickstoff deaktiviert. In jedem Fall

spielt diese Nebenreaktion an Rutheniumkatalysatoren offensichtlich eine untergeordnete Rolle.

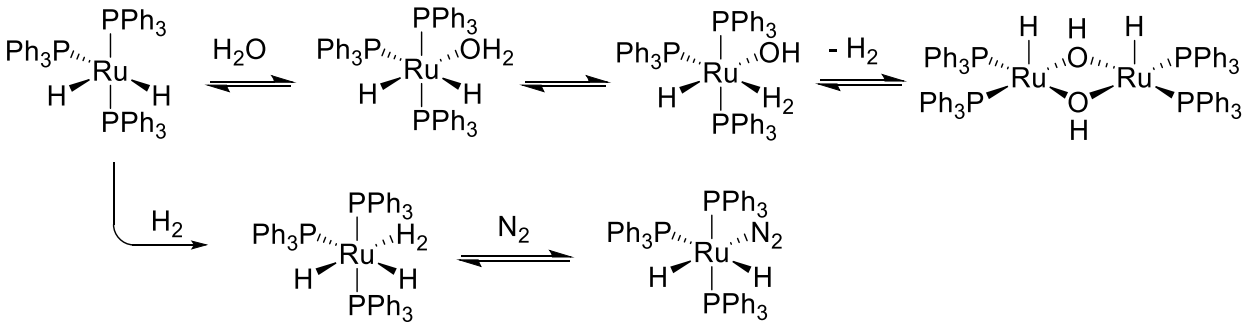


Abbildung 14 – Reaktion von $[RuH_2(PPh_3)_3]$ in THF mit Wasser nach Samouei et al.[37]

In aktuellen Arbeiten von Kooperationspartnern[19] mit Wasser und Zink in THF wurde schließlich gezeigt, dass sich während der Katalyse sowohl Hydrid- als auch Hydroxid-Komplexe bilden. Letztere katalysieren die Hydrierung allerdings nicht. Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrid- und Hydroxid-Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen. Der Katalysator liegt also, wie in katalytischen Systemen typisch, nicht vollständig im aktiven Zustand als Hydridkomplex vor, sondern ist zum Teil inaktiviert. Da das Vorliegen von Wasser einen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Katalysatorspezies haben sollte, sollte die Reaktivität in der Transferhydrierung in erheblichem Maße auch von der Wasserkonzentration abhängen.

Es wurden in der Literatur also bereits verschiedene Rollen von Wasser in Hydrierungsreaktionen diskutiert. Wasser kann als Additiv eine Transferhydrierung beschleunigen, kann aber auch als Quelle für Wasserstoff dienen. Dabei ist die direkte Hydrierung mit in-situ gebildetem molekularem Wasserstoff, entstanden durch Wasserspaltung, von der eigentlichen Transferhydrierung zu unterscheiden. Zur Transferhydrierung mit Wasser als H-Donor-Molekül selbst sind bislang nur wenige Reaktionen publiziert worden.

4.3.4 Die Rolle von Zink in der Direktreduktion mit Wasser als H-Donor

In dieser Arbeit wurde zunächst davon ausgegangen, dass Wasser als H-Donor in einer Transferhydrierung fungieren könnte, wie in früheren Arbeiten von Sato et al.[33], Belger[35] und Schabel et al.[36] postuliert. Die bereits in Kapitel 4.3.3 diskutierten Reaktionsmechanismen mit einer Reduktion des Metallzentrums des Komplexes (Regeneration) durch Zink treten als denkbare Parallelreaktionen auf, somit könnte die Regeneration parallel zur Wasserstoffbildung oder dominierend als Hauptreaktion ablaufen. Von Schabel und Belger konnte per Knallgasprobe kein Wasserstoff über der Reaktionslösung nachgewiesen werden.[38]

Da Wasser, wegen der hohen Elektronegativität von Sauerstoff, in einer Transferhydrierung Wasserstoff lediglich als Protonen übertragen kann, würde das Metallzentrum des Katalysators zunächst die Protonen reduzieren. Darum wäre danach eine Reduktion notwendig, um den Katalysator zu regenerieren.

Zu beachten ist auch die Möglichkeit der in-situ-Wasserstoffbildung am Zink. An Luft korrodiert metallisches Zink nicht, da eine passivierende Schicht aus Zinkoxid gegen Korrosion schützt.[39] In Wasser kann sich im schwach alkalischen pH-Bereich eine Schutzschicht aus Zinkhydroxid ausbilden (Gleichung(3)), das jedoch metastabil ist und sich unter Abspaltung von Wasser in Zinkoxid umwandelt (Gleichung (4)). Der genaue pH-Bereich, in dem die Zinkhydroxid-Schicht stabil ist, hängt stark von der Temperatur und der Anwesenheit von Fremdionen ab.[40,41]

$$Zn + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\ e^- \tag{3}$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO + H_2O \tag{4}$$

In saurer oder stark alkalischer Lösung löst sich die schützende Passivierungsschicht entsprechend Gleichungen (5) bis (10) auf. Im alkalischen Bereich muss von Auflösung der des Zinkhydroxids bei pH-Werten über 13 (bei Temperatur über 25 °C) ausgegangen werden.[41] In wässriger KOH-Lösung (40 m%) löst sich eine schützende Zinkoxidschicht innerhalb von Minuten auf.[42] Bei dieser Reaktion werden Hydroxidionen verbraucht, der pH-Wert der Lösung verringert sich folglich. Während in Wasser der pH-Wert nicht über pH 14 ansteigen kann, ist in organischer Lösung durchaus ein höherer pH-Wert möglich,[43,44]

so auch im in dieser Arbeit teilweise eingesetzten Lösemittel Dioxan, bzw. Mischungen aus Dioxan und Wasser (Abbildung 49 im Anhang).

$$Zn(OH)_2 + 2\ H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ H_2O \quad (5)$$

$$ZnO + 2\ H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O \quad (6)$$

$$Zn(OH)_2 + OH^- \rightarrow Zn(OH)_3^- \quad (7)$$

$$Zn(OH)_2 + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (8)$$

$$ZnO + H_2O + OH^- \rightarrow Zn(OH)_3^- \quad (9)$$

$$ZnO + H_2O + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (10)$$

Zink reagiert ohne schützende Passivierung wegen seines geringen Redoxpotentials mit Wasser, unabhängig vom pH-Wert der Lösung bildet sich bei der Oxidation des Zinks Wasserstoff aus der Reduktion von Wasser.[45] Gleichungen (11) bis (14) zeigen mögliche Reaktionen des Zinks in basischer Lösung.

$$Zn + 2\ H_2O + OH^- \rightarrow Zn(OH)_3^- + H_2 \quad (11)$$

$$Zn + 2\ H_2O + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + H_2 \quad (12)$$

$$Zn + H_2O + OH^- \rightarrow HZnO_2^- + H_2 \quad (13)$$

$$Zn + 2\ OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2\ H_2 \quad (14)$$

Ob und wie schnell die Oxidation von Zink abläuft, hängt wesentlich von der Temperatur und dem pH-Wert, aber auch von Anwesenheit anderer Ionen und komplexbildender Moleküle ab. Durch Ausbildung einer unlöslichen Salzschicht oder durch eine Schicht an der Oberfläche koordinierender Moleküle kann die Korrosion inhibiert werden. Werden dagegen gelöste Zinkionen stabilisiert, so wird die Auflösung und damit die Korrosion gefördert. Für saure Dioxan-Wasser-Gemische konnte ein geringer inhibierender Effekt durch Dioxan auf die Korrosion von Zink festgestellt werden.[46]

Andere Bedingungen unter denen an Zink Wasserstoff gebildet wird sind hohe Temperaturen, wie in der Dampf-Hydrolyse oder im Solzink-Verfahren. Das gebildete Zinkoxid kann thermisch oder photokatalytisch wieder zu Zink reduziert werden.[47–53] Die Temperaturen dieser Verfahren liegen oberhalb 300 °C und weichen damit stark von den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Bedingungen ab.

Obwohl der Unterschied zwischen direkter Hydrierung und Transferhydrierung wesentlich ist, bedeutet eine in-situ-Wasserstoffbildung nicht, dass die Reaktion im Mechanismus der Hydrierung ebenso abläuft wie bei Einleiten von Wasserstoffgas in die Reaktionsmischung. Jin et al.[49] beschrieben die Hydrierung von HCO_3^- (welches im Alkalischen aus CO_2 gebildet wird) zu Formiat bei 300 °C. In dieser Reaktion reagiert Wasser an Zink zu Wasserstoff unter Bildung von Zinkoxid. Dieser in-situ gebildete Wasserstoff zeigte aber deutlich höhere Reaktivität als der Einsatz von Wasserstoffgas, wie in Abbildung 15 deutlich wird.

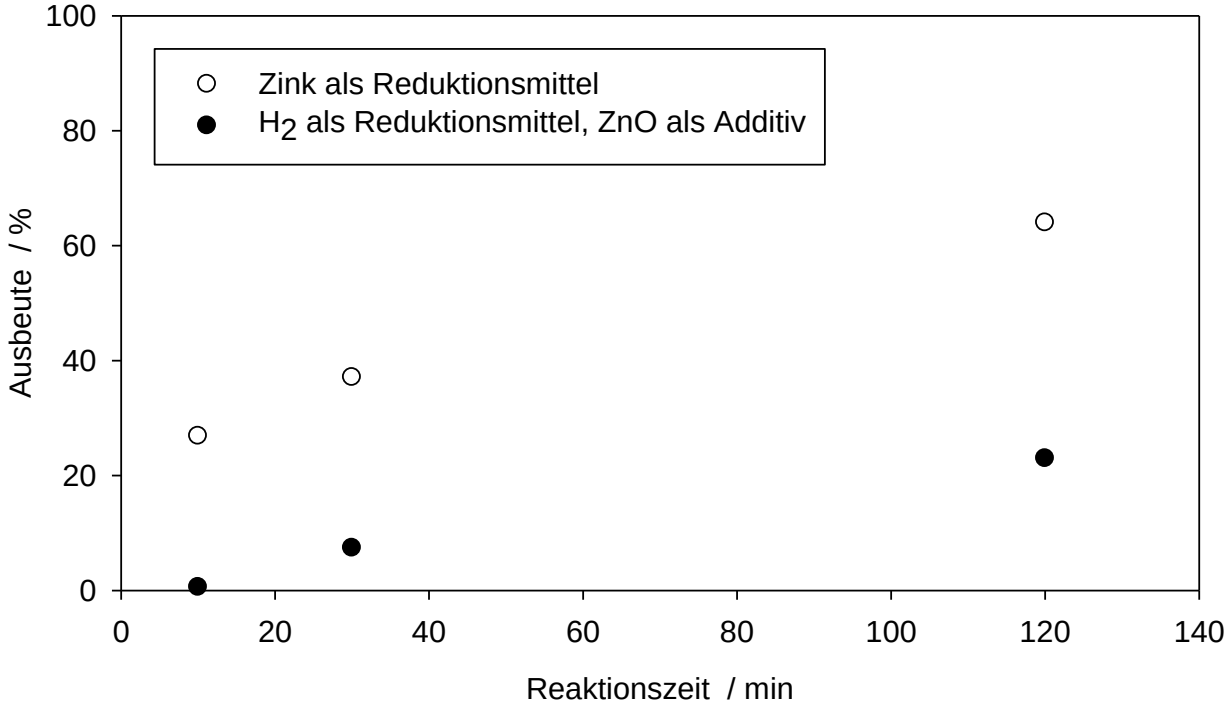


Abbildung 15 – Reaktion von CO_2 in Wasser mit Zink bzw. mit H_2 und feuchtes ZnO in basischem Milieu zu Formiat. Aufgetragen nach Ergebnissen von Jin et al..[49] Eingesetztes ZnO ist hierfür als Produkt aus der Reaktion mit Zink isoliert worden.

In der Hydrierung mit zugegebenem Wasserstoff wurde Zinkoxid als Additiv zugesetzt, es konnte jedoch nur eine geringe katalytische Wirkung des Oxids gezeigt werden. Für die Untersuchung des Anteils von ZnO an der Katalyse der Hydrierung setzten Jin et al.[49] Eisen und Magnesium als Reduktionsmittel ein, weil in der Reaktion mit Zink Zinkoxid als Produkt entsteht. Diese Metalle können, ebenso wie Zink, Wasser zu Wasserstoff reduzieren. Jin et al. erreichten mit diesen Metallen jedoch nach 12 h Reaktion eine deutlich geringere Umsetzung zu Formiat (2 %) als mit Zink (36 %). Zusatz von ZnO verbesserte auch in der Reaktion mit Eisen die Ausbeute an Formiat nicht. Mittels Infrarotspektroskopie (IR) konnten Jin et al. Zn-O-H und Zn-H-Bindungen an der Oberfläche des Zinksalzes, das sich in der Reaktion von Wasser mit Zink bildet, nachweisen.

Aus diesen Ergebnissen konnten folgende wesentliche Schlüsse gezogen werden:

1) Teilweise wird Wasser an Zink zu molekularem Wasserstoff reduziert, wobei Zinkoxid gebildet wird. Dieses Zinkoxid kann, vermutlich durch Adsorption des gebildeten Wasserstoffs, die Hydrierungsreaktion katalysieren. Dies entspricht der Koordination des Wasserstoffs an Zinkoxid wie in Abbildung 16 (1) dargestellt.
2) Da der Effekt durch Zinkoxid gering ist, es in Anwesenheit des Metalls Zink die Hydrierungsreaktion aber unterstützt, kann von einer direkten Reaktion des Wassers mit Zink ausgegangen werden, bei der sowohl Zn-H- als auch Zn-OH-Bindungen ausgebildet werden, wie sie in Abbildung 16 (2) gezeigt sind.

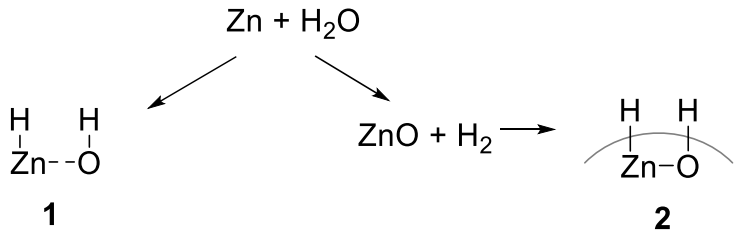


Abbildung 16 – Reaktion von Wasser mit Zink, wie sie von Jin et al.[49] beschrieben wird.

(1) Direkte Reaktion von Wasser mit Zink ohne Wasserstoffentwicklung, (2) in-situ-Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und Ausfällung von Zinkoxid, Wasserstoff wird an der Oberfläche von Zinkoxid adsorbiert.

Zusätzlich zur reduzierenden Wirkung von metallischem Zink ist folglich ein Effekt durch den elektronenziehenden Charakter der dabei gebildeten Zinkionen möglich. So kann Zink zur Aktivierung von ungesättigten Bindungen eingesetzt werden, wie in der Transferhydrierung von Chinolin mit Alkoholen von Abarca et al.[54] untersucht wurde. Dort wurden Zinkionen für die Aktivierung der H-Donor-Alkohole wie 2-Propanol eingesetzt. Die Aktivierung der gebildeten C-O-Doppelbindung durch die vorhandenen, Lewis-sauren Zinkionen führte dort zur Additionsreaktion des Hydrierungsprodukts mit den aus den Alkoholen gebildeten Ketonen.

Der Nachweis einer Wasserstoffbildung an Zink schließt folglich nicht aus, dass die Zinkoberfläche oder Ionen des Zinks als Co-Katalysatoren fungieren. So kann eine H-Zn-O-H-Spezies die reaktive Komponente einer Hydrierungsreaktion sein anstatt gasförmigem molekularem Wasserstoff. Viele Katalysatoren, wie $RuCl_2(PPh_3)_3$, sind allerdings auch in der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff aktiv, was die Unterscheidung der Prozesse erschwert.

4.4 Das Mehrphasensystem

Die Mehrheit der durch Übergangsmetall-Komplexe katalysierten Transferhydrierungen wird in organischem Lösemittel durchgeführt. In Wasser als Lösemittel wurde dieser Reaktionstyp erst seit 1990[55] bekannt. Wasser als Lösemittel wäre billig, umweltfreundlich, nicht brennbar und nicht toxisch und daher industriell wesentlich vorteilhafter als organische Lösemittel.

Sehr oft wird für die Reaktion in Wasser als Lösemittel ein wasserlöslicher Katalysator benutzt, (beispielswiese $RhCl(TPPTS)_3$, TPPTS = Natriumsalz von Tris(m-sulfonatophenyl)-phosphin).[56,57] Der Einsatz heterogener Reaktionssysteme wäre allerdings zu bevorzugen, da hier der Katalysator leichter abgetrennt und regeneriert werden kann, was für einen großtechnischen Einsatz oft unerlässlich ist. Als Übergang zwischen homogener Katalyse in Lösung und heterogener Katalyse mit immobilisiertem Katalysator mit z.B. chemischer Bindung des Komplexes an ein Polymer kann eine Heterogenisierung der flüssigen Phase angesehen werden, in der neben der wässrigen auch eine organische Phase vorliegt.

Ein generelles Problem bei der Transferhydrierung in Wasser ist die meist geringe Löslichkeit des Ketons. Während übliche H-Donoren (wie Formiat) in der wässrigen Phase stabil gelöst vorliegen, bilden lipophile Ketone darin meist organische Tröpfchen aus. Der Katalysator kann dagegen, je nach Liganden, in einer dieser Phasen bevorzugt löslich sein, was zu für die Reaktion ungünstigen Konzentrationsunterschieden führt. Oft wird bei Emulsionen daher der Einsatz von Tensid oder Phasentransferkatalysatoren in Erwägung gezogen, um die Tröpfchengröße zu vereinheitlichen bzw. um die Reaktion über eine verbesserte Diffusion der Reaktanden positiv zu beeinflussen.

4.5 Das untersuchte Zweiphasensystem und der Einsatz von Tensiden in der Transferhydrierung

Im folgenden Abschnitt wird diskutiert, wie Transferhydrierungen in wässrigen Zweiphasensystemen durchgeführt werden können und welche Entwicklungen auf diesem Gebiet zu beachten sind. Insbesondere soll auf die Parallelen zu der hier vorliegenden Arbeit eingegangen werden.

Von Li et al. [56] wird eine Transferhydrierung in Wasser beschrieben, bei der das zu hydrierende Keton in Tensid-Mizellen vorliegt, während der Ruthenium-Katalysator (Abbildung 18, **2g**) mit dem H-Donor Natrium-Formiat in Wasser gelöst ist. Als Tensid wird unter anderem CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) eingesetzt. Das System wurde besonders für die Hydrierung von Acetophenon untersucht, welches als einfachstes aromatisches Keton häufig als Beispielsubstrat gewählt wird. Es konnte ohne Tensid nach 1 h Reaktion bei 40 °C ein Umsatzgrad von 24 % erreicht werden. Mit kationischem CTAB lag dieser jedoch bei 93 % nach ebenfalls 1 h Reaktionszeit.

Auch Untersuchungen von Wang et al.[58] zur Hydrierung von Acetophenon mit wasserlöslichem Komplex, kationischem Tensid und 2-Propanol im Alkalischen führten zu analogen Resultaten. Hier konnte ebenfalls durch Zugabe von Tensid der Umsatzgrad von unter 40 % auf über 80 % deutlich erhöht werden. Als Erklärung für die Verbesserung des Umsatzes durch kationisches Tensid gilt die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze. Im hydrophoben Inneren der Mizellen ist das Keton

angereichert. Nach außen werden die Ketone aber durch die hydrophilen Enden der Tenside gegen Wasser abgeschirmt. Von dieser positiv geladenen Oberfläche der Mizellen wird das anionische Katalysator-Molekül ebenso wie das Formiat elektrostatisch angezogen. Hierdurch vergrößert sich die Konzentration an Katalysator in der Umgebung des Ketons. An der Tropfen-Grenzfläche liegen dann Edukt, Katalysator und H-Donor in hoher Konzentration nebeneinander vor. Das verkürzt die Diffusionswege der Reaktanden bis zu einem Zusammenstoß und damit die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt. Zudem ist eine Ausrichtung des Ketons mit der Carbonylgruppe zur lipophilen Grenzschicht hin zu vermuten, was die Reaktion zusätzlich erleichtern sollte.

Die Transferhydrierung von Acetophenon in wässriger Phase kann folglich durch ein Tensid gefördert werden, wenn ein wasserlöslicher Komplex eingesetzt wird. Häufig lösen sich jedoch gebräuchliche Übergangsmetallkomplexe nicht in Wasser. Sie müssen durch entsprechende Liganden angepasst oder das System in anderer Weise optimiert werden. Wasserlösliche Katalysatoren könnten dazu verwendet werden, die Reaktion in wässriger Lösung durch Homogenisierung zu verbessern. Problem ist dann aber, wie bei lipophilen Katalysatoren in organischer Lösung, die Abtrennung der oft teuren Katalysatoren, was im Hinblick auf industrielle Anwendbarkeit wenig Vorteil verspricht gegenüber den organischen Reaktionssystemen. Für die technische Umsetzung der Transferhydrierung in der Industrie ist der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren nur von Vorteil, wenn dadurch das Produkt direkt durch Phasentrennung abgetrennt und der Katalysator ohne aufwändige Prozesse neu eingesetzt werden kann.

Ein anderer häufiger Ansatz ist es, den Katalysator selbst als hydrophilen Kopf des Tensidmoleküls einzusetzen.[59–62] In diesem Fall liegt der Katalysator im Innern der Mizellen vor. Die tensidartige Struktur des Katalysators stabilisiert die Position des katalytischen Zentrums an der Oberfläche der Mizellen und stellt den Kontakt zum lipophilen Keton ebenso wie zum hydrophilen H-Donor (oft Natriumformiat oder 2-Propanol) sicher. Tensidartige Komplexe haben stark lipophile Liganden, sind jedoch nahe dem katalytischen Zentrum eher hydrophil. Dadurch richten sich die Katalysatoren im Komplex mit dem Reaktionszentrum gegen den Rand der Mizellen aus, wie in Abbildung 17 dargestellt, und können so leicht an

der Grenzfläche reagieren. Dieser Effekt tritt aber nur auf, wenn der Katalysator an das System entsprechend angepasst ist.

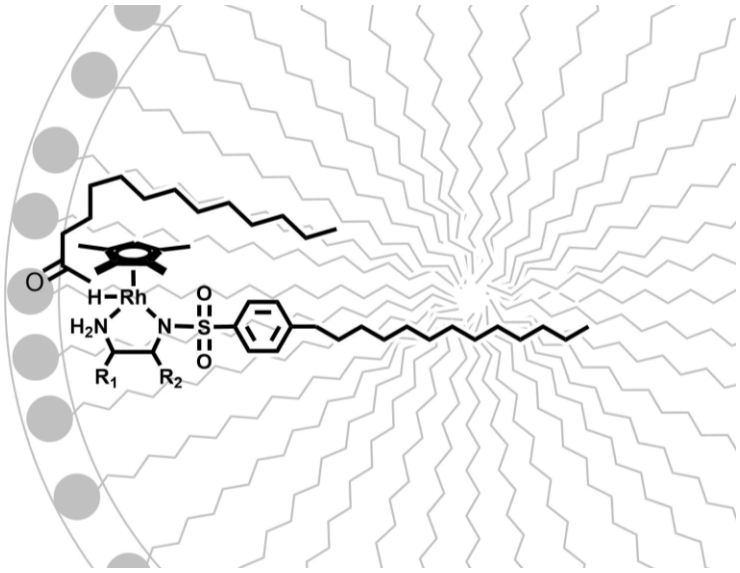


Abbildung 17 – Schema der Ausrichtung von Ketonen und tensidartigen Komplexen in Mizellen in Öl-in-Wasser-Gemischen. Die hydrophile Carbonylgruppe und schwächer lipophiler Komplexteil richten sich gegen die hydrophile Mizellenhülle aus, die lipophilen Ketten in Richtung Mizellenmitte.[60]

Ein Beispiel für einen derartig modifizierten Katalysator zeigt Abbildung 18 (**1a-d** und **2e,f**). In frühen Arbeiten konnten Ahlford et al.[60] dabei zeigen, dass tensidartige Katalysatoren erfolgreich in der Transferhydrierung von Ketonen mit Natriumformiat eingesetzt werden können. Die Reaktion wurde hier bei 28 °C über 17 h in 2,5 ml Wasser durchgeführt. Es wurden 1 mmol Keton mit 5 äq Natriumformiat und 0,5 mol% Katalysator **1a** umgesetzt. Dabei war bei längerkettigen Ketonen (2-Decanon, 2-Dodecanon) eine Umsatzsteigerung durch Zugabe des Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS, 0,1 äq) möglich. Kürzerkettige Ketone reagierten hingegen unter sonst identischen Bedingungen auch ohne Zugabe von Tensid nach 17 h quasi vollständig zum entsprechenden Alkohol. Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Keton Acetophenon besitzt jedoch keine langen lipophilen Alkylketten. Es ist folglich kein großer Einfluss durch dieses Tensid anzunehmen und alle bereits genannten Probleme bezüglich der Abtrennung des Komplexes bleiben auch hier bestehen.

Li et al.[61] führten ähnliche Experimente durch und verglichen hierbei die in Abbildung 18 gezeigten Liganden **a** bis **d**, die sich in Lipophilie und Ionenladung unterscheiden. Als Metallzentrum wurde im Wesentlichen Rhodium (Abbildung 18, 1) eingesetzt. In der Transferhydrierung (40 °C, 24 h) von 0,4 mmol 2-Oktanon in 1 ml Wasser mit 5 äq Natriumformiat und 0,5 mol% Rhodium-Katalysator konnte nur für einen der Liganden, nämlich den amphiphilen Liganden **d**, ein signifikanter Effekt durch Zugabe (10 mol%) von Tensiden auf den Umsatzgrad nachgewiesen werden. Der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$ besitzt keinen amphiphilen oder ionischen Liganden. Er ist folglich nicht an ein Tensid-gefördertes Reaktionssystem angepasst, in dem das katalytische Zentrum über die Polarität eine Position am Rand der Mizellen einnehmen muss (vgl. Abbildung 17).

Mit einem vergleichbaren ionischen Liganden an Ruthenium-Komplexen (Abbildung 18, **2e,f**) wurde von Kalsin et al.[62] die Transferhydrierung von Acetophenon (0,25 mmol in 4 ml Wasser) bei 60 °C mit 5 äq Natriumformiat und 0,1 bis 0,25 mol% Katalysator zu 1-Phenylethanol untersucht. Hierbei wurde die Lipophilie der einzelnen Katalysatoren über die Länge der Alkylkette variiert. Verschiedene Arten von Tensiden wurden eingesetzt: kationische, anionische, nicht-ionische und zwitterionische Tenside. Ein stärker lipophiler Katalysator (**2f**) bewirkt ohne Tensid deutlich höhere Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten als der Katalysator **2e**. Der Reaktionsverlauf über mehrere Stunden zeigt jedoch, dass für **2e** die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt. Kalsin et al.[62] vermuten, dass das gebildete Produkt 1-Phenylethanol hier als Co-Tensid wirkt. Besonders bei Verwendung von anionischem oder zwitterionischem Tensid wurde generell eine deutliche Steigerung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit beobachtet (bis zu 4,5-fach). Verglichen mit dem Einfluss der Tensidzugabe auf die Transferhydrierung anderer Ketone (2-Dodecanon und 1-Phenylbutanon) ist der beschleunigende Effekt auf Acetophenon, das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Keton, gering. Sowohl Kalsin et al.[62] als auch Wang et al.[63] konnten für nicht-tensidartige Ruthenium-Komplexe hingegen keinen positiven Effekt in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Formiat durch anionische Tenside nachweisen.

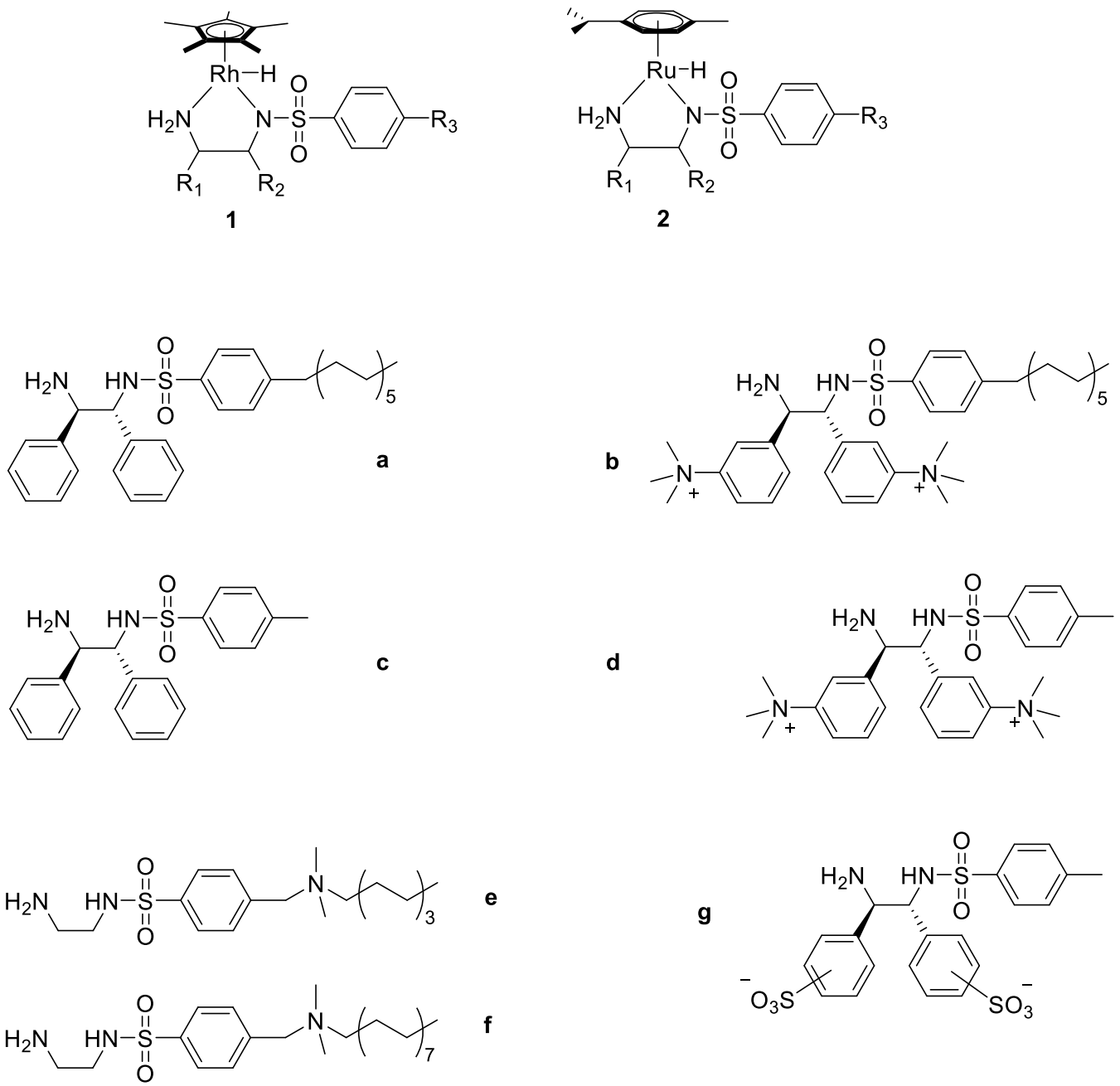


Abbildung 18 – Struktur der in Kapitel 4.3 diskutierten Komplexe. Verwendete Abkürzungen für Komplexnamen, z.B. 2e, sind zusammengesetzt aus Grundgerüst (Strukturen 1 und 2) und der genaueren Struktur des Chelatliganden (a bis g)[56,60,62,64]

Wang et al.[63] wiederum wiesen im Speziellen bei Verwendung kationischer Tenside eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit nach. Geringe Konzentrationen von CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) in der Transferhydrierung von Acetophenon (0,2 mmol)

mit 5 äq Natriumformiat und 1 mol% Ruthenium-Katalysator (in Abbildung 18, 1a) in 0,5 ml Wasser bei 28 °C beschleunigen die Reaktion leicht. Für Konzentrationen oberhalb 5 mol% CTAB nimmt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab bis weit unter den Referenzwert ohne Tensidzusatz.

Insgesamt kann aus der hier diskutierten Literatur das Fazit gezogen werden, dass für nicht-wasserlösliche Übergangsmetallkomplexe in der Transferhydrierung bei Wasser als Lösemittel der Zusatz von Tensiden durchaus von Vorteil sein kann. Besonders trifft das zu für sehr lipophile Ketone mit entsprechend langer Alkylkette. Wird ein Tensid zugesetzt, so erhöhen besonders die ionischen Tenside die Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn der Katalysator selbst an das Reaktionssystem mit Mizellen angepasst ist, so sind seine Wechselwirkungen mit den Tensiden in den Mizellen stark. Bei nicht-tensidartigen Komplexen ist ein Effekt durch Zugabe von Tensiden meist gering, besonders bei Reaktion mit lipophoben Edukten. Auf Zugabe eines Tensids und zusätzliche Erhöhung der Komplexität der Zusammensetzung der Reaktionsmischung wurde auch darum in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Daneben stellen die bereits diskutierten Probleme der Abtrennung der kostspieligen Katalysatoren aus solchen Systemen ein prinzipielles Problem dar. Da die hier durchgeführte Forschung auf die Anwendung in der Industrie abzielt und eine Immobilisierung der Komplexe geplant ist, ist die Untersuchung des Einflusses von Tensiden im aktuellen Forschungsplan nicht sinnvoll. In Wasser stattfindende Transferhydrierungen ohne Tensidzusatz in der Literatur kaum bekannt oder werden lediglich als Vergleichssysteme zur Reaktion mit Tensiden betrachtet.

In der hier vorliegenden Arbeit wird ein System untersucht, in dem ein nicht-wasserlöslicher Katalysator in organischen Tröpfchen vorliegt. Besonders interessant ist diese Konstellation, weil in Analogie zur Reaktion in Dioxan als Lösemittel die Hydrierung mit Wasser als H-Donor angenommen werden kann. Wasser ist an der Oberfläche der organischen Tröpfchen ausreichend vorhanden, elektrostatische Effekte zur Anreicherung des H-Donors an der Oberfläche, wie bei Einsatz von Formiat, sind nicht notwendig.

4.6 Heterogenisierung von Komplex-Katalysatoren

Die heterogene Reaktionsführung katalytischer Reaktionen bietet bei großtechnischer Anwendung einige Vorteile gegenüber der Katalyse in homogenen Reaktionssystemen. Zu

nennen ist hier die einfache Zurückgewinnung des oft teuren Katalysators. Heterogene Katalysatoren liegen als Feststoffe in einem gasförmigen und/oder flüssigen Reaktionsmedium vor. Typische feste Katalysatoren sind Alumosilikate und Metallpartikel. Eine weitere Methode ist die Verankerung von Katalysatoren aus der homogenen Katalyse auf festen Oberflächen (molekulare heterogene Katalyse). Für metallorganische Komplexe ist eine naheliegende Methode die Immobilisierung die Bindung über Koordination funktioneller Gruppen. Diese Gruppen, z.B. Amin- oder Hydroxylgruppen, befinden sich auf der Oberfläche des Feststoffes, z.B. eines Polymers. Die vorliegende Arbeit ist Grundlage für ein größeres Forschungsvorhaben, dessen Ziel u.a. die leitfähige Immobilisierung des Katalysatorkomplexes $RuCl_2(PPh_3)_3$ und ähnlicher Komplexe ist. Diese sollen dann als eigenständige Elektroden oder als Elektrodenbeschichtung in einem elektrochemischen Prozess eingesetzt werden.

Ein leitfähiger Feststoff, der gute Voraussetzungen für den Einsatz in einer solchen Reaktion mit sich bringt ist Graphen. Es besteht aus planaren, konjugierten π-Systemen, die elektrisch leitfähige Schichten bilden.

Für eine Koordination von Edelmetallkatalysatoren an die Oberfläche ist allerdings aus sterischen Gründen die kovalente Bindung funktioneller Gruppen an das Kohlenstoffgitter, und somit eine Störung des konjugierten π-Systems notwendig. So können beispielsweise durch Oxidation funktionelle Gruppen an der Oberfläche eingeführt werden. Bei dieser Oxidation gebildete Hydroxyl-, Carbonyl-, Epoxy- und Carbonsäuregruppen[65] können als reaktive Reaktionspartner in einer Vielzahl von chemischen Reaktionen weiterreagieren und so können weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden. Diese oxidierte Form von Graphen, sogenanntes Graphenoxid (GO), wurde bereits zur Heterogenisierung von Komplexen genutzt. So gelang Nakazawa et al.[66] die Immobilisierung von Eisenkomplexen auf Graphenoxid, Zhao et al.[67] immobilisierten Ruthenium-Komplexe.

Die genaue Struktur von Graphenoxid ist noch immer Gegenstand der Forschung. Dabei entstehen, je nach Syntheseweg, andere funktionelle Gruppen.[65,68] Diese Oxidation des Graphits zu GO erzeugt Defekte im elektrisch leitfähigen π-System, weshalb die Leitfähigkeit von GO stets geringer ist als die von Graphit. Ihr genauer Wert hängt jedoch vom Oxidationsgrad und von der Position und Art der Defekte bzw. funktionellen Gruppen ab.

Wang et al.[69] untersuchten die Unterschiede in der Leitfähigkeit von Graphenoxid bei unterschiedlichem Oxidationsgrad. Hierfür behandelten sie quasi nicht leitfähiges Graphenoxid thermisch. Bei Temperaturen über 180 °C nahm dabei mit weiter steigender Temperatur der Sauerstoff- und Alkylgehalt ab, wobei sich zugleich die Leitfähigkeit stark erhöhte. Das π-System wurde jedoch nicht komplett regeneriert. Wie Inseln lagen kleinere, regenerierte Bereiche in einem Netzwerk mit nicht-delokalisierten Elektronen vor. Diese separierten π-Systeme von geringer Größe bezeichneten Wang et al. als „Graphenite". Der Transport zwischen den Grapheniten geschieht laut den Autoren durch Tunneln der Elektronen. Die Gesamtleitfähigkeit des Graphenoxids stellt also eine Kombination aus den Werten der schlecht leitenden Defektbereiche und der Graphenite dar. Über Simulationen untersuchten Wang et al. auch den Einfluss der Morphologie solcher Graphenite, vorliegend z.B. als Bänder oder Kreise. Da diese Bereiche in GO-Schichten jedoch zufällig und unorientiert auftreten, sind derartige Unterschiede kaum relevant für den makroskopischen Einsatz von GO.

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit von GO ist auch über Dotierung mit Heteroatomen möglich. Lee et al.[70] bauten erfolgreich Stickstoff quaternär ins Kohlenstoffgitter ein. Die Leitfähigkeit dieses dotierten Graphens nahm mit der Stärke der in der Synthese eingesetzten Mikrowellenstrahlung zu. Sie lag generell oberhalb der Leitfähigkeit von nicht-dotiertem Graphenoxid. Welchen Einfluss dieser Dotierungsvorgang auf Funktionalisierung des GO haben kann und welche Auswirkungen er auf Graphenit-Bereiche hat, wurde allerdings nicht untersucht. Die Verbesserung der Leitfähigkeit wurde dem Einbau des Stickstoffs zugeschrieben. Die Kombination aus seiner Leitfähigkeit und die verschiedenen funktionellen Gruppen an der Oberfläche machen Graphenoxid für die Immobilisierungen von Katalysatorkomplexen auch für die Elektrochemie interessant.

In der vorliegenden Arbeit sind besonders die Ergebnisse von Zhao et al.[67] relevant. Sie betreffen die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit auf Graphenoxid immobilisiertem $RuCl_2(PPh_3)_3$ (Ru-f-GO). Da der Komplex nicht direkt an die Oberfläche des Graphenoxids koordinieren konnte, musste eine Aminogruppe auf die Oberfläche aufgebracht werden. Hierfür wurde die Oberfläche des Graphenoxids durch eine Silylierung mittels (3-Aminopropyl)trimethoxysilan funktionalisiert. Über Si-O-Brücken wurden so Alkylketten mit endständigen Aminogruppen eingeführt. An letztere konnte der Ruthenium-

Komplex durch Koordination der Aminogruppen an Ruthenium auf Graphenoxid immobilisiert werden. Zhao et al. setzten den heterogenisierten Komplex in der Hydrierung von C-C-Doppelbindungen und Ketonen mit Wasserstoff ein. Für Reaktion der Ketone wurde 2,5 mmol Edukt in 30 ml einer Lösung von NaOH in 2-Propanol mit Ru-f-GO (0,2 mol% Ruthenium) bei 70 °C mit 10 bar Wasserstoff zur Reaktion gebracht. Für Hydrierung der Olefine wurde mit 5 mmol Edukt in 30 ml Toluol ebenfalls mit Ru-f-GO (0,1 mol% Ruthenium) und 10 bar Wasserstoff bei 70 °C gearbeitet.

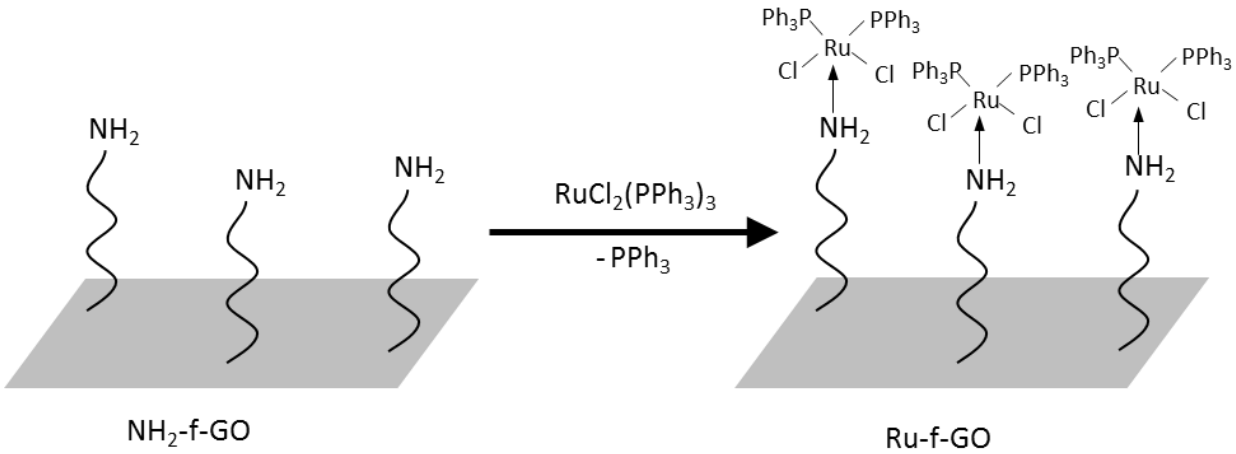


Abbildung 19 – Schematische Darstellung der Koordination von Endständigen Aminogruppen auf Graphenoxid (NH_2-f-GO) an das Rutheniumatom des Komplexes, wie von Zhao et al. [67] postuliert.

Zhao et al. postulieren, dass die Koordination unter Abspaltung eines Triphenylphosphin-Liganden abläuft, wie in Abbildung 19 schematisch gezeigt. Die Struktur dieses Komplexes wäre folglich der von $RuCl_2(PPh_3)_3$, dem in dieser Arbeit eingesetzten Katalysator, noch immer sehr ähnlich. Es ist eine ähnliche Reaktivität wie im gelösten Zustand zu erwarten. Das wiederum macht dieses funktionalisierte Graphenoxid für eine Verwendung in Transferhydrierungsreaktionen mit Wasser interessant. Ist der Komplex nach wie vor reaktiv, könnte in weiterführenden Untersuchungen die Leitfähigkeit des Trägers GO wieder erhöht werden und Ru-f-GO so erfolgreich in elektrochemischen Experimenten zur Transferhydrierung eingesetzt werden.

4.7 Der Katalysatorkomplex und die Bildung von Nanopartikeln

Der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$ (Dichloro-tristriphenylphosphin-ruthenium(II)) ist seit langem als Katalysator in der Transferhydrierung bekannt. Entwickelt wurde er von Stephenson und Wilkinson[71] (als Ruthenium-Variante des Rhodium-haltigen sogenannten "Wilkinson-Katalysators"). Bald wurde er in Transferhydrierungen[72] eingesetzt, aber auch in der sogenannten direkten Hydrierung mit molekularem Wasserstoff. An Luft ist der Katalysator nur im ungelösten Zustand stabil. Die dunklen rotbraunen Kristalle bilden in Dioxan eine rote Lösung. Ist die Atmosphäre über der Lösung sauerstoffhaltig, so kommt es zunächst zur Verfärbung der Lösung ins Grüne, die Lösung dunkelt nach und es entsteht schließlich eine dunkelbraun-schwarze Suspension. Toubiana et al.[73] beschreiben einen ähnlichen Farbverlauf in 2-Propanol, obwohl sie laut Beschreibung des Experiments unter inerten Bedingungen arbeiteten. In 12 ml 2-Propanol wurde Cyclohexanon (5,0 mmol) zum Alkohol reduziert, dabei wurde $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator (0,2 mol%) und NaOH (4,7 mol%) als Additiv eingesetzt. Die Autoren berichten, dass trotz inerter Stickstoffatmosphäre und entgaster Lösemittel eine Verfärbung schon innerhalb 2 min deutlich erkennbar ist. Bei der Verfärbung soll es sich um Ru-(0)-Nanopartikel handeln, die die eigentlich aktive Spezies in der Reaktion darstellen. Toubiana et al.[73] führten die Reaktion bei 70 °C und bei 82 °C durch. Bei 82 °C war bereits nach 10 min deutlich mehr als 50 % des Eduktes umgesetzt, während bei 70 °C keine Reaktion stattfand. Hier ist die Anmerkung der Autoren interessant, dass in verschlossenem Reaktionsgefäß ohne Rückfluss auch bei 82 °C keine Reaktion zu Nanopartikeln stattfand. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Autoren ihre Reaktionen sonst unter nicht ausreichend sauerstofffreier Atmosphäre durchführten. Für die Bildung der Partikel wäre laut Toubiana et al.[73] besonders entscheidend, dass die Reaktionslösung sprudelnd kochen muss. Die von den Autoren beobachtete Zersetzung des Katalysators zu Ru-(0)-Nanopartikeln wurde in Hydrierungen auch für Iridium-Komplexe beschrieben.[74]

Aus diesen Einzelfällen allgemein zu schließen, dass Übergangsmetallkomplexe nicht katalytisch aktiv sind und sich stattdessen zu katalyseaktiven Metallnanopartikeln zersetzen, wie von Toubiana et al.[73] behauptet, ist keine zwingende Folgerung. Vielmehr erscheint es logisch, dass in den ausgefällten Nanopartikeln auch aktive Zentren vorliegen. Aufgrund geringerer Dispersität liegen dabei allerdings die Rutheniumatome in viel geringerer Anzahl

vor als bei analoger Menge an Ruthenium-Zentren mit metallorganischem Komplex. Zudem sprechen der Einfluss von Liganden auf Unterschiede in Reaktionsverlauf und auf Selektivitäten dafür, dass die Komplexe reaktiv sind. An Nanopartikeln wären solche Einflüsse nicht nachvollziehbar. Auch der spektroskopische Nachweis von komplexen Übergangszuständen zeigt, dass die Komplexe zumindest reaktiv sind. In der industriellen Anwendung könnten Nanopartikel zwar durchaus reaktiv sein, ihre Entstehung sollte aber anhand des bereits genannten Farbumschlags der Lösung leicht erkannt werden können.

4.8 Elektrochemische Katalyse

Für elektrochemische Experimente ist generell eine wässrige Lösung besser geeignet als ein organisches nicht-protisches Lösemittel. Grund ist die erhöhte Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen, die durch Autoprotolyse stets über die Leitfähigkeit erhöhende Ionen verfügen.[75]

Horiuti und Polanyi erforschten als eine der Ersten die Reaktion von Wasserstoff in Wasser an Elektroden.[76,77] Sie unterschieden zwei Reaktionstypen:

(A) Bei der **elektrokatalytischen Hydrierung** an der mit Katalysator beschichteten Elektrode adsorbieren Wasserstoff ebenso wie das ungesättigte Substrat an der Oberfläche der Katalysatorschicht der Kathode. Das Substrat wird dort hydriert und desorbiert wieder als Produkt. Der Katalysator muss folglich für Wasserstoff und Substrat zugleich als Bindungspartner zugänglich sein.

(B) In der klassischen **Elektrokatalyse** (ionisch, elektrochemisch) wird adsorbierter molekularer Wasserstoff am Katalysator auf der Anode zum Proton oxidiert. Das Substrat wird durch die so gewonnenen Elektronen an einer zweiten Elektrode reduziert und nimmt Protonen aus der umgebenden Lösung auf. Wasserstoff und Substrat sind damit niemals an derselben Elektrode gebunden und die Reduktion findet ohne direkten Kontakt statt.

Bei Einsatz einer geteilten Halbzelle sind die Fälle A und B einfach zu unterscheiden. Diese Einteilung hat sich aber nicht durchgesetzt. Meist wird auch der Fall (A) als Elektrokatalyse bezeichnet. Wichtiges Kriterium in beiden Mechanismen ist die Notwendigkeit des Katalysators für die Aktivierung des an der jeweiligen Elektrode ablaufenden Prozesses.

Die elektrochemische Hydrierung von Ketonen, besonders auch die Hydrierung von Acetophenon, wird in der Literatur mehrfach diskutiert. So führten Villalba et al.[78] Untersuchungen zur elektrochemischen Hydrierung von Ketonen, darunter auch Acetophenon, mit einer Palladiumkathode durch. Aufgrund der besonders geringen Überspannung des Wasserstoffs an Palladium bildet sich an der Kathode leicht gasförmiger Wasserstoff. Die Autoren führten die Hydrierung von Acetophenon bei etwa 25 °C in einer schwefelsauren (0,5 mol/l) Wasser-Ethanol-Mischungen als Lösemittel durch.

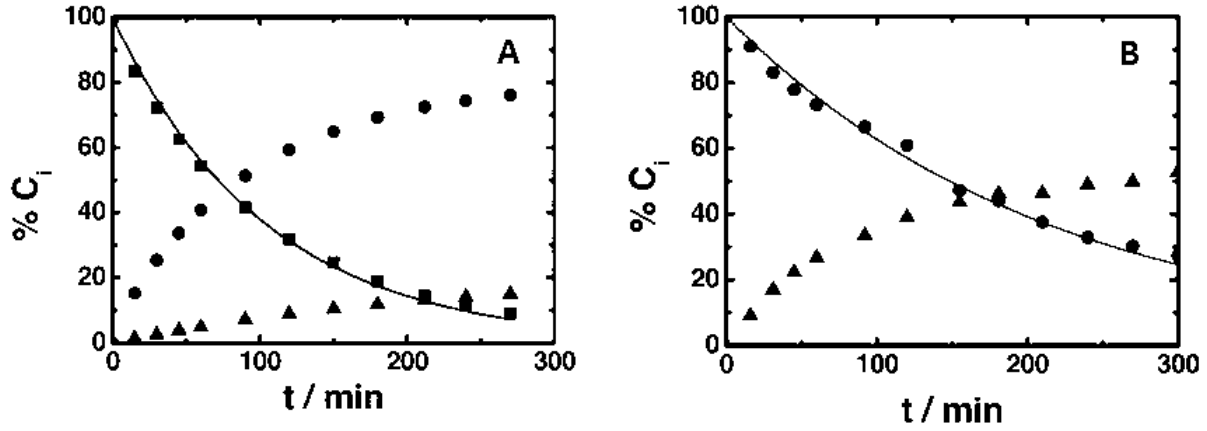


Abbildung 20 – Im Sauren kann Acetophenon (Quadrate) elektrochemisch zu 1-Phenylethanol (Kreise) reduziert werden, als Nebenprodukt wird Ethylbenzol (Dreiecke) erhalten. Ethylbenzol ist dabei Produkt der Weiterreduktion von 1-Phenylethanol.
Geteilte Zelle, Membran Nafion™ 324, Kathode Pd, kathodische Spannung 0,5 V vs. Ag/AgCl (3mol/l KCl), Schwefelsäure (0,5 mol/l) in Ethanol-Wasser-Mischung (Vol% 60:40), Edukt (in A Acetophenon, in B 1-Phenylethanol) 0,06 mol/l, Gesamtvolumen der Reaktion wurde nicht angegeben. Diagramme aus Villalba et al..[78]

Im Versuchsaufbau setzten Villalba et al. Palladium als Kathode ein, an dieser wurde in-situ Wasserstoff gebildet. In der Reaktion wird daher gemäß Horiuti und Polanyi Wasserstoff in einem als elektrokatalytische Hydrierung bezeichneten Mechanismus (A) übertragen. Acetophenon reagiert so zu 1-Phenylethanol. Nach 4 h kann bei etwa 90 % Umsatzgrad eine Ausbeute an 1-Phenylethanol von ca. 75 % erreicht werden. Als Nebenprodukt entsteht durch Weiterreduktion des Alkohols auch in geringer Menge Ethylbenzol (vgl. Abbildung 20,

A). Wurde nur 1-Phenylethanol eingesetzt, so wird auch dieses sehr leicht weiterreduziert (vgl. Abbildung 20, B). Die unerwünschte Spaltung der C-OH-Bindung war auch bei Alkylketonen zu beobachten, wobei die Tendenz zur Abspaltung der OH-Gruppe mit Länge der Alkylkette abnahm.[76]

Viele Untersuchungen zur elektrochemischen Hydrierung wurden in saurer Lösung durchgeführt. Li et al.[79] untersuchten den Einfluss des pH-Wertes auf die elektrokatalytische Hydrierung von Furfural. In einer ungeteilten Zelle mit Ammoniumchlorid als Leitsalz wurden 5 mmol Furfural in 50 ml einer Methanol-Wasser-Mischung (Volumen-Verhältnis 1:4) bei einer Stromdichte von 60 A/m^2 umgesetzt. Sowohl die Anode als auch die Kathode bestanden aus Nickel, an dem in-situ Wasserstoff gebildet wurde, der schließlich die Carbonylgruppe hydrierte. Auch hier handelt es sich folglich nach Horiuti und Polanyi um eine elektrokatalytische Hydrierung. Die Untersuchungen von Li et al.[79] zur Selektivität bei verschiedenen pH-Werten zeigten, dass der Anteil an 2-Methylfuran im Produktgemisch im stark Sauren deutlich höher ist. So ist bei pH 9,5 das Verhältnis der Selektivitäten Furfurylalkohol zu 2-Methylfuran mit 93/7 deutlich höher als bei pH 1,0 (86/14). Die in saurer Lösung durch Protonierung der OH-Gruppe zu erwartende Weiterreaktion von Furfurylalkohol zu 2-Methylfuran ist im Alkalischen wie zu erwarten also deutlich geringer. Zur Vermeidung der Weiterreaktion des Alkohols sollte daher bei einer Transferhydrierung auch bei elektrochemischen Untersuchungen eine stark alkalische Lösung verwendet werden (in der vorliegenden Arbeit: ≥ pH 12).

In der Literatur werden zwar elektrochemische Hydrierungen von Acetophenon diskutiert, es handelt sich jedoch um sogenannte direkte Hydrierungen mit molekularem Wasserstoff als H-Donor. Außerdem handelt es sich oft um einen Mechanismus, den Horiuti und Polanyi nicht als elektrokatalytische Hydrierung bezeichnen würden.

In der vorliegenden Arbeit wird mit einem Transferhydrierungskatalysator gearbeitet, für dessen Regeneration das katalytische Zentrum reduziert werden müsste. Es sind jedoch keine Publikationen zur elektrokatalytischen Hydrierung von Acetophenon in Wasser mit einem Transferhydrierungskatalysator veröffentlicht worden. Wenn Wasser als H-Donor wirkt, so besteht der kathodische Schlüsselschritt bei der hier untersuchten TH an einem Ruthenium-haltigen Katalysator in der elektrochemischen Reduktion des Metallzentrums. Es

besteht aber ausgehend von der erwähnten Literatur auch die Möglichkeit der Bildung von molekularem Wasserstoff an der Kathode. Dieser könnte dann in einer direkten Hydrierung mit dem Substrat reagieren. Welche dieser beiden Vorgänge tatsächlich auftritt, Reduktion des Metallzentrums oder Reaktion zu molekularem Wasserstoff, hängt im Wesentlichen von den Redoxpotentialen ab. Da allerdings für den Rutheniumkatalysator keine Werte für den Wechsel von Ru^{II} auf Ru^{0} vorliegen und verschiedene Lösemittelsysteme für die Transferhydrierung von Interesse sind, ist eine bloße Abschätzung an dieser Stelle nicht möglich und eine Unterscheidung beider Fälle nur über experimentelle Versuche machbar.

5 Motivation und Zielsetzung

Wie im Literaturteil deutlich wird, sind bislang nur wenige Transferhydrierungen mit Wasser als H-Donor publiziert. Die hohe Chemoselektivität des Katalysators der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Plietker des Instituts für Organische Chemie an der Universität Stuttgart macht die nähere Untersuchung eben dieses Systems besonders interessant. Die Vermutung, dass Zink als Opfersubstrat nur der Reduktion des Katalysatorzentrums dient, lässt an andere Reduktionsmittel denken. Besonders interessant wäre hier die Transformation des chemokatalytischen Reaktionssystems in ein elektrokatalytisches Reaktionssystem. Hier fände die Reduktion an der Kathode statt. Ein festes Abfallprodukt, wie bei der Reduktion mit Zink, läge nicht vor, stattdessen könnte der rein kathodisch ablaufende Prozess eventuell mit einer anodischen Reaktion verknüpft werden und so die elektrische Energie effizient genutzt werden.

Erstes Ziel der vorliegenden Arbeit war die reaktionstechnische Untersuchung der Transferhydrierung von Acetophenon mit Wasser, wie sie bei Schabel et al.[36] beschrieben wird. Der Schwerpunkt lag dabei auf Kinetik und Stöchiometrie der Reaktion sowie dem Einfluss des Wasseranteils im Lösemittel. Parallel zu der vorliegenden Arbeit wurden weitere Untersuchungen zur genauen Struktur der Übergangszustände des Ruthenium-Komplexes am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. In Kombination mit den kinetischen Untersuchungen soll der Mechanismus der Reaktion aufgeklärt werden.

Die reaktionstechnischen und mechanistischen Untersuchungen sollten letztlich das zweite Ziel der Arbeit ermöglichen, nämlich den Versuch einer elektrochemischen Durchführung dieser Reaktion. Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Forschungsprojekts mit dem Ziel, die Transferhydrierung mit Wasser als H-Donor in einen elektrochemischen oder photoelektrochemischen Prozess zu überführen, wobei im Anodenraum der Sauerstoff des Wassers zur Elektrooxidation eingesetzt werden soll. Die vorliegende Arbeit soll insgesamt zu einer ersten elektrochemischen Umsetzung im Kathodenraum führen. Sollte die elektrochemische Reaktionsführung möglich sein, ist eine Immobilisierung des Katalysators an der Elektrode geplant. In weiterführenden Arbeiten kann auf dem System aufbauend, z.B. durch Immobilisierung des Katalysators an der Kathodenoberfläche, eine weitere

Optimierung des Systems stattfinden. Die vorliegende Arbeit dient damit der Schwerpunktsetzung zukünftiger Forschung.

6 Experimentalteil

Die in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 2 aufgeführt und wurden, sofern nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Tabelle 2 – Liste verwendeter Chemikalien.

Chemikalien	**Händler, Reinheit/Konzentration**
Acetophenon	Fluka Analytical, ≥99 % (GC)
Aceton	verschiedene Händler, chemisch rein
(3-Aminopropyl)triethoxysilan	Sigma-Aldrich, ≥98 %
Salzsäure	Friedrich Scharr, 37 %ig
Kaliumhydroxid	Sigma-Aldrich, ≥85 %
Kieselgel Davasil Grade 62 Porengröße 15 nm, 60-200 mesh	Sigma-Aldrich, high purity grade
Elektrolytlösung für Referenzelektrode	Fluka Analytical, Kaliumchloridlösung der Konzentration 3 mol l^{-1}, gesättigt mit Silberchlorid
Kaliumsulfat	Honeywell, p.a.
Kaliumiodid	Grüssing, 99,5% p.a.
Kaliumiodat	Merck, p.a.
Dioxan	Sigma-Aldrich, wasserfrei, 99,8 %
Tris(triphenylphosphin)ruthenium(II)	Alfa Aesar 99,5 % (Metal basis)
Tetradecan	Aldrich Chemistry, ≥ 99,0 % (GC)
Phenylethanol	Aldrich Chemistry, 98 %
Zink, Staub < 10 µm	Sigma-Aldrich, ≥ 98 %
Silber (Draht), ∅ 0,1 cm	TICAR, 99,99%
Platin (Draht), ∅ 0,15 mm	Heraeus, 99,99 %
Zinn	Merck, ≥ 99% (ICP-OES, gemessen von Heike Fingerle)
Ethanol	Friedrich Scharr, p.a.

Chemikalien	Händler, Reinheit/Konzentration
Ethylacetat	VWR Chemicals Prolabo, 99,9 %
Cyclohexan	J. T. Baker, ultra resi-analyzed
Petrolether	Friedrich Scharr, Siedepunkt 30-75°C, vor Gebrauch destilliert
Wasser (bidest.)	doppelt destilliert am Institut von Barbara Gehring und Heike Fingerle

Kaliumhydroxid und seine Lösungen wurde wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt und verwendete Kaliumhydroxidlösungen für chemokatalytische Reaktionen unter Stickstoffgegenstrom angesetzt. Für elektrochemische Experimente wurden verwendete Flüssigkeiten im Ultraschallbad entgast. Einen Überblick über die eingesetzten Geräte gibt Tabelle 3.

Tabelle 3 – Liste verwendeter Geräte.

Messungen	Gerät
Potentiostat	Zahner XPOT, Software: PP Inspector 6.4
Gaschromatograph	Agilent, 7890A, mit Autosampler
Ultraschall	Bandelin Sonorex RK 100, 35 kHz
Elektrode Ag/AgCl	Metrohm, 0 bis 80 °C,
ICP-OES (Atomemissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma)	Varian Vista-MPX CCD ICP-OES
Infrarot-Spektrometer	Bruker, Vektor 22
REM (Raster-Elektronenmikroskop)	Hitachi Cam Scan 44, Beschichtung mit Goldfilm: Emitech K550
Anlage zum Destillieren von Wasser	Gesellschaft für Labortechnik, Typ 21o2

6.1 Katalytische Experimente mit Zink als Elektronendonor

Die Einwaage und Durchführung der Experimente orientierte sich an den von Belger[35] und Schabel et al.[36] publizierten Vorschriften. Für die Versuche wurden Schlenk-Rohre verwendet, die vor Beginn der Versuche mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gefüllt wurden, um Kontamination der Chemikalien durch Luftsauerstoff zu verhindern. Kaliumhydroxid-Lösungen wurden unter Stickstoff angesetzt und mit konstantem Wassergehalt gelagert. Schlenk-Kolben wurden mit Septen aus Silikongummi (Duran Group) geschlossen, sodass während der Reaktion stets Proben mit Spritzen entnommen werden konnten.

Angaben zu Fehlerabweichungen können den entsprechenden Tabellen im Anhang entnommen werden. Im Laufe der Diskussion wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht ständig auf diese Übersicht verwiesen. Alle Reaktionen wurden mehrfach ausgeführt, um statistische Fehler zu verringern. Ein Messpunkt in dieser Arbeit entspricht daher in fast allen Fällen mindestens einer dreifachen Reaktionsdurchführung, oft wurden deutlich mehr Einzelmessungen durchgeführt.

Reaktion in Dioxan als Lösemittel (M1):

Ein Teil der Experimente mit dieser Methode wurde von Athanasios Evagelou[80], Susann Hänisch[81], Robert Forschner[82] und Miriam Chiramasso[83] im Rahmen eines Praktikums oder einer Master-/Bachelorarbeit durchgeführt.

Im Stickstoffgegenstrom wurden Zink und $RuCl_2(PPh_3)_3$ Kolben vorgelegt, darauf in angegebener Reihenfolge Dioxan, Acetophenon und wässrige KOH-Lösung (jeweils Abmessung über Volumen) zugegeben. Die Konzentration der KOH-Lösung wurde durch Einwaage bestimmt und entsprechend der eingesetzten Wassermenge so angepasst, dass die Gesamtkonzentration an KOH konstant blieb. Einwaagen entsprachen den Angaben in Tabelle 4, sofern an der entsprechenden Stelle nicht anders vermerkt.

Für die Offline-GC-Analytik wurden Proben aus der Reaktion entnommen (z.B. nach 1 h, 2 h, 4 h und 7 h). Die Entnahme erfolgte mit einer 1-ml-Spritze durch das Septum.

Dabei wurde zunächst ca. 0,04 µL Probenlösung in die Spritze aufgenommen und die Proben anschließend aufgearbeitet (siehe nachfolgend).

Reaktion in Wasser als Lösemittel (M2):

Ein Teil der Experimente mit dieser Methode wurde von Joachim Hildebrand[84], Athanasios Evagelou[80], und Miriam Chiramasso[83] im Rahmen eines Praktikums oder einer Master-/Bachelorarbeit durchgeführt.

Die Durchführung erfolgte analog M1, jedoch wurde anstatt Dioxan hier Wasser (1 ml) als Lösemittel eingesetzt. Eine wässrige Lösung von KOH (72,1 µL) wurde zum Lösemittel zugegeben, wie in Tabelle 4 beschrieben. Hier war aufgrund der schlechten Mischbarkeit der organischen Komponenten (Edukt / Produkt / Katalysator) und der wässrigen Phase keine mehrfache Entnahme mittels Spritze möglich. Die Lösung war teilweise heterogen.

Zu dem Gemisch wurde nach dem Ende der Reaktion Dioxan (1 ml) zugegeben. Dadurch lösen sich Acetophenon, 1-Phenlyethanol und Katalysator auf und die Mischung wurde homogen. Die so gewonnene Lösung wurde wie die Reaktionsmischung in M1 weiter aufgearbeitet (siehe nachfolgend).

Tabelle 4 – Eingesetzte Mengen für 1 ml Dioxan gemäß Vorschrift von Belger und Schabel et al.[35,36] für Acetophenon als Edukt.

	mmol	**äq**	
Acetophenon	0,5	1	58,3 µl
Wasser	4,0	8	72,1 µl
KOH	0,125	0,25	
$RuCl_2(PPh_3)_3$	0,0125	0,025	12,0 mg
Zink	1,0	2	65,4 mg

Reaktion mit beladenem Graphenoxid als Katalysator

Reaktionen mit beladenem Graphenoxid (Ru-f-GO) als Katalysator wurden entsprechend den Methoden M1 bzw. M2 von Athanasios Evagelou im Rahmen einer Masterarbeit[80] durchgeführt, wobei an Stelle von 0,0125 mmol $RuCl_2(PPh_3)_3$ 24,0 mg Ru-f-GO (1,86 w% Ru) eingesetzt wurde. Höhere Einwaagen an Ru-f-GO hätten ausreichendes Rühren der Reaktion behindert und waren daher technisch nicht möglich.

Aufarbeitung der Proben:

Die entnommenen Proben (ca. 0,05 ml) wurden zur Abtrennung des Katalysators mittels einer kurzen Kieselgelsäule [1] gereinigt. Das verwendete Laufmittel bestand aus einer Ethylacetat/Cyclohexan- oder Ethylacetat/Petrolether-Mischung im Verhältnis 3:1. Die Probe wurde mit 5 ml Laufmittel durch Kieselgel gespült, zur Kontrolle wurde im Anschluss mit weiteren 2,5 ml dieselbe Säule noch einmal gespült, um auf Rückstände der Substrate (Edukt/Produkt) in der Säule zu prüfen. Die Analyse der Reaktionslösung erfolgte danach mittels Gaschromatographie.

6.2 Durchführung elektrochemischer Versuche

Für die elektrochemische Reaktionsführung wurde eine geteilte Zelle verwendet, die aus zwei Mehrhalskolben zusammengesetzt war. Im Laufe der Versuche wurden der Versuchsaufbau und die Durchführung geringfügig angepasst, was an der entsprechenden Stelle erwähnt ist. Eine Übersicht zu den eingesetzten Mengen gibt Tabelle 5.

[1] Kieselgel 60, ca. 5 cm^3 trocken gepackt auf Höhe ca. 7 cm.

Tabelle 5 - Eingesetzte Chemikalien für die elektrochemischen Reaktionen.

		mmol	äq	
Kathode:	Acetophenon	8,57		1 ml
	$RuCl_2(PPh_3)_3$	0,016	0,19 mol%	15 mg
	KOH	6,2	0,73	350 mg
	Wasser	30	(Lösemittel)	50 ml
	K_2SO_4	32	(Leitsalz)	5,55 g
Anode:	Wasser	2778	(Lösemittel)	50 ml
	Kaliumiodid	50	5,8	8,3 g

Versuche in gesteckter Zelle, qualitative Experimente (E1)

Experimente mit dieser Anlage wurden von Susann Hänisch[81] und Joachim Hildebrand[84] durchgeführt. Zwei Mehrhals-Glaskolben wurden mit Hilfe von Bola-Verschraubungen und Silikonsepten über ein Polymer-Zwischenstück verbunden. Der Übergang im Kathoden-Kolben wurde, um den Stromkreis zu schließen, mit einer Nafion™-Membran versehen (Dicke 0,15 mm, Durchmesser 5 mm). Als Anodenreaktion wurde Iodid zu Iod oxidiert. Die verwendete Anode bestand aus Platindraht. Als Referenzelektrode im Kathodenbereich wurde je nach Experiment Platindraht oder eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl, mit KCl 3 mol/l) verwendet, Kathode war ein Zinnblech (Oberfläche ca. 2,5 cm^2). Das Reaktionsvolumen bestand aus ca. 50 ml gesättigter wässriger Kaliumsulfatlösung (111g/l) mit gelöstem Kaliumhydroxid (325,4 mg, 5,8 mmol, 0,116 mol/l) im Kathodenraum versetzt mit Acetophenon (1 ml, 8,57 mmol). Als Katalysator wurde $RuCl_2(PPh_3)_3$ (15 mg, 0,016 mmol) suspendiert. Der eingesetzte Rührfisch im Kathodenraum war 2,61 cm lang bei einem Durchmesser von 0,6 cm. Anolyt war etwa 50 ml einer wässrigen Kaliumiodidlösung (Konzentration zwischen 1 und 3 mol/l).

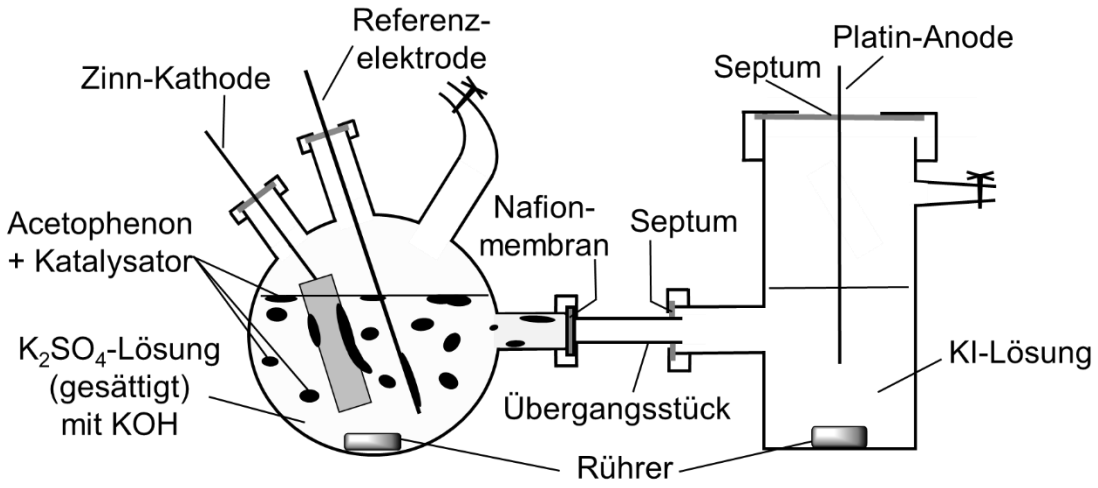


Abbildung 21 - Prinzipskizze des Aufbaus der gesteckten elektrochemischen Doppelzelle

Versuche in geklemmter Zelle, quantitative Experimente (E2)

Für die meisten elektrochemischen Experimente wurde ein Aufbau mit stabiler Verschraubung einer zwischen zwei Silikonsepten festgeklemmten Nafionmembran verwendet (Abbildung 22). Anoden- und Kathoden-Bereich waren dabei durch eine Nafion™-Membran (Nafion™ -117 von DuPont, Dicke ca. 0,15 mm, Durchmesser 12 mm) getrennt. Die Geräte wurden unter Verwendung von Silikon-Dichtungen abgedichtet. Die Anode bestanden aus Platindraht (Eintauchtiefe ca. 7 cm). Als Referenzelektrode wurde je nach Aufbau Platindraht (Durchmesser 0,5 mm, Eintauchtiefe ca. 3,5 cm) oder eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl, mit KCl 3 mol/l) verwendet. Die Kathode bestand aus einer Zinnfolie, die an einen Silberdraht befestigt war. Alle Drähte waren durch Septen (Silikon) geführt, um einen Anschluss außerhalb der Schutzgasatmosphäre zu ermöglichen. Das Reaktionsvolumen auf der Kathodenseite bestand aus ca. 50 ml gesättigter wässriger Kaliumsulfatlösung (111g/l) mit gelöstem Kaliumhydroxid (325,4 mg, 5,8 mmol, 0,116 mol/l) versetzt mit Acetophenon (1 ml, 8,57 mmol). Als Katalysator wurde $RuCl_2(PPh_3)_3$ (15 mg, 0,016 mmol) suspendiert. Anolyt war etwa 50 ml einer wässrigen Kaliumiodidlösung

(Konzentration etwa 1 mol/l). Der eingesetzte Rührfisch im Kathodenraum (Länge 2,61 cm, Durchmesser von 0,6 cm) rührte mit 450 upm.

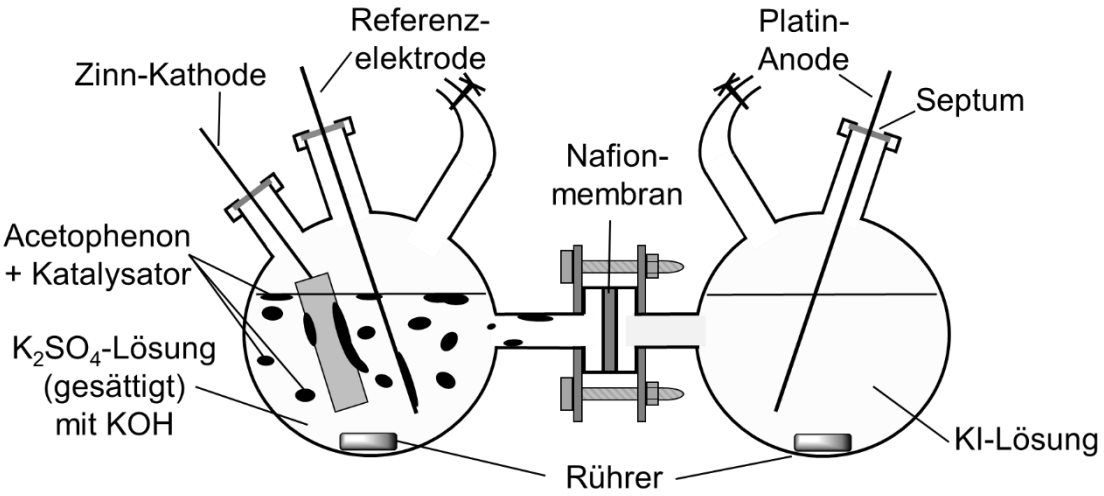


Abbildung 22 – Prinzipskizze des Aufbaus der geklemmten elektrochemischen Doppelzelle

6.3 Heterogenisierung des Katalysators

6.3.1 Immobilisierung auf Graphenoxid

Die Immobilisierung von $RuCl_2(PPh_3)_3$ wurde von Athanasios Evagelou im Rahmen seiner Masterarbeit[80] durchgeführt. Die dreistufige Synthese orientiert sich an Publikationen von Marcano et al. [85] und Zhao et al..[67]

Schritt 1: Synthese von Graphenoxid (GO)

Unter Kühlung mit Eis (0 °C) wurde langsam eine Mischung (132 ml) aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Phosphorsäure (Vol.-Verhältnis 9:1) auf Graphit (1 g, 83 mmol) getropft. Anschließend wurde langsam erhitzt bis auf 50 °C. Nach 12 h Rühren bei 50 °C wurde die entstandene braune Suspension langsam auf eine Mischung aus Eis (ca. 400 cm^3) und Wasserstoffperoxid-Lösung (30% in Wasser, 2 ml) gegeben. Nach Zentrifugieren mit 4000 upm über 30 min wurde die

feste Phase durch Dekantieren abgetrennt und nacheinander mit Wasser (66 ml), Salzsäure (66 ml) und Ethanol (zweimal jeweils 66 ml) gewaschen. Die Abtrennung des Feststoffs erfolgte nach jedem Waschen durch Zentrifugieren (4000 upm, 2 h) und Dekantieren. Zuletzt wurde der Feststoff mit Hilfe von Ultraschall in Diethylether (66 ml) suspendiert und durch Polyethersulfon abfiltriert (Porenweite 0,45 µm). Nach Trocknung unter Vakuum wurden 696 mg Graphenoxid erhalten.

Schritt 2: Funktionalisierung des Graphenoxids (NH_2-f-GO)

Im Ultraschallbad wurde Graphenoxid (200 g) in Ethanol (120 ml) dispergiert (Dauer 30 min). Im Anschluss wurde 3-Aminopropyltriethoxysilan (0,60 ml, 2,56 mmol) zugegeben. Unter Rückflusskühlung wurde die Dispersion für 6 h bei 80 °C gerührt und passiv auf Raumtemperatur abgekühlt. Das feste Produkt wurde abfiltriert, mit Ethanol (40 ml) und demineralisiertem Wasser (dreimal, je 30 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 256 mg des Produktes NH_2-f-GO erhalten.

Schritt 3: Beladung des Graphenoxids mit Ruthenium (Ru-f-GO)

Unter Stickstoff wurde NH_2-f-GO (250 mg) einer Lösung von $RuCl_2(PPh_3)_3$ (125 mg, 0,16 mmol) in Toluol (65 ml) zugegeben. Nach Rühren bei 115 °C mit Rückflusskühlung für 12 h wurde das erhaltene feste Produkt abfiltriert und nacheinander mit Toluol, Dichlormethan, Ethanol (je 30 ml) und demineralisiertem Wasser (dreimal, je 30 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 100 mg Produkt erhalten.

6.3.2 Immobilisierung auf der Elektrodenoberfläche durch Anpressen

Die so vorbereiteten Elektroden wurden von Joachim Hildebrand im Rahmen seiner Bachelorarbeit[84] hergestellt und in der Reaktion eingesetzt. Zur Immobilisierung auf der Elektrodenoberfläche wurden 7,8 mg $RuCl_2(PPh_3)_3$ auf eine Seite des als Kathode eingesetzten Zinn-Blechs gepresst (10 min bei 83,7 MPa). Die so vorbereitete Elektrode

wurde entsprechend Methode E1 eingesetzt, ohne Zusatz von weiterem Katalysator. Die Einwaagen der weiteren Substrate entsprachen dabei den in E1 gegebenen Werten ohne Anpassung an die geänderte Stoffmenge an Katalysator.

6.4 Analytik

6.4.1 Gaschromatographie

Für die quantitative Analyse wurde aufgearbeitete Probenlösung (vgl. Kapitel 6.1) in ein GC-FID injiziert (Agilent, 7890A). Die für die Messungen verwendeten Methoden sind in Tabelle 6 aufgeführt. Sie enthält auch die genauen Eigenschaften der verwendeten polaren DB-WAX Trennsäule. Retentionszeiten detektierter Komponenten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Die Gaschromatographie in Kombination mit einem FID-Detektor (Flammenionisationsdetektor) ist eine gängige Methode, quantitativ Stoffmengen einzelner chemischer Stoffe ohne deren vorherige Isolierung aus einer flüssigen Mischung zu bestimmen. Die Messung erfolgte automatisiert und zügig, was vorteilhaft war für die Vielzahl an Proben komplexer chemischer Mischungen in dieser Arbeit. Entscheidend für die Anwendung der Methode ist generell, dass die Proben bei Injektion in einer homogenen Phase vorliegen, da z.B. das Abdampfen des Lösemittels, die Polarität oder der hohe Siedepunkt der Substanzen zum Ausfällen einzelner Komponenten im Injektionsteil oder in der Trennsäule führen können, müssen alle entsprechenden Komponenten vor der Injektion abgetrennt werden.

Das homogene Vorliegen der Mischung wurde durch Anpassung der Lösemittelzusammensetzung bzw. durch Trennung der Phasen im Vorfeld der Analyse sichergestellt. Um das Ausfällen von eventuell vorhandenen Feststoffen zu verhindern, wurde die homogenen Probenlösung durch eine Kieselgelsäule aufgereinigt. Dies stellte sicher, dass gelöster Katalysator und Kaliumhydroxid aus der Probenlösung durch Adsorption an der Silica-Oberfläche entfernt wurden. Gleichzeitig wurden dadurch eventuell in der Probe vorhandene, ungelöste Zink- und Zinksalzreste mechanisch abfiltriert. Weder Produkt- noch Eduktmengen bzw. -konzentrationen wurden durch die Aufreinigung beeinflusst, wie durch Blindversuche gezeigt werden konnte.

Tabelle 6– Methode zur Messung GC, Detektor FID

Temperatur-Profil	40 °C (5 min) → +10 °C/min → 180 °C (7 min)
Durchflussrate	a) 1,589 ml/min b) 1,589 ml/min
Split-Verhältnis	a) 500:1 b) ohne Split
Injektionsmenge	a) 1 µl b) 0,3 µl
Säulen-Typ	DB-WAX
Länge	30 m
Innendurchmesser	0,250 mm
Filmdicke	0,25 µm
maximaler Temperaturbereich	25-250 °C

Tabelle 7 – Retentionszeiten der detektierten Komponenten

Substrat	Laufmittel	Dioxan	Tetradecan	Acetophenon	1-Phenylethanol
Retentionszeit [min]	1,4 – 3,5	5,8	12,5	15,47	17,24

Die Stoffmengen der Komponenten in der Probe wird meist über einen internen Standard mittels Formel (15) bestimmt, also aus dem Verhältnis der Massen *m* zum Verhältnis der Integrierten GC FID-Flächen *A*. Der Index St steht dabei für den internen Standard, der Index

i für das nachzuweisende Substrat. In der vorliegenden Arbeit wurde Tetradecan als interner Standard eingesetzt.

$$f_i = \frac{m_i \cdot A_{St}}{m_{St} \cdot A_i} \tag{15}$$

Die Methode eignet sich allerdings nicht für die teilweise recht großen injizierten Mengen, da zu schnell der lineare Bereich für den Nachweis von Tetradecan verlassen wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde daher, um eine genaue quantitative Analytik sicherzustellen, in einigen Experimenten die Zugabemethode verwendet.

Aus der Reaktionslösung wurde dafür nach der Reaktion zunächst eine Probe entnommen, aufgearbeitet und ins GC eingespritzt (Im Folgenden gekennzeichnet durch den Index 1). Danach wurde der Reaktionslösung eine definierte Menge des zu detektierenden Edukts Acetophenon per Spritze hinzugefügt und kurz gerührt. Aus der entstandenen homogenen Mischung wurde eine weitere Probe entnommen, aufgearbeitet und per GC analysiert (im Folgenden Index 2). Aus der Differenz der Integral-Verhältnisse in Probe 1 und Probe 2 konnten die vorliegenden Stoffmengen an Acetophenon bzw. 1-Phenylethanol über die Zusammenhänge entsprechend Gleichung (20) bestimmt werden. Die Herleitung dieser Gleichung soll im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden. Dabei stehen die Indizes AP bzw. PE für Acetophenon bzw. 1-Phenylethanol, wie sie in der Probe vorliegen. Der Index R entspricht der zugegebenen Menge Acetophenon (Referenzmenge).

Die Fläche an Acetophenon, die in Probe 2 noch durch nicht abreagiertes Edukt vorliegt ($A_{\mathrm{AP},2}$) ist nicht direkt zugänglich, jedoch ist das Verhältnis der Fläche zu $A_{\mathrm{PE},2}$ bekannt aus Probe 1. Weil die Faktoren f_i für Edukt (Acetophenon) und Produkt (1-Phenylethanol) gleich sind, folgt Gleichung (16) aus Gleichung (15). Im Weiteren wird zur besseren Übersichtlichkeit für den Term die Variable G verwendet.

$$\frac{A_{\mathrm{PE},1} + A_{\mathrm{AP},1}}{A_{\mathrm{PE},1}} = \frac{A_{\mathrm{PE},2} + A_{\mathrm{AP},2}}{A_{\mathrm{PE},2}} = G \tag{16}$$

Aus den durch Probe 2 ermittelten Flächen $A_{\mathrm{PE},2}$ und ($A_{\mathrm{AP},2} + A_{\mathrm{R},2}$) kann durch Division die Fläche an zugegebenem Acetophenon relativ zu $A_{\mathrm{PE},2}$ gemäß Gleichung (17) ermittelt werden.

$$\frac{A_{\mathrm{PE,2}} + A_{\mathrm{AP,2}} + A_{\mathrm{R,2}}}{A_{\mathrm{PE,2}}} - G = \frac{A_{\mathrm{R,2}}}{A_{\mathrm{PE,2}}} \tag{17}$$

Somit besteht der Flächenunterschied zwischen beiden Proben (mit und ohne Zugabe von Acetophenon) aus der in Gleichung (17) angegebenen Differenz auf der linken Seite. Weiter kann G aus Gleichung (16) in Gleichung (17) eingesetzt werden. Gleichung (18) wird dann durch Umformen erhalten.

$$\frac{G \cdot A_{\mathrm{PE,2}}}{A_{\mathrm{R,2}}} = \frac{A_{\mathrm{PE,2}} + A_{\mathrm{AP,2}}}{A_{\mathrm{R,2}}} \tag{18}$$

Die Flächen in Gleichung (18) sind den Massen der detektierten Produkte 1-Phenylethanol und Acetophenon aufgrund des gleichen Responsefaktors proportional. Nun kann nach den Massen hin aufgelöst werden, was zu Gleichung (19) führt.

$$\frac{A_{\mathrm{PE,2}} + A_{\mathrm{AP,2}}}{A_{\mathrm{R,2}}} \cdot m_{\mathrm{R,2}} = m_{\mathrm{PE}} + m_{\mathrm{AP}} \tag{19}$$

Alle durchgeführten Umformungen wurden in Gleichung (20) kombiniert. Für das Flächenverhältnis von Acetophenon zu Phenylethanol trat dabei generell keine Begrenzung des linearen Bereichs auf, wie in Kalibrierreihen gezeigt werden konnte.

$$\frac{G}{\left(\frac{A_{\mathrm{PE,2}} + A_{\mathrm{AP,2}} + A_{\mathrm{R}}}{A_{\mathrm{PE,2}}}\right) - G} \cdot m_{\mathrm{R}} = m_{\mathrm{PE}} + m_{\mathrm{AP}} \tag{20}$$

In den Chromatogrammen traten neben 1-Phenylethanol keine weiteren Produkte auf. Dennoch könnten z.B. in den Reaktionsgefäßen Polymere und höhere Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die nicht durch das verwendete Messprogramm erfasst werden. Die Überprüfung der Stoffmengensumme aus Acetophenon und 1-Phenylethanol wurde stichprobenartig für jede Versuchsreihe durchgeführt und ergab, dass im Rahmen der Messgenauigkeit von 5-10 % meist der Vollumsatz erreicht wurde. Wenn dies nicht der Fall war, wird das an entsprechender Stelle kenntlich gemacht und der Grund hierfür diskutiert.

Wenn in Reaktionen keine Nebenprodukte entstehen, stimmen Umsatzgrad und Ausbeutegrad überein, weswegen das Flächenverhältnis von A_{PE} zu (A_{AP} + A_{PE}) direkt dem Umsatzgrad entsprach.

6.4.2 Iodometrie

In elektrochemischen Versuchen wurde über Iodometrie die Ausbeute an Iod und darüber die Elektronenausbeute bestimmt. Die manuelle Titration erfolgte mit mindestens 5 Tage gealterter Natriumthiosulfatlösung (ca. 0,1 mol/l) mit Reaktion gemäß Gleichung (21). Die genaue Konzentration der Maßlösung erfolgte vor jeder Analyse über Titration einer angesäuerten Kaliumiodatlösung.[86] Dafür wurden in 200 ml Wasser zunächst Kaliumiodat 90 mg, 0,42 mmol), danach 1 g Kaliumiodid gelöst und diese Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Iodat und Iodid synproportionieren gemäß Gleichung (22) zu Iod.

$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^- \tag{21}$$

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O \tag{22}$$

Da bei der iodometrischen Titration höhere Fehler zu erwarten sind als bei der Auswertung der Elektronenbilanz aus dem geflossenen Strom, wurde die anodische Iodbildung nur als vergleichende zusätzliche Analytik quantitativ eingesetzt. Die optisch einfach zu erkennende Reaktion diente vor allem der qualitativen Überprüfung des Stromflusses, um fehlerhafte Experimente durch isolierende Luftblasen zwischen den Halbzellen zu vermeiden.

6.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrische Messungen wurde an einem AXS D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Analytik erfolgte (falls nicht anders angegeben) mit der Software Diffrac^{Plus} EVA der Firma Bruker.

Das Diffraktometer hatte die folgenden Spezifikationen:

Röntgenquelle:	Cu (K_α) (0,1506 nm), 40 kV, 40 mA
Schrittweite:	0,016 °
Dauer/Schritt:	0,5 s/Schritt

Als Winkel wird der Wert für 2 θ angegeben, wobei θ dem Winkel des Röntgenstrahls zur Kristalloberfläche entspricht.

6.4.4 Elementaranalysen

Der Gehalt an Metallen und Phosphor wurde über ICP-OES-Analysen ermittelt. Vorbereitung der Proben, Messung und Auswertung wurden von der Laborantin Heike Fingerle durchgeführt. Die Probe wurden in wässriger Flusssäurelösung (10 %, 3 ml) und einer Mischung aus Königswasser (4 ml) in bidest. Wasser (2 ml) aufgeschlossen. Dieser Aufschluss erfolgte in einer Speedwave Mikrowelle der Firma Berghof, bei 200°C für 30min. Nach Abkühlen wurden die Proben mit 250 ml bidest. Wasser verdünnt.

6.4.5 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Aufnahmen mit dem FT-IR-Spektrometer wurden von W. Wegner und U. Twiehaus-Heynhold am Institut für Organische Chemie als Service-Messungen durchgeführt. Die Spektren wurden mittels ATR-Technik aufgenommen. Als Referenz für Auswertung der Spektren dient, sofern nicht anders angegeben, Hesse et al.[87]

6.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop wurden angefertigt von Moritz Messner, Robin Otterstätter und Sven Lang. Das Gerät Hitachi Cam Scan 44 wurde zur Verfügung gestellt vom Institut für Mineralogie der Universität Stuttgart.

7 Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrierung von Acetophenon mit Zink als Elektronendonor

Die hier beschriebenen Versuche bauen auf Publikationen von Belger[35] und Schabel et al.[36] auf. Es gelang den Autoren nachzuweisen, dass mit Wasser als H-Quelle die Hydrierung von Ketonen gelingen kann. Schabel et al.[36] konnten im Besonderen nachweisen, dass Zink als Reduktionsmittel für die Umsetzung erforderlich ist. Sie bestimmten jedoch nicht die stöchiometrisch notwendige Menge an Zink und führten keine Optimierung der Reaktionsbedingungen im Hinblick auf den Transfer in den industriellen Maßstab durch. Die Reaktionen von aromatischen Ketonen zu den jeweiligen Alkoholen wurden in ihrer Publikation generell bei 80 °C durchgeführt, jeweils über 16 h.

In der vorliegenden Arbeit wird exemplarisch das Keton Acetophenon hydriert. Zunächst wurde unter Bedingungen entsprechend den genannten Publikationen gearbeitet. Ziel war es, zunächst den Einfluss der einzelnen Parameter, wie der Menge der Reagenzien und der Temperatur, zu ermitteln. So sollen potentielle Reaktionslimitierungen aufgezeigt und gegebenenfalls Hinweise auf Reaktionsordnungen und Mechanismus erhalten werden. Die Stöchiometrie hängt dabei wesentlich von der Natur des entstehenden Zinksalzes ab, wie in den Gleichungen (23) und (24) deutlich wird. Genauer wird auf diesen Zusammenhang in Kapitel 7.1.4 eingegangen.

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{H_2O} + \text{Acetophenon} \xrightarrow[\text{80°C, Dioxan}]{\text{Katalysator, Base}} \mathrm{ZnO} + \text{1-Phenylethanol} \tag{23}$$

$$\mathrm{Zn} + 2\,\mathrm{H_2O} + \text{Acetophenon} \xrightarrow[\text{80°C, Dioxan}]{\text{Katalysator, Base}} \mathrm{Zn(OH)_2} + \text{1-Phenylethanol} \tag{24}$$

In den genannten Vorarbeiten[35,36] wurde auch gezeigt, dass in der entsprechenden Transferhydrierung von Alkin zum Alken auch Wasser als Lösemittel eingesetzt werden kann. In Versuchen ohne das Additiv Kupfer-(I)-iodid (siehe hierzu die Reaktionsbedingungen, aufgeführt in Tabelle 1) wurde für die Reaktion in Wasser mit 43 % sogar eine etwas höhere Ausbeute erzielt als in dem organischem Lösemittel Dioxan (38 %).

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Transferhydrierung von Acetophenon daher auch Wasser als Lösemittel ausführlich untersucht. Die Experimente dienten auch hier zunächst

der Festlegung und Optimierung aller relevanten Parameter, insbesondere im Hinblick auf die spätere elektrochemische Umsetzung. Die Wahl von Wasser als Lösemittel könnte wegen der bekanntlich sehr guten Leitfähigkeit wässriger Lösungen hier entscheidende Vorteile bieten. Wegen der schlechten Löslichkeit von Acetophenon in Wasser (5,5 g/l) und der praktisch nicht vorhandenen Löslichkeit des Katalysators in Wasser treten unter diesen Bedingungen stets zwei flüssige Phasen auf. Darum ist als erster Schritt hin zu einer elektrochemischen Reaktionsführung auch die Untersuchung der Reaktion für den Übergang zwischen dem System mit nur einer flüssigen Phase und dem mit zwei flüssigen Phasen interessant. Dies wird über verschiedene Mischungsverhältnisse von Wasser und Dioxan erreicht.

7.1 Die Hydrierung von Acetophenon in Dioxan als Lösemittel

7.1.1 Validierung der Messbedingungen

In den publizierten Transferhydrierungen mit Wasser als H-Donor setzten Belger[35] und Schabel et al.[36] Kaliumhydroxid-Pulver ein, das direkt eingewogen wurde. Die Einwaage von nur 7 mg Kaliumhydroxid an Luft ist allerdings schwer reproduzierbar, weil Kaliumhydroxid stark hygroskopisch ist und der Wassergehalt durch Luftfeuchtigkeit mit der Zeit zunimmt. Zudem sind die Mengen sehr klein, was zu einem hohen Fehler aufgrund ungenauer Einwaage führt. Dies reduziert die Reproduzierbarkeit der Experimente und könnte vor allem bei den hier durchgeführten systematischen Experimenten mit vergleichsweise geringer Parametervariation zu statistischen Fehlern führen, die die Interpretation der Ergebnisse aufgrund der limitierten Probenzahl stören können. Darum wurde in den hier diskutierten Versuchen Kaliumhydroxid in Plätzchenform stets unter Stickstoff gelagert. Unter Stickstoff wurde dieses KOH dann in bidestilliertem Wasser vorgelöst und auch die Lösung in Stickstoffatmosphäre gehalten. Über das Lösungsvolumen konnte so reproduzierbar stets dieselbe KOH-Menge zugeführt werden. Die so geführte Reaktion ergab nach 16 h Reaktionszeit einen Umsatzgrad von 97 % mit einer Messgenauigkeit von ± 5 %. Dies entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem von Schabel et al.[36] und Belger[35]

publizierten Wert von 93 %. Folglich sind die hier erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen in den Referenzpublikationen konsistent.

Für eine zeitaufgelöste Auswertung der Reaktion war die Entnahme mehrerer Proben aus der Reaktionslösung erforderlich. Die Mehrfachentnahme verringerte das Gesamtvolumen um weniger als 0,5 µl pro Entnahme. Pro Experiment wurden maximal 4 Proben entnommen. Damit wurde vor Reaktionsabbruch (letzte Probe) weniger als 15 % des Gesamtvolumens aus der Reaktionslösung entnommen. Die so erhaltenen Werte für Umsatzgrade bei mehrfacher Entnahme entsprechen denen in Experimenten, in denen ohne vorherige Entnahmen nach entsprechender Reaktionszeit eine Probe analysiert wurde.

7.1.2 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge des Elektronendonors Zink in Dioxan als Lösemittel

Zink dient in der Reaktion als Elektronendonor. Die Notwendigkeit der Anwesenheit von Zink für die Reaktion ist bekannt.[36] Die Blindversuche wurden reproduziert, wobei ohne Zusatz von Zink nach 16 h Umsatzgrade unter 5 % erzielt werden konnten, was angesichts des Fehlers dem Blindumsatz entspricht. Zink sollte im Verlauf des Katalysezyklus theoretisch stöchiometrisch verbraucht werden. Auch eine Wechselwirkung der Zinkionen mit der C-O-Bindung von Edukt und Produkt ist denkbar.[54]

Die Bildung von großen Mengen molekularen Wasserstoffs an Zink unter den gegebenen stark basischen Bedingungen ist nicht zu erwarten, da es sich laut der Literatur um eine Transferhydrierung handelt und mittels Knallgasprobe kein Wasserstoffgas über der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte.[35,38] Zink wurde dabei stets in großem Überschuss eingesetzt, Kaliumhydroxid dagegen nur in katalytischen Mengen.[35,36] Andererseits ist der eingesetzte Komplex $RuCl_2(PPh_3)_3$ auch in der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff als Katalysator aktiv.[9,35] Eine in-situ Entstehung von molekularem Wasserstoff in geringer Konzentration ist aufgrund der bekannten Korrosionsreaktion von Zink im stark Basischen prinzipiell nicht ganz auszuschließen. Insbesondere könnte eine geringe Menge an Wasserstoff, die nicht durch eine vergleichsweise unempfindliche Knallgasprobe nachgewiesen werden kann, für die hier untersuchte Hydrierungsreaktion ausreichen.

Für die Reaktion an Zink ist intensives Rühren der Reaktionsmischung von großer Bedeutung. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass bei nicht gerührten Reaktionen (Ergebnisse hier nicht gezeigt) stets sehr geringe Umsätze erhalten wurden. Ob das Rühren neben der Dispergierung des Zinkpulvers und der Auflösung der passivierenden Schicht auf Zink[42] weitere Effekte hat, z.B. besseres Lösen von in-situ gebildetem Wasserstoff und/oder Austreiben dieses Gases aus der Lösung, ist nicht bekannt und wurde als Nebenaspekt der Reaktion nicht weiter untersucht.

Die Stöchiometrie der umgesetzten Menge an Zink wurde bisher für diese Reaktion nicht untersucht. Es wird laut den vorhandenen Publikationen aber nachweislich zu Zn^{2+} oxidiert.[36] Eine Verringerung der eingesetzten Stoffmenge an Zink erlaubt Rückschlüsse auf die Stöchiometrie und ist daher von besonderem Interesse. Es ist dabei theoretisch aus Gründen der Stöchiometrie zu erwarten, dass pro Eduktmolekül ein Zinkatom reduziert wird (je 2 Elektronen).

Abbildung 23 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei Einsatz unterschiedlicher Anfangsstoffmengen an Zink. Bei unterstöchiometrischen Zinkmengen ist bereits nach etwa 2 Stunden Reaktionszeit keine weitere Steigerung des Umsatzes mehr erkennbar. Das Gleiche gilt für den Einsatz von einem Äquivalent (1 äq) Zink. Es wird dabei ein maximaler Umsatzgrad von lediglich 77 % erreicht. Bei stöchiometrischem Verbrauch des Zinks wären hier 100 % Umsatzgrad erreichbar gewesen. Auch für 0,5 äq Zink wäre stöchiometrisch ein höherer Umsatzgrad von 50 % erreichbar gewesen. Lediglich für 0,25 äq Zink wird wie erwartet auch ein Umsatzgrad von 25 % erreicht. Für 0,5 und 1 äq Zink ist etwa ein Viertel des Zink nicht abreagiert oder nicht in der Reaktion zum Produkt 1-Phenylethanol umgesetzt worden. Eine überstöchiometrische Zinkmenge führt dagegen immer zu nahezu 100 % Umsatzgrad.

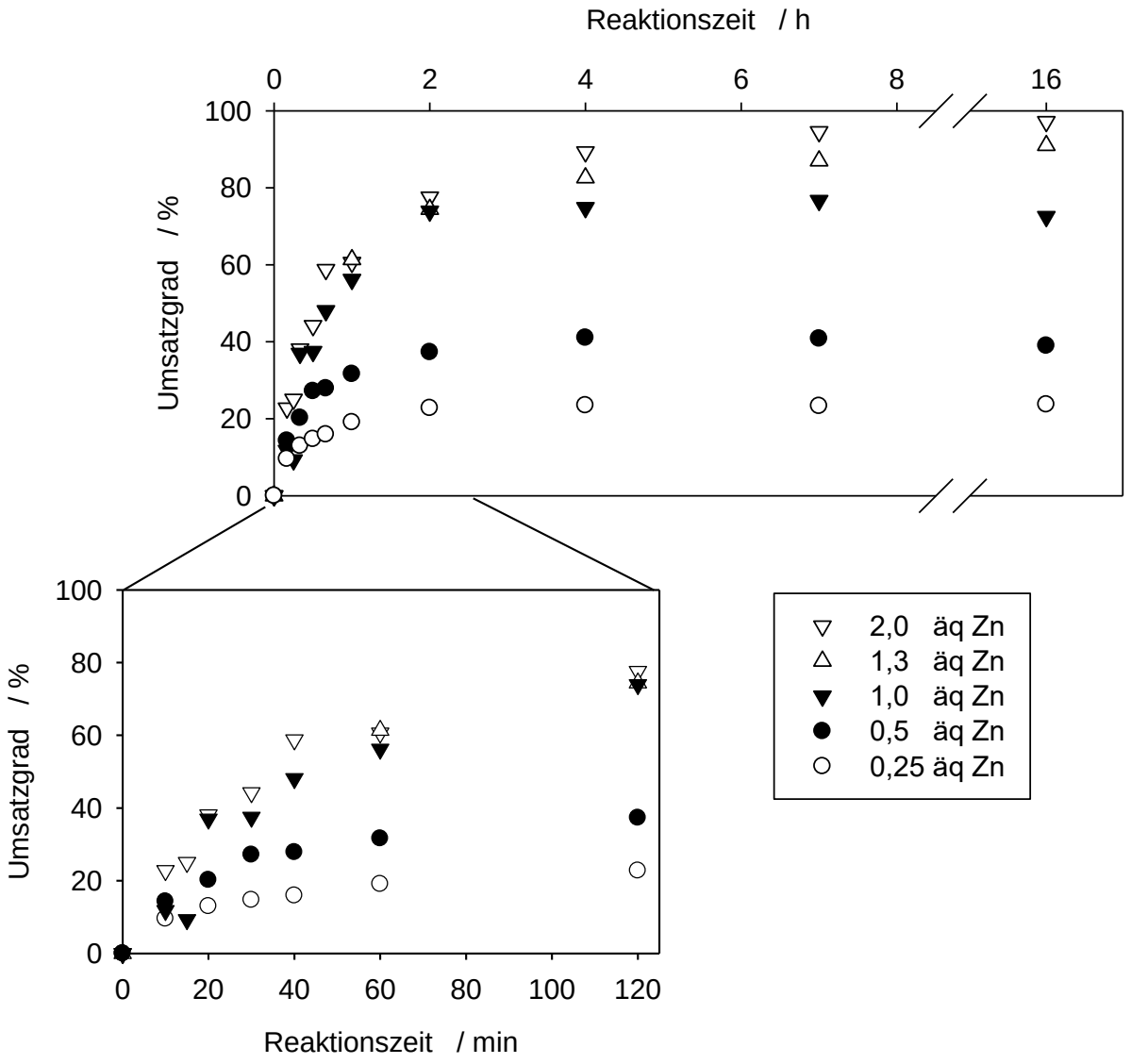


Abbildung 23 - Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Zink, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C).

Bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion in den ersten Stunden fällt auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei überstöchiometrischem Einsatz von Zink nicht nachweisbar von der eingesetzten Zinkmenge abhängt. Wird angenommen, dass Zink nicht in einer Nebenreaktion abreagiert, dass also die Produktmenge der verbrauchten Zinkmenge entspricht, so kann für Zinkmengen bis 1 äq aus dem Umsatzgrad die Reaktionsordnung bezüglich Zink über die Anfangsgeschwindigkeit (10 min) ermittelt werden. Der so

ermittelte Wert liegt bei einer Ordnung von nahezu 0. Eine genauere Bestimmung ist jedoch nicht möglich, da der Umsatzgrad nach 10 min Reaktion erst bei etwa 10% (± 5 %) liegt, die Messungenauigkeit ist daher hier zu hoch. Bei längeren Reaktionszeiten wird jedoch für geringe Zinkmenge bereits ein Abflachen der Reaktionskurve auf Grund von stöchiometrischer Limitierung beobachtet. Dennoch erlaubt die Tendenz die Aussage, dass der an Zink ablaufende Prozess nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Aus diesen Ergebnissen folgt zunächst, dass Zink den Umsatzgrad der Reaktion stöchiometrisch begrenzt. Wegen unvollständiger Umsetzung des Zinks ist dieses jedoch in geringem Überschuss einzusetzen. Erklärungen wären entweder eine Nebenreaktion des Zinks oder eine Passivierung der Zinkoberfläche durch Bildung von Zinkhydroxid und Zinkoxid, das sich auch in hoher KOH-Konzentration nicht vollständig löst.[42]

Als Nebenreaktion ist besonders die mögliche Bildung von molekularem Wasserstoff am Zink denkbar. Eine solche Reaktion würde eine direkte Hydrierung durch den gebildeten molekularen Wasserstoff ermöglichen anstatt oder zusätzlich zur Transferhydrierung. Dies würde auch die Notwendigkeit eines geringen Zinküberschusses erklären, denn ein Teil des gebildeten Wasserstoffs könnte aus der Reaktionslösung in den darüberstehenden Gasraum diffundieren und für die direkte Hydrierung nicht mehr zur Verfügung stehen. Auch stünde das stöchiometrisch oxidierte Zink nicht mehr für eine Reduktion des Katalysatorzentrums gemäß dem Mechanismus der Transferhydrierung zur Verfügung.

Bei einer Passivierung der Zinkoberfläche wäre nicht alles Zink für die Reaktion zugänglich. In diesem Fall müsste im Niederschlag nach der Reaktion allerdings noch Zink nachweisbar sein. Elementares Zink ist aufgrund seiner kristallinen Natur für Analyse über Röntgendiffraktometrie (XRD) zugänglich. Die Zuordnung der einzelnen Reflexe, wie in Abbildung 24 gezeigt, erfolgte durch Vergleich mit Referenzproben aus Zink, Zinkhydroxid und Zinkoxid anhand der in der Diffraktometersoftware verfügbaren Datenbanken. Es konnte im Niederschlag dabei tatsächlich elementares, nicht abreagiertes Zink nachgewiesen werden. Eine gewisse Menge an Zink war offensichtlich passiviert und nahm nicht an der Reaktion teil. Eine Quantifizierung mittels Diffraktometrie ist aufgrund der geringen Menge an Probenmaterial allerdings nicht möglich.

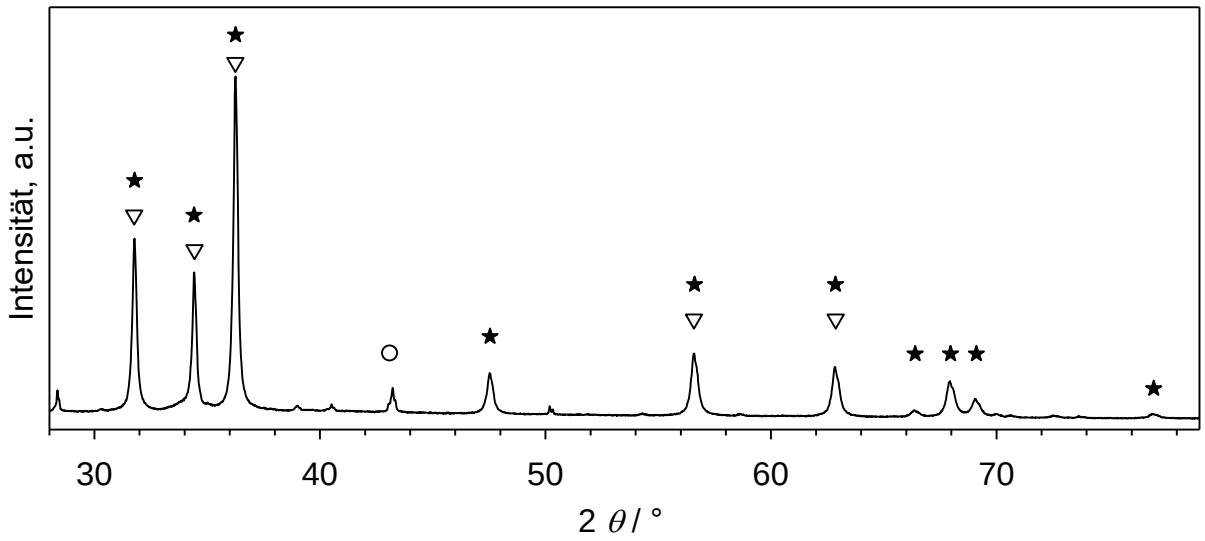


Abbildung 24 – XRD des Niederschlags nach Reaktion mit 1 äq Zink, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon, Zuordnung: ★ZnO, ○ Zn, ▽ $Zn(OH)_2$
(Zn 0,5 mmol, AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C).

Dennoch ist die Bildung von molekularem Wasserstoff an Zink nicht auszuschließen. Eine hohe Überproduktion von Wasserstoff in der Reaktion ist aber auszuschließen, da Zink weitgehend stöchiometrisch umgesetzt wird und ein gewisser Anteil des nicht abreagierten Zinks offensichtlich passiviert wird. Der unerwartet geringe Umsatzgrad bei 1,0 und 0,5 äq Zink ist damit begründet durch Passivierung des Zinks und eventuell zudem durch Bildung von Wasserstoff.

Auch konnte nachgewiesen werden, dass überstöchiometrische Mengen an Zink die Reaktion nicht beschleunigen. Dies wäre zu erwarten, wenn Zinkionen durch Koordination an z.B. Edukt oder Wassermoleküle die Reaktion in einem kinetisch limitierenden Schritt beschleunigen.

Für 0,25 äq Zink wurde ein Umsatzgrad von 25 % erreicht, was gemäß der Stöchiometrie auf quantitative Umsetzung des Zink schließen lässt, im Unterschied zu den höheren gezeigten

Zinkmengen. Auch hier sind jedoch sowohl die Nebenreaktion der Wasserstoffbildung als auch die Zinkpassivierung zu diskutieren.

Für eine Passivierung der Zinkoberfläche ist im Fall dieser unterstöchiometrischen Reaktion besonders auch das Verhältnis des Zinks zu Kaliumhydroxid zu beachten. Dieses entspricht für 0,25 äq Zink 1:1, ein Überschuss an Zink liegt als nicht vor, im Gegensatz zu den anderen gezeigten Reaktionen. Zink kann dadurch besser gelöst und entstehende Zinkionen besser komplexiert werden. Diese fallen dann nicht als Zinkoxid aus und behindern somit nicht die Reaktion an der Zinkoberfläche.

Zur Bildung von molekularem Wasserstoff kann es auch in diesem Fall gekommen sein. Für den Fall, dass eine Transferhydrierung vorliegt, muss die gebildete Menge jedoch so gering sein, dass sie im Rahmen der Messungenauigkeit liegt. Anders im Fall der direkten Hydrierung, hier wird Wasserstoff stöchiometrisch umgesetzt. Aufgrund der geringen Zinkmenge liefe die Wasserstoffbildung hier aber langsamer ab und der molekulare Wasserstoff könnte so direkt in der Reaktion mit Acetophenon umgesetzt werden anstatt in die Gasphase zu diffundieren.

Die von Toubiana et al.[73] genannte Entstehung von katalytisch wirksamen Nanopartikeln konnte nicht beobachtet werden. So konnte im Diffraktogramm des Niederschlags (Abbildung 24) kein elementares Ruthenium nachgewiesen werden. Einschränkend ist zu erwähnen, dass die vereinzelte Bildung von Nanopartikeln aufgrund der geringen Empfindlichkeit der Röntgendiffraktometrie nicht ausgeschlossen werden kann. Dass bei der Durchführung der Reaktion keine Farbänderung eintritt, spricht ebenfalls gegen die Entstehung von Nanopartikeln. Eine Farbänderung wurde nur in den seltenen Fällen beobachtet, in denen die Glasgefäße unzureichend entgast worden waren oder bei Verwendung undichter Septen. In jedem Fall stoppte die Reaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol ab dem Zeitpunkt der Verfärbung. War die Lösung bereits zu Beginn der Reaktion verfärbt, so fand keine Umsetzung statt. Falls also diese Farbwechsel tatsächlich auf die von Toubiana und Sasson gefundenen Nanopartikeln zurückzuführen sind, so sind diese in den hier untersuchten Reaktionsbedingungen nicht katalytisch aktiv.

7.1.3 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangskonzentration an Katalysator und Acetophenon in Dioxan als Lösemittel

Zur Reaktion sind außer dem Lösemittel im Wesentlichen fünf Substanzen erforderlich: Zink, Wasser, KOH-Base, Acetophenon und der Katalysator. Da die Menge an Zink die Kinetik der Reaktion kaum beeinflusst und Wasser mit 8 äq in deutlichem Überschuss vorliegt, wurde nun der Einfluss der Anfangsstoffmenge an Acetophenon und der Katalysatorkonzentration untersucht. Zunächst wurde die eingesetzte Stoffmengenkonzentration an Katalysator variiert. In Blindproben in Abwesenheit von $RuCl_2(PPh_3)_3$ konnte im Rahmen der Messgenauigkeit kein Umsatz festgestellt werden (ca. 1 % Umsatzgrad nach 16 h). Es ist zu erwarten, dass der Katalysator am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt ist, da er an den Schritten der Wasserstoffübertragung, der Edukt-Koordinierung/Aktivierung und der Produktbildung beteiligt ist. Daher sollte das Reaktionssystem auf eine Änderung der Katalysatorkonzentration empfindlich reagieren.

Abbildung 25 zeigt die Umsatzgrad-Verläufe für verschiedene Katalysatorkonzentrationen über 7 Stunden. Ein deutlicher Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Zeit bis zum Erreichen des Vollumsatzes ist wie erwartet zu beobachten. Die TOF (turnover frequency) ändert sich dabei allerdings nicht, für alle vier Katalysatormengen liegt sie bei etwa 22 h^{-1} innerhalb der ersten Stunde.

Eine Auftragung nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeit ergibt die im Anhang in Abbildung 51 gezeigte Gerade mit Steigung 1. Die Kinetik der Reaktion bezüglich des Katalysators ist also 1. Ordnung. Mit zunehmendem Verhältnis der Anfangsstoffmengen von Acetophenon zu Katalysator erhöht sich auch die dem Endumsatz entsprechende Anzahl an Reaktionszyklen pro katalytischem Zentrum. Aus dem erreichten Umsatz lässt sich die TON (turnover number) berechnen, welche für 0,63 mol% Katalysator nach 7 h daher den höchsten Wert von 68 erreicht. Erwartungsgemäß nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nach 7 h mit zunehmender Katalysatormenge ab. Auch das spricht für die bereits bestimmte Reaktionsordnung von 1 bezüglich des Katalysators.

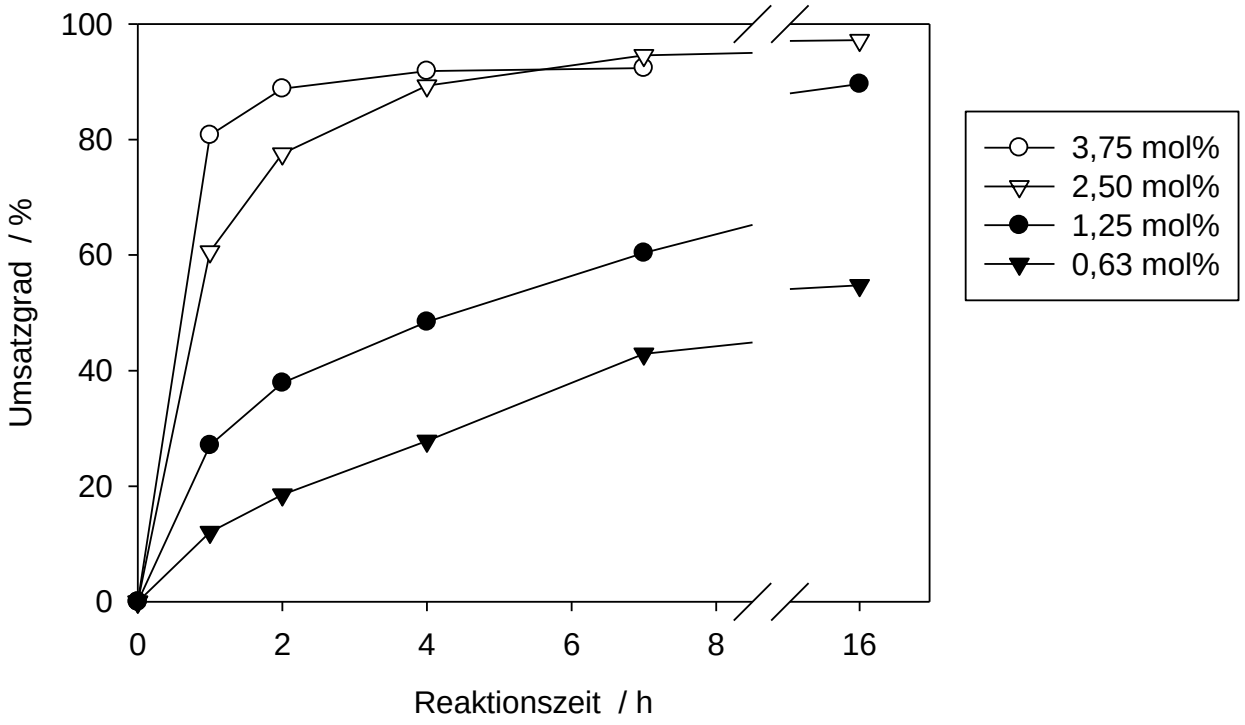


Abbildung 25 - Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Katalysator, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(Zn 1 mmol, AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C).

Unter Annahme der Gültigkeit des von Belger[35] postulierten Mechanismus addiert Acetophenon in einem Teilschritt des Katalysezyklus an den Katalysator, wobei für die Reaktion ein Koordinationsgleichgewicht vermutet werden kann. Im Weiteren findet, wieder in einer Gleichgewichtsreaktion, die Hydridübertragung auf das Edukt Acetophenon statt. Eine Variation der Anfangsstoffmenge von Acetophenon soll in einem nächsten Schritt der Reaktionsaufklärung zeigen, ob die Übertragung des Hydrids auf das Edukt einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder den Umsatz hat. Eine entsprechende Auftragung für verschiedene Konzentrationen an Acetophenon ist in Abbildung 26 gezeigt.

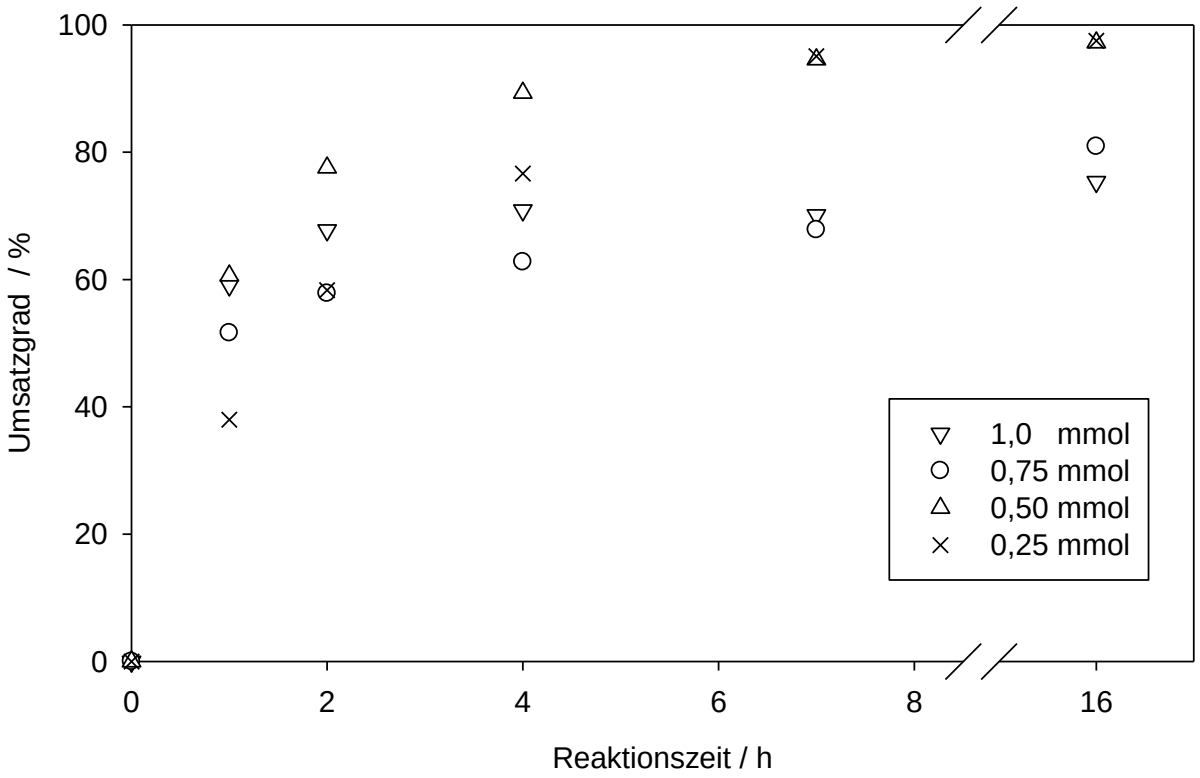


Abbildung 26 - Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Acetophenon, 1 äq = 0,5 mmol.
(Zn 1 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C).

Die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Stunde kann als Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auch hier zur Ermittlung der Ordnung dienen. Mit der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 52 im Anhang) ergibt sich eine Ordnung von mehr als 1 bezüglich Acetophenon. Der Einfluss der Stoffmenge des Edukts auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist damit noch etwas höher als die des Katalysators bzw. der Katalysatorkonzentration. Die Addition des Edukts an den Katalysator mit der Übertragung des Hydrids vom Katalysator auf das Edukt ist somit der kinetisch am stärksten gehemmte Teil der Reaktion. Einer der beiden Vorgänge muss daher den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellen.

Der viel geringere Gesamtumsatz für größere Mengen an Acetophenon ist im Stoffmengenverhältnis von Acetophenon zu Zink nahe 1 begründet. Wie bereits oben

diskutiert wird das Zink nicht vollständig umgesetzt, die Stöchiometrie von Zink stellt damit hier den eigentlich limitierenden Faktor dar.

7.1.4 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge des Hydrierungsreagens Wasser in Dioxan als Lösemittel

Belger[35] und Schabel et al.[36] setzten in der Reaktion stets 8 äq Wasser ein. Unter dem Gesichtspunkt, dass zwei mögliche Reaktionsmechanismen betrachtet werden müssen, nämlich Transferhydrierung mit Wasser als H-Donor und direkte Hydrierung mit in-situ-Wasserstoffbildung, ist die stöchiometrische Untersuchung des Wasserverbrauchs von besonderem Interesse. Wird in der Reaktion von Zink mit Wasser molekularer Wasserstoff gebildet, so ist die Diffusion eines Teils des Wasserstoffgases in den Gasraum oberhalb der Reaktionsmischung wahrscheinlich. Wasser würde dann im Überschuss verbraucht.

Es ist auch möglich, dass für die Zugänglichkeit des Zinks für die Reaktion der stark polare Charakter des Wassers relevant ist, da an der Zinkoberfläche Hydroxid-Komplexe gebildet werden und generell die Zinkoberfläche von einer Oxidschicht bedeckt ist. An dieser polaren Oberfläche adsorbiert Wasser. Dadurch kann es zur Ausbildung von Zn-H oder Zn-OH-Bindungen kommen.

Um einen Einfluss des Wassers zu zeigen, wurde die Stoffmenge an Wasser zwischen 1 äq und 10 äq variiert. Stoffmengen von unterhalb 1 äq Wasser konnten wegen des Erreichens der maximalen Löslichkeit von KOH in Wasser nicht realisiert werden. In Abbildung 27 sind vier Reaktionsverläufe gezeigt. Es wird dabei deutlich, dass sich zwischen 2 äq und 6 äq der Verlauf der Reaktion im Rahmen der Messgenauigkeit nicht verändert. Die für noch höhere Wassermengen (8 und 10 äq) scheinbar höhere Anfangsgeschwindigkeit ist unter Berücksichtigung der großen Messungenauigkeit (Tabelle 17 im Anhang) ebenfalls nicht relevant. Diese weit überstöchiometrischen Mengen sind für die Untersuchung der Reaktionsordnung auch weniger relevant. Die Reaktionskinetik ist folglich unabhängig von der eingesetzten Wassermenge.

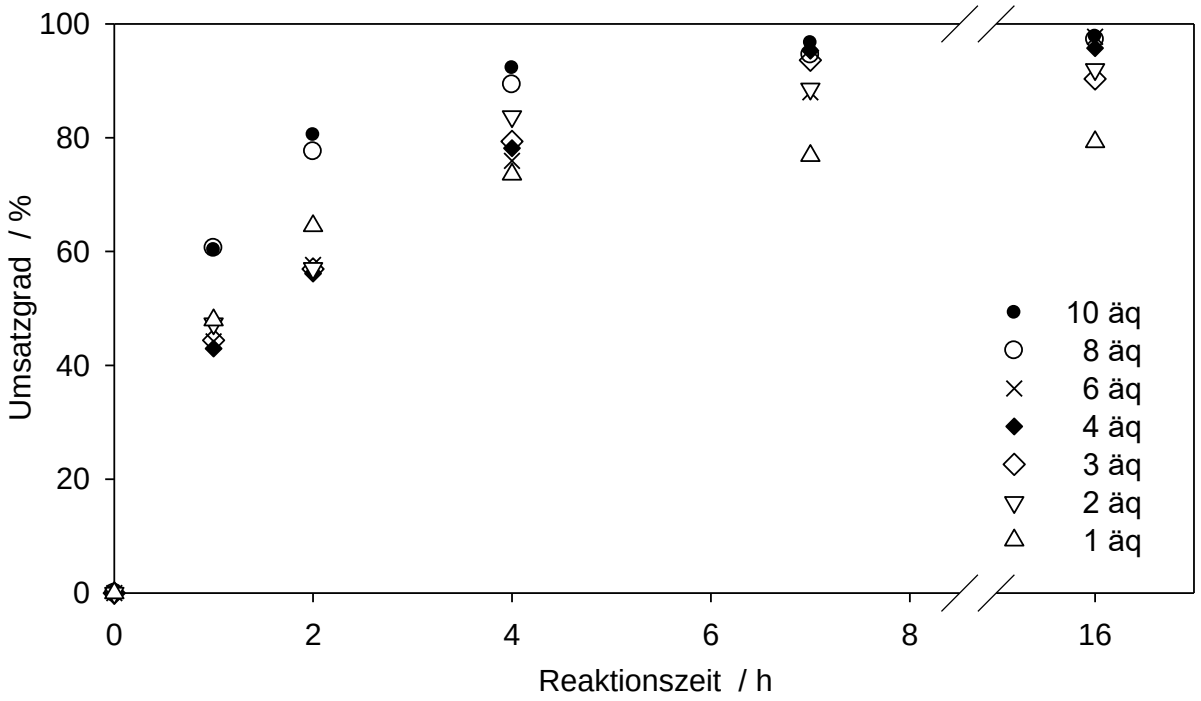
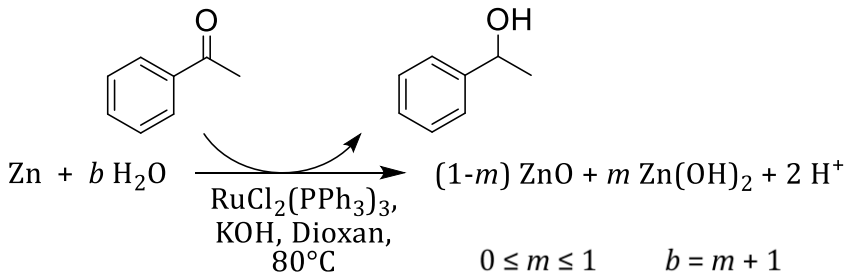


Abbildung 27 – Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Wasser, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(Zn 1 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C).

In einer reinen Transferhydrierungs-Reaktion würde Wasser stöchiometrisch zum gebildeten Produkt reduziert, es wäre also für jedes Produktmolekül die Reduktion eines Wassermoleküls notwendig. Die Stöchiometrie des Wassers in der Reaktion ist dabei unter Berücksichtigung des ausfallenden Zinksalzes zu betrachten. Als feste Produkte des Zinks sind Zinkoxid und Zinkhydroxid zu erwarten. Wie Formel (25) verdeutlicht, kann über die Stöchiometrie von Wasser und Zink auf die Natur des gebildeten Zinksalzes geschlossen werden. Würde lediglich ZnO gebildet, so wäre $m = 0$. In diesem Fall wäre für Vollumsatz stöchiometrisch genau 1 äq Wasser nötig ($m = 0$). Für $Zn(OH)_2$ als einziges Produkt wäre $m = 1$ und die stöchiometrisch notwendigen Äquivalente an Wasser folglich 2. Wegen der Metastabilität von $Zn(OH)_2$ ist generell eine Mischung an Feststoffen zu erwarten. Für 1 äq Wasser wird im Experiment ein Umsatzgrad von ca. 80 % erreicht. Dies zeigt, dass für die

Stöchiometrie des Reaktionszyklus b zwischen 1 und 2 liegen muss. Für den gemessenen Umsatzgrad von 80 % ergibt sich $m = 0{,}4$ (±0,2). Für diesen Umsatzgrad ist die Zusammensetzung folglich angesichts der auf kristalline Phasen hindeutenden Reflexe im Diffraktogramm etwa 60 % ZnO und 40 % $Zn(OH)_2$. Höhere Anteile an ZnO sind aber möglich, wenn Wasser während der Reaktion in den Gasraum oberhalb der Reaktionslösung entweicht. Die Verringerung der Wassermenge durch die Probenentnahme ist sehr gering und kann vernachlässigt werden.



(25)

Das Verhältnis der Konzentration an Base zu der an Wasser im Experiment ist mit 1 äq Wasser sehr hoch. Daher muss bei dieser Stöchiometrie gegenüber anderen Experimenten von einem erhöhten Anteil an gelöstem Zinkhydroxid $Zn(OH)_2$ ausgegangen werden. Dennoch bestätigt die Stöchiometrie von Wasser zwischen 1 und 2 äq, dass zumindest im Fall der Anfangsstoffmenge von 0,5 mmol (1 äq) Wasser nicht reines Zinkhydroxid gebildet werden kann, sondern eine Mischung aus Zinkhydroxid mit Zinkoxid entsteht, wie es per XRD bereits auch im Niederschlag nach der Reaktion mit 1 äq Zink nachgewiesen werden konnte (Abbildung 24). Die Bildung von Wasserstoff am Zink kann nicht ausgeschlossen werden, die weitgehend stöchiometrische Umsetzung des Wassers spricht aber auch hier gegen signifikantes Entweichen molekularen Wasserstoffs in die Gasphase. Möglich bliebe die direkte Reaktion des gebildeten Wasserstoffs in einer direkten Hydrierung, bedingt durch die geringe gebildete Menge, oder eine Reaktion von noch an der Zink-Oberfläche koordiniertem H_2. Für eine Co-Katalyse durch an der Zinkoberfläche befindliche Zn-H- bzw. Zn-OH-Gruppen wäre für größere Wassermengen eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, dies ist aber zumindest für Wassermengen bis 6 äq nicht der Fall und daher auszuschließen.

Auch wurde überprüft, ob Wasser für die Reaktion notwendig ist. In einem Blindversuch ohne Zusatz von Wasser liegt der Umsatzgrad bei 5 % nach 16 h. Da für dieses Experiment Kaliumhydroxid nicht in Wasser vorgelöst werden konnte, wurde es als Pulver in die Reaktionsmischung gegeben. Die Einwaage erfolgte dabei an Luft, was eine geringe Verunreinigung durch Feuchtigkeit aus der Luft zur Folge hat. Dass die Reaktion überhaupt ohne Wasser ablaufen kann, ist auf diese Feuchtigkeit im Kaliumhydroxid zurückzuführen.

7.1.5 Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Dioxan als Lösemittel

Die Abhängigkeit von der Temperatur stellt aus thermodynamischer Sicht einen der Schlüsselversuche dar. Abbildung 28 zeigt den Reaktionsverlauf bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Dabei ist der Verlauf für 50 °C bis 80 °C vergleichbar. Bei 30 °C läuft die Reaktion viel langsamer ab Für die Reaktionen bei 30 °C und 40 °C scheint zudem eine Induktionszeit den Beginn der Reaktion zu verlangsamen. Die Messungenauigkeit (ca. ± 5 %) ist allerdings für eine eindeutige Aussage zu hoch.

Die Betrachtung der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen muss unter Berücksichtigung des Mehrphasensystems erfolgen. Es ist zu beachten, dass Wasser und Dioxan bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1:1 ein tiefsiedendes azeotropes Gemisch bilden, das unterhalb von 88 °C siedet[88]. Auch für das vorliegende Gemisch aus Wasser und Dioxan im Volumen Verhältnis 1:3 liegt der Siedepunkt bei etwa 88 °C. Es ist dabei für die Verhältnisse in Lösung auch nicht zu vernachlässigen, dass über der flüssigen Reaktionsmischung von 1 ml noch etwa 10 ml Gasphasenvolumen zu berücksichtigen sind, in dem durch Verdampfung eine höhere Konzentration von Dioxan zu erwarten ist als in der flüssigen Mischung.

Bei Temperatur über 80 °C wird der Verlauf nicht weiter beschleunigt und die Umsatzgrade für 90 °C entsprechen den Werten für 80 °C. Da die Reaktion aufgrund der Temperatur deutlich über dem Siedepunkt der Reaktionslösung unter autogenem Druck stattfindet, kann der Verlauf nicht direkt mit anderen Temperaturen verglichen werden.

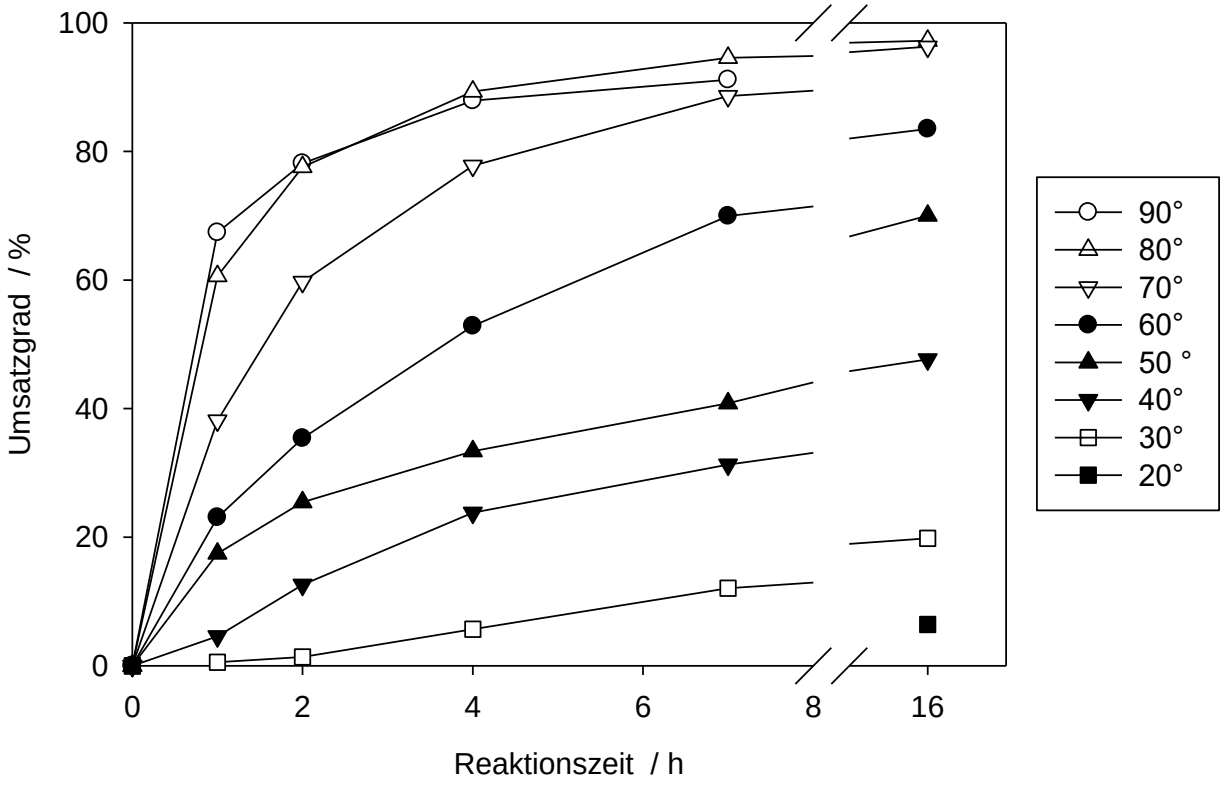


Abbildung 28 - Reaktionsverlauf in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(Zn 1 mmol, AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktion kann gemäß Arrhenius die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt werden. Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten in der ersten Stunde der Reaktionen von 50 bis 80 °C kann die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion bestimmt werden, von in diesem Fall 40 kJ/mol (Graphische Auswertung im Anhang, Abbildung 54). Dieser Wert liegt leicht oberhalb des Bereichs 17 bis 25 kJ/mol, in dem lediglich eine kinetische Limitierung durch Diffusion, z.B. von molekularem Wasserstoff, vorliegt[89,90]. Die typische Aktivierungsenergie bei Limitierung durch eine Transferhydrierung liegt höher, im Bereich 83 bis 104 kJ/mol[8,89]. Die vorliegende Reaktion ist folglich kinetisch sowohl durch Diffusionsprozesse als auch durch langsame chemische Reaktion limitiert.

7.2 Die Hydrierung von Acetophenon in Wasser als Lösemittel

7.2.1 Evaluation des idealen Mischungsverhältnisses von Dioxan und Wasser

Da Wasser in der diskutierten Reaktion als Hydrierungsreagens wirkt ist es naheliegend den Anteil an Wasser im Lösemittel zu erhöhen, um die Reaktion zu beschleunigen. Außerdem wäre im Hinblick auf die angestrebte elektrochemische Durchführung der Reaktion die gegenüber dem organischen Lösemittel hohe Leitfähigkeit wässriger Lösungen von großem Vorteil. Allerdings wird die flüssige Phase des Reaktionsgemisches durch den Lösemittelwechsel inhomogen, denn die eingesetzte Menge an Acetophenon löst sich nicht quantitativ in Wasser. Bei 20 °C lösen sich 5,5 mg an Acetophenon in 1 ml Wasser. In den hier untersuchten Experimenten werden in der Regel (vgl. Tabelle 4) 60 mg an Acetophenon eingesetzt. Auch das Produkt 1-Phenylethanol hat eine Löslichkeit von nur 20 mg/ml in Wasser[91].

Da für Transferhydrierungen zur Vermeidung von Phasentransfer-Diffusion meist ein homogenes Reaktionssystem angestrebt wird, sollte zunächst der Reaktionsverlauf in homogener organischer Lösung mit dem in wässrig/organischer heterogener Reaktionslösung verglichen werden. Die verschiedenen wässrig/organischen Reaktionslösungen wurden durch Variation der Lösemittelzusammensetzung erreicht. Die untersuchten Mischungsverhältnisse können Abbildung 29 entnommen werden. Zur Wassermenge sind jeweils noch 72,1 µl zu addieren (außer für Verhältnis 1/0,072), die der zugegebenen Menge der KOH-Lösung entsprechen. Das System Wasser/Dioxan ist mikroskopisch nicht homogen, obwohl die beiden Flüssigkeiten makroskopisch als unbegrenzt mischbar gelten. Vielmehr handelt es sich um ein mikroheterogenes Lösemittelgemisch mit kleinen wasserreicheren und wasserärmeren Zonen[92]. Diese Heterogenität ist mit bloßem Auge nicht sichtbar. Da der Katalysator in der Wasser-Dioxan-Mischung scheinbar gleichmäßig verteilt ist und um den Unterschied zur Mehrphasigkeit der Lösemittel/Acetophenon-Mischung hervorzuheben, werden makroskopisch homogene Mischungen von Dioxan und Wasser im Folgenden als homogen bezeichnet.

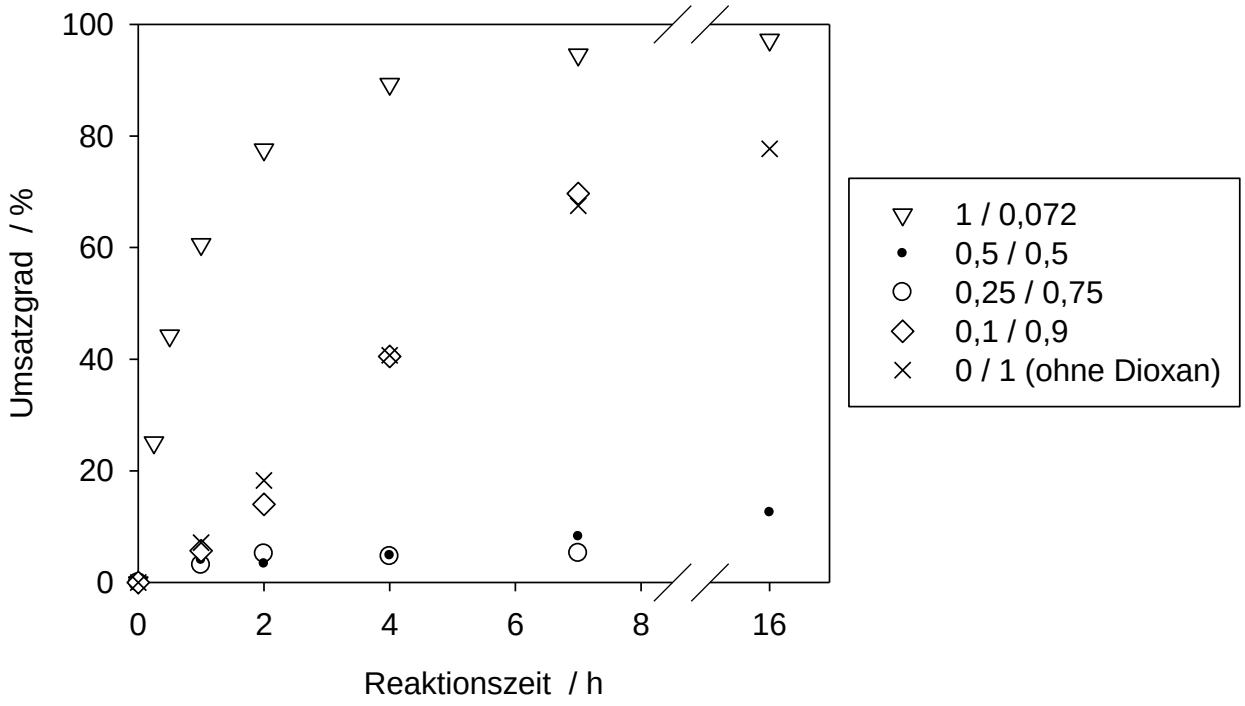


Abbildung 29 – Reaktionsverlauf in mehreren Dioxan/Wasser-Mischungen als Lösemittel. Die Angaben sind jeweils in ml Lösemittel, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, 80 °C).

Auffallend ist, dass bei sehr geringem Dioxan-Anteil und auch bei geringem Wasseranteil die Reaktion zügig und mit hohen Umsätzen verläuft, trotzdem der Kurvenverlauf sich für beide Mischungsextreme stark unterscheidet (siehe Abbildung 29). Bei annähernd äquivalenten Mischungen von Dioxan und Wasser läuft die Reaktion sehr langsam ab. So zeigt Abbildung 30 den Verlauf der Reaktion mit 50 Vol% Wasseranteil, der erst nach mehreren Tagen hohe Umsätze aufzeigt.

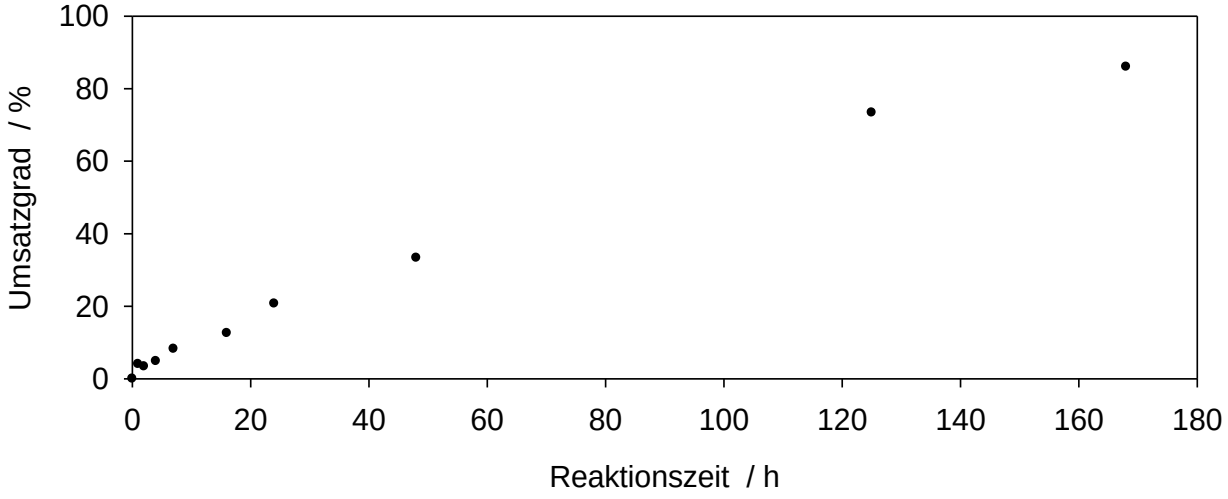


Abbildung 30 - Reaktionsverlauf im Langzeit-Experiment im Dioxan/Wasser-Verhältnis 0,5 ml / 0,5 ml, zuzüglich 72,1µl Wasser der KOH-Lösung, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 0,572 ml, Dioxan 0,5 ml, 80 °C).

Tabelle 8 und Abbildung 31 zeigen die vorliegenden Phasensysteme der flüssigen Komponenten. Für Mischungsverhältnisse Dioxan/Wasser von 1:0,072 bis 1:3 löst sich Acetophenon bei Reaktionstemperatur (80 °C). Ein Vergleich von Reaktionsverlauf und Heterogenität der flüssigen Phase macht deutlich, dass ein Wechsel im Reaktionsverlauf mit der Ausbildung eines flüssigen Zweiphasensystems zusammenfällt. Wenn der Dioxananteil hoch ist (Dioxan/Wasser 1:0,072), läuft die Reaktion exponentiell ab. Obwohl Reaktionsmischungen mit einem Wasseranteil von 50 bis 75 Vol% unter Reaktionsbedingungen ebenfalls homogen sind, ist hier nur eine sehr langsame Reaktion zu beobachten, der Reaktionsverlauf ist annähernd linear. Ab 90 Vol% Wasser ist Acetophenon nicht mehr im Lösemittelgemisch lösbar, es bilden sich Tröpfchen. Gleichzeitig ist eine stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, wobei der Verlauf bis 7 h einen linearen Anstieg des Umsatzgrades zeigt.

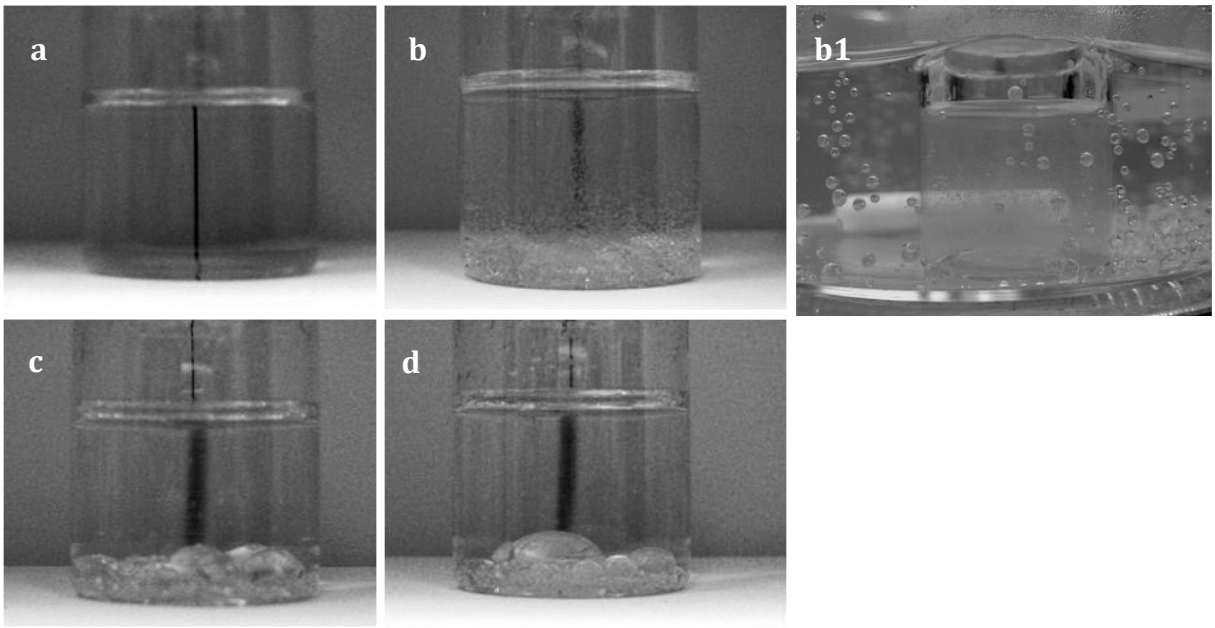


Abbildung 31 – Verschiedene Mischungsverhältnisse der Lösemittel Dioxan/Wasser mit Acetophenon und KOH-Lösung gemäß Reaktionsbedingungen. Jeweils von links nach rechts: oben 1:1 bei RT (a), 1:3 bei RT (b), 1:3 bei 80 °C (b1, unter Reaktionsbedingungen). Unten die Mischungen 1:9 (c) und 0:1 (d), hier bei RT.

Tabelle 8 – Löslichkeit von Acetophenon, soweit mit bloßem Auge erkennbar bei Reaktionstemperatur (80 °C)

Dioxan / Wasser (ml/ml)	**Acetophenon…**
1 / 0,072	löst sich
0,5 / 0,5	löst sich
0,25 / 0,75	löst sich
0,1 / 0,9	bildet Tropfen
0 / 1	bildet Tropfen

Bilden sich Acetophenontröpfchen in der Reaktionsmischung, so löst sich der Katalysator bevorzugt in diesen, da er in Wasser selbst nicht löslich ist (vgl. Abbildung 32). Daher ist für heterogene Reaktionsmischungen (Dioxan/Wasser 0,1:0,9 und 0:1) die Stoßwahrscheinlichkeit des Katalysators mit Zink schlecht.

Für die Diskussion des Reaktionsmechanismus für die Reaktion in Wasser ergeben sich dadurch folgende Ansätze:

- Eine Transferhydrierung mit Regeneration des Metallzentrums des Komplexes an der Zinkoberfläche würde in diesem Fall signifikant gehindert und zu einer Verlangsamung der Reaktion führen. Die Regeneration des Katalysators, und damit die Umsetzung von Acetophenon, sollte immer ablaufen, wenn die Grenzfläche der Tröpfchen mit dem Reduktionsmittel in Kontakt kommt, wie es Abbildung 32 verdeutlicht. Der Katalysator würde im vorliegenden System also regeneriert, wenn Zink an die Tröpfchen anlagert.

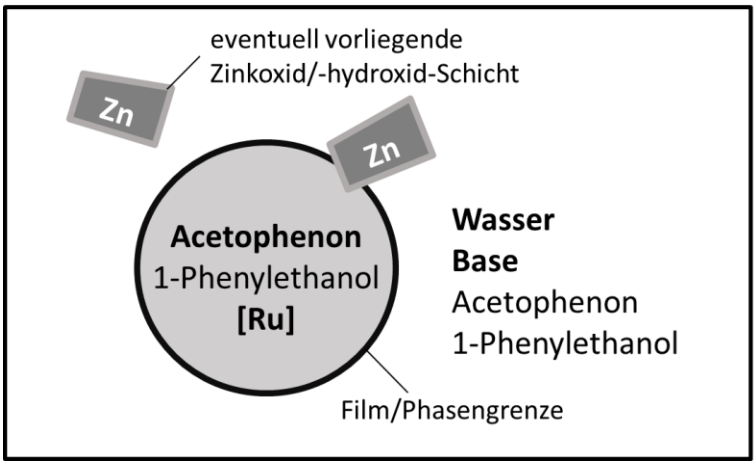


Abbildung 32 – Schematische Darstellung der Verteilung der Reaktionspartner bei Tropfenbildung zur Erklärung der besonderen kinetischen Bedingungen bei der Reaktion in Wasser als Lösemittel.

- Wird dagegen an Zink Wasserstoffgas gebildet, welches durch die Phasengrenze in die Tröpfchen zum Katalysator diffundiert, so ist eine kinetische Abhängigkeit der Reaktion vom Diffusionsprozess des Wasserstoffs zu erwarten. Wasserstoff diffundiert

dabei durch die wässrige Lösung zum Tröpfchen und durch den Phasengrenzfilm ins Innere des Tröpfchens, wo er abreagiert. Die Konzentration des Katalysators in den Acetophenontröpfchen ist sehr hoch, Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion des Edukts oder des Wasserstoffs innerhalb der Tröpfchen zum Katalysator ist folglich nicht anzunehmen. Wegen starkem Rühren der Reaktionsmischung kann die Diffusion von Wasserstoff durch Wasser vernachlässigt werden. Relevant ist jedoch die Diffusion durch den Phasengrenzfilm ins Innere der Tröpfchen, die sogenannte Filmdiffusion. Ein Schema der Diffusion ist in Abbildung 33 gezeigt.

Wegen der hohen lokalen Konzentrationen an Edukt und Katalysator in den Tröpfchen ist eine sehr schnelle Abreaktion des Wasserstoffs im Innern der Tröpfchen anzunehmen. Die Wasserstoffbildung an der Zinkoberfläche könnte jedoch neben der Filmdiffusion ebenfalls ein langsamer Reaktionsschritt sein.

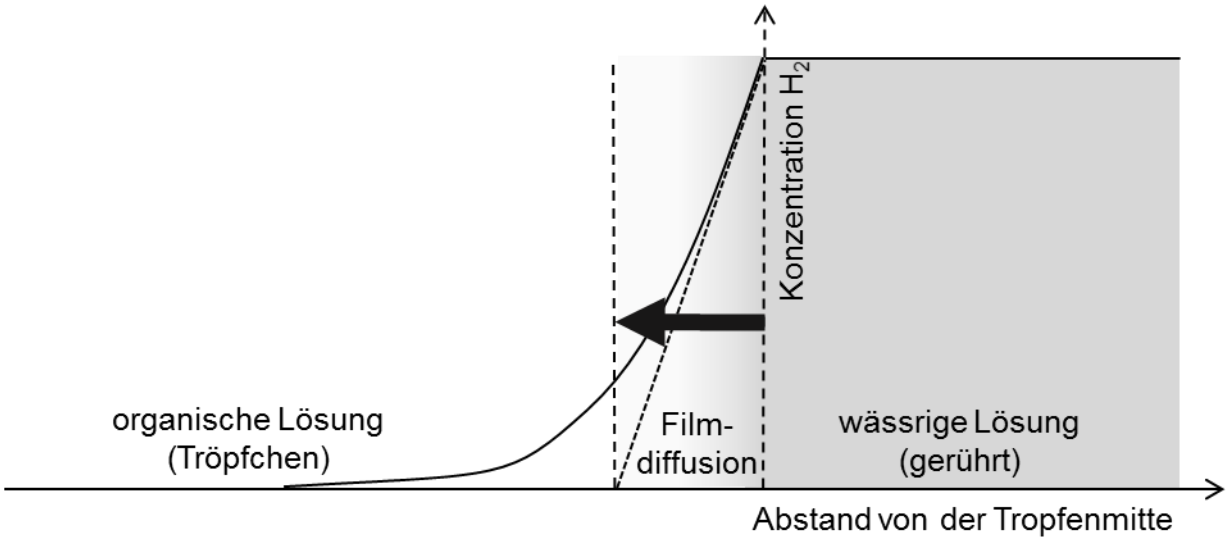


Abbildung 33 – Schematische Darstellung der Filmdiffusion von Wasserstoff aus der wässrigen Reaktionslösung ins Innere der Acetophenontropfen mit Berücksichtigung der Abreaktion in der organischen Phase. Den Extremfall einer sehr schnellen Abreaktion zeigt die diagonale Gerade.

Auch aus dem Vergleich der verschiedenen Lösemittelmischungen können Schlüsse gezogen werden. Dabei werden besonders die drei Phasensysteme homogen in Dioxan, homogen in einer Mischung aus Dioxan/Wasser (wasserreich homogen, Dioxan/Wasser 0,25:0,75 und 0,5:0,5) und heterogen in Wasser bzw. in 90 Vol% Wasser. Dabei bezieht sich homogen bzw. heterogen auf die flüssigen Phasen. Relevant für die Diskussion der Reaktion in homogen wasserreicher Mischung ist deren Mikroheterogenität. In dieser mikroheterogenen Mischung kann die Diffusion von Molekülen mit stark unterschiedlicher Löslichkeit in den beiden Lösemittelteilen Wasser und Dioxan gehindert sein.

Ist die Lösung wasserreich homogen, so ist ein Kontakt des Zinks zum Katalysator viel eher gegeben als in heterogener Mischung. Dennoch läuft die Reaktion hier extrem langsam ab. Auch hier sind mehrere Erklärungsansätze möglich:

- Für den in Wasser unlöslichen Katalysator sind wasserreiche Bereiche schlechter zugänglich, er löst sich besser in den umgebenden wasserärmeren Bereichen. Ein Zusammenstoß und damit eine Reaktion des Katalysators mit dem Edukt oder anderen Reaktionspartnern in einem großen Teil der Reaktionslösung ist folglich seltener, die Reaktion damit generell verlangsamt.
- Nimmt man für den Mechanismus eine direkte Hydrierung an, so ist auch die Diffusion von Wasserstoff zu beachten. Hierbei löst sich Wasserstoff in wasserreichen Bereichen schwerer als in wasserarmen (siehe Abbildung 50 im Anhang).
- Eine weitere mögliche Erklärung für die durch Wasser verlangsamte Reaktion liefert die Literatur. Durch größere Mengen an Wasser könnten aktive Zentren am Katalysator blockiert werden.[76]

Der der Umsatzgradverlauf entspricht sowohl für homogen wasserreiche Mischung verglichen als auch für die Reaktion in Dioxan eher einer exponentiellen Kurve, ist für die Reaktion in Wasser jedoch annähernd linear. Zudem läuft die Reaktion in Wasser schneller ab als in homogener wasserreicher Mischung. Der Faktor, der die Reaktion in homogener wasserreicher Mischung hemmt, verstärkt sich in heterogener Flüssigphase (in Wasser) also nicht. Darum können Limitierungen wegen die Diffusion durch das mikroheterogene Lösemittel ausgeschlossen werden. Dagegen erklärt die Blockierung von Ligandenstellen durch das Lösemittel Wasser, warum in heterogener Mischung höhere

Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird als in homogener. Hier liegt der Katalysator ausschließlich in der organischen Phase vor, er kann folglich nicht durch Wassermoleküle blockiert werden. Der völlig andere Verlauf der Umsatzgrad-Zeit-Kurve deutet auf einen anderen limitierenden Schritt hin.

Zusammen kann aus diesen Vergleichen geschlossen werden, dass in Dioxan und in homogener Mischung wegen des ähnlichen Umsatzgradverlaufs vermutlich derselbe Reaktionsschritt kinetisch limitiert und dass dieser Reaktionsschritt keine Diffusion ist. In wasserreicher homogener Mischung ist die Limitierung stärker, darum wird vermutlich durch Koordination von Wassermolekülen das Komplexmolekül blockiert, die für die Reaktion eigentlich notwendig wären. Daraus könnte noch eine andere Folgerung abgeleitet werden: Wenn die Koordination von Wasser an den Komplex die Reaktion hemmt, dann reagiert eventuell der Rutheniumkomplex nicht mit Wasser, sondern mit Wasserstoff oder mit Hydroxiden/Hydriden an der Zinkoberfläche. Diese Folgerung ist jedoch auf viele Annahmen gestützt. Für die Reaktion in Wasser bleibt als möglicher limitierender Schritt nur Wasserstoffdiffusion durch die Phasengrenze oder Wasserstoffbildung an der Zinkoberfläche. Unabhängig vom genauen limitierenden Schritt handelt es sich bei der Reaktion um eine direkte Hydrierung.

7.2.2 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge an Zink in Wasser als Lösemittel

Die Kinetik der Reaktion verändert sich in heterogener Mischung stark. Da Zink für Reaktionen mit Wasser als Lösemittel vermutlich am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, wurde zunächst der Einfluss der Zinkmenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht (gezeigt in Abbildung 34). Es ist anzumerken, dass für 1 äq Zink die Selektivität nach 16 h lediglich bei 74 % lag, für 0,5 äq bei 84 %.

Die Ausbildung von organischen Tröpfchen in heterogener Flüssigphase mit sehr hohem Wasseranteil führt zu einer zunächst linearen Kinetik der Reaktion, wie bereits in Kapitel 7.2.1 diskutiert. Die Verfügbarkeit von Zink an der Peripherie der Tröpfchen ist dabei gering, eine Reaktion des Zinks mit der KOH-Lösung ist darum wahrscheinlicher. Die Reaktion mit stöchiometrischer Zinkmenge zeigt noch den linearen Umsatzzuwachs, der auch für

überstöchiometrische Mengen charakteristisch ist. Der Vergleich mit der Reaktion bei 0,5 äq Zink zeigt aber, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Zinkmenge tendenziell sinkt. Ob ein linearer Umsatzzuwachs bei 0,5 äq Zink vorliegt, kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht eindeutig geklärt werden.

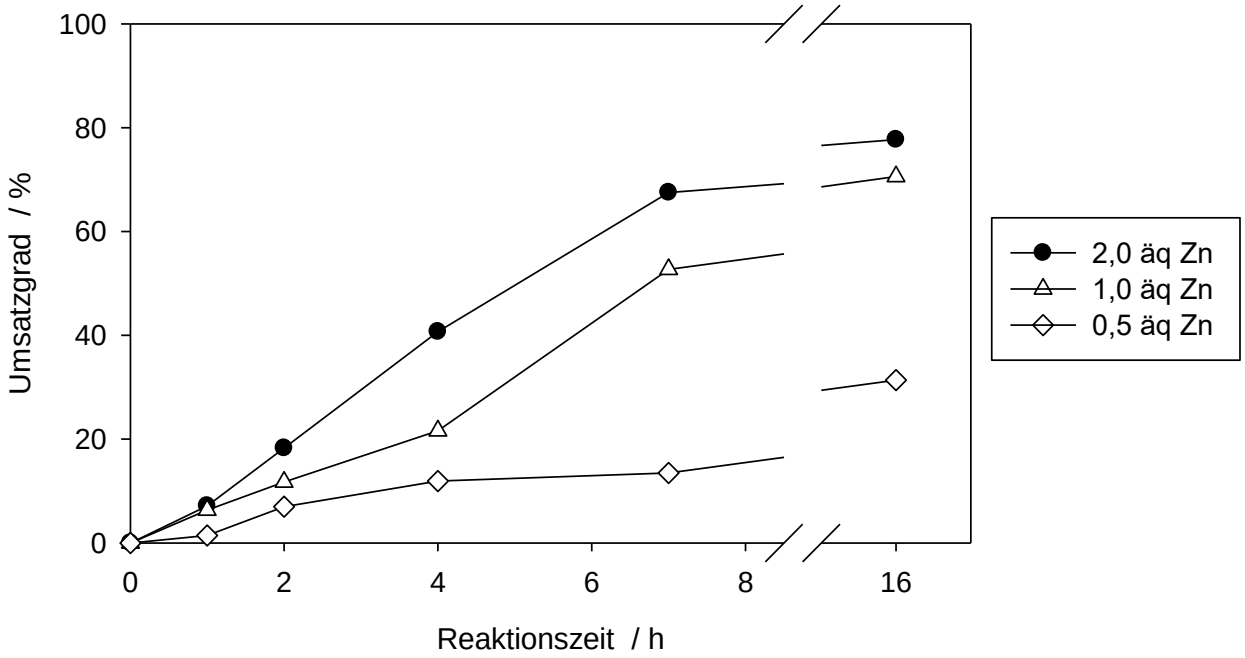


Abbildung 34 - Reaktionsverlauf in Wasser für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Zink, für 1 äq Zn nach 16 h Ausbeute 54 % (Selektivität 77 %), für 0,5 äq Zn nach 16 h Ausbeute 25 % (Selektivität 81 %), Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 1,072 ml, 80 °C)

Unter der Annahme, dass Zink nicht in einer Nebenreaktion abreagiert (z. B. Produktion überschüssigen Wasserstoffs), kann aus der Umsetzung des Acetophenons auf die Ordnung bezüglich Zink geschlossen werden. Aus der gemittelten Reaktionsgeschwindigkeit über die ersten sieben Stunden der Reaktion wurde diese Ordnung als etwa 1 bestimmt (vgl. Abbildung 53 im Anhang). Eine geringe Überproduktion an gelöstem Wasserstoff ist jedoch zu erwarten. Gasbläschen wurden in keinem Experiment beobachtet.

Die Reaktion läuft in tröpfchenhaltiger heterogener Lösung generell schneller ab als in homogener (mikroheterogener) Lösung, in der Zink besseren Kontakt zu Katalysatormolekülen hat (vgl. Abbildung 29 in Kapitel 7.2.1). Es muss sich daher hier um das Auftreten eines anderen Reaktionsmechanismus handeln, in der ein direkter Kontakt zwischen Zink und Katalysatorkomplex nicht zwingend notwendig ist. Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt muss dabei Zink beteiligt sein, da dessen Konzentration stark die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Das sind klare Hinweise, die hier auf eine direkte Hydrierung mit in-situ Wasserstoffbildung an Zink schließen lassen. Sie tritt auf, da Zink in Kontakt mit großen Mengen an alkalischer Wasserlösung kommt. Während in Lösemitteln mit Dioxan-Anteil 1,4-Dioxan als Inhibitor der Zinkoxidation fungiert,[46] ist die Korrosion in rein wässriger KOH-Lösung nicht gehindert. Dabei entsteht durch Wasserreduktion molekularer Wasserstoff. Mit geringerer Zinkmenge wird weniger von der Hydridquelle H_2 gebildet, was den Einfluss der Zinkmenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit erklärt.

Folglich ist die Reaktion in Wasser als Lösemittel keine Transferhydrierung, sondern eine direkte Hydrierung mit in-situ gebildetem molekularem Wasserstoff. Diese direkte Hydrierung tritt eventuell als Konkurrenzreaktion zu einer Transferhydrierung auf, letztere ist aber durch die Auftrennung der Phasen stark gehindert und kann wohl vernachlässigt werden. Da über die Zinkmenge auch die Wasserstoffbildung beeinflusst wird, kann aus den Experimenten dieses Kapitels keine Schlussfolgerung gezogen werden, ob die kinetische Limitierung der Reaktion in der Reaktion an der Zinkoberfläche oder in der Wasserstoffdiffusion liegt.

7.2.3 Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangsstoffmenge an Acetophenon und Katalysator in Wasser als Lösemittel

Um die Kenntnisse über die Reaktion in heterogener Mischung mit hohem Wasseranteil auszuweiten, wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Edukt- und Katalysatormengen untersucht. Eine Variation der Eduktmenge beeinflusst zwangsweise die in der Lösung verfügbaren Edukttröpfchen aus Acetophenon, Wasser und Phenylethanol, in

denen auch der Katalysator gelöst ist. Dabei kann sich Tropfenzahl und Tropfengröße ändern, die Tropfenoberfläche insgesamt kann unverändert sein.

Zu Überprüfung, ob die Menge an Tröpfchen den Reaktionsverlauf beeinflusst, wird in Abbildung 35 der Reaktionsverlauf der Transferhydrierung mit verschiedener Anfangsstoffmenge an Edukt über sieben Stunden gezeigt. Die Verlaufskurven aller drei untersuchten Stoffmengen an Acetophenon liegen im Rahmen der Messgenauigkeit aufeinander. Insbesondere ist keine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Reduktion von 1 mmol auf 0,25 mmol Acetophenon erkennbar. Ein Einfluss der Eduktmenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. den Umsatzgrad ist folglich nicht zu erkennen.

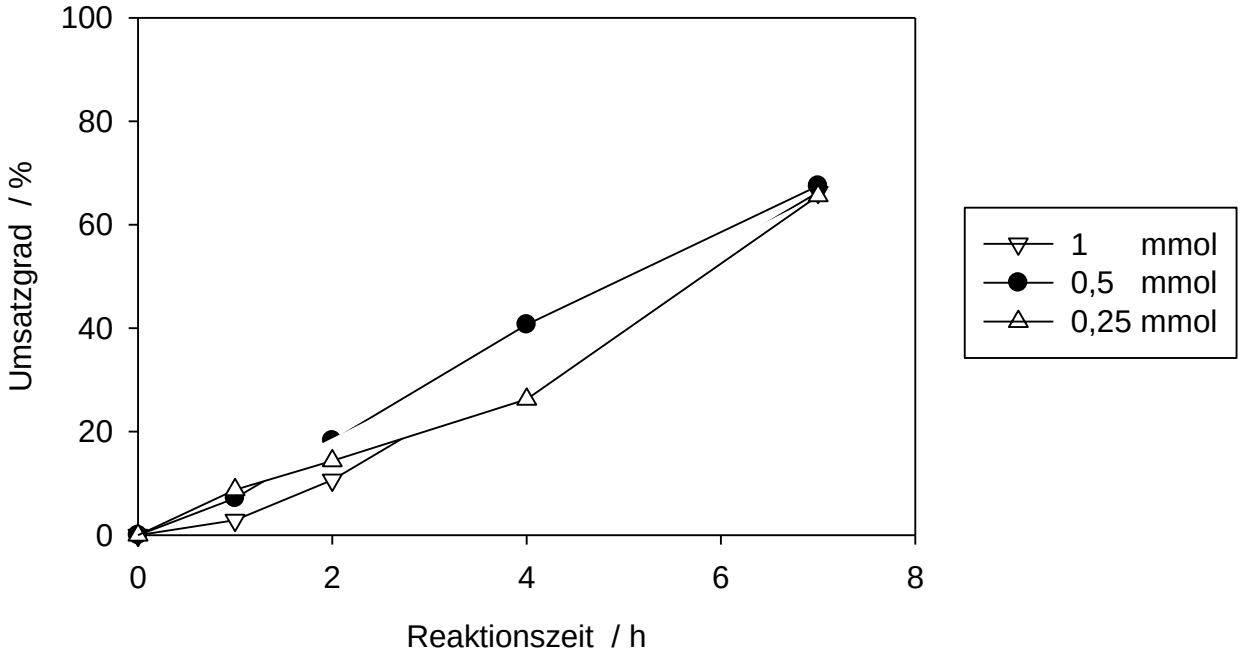


Abbildung 35 - Reaktionsverlauf in Wasser für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Acetophenon, 1 äq = 0,5 mmol.
(Zn 2 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 1,072 ml, 80 °C).

Während also in Dioxan die Hydrierung des Edukts kinetisch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt war, liegt im heterogenen System in Wasser eine 0. Ordnung bezüglich des Edukts vor. Die Erklärung dieses Ergebnisses ist, dass für die Teilreaktion von

Acetophenon mit dem Katalysatorkomplex kein Kontakt zu Wasser oder Zink notwendig ist. Die Heterogenität des Systems wirkt in diesem Reaktionsschritt nicht einschränkend, sondern durch die hohe lokale Konzentration an Katalysator in den Edukttropfen sogar fördernd. Zusammen mit der Reaktionsordnung 1 bezüglich des Wasserstoffs bzw. Wasserstofferzeugers (hier: Zink) aus Kapitel 7.2.2 berücksichtigt, spricht dies für die Bildung von Wasserstoff, da in Hydrierungen mit Wasserstoff die Ordnung bezüglich des Edukts 0 ist.[90,93]

Der Katalysator muss sowohl innerhalb der organischen Phase mit Acetophenon als auch an der Peripherie der Tröpfchen mit der Wasserstoffquelle reagieren, also mit Wasserstoff oder, im Fall einer Transferhydrierung, mit Wasser und Zink. Zur Untersuchung des kinetischen Einflusses des heterogenen Systems auf die Kinetik des Katalysators wurde die Menge an Katalysator variiert. Wenn die Reaktion mit Zink oder Wasserstoff in der Randzone der Tröpfchen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, so ist auch im Hinblick auf die Katalysatormenge (als zweitem Reaktionspartner) hier eine Beschleunigung der Reaktion bei höherer Konzentration zu erwarten.

Der erhaltene Verlauf der Reaktionen über bis zu 16 h ist in Abbildung 36 gezeigt. Auch hier liegen alle Kurven im gesamten untersuchten Reaktionsverlauf übereinander. Folglich ist die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Umsatzgrad nach dieser Reaktionsdauer nicht von der eingesetzten Stoffmenge an Katalysator abhängig. Da die Reaktion von der Eduktmenge unabhängig ist, kann auch die Interaktion mit dem Edukt keine Rolle spielen. Auch aufgrund der homogenen Verteilung des Katalysators im Acetophenon liegt dies nahe. Durch Bildung der Tröpfchen handelt es sich zwar um ein flüssig-heterogenes System, der Katalysator selbst aber ist in den Acetophenontröpfen homogen gelöst.

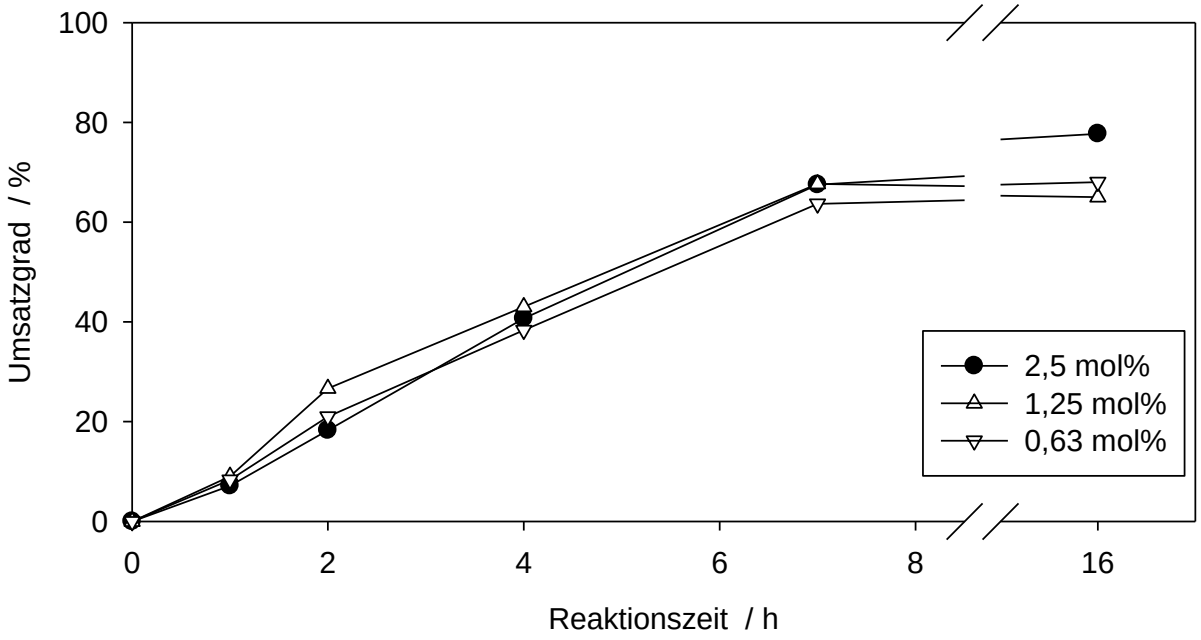


Abbildung 36 - Reaktionsverlauf in Wasser für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Katalysator, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Wasser 1,072 ml, 80 °C).

Die Schlussfolgerung aus der Unabhängigkeit von der Menge an Katalysator und Acetophenon ist zum einen, dass die Reaktionen im Tropfeninneren nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Dies bestätigt die Annahme aus Kapitel 7.2.1, wo aufgrund der hohen lokalen Konzentrationen in den Tröpfchen eine solche Unabhängigkeit angenommen wurde. Zum anderen kann bei Unabhängigkeit von der Katalysatormenge die Hydrierung selbst nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Dieser muss daher in einer anderen Reaktion gesucht werden. Eine Reaktion, an der der Katalysator nicht beteiligt ist, wäre die Bildung von Wasserstoff am Zink, wie sie bereits diskutiert wurde. Limitierend ist hier aber auch die Diffusion des Wasserstoffs zum Katalysator. Diese Diffusion schließt sowohl die Diffusion durch die wässrige Phase als auch die Diffusion durch den Phasengrenzfilm der Tröpfchen ein. Innerhalb der Tröpfchen ist die Diffusion vermutlich zu vernachlässigen aufgrund der sehr hohen Konzentration des Katalysators.

Als Negativprobe wurde die Reaktion ohne Katalysatorzugabe durchgeführt, also der Blindumsatz bestimmt. Nach 16 h Reaktionszeit konnte eine Ausbeute an 1-Phenylethanol von 5 % erreicht werden. Diese Reaktion zeigte jedoch sehr hohen Blindumsatz von 80 %, die Reaktion läuft ohne Katalysator folglich unselektiv und mit anderen Produkten ab. Da die entstandenen Produkte mit dem eingesetzten GC-Messprogramm nicht detektierbar waren, handelt es sich vermutlich um langkettige Kohlenwasserstoffe mit hohem Siedepunkt bzw. um Polymere, wie sie aus der Aldolkondensation entstehen können.

Für alle anderen durchgeführten Reaktionen mit selektivem Umsatz zu 1-Phenylethanol gilt im Umkehrschluss: Über die Quantifizierung von Acetophenon und 1-Phenylethanol kann in dieser Arbeit für Reaktionen mit Katalysator gezeigt werden, dass vergleichbar langkettigen Produkte nicht bzw. lediglich in im Rahmen der Messgenauigkeit nicht relevanten Mengen gebildet werden. Der Katalysator wirkt folglich effektiv derartigen Nebenreaktionen entgegen und bestimmt die Selektivität der Reaktion.

7.2.4 Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für Reaktionen in Wasser als Lösemittel

Für die Reaktion in Dioxan ist wie in Kapitel 7.1.5 ermittelt eine Aktivierungsenergie von etwa 40 kJ/mol nötig. Auch in Wasserlösung (Dioxan/Wasser 0:1) wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei Standardstoffmengen der eingesetzten Substrate wurde die Temperatur der Reaktion zwischen 40 und 80 °C variiert. Eine Übersicht der Reaktionsverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 37.

Es wird deutlich, dass der typische lineare Charakter des Reaktionsverlaufs in den ersten Stunden weitgehend erhalten bleibt. Bei 40 °C ist der Umsatz in den ersten Stunden zu gering um einen linearen Verlauf eindeutig nachweisen zu können, die Messfehler sind hier relativ zum gemessenen Wert zu groß. Über die ersten sieben Stunden ist bei 40 °C kaum Umsetzung zu beobachten. Obwohl der starke Anstieg ab 7 h theoretisch auf Nebenreaktion schließen ließe, konnte eine Selektivität von 96 % (± 3 %) nachgewiesen und damit die Kohlenstoffbilanz geschlossen werden.

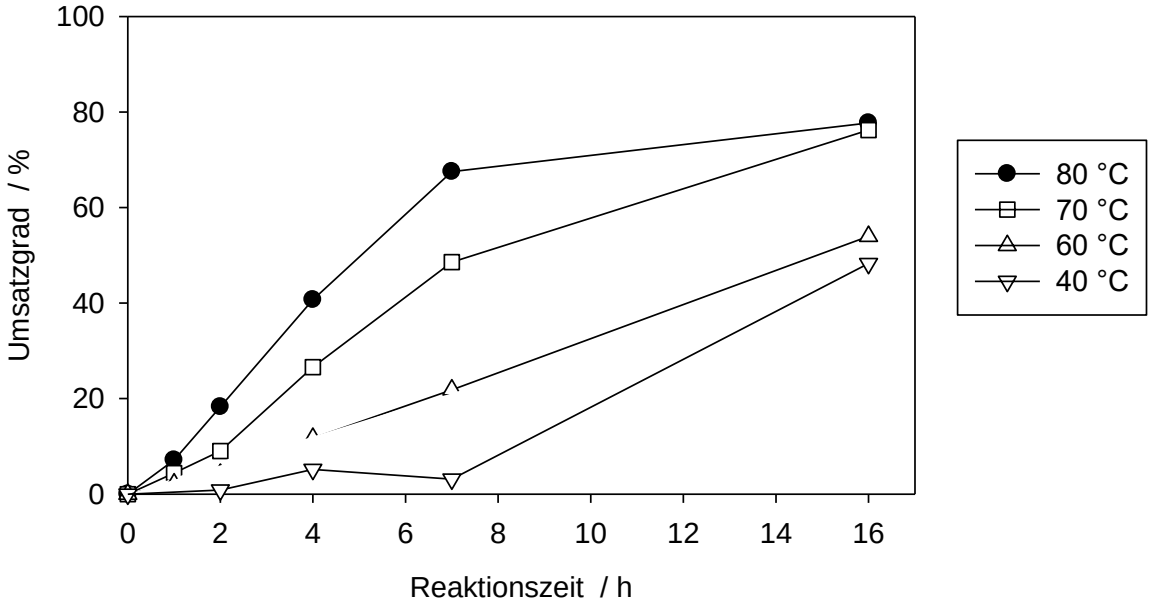


Abbildung 37 - Reaktionsverlauf in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 1,072 ml).

Nach Arrhenius ergibt sich für die Reaktionstemperaturen von 60 bis 80 °C eine Aktivierungsenergie von etwa 65 kJ/mol (Graphische Auswertung im Anhang, Abbildung 54). Sie ist damit deutlich höher als in Dioxan. Da die ermittelte Aktivierungsenergie, wie auch für die Reaktion in Dioxan, zwischen einer typisch diffusionskontrollierten und einer typisch durch langsame Reaktion kontrollierten Hydrierung liegt, kann davon ausgegangen werden, dass beide Arten von Limitierung für die Reaktion bedeutend sind. Diffusion von Wasserstoffgas ist besonders als relevant zu erachten, da bereits in vorigen Kapiteln der Reaktionsverlauf in verschiedenen Mischungsverhältnissen (7.2.1), der Einfluss der Zinkmenge (7.2.2) und die Unabhängigkeit von Edukt bzw. Katalysatormenge (7.2.3) deutlich auf Bildung von molekularem Wasserstoff als eigentliches Hydrierungsreagens hinweisen. Diese Art der kinetischen Limitierung kann unter den untersuchten Reaktionssystemen nur in der wasserreichen heterogenen Mischung vorliegen und führt zu dem in diesem Fall ganz anders verlaufenden Umsatzgradverlauf. Die erhöhte Aktivierungsenergie resultiert damit vermutlich aus der langsamen Diffusion von Wasserstoff durch den Phasengrenzfilm.

7.3 Mit $RuCl_3(PPh_3)_3$ beladenes Graphenoxid (Ru-f-GO) und dessen Einsatz in der Hydrierung von Acetophenon

Zur Erforschung der Immobilisierbarkeit von Rutheniumkatalysatoren wurden Untersuchungen mit beladenem Graphenoxid durchgeführt. Der Vorteil dieser Immobilisierungsmethode ist die Möglichkeit, den so heterogenisierten Katalysatorkomplex im elektrochemischen Experiment mit leitfähigem Kohlenstoff auf die Oberfläche einer Elektrode aufzupressen. Zudem ist das Material aus der Literatur zugänglich und als hydrieraktiv bekannt. Es bietet daher die Möglichkeit, die prinzipielle Machbarkeit der Immobilisierung ("proof of principle") und den Einsatz in dem in dieser Arbeit vorliegenden System zu untersuchen. Das gemäß Kapitel 6.3.1 erhaltene Ru-f-GO entspricht dabei auf Graphenoxid koordinativ gebundenem $RuCl_2(PPh_3)_3$.

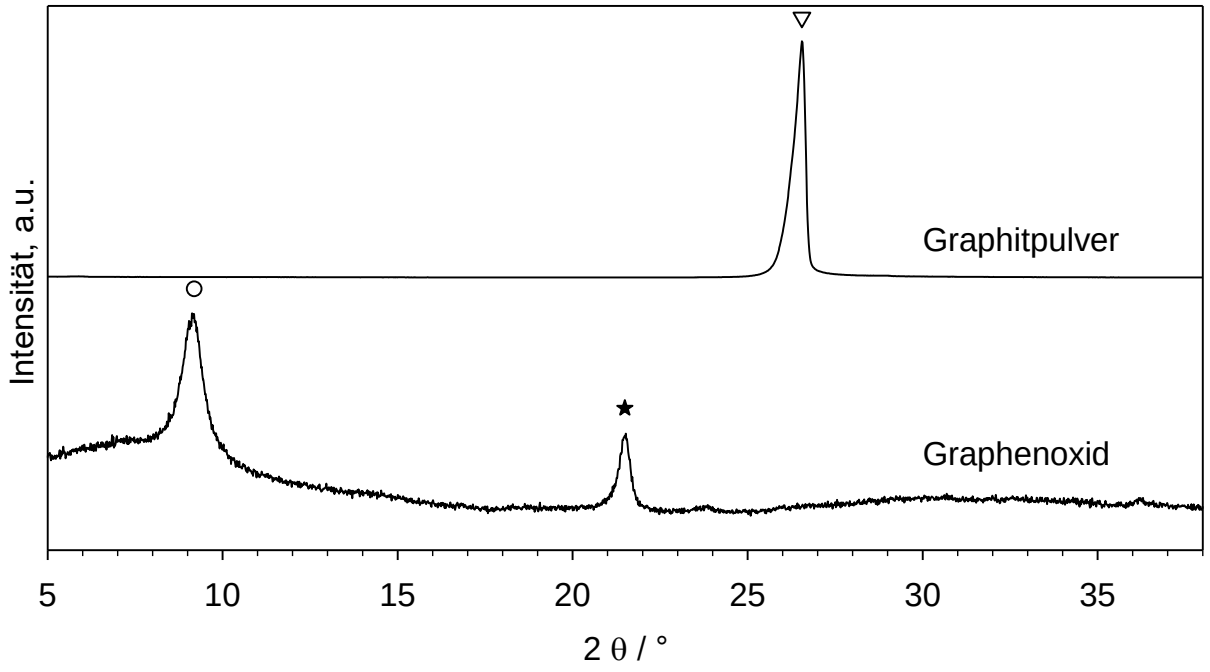


Abbildung 38 – XRD des Graphenoxids im Vergleich mit dem als Edukt verwendeten Graphitpulver, Zuordnung: 9,1: ○ Graphenoxid; 21,4: ★ Plastikfolie; 26,5: ▽ Graphitpulver.

Im Verlauf der Synthese wurde zunächst Graphenoxid dargestellt. Im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 38) ist deutlich das Signal des Graphenoxids bei 9,12 ° zu

erkennen. Als Referenz dient hierbei die Publikation von Marcano et al.[85], in der das Signal ebenfalls in diesem Bereich erhalten wird. Anders als bei Marcano et al. konnte hier jedoch das Graphitpulver vollständig umgesetzt werden. Ein bei 21,49 ° auftretendes Signal ist bedingt durch eine Plastikfolie (Polyethylen), mit der das leichte und so im Luftzug schnell verstäubte Produkt für die Messung fixiert wurde.

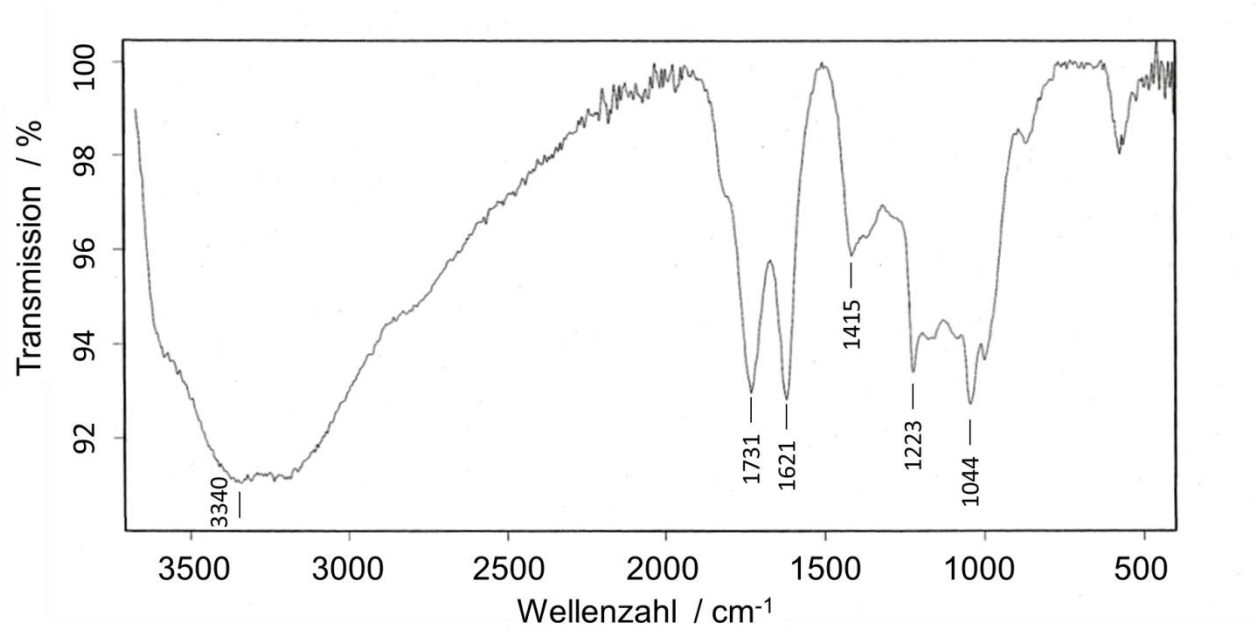


Abbildung 39 – FT-IR-Spektrum von GO,
mögliche Zuordnung[87,94] (cm^{-1}): 3600-3200: C-OH; 1731: C-O-Doppelbindungen; 1621 C-C-Doppelbindungen, 1223: Epoxide.

In der Literatur wurden GO und dessen Folgeprodukt NH_2-f-GO des Weiteren durch FT-IR charakterisiert. Das Spektrum von GO in Abbildung 39 zeigt deutlich, dass C-O-Doppelbindungen (1621 und 1731 cm^{-1}) vorliegen. Die breite Bande im Bereich um 3340 cm^{-1} lässt C-OH-Gruppen vermuten, die Breite der Bande dabei allerdings auf Reste von Wasser in der Probe schließen, welches über Wasserstoffbrücken an die OH-Gruppen des GO koordiniert. Banden um 1223 cm^{-1} weisen auf Epoxide hin. Auch andere Forschergruppen konnten an Graphenoxid Epoxid-Gruppen und Hydroxid-Gruppen nachweisen.[65,95] Damit entspricht das hier dargestellte Graphenoxid dem von Zhao et al.[67] und Chen et al.[94] beschriebenen Produkt.

Im nächsten Syntheseschritt wurde Graphenoxid mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) funktionalisiert. Dabei wird die Oberfläche des Graphenoxids mit Alkylketten mit endständigen Aminogruppen versehen. Der Vergleich der IR-Spektren von GO in Abbildung 39 und NH_2-f-GO in Abbildung 40 zeigt für NH_2-f-GO eine starke Absorption im Bereich 1044 cm^{-1}. Diese Schwingungen sind laut Zhao et al.[67] charakteristisch für Si-O-C-Gruppen. Eine Bande geringer Intensität lag in diesem Bereich bereits in GO vor, wie Abbildung 39 zeigt. Sie ist dort jedoch den sich stark überlagernden Banden des Fingerprint-Bereichs, erzeugt z.B. durch Ether-Brücken, zuzuordnen. Das Signal um 2930 cm^{-1} ist für funktionalisiertes NH_2-f-GO ebenfalls charakteristisch und wird von Zhao et al. als H-C-H-Schwingung nahe Silicium gedeutet. Es stellt damit einen weiteren Nachweis für die Anwesenheit des Silans dar. Der Bereich um 2930 könnte prinzipiell auch auf H-C-H-Schwingungen nahe einem tertiären Amin hinweisen. Zhao et al. konnten für diese Funktionalisierungsreaktion eine Silylierung des GO mit weiteren Analysemethoden wie XPS und Raman-Spektroskopie eindeutig nachweisen. Die erhaltenen Aminogruppen weisen von der Oberfläche des Feststoffs weg und können damit frei als Liganden an einen Komplex koordinieren.

Das funktionalisierte Graphenoxid NH_2-f-GO wurde im letzten Schritt mit $RuCl_2(PPh_3)_3$ beladen. Zhao et al.[67] betonen die Wichtigkeit der Funktionalisierung, die erst die koordinative Bindung des Ruthenium-Komplexes ermöglicht. Im Vergleich der IR-Spektren von Ru-f-GO in Abbildung 41 und NH_2-f-GO in Abbildung 40 fällt besonders die deutliche Erhöhung der Absorption im Bereich unterhalb 1000 cm^{-1} auf. In diesem sogenannten Fingerprint-Bereich überlagern sich IR-Signale sehr stark, was eine Zuordnung der Signale erschwert.

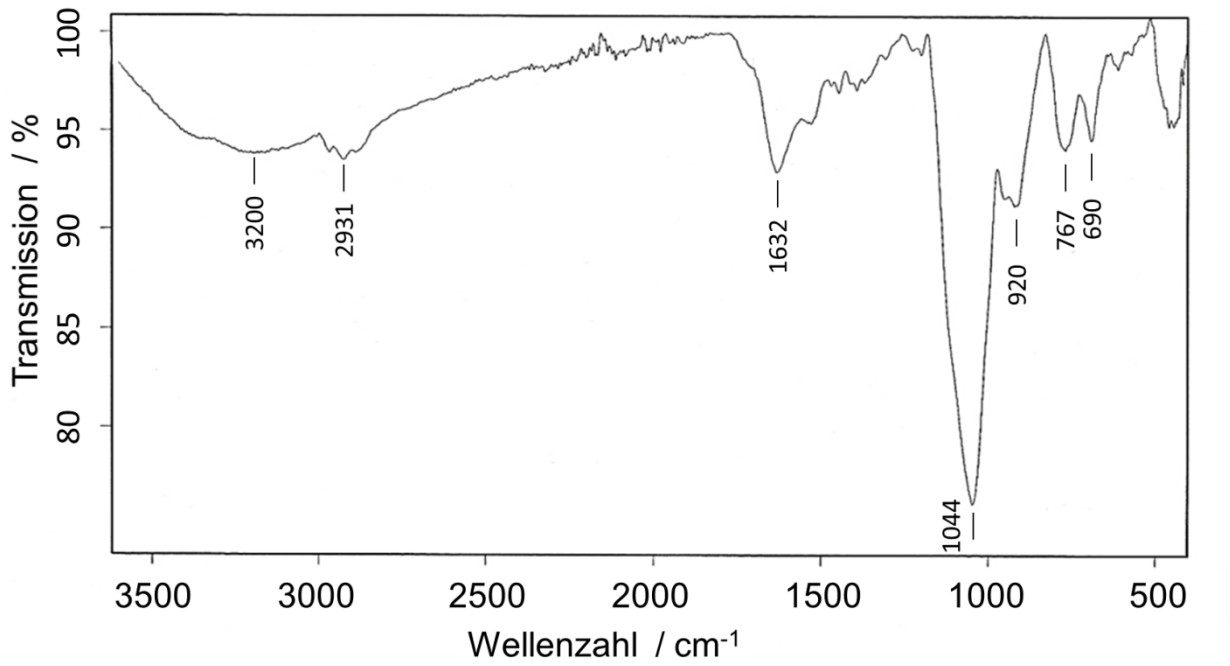


Abbildung 40 – FT-IR-Spektrum von NH_2-f-GO,

mögliche Zuordnung (cm^{-1})[67,96]: 3200: N-H; 2931: CH_2 der Silanketten oder nahe tertiärem Amin, 1632: C-C-Doppelbindungen; 1044: Si-O, 920: Si-O.

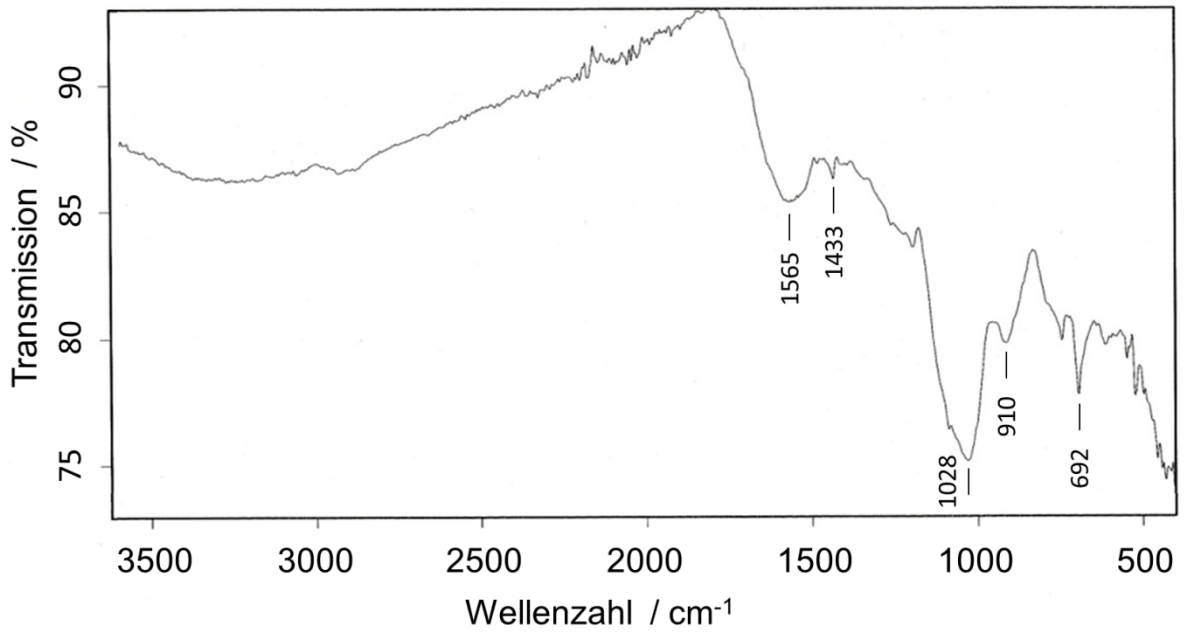


Abbildung 41 – FT-IR-Spektrum von Ru-f-GO.

Laut der in Tabelle 9 gezeigten Elementaranalyse (ICP) konnte Ruthenium im Ru-f-GO nachgewiesen werden. Gemäß Zhao et al.[67] wird durch die Koordination des Amins an das Ruthenium ein Triphenylphosphin-Ligand substituiert. Eine Elementaranalyse oder anderweitige stöchiometrische Abschätzungen dazu legen die Autoren allerdings nicht vor.

Tabelle 9 – Ergebnisse der Elementaranalyse von funktionalisiertem (NH_2-f-GO) und mit Ruthenium beladenem (Ru-f-GO) Graphenoxid

	N / m%	**C / m%**	**H / m%**	**Ru / m%**	**P / m%**
NH_2-f-GO	4,97	40,37	4,76		
Ru-f-GO	4,78	45,05	4,51	1,86	0,31

Das hier erhaltene Stoffmengen-Verhältnisse von Ruthenium zu Phosphor widerspricht mit Ru:P 1:0,5 dem gemäß der Literaturvorstellung erwarteten Wert von 1:2 für einen Katalysatorkomplex mit zwei Phosphin-Liganden, der über nur eine Aminogruppe des Alkylamins koordiniert. Die Koordination über mehrere Stickstoffatome an Ruthenium kann den geringen Phosphoranteil erklären. Der gemessene Ruthenium-Gehalt von Ru-f-GO ist mit 1,86 w% zudem etwas höher als der von Zhao et al. (1,14 m%). Würde die von Zhao et al. vorgeschlagenen Struktur vorliegen, so entspräche der Anteil an immobilisiertem Rutheniumkatalysator in der vorliegenden Arbeit lediglich 0,47 m%. Da der Feststoff sorgfältig gewaschen wurde, müsste überschüssiges Ruthenium somit als Nanopartikel oder als anderweitig immobilisierter Komplex vorliegen. Mittels REM-Aufnahmen in Abbildung 56 (im Anhang) konnte sowohl für Zwischenprodukt NH_2-f-GO die typische Schichtenstruktur von Graphenoxid-Derivaten nachgewiesen werden. Ruthenium- oder Rutheniumsalze konnten dabei aber nicht gefunden werden.

Eine Erklärung für das überraschend hohe Stoffmengenverhältnis von Ru:P 1:0,5 liefert das Stoffmengenverhältnis von Ruthenium zu Stickstoff mit Ru:N 1:18. Dies deutet auf eine hoch funktionalisierte Oberfläche hin und erklärt somit die gegenüber der Literatur erhöhte immobilisierte Rutheniummenge. Das Ruthenium sollte daher aufgrund der Stöchiometrie, entgegen Mutmaßungen von Zhao et al., mehrfach durch Stickstoff koordiniert sein.

Triphenylphosphin-Liganden sind kaum mehr koordiniert. Folglich ist auch nicht davon auszugehen, dass der immobilisierte Komplex in einer dem homogen gelösten Komplex vergleichbaren Koordinationssphäre vorliegt. Dies könnte sich auf die Reaktivität des Komplexes auswirken.

Tabelle 10 – Reaktion über 7 h, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon.
(Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Katalysator 0,9 mol% (bezogen auf Ru), Wasser 1,072 ml, 80 °C, 7 h). Die rechte Spalte gibt den Anteil an Phenylethanol an der Summe aus Acetophenon und Phenylethanol an.

Katalysator	**Lösemittel**	**% Phenylethanol**
Ru-f-GO	Wasser	< 1
Ru-f-GO	Dioxan	2
$RuCl_2(PPh_3)_3$	Wasser	56
$RuCl_2(PPh_3)_3$	Dioxan	40

In den vorangegangenen Experimenten mit gelöstem Katalysator wurden 2,5 mol% Katalysatormoleküle (entsprechend 2,5 mol%) eingesetzt. Bei einer entsprechenden Menge an immobilisiertem Katalysator mit dem geringen Rutheniumgehalt von 1,86 m% entspricht jedoch für das Experiment mit 0,5 mmol Acetophenon die Einwaage für 2,5 mol% des voluminösen Feststoffs 0,68 mg. Eine so große Menge würde den Rührer im Kolben blockieren. Darum ist für Experimente mit Ru-f-GO die Katalysatormenge stark verringert auf 0,9 mol%. Zum Vergleich wurden auch Versuche mit der entsprechenden Menge an gelöstem Rutheniumkatalysator durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgelistet. Weder in Wasser noch in Dioxan als Lösemittel konnte mit Ru-f-GO als Katalysator eine nennenswerte Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol erreicht werden, im Gegensatz zu den Vergleichsversuchen mit löslichem Triphenylphosphin-Ruthenium-Komplex.

Zhao et al.[67] erhielten in der Hydrierung von Acetophenon eine Ausbeute von 55,6 % nach nur 2 h. Dabei setzten sie das Acetophenon in basischem 2-Propanol als Lösemittel mit Wasserstoff um. Ob 2-Propanol als H-Donor in einer Transferhydrierungsreaktion ebenfalls reagiert, wurde dabei nicht untersucht. Die Reaktion fand mit nur 0,2 mol% Katalysator statt. In der publizierten Vergleichsreaktion mit $RuCl_2(PPh_3)_3$ als homogen gelöstem Katalysator wurden wesentlich geringere Umsatzgrade erhalten, für Acetophenon weniger als 5 %. Die veröffentlichten Hydrierungen von Alkenen wurden aber ohne 2-Propanol in Toluol durchgeführt, was einen Transferhydrierungsmechanismus für die Hydrierung dieser Substrate ausschließt und für Acetophenon unwahrscheinlich macht.

Die Unterschiede in der Reaktivität für den immobilisierten Katalysator in der vorliegenden Arbeit im Vergleich zu den Ergebnissen von Zhao et al. sind damit im Wesentlichen durch 1) eine stärkere Koordination Rutheniums durch die Aminogruppen des funktionalisierten Graphenoxids nach der Immobilisierung und 2) die Verwendung von Wasserstoff als Hydrierungsreagenz erklärbar. Offensichtlich kann der hier immobilisierte Rutheniumkomplex weder mit Wasser als H-Donor in einer Transferhydrierung reagieren noch eventuell in-situ gebildetes Wasserstoffgas in einer direkten Hydrierung umsetzen.

7.4 Schlussfolgerungen aus Experimenten mit Dioxan und Wasser als Lösemittel und Lösemittelgemischen in Reaktionen mit Zink

Die untersuchten Systeme unterscheiden sich wesentlich in der Ordnung bezüglich der Reaktanden Zink, Edukt und Katalysator. In homogener, organischer Lösung (Dioxan / Wasser 1:0,072) sind Acetophenon und Katalysator am geschwindigkeits-bestimmenden Schritt der Gesamtreaktion beteiligt. In der heterogen-flüssigen Mischung (Dioxan / Wasser 0:1) mit Wasser als Lösemittel ist es hingegen eine Reaktion an Zink. In Wasser als Lösemittel wird bezüglich Zink 1. Ordnung festgestellt, bezüglich Edukt und Katalysator 0. Ordnung. Dies spricht für eine Wasserstoff-Entwicklung am Zink. Für solche Hydrierungen mit Wasserstoff ist üblicherweise die Ordnung bezüglich des Edukts 0, jedoch die des Wasserstoffs 1.[90,93] Die Reaktion ist in Wasser unabhängig von der Acetophenon- und Katalysatorkonzentration, da die Diffusion des Wasserstoffs die

Reaktionsgeschwindigkeit limitiert und nicht die eigentliche Hydrierungsreaktion. Zudem unterscheiden sich die Aktivierungsenergien deutlich um annähernd Faktor 1,5, und liegen bei 40 bzw. 65 kJ/mol.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktion in Wasser als Lösemittel als direkte Hydrierung abläuft. Für die Reaktion in Dioxan als Lösemittel ist eine Festlegung auf allein diesen Mechanismus nicht möglich. Sollte die Reaktion über Wasserreduktion am Zink ablaufen, so ist dies nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Gut möglich ist auch eine Reaktion an der Zinkoberfläche bzw. am Zinksalz. Neue Ergebnisse der Kooperationspartner aus der Organischen Chemie sprechen aber für eine direkte Hydrierung. Experimente mit $Na_2Zn(OH)_4$ als Base erzielten vergleichbare Umsätze wie mit KOH.[19] Eine katalytische Wirkung des gebildeten Zinksalzes in der Reduktion des Wassers zu Wasserstoff an der Zinkoberfläche wird vermutet.
Es ist aber möglich, dass sich der Mechanismus der Reaktion mit Wechsel des Lösemittels ändert. Wahrscheinlich ist, dass mehrere Reaktionsmechanismen parallel ablaufen und je nach Lösemittel andere Mechanismen dominieren.

In Analogie zu Experimenten von Zhao et al.[67] wurde auch Ru-f-GO als Katalysator eingesetzt. Der Ruthenium-Komplex wurde hierbei auf Graphenoxid immobilisiert. Die erfolgreiche Synthese von Ru-f-GO konnte über IR-Analysen nachgewiesen werden. Allerdings konnte an diesem Katalysator keine Umsetzung von Acetophenon zu Phenylethanol beobachtet werden. Zhao et al. erhielten höhere Umsätze mit Ru-f-GO im Vergleich zu homogen gelöstem $RuCl_2(PPh_3)_3$ in der direkten Hydrierung mit Wasserstoff. Sie untersuchten aber nicht den Gehalt des immobilisierten Katalysators an Ruthenium. Es konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die Annahmen von Zhao et al. über die Koordination der immobilisierten Katalysatoren der gemessenen Stöchiometrie der Immobilisierung widersprechen. Die publizierten Daten für Ru-f-GO können folglich nicht mit denen für $RuCl_2(PPh_3)_3$ im homogenen System vergleichbar sein. Ru-f-GO stellt damit hier keine Alternative zum homogen gelösten Katalysator dar. Da bereits unter homogenen Reaktionsbedingungen keine Hydrierungsreaktion abläuft, wäre der Einsatz als Elektrodenbeschichtung im Weiteren nicht erfolgversprechend. Zudem wären hierfür zunächst weitere vorbereitende Experimente, insbesondere zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, durchzuführen.

8 Die elektrochemische Umsetzung mit Zinnelektrode statt Zink

Ziel der Arbeiten war es, das Reduktionsmittel Zink in einer elektrochemischen Reaktion durch die Kathode zu ersetzen und damit den stöchiometrischen Einsatz an pulverförmigem Zink zu vermeiden.

Das Vorliegen eines so fein verteilten Feststoffs wie Zinkpulver und Zinkoxidpulver erschwert zum einen die Analytik, denn der Einsatz von spektroskopischen Methoden wird dadurch stark gestört. Zum anderen ist auf lange Sicht die Umsetzung der Reaktion in einer kontinuierlichen Anlage angestrebt. Dabei würde das Vorliegen eines festen Edukts und Produkts zu einer komplexen, schwer zu beherrschenden Mehrphasenreaktion führen. Bei sehr klein dimensionierten Reaktoren, sogenannten Mikroreaktoren, könnte es zu Verstopfung des Reaktors führen. Großer Nachteil wäre auch der durch Einsatz stöchiometrischen Zinks anfallende Abfall aus Zinkoxid bzw. Zinkhydroxid. Dieser müsste nach dem Abtrennen entweder entsorgt oder regeneriert[47–53] werden.

Die elektrochemische Reaktion birgt allerdings neue Herausforderungen. Da die Elektrode als Kathode eingesetzt wird, besteht prinzipiell die Möglichkeit der für Transferhydrierungen unerwünschten Wasserstoffbildung. Über Variation der Spannung soll die Reaktion mit und ohne Wasserstoffbildung verglichen werden. Aus diesem Grund ist ein Elektrodenmaterial mit hoher Überspannung gegenüber der Wasserstoffbildung zu wählen. In dieser Arbeit wird Zinn eingesetzt, welches mit 0,98 V für 10 mA/cm^2 eine solch hohe Überspannung aufweist[97]. Als Referenzelektrode wurde Platindraht oder eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode mit Kaliumchlorid-Konzentration 3 mol/l verwendet.

Um ein ausreichend großes Reaktorvolumen für eine reproduzierbare und praktikable Elektroden-Anordnung zu erhalten, war eine Vergrößerung des Reaktionsansatzes nötig. Dafür musste die Katalysatormenge reduziert werden, da diese mit etwa 40 €/g[98] bei dieser Reaktion den größten Kostenfaktor darstellte.

Die Ergebnisse des vorigen Kapitels zeigen, dass die Reaktion auch in Wasser mit hohen Umsätzen und hoher Selektivität abläuft. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit wässriger Lösungen soll auch für elektrochemische Experimente eine wässrige Lösung verwendet werden. Hoher Widerstand würde höhere angelegte Spannungen für Elektronenleitung durch die Lösung erfordern und so weniger Flexibilität für Experimente bei Potentialen ohne

Wasserstoffbildung bedeuten. Weitere Vorteile einer wässrigen Lösung sind, dass die Konzentration an Katalysator im Verhältnis zu Acetophenon wahrscheinlich deutlich verringert werden kann, da der Katalysator in den Tröpfchen ohnehin in hoher Konzentration vorliegt.

Generell muss im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Systemen beim Einsatz von Elektroden auch mit dem Auftreten von radikalischen Zwischenprodukten und damit potenziell auch mit verringerter Selektivität gerechnet werden. Entsprechende Beobachtungen sind auch in der Literatur dokumentiert[76,99].

Das Reduktionspotential von Wasser zu Wasserstoff ist abhängig vom pH-Wert. Es kann für wässrige Lösungen über Formel (26) für die Abhängigkeit eines Redoxpotentials vom pH-Wert bestimmt werden. Diese wurde hergeleitet aus der Nernstschen Gleichung. Das Standardpotential des Redoxpaares H_2/H^+ gegen die Normal-Wasserstoffelektrode beträgt dabei 0,059 V.

$$E_{H^+,H_2} = \underbrace{E^0_{H^+,H_2}}_{0{,}059\,\mathrm{V}} - 0{,}059\,\mathrm{V} \cdot \mathrm{pH} \tag{26}$$

Daraus ergibt sich für den vorliegenden pH-Wert von 12,5 ein Potential für die Wasserstoffentstehung von -0,7 V gegen die Normalwasserstoffelektrode, bzw. von -0,9 V gegen die eingesetzte Standardreferenzelektrode Ag/AgCl. Das Potential ohne Stromfluss (OCP) für die Entstehung von Wasserstoff liegt bei etwa -1 V. Alle Potentiale werden im Folgenden in der vorliegenden Arbeit immer als Betrag angegeben und sind dadurch positiv obwohl kathodisch. Angaben zur Potentialdifferenz beziehen sich auf Differenz des realen Abstands zum Nullpunkt. Anlegen von 0,4 V gegen ein OCP von 1 V bedeutet dann absolut -1,4 V.

8.1 Der Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit ("Proof of Principle") mit Pt-Elektrode als Referenz

Zunächst wurde mit Platindraht als Referenzelektrode geprüft, ob prinzipiell eine Umsetzung von Acetophenon in einem elektrochemischen System möglich ist. Als relevante Größe für

das eingestellte Potential wurde die Abweichung vom Potential ohne Stromfluss (open circuit potential, OCP) verwendet. Den Aufbau der ersten hier eingesetzten Messanlage zeigt Abbildung 21 in Kapitel 6.2.

Die Versuche dienten primär dazu, qualitativ zu zeigen, ob unter diesen Bedingungen eine elektrochemische Umsetzung zu 1-Phenylethanol abläuft. Bei kathodischem OCP von ca. 1 V wurde eine kathodische Spannung von 1,4 V angelegt, also 0,4 V oberhalb OCP. Als besonders interessant stellte sich der Unterschied im erhaltenen Stromfluss heraus, der in Tabelle 11 aufgeführt ist.

Tabelle 11 – Potentiostatische Messung über 4 h gemäß Methode E1, Potential 1,4 V vs. Pt (Platindraht).
(AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4). Die rechte Spalte gibt den Anteil an Phenylethanol an der Summe aus Acetophenon und Phenylethanol an.

Katalysator	Stromstärke	% Phenylethanol
0 g	ca. 20 mA	4
15 mg	ca. 60 mA	18

Der Stromfluss mit Katalysator blieb nach kurzer Anlaufzeit dauerhaft im Bereich 60 mA. Ohne Katalysator war die Stromstärke geringer, stets unterhalb 20 mA. Geringfügige Schwankungen in höhere Bereiche konnten aber beobachtet werden. Es wurde mit Katalysator dabei deutlich mehr 1-Phenylethanol gebildet als in Reaktionen ohne Katalysator. Der Stromstärkeverlauf der Reaktionen ist exemplarisch für jeweils zwei Experimente in Abbildung 43 und Abbildung 44 gezeigt.

Insbesondere ohne Katalysator zeigen die Verläufe der Stromstärke dabei Spitzen und weichen auch teils stark voneinander ab. Es zeigen sich die Nachteile einer heterogenen Reaktionsmischung: Die organischen Tröpfchen der Reaktionsmischung kriechen beim Rühren an der Kathode entlang, wie in Abbildung 42 gezeigt, und lösen sich dort von Zeit zu

Zeit wieder ab. So ist ein Kontakt der organischen Lösung zur Kathode zwar prinzipiell gegeben, aber stark gehindert.

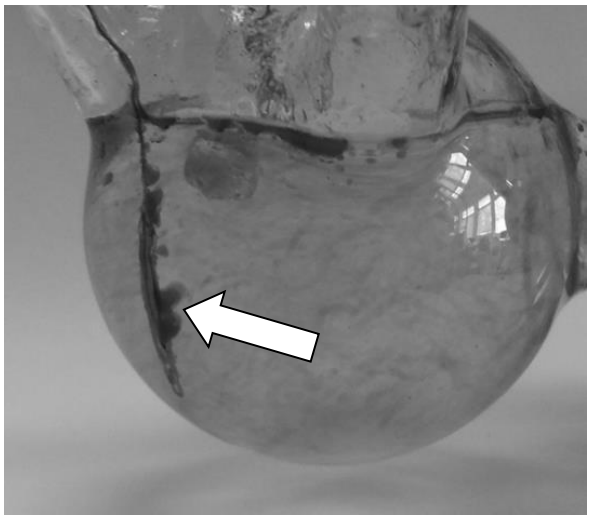


Abbildung 42 – Kathodenraum im elektrochemischen Experiment: die Tröpfchen organischer Lösung kriechen an der Kathode entlang. Durch Wanderung, Vereinigung und Teilung der organischen Tröpfchen erfolgt Durchmischung und Austausch der organischen Phase in Suspension bzw. in Tröpfchen an der Elektroden- und Glasoberfläche.

Kurzzeitige Schwankungen in der Stromstärke rühren vermutlich von der Anlagerung der organischen Lösung an der Elektrode her, sie sind bei der vorliegenden heterogenen Flüssigphase zu erwarten. Die Stromstärke ist mit Katalysator konstant höher. Der Umsatz zu 1-Phenylethanol in der Reaktion mit Katalysator zeigt, dass die Reaktion prinzipiell elektrochemisch durchführbar ist und der Katalysator einen deutlichen Einfluss auf den Umsatz hat. Indirekt könnte das auch an der konstant höheren Stromstärke mit Katalysator liegen, wie aus Abbildung 44 ersichtlich.

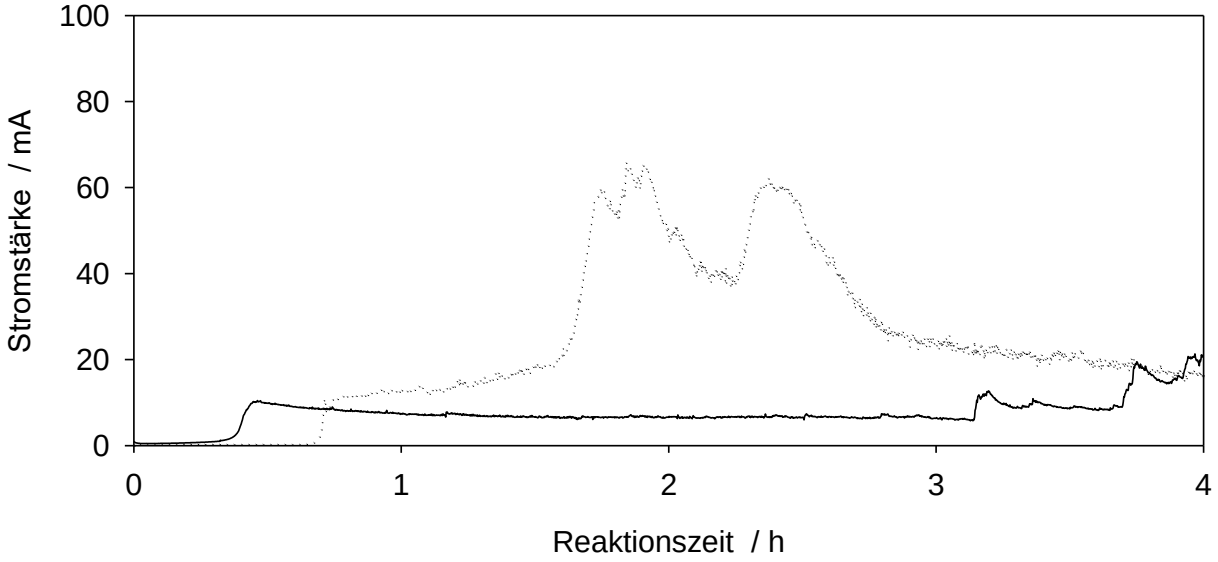


Abbildung 43 - Stromstärkeverlauf ohne Katalysator für zwei potentiostatische Experimente bei Kathodenspannung 1,4 V vs. Pt (Platindraht), Methode E1.
(AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4)

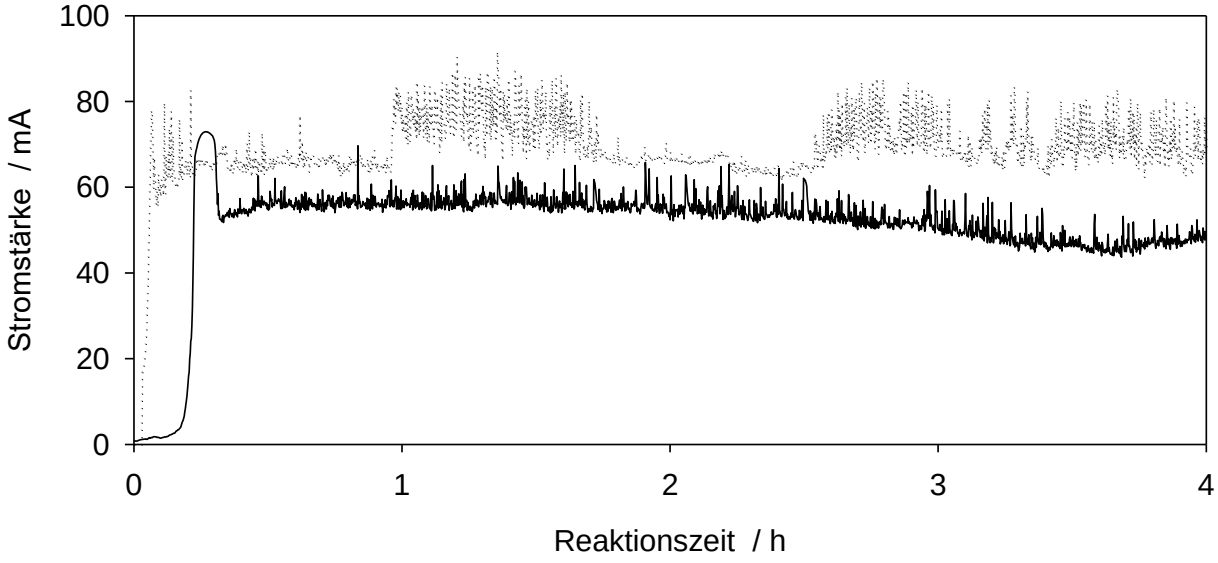


Abbildung 44 - Stromstärkeverlauf für zwei potentiostatische Experimente mit 15 mg Katalysator bei Kathodenspannung 1,4 V vs. Pt (Platindraht), Methode E1.
(AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4)

Die Verwendung des Platindrahts als Referenzelektrode hat fundamentale Probleme zur Folge. So ist Platin eine Primärelektrode, das heißt das reale OCP ist von der Umgebung abhängig.[100] Es verschiebt sich über die Reaktion hin zu kleineren Werten. Damit wird die Differenz zum potentiostatisch angelegten Potential deutlich größer, statt 0,4 V Differenz sind bis zu 1,2 V zu vermuten, abgeleitet aus dem gemessenen OCP vor der Reaktion und nach Abbruch der Reaktion. Der Wert für das OCP steigt nach der Reaktion aber wieder auf den ursprüngliche Wert an, wenn die Reaktionslösung unter Rühren spannungsfrei gehalten wird.

Sekundäre Elektroden wie die Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) sind nicht abhängig von der Umgebung, die real angelegte Spannung bleibt also konstant (siehe den Verlauf in Abbildung 45 im Vergleich zum bereits gezeigten Stromstärkeverlauf mit Platindraht). Das auftretende kathodische OCP ist hier 1 V, die angelegte Spannung kann variiert werden. Es wird jedoch in Abbildung 45 deutlich, dass dabei kaum Stromfluss erfolgt. Die Bildung von 1-Phenylethanol ist nicht nachweisbar. Die geringe Stromstärke sowie das Ausbleiben einer Hydrierungsreaktion ist auch bei erhöhter Katalysatormenge (30 mg) zu beobachten.

Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede allein durch verschiedene Referenzelektroden ist, dass das zunächst verwendete Platin einen Einfluss auf die Reaktion hat, z.B. durch Katalyse von Wasserstoffbildung an der Platinoberfläche. Das ist nicht der Fall. Hinzufügen eines Stückes Pt-Draht in die Reaktionsmischung mit Ag/AgCl als Referenzelektrode bewirkte keine Veränderung von Stromstärke oder Umsatz (bei 1,5 V mit 15 mg Katalysator).

Möglich ist zudem, dass die angelegte Spannung zu gering ist. Wie oben beschrieben vergrößert sich bei Platin als Referenzelektrode die Potentialdifferenz zum OCP über die Reaktion deutlich. Es lässt sich aus den Ergebnissen dann ableiten, dass zur Durchführung der Reaktion vs. Ag/AgCl ein deutlich höheres Potential als 0,5 V vs. OCP anzulegen ist.

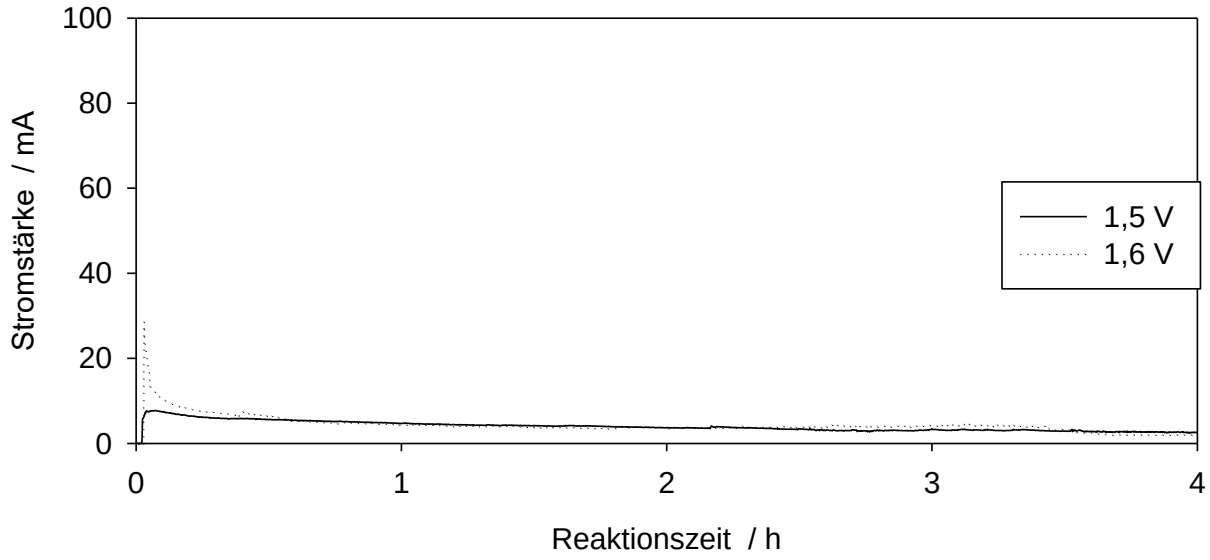


Abbildung 45 - Stromstärkeverlauf mit 15 g Katalysator bei angegebener Kathodenspannung vs. Ag/AgCl, Methode E1.
(AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4)

Aus der Notwendigkeit der Wasserstoffentwicklung an der Elektrode für die Hydrierungsreaktion lassen sich Schlüsse ziehen, die für eine Immobilisierung des Katalysators wichtig sind. Dies geschieht unter der Annahme, dass der Reaktionsmechanismus am immobilisierten Komplex vergleichbar zu dem an $RuCl_2(PPh_3)_3$ verläuft. Soll der immobilisierte Katalysator im Experiment als Beschichtung der Elektrode eingesetzt werden, so muss die Diffusion von Wasserstoff bzw. Edukt und Produkt durch die Katalysatorschicht möglich sein. Ein einfacher Test mit auf die Elektrode aufgepresstem $RuCl_2(PPh_3)_3$ führte zur Ablösung des Katalysators während des Experiments. Für die Ablösung war weniger die Auflösung des Komplexes in Edukttröpfchen von Bedeutung, die aufgepresste Schicht wurde vielmehr durch die gebildeten Gasbläschen vom Rand her abgesprengt. Eine Immobilisierung des Katalysators durch Aufpressen einer für Gas undurchlässigen Katalysatorschicht ist folglich kein erfolgversprechender Ansatz.

8.2 Die elektrochemische Reaktion mit Ag/AgCl als Referenz und die Optimierung der Reaktionsapparatur.

Der im vorangegangenen Kapitel eingesetzte Versuchsaufbau war anfällig für Undichtigkeit und wurde daher im Verlauf der Untersuchungen optimiert. Luftblasen waren ein Problem, sie setzten sich oft im zusammengesteckten Übergang zwischen den Halbzellen fest und es traten Probleme bei den elektrischen Anschlüssen auf. Nachdem die prinzipielle Durchführbarkeit der Reaktion gezeigt werden konnte, wurde insbesondere diesem Problem Rechnung getragen (vgl. Abbildung 22 in Kapitel 6.2). Die verbesserte Versuchsanlage ist durch die feste Klemmverschraubung der beiden Halbzellen stabiler, der Durchmesser des Übergangsstückes und der zugänglichen Membranfläche wurde parallel von 5 mm auf 12 mm erhöht. Die elektrischen Anschlüsse sowie die Lage der Elektroden wurden optimiert. Alle Versuche diesem und dem folgenden Kapitel wurden mit dieser Versuchsapparatur durchgeführt.

Tabelle 12 – Potentiostatische Messung über 4 h gemäß Methode E2, vs. Ag/AgCl (AcPh 8,57 mmol, KOH 6,2 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4).

Katalysator	Acetophenon	Spannung	Stromstärke	Ausbeute	Selektivität
15 g	1 ml	1,7 V	15 mA	0 %	--
15 g	1 ml	2,0 V	40 mA	6 %	70 %
0 g	1 ml	2,0 V	40 mA	6 %	60 %
15 g	0 ml	2,0 V	15 mA	--	--

Mit Ag/AgCl als Referenzelektrode sollte zunächst festgestellt werden, bei welchem Potential Umsatz erhalten werden kann. Die in Tabelle 12 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass zwar eine Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol bei höherer Spannung erfolgt, dass diese jedoch unabhängig von der Anwesenheit des Katalysators ist. Die Hydrierung basiert somit nicht auf einer katalytischen Umsetzung. Es wurde zudem ab einer Spannung von 1,8 V die Bildung von Gasbläschen beobachtet, vermutlich handelt es sich dabei um Wasserstoff.

Es ist an dieser Stelle möglich, dass der an der Elektrode entstehende Wasserstoff mit Acetophenon reagiert, ohne dass dieses oder der Katalysator in Kontakt mit der Elektrode stehen müssen. Um diese These zu überprüfen, wurde die Reaktionsmischung in einem Versuchsaufbau bei Potential 2 V vs. Ag/AgCl nicht gerührt. Das Acetophenon und der darin gelöste Katalysator befanden sich als organische Schicht oberhalb der wässrigen Lösung. Im Experiment wurden nun die Elektroden durch die organische Lösung hindurch ausschließlich in den wässrigen Bereich geführt. Um Kontakt mit der organischen Phase zu verhindern, wurde die Elektrode teilweise mit einem Schlauch abgeschirmt. Entstehender Wasserstoff steigt nun von der Elektrode auf zur organischen Phase. Den genauen Aufbau des Experiments im Kathodenraum zeigt Abbildung 46.

Abbildung 46 – Zur Durchführung des Experiments ohne Rühren im Kathodenraum wurde die Kathode mittels eines engen Schlauches ohne Berührung mit der organischen Schicht in den wässrigen Teil der Reaktionslösung geführt.

Eine Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol war in diesem Versuchsaufbau nicht nachweisbar. Nach ca. 30 min färbte sich die zuvor rote organische Schicht grün-braun. Dies ist ein Anzeichen für den Zerfall des Katalysators. Eine Zersetzung erfolgte aber nur, wenn ohne Rühren der Reaktionsmischung eine Spannung (hier: 2 V) angelegt wurde. Ohne Anlegen von Spannung trat sie nicht auf. Daraus kann abgeleitet werden, dass der an der Elektrode gebildete Wasserstoff mit dem Katalysator reagiert, jedoch einen Komplex bildet,

der instabiler ist im Kontakt mit der Gasphase über der Reaktionsmischung und deaktiviert wird. Für eine solche Deaktivierung sind im Wesentlichen zwei Reaktionen denkbar: 1) Spuren von Sauerstoff in dem verwendeten Schutzgas Stickstoff, das über der Reaktionslösung vorliegt, oxidieren den Komplex. Es ist bekannt, dass der Katalysator nach Grünfärbung durch Kontakt mit Luftsauerstoff nicht mehr aktiv ist. 2) Stickstoff selbst könnte als Ligand an den hydrierten Komplex koordinieren, wie von Samouei et al.[37] postuliert (Abbildung 14). Wenn im Experiment im Kathodenraum gerührt wird, ist eine Reaktion mit der Gasphase offenbar unerheblich, das Gas wird durch die Rührbewegung kaum der Reaktionsmischung untergemischt und ein Farbumschlag ist nicht zu beobachten. Im Fall der ungerührten Durchführung ist der Kontakt des Katalysators zur über der Flüssigkeit stehenden Gasphase deutlich größer.

Wäre in diesem ungerührten Experiment eine Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol in der Größenordnung wie im entsprechenden gerührten Experiment (6 %) erfolgt, so wäre die Reaktion nachweislich nicht elektrokatalytisch, da kein Kontakt zur Elektrode erforderlich wäre. Da wegen der Instabilität des Katalysators diese Reaktion nicht ablief, erlaubt das Experiment keine endgültige Aussage, ob Acetophenon auch ohne Elektrodenkontakt durch den Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$ mit gasförmigen Wasserstoff umgesetzt wird. Es zeigt aber, dass der Katalysator mit dem gebildeten Wasserstoff reagiert.

Ein anderer Ansatz ist der Vergleich des Stromflusses für die Reaktion mit und ohne Acetophenon. Ohne Acetophenon ist der Katalysator nicht gelöst, anstatt gelöst in organischen Tröpfchen liegt er in aggregierten Partikelhaufen vor. Es kommt nicht zu einer Benetzung der Elektrodenoberfläche und so kaum zu Kontakt des Katalysators mit der Elektrodenoberfläche. Bei gleicher Spannung (2 V) fließt, wie in Tabelle 12 aufgeführt, ohne Acetophenon über die Reaktionszeit von 4 h weniger Strom. Die Stromstärke ist ohne Acetophenon gerade so hoch wie in Experimenten, bei denen kein Wasserstoff gebildet wurde und auch keine Umsetzung zu 1-Phenylethanol stattfindet.

Da ohne Kontakt der organischen Lösung, und damit des Katalysators, zur Kathode der Stromfluss deutlich geringer ist als im Fall des Kontakts, muss der Katalysator, neben der Hydrierung, auch am Schritt der Wasserstoffentwicklung oder -desorption an der Kathode beteiligt sein. Das Ergebnis spricht folglich für das Vorliegen einer elektrokatalytischen

Reaktion. In den Experimenten dieses Kapitels mit Ag/AgCl als Referenzelektrode konnte aber, wie auch bereits in den Voruntersuchungen (Kapitel 8.1) keine katalytische Wirkung von $RuCl_2(PPh_3)_3$ in der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol nachgewiesen werden. Während bei 1,7 V kein 1-Phenylethanol gebildet wurde, konnte bei 2 V mit Katalysator lediglich der Blindumsatz erreicht werden.

8.3 Die elektrochemische Reaktion mit Platin als Referenzelektrode

Mit Ag/AgCl als Referenz wurde keine Katalyse durch $RuCl_2(PPh_3)_3$ in der Hydrierung von Acetophenon nachgewiesen. Weil aber in den Vorversuchen (Kapitel 8.1) gezeigt werden konnte, dass mit Platin als Referenz Unterschiede zwischen der Reaktion mit und ohne Rutheniumkatalysator bestehen, wurden erneut Experimente mit der Referenzelektrode Platin, dieses Mal in der verbesserten Versuchsapparatur, durchgeführt. Durch den neuen Zellaufbau ist die Distanz von Platin zur Kathode im Vergleich zur vorigen Anlage verändert, dadurch ist das OCP vor Reaktionsbeginn hier etwas geringer (0,7 V statt 1 V).

Tabelle 13 – Potentiostatische Messung über 4 h gemäß Methode E2, vs. Pt
(AcPh 8,57 mmol, KOH 6,2 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4)

Katalysator	Acetophenon	Potential	Ausbeute	Stromstärke	Selektivität
0 g	1 ml	1,4 V	25 %	50-100 mA	90 %
0 g	1 ml	1,2 V	0 %	0,2 mA	--
15 g	1 ml	1,2 V	11 %	45 mA	72 %
15 g	1 ml	0,8 V	1 %	10 mA	85 %
15 g	0 ml	1,2 V	--	0,5 mA	--

Um auch gegen Platin zunächst erneut zu prüfen, ob eine katalytische Umsetzung vorliegt, wurden potentiostatische Messungen bei einer Spannung von 1,2 V mit und ohne Katalysator durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 13 aufgeführt und zeigen deutlich, dass bei dem hier vorliegenden Potential der Katalysator offensichtlich die Reaktion katalysiert. Die erzielte Ausbeute von 11 % entspricht dabei einer TON von über 50. Bei

leichter Erhöhung des Potentials auf 1,4 V tritt jedoch schnell ein hoher Blindumsatz auf. Ab einem Potential von 1,18 V war eine deutliche Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Vermutlich wird wiederum Wasserstoff gebildet. Bei Anlegen eines Potentials deutlich unterhalb 1,18 V (hier: 0,8 V) findet praktisch keine Umsetzung des Acetophenons zu 1-Phenylethanol statt.

Um eine elektrokatalytische Reaktion mit Beteiligung des Katalysators und eine direkte Umsetzung von Acetophenon an der Elektrode auszuschließen wurde auch mit der Referenzelektrode Platin ein Experiment ohne Acetophenon durchgeführt. Hier konnte, wie auch bei Ag/AgCl als Referenzelektrode, nur ein sehr geringer Stromfluss beobachtet werden, folglich ist für den Stromfluss der Kontakt zwischen Kathode und Acetophenon/Rutheniumkatalysator-Tröpfchen relevant. Da für die Hydrierungsreaktion ebenso der Rutheniumkatalysator nötig ist, kann von einer elektrokatalytischen Hydrierung mit $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator ausgegangen werden.

Es ist ein recht enger Potentialbereich, in dem $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator erfolgreich die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol unterstützt. In diesem konnte nachgewiesen werden, dass sich in diesem Potentialbereich die Anwesenheit des Katalysators positiv auf die Umsetzung auswirkt. Bei einem Potential, bei dem keine Wasserstoffbildung auftritt, findet keine Umsetzung statt. Daraus folgt, dass bei der elektrochemischen Reaktionsführung die Reduktion des Katalysators, wie sie im Reaktionszyklus der Transferhydrierung nötig wäre (vgl. Abbildung 13), höchstens eine Nebenrolle spielt. Daher muss bei 1,2 V Kathodenspannung ein Reaktionsmechanismus vorliegen, in dem Wasserstoff als Hydridquelle dient, nicht Wasser. Der Vergleich mit Ergebnissen von Villalba et al.[78] lässt vermuten, dass über gebildeten Wasserstoff neben der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol auch Ethylbenzol gebildet wird. Anders als bei Villalba et al. läuft die Reaktion jedoch nicht ohne den Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$ ab, was eventuell an geringeren Wasserstoffmengen liegen kann, die in der in der vorliegenden Arbeit in der Versuchsapparatur gebildet werden.

Die in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen unterscheiden sich in wesentlichen Punkten von denen bei Villalba et al.: Diese arbeiten in stark saurer Lösung und setzen eine Platinelektrode mit geringer Wasserstoffüberspannung zur Bildung und Aktivierung von

molekularem Wasserstoff ein. Dagegen sollen in der vorliegenden Arbeit Reaktionen in alkalischer Lösung an einer Elektrode mit hoher Wasserstoffüberspannung untersucht werden, was einen Transferhydrierungs-Mechanismus theoretisch ermöglichen könnte.[36]

Es konnte gezeigt werden, dass die Übertragung des untersuchten Reaktionssystems in eine elektrokatalytische Hydrierungsreaktion prinzipiell möglich ist. Allerdings wird klar, dass es sich wie bei den Versuchen in heterogener Flüssigphase mit Zink als Reduktionsmittel hierbei um eine direkte Hydrierung und nicht um eine Transferhydrierung handelt. Folglich kann für eine spätere großtechnische Anwendung voraussichtlich nicht auf eine Anlage mit entsprechender Druckregeltechnik zur sicheren Handhabung von gasförmigem Wasserstoff verzichtet werden. Wenn diese Anforderungen in Kauf genommen werden, ist die großtechnische Anwendung und das Upscaling der Reaktion prinzipiell möglich.

Möglicherweise kann sich das Verfahren aufgrund der Verwendung des empfindlichen und kostspieligen Ruthenium-basierten Katalysators kaum gegen etablierte Hydrierverfahren durchsetzen. Eine hohe Selektivität des Katalysators, wie sie in der chemokatalytischen Durchführung bekannt ist,[36] könnte für einzelne industrielle Anwendungen jedoch von entscheidender Bedeutung sein. Die Untersuchung der Chemoselektivität der vorliegenden, elektrochemischen Hydrierung sprengt jedoch den Rahmen dieser Arbeit.

9 Schlussfolgerungen dieser Arbeit

Die Schlussfolgerungen, die aus dieser Arbeit gezogen werden können, basieren auf der Annahme mehrerer möglicher mechanistischer Abläufe der Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit Wasser als H-Quelle, Zink als Reduktionsmittel und $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator. Die möglichen Hydrierungs-Mechanismen wurden bereits in Kapitel 2 ausführlich beschrieben und sollen hier nur kurz genannt werden:

(1) In eine Transferhydrierung gemäß Abbildung 13 wird das Metallzentrum des Komplexes von Zink reduziert. Dies erfordert Stöße zwischen Zink und Katalysator und zwischen Katalysator und Wasser, nicht aber zwischen Zink und Wasser.

(2) Wasser mit der Zinkoberfläche, koordinierte Hydroxide bzw. Hydride reagieren direkt von der Oberfläche mit dem Katalysator. Dabei wird kein molekularer Wasserstoff gebildet. Stöße zwischen Zink und Katalysator und zwischen Zink und Wasser sind notwendig, nicht aber zwischen Katalysator und Wasser.

(3) In der direkten Hydrierung mit in-situ-Wasserstoffbildung Zink ist die Diffusion von Wasserstoff zum Katalysatorkomplex ist zu beachten. Stöße von Zink mit Wasser und von Katalysator mit Wasserstoff sind erforderlich, nicht aber von Zink mit Wasser oder mit Katalysator.

Dabei müssen die genannten Möglichkeiten für den Reaktionsmechanismus einander nicht ausschließen. Es können auch mehrere Mechanismen parallel ablaufen.

In Wasser als Lösemittel konnte ein großer Einfluss der Zinkmenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Katalysatormenge beeinflusst dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Der Katalysator ist an jedem Teilschritt der eigentlichen Hydrierung beteiligt, da er den Wasserstoff von der H-Quelle auf das Eduktmolekül überträgt. Daraus kann geschlossen werden, dass gesamte Hydrierungs-Katalysezyklus schneller abläuft als die Reaktion am Zink. An dieser Reaktion nimmt der Katalysator nicht teil. Folglich liegt hier Mechanismus (3) (in-situ-Wasserstoffbildung) vor. Geschwindigkeitsbestimmend ist wahrscheinlich die Diffusion des Wasserstoffs oder die Wasserstoffbildung am Zink.

In Dioxan als Lösemittel sind Katalysator und Edukt am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt, damit ist die Hydrierungsreaktion der langsamste Schritt des Reaktionszyklus. Zink bestimmt zwar als Reduktionsmittel die Stöchiometrie der Reaktion,

die Reaktion an Zink ist jedoch nicht geschwindigkeitsbestimmend. Das Reagens Wasser ist nicht am langsamsten Reaktionsschritt beteiligt, wird aber in stöchiometrischer Menge umgesetzt. Denkbar ist daher eine schnelle Reaktion des Zinks mit Wasser. Eine Transferhydrierung (1) kann nicht ausgeschlossen werden. Die Reaktion von in katalytischen Mengen vorhandenem nicht wasserlöslichem Katalysatorkomplex mit der von hydrophilen OH-Gruppen bedeckten festen Zinkoberfläche zur Regeneration des Rutheniums wäre allerdings als langsam zu erwarten, und damit als geschwindigkeitsbestimmend. Eine Reaktion des Katalysators mit der Zinkoberfläche wäre für eine Reaktion nach Mechanismus (2) relevant. Bei einer direkten Hydrierung (3) ist keine direkte Reaktion des Zinks mit dem Katalysator notwendig. Zink und Wasser reagieren in einer separaten Reaktion zu Wasserstoff und Zinksalz. Unter den gegebenen basischen Bedingungen kann sich an Zink Wasserstoff bilden. Neueste Ergebnisse der Kooperationspartner aus der organischen Chemie deuten darauf hin, dass Zinkhydroxid-Salze in dieser Wasserstoffbildung katalytisch aktiv sind.[19] Da Zink nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnimmt, ist eine schnelle Reduktion von Wasser an Zink zu Wasserstoff wahrscheinlich, gefolgt von einer langsameren direkten Hydrierung. Wasser und Zink liegen jeweils in überstöchiometrischen Mengen vor. Die stöchiometrische Umsetzung von Wasser spricht dabei gegen eine Bildung von überschüssigem Wasserstoff, der in die Gasphase oberhalb der Reaktionsmischung diffundieren würde. Vielmehr scheint der entstehende Wasserstoff in-situ verbraucht zu werden.
Die Frage nach dem Mechanismus der Reaktion in Dioxan ist nicht eindeutig zu klären. Obwohl mehrere Reaktionsmechanismen parallel ablaufen könnten, ist am wahrscheinlichsten die direkte Hydrierung mit in-situ-Wasserstoffbildung (3).

Im elektrochemischen Experiment konnte gezeigt werden, dass bei kathodischem Potential von 1,2 V vs. Platindraht die Hydrierungsreaktion nur mit Katalysator abläuft. Mit Katalysator wird ein Umsatzgrad von 11 % erreicht. Dabei fließt ohne Edukt bzw. ohne Katalysator weniger Strom als wenn beide Substrate in der Kathodenlösung vorliegen. Die Reaktion lief nur bei Potentialen ab, bei denen an der Kathode Wasserstoff gebildet wurde. Zudem zeigen die Stromstärken bei den durchgeführten potentiostatischen Messungen, dass deutlich mehr Elektronen verbraucht wurden als Produkt gebildet wurde. Sowohl das hohe Potential als auch die hohe Stromstärke weisen darauf hin, dass an der Kathode gebildeter

Wasserstoff in einer direkten Hydrierung durch den Katalysator auf Acetophenon übertragen wird. Da in Abwesenheit des Katalysators der Stromfluss deutlich geringer ist als in dessen Anwesenheit, kann angenommen werden, dass der Katalysator sich positiv auf die Wasserstoffbildung an der Kathode auswirkt. Es handelt sich somit um eine elektrokatalytische Hydrierung nach der Definition von Horiuti und Polanyi.[76]

10 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten einige Erkenntnisse gewonnen werden, nicht nur zur chemokatalytischen Direktreduktion von Acetophenon mit Wasser/Zink und $RuCl_2(PPh_3)_3$, sondern auch in Bezug auf die elektrokatalytische Hydrierung. Weitere Untersuchungen zu einzelnen Teilgebieten wären für die weitere Forschung interessant, sie sprengen jedoch den Umfang und auch die Themenstellung dieser Arbeit.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen klar, dass mit Wasser als Lösemittel am Zink molekularer Wasserstoff gebildet wird, der durch die flüssige Phasengrenze diffundiert und am Katalysator reagiert. Eine Untersuchung der Zusammensetzung der Gasphase über der Reaktionsmischung und eine Druckdetektion zur Bestimmung der Menge an gebildetem freiem Wasserstoffgas könnten hier weiter Aufschluss geben. Damit könnte auch für die Reaktion in Dioxan auf Wasserstoffbildung geprüft werden. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Anlagenaufbau ist aber auf die praktische Anwendung der Reaktion zugeschnitten und für detaillierte mechanistische Untersuchungen mit Wasserstoff nicht geeignet.

Dass die Homogenität der flüssigen Phase außerordentlich relevant ist, motiviert zu weiteren Untersuchungen in diese Richtung. Besonders im Hinblick auf den Zusatz von Phasen-Transfer-Katalysatoren oder den Einfluss der Polarität des organischen Lösemittels. In der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt der Untersuchung auf dem Grad der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol. Interessant wäre nun die E/Z-Selektivität für die verschiedenen Reaktionssysteme und ob es hier zu deutlichen Unterschieden kommt.

Der Einsatz wasserlöslicher Ruthenium-Komplexe wird teilweise in der Literatur diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten derartige Komplexe nicht untersucht werden, da die geplante Immobilisierung die vollständige Löslichkeit des Katalysators in der wässrigen Phase nicht voraussetzt. Sie könnten allerdings sowohl das Problem der Phasendiffusionslimitierung durch Heterogenität der Reaktionsmischung lösen als auch Alternativen zu dem Katalysatorsystem darstellen, das in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde.

Für elektrochemische Experimente sollte eine weitere Optimierung der Anlage erfolgen. Besonders wichtig ist der Einbau von Druckreglern für Wasserstoffdruck-Messungen, da

gezeigt werden konnte, dass eine Wasserstoffentwicklung zu berücksichtigen ist. Da der mit Wasserstoff behandelte Rutheniumkomplex im ungerührten Experiment offenbar in Kontakt mit dem Schutzgas Stickstoff bzw. mit in Spuren darin vorkommendem Sauerstoff degenerierte, sollte auf Argon als Schutzgas umgestiegen werden. Experimente mit sauerstofffreiem Argon könnten darüber Aufschluss geben, ob tatsächlich Stickstoff oder Sauerstoff die Zerstörung des Katalysators bewirkt oder ob der entstandene Komplex ohne Kontakt zur Kathode nicht stabil ist.

Auch zur Referenzelektrode sind weitere Untersuchungen nötig. In den gezeigten Experimenten konnte mit der Sekundärelektrode Ag/AgCl als Referenzelektrode keine katalytische Aktivität von $RuCl_2(PPh_3)_3$ in der Hydrierung von Acetophenon nachgewiesen werden. Mit Platin als Referenzelektrode war dies jedoch möglich. In den Experimenten mit Platin als Referenzelektrode wurde auch gezeigt, dass bei geringfügig zu hoher Spannung die Reduktion des Acetophenons ohne Zusatz des Katalysators $RuCl_2(PPh_3)_3$ einsetzt. Eine genauere Abstufung des angelegten Potentials zwischen dem Beginn der Bildung von Wasserstoffgas und einem katalysatorunabhängigen Blindumsatz könnte hier eventuell einen Bereich zeigen, in dem auch mit Ag/AgCl als Referenz diese Katalyse auftritt. Falls Bestandteile der Ag/AgCl-Elektrode das System stören, z.B. Chloridionen, wäre auch der Wechsel auf eine andere Referenzelektrode, z.B. eine Kalomel-Elektrode, sinnvoll.

Falls der Katalysator im weiteren Verlauf der Forschung nicht an der Kathode immobilisiert wird, ist ein Rücktransfer des Reaktionssystems auf organische Lösemittel oder der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren in Betracht zu ziehen. Im heterogenen System findet zwar ein stetiger Stoffaustausch zwischen den Tröpfchen statt und durch Anlagern der Tropfen an die Kathode ist der Kontakt von Edukt und Katalysator zur Elektrode gegeben. Durch Anlagern der Tröpfchen in schlechter durchmischten Bereichen des Reaktionsgefäßes kommt es aber zu vermindertem Kontakt und einer starken Abhängigkeit der Reproduzierbarkeit von der Rührleistung.

In der vorliegenden Arbeit konnte das Ziel einer elektrochemischen Durchführung der Hydrierung von Acetophenon mit Wasser als H-Quelle erreicht werden, es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine Transferhydrierung. Weitere Untersuchungen und Versuchsanlagen die dieses Katalysatorsystem verwenden müssen darum auf

Wasserstoffbildung ausgelegt sein. Eine Immobilisierung des Katalysators an der Kathode kann weiter sinnvoll sein, um einen möglichst hohen Anteil des gebildeten Wasserstoffs umzusetzen.

Besonders interessant ist nach dem hier erbrachten Nachweis, dass die Katalyse mit Rutheniumkatalysator elektrochemisch durchgeführt werden kann, die Chemoselektivität des Katalysators in diesem System. Bei hoher Selektivität kann diese Reaktionsführung durchaus interessant für die technische Anwendung sein.

11 Literaturverzeichnis

[1] A. Bakenne, W. Nuttall, N. Kazantzis, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 7744–7753, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.216.

[2] J. Hetland, G. Mulder, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 736–747, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.011.

[3] P. Häussinger, R. Lohmüller, A. M. Watson *Hydrogen, 2. Production* in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Chichester, **2010,** ISBN 3527306730.

[4] a) I. Dincer, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1954–1971, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173; b) I. Dincer, A. S. Joshi, *Solar Based Hydrogen Production Systems*. *Chapter 2: Hydrogen Production Methods*, Springer, **2013,** ISBN 1-4614-7430-2.

[5] S.-F. Hsu, S. Rommel, P. Eversfield, K. Muller, E. Klemm, W. R. Thiel, B. Plietker, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7194–7198, DOI: 10.1002/ange.201310972.

[6] a) D. Haffad, U. Kameswari, M. M. Bettahar, A. Chambellan, J. C. Lavalley, *Journal of Catalysis* **1997**, *172*, 85–92, DOI: 10.1006/jcat.1997.1854; b) N. M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P.-A. Carlsson, *Catal. Sci. Technol.* **2017,** DOI: 10.1039/C6CY02536F; c) M. Imran, A. B. Yousaf, X. Zhou, Y.-F. Jiang, C.-Z. Yuan, A. Zeb, N. Jiang, A.-W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1162–1170, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10274.

[7] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.

[8] Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1887–1896, DOI: 10.1021/jo00901a004.

[9] C. Belger, N. M. Neisius, B. Plietker, *Chemistry* **2010**, *16*, 12214–12220, DOI: 10.1002/chem.201001143.

[10] Elektronegativitäten nach Pauli *Tafel III, Hauptgruppenelemente* in *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg), de Gruyter, Berlin, **2007**, 2146–2147, ISBN 978-3-11-017770-1.

[11] E. A. Braude, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3544, DOI: 10.1039/jr9540003544.

[12] H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221–238, DOI: 10.1002/jlac.19254440112.

[13] A. Verley, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1925**, *37*, 537–542.

[14] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie,* 5. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009,** ISBN 978-3-8351-0091-6.

[15] Y. M. Haddad, H. B. Henbest, J. Husbands, T. R. B. Mitchell, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 361, DOI: 10.1039/PS9640000349.

[16] a) Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Letters* **1971**, *12*, 2167–2170, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)96811-X; b) J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah, *Tetrahedron Letters* **1972**, *13*, 1015–1018, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)84497-X.

[17] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 2201–2237, DOI: 10.1016/j.ccr.2004.04.007.

[18] a) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944, DOI: 10.1021/jo010721w; b) B. Chaudret; c) B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, R. S. Nohr, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1546, DOI: 10.1039/DT9770001546.

[19] S. Scholz, (Dissertation), *Metall-katalysierte Reduktionen von N-O- und C-O-Bindungen*, Universität Stuttgart. Institut für Organische Chemie, **2017**.

[20] J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun. (London)* **1967**, *0*, 544, DOI: 10.1039/C19670000544.

[21] M. McPartlin, R. Mason, *Chem. Commun. (London)* **1967**, *0*, 545–546, DOI: 10.1039/C19670000545.

[22] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 567–568, DOI: 10.1039/c29700000567.

[23] Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2441–2444, DOI: 10.1246/bcsj.55.2441.

[24] H. B. Henbest, T. R. B. Mitchell, *J. Chem. Soc. C* **1970**, *0*, 785–791, DOI: 10.1039/J39700000785.

[25] R. W. Mitchell, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 846, DOI: 10.1039/DT9730000846.

[26] A. F. Barrero, A. Rosales, J. M. Cuerva, A. Gansäuer, J. E. Oltra, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 1079–1082.

[27] A. F. Barrero, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, A. Rosales, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2566–2571, DOI: 10.1021/jo016277e.

[28] A. G. Campaña, R. E. Estévez, N. Fuentes, R. Robles, J. M. Cuerva, E. Buñuel, D. Cárdenas, J. E. Oltra, *Organic letters* **2007**, *9*, 2195–2198, DOI: 10.1021/ol070779i.

[29] E. Shirakawa, H. Otsuka, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2005**, 5885–5886, DOI: 10.1039/b512245g.

[30] H. Otsuka, E. Shirakawa, T. Hayashi, *Chem. Commun. (Camb.)* **2007**, 1819–1821, DOI: 10.1039/b618107d.

[31] B. M. Trost, R. Braslau, *Tetrahedron Letters* **1989**, *30*, 4657–4660, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)80767-X.

[32] H.-T. Chang, T. T. Jayanth, C.-C. Wang, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12032–12041, DOI: 10.1021/ja073604c.

[33] T. Sato, S. Watanabe, H. Kiuchi, S. Oi, Y. Inoue, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 7703–7705, DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.08.107.

[34] R. Barrios-Francisco, J. J. García, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 386–393, DOI: 10.1021/ic801823x.

[35] C. Belger, (Dissertation), *Ruthenium- und Eisen-katalysierte Reduktionen*, Universität Stuttgart. Institut für Organische Chemie, **2012**.

[36] T. Schabel, C. Belger, B. Plietker, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2858–2861, DOI: 10.1021/ol401185t.

[37] H. Samouei, F. M. Miloserdov, E. C. Escudero-Adán, V. V. Grushin, *Organometallics* **2014**, *33*, 7279–7283, DOI: 10.1021/om5010572.

[38] T. Schabel, *Persönliche Kommunikation*.

[39] a) N. Wiberg *Kapitel XXIII, Die Zinkgruppe* in *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg), de Gruyter, Berlin, **2007**, 1483–1521, ISBN 978-3-11-017770-1; b) Y. D. Yu, G. Y. Wei, J. W. Lou, H. L. Ge, L. X. Sun, L. Z. Zhu, *Surface Engineering* **2013**, *29*, 234–239, DOI: 10.1179/1743294412Y.0000000102.

[40] a) O. Palazhchenko, (Masterarbeit), *Pourbaix diagrams at elevated temperatures: a study of Zn and Sn.* Institute of Technology, **2012**; b) B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corrosion Science* **1997**, *39*, 107–114, DOI: 10.1016/S0010-938X(97)89246-3.

[41] S. Thomas, N. Birbilis, M. S. Venkatraman, I. S. Cole, *CORROSION* **2012**, *68*, 015009-1-015009-9, DOI: 10.5006/1.3676630.

[42] W. H. Dyson, L. A. Schreier, W. P. Sholette, A. J. Salkind, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 566, DOI: 10.1149/1.2411337.

[43] J. P. Shukla, S. G. Tandon, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, *35*, 423–427, DOI: 10.1016/S0022-0728(72)80326-7.

[44] A. Gonzalez, F. Pablos, *Analytica Chimica Acta* **1991**, *251*, 321–325, DOI: 10.1016/0003-2670(91)87153-X.

[45] a) B. Szcześniak, M. Cyrankowska, A. Nowacki, *Journal of Power Sources* **1998**, *75*, 130–138, DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00108-6; b) X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Springer, Boston, MA, **1996,** ISBN 978-1-4757-9879-1.

[46] A. K. Mohamed, *J. Chim. Phys.* **1999**, *96*, 830–837, DOI: 10.1051/jcp:1999173.

[47] A. Steinfeld, *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 611–619, DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00177-X.

[48] A. Meier, C. Wieckert, A. Steinfeld, *ETH Zürich, Bulletin SEV/VSE*, 11–17.

[49] F. Jin, X. Zeng, J. Liu, Y. Jin, L. Wang, H. Zhong, G. Yao, Z. Huo, *Scientific reports* **2014**, *4*, 4503, DOI: 10.1038/srep04503.

[50] K. Wegner, H. Ly, R. Weiss, S. Pratsinis, A. Steinfeld, *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 55–61, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.03.006.

[51] A. Weidenkaff, A. Reller, A. Wokaun, A. Steinfeld, *Thermochimica Acta* **2000**, *359*, 69–75, DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00508-6.

[52] Weizmann Institute, "Solar energy project at the Weizmann Institute promises to advance the use of hydrogen fuel", zu finden unter http://phys.org/news5653.html.

[53] M. Bruesewitz, G. Semrau, M. Epstein, I. Vishnevetsky, U. Frommherz, S. Kräupl, R. Palumbo, C. Wieckert, G. Olalde, J.-F. Robert et al. (Hrsg.) *Solar carbothermic production of zinc and power production via a ZnO-Zn-cyclic process*, **2003**.

[54] B. Abarca, R. Adam, R. Ballesteros, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1826–1833, DOI: 10.1039/c1ob05888f.

[55] a) C. Bubert, J. Blacker, S. M. Brown, J. Crosby, S. Fitzjohn, J. P. Muxworthy, T. Thorpe, J. M. Williams, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4037–4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00623-2; b) T. Thorpe, J. Blacker, S. M. Brown, C. Bubert, J. Crosby, S. Fitzjohn, J. P. Muxworthy, J. M. Williams, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4041–4043, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00624-4; c) H. Y. Rhyoo, H.-J. Park, Y. K. Chung, *Chem. Commun.* **2001**, 2064–2065, DOI: 10.1039/B106130P; d) A. Bényei, F. Joó, *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, *58*, 151–163, DOI: 10.1016/0304-5102(90)85035-G; e) S. Ogo, N. Makihara, Y. Watanabe, *Organometallics* **1999**, *18*, 5470–5474, DOI: 10.1021/om9903689.

[56] J. Li, X. Li, Y. Ma, J. Wu, F. Wang, J. Xiang, J. Zhu, Q. Wang, J. Deng, *RSC Adv* **2013**, *3*, 1825–1834, DOI: 10.1039/c2ra22432a.

[57] S. Scholz, *Ru-catalyzed chemoselective reduction with water as H2-surrogate*. (Poster), ORCHEM, Weimar, **2014**.

[58] L. Wang, H. Ma, L. Song, L. Li, Y. Wang, H. Wang, *RSC Adv* **2014**, *4*, 1567–1569, DOI: 10.1039/C3RA43829E.

[59] J. Li, Y. Zhang, D. Han, G. Jia, J. Gao, L. Zhong, C. Li, *Green Chem.* **2008**, *10*, 608, DOI: 10.1039/b803209b.

[60] K. Ahlford, J. Lind, L. Mäler, H. Adolfsson, *Green Chem.* **2008**, *10*, 832, DOI: 10.1039/b806177g.

[61] J. Li, Y. Tang, Q. Wang, X. Li, L. Cun, X. Zhang, J. Zhu, L. Li, J. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18522–18525, DOI: 10.1021/ja308357y.

[62] A. M. Kalsin, T. A. Peganova, V. V. Novikov, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4458–4465, DOI: 10.1039/C5CY00839E.

[63] F. Wang, H. Liu, L. Cun, J. Zhu, J. Deng, Y. Jiang, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9424–9429, DOI: 10.1021/jo0514826.

[64] Z. Lin, J. Li, Q. Huang, Q. Huang, Q. Wang, L. Tang, D. Gong, J. Yang, J. Zhu, J. Deng, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4419–4429, DOI: 10.1021/acs.joc.5b00241.

[65] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 228–240, DOI: 10.1039/b917103g.

[66] J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2750–2759, DOI: 10.1021/ja210400u.

[67] Q. Zhao, Y. Li, R. Liu, A. Chen, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15039–15045, DOI: 10.1039/c3ta13378h.

[68] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6027–6053, DOI: 10.1021/cr300115g.

[69] S. Wang, P.-J. Chia, L.-L. Chua, L.-H. Zhao, R.-Q. Png, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, R. G.-S. Goh, R. H. Friend, A. T.-S. Wee et al., *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3440–3446, DOI: 10.1002/adma.200800279.

[70] K. H. Lee, J. Oh, J. G. Son, H. Kim, S.-S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6361–6368, DOI: 10.1021/am405735c.

[71] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1966**, *28*, 945–956, DOI: 10.1016/0022-1902(66)80191-4.

[72] J. Tsuji, H. Suzuki, *Chem. Lett.* **1977**, 1085–1086, DOI: 10.1246/cl.1977.1085.

[73] J. Toubiana, Y. Sasson, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1644–1653, DOI: 10.1039/C2CY00514J.

[74] G. S. Fonseca, J. D. Scholten, J. Dupont, *Synlett* **2004**, 1525–1528, DOI: 10.1055/s-2004-829061.

[75] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions,* 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009,** ISBN 9783527600656.

[76] G. Horányi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *199*, 7–17, DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00013-X.

[77] a) J. Horiuti, M. Polanyi, *Nature* **1933**, *132*, 819, DOI: 10.1038/132819a0; b) J. Horiuti, M. Polanyi, *Nature* **1933**, *132*, 931, DOI: 10.1038/132931a0.

[78] M. Villalba, M. del Pozo, E. J. Calvo, *Electrochimica Acta* **2015**, *164*, 125–131, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.113.

[79] Z. Li, S. Kelkar, C. H. Lam, K. Luczek, J. E. Jackson, D. J. Miller, C. M. Saffron, *Electrochimica Acta* **2012**, *64*, 87–93, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.105.

[80] A. Evagelou, (Masterarbeit), Universität Stuttgart, **2014**.

[81] Susann Hänisch, (Forschungspraktikum), Universität Stuttgart, **2015**.

[82] Robert Forschner, (Forschungspraktikum), Universität Stuttgart, **2014**.

[83] Miriam Chiarmasso, (Forschungspraktikum), Universität Stuttgart, **2015**.

[84] J. Hildebrand, (Bachelorarbeit), Universität Stuttgart, **2015**.

[85] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806–4814, DOI: 10.1021/nn1006368.

[86] G. Jander, K. F. Jahr, G. Schulze, J. Simon, *Maßanalyse*. *Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen,* 18. Aufl., de Gruyter, **2009,** ISBN 978-3-11-024898-2.

[87] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. *102 Tabellen,* 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005,** ISBN 3-13-576107-X.

[88] C. H. Schneider, C. C. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1063–1066, DOI: 10.1021/ja01246a015.

[89] R. Bar, L. K. Bar, Y. Sasson, J. Blum, *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *33*, 161–177, DOI: 10.1016/0304-5102(85)85099-9.

[90] G. Horányi, G. Vértes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 827–829, DOI: 10.1039/P29750000827.

[91] a) "GESTIS-Stoffdatenbank", zu finden unter http://gestis.itrust.de/; b) "Alfa-Aesar. Sicherheitsdatenblätter", zu finden unter https://www.alfa.com/de/catalog.

[92] R. S. Shukla, V. K. Srivastava, M. D. Khokhar, R. V. Jasra, *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40*, 359–369, DOI: 10.1002/kin.20318.

[93] C. A. Sandoval, Y. Li, K. Ding, R. Noyori, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1801–1810, DOI: 10.1002/asia.200800246.

[94] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, *Carbon* **2013**, *64*, 225–229, DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.

[95] a) A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477–4482, DOI: 10.1021/jp9731821; b) H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chemical Physics Letters* **1998**, *287*, 53–56, DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00144-4; c) H. F. Liang, C. T. G. Smith, C. A. Mills, S. R. P. Silva, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12484–12491, DOI: 10.1039/C5TC00307E.

[96] I. Warad, S. Al-Resayes, Z. Al-Othman, S. S. Al-Deyab, E.-R. Kenawy, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2010**, *15*, 3618–3633, DOI: 10.3390/molecules15053618.

[97] A. C. Tan, *Tin and Solder Plating in the Semiconductor Industry*. *A technical guide,* 1. Aufl., Chapman & Hall, London, **1992,** ISBN 9780412482403.

[98] S. A. Alfa Aesar, *Preise 21.03.2016*.

[99] Y. Kodama, M. Imoto, N. Ohta, A. Kitani, S. Ito, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *507*, 103–109, DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00436-3.

[100] E. Gileadi, S. D. Argade, J. O. Bockris, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2044–2046, DOI: 10.1021/j100878a501.

[101] a) C. L. Young, *IUPAC Solubility Data Series* **1981**; b) T. J. Morrison, F. Billett, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3819, DOI: 10.1039/JR9520003819.

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 – Beispiel für den Mechanismus der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion mit Aluminiumtri(2-propanolat) als H-Donor, R = Alkyl, Aryl, R‘ = Alkyl, Aryl, H.[14] 21

Abbildung 2 – Schema einer Transferhydrierung am Metallkomplex, hier mit 2-Propanol als H-Donor in der Hydrierung einer C-C-Doppelbindung. 22

Abbildung 3 – Cyclisches Zwischenprodukt, wie er von Trocha-Grimshaw und Henbest[20] für α,β-ungesättigte Ketone am Iridium-Komplex nachgewiesen wurde. Einer der DMSO-Liganden (L) wurde für die Koordination des Ketons als Chelatligand abgespalten. Das Chelat wurde auch bestätigt durch McPartlin und Mason[21] mit Angabe genauer Koordination der Liganden. Hydrierte Form des Katalysators ist $IrHCl_2(Me_2SO)_3$. 25

Abbildung 4 – Reaktion eines Ketons in einer Wasserstoff-Transfer-Reaktion mit Wasser. Üblich ist die Markierung des Wasserstoffs im Wasser als Deuterium (schweres Wasser). Die Position des aus schwerem Wasser stammenden Deuteriums im Produkt lässt Rückschlüsse auf den Mechanismus zu. 26

Abbildung 5 – Die Wirkung von Wasser als Additiv in der Transferhydrierung oder direkten Hydrierung wie von Schrock und Osborne postuliert[22]: A) Unterstützung der Abspaltung des Alkohols (Produkts) vom Komplex. B) Unterstützung der Abspaltung eines Protons vom Komplex durch Reaktion mit Hydroxidionen. 27

Abbildung 6 – Mechanismus der Transferhydrierung mit Titanocen und Zink, postuliert von Barrero et al.[26] mit radikalischen Zwischenprodukten. 29

Abbildung 7 – Von Shirakawa et al.[29,30] postulierter Reaktionsmechanismus für die Transferhydrierung von aromatischen Alkinen mit Wasser als H-Donor. Katalysator ist $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$, $Me_3SiSiMe_3$ wird von Wasser zum eigentlichen H-Donor Trimethylsilan hydriert. 31

Abbildung 8 – Mechanismusvorschläge nach Chang et al.[32] für die reduktive Kupplung mit einer Transferhydrierung als Teilschritt. Wasser dient als H-Donor. Reaktionsbedingungen: Alkin 1 mmol, Alken 1,2 mmol, Wasser 2 mmol, Zn 2,75 mmol, ZnI_2 0,1 mmol, CoI_2(dppe) 5 mol%, 80 °C, 24 h, in Acetonitril 2 ml. Kreise markieren die Positionen, in denen mit D_2O statt H_2O Deuterium gebunden wird. 33

Abbildung 9 - Möglicher Übergangszustand für den Fall α,β-ungesättigter Ketone nach Sato et al.[33] 34

Abbildung 10 – Stereoselektivität der Transferhydrierung mit Wasser als H-Donor und Katalysator bei Sato et al..[33] Aus dem syn:anti-Verhältnis 1:1 kann abgeleitet werden, dass Hydridübertragung und Protonierung in zwei Schritten ablaufen. 35

Abbildung 11 – Reaktionsmechanismus postuliert von Sato et al.[33] für die Transferhydrierung von C-C-Doppelbindungen mit Wasser als H-Donor. 36

Abbildung 12 – Mechanismen zur Transferhydrierung durch Wasser mit Nickel-Alkinylkomplex (R = ^{i}Pr) postuliert von Barrios-Francisco und García[34]. Links unten: Bei Reaktion nur mit Wasser als H-Donor zersetzt sich der Nickelkomplex zum Teil. Rechts unten: Zusatz von Silan wirkt als weiteres Donormolekül, es verhindert die Bildung des Dihydroxido-Komplexes und damit die Oxidation des Phosphin-Liganden. Die cis/trans-Stereoselektivität ist für die Varianten der Reaktion verschieden (trans- bzw. cis-Produkt) 37

Abbildung 13 – Möglicher Mechanismus für die Transferhydrierung von Carbonylgruppen mit $RuCl_2(PPh_3)_3$ als Katalysator und Wasser als H-Donor nach Belger[35] 39

Abbildung 14 – Reaktion von [$RuH_2(PPh_3)_3$] in THF mit Wasser nach Samouei et al.[37] 40

Abbildung 15 – Reaktion von CO_2 in Wasser mit Zink bzw. mit H_2 und feuchtes ZnO in basischem Milieu zu Formiat. Aufgetragen nach Ergebnissen von Jin

et al..[49] Eingesetztes ZnO ist hierfür als Produkt aus der Reaktion mit Zink isoliert worden. 43

Abbildung 16 – Reaktion von Wasser mit Zink, wie sie von Jin et al.[49] beschrieben wird. (1) Direkte Reaktion von Wasser mit Zink ohne Wasserstoffentwicklung, (2) in-situ-Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und Ausfällung von Zinkoxid, Wasserstoff wird an der Oberfläche von Zinkoxid adsorbiert. 44

Abbildung 17 – Schema der Ausrichtung von Ketonen und tensidartigen Komplexen in Mizellen in Öl-in-Wasser-Gemischen. Die hydrophile Carbonylgruppe und schwächer lipophiler Komplexteil richten sich gegen die hydrophile Mizellenhülle aus, die lipophilen Ketten in Richtung Mizellenmitte.[60] 48

Abbildung 18 – Struktur der in Kapitel 4.3 diskutierten Komplexe. Verwendete Abkürzungen für Komplexnamen, z.B. 2e, sind zusammengesetzt aus Grundgerüst (Strukturen 1 und 2) und der genaueren Struktur des Chelatliganden (a bis g)[56,60,62,64] 50

Abbildung 19 – Schematische Darstellung der Koordination von Endständigen Aminogruppen auf Graphenoxid (NH_2-f-GO) an das Rutheniumatom des Komplexes, wie von Zhao et al. [67] postuliert. 54

Abbildung 20 – Im Sauren kann Acetophenon (Quadrate) elektrochemisch zu 1-Phenylethanol (Kreise) reduziert werden, als Nebenprodukt wird Ethylbenzol (Dreiecke) erhalten. Ethylbenzol ist dabei Produkt der Weiterreduktion von 1-Phenylethanol. Geteilte Zelle, Membran Nafion™ 324, Kathode Pd, kathodische Spannung 0,5 V vs. Ag/AgCl (3mol/l KCl), Schwefelsäure (0,5 mol/l) in Ethanol-Wasser-Mischung (Vol% 60:40), Edukt (in A Acetophenon, in B 1-Phenylethanol) 0,06 mol/l, Gesamtvolumen der Reaktion wurde nicht angegeben. Diagramme aus Villalba et al..[78] 57

Abbildung 21 - Prinzipskizze des Aufbaus der gesteckten elektrochemischen Doppelzelle. 68

Abbildung 22 – Prinzipskizze des Aufbaus der geklemmten elektrochemischen Doppelzelle 69

Abbildung 23 - Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Zink, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C). 81

Abbildung 24 – XRD des Niederschlags nach Reaktion mit 1 äq Zink, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon, Zuordnung: ★ZnO, ○ Zn, ▽ $Zn(OH)_2$ (Zn 0,5 mmol, AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C). 83

Abbildung 25 - Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Katalysator, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 1 mmol, AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C). 86

Abbildung 26 - Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Acetophenon, 1 äq = 0,5 mmol. (Zn 1 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C). 87

Abbildung 27 – Reaktionsverlauf in Dioxan für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Wasser, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 1 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml, 80 °C). 89

Abbildung 28 - Reaktionsverlauf in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 1 mmol, AcPh 0,5 mmol, Wasser 4 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Dioxan 1 ml). 92

Abbildung 29 – Reaktionsverlauf in mehreren Dioxan/Wasser-Mischungen als Lösemittel. Die Angaben sind jeweils in ml Lösemittel, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, 80 °C). 94

Abbildung 30 - Reaktionsverlauf im Langzeit-Experiment im Dioxan/Wasser-Verhältnis 0,5 ml / 0,5 ml, zuzüglich 72,1µl Wasser der KOH-Lösung, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 2 mmol, AcPh

0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 0,572 ml, Dioxan 0,5 ml, 80 °C). 95

Abbildung 31 – Verschiedene Mischungsverhältnisse der Lösemittel Dioxan/Wasser mit Acetophenon und KOH-Lösung gemäß Reaktionsbedingungen. Jeweils von links nach rechts: oben 1:1 bei RT (a), 1:3 bei RT (b), 1:3 bei 80 °C (b1, unter Reaktionsbedingungen). Unten die Mischungen 1:9 (c) und 0:1 (d), hier bei RT. 96

Abbildung 32 – Schematische Darstellung der Verteilung der Reaktionspartner bei Tropfenbildung zur Erklärung der besonderen kinetischen Bedingungen bei der Reaktion in Wasser als Lösemittel. 97

Abbildung 33 – Schematische Darstellung der Filmdiffusion von Wasserstoff aus der wässrigen Reaktionslösung ins Innere der Acetophenontropfen mit Berücksichtigung der Abreaktion in der organischen Phase. Den Extremfall einer sehr schnellen Abreaktion zeigt die diagonale Gerade. 98

Abbildung 34 - Reaktionsverlauf in Wasser für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Zink, für 1 äq Zn nach 16 h Ausbeute 54 % (Selektivität 77 %), für 0,5 äq Zn nach 16 h Ausbeute 25 % (Selektivität 81 %), Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 1,072 ml, 80 °C) 101

Abbildung 35 - Reaktionsverlauf in Wasser für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Acetophenon, 1 äq = 0,5 mmol. (Zn 2 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 1,072 ml, 80 °C) 103

Abbildung 36 - Reaktionsverlauf in Wasser für unterschiedliche Anfangsstoffmengen an Katalysator, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Wasser 1,072 ml, 80 °C). 105

Abbildung 37 - Reaktionsverlauf in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Kat 2,5 mol%, Wasser 1,072 ml) 107

Abbildung 38 – XRD des Graphenoxids im Vergleich mit dem als Edukt verwendeten Graphitpulver, Zuordnung: 9,1: ○ Graphenoxid; 21,4: ★ Plastikfolie; 26,5: ▽ Graphitpulver. 108

Abbildung 39 – FT-IR-Spektrum von GO, mögliche Zuordnung[87,94] (cm^{-1}): 3600-3200: C-OH; 1731: C-O-Doppelbindungen; 1621 C-C-Doppelbindungen, 1223: Epoxide. 109

Abbildung 40 – FT-IR-Spektrum von NH_2-f-GO, mögliche Zuordnung (cm^{-1})[67,96]: 3200: N-H; 2931: CH_2 der Silanketten oder nahe tertiärem Amin, 1632: C-C-Doppelbindungen; 1044: Si-O, 920: Si-O. 111

Abbildung 41 – FT-IR-Spektrum von Ru-f-GO. 111

Abbildung 42 – Kathodenraum im elektrochemischen Experiment: die Tröpfchen organischer Lösung kriechen an der Kathode entlang. Durch Wanderung, Vereinigung und Teilung der organischen Tröpfchen erfolgt Durchmischung und Austausch der organischen Phase in Suspension bzw. in Tröpfchen an der Elektroden- und Glasoberfläche. 119

Abbildung 43 - Stromstärkeverlauf ohne Katalysator für zwei potentiostatische Experimente bei Kathodenspannung 1,4 V vs. Pt (Platindraht), Methode E1. (AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4) 120

Abbildung 44 - Stromstärkeverlauf für zwei potentiostatische Experimente mit 15 mg Katalysator bei Kathodenspannung 1,4 V vs. Pt (Platindraht), Methode E1. (AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4) 120

Abbildung 45 - Stromstärkeverlauf mit 15 g Katalysator bei angegebener Kathodenspannung vs. Ag/AgCl, Methode E1. (AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4) 122

Abbildung 46 – Zur Durchführung des Experiments ohne Rühren im Kathodenraum wurde die Kathode mittels eines engen Schlauches ohne Berührung mit der organischen Schicht in den wässrigen Teil der Reaktionslösung geführt. 124

Abbildung 47 – Suchergebnisse mit SciFinder® zu „water splitting“ und nach Eingrenzung der Ergebnisse auf „catalytic“. Ausschnitt der Ergebnisse für den Zeitraum 1970 bis 2016. Der Suchbegriff wurde als Research Topic angegeben. Treffer, die das Konzept des water splitting behandeln, wurden mit eingeschlossen. Eingrenzung „catalytic“ erfolgte über die Refine-Funktion. 157

Abbildung 48 – Siedediagramm der binären Mischung Dioxan-Wasser.[88,88] 158

Abbildung 49 – pH-Korrektur für Mischungen von Dioxan und Wasser, aufgetragen nach Werten von Shukla et al.[43] und Gonzalez et al.[44]. Der Wert ist zur Korrektur von für Wasser geeichten pH-Metern geeignet. 158

Abbildung 50 – Löslichkeit von Wasserstoff bei 1,013 bar in 1,4-Dioxan und Wasser[101] 159

Abbildung 51 – Lineare Anpassung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators in Dioxan als Lösemittel ergibt Steigung 1,06. Dabei ergibt sich Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r (in mol/h) aus dem Umsatzgrad nach einer Stunde Reaktionszeit. c ist die Konzentration des Katalysators in mol/l. 159

Abbildung 52 – Lineare Anpassung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Acetophenons in Dioxan als Lösemittel ergibt Steigung 1,3. Dabei ergibt sich Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r (in mol/h) aus dem Umsatzgrad nach 1 h Reaktionszeit. c_0 ist die Anfangskonzentration von Acetophenon in mol/l. 160

Abbildung 53 – Lineare Anpassung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Zinks in Wasser als Lösemittel ergibt Steigung 1,05. Dabei ergibt sich Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r (in mol/h) aus der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 7 h Reaktionszeit. c_0 ist die Anfangskonzentration von Zink in mol/l. 160

Abbildung 54 – Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Reaktion in Dioxan als Lösemittel. Reaktionsgeschwindigkeit r (in mmol/h) bezieht sich auf die Abreaktion von Acetophenon in der ersten Stunde. Für die Steigung m der Geraden ergibt sich -4819 K.

Die Aktivierungsenergie E_A = 40 kJ/mol ergibt sich aus Formel (28), wobei R die universelle Gaskonstante ist und 8,314 J/(mol·K) beträgt. 161

Abbildung 55 - Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Reaktion in Wasser als Lösemittel. Reaktionsgeschwindigkeit r (in mmol/h) bezieht sich auf die Abreaktion von Acetophenon über die ersten sieben Stunden. Für die Steigung m der Geraden ergibt sich -7736 K. Die Aktivierungsenergie E_A = 64 kJ/mol ergibt sich aus Formel (28), wobei R die universelle Gaskonstante ist und 8,314 J/(mol·K) beträgt. 162

Abbildung 56 – Mikroskopische Aufnahmen von NH_2-f-GO (1) und Ru-f-GO (2), 2000-fache Vergrößerung, 15,0 kV..... 162

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 – Übersicht über Reaktionsbedingungen zur selektiven Hydrierung bei Schabel et al.[36], Äquivalente beziehen sich auf die Stoffmenge an Edukt (jeweils 0,5 mmol), Lösemittel 1 ml Dioxan, Reaktionszeit 16h, Katalysator $RuCl_2(PPh_3)_3$ 38
Tabelle 2 – Liste verwendeter Chemikalien. 62
Tabelle 3 – Liste verwendeter Geräte. 63
Tabelle 4 – Eingesetzte Mengen für 1 ml Dioxan gemäß Vorschrift von Belger und Schabel et al.[35,36] für Acetophenon als Edukt. 65
Tabelle 5 - Eingesetzte Chemikalien für die elektrochemischen Reaktionen. 67
Tabelle 6– Methode zur Messung GC, Detektor FID 72
Tabelle 7 – Retentionszeiten der detektierten Komponenten 72
Tabelle 8 – Löslichkeit von Acetophenon, soweit mit bloßem Auge erkennbar bei Reaktionstemperatur (80 °C) 96
Tabelle 9 – Ergebnisse der Elementaranalyse von funktionalisiertem (NH_2-f-GO) und mit Ruthenium beladenem (Ru-f-GO) Graphenoxid 112
Tabelle 10 – Reaktion über 7 h, Äquivalente sind bezogen auf Acetophenon. (Zn 2 mmol, AcPh 0,5 mmol, KOH 25 mol%, Katalysator 0,9 mol% (bezogen auf Ru), Wasser 1,072 ml, 80 °C, 7 h). Die rechte Spalte gibt den Anteil an Phenylethanol an der Summe aus Acetophenon und Phenylethanol an. 113
Tabelle 11 – Potentiostatische Messung über 4 h gemäß Methode E1, Potential 1,4 V vs. Pt (Platindraht). (AcPh 8,57 mmol, KOH 5,8 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4). Die rechte Spalte gibt den Anteil an Phenylethanol an der Summe aus Acetophenon und Phenylethanol an. 118
Tabelle 12 – Potentiostatische Messung über 4 h gemäß Methode E2, vs. Ag/AgCl (AcPh 8,57 mmol, KOH 6,2 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4). 123
Tabelle 13 – Potentiostatische Messung über 4 h gemäß Methode E2, vs. Pt (AcPh 8,57 mmol, KOH 6,2 mmol/50 ml, Kat 1,6 mol%, Leitsalz K_2SO_4) 126

Tabelle 14 – Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Zink in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 23). 153
Tabelle 15 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Katalysator in Dioxan als Lösemittel (Diagramm 154
Tabelle 16 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Acetophenon in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 26). 154
Tabelle 17 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Wasser in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 27). 154
Tabelle 18 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Temperatur in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 28). 155
Tabelle 19 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Verschiedene Dioxan/Wasser-Mischungsverhältnisse als Lösemittel (Diagramme Abbildung 29 und Abbildung 30). 155
Tabelle 20 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Zink in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 34)..... 156
Tabelle 21 – Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Acetophenon in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 35)..... 156
Tabelle 22 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Katalysator in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 36). 156
Tabelle 23 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Temperatur in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 37)..... 157

14 Anhang

14.1 Übersicht der Umsatzgrade mit Fehlerabweichungen

Standardabweichungen für experimentell ermittelte Umsatzgrade wurden berechnet (Tabelle 14 bis Tabelle 23) gemäß Formel (27). Für mit * markierte Fehler war wegen geringer Anzahl Auswertbarer Experimente (< 3) die Ermittlung einer Standardabweichung nicht sinnvoll.

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\bar{x}\right)^2}{\left(n-1\right)}} \tag{27}$$

Für Stichproben für Vollumsatz wurde eine Abweichung von 5 % für Experimente in Dioxan und von 10 % für Experimente in Wasser und Dioxan/Wasser als Lösemittel toleriert.

Tabelle 14 – Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Zink in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 23).

Zink	**10 min**		**20 min**		**30 min**		**40 min**	
0,25 äq	9 %	± 2 %	13 %	± 2 %	15 %	± 3 %	16 %	± 3 %
0,5 äq	14 %	± 5 %	20 %	± 5 %	27 %	± 3 %	28 %	± 4 %
1 äq	12 %	± 8 %	37 %	± 2 %	37 %	± 10 %	48 %	± 2 %
2 äq	23 %	± 2 %	38 %	± 3 %	44 %	± 7 %	59 %	± 5 %

Zink	**1 h**		**2 h**		**4 h**		**7 h**		**16 h**	
0,25 äq	19 %	± 4 %	23 %	± 2 %	24 %	± 2 %	23 %	± 2 %	24 %	*
0,5 äq	32 %	± 4 %	40 %	± 4 %	41 %	± 3 %	41 %	± 1 %	39 %	± 4 %
1 äq	56 %	± 8 %	74 %	± 10 %	75 %	± 6 %	77 %	± 5 %	73 %	± 8 %
1,3 äq	61 %	± 1 %	74 %	± 3 %	83 %	± 4 %	87 %	± 5 %	91 %	± 1 %
2 äq	61 %	± 7 %	78 %	± 5 %	89 %	± 4 %	95 %	± 5 %	98 %	± 7 %

Tabelle 15 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Katalysator in Dioxan als Lösemittel (Diagramm

Abbildung 25).

Katalysator	1 h		2 h		4 h		7 h	
0,63 mol%	12 %	± 3 %	19 %	± 2 %	28 %	± 3 %	43 %	± 7 %
1,25 mol%	27 %	± 6 %	38 %	± 5 %	48 %	± 3 %	60 %	± 7 %
2,50 mol%	61 %	± 7 %	78 %	± 5 %	89 %	± 4 %	95 %	± 5 %
3,75 mol%	81 %	± 2 %	89 %	± 4 %	92 %	± 6 %	92 %	± 6 %

Tabelle 16 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Acetophenon in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 26).

Acetophenon	1 h		2 h		4 h		7 h		16 h	
0,25 mmol	38 %	± 5 %	58 %	± 7 %	77 %	± 7 %	95 %	± 2 %	98 %	± 1 %
0,50 mmol	61 %	± 7 %	78 %	± 5 %	89 %	± 4 %	95 %	± 5 %	98 %	± 7 %
0,75 mmol	52 %	± 7 %	58 %	± 6 %	63 %	± 7 %	68 %	± 6 %	81 %	± 13 %
1,0 mmol	59 %	± 6 %	68 %	± 3 %	71 %	± 3 %	70 %	± 1 %	75 %	± 11 %

Tabelle 17 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Wasser in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 27).

Wasser	1 h		2 h		4 h		7 h		16 h	
1 äq	48 %	± 10 %	65 %	± 5 %	74 %	± 5 %	77 %	± 4 %	79 %	± 10 %
2 äq	47 %	± 9 %	57 %	± 13 %	84 %	± 12 %	89 %	± 5 %	92 %	± 5 %
3 äq	44 %	±6 %	60 %	±8 %	79 %	±10 %	94 %	±3 %	90 %	±7 %
4 äq	43 %	±6 %	56 %	±6 %	78 %	±8 %	95 %	±3 %	96 %	*
6 äq	46 %	±8 %	61 %	±8 %	76 %	±6 %	88 %	±3 %	-	-
8 äq	61 %	± 7 %	78 %	± 5 %	89 %	± 4 %	95 %	± 5 %	98 %	± 7 %
10 äq	60 %	± 11 %	80 %	± 7 %	92 %	± 3 %	97 %	± 1 %	98 %	*

Tabelle 18 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Temperatur in Dioxan als Lösemittel (Diagramm Abbildung 28).

Temperatur	1 h		2 h		4 h		7 h		16 h	
20 °C	-	-	-	-	-	-	-	-	0 %	*
30 °C	0 %	*	0 %	*	1 %	*	12 %	*	20 %	*
40 °C	5 %	± 3 %	13 %	± 7 %	24 %	± 6 %	31 %	± 6 %	48 %	± 4 %
50 °C	17 %	± 3 %	26 %	± 3 %	33 %	± 2 %	41 %	± 2 %	70 %	± 10 %
60 °C	23 %	± 10 %	35 %	± 13 %	53 %	± 16 %	70 %	± 15 %	84 %	± 11 %
70 °C	38 %	± 15 %	60 %	± 16 %	78 %	± 10 %	89 %	± 5 %	96 %	± 2 %
80 °C	61 %	± 7 %	78 %	± 5 %	89 %	± 4 %	95 %	± 5 %	98 %	± 7 %
90 °C	67 %	± 8 %	78 %	± 7 %	88 %	± 11 %	91 %	± 7 %	-	-

Tabelle 19 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Verschiedene Dioxan/Wasser-Mischungsverhältnisse als Lösemittel (Diagramme Abbildung 29 und Abbildung 30).

Dioxan/Wasser (ml/ml)	1 h		2 h		4 h		7 h		16 h	
1 / 0	61 %	± 7 %	78 %	± 5 %	89 %	± 4 %	95 %	± 5 %	98 %	± 7 %
0,5 / 0,5	4 %	± 3 %	3 %	± 1 %	5 %	± 1 %	8 %	± 4 %	13 %	± 5 %
0,25 / 0,75	3 %	± 3 %	5 %	± 4 %	5 %	± 4 %	5 %	± 4 %	-	-
0,1 / 0,9	6 %	± 3 %	14 %	± 1 %	41 %	± 3 %	70 %	± 4 %	-	-
0 / 1	7 %	± 3 %	18 %	± 2 %	41 %	± 8 %	68 %	± 4 %	78 %	± 8 %

Dioxan/Wasser (ml/ml)	24 h		48 h		125 h		168 h	
0,5 / 0,5	21 %	± 5 %	33 %	± 9 %	73 %	± 9 %	86 %	*

Tabelle 20 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Zink in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 34).

Zink	1 h		2 h		4 h		7 h		16 h	
0,5 äq	1 %	± 1 %	7 %	± 2 %	12 %	± 5 %	13 %	± 4 %	31 %	± 2 %
1 äq	6 %	± 2 %	12	± 7 %	22 %	± 5 %	53 %	± 6 %	71 %	± 4 %
2 äq	7 %	± 3 %	18 %	± 2 %	41 %	± 8 %	68 %	± 4 %	78 %	± 8 %

Tabelle 21 – Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Acetophenon in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 35).

Acetophenon	1 h		2 h		4 h		5 h	
0,25 mmol	9 %	± 2 %	14 %	± 3 %	26 %	± 9 %	66 %	± 4 %
0,5 mmol	7 %	± 3 %	18 %	± 2 %	41 %	± 8 %	68 %	± 4 %
1 mmol	3 %	*	10 %	± 3 %	-	-	67 %	± 5 %

Tabelle 22 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Stoffmenge an Katalysator in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 36).

Katalysator	1 h		2 h		4 h		7 h	
0,63 mol%	8 %	± 3 %	21 %	± 1 %	38 %	± 5 %	64 %	± 2 %
1,25 mol%	9 %	± 4 %	27 %	± 7 %	43 %	± 5 %	68 %	± 3 %
2,50 mol%	7 %	± 3 %	18 %	± 2 %	41 %	± 8 %	68 %	± 4 %

Tabelle 23 - Übersicht zu Fehlerabweichungen für Variation der Temperatur in Wasser als Lösemittel (Diagramm Abbildung 37).

Temperatur	1 h		2 h		4 h		7 h		16 h	
40 °C	-	-	1 %	± 1 %	5 %	± 5 %	3 %	± 1 %	48 %	± 2 %
60 °C	2 %	± 1 %	4 %	± 1 %	12 %	± 1 %	22 %	± 3 %	54 %	± 9 %
70 °C	4 %	± 1 %	10 %	± 2 %	27 %	± 5 %	49 %	± 7 %	76 %	± 6 %
80 °C	7 %	± 3 %	18 %	± 2 %	41 %	± 8 %	68 %	± 4 %	78 %	± 8 %

14.2 Ergänzende Abbildungen

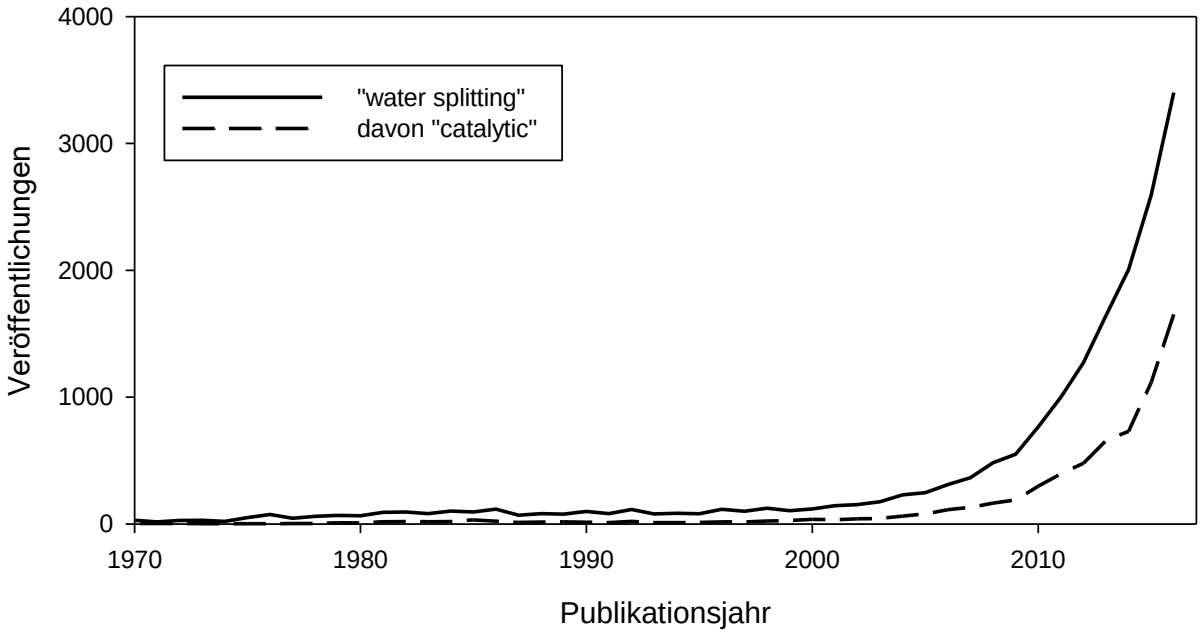


Abbildung 47 – Suchergebnisse mit SciFinder® zu „water splitting“ und nach Eingrenzung der Ergebnisse auf „catalytic“. Ausschnitt der Ergebnisse für den Zeitraum 1970 bis 2016. Der Suchbegriff wurde als Research Topic angegeben. Treffer, die das Konzept des water splitting behandeln, wurden mit eingeschlossen. Eingrenzung „catalytic“ erfolgte über die Refine-Funktion.

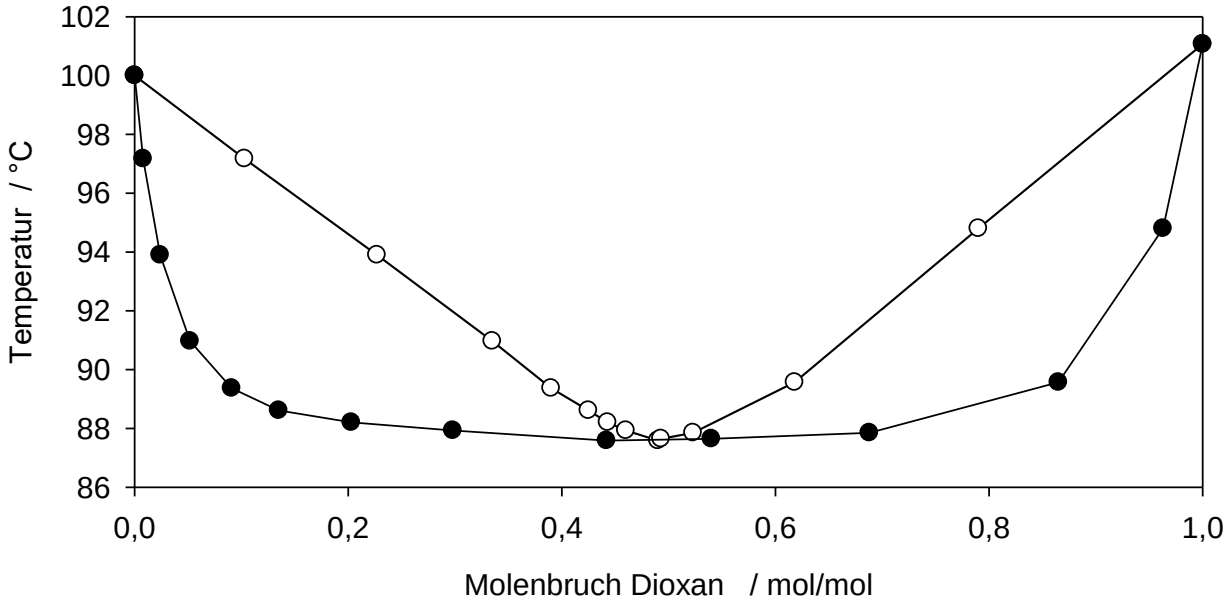


Abbildung 48 – Siedediagramm der binären Mischung Dioxan-Wasser.[88,88]

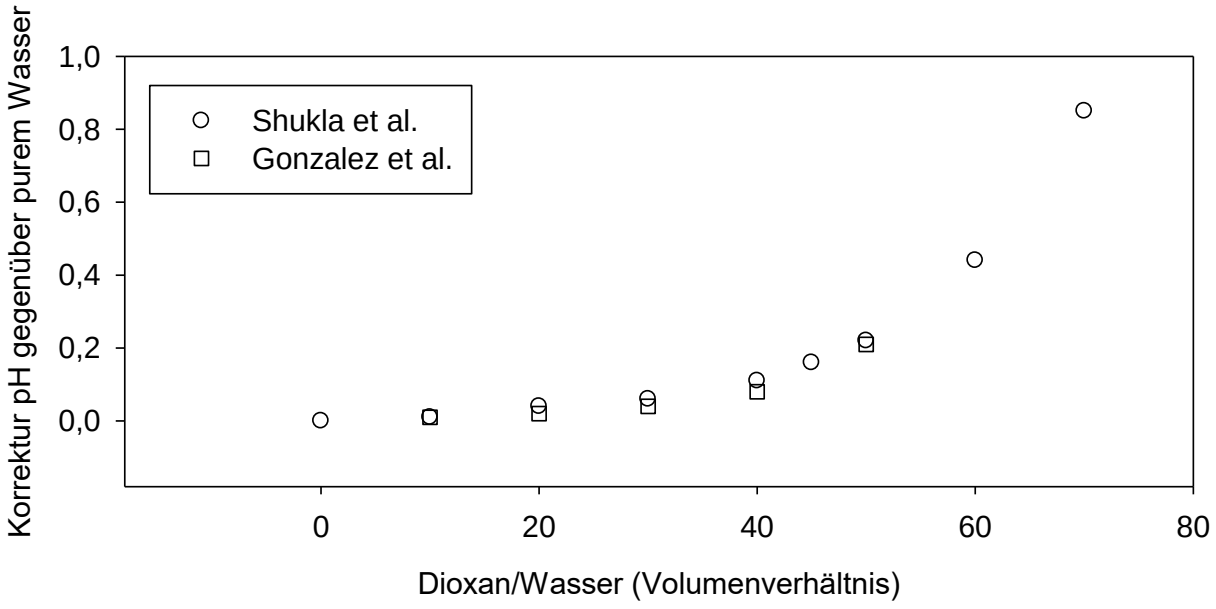


Abbildung 49 – pH-Korrektur für Mischungen von Dioxan und Wasser, aufgetragen nach Werten von Shukla et al.[43] und Gonzalez et al.[44]. Der Wert ist zur Korrektur von für Wasser geeichten pH-Metern geeignet.

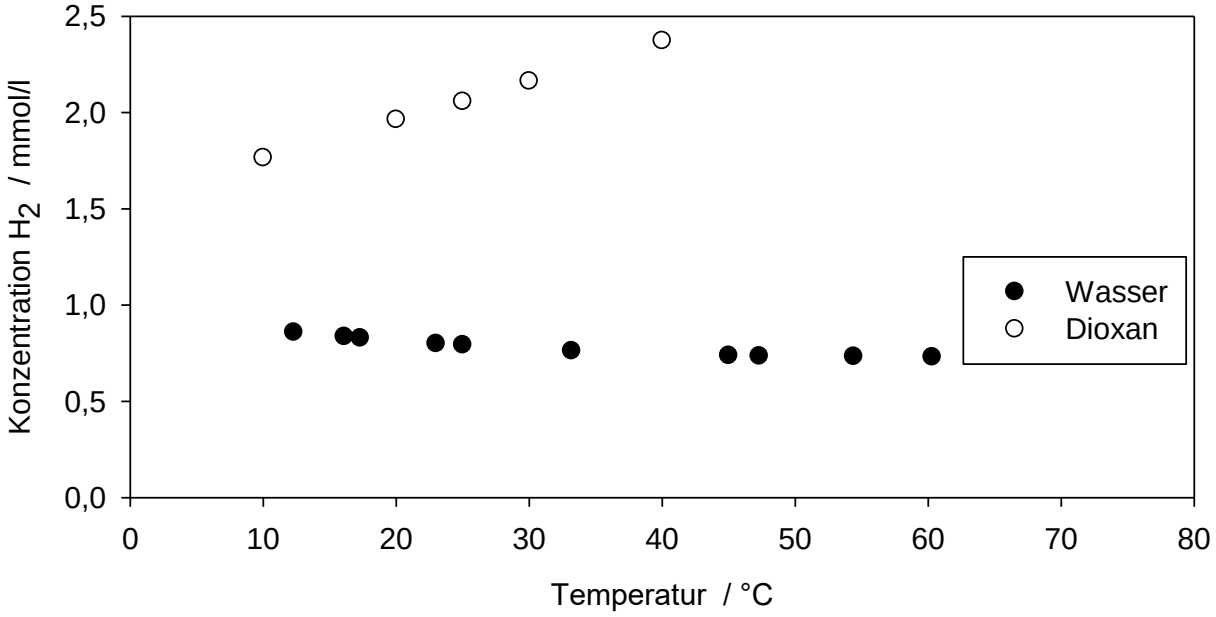


Abbildung 50 – Löslichkeit von Wasserstoff bei 1,013 bar in 1,4-Dioxan und Wasser[101]

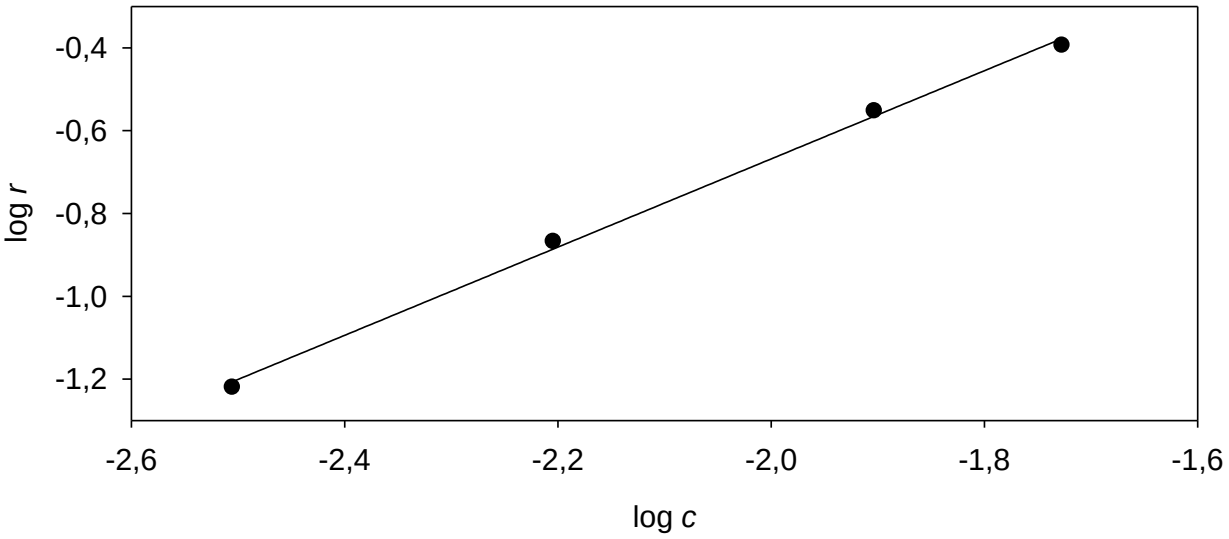


Abbildung 51 – Lineare Anpassung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators in Dioxan als Lösemittel ergibt Steigung 1,06. Dabei ergibt sich Anfangsreaktionsgeschwindigkeit *r* (in mol/h) aus dem Umsatzgrad nach einer Stunde Reaktionszeit. *c* ist die Konzentration des Katalysators in mol/l.

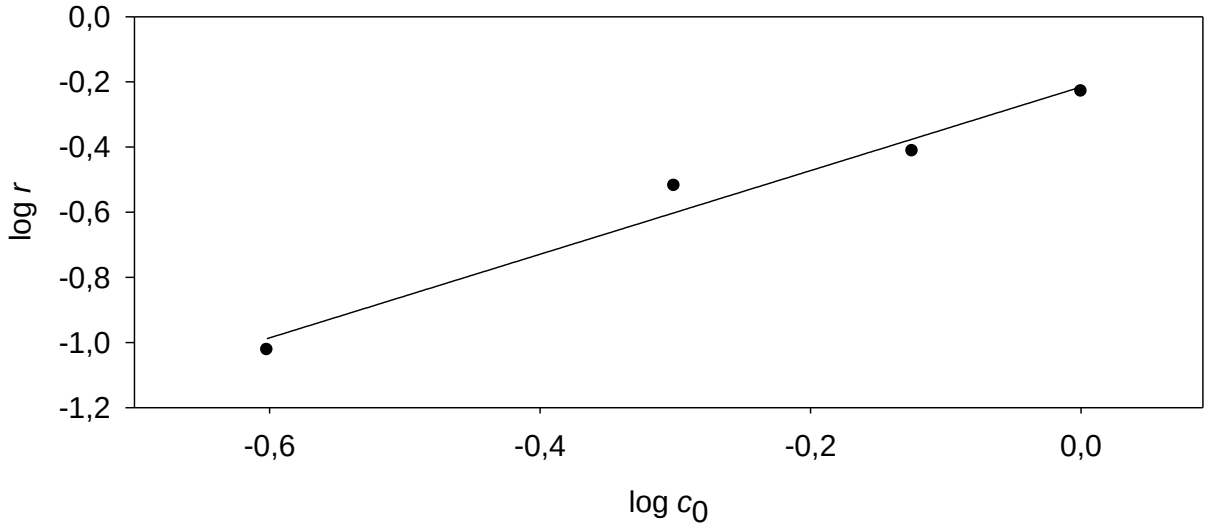


Abbildung 52 – Lineare Anpassung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Acetophenons in Dioxan als Lösemittel ergibt Steigung 1,3. Dabei ergibt sich Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r (in mol/h) aus dem Umsatzgrad nach 1 h Reaktionszeit. c_0 ist die Anfangskonzentration von Acetophenon in mol/l.

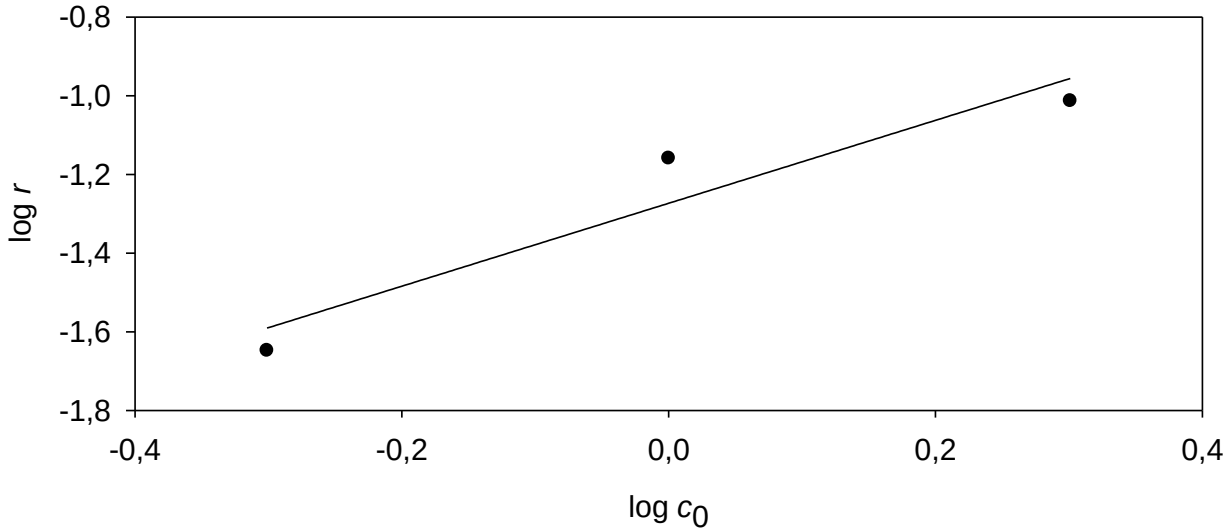


Abbildung 53 – Lineare Anpassung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Zinks in Wasser als Lösemittel ergibt Steigung 1,05. Dabei ergibt sich Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r (in mol/h) aus der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 7 h Reaktionszeit. c_0 ist die Anfangskonzentration von Zink in mol/l.

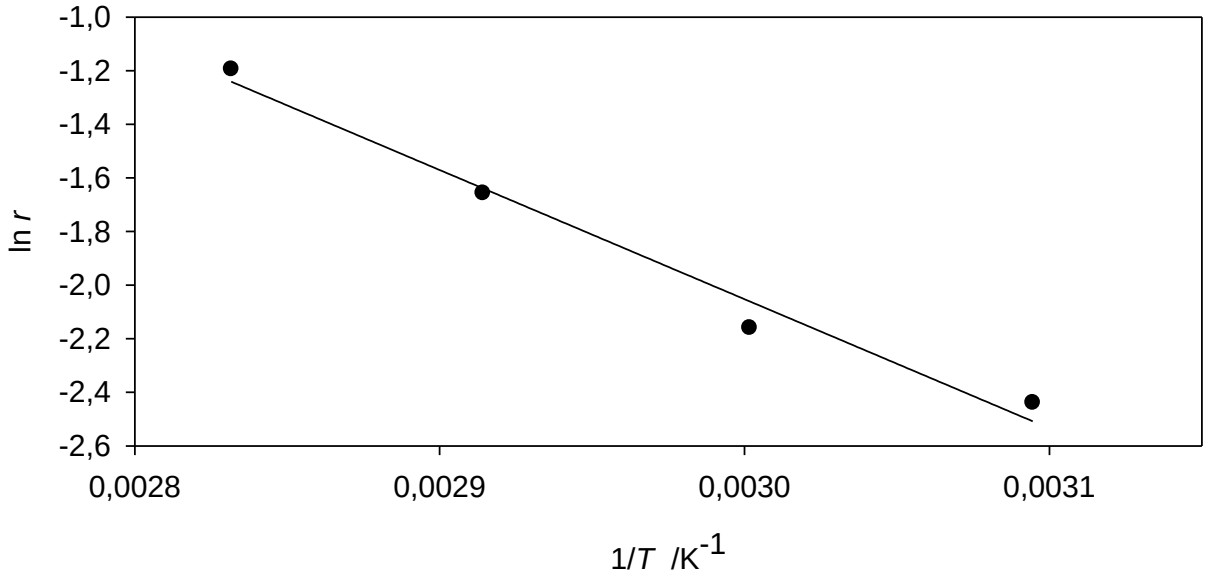


Abbildung 54 – Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Reaktion in Dioxan als Lösemittel. Reaktionsgeschwindigkeit r (in mmol/h) bezieht sich auf die Abreaktion von Acetophenon in der ersten Stunde. Für die Steigung m der Geraden ergibt sich -4819 K. Die Aktivierungsenergie E_A = 40 kJ/mol ergibt sich aus Formel (28), wobei R die universelle Gaskonstante ist und 8,314 J/(mol·K) beträgt.

$$E_A = -m \cdot R \tag{28}$$

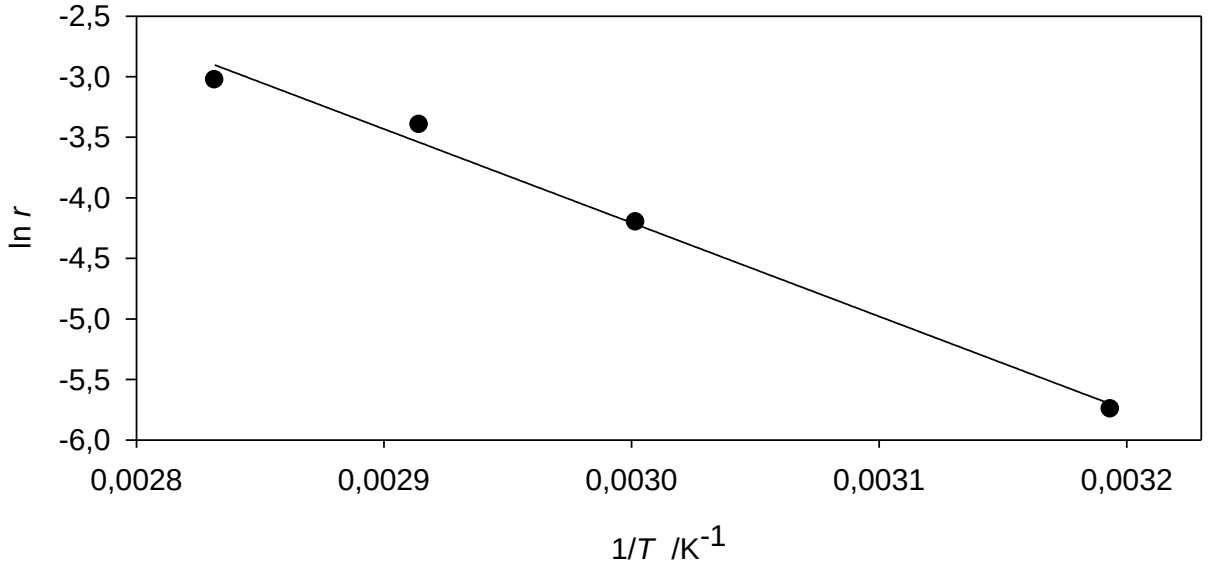


Abbildung 55 - Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Reaktion in Wasser als Lösemittel. Reaktionsgeschwindigkeit *r* (in mmol/h) bezieht sich auf die Abreaktion von Acetophenon über die ersten sieben Stunden. Für die Steigung *m* der Geraden ergibt sich -7736 K. Die Aktivierungsenergie E_A = 64 kJ/mol ergibt sich aus Formel (28), wobei *R* die universelle Gaskonstante ist und 8,314 J/(mol·K) beträgt.

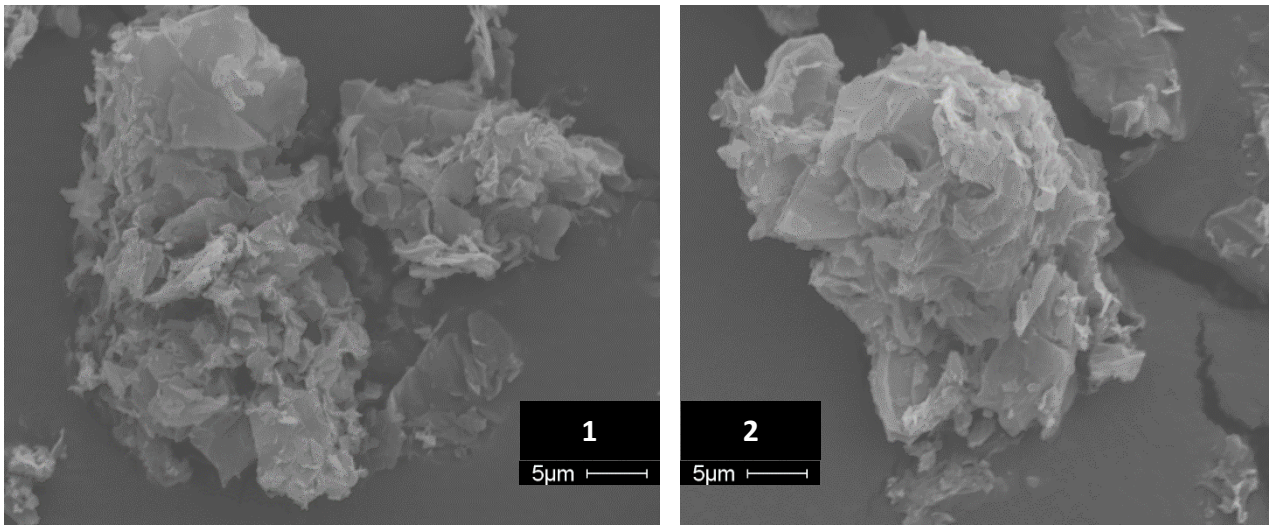


Abbildung 56 – Mikroskopische Aufnahmen von NH_2-f-GO (1) und Ru-f-GO (2), 2000-fache Vergrößerung, 15,0 kV