

Modifikation kovalenter triazinbasierter Netzwerke mit Ruthenium und ihre Anwendung als Katalysatoren in der selektiven Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural

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

vorgelegt von

M.Sc.

Jens Artz

aus Emmerich am Rhein

Berichter: Universitätsprofessorin Dr. rer. nat. Regina Palkovits

 Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Magnus Rueping

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 2015

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2011 bis Dezember 2014 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der RWTH Aachen University unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Regina Palkovits angefertigt.

Referent: Prof. Dr. Regina Palkovits

Korreferent: Prof. Dr. Magnus Rueping

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit eigenständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner Prüfungsbehörde vorgelegt, wobei Teile der Arbeit in wissenschaftlichen Zeitschriften und Konferenzbeiträgen veröffentlicht wurden (siehe Kapitel 7: Publikationen und Konferenzbeiträge).

„Ich bin immer noch verwirrt,
aber auf einem höheren Niveau.“

Enrico Fermi

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mir bei meinem bisherigen Werdegang stets zur Seite standen und mich in meinen Vorhaben jederzeit unterstützt haben. Mein größter Dank gilt dabei meiner Familie und ganz speziell meinen Eltern, ohne deren Unterstützung ich wohl kaum so viel erreicht hätte, sowie meiner Verlobten, Catalina Molano Lopez, die mich stets durch die Höhen und Tiefen meiner Forschung begleitete und mich trotz meiner Launen auch heute noch heiraten möchte.

Prof. Dr. Regina Palkovits danke ich für das spannende und herausfordernde Thema, die permanente Unterstützung bei jedweder durch meinen Forschungsdrang hervorgerufenen neuen Idee und die Möglichkeit auf zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen Kontakte zu knüpfen und die weite Welt der Wissenschaft kennenzulernen.

Bei Dr. Marcus Rose und Dr. Peter Hausoul bedanke ich mich für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen zu und abweichend von meinem Thema und die angenehme Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Labor. Dafür danke ich insbesondere auch den weiteren Laborkollegen Dr. Chaline Detoni, Moritz Pilaski, Kai Schute und Severin Foit.

Dr. Andrew Beale danke ich für die Unterstützung und Hilfestellung bei der Charakterisierung zahlreicher Proben mittels EXAFS am Diamond Light Source Synchrotron in Oxfordshire. Für die Messung und Diskussion der XPS-Spektren sowie der TEM-Aufnahmen meiner Proben bedanke ich mich bei Dr. Claudia Weidenthaler und Bernd Spliethoff vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Außerdem danke ich Tobias Zimmermann für die Bereitstellung der PAN-Materialien als Benchmark für meine Forschung.

Karl-Josef Vaeßen danke ich für zahlreiche Stickstoffsorptions-, TGA- und XRD-Messungen. Besonders danke ich auch Noah Avraham und Elke Biener für die Messung unzähliger HPLC-Analysen. Bei Heike Bergstein bedanke ich mich für die ebenfalls zahlreichen ICP-OES-Messungen. Sabrina Mallmann vom DWI der RWTH Aachen möchte ich für die REM/EDX-Analysen meiner Proben danken.

Bei all meinen Forschungsstudenten, namentlich Moritz Pilaski, Andrea Dämbkes, Frederik Neuhaus, Andreas Ülpenich und Ayse Yalcin, bedanke ich mich für die hervorragenden Ergebnisse, die sie auch abseits meines eigentlichen Dokorthemas produziert haben, sowie die schöne und reibungslose Zusammenarbeit. Andrea Dämbkes und auch Tanja Franken danke ich besonders für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen Büro- und Laborkollegen, mit denen ich während der letzten drei Jahre für einen gewissen Zeitraum die Räumlichkeiten geteilt habe, namentlich zu danken, würde aufgrund der zahlreichen Umzüge innerhalb des Instituts den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Ich bedanke mich an dieser Stelle stattdessen direkt bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises sowie des gesamten Instituts für die Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre unter der ich in den letzten drei Jahren diese Doktorarbeit fertigstellen durfte.

Abstract

A novel method for the preparation of nano-particulate catalysts stabilized on covalent triazine-based frameworks (CTFs) has been investigated. A broad range of CTFs were accessible from trimerization of aromatic dinitriles in molten ZnCl_2 . The material properties such as porosity, specific surface areas and nitrogen content could be tuned by variation of the monomer and a shift to shorter synthesis times at elevated temperatures of 400 and 600 °C. All materials are highly temperature stable up to 400 °C and insoluble in most common solvents including acids and bases. The porous CTF materials containing numerous triazine functionalities allow coordination of different molecular catalysts. In this study, the coordinating functionalities were used to immobilize a $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precursor prior to reduction to finely dispersed metal nanoparticles. This approach allows for both a molecular dispersion of metal species on the solid catalyst support as well as very narrow particle size distribution of the Ru-species formed upon reduction. Furthermore, the nitrogen functionalities provide a stabilizing effect and therefore minimize agglomeration, leaching and subsequent catalyst deactivation.

The Ru/CTF catalyst systems obtained via this approach showed increased activity compared to Ru/C in the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran under mild reaction conditions in MTBE. Synthetic air could be used as an environmentally benign and sustainable oxidant. At 80 °C and 20 bar of air productivities of up to $25.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ could be achieved, which is about seven times higher than the productivity obtained utilizing Ru/C under the same conditions. Increasing the temperature to 140 °C and exchanging the organic solvent with water, HMF could be converted to 2,5-furandicarboxylic acid much faster compared to Ru/C under comparable conditions. The Ru/CTF system showed good activities when compared to typical oxidation catalysts based on platinum or palladium. Additionally, especially the low costs of ruthenium make it an attractive alternative when used in large scale catalytic processes. In recycling studies of all ruthenium based catalysts minor deactivation over five catalytic cycles occurred but activity could be regained by reactivation under H_2 -atmosphere.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Stand der Forschung	5
2.1	Nanopartikel in der Katalyse	5
2.1.1	Synthese nanopartikulärer Spezies	5
2.1.1.1	Physikalische und physikochemische Methoden	6
2.1.1.2	Chemische Verfahren	8
2.1.2	Trägersysteme	10
2.2	Kovalente triazinbasierte Netzwerke	13
2.2.1	Katalysatoren auf Basis kovalenter triazinbasierter Netzwerke	17
2.3	Die katalytische Umwandlung von Biomasse zu Grund- und Feinchemikalien	21
2.3.1	5-Hydroxymethylfurfural (HMF)	22
2.3.2	5-Hydroxymethyl-2-Furancarbonsäure (HMFA)	27
2.3.3	2,5-Diformylfuran (DFF)	28
2.3.4	2,5-Furandicarbonsäure (FDCA)	32
2.4	Ruthenium als Katalysator für die Oxidation von Alkoholen	37
2.4.1	Ruthenium-katalysierte Oxidation von HMF zu 2,5-Diformylfuran (DFF)	38
2.4.2	Ruthenium-katalysierte Oxidation von HMF zur 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA)	39
3	Ergebnisse und Diskussion	42
3.1	Synthese Ruthenium-modifizierter kovalenter triazinbasierter Netzwerke (CTFs) ..	42
3.1.1	Herstellung der kovalenten triazinbasierten Netzwerke	42
3.1.1.1	Optimierung der Syntheseparameter anhand von 1,3-Dicyanobenzol	43
3.1.1.2	Synthese unterschiedlicher CTFs auf Basis verschiedener Monomere	48
3.1.2	Koordination des Rutheniums und Reduktion zu stabilisierten Nanopartikeln	56
3.1.2.1	Quantitative Analysemethoden zur Bestimmung des Rutheniumgehalts	57
3.1.2.2	Untersuchungen mittels Physisorptionsmethoden	59
3.1.2.3	Untersuchung mittels elektronenmikroskopischer Methoden	61
3.1.2.4	Untersuchung mittels röntgenspektroskopischer Methoden	64
3.1.3	PAN-OMC (Benchmark)	71
3.2	Die katalytische Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural	74
3.2.1	Selektive Oxidation zu 2,5-Diformylfuran	74
3.2.1.1	Parameteroptimierung anhand von Ru/C als Katalysator	74
3.2.1.2	Einfluss der metallischen Spezies und des Trägermaterials	78
3.2.1.3	Einfluss der unterschiedlichen CTF Trägermaterialien	80
3.2.1.4	Einfluss der Reaktionszeit anhand von Ru/C und Ru/CTF-a	84
3.2.1.5	Rezyklierbarkeit der Katalysatoren Ru/C und Ru/CTF-a	86
3.2.1.6	Charakterisierung des Ru/CTF-a nach der Katalyse	88

3.2.2	Selektive Oxidation zu 2,5-Furandicarbonsäure.....	94
3.2.2.1	Parameteroptimierung anhand von Ru/C als Katalysator.....	95
3.2.2.2	Einfluss der metallischen Spezies und des Trägermaterials.....	98
3.2.2.3	Einfluss der unterschiedlichen CTF Trägermaterialien.....	100
3.2.2.4	Rezyklierbarkeit der Katalysatoren Ru/C und Ru/CTF-c.....	105
4	Zusammenfassung und Ausblick	108
5	Experimenteller Teil	112
5.1	Allgemeines Arbeiten	112
5.1.1	Chemikalien/Aufarbeitung	112
5.1.2	Analytik.....	114
5.1.2.1	Thermogravimetrische Analyse.....	114
5.1.2.2	Elementaranalyse (C,H,N).....	114
5.1.2.3	Stickstoffphysisorption.....	114
5.1.2.4	Wasserdampfphysisorption.....	115
5.1.2.5	Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES).....	115
5.1.2.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX).....	115
5.1.2.7	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	116
5.1.2.8	Röntgendiffraktion (XRD).....	116
5.1.2.9	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	116
5.1.2.10	Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS).....	117
5.1.2.11	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).....	117
5.2	Material- und Katalysatorsynthese	118
5.2.1	CTF-Synthese	118
5.2.2	Katalysatorsynthese	119
5.2.2.1	Immobilisierung molekularer Spezies (Ru@CTF).....	119
5.2.2.2	Reduktion zu stabilisierten Nanopartikeln (Ru/CTF).....	119
5.3	Katalyse	120
5.3.1	Selektive Oxidation von HMF zu DFF.....	120
5.3.2	Selektive Oxidation von HMF zu FDCA.....	121
5.3.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie	122
6	Literaturverzeichnis	126
7	Publikationen und Konferenzbeiträge	133

Abkürzungsverzeichnis

1,3-DCB	1,3-Dicyanobenzol
1,4-DCB	1,4-Dicyanobenzol
2,6-DCP	2,6-Dicyanopyridin
4,4`-DCBP	4,4`-Dicyanobiphenyl
BAMF	2,5-Bisaminomethylfuran
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BHMF	2,5-Bishydroxymethylfuran
CNT	Carbon-Nanotube
CTF	Covalent Triazine-based framework
DCBPY	5,5`-Dicyano-2,2`-Bipyridin
DFE	2,5-Diformylfuran
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DICF	2,5-Diisocyanatofuran
DOE	U.S. Department of Energy
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FDCA	2,5-Furandicarbonsäure
FFCA	5-Formyl-2-Furancarbonsäure
Gew.%	Massenanteil in Gewichtsprozent
HMF	5-Hydroxymethylfurfural

HMFA	5-Hydroxymethyl-2-Furancarbonsäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
M@CTF	koordinierte Metallspezies in CTF
M/CTF	reduzierte Metallspezies in CTF
MCM	Mobile Composition of matter
MOF	Metal-organic Framework
PAN-OMC	Polyacrylonitrile-based Ordered Mesoporous Carbon
PFG	Porenfüllungsgrad
REM/EDX	Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie
SBA	Santa Barbara Amorphous material
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THFDM	2,5-Bishydroxymethyltetrahydrofuran
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Turn-Over-Frequency
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung und Motivation

In den letzten Dekaden hat die Nanotechnologie und insbesondere die Entwicklung und Stabilisierung von Metallnanopartikeln ein stark zunehmendes Interesse erfahren.^[1] Die Nanotechnologie ist als ein interdisziplinäres und sehr facettenreiches Feld zu verstehen, welches fachübergreifend die Physik, Chemie, Biologie, Medizin sowie die Material- und Ingenieurwissenschaften vereint. Per Definition sind Nanomaterialien Systeme, welche zumindest eine Komponente im Größenbereich von 1-100 nm enthalten. Die möglichen Anwendungen für Nanomaterialien und insbesondere für Nanopartikel sind zahlreich. Eingesetzt werden sie beispielsweise in der Medizin, Sensorik und nicht zuletzt in der Katalyse chemischer Reaktionen.^[2-4] Insbesondere die chemische Katalyse hat eine große wirtschaftliche sowie gesellschaftliche Bedeutung, da katalysierte Prozesse die Grundlage der Produktion jeglicher Grundgüter der modernen Gesellschaft bilden.^[5]

Metallische Nanopartikel weisen stark abweichende Eigenschaften im Vergleich zu ihren „massigeren“ Äquivalenten im größeren Maßstab auf. Ein Beispiel ist das deutlich erhöhte Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis, welches ihnen insbesondere in der Katalyse zugutekommt, da der Anteil der zugänglichen Aktivkomponente dadurch stark erhöht wird.^[6] Im Vergleich zu Einkristallen wiederum weisen sie Oberflächenatome, Ecken und Kanten auf, welche die Katalyse ebenfalls stark positiv beeinflussen können.^[7] So stellen metallische Nanopartikel eine einzigartige Übergangsmaterialklasse zwischen Einkristallen und Vollkatalysatoren dar. Die geringe Größe der metallischen Nanopartikel bedeutet allerdings auch eine große Herausforderung für die gezielte Synthese und katalytische Anwendung in chemischen Prozessen. Aufgrund ihres erhöhten Oberflächen- zu Volumen-Verhältnisses und der damit verbundenen hohen Oberflächenenergie liegen metallische Nanopartikel in einem thermodynamisch instabilen Zustand vor. Nach dem Prinzip der Ostwaldreifung wird die Ausbildung größerer Kolloide somit begünstigt. Entsprechend gilt es, die Nanopartikel zu stabilisieren um somit ein mögliches Partikelwachstum und ferner eine Agglomeration der partikulären Spezies weitestgehend zu unterbinden.

Bereits bei der Synthese können Nanopartikel beispielsweise durch Ligandensysteme, Poly- und Dendrimere oder durch Ausbildung von Kern-Schale-Partikeln und Kolloiden stabilisiert werden.^[8-11] Dadurch können sowohl Größe als auch Dispersion im jeweiligen Medium kontrolliert und aufrechterhalten werden. Den meist jedoch recht harschen Bedingungen während der Katalyse, wie Druck und Temperatur, sowie der oftmals aggressiven chemischen Umgebung halten diese Systeme allerdings in vielen Fällen nicht Stand.

Eine vorteilhaftere Möglichkeit stellt die Stabilisierung durch Einsatz fester Trägermaterialien dar. So kann nicht nur Einfluss auf die Größe und Verteilung der synthetisierten Nanopartikel genommen, sondern auch das Partikelwachstum und ferner die Agglomeration besonders unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse erheblich vermindert werden. Die Auswahl an möglichen Trägersystemen für nanopartikuläre Katalysatoren lässt sich im Groben in Polymere, Metalloxide und kohleartige Träger unterteilen.^[10,12] Wichtige Anforderungen an diese Träger, welche die Katalyse erheblich beeinflussen können, sind eine erhöhte Porosität und eine große spezifische Oberfläche, aber auch die thermische sowie chemische Beständigkeit ist von großer Bedeutung. Diesbezüglich sind besonders kohleartige Trägermaterialien aufgrund ihrer hohen Stabilität sowie ihrer hohen spezifischen Oberfläche und Porosität in den Fokus der aktuellen Forschung getreten. Ferner kann durch den Einbau spezieller Funktionalitäten die Größe und Verteilung der nanopartikulären Spezies beeinflusst sowie deren Stabilisierung während des Prozesses optimiert werden. Hierfür stellt besonders die Dotierung der Trägermaterialien mit Heteroatomen wie beispielsweise Stickstoff eine vielversprechende Möglichkeit dar, aber auch die Behandlung mit Säuren und Basen oder Ozonolyse- und Plasma-Funktionalisierung gehören zu den untersuchten Methoden.^[13]

Neben dem Verlust an katalytischer Aktivität aufgrund ausgelaugter metallischer Spezies spielt der Preis des eingesetzten Metalls eine wichtige wirtschaftliche Rolle. Da zahlreiche katalytische Verfahren an Edelmetallkatalysatoren durchgeführt werden, ist ein günstiges Oberflächen- zu Volumenverhältnis für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses ebenso wichtig wie die Stabilisierung und Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Neben der Wiederverwendbarkeit stellt eine Stabilisierung allerdings auch die Reinheit des

Endproduktes sicher, da Kontamination durch ausgelaugte metallische Spezies verhindert werden kann. Besonders in Bezug auf Feinchemikalien für die Lebensmittelindustrie sowie Pharmazeutika wäre eine Kontamination des endgültigen Produkts nicht zu vertreten. Mit Hinblick auf eine umweltbewusste chemische Industrie wird daher an einer Vielzahl unterschiedlicher Katalysatorsysteme für die nachhaltige Prozessführung geforscht, nicht zuletzt um auch eine Kontamination der Umwelt zu verhindern. Einsatz finden diese zudem in den Kernbereichen erneuerbarer Energien wie zum Beispiel bei der Umsetzung biomassebasierter Plattformchemikalien zu Wertstoffen.

Zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts wurde der Großteil industrieller Materialien noch aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Bis zu den 60er Jahren wurden viele dieser Materialien durch Derivate der Petroleumindustrie ersetzt. Die Tatsache, dass der Energiebedarf bis 2025 um schätzungsweise weitere 50 % steigen wird und einhergehend die Verknappung fossiler Rohstoffe weiterhin drastisch zunimmt, hat den Anlass gegeben neue chemische Prozesse auf Basis nachwachsender Rohstoffe zu entwickeln. Als erneuerbarer und kohlenstoffreicher Rohstoff ist daher Biomasse in den Fokus zahlreicher Untersuchungen getreten. Ziel ist es, eine umweltfreundliche kontinuierliche Produktion von Plattformchemikalien zu entwickeln, die unabhängig von der Abnahme fossiler Rohstoffquellen ist und somit eine nachhaltige Prozessführung gewährleistet. Dieser Wandel in der Prozessführung stellt weiterhin einen wichtigen Beitrag zur Verminderung von Treibhausgasemissionen und somit zur Entwicklung einer nachhaltigen, industriellen Gesellschaft dar. Die katalytische Umwandlung biomassebasierter Plattformchemikalien zu Wertstoffen wie Feinchemikalien, Pharmazeutika und Grundbausteinen der Polymerchemie wurde daher in den letzten Dekaden mit Nachdruck untersucht.^[14-16]

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Entwicklung stickstoffreicher, hochporöser Trägermaterialien und deren Anwendung in der Immobilisierung metallischer Spezies auf Basis von Rutheniumvorläufern. Im Fokus stehen dabei eine feine Dispersion bei enger Partikelgrößenverteilung sowie die Stabilisierung dieser Partikel nach Reduktion unter reiner Wasserstoffatmosphäre bei vergleichsweise harschen Bedingungen. Die fein verteilten, geträgerten Metallnanopartikel werden ferner in der selektiven katalytischen Oxidation der biomassebasierten Grundchemikalie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu

Feinchemikalien wie 2,5-Diformylfuran (DFF) und 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) untersucht. Beide Produkte stellen interessante Vorläufer für die Polymerchemie und Pharmazie dar. Im Vordergrund stehen hierbei die Stabilisierung der metallischen Nanopartikel während der Katalyse und eine einhergehende verbesserte Rezyklierbarkeit der geträgerten Katalysatoren. Durch den Einsatz unterschiedlicher, stickstoffhaltiger Materialien soll der Einfluss des Trägers auf die katalytische Aktivität und Selektivität des Katalysators untersucht werden.

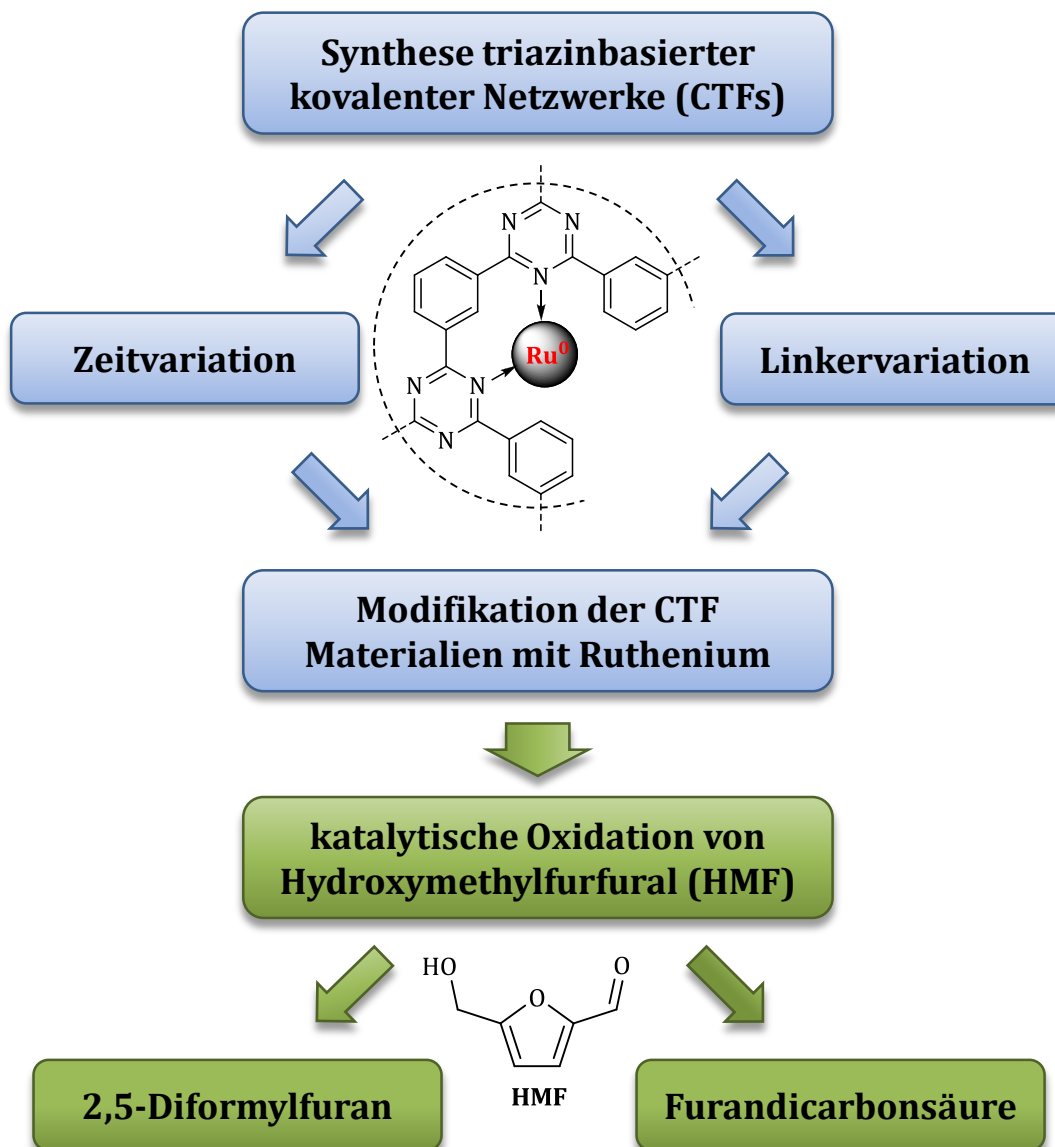


Abbildung 1: Schematischer Überblick über den Inhalt der Dissertation.

2 Stand der Forschung

2.1 Nanopartikel in der Katalyse

2.1.1 Synthese nanopartikulärer Spezies

Für die Synthese metallischer Nanopartikel gibt es generell sehr unterschiedliche Ansätze. Eine vielfach praktizierte Methode ist die Synthese dispergierter Nanopartikel in flüssigen Medien. Um dabei das Partikelwachstum zu kontrollieren und eine mögliche Aggregation der Nanopartikel zu größeren Strukturen zu verhindern gibt es verschiedene Möglichkeiten die kleinen Teilchen zu stabilisieren. Dies geschieht beispielsweise durch die gezielte Verwendung organischer Ligandensysteme oder die Zugabe von Metallsalzen anderer Metalle, um Partikel nach dem Kern-Schale-Prinzip zu erzeugen. Auch die Ausbildung von Kolloiden und die Verwendung löslicher Polymere haben sich etabliert.^[8-11] Eingesetzt werden Nanopartikel unter anderem in der Medizin, Sensorik sowie in der Katalyse chemischer Reaktionen.^[2-4] Besonders im zuletzt genannten Bereich haben sie in den letzten Dekaden ein großes Interesse erfahren. Das hohe Oberflächen- zu Volumenverhältnis der Nanopartikel im Vergleich zu ihren äquivalenten Vollkatalysatoren bietet ein großes Potential dank der erhöhten Zugänglichkeit der aktiven Metallatome und der damit verbundenen erhöhten Aktivität in der Katalyse. Unter katalytischen Bedingungen, die oftmals mit hohen Temperaturen und Drücken sowie aggressiven Reaktionsmedien verbunden sind, kommt es bei diesen Systemen jedoch vermehrt zur Aggregation und einhergehend zu einem Verlust an katalytischer Aktivität.

Um eine Aggregation der Partikel weitestgehend zu verhindern wurde vermehrt an der Verwendung fester Trägermaterialien geforscht. Die hohe Aktivität der nanopartikulären Spezies in Verbindung mit der verbesserten Stabilität sowie der erleichterten Abtrennung und Wiederverwendbarkeit des festen Katalysators steht im Fokus dieser Forschung. Dazu wird die reduzierte, nanopartikuläre Spezies mittels physikalischer, physikochemischer oder chemischer Verfahren auf einem festen Träger erzeugt, wie in den folgenden Kapiteln erörtert werden soll.

2.1.1.1 Physikalische und physikochemische Methoden

Einige physikalische sowie physikochemische Methoden zur Synthese nanopartikulärer Spezies werden derzeit intensiv untersucht. Hierbei steht im Vordergrund metallische Nanopartikel ohne den Zusatz chemischer Additive, wie beispielsweise Reduktionsmittel oder Stabilisatoren, herstellen zu können und die nötige Temperatur der Reduktion zu vermindern.

Ein Beispiel ist die sogenannte Sonochemie. Mittels Ultraschall laufen Anlagerung der metallischen Spezies sowie Reduktion zu Nanopartikeln nahezu simultan ab, sodass ein Aufheizen zur Reduktion vermieden werden kann.^[17] Diese Methode ist sehr energieeffizient und umweltfreundlich und die statistische Größenverteilung der entstehenden Partikel ist sehr gut kontrollierbar. Dies wird auf die Ultraschallkavitation zurückgeführt, bei der für Bruchteile von Sekunden lokale Extrembedingungen wie Temperaturen von mehr als 5000 K bei Drücken von mehr als 200 bar auftreten. Die Abkühlgeschwindigkeit ist dabei größer als 10^{10} Ks^{-1} .^[18] Die Technik ist bisher jedoch noch nicht vollständig ausgereift und in einigen Fällen müssen dennoch zusätzliche Reduktionsmittel, wie Natriumborhydrid oder Wasserstoff, verwendet werden, um Metallnanopartikel zu erhalten.^[17,19] Eine weitere Methodik verbindet die Sonochemie mit einem elektrochemischen Ansatz. Die Kationen des gewünschten Metallsalzes werden elektrochemisch an einer Kathode zu Metallnanopartikeln reduziert. Auf den elektrischen Puls folgt ein Ultraschallimpuls, welcher die Kathode von entstandenen Metallnanopartikeln befreit und somit erneut für die in Lösung befindlichen Kationen zugänglich macht. In diesem Fall dient der Ultraschall nicht als chemische sondern als mechanische Triebkraft.^[20]

Eine weitere Möglichkeit bietet der Einsatz von Mikrowellenstrahlung. Bei möglichst kurzen Reaktionszeiten werden kleine Nanopartikel mit enger Partikelgrößenverteilung erhalten, welche zudem eine hohe Reinheit aufweisen, da auf Reduktionsmittel verzichtet werden kann.^[21] So ist es beispielsweise möglich Gold-, Silber- oder Platinnanopartikel auf geordnetem mesoporösem Siliciumdioxid (SBA-12) in weniger als 2 Minuten herzustellen.^[22] Ausgehend von den Metallsalzen in Gegenwart von Ethanol und Wasser

beziehungsweise Ethanol und Aceton waren Nanopartikel mit durchschnittlichen Durchmessern von 1,9 nm für Gold, 3,8 nm für Silber und 11,3 nm für Platin zugänglich. Diese konnten erfolgreich als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden. Nachteilig sind an dieser Methode jedoch die meist sehr kostspielige Laborausstattung sowie die sehr kurzen Reaktionszeiten, welche nur wenig Kontrolle über die Größe der Nanopartikel und deren Verteilung auf dem Träger zulassen. Zu lange Reaktionszeiten resultieren in einem zu raschen Partikelwachstum und damit einhergehender Agglomeration der Nanopartikel zu größeren Clustern.

Des Weiteren kann Gepulste Laserablation zur Herstellung von Nanopartikeln verwendet werden. Dabei findet die Verdampfung des jeweiligen Metalls mittels gepulstem Laser gefolgt von gezielter Anlagerung auf einer Trägeroberfläche bei definierten Bedingungen statt.^[23] Vorteilhaft an dieser Methode ist die Tatsache, dass keine chemischen Vorläufer, Lösungs- oder Reduktionsmittel benötigt werden. Außerdem kann auf den Einsatz von Metallsalzen verzichtet werden, da entweder Metallfolie oder jedes weitere metallische Material verwendet werden kann. Auch bei dieser Methode sind jedoch Laser und die dazugehörige Ausstattung notwendig.

Auch in überkritischen Fluiden können Nanopartikel bei unterschiedlichen Bedingungen synthetisiert werden.^[24] Die Reduktion kann entweder im überkritischen Fluid durch Zugabe von Wasserstoff oder Ethanol, als thermische Reduktion im überkritischen Fluid oder als Folgeschritt einer Imprägnierung im überkritischen Fluid erfolgen. Durch die niedrige Viskosität ist der Stofftransport im überkritischem Fluid erleichtert, ein Einbruch der Struktur kann bei labilen Trägern verhindert und durch unterschiedliche Bedingungen die Morphologie und die Dispersität der Partikel innerhalb des Materials kontrolliert werden. CO₂ stellt ein überkritisches Fluid dar, welches im Überfluss vorhanden, preisgünstig und weder toxisch noch brennbar ist. Nachteilig ist jedoch meist die nötige Laborausstattung, da überkritisches CO₂ erst bei Überschreiten des kritischen Punktes bei einer Temperatur von 31 °C und einem Druck von 74 bar entsteht. Ebenfalls von Nachteil ist die geringe Polarität des CO₂ und die damit verbundene geringe Löslichkeit polarer Lösungsmittel sowie verschiedener metallischer Vorläufer für die Imprägnierung des

Trägermaterials. Außerdem handelt es sich bei CO₂ um ein Treibhausgas, weshalb eine vollständige Rezyklierung gewährleistet sein muss.

Die Verwendung von Wasserstoff- oder Argonplasma bei Raumtemperatur ist ebenfalls eine untersuchte Methode für die Synthese geträgerter Nanopartikel. Sie ist umweltbewusst, schnell und einfach, allerdings wird auch hierfür sehr spezielle Gerätschaft benötigt.^[25]

Durch Madler et al. wurde die Flammenpyrolyse erstmals vorgestellt.^[26] Die flüssige Metallvorläufermischung wird mittels Spritzenpumpe in eine Methan/Sauerstoff-Flamme eingeleitet, wodurch ein feines Spray entsteht. Die produzierten Partikel werden mittels Glasfiberfilter und Vakuumpumpe gesammelt. Sehr stabile Palladiumnanopartikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser unterhalb von 5 nm konnten auf diese Weise erzeugt werden.

2.1.1.2 Chemische Verfahren

Im Bereich der chemischen Verfahren wird derzeit eine Vielzahl neuartiger und nachhaltiger Methoden für die Synthese von Nanopartikeln untersucht. Beispiele sind Mikroemulsionen, photo- und elektrochemische Methoden sowie die chemische Gasphasenabscheidung.^[27-30] In vielen Beispielen werden bereits enge Partikelgrößenverteilungen sowie eine gute Dispersion der Partikel innerhalb der Trägermaterialien erzielt und zusätzlich die nötigen Mengen an Chemikalien minimiert. Dennoch sind auch diese Methoden, wie die meisten physikalischen und physikochemischen Ansätze, nicht trivial, benötigen spezielle Gerätschaften oder können nicht einfach für den großtechnischen Gebrauch hochskaliert werden. Deshalb wird sich in diesem Kapitel auf die gängigsten Verfahren zur Synthese metallischer Nanopartikel auf Trägern beschränkt.

Die klassischen chemischen Verfahren zur Synthese geträgerter metallischer Nanopartikel stellen die (Co-)Fällungsmethode sowie die nass-chemische Imprägnierung fester Träger dar. Bei der Fällungsmethode nach Haruta et al.^[31] wird der gelöste Metallvorläufer durch systematische Einstellung des pH-Wertes aus einer Lösung auf einen Träger ausgefällt.

Daraufhin muss das gefällte Metallhydroxid kalziniert oder reduziert werden, um das elementare Metall in nanopartikulärer Form und somit den einsatzfähigen Katalysator zu erhalten.^[32,33] Die Partikelgrößenverteilung ist dabei meist sehr undefiniert und eine feine Dispersion der Partikel auf dem Träger ist nur sehr schwierig zu erreichen. Eine Agglomeration der Partikel bleibt selten aus und es wird außerdem oftmals ein Überschuss an Reduktionsmittel, wie Natriumborhydrid, Wasserstoff oder Hydrazin benötigt, welches später aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muss. In einer modifizierten Form der Methode kann mittels Co-Fällung, das heißt simultaner Fällung des metallischen Katalysators und des Trägermaterials, das katalytisch aktive Zentrum unmittelbar in einen porösen Träger integriert werden.^[31] Dadurch kann oftmals die Partikelgrößenverteilung sowie die Dispersion der Metallnanopartikel besser kontrolliert werden.^[34] Allerdings können durch die simultane Fällung auch ungewünschte Einschlüsse der metallischen Spezies sowie Mischphasen der metallischen Spezies entstehen, welche gegebenenfalls die katalytische Aktivität vermindern. Außerdem wird auch hier weiterhin ein Überschuss an Reduktionsmittel benötigt.

Aufgrund ihrer Einfachheit in der Durchführung sowie der geringen Menge an chemischen Agentien, wie Fällungsagentien und Stabilisatoren, ist die nass-chemische Imprägnierung bisher die geläufigste Methode zur Herstellung metallischer Nanopartikel in der Industrie. Ein Metallsalz wird als Vorläufer in einer minimalen Menge an Lösungsmittel aufgenommen und zu einem festen Träger gegeben, um dessen Poren vollständig zu füllen und die Oberfläche zu benetzen, bis eine hochviskose Paste entsteht. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das beladene Material getrocknet und reduziert. Die Dispersion der Partikel sowie die Partikelgrößenverteilung sind stark abhängig von der Wahl des Trägermaterials, des Metalls und der gewünschten Beladung.^[35-37] Dieses Verfahren ist jedoch ebenso wie die Fällungsmethode in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung sowie die Dispersion des metallischen Trägers meist recht unkontrollierbar. Auch hier gilt es also weiterhin, die Ausbildung von Agglomeraten bereits während der Synthese zu unterbinden. Ebenso stellt die Stabilisierung fein verteilter metallischer Spezies innerhalb der festen Träger immer noch eine große Herausforderung für die Industrie dar. Während der Katalyse wird oftmals die metallische Spezies aus dem Trägermaterial ausgewaschen und es kommt über weitere Katalysezyklen sowohl zu

Aktivitätseinbußen als auch zur Kontamination des Endprodukts. Besonders für Edelmetall-basierte Katalysatoren stellt das Auslaugen der katalytisch aktiven Spezies zusätzlich einen großen wirtschaftlichen Nachteil dar. Einen besonders großen Einfluss auf Partikelgrößenverteilung und Dispersion der metallischen Spezies haben außerdem die gewählten Trägersysteme. Daher soll im folgenden Kapitel näher auf die unterschiedlichen verwendeten Trägertypen eingegangen werden.

2.1.2 Trägersysteme

Unabhängig von der Methode zur Herstellung nanopartikulärer Spezies haben die verwendeten Trägermaterialien einen erheblichen Einfluss auf die Größe, Verteilung und Stabilisierung der Metallnanopartikel. Eine grobe Unterteilung der gängigen Trägersysteme lässt sich in Polymere, Metalloxide und kohleartige Träger vornehmen. Jedes Trägersystem weist individuelle Vorteile auf, wobei vordergründig thermische und chemische Belastbarkeit für die meisten katalytischen Prozesse unter harschen Bedingungen von enormer Wichtigkeit sind.^[4,10]

Polymere können ferner in unporöse sowie poröse Materialien differenziert werden. Unporöse Polymere stellen beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder poly-N,N-dialkylcarbodiimid dar.^[38] Auch Biopolymere wie Cellulose^[39] oder Chitosan^[40] fallen unter diese Klasse der unporösen Polymere, welche als Trägermaterialien verwendet werden können. Da die aktiven Zentren in diesem Fall jedoch nur durch Adsorption auf der spezifischen Oberfläche des unporösen Trägermaterials stabilisiert werden, können die Aktivkomponenten leicht aus dem Katalysatorsystem auslaugen. Daher werden oftmals poröse Trägermaterialien für die Synthese fester Katalysatoren bevorzugt. Eine definierte Porengröße kann beispielsweise das Partikelwachstum einschränken und so eine Agglomeration der metallischen Spezies vermeiden. Ein Auslaugen der Metallnanopartikel aus dem Porensystem wird erschwert, während die aktiven Zentren weiterhin für das Substrat zugänglich bleiben. Allerdings kommen in solchen Materialien nun Diffusionsprozesse durch die Poren zur aktiven Komponente zum Tragen und bilden einen

weiteren limitierenden Faktor.^[4,10,41] Poröse Polymere verfügen außerdem meist über Funktionalitäten, um Nanopartikel zusätzlich zu stabilisieren.^[10,42] Ebenfalls Gegenstand zahlreicher Forschungen aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit, geringer Toxizität und niedrigen Kosten sind poröse Biopolymere wie beispielsweise mesoporöse Stärke.^[43] Von Nachteil für Polymere als Katalysatorträger ist jedoch meist die geringe thermische wie auch chemische Belastbarkeit unter extremen katalytischen Bedingungen.

Prominente Metalloxide als Trägermaterialien mit hoher thermischer wie auch chemischer Belastbarkeit sind beispielsweise TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder ZrO_2 .^[23,35,44] Ebenfalls ein interessantes Beispiel für Metalloxide stellen Metalloxide wie Fe_3O_4 dar, welche die Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion durch ihre magnetischen Eigenschaften deutlich erleichtern.^[45] Des Weiteren sind mesoporöse Silikate wie die sogenannten SBA- (*engl.*: Santa Barbara amorphous material) und MCM-Materialien (*engl.*: mobile composition of matter) aufgrund ihrer kontrollierbaren Porengrößen Gegenstand intensiver Forschung als Katalysatorträger.^[36,46]

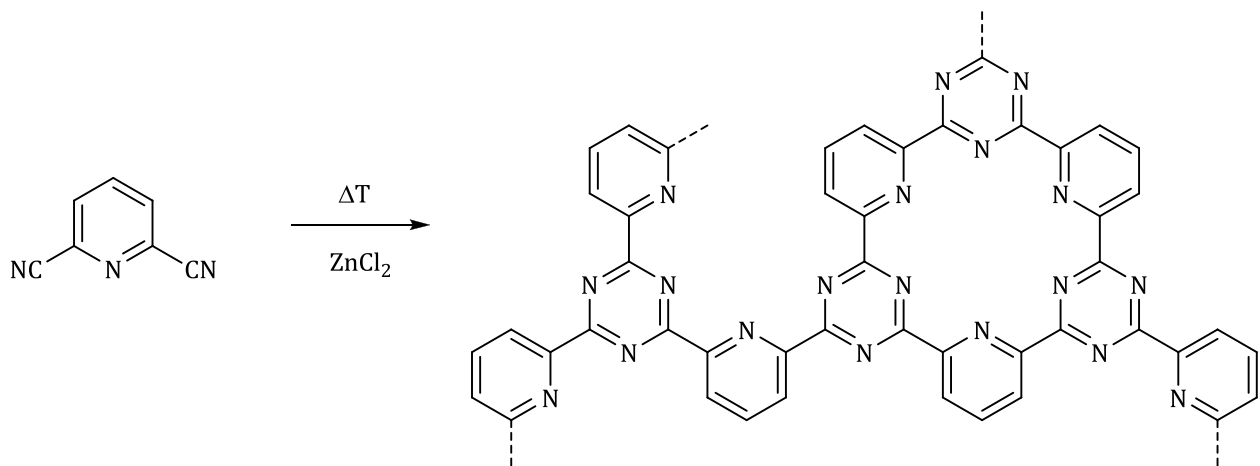
Kohleartige Träger bieten einige wichtige Vorteile gegenüber anderen Trägermaterialien. Neben der verhältnismäßig hohen thermischen wie auch chemischen Belastbarkeit sind auch kohleartige Materialien mit stark ausgeprägter Porosität sowie großen spezifischen Oberflächen zugänglich. Zusätzlich bieten sie die Möglichkeit der Funktionalisierung über Behandlung mit Säuren oder Basen, Ozonolyse- oder Plasma-Aufbereitung sowie durch Dotierung mit Heteroatomen.^[13] Durch solche Funktionalitäten besteht die Möglichkeit, eine deutlich verbesserte Dispersion der metallischen Spezies durch molekulare, koordinative Anbindung zu gewährleisten. Durch den stabilisierenden Effekt der Funktionalitäten kann eine engere Partikelgrößenverteilung während der Reduktion bewirkt werden. Außerdem ermöglicht die stabilisierende Wirkung der Funktionalitäten, ein Auslaugen der aktiven Komponente zu verhindern und somit die Langlebigkeit des Katalysators deutlich zu erhöhen. Aktuelle Forschungen bezüglich der Immobilisierung und Stabilisierung metallischer Nanopartikel auf stickstoffreichen kohleartigen Materialien haben bereits sehr vielversprechende Ergebnisse gezeigt.^[47-51]

Stickstoffdotierte kohleartige Materialien sind beispielsweise zugänglich in Form von Kohlenstoffnanoröhrchen über die von Nath et al. vorgestellte Pyrolyse von Pyridin und Nickel-Phthalocyanin-Thiophen.^[47] Weitere stickstoffreiche mesoporöse Kohlematerialien sind ausgehend von Acetonitril als Kohlenstoffvorläufer nach der Methode von Xia et al. erhältlich.^[52] Im Jahr 2003 verzeichneten Jiang et al. große Erfolge mit der Verankerung von Goldnanopartikeln innerhalb stickstoffdotierter Kohlenstoffnanoröhrchen mittels elektrostatischer Adsorption.^[48] Durch die Wechselwirkung der Nanopartikel liegen die Goldkolloide mit erhöhter Stabilität und Dispersion auf den Nanoröhrchen vor. Dieser Ansatz wurde verwendet, um eine höhere Aktivität und Rezyklierbarkeit für Metallnanopartikel-basierte Katalysatoren beispielsweise auf Basis von Platin oder Palladium zu erlangen.^[49,50] Auch für die elektrokatalysierte Sauerstoffreduktion konnten beispielsweise stickstoffdotierte mesoporöse Kohlematerialien erfolgreich mit Platin beladen und als Kathodenmaterial verwendet werden.^[53] Diese Katalysatoren weisen eine disperse Verteilung metallischer Spezies mit einhergehender erhöhter Aktivität und Stabilität im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Pt/C Katalysatoren unter den gleichen elektrochemischen Bedingungen auf. Palladiumkatalysatoren wurden auf weiteren stickstoffdotierten porösen Kohlematerialien beispielsweise für die Hydrierung von Phenol oder Carbonylierungsreaktionen ohne nennenswerte Einbußen an Aktivität und Selektivität über sechs aufeinanderfolgende Katalysezyklen eingesetzt.^[54,55] Auch bimetallische Nanopartikel auf Basis von Platin und Ruthenium konnten mittels stickstoffdotierter Kohlematerialien stabilisiert werden und erreichten hohe Aktivitäten beim Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.^[56,57]

Auf Grundlage dieser Ergebnisse soll im nächsten Kapitel eine besonders attraktive Materialklasse näher betrachtet werden, welche aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer chemischen und thermischen Stabilität sowie des sehr hohen und steuerbaren Stickstoffanteils ein interessantes Trägermaterial zur Immobilisierung und Stabilisierung metallischer Nanopartikel für die heterogene Katalyse darstellt.

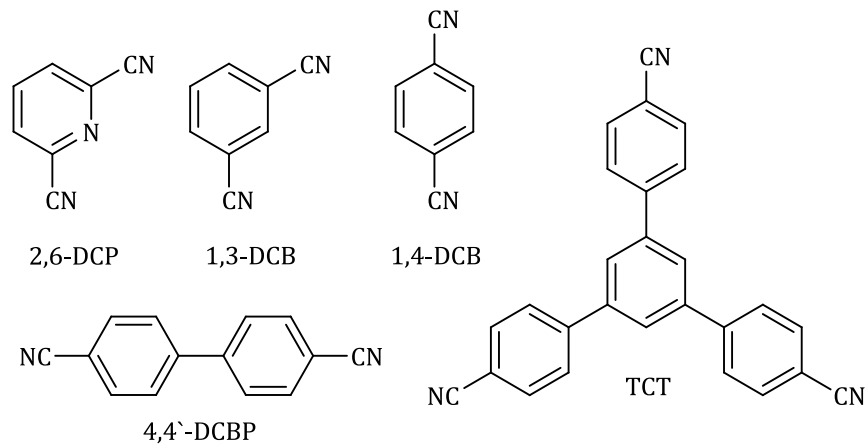
2.2 Kovalente triazinbasierte Netzwerke

Kovalente triazinbasierte Netzwerke (*engl.* Covalent Triazine-based Frameworks, CTFs) stellen eine neuartige Klasse funktionalisierter Polymere dar, welche durch Trimerisierung und anschließende Oligomerisierung aromatischer Dinitrile in geschmolzenem Zinkchlorid zugänglich wird. Das Prinzip beruht auf dem bereits seit 1962 bekannten Mechanismus der Trimerisierung aromatischer Nitrile in Anwesenheit eines Katalysators auf Metallsalzbasis.^[58] 1973 wurde diese Technik von Miller/Texaco angewandt, um sowohl thermisch als auch chemisch äußerst stabile, quervernetzte Polymere auf Basis von Triazin-Strukturelementen zu synthetisieren.^[59] Dazu wurden Katalysatoren, wie zum Beispiel nichtmetallische Halogenide des Phosphor oder Arsen, Säuren wie Schwefel-, Salz- oder Fluorwasserstoffsäure sowie die Halogenide diverser Metalle, bei erhöhten Temperaturen von 410 bis 550 °C verwendet. Unreagierte Monomere sowie flüchtige Katalysatoren konnten durch Sublimation abgetrennt werden, während Metallhalogenide durch Extraktion von dem entstandenen Produkt entfernt werden mussten. Besonderes Augenmerk wurde bereits hier auf die Verwendung von Zinkchlorid als Katalysator zur Herstellung verschiedener Polymere auf Basis unterschiedlicher aromatischer Dinitrile gelegt.



Schema 1: Idealisierte Synthese eines CTF basierend auf 2,6-Dicyanopyridin (2,6-DCP) als Monomer.

Im Jahr 2008 griffen Kuhn, Antonietti und Thomas dieses Konzept erneut auf, um diese Klasse von stickstoffreichen, hochstabilen Materialien auf Basis von Dinitrilen intensiver zu untersuchen.^[60] In ihrer Publikation zeigten sie den Einfluss verschiedener Monomere sowie unterschiedlicher Monomer/ ZnCl_2 -Verhältnisse auf die strukturellen Parameter der resultierenden Polymere, wie zum Beispiel die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung. Durch ionothermale Synthese^[61] in geschmolzenem ZnCl_2 war ein hochporöses Material mit Oberflächen von bis zu $2475 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ zugänglich, dessen strukturelle Eigenschaften sowie massenprozentualer Stickstoffanteil durch geschickte Wahl der Monomerbausteine steuerbar sind. Sowohl die eingesetzten Monomere als auch das resultierende Polymer weisen zudem eine hohe thermische Stabilität auf, da sich die verwendeten aromatischen Nitrile erst ab Temperaturen von mehr als $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzen.^[60,62] Im selben Jahr untersuchten Kuhn et al. anhand von 1,4-Dicyanobenzol (1,4-DCB) als Monomer den Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen auf die bereits genannten strukturellen Parameter des Materials.^[63] Insbesondere der Einfluss unterschiedlicher Reaktionstemperaturen sowie -zeiten wurde diesbezüglich untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass durch erhöhte Temperaturen größere Porenvolumina und spezifische Oberflächen erlangt werden können, während der Stickstoffanteil im Material aufgrund einer begünstigten CN-Eliminierung deutlich verringert wird. Zudem carbonisiert das Material durch den Verlust von Wasserstoff bei hohen Temperaturen. Durch Kombination einer 20-stündigen Heizphase auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer darauffolgenden 96-stündigen Heizperiode bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte ein Material mit äußerst hohen spezifischen Oberflächen ($3275 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sowie einem großen Anteil an Mesoporen hergestellt werden. Dies entspricht der bis zu diesem Zeitpunkt höchsten spezifischen Oberfläche für triazinbasierte Netzwerke. In einer weiteren Veröffentlichung im Jahr 2009 diskutierten Kuhn et al. den Einfluss einer Vielzahl unterschiedlicher Carbonitrile auf die Porosität sowie die resultierende spezifische Oberfläche.^[64] Unter anderem verwendeten sie auch Monomere auf Basis von Pyridin- und Bipyridinstrukturelementen und legten bereits nahe, dass die daraus resultierenden Materialien als feste Träger für metallische Katalysatoren verwendet werden könnten.



Schema 2: Verschiedene Monomere zur Synthese von kovalenten Triazinnetzwerken.

Neben der klassischen ionothermalen Syntheseroute sind CTFs auch durch Mikrowellen-induzierte Polymerisation zugänglich.^[65-67] Die Materialien weisen hohe spezifische Oberflächen von bis zu $2390 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Gesamtporenvolumen von bis zu $2,52 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ auf.^[65] Durch Einbau von Fe_2O_3 während der Mikrowellen-induzierten Synthese konnte ein magnetisches Material hergestellt werden, welches sich leicht durch einen Magneten von einem anderen Medium abtrennen ließ.^[66] Mit 6,2 bis 19,0 Gew.% ist der Anteil an Zink innerhalb dieser Materialien allerdings sehr hoch, da auf das Waschen der Materialien mit konzentrierter HCl verzichtet wurde, um ein Auswaschen der Fe_2O_3 -Komponente zu vermeiden. Ren et al. verzichteten für die Synthese des CTFs gänzlich auf ZnCl_2 und verwendeten stattdessen Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Sie erreichten so Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu $947 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einem Gesamtporenvolumen von $0,48 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.^[67] CTF Materialien sind ebenfalls durch den Einsatz von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als homogener Katalysator ohne Verwendung von Mikrowellenstrahlung zugänglich.^[68] Die Materialien lassen sich in Formen gießen und können beispielsweise als flexible Membranen verwendet werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass CTFs auch mittels Methansulfonsäure ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) erhalten werden können.^[69] Dabei steht nicht die Ausbildung des Triazinringes im Fokus der CTF Synthese, sondern vielmehr die Friedel-Crafts-Alkylierung eines Trichloro-1,3,5-Triazins mit Triphenylamin oder Tetraphenylsilan. Spezifische Oberflächen von bis zu $894 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und Gesamtporenvolumina von bis zu $1,44 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ konnten auf diese Weise erreicht werden.

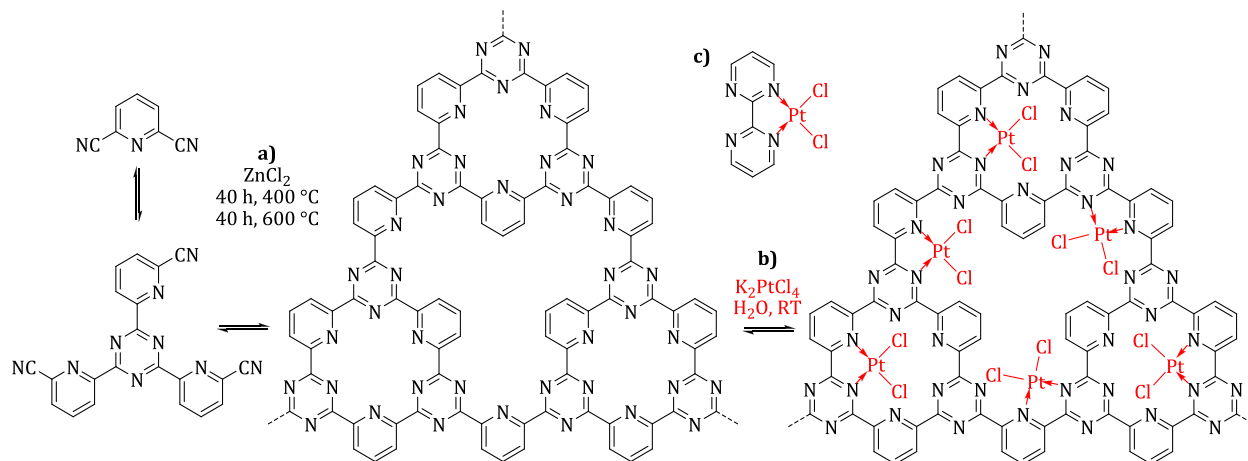
CTFs zeigen ein hohes Potential zur Anwendung in unterschiedlichen Gebieten. Zum Beispiel weisen sie hohe Aufnahmekapazitäten von bis zu 1,95 Gew.% für Wasserstoff bei 77 K und 1 bar auf, welche denen der meisten Metal-Organic Frameworks (MOFs), mesoporösen kohlebasierten Materialien und Zeolithen entspricht.^[60,60,65,70-73] Weiterhin zeigen die vorgestellten Materialien ein hohes Potential in der Adsorption von CO₂^[68-70,74-76] sowie in der Separation von Stickstoff.^[71,77] In einer theoretischen Studie konnten Chen et al. 2013 mittels *ab initio* Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass eine Dotierung von CTF Materialien mit Alkalimetallen wie Lithium, Natrium und Kalium ohne die Ausbildung größerer Agglomerate der metallischen Spezies möglich sein sollte. Durch die hohe Wasserstoffkapazität der fein verteilten Alkalimetalle würden diese metalldotierten Materialien eine deutlich erhöhte H₂-Adsorption von bis zu 12,3 Gew.% für CTF-Li₆ bei Umgebungsbedingungen ermöglichen.^[78] Ein weiteres Aufgabengebiet stellt die selektive Adsorption organischer Komponenten aus wässrigen Lösungen dar.^[79] Besondere Beispiele sind hierbei Methylorange^[66] und 4,4'-(Propan-2,2-diyl)diphenol.^[80] Des Weiteren bieten CTF Materialien auch vielversprechende Möglichkeiten in der Energiespeicherung als Kathoden- und Anodenmaterialien.^[81-83] Im Vergleich zu herkömmlichen Akkumulatoren weisen sie eine besonders hohe spezifische Energie von bis zu 1084 Wh·kg⁻¹ auf. Diese stellt eine Energiedichte dar und spiegelt die Energiemenge wider, welche pro Masse an Akkumulator gespeichert werden kann. Entsprechend werden möglichst hohe spezifische Energiedichten für Energiespeicher angestrebt, um Volumen und Masse einzusparen. Des Weiteren weisen CTF Materialien eine hohe spezifische Leistung von bis zu 13 kW·kg⁻¹ auf. Die spezifische Leistung stellt die Leistung in Relation zum Gewicht dar, welche bis zum Erreichen der Entladungsspannung vorliegt. Sowohl die hohe spezifische Energie als auch die spezifische Leistung konnten über mindestens 1000 Zyklen erhalten bleiben. Die Möglichkeit auf toxische Übergangsmetalle oder Metalle der Seltenen Erden verzichten zu können sowie eine hohe chemische und thermische Stabilität der Materialien zeichnen sie zusätzlich besonders aus. Dieses Konzept wurde außerdem kürzlich verwendet, um CTFs auch als Hochleistungs-Ammoniaksensoren bei Raumtemperatur einsetzen zu können.^[84] Bei einer konstanten elektrischen Spannung von 1 V wurde eine kontrollierte Menge an Ammoniak über den CTF-basierten Sensor geleitet und die Veränderung des elektrischen Widerstands gemessen. Der erniedrigte Widerstand konnte mit der Konzentration an

Ammoniak korreliert und somit selbst niedrige Konzentrationen von 1-150 ppm Ammoniak wahrgenommen werden. Als chemisch resistente Sensoren mit hohen Resonanzwerten, der Fähigkeit zur Detektion niedriger Konzentrationen, hoher Stabilität und Reversibilität wäre ein Einsatz in der Umwelttechnik möglich.

Neben dieser Vielzahl an potentiellen Anwendungsgebieten eignen sich CTF Materialien allerdings auch als feste Katalysatoren für unterschiedliche Reaktionssysteme. Dabei kann das Material als solches als Vollkatalysator verwendet werden, oder es können molekulare Metallvorläufer zur Synthese fester molekularer Katalysatoren immobilisiert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass auch nanopartikuläre Metallspezies durch die zahlreichen Stickstoffzentren innerhalb der CTF Matrix stabilisiert werden können. Im folgenden Kapitel werden daher die potentiellen Anwendungen als feste Katalysatoren behandelt.

2.2.1 Katalysatoren auf Basis kovalenter triazinbasierter Netzwerke

Katalytische Aktivität kovalenter triazinbasierter Netzwerke als Vollkatalysatoren wurde zunächst von Roeser und Katekomol et al. in den Jahren 2012 und 2013 verzeichnet. Dabei stellte sich das Material als geeigneter Katalysator für die Cycloaddition von CO₂ zu Epoxiden heraus, um zyklische Carbonate auszubilden.^[74,85] Positiv beeinflusst werden konnte die Aktivität dieser Katalysatoren durch erhöhte Mesoporosität und hohe Stickstoffanteile. Bei 130 °C und 6,9 bar CO₂ konnte beispielsweise Epichlorhydrin in 4 h vollständig umgesetzt werden. Die Selektivität von 92,6 % zum gewünschten Produkt Chloropropencarbonat veränderte sich über bis zu sechs Katalysezyklen nur geringfügig.



Schema 3: a) Idealierte Syntheseroute eines CTF basiert auf 2,6-DCP; b) Koordination eines K_2PtCl_4 -Vorläufers innerhalb der CTF Matrix nach Palkovits et al.; c) Pt-basierter Katalysator nach Periana.

Für zahlreiche Anwendungen in der Katalyse können CTF Materialien außerdem mit metallischen Vorläufern imprägniert und diese durch ihren großen Anteil an Stickstoffzentren sowohl koordinativ gebunden, als auch in nanopartikulärer Form stabilisiert werden. 2009 gelang es Palkovits et al. einen molekularen K_2PtCl_4 Katalysator innerhalb einer CTF Matrix auf Basis von 2,6-DCP zu koordinieren.^[86,87] Aufgrund der zahlreichen Bipyridyl-Strukturelemente der CTF Matrix war es möglich, eine dem Periana-Katalysator ähnelnde Koordinationssphäre innerhalb des festen Trägermaterials zu schaffen. Der so entstandene Pt@CTF Katalysator wies selbst unter den extremen Bedingungen der Methanoxidation zu Methylbisulfat mit Oleum bei 215 °C eine hohe Stabilität auf. Selbst nach fünf Katalysezyklen war weder eine Zersetzung des Trägermaterials noch eine Agglomeration der metallischen Spezies erkennbar, was eine hohe thermische wie auch chemische Belastbarkeit bestätigt. Außerdem konnte für Pt@CTF eine mit dem molekularen System von Periana et al. vergleichbare Aktivität und Selektivität erreicht werden, welche auch nach fünf Zyklen erhalten blieb.

2010 entwickelten Chan-Thaw et al. einen Pd/CTF Katalysator für die Oxidation von Glycerin zu Glycerinsäure.^[51] Über die Sol-Immobilisierungstechnik konnte Palladium auf dem CTF Trägermaterial in feiner Verteilung immobilisiert und durch die zahlreichen Stickstofffunktionalitäten der kovalenten organischen Materialien stabilisiert werden.

Dadurch erwies sich dieser Katalysator als deutlich stabiler gegenüber konventionellen Pd/C-Katalysatoren, da ein Auslaugen der aktiven Komponente vermindert werden konnte. Pd/CTF wies dabei eine höhere anfängliche Aktivität sowie eine bessere Selektivität von 86 % zur Glycerinsäure auf. 2011 wurde dieser Katalysator auch in der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd getestet.^[88] Hohe TOFs (Turn-Over-Frequencies) von 1453 h^{-1} bei einer Selektivität von 98 % zu Benzaldehyd konnten mit diesem System verzeichnet werden, wodurch sich Pd/CTF verglichen mit Pd/C und Pd/CNTs (CNTs: *engl. Carbon-Nanotubes*; Kohlenstoffnanoröhrchen) als aktiverer Katalysator erwies.

2012 veröffentlichten Hug et al. eine erste Übersicht über die Koordination weiterer Metallverbindungen innerhalb eines CTFs basiert auf 5,5'-Dicyano-2,2'-Bipyridin (DCBPY).^[89] Hiermit konnte gezeigt werden, dass neben Platin- auch Cobalt-, Nickel- und Palladiumverbindungen innerhalb des CTF Materials koordinativ gebunden und stabilisiert werden können. Der Grad der Beladung ist dabei abhängig von der zu koordinierenden Metallverbindung sowie von den Synthesebedingungen des CTF Materials.

Durch die hohe Anzahl bereits bekannter Pyridin- und Bipyridinkomplexe von Ruthenium, Palladium, Rhodium, Nickel oder Cobalt eröffnet sich damit ein breites Spektrum an Katalysatoren, welches durch Immobilisierung innerhalb von CTF Materialien zugänglich ist. Die Koordination an Stickstoffzentren ermöglicht somit nicht nur eine feine Verteilung der metallischen Spezies innerhalb des Materials, sondern gewährleistet auch eine Stabilisierung metallischer Nanopartikel nach Reduktion unter Wasserstoffstrom. So kann der koordinative Ansatz von Palkovits und Hug et al. mit dem Stabilisierungsansatz von Chan-Thaw et al. kombiniert werden, um die Herausforderung der Nanopartikeldispersion bei enger Partikelgrößenverteilung innerhalb des Trägers zu überwinden. Eine Stabilisierung katalytisch aktiver Nanopartikel über mehrere Katalysezyklen würde ferner den Grundstein für eine nachhaltige Prozessführung in der heterogenen Katalyse setzen.

Solche stabilisierten Katalysatorsysteme sind auch in den Fokus der aktuellen Forschung zur Umwandlung biomassebasierter Plattformchemikalien getreten. Um eine umweltgerechte kontinuierliche Produktion von Feinchemikalien, Pharmazeutika und Vorläufern der Polymerchemie auf Basis von Biomasse zu gewährleisten, ist es unumgänglich, Katalysatoren mit erhöhter Aktivität und Langzeitstabilität zu entwickeln. Dazu ist es auch

von Bedeutung, das Auslaugen aktiver Komponenten und die damit verbundene Kontamination des Produktes zu vermeiden. Das folgende Kapitel soll sich mit der Umwandlung biomassebasierter Rohstoffe zu Grund- und Feinchemikalien befassen und die Relevanz solcher Katalysatorsysteme veranschaulichen.

2.3 Die katalytische Umwandlung von Biomasse zu Grund- und Feinchemikalien

Die stetig steigende Nachfrage nach fossilen Energieträgern, wie Erdgas, Erdöl und Kohle und die damit verbundene Ausschöpfung dieser Ressourcen lässt die Entwicklung erneuerbarer Energien stark an Bedeutung gewinnen. Nachwachsende Rohstoffe treten in den Fokus der aktuellen Forschung und das Bestreben entsteht, Energieträger sowie Grund- und Feinchemikalien auf Basis nachwachsender Ressourcen zu synthetisieren.^[15,90-94] Zu den attraktivsten alternativen Rohstoffen zählt Biomasse, da sie neben Erdöl und Kohle eine der größten Energie- und Kohlenstoffquellen ist.^[14,16,95-97] Dabei steht das Ziel im Vordergrund, eine umweltfreundliche kontinuierliche Produktion diverser Plattformchemikalien zu ermöglichen, welche unabhängig von schwindenden fossilen Ressourcen sind und eine nachhaltige industrielle Prozessführung ermöglichen. Im vergangenen Jahrzehnt wurde daher vermehrt versucht, biomassebasierte Plattformchemikalien in höherwertige Grundbausteine der Polymerchemie und Pharmazie sowie in Feinchemikalien zu überführen.^[16]

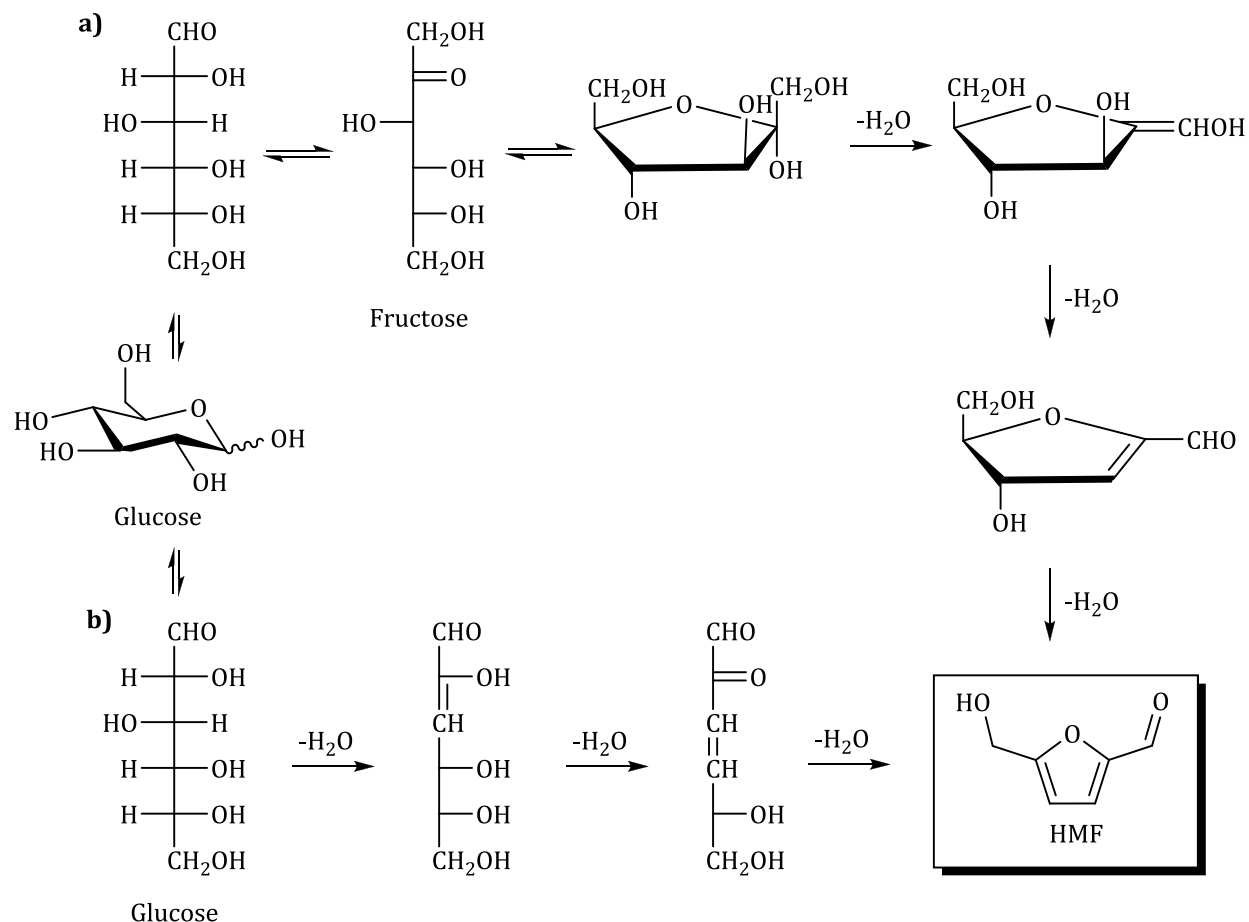
170 Mrd. Tonnen (t) Biomasse entstehen im Jahr durch Photosynthese auf natürliche Art und Weise aus CO₂ und Wasser mit Sauerstoff als einzigem Nebenprodukt. Von dieser enormen Zahl gehören 75 % der Klasse der Kohlenhydrate an und nur 3-4 % dieser Menge werden wiederum vom Menschen als Nahrungsmittel oder außerhalb der Ernährung verwendet.^[98] Dieser Umstand macht Biomasse zu einem der ergiebigsten Rohstoffe für eine erneuerbare Wertschöpfungskette. Daher bildet sie den Grundstein für eine nachhaltige und „grüne“ chemische Prozessführung und ist Gegenstand zahlreicher Forschungsprojekte.^[99-101] Die Hauptbestandteile der Biomasse wie Stärke, Cellulose, Triglyceride und Lignin können in Biokraftstoffe wie Methanol, Ethanol und Biodiesel überführt werden und somit fossile Kraftstoffe ersetzen. Des Weiteren liegen in Biomasse zwei Typen von Zuckern vor, welche durch Fermentation oder chemische Umwandlung in Grundchemikalien überführt werden können. Den ersten Typ stellen Pentosen (C₅-Zucker) dar, wobei Xylose die häufigste vorliegende Form ist. Der zweite Typ sind Hexosen (C₆-Zucker), von welchen Glucose den größten Anteil darstellt. Diese Pentosen und Hexosen

können durch säurekatalysierte Dehydratisierung zu unterschiedlichen Produkten wie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), Furfural oder Lävulinsäure umgewandelt werden, wobei Humine als polymere Nebenprodukte auftreten können.^[102-106] Besonders den Furanderivaten wird ein hohes Potential für die Entwicklung von Brennstoffen und Feinchemikalien zugesprochen.^[107] Erst kürzlich wurde die durch das U.S. Department of Energy (DOE) veröffentlichte Liste der *“Top 10 value-added chemicals from biomass”*^[108] um vier biomassebasierte Chemikalien erweitert, darunter auch HMF und Furfural.^[109]

Das folgende Kapitel soll sich daher am Beispiel von HMF mit der Nutzung von Biomasse, insbesondere den Hexosen, zur Synthese von Grundchemikalien befassen. Der Fokus liegt hierbei auf der weiteren Umwandlung von HMF zu Feinchemikalien wie 2,5-Diformylfuran (DFF) und 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA), zwei interessanten Vorläufern für die Polymerchemie und Pharmazie.

2.3.1 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)

Neben Lignin und Hemicellulose ist die Cellulose mit 35-50 % ein großer Bestandteil der lignocellulosischen Biomasse.^[110] Bei Cellulose handelt es sich um ein Biopolymer, welches aus linearen und kovalent gebundenen β -D-Glucose-Ketten besteht.^[111] Durch katalytische Depolymerisation dieser Ketten wird Glucose zugänglich, welche katalytisch oder biotechnologisch zu einer Vielzahl bedeutender biomassebasierter Grundchemikalien umgesetzt werden kann.^[16,91] Die Depolymerisation kann sowohl in überkritischem Wasser als auch enzymatisch ablaufen.^[112,113] Inzwischen sind allerdings auch heterogene sowie homogene Katalysatoren für die Depolymerisation bekannt.^[15,110,114,115] Die Hexosen Glucose, Fructose und Mannose lassen sich durch säurekatalysierte Dehydratisierung in HMF umwandeln. Der Reaktionsmechanismus ist bisher nicht vollständig aufgeklärt und Reaktionspfade über zyklische sowie azyklische Intermediate können in Betracht gezogen werden.^[116] Derzeit wird angenommen, dass die Dehydratisierung bevorzugt über die azyklische Form der Hexosen abläuft, wie in Schema 4 dargestellt.



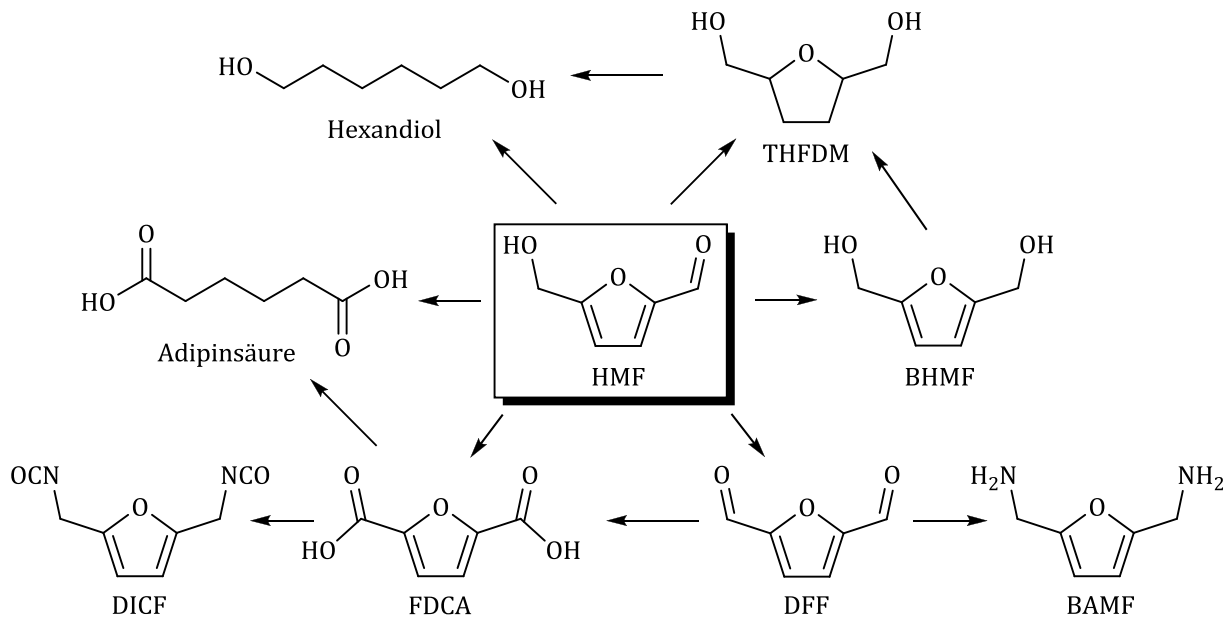
Schema 4: Vermutete Mechanismen der 5-Hydroxymethylfurfural-Synthese ausgehend von Glucose; a) ausgehend von Isomerisierung von Glucose zu Fructose beziehungsweise unmittelbar von Fructose und b) azyklisch über Ringöffnung der Glucose.

Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt dabei die Enolisierung, das heißt der Übergang der Keto- in die Enol-Form in der Keto-Enol-Tautomerie, dar.^[117] Da Glucose in zyklischer Form weitaus stabiler ist als Fructose, läuft die Enolisierung für Glucose deutlich verlangsamt ab. Von den drei genannten Hexosen ist somit Fructose die reaktivste und lässt sich mit hohen Umsätzen und nahezu quantitativen Ausbeuten zu HMF dehydratisieren.^[104] Zusätzlich steht Fructose mit Di-Fructose und Di-Anhydriden der Fructose im Gleichgewicht. Dies kann sich positiv auf die Dehydratisierung zu HMF auswirken, da dadurch die reaktivsten Funktionalitäten der Fructose intern blockiert werden, was zu einer Verminderung an Nebenreaktionen und damit verbundenen Nebenprodukten führt.

Neben homogenen Brønsted-Säuren finden auch feste Säuren wie zum Beispiel Ionentauscherharze Verwendung, welche sich unter den Reaktionstemperaturen der Dehydratisierung jedoch leicht zersetzen.

Glucose stellt in der Synthese von HMF dennoch eine interessante Alternative zu Fructose dar. Sie ist deutlich preisgünstiger als Fructose und direkt zugänglich aus lignocellulosischer Biomasse, welche nicht in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie steht. Daher wird intensiv daran geforscht, ausgehend von Glucose durch Isomerisierung Fructose zu erhalten, um diese weiter zu HMF umzuwandeln.^[117,118] Die häufigsten Nebenprodukte der HMF-Herstellung durch Dehydratisierung von Hexosen sind organische Säuren, Furanderivate, Fructose-Di-Anhydride sowie ungewünschte polymere Produkte, wie zum Beispiel die sogenannten Humine.^[119-124]

Während der Synthese ausgehend von Hexosen bleibt die Kohlenstoffanzahl vollständig erhalten. Diese hohe Atomeffizienz (definiert als Kohlenstoffverhältnis $C_{\text{Produkt}}/C_{\text{Edukt}}$) und die Tatsache, dass HMF als gesundheitlich unbedenklich eingestuft wird, machen es zu einer besonders attraktiven Plattformchemikalie auf Basis von Biomasse.^[125,126] HMF weist allerdings keine befriedigende Langzeitstabilität auf und ist daher nicht geeignet zur Lagerung über ausgedehnte Zeiträume.^[127] Ausgehend von HMF ist ein breites Spektrum an Feinchemikalien zugänglich, darunter Lösungsmittel, Vorläufer für Monomere, Pharmazeutika, Fungizide und Treibstoffzusätze. Diese weisen meist eine deutlich höhere Stabilität auf, weshalb eine unmittelbare Reaktion des HMF zu Folgeprodukten das Ziel der derzeitigen Forschung darstellt. Da ein allumfassendes Spektrum der Folgeprodukte aus HMF den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde, sind in Schema 5 einige Beispiele möglicher Monomere für unterschiedliche Anwendungen in der Polymerindustrie auf Basis von HMF dargestellt. Die dargestellten Monomere weisen unterschiedliche funktionelle Gruppen zur Polymerisation auf, darunter sind Hydroxyl-, Formyl-, Carboxyl-, Amino- sowie Isocyanatfunktionen. Zugänglich werden diese Monomere über unterschiedliche katalysierte Reaktionen direkt oder indirekt ausgehend von HMF.



Schema 5: Zugängliche Polymerbausteine aus 5-Hydroxymethylfurfural; 2,5-Bishydroxymethyltetrahydrofuran (THFDM), 2,5-Bishydroxymethylfuran (BHMf), 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMf), 2,5-Diformylfuran (DFF), 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA), 2,5-Diisocyanatofuran (DICF).

Über Hydrierung der Aldehydfunktion des HMF kann beispielsweise 2,5-Bishydroxymethylfuran (BHMf) mittels Natriumborhydrid oder katalytisch an Kupfer oder Platin erhalten werden.^[104,128] Mit hoher Selektivität kann es auch an bimetallischem Ni-Cu/ZrO₂ oder Ru/ γ -Al₂O₃ synthetisiert werden.^[129] Ausgehend von diesem Monomer sind sowohl Polyurethane als auch Polyisocyanurate zugänglich.^[130] Weiterhin kann dieses Monomer zu 2,5-Bishydroxymethyltetrahydrofuran (THFDM) hydriert werden. Dazu werden unter anderem Katalysatoren wie Raney-Nickel verwendet.^[129,131] Hohe Ausbeuten von bis zu 91 % können auch mit Katalysatoren auf Basis von Ruthenium verzeichnet werden, welche auf unterschiedlichen Trägern mit hohen isoelektrischen Punkten, wie zum Beispiel CeO₂, MgO, ZrO₂ und γ -Al₂O₃, vorliegen.^[132] Beide Monomere können in der Polyester- und Polyurethanchemie verwendet werden und dort die gängigen Dirole ersetzen.^[133]

Weitere Hydrierung von THFDM führt zur Ringöffnung, wodurch 1,6-Hexandiol zugänglich wird.^[129] Ein interessantes Katalysatorsystem ist Rh-Re/SiO₂ in Gegenwart der festen Säure

Nafion in Wasser. Bei Drücken von 10-80 bar und einer Temperatur von 120 °C konnten Buntara et al. 1,6-Hexandiol in 86 % Ausbeute herstellen. Der Mechanismus verläuft dabei über die Ausbildung des 1,2,6-Hexantriols, welches in Gegenwart der Säure zu Tetrahydropyran-2-Methanol zyklisiert und dann zu 1,6-Hexandiol hydriert wird. 1,6-Hexandiol kann des Weiteren an einem „*in situ*“ erzeugten Katalysator aus $[\{\text{Ru}(\text{cymol})\text{Cl}_2\}_2]$ und 1,1'-Bis(Diphenylphosphino)Ferrocen unter Reflux in Methylisobutylketon (MIBK) zu Caprolacton mit 99 % Ausbeute nach nur 30 Minuten überführt werden.^[129] Caprolacton wird neben der Synthese von Polyestern zur Herstellung von Caprolactam, einem Monomer zur Synthese von Nylon-6,6, verwendet.^[134] Die Autoren konnten somit in einem zweistufigen Prozess von HMF zu Caprolacton mit einer Ausbeute von bis zu 86 % gelangen. Dadurch wird das Folgeprodukt Caprolactam in nur vier Schritten zugänglich, während der aktuelle industrielle Prozess ausgehend von Benzol und Ammoniak sechs Schritte benötigt.^[135]

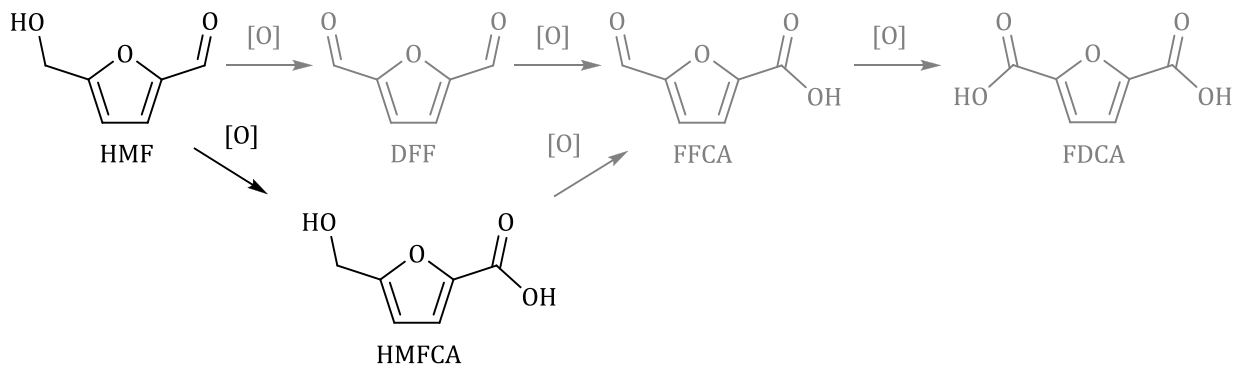
Durch Oxidation von HMF können der entsprechende Di-Aldehyd 2,5-Diformylfuran (DFF) sowie die zugehörigen Säuren 5-Hydroxymethyl-2-Furancarbonsäure (HMFCa), 5-Formyl-2-Furancarbonsäure (FFCA) und 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) erhalten werden. Diese werden in den nächsten Unterkapiteln ausführlicher diskutiert. Weitere Folgeprodukte dieser Moleküle können allerdings ebenfalls für die Polymersynthese verwendet werden. Ein Beispiel ist 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF), welches aus DFF hergestellt werden kann.^[136] Ausgehend von FDCA ist außerdem 2,5-Diisocyanatofuran (DICF) zugänglich.^[137] Beide Moleküle können beispielsweise als Monomere in der Synthese von Polyurethanen sowie Polyharnstoffen eingesetzt werden.^[138]

Ebenfalls aus FDCA zugänglich ist Adipinsäure, ein weiterer Grundbaustein zur Herstellung von Nylon-6,6. Dies geschieht in zwei Schritten an einem Pd/SiO₂ Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre. Zunächst findet die Hydrierung der FDCA zu 2,5-Tetrahydrofuran-dicarbonsäure bei 140 °C in Essigsäure statt. In einem zweiten Schritt wird diese dann bei erhöhter Temperatur von 160 °C in Gegenwart von Wasserstoffiodid zur Adipinsäure gespalten.^[139]

Der Stellenwert von HMF sowie seiner Folgeprodukte DFF und FDCA für die chemische Industrie wird bereits an der gezeigten Auswahl zugänglicher Monomere deutlich. Die

folgenden Unterkapitel sollen sich nunmehr mit der Herstellung der Folgeprodukte durch katalytische Oxidation sowie der möglichen Verwendung als Monomere in der Polymersynthese auseinandersetzen.

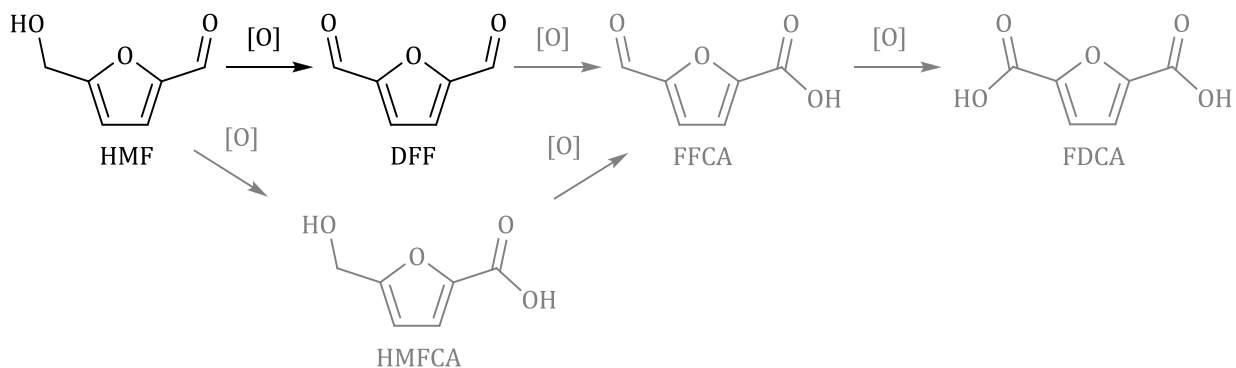
2.3.2 5-Hydroxymethyl-2-Furancarbonsäure (HMFCa)



Schema 6: Reaktionsschema der Oxidation von HMF zu HMFCa. Nebenprodukte stellen DFF, FFCA und FDCA dar.

HMFCa stellt ein Zwischenprodukt in der Synthese von FDCA dar. Es kann selektiv an Silber- und Kupferoxidkatalysatoren unter basischen Bedingungen mit 96 % Ausbeute synthetisiert werden.^[140] Van Deurzen et al. oxidierten HMF mittels H_2O_2 und dem Enzym Chlorperoxidase (CPO) zu DFF, wobei sie auch die Ausbildung großer Anteile an HMFCa mit bis zu 40 % Ausbeute beobachteten.^[141] Gorbanev et al. zeigten, dass HMFCa als Zwischenprodukt der Oxidation von HMF zu FDCA an Au/TiO_2 Katalysatoren entsteht.^[142] Dies geschieht bei Raumtemperatur und in Gegenwart einer Base bevorzugt bei niedrigem Druck und geringer Basenkonzentration. Weitere Katalysatoren auf Basis von Gold zeigten vergleichbare Ergebnisse mit bis zu 100 % Ausbeute an HMFCa in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen.^[143,144]

2.3.3 2,5-Diformylfuran (DFF)



Schema 7: Reaktionsschema der Oxidation von HMF zu DFF. Mögliche Nebenprodukte sind die korrespondierenden Säuren HMFCFA, FFCA und FDCA.

Durch selektive Oxidation des HMF kann der korrespondierende Dialdehyd DFF oder aber die Dicarbonsäure FDCA gebildet werden. Beide werden als wertvolle Vorläufer für die Polymerindustrie angesehen. Bei der Synthese von DFF gilt es, die Überoxidation der reaktiven Aldehydfunktionen zu den korrespondierenden Säuren zu vermeiden. DFF findet in unterschiedlichen Anwendungsgebieten Verwendung. Beispielsweise kann es als Vorläufer für Pharmazeutika und Fungizide eingesetzt werden.^[145,146] Des Weiteren wird es für die Synthese von Biopolymeren auf Furanbasis und Furan-Harnstoffharzen verwendet.^[147,148]

Zahlreiche Synthesemethoden wurden in den letzten Jahrzehnten untersucht, darunter auch klassische Oxidationsmittel sowie homogene und heterogene Katalysatoren. Katalysatoren, wie Bleitetraacetat und CrO_3 in Gegenwart von Pyridin gehörten zu den ersten untersuchten Systemen zur selektiven Oxidation von HMF zu DFF.^[149,150] Bis zu 68 % Ausbeute konnte so erreicht werden. Weitere untersuchte Katalysatoren und Oxidanzien waren beispielsweise stöchiometrische Mengen an $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIM}][\text{OTf}]$ (1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Trifluoromethylsulfonat) mit 100 % Ausbeute^[151], 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxid-Radikale (TEMPO) in Gegenwart von Calciumhypochlorit mit 81 % Ausbeute^[152] sowie das bereits erwähnte Enzym CPO mittels H_2O_2 als Oxidationsmittel mit 53 % Ausbeute bei 89 % Umsatz.^[141] Ein

Mn(III)-Salen-Katalysator wurde bei Raumtemperatur in Gegenwart von NaClO als Oxidationsmittel eingesetzt und erzielte eine maximale Ausbeute von 89 %.^[153] Der Wechsel zu Luft oder Sauerstoff als Oxidanzien führte allerdings dazu, dass der Katalysator inhibiert wurde.

Die Oxidation von HMF mittels reinem Sauerstoff oder Luft als einzigem Oxidationsmittel wurde ebenfalls intensiv untersucht. Partenheimer und Grushin verwendeten diverse metallorganische Katalysatoren auf Basis von Cobalt, Mangan und Zirkonium mit Luft als Oxidationsmittel.^[154] Die höchste Ausbeute von 63 % erreichten sie dabei mit einem Co/Mn/Br-Katalysator bei 70 bar Luft. Des Weiteren wurden auf SiO₂ immobilisierte Vanadiumphosphat-Komplexe sowie unterschiedliche geträgerte Vanadium- und Kupferbasierte Katalysatoren auf Basis von Polyvinylpyridin (PVP) getestet.^[155,156] Außerdem wurden V₂O₅ Katalysatoren in der Oxidation ausgehend von HMF und Fructose untersucht und ermöglichten bei 150 °C und 1 bar Luft in Abhängigkeit des Ausgangsmaterials Ausbeuten von 58 % beziehungsweise 43 % DFF.^[157] Der Einfluss des Trägermaterials auf die Struktur der Vanadiumoxiddomänen und ihr Einfluss auf die Katalysatoraktivität wurden untersucht.^[158] Des Weiteren zeigten heterogene Vanadiumphosphoroxid Katalysatoren unter milden Bedingungen bei 1 bar O₂ und 110 °C in Toluol Ausbeuten von 83 % nach 6 h Reaktionszeit.^[159] Allerdings nahm die Aktivität dieser Katalysatoren nach nur wenigen Katalysezyklen drastisch ab. Sádaba et al. untersuchten Vanadiumoxid geträgert auf unterschiedlichen Zeolithen bezüglich Stabilität und den Einfluss homogener Vanadiumspezies.^[160] Unter optimierten Bedingungen erreichten sie eine Ausbeute von 84 % an DFF mit V₂O₅/H-beta in DMSO bei 125 °C und 10 bar O₂ nach 3 h Reaktionszeit. Ein positiver Effekt aufgrund ausgelaugter Metallspezies ließ sich dabei allerdings nicht ausschließen.

Lilga et al. oxidierten HMF an Pt/SiO₂ bei 10 bar Luft und 60 °C mit einer Selektivität von etwa 70-75 % zu DFF bei einem Umsatz von bis zu 45 %.^[161] Verwendeten sie allerdings Aktivkohle als Träger oder ein basisches Reaktionsmedium, lief die Oxidation begünstigt zu den Carbonsäuren ab. Die Vermutung liegt nahe, dass eine stärkere Wechselwirkung der Substrate mit dem Trägermaterial die weitere Oxidation zu den Carbonsäuren begünstigt.

Untersuchungen bezüglich der Katalysatordeaktivierung wurden in dieser Studie nicht durchgeführt.

Unabhängig von HMF-Umsatz und Selektivität zu DFF leiden alle zuvor genannten Katalysatoren allerdings unter niedrigen Aktivitäten, hohen Katalysator/Substrat-Verhältnissen, hoher Toxizität oder einer erschwerten Wiederverwendbarkeit. Speziell die Rezyklierbarkeit homogener Katalysatoren macht diese Systeme für eine nachhaltige DFF-Produktion unwirtschaftlich. Um diese Herausforderung zu überwinden ist die Verwendung fester Katalysatoren in den Fokus der aktuellen Forschung getreten. Für die selektive Oxidation zu DFF sind jedoch nur wenige feste Katalysatoren bekannt, welche kein Auslaugen der Aktivkomponente aufweisen und somit auch über mehrere Katalysezyklen ihre Aktivität aufrechterhalten können. Unterschiedliche interessante Ansätze zur Synthese heterogener funktionalisierter Katalysatoren wurden in den letzten Jahren verfolgt.

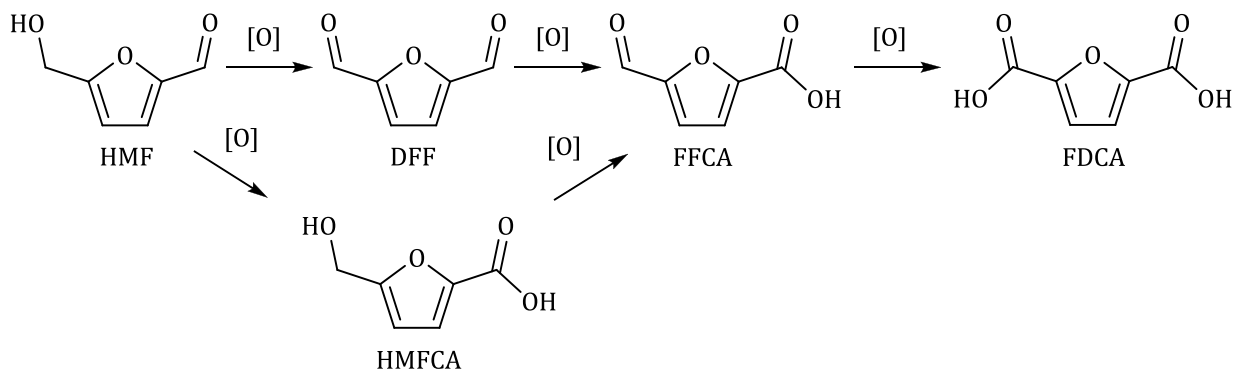
2012 berichteten Yang et al. von K-OMS-2 (*engl.* octahedral molecular sieve), einem Manganoxid der Zusammensetzung $\text{KMn}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mit welchem HMF nach 6 h bei 110 °C in DFF mit 99 % Ausbeute erhalten werden konnte.^[162] Der Katalysator wies auch über fünf weitere Zyklen bei Vollumsatz eine Ausbeute von 99 % DFF auf. Rezyklierungsversuche bei niedrigeren Umsätzen und Ausbeuten wären an dieser Stelle wünschenswert, um mehr Aufschluss über eine mögliche Deaktivierung zu erhalten. Weitere auf Mangan basierte Katalysatoren testeten Liu et al. 2013.^[163] Ein magnetischer $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ Katalysator erreichte 82 % Ausbeute an DFF und konnte diese über fünf weitere Katalysezyklen beibehalten. Allerdings leidet das System unter einem hohen Katalysator/Substrat-Verhältnis sowie einer verhältnismäßig hohen Temperatur von 120 °C bei 4 h Reaktionszeit. 2014 untersuchten Nie et al. ein Manganoxid-Molekularsieb des Kryptomelan-Typs (OMS-2) und erreichten damit 97 % Ausbeute nach 1 h bei 110 °C und 5 bar O_2 in N,N-Dimethylformamid (DMF).^[164] Der Umsatz und die Selektivität nahm über fünf weitere Zyklen sukzessiv ab, konnte allerdings durch Kalzinieren des Katalysators für den siebten Zyklus wieder verbessert werden. Einen großen Nachteil für einen großtechnischen Prozess stellen allerdings der hohe Siedepunkt des DMF (153 °C) und die damit verbundene erschwerte Isolierung des DFF aus der Reaktionslösung dar. Auch

metallbeladene Ag-OMS-2 Katalysatoren wurden in der selektiven Oxidation zu DFF untersucht.^[165] Mit hohen Beladungen von 15 Gew.% bei harschen Bedingungen von 15 bar O₂ und 165 °C konnte HMF nach 3 h vollständig zu DFF umgesetzt werden.

Weitere Ansätze verfolgen die Immobilisierung von TEMPO in einem heterogenen System. So konnten Karimi et al. mittels magnetischem Fe₃O₄@SiO₂-TEMPO bei milden Bedingungen von 50 °C in Gegenwart von Essigsäure und *tert*-Butylnitrit HMF zu DFF mit 99 % Ausbeute über 4 Katalysezyklen umsetzen.^[166] Ab dem vierten Zyklus nahm die Ausbeute jedoch drastisch bis zu 77 % ab und es ist zu vermuten, dass der Katalysator bereits zuvor deaktiviert wird. Außerdem werden lange Reaktionszeiten von 18 h benötigt, sofern die Menge an Additiven minimal gehalten werden soll.

Erst kürzlich berichteten Chen et al. von geträgerten Vanadium-Carbonitrid (V-g-C₃N₄) Katalysatoren, deren DFF-Ausbeute von 82 % nur geringfügig über mehrere Rezyklierungsversuche abnahm.^[167] Sie verwendeten DMSO als Reaktionsmedium bei 1 bar O₂ und verhältnismäßig hohen Temperaturen von 130 °C sowie langen Reaktionszeiten von 6 h.

2.3.4 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA)



Schema 8: Reaktionsschema der Oxidation von HMF zu FDCA. Diese kann sowohl über DFF als auch HMFCa als mögliche Zwischenprodukte ablaufen.

Durch vollständige Oxidation von HMF wird FDCA zugänglich. Die Oxidationsreaktion kann sowohl über DFF, als auch HMFCa als Zwischenprodukt verlaufen. FDCA gilt derzeit als eine der aussichtsreichsten biomassebasierten Basiskomponenten der zukünftigen Polymerchemie.^[108] Sie wird als Vorläufer für die Gewinnung von Polyestern und insbesondere als Ersatz für die aus fossilen Rohstoffen gewonnene Terephthalsäure diskutiert und ist Gegenstand zahlreicher Studien.^[168-171] Erste Abschätzungen erwarten zwischen 43 und 54 % Verminderung der Treibhausgasemissionen bei der Umstellung von Polyethylenterephthalat (PET) auf Polyethylenfurandicarboxylat (PEF).^[172] Das niederländische Unternehmen „Avantium“ betont die überlegenen Eigenschaften des biomassebasierten PEF gegenüber PET, wie zum Beispiel die erhöhte Glasübergangstemperatur (T_g), die verringerte Schmelztemperatur (T_m) sowie die verringerte Gaspermeabilität.^[173] Durch den Ersatz von Terephthalsäure durch FDCA in der Synthese von Polyamiden sind außerdem Materialien zugänglich, welche vergleichbare Eigenschaften zu Kevlar aufweisen.^[174] Nach einem Patent des Unternehmens „Evonik Industries“ lassen sich außerdem die Isodecanoether des FDCA als Weichmacher verwenden.^[175] Zusätzlich kann FDCA wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt zur Synthese von 2,5-Diisocyanatofuran oder Adipinsäure, Vorläufern zur Synthese von Nylonmaterialien, verwendet werden.

Gewonnen wurde FDCA zunächst über die Oxidation von HMF mittels stöchiometrischer Mengen an HNO_3 , N_2O_4 sowie KMnO_4 .^[176-179] Da diese Technik weder wirtschaftlich noch im Sinne nachhaltiger Prozessführung ist, werden derzeit zahlreiche Untersuchungen zur Oxidation mit umweltfreundlichen Oxidationsmitteln wie Sauerstoff oder gar Luft durchgeführt. Prominente Beispiele für homogene Katalysatoren stellen die zuvor genannten Co/Mn/Br-Verbindungen von Partenheimer und Grushin dar.^[154] 61 % Ausbeute konnte nach 3 h Reaktionszeit bei 125 °C und 70 bar Luft verzeichnet werden.

In einer kombinierten, direkten Dehydrierung von Fructose und Oxidation von HMF mittels in Silica immobilisiertem Cobalt-Acetylacetonat ($\text{Co}(\text{acac})_3$) konnte FDCA mit einer Selektivität von 99 % bei einem Fructose-Umsatz von 72 % erhalten werden.^[180] Die Reaktion lief bei 160 °C und 20 bar Luftdruck ab. Die Dehydrierung der Fructose zu HMF findet in diesem Verfahren an SiO_2 statt, während $\text{Co}(\text{acac})_3$ als Oxidationskatalysator fungiert. Stabilitätstests zur Wiederverwendung des Katalysators nach mehreren Zyklen wurden jedoch noch nicht durchgeführt.

Des Weiteren ist eine Vielzahl heterogener Katalysatoren auf Basis von Platin, Palladium und Gold für die Oxidation von HMF zu FDCA bekannt.^[140,143,144,181] Diese ermöglichen meist sehr milde Reaktionsbedingungen sowie eine erleichterte Abtrennung und Aufarbeitung des Katalysators zwischen weiteren Katalysezyklen. Vinke et al. verwendeten auf Aktivkohle oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgertes Platin unter milden Bedingungen bei nur 60 °C und erreichten vollständigen Umsatz zum gewünschten Produkt unter basischen Bedingungen.^[182] Die Base wird in stöchiometrischen Mengen benötigt, damit FDCA als Alkalisalz im wässrigen Medium weiterhin gelöst vorliegt. Die katalytische Oxidation an Platin auf verschiedenen Trägern wurde bereits patentiert.^[140,183,184] Bereits 1967 wurde die Oxidation von HMF zu FDCA mit einer Ausbeute von 95 % nach 4 h an einem Platinkatalysator mit Sauerstoff bei Raumtemperatur durchgeführt, wie in einem Patent von B. W. Lew angegeben ist.^[140] Katalysator und Substrat lagen dabei in einem Massenverhältnis von 1:1 vor. Durch Ansäuern mit Salzsäure ließ sich das Produkt als Niederschlag von der zuvor basischen wässrigen Lösung isolieren. Lilga et al. erreichten mit Luft als Oxidationsmittel 98 % Selektivität bei Vollumsatz an einem Pt-ZrO₂ Katalysator.^[161] Die Reaktion wurde in einem Festbettreaktor bei 100 °C und 15 bar Luft durchgeführt.

Wurde Aktivkohle als Träger verwendet, traten nach Aussage der Autoren verstärkt Adsorptionsprozesse der oxidierten Produkte und damit einhergehend eine Inhibierung des Katalysators auf. Pt/ZrO₂ weist eine geringere Adsorption der Produkte und damit verbunden eine geringere Deaktivierung auf. Für platinbasierte Katalysatoren wurde außerdem der Effekt einer Legierung auf das katalytische Verhalten untersucht.^[185] Mit Pt-Bi/C bei 100 °C und 40 bar Luftdruck wurden Ausbeuten von 99 % nach 2 h Reaktionszeit in Gegenwart von Na₂CO₃ als homogene Base erhalten. Der Katalysator erwies sich als deutlich stabiler im Vergleich zu Pt/C, wurde allerdings dennoch leicht über fünf aufeinanderfolgende Katalysezyklen deaktiviert.

Gorbanev et al. testeten Goldnanopartikel auf TiO₂ in basischer Lösung mit reinem Sauerstoff.^[142] An diesen Katalysatoren erreichten sie mit 20 bar Sauerstoff bei nur 30 °C nach 18 h eine FDCA-Ausbeute von 71 %. Auch Casanova et al. verwendeten Gold als Katalysator auf unterschiedlichen Trägern.^[143] Unter optimierten Bedingungen bei 130 °C und 10 bar Luftdruck konnte nach 3 h eine Ausbeute von 95 % FDCA an einem Au-CeO₂ Katalysator verzeichnet werden, wobei sich diese auf die molaren Anteile der Produkte in der Produktphase zueinander und nicht auf die Ausgangsstoffmenge an HMF beziehen. Die realistischen Ausbeuten sollten entsprechend deutlich niedriger ausfallen. In Rezyklierungsversuchen nahm die Ausbeute an FDCA stetig ab. Außerdem mussten die Reaktionszeiten deutlich verlängert werden, um vergleichbare Ausbeuten zu erhalten. Der Mechanismus läuft über die schnelle Ausbildung von HMFCA ab, das selbst nur langsam in FDCA umgesetzt wird. In ihrer Studie im Jahr 2011 zeigten Davis et al., dass Pt/C und Pd/C Katalysatoren deutlich höhere Selektivität zu FDCA aufweisen als Au/C und Au/TiO₂ unter gleichen Bedingungen.^[144] Die Reaktionen wurden hierzu bei 6,9 bar O₂-Druck und 22 °C durchgeführt.

Pasini et al. verwendeten bimetallisches Au-Cu/TiO₂, um durch einen stabilisierenden Effekt des Kupfers die Langzeitstabilität des Katalysators zu erhöhen.^[186] Nach 4 h bei 95 °C und 10 bar Sauerstoff erreichte dieser Katalysator 90-99 % Ausbeute an FDCA. In Tests zur Wiederverwendbarkeit konnten in über fünf Zyklen nur minimale Einbußen an Produktausbeute verzeichnet werden. Au/TiO₂ hingegen wurde innerhalb von drei Zyklen deaktiviert. Goldnanopartikel auf Aktivkohle wurden ebenfalls intensiv von Villa et al.

untersucht.^[187] Durch Herstellung einer bimetalischen Legierung aus Palladium und Gold auf Aktivkohle gelang es den Autoren, die Deaktivierung des Katalysators über fünf Katalysezyklen zu verhindern. Dabei spielt das atomare Verhältnis von Gold zu Palladium eine wichtige Rolle. Den aktivsten und stabilsten Katalysator bei 60 °C und 3 bar O₂ stellt Au₈Pd₂/C mit einem atomaren Gold-Palladium-Verhältnis von 8:2 dar. Nach 2 h Reaktionszeit werden Vollumsatz und 99 % FDCA-Selektivität bei einem molaren HMF/Metall-Verhältnis von 200:1 erhalten. Wan et al. untersuchten Au-Pd-Legierungen auf verschiedenen Trägern.^[188] Bei 5 bar O₂ und 100 °C erreichten sie nach 12 h Reaktionszeit vollständigen Umsatz bei 94 % Selektivität zu FDCA an einem AuPd/CNT Katalysator. Der Katalysator erwies sich als stabil über fünf Katalysezyklen. Durch die gewählte geringe Konzentration an HMF in wässriger Lösung war es den Autoren möglich, HMF ohne den Zusatz einer Base zu oxidieren, sodass das gebildete FDCA in Lösung verblieb. Das molare Verhältnis von HMF zu Metall war mit 100:1 jedoch geringer als für das von Villa et al. untersuchte System auf Aktivkohle. Zusätzlich waren erhöhte Temperatur und Drücke nötig, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Ein interessantes System stellten Saha et al. im Jahr 2013 vor.^[189] Sie verwendeten ein poröses Porphyrin-haltiges organisches Polymer mit immobilisiertem Fe(III)-Katalysator (Fe^{III}-POP-1), mit welchem nach 10 h Reaktionszeit bei 100 °C und 10 bar Luft 79 % Ausbeute bei vollständigem HMF-Umsatz verzeichnet werden konnte. Die initiale Aktivität des Katalysators nahm über drei Katalysezyklen nur geringfügig ab.

Ein ebenfalls interessantes System wurde 2014 von Dijkman et al. gezeigt.^[190] Sie oxidierten HMF bei Raumtemperatur über das sogenannte HMF-Oxidase-Enzym (HMFO) zu FDCA. Die Reaktionszeit betrug 24 h in Gegenwart eines Kaliumphosphatpuffers sowie des Coenzym Flavin-Adenin-Dinukleotid (FAD).

Eine große Herausforderung für einen Prozess im industriellen Maßstab stellt derzeit noch die basische wässrige Substratlösung dar, welche die Fällung des Produktes FDCA unter Reaktionsbedingungen verhindern soll. Damit ist nicht nur eine aufwendige Neutralisation sowie Aufarbeitung des Produktes sondern auch das Anfallen hoher Mengen an Salzfracht verbunden, welche gegebenenfalls entsorgt werden muss. Die einzige Möglichkeit, dies zu überwinden, stellt derzeit der Einsatz geringerer Substratkonzentrationen im

Eingangstrom dar. Ebenfalls sollte der Verzicht auf teure Edelmetalle, wie Gold, Platin und Palladium für einen industriellen Prozess in Betracht gezogen werden. Günstigere Alternativen stellen unedle Metalle dar. Allerdings sind bisher nur wenige Katalysatoren bekannt, welche selektiv HMF zu DFF oder FDCA oxidieren, eine hohe Wiederverwendbarkeit aufweisen oder in wirtschaftlichen Substrat/Katalysator-Verhältnissen verwendbar sind.

Ein interessantes Beispiel zur selektiven Oxidation von HMF zu DFF oder FDCA stellen Katalysatoren auf Basis von Ruthenium dar, auf welche bisher noch nicht eingegangen wurde. Ruthenium ist deutlich günstiger im Vergleich zu Edelmetallen wie Platin, Gold und Palladium.^[191] Es weist eine vergleichsweise hohe Aktivität sowie Selektivität zu DFF und FDCA auf, welche über geschickte Wahl des Lösungsmittels gesteuert werden kann. Das folgende Kapitel soll daher eine Zusammenfassung bekannter Systeme für die Ruthenium-katalysierte Oxidation von Alkoholen sowie von biomassebasiertem HMF darstellen.

2.4 Ruthenium als Katalysator für die Oxidation von Alkoholen

Die katalytische Oxidation diverser Alkohole kann an verschiedenen Rutheniumkomplexen in Gegenwart von Oxidantien wie Amin-N-Oxiden stattfinden.^[192,193] Additive wie Tetrapropylammoniumperruthenat (TPAP)^[194], TEMPO^[195-197], Tetra-methylpyrazin-N,N-Dioxid (TMPNO)^[198], stöchiometrische Mengen an Chinonen^[199,200], Triethylamin^[201], N-methylmorpholine-N-oxide (NMO)^[202,203] und viele weitere können bei der Oxidation an Ruthenium verwendet werden. Bei dieser Liste handelt es sich nur um eine grobe Auswahl der literaturbekannten Additive. Von Nachteil ist in allen Fällen jedoch die Rezyklierung des Katalysators sowie der benötigten Additive, und dass diese meist in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden müssen. Zur vereinfachten Handhabung, Abtrennung und Wiederverwendbarkeit besteht daher die Möglichkeit, Rutheniumkomplexe mittels Chelatligandensystemen zu immobilisieren^[204] oder klassische heterogene Katalysatoren auf Basis von Ruthenium für die Oxidation zu verwenden. Beispiele für solche Katalysatoren sind Mischkatalysatoren wie Ru-Co auf Aluminium-Hydrotalcit oder in ungeträgerter Form^[205,206] sowie RuMnCe-Oxide ^[207], Ruthenium-substituierte Polyoxometalate^[208], Rutheniumhydroxid auf unterschiedlichen Trägern^[209,210] oder geträgertes Ruthenium in Hydroxylapatit.^[211,212] Durch Verwendung von Magnetit oder mit γ -Fe₂O₃-dotiertem Hydroxylapatit als Träger kann die Abtrennung nach der Katalyse durch einen Magneten vereinfacht werden.^[209,212] All diese Katalysatoren benötigen nur Sauerstoff oder Luft als Oxidantien und beinahe alle weisen passable Rezyklierbarkeit über mehrere Katalysezyklen auf.

Auch geträgerte Rutheniumnanopartikel erhalten für die Oxidation von Alkoholen große Aufmerksamkeit. Durch Verwendung von Ru/ γ -Al₂O₃^[213,214], Ru/CNF (*engl.* Carbon Nanofibers)^[215], Ru/C^[216], Ru/CNT^[217], Ru/CeO₂^[218] ist eine Vielzahl an Alkoholen oxidierbar und ein großes Produktspektrum wird zugänglich. Besonders interessant ist dabei ein Katalysator auf Basis von stickstoffdotierten CNTs.^[219] Die zahlreichen Stickstoffzentren leisten einen erheblichen Beitrag zur Stabilisierung der aktiven Rutheniumspezies. Weiterhin werden rutheniumbasierte Katalysatoren auch in einer Vielzahl von Oxidationen biomassebasierter Grundchemikalien, wie HMF verwendet.

2.4.1 Ruthenium-katalysierte Oxidation von HMF zu 2,5-Diformylfuran (DFF)

Ebitani et al. konnten im Jahr 2011 mit Ruthenium auf Hydrotalcit große Erfolge in der direkten Umwandlung von Glucose oder Fructose zu DFF erzielen.^[220] Dabei wird zunächst durch geschickten Einsatz der festen Säure Amberlyst-15 und eines Hydrotalcit als feste Base Glucose in Dimethylformamid (DMF) zu Fructose isomerisiert, welche unmittelbar zu HMF dehydratisiert werden kann. HMF kann des Weiteren direkt an Ruthenium auf Hydrotalcit zu DFF oxidiert werden. Die Ausbeute an DFF betrug 25 % ausgehend von Glucose und 49 %, wenn Fructose als Substrat verwendet wurde. Erst kürzlich gelang es den Autoren, DFF in direkter Synthese aus Raffinose, einem Trisaccharid bestehend aus Glucose, Fructose und Galactose, darzustellen.^[221] In diesem Ein-Schritt-Prozess erreichten sie eine DFF-Ausbeute von 27 % bei 120 °C unter O₂-Fluss.

Antonyraj et al. konnten mit einem Ru/ γ -Al₂O₃-Katalysator Vollumsatz von HMF mit 97 % Selektivität zu DFF bei 130 °C, 2,8 bar O₂ und 4 h Reaktionszeit erzielen.^[222] In einer Lösungsmitteluntersuchung stellte sich Toluol als geeignetes Lösungsmittel heraus, während in 1,4-Dioxan zwar vergleichbare Umsätze, aber geringere Selektivität zum gewünschten Produkt erzielt wurden. Der erzielte Umsatz an diesem Katalysator verringerte sich jedoch über vier weitere Katalysezyklen bei gleichbleibender Selektivität. Nie et al. untersuchten zahlreiche Trägermaterialien für Rutheniumnanopartikel bei 110 °C und 20 bar O₂ in Toluol. ^[223,224] Ru/C erzielte dabei die bisher besten Ergebnisse und erwies sich als sehr stabiler Katalysator mit nur geringer Abnahme der Selektivität zu DFF (96,2 %) sowie der Aktivität (61,2 h⁻¹) über mehrere Katalysezyklen. Dennoch mussten die Katalysatoren nach jedem Katalysezyklus mittels hydrothormaler Behandlung für 4 h reaktiviert werden. In ihrer Publikation konnten sie des Weiteren zeigen, dass rutheniumbasierte Katalysatoren deutlich aktiver und selektiver als Katalysatoren auf Basis von Platin, Palladium, Rhodium und Gold sind. Dennoch ist ein Druck von 20 bar O₂ notwendig, um die zuvor genannten Ergebnisse zu erzielen.

Mit einem trimetallischen Mischoxid auf Basis von Co-Ce-Ru stellten Wang et al. 2014 ein weiteres rutheniumbasiertes System für die selektive Oxidation von HMF zu DFF vor.^[225] Nach 12 h Reaktionszeit bei 120 °C und atmosphärischem O₂-Druck erlangten sie mit

diesem System eine DFF-Ausbeute von 82,6 % bei 96,5 % HMF-Umsatz. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich vor allem MIBK, in welchem der Katalysator nur einen geringfügigen Verlust an Aktivität über fünf Katalysezyklen erfuhr. Der Katalysator wurde nach der Reaktion ausgiebig mit Wasser und EtOH gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Ein weiteres interessantes System zur erleichterten Abtrennung stellten sie wenig später anhand eines $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Ru(III)}$ -Katalysators vor.^[226] Bei diesem Konzept werden magnetische Eisenoxidpartikel mit Tetraetoxysilan (TEOS) als Siliciumdioxidquelle oberflächenbeschichtet und nachträglich mit Aminogruppen modifiziert, um einen molekularen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Vorläufer zu immobilisieren. Mit diesem Katalysator wurde Vollumsatz mit einer DFF-Ausbeute von 86,4 % bei 120 °C nach nur 4 h in Toluol erreicht. Durch seine magnetischen Eigenschaften ließ sich dieser Katalysator vereinfacht nach der Katalyse abtrennen, mit EtOH waschen und wiederverwenden. Auch in diesem Fall konnte nur eine geringfügige Verminderung an DFF-Ausbeute über sechs Katalysezyklen verzeichnet werden. Des Weiteren wurde die Katalyse auch unter Luftatmosphäre durchgeführt, wodurch sich für vergleichbare Umsätze und Ausbeuten die Reaktionszeit auf 16 h verlängerte.

2.4.2 Ruthenium-katalysierte Oxidation von HMF zur 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA)

Für die Oxidation von HMF zu FDCA sind derzeit nur wenige Systeme auf Basis von Ruthenium bekannt. Hohe Ausbeuten von FDCA konnten 2011 durch Gorbanev et al. verzeichnet werden.^[227,228] Als besonders aktiv stellte sich dabei ein auf Hydrotalcit geträgertes Ru(OH)_x -System in Wasser heraus, welches bei 2,5 bar O_2 , 140 °C und nach 6 h Reaktionszeit eine FDCA-Ausbeute von 95 % erreichte. Zudem zeigte unter den getesteten Katalysatoren Ru(OH)_x auf den basischen Trägern MgO und $\text{MgO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ hohe Ausbeuten des gewünschten Produkts. All diese Systeme leiden allerdings unter deutlichem Aktivitätsverlust nach mehreren Katalysezyklen aufgrund von Zersetzungsprozessen des Trägermaterials und Auslaugen der basischen Mg^{2+} -Zentren des Trägermaterials. Dies wurde durch ICP-OES-Analysen und einen starken Anstieg des pH-Wertes der wässrigen

Lösung nach der Katalyse bestätigt. Das gleiche Katalysatorsystem geträgert auf CeO_2 wies zwar geringere Aktivität und Selektivität zu FDCA auf, konnte allerdings für zwei weitere Katalysezyklen ohne starken Verlust an Aktivität wiederverwendet werden.

Stählberg et al. immobilisierten $\text{Ru}(\text{OH})_x$ auf verschiedenen Trägern und setzten diese Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten ein.^[229] Das beste Ergebnis erzielten sie mit $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{La}_2\text{O}_3$ in $[\text{EMIm}][\text{OAc}]$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und 30 bar O_2 . Nach 5 h Reaktionszeit erreichten sie Ausbeuten von 48 % FDCA und 12 % HMFCa. Neben diesen Produkten trat aufgrund des hohen Sauerstoffdrucks auch ein hoher Anteil an Ameisensäure (30 %) als Zersetzungsprodukt von HMF auf.

In ihrer Publikation zur selektiven Oxidation von HMF zu DFF an Ru/C konnten Nie et al. bereits bestätigen, dass Ru/C in Wasser die Tendenz zur Überoxidation von DFF zu den korrelierenden Carbonsäuren FFCA und FDCA aufweist.^[224] Diese Oxidation tritt aufgrund der bevorzugten Hydratisierung der Aldehydfunktionen zu geminalen Diolen in Wasser auf. Die Diole werden dann im Folgenden zu den entsprechenden Säuren oxidiert.^[230] In einer weiteren Studie untersuchten sie den Einfluss unterschiedlicher fester Basen sowie wässriger Natronlauge. Durch die Zugabe von Hydrotalcit als feste Base konnten sowohl Umsatz als auch Selektivität zu FDCA deutlich gesteigert werden. So erzielten sie vollen Umsatz bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und 20 bar O_2 mit 78,2 % Ausbeute an FDCA.^[231] Die Autoren schreiben diese Ergebnisse der geeigneten Basizität des Hydrotalcits zu. Ein direkter Vergleich ihrer Ergebnisse mit denen anderer Arbeitsgruppen ist dabei allerdings nicht möglich, da ihre Publikation keine Reaktionszeiten enthält. Des Weiteren leidet auch dieses System an den zuvor genannten Zersetzungsprozessen des Hydrotalcits unter katalytischen Bedingungen, weshalb Mg^{2+} -Ionen aus dem Material ausgelaugt werden und eine Rezyklierung des Katalysators somit unmöglich ist.

Durch den Einsatz stickstoffdotierter, kohleartiger Materialien soll eine verbesserte Immobilisierung und Dispersion metallischer Rutheniumspezies innerhalb des festen Trägermaterials ermöglicht werden. Zusätzlich sollen die Heteroatome einen stabilisierenden Effekt auf die metallischen Nanopartikel unter katalytischen Bedingungen ausüben. Aus den Ergebnissen bezüglich basischer Trägermaterialien lässt sich auch die Vermutung aufstellen, dass die schwach basischen Stickstoffzentren innerhalb der

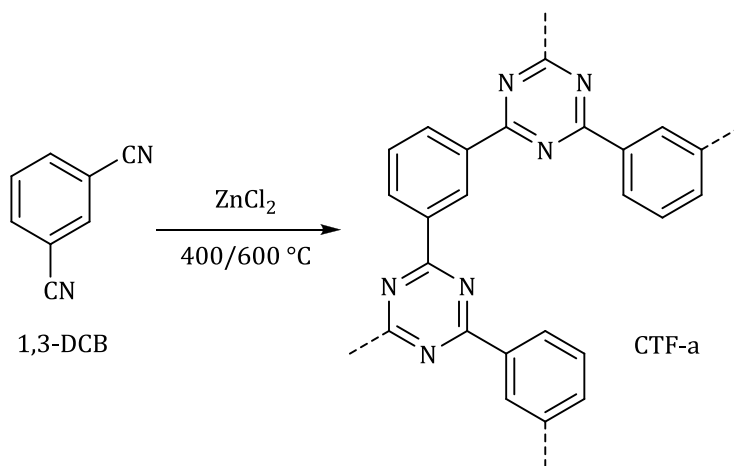
funktionalisierten Träger einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität bewirken können. Zusätzlich ist ein Auslaugen dieser Zentren im Gegensatz zu den zuvor genannten Mg^{2+} -Ionen nicht möglich, was einen weiteren positiven Effekt auf die Rezyklierung der Katalysatoren haben soll.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese Ruthenium-modifizierter kovalenter triazinbasierter Netzwerke (CTFs)

3.1.1 Herstellung der kovalenten triazinbasierten Netzwerke

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt ist mittels ionothermaler Synthese in geschmolzenem ZnCl_2 eine Klasse neuartiger, stickstoffreicher und hochstabiler Materialien zugänglich, welche als kovalente triazinbasierte Netzwerke (CTFs) bezeichnet werden.^[59,60,63,64] Während der Reaktion weist das geschmolzene ZnCl_2 aufgrund seiner Lewis-aziden Eigenschaften eine hohe Löslichkeit für die verschiedenen Lewis-basischen Dinitril-Momere auf und dient gleichzeitig als Katalysator für die Trimerisierungsreaktion.^[60] Hochporöse Polymere auf Basis unterschiedlicher Dinitrile sind somit zugänglich. Ihr Stickstoffanteil, ihre Porosität und spezifische Oberfläche sind außerdem in Abhängigkeit der verwendeten Monomerbausteine und der eingestellten Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Synthesezeit und Temperatur, kontrollierbar. Dieses Kapitel befasst sich mit dem Einfluss der Syntheszeiten sowie der gewählten Dinitrilmonomere auf die strukturellen Parameter sowie den prozentualen Stickstoffanteil der entstehenden CTF Materialien. Außerdem werden die thermische Belastbarkeit und die Polarität der zugänglichen Polymere untersucht.



Schema 9: Synthese eines CTF-a auf Basis von 1,3-DCB.

3.1.1.1 Optimierung der Syntheseparameter anhand von 1,3-Dicyanobenzol

In Schema 9 ist die idealisierte Synthese eines CTFs auf Basis von 1,3-Dicyanobenzol (1,3-DCB) als Monomer dargestellt. Aufgrund der Neuheit dieser Materialklasse existiert bisher noch keine festgelegte Nomenklatur für die unterschiedlichen CTF Materialien. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieses Material auf Basis von 1,3-DCB daher als CTF-a bezeichnet. Es soll zunächst der Einfluss der Synthesezeit auf die strukturellen Parameter und den prozentualen Anteil an Stickstoff untersucht werden. In dieser Arbeit wird die literaturbekannte Synthesemethode nach Kuhn et al. in modifizierter Form nach Palkovits et al. angewandt.^[60,63,86] Ein molares ZnCl_2 /Monomer-Verhältnis von 5:1 wird dabei verwendet, um eine möglichst hohe Porosität und spezifische Oberfläche zu erlangen. Das ZnCl_2 dient neben seinen Lewis-aziden Eigenschaften auch als Porogen, und ein hohes ZnCl_2 /Monomer-Verhältnis resultiert somit in einer Ausbildung größerer Porensysteme. Ein noch größerer Anteil an ZnCl_2 würde das Porenvolumen zwar weiter vergrößern, wäre aber für die Herstellung des Trägermaterials nicht rentabel, da das Metallsalz nach der Synthese aufwendig per Wäsche entfernt werden muss.

Das Monomer/ ZnCl_2 -Gemisch wird zunächst auf 400 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur findet über ein Zeitintervall von 40 h die katalytische Trimerisierung und somit die Ausbildung des Polymeres statt. Daraufhin wird die Temperatur auf 600 °C erhöht. Diese Temperatur wird ebenfalls für weitere 40 h beibehalten. Bei dieser erhöhten Temperatur wird die Carbonisierung des Materials favorisiert, wodurch ein amorphes und hochstabiles CTF Material entsteht. Der entstandene Monolith wird zuletzt zerkleinert und ausgiebig mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um das schwarze, pulverförmige Trägermaterial zu erhalten.

Durch die Carbonisierungsreaktion bei 600 °C verringert sich auch der Stickstoffanteil des Materials aufgrund der begünstigten CN-Eliminierung. Um gegebenenfalls den Stickstoffanteil des Materials zu erhöhen und Energie während der Synthese zu sparen, wird untersucht, wie sich eine Verringerung der Synthesezeit auf die verschiedenen Materialparameter auswirkt. Der Einfluss kürzerer Synthesezeiten auf den prozentualen Anteil von Stickstoff ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: C,H,N-Elementaranalyse verschiedener CTF-a Materialien in Abhängigkeit der Syntheszeiten sowie theoretische C,H,N-Anteile des Monomers 1,3-DCB.

Monomer/Material	C / Gew.%	H / Gew.%	N / Gew.%	C/H ^[c]	C/N ^[c]
1,3-DCB ^[a]	75,0	3,2	21,8	2,0	4,0
CTF-a (40/40) ^[b]	66,4	2,5	9,3	2,3	8,3
CTF-a (30/30) ^[b]	74,3	1,7	10,1	3,7	8,6
CTF-a (20/20) ^[b]	78,3	1,7	11,1	3,8	8,3
CTF-a (10/10) ^[b]	72,7	2,8	9,5	2,2	8,9

[a] Basierend auf theoretischen Daten des Monomers 1,3-DCB; [b] CTF-a (X/X) wurde synthetisiert für X Stunden bei 400 °C und weitere X Stunden bei 600 °C; [c] molare C/H- und C/N-Verhältnisse ermittelt nach Daten der Elementaranalyse; in allen Fällen Zn < 1,0 Gew.%.

Aus den Daten der C,H,N-Elementaranalyse wird zunächst ersichtlich, dass keines der CTF Materialien die theoretischen C,H,N-Anteile des Monomers (1,3-DCB) aufweist. Während der Polymerisation des Materials nehmen sowohl das molare C/H- als auch das C/N-Verhältnis stark zu, was der Carbonisierung des Materials bei 600 °C geschuldet ist. Des Weiteren ist die Massenbilanz nicht vollständig geschlossen, was auf den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff unter Synthesebedingungen und adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden kann. Die Syntheszeit hat jedoch keinen erheblichen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung der CTF-a Polymere und die C/H- und C/N-Verhältnisse weichen nur geringfügig voneinander ab. Dabei lässt sich kein offensichtlicher Trend festhalten. Es kann allerdings gezeigt werden, dass auch nach deutlicher Verringerung der Reaktionszeit weiterhin CTF-a mit hohen Stickstoffanteilen erhalten werden kann. Die Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den von Kuhn et al. publizierten Daten.^[63]

Zwei weitere wichtige Eigenschaften eines Trägermaterials in der heterogenen Katalyse stellen die Porosität und die spezifische Oberfläche dar. Mittels Stickstoffsorption sollen daher die strukturellen Parameter des CTF-a in Abhängigkeit der Synthesetemperatur untersucht werden. In Abbildung 2 sind die Stickstoffsorptionsisothermen (a) und die mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermittelten Porengrößenverteilungen (b) der CTF-a Materialien nach unterschiedlichen Syntheszeiten dargestellt. In Tabelle 2 sind zusätzlich die ermittelten strukturellen Parameter dieser Materialien aufgeführt.

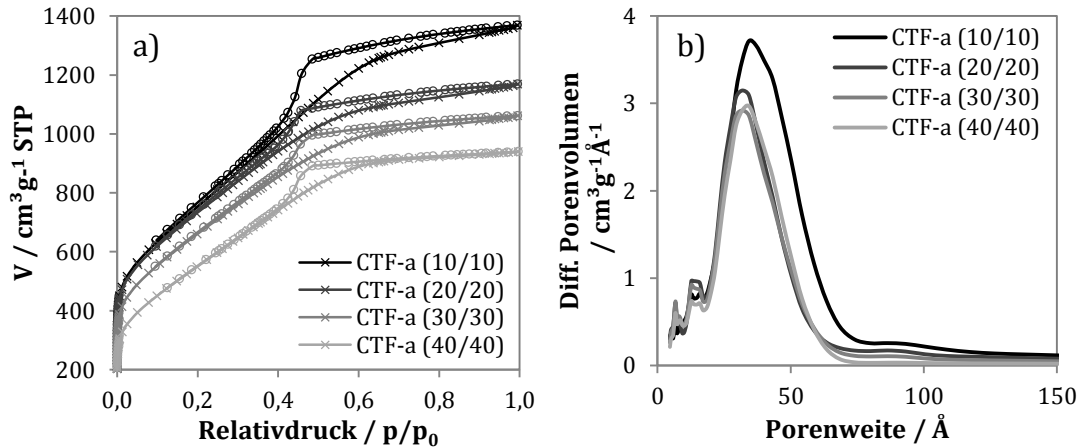


Abbildung 2: a) N₂-Physorption und b) Porengrößenverteilung (nach N₂-DFT Modell) verschiedener CTF-a Materialien nach unterschiedlichen Synthesenzeiten; CTF-a (X/X) synthetisiert für X Stunden bei 400 °C und weitere X Stunden bei 600 °C.

Tabelle 2: Spezifische Oberfläche, Gesamt- und Mikroporenvolumen verschiedener CTF-a Materialien nach unterschiedlichen Synthesenzeiten.

Material	S _{BET} ^[b] / m ² g ⁻¹	V _{P(mikro)} ^[c] / cm ³ g ⁻¹	V _{P(gesamt)} ^[d] / cm ³ g ⁻¹
CTF-a (40/40) ^[a]	2045	0,34	1,45
CTF-a (30/30) ^[a]	2255	0,42	1,56
CTF-a (20/20) ^[a]	2342	0,45	1,65
CTF-a (10/10) ^[a]	2439	0,47	1,96

[a] CTF-a (X/X) synthetisiert für X Stunden bei 400 °C und weitere X Stunden bei 600 °C; [b] Spezifische Oberfläche bestimmt mittels Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode; [c] Mikroporenvolumen berechnet mittels N₂-DFT Modell; [d] Gesamtporenvolumen ermittelt bei p/p₀ = 0,98.

Die Stickstoffsorptionsisothermen aller 1,3-DCB-basierten CTF-a Polymere entsprechen Isothermen des Typs IV, welche für mesoporöse Materialien typisch sind. Verlängerte Synthesenzeiten führen zu einer deutlich verringerten Aufnahme an Stickstoff. Zusätzlich liegen bei verlängerter Synthesezeit kleinere Hysteresen vor, welche mit einer verringerten spezifischen Oberfläche (Modell nach Brunauer, Emmett und Teller, S_{BET}) sowie verminderten Gesamt- (V_{P(gesamt)}) und Mikroporenvolumina (V_{P(mikro)}) einhergehen. Mittels DFT konnte das differentielle Porenvolumen in Abhängigkeit des Porendurchmessers bestimmt werden. Aus der Auftragung geht hervor, dass eine verringerte Synthesezeit eine Vergrößerung des durchschnittlichen Porendurchmessers zur Folge hat. Dabei bleibt der

durchschnittliche Porendurchmesser mit einer Synthesezeit von mehr als 20 h bei 400 °C gefolgt von 20 h bei 600 °C nahezu konstant. Erst bei sehr kurzen Zeitintervallen von 10 und 10 Stunden bei 400 und 600 °C kann eine deutlich verbreiterte Porengrößenverteilung mit Porendurchmessern von 2-7 nm verzeichnet werden. Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Werten der Sorptionsisothermen geht hervor, dass es sich bei allen CTF-a Materialien um Feststoffe mit sehr hohen spezifischen Oberflächen sowie passabler Mikro- und Mesoporosität handelt. Mit zunehmender Synthesedauer nimmt die spezifische Oberfläche von maximal 2439 m²g⁻¹ bis zu 2045 m²g⁻¹ ab. Sowohl das Gesamtporenvolumen als auch der Mikroporenanteil werden mit verlängerten Synthesezeiten erheblich vermindert. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den durch Kuhn et al. publizierten Daten von 2008.^[63] Sie konnten mit verlängerter Synthesezeit eine ausgeprägte Vergrößerung aller strukturellen Parameter verzeichnen. Dazu sei jedoch angemerkt, dass sie nur das Zeitintervall für die erhöhte Temperatur von 600 °C variierten, während sie für 400 °C eine Reaktionszeit von 20 h beibehielten.

Es ist zu vermuten, dass eine verlängerte Reaktionszeit unter Carbonisierungsbedingungen einen Einbruch der Porenstruktur und des Kohlenstoffgerüsts zufolge hat. Somit entspricht der zuvor gezeigte Effekt der verlängerten Reaktionszeit den eigentlichen Erwartungen. Da bereits nach verkürzten Reaktionszeiten das hochporöse CTF-a mit hohen spezifischen Oberflächen von 2439 m²g⁻¹ und einem Gesamtporenvolumen von 1,96 cm³g⁻¹ zugänglich war, wird für die folgenden Untersuchungen daher eine Synthesezeit von 10 h bei 400 °C gefolgt von 10 h bei 600 °C festgelegt. So sind CTF Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen und Porositäten zugänglich, während die Reaktionszeit und der damit gekoppelte Verbrauch an Energie deutlich verringert werden können.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass das von Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller entwickelte Modell zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen poröser Materialien zwar allgemein akzeptiert und angewendet wird, jedoch strenggenommen lediglich für unporöse und vollkommen mesoporöse Materialien gilt.^[232] Für mikro- sowie mesoporöse Materialien mit kleinem Porendurchmesser unterliegt das Modell folgender Beschränkung: In beiden Fällen ist es meist unmöglich die Mono- und Multilagenausbildung des Adsorbats von einem Porenfüllungseffekt zu unterscheiden,

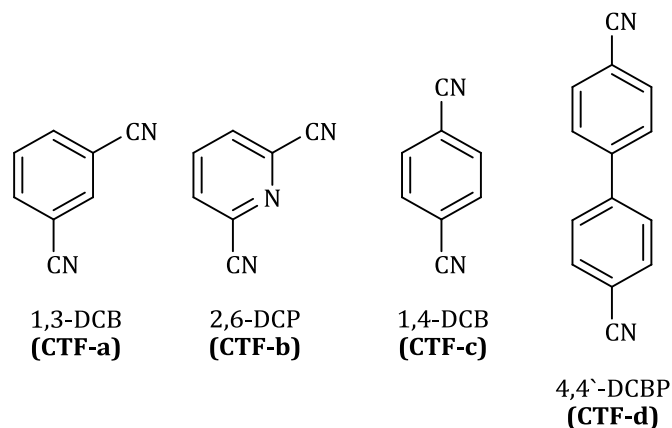
welcher aufgrund der Kondensation der Adsorbtivmoleküle entsteht. Dies ist insbesondere der Fall für mikroporöse Materialien, für welche die Porenfüllung meist bei einem Partialdruck unterhalb von 0,1 vollständig abgeschlossen ist, während das BET-Modell jedoch auf einen Partialdruckbereich von 0,05 bis 0,3 angewendet wird. Aber auch für mesoporöse Materialien mit Porendurchmessern von 2 bis 4 nm kann die Porenfüllung bereits im Partialdruckbereich der Messmethode eintreten, weshalb bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche fehlerbehaftete Werte entstehen.

Dementsprechend führt die BET-Methode für mikro- und mesoporöse Materialien mit kleinen Porendurchmessern zu einer Überschätzung der Monolagenkapazität, weshalb die bestimmten spezifischen Oberflächen geringfügig größer eingeschätzt werden, als sie tatsächlich im Material vorliegen. Die S_{BET} gibt dementsprechend nicht die wahre interne Oberfläche des Materials wieder und sollte daher als für das Material charakteristische S_{BET} betrachtet werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Materialien ergaben alle BET-Auftragungen im Partialdruckbereich von 0,05 bis 0,3 eine Geradenfunktion mit Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,99$, weshalb nur von geringfügigen Abweichungen zur tatsächlichen spezifischen Oberfläche der CTF Materialien ausgegangen werden kann.

3.1.1.2 Synthese unterschiedlicher CTFs auf Basis verschiedener Monomere

Durch den Einsatz unterschiedlicher Monomere kann auf den prozentualen Anteil an Stickstoff ein erheblicher Einfluss genommen werden. Zusätzlich kann durch die Einführung verschiedener sterischer Konfigurationen sowie sterisch anspruchsvoller Monomerbausteine die Porenstruktur und spezifische Oberfläche des resultierenden Materials kontrolliert werden. In Schema 10 sind vier unterschiedliche Monomerbausteine aufgeführt, anhand derer der Einfluss des jeweiligen Dinitrils auf die strukturellen Parameter sowie den Stickstoffanteil des resultierenden CTFs untersucht werden. In Anlehnung an **CTF-a** wird das aus 2,6-Dicyanopyridin (2,6-DCP) zugängliche Material als **CTF-b**, das aus 1,4-Dicyanobenzol (1,4-DCB) erhältliche Polymer als **CTF-c** und der aus 4,4'-Dicyanobiphenyl (4,4'-DCBP) synthetisierte Träger als **CTF-d** bezeichnet.

In Tabelle 3 werden die mittels Elementaranalyse ermittelten C,H,N-Anteile im direkten Vergleich zu den theoretisch ermittelten Werten der Monomere zur Synthese des jeweiligen CTF Materials aufgeführt. Wie bereits für die bei CTF-a Materialien nach unterschiedlichen Synthesenzeiten beobachteten Werte der C,H,N-Analyse ist auch für die unterschiedlichen eingesetzten Monomere keine geschlossene Massenbilanz zu verzeichnen. Auch hier können Einschlussverbindungen des Sauerstoffs und adsorbiertes Wasser eine wesentliche Rolle spielen.



Schema 10: Verwendete Monomere zur Synthese unterschiedlicher CTF Materialien.

Tabelle 3: C,H,N-Elementaranalyse verschiedener CTF Materialien (weiß) und theoretische C,H,N-Anteile der jeweiligen Monomere zur Synthese (grau).

Monomer/Material	C / Gew.%	H / Gew.%	N / Gew.%	C/H ^[b]	C/N ^[b]
1,3-DCB ^[a]	75,0	3,2	21,8	2,0	4,0
CTF-a	72,7	2,8	9,5	2,2	8,9
2,6-DCP ^[a]	65,1	2,4	32,5	2,3	2,3
CTF-b	48,8	3,9	17,2	1,1	3,3
1,4-DCB ^[a]	75,0	3,2	21,8	2,0	4,0
CTF-c	73,4	2,2	10,4	2,8	8,2
4,4'-DCBP ^[a]	82,3	4,0	13,7	1,8	7,0
CTF-d	84,9	1,7	3,7	4,1	26,8

[a] Basierend auf theoretischen Daten des jeweiligen Monomers; [b] molare C/H- und C/N-Verhältnisse berechnet aus Daten der Elementaranalyse; in allen Fällen Zn < 1,0 Gew.%.

Durch das pyridinische Rückgrat des 2,6-DCP Monomers enthält CTF-b im Vergleich zu allen anderen CTF Materialien einen deutlich erhöhten Anteil an Stickstoff. Dies geht auch aus dem mittels Elementaranalyse bestimmten C/N-Verhältnis hervor, welches im Vergleich deutlich erniedrigt ist. In Bezug auf die Gesamtmasse ist der Kohlenstoffanteil für dieses Material deutlich erniedrigt, was auf einen großen Anteil an adsorbiertem Wasser zurückzuführen ist. Dies kann auch mittels thermogravimetrischer Analyse bestätigt werden, wie im folgenden Abschnitt deutlich wird. Die C/H- und C/N-Verhältnisse für CTF-a und CTF-c sind vergleichbar, wie aufgrund der theoretischen Daten der beiden Monomere zu erwarten ist. Durch den Einsatz von 4,4'-DCBP und dem damit verbundenen sehr niedrigen Stickstoffanteil des Monomers weist CTF-d ein sehr hohes C/H- und C/N-Verhältnis auf. Entsprechend der Erwartungen ist der Stickstoffanteil für CTF-d der geringste aller hier aufgeführten Materialien. Er liegt zudem noch deutlich unterhalb des theoretisch zu erwartenden Wertes von 13,7 %. In Abbildung 3 sind die mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelten Zersetzungskurven der Materialien auf Basis der unterschiedlichen Monomere aufgetragen. Aus den mittels TGA bestimmten Zersetzungskurven wird deutlich, dass alle hier untersuchten Materialien eine vergleichbare thermische Stabilität aufweisen. Diese liegt oberhalb der Stabilität der eingesetzten aromatischen Dinitrile, wie am Beispiel von 1,3-Dicyanobenzol bestätigt werden kann.

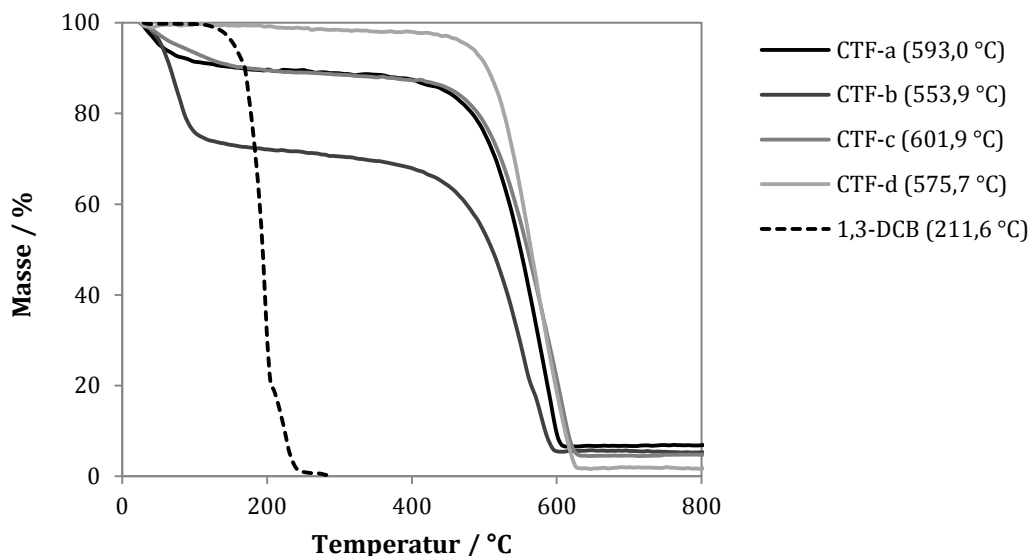


Abbildung 3: Thermogravimetrische Analyse (TGA) verschiedener CTF Materialien sowie des Monomers 1,3-DCB im Luftstrom; Zersetzungstemperatur T_{dec} (per Definition Wendepunkt der Zersetzungskurve) in Klammern angegeben.

Die Zersetzung der unbeladenen Materialien beginnt bei etwa 400 °C. Dadurch ist jedoch nicht gewährleistet, dass unter den Bedingungen der katalytischen Oxidation im Beisein metallischer Rutheniumspezies keine Zersetzung des Trägers eintreten kann. Ein Massenverlust bei Temperaturen unterhalb von 100 °C ist auf adsorbiertes Wasser innerhalb der Poren zurückzuführen. So kann bereits anhand der TG-Analyse eine erste Einschätzung der Hydrophilie erfolgen. Mit einem Massenverlust von etwa 25 % unterhalb von 100 °C weist CTF-b die größte Hydrophilie auf, gefolgt von CTF-a und -c, welche mit etwa 10 % einen geringeren Anteil an Wasser enthalten. CTF-d erweist sich als vollkommen hydrophob. Diese Erkenntnis kann an späterer Stelle auch mittels Wasserdampfphysorption bestätigt werden.

In Abbildung 4 sind die Stickstoffsorptionsisothermen (a) und die mittels DFT ermittelte Porengrößenverteilung (b) der CTF Materialien auf Basis unterschiedlicher Monomere aufgetragen. Die strukturellen Parameter der Materialien sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Anhand der Stickstoffsorptionsisothermen der unterschiedlichen CTFs wird deutlich, dass die strukturellen Parameter durch Variation des Monomers stark verändert werden können.

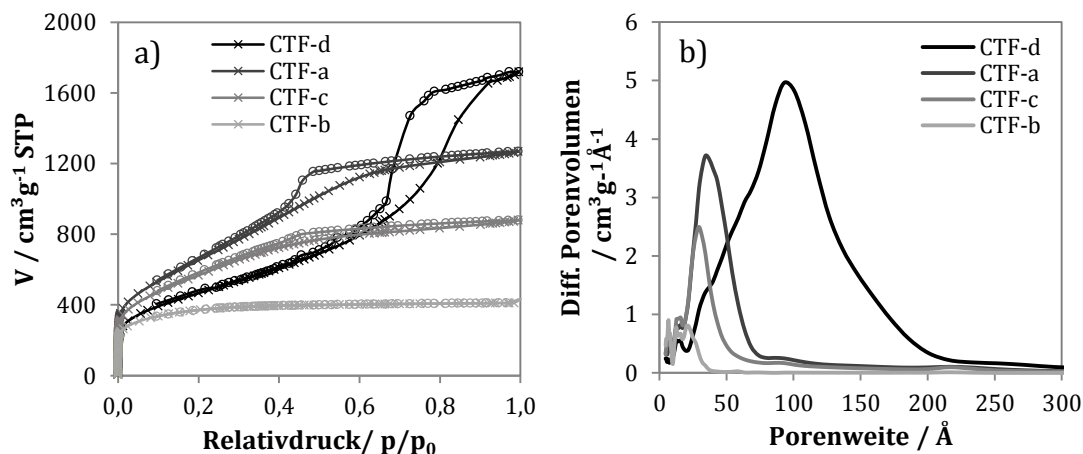


Abbildung 4: a) N₂-Physorption und b) Porengrößenverteilung (nach N₂-DFT Modell) verschiedener CTF Materialien basierend auf unterschiedlichen Monomeren.

Tabelle 4: Spezifische Oberfläche, Gesamt- und Mikroporenvolumen, sowie mittels Wasserdampfphysorption ermitteltes Porenvolumen verschiedener CTF Materialien.

Material	$S_{\text{BET}}^{[a]} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P(mikro)}}^{[b]} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P(gesamt)}}^{[c]} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P(H}_2\text{O)}}^{[d]} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	PFG ^[e] / %
CTF-a	2439	0,47	1,96	1,38	70,4
CTF-b	1179	0,64	0,64	0,56	87,5
CTF-c	2071	0,43	1,36	0,99	72,8
CTF-d	1683	0,30	2,63	0,75	28,5

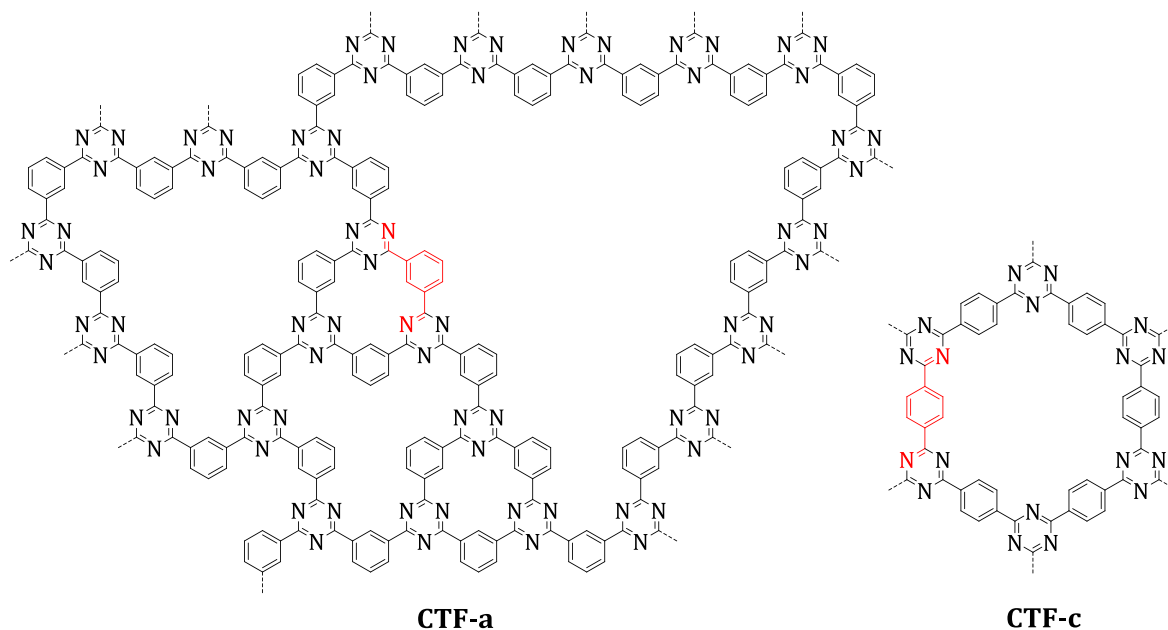
[a] Spezifische Oberfläche bestimmt mittels Brunauer-Emmet-Teller (BET) Methode; [b] Mikroporenvolumen berechnet mittels N₂-DFT Modell; [c] Gesamtporenvolumen ermittelt bei $p/p_0 = 0,98$; [d] Gesamtporenvolumen bestimmt mittels Wasserdampfphysorption; [e] Porenfüllungsgrad.

CTF-b auf Basis von 2,6-DCP weist trotz der mit 1,3-DCB identischen sterischen Konfiguration eine Typ-I-Isotherme auf, welche typisch für mikroporöse Materialien ist. Dieser Effekt wurde bereits durch Kuhn et al. beobachtet und ist vermutlich auf eine stabile Koordination des pyridinischen Strukturelements mit dem Lewis-sauren ZnCl₂ zurückzuführen.^[64] Diese Koordination führt während der Polymerisation zu einer dichten Koordinationssphäre um das Metallzentrum und somit zur Ausbildung eines mikroporösen Materials. Damit einhergehend sind die spezifische Oberfläche sowie das Gesamtporenvolumen mit 1179 m²g⁻¹ und 0,64 cm³g⁻¹ vergleichsweise gering. Auch aus der mittels DFT

bestimmten Porengrößenverteilung geht hervor, dass der größte Anteil an Poren einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als 2 nm besitzt.

Die Stickstoffsorptionsisotherme von CTF-c, welches auf parasubstituiertem 1,4-DCB basiert, lässt einen Verlauf nach Typ-IV erkennen, entsprechend einer mesoporösen Struktur des Materials. Der Anteil an adsorbiertem Stickstoff ist im Vergleich zu CTF-a jedoch deutlich erniedrigt und die Hysterese weniger stark ausgeprägt, was mit einem niedrigeren Porenvolumen und einer verringerten spezifischen Oberfläche einhergeht. Die bestimmte spezifische Oberfläche beträgt $2071 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bei einem Gesamtporenvolumen von $1,36 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Dies entspricht bei erster Betrachtung nicht der Erwartung, da das parasubstituierte Monomer durch seinen sterischen Anspruch zunächst einen größeren Porendurchmesser bewirken sollte als 1,3-DCB. Durch Rotation von 1,3-DCB und der damit verbundenen Ausrichtung während der Polymerisationsreaktion lässt sich jedoch die Porengeometrie signifikant beeinflussen, während das vergleichsweise „starre“ parasubstituierte 1,4-DCB permanent lediglich in einer gleichbleibenden Ausrichtung reagieren kann. Dementsprechend liegt CTF-c eine einheitliche Porengeometrie zugrunde, wie auch durch die Porengrößenverteilung belegt werden kann. Aus der mittels DFT bestimmten Porengrößenverteilung geht hervor, dass CTF-c entsprechend den Erwartungen aus der Stickstoffsorptionsisotherme eine deutlich engere Verteilung der Porengrößen aufweist, als dies für CTF-a der Fall ist. Zusätzlich sind die Poren mit einem Durchmesser von etwa 2-5 nm geringfügig kleiner als für CTF-a mit einem Durchmesser von etwa 2-7 nm.

In Schema 11 ist die vermutete Ausbildung von Poren unterschiedlicher Geometrien für CTF-a gegenüber der uniformen Porenstruktur des CTF-c schematisch dargestellt. Aus diesem Schema wird die Vielzahl der möglichen Porenstrukturen des CTF-a ersichtlich, welche großen Einfluss auf die Geometrie des Porensystems nehmen können. Es handelt sich dabei allerdings um eine idealisierte Darstellung, und mögliche Strukturdefekte und freie, unreaktierte Nitrilgruppen wurden nicht berücksichtigt. Diese können einen weiteren, erheblichen Effekt auf die Porenstruktur ausüben.



Schema 11: Schematische Darstellung der variablen Porengrößen eines CTF-a (links) und der uniformen Porengrößenverteilung eines CTF-c Materials.

Die Stickstoffsorptionsisotherme von CTF-d auf Basis des sterisch anspruchsvollen 4,4'-DCBP weist den charakteristischen Typ-IV-Verlauf für ein Material mit hohem Mesoporenanteil auf. Die spezifische Oberfläche ist mit $1638 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ jedoch moderat verglichen mit den hohen spezifischen Oberflächen von CTF-a und CTF-c. Mit einem Gesamtporenvolumen von $2,63 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ weist dieses Material die höchste Porosität unter allen hergestellten CTF Polymeren auf. Zusätzlich liegt eine sehr breite Porengrößenverteilung mit Porendurchmessern von 2-20 nm vor. Den größten Anteil machen dabei Poren mit einem Durchmesser von etwa 7-14 nm aus.

Die CTF Polymere auf Basis unterschiedlicher Dinitrile wurden außerdem mittels Wasserdampfphysorption bezüglich ihrer Hydrophilie untersucht. Die Wasserdampf-sorptionsisotherme der unterschiedlichen Materialien sind in Abbildung 5 dargestellt. Neben den strukturellen Parametern dieser CTF Materialien wurde das adsorbierte Volumen an H_2O bereits in Tabelle 4 aufgeführt.

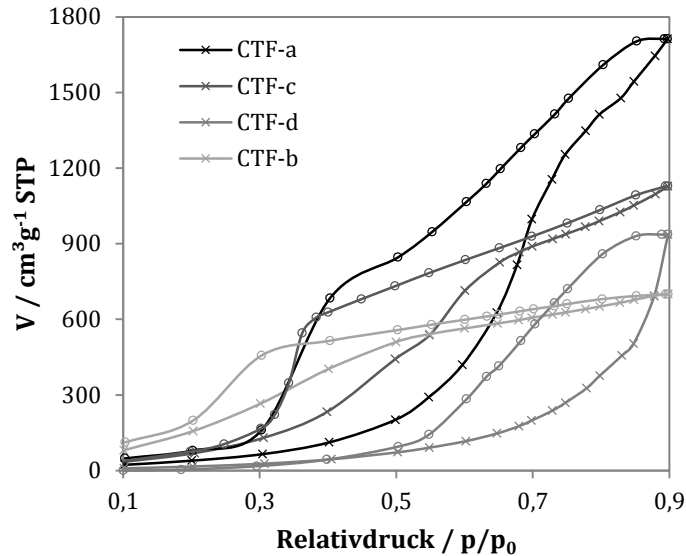


Abbildung 5: Wasserdampfphysorption unterschiedlicher CTF Materialien in Abhängigkeit des Ausgangsmoleküls.

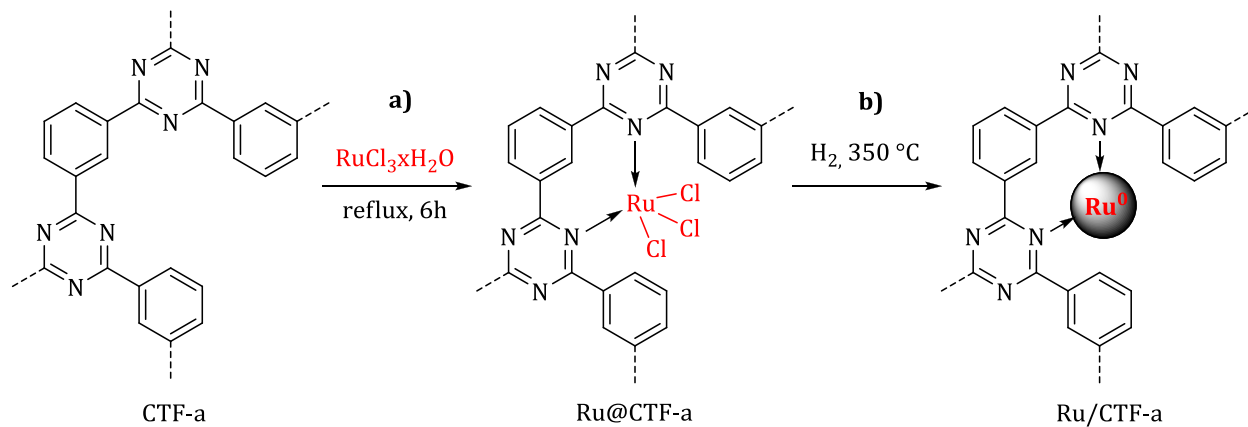
Der Verlauf aller Wasserdampfsorptionsisothermen weist für alle CTF Polymere auf eine hohe Wasseraufnahmekapazität hin, welche mit einer verhältnismäßig stark ausgeprägten Hydrophilie und damit verbundenen Polarität der Materialien einhergeht. Bereits aus dem Verlauf des Adsorptionsastes der Wasserdampfsorptionsisothermen wird die Hydrophilie oder -phobie der unterschiedlichen Materialien ersichtlich. Bei einem niedrigen Relativdruck unterhalb von 0,3 lässt sich ein starker Anstieg des Adsorptionsastes für CTF-b ausmachen, welcher auf eine ausgeprägte Hydrophilie zurückschließen lässt. Darauf folgt das Material CTF-c, für welches ebenfalls eine starke Adsorption bei einem Relativdruck von etwa 0,4 auftritt, dicht gefolgt von CTF-a, dessen Adsorptionsast erst bei einem Relativdruck zwischen 0,5 und 0,6 auf vergleichbare Werte für das adsorbierte Volumen ansteigt. CTF-d weist einen vergleichsweise hydrophoben Charakter auf und die Adsorption von Wasser tritt erst ab einem verhältnismäßig hohen Relativdruck von über 0,7 ein.

Die Isotherme für CTF-a ist dabei am stärksten ausgeprägt, und es ergibt sich ein adsorbiertes Wasservolumen von $1,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, welches einem Porenfüllungsgrad von 70,4 % des Gesamtporenvolumens entspricht. Darauf folgt das mesoporöse CTF-c, welches ein Volumen von $0,99 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ an Wasser aufnehmen kann. Dies entspricht einem

Porenfüllungsgrad von 72,8 % und ist somit vergleichbar mit der Aufnahmekapazität des CTF-a. Das mikroporöse CTF-b adsorbiert ein Wasservolumen von $0,56 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, entsprechend 87,5 % des Gesamtporenvolumens. Zuletzt folgt CTF-d auf Basis des biphenylischen 4,4'-DCBP. Es adsorbiert nur $0,75 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ Wasser, was einem Porenfüllungsgrad von nur 28,5 % des gesamten Porenvolumens entspricht. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den mittels TGA ermittelten Massenverlusten bei einer Temperatur unterhalb von $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Verlauf des Adsorptionsastes und der Porenfüllungsgrad geben einen ersten qualitativen Hinweis auf die Polarität des Materials, welche durch die Wahl des Monomers und den damit verbundenen Anteil an Stickstoff stark beeinflusst werden kann. Demnach ergibt sich in Anbetracht des Gesamtporenvolumens für CTF-b die höchste Polarität, gefolgt von CTF-c und -a sowie zuletzt von CTF-d als verhältnismäßig unpolares Material. Die Polarität sowie die damit einhergehende Hydrophilie lassen sich somit unmittelbar mit dem vorhandenen Stickstoffanteil der jeweiligen CTF Materialien korrelieren, wodurch entsprechend den Erwartungen die Polarität über den Stickstoffanteil des Polymers steuerbar ist. Die polaren Stickstoffzentren gehen dabei Wasserstoffbrückenbindungen mit dem adsorbierten Wasser ein, während weitere Wassermoleküle sich an bereits adsorbiertes H_2O anlagern und somit die unpolaren Oberflächenanteile des Materials überbrücken. So erhöhen die Stickstofffunktionalitäten dadurch die maximale Wasseraufnahmekapazität des Materials.

Außerdem lässt sich für die Materialien CTF-a und CTF-c eine stark ausgeprägte Desorption bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,36$ beobachten, welche auf die bimodale Mikro- und Mesoporosität der CTF Materialien zurückgeführt werden kann. Für das vollständig mikroporöse CTF-b tritt eine solche Desorption bei geringerem Relativdruck auf und ist nicht gleichermaßen stark ausgeprägt. Es lässt sich vermuten, dass eine starke Wechselwirkung mit den zahlreichen Stickstofffunktionalitäten des CTF-b in Kombination mit der Mikroporosität des Materials eine Verzögerung der Wasserdesorption hervorruft. Die Tatsache, dass dieses Phänomen nicht für CTF-d auftritt, liegt in der rein mesoporösen Natur und dem vergleichbar geringen Stickstoffanteil des Materials begründet.

3.1.2 Koordination des Rutheniums und Reduktion zu stabilisierten Nanopartikeln



Schema 12: Schematische Darstellung der Synthese stabilisierter Rutheniumnanopartikel; a) Koordination von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in einem CTF (**Ru@CTF**) und b) Reduktion der immobilisierten Spezies zu Ru-Nanopartikeln (**Ru/CTF**) am Beispiel von CTF-a als Trägermaterial.

Durch Koordination metallischer Spezies aus einer Lösung an die zahlreichen pyridinischen Strukturelemente der CTF Materialien ist es möglich, ein metallbeladenes Polymer zu erhalten, auf welchem die Metallzentren in feiner Verteilung vorliegen und durch die Stickstoffzentren stabilisiert werden. Dieser Stabilisierungseffekt soll in einem Reduktionsschritt unter Wasserstoffatmosphäre bei erhöhter Temperatur die Ausbildung metallischer Nanopartikel ermöglichen, welche eine enge Partikelgrößenverteilung und hohe Dispersion innerhalb des Trägers aufweisen. Zudem gewähren die Stickstoffzentren während der Katalyse eine weitere Stabilisierung der Partikel. Durch diesen Ansatz ist es möglich, einen Katalysator zu erhalten, dessen metallische Spezies bereits nach einfacher, nasschemischer Imprägnierung molekular verteilt innerhalb des Trägermaterials vorliegt. Somit wird die Ausbildung von Clustern, wie sie häufig für unmodifizierte Kohlematerialien auftritt, verhindert, wobei das beladene Material durch Filtration vom Reaktionsmedium getrennt werden kann und zusätzlich das Eindampfen des Lösungsmittels als energieintensiver Aufarbeitungsschritt entfällt. In Schema 12 ist eine mögliche Syntheseroute stabilisierter Rutheniumnanopartikel am Beispiel von CTF-a als

Trägermaterial dargestellt. Als Vorläufer wird $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol gewählt, welches unter Reflux an den festen CTF Träger koordiniert wird. Nach erfolgreicher Koordination folgt eine Reduktion für 3 h bei 350 °C im Wasserstoffstrom, um den nanopartikulären Ru/CTF Katalysator darzustellen.

3.1.2.1 Quantitative Analysemethoden zur Bestimmung des Rutheniumgehalts

Tabelle 5: Metallaffinität in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche und des Gesamtporenvolumens verschiedener CTF Materialien.

Katalysator ^[a]	$S_{\text{BET}}^{\text{[b]}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{P(gesamt)}}^{\text{[c]}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$\text{Ru}^{\text{[d]}} / \text{Gew.}\%$
Ru/CTF-a (40/40)	2045	1,45	3,71
Ru/CTF-a (30/30)	2255	1,56	3,38
Ru/CTF-a (20/20)	2342	1,65	3,71
Ru/CTF-a (10/10)	2439	1,96	4,32
Ru/CTF-b (10/10)	1179	0,64	3,34
Ru/CTF-c (10/10)	2071	1,36	3,91
Ru/CTF-d (10/10)	1683	2,63	3,99

[a] CTF (X/X) synthetisiert für X Stunden bei 400 °C und weitere X Stunden bei 600 °C; [b] Spezifische Oberfläche bestimmt mittels Brunauer-Emmet-Teller (BET) Methode; [c] Gesamtporenvolumen ermittelt bei $p/p_0 = 0,98$; [d] Bestimmt mittels ICP-OES-Analyse nach Immobilisierung und Reduktion von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter H_2 -Atmosphäre, 3 h, 350 °C.

In Tabelle 5 sind zur besseren Übersicht die strukturellen Parameter der unbeladenen Trägermaterialien sowie der massenprozentuale Rutheniumanteil nach der Koordination und darauffolgenden Reduktion im Wasserstoffstrom zusammengefasst. Es wird ersichtlich, dass trotz der unterschiedlichen Stickstoffanteile der CTFs in allen Materialien genügend Stickstoffzentren zur Koordination und Stabilisierung von etwa 4 Gew.% Rutheniumspezies vorhanden sind. Die angestrebte theoretische Beladung von 5 Gew.% wurde dabei in allen Fällen nicht erreicht. Dennoch zeigt die Elementaranalyse eine gute Reproduzierbarkeit bei Beladungen von 3,34 bis 4,37 Gew.%. Eventuelle Abweichungen können zusätzlich durch Unreinheiten des stark hygroskopischen Vorläufers $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ auftreten, dessen genauer Anteil an Kristallwasser unbekannt ist und dessen Rutheniumanteil somit seitens des

Herstellers als 38-42 % deklariert wird. Ein Anteil von 40 % wurde daher zur Synthese angenommen.

Des Weiteren wurde das mit Ruthenium beladene CTF-a nach der Koordination (Ru@CTF-a) sowie nach der Reduktion (Ru/CTF-a) mit dem unbeladenen Träger bezüglich seines Chlor- und Rutheniumgehalts untersucht. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 6 aufgeführt. Bei den hier diskutierten Ru@CTF-a und Ru/CTF-a handelt es sich um ausschließlich für diese Elementaranalyse hergestellte Proben, welche nicht weiter mittels ICP-OES untersucht wurde. Die Proben wurden extern im Mikroanalytischen Laboratorium Kolbe (Mülheim an der Ruhr) aufgeschlossen und analysiert. Abweichungen des Gewichtsanteils an Ruthenium im fertigen Material zu dem zuvor diskutierten Ru/CTF-a aufgrund von Präparation sowie verwendeter Messtechnik sind demnach nicht auszuschließen. Vor der Koordination der Rutheniumspezies ist ein geringer Anteil von 0,1 Gew.% Chlor gegenwärtig. Da ein Restanteil von 0,5 % Zink vorhanden ist, wird dieser Chloranteil gegebenenfalls auf Spuren von Zinkchlorid aus der Synthese zurückgeführt. Eine andere Quelle stellt das Waschen des Materials mit HCl dar. Das molare Verhältnis von Chlor zu Zink ist dabei jedoch so niedrig, dass Zink sehr wahrscheinlich in Form des Hydroxids oder gegebenenfalls in oxidischer Form vorliegt.

Wird nun der $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Vorläufer koordiniert, liegen Chlor und Ruthenium in einem molaren Verhältnis von nahezu 5:1 vor. Dieses Verhältnis ist gegebenenfalls auf einen Fehler in der Messmethode zurückzuführen, da Chlor deutlich leichter zu detektieren ist, als Ruthenium. Wird diese Probe reduziert, verringert sich der Chloranteil deutlich, während der Massenanteil an Ruthenium zunimmt. Ein molares Verhältnis von etwa 1:1 liegt nun vor. Daher ist nicht auszuschließen, dass Ruthenium nicht vollständig reduziert wurde. Diese Methode lässt allerdings keinerlei Aufschluss zu, ob gegebenenfalls nur ein Teil der Rutheniumzentren zu Nanopartikeln reduziert wurde, während ein Restanteil für Wasserstoff unzugänglich ist, oder ob alle Rutheniumspezies nur bis zu einer geringeren Oxidationsstufe reduziert wurden, aber keine metallische Ru^0 -Form ausgebildet wurde.

Tabelle 6: C,H,N-, Zn- und Cl-Elementaranalyse eines reinen CTF-a Materials, Cl- und Ru-Anteil eines immobilisierten Ru@CTF-a sowie eines reduzierten Ru/CTF-a Katalysators.

Material	C / Gew.%	H / Gew.%	N / Gew.%	Zn / Gew.%	Cl / Gew.%	Ru / Gew.%
CTF-a	72,7	2,8	9,5	0,5	0,1	-
Ru@CTF-a	-	-	-	-	4,2	2,5
Ru/CTF-a	-	-	-	-	1,2	3,4

Bestimmt durch das Mikroanalytische Laboratorium Kolbe (Mülheim an der Ruhr) vor und nach Immobilisierung von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. Reduktion unter H_2 -Atmosphäre, 3 h, 350 °C.

3.1.2.2 Untersuchungen mittels Physisorptionsmethoden

Die mit Ruthenium beladenen CTF Materialien werden zunächst mittels N_2 - und H_2O -Physisorption auf Unterschiede in ihren Struktur- und Polaritätseigenschaften untersucht. In Abbildung 6 sind die Wasserdampfisorptionsisothermen eines unbeladenen CTF-a sowie modifizierter Ru/CTF-a und Ru/C Katalysatoren dargestellt.

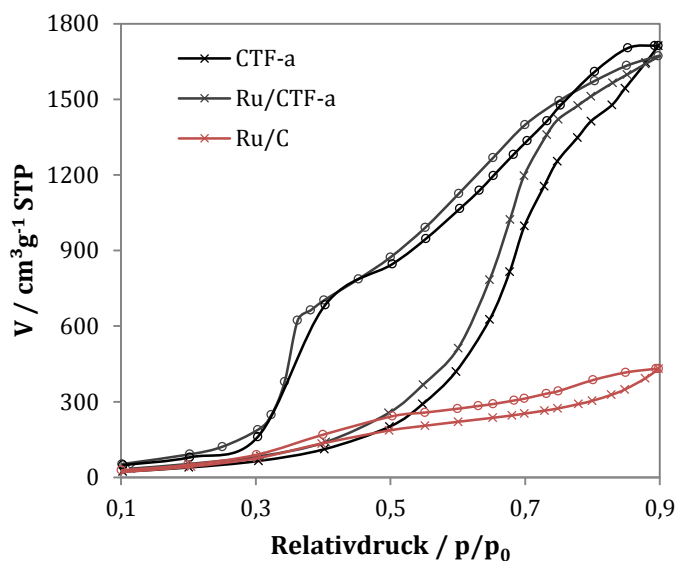


Abbildung 6: Wasserdampfphysorption des reinen CTF-a Materials, des beladenen Ru/CTF-a Katalysator sowie eines kommerziell erhältlichen Ru/C Katalysators.

Die Isotherme der Wasserdampfphysisorption eines reduzierten Ru/CTF-a Materials weist den gleichen Verlauf wie die Isotherme des unmodifizierten Trägermaterials auf. Die gesamte adsorbierte Menge an Wasser ist dabei identisch zu dem verwendeten Träger CTF-a. Zusätzliche Messpunkte im Relativdruckbereich von 0,3 bis 0,4 ermöglichen einen deutlicheren Einblick in den zuvor diskutierten plötzlichen Abfall des Desorptionsastes bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,36$. Im Vergleich zu Ru/CTF-a weist der kommerzielle Ru/C Katalysator eine deutlich geringere Wasseraffinität auf, als alle diskutierten CTF-a Materialien. Mit einem adsorbierten Volumen von $0,35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ an Wasser bei einem Gesamtporenvolumen von $0,70 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ergibt sich ein Porenfüllungsgrad von 50,0 %. Somit ist dieses Material vergleichsweise hydrophob.

Mittels Stickstoffsorptionsmessungen des Ru/CTF-a nach Koordination und Reduktion der metallischen Spezies konnte eine deutliche Abnahme des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche verzeichnet werden. Die Isothermen der N_2 -Physisorption sind in Abbildung 7 dargestellt. Das Material weist ein Gesamtporenvolumen von $1,59 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und eine spezifische Oberfläche von $2152 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ nach erfolgreicher Koordination und Reduktion unter Wasserstoff auf.

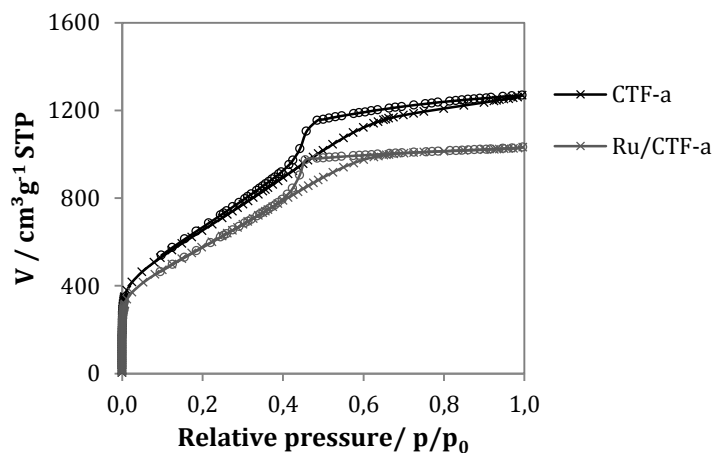


Abbildung 7: N_2 -Physisorption des unmodifizierten CTF-a und des Ru/CTF-a Katalysators.

Es wird deutlich, dass die metallische Spezies in Form reduzierter Nanopartikel einen gewissen Raum beansprucht und so zu einer Verminderung des Gesamtporenvolumens führt. Dennoch behält das Material seine Mesoporosität auch nach der Immobilisierung und Reduktion zu nanopartikulären Spezies bei. Zusätzlich muss beachtet werden, dass auch die Zunahme an Gewicht des gesamten Materials durch die Metallbeladung einen Beitrag zur Abnahme des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche leistet, da beide Parameter, wie aus ihren Einheiten hervorgeht, massenbezogen sind. Die modifizierte Probe Ru/CTF-a enthält 4,32 Gew.% Ruthenium. Unter Einbezug dieser Massenzunahme ergibt sich aus den für das unbeladene Material ermittelten Daten eine theoretische spezifische Oberfläche von $2338 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bei einem Gesamtporenvolumen von $1,88 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ unter der Annahme, dass die eingebrachte Spezies kein eigenes Volumen einnimmt. Es wird erkennbar, dass die Zunahme an Gewicht des gesamten Materials nicht den alleinigen Grund für die Abnahme des Porenvolumens darstellt.

3.1.2.3 Untersuchung mittels elektronenmikroskopischer Methoden

Mittels Rasterelektronenmikroskopie und gekoppelter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) kann eine feine Verteilung der Rutheniumspezies über das gesamte Trägermaterial auch nach der Reduktion bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bestätigt werden. In Abbildung 8 sind REM/EDX-Mapping-Aufnahmen eines ausgewählten Ru/CTF-a Partikels dargestellt. Das Material enthält in großen Anteilen Kohlenstoff, aber auch die Verteilung von Stickstoff und Ruthenium innerhalb des Trägers lässt sich eindeutig erkennen. Neben Ruthenium konnte auch hier das Vorhandensein von Chlor nachgewiesen werden. Es handelt sich hierbei um eine semiquantitative Analysemethode, da aufgrund der geringen Penetrationstiefe der Röntgenstrahlung nur eine oberflächliche Analyse möglich ist. Somit ermöglicht die Methode nur einen ersten Aufschluss über signifikante Anteile an Metall und die Verteilung innerhalb des Materials. Weitere Informationen über das Vorliegen metallischer Spezies in Form von Nanopartikeln oder Agglomeraten sollen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erhalten werden. In Abbildung 9 sind daher die TEM-Aufnahmen eines immobilisierten Ru@CTF-a sowie eines reduzierten Ru/CTF-a dargestellt.

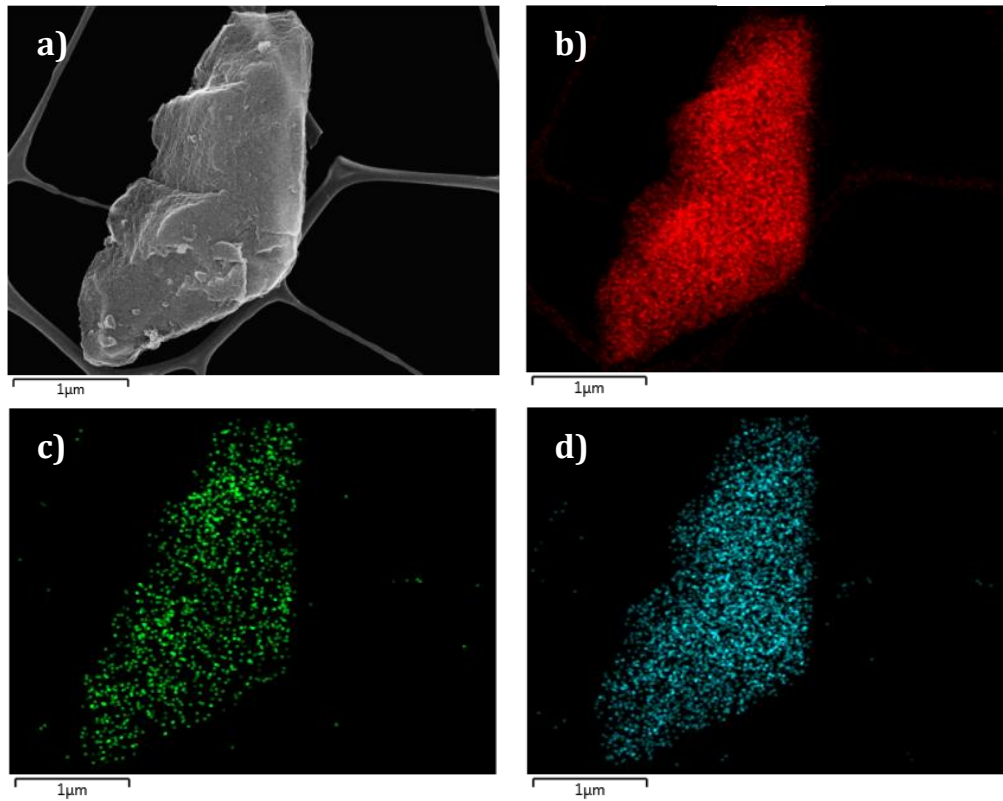


Abbildung 8: REM/EDX-Mapping-Aufnahmen eines reduzierten Ru/CTF-a Katalysators; a) REM Aufnahme des Ru/CTF-a Partikels, b) Kohlenstoff- (rot), c) Stickstoff- (grün) und d) Ruthenium-Verteilung (blau) innerhalb des Partikels; Zusätzlich wurde die Anwesenheit von Chlor bestätigt.

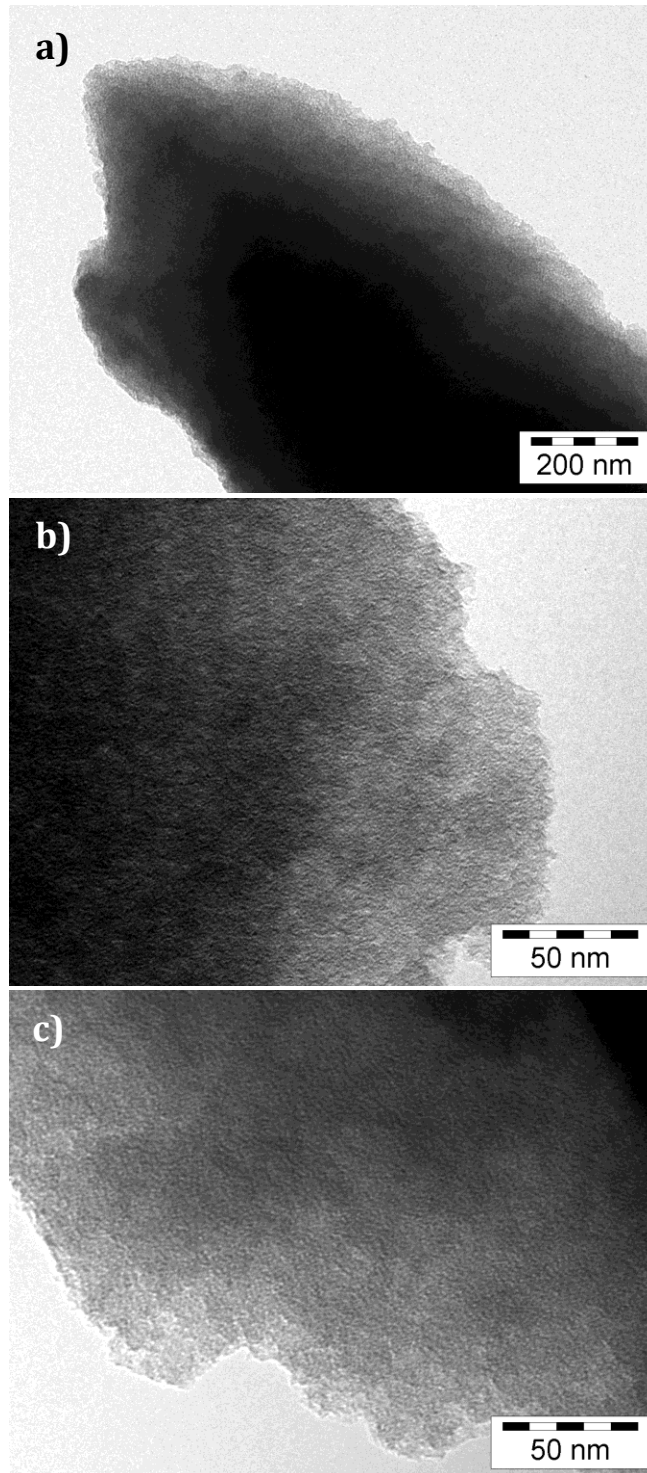


Abbildung 9: TEM-Aufnahmen des a) unmodifizierten CTF-a, b) immobilisierten Ru@CTF-a und des c) reduzierten Ru/CTF-a.

Die TEM-Aufnahmen des koordinierten Ru@CTF-a sowie des reduzierten Ru/CTF-a weisen weder nanopartikuläre Spezies noch Agglomerate metallischer Cluster auf. Für Ru@CTF deutet dies vorerst auf eine vollständige Koordination hin, bei welcher die metallische Spezies dispers innerhalb des Materials verteilt vorliegt. Selbst unter Rückfluss in EtOH, welches bereits reduzierendes Potential birgt, werden keine sichtbaren partikulären Spezies ausgebildet und es kommt nicht zur Agglomeration metallischer Spezies. Selbst nach Reduktion dieser immobilisierten Rutheniumspezies sind keine metallischen Nanopartikel oder Agglomerate sichtbar. Dies deutet auf eine feine Metallverteilung innerhalb des CTFs selbst nach den harschen Bedingungen der Reduktion und dadurch auf eine erfolgreiche Stabilisierung durch die N-Funktionalitäten des Materials hin. Außerdem weisen beide Materialien eine vergleichbare Morphologie zu dem unmodifizierten CTF-a Material auf, was auf eine hohe Stabilität auch unter reduktiven Bedingungen bei hohen Temperaturen von bis zu 350 °C hindeutet.

3.1.2.4 Untersuchung mittels röntgenspektroskopischer Methoden

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen weisen Pulver-Röntgendiffraktogramme (XRD) der verwendeten Katalysatoren keine Reflexe für metallische Rutheniumnanopartikel nach der Reduktion bei 350 °C unter H₂-Atmosphäre auf. Die gebildeten Metallnanopartikel sind entsprechend klein und daher röntgenamorph, was eine vorhergehende Koordination und darauffolgende Stabilisierung durch die Stickstoff-funktionalitäten weiter bestätigt. Aus dem Diffraktogramm des unkoordinierten Materials geht bereits hervor, dass das CTF Material vollständig amorph ist, da keinerlei Reflexe für kristalline Domänen vorliegen. Dies gilt ebenso für den kommerziellen Ru/C-Katalysator, was auf eine gute Verteilung der Rutheniumspezies in der kommerziellen Herstellungsmethode zurückschließen lässt und somit für die gute Qualität des kommerziellen Katalysators spricht.

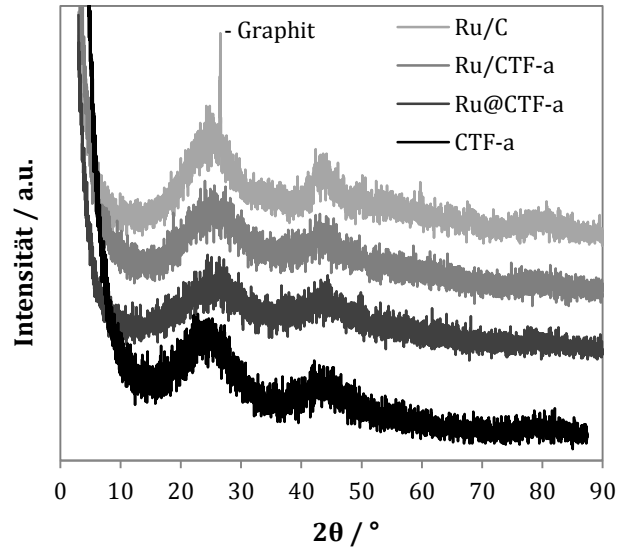


Abbildung 10: XRD-Diffraktogramme des reinen CTF-a Materials, des immobilisierten Ru@CTF-a, des reduzierten Ru/CTF-a sowie eines kommerziell erhältlichen Ru/C Katalysators.

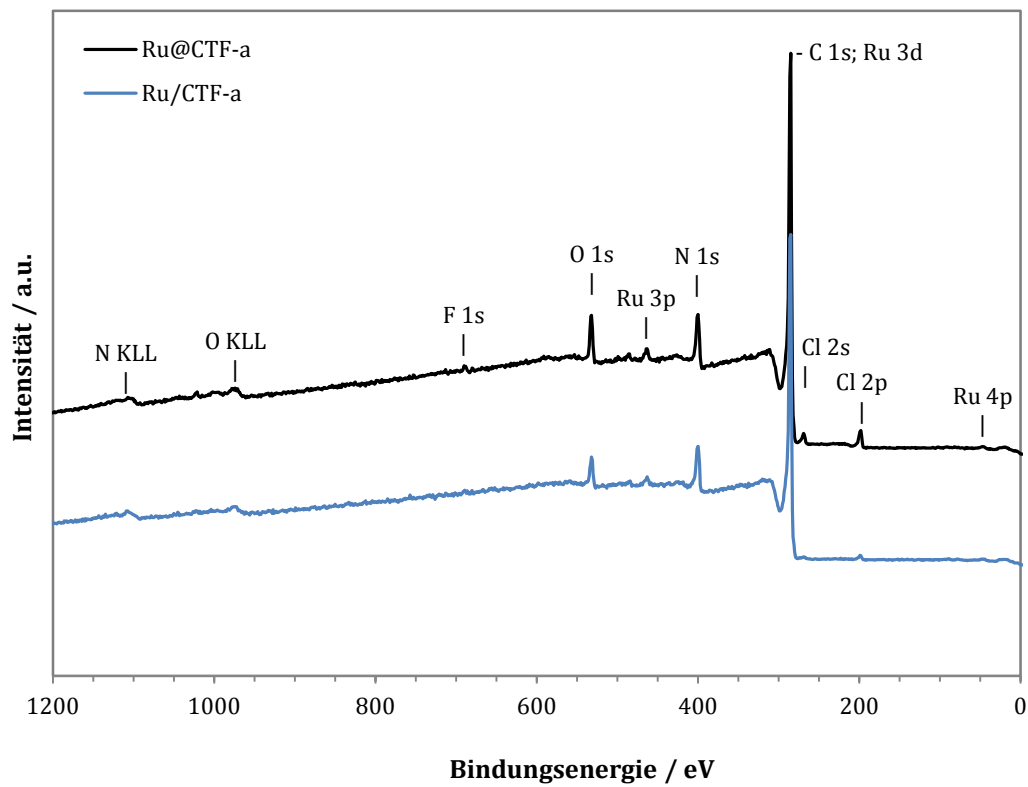


Abbildung 11: XPS-Spektren des koordinierten Ru@CTF-a und des reduzierten Ru/CTF-a.

Sowohl koordiniertes Ru@CTF-a als auch das reduzierte Ru/CTF-a wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) auf die Oxidationsstufe des Rutheniums untersucht. In Abbildung 11 sind die gemessenen XPS-Spektren beider Materialien dargestellt. Zusätzlich bietet Abbildung 12 einen näheren Einblick in die im XPS-Spektrum des reduzierten Ru/CTF-a auftretenden C 1s und Ru 3d Signale. Für die koordinierte Rutheniumspezies in Ru@CTF-a liegt das Ru 3d_{5/2} Signal bei einer Bindungsenergie von 281,6 eV und das Ru 3d_{3/2} Signal bei 285,8 eV. Dies entspricht einer Oxidationsstufe von 3+ und gleicht den Bindungsenergien, die für den Vorläufer RuCl₃·xH₂O zu erwarten sind. Zusätzlich geben die im XPS-Gesamtspektrum vorhandenen Cl 2p und 2s Signale weitere Hinweise auf das Vorhandensein einer koordinierten Rutheniumspezies. Nach der Reduktion unter H₂-Atmosphäre verringert sich der Anteil an Chlor, wie bereits mittels Elementaranalyse bestätigt. Dennoch sind auch im XPS-Spektrum von Ru/CTF-a noch schwach ausgeprägte Signale für Chlor zu erkennen. Zeitgleich verringert sich auch die Intensität des O 1s Signals, was mit der Abspaltung von Kristallwasser unter den harschen Bedingungen der Reduktion verbunden ist. Weiterhin sind die Ru 3d Signale zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, was eine Verringerung der Oxidationsstufe erwarten lässt. Dennoch handelt es sich dabei nicht um die zu erwartenden Bindungsenergien für Ru⁰-Spezies, welche etwa 280,2 (3 d_{5/2}) und 284,2 eV (3 d_{3/2}) betragen sollten.

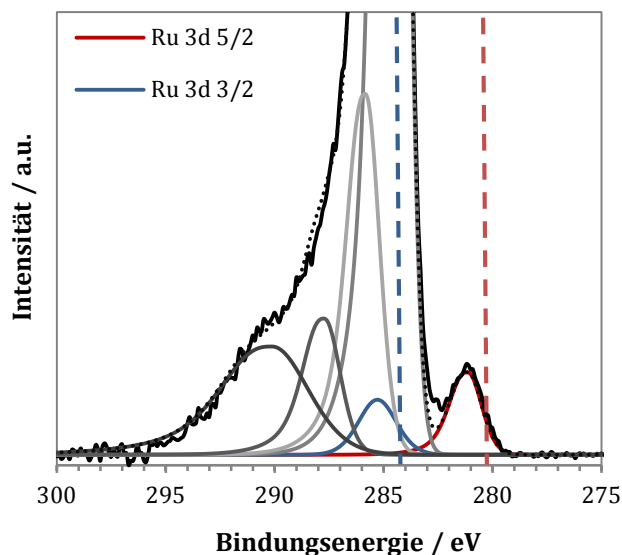


Abbildung 12: XPS Spektrum des Ru/CTF-a Katalysators und zu erwartende Bindungsenergien für Ru⁰-Spezies (gestrichelte Linien)

Tabelle 7: Mittels XPS ermittelte Bindungsenergien der Elektronen des 3d Orbitals von Ruthenium in Abhängigkeit des Gesamtdrehimpulses.

Material	Bindungsenergie / eV	
	Ru 3d _{5/2}	Ru 3d _{3/2}
Ru@CTF-a	281,6	285,8
Ru/CTF-a	281,2	285,3
Ru ⁰ -Spezies ^[a]	280,2	284,2

[a] Zu erwartende Bindungsenergien für Ru⁰-Spezies.

Um die nähere Koordinationsumgebung des Rutheniums vor und nach der Reduktion zu Metallnanopartikeln innerhalb der CTFs zu untersuchen, soll Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) angewendet werden. Mittels EXAFS-Spektroskopie (*engl.* extended X-ray absorption fine structure) soll daher ein erster Einblick in die Art, Anzahl und Entfernung der Nachbaratome des immobilisierten Rutheniums in CTFs erhalten werden. In Abbildung 13 sind daher die phasenkorrigierten EXAFS-Spektren verschiedener Ru@CTF Materialien auf Basis von 1,3-DCB (CTF-a), 2,6-DCP (CTF-b) und 4,4'-DCBP (CTF-d) in direktem Vergleich mit dem Vorläufer RuCl₃·xH₂O und einem ausgewählten RuCl₂(bipy)₂ Komplex dargestellt.

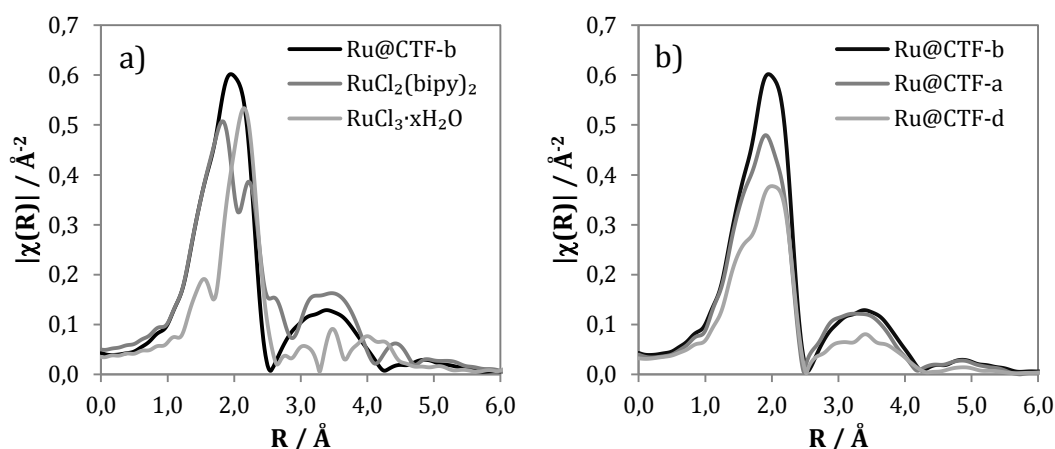


Abbildung 13: Phasenkorrigierte EXAFS-Spektren; a) RuCl₃·xH₂O, Ru(II)Cl₂(bipyridine)₂ sowie immobilisiertes Ru@CTF-b; b) Immobilisierte Ru@CTF-a, Ru@CTF-b sowie Ru@CTF-d Materialien.

Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Anzahl koordinierender Liganden, den Einfluss phenylicher Strukturelemente innerhalb des Trägers und die Änderung der Koordinationssphäre nach der Reduktion zu Nanopartikeln zu identifizieren. Es sei erwähnt, dass es sich hierbei um erste Vorversuche handelt und sich mittels der verwendeten Strahlführung (Beamline 18) am Diamond Light Source Synchrotron in Oxfordshire keine Unterscheidung von Ru-C, Ru-N oder Ru-O Bindungen vornehmen lässt. Dennoch lassen sich Ru-Cl Bindungen von den zuvor genannten Bindungen differenzieren, wodurch eine erste Annahme von koordinierten oder reduzierten Ru-Spezies ermöglicht wird. Trotz Phasenkorrektur tritt eine gerätespezifische Verschiebung der gesamten Spektren um $0,2 \text{ \AA}$ zu kürzeren Bindungslängen auf. Als Referenz wurde Rutheniumoxid vermessen ($R = 1,8 \text{ \AA}$) und in die Interpretation der Ergebnisse miteinbezogen.

Das gemessene EXAFS-Spektrum des $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Vorläufers weist zunächst eine signifikante Ru-Cl Bande bei etwa $2,2 \text{ \AA}$ und ein schwächer ausgeprägtes Signal für Ru-O Bindungen bei etwa $1,8 \text{ \AA}$ auf. Die Ru-O Bande ist hierbei auf das koordinierte Kristallwasser des Vorläufers zurückzuführen. Für den $\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2$ Komplex nimmt die Intensität dieser Bande beträchtlich zu, da nicht zwischen Ru-N und Ru-O Wechselwirkungen unterschieden werden kann und demnach durch Einbringen der Bipyridinliganden der Anteil an Stickstoff deutlich erhöht wird. Die Ru-Cl Bande verringert sich leicht, da durch den Ligandenaustausch zusätzlich der Anteil an Chlor pro Rutheniumzentrum um 1 mol verringert wird. Außerdem erhöht sich die Intensität der Signale im Bereich oberhalb von $3,0 \text{ \AA}$ in Gegenwart des Bipyridinliganden. Dieser Effekt ist auf die Anbindung der kohlenstoffhaltigen Liganden an das Metallzentrum zurückzuführen und stellt die Wechselwirkung des Metalls mit den weiter entfernten Kohlenstoffatomen des bipyridinischen Rückgrats dar.

Die Spektren des immobilisierten $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Vorläufers in den CTF Materialien weisen grundlegend die gleichen Charakteristika wie das EXAFS-Spektrum von $\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2$ auf. Dabei ist eine breite Bande für Ru-Cl Bindungen erkennbar, welche eine zu kürzeren Bindungslängen verschobene Schulter aufweist. Das Intensitätsmaximum dieser Schulter liegt dabei in etwa bei einer Bindungslänge von $1,8 \text{ \AA}$ und kann somit der Ru-N Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem Trägermaterial zugeschrieben werden. Für

alle Ru@CTF Materialien ist außerdem die Ru-C Wechselwirkung oberhalb von 3,0 Å zu beobachten. Sowohl die Ru-N/O als auch die Ru-Cl Bande des Ru@CTF-b sind deutlich intensiver als für Ru@CTF-a. Für Ru@CTF-d nimmt die Intensität beider Signale im gleichen Verhältnis weiter ab, wobei die Signale für Ru-C Wechselwirkungen für alle Ru@CTF Materialien bei vergleichbarer Intensität vorliegen. Dieser Effekt ist damit zu erklären, dass der Anteil vorhandener Stickstoffzentren von CTF-b zu CTF-a und weiter zu CTF-d stetig abnimmt, wobei sich die Distanz der N-Atome im jeweiligen CTF bedingt durch den gewählten Materialvorläufer permanent erhöht. Dies führt zu einer Verzerrung der Koordinationssphäre und damit verbunden auch einer geringeren Anzahl an Stickstoffzentren, die zur gleichen Zeit das Rutheniumzentrum koordinieren können.

Die Überlagerung der Ru-N/O und Ru-Cl Banden gestaltet die nähere Interpretation der Koordinationssphäre sehr schwierig, aber ein direkter Vergleich zu Ru^{II}-Oxid (reine Bande bei 1,8 Å; siehe Abbildung 14) veranschaulicht, dass weder reine Ru^{II}-Oxid noch Ru⁰-Spezies vorliegen. Dabei handelt es sich jedoch nur um eine erste Annahme und weitere Studien sind nötig, um eine koordinierte Spezies vollständig zu bestätigen. Dazu könnte eine mathematische Modellierung der theoretischen Molekülstruktur zum direkten Vergleich mit den experimentellen Daten herangezogen werden, um einen besseren Aufschluss über die Koordination der metallischen Spezies zu geben.

Des Weiteren wurden die immobilisierten Materialien Ru@CTF-a und Ru@CTF-b unter Wasserstoffatmosphäre bei 350 °C reduziert und die erhaltenen EXAFS-Spektren mit denen kommerziell erhältlicher Ru/C und Ru^{II}-Oxid-Spezies verglichen. Die in Abbildung 14 dargestellten Spektren aller reduzierten Rutheniumkatalysatoren weisen zunächst keine Ru-Cl Banden mehr auf. Es sind nur Signale für Ru-O/N Bindungen vorhanden und nur geringfügige Ru-Ru Wechselwirkungen (etwa 2,6 Å) können verzeichnet werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass entstandene Rutheniumnanopartikel in der Gegenwart von Luft leicht zu Ru^{II}-Oxid oxidiert werden. Da die Proben in Gegenwart von Luft vermessen wurden, ist außerdem nicht auszuschließen, dass die Rutheniumspezies im Elektronenstrahl *in situ* oxidiert wurden. Dennoch gehen diese Ergebnisse mit den zuvor diskutierten Daten der XPS-Messungen einher und Ruthenium liegt voraussichtlich nicht in der metallischen Ru⁰-Form vor.

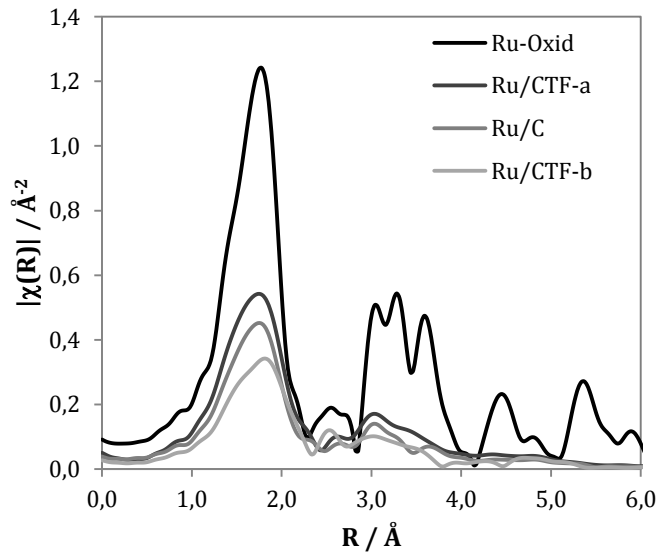


Abbildung 14: Phasenkorrigierte EXAFS-Spektren reduzierter Ru/CTF Materialien, eines Ru/C Katalysators sowie einer Rutheniumoxid-Referenz.

Zusätzlich lassen sich aus der Intensität der Banden Rückschlüsse auf die Größe der metallischen Cluster ziehen. Eine erhöhte Intensität der Signale kann hierbei auf eine Vergrößerung der Cluster zurückgeführt werden. Somit können die entstandenen Metallcluster wie folgt nach ihrer Größe eingeteilt werden. Ru/CTF-b weist Signale geringer Intensität auf. Es lässt sich daraus schließen, dass die Rutheniumcluster hier am kleinsten sind. Dies ist vermutlich auf die Mikroporosität sowie den erhöhten Stickstoffanteil des Materials zurückzuführen, womit eine verbesserte Stabilisierung der nanopartikulären Spezies gegeben ist. Ru/C weist größere Metallcluster auf, wobei in Ru/CTF-a Signale der größten Intensität vorliegen, was zunächst auf die größten Ru^{II}-Oxid-Cluster zurückzuführen ist. Dabei ist jedoch wichtig, zu bedenken, dass für Ru@CTF-a und Ru@CTF-b auch Ru-N Bindungen der metallischen Cluster mit dem festen Trägermaterial auftreten und ebenfalls in die Intensität der Bande einfließen. Auch hierbei handelt es sich somit zunächst nur um eine erste Annahme und theoretische Modelle zum Vergleich mit den experimentellen Daten sind unerlässlich, um weiteren Aufschluss über die Metall-Träger-Wechselwirkungen zu erhalten.

3.1.3 PAN-OMC (Benchmark)

Neben den zuvor diskutierten CTF Materialien soll ein weiterer stickstoffhaltiger Träger für die Immobilisierung von Rutheniumnanopartikeln und deren Anwendung in Oxidationsreaktionen biomassebasierter Alkohole und Aldehyde als Benchmark getestet werden. Dazu wird Polyacrylonitril-basierte geordnete mesoporöse Kohle (PAN-OMC; kurz PAN)^[233] nach dem gleichen Verfahren wie die verwendeten CTF Träger mit Ruthenium beladen und die immobilisierte Spezies unter Wasserstoffatmosphäre bei 350 °C reduziert. Die PAN-OMC Materialien wurden freundlicherweise von Tobias Zimmermann vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr synthetisiert und zur Verfügung gestellt. In Abbildung 15 ist die idealisierte Syntheseroute des PAN Materials dargestellt.

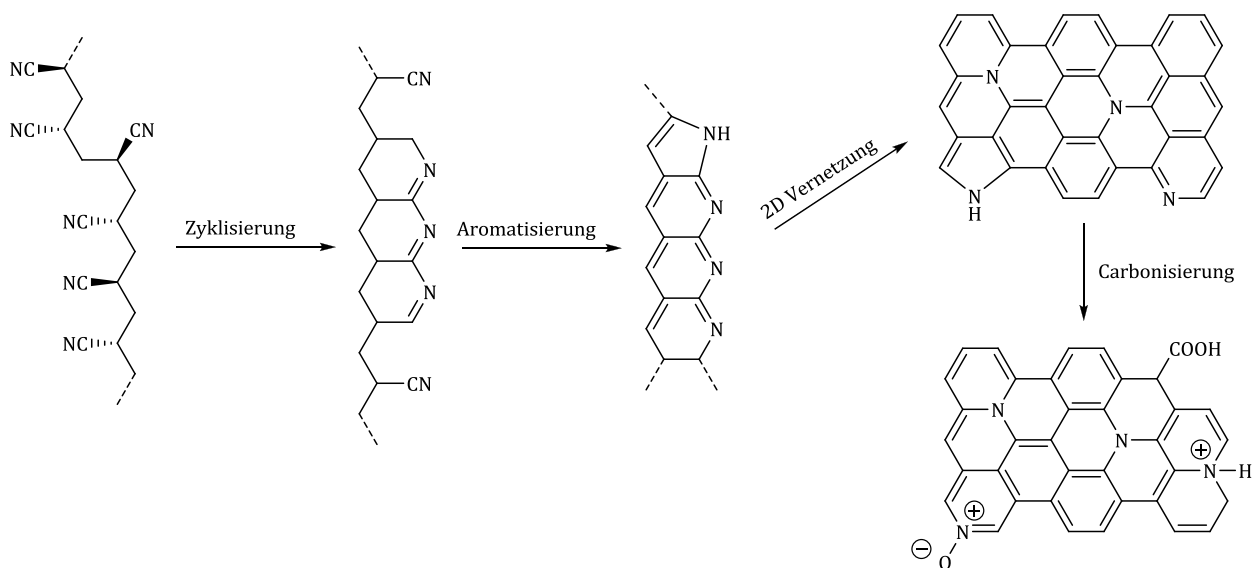


Abbildung 15: Idealisierte Syntheseroute des PAN Materials.

Für die Synthese mesoporöser PAN-OMCs wird zunächst Acrylonitril mittels AIBN als Initiator in geordnetem mesoporösen SiO_2 (SBA-15) bei 50 und 60 °C unter Schutzgasatmosphäre auspolymerisiert. Dazu wird SBA-15 mittels der „Incipient-Wetness“-Methode mit Monomer und Initiator imprägniert, um die Poren vollständig auszufüllen. Das Polymer wird bei 200-300 °C an Luft stabilisiert, daraufhin bei 500-1000 °C carbonisiert und zuletzt

das SBA-15 mittels NaOH extrahiert. Das in dieser Arbeit verwendete PAN wurde bei einer Temperatur von 650 °C carbonisiert, um einen hohen Anteil pyridinischer Strukturelemente und damit eine bessere Vergleichbarkeit zu den verwendeten CTF Trägermaterialien zu gewährleisten.

Durch den sehr hohen Stickstoffanteil des PAN von 18,0 % eignet sich dieses Material, um einen zu CTFs vergleichbaren Rutheniumanteil von 3,70 Gew.% zu stabilisieren. Das Material ist mesoporös und weist ein Gesamtporenvolumen von 1,60 cm³g⁻¹ bei vergleichsweise geringer spezifischer Oberfläche von 645 m²g⁻¹ auf. Die material-spezifischen Daten werden in Tabelle 8 zusammenfassend aufgeführt. Die in Abbildung 16 dargestellte Wasserdampfphysisorptionsisotherme weist einen vergleichbaren Verlauf zu mesoporösem CTF-d auf. Das gesamte adsorbierte Wasservolumen beträgt 0,72 cm³g⁻¹ und entspricht somit einem Porenfüllungsgrad von 45 % des Gesamtporenvolumens. Diese erhöhte prozentuale Aufnahme an Wasser im Vergleich zu CTF-d ist vermutlich auf den erhöhten Stickstoffanteil und die damit einhergehende erhöhte Polarität des PAN Materials zurückzuführen.

Tabelle 8: N-Elementaranalyse, spezifische Oberfläche, Gesamt- und mittels Wasserdampfphysisorption bestimmtes Porenvolumen des unbeladenen PAN Materials sowie Ru-Anteil einer beladenen PAN Probe.

Material	N / Gew.%	S _{BET} ^[a] / m ² g ⁻¹	V _{P(gesamt)} ^[b] / cm ³ g ⁻¹	V _{P(H₂O)} ^[c] / cm ³ g ⁻¹	Ru ^[d] / Gew.%
PAN	18,0	645	1,60	0,72	3,70

[a] Spezifische Oberfläche bestimmt mittels Brunauer-Emmet-Teller (BET) Methode; [b] Gesamtporenvolumen ermittelt bei $p/p_0 = 0,98$; [c] Gesamtporenvolumen bestimmt mittels Wasserdampfphysisorption; [d] Bestimmt mittels ICP-OES-Analyse nach Immobilisierung und Reduktion von RuCl₃xH₂O unter H₂-Atmosphäre, 3 h, 350 °C.

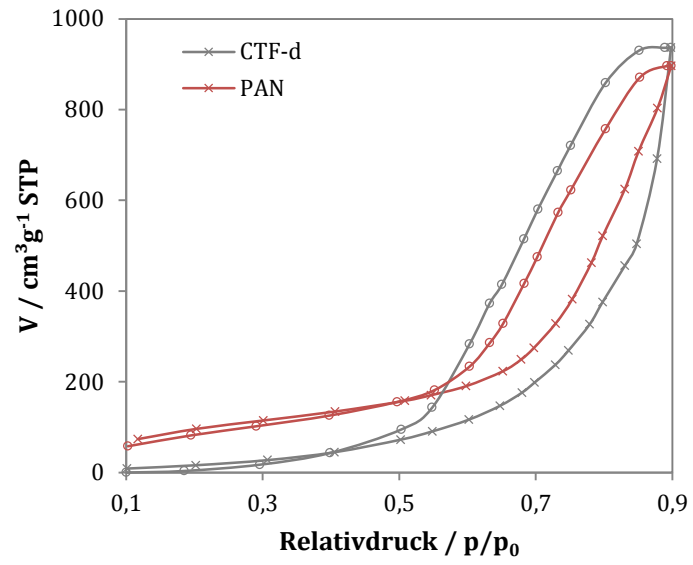


Abbildung 16: Wasserdampfphysisorption des PAN Materials im Vergleich zu mesoporösem CTF-d.

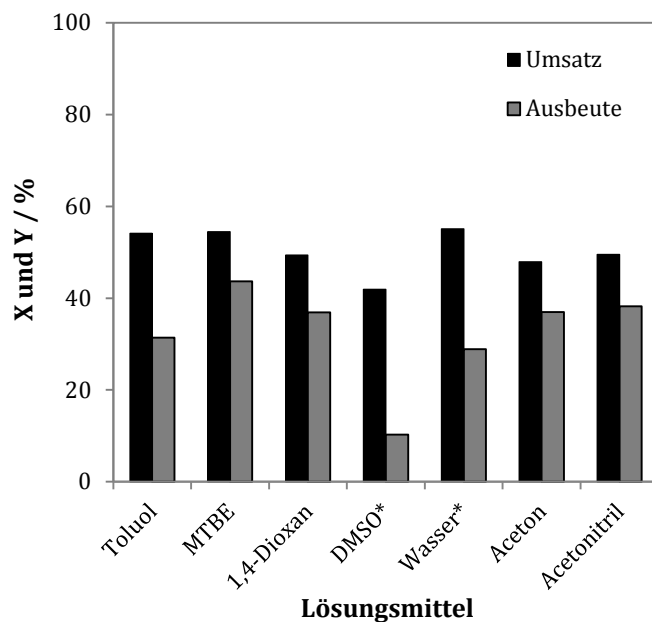


Abbildung 17: HMF-Umsätze und DFF-Ausbeuten in Abhängigkeit des Lösungsmittels; Reaktionsbedingungen: 1 h, 80 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL Lösungsmittel, 500 rpm, Ru/C; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1; * Erhöhte Selektivität zu FFCA.

Die Verwendung von DMSO oder Wasser als Lösungsmittel führt jedoch durch die Überoxidation von DFF zu FFCA zu einer deutlichen Verringerung der Selektivität zum gewünschten Produkt. Mit hohen Umsätzen und Ausbeuten von 54,1 und 43,7 % und einer vereinfachten Abtrennung durch den niedrigen Siedepunkt stellt MTBE ein geeignetes Lösungsmittel für die selektive Oxidation von HMF zu DFF dar.

Um zunächst die Reaktionsbedingungen der selektiven Oxidation zu DFF zu optimieren, wird HMF in einem HMF/Metall-Verhältnis von 40:1 an kommerziell erhältlichem Ru/C in MTBE bei 80 °C, 20 bar synthetischer Luft und einer Rührgeschwindigkeit von 500 rpm für eine Stunde umgesetzt. Dabei wird jeweils ein Parameter variiert, während alle anderen zuvor genannten Parameter konstant beibehalten werden. In Abbildung 18 ist der Einfluss der Temperatur (a), des Initialdrucks (b), der Rührgeschwindigkeit (c) und der Konzentration an HMF in Lösung (d) auf den Umsatz und die Ausbeute an DFF dargestellt.

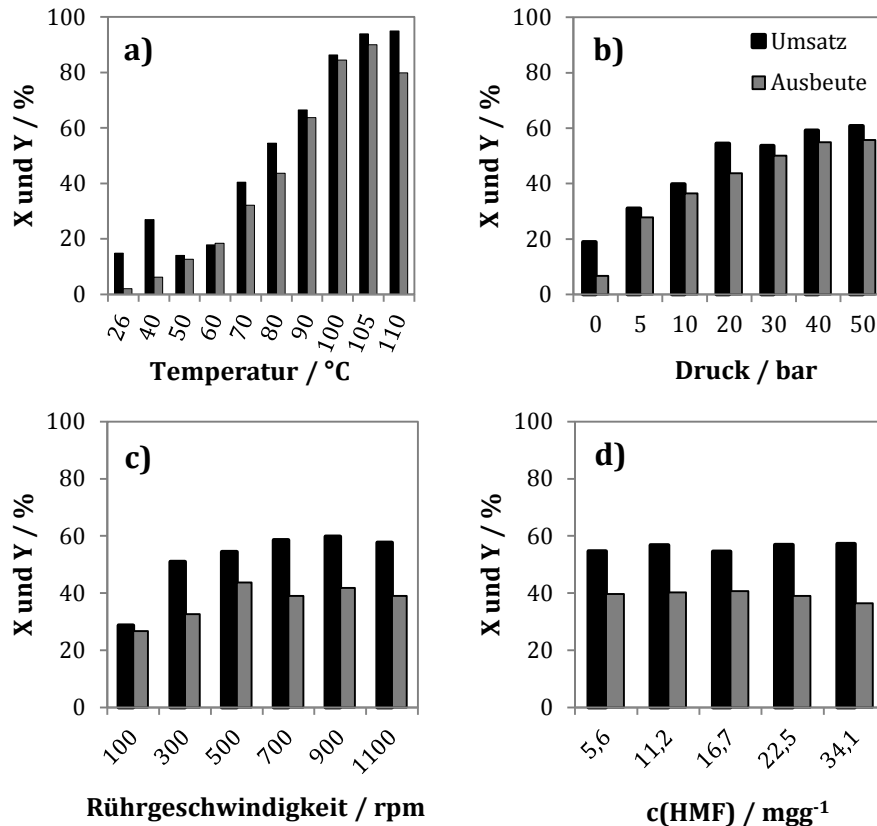


Abbildung 18: HMF-Umsätze und DFF-Ausbeuten in Abhängigkeit verschiedener Parameter: a) Temperatur, b) Initialdruck, c) Rührgeschwindigkeit und d) HMF-Konzentration in MTBE. Nur ein Parameter wurde variiert, während die weiteren Parameter konstant gehalten wurden. Reaktionsbedingungen: 1 h, 80 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL MTBE, 500 rpm, Ru/C; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Vergleichsweise niedrige Umsätze und Ausbeuten werden für Temperaturen unterhalb von 80 °C verzeichnet. Durch weitere Erhöhung der Temperatur können Umsatz und Ausbeute bis zu einem Maximum bei 105 °C gesteigert werden. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 110 °C nimmt die DFF-Ausbeute wiederum leicht ab. Vermutlich laufen bei erhöhter Temperatur vermehrt Polymerisationen des Produktes sowie die von HMF ausgehende Ausbildung von Huminen als Nebenreaktionen ab. Um den Einfluss der weiteren Parameter zu untersuchen wird daher für die folgenden Versuche eine Temperatur von 80 °C eingesetzt, welche moderate Umsätze und Ausbeuten gewährleistet, aber eine weitere Aktivitätssteigerung ermöglicht. Zusätzlich lässt sich aus den erhaltenen Daten in Abhängigkeit der Temperatur über die Arrheniusgleichung die Aktivierungsenergie bestimmen. Da insbesondere bei niedrigen Temperaturen Adsorptionsprozesse des

Edukts auf dem festen Katalysator ablaufen, welche zu verfälschten Umsätzen beitragen, wird zur Bestimmung der Aktivierungsenergie die Produktausbeute verwendet. Die Details zur Berechnung der Aktivierungsenergie können dem experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen werden. Es ergibt sich für den Ru/C Katalysator eine Aktivierungsenergie von 54,5 kJ/mol, welche in guter Übereinstimmung mit der von Nie et al. für Ru/C in einem Temperaturregime von 70 bis 130 °C abgeschätzten Aktivierungsenergie von 51 ± 3 kJ/mol steht. Sie liegt zusätzlich unterhalb der Aktivierungsenergie (67 kJ/mol) für geträgerte Vanadiumoxidkatalysatoren auf TiO₂.^[158]

Eine Erhöhung des Luftdrucks innerhalb des Autoklaven führt zu einer erhöhten Reaktivität. Zu niedrige Drücke von 0 bis 10 bar Überdruck an Luft resultieren in niedriger Sauerstoffkonzentration innerhalb des flüssigen Mediums und somit in geringen Umsätzen und DFF-Ausbeuten. Ab einem Luftdruck von 20 bar kann der Umsatz von HMF jedoch nur noch unwesentlich gesteigert werden und auch die Ausbeute an DFF steigt nur geringfügig an. Die maximale Ausbeute von 55,7 % bei einem Umsatz von 60,8 % bei einem Druck von 50 bar ist also nur geringfügig höher, als die erreichte Ausbeute von 43,7 % bei 54,5 % Umsatz mit 20 bar.

Zusätzlich zeigt auch die Rührgeschwindigkeit nur einen geringfügigen Einfluss auf die katalytische Aktivität für Geschwindigkeiten oberhalb von 500 rpm. Bei niedriger Rührgeschwindigkeit laufen Diffusionsprozesse des Sauerstoffs aus der Gasphase in die Lösung nur erschwert ab, wobei mit Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auch die Größe des Lösungsmittelkonus kontrolliert werden kann. Ab einer Rührgeschwindigkeit von 500 rpm ist die Diffusionsgeschwindigkeit von der Gas- in die Flüssigphase deutlich größer als die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch keine Aktivitätssteigerung durch weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit erfolgt.

Des Weiteren kann die Konzentration an HMF in Lösung ohne merklichen Einfluss auf Umsatz und Ausbeute bis auf ein dreifaches gesteigert werden, solange das molare HMF/Metall-Verhältnis von 40:1 beibehalten wird. Dieser Umstand ermöglicht den Einsatz hochkonzentrierter HMF-Lösungen, wodurch der Bedarf an Lösungsmittel verringert und die Separation kostengünstig und einfach gestaltet werden kann, während die Effizienz der Umwandlung von HMF zu DFF keine Einbußen erfährt.

Mit diesen Erkenntnissen soll im Folgenden der Einfluss der metallischen Komponente sowie unterschiedlicher Trägermaterialien auf den Umsatz von HMF und die DFF-Ausbeute bei optimierten Reaktionsbedingungen von 80 °C und 20 bar synthetischer Luft in MTBE als Lösungsmittel untersucht werden. Die Bedingungen sind dabei so gewählt, dass für Ru/C nach 1 h moderate HMF-Umsätze und DFF-Ausbeuten erzielt werden, allerdings noch ein Steigerungspotential für die weiteren Katalysatoren besteht.

3.2.1.2 Einfluss der metallischen Spezies und des Trägermaterials

Die erzielten Umsätze und Ausbeuten in Abhängigkeit des verwendeten Metalls und Trägermaterials sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Umsatz von HMF und DFF-Ausbeute in Abhängigkeit der katalytisch aktiven Spezies, des Trägermaterials und des Oxidationszustandes des Rutheniums.

	Katalysator	Umsatz ^[a] / %	DFF-Ausbeute ^[a] / %	C-Bilanz ^[a] / %
1	-	8,3	0,1	91,8
2	Pd/C	19,4	8,8	89,4
3	Pt/C	28,5	1,3	72,8
4	Ru/HT	15,3	1,0	85,7
5	Ru/MgO	15,8	1,6	85,8
6	Ru _{ox} /C	30,9	11,4	80,5
7	Ru/C	54,5	43,7	89,2
8	Ru/C (R.T.) ^[b]	14,8	2,1	87,3
9	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	51,2	38,9	87,7
10	CTF-a	21,7	1,0	79,3
11	Ru/CTF-a	86,3	63,6	77,3

Reaktionsbedingungen: 1 h, 80 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL MTBE, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1; [a] Mittels HPLC-Analyse bestimmt. [b] Adsorptionstest bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck.

Wird die Reaktion unkatalysiert durchgeführt, zeigt sich ein sehr geringer Umsatz von nur 8,3 % ohne nennenswerte DFF-Ausbeute. Dass die Kohlenstoffbilanz nicht geschlossen ist, liegt hierbei vermutlich an der Ausbildung oligomerer oder polymerer Spezies in Form von Huminen, welche nicht mittels HPLC detektiert werden können und somit auch nicht in die C-Bilanz einfließen. Sowohl Pd/C als auch Pt/C ermöglichen nur geringe Umsätze von HMF und schlechte DFF-Ausbeuten (Eintrag 2 und 3). Auch hier ist die Massenbilanz nicht geschlossen und es werden vermutlich polymere Nebenprodukte ausgebildet. Im Vergleich zu Ru/C führen auch Hydrotalcit (HT) und MgO als basische Träger zu einer deutlichen Verringerung von Umsatz und Ausbeute (Eintrag 4 und 5) und dies trotz vergleichsweise hohen Beladungen von 6,1 Gew.% für Ru/HT und 6,6 Gew.% für Ru/MgO. Dieser Umstand ist vermutlich auf die sehr kleinen spezifischen Oberflächen von 8 beziehungsweise $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ der beiden Trägermaterialien zurückzuführen.

Um zu gewährleisten, dass es sich bei der aktiven metallischen Spezies nicht um Rutheniumoxid handelt, wurde der kommerzielle Ru/C Katalysator bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Luftatmosphäre für 4 h kalziniert. Das entstandene $\text{Ru}_{\text{ox}}/\text{C}$ Material erwies sich mit einem Umsatz von 30,9 % und einer Ausbeute von 11,4 % an DFF als deutlich weniger aktiv und selektiv verglichen mit Ru^0/C bei gleichen Reaktionsbedingungen (Eintrag 6 und 7). Dies deutet darauf hin, dass Ru^0 -Spezies oder gegebenenfalls Rutheniumspezies in einer niedrigen Oxidationsstufe eine deutlich höhere Aktivität aufweisen, als es für höherwertiges Rutheniumoxid (Oxidationsstufe > 2) der Fall ist. Um diesen Umstand jedoch vollständig aufzuklären, wären weitere XPS- und EXAFS-Studien der Materialien vor und nach der Katalyse sowie im reduzierten und kalzinierten Zustand nötig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Die bisher aufgeführten Daten weisen meist eine Kohlenstoffbilanz unterhalb von 90 % auf. Dies ist vermutlich nicht ausschließlich auf gebildete Nebenprodukte wie Oligomere und Polymere zurückzuführen, sondern kann auch durch adsorbiertes HMF oder DFF auf der Oberfläche des festen Trägermaterials zurückgeführt werden. Ein weiteres Indiz liefert die Oxidation von HMF an Ru/C bei Raumtemperatur (Eintrag 8). Trotz der geringen Temperatur wird ein Umsatz von 14,8 % bei einer DFF Ausbeute von 2,1 % verzeichnet, was voraussichtlich auf die Adsorption von HMF am festen Kohlematerial zurückzuführen

ist. Eine Ausbildung von polymerer Spezies, wie zum Beispiel Humine, ist bei solch niedrigen Temperaturen sehr unwahrscheinlich. In ihrer Veröffentlichung konnten Detoni et al. bereits die selektive Adsorption von HMF in Gegenwart von Fructose und Glucose bestätigen.^[234] In weiteren Versuchen an Ru/CTF sollen Desorptionsexperimente mit Aceton ferner verdeutlichen, dass die Massenbilanz durch einfaches Waschen des Katalysators nahezu vollständig geschlossen werden kann (siehe hierzu Kapitel 3.2.1.3, Seite 76).

Neben Ru/C weist auch kommerzielles Ru/ γ -Al₂O₃ vergleichbare Umsätze und DFF-Ausbeuten auf. Der amphotere Träger nimmt dabei keinen erheblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Die höchsten Aktivitäten können jedoch für die zuvor diskutierten Ru/CTF Systeme verzeichnet werden, welche durch Reduktion immobilisierter Ru-Spezies unter H₂-Atmosphäre zugänglich sind. Dabei ist das Trägermaterial als solches inaktiv, und nur durch Einbringung metallischer Rutheniumspezies kann ein HMF-Umsatz von 86,3 % bei DFF-Ausbeuten von 63,6 % verzeichnet werden (Eintrag 10 und 11). Der Einsatz des reinen Trägermaterials bestätigt ein weiteres Mal die Adsorption großer HMF-Mengen bei vernachlässigbar kleinen Ausbeuten an DFF.

3.2.1.3 Einfluss der unterschiedlichen CTF Trägermaterialien

In den folgenden Abschnitten sollen weitere Versuche zur Optimierung der katalytischen Aktivität von Ru/CTF-basierten Katalysatoren diskutiert werden. Dazu werden zunächst der HMF-Umsatz und die Ausbeute an DFF in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur des Katalysators untersucht, um weitere Rückschlüsse auf die aktive Spezies ziehen zu können. Aus der Auftragung in Abbildung 19 geht hervor, dass durch erhöhte Reduktionstemperatur des Katalysators sowohl der Umsatz als auch die Ausbeute für einen auf Ru/CTF-a basierten Katalysator deutlich gesteigert werden können.

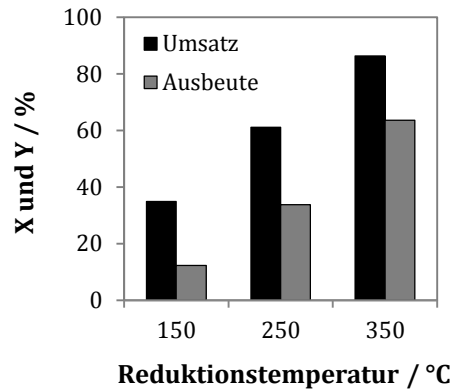


Abbildung 19: HMF-Umsätze und DFF-Ausbeuten in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur eines Ru/CTF-a Katalysators. Reaktionsbedingungen: 1 h, 80 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL MTBE, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Nach Reduktion des Katalysators bei 150 °C im Wasserstoffstrom werden lediglich 34,9 % des HMF bei einer sehr geringen DFF-Ausbeute von 12,3 % umgesetzt. Durch Steigerung der Reduktionstemperatur auf 250 °C wird die Ausbeute auf 33,8 % bei 61,1 % Umsatz erhöht und erreicht ihr Maximum bei einer Reduktionstemperatur von 350 °C mit einem Umsatz von 86,3 % und 63,6 % Ausbeute. Auf eine weitere Erhöhung der Reduktionstemperatur wurde verzichtet, da keine thermogravimetrische Analyse unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wurde und somit keine Daten bezüglich der Stabilität des CTFs unter reduzierenden Bedingungen bekannt waren. Zudem werden harsche Reduktionsbedingungen die Ausbildung metallischer Agglomerate begünstigen und somit in einer geringeren zugänglichen Oberfläche der metallischen Spezies resultieren. Alle weiteren Ru/CTF Katalysatoren wurden daher ebenfalls bei 350 °C reduziert, um eine möglichst hohe katalytische Aktivität zu gewährleisten.

Die Aktivität in der selektiven Oxidation von HMF zu DFF verschiedener Ru/CTF-basierter Katalysatoren wurde in Abhängigkeit der Synthesebedingungen sowie der für die Synthese verwendeten Monomere untersucht. In Abbildung 20 sind der Umsatz und die Selektivität in Abhängigkeit des gewählten Trägersystems (a) und der Synthesezeit des CTF-a (b) aufgetragen.

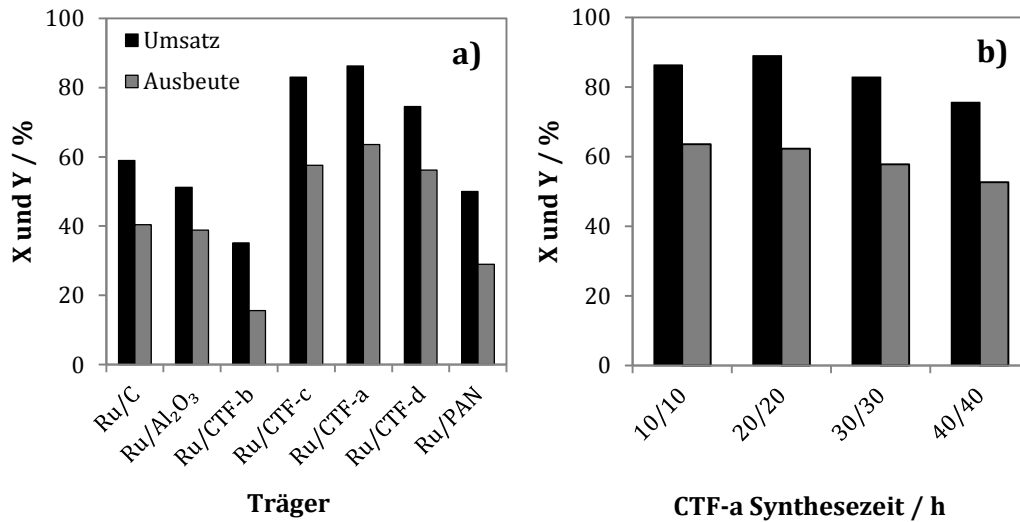


Abbildung 20: HMF-Umsätze und DFF-Ausbeuten in Abhängigkeit des Trägermaterials; a) unterschiedliche Katalysatorträger; b) CTF-a nach unterschiedlichen Synthesenzeiten: X/X synthetisiert für X Stunden bei 400 °C und weitere X Stunden bei 600 °C; Reaktionsbedingungen: 1 h, 80 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL MTBE, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Aus der Variation der jeweiligen Träger geht eine klare Abhängigkeit der Aktivität von Porosität und spezifischer Oberfläche des Materials hervor. So ist beispielsweise Ruthenium geträgert auf mikroporösem CTF-b weitaus weniger aktiv als Ru/C oder Ru/ γ -Al₂O₃ und weist nur einen Umsatz von 35,1 % und eine Ausbeute von 15,6 % auf. Neben seiner Mikroporosität weist CTF-b außerdem die geringste spezifische Oberfläche aller CTF Materialien auf. Ruthenium auf CTF-c, welches eine größere spezifische Oberfläche und außerdem ein erhöhtes Gesamtporenvolumen mit großem Mesoporenanteil aufweist, erweist sich als deutlich aktiver mit einer Ausbeute von 57,6 % bei 83,0 % Umsatz. Mit der größten spezifischen Oberfläche und einem großen Gesamtporenvolumen ist das mesoporöse CTF-a am besten als Trägermaterial geeignet. Mit einem Umsatz von 86,3 % und einer Ausbeute von 63,6 % sind CTF-a und CTF-c nicht nur strukturell verhältnismäßig ähnlich, sondern weisen dementsprechend auch eine vergleichbare Aktivität auf. Im Gegensatz dazu sinkt die Aktivität jedoch, wenn das rein mesoporöse CTF-d als Träger verwendet wird, welches zwar die höchste Porosität, allerdings eine deutlich verminderte spezifische Oberfläche aufweist. Der Umsatz liegt hier bei 74,6 % und eine Ausbeute von 56,2 % wird erhalten. Ähnlich verhält es sich mit Ru/PAN. Das

stickstoffreichste und sehr poröse PAN Material bewirkt lediglich einen Umsatz von 50,0 % und 29,0 % an DFF-Ausbeute. Entsprechend kann festgehalten werden, dass die spezifische Oberfläche des Trägermaterials den größten Einfluss auf die katalytische Aktivität in der selektiven Oxidation von HMF zu DFF nimmt. Mesoporosität kann zusätzlich von Vorteil für die Erhöhung des Umsatzes sein, wie anhand der Ergebnisse mit dem mikroporösen CTF-b bestätigt werden konnte. Dabei ist anzumerken, dass CTF-b vergleichbare spezifische Oberflächen und Porenvolumina zu Ru/C aufweist und dennoch niedrigere Umsätze und Ausbeuten erzielt werden. Dies ist somit nicht auf eine Stofftransportlimitierung aufgrund der Mikroporosität zurückzuführen. Eine mögliche Erklärung ist eine verstärkte Wechselwirkung der Substrate mit den Stickstoffzentren des sehr stickstoffhaltigen Trägers, wodurch der Transport des Substrats zum aktiven Zentrum gegebenenfalls gehemmt wird. Diese Theorie lässt sich auch auf Ru/PAN übertragen, welches trotz seiner hohen Mesoporosität nur vergleichsweise geringe Umsätze und Ausbeuten zulässt.

Anhand einer Variation der Syntheszeit von CTF-a und dessen Einsatz als Trägermaterial kann ein vergleichbarer Trend wie der zuvor diskutierte verzeichnet werden. Durch Verlängerung der Syntheszeit von bis zu 40 h bei 400 °C gefolgt von 40 h bei 600 °C verringert sich sowohl das Gesamtporenvolumen als auch die spezifische Oberfläche. Dementsprechend nehmen sowohl Umsatz als auch DFF-Ausbeute stetig mit zunehmender Synthesdauer ab. Ruthenium auf CTF-a, welches in 10 h Zeitintervallen synthetisiert wurde, wird daher aufgrund seiner hohen Aktivität in den folgenden Untersuchungen verwendet. Somit lassen sich die gesamte Synthesdauer sowie der Energieverbrauch während der Synthese bei erhöhter katalytischer Aktivität auf ein Minimum verringern.

Zunächst wurde anhand von Ru/CTF-a auch die Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeute von der Reaktionstemperatur untersucht. So konnte Aufschluss darüber erlangt werden, ob der Umsatz und die Ausbeute durch eine Steigerung der Temperatur weiter maximiert werden können. Zusätzlich wurden im Zuge dieser Untersuchung die Katalysatoren nach der Reaktion mit 15 mL Aceton gewaschen. Aceton weist eine hohe Löslichkeit für HMF und DFF auf und soll somit dazu dienen, adsorbiertes Substrat und Produkt vom Katalysator zu waschen und die Massenbilanz zu schließen. Nach 1 h bei 90 °C kann ein Umsatz von 92,3 % mit einer DFF-Ausbeute von 73,4 % verzeichnet werden. Eine

weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C führt zu nahezu vollständigem Umsatz von 99,2 % und einer Ausbeute von 77,9 % an DFF. Durch Waschen mit Aceton und unter Einbezug der extrahierten Komponenten in die Massenbilanz konnten die Ausbeuten an DFF auf 86,8 % (90 °C, X = 90,5 %) und 92,0 % (100 °C, X = 99,1 %) gesteigert werden. Dies führt zu einer nahezu geschlossenen Massenbilanz und dient als weitere Bestätigung der zuvor angenommenen Hypothese einer starken Adsorption von sowohl Substrat als auch Produkt. Dabei wird der Umsatz minimal verringert, da HMF und DFF an der Katalysatoroberfläche gleichermaßen adsorbieren und durch das Aceton auch Spuren von nicht umgesetztem HMF von dem Katalysator desorbiert werden.

3.2.1.4 Einfluss der Reaktionszeit anhand von Ru/C und Ru/CTF-a

Um die katalytische Leistungsfähigkeit des Ru/CTF-a Systems mit der des kommerziellen Ru/C Katalysators besser vergleichen zu können, wurden zeitaufgelöste Untersuchungen von Umsatz und Ausbeute durchgeführt. Diese sind in Abbildung 21 dargestellt. Dabei gilt es zu beachten, dass bereits bei einer Heizperiode von 10 min auf die gewünschte Reaktionstemperatur von 80 °C ein Umsatz von etwa 45 % auftritt. Der Zeitpunkt, an welchem die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht ist, wird daher als Zeitpunkt „0“ deklariert.

Es kann gezeigt werden, dass Ru/C (a) eine Zeit von 6 h benötigt, um nahezu vollständigen Umsatz zu erreichen. Mit Ru/CTF-a (b) hingegen kann die Reaktionsdauer auf nur 3 h gesenkt werden und es wird bereits Vollumsatz erzielt. Bemerkenswert ist auch, dass schon nach einer Stunde ein hoher Umsatz von 90,3 % mit einer Ausbeute von 63,6 % verzeichnet werden kann. Bei etwa 84 % Umsatz erreicht Ru/CTF-a eine Produktivität von $25,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ welche etwa dem siebenfachen der Produktivität von $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ für Ru/C bei gleichem Umsatz entspricht. Die Produktivität berechnet sich hierbei anhand der DFF-Ausbeute, welche über die gesamte Katalysatormasse pro Zeitintervall erzielt wird.

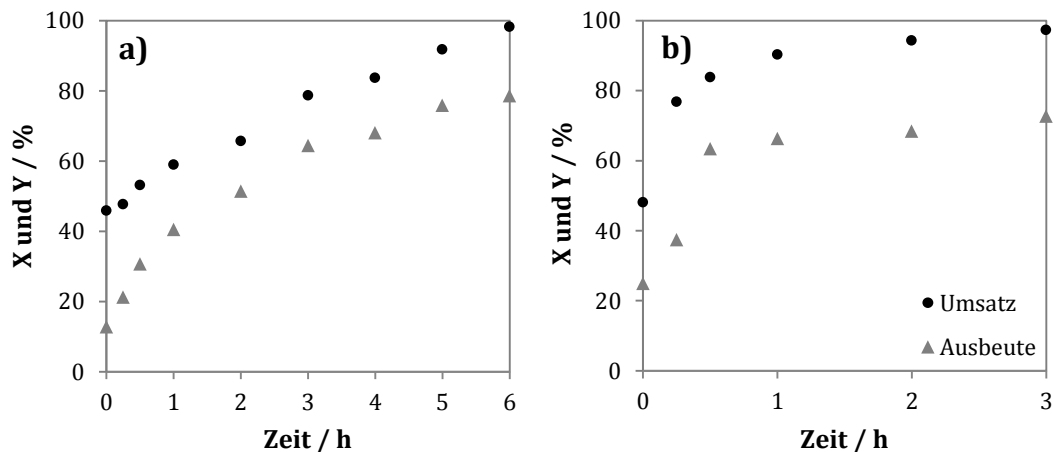


Abbildung 21: HMF-Umsätze und DFF-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für a) Ru/C und b) Ru/CTF-a; Reaktionsbedingungen: 80 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL MTBE, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Anhand der derzeitigen Ergebnisse der Charakterisierung von Ru/CTF-a und Ru/C gestaltet sich die Begründung der erhöhten Aktivität schwierig. Eine erhöhte spezifische Oberfläche einhergehend mit der Mesoporosität des Materials stellt dabei eine mögliche Erklärung dar. Allerdings konnte mittels EXAFS-Spektroskopie auch gezeigt werden, dass die Rutheniumcluster innerhalb der CTF Matrix vermutlich deutlich größer sind, als die des Ru/C Katalysators. Demnach ist die zugängliche Oberfläche der metallischen Spezies im gesamten Material für Ru/CTF-a kleiner, als dies für Ru/C der Fall ist. Es kann jedoch vermutet werden, dass die Aktivität des Katalysators zusätzlich abhängig von der Größe der einzelnen Rutheniumpartikel ist. Gegebenenfalls muss zunächst eine spezifische Partikelgröße überwunden werden, damit ein aktiver Katalysator entsteht. Einen ähnlichen Effekt beschrieben Joo et al. für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an rutheniumbasierten Katalysatoren.^[235] Sie konnten zeigen, dass die Größe der nanopartikulären Spezies einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hatte und konnten bei einer Nanopartikelgrößensteigerung von 2 bis 6 nm eine achtfache Zunahme an Aktivität verzeichnen. Ebenfalls kann der hohe Anteil an Stickstoffzentren einen positiven Effekt auf die Oxidationsreaktion bewirken. Nähere Untersuchungen zu diesem Effekt wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Der Einfluss der Stickstoffzentren könnte

mit CTF Materialien mit vergleichbaren strukturellen Parametern bei unterschiedlichem Stickstoffanteil untersucht werden.

3.2.1.5 Rezyklierbarkeit der Katalysatoren Ru/C und Ru/CTF-a

Zuletzt soll auch die Rezyklierbarkeit des hochaktiven Ru/CTF-a im Vergleich mit Ru/C untersucht werden, um einen eventuellen stabilisierenden Effekt aufgrund der zahlreichen Stickstoffzentren bestätigen zu können. Dazu wurden beide Katalysatoren über fünf aufeinander folgende Katalysezyklen wiederverwendet. Beide Katalysatoren zeigten bereits im zweiten Zyklus einen großen Verlust an Aktivität, sofern sie nur mit organischem Lösungsmittel gewaschen, im Vakuum getrocknet und unmittelbar ohne weitere Aufarbeitung erneut eingesetzt wurden. Diese Erkenntnis deutet darauf hin, dass nicht nur adsorbierte Spezies auf der Katalysatoroberfläche zurückbleibt und die aktiven Zentren blockiert, da diese weitestgehend durch Waschen mit Aceton entfernt werden können. Zusätzlich ist es sehr wahrscheinlich, dass unter den oxidativen Reaktionsbedingungen die katalytisch aktiven Zentren eine weitere Veränderung des Oxidationszustandes erfahren und somit höherwertiges Rutheniumoxid entsteht. Dieses weist, wie zuvor bereits diskutiert, eine verminderte Aktivität auf, weshalb die Katalysatoren zusätzlich unter H₂-Fluss bei 350 °C für 3 h reaktiviert wurden. In Abbildung 22 sind die Umsätze und Ausbeuten an Ru/C (a) und Ru/CTF-a (b) über fünf aufeinanderfolgende Zyklen aufgetragen.

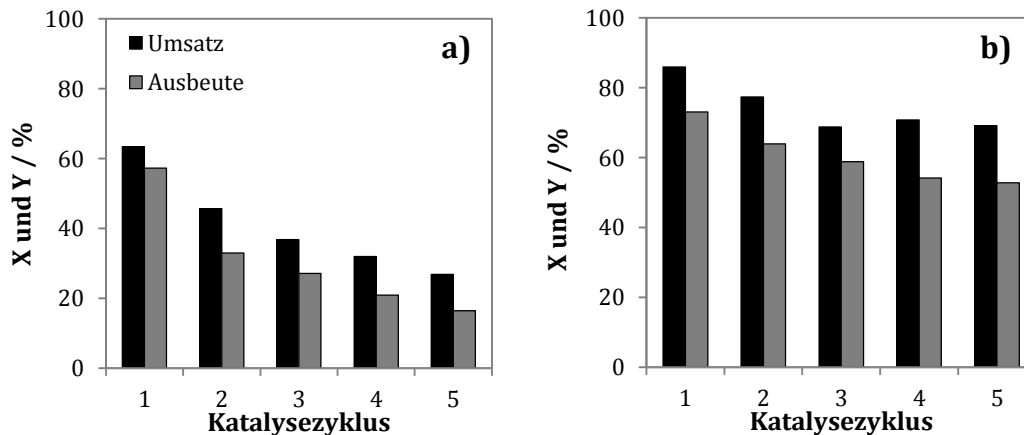


Abbildung 22: Stabilitätsstudie über mehrere Katalysezyklen von a) Ru/C und b) Ru/CTF-a. Reaktionsbedingungen: 1 h, 80 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL MTBE, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1; Katalysator nach jedem Zyklus gewaschen, getrocknet und reduziert bei 350 °C.

Die Katalysatoren wurden nach jedem Lauf mit Aceton gewaschen, im Vakuum getrocknet und zusätzlich für 3 h unter Wasserstoffatmosphäre bei 350 °C reaktiviert. Für Ru/C kann selbst mit durchgeführter Reaktivierung ein direkter Aktivitätsverlust über die ersten drei Katalysezyklen verzeichnet werden. Umsatz und Ausbeute nehmen bis zum fünften Katalysezyklus stetig im gleichen Maß ab, was vermutlich auf die Agglomeration der Ru-Spezies und Ausbildung größerer Metallcluster unter den recht harschen Reaktivierungsbedingungen zurückzuführen ist. Für Ru/CTF-a kann eine deutlich verlangsamte Deaktivierung verzeichnet werden, wenn eine Reaktivierung des Katalysators durchgeführt wird. Sowohl Umsatz als auch Selektivität vermindern sich über die ersten zwei Zyklen nur geringfügig, und die katalytische Aktivität des Katalysators verbleibt ab dem dritten Zyklus verhältnismäßig stabil. Die metallischen Rutheniumpartikel erfahren durch die Stickstoffzentren den gewünschten Stabilisierungseffekt, und die Ausbildung größerer Metallcluster sowie das Auslaugen der katalytisch aktiven Spezies werden scheinbar minimiert. Dementsprechend weist Ru/CTF-a nicht nur die höchste Aktivität, sondern auch eine deutlich verminderte Deaktivierung im Vergleich zu Ru/C auf. Zusätzlich wurden die Produktlösungen nach dem ersten Katalysezyklus erneut unter Reaktionsbedingungen eingesetzt, um das Vorliegen ausgelaugter, katalytisch aktiver Spezies auszuschließen. Dabei stieg der Umsatz nicht weiter an, wodurch das Vorliegen katalytisch aktiver Spezies in Lösung ausgeschlossen werden kann. Die relativ harschen

Bedingungen der Reaktivierung schließen eine Agglomeration der Metallnanopartikel jedoch nicht vollständig aus, mit welcher der geringfügige Verlust an Aktivität über die fünf Katalysezyklen einhergehen kann. Entsprechend sollten die Bedingungen der Reaktivierung in zukünftigen Untersuchungen weiter optimiert werden. Vermutlich stellt sich für Ru/CTF-a ab dem dritten Zyklus der Regeneration eine stabile Partikelgröße ein, die nicht weiter zu größeren Clustern agglomeriert.

3.2.1.6 Charakterisierung des Ru/CTF-a nach der Katalyse

Der Massenanteil an Ruthenium ist nach den gezeigten fünf Katalysezyklen von 4,32 Gew.% auf 3,87 Gew.% und somit um 10,4 % des Ausgangswertes gesunken, was in Anbetracht einer Deaktivierung durch adsorbierte polymere Spezies allerdings auch auf die Gewichtszunahme des Materials zurückzuführen sein kann. Dementsprechend kann der Verlust an Aktivkomponente nicht vollständig einem Auslaugen zugesprochen werden, wobei das Auswaschen der metallischen Spezies nach wie vor nicht ausgeschlossen ist.

Einen weiteren Aufschluss über das Vorliegen adsorbierter Spezies liefert die in Abbildung 23 dargestellte Stickstoffphysisorption des Ru/CTF-a Materials vor und nach fünf Katalysezyklen. Die Isotherme des Ru/CTF-a weist weiterhin einen Verlauf nach Typ-IV für mesoporöse Materialien auf. Nach Immobilisierung und Reduktion der Rutheniumspezies in das CTF-a Material kann jedoch bereits ein Verlust an Porenvolumen und spezifischer Oberfläche verzeichnet werden, welcher nicht einzig durch die Massenzunahme des Materials begründet ist. Bei der Reduktion der koordinierten Rutheniumspezies zu Metallnanopartikeln wachsen diese zu Clustern einer spezifischen Größe zusammen und verringern somit das zugängliche Porenvolumen. Eine verminderte spezifische Oberfläche von $2152 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (88,2 % der S_{BET} des CTF-a) bei einem Gesamtporenvolumen von $1,59 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (81,1 % des $V_{\text{P(gesamt)}}$ des CTF-a) wird somit für das modifizierte Ru/CTF-a Material erhalten.

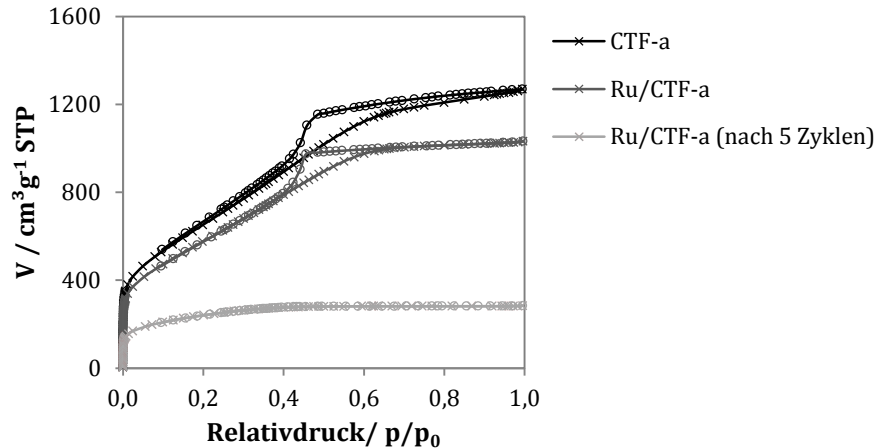


Abbildung 23: N₂-Physisorption des unmodifizierten CTF-a, des Ru/CTF-a Katalysators vor der Katalyse und nach 5 Katalysezyklen der selektiven Oxidation von HMF zu DFF.

Nach fünf Katalysezyklen weist die Sorptionsisotherme des Ru/CTF-a einen Typ-I-Verlauf für mikroporöse Materialien auf. Die Isotherme wirkt zusätzlich zu niedrigeren Porenvolumina versetzt, wie es für blockierte Poren zu erwarten ist. Die spezifische Oberfläche ist auf $822 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (38,2 % der S_{BET} des Ru/CTF-a) verringert worden und das Gesamtporenvolumen beträgt nur noch $0,44 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ (27,7 % des $V_{\text{P(gesamt)}}$ des Ru/CTF-a). Ein Verlust an Porenvolumen von 72,3 % über fünf aufeinanderfolgende Katalysezyklen stellt eine weitere Bestätigung für die zuvor diskutierte Adsorption polymerer Nebenprodukte an der Katalysatoroberfläche dar. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass das untersuchte Ru/CTF-a Material noch nicht unter Wasserstoffatmosphäre reaktiviert wurde und durch diese Methodik sehr wahrscheinlich auch teilweise polymere Spezies von der Oberfläche entfernt werden. Der Reaktivierungsschritt dient folglich nicht nur der Re-Reduktion der katalytisch aktiven Spezies, sondern auch der Zersetzung adsorbierter Spezies und dadurch einer wiederhergestellten Zugänglichkeit der aktiven Zentren. Eine Untersuchung des Ru/CTF-a Katalysators nach einer erneuten Reduktion ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten und sollte weitere Aufschlüsse über den Deaktivierungs- und Regenerationsmechanismus liefern.

Zusätzlich wurden sowohl Ru/C als auch Ru/CTF-a auch nach einem ersten Katalysezyklus mittels EXAFS-Spektroskopie untersucht. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 24 dargestellt.

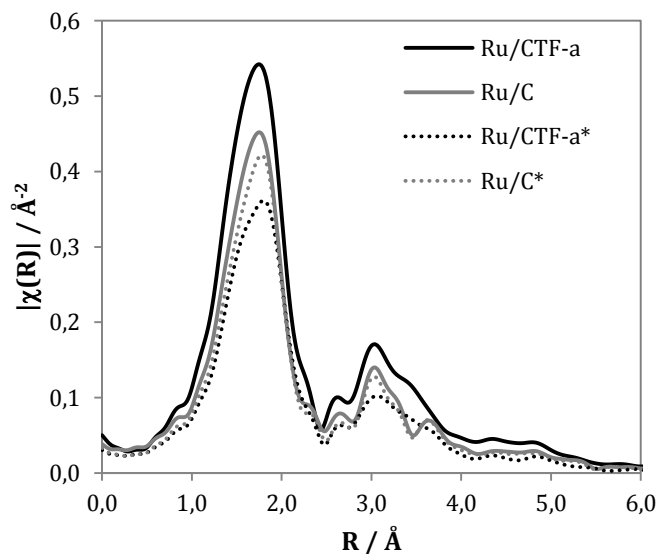


Abbildung 24: Phasenkorrigierte EXAFS-Spektren eines Ru/CTF-a und eines Ru/C Katalysators vor sowie nach der katalytischen Oxidation von HMF zu DFF (1. Katalysezyklus).

Die Spektren des Ru/CTF-a sowie des Ru/C Katalysators nach der Oxidationsreaktion weisen die gleichen Banden auf, die bereits für die synthetisierten Materialien diskutiert wurden. Die Intensität der Ru-N/O-Banden ist dabei vor allem für Ru/CTF-a deutlich verringert und stellt einen Hinweis auf Auslaugen der katalytisch aktiven Komponente dar. Wie bereits erwähnt, konnte ein Auslaugen der Rutheniumspezies bisher allerdings nicht mittels ICP-OES-Analyse bestätigt werden. Eine weitere Möglichkeit stellt die Ausbildung kleinerer und feiner verteilter Rutheniumcluster dar, welche nach der Oxidationsreaktion und erneuter Reduktion entstehen. Diese feinere Verteilung würde mit einer Verkleinerung der metallischen Oberfläche der einzelnen Partikel einhergehen, wodurch weniger freie Koordinationsstellen der einzelnen Rutheniumcluster vorhanden sind. Dies würde eine Verminderung der Aktivität erklären, jedoch nicht die erhöhte Leistungsfähigkeit des Ru/CTF-a Katalysators gegenüber Ru/C, da die Partikel bereits nach dem ersten Katalysezyklus für Ru/CTF-a deutlich kleiner sind als für Ru/C.

Ein ähnlicher Effekt kann mittels XPS-Spektroskopie verzeichnet werden. Die zugehörigen Gesamtspektren für koordiniertes Ru@CTF-a, reduziertes Ru/CTF-a und den Ru/CTF-a Katalysator nach fünf aufeinanderfolgenden Zyklen sind in Abbildung 25 dargestellt.

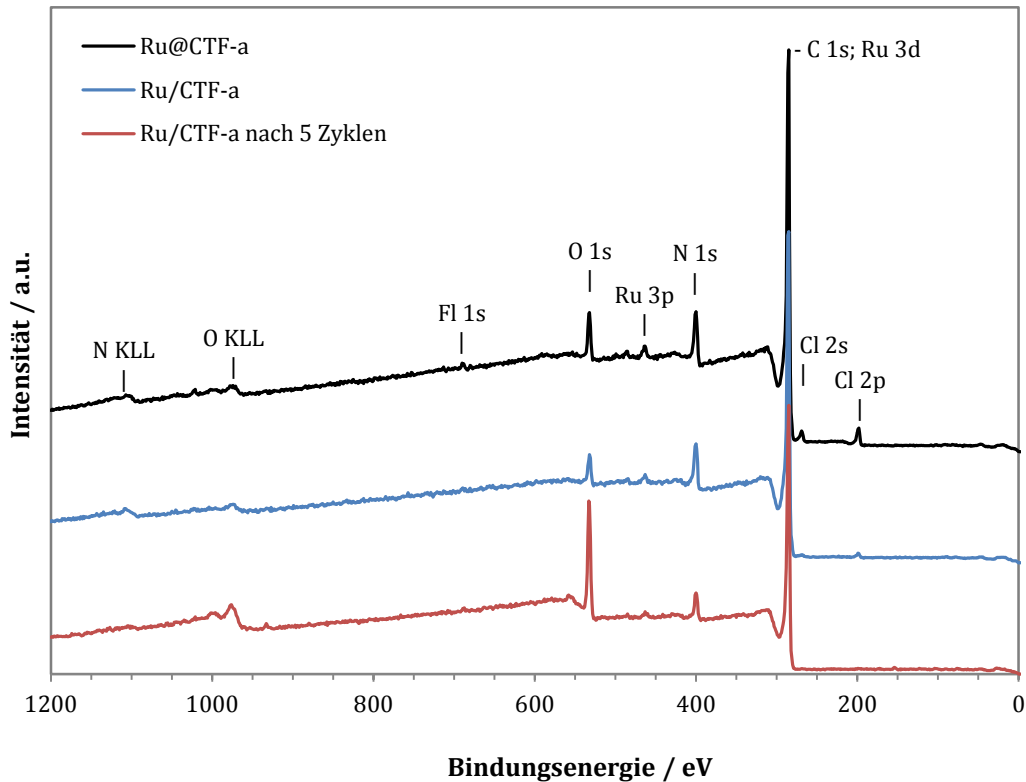


Abbildung 25: XPS-Spektren des koordinierten Ru@CTF-a, des reduzierten Ru/CTF-a und des Ru/CTF-a nach fünf Katalysezyklen in der Oxidation von HMF zu DFF.

Aus dem Übersichtsspektrum ist erkennbar, dass der Chloranteil nach fünf Katalysezyklen deutlich verringert wurde. Dies liegt in der mehrfachen Reaktivierung des Katalysators unter reduzierenden Bedingungen begründet, wodurch über die Zeit auch die schwerer zugänglichen Ru-Spezies innerhalb des Materials vollständig reduziert werden. Zusätzlich kann eine drastische Erhöhung des Sauerstoffanteils nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich auf das Vorliegen von Oberflächenspezies nach der Katalyse und die Oxidation der Rutheniumspezies unter Luftatmosphäre zurückzuführen. Zu den Oberflächenspezies können adsorbiertes HMF und DFF sowie polymere Nebenprodukte gezählt werden, welche aufgrund ihres hohen Sauerstoffanteils einen weiteren Beitrag zur Intensität der Sauerstoffbande liefern. Der Katalysator wurde vor der XPS-Analytik kein weiteres Mal unter H_2 -Atmosphäre reaktiviert. Abbildung 26 ist die Veränderung der Ru-3d-Banden nach der Katalyse zu entnehmen.

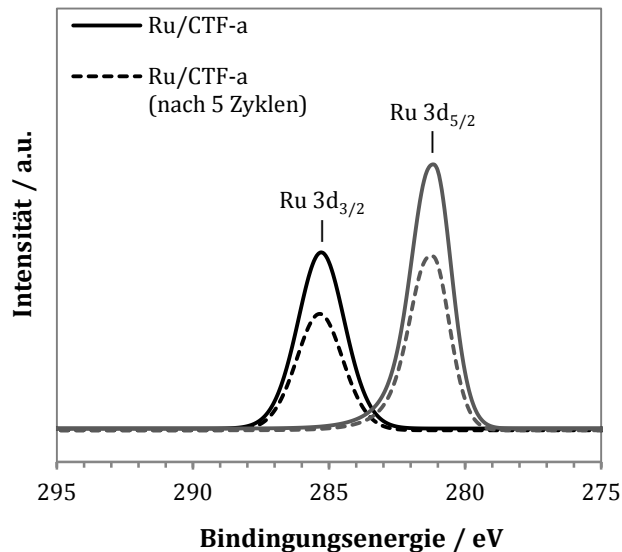


Abbildung 26: Ru 3d-Banden des reduzierten Ru/CTF-a (durchgezogene Linie) und des Ru/CTF-a nach fünf Katalysezyklen in der Oxidation von HMF zu DFF (gestrichelte Linie).

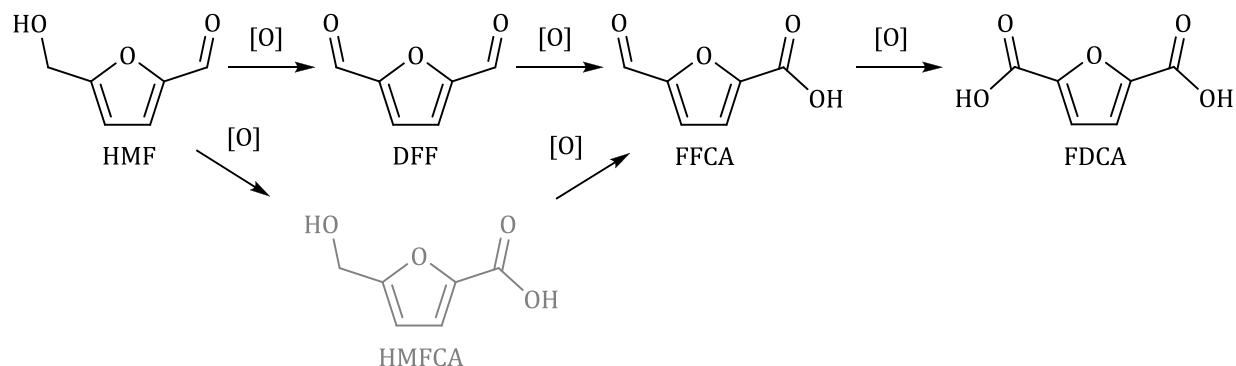
Anhand der Auftragung beider Ru 3d-Banden können die durch EXAFS angedeuteten Rückschlüsse auf eine Deaktivierung durch Auslaugen der Aktivkomponente weiter bestätigt werden. Beide Ru 3d-Signale erfahren keine Verlagerung in der Bindungsenergie, sodass die gleiche Oxidationsstufe für Ru/CTF-a vor und nach der Katalyse bestätigt werden kann. Die Verringerung der Signalintensität für beide Rutheniumbanden deutet jedoch auf ein Auslaugen der Rutheniumspezies hin. Dieser Effekt ist jedoch nur als weiterer Hinweis zu verstehen, da auch die Adsorption von HMF, DFF und polymerer Spezies die Gesamtkonzentration an Ruthenium im Material verringert und XPS nur eine Oberflächenmethode mit einer Eindringtiefe von 2-4 nm darstellt.

Zusammenfassend konnte durch den Einsatz von CTFs als Trägermaterialien eine deutlich verbesserte katalytische Aktivität sowie Rezyklierbarkeit in der selektiven Oxidation von HMF zu DFF erzielt werden. Der Ursprung der erhöhten Aktivität ist dabei bisher nicht ausreichend geklärt und eine weitere Charakterisierung der katalytisch aktiven Spezies ist somit unvermeidlich. Erste Versuche deuten auf ein Zusammenspiel unterschiedlicher Deaktivierungsmechanismen wie zum Beispiel Adsorption polymerer Nebenprodukte und Blockierung der Porenstruktur, Oxidation der katalytisch aktiven Spezies unter Reaktionsbedingungen sowie ein mögliches Auslaugen der Aktivkomponente hin. Bei den

erstgenannten Deaktivierungsformen handelt es sich um reversible Deaktivierungsmechanismen, welche weitestgehend durch Reduktion unter harschen Bedingungen unterdrückt werden konnten. Das Auslaugen der katalytisch aktiven Spezies wird einen erheblichen Beitrag zur Deaktivierung leisten, welcher für Ru/CTF-a durch Stabilisierung an den zahlreichen Stickstoffzentren weitestgehend vermindert werden konnte.

Die Deaktivierung durch Agglomeration der Nanopartikel unter den harschen Bedingungen der Reaktivierung ist an dieser Stelle ebenfalls nicht auszuschließen. Weitere Analytik ist jedoch nötig, um eine bessere Aussage über diesen Deaktivierungsmechanismus treffen zu können.

3.2.2 Selektive Oxidation zu 2,5-Furandicarbonsäure



Schema 14: Oxidation von HMF zu FDCA über DFF und FFCA als Zwischenprodukte.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben, wurde schon bei milden Bedingungen wie 80 °C und 20 bar Luftdruck die Überoxidation von DFF zu FFCA an Ru/C verzeichnet, wenn Wasser oder DMSO als Lösungsmittel verwendet werden. Bei den vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen entstanden nur Spuren an FFCA, weshalb Reaktionstemperatur und Druck weiter optimiert werden müssen, um ausreichende Ausbeuten an FFCA und dem Hauptprodukt FDCA zu erhalten. Die Parameteroptimierung soll zunächst an Ru/C durchgeführt und daraufhin auf Ru/CTF Katalysatoren übertragen werden. Es gilt dabei nicht, vollständigen Umsatz zu FDCA zu erhalten, sondern lediglich den Einfluss der verschiedenen Parameter auf Umsatz und Ausbeute zu untersuchen. So können Parameter gewählt werden, bei denen das Potential zur Verbesserung der katalytischen Aktivität durch Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren und somit eine bessere Vergleichbarkeit besteht. Auch für diese Oxidationsreaktion zu FDCA soll Luft als nachhaltiges und umweltfreundlichstes Oxidationsmittel verwendet werden. Trotz der geringen Löslichkeit von FDCA wird Wasser als Reaktionsmedium und eine niedrige Konzentration an HMF gewählt. Die geringe Löslichkeit von FDCA kann im großtechnischen Maßstab gegebenenfalls zu einer direkten Abtrennung des Produktes durch Fällung genutzt werden, was eine deutlich kosteneffizientere Lösung als das Eindampfen des Lösungsmittels darstellt und eine vereinfachte Wiederverwendbarkeit des Prozesswassers gewährleistet. Auf den Einsatz von DMSO als Lösungsmittel wird aufgrund des hohen Siedepunktes von 189 °C und der möglichen Zersetzung zu Dimethylsulfid bei erhöhten Temperaturen verzichtet.

3.2.2.1 Parameteroptimierung anhand von Ru/C als Katalysator

Wie bereits durch Nie et al.^[231] diskutiert, tritt in der Gegenwart von rutheniumbasierten Katalysatoren kein HMFCa auf. Experimente mit $^{18}\text{O}_2$ -Isotopen gaben Aufschluss darüber, dass der benötigte Sauerstoff für die Oxidation der Formylgruppe aus dem eingesetzten Wasser stammt und der Sauerstoff aus der Gasphase lediglich zur Oxidation von HMF zu DFF benötigt wird. Dieses wird dann weiter zu FFCA und FDCA oxidiert. Dies entspricht auch den mechanistischen Studien für platin- und goldbasierte Katalysatoren.^[230] In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen konnte auch in dieser Arbeit keine Ausbildung von HMFCa verzeichnet werden.

Zunächst werden die Temperatur und der Initialdruck an Luft variiert, um den Einfluss dieser Parameter auf das Produktspektrum zu untersuchen. Dabei werden Rührgeschwindigkeit und das molare HMF/Metall-Verhältnis sowie die HMF-Konzentration in Lösung konstant gehalten. In Abbildung 27 sind die Umsätze, Produktausbeuten und Massenbilanzen in Abhängigkeit der Temperatur (a) und des Drucks (b) aufgetragen. Anhand dieser Auftragung lässt sich die Umwandlung von HMF zu DFF gefolgt von Oxidation zu FFCA und letztendlich FDCA gut nachvollziehen.

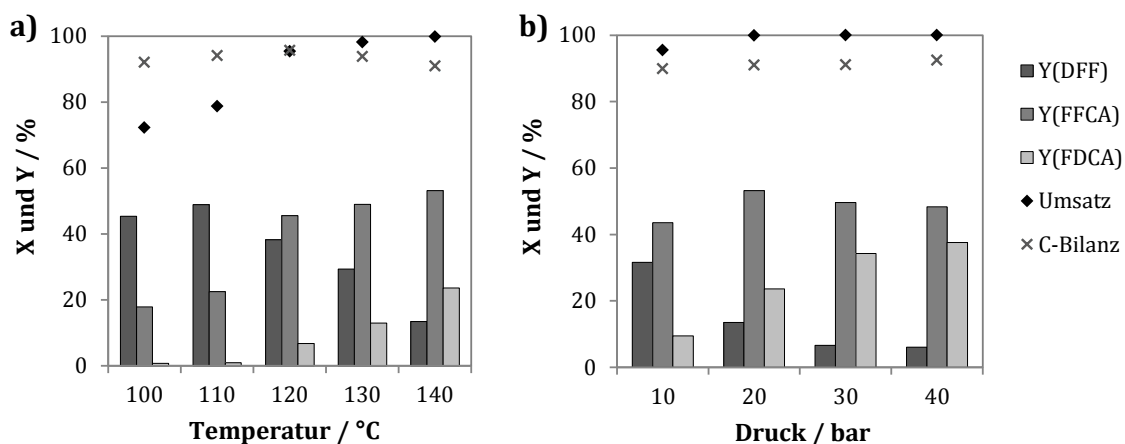


Abbildung 27: HMF-Umsätze, Produktausbeuten und Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit der Temperatur (a) und des Drucks (b); Reaktionsbedingungen: 1 h, 140 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL H₂O, 500 rpm, Ru/C; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Ab Temperaturen oberhalb von 120 °C kann Vollumsatz verzeichnet werden, wobei die Hauptprodukte zunächst DFF (38,3 %) und FFCA (45,6 %) darstellen. Eine weitere Steigerung auf 140 °C begünstigt die Ausbildung von FDCA mit Ausbeuten von bis zu 23,7 %, wobei FFCA mit 53,2 % nach wie vor das Hauptprodukt darstellt. Wie für die selektive Oxidation von HMF zu DFF kann auch für die Oxidation zu FDCA eine Aktivierungsenergie anhand der Arrheniusgleichung abgeschätzt werden. Diese wird auf Basis der Ausbeuten an FDCA berechnet, wodurch sich eine Aktivierungsenergie von 126,2 kJ/mol für das Ru/C basierte System ergibt. Die für die vollständige Oxidation von HMF zu FDCA ermittelte Aktivierungsenergie liegt deutlich oberhalb der für die selektive Oxidation von HMF zu DFF bestimmten Aktivierungsenergie. Daraus wird erkenntlich, dass die Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäure im Vergleich zur Oxidation des Alkohols zum Aldehyd deutlich gehemmt abläuft.

Durch Erhöhung des Drucks bei 140 °C lässt sich die FDCA-Ausbeute weiter steigern, wobei nur eine geringe Veränderung zwischen 30 und 40 bar Luftdruck auftritt. Eine maximale Ausbeute von 37,5 % kann für einen Druck von 40 bar an Luft erzielt werden. Um einen guten Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren zu ermöglichen, wird daher für die folgenden Versuche eine Temperatur von 140 °C bei einem Luftdruck von 20 bar verwendet. Die Massenbilanz liegt bei allen Versuchen oberhalb von 89,9 %. Die Lücke in der Massenbilanz ist wie für die Oxidation von HMF zu DFF durch adsorbierte Spezies an der Katalysatoroberfläche zu begründen. Im Folgenden soll der Einfluss der Reaktionszeit auf die Ausbeute an FDCA und die Massenbilanz bei hohen Produktanteilen in wässriger Lösung untersucht werden. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit der Reaktionszeit aufgetragen. Auch hier kann bereits über die Heizperiode von 25 min bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur von 140 °C ein hoher Umsatz von 77,1 % verzeichnet werden. Das Hauptprodukt stellt DFF mit 44,1 % dar.

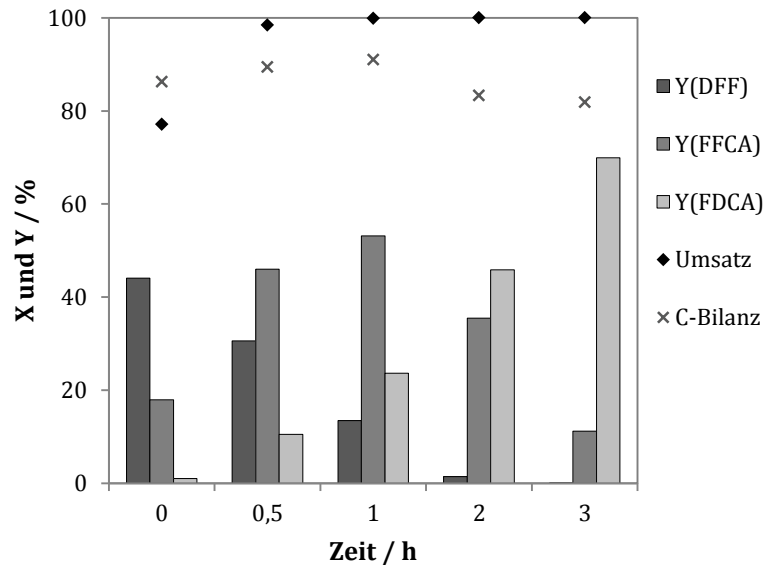


Abbildung 28: HMF-Umsätze, Produktausbeuten und Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit der Zeit; Reaktionsbedingungen: 140 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL H₂O, 500 rpm, Ru/C; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Die zeitaufgelösten Experimente an Ru/C bei 140 °C und 20 bar zeigen, dass nach 3 h Reaktionszeit FDCA-Ausbeuten von 69,9 % erhalten werden können. Mit der erhöhten Ausbeute an FDCA geht allerdings auch eine Verringerung der Massenbilanz einher. Die gebildete FDCA wird unter den gewählten Reaktionsverbindungen vermutlich bereits polymerisieren und Oberflächenspezies bleiben auf dem festen Katalysator zurück. Auch Spuren von Oligomeren, welche nicht mittels HPLC detektierbar sind, können einen Grund für die unvollständige Massenbilanz darstellen. Zusätzlich kann gegebenenfalls durch die Carbonsäurefunktionen der FDCA eine stärkere Wechselwirkung mit dem kohleartigen Träger auftreten und dazu führen, dass diese in adsorbierter Form auf dem festen Katalysator vorliegt. Auch eine Adsorption der FDCA auf der Metalloberfläche aufgrund ihrer Säurefunktionen wäre denkbar. Generell kann die Adsorption aller vorliegenden Produkte sowie des eingesetzten HMF in Betracht gezogen werden.

3.2.2.2 Einfluss der metallischen Spezies und des Trägermaterials

Für den direkten Vergleich verschiedener Katalysatoren auf Basis unterschiedlicher Metalle und Trägermaterialien wird eine Temperatur von 140 °C bei einem Druck von 20 bar gewählt und die Reaktionszeit auf 1 h beschränkt. In Tabelle 10 sind die erhaltenen Umsätze, Produktausbeuten und Massenbilanzen für unterschiedliche Katalysatorsysteme aufgeführt. Wird die Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt, wird zunächst ein geringerer Umsatz von 62,9 % mit sehr niedrigen Ausbeuten an DFF erzielt. Die Massenbilanz ist mit 59,6 % deutlich verschlechtert. Bereits die orange-braune Färbung der Produktlösung, ein dunkelbrauner Niederschlag sowie der intensive, karamellartige Geruch deuten auf die Ausbildung großer Mengen an Furfural und huminartiger Nebenprodukte hin, wie mittels HPLC weiter bestätigt werden kann. Das reine Trägermaterial CTF-a erweist sich unter den gegebenen Bedingungen ebenfalls als inaktiv und nur geringe Umsätze von 19,9 % werden bei einer deutlich besseren Massenbilanz von 83,1 % erhalten.

Tabelle 10: Umsatz von HMF und Produktausbeuten in Abhängigkeit der katalytisch aktiven Spezies, des Trägermaterials und des Oxidationszustandes des Rutheniums.

	Katalysator	X(HMF) ^[a] / %	Y(DFF) ^[b] / %	Y(FFCA) ^[b] / %	Y(FDCA) ^[b] / %	C-Bilanz ^[c] / %
1	-	62,9	3,3	0,0	0,0	59,6 ^[d]
2	CTF-a	19,9	2,7	0,0	0,0	83,1
3	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	32,4	19,3	4,4	0,0	93,4
4	Pd/C	35,1	12,5	2,1	0,0	84,3
5	Pt/C	100	0,0	10,5	56,3	66,8
6	Ru _{ox} /C	80,1	25,3	33,2	8,6	88,4
7	Ru/C	99,9	13,5	53,2	23,7	91,1
8	Ru/CTF-a	99,9	9,9	35,3	37,7	83,7
9	Ru/CTF-a, 2h	100,0	1,4	46,2	17,3	65,5
10	Ru/CTF-a, 3h	100,0	0,1	53,3	7,1	61,1

Reaktionsbedingungen: 1 h, 140 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL H₂O (dest), 500 rpm, molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1; [a] Umsatz von HMF, [b] Produktausbeuten und [c] C-Bilanz mittels HPLC-Analyse bestimmt; [d] 19,1 % Furfural-Ausbeute sowie HPLC-Signale nicht-identifizierter Spezies.

Interessanterweise tritt keine Verfärbung der Produktlösung auf und nur Spuren von Furfural (0,1 %) werden detektiert. Es ist anzunehmen, dass HMF, Oxidationsprodukte und polymere Nebenprodukte auf dem Träger adsorbiert werden, die Polymerisation in Gegenwart des Trägers allerdings deutlich gehemmt stattfindet. Eine Adsorption lässt sich folglich zwar bestätigen, allerdings ist keine Aussage über die Form der adsorbierten Spezies an dieser Stelle möglich.

Wird anstelle von Aktivkohle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger verwendet, fällt der Umsatz mit nur 32,4 % deutlich geringer aus und keine FDCA wird gebildet (Eintrag 3). Auch der Einsatz von Pd/C führt im Vergleich zu Ru/C zu einem deutlich geringeren Umsatz von nur 35,1 % (Eintrag 4). Auch hier kann keine Ausbildung von FDCA verzeichnet werden. Platin hingegen erweist sich als deutlich aktivere metallische Komponente (Eintrag 5). Nach nur 1 h Reaktionszeit wird HMF vollständig umgesetzt und eine FDCA-Ausbeute von 56,3 % erhalten. Die Massenbilanz ist dabei deutlich geringer als für alle weiteren getesteten Katalysatoren, was jedoch gegebenenfalls auf die Polymerisation von FDCA auf der Katalysatoroberfläche unter den verwendeten Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Besonders im Hinblick auf die aktuellen Edelmetallpreise stellt Ruthenium jedoch eine kostengünstige Alternative dar.^[191] Der aktuelle Ankaufspreis von Ruthenium beträgt mit $1,35 \text{ €}\cdot\text{g}^{-1}$ nur einen Bruchteil (4,0 %) des aktuellen Ankaufspreises von Platin mit $34,20 \text{ €}\cdot\text{g}^{-1}$. Dieser Umstand macht Katalysatoren auf Basis von Ruthenium deutlich attraktiver, zumal nach wie vor eine hohe Aktivität erzielt werden kann.

Um auch für die Oxidation von HMF zu FDCA eine mögliche Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Oxidationszustand des Rutheniums zu untersuchen, wurde zunächst kalziniertes $\text{Ru}_{\text{ox}}/\text{C}$ als Katalysator eingesetzt (Eintrag 6 und 7). Bei gleichen Bedingungen erreicht der zuvor oxidierte Katalysator nur einen Umsatz von 80,1 %, wobei mit 25,3 % und 33,2 % Ausbeute hauptsächlich DFF und FFCA als Produkte auftreten. Die FDCA-Ausbeute beträgt nur 8,6 %, wodurch bestätigt werden kann, dass eine erhöhte Oxidationsstufe des Rutheniums einen negativen Effekt auf die Oxidationsreaktion ausübt. Es wird daher vermutet, dass Ru^0 - oder Ru-Spezies in niedriger Oxidationsstufe die katalytisch aktive Spezies darstellen.

Wird das CTF Material mit Ruthenium beladen entsteht ein hochaktiver Katalysator für die Oxidation von HMF zu FDCA. In dieser Studie zeigt Ru/CTF-a die höchste Aktivität für rutheniumbasierte Katalysatoren und erzielt bei vollem Umsatz eine Ausbeute von 37,7 % an FDCA nach nur 1 h Reaktionszeit. Die Massenbilanz ist dabei geringfügig verschlechtert, was auf eine bevorzugte Adsorption der Oxidationsprodukte an CTF Materialien hindeutet. Eine Polymerisation der gebildeten Produkte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist an dieser Stelle jedoch nicht vollständig auszuschließen. Wird die Reaktionszeit auf 2 oder 3 h verlängert, werden die beiden Zwischenprodukte DFF und FFCA nahezu vollständig umgesetzt, bis mit einer Ausbeute von 53,3 % hauptsächlich FDCA vorliegt (Eintrag 8-10). Die Massenbilanz verschlechtert sich dabei weiterhin, da die oxidierten Produkte scheinbar deutlich selektiver adsorbiert werden und gegebenenfalls polymere Oberflächenspezies ausbilden. Um den Effekt unterschiedlicher CTF Materialien auf den Umsatz von HMF und die Ausbeute von FDCA näher zu untersuchen, sollen die verschiedenen Ru/CTF Katalysatoren unter gleichen Bedingungen eingesetzt werden. Zusätzlich wird Ru/PAN als Benchmark für stickstofffunktionalisierte Kohlematerialien getestet.

3.2.2.3 Einfluss der unterschiedlichen CTF Trägermaterialien

In Abbildung 29 und Abbildung 30 sind die HMF-Umsätze, Produktausbeuten und Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit des jeweiligen Trägermaterials dargestellt. Für nahezu alle mit Ruthenium beladenen CTF Katalysatoren kann eine deutlich erhöhte Aktivität und Produktivität im Vergleich zu Ru/C und Ru/ γ -Al₂O₃ verzeichnet werden. Die Umsätze und Ausbeuten wurden zunächst in Abhängigkeit der Synthesezeit anhand von CTF-a als Träger untersucht.

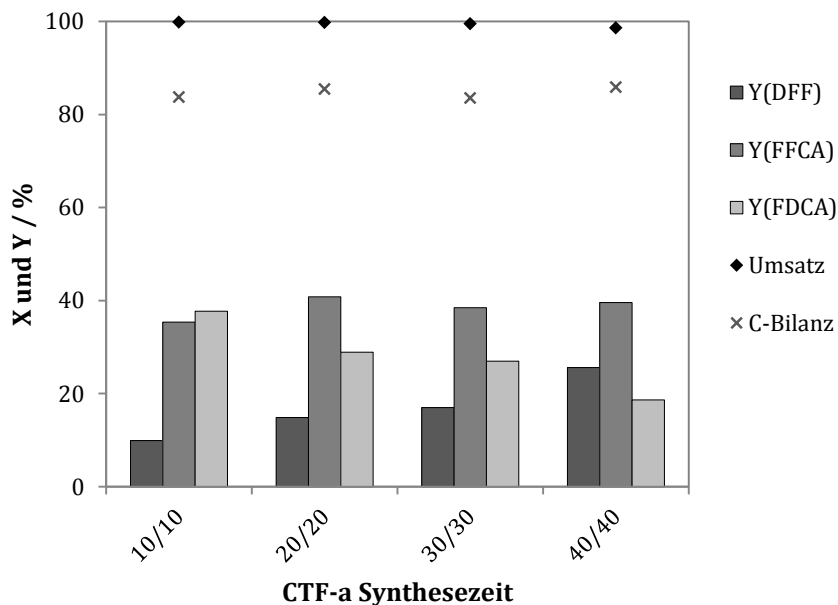


Abbildung 29: HMF-Umsätze, Produktausbeuten und Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit der Synthesezeit des CTF-a; Reaktionsbedingungen: 1 h, 140 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL H₂O, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Wie bereits für die Oxidation von HMF zu DFF verzeichnet wurde, ist eine verlängerte Synthesezeit nicht von Vorteil in Bezug auf die Selektivität. Die geringere spezifische Oberfläche und die verminderte Porosität der Träger nach langer Synthesezeit bewirken eine geringere Aktivität, sodass in größeren Anteilen die Zwischenprodukte DFF und FFCA gebildet werden. Die aufgetragenen Ausbeuten in Abbildung 29 lassen den Trend erkennen, dass mit Verlängerung der Synthesezeit des CTF-a höhere Anteile an DFF entstehen, während für alle Materialien FFCA in ähnlicher Menge gebildet wird. Entsprechend nimmt die Ausbeute an FDCA mit verlängerten Synthesezeiten ab. Somit kann auch für die Oxidation von HMF zu FDCA festgehalten werden, dass größere spezifische Oberflächen und ein hohes Mesoporenvolumen durchaus einen positiven Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben. Es soll nun der Effekt der Ausgangsmomere der jeweiligen CTF Trägermaterialien auf den Umsatz und die Produktausbeute untersucht werden.

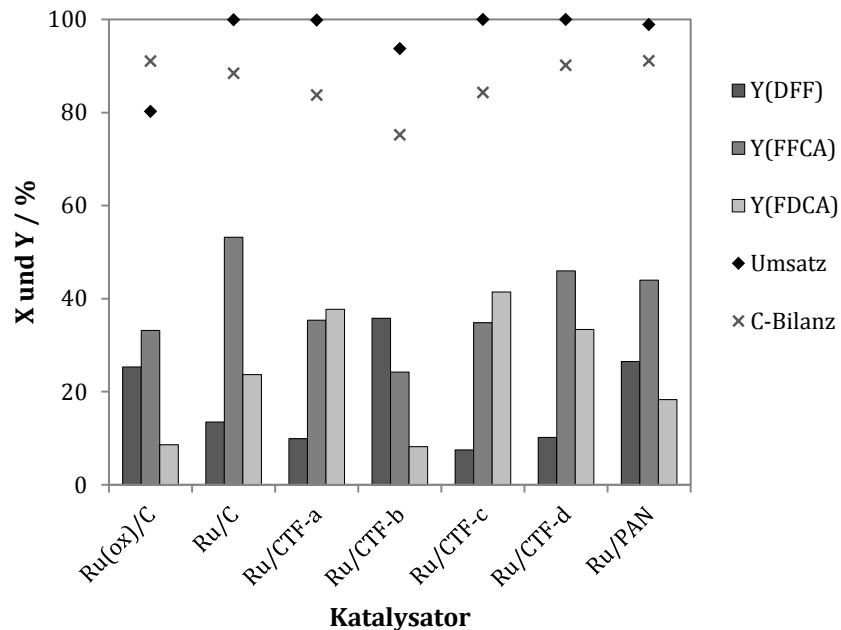


Abbildung 30: HMF-Umsätze, Produktausbeuten und Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit des Trägermaterials; Reaktionsbedingungen: 1 h, 140 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL H₂O, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Es wird zunächst deutlich, dass die mesoporösen Materialien CTF-a, -c und -d eine wesentlich höhere Aktivität aufweisen, als das mikroporöse CTF-b. Dieser Effekt steht in Übereinstimmung mit der zuvor untersuchten Oxidation von HMF zu DFF und kann vermutlich auf eine verstärkte Wechselwirkung des Substrats mit den zahlreichen Stickstoffzentren innerhalb des verhältnismäßig unporösen CTF-b Materials zurückgeführt werden. Zusätzlich hat die geringe spezifische Oberfläche des Materials einen erheblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Der Umsatz von 93,7 % bei einer FDCA-Ausbeute von 8,2 % ist somit vergleichsweise gering. Zusätzlich ist die Massenbilanz für CTF-b als Trägermaterial deutlich verschlechtert, was auf eine stärkere Adsorption der Substrate und Produkte schließen lässt.

Die mesoporösen CTF Materialien mit großer spezifischer Oberfläche weisen eine deutlich höhere Ausbeute an FDCA auf. Die höchste FDCA-Ausbeute wird an einem Ru/CTF-c Katalysator mit 41,4 % bei vollem Umsatz nach einer Stunde erhalten. Interessanterweise weist CTF-c eine geringere spezifische Oberfläche als CTF-a und ein geringeres Gesamtporenvolumen als CTF-d auf und ist dennoch der effektivste Katalysator für die

Oxidation von HMF zu FDCA. Es ist zu vermuten, dass nicht nur die Porosität und die spezifische Oberfläche des Trägermaterials einen positiven Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators haben. Da die katalytische Oxidation von HMF zu FDCA in wässrigem Medium durchgeführt wird, sollten auch die Polarität und die damit verbundene Hydrophilie einen erheblichen Einfluss auf Umsatz und Selektivität nehmen. Tatsächlich lässt sich der Einfluss der Polarität aus den aufgezeigten Daten erkennen, wie im Folgenden näher diskutiert wird.

Ru/CTF-a weist vollen Umsatz bei vergleichsweise hohen FDCA-Ausbeuten von 37,7 % auf. Der mittels Wasserdampfphysisorption ermittelte Porenfüllungsgrad beträgt für dieses Material 70,4 % und ist ebenfalls verhältnismäßig hoch. Ru/CTF-c weist einen Porenfüllungsgrad von 72,8 % auf, und trotz geringerer spezifischer Oberfläche und Porenvolumen im Vergleich zu CTF-a ist die FDCA-Ausbeute mit 41,4 % entsprechend höher. Der Einfluss der Wasseraffinität kann also anhand dieses Beispiels bestätigt werden. Das vollkommen mesoporöse CTF-d mit geringerer spezifischer Oberfläche als CTF-a und -c weist nur einen Porenfüllungsgrad von 28,5 % auf. Aufgrund der vergleichsweise großen Oberfläche in Bezug auf Ru/C und der hohen Porosität weist es dennoch eine hohe Aktivität und FDCA-Ausbeute von 33,4 % auf. Im direkten Vergleich ist das ebenfalls mesoporöse Ru/PAN Material deutlich weniger aktiv. Trotz seiner hohen Hydrophilie im Vergleich zu CTF-d wird mit diesem Material nur eine FDCA-Ausbeute von 18,3 % erreicht. In diesem Fall scheint die spezifische Oberfläche erneut eine gravierende Rolle für die Produktausbeute zu spielen. Auch wenn CTF-b die höchste Polarität mit einem Porenfüllungsgrad von 87,5 % aufweist, sind Aktivität und Selektivität vergleichsweise gering. Mesoporosität und eine hohe spezifische Oberfläche sind neben einer hohen Polarität und damit verbundenen Hydrophilie also essentiell für die katalytische Oxidation von HMF an festen Trägern in wässrigen Medien.

Das komplexe Zusammenspiel dieser unterschiedlichen Faktoren lässt keine eindeutige Regel für das optimale Trägermaterial aufstellen. Dennoch wird deutlich, dass ein gewisser Anteil an Mesoporen und eine hohe spezifische Oberfläche von großer Bedeutung für eine hohe Aktivität des Katalysators sind. Zusätzlich können die Polarität und die damit einhergehende Hydrophilie einen positiven Effekt auf Umsatz und Ausbeute bewirken. Der

Stickstoffanteil des Materials ist dafür essentiell und kann wie bereits in Kapitel 3.1.1 beschrieben ebenso wie die strukturellen Parameter des CTFs über die geschickte Wahl des Polymervorläufers kontrolliert werden. Zusätzlich erhält das CTF Material durch die zahlreichen Stickstoffzentren eine schwache Basizität, welche laut Nie et al. einen positiven Einfluss auf die Oxidation von HMF zu FDCA hat.^[231] Dies konnte anhand von Versuchen mit Hydrotalcit als schwache feste Base bestätigt werden.

An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass für alle untersuchten Katalysatoren DFF, FFCA und FDCA die Hauptprodukte darstellten. Dennoch konnten auch Spuren von Furfural und dem Oxidationsprodukt, der Furan-2-Carbonsäure, beobachtet werden. Die Ausbeuten dieser beiden Produkte betragen unter den gewählten Bedingungen weniger als 1 %. Die Massenbilanz ist in keinem der Versuche geschlossen und es kann erneut die Ausbildung oligo- oder polymerer Spezies erwartet werden, welche ebenso wie HMF und seine Oxidationsprodukte auf den festen Trägermaterialien adsorbieren. Um die Adsorption von FDCA auf den festen Katalysatoren weiter zu bestätigen, wurden Sorptionsversuche anhand einer wässrigen FDCA-Lösung durchgeführt, deren Konzentration einer theoretischen Ausbeute von 100 % entspricht. Durch HPLC-Messungen einer FDCA-Stammlösung nach Zugabe von Ru/C oder Ru/CTF-c kann gezeigt werden, dass durchschnittlich 13,3 % von FDCA an Ru/C und 11,3 % an Ru/CTF-c adsorbiert werden, wodurch eine Verschlechterung der Massenbilanz weitestgehend adsorbierter Spezies zugeschrieben werden kann.

3.2.2.4 Rezyklierbarkeit der Katalysatoren Ru/C und Ru/CTF-c

In einer letzten Versuchsreihe soll die Stabilität des aktivsten Katalysators Ru/CTF-c mit der des kommerziell erhältlichen Ru/C über fünf aufeinanderfolgende Katalysezyklen untersucht werden. Wie bereits für die Oxidation von HMF zu DFF in MTBE als Lösungsmittel, werden auch in diesem Rezyklierungsversuch beide Katalysatoren nach jedem Zyklus unter Wasserstoffatmosphäre bei 350 °C regeneriert. Auch hier dienen die harschen Bedingungen dazu, etwaige Oberflächenspezies in Form adsorbierter Substrate, Produkte oder polymerer Nebenprodukte zu zersetzen und die aktive reduzierte Spezies nach der Oxidationsreaktion wiederzuerlangen. Sowohl für Ru/C als auch für Ru/CTF-c tritt ein drastischer Verlust an Aktivität auf, wenn die Katalysatoren nur mit Lösungsmittel gewaschen, im Vakuum getrocknet und unmittelbar wiederverwendet werden. Dies ist nicht der Fall, wenn die Katalysatoren zwischen jedem erneuten Katalysezyklus regeneriert werden, wie anhand von Abbildung 31 gezeigt werden kann.

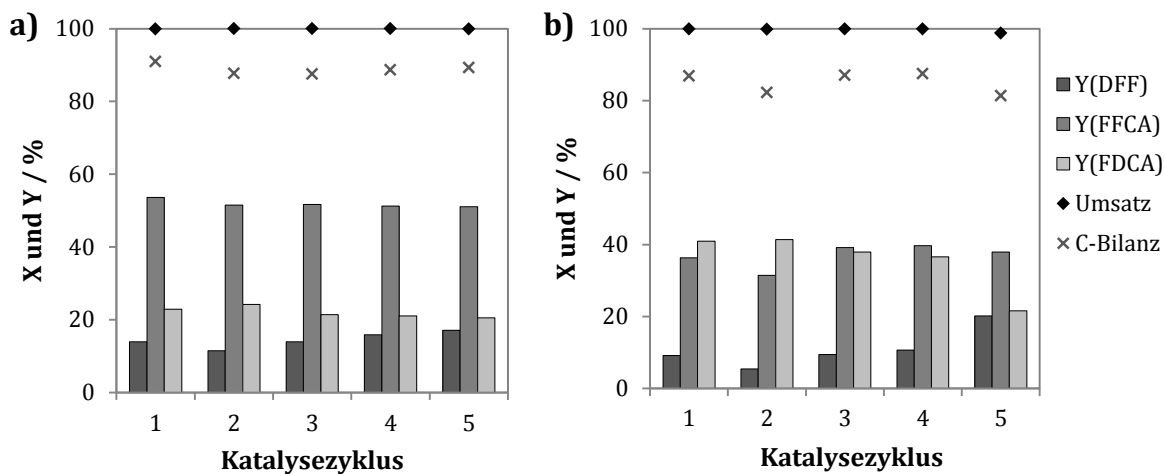


Abbildung 31: Stabilitätsstudie über mehrere Katalysezyklen von a) Ru/C und b) Ru/CTF-c; Reaktionsbedingungen: 1 h, 140 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL H₂O, 500 rpm; molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1.

Beide Katalysatoren lassen sich sehr gut rezyklieren. Sowohl Ru/C als auch Ru/CTF-c weisen nur eine geringfügige Deaktivierung über die fünf aufeinanderfolgenden Katalysezyklen auf. Darüber hinaus kann Ru/CTF-c die überlegene Aktivität bis zu einem vierten Lauf beibehalten und weist selbst im fünften Zyklus noch eine höhere FDCA-Ausbeute als Ru/C auf. Dass Ru/CTF-c dennoch eine stärkere Deaktivierung im letzten Katalysezyklus aufweist, als es für Ru/C der Fall ist, lässt sich auf die erhöhte Ausbeute an FDCA in allen fünf Zyklen zurückführen. Durch diese wird eine Adsorption und darauffolgende Polymerisation des FDCA deutlich wahrscheinlicher, welche im späteren Verlauf der Rezyklierung zu einer Inhibierung der Katalysatorzugänglichkeit führt. Durch das exzessive Waschen des Katalysators und die harschen Reduktionsbedingungen kann die Deaktivierung zwar über mehrere Zyklen gehemmt, aber nicht vollständig verhindert werden und schreitet in Gegenwart großer Mengen an FDCA schneller voran. Ebenso kann ein Auslaugen der aktiven Spezies oder eine Größenveränderung der Nanopartikel über die fünf Rezyklierungen nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Auch in dieser Versuchsreihe wurden die Produktlösungen nach einem Katalysezyklus erneut unter Reaktionsbedingungen eingesetzt, um das Vorliegen ausgelaugter, katalytisch aktiver Spezies auszuschließen. Der Umsatz stieg dabei nicht weiter an, allerdings wurde die Ausbeute aller Folgeprodukte von DFF minimal erhöht. Dies schließt das Vorliegen katalytisch aktiver Spezies in Lösung nicht vollständig aus, deutet jedoch eher auf einen geringfügigen Beitrag durch die erhöhte Temperatur von 140 °C auch in Abwesenheit eines Katalysators hin. Interessanterweise ist hierbei weder eine Verfärbung der Lösung noch eine ausgefällte polymere Spezies zu verzeichnen, wodurch auch die Massenbilanz nahezu unverändert bleibt. Dies deutet ferner darauf hin, dass DFF und seine Folgeprodukte weitestgehend stabil sind und HMF für die Ausbildung polymerer Nebenprodukte verantwortlich ist. Da HMF an dieser Stelle bereits vollständig umgesetzt ist, können Nebenprodukte weitestgehend vermieden werden.

Tabelle 11: Umsatz von HMF und Produktausbeuten nach erstem Katalysezyklus und nach Filtration des Katalysators Ru/CTF-a (30/30).

	Katalysator	X(HMF) ^[a] / %	Y(DFF) ^[b] / %	Y(FFCA) ^[b] / %	Y(FDCA) ^[b] / %	C-Bilanz ^[c] / %
1	Ru/CTF-a	99,3	18,7	40,6	26,7	87,2
2	Filtrat	99,3	16,5	42,0	26,8	86,9

Reaktionsbedingungen: 1 h, 140 °C, 20 bar synthetische Luft, 15 mL H₂O (dest), 500 rpm, molares Verhältnis (HMF/Metall) 40:1; [a] Umsatz von HMF, [b] Produktausbeuten und [c] C-Bilanz mittels HPLC-Analyse bestimmt.

Somit stellen rutheniumbasierte Katalysatoren auch im Hinblick auf eine mögliche Reaktivierung eine deutlich günstigere und doch sehr aktive Alternative zu Gold-, Platin und Palladiumkatalysatoren dar. Durch den Einsatz von CTF Materialien als feste Träger lässt sich die Aktivität dieser Katalysatorklasse noch erheblich steigern, wobei eine hohe Stabilität gewährleistet werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Katalysatorsystem auf Basis von stabilisierten Rutheniumnanopartikeln in kovalenten triazinbasierten Netzwerken erfolgreich für die Anwendung in der selektiven Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural zu Polymerbausteinen wie Diformylfuran und Furandicarbonsäure entwickelt werden.

Durch Optimierung der Synthesenzeiten war es möglich, CTF Materialien mit äußerst hohen spezifischen Oberflächen und kontrollierbarer Mesoporosität zu erstellen, deren Stickstoffanteil auch bei verkürzter Synthesezeit unverändert blieb. So wurde ein CTF auf Basis von 1,3-Dicyanobenzol zugänglich, welches eine spezifische Oberfläche von $2439 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Gesamtporenvolumen von $1,96 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ aufwies. Zusätzlich ermöglichte die Variation der Monomerbausteine ein breites Spektrum an CTF Materialien mit steuerbaren Stickstoffanteilen von bis zu 17,2 Gew.%, hohen spezifischen Oberflächen von 1179 bis zu $2439 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und Gesamtporenvolumen von bis zu $2,63 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Die Wahl des Vorläufers hatte außerdem erheblichen Einfluss darauf, ob ein Mikro-, Meso- oder gar bimodales Porensystem innerhalb des Materials vorlag. Alle Materialien sind äußerst temperaturstabil und zersetzen sich an Luft erst ab Temperaturen oberhalb von $400 \text{ }^\circ\text{C}$, und sind daher besonders gut als Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse geeignet. Mittels Wasserdampfphysisorption konnte bestätigt werden, dass es sich bei allen Materialien um hydrophile Polymere handelt, wobei eine Abhängigkeit der Polarität von der Anzahl vorhandener Stickstoffzentren nachgewiesen werden konnte. Die Polarität wurde in Form des Porenfüllungsgrades für alle Materialien abgeschätzt.

Der hohe Stickstoffanteil in Form der Triazin-Strukturelemente ermöglichte zusätzlich die Koordination metallischer Rutheniumspezies. Diese konnte unter Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ zu feinverteilter Metallspezies reduziert werden, um Ru/CTF Materialien mit einem Rutheniumgehalt von 3,34 bis zu 4,32 Gew.% darzustellen. Durch die eingebrachte metallische Spezies wurde die Polarität nicht beeinflusst, wobei die Porosität und die spezifische Oberfläche leicht vermindert wurden. Bildgebende Verfahren wie REM/EDX-Mapping-Analysen und TEM-Aufnahmen vor und nach der Reduktion der koordinierten Spezies belegen die feine Verteilung des Rutheniums innerhalb der CTF

Trägermaterialien. Besonders nach der Reduktion werden weder nanopartikuläre Spezies noch geformte Agglomerate beobachtet, was für einen stabilisierenden Effekt während der Partikelbildung spricht. Dies wurde auch durch XRD weiter bestätigt, da die Nanopartikel röntgenamorph sind und in den Spektren nur das amorphe Trägermaterial beobachtet werden kann.

Weitere röntgenspektroskopische Methoden wie XPS und EXAFS geben zusätzliche Hinweise auf eine koordinierte RuCl_3 -Spezies innerhalb der CTF Materialien. So konnte gezeigt werden, dass Materialien der Form Ru@CTF weder Rutheniumoxidspezies noch Rutheniumnanopartikel enthalten. Die genaue Koordinationssphäre muss allerdings noch durch theoretische Modelle vollständig belegt werden. Nach erfolgter Reduktion der koordinierten Spezies konnte gezeigt werden, dass die Oxidationsstufe des immobilisierten Rutheniums vermindert wird. Sowohl XPS als auch EXAFS-Messungen belegen jedoch nicht die gewünschten metallischen Nanopartikel, sondern deuten auf stabilisierte Rutheniumoxidcluster niedriger Oxidationsstufe hin. Weitere Studien werden also zwingend notwendig, um die katalytisch aktive Spezies in der Oxidation von HMF vollständig zu belegen.

In der selektiven Oxidation von HMF zu DFF weisen die hergestellten Ru/CTF Katalysatoren ein hohes Potential gegenüber Rutheniumkatalysatoren auf Basis anderer Trägermaterialien auf. Zusätzlich sind sie deutlich aktiver und selektiver als gängige Oxidationskatalysatoren auf Basis von Palladium oder Platin. Unter optimierten Reaktionsbedingungen in MTBE bei milden Temperaturen und Drücken (80 °C, 20 bar) wurde der Einfluss der strukturellen Parameter anhand veränderter Synthesenzeiten sowie der Einfluss des verwendeten Monomers auf die Aktivität des Katalysators untersucht. Aus den Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass ein rein mikroporöses CTF Material mit hohem Stickstoffanteil als Katalysatorträger ungeeignet ist, was gegebenenfalls durch eine verstärkte Wechselwirkung des Substrats mit den Stickstoffzentren des Trägers erklärt werden kann. Diese Erklärung lässt sich auch auf ein mesoporöses aber sehr stickstoffreiches Ru/PAN Material übertragen, welches trotz seiner Mesoporosität nur geringe Umsätze und Ausbeuten ermöglicht. Katalysatoren auf Basis mesoporöser CTFs erwiesen sich als deutlich aktiver, wobei die spezifische Oberfläche einen erheblichen

Beitrag zu guten Umsätzen und Produktausbeuten lieferte. Ru/CTF Katalysatoren ließen sich erfolgreich rezyklieren und büßten nur anfänglich minimal an Aktivität ein, woraufhin sich stabile Umsätze und Ausbeuten ab dem dritten Katalysezyklus einstellten. Die Massenbilanz konnte durch Waschen der Katalysatoren mit Aceton nahezu vollständig geschlossen werden, was auf eine verstärkte Adsorption von HMF und DFF an der Katalysatoroberfläche hindeutet.

Durch den Einsatz von Wasser als Lösungsmittel und Anpassung der Reaktionsbedingungen zu erhöhten Temperaturen von bis zu 140 °C war es zudem möglich, HMF bis hin zu FDCA zu oxidieren. Dabei spielen erneut die Porosität wie auch die spezifische Oberfläche der Materialien eine erhebliche Rolle. Zusätzlich kann auch ein positiver Effekt durch einen hohen Anteil an Stickstoffzentren verzeichnet werden, da durch diesen Einfluss auf die Polarität und somit auch auf die Hydrophilie der Materialien genommen werden kann. Dieser macht sich zusätzlich bemerkbar in der katalytischen Reaktion im wässrigen Medium.

Die Charakterisierung der Katalysatoren nach der Katalyse deutet auf unterschiedliche Deaktivierungsmechanismen hin. Auch nach der Katalyse lässt sich nur schwer nachweisen, in welcher Form die katalytisch aktive Spezies vorliegt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Rezyklierung nur durch erneute Reaktivierung im Wasserstoffstrom bei 350 °C möglich war. Die Deaktivierung läuft vermutlich über drei unterschiedliche Mechanismen ab. Es wird angenommen, dass unter den Reaktionsbedingungen der HMF-Oxidation das aktive Zentrum in einen höherwertigen Oxidationszustand versetzt wird, wodurch es an Aktivität verliert. Zusätzlich können adsorbierte Spezies und gegebenenfalls gebildete Polymere die Poren blockieren und somit die aktiven Zentren unzugänglich machen. Beide Deaktivierungen können durch die Reaktivierung unter Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen vermindert werden. Eine dritte Möglichkeit der Deaktivierung stellt das Auslaugen der metallischen Spezies dar. Diese Form der Deaktivierung wäre somit irreversibel. Eine Stabilisierung der Nanopartikel scheint an Ru/CTF Katalysatoren auch über mehrere Zyklen möglich zu sein, doch weitere Analytik ist nötig, um eine Deaktivierung durch Auslaugen vollständig auszuschließen.

In dieser Arbeit wurde die Oxidation von HMF zu DFF und FDCA nur im satzweise betriebenen Druckautoklaven durchgeführt. Somit ließ sich keine Langzeitstabilität der getesteten Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen untersuchen. Eine Methode wäre die kontinuierliche Oxidation von HMF, um das Langzeitverhalten der Ru/CTF Katalysatoren zu untersuchen und ein Auslaugen der metallischen Spezies ferner ausschließen zu können. Dazu könnte eine hochkonzentrierte Lösung an HMF eingesetzt werden, um am Reaktorausgang durch Abkühlen der Reaktionslösung das Produkt im hochreinen Zustand auszufällen. So könnte in einem umweltgerechten Prozess ein weiterer energieintensiver Aufarbeitungsschritt durch das Eindampfen des Lösungsmittels vermieden werden.

Rutheniumbasierte Katalysatoren stellen eine effektive und kostengünstige Alternative zu den gängigen Oxidationskatalysatoren auf Basis von Gold, Platin und Palladium dar. Durch den Einsatz von CTFs als Trägermaterialien konnte das Potential dieses katalytisch aktiven Metalls noch weiter gesteigert werden. Zusätzlich dient Luft als umweltfreundliches und nachhaltiges Oxidationsmittel, und die Oxidation von biomassebasiertem HMF konnte in Abwesenheit von Additiven und Basen durchgeführt werden. Dennoch fehlt eine abschließende Identifikation der aktiven Komponente, und auch die Synthese der Materialien ist noch nicht vollständig optimiert. Besonders wird diese Materialklasse in Form von Trägermaterialien mit steuerbarer spezifischer Oberfläche und Porosität zu einer interessanten Alternative, wenn während der Synthese auf Zinkchlorid als Katalysator und Lösungsmittel verzichtet werden kann. Es eröffnet sich außerdem die Fragestellung, durch welche Bedingungen und mittels welcher Monomere die Porosität, spezifische Oberfläche und zugleich der Stickstoffanteil des resultierenden Materials noch weiter optimierbar sind.

Dennoch konnte anhand dieser Arbeit ein weiteres potentielles Anwendungsgebiet dieser besonderen und neuartigen Materialklasse erschlossen werden, und die offenen Fragen bilden den Nährboden für zukünftige Forschung und Entwicklung im Bereich der Materialentwicklung für die heterogenen Katalyse.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines Arbeiten

5.1.1 Chemikalien/Aufarbeitung

Wenn nicht anders erwähnt, wurden alle im Handel erhältlichen Chemikalien von Sigma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung oder Trocknung eingesetzt. Vorgetrocknetes Zinkchlorid sowie die in der CTF-Synthese verwendeten Vorläufer 1,3-Dicyanobenzol, 2,6-Dicyanopyridin, 1,4-Dicyanobenzol und 4,4'-Dicyanobiphenyl wurden im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-7}$ mbar) für mindestens 3 Stunden getrocknet und daraufhin unter Argonatmosphäre gelagert. Versuche unter Schutzgasatmosphäre wurden mittels Standard-Schlenktechnik sowie unter Verwendung einer Glovebox des Typs MBraun GmbH Labstar 4211 durchgeführt. Kommerzielle Katalysatoren wie Ru/C, Ru/Al₂O₃, Pt/C und Pd/C wurden von Sigma Aldrich bezogen und unter Argon gelagert, um eine Oxidation der metallischen Spezies zu verhindern. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) wurde unter Schutzgas bei 7 °C in einem Kühlschrank gelagert, um Feuchtigkeit, eine Oxidation zu Folgeprodukten und die Bildung von Huminen unter Luftatmosphäre zu vermeiden.

Tabelle 12: Liste der verwendeten Chemikalien zur Synthese der CTF Trägermaterialien.

Chemikalie	Hersteller/Lieferant	Reinheit
Zinkchlorid, Redi-dry	Sigma-Aldrich	Reagent grade, >98 %
1,3-Dicyanobenzol	Aldrich	98 %
2,6-Dicyanopyridin	Aldrich	97 %
1,4-Dicyanobenzol	Aldrich	98 %
4,4'-Dicyanobiphenyl	Aldrich	97 %
Salzsäure	Chemsolute	35 - 38 %
NaOH, fest	Merck	Pellets pure
THF	Chemsolute	99,9 %

Tabelle 13: Liste der verwendeten Chemikalien zur Modifikation mit Ruthenium.

Chemikalie	Hersteller/Lieferant	Reinheit
Ruthenium(III)chlorid-Hydrat (RuCl ₃ ·xH ₂ O)	Aldrich	38,0 - 42,0 % Ruthenium
Ethanol	Chemsolute	99,9 %

Tabelle 14: Liste der verwendeten Chemikalien zur Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF).

Chemikalie	Hersteller/Lieferant	Reinheit
5-Hydroxymethylfurfural	AVA Biochem	99 %
2,5-Diformylfuran	Aldrich	97 %
5-Hydroxymethyl-2-Furancarbonsäure	Aldrich	Keine Angabe
5-Formyl-2-Furancarbonsäure	Aldrich	Keine Angabe
2,5-Furandicarbonsäure	Aldrich	97 %
Toluol	Chemsolute	99,7 %
Methyl-tert-Butylether	Chemsolute	99,8 %
1,4-Dioxan	Emplura	99,0 %
Dimethylsulfoxid	Chemsolute	99,9 %
Aceton	Sigma-Aldrich	99,8 %
Acetonitril	AppliChem Panreac	99,0 %
Hydrotalcit	Aldrich	Synthetisch, keine Angabe
Magnesiumoxid	Sigma-Aldrich	> 99 %
Ru/C	Aldrich	5 Gew.% Ruthenium
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	Aldrich	5 Gew.% Ruthenium
Pt/C	Sigma-Aldrich	5 Gew.% Platin
Pd/C	Aldrich	5 Gew.% Palladium

5.1.2 Analytik

Thermogravimetrische Analysen, Stickstoff- und Wasserdampfphysisorptionsmessungen, ICP-OES-Analysen sowie XRD- und HPLC-Messungen wurden am ITMC der RWTH-Aachen durchgeführt. Elementaranalysen wurden extern durch das Mikroanalytische Laboratorium Kolbe gemessen. REM/EDX-Mapping-Aufnahmen wurden am DWI (CPT) der RWTH-Aachen aufgezeichnet. TEM-Aufnahmen und XPS-Messungen wurden im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchgeführt. Die Messung von EXAFS-Spektren erfolgte am Diamond Light Source Synchrotron des „Harwell Science and Innovation Campus“ in Oxfordshire, Großbritannien.

5.1.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Analysen wurden an einem Netzsch Simultaneous Thermal Analyzer vom Typ STA449G Jupiter, bei einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 800 °C unter Luftstrom (60 mL/min), durchgeführt.

5.1.2.2 Elementaranalyse (C,H,N)

Die in dieser Arbeit aufgeführten Elementaranalysen (C,H,N) wurden extern durch das Mikroanalytische Laboratorium Kolbe (Mülheim an der Ruhr) durchgeführt.

5.1.2.3 Stickstoffphysisorption

Stickstoffphysisorptionsmessungen wurden an einem Micromeritics ASAP 2010-Messgerät durchgeführt. Die Probe wurde für mindestens 15 h bei 250 °C an einem FloVacDegasser aktiviert. Die Messungen wurden bei -195,80 °C mittels der statisch volumetrischen Methode durchgeführt. Das Leervolumen wurde mittels Helium bestimmt. Die spezifische

Oberfläche der Materialien wurde mit der Brunauer-Emmet-Teller (BET) Methode für relative Drücke zwischen 0,05 und 0,3 ermittelt. Mikroporenvolumina wurden für rein mikroporöse Materialien über die t-plot Methode bestimmt. Für bimodale Materialien wurde das Mikroporenvolumen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Das Gesamtporenvolumen wurde über Einpunkt-Adsorption bei $p/p_0 = 0.98$ ermittelt.

5.1.2.4 Wasserdampfphysisorption

Wasserdampfphysisorptionsmessungen wurden an einem Autosorb iQ₂ Messgerät der Firma Quantachrome durchgeführt. Die Probe wurde für mindestens 15 h bei 250 °C an einem FloVacDegasser aktiviert. Die Messungen wurden bei 19,5 °C mittels der statisch volumetrischen Methode durchgeführt. Das Leervolumen wurde mittels Helium bestimmt. Das Gesamtporenvolumen wurde über Einpunkt-Adsorption bei $p/p_0 = 0.90$ ermittelt.

5.1.2.5 Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)

ICP-OES-Analysen wurden an einem SPEKTROFLAME ICP-D Gerät der Firma SPEKTRO - Analytical Instruments erstellt. Dazu wurde die Rutheniumprobe (0,03 g) mit KNO₃ (0,12 g) und KOH (1 g) in einem Porzellantiegel geschmolzen und in wässriger HCl aufgenommen. Wässrige Proben wurden für die Messung leicht angesäuert.

5.1.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

Energie Dispersive X-Ray (EDX) Messungen wurden an einem Hitachi SU9000 Ultra-high resolution REM Messgerät mit einem X-Ray-Detektor Oxford Inca durchgeführt. Zur Detektion wurde ein gekühlter Si(Li)-Detektor eingesetzt. Die maximale Beschleunigungsspannung des Gerätes lag bei 20 kV. Die festen Proben wurden ungelöst auf einem Lacey-Kohlenstoff-Film mit Kupfer-Netz vorgelegt

Die Messungen wurden im Zentrum für CPT (Chemical Polymer Technology) durchgeführt, welches durch die Europäische Union und das Bundesland Nordrheinwestfalen unterstützt wird. (Förderungsnummer: EFRE 30 00 883 02)

5.1.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen der in dieser Arbeit gefertigten Proben wurden mit Hitachi H-7100 und HF-2000 Messgeräten erstellt. Das H-7100-Mikroskop wird bei einer maximalen Beschleunigungsspannung von 100 kV betrieben. Das HF-2000-Mikroskop ist mit einem Cold-Field-Emitter (CFE) ausgerüstet und kann bis zu einer maximalen Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben werden. Mit dem HF-2000-Mikroskop können durch High-Resolution-TEM-Messungen (HR-TEM) Gitterstrukturen des zu untersuchenden Materials mit einer Vergrößerung mit dem Faktor $7 \cdot 10^5$ erhalten werden. Die festen Proben wurden ungelöst auf einem Lacey-Kohlenstoff-Film mit Kupfer-Netz vorgelegt.

5.1.2.8 Röntgendiffraktion (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) Messungen wurden mit einem Siemens D5000 Diffraktometer (Bragg-Brentano Geometrie) mit Cu $k\alpha_1$ Strahlungs-Target (40 kV, 40 mA) und drehbarem Probenhalter durchgeführt.

5.1.2.9 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

X-Ray Photoelektronen Spektroskopie (XPS) Messungen wurden mit einem Kratos HIS Spektrometer mit einem 165 mm Radius HSA durchgeführt. Die monochromatisierte Al $K\alpha$ Strahlungsquelle ($E = 1486,6$ eV) wurde bei 15 kV und 15 mA betrieben. Die Durchgangsenergie der Analyseeinheit betrug 40 eV und die Linsen wurden im Hybrid-Modus verwendet. Der Basisdruck während der Experimente betrug $4 \cdot 10^{-7}$ Pa.

5.1.2.10 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)

Die EXAFS-Messungen erfolgten am Diamond Light Source Synchrotron des „Harwell Science and Innovation Campus“ in Oxfordshire, Großbritannien, unter Anleitung von Dr. Andrew Beale. Gemessen wurde an Beamline B18 (Core EXAFS), mit einer Ringenergie von 3.0 GeV, Pt OH Mirror Coating und einem White Beam Filter auf Basis von 200 μm Al. Der Transmissionsdetektionsmodus wurde für die K-Kante von Ruthenium verwendet. Die Untersuchungen des 4d-Elements wurden an einem Si(311)-Monochromator durchgeführt.

5.1.2.11 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

HPLC-Messungen wurden an einem Shimadzu 2020 Gerät mit einer „Organic Acid Resin“-Säule (300 x 8,0 mm; 100 x 0,8 mm + Vorsäule) durchgeführt. Die Temperatur während der Messungen betrug 40 °C. Ein UV-Detektor dient der Detektion von HMF, DFF, Furfural und Furan-2-Carbonsäure, ein RID-10A-Detektor der Messung von HMFCA, FFCA und FDCA. Als Eluent wurden 154 μL Trifluoressigsäure in 1 L Wasser verwendet. Die Flussrate betrug 1 mL/min bei einer Messzeit von 25 min.

5.2 Material- und Katalysatorsynthese

5.2.1 CTF-Synthese

In einer Glovebox wurden 1,3-Dicyanobenzol (1,3-DCB), 2,6-Dicyanopyridin (2,6-DCP), 1,4-Dicyanobenzol (1,4-DCB) oder 4,4`-Dicyanobiphenyl (4,4`DCBP) und wasserfreies ZnCl₂ gemeinsam gemörsert und in eine Quarzglasampulle überführt. Die Ampulle wurde evakuiert, versiegelt und, wenn nicht anders erwähnt, für 40 h auf 400 °C und weitere 40 h auf 600 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Ampulle geöffnet und das Produkt intensiv mit dest. H₂O sowie wässriger HCl gewaschen, um Rückstände von ZnCl₂ zu entfernen. Das Produkt wurde über Nacht getrocknet und darauf folgend in einer Kugelmühle des Typs PULVERISETTE 23 der Firma FRITSCH für fünf Minuten bei 30 Hz zerkleinert. Das schwarze Pulver wurde über Nacht in verd. HCl gerührt um weitere Rückstände des Zinksalzes zu entfernen. Zuletzt wurde das Material ein weiteres Mal filtriert, aufeinanderfolgend mit wässriger HCl, wässriger NaOH, dest. H₂O und THF gewaschen, um ZnCl₂- und Monomerrückstände auszuwaschen. Das Material wurde zuletzt für mindestens 15 h bei 60 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der mittels Elementaranalyse ermittelte Zinkanteil innerhalb des Produktes lag bei dieser Methode unter 1,0 Gew.%. Die für die Synthese verschiedener Materialien verwendeten Parameter sind Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15: Parameter zur Synthese unterschiedlicher CTF Materialien.

Material	Monomer	Monomer (m, n, eq)	ZnCl ₂ (m, n, eq)	400 °C t/h	600 °C t/h
CTF-a (40/40)	1,3-DCB	0,621 g, 4,84 mmol, 1 eq	3,300 g, 24,21 mmol, 5 eq	40	40
CTF-a (30/30)	1,3-DCB	0,621 g, 4,84 mmol, 1 eq	3,300 g, 24,21 mmol, 5 eq	30	30
CTF-a (20/20)	1,3-DCB	0,621 g, 4,84 mmol, 1 eq	3,300 g, 24,21 mmol, 5 eq	20	20
CTF-a (10/10)	1,3-DCB	0,621 g, 4,84 mmol, 1 eq	3,300 g, 24,21 mmol, 5 eq	10	10
CTF-b (10/10)	2,6-DCP	0,636 g, 4,93 mmol, 1 eq	3,362 g, 24,67 mmol, 5 eq	10	10
CTF-c (10/10)	1,4-DCB	0,621 g, 4,84 mmol, 1 eq	3,300 g, 24,21 mmol, 5 eq	10	10
CTF-d (10/10)	4,4`-DCBP	1,008 g, 4,93 mmol, 1 eq	3,362 g, 24,67 mmol, 5 eq	10	10

5.2.2 Katalysatorsynthese

5.2.2.1 Immobilisierung molekularer Spezies (Ru@CTF)

Zu einer refluxierenden Lösung von $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (79,0 mg, 38-42 % Ruthenium) in EtOH (400 mL) wurde das jeweilige CTF Material (600 mg) gegeben. Nach 6 h Rühren bei 500 rpm unter Rückfluss wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und intensiv mit EtOH gewaschen, um unkoordinierten Vorläufer zu entfernen. Das weiterhin als Ru@CTF bezeichnete Produkt wurde über Nacht bei 60 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und daraufhin unter Argon gelagert, um eine Oxidation der koordinierten Spezies zu verhindern.

5.2.2.2 Reduktion zu stabilisierten Nanopartikeln (Ru/CTF)

Je 150 mg der verschiedenen Ru@CTF Katalysatoren wurden in einem Klapprohrföfen mit Regler des Typs CWF 11/5 der Firma Carbolite bei unterschiedlichen Temperaturen für 3 h im Wasserstoffstrom (100 mL/min) in einem Porzellanschiffchen reduziert. Die Aufheizrate betrug dabei 10 K/min, wobei bis zu einer Temperatur von 100 °C im Argonstrom aufgeheizt wurde. Erst dann wurde der Wasserstoffstrom eingestellt. Ebenfalls wurden die Proben nach abgeschlossener Reduktion im Argonstrom bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so hergestellten Ru/CTF Katalysatoren wurden daraufhin unter Argon gelagert, um eine Oxidation der metallischen Spezies zu vermeiden.

5.3 Katalyse

5.3.1 Selektive Oxidation von HMF zu DFF

Eine Substratlösung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF, 126.1 mg; 1.0 mmol in 15 mL Lösungsmittel) wurde in einem mit Glaseinsatz bestückten 75 mL Autoklaven aus rostfreiem Edelstahl vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden jeweils die verschiedenen festen Katalysatoren (molares 5-HMF/Ruthenium-Verhältnis: 40:1) gegeben, der Autoklav mit einem magnetischen Rührstäbchen, Thermoelement sowie einem Manometer versehen und mit einem Drehmomentschlüssel (30 Nm) dicht verschlossen. Der Autoklav wurde daraufhin mit synthetischer Luft beaufschlagt und unter Rühren mittels einer Heizmanschette (Aufheizrate: 10 K/min) auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Mit Zeitpunkt „Null“ wird der Zeitpunkt bezeichnet, zu dem die Versuchstemperatur erreicht wird. Nach Ablauf einer gewünschten Zeitspanne wurde der Autoklav mit Hilfe eines Eisbades auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und der feste Katalysator mittels Spritzenfilter (CHROMAFIL® Xtra, PA-20/25, 0.20 µm) von der Reaktionslösung getrennt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin mittels HPLC untersucht.

Umsatz (X) und Ausbeute (Y) wurden dabei wie folgt bestimmt:

$$X(\text{HMF}) = \frac{n_0(\text{HMF}) - n_1(\text{HMF})}{n_0(\text{HMF})} \cdot 100 \%$$

wobei $n_0(\text{HMF})$ der Ausgangsstoffmenge und $n_1(\text{HMF})$ der unreaktierten Stoffmenge an HMF nach Abschluss der Reaktion entspricht;

$$Y(\text{Produkt}) = \frac{n_1(\text{Produkt})}{n_0(\text{HMF})} \cdot 100 \%$$

wobei $n_1(\text{Produkt})$ der Stoffmenge an gebildetem Produkt nach Abschluss der Reaktion entspricht.

Zur Rezyklierung wurden die Katalysatoren mittels eines mit „Anodisc 25“-Filter (0.2 μm ; 25 mm Durchmesser) ausgestatteten Filtersystems der Firma „Whatman“ von dem Reaktionsgemisch getrennt und intensiv mit dem jeweiligen Lösungsmittel gewaschen, um Substrat- und Produktrückstände zu entfernen. Die Katalysatoren wurden vor ihrer Wiederverwendung über Nacht bei 60 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und wie in Kapitel 5.2.2.2 beschrieben erneut reduziert.

5.3.2 Selektive Oxidation von HMF zu FDCA

Die selektive Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) erfolgt analog zu der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Oxidation zu 2,5-Diformylfuran (DFF) in 75 mL Autoklaven aus rostfreiem Edelstahl mit derselben Ausstattung. Als Lösungsmittel wird destilliertes Wasser (15 mL) verwendet.

Nach Ablauf einer gewünschten Zeitspanne wurde der Autoklav mittels Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und die Lösung mittels Messkolben auf ein Gesamtvolumen von 150 mL mit destilliertem Wasser verdünnt, um möglicherweise ausgefällte FDCA erneut zu lösen. Der feste Katalysator wurde mittels Spritzenfilter (CHROMAFIL® Xtra, PA-20/25, 0.20 μm) von der Reaktionslösung getrennt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin mittels HPLC untersucht.

Bestimmung des Umsatzes (X) und der Produktausbeute (Y) erfolgte analog zu der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Methode.

Die Rezyklierung erfolgt analog zu der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Vorgehensweise. Die Katalysatoren wurden vor der erneuten Verwendung über Nacht bei 60 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und wie in Kapitel 5.2.2.2 beschrieben erneut reduziert.

5.3.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Anhand der ermittelten Ausbeuten in Abhängigkeit der Temperatur nach 1 h Reaktionszeit konnte wie folgt die Aktivierungsenergie (E_A) ermittelt werden. Bei der Reaktion von HMF zu seinen Folgeprodukten handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung. Somit kann aus der logarithmierten Auftragung der Konzentration des Eduktes gegen die Zeit

$$\lg\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -\frac{k}{2,303} \cdot t$$

eine Gerade mit der Steigung

$$m = -\frac{k}{2,303}$$

erhalten werden, wobei k die Geschwindigkeitskonstante darstellt. Die Dimension der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung stellt eine reziproke Zeit [s^{-1}] dar.

Über den Zusammenhang

$$c_t = c_0 \cdot (1 - Y(\text{Produkt})_t)$$

und

$$\lg\left(\frac{c_0 \cdot (1 - Y(\text{Produkt})_t)}{c_0}\right) = -\frac{k}{2,303} \cdot t$$

wobei c_t die Konzentration des Eduktes zum Zeitpunkt t , c_0 die Ausgangskonzentration des Eduktes und $Y(\text{Produkt})_t$ die Ausbeute an Produkt zum Zeitpunkt t darstellt, kann nun die Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit des Umsatzes bestimmt werden, da Zeitpunkt $t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ bekannt ist.

Somit lässt sich aus

$$\lg(1 - Y(\text{Produkt})_t) = -\frac{k}{2,303} \cdot 3600 \text{ s}$$

und somit

$$k = -\left(\frac{\lg(1 - Y(\text{Produkt})_t) \cdot 2,303}{3600}\right) s^{-1}$$

die Geschwindigkeitskonstante k über die Ausbeute an Produkt bestimmen. Durch Auftragung der logarithmierten Form der Geschwindigkeitskonstante gegen $\frac{1}{T}$ lässt sich über die Arrheniusgleichung

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)}$$

mit A als Frequenzfaktor (s^{-1}), E_A als Aktivierungsenergie ($J \cdot mol^{-1}$), R als universelle Gaskonstante ($8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$) und T als Temperatur (K) die Aktivierungsenergie aus folgendem Zusammenhang bestimmen:

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A)$$

Somit lässt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie in Form von

$$E_A = m \cdot (-R)$$

ermitteln. Hierbei ist zu beachten, dass für die Bestimmung der Aktivierungsenergie eine Steigung mit der Dimension *Kelvin* Voraussetzung ist, welche erhalten wird, wenn die Geschwindigkeitskonstante k durch die eigene Einheit geteilt wird. Dementsprechend ist k mit der Einheit s^{-1} durch s^{-1} zu teilen, um mittels der logarithmierten Form ein Arrhenius-Diagramm erstellen zu können.

Für die Aktivierungsenergie der Oxidation von HMF zu DFF an Ru/C in Abhängigkeit von der Temperatur (Intervall von 26 bis 105 °C) ergibt sich somit folgender Wert:

$$E_A = -6554,4 \text{ K} \cdot (-8,314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \mathbf{54,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Tabelle 16: Daten zur Auftragung des Arrhenius-Diagramms.

T [°C]	T [K]	Y / 100	1-(Y/100)	k [s ⁻¹] / s ⁻¹	ln(k)	1/T / K ⁻¹
26	299.15	0.0207	0.9793	5.809E-06	-12.05608	0.0033428
40	313.15	0.0624	0.9376	1.789E-05	-10.93139	0.0031934
50	323.15	0.1265	0.8735	3.757E-05	-10.18923	0.0030945
60	333.15	0.1836	0.8164	5.637E-05	-9.783526	0.0030017
70	343.15	0.3215	0.6785	0.0001078	-9.13546	0.0029142
80	353.15	0.4367	0.5633	0.0001594	-8.743808	0.0028317
90	363.15	0.6366	0.3634	0.0002812	-8.176331	0.0027537
100	373.15	0.8445	0.1555	0.0005171	-7.567281	0.0026799
105	378.15	0.9000	0.1000	0.0006398	-7.354336	0.0026445

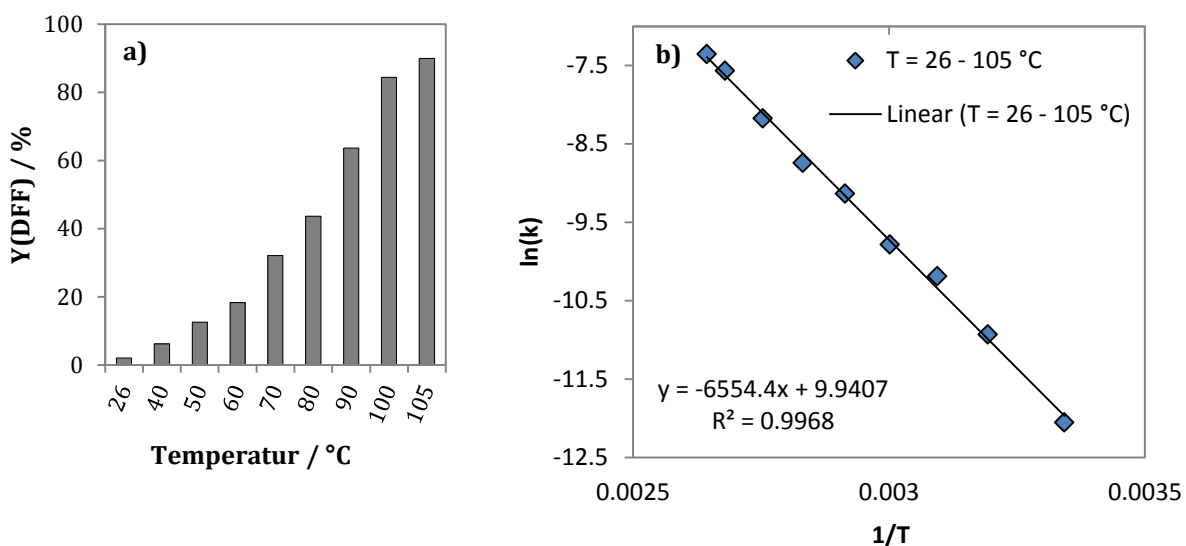


Abbildung 32: (a) DFF-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und (b) Arrhenius-Diagramm auf Basis der in Tabelle 16 ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstante k .

Analog ergibt sich für die Oxidation von HMF zu FDCA im Temperaturbereich von 100 bis 140 °C eine Aktivierungsenergie von

$$E_A = -15177 \text{ K} \cdot (-8,314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 126,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabelle 17: Daten zur Auftragung des Arrhenius-Diagramms.

T [°C]	T [K]	Y / 100	1-(Y/100)	k [s ⁻¹] / s ⁻¹	ln(k)	1/T / K ⁻¹
100	373.15	0.0077	0.9923	2.13481E-06	-13.05713369	0.002679887
110	383.15	0.0091	0.9909	2.54838E-06	-12.88005185	0.002609944
120	393.15	0.0678	0.9322	1.94966E-05	-10.84526912	0.002543558
130	403.15	0.1303	0.8697	3.87917E-05	-10.15730331	0.002480466
140	413.15	0.2366	0.7634	7.50194E-05	-9.497764126	0.002420428

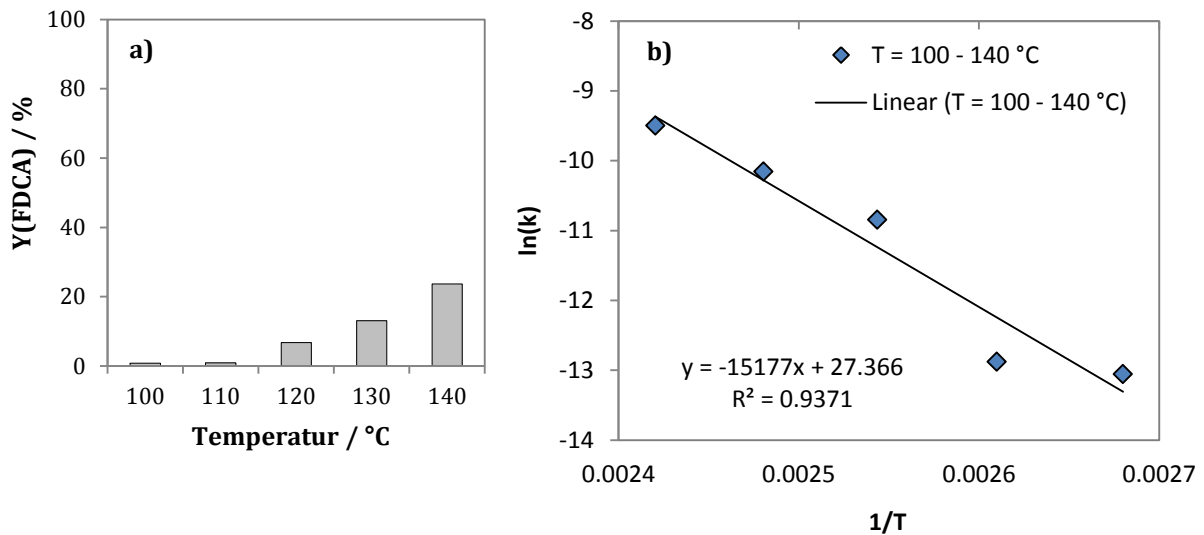


Abbildung 33: (a) FDCA-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und (b) Arrhenius-Diagramm auf Basis der in Tabelle 17 ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstante k .

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. A. Mirkin, *Small* **2005**, *1*, 14–16.
- [2] D. Cai, J. M. Mataraza, Z.-H. Qin, Z. Huang, J. Huang, T. C. Chiles, D. Carnahan, K. Kempa, Z. Ren, *Nat. Methods* **2005**, *2*, 449–454.
- [3] W. E. Doering, M. E. Piotti, M. J. Natan, R. G. Freeman, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3100–3108.
- [4] X. Pan, X. Bao, *Chem. Commun.* **2008**, 6271–6281.
- [5] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2008**.
- [6] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589–595.
- [7] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240–5243.
- [8] J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, Y. Shiraishi, N. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11034–11040.
- [9] Y. Shiraishi, D. Ikenaga, N. Toshima, *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 1025–1029.
- [10] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872.
- [11] J. A. Dahl, Maddux, Bettye L. S., J. E. Hutchison, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228–2269.
- [12] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18–45.
- [13] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [14] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164–7183.
- [15] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2011**, *13*, 520–540.
- [16] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [17] N. Perkas, D. P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Appl. Catal., B* **2005**, *59*, 121–130.
- [18] H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Kolytynin, J. Calderon-Moreno, A. Gedanken, *Langmuir* **2004**, *20*, 8352–8356.
- [19] D. Nagao, Y. Shimazaki, S. Saeki, Y. Kobayashi, M. Konno, *Colloids Surf., A* **2007**, *302*, 623–627.
- [20] I. Haas, A. Gedanken, *Chem. Commun.* **2008**, 1795–1797.
- [21] J. Zhu, O. Palchik, S. Chen, A. Gedanken, *J. Phys. Chem., B* **2000**, *104*, 7344–7347.
- [22] J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green Chem.* **2008**, *10*, 853–858.
- [23] S. Senkan, M. Kahn, S. Duan, A. Ly, C. Leidholm, *Catal. Today* **2006**, *117*, 291–296.
- [24] Y. Zhang, C. Erkey, *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 252–267.
- [25] J.-C. Legrand, A.-M. Diemy, G. Riahi, Z. Randriamanantenaso, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *Catal. Today* **2004**, *89*, 177–182.
- [26] L. Mädler, H. K. Kammler, R. Mueller, S. E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.* **2002**, *33*, 369–389.
- [27] M. Yashima, L. K. Falk, A. E. Palmqvist, K. Holmberg, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 348–356.
- [28] P. He, M. Zhang, D. Yang, and J. Yang, *Surf. Rev. Lett.* **2006**, *13*, 51–55.
- [29] S. Domínguez-Domínguez, J. Arias-Pardilla, Á. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 259–268.
- [30] P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3085–3128.
- [31] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175–192.
- [32] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2129–2132.
- [33] M. Á. Centeno, C. Portales, I. Carrizosa, J. A. Odriozola, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 289–297.
- [34] H. Liu, D. Ma, R. A. Blackley, W. Zhou, X. Bao, *Chem. Commun.* **2008**, *23*, 2677–2679.
- [35] A. Barau, V. Budarin, A. Caragheorghopol, R. Luque, D. J. Macquarrie, A. Prella, V. S. Teodorescu, M. Zaharescu, *Catal Lett* **2008**, *124*, 204–214.

- [36] J. M. Campelo, A. F. Lee, R. Luque, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5988–5995.
- [37] X. Chen, H. Zhu, J. Zhao, Z. Zheng, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5353–5356.
- [38] Y. Liu, C. Khemtong, J. Hu, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 398–399.
- [39] K. Rajender Reddy, N. S. Kumar, P. Surendra Reddy, B. Sreedhar, M. Lakshmi Kantam, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *252*, 12–16.
- [40] A. Corma, P. Concepción, I. Domínguez, V. Fornés, M. J. Sabater, *J. Catal.* **2007**, *251*, 39–47.
- [41] B. Karimi, S. Abedi, J. H. Clark, V. Budarin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4776–4779.
- [42] A. Caporusso, P. Innocenti, L. Aronica, G. Vitulli, R. Gallina, A. Biffis, M. Zecca, B. Corain, *J. Catal.* **2005**, *234*, 1–13.
- [43] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, R. J. White, *Green Chem.* **2008**, *10*, 382–387.
- [44] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J. M. Saniger, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 200–208.
- [45] L. M. Rossi, F. P. Silva, Vono, Lucas L. R., P. K. Kiyohara, E. L. Duarte, R. Itri, R. Landers, G. Machado, *Green Chem.* **2007**, *9*, 379–385.
- [46] W. Huang, J. N. Kuhn, C.-K. Tsung, Y. Zhang, S. E. Habas, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2027–2034.
- [47] M. Nath, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, C. P. Vinod, C. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 333–340.
- [48] K. Jiang, A. Eitan, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 275–277.
- [49] H. Yoon, S. Ko, J. Jang, *Chem. Commun.* **2007**, *14*, 1468–1470.
- [50] X. Lepró, E. Terrés, Y. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayahsi, M. Endo, M. Torres R., M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 124–129.
- [51] C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas, L. Prati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 537–541.
- [52] Y. Xia, R. Mokaya, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1553–1560.
- [53] S.-H. Liu, M.-T. Wu, Y.-H. Lai, C.-C. Chiang, N. Yu, S.-B. Liu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12489–12496.
- [54] Z. Li, J. Liu, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2440–2448.
- [55] Z. Li, J. Liu, Z. Huang, Y. Yang, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 839–845.
- [56] A.-C. Johansson, R. B. Yang, K. B. Haugshøj, J. V. Larsen, L. H. Christensen, E. V. Thomsen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11406–11414.
- [57] S. Zhao, H. Yin, L. Du, G. Yin, Z. Tang, S. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3719–3724.
- [58] W. G. Toland, *U.S. Patent 3,060,179* **1962**.
- [59] G. H. Miller, *U.S. Patent 3,775,380* **1973**.
- [60] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [61] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016.
- [62] I. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1962**, *1*, 277–281.
- [63] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337.
- [64] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.
- [65] W. Zhang, C. Li, Y.-P. Yuan, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, J.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6413–6415.
- [66] W. Zhang, F. Liang, C. Li, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, F.-M. Peng, X. Jiang, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, J.-F. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 984–990.
- [67] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimiyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357–2361.
- [68] X. Zhu, C. Tian, S. M. Mahurin, S.-H. Chai, C. Wang, S. Brown, G. M. Veith, H. Luo, H. Liu, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10478–10484.
- [69] S. Xiong, X. Fu, L. Xiang, G. Yu, J. Guan, Z. Wang, Y. Du, X. Xiong, C. Pan, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3424–3431.

- [70] A. Bhunia, V. Vasylyeva, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3961–3963.
- [71] S. Wu, Y. Liu, G. Yu, J. Guan, C. Pan, Y. Du, X. Xiong, Z. Wang, *Macromolecules* **2014**, 47, 2875–2882.
- [72] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2643–2653.
- [73] S. Hug, M. B. Mesch, H. Oh, N. Popp, M. Hirscher, J. Senker, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5928–5936.
- [74] P. Katekomol, J. Roeser, M. Bojdys, J. Weber, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1542–1548.
- [75] A. Bhunia, I. Boldog, A. Möller, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 14990–14999.
- [76] X. Liu, H. Li, Y. Zhang, B. Xu, S. A. H. Xia, Y. Mu, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 2445–2448.
- [77] Y. Zhao, K. X. Yao, B. Teng, T. Zhang, Y. Han, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3684–3692.
- [78] X. Chen, F. Yuan, Q. Gu, X. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11705–11710.
- [79] J. Liu, E. Zong, H. Fu, S. Zheng, Z. Xu, D. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 372, 99–107.
- [80] J. Liu, H. Chen, S. Zheng, Z. Xu, *J. Chem. Eng.* **2013**, 58, 3557–3562.
- [81] K. Sakaushi, G. Nickerl, F. M. Wisser, D. Nishio-Hamane, E. Hosono, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7850–7854.
- [82] K. Sakaushi, E. Hosono, G. Nickerl, T. Gemming, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1–7.
- [83] K. Sakaushi, E. Hosono, G. Nickerl, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *J. Power Sources* **2014**, 245, 553–556.
- [84] L.-M. Tao, F. Niu, D. Zhang, T.-M. Wang, Q.-H. Wang, *New J. Chem.* **2014**, 38, 2774–2777.
- [85] J. Roeser, K. Kailasam, A. Thomas, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1793–1799.
- [86] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6909–6912.
- [87] M. Soorholtz, R. J. White, T. Zimmermann, M.-M. Titirici, M. Antonietti, R. Palkovits, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 240–242.
- [88] C. E. Chan-Thaw, A. Villa, L. Prati, A. Thomas, *Chemistry* **2011**, 17, 1052–1057.
- [89] S. Hug, M. E. Tauchert, S. Li, U. E. Pachmayr, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 13956–13964.
- [90] G. W. Huber, *Science* **2005**, 308, 1446–1450.
- [91] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044–4098.
- [92] L. Petrus, M. A. Noordermeer, *Green Chem.* **2006**, 8, 861–867.
- [93] A. J. Ragauskas, *Science* **2006**, 311, 484–489.
- [94] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2564–2601.
- [95] J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2007**, 123, 59–70.
- [96] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2011**, 13, 520–540.
- [97] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2014**, 16, 950–963.
- [98] H. Röper, *Starch/Stärke* **2002**, 54, 89–99.
- [99] F. W. Lichtenthaler, *Carbohydr. Res.* **1998**, 313, 69–89.
- [100] F. W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 728–737.
- [101] F. W. Lichtenthaler, S. Peters, *C.R. Chim.* **2004**, 7, 65–90.
- [102] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2007**, 9, 342–350.
- [103] H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science* **2007**, 316, 1597–1600.
- [104] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2011**, 13, 754–793.
- [105] I. Delidovich, K. Leonhard, R. Palkovits, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2803–2830.
- [106] B. Kim, C. A. Antonyraj, Y. J. Kim, B. Kim, S. Shin, S. Kim, K.-Y. Lee, J. K. Cho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 4633–4641.
- [107] R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1499–1597.
- [108] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass 2004, Vol. 1*, US Department of Energy.
- [109] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, 12, 539–554.
- [110] R. Rinaldi, F. Schüth, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 610–626.
- [111] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3358–3393.

- [112] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2883–2890.
- [113] Y.-H. P. Zhang, L. R. Lynd, *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, *88*, 797–824.
- [114] R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8047–8050.
- [115] R. Rinaldi, N. Meine, J. vom Stein, R. Palkovits, F. Schüth, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 266–276.
- [116] A. I. Torres, P. Daoutidis, M. Tsapatsis, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1560–1572.
- [117] B. F. M. Kuster, *Starch/Stärke* **1990**, *42*, 314–321.
- [118] H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Starch/Stärke* **1986**, *38*, 95–101.
- [119] B. F. M. Kuster, H. S. van der Baan, *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 165–176.
- [120] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal., A* **1996**, *145*, 211–224.
- [121] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1552–1558.
- [122] T. J. Christian, M. Manley-Harris, R. J. Field, B. A. Parker, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 1823–1837.
- [123] Y. Roman-Leshkov, *Science* **2006**, *312*, 1933–1937.
- [124] B. Girisuta, Janssen, L. P. B. M., H. J. Heeres, *Green Chem.* **2006**, *8*, 701–709.
- [125] K. Abraham, R. Gürtler, K. Berg, G. Heinemeyer, A. Lampen, K. E. Appel, *Mol. Nutr. Food Res.* **2011**, *55*, 667–678.
- [126] S. Florian, M. Bauer-Marinovic, F. Taugner, G. Dobbernack, B. H. Monien, W. Meinel, H. Glatt, *Mol. Nutr. Food Res.* **2012**, *56*, 593–600.
- [127] A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8656–8664.
- [128] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *385*, 1–13.
- [129] T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melián-Cabrera, J. G. de Vries, H. J. Heeres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7083–7087.
- [130] W. J. Pentz, *U.S. Patent 4,426,460* **1984**.
- [131] T. J. Connolly, J. L. Considine, Z. Ding, B. Forsatz, M. N. Jennings, M. F. MacEwan, K. M. McCoy, D. W. Place, A. Sharma, K. Sutherland, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 459–465.
- [132] R. Alamillo, M. Tucker, M. Chia, Y. Pagán-Torres, J. Dumesic, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1413–1419.
- [133] C. Moreau, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.* **2004**, *27*, 11–30.
- [134] J. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, W. C. Moran (Ed.) *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [135] H.-J. Arpe, K. Weissermel (Eds.) *Industrielle organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [136] T. Elhajj, A. Masroua, J. C. Martin, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 855–860.
- [137] S. Nielek, T. Lesiak, *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 825–829.
- [138] H. P. Bennecke, A. W. Kawczak, D. B. Garbark, *U.S. Patent 20080207847* **2008**.
- [139] T. R. Boussie, E. L. Dias, Z. M. Fresco, V. J. Murphy, *Int. Patent WO 2010144873* **2010**.
- [140] B. W. Lew, *U.S. Patent 3326944* **1967**.
- [141] M. P. J. van Deurzen, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13183–13220.
- [142] Y. Y. Gorbaney, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, A. Riisager, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 672–675.
- [143] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1138–1144.
- [144] S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, R. J. Davis, *Catal. Today* **2011**, *160*, 55–60.
- [145] K. T. Hopkins, W. D. Wilson, B. C. Bender, D. R. McCurdy, J. E. Hall, R. R. Tidwell, A. Kumar, M. Bajic, D. W. Boykin, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 3872–3878.
- [146] M. del Poeta, W. A. Schell, C. C. Dykstra, S. K. Jones, R. R. Tidwell, A. Kumar, D. W. Boykin, J. R. Perfect, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1998**, *42*, 2503–2510.
- [147] A. Gandini, N. M. Belgacem, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 267–276.
- [148] A. S. Amarasekara, D. Green, L. D. Williams, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 595–598.
- [149] J. W. van Reijendam, G. J. Heeres, M. J. Janssen, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1291–1301.

- [150] E. L. Clennan, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7112–7118.
- [151] H. Mehdi, A. Bodor, D. Lantos, I. T. Horváth, D. E. de Vos, K. Binnemans, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 517–524.
- [152] L. Cottier, G. Descotes, J. Lewkowsky, R. Skowronski, E. Viollet, *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *32*, 927–930.
- [153] A. S. Amarasekara, D. Green, E. McMillan, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 286–288.
- [154] W. Partenheimer, V. V. Grushin, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 102–111.
- [155] C. Carlini, P. Patrono, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, V. Zima, *Appl. Catal., A* **2005**, *289*, 197–204.
- [156] O. C. Navarro, A. C. Canós, S. I. Chornet, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 304–314.
- [157] G. A. Halliday, R. J. Young, V. V. Grushin, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2003–2005.
- [158] J. Nie, H. Liu, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *84*, 765–777.
- [159] F. L. Grasset, B. Katryniok, S. Paul, V. Nardello-Rataj, M. Pera-Titus, J.-M. Clacens, F. de Campo, F. Dumeignil, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9942–9948.
- [160] I. Sádaba, Y. Y. Gorbanev, S. Kegnaes, S. S. R. Putluru, R. W. Berg, A. Riisager, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 284–293.
- [161] M. A. Lilga, R. T. Hallen, M. Gray, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1264–1269.
- [162] Z.-Z. Yang, J. Deng, T. Pan, Q.-X. Guo, Y. Fu, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2986–2989.
- [163] B. Liu, Z. Zhang, K. Lv, K. Deng, H. Duan, *Appl. Catal., A* **2014**, *472*, 64–71.
- [164] J. Nie, H. Liu, *J. Catal.* **2014**, *316*, 57–66.
- [165] G. D. Yadav, R. V. Sharma, *Appl. Catal., B* **2014**, *147*, 293–301.
- [166] B. Karimi, H. M. Mirzaei, E. Farhangi, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 758–762.
- [167] J. Chen, Y. Guo, J. Chen, L. Song, L. Chen, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3174–3181.
- [168] A. Gandini, S. J. D. Armando, C. P. Neto, A. F. Sousa, M. Gomes, *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.* **2009**, *47*, 295–298.
- [169] A. Gandini, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1061–1083.
- [170] E. de Jong, M. A. Dam, L. Sipos, G.-J. M. Gruter in *ACS Symposium Series* (Eds.: P. B. Smith, R. A. Gross), American Chemical Society, Washington, DC, **2012**.
- [171] S. Thiyagarajan, W. Vogelzang, R. J. I. Knoop, A. E. Frissen, J. van Haveren, D. S. van Es, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1957–1966.
- [172] A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, M. K. Patel, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6407–6422.
- [173] Avantium, <http://avantium.com/yxy/products-applications/PEF-bottles.html>. (04.02.2014)
- [174] A. Gandini, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491–9504.
- [175] M. Grass, H. G. Becker, *Int. Patent WO 2011023491* **2011**.
- [176] S. Morikawa, *Chem. Abstr.* **1980**, *90*, 198181a.
- [177] T. Elhajj, A. Masroua, J. C. Martin, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, *5*, 855–860.
- [178] L. Cottier, G. Descotes, J. Lewkowsky, R. Skowronski, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 693–698.
- [179] T. Miura, H. Kakinuma, T. Kawano, H. Matsuhisa, *U.S. Patent 7411078* **2008**.
- [180] M. L. Ribeiro, U. Schuchardt, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 83–86.
- [181] N. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.* **2011**, *13*, 824–827.
- [182] P. Vinke, W. van der Poel, H. van Bekkum in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds.: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, R. Maurel, C. Montassier), Elsevier Science Publisher BV, Amsterdam, **1991**.
- [183] E. I. Leupold, M. Wiesner, M. Schlingmann, K. Rapp, *Eur. Patent EP 0356703* **1993**.
- [184] M. Lilga, R. Hallen, J. Hu, J. White, M. Gray, *U.S. Patent 20080103318* **2008**.
- [185] H. A. Rass, N. Essayem, M. Besson, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2240–2251.
- [186] T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, F. Cavani, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2091–2099.
- [187] A. Villa, M. Schiavoni, S. Campisi, G. M. Veith, L. Prati, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 609–612.
- [188] X. Wan, C. Zhou, J. Chen, W. Deng, Q. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2175–2185.

- [189] B. Saha, D. Gupta, M. M. Abu-Omar, A. Modak, A. Bhaumik, *J. Catal.* **2013**, *299*, 316–320.
- [190] W. P. Dijkman, D. E. Groothuis, M. W. Fraaije, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6515–6518.
- [191] Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG (AGOSI),
http://www.agosi.de/ek/ek.php/frontend/show_detail/de. (29.01.2015)
- [192] K. B. Sharpless, K. Akashi, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 2503–2506.
- [193] M. Matsumoto, S. Ito, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 679, 907–908.
- [194] I. E. Markó, P. R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chellé-Regnaut, J. C. Urch, S. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12661–12662.
- [195] A. Dijkman, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **1999**, *16*, 1591–1592.
- [196] A. Dijkman, A. Marino-González, A. M. Payeras, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6826–6833.
- [197] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G.-J. ten Brink, A. Dijkman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 774–781.
- [198] K. Masutani, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5119–5123.
- [199] G. Csajernyik, A. H. Éll, L. Fadini, B. Pugin, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1657–1662.
- [200] G. Wang, U. Andreasson, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **1994**, *9*, 1037–1038.
- [201] H. Guo, W.-D. Liu, G. Yin, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, *25*, 836–842.
- [202] M. Muthu Tamizh, K. Mereiter, K. Kirchner, R. Karvembu, *J. Organometal. Chem.* **2012**, *700*, 194–201.
- [203] M. U. Raja, R. Ramesh, *J. Organometal. Chem.* **2012**, 699, 5–11.
- [204] F. Carson, S. Agrawal, M. Gustafsson, A. Bartoszewicz, F. Moraga, X. Zou, B. Martín-Matute, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15337–15344.
- [205] T. Matsushita, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **1999**, *3*, 265–266.
- [206] M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, I. V. Kozhevnikov, *Chem. Commun.* **2003**, *12*, 1414–1415.
- [207] M. P. Chęciński, A. Brückner, J. Radnik, A. Köckritz, *Appl. Catal., A* **2009**, *366*, 212–219.
- [208] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 972–974.
- [209] M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Green Chem.* **2006**, *8*, 735–741.
- [210] K. Yamaguchi, J. W. Kim, J. He, N. Mizuno, *J. Catal.* **2009**, *268*, 343–349.
- [211] Z. Opre, D. Ferri, F. Krumeich, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2006**, *241*, 287–295.
- [212] K. Mori, S. Kanai, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1249–1256.
- [213] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4538–4542.
- [214] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4353–4361.
- [215] T. Tang, C. Yin, N. Xiao, M. Guo, F.-S. Xiao, *Catal. Lett.* **2008**, *127*, 400–405.
- [216] S. Mori, M. Takubo, K. Makida, T. Yanase, S. Aoyagi, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Chem. Commun.* **2009**, *34*, 5159–5161.
- [217] X. Yang, X. Wang, J. Qiu, *Appl. Catal., A* **2010**, *382*, 131–137.
- [218] K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *Catal. Surv. Asia* **2011**, *15*, 1–11.
- [219] J.-X. Mao, J. Jiang, H.-K. Wang, L.-J. Yang, Y.-N. Wang, J. Geng, X.-Z. Wang, Z. Hu, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, *28*, 2508–2512.
- [220] A. Takagaki, M. Takahashi, S. Nishimura, K. Ebitani, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1562–1565.
- [221] S. Dabral, S. Nishimura, K. Ebitani, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 260–267.
- [222] C. A. Antonyraj, J. Jeong, B. Kim, S. Shin, S. Kim, K.-Y. Lee, J. K. Cho, *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 1056–1059.
- [223] J. Nie, J. Xie, H. Liu, *J. Catal.* **2013**, *301*, 83–91.
- [224] J. Nie, J. Xie, H. Liu, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 871–875.
- [225] Y. Wang, B. Liu, K. Huang, Z. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 1313–1319.
- [226] S. Wang, Z. Zhang, B. Liu, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 5820–5827.
- [227] Y. Y. Gorbanev, S. Kegnaes, A. Riisager, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 1318–1324.
- [228] Y. Y. Gorbanev, S. Kegnaes, A. Riisager, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1752–1760.

- [229] T. Ståhlberg, E. Eyjólfsdóttir, Y. Y. Gorbanev, I. Sádaba, A. Riisager, *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 1089–1097.
- [230] S. E. Davis, B. N. Zope, R. J. Davis, *Green Chem.* **2012**, *14*, 143–147.
- [231] J. Xie, J. Nie, H. Liu, *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 937–944.
- [232] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [233] C. Weidenthaler, A.-H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 238–243.
- [234] C. Detoni, C. H. Gierlich, M. Rose, R. Palkovits, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2407–2415.
- [235] S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2709–2713.

7 Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen in Fachzeitschriften:

- [1] J. Artz, S. Mallmann, R. Palkovits, “*Selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to diformylfuran on CTF-supported ruthenium catalysts*”, *ChemSusChem* **2014**, angenommen; DOI: 10.1002/cssc.201403078.
- [2] J. Artz, R. Palkovits, “*Base-free aqueous-phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over CTF-supported ruthenium catalysts*”, *ChemSusChem* **2014**, eingereicht.
- [3] J. Zoller, J. Artz, C. Vermeeren, M. Pilaski, R. Palkovits, M. Rueping, “*Covalent triazine-based frameworks as stabilizing support for the synthesis of size-selective iridium nanoparticles: heterogeneous hydrogenation catalyst for reduction of N-heterocycles*” *ACS Catal.* **2014**, Manuskript in Vorbereitung.

Konferenzbeiträge:

- [1] The Netherlands` Catalysis and Chemistry Conference (NCCC)
März 2012, Noordwijkerhout (Niederlande)
“*Synthesis of solid molecular catalysts based on Covalent Triazine Frameworks*”
(Vortrag)
- [2] 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker
März 2012, Weimar (Deutschland)
“*Synthesis of solid molecular catalysts based on Covalent Triazine Frameworks*”
(Poster)
- [3] 5. Neujahrssymposium des Instituts für Organische Chemie
Januar 2013, Aachen (Deutschland)
“*Solid molecular catalysts based on Covalent Triazine Frameworks in the aerobic oxidation of alcohols*” (Poster, mit Posterpreis)
- [4] 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker
März 2013, Weimar (Deutschland)
“*Solid molecular catalysts based on Covalent Triazine Frameworks in the aerobic oxidation of alcohols*” (Poster)

- [5] 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (WasteEng 2014)
August 2014, Rio de Janeiro (Brasilien)
“Supported metal catalysts on Covalent Triazine-based Frameworks in the aerobic oxidation of 5-HMF” (Vortrag)
- [6] 6th International FEZA Conference
September 2014, Leipzig (Deutschland)
“Supported metal catalysts on Covalent Triazine-based Frameworks in the aerobic oxidation of 5-HMF” (Vortrag)
- [7] ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen
Oktober 2014, Aachen (Deutschland)
“Supported metal catalysts on Covalent Triazine-based Frameworks in the aerobic oxidation of 5-HMF” (Vortrag)