

„Synthese von Ruthenium-Nanopartikeln in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten als multifunktionelle Katalysatorsysteme zur Umsetzung von Biomasse“

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Sonja Maria Winterle
aus Aachen

Berichter: Professor Dr. Marcel A. Liauw
Professor Dr. Jürgen Klankermayer

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 2012

Diese Dissertation ist auf den Seiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Winterle
Vorname	Sonja Maria
Geburtstag	7. August 1984
Geburtsort	Aachen
Staatsangehörigkeit	deutsch

Qualifikationen:

2003	Abitur
2003 bis 2008	Diplomstudiengang Chemie an der RWTH Aachen University
2008	Beginn der Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. A. Liauw, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University

Die praktischen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden unter der wissenschaftlichen Leitung von Professor Dr. Marcel A. Liauw am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen in der Zeit vom 6. Dezember 2008 bis zum 14. September 2011 angefertigt.

Diese Arbeit ist im Rahmen des Exzellenzclusters "Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse" entstanden, welches durch die Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder zur Förderung von Wissenschaft und Forschung an deutschen Hochschulen gefördert wird. Des Weiteren wird der Max-Buchner-Forschungstiftung für finanzielle Unterstützung gedankt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Danksagung

Ich danke ganz herzlich Herrn Prof. Dr. Marcel Liauw und Herrn Prof. Dr. Jürgen Klankermayer für die ausgezeichnete Betreuung und den Mitarbeitern der Arbeitskreise, insbesondere meinen Laborkollegen, als auch der Auszubildenden Tanja Zester und B. Sc. Christoph Bannwarth für die freundliche Unterstützung. Vielen Dank an Dipl.-Chem. Jennifer Julis für die Bereitstellung des funktionalisierten Silicas und die gute Zusammenarbeit.

Des Weiteren danke ich Frau Hannelore Eschmann und Frau Julia Wurlitzer für die Hilfe bei den GC- bzw. der Durchführung der HPLC-Messungen, Herrn Wolfgang Falter für die Durchführung der GC- und LC-MS-Messungen, Herrn Bin Zhao (M. Sc.) für die Durchführung der IC-Analysen und Herrn Bernd Spliethoff vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr für die Durchführung der TEM-Messungen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	- 1 -
1.1 Kraftstoffe aus Biomasse	- 1 -
1.2 Stabilisierte Übergangsmetall-Nanopartikel	- 8 -
1.3 Aufgabenstellung	- 15 -
2. Ergebnisse und Diskussion	- 16 -
2.1 Synthese von Ruthenium-Nanopartikeln in sauren ionischen Flüssigkeiten	- 16 -
2.1.1 Untersuchung der Hydrieraktivität der Nanopartikel in sauren ILs in der Umsetzung von Acetophenon	- 21 -
2.2 Umsetzung der Biomasse-Derivate Sorbitol, Glucose und Cellobiose	- 23 -
2.2.1 Dehydratisierung von Sorbitol	- 23 -
2.2.2 Hydrierung und Dehydratisierung von Glucose	- 25 -
2.2.3 Hydrierung und Dehydratisierung von Cellobiose	- 28 -
2.2.4 Decarbonylierung von 5-Hydroxymethylfurfural und Hydrierung zu THFA	- 34 -
2.3 Immobilisierung der IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel	- 38 -
2.4 Einsatz der geträgerten, IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel	- 40 -
2.4.1 Umsetzung von Cellobiose an geträgerten Nanopartikeln	- 40 -
2.4.2 Bestimmung des IL-Austrags mittels Ionenchromatographie (IC)	- 48 -
2.4.3 Einsatz verschiedener Trägermaterialien	- 53 -
2.4.4 Umsetzung von amorpher Cellulose an geträgerten Nanopartikeln – erste Versuche	- 59 -
3. Zusammenfassung	- 63 -
4. Experimentelle Durchführung	- 66 -
4.1 Chemikalien	- 66 -
4.2 Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln	- 66 -
4.3 Analytische Methoden	- 67 -
4.4 Allgemeine Arbeits- und Synthesevorschriften	- 69 -
5. Anhang	- 76 -
5.1 Charakterisierung der IL-stabilisierten Nanopartikel	- 76 -
5.2 GC-Analytik	- 78 -
5.2.1 Umsetzung von Acetophenon	- 78 -
5.2.2 Umsetzung von Furfurylalkohol	- 80 -
5.3 HPLC-Analytik – Umsetzung von Cellobiose	- 81 -
6. Literatur	- 86 -

Abkürzungsverzeichnis

aIL	saure ionische Flüssigkeit
[BMIM][I]	1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid
[BSO ₃ BIM][pTSA]	1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(<i>n</i> -butyl)imidazolium- <i>para</i> -toluolsulfonat (4)
[BSO ₃ BIM][HSO ₄]	1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(<i>n</i> -butyl)imidazolium-hydrogensulfat (8)
[BSO ₃ BIM][CF ₃ CO ₂]	1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(<i>n</i> -butyl)imidazolium-trifluoracetat (6)
[BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃]	1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(<i>n</i> -butyl)imidazolium-trifluormethansulfonat (5)
[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N]	1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(<i>n</i> -butyl)imidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (7)
[C12MIM][Tf ₂ N]	1-Dodecyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (9)
eq	Äquivalente
[EMIM][Tf ₂ N]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (15)
FFA	Furfurylalkohol (22)
GC	Gaschromatographie
HMF	5-Hydroxymethylfurfural (21)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICP	inductively coupled plasma
IL	ionische Flüssigkeit
NP	Nanopartikel
[OctMIM][Tf ₂ N]	1-Methyl-3-octylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
PVP	Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon)
<i>S</i>	Selektivität
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THFA	Tetrahydrofurfurylalkohol (23)
wt.-%	Massenprozent
<i>X</i>	Umsatz
<i>Y</i>	Ausbeute

1. Einleitung

1.1 Kraftstoffe aus Biomasse

Der weltweite Energieverbrauch ist im letzten Jahrhundert enorm angestiegen und eine weitere deutliche Zunahme wird durch die International Energy Agency vorhergesagt^[1]. Insbesondere in den Industrienationen ist der Energieverbrauch hoch, wobei speziell in China und Indien hohe Wachstumsraten zu verzeichnen sind. Eine deutliche Zunahme ist besonders im Personen- und Gütertransport zu beobachten. In Deutschland belief sich im Jahr 2009 der Anteil des Verkehrssektors am Endenergieverbrauch auf insgesamt 30 %^[2].

Da der CO₂-Ausstoß aus klimatechnischen Gesichtspunkten reduziert werden sollte und das Vorkommen fossiler Energiereserven begrenzt ist, müssen erneuerbare Energiequellen effizient nutzbar gemacht werden. Im Bezug auf die Herstellung von Treibstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen muss dabei beachtet werden, dass ein solcher Kraftstoff über eine möglichst hohe Energiedichte verfügen und am besten in flüssiger Form vorliegen sollte, um einen Einsatz in Verbindung mit der bestehenden Technik zu ermöglichen^[3]. Des Weiteren wird aufgrund der lokal anfallenden Biomasse und ihrer niedrigen Energiedichte eine Dezentralisierung der Kraftstoffherstellung erfolgen müssen^[3].

Zur Produktion von Biokraftstoffen der ersten Generation, die bereits kommerziell eingesetzt werden, dienen als Ausgangsstoffe Pflanzenöle oder Zucker^[3]. Aus den Ölen wird durch Umesterung mit Methanol das Zielprodukt Biodiesel erhalten. Im Falle von Zucker wird eine Fermentation vorgenommen, wobei Ethanol erhalten wird, was besonders in Brasilien genutzt wird. Ein großer Nachteil von Biokraftstoffen der ersten Generation ist die Tatsache, dass nur ein Teil der Pflanze Verwendung findet und eine erhebliche Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion besteht. Dementsprechend ergibt sich vor dem Hintergrund der wachsenden Weltbevölkerung ein ethischer Konflikt.

Hingegen sollen die Biokraftstoffe der zweiten Generation ausgehend von Lignocellulose, dem Strukturgerüst der Pflanzen, hergestellt werden. Lignocellulose ist aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufgebaut (s. Abb. 1). Cellulose ist ein Polymer bestehend aus durch 1,4-glykosidisch verbundenen β -D-Glucoseeinheiten und stellt bei trockener Biomasse einen Anteil an der Lignocellulose von 40 – 50 wt.-% dar. Der Massenanteil an Hemicellulose, einem Heteropolymer bestehend aus C₅- und C₆-Zuckern, beläuft sich auf 25 wt.-%. Bei Lignin (25 wt.-%) handelt es sich um ein hoch komplexes Polymer, das nicht aus Zuckern, sondern aus substituierten Phenol-Einheiten aufgebaut ist^[4].

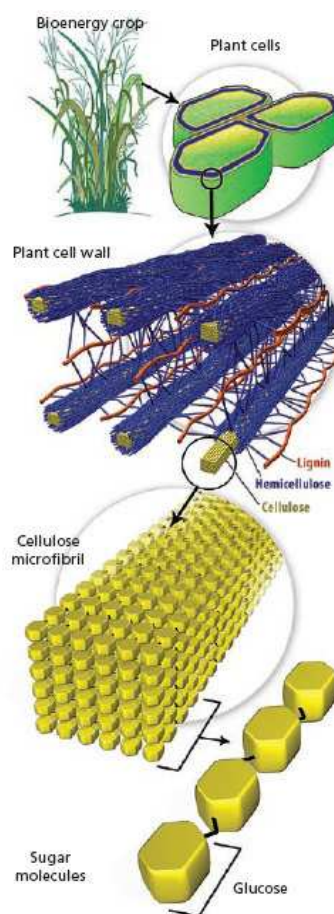


Abb. 1: Schematischer Aufbau von Lignocellulose^[5].

Generell gilt es, bei der Umwandlung von Biomasse zu Kraftstoffen den relativen Anteil an Sauerstoff zu reduzieren, um eine höhere Energiedichte zu erzeugen. Diese Sauerstoffreduktion soll durch selektive Defunktionalisierung unter Nutzung der Syntheseleistung der Natur erfolgen^[6].

Zur chemischen Umsetzung von Lignocellulose finden drei bedeutende Prozesse Anwendung (s. Abb. 2). Durch Vergasung der Biomasse wird Synthesegas, eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, erhalten. Dieses Synthesegas kann anschließend in der Fischer-Tropsch-Synthese zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, die nach einem Hydrotreating als Kraftstoff für Dieselmotoren eingesetzt werden. Ein Vorteil dieses Prozesses ist die mit der Abwesenheit von Heteroatomen und aromatischen Kohlenwasserstoffen verbundene Minimierung der Schadstoffemissionen bei der Verbrennung im Motor^[3]. Neben Dieseltreibstoff kann auch Methanol aus Synthesegas hergestellt werden. Dieses ist als Kraftstoff geeignet, erfordert aber Modifikationen im Bereich der Verbrennungstechnik. Des Weiteren kann mittels der Wasser-Gas-Shift-Reaktion

aus dem Synthesegas reiner Wasserstoff gewonnen werden. Der Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff in Automobilen wird diskutiert, ist aber unter anderem wegen der schwierigen Integration in bestehende Infrastrukturen bzw. Technologien und der möglichen Frage der Wasserstoffspeicherung umstritten^[7].

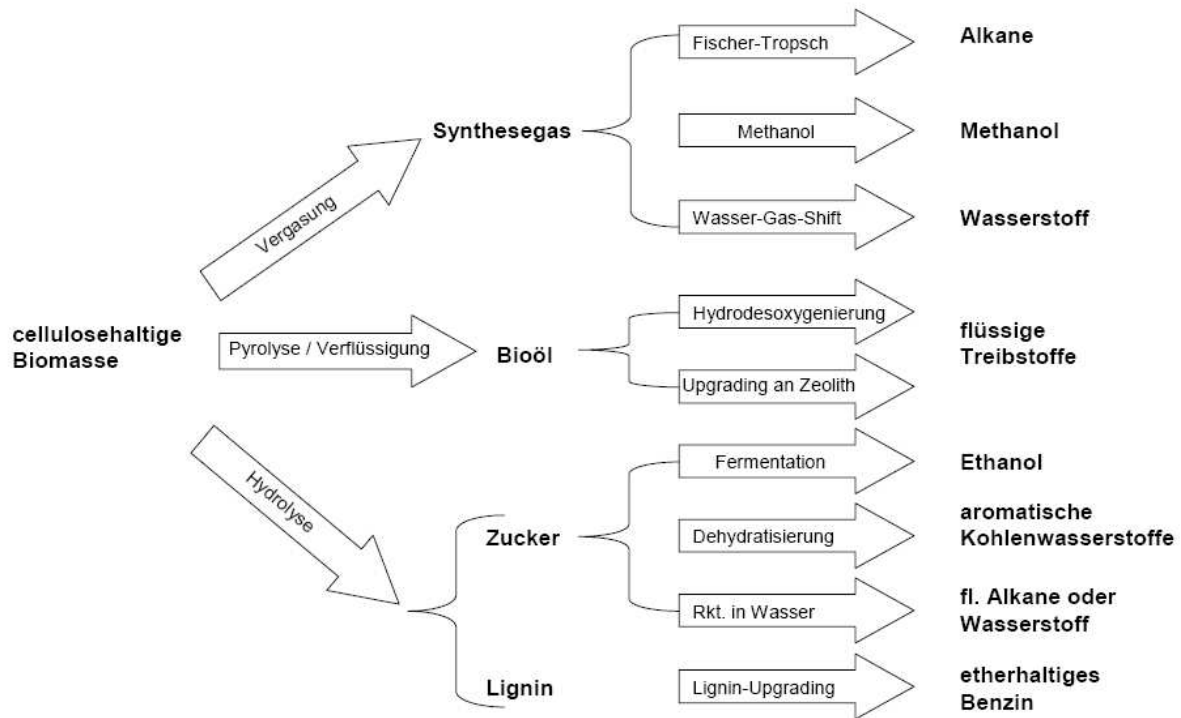


Abb. 2: Chemische Umwandlung von Lignocellulose (angelehnt an ^[8]).

Durch die Pyrolyse der Biomasse wird Bioöl erhalten. Dieses Bioöl stellt ein energiereiches Gemisch aus Kohlenwasserstoffen dar, dessen Sauerstoffgehalt gegenüber dem des Rohstoffes verringert ist. Allerdings muss das Bioöl vor einer Verwendung als Kraftstoff aufgearbeitet werden^[3]. Die übliche Methode ist die Hydrodesoxygenierung an Zeolithen, wobei der Sauerstoffgehalt weiter reduziert wird und aromatenreiche Kohlenwasserstoffgemische erhalten werden.

Die saure Hydrolyse, der hier vorgestellte dritte Prozess zur Umwandlung von Biomasse, liefert Zuckermonomere und Lignin. Auf biochemischem Weg können die Zucker zu Ethanol umgesetzt werden. Außerdem können aromatische Kohlenwasserstoffe durch Dehydratisierung der Zucker, z. B. an Zeolithen, erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit zur Umwandlung der Zucker besteht in selektiven Hydrierungen, Decarbonylierungen und Dehydratisierungen, wodurch auch in wässriger Phase flüssige Alkane oder Wasserstoff hergestellt werden können^[8]. Das bei der Cellulose-Hydrolyse anfallende Lignin könnte durch

katalytische Veredlung in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die als Treibstoff verwendet werden können^[9, 10].

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des Exzellenzclusters "Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse" (engl.: Tailor-Made Fuels from Biomass – TMFB) entstanden. Das Ziel dieses Clusters ist die Identifizierung eines maßgeschneiderten Kraftstoff(gemisches) für Verbrennungskraftmotoren, das aus nachwachsenden Rohstoffen durch selektive katalytische Umwandlungen hergestellt werden kann. Als Ausgangsmaterial soll hierbei das gesamte Pflanzenmaterial eingesetzt werden, wobei dieses entweder aus Abfallströmen oder aus dem Anbau von Energiepflanzen stammen kann. Eine weitere Voraussetzung besteht in der Vermeidung einer Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion^[11]. Bei der Evaluation eines möglichen Kraftstoffes wird neben der Erforschung geeigneter Synthesewege auch die Übertragung in einen technischen Prozess betrachtet. Auf diesem Wege werden mögliche Herstellungskosten und die Energiebilanz des Prozesses unter verschiedenen Voraussetzungen, wie z. B. Art und Herkunft des Rohstoffes, Transportwege, berechnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Glucose, Cellobiose und amorphe Cellulose als Substrate für die katalytischen Umwandlungen eingesetzt (s. Abb. 3).

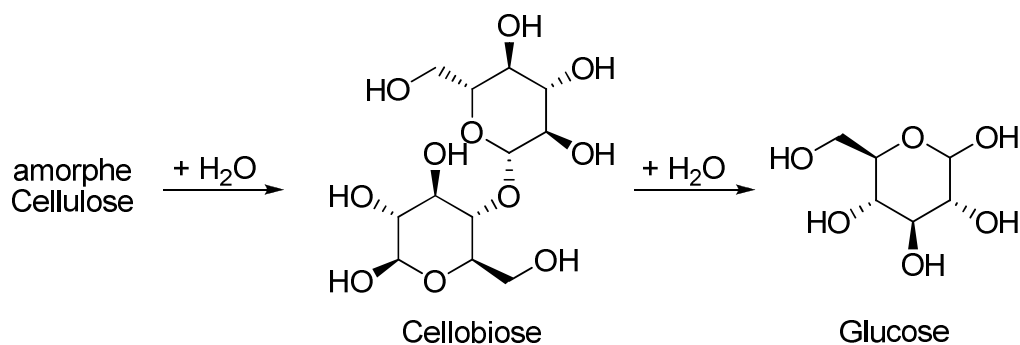


Abb. 3: Hydrolyse amorpher Cellulose.

Amorphe Cellulose wird durch Vorbehandlung aus der kristallin vorliegenden Cellulose erhalten. Generell ist hierbei das Ziel, die Struktur so zu verändern, dass die Cellulose leichter hydrolysiert werden kann. Die Vorbehandlung kann durch verschiedene Methoden erfolgen. Der Einsatz von Säuren, wie Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure ist weit verbreitet (z. B. Kraft-Aufschluss), jedoch ist anschließend eine Neutralisation erforderlich^[12]. Bei der Behandlung mit Wasser bei Temperaturen von 150 bis 230°C wird die Depolymerisierung der Cellulose durch die aus der Selbstionisation von Wasser hervorgehenden Hydroniumionen katalysiert^[13]. Auch alkalische Vorbehandlungen mit Calcium- oder Natriumhydroxid werden

durchgeführt^[12]. Wird Calciumhydroxid eingesetzt, kann dieses nach der Reaktion mit CO₂ in das Carbonat überführt, abgetrennt und anschließend zurückgewonnen werden.

Die entstehende amorphe Cellulose ist aufgrund der reduzierten Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen leichter zur Reaktion zu bringen. Das Dimer Cellobiose, welches bei der Depolymerisierung von amorpher Cellulose entstehen kann, wird weiter zu Glucose umgesetzt.

Ausgehend von Glucose können verschiedene Plattformchemikalien hergestellt werden. Als solche werden Verbindungen bezeichnet, die in großen Mengen effizient und kostengünstig aus Biomasse herstellbar sind und die als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Feinchemikalien oder Kraftstoffe eingesetzt werden können. In einer Studie des U.S. Department of Energy (DOE) wurden zwölf verschiedene solcher Plattformchemikalien identifiziert, die in Abb. 4 dargestellt sind^[14].

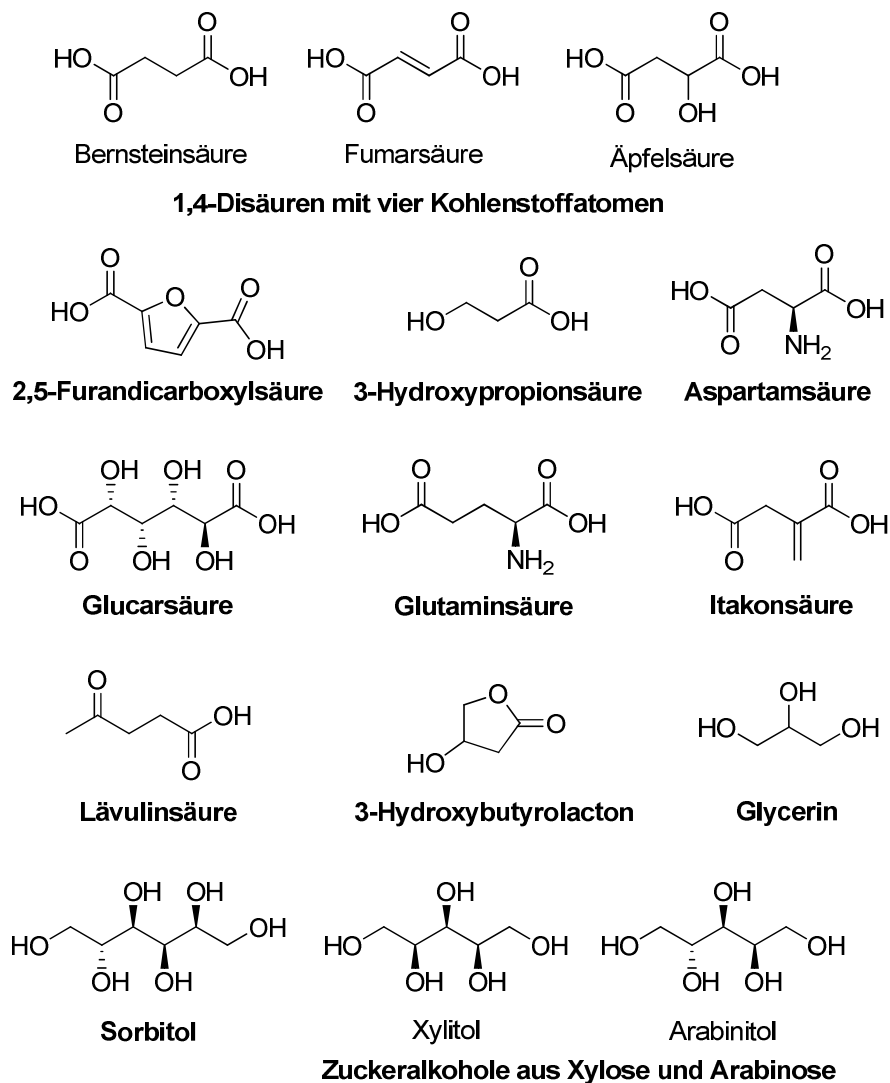


Abb. 4: Die vom DOE vorgeschlagenen Plattformchemikalien^[14].

Im Jahr 2010 überprüften Bozell *et al.* die Auswahl vor dem Hintergrund der in der Zwischenzeit stattgefundenen Entwicklungen, wobei sie beispielsweise Furane neu in die Liste aufnahmen^[15]. Alle nun von den Autoren vorgeschlagenen Plattformchemikalien umfassen Ethanol, Furfural, 5-Hydroxymethylfurfural, 2,5-Furandicarboxylsäure, Glycerin und -derivate, Isopren, biokatalytisch hergestellte Kohlenwasserstoffe, Milchsäure, Bernsteinsäure, 3-Hydroxypropionsäure, Lävulinsäure, Sorbitol, sowie Xylitol.

In Abb. 5 sind vier verschiedene Plattformchemikalien, die speziell im Exzellenzcluster TMFB bearbeitet werden, und die aus ihnen herstellbaren Produkte aufgeführt. Die zur Umwandlung erforderlichen Reaktionen sind in der Regel Hydrierungen und Dehydratisierungen.

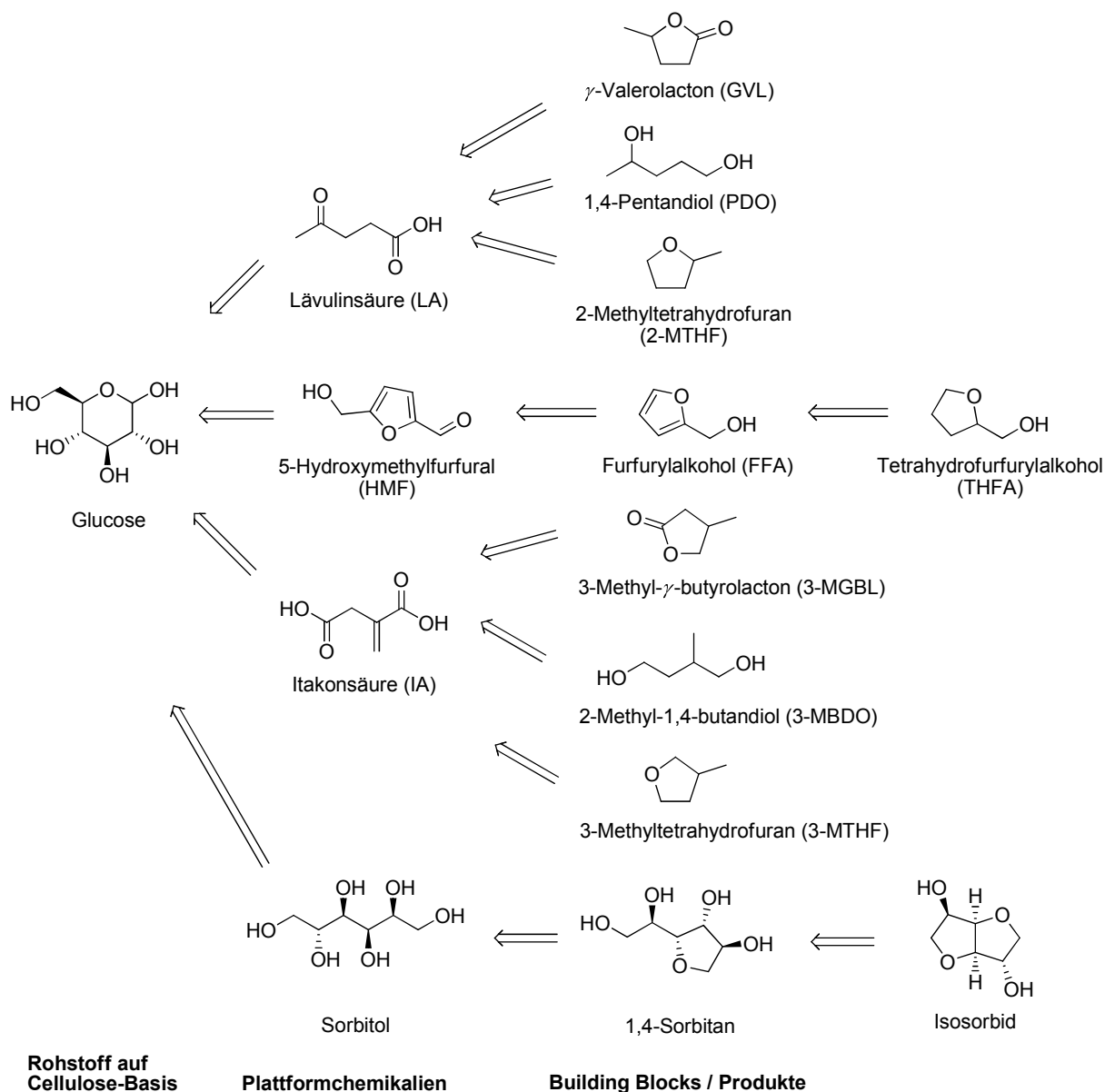


Abb. 5: Reaktionswege zur Synthese verschiedener Verbindungen über Plattformchemikalien.

Lävulinsäure (LA) kann durch säurekatalysierte Dehydratisierung aus Glucose gewonnen werden. Die industrielle Herstellung erfolgt über das zweistufige Biofine-Verfahren^[16, 17]. Hierbei wird die Biomasse (Cellulose) zunächst bei Temperaturen von 210 – 220°C und einem Druck von 25 bar in einem Rohrreaktor mit verdünnter Schwefelsäure umgesetzt. Die Verweilzeit beträgt 12 Sekunden. In diesem ersten Reaktor findet die saure Hydrolyse der Zuckerpolymere zu löslichen Intermediaten, wie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), statt. Die Intermediate werden anschließend in einem kontinuierlichen Rührkessel bei Temperaturen von 190 – 200°C und 14 bar zu Lävulinsäure (LA) und dem Koppelprodukt Ameisensäure umgesetzt. Hier wird eine Verweilzeit von 20 Minuten benötigt. Die verwendete Schwefelsäure wird anschließend rezykliert. Mit dem Biofine-Prozess werden Ausbeuten an LA von 70 – 80 % des theoretischen Maximums erzielt^[16].

Zu den wichtigsten Verbindungen, die aus LA hergestellt werden können, gehören γ -Valerolacton (GVL), 1,4-Pentandiol (PDO) und 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF). GVL wird von Horváth und Mitarbeitern als Treibstoff und auch Building Block für die Synthese von Kohlenstoff-basierten Chemikalien propagiert^[18]. Wird GVL hydriert, erhält man 1,4-Pentandiol (PDO). Letzteres kann in der Polyesterherstellung eingesetzt werden^[14]. Der zyklische Ether 2-MTHF wird durch Dehydratisierung aus PDO erhalten und ist in den USA bereits als Kraftstoffadditiv zugelassen^[19].

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) wird bei der Dehydratisierung von Glucose erhalten. Furfurylalkohol (FFA) wird zur Herstellung von Harzen eingesetzt^[20, 21]. Eine Hydrierung von FFA führt zu Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA), einem biogenen Lösungsmittel, das beispielsweise in Reinigungsmitteln eingesetzt wird^[22].

Geht man von der Plattformchemikalie Itakonsäure (IA) aus, so kann man durch Hydrierung und Dehydratisierung den zyklischen Ester 3-Methyl- γ -butyrolacton (3-MGBL) erhalten. IA wird zur Copolymerisation mit Acrylsäure verwendet^[14]. 3-MGBL kann als Lösungsmittel oder Ausgangsstoff in der Pharmazie eingesetzt werden^[14]. Durch Hydrierung wird der Ring geöffnet und 2-Methyl-1,4-butandiol (3-MBDO) erhalten, das zur Polyesterherstellung verwendet werden kann^[14]. Wird 3-MBDO dehydratisiert, wird der zyklische Ether 3-Methyltetrahydrofuran (3-MTHF) erhalten, der als Lösungsmittel eingesetzt werden könnte^[14].

Die Plattformchemikalie Sorbitol ist ein Zuckeralkohol und wird chemisch durch Hydrierung von Glucose, Stärke oder Saccharose hergestellt. Die Reaktion wird an Raney-Nickel als Katalysator bei Temperaturen von 100 bis 150°C und Wasserstoffdrücken von 100 bis 150 bar durchgeführt^[16]. Die weltweite Produktion beläuft sich auf ca. 650 000 t (2004/2005)^[16].

Hauptsächlich wird Sorbitol als Süßstoff in der Nahrungsmittelindustrie verwendet, ist aber auch ein Schlüsselintermediat in der Synthese von Vitamin C und wird aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften auch als Zusatzstoff in der Herstellung von Textilien, Papier, Kosmetik und Pharmazie eingesetzt^[16, 23]. Die Veretherung von Sorbitol und anschließende Polykondensation liefern Polyetherpolyole, die für die Herstellung weicher Polyurethanschäume oder Harze verwendet werden^[16].

Sorbitol lässt sich leicht mit Hilfe von Säuren dehydratisieren, wobei zunächst 1,4-Sorbitan entsteht. Die mono-, di- oder trisubstituierten Fettsäureester von Sorbitan sind biologische Tenside, die als Emulgatoren und Dispergierverbesserer in der Kosmetik-, Pharma- und Textilindustrie eingesetzt werden^[16, 23].

Isosorbid ist das Dianhydro-Derivat des Sorbitols und wird, wie Sorbitan, durch sauer katalysierte Dehydratisierung erhalten^[14, 16]. Isosorbid-dinitrat und Isosorbid-5-mononitrat werden zur Behandlung von Angina pectoris eingesetzt^[23]. Außerdem ist eine Verwendung zur Herstellung von Polyestern in Verbindung mit 2,5-Furandicarboxylsäure möglich, was jedoch bisher industriell nicht relevant ist^[16].

Die selektive Synthese der hier vorgestellten Verbindungen ausgehend von LA und IA wurde im Rahmen des Exzellenzclusters TMFB in den Dissertationen von F. Geilen und B. Engendahl untersucht.^[24] Die Reaktionen wurden mit einem homogenen Ruthenium-Katalysator durchgeführt. Die aktive Spezies bildete sich *in situ* aus Ruthenium(III)acetylacetonat in Verbindung mit den Liganden Trioctylphosphin, 1,4-Diphenylphosphinobutan oder Triphos. Als saure Additive kamen Ammoniumhexafluorophosphat, *p*-Toluolsulfonsäure oder die ionische Flüssigkeit 1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(*n*-butyl)imidazolium-*para*-toluolsulfonat zum Einsatz. Durch Variation der Liganden und Additive konnte so die Selektivität für die verschiedenen möglichen Produkte eingestellt werden.

1.2 Stabilisierte Übergangsmetall-Nanopartikel

Heterogene Katalysatoren, in denen das Metall in der bulk-Form vorliegt, zeichnen sich speziell durch leichte Produktabtrennung und lange Standzeiten aus. Allerdings können Produktselektivitäten nicht effektiv eingestellt werden und es kommt zu deutlichen Massentransportlimitierungen. Homogene Katalysatoren hingegen sind höchst selektiv und in

der Reaktionslösung gelöst, weshalb Transportphänomene eine untergeordnete Rolle spielen. Jedoch ist die allgemeine Stabilität in der Regel nicht so hoch und die Produktabtrennung kompliziert. Nanopartikel vereinen nun Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse, denn sie sind in der Reaktionsmischung gelöst, sehr aktiv und können nach der Reaktion leicht abgetrennt werden^[25].

Allgemein werden unter Metall-Nanopartikeln isolierbare Partikel mit einer Größe von 1 – 50 nm verstanden, deren Agglomeration durch eine Schutzschicht verhindert wird^[26]. Aufgrund des Quantisierungseffektes, einer Diskretisierung der Energieniveaus der Elektronen, besitzen sie andere elektronische und magnetische Eigenschaften als die bulk-Form des Metalles^[26, 27]. Die Synthese kann durch die Reduktion von Übergangsmetallverbindungen, die Zersetzung metallorganischer Verbindungen mit formal nullwertigem Metall oder elektrochemische Methoden erfolgen. Als Reduktionsmittel werden üblicherweise Wasserstoff, Borane, Alkohole, Carboxylate und Organoaluminiumverbindungen verwendet, wobei mit zunehmender Stärke des Reduktionsmittels kleinere Partikel erhalten werden^[26, 28, 29]. Die Zersetzung von Metallverbindungen, in denen das Metall formal ungeladen ist, kann thermisch, photolytisch, sonolytisch und chemisch erfolgen. Die Partikelgröße wird hierbei durch die jeweiligen Reaktionsparameter bestimmt^[26].

In Abb. 6 ist die Synthese von Nanopartikeln ausgehend von Komplexen mit formal nullwertigem Metall und solchen mit dem Metall im oxidierten Zustand schematisch dargestellt. Ohne Zugabe eines Stabilisators wird das Metall im bulk-Zustand erhalten.

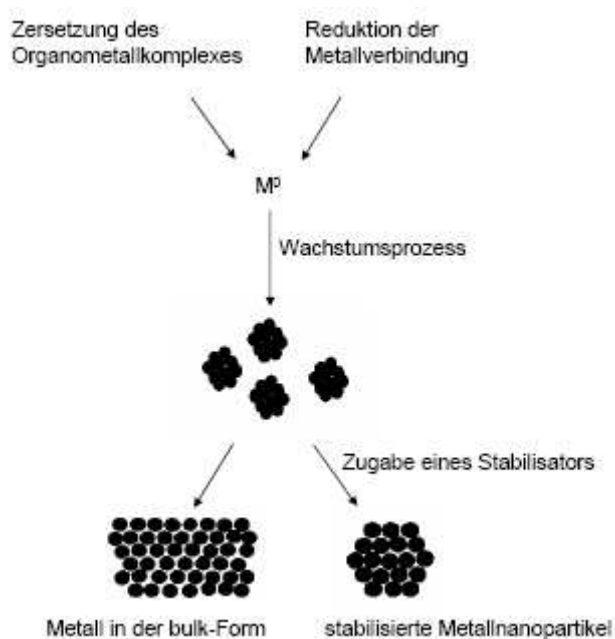


Abb. 6: Schematische Darstellung der Synthese von Metall-Nanopartikeln (angelehnt an S. 35^[30]).

Durch das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sind Nanopartikel auch unter milden Reaktionsbedingungen sehr aktiv^[31]. Sie besitzen eine große spezifische Oberfläche, wodurch Reaktionen unter quasi-homogenen Bedingungen in Lösung durchgeführt werden können^[26]. Aus diesem Grund wird Stofftransportlimitierung vermieden und die Abtrennung der Partikel von der Reaktionsmischung ist dadurch vereinfacht, als dass sie z. B. auch durch Filtration erfolgen kann. Somit können durch ihren Einsatz in Reaktionen Aspekte der homogenen und heterogenen Katalyse miteinander vereint werden^[31].

Da die bulk-Form des Metalls thermodynamisch immer bevorzugt ist, muss eine kinetische Inertisierung der Nanopartikel erfolgen, um eine Agglomeration in Lösung zu verhindern^[27]. Elektrostatistische und sterische Abstoßung stellen die wesentlichen Stabilisierungsweisen für Nanopartikel dar (s. Abb. 7).

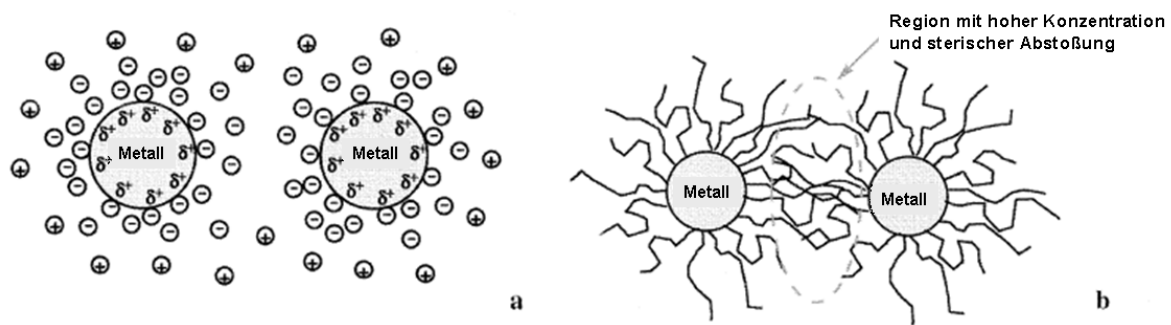


Abb. 7: Elektrostatische (a) und sterische (b) Stabilisierung von Nanopartikeln (S. 305^[30]).

Die elektrostatische Stabilisierung gemäß der DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek^[32]) basiert auf der Balance zwischen anziehenden van der Waals- und abstoßenden Coulomb-Wechselwirkungen und wird durch die Bildung einer diffusen Doppelschicht, analog der elektrischen Doppelschicht, hervorgerufen^[33]. Dabei besteht die erste Schicht aus Anionen, die auf der koordinativ ungesättigten, elektrophilen Nanopartikeloberfläche adsorbieren und auf diese Weise dort eine positive Partialladung induzieren^[34]. Aufgrund dessen haben die verwendeten Anionen einen großen Einfluss auf das Ausmaß der Stabilisierung^[35]. Die zweite Schicht besteht aus Kationen und weiteren Anionen. Die Dicke dieser Schicht wird von der Polarität des Lösungsmittels bestimmt; je polarer dieses ist, desto dicker ist die Schicht und desto besser werden die Partikel stabilisiert^[33].

Eine sterische Stabilisierung wird durch die Adsorption von sterisch anspruchsvollen Molekülen, wie Polymeren, bewirkt^[26]. Häufig werden Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP) oder auch Poly(2,5-dimethylphenylenoxid) (PPO) eingesetzt^[31].

Santini *et al.* berichten auch von der Stabilisierung von Ruthenium-Partikeln durch auf der Oberfläche gebundene Hydride (s. a. Abb. 8)^[36]. Das gleiche gilt für Oxidschichten, die sich auf der Partikeloberfläche bilden können^[37].

Im Allgemeinen geht jedoch mit großer Stabilität eine geringe katalytische Aktivität einher, da nur wenige Atome auf der Oberfläche koordinativ ungesättigt, bzw. durch das Substrat zu erreichen sind^[38].

Eine innovative Möglichkeit, sterische und elektrostatische Stabilisierung von Nanopartikeln miteinander zu kombinieren, besteht im Einsatz von ionischen Flüssigkeiten (ILs) (s. Abb. 8).



Abb. 8: Stabilisierung von Nanopartikeln durch eine Imidazolium-basierte IL und Hydride auf der Oberfläche (Abb. nach Campbell *et al.* ^[36]).

Als ionische Flüssigkeiten werden Salze bezeichnet, die bei Temperaturen unter 100 °C flüssig sind^[39]. Der niedrige Schmelzpunkt wird dadurch erreicht, dass unsymmetrische, sterisch anspruchsvolle Kationen und Anionen eingesetzt werden, wodurch die Kristallisation erschwert wird. Imidazolium-, Pyridinium- oder Tetraalkylammonium-basierte Kationen sind am gebräuchlichsten. Als Anionen werden häufig Hexafluorophosphat $[\text{PF}_6]^-$, Tetrafluoroborat $[\text{BF}_4]^-$, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, aber auch Carbonate und Nitrate eingesetzt^[40]. Dabei gelten Hexafluorophosphat und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid als schwach koordinierende Anionen, die allerdings nachgewiesenermaßen auch zur Stabilisierung der Nanopartikel beitragen^[33]. Bei in Imidazolium-basierten ILs synthetisierten Iridium-Nanopartikeln wurde entdeckt, dass sich *N*-heterocyclische Carbene bilden, die den Partikeln zusätzliche Stabilität verleihen^[30].

In grober Näherung beeinflussen die Kationen der ILs hauptsächlich die physikalischen und die Anionen überwiegend die chemischen Eigenschaften, einschließlich der Aktivität^[40]. Ein großer Vorteil der ILs besteht daher in den enormen Variationsmöglichkeiten. So können die chemischen und physikalischen Eigenschaften je nach Bedarf eingestellt und auch zusätzlich funktionelle Gruppen in das Kation bzw. Anion eingeführt werden.

Dies ermöglicht beispielsweise die Einstellung der Löslichkeit der stabilisierten Nanopartikel^[41]. So bewirken lange Kohlenwasserstoffseitenketten des Kations der IL eine erhöhte Hydrophobie, während die Löslichkeit in polaren Medien durch stärker koordinierende Anionen (wie z. B. Nitrat) erhöht wird^[42].

Ionische Flüssigkeiten zeigen ein großes Maß an struktureller Selbstorganisation, weshalb sie auch zur Synthese von z. B. geordneten mesoporösen Materialien verwendet werden. Die Struktur, die hauptsächlich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, entspricht einem aus Aggregaten aufgebauten dreidimensionalen Netzwerk^[34]. Durch Alkylseitenketten der Kationen der IL bilden sich, zusätzlich zu dem sonst polaren Charakter der IL-Struktur, unpolare Domänen aus. Das Vorhandensein von den getrennten polaren und unpolaren Regionen beeinflusst die Wechselwirkung zwischen IL und anderen Verbindungen. Daraus ergibt sich, dass sich unpolare Substanzen bevorzugt in den unpolaren Domänen der IL lösen und umgekehrt. Dies bewirkt, dass es einen Zusammenhang zwischen der Größe der unpolaren Domänen der IL und dem Durchmesser von in ILs synthetisierten Nanopartikeln (ausgehend von unpolaren Vorläufern) gibt^[36]. Dies erklärt, weshalb sich in ILs synthetisierte Nanopartikel in der Regel durch eine enge Größenverteilung auszeichnen^[30]. Besonders vorteilhaft ist die sich daraus ergebende Möglichkeit, anhand der Polarität von verschiedenen Metallvorläufern die resultierende Partikelgröße unmittelbar zu beeinflussen.

Santini *et al.* beschreiben in dem Zusammenhang, dass eine gezielte Zerstörung der dreidimensionalen IL-Struktur, z. B. durch die Zugabe von Wasser, die Agglomeration der Nanopartikel, die sich bis dahin in den unpolaren „Taschen“ befanden, induziert^[36]. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da gerade bei der Umsetzung von Biomasse die Gegenwart von Wasser nicht vermieden werden kann. Eine Möglichkeit um den Nanopartikeln eine höhere Stabilität zu verleihen, ist der zusätzliche Einsatz von Liganden oder Polymeren, wie PVP (Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon))^[30].

Dupont *et al.* untersuchten die Stabilität und Aktivität von Rhodium- und Iridium-Nanopartikeln in 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat^[43]. Die Partikel zeigten hohe Aktivitäten in der Umsetzung von Arenen, wie Toluol, Anisol und Xylol. Untersuchungen der Katalysatoren nach der Reaktion ergaben, dass sich die Iridium-Partikel nicht verändert hatten. Im Falle des Rhodiums kam es jedoch unter den Reaktionsbedingungen zur Agglomeration und damit verbundenem Aktivitätsverlust.

Allgemein deuten die katalytischen Eigenschaften darauf hin, dass im Falle der Nanopartikel auf der Oberfläche mehrere verschiedene Arten an katalytisch aktiven Zentren vorliegen; ähnlich wie bei Metallen in der bulk-Form^[30]. Dies geht auch aus Arbeiten von Campbell *et al.* hervor, die den Zusammenhang zwischen Nanopartikelgröße und der resultierenden Aktivität bzw. Selektivität bei der Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien untersucht haben^[44]. Sie stellten durch Variation der Reaktionstemperaturen Ruthenium-Nanopartikel in 1-(*n*-Butyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)-imid mit Größen zwischen 1 und 3 nm her. Anschließend wurden die Partikel in der Hydrierung eingesetzt, wobei eine mit dem Partikeldurchmesser ansteigende Aktivität beobachtet wurde. Die Autoren gehen diesbezüglich davon aus, dass dies auf den steigenden Anteil facialer Ruthenium-Atome zurückzuführen ist. Dadurch können beide Doppelbindungen des Substrates koordiniert werden, was eine Aktivierung der π -Bindung und schnellere Reaktion zum komplett hydrierten Produkt Cyclohexan bewirkt. Beim Einsatz von Cyclohexen als Substrat wurden demgemäß keine größenabhängigen Aktivitätsunterschiede bemerkt.

Prechtel *et al.* beschreiben, dass die Reduktion von Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium (II) in ILs mit dem Anion [Tf₂N] auch ohne zusätzliches Reduktionsmittel möglich ist^[45]. Hierbei wird die IL zersetzt und bewirkt die Reduktion von Ru(II). Die resultierenden Nanopartikel haben eine Größe von 2 nm und zeigen eine gute Aktivität in der Hydrierung von Toluol.

Bei der Firma DSM werden Eisen-Nanopartikel zur selektiven Hydrierung von Alkenen und Alkinen genutzt^[46]. Die Nanopartikel werden durch Reduktion von FeCl₃ mit Ethylmagnesiumchlorid in THF hergestellt. Die Stabilisierung erfolgt über Adsorption von MgCl₂ und THF. Diese Partikel zeigen eine hohe Aktivität, sind jedoch stark wasser- und luftempfindlich.

Um die Abtrennbarkeit der Metallnanopartikel, aber auch um die Stabilität zu verbessern, kann eine Immobilisierung, nämlich das Aufbringen auf ein festes Trägermaterial,

vorgenommen werden. Es wurde auch nachgewiesen, dass, sowohl in Gegenwart als auch Abwesenheit von IL, auf diesem Wege eine Agglomeration der Nanopartikel verhindert werden kann^[30].

Um das hier verwendete multifunktionelle Katalysatorsystem zu immobilisieren, wurde auf das Konzept der homogenen SILP-Katalyse zurückgegriffen. SILP steht für „supported ionic liquid phase“. Hierbei befindet sich der homogene Katalysatorkomplex in einer IL-Schicht, welche mittels Physisorption auf der Oberfläche eines festen Trägers immobilisiert ist^[47, 48]. In Abb. 9 ist ein solcher SILP-Katalysator schematisch dargestellt.

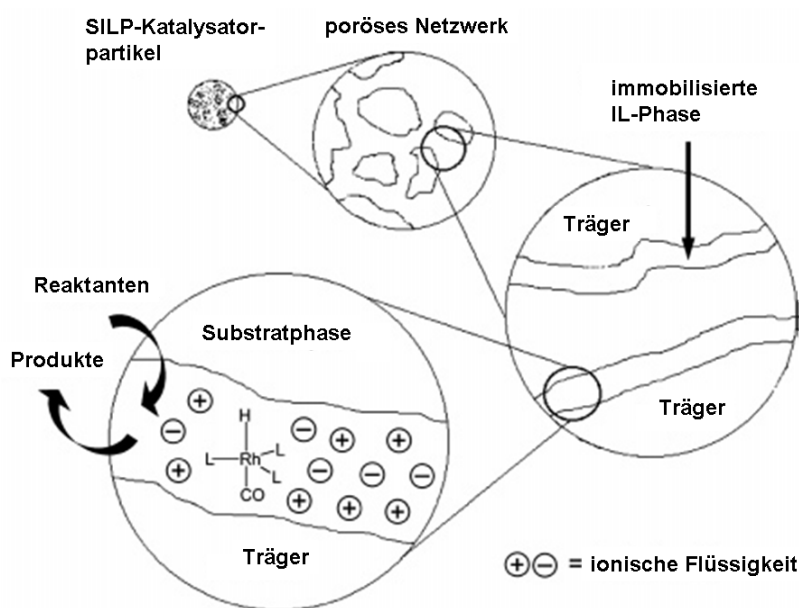


Abb. 9: Schematische Darstellung eines SILP-Katalysators (angelehnt an^[47]).

Als Trägermaterialien werden meistens Silica oder Aluminiumoxid verwendet. Diese Art von Katalysatoren zeichnet sich dadurch aus, dass der katalytisch aktive Komplex in der IL-Phase immer noch in Lösung ist und demnach die Vorteile der homogenen Katalyse (hohe Aktivität und Selektivität) erhalten bleiben. Zwar handelt es sich bei den Katalysen um zweiphasige Reaktionen, weil die Substrate in die IL-Schicht diffundieren müssen, jedoch sind die Diffusionswege so kurz, dass die Reaktionsrate nur geringfügig beeinflusst wird^[49]. Nach der Reaktion kann der Katalysator, der als Feststoff vorliegt, leicht abgetrennt werden.

Wasserscheid und Mitarbeiter setzten ein Rhodium-Diphosphit SILP-System zur kontinuierlichen Isomerisierung und anschließenden Hydroformylierung eines C4-Gemisches ein^[50]. Als IL wurde [EMIM][Tf₂N] verwendet, das auf Silica aufgebracht wurde. Die Autoren konnten eine TOF (turnover frequency) von 3600 h⁻¹ erreichen und beobachteten innerhalb von 10 Stunden keine Katalysatordesaktivierung. Riisager und Wasserscheid

berichten von der Carbonylierung von Methanol in der Gasphase^[51]. Hierbei setzten sie einen $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ -Komplex in $[\text{BMIM}][\text{I}]$ auf Silica ein und erhielten bei vollem Umsatz eine Raum-Zeit-Ausbeute von $21 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ an den Acetylprodukten Essigsäure und Methylacetat. Cole-Hamilton und Mitarbeiter setzten einen Rh-Komplex in $[\text{OctMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ auf Silica zur Hydroformylierung von 1-Octen in der Gegenwart von CO_2 ein^[52]. Das kontinuierliche Reaktionssystem war über einen Zeitraum von 40 h stabil, wobei eine TOF von 500 h^{-1} erreicht werden konnte. Leitner *et al.* führten erfolgreich die kontinuierliche asymmetrische Hydrierung von Dimethylitakonat in überkritischem Kohlenstoffdioxid durch^[49]. Hierbei wurde ein kationischer Rhodiumkomplex mit einem chiralen bidentaten Phosphin-Phosphoramidit-Liganden verwendet. Als Träger diente dehydroxyliertes Silica und als IL wurde $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ eingesetzt.

Eine spezielle Methode zur Immobilisierung wurde von Parvulescu, Leitner und Mitarbeitern angewendet^[53]. Sie setzten Ammoniumsalze ein, die unter CO_2 -Druck eine IL bilden. Zur Synthese der Nanopartikel wurde der Rhodium-Precursor zusammen mit dem Salz unter CO_2 - und H_2 -Druck umgesetzt. Nach der Reaktion wurde der fertige Katalysator als Feststoff erhalten und in der Hydrierung von Olefinen eingesetzt.

1.3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger multifunktionaler Katalysatorsysteme und deren Anwendung zur katalytischen Umwandlung von Biomassederivaten. Bei den Katalysatorsystemen handelte es sich um Ruthenium-Nanopartikel, die in ausgewählten, sauer-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten (ILs) stabilisiert und in der Katalyse getestet werden sollten. Bei guter Aktivität in der Hydrierung und Dehydratisierung war die Immobilisierung, d.h. Trägerung des Katalysators vorgesehen um die Abtrennbarkeit und Rezyklisierung zu erleichtern. Außerdem sollte die Verwendbarkeit der immobilisierten Katalysatorsysteme in der Umsetzung von Biomassederivaten getestet werden. Als mögliche Substrate wurde der Einsatz von Cellobiose und amorpher Cellulose eingesetzt. Die Umsetzung beider Verbindungen erfordert eine gezielte Defunktionalisierung, die durch konsekutive metallvermittelte Hydrierung und sauer katalysierte Dehydratisierung erreicht werden kann.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese von Ruthenium-Nanopartikeln in sauren ionischen Flüssigkeiten

Die Umsetzung von Biomasse bzw. Biomassederivaten zu potentiellen Energieträgern erfordert eine selektive Defunktionalisierung, d.h. eine Verringerung des Sauerstoffgehalts, um Verbindungen mit einer möglichst hohen Energiedichte zu erhalten. Des Weiteren sollen die Kraftstoffe in flüssiger Form vorliegen, um in bestehenden Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt werden zu können.

Eine einfache Möglichkeit zur Defunktionalisierung kann durch sequenzielle Dehydratisierungen und Hydrierungen erreicht werden. Während Dehydratisierungen vornehmlich säurekatalysiert erfolgen, werden die Hydrierungsreaktionen durch Metalle katalysiert. Um nun eine möglichst effektive Umsetzung der Rohstoffe zu erreichen, sollten die beiden genannten Reaktionsschritte kombiniert werden, d.h. unter Verwendung von nur einem einzigen multifunktionellen Katalysatorsystem erfolgen. Aus diesem Grunde sollte im Rahmen dieser Arbeit das Konzept der Metall-Nanopartikel in sauer funktionalisierten ILs untersucht werden.

Bislang ist die Synthese von Übergangsmetall-Nanopartikeln in sauren ILs weitgehend unerforscht. Der Einsatz einer sauer funktionalisierten IL als Stabilisator für Nanopartikel wurde erstmals in einer Publikation von Zhang *et al.* beschrieben. Hierbei wird 1-Carboxymethyl-3-methylimidazoliumchlorid verwendet, um Platin- und Gold-Nanopartikel zu stabilisieren. Die so erhaltenen Partikel werden anschließend auf Carbon Nanotubes aufgebracht, aber nicht in Katalysen getestet^[54]. Dyson *et al.* berichten von Pt-, Ru- und Rh-Nanopartikeln, die durch Poly(1-vinyl-3-butylimidazoliumchlorid-co-N-vinyl-2-pyrrolidon) stabilisiert werden und in Gegenwart von Sulfonsäure-modifizierten ILs Phenole zu Cyclohexanol umsetzen können^[55]. Hierbei zeigen alle Nanopartikel eine hohe Aktivität und sind bis auf Palladium unter den Reaktionsbedingungen stabil und können rezykliert werden. Beispielsweise erzielen die Autoren mit Rh-Nanopartikeln in Verbindung mit der sauren IL [BSO₃BIM][CF₃SO₃] einen mit 98 % fast vollständigen Umsatz von Phenol zu Cyclohexan (84 %) und Cyclohexanon (16 %) innerhalb von vier Stunden (130°C, 40 bar H₂, in 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene, sauer funktionalisierte ionische Flüssigkeiten hergestellt. Die funktionelle Gruppe, ein Sulfonsäure-Rest, befindet sich in der Alkylseitenkette des Imidazolium-basierten Kations, welches bei allen ILs identisch ist. Ausgangsstoff für die Synthese ist das Zwitterion 1-Butylimidazolium-3-(*n*-butansulfonat) (**3**), das durch Reaktion von *N*-*n*-Butylimidazol (**1**) mit 1,4-Butansulton (**2**) in Toluol hergestellt wird^[56-58] (s. Abb. 10).

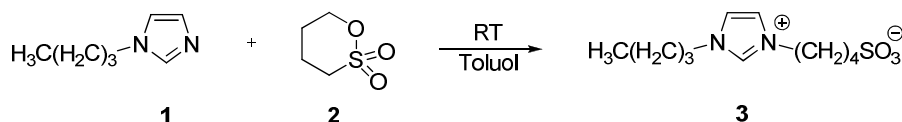


Abb. 10: Synthese von 1-Butylimidazolium-3-(*n*-butansulfonat) (**3**).

Zur Synthese der ILs wird das Zwitterion **3** mit äquimolaren Mengen der jeweiligen Säuren (*para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Trifluormethansulfonsäure, Trifluoressigsäure, konzentrierte Schwefelsäure) in Wasser bei Raumtemperatur umgesetzt (s. Abb. 11). Die Synthesewege wurden von B. Sc. Markus Meuresch im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit erarbeitet^[59].

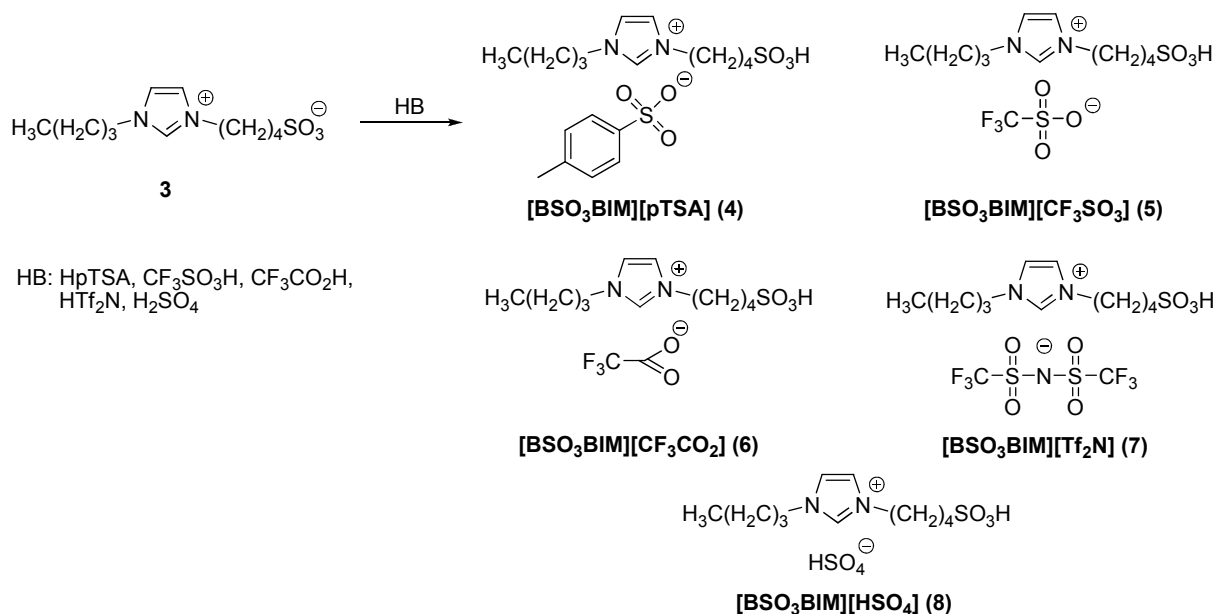


Abb. 11: Synthese der sauren ILs.

Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen am Hochvakuum wurden die Zielprodukte als nieder- bis hochviskose, farblos bis gelb-braune Flüssigkeiten erhalten.

Die Hammettschen Aciditätsfunktionen der ILs **5**, **6**, **7** und **8** wurden von Kou, Dyson und Mitarbeitern bestimmt^[55]. Dies geschah durch photometrische Verfolgung der Protonierung von verschiedenen Nitroanilinen in Acetonitril. Laut dieser Untersuchung hängt die Acidität der ILs von der Natur des Anions ab und fällt in folgender Reihenfolge ab: $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**5**) > $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**) > $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**7**) > $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ (**8**).

Die Synthese der Ruthenium-Nanopartikel in den sauren ILs erfolgte in Anlehnung an das Protokoll zur Herstellung stabilisierter Nanopartikel in neutralen ILs. Hierzu wurde eine Suspension des Vorläufers Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium (II) (5 wt.-% Ru bezogen auf IL) in der jeweiligen IL in einem 10 mL-Autoklaven mit Wasserstoff (60 bar) beaufschlagt und für drei Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 70°C gerührt (Reaktionsgleichung s. Abb. 12). Anschließend wurde das Produkt als eine dunkelbraune viskose Masse erhalten.

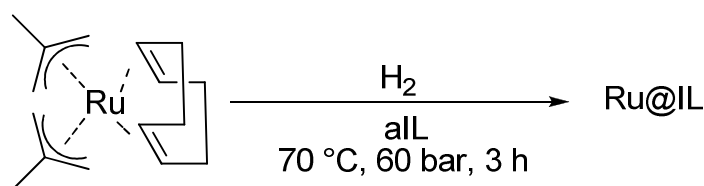


Abb. 12: Synthese der stabilisierten Nanopartikel in den sauren ILs.

Die so hergestellten Ruthenium-Partikel wurden mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) vermessen und die mittleren Partikelgrößen bestimmt. Die Aufnahmen zeigen, dass in Verbindung mit allen genutzten sauren ILs Nanopartikel entstanden waren, die fein dispergiert vorliegen. In Abb. 13 ist eine TEM-Aufnahme der in $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ (**8**) hergestellten Ruthenium-Partikel (Durchmesser 2.1 ± 0.5 nm) zu sehen. Die TEM-Aufnahmen der restlichen IL-Ru-Partikel-Kombinationen befinden sich im Anhang.

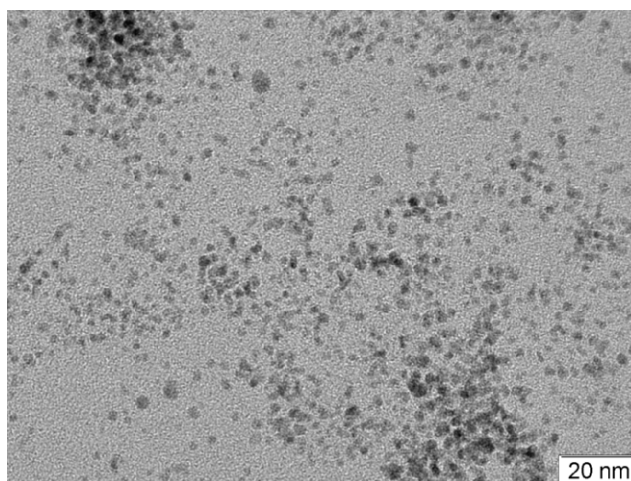


Abb. 13: TEM-Aufnahme von [BSO₃BIM][HSO₄]-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln.

In Tab. 1 sind die jeweiligen Durchmesser inklusive Standardabweichungen der synthetisierten Nanopartikel angegeben.

Tab. 1: Durchmesser der hergestellten Ruthenium-Nanopartikel.

	stabilisierende saure IL	mittlerer Durchmesser in nm
1	[BSO ₃ BIM][HSO ₄] (8)	2.1 ± 0.5
2	[BSO ₃ BIM][pTSA] (4)	3.6 ± 1.0
3	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	2.6 ± 0.5
4	[BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃] (5)	2.1 ± 0.5
5	[BSO ₃ BIM][CF ₃ CO ₂] (6)	2.0 ± 0.4

Aus der Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers ist ersichtlich, dass die Partikelgrößen in Verbindung mit den ILs **5**, **6**, **7** und **8** bei etwa 2 nm liegen. Eine Ausnahme bilden die in [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) stabilisierten Nanopartikel, bei denen der Durchmesser mit 3.6 ± 1.0 nm deutlich höher liegt. Inwiefern sich diese Abweichung im Bezug auf die Aktivität der Partikel auswirkt, sollte bei anschließenden Aktivitätstests untersucht werden. Typische in der Literatur angegebene Durchmesser von Nanopartikeln in ILs bewegen sich zwischen 1 und 10 nm^[31].

Als Vergleich in den katalytischen Umsetzungen sollen Ruthenium-Partikel in der nicht-funktionalisierten IL 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid [C12MIM][Tf₂N] (**9**) betrachtet werden. Die in Abb. 14 gezeigte TEM-Aufnahme ist mit

denen der in sauren ILs stabilisierten Partikel vergleichbar, da auch hier erkennbar fein dispergierte Partikel vorliegen.

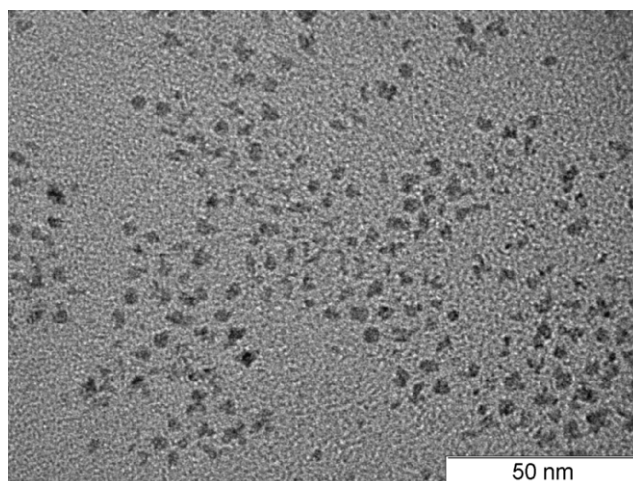
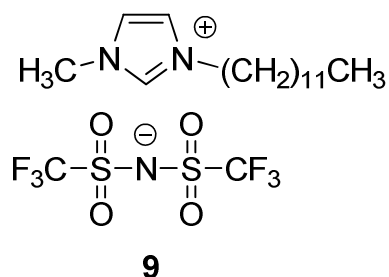


Abb. 14: TEM-Aufnahme von Ruthenium-Nanopartikeln stabilisiert in [C12MIM][Tf₂N] (**9**).

Die Größe der [C12MIM][Tf₂N]-stabilisierten Ruthenium-Partikel entspricht mit 3.5 ± 0.6 nm in etwa der Größe der Partikel in Verbindung mit [BSO₃BIM][pTSA] (**4**). Des Weiteren sind die Partikel in den sauren ILs, als auch die in der nicht-funktionalisierten IL über einen Zeitraum von mindestens zwei Monaten stabil. Es treten keine farblichen Veränderungen auf und es werden keine Aktivitätsverluste festgestellt.

Die synthetisierten Nanopartikel in den sauren ILs zeigen divergierende Löslichkeiten, was auf die stark unterschiedlichen Polaritäten der Anionen zurückzuführen ist. Aufgrund der Hydrophilie der Anionen der sauren ILs **8**, **5** und **4** konnten wasserlösliche Ruthenium-Nanopartikel erhalten werden. Die Wasserlöslichkeit, bzw. Stabilität in Gegenwart von Wasser ist gerade bei der Umsetzung von Biomasse von großem Vorteil, da diese einen hohen Wassergehalt aufweist (grüne Biomasse) bzw. bei den Umsetzungen durch Dehydratisierungsreaktionen Wasser freigesetzt wird. Um die Löslichkeit der hergestellten Partikel zu quantifizieren wurden Löslichkeitstests durchgeführt, wobei jeweils eine definierte Masse an Nanopartikeln mit Wasser versetzt wurde. Hierbei wurde zu Beginn optisch durch eine Färbung der wässrigen Phase auf Löslichkeit geprüft. Diese Tests ergaben, dass die Nanopartikel in Verbindung mit den ILs **8**, **5** und **4** gut wasserlöslich sind (s.a. Abb. 15). Mit IL **6** wurde eine moderate Wasserlöslichkeit erzielt, wohingegen die durch IL **7** stabilisierten Partikel kaum wasserlöslich sind. Die Wasserlöslichkeit der ILs sinkt in folgender

Reihenfolge: $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ (**8**) > $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**5**) > $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{pTSA}]$ (**4**) > $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**) > $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**7**).

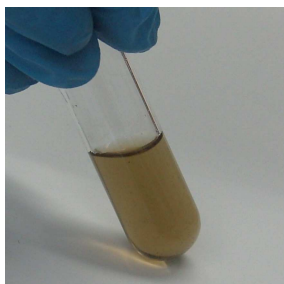


Abb. 15: $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ -stabilisierte Ruthenium-Nanopartikel in wässriger Lösung.

2.1.1 Untersuchung der Hydrieraktivität der Nanopartikel in sauren ILs in der Umsetzung von Acetophenon

Die Hydrieraktivität der hergestellten Ruthenium-Nanopartikel sollte in der Hydrierung von Acetophenon (**10**) getestet werden. Acetophenon stellt aufgrund des Vorhandenseins eines aromatischen Systems und einer Ketogruppe ein aufschlussreiches Testsubstrat dar (s. Abb. 16).

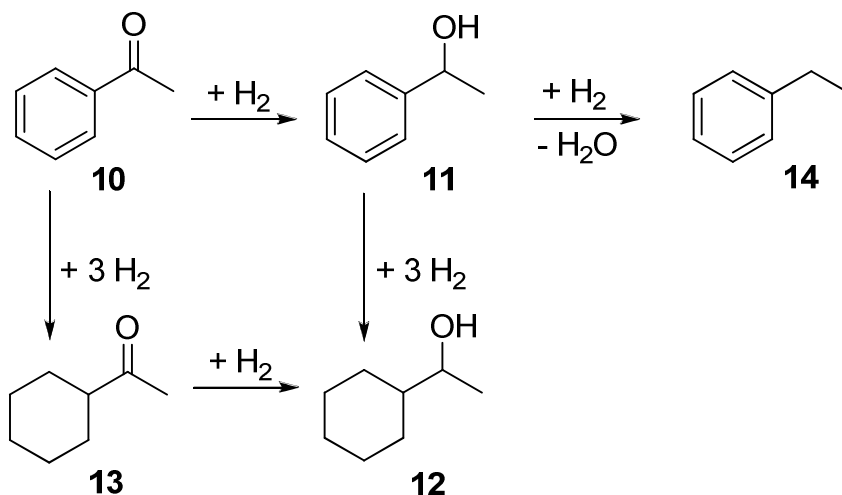


Abb. 16: Umsetzung von Acetophenon an Ruthenium-Nanopartikeln.

Bei der Hydrierung von Acetophenon (**10**) wird mit heterogenen Ruthenium-Katalysatoren zunächst die Ketogruppe umgesetzt, wodurch 1-Phenylethanol (**11**) entsteht. Eine anschließende Hydrierung des Phenylringes führt zur Bildung von 1-Cyclohexylethanol (**12**). Alternativ kann es aber auch ausgehend von Acetophenon (**10**) zunächst zur Hydrierung des

aromatischen Systems kommen, was zu 1-Cyclohexylethan-1-on (**13**) führt. Anschließend wird durch die Hydrierung der Ketofunktion dann ebenfalls 1-Cyclohexylethanol (**12**) als Produkt erhalten.

In Gegenwart einer Brønsted-Säure findet eine Dehydratisierung von 1-Phenylethanol (**11**) statt, die durch eine direkt im Anschluss erfolgende Hydrierung der entstehenden C-C-Doppelbindung zur Bildung von Ethylbenzol (**14**) führt. In diesem Zusammenhang kann es allerdings auch zur Bildung von Polymeren kommen^[60], die analytisch nicht erfasst werden können.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Umsetzungen von Acetophenon (**10**) mit den hergestellten Ru-Nanopartikeln aufgeführt. Als Lösungsmittel für die Katalysen wurde die IL 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid [EMIM][Tf₂N] (**15**) eingesetzt.

Tab. 2: Umsetzung von Acetophenon (10).

	Versuchs- lauf	IL	<i>X</i> / %	<i>S</i> (11) / %	<i>S</i> (12) / %	<i>S</i> (13) / %	<i>S</i> (14) / %
1	A61	[C12MIM][Tf ₂ N] (9)	> 99	-	79	21	-
2	A59	[BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃] (5)	> 99	2	72	23	3
3	A42	[BSO ₃ BIM][CF ₃ CO ₂] (6)	> 99	-	99	1	-
4	A52	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	> 99	-	> 99	-	-
5	A45	[BSO ₃ BIM][HSO ₄] (8)	49	30	35	19	16
6	A44	[BSO ₃ BIM][pTSA] (4)	29	65	7	10	18

Bedingungen: 1 mol-% Ru bezogen auf Acetophenon, 50 bar H₂, 50°C, 15 h, Lösungsmittel [EMIM][Tf₂N] (1 g); Umsätze und Selektivitäten wurden mittels GC bestimmt.

Wird die Reaktion unter Einsatz der Nanopartikel mit der nicht-funktionalisierten IL [C12MIM][Tf₂N] (**9**) durchgeführt, werden bei vollständigem Umsatz mit einer Selektivität von 79 % Cyclohexylethanol (**12**) und 21 % Cyclohexylethan-1-on (**13**) erhalten (Eintrag 1). In Verbindung mit [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (**5**) ist bei komplettem Umsatz Cyclohexylethanol (**12**) ebenfalls das Hauptprodukt (72 %) (Eintrag 2). Allerdings werden neben Cyclohexylethan-1-on (**13**) (23 %) auch sehr geringe Mengen von 1-Phenylethanol (**11**) (2 %) und Ethylbenzol (**14**) (3 %) erhalten. Letzteres weist auf die Wirkung der IL als Brønsted-Säure hin. Des Weiteren konnte bei diesem Versuch die Massenbilanz nicht vollständig geschlossen werden, weshalb angenommen wird, dass es zur säurevermittelten Polymerbildung gekommen ist. Die geringere Säurestärke von [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (**6**)

führt nicht zur Bildung von Ethylbenzol (**14**) und auch die Massenbilanz konnte komplett geschlossen werden (Eintrag 3)^[55]. Bei vollständigem Umsatz entsteht ausschließlich Cyclohexylethanol (**12**) (99 %). Beim Einsatz von [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) wird mit einer Selektivität von > 99 % Cyclohexylethanol (**12**) bei komplettem Umsatz erhalten (Eintrag 4)^[60]. In Verbindung mit [BSO₃BIM][H₂SO₄] (**8**) zeigt sich die starke Dehydratisierungskraft der sauren IL mit dem Hydrogensulfat-Anion durch die Bildung von Ethylbenzol (**14**) mit einer Selektivität von 16 % (Eintrag 5). Des Weiteren werden Cyclohexylethanol (**12**) und 1-Phenylethanol (**11**) mit Selektivitäten von 35, bzw. 30 % und 19 % Cyclohexylethan-1-on (**13**) erhalten. Die Aktivität des Katalysators ist jedoch im Vergleich geringer – hier kommt es zu einem Umsatz von nur 49 %. Sehr ähnliche Ergebnisse werden beim Einsatz von [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) erhalten (Eintrag 6). Auch hier wird bei einem geringen Umsatz von 29 % Ethylbenzol mit einer Selektivität von 18 % erhalten. Das Hauptprodukt ist allerdings klar 1-Phenylethanol (**11**) (65 %). Cyclohexylethan-1-on (**13**) und Cyclohexylethanol (**12**) werden mit Selektivitäten von 10, bzw. 7 % gebildet.

Aus den vorgestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass alle Kombinationen aus Ruthenium-Nanopartikeln und sauren ILs auch in der Hydrierung des Testsubstrates Acetophenon aktiv sind. Die Nanopartikel in Verbindung mit [BSO₃BIM][H₂SO₄] (**8**) und [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) zeigen eine erniedrigte Aktivität und deutliche Tendenz zur Dehydratisierung. Nach den Reaktionen zeigten alle Reaktionsmischungen keine offensichtlichen farblichen Veränderungen; allerdings trat in Verbindung mit IL **9** (Eintrag 1) und IL **6** (Eintrag 3) eine Trübung auf. Bei IL **5** (Eintrag 2) sowie **7**, **8** und **4** (Eintrag 4-6) hatte sich wenig feiner schwarzer Feststoff gebildet und abgesetzt. Dieser Feststoff wird auf die Bildung unlöslicher Ruthenium-Agglomerate zurückgeführt.

2.2 Umsetzung der Biomasse-Derivate Sorbitol, Glucose und Cellobiose

2.2.1 Dehydratisierung von Sorbitol

Nachdem die katalytische Aktivität in der Hydrierung von Acetophenon evaluiert worden war, sollte zu den Biomasse-basierten Substraten übergegangen werden. Dazu sollte zunächst die Säureaktivität der IL-stabilisierten Nanopartikel in der Dehydratisierung von Sorbitol (**16**) ermittelt werden (s. Abb. 17). Es konnte hierbei davon ausgegangen werden, dass, je höher

die Acidität der jeweiligen IL ist, das entsprechende Katalysatorsystem umso besser dazu in der Lage ist, die Dehydratisierung von Sorbitol zu katalysieren.

Sorbitol (**16**) wird technisch durch metallkatalysierte Hydrierung von Glucose (**19**) erhalten und in der Lebensmittel-, Arzneimittel- und Kosmetikindustrie genutzt^[61]. Durch Dehydratisierung kann **16** in die zyklischen Ether 1,4-Sorbitan (**17**) und Isosorbid (**18**) überführt werden. In der Regel wird dies homogen oder heterogen durch Säuren (z.B. H₂SO₄ oder Zeolite) katalysiert^[62-64]. Die Ester von 1,4-Sorbitan (**17**) werden als Tenside eingesetzt, wohingegen Isosorbid (**18**) als Monomer in der Polymerherstellung verwendet wird^[63, 65]. Nitrat-Derivate von **18** finden außerdem bei Infarkten als Arzneimittel Anwendung^[64].

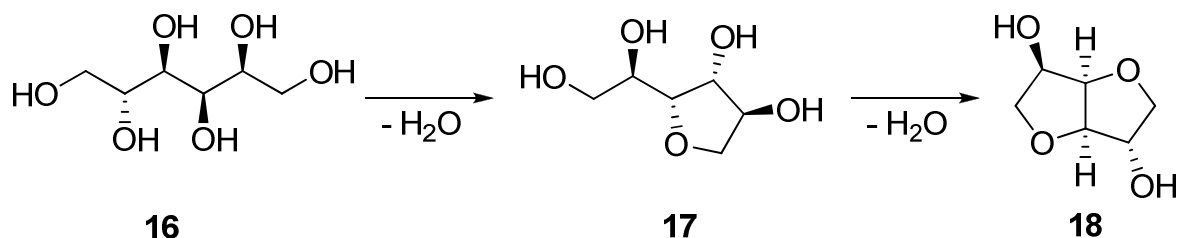


Abb. 17: Dehydratisierung von Sorbitol (**16**) zu 1,4-Sorbitan (**17**) und Isosorbid (**18**).

Die Umsetzung von Sorbitol erfolgte in [EMIM][Tf₂N] (**15**) als Lösungsmittel bei einer Ölbadtemperatur von 120°C. Des Weiteren wurde die Reaktion unter Wasserstoffdruck (50 bar) durchgeführt um vergleichbare Bedingungen zu den anschließenden Umsetzungen von Glucose (**19**) bzw. Cellobiose (**20**) zu schaffen. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Umsetzung von Sorbitol (**16**).

Versuchslauf		IL	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (17) / %	<i>Y</i> (18) / %
1	So10	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	4	-	-
2	So7	[BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃] (5)	23	18	1
3	So8	[BSO ₃ BIM][CF ₃ CO ₂] (6)	59	56	-
4	So5	[BSO ₃ BIM][HSO ₄] (8)	85	71	7
5	So9	[BSO ₃ BIM][pTSA] (4)	96	77	15

Bedingungen: 5 mol-% Ru bezogen auf Sorbitol, 50 bar H₂, 120°C, 15 h, Lösungsmittel [EMIM][Tf₂N] (1 g). Umsätze und Ausbeuten wurden nach Aufarbeitung mittels HPLC (Trennsäule 1) bestimmt.

In Kombination mit der schwach sauren IL [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) wird kein Umsatz zu den Dehydratisierungsprodukten beobachtet (Eintrag 1). Dieses Ergebnis lässt, einhergehend mit den bereits diskutierten Ergebnissen von Kou, Dyson *et al.*^[55], darauf schließen, dass die Acidität von **7** für diese Umsetzung zu gering ist. Eine Ausbeute von immerhin 18 % an 1,4-Sorbitan (**17**) wird mit [BSO₃BIM][CF₃SO₃]-stabilisierten Nanopartikeln erzielt (Eintrag 2). Beim Einsatz von [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (**6**) kommt es bereits zu einem Umsatz zu **17** von 56 % (Eintrag 3). Da **5** acider als **6** ist, sollte eigentlich der Einsatz erstgenannter IL hier zu besserem Umsatz führen^[55]. Dieses ist nicht der Fall, weshalb noch andere Einflüsse, z. B. die Natur des Anions, hier eine Rolle spielen müssen. In Verbindung mit [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) und [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) können mit 71, bzw. 77 % die höchsten Ausbeuten an **17** erzielt werden (Einträge 4 und 5). Des Weiteren kommt es in diesen Fällen sogar zum Umsatz zu Isosorbid (**18**) (7, bzw. 15 %).

Bei Betrachtung der Katalyseergebnisse fällt auf, dass sich die Aktivitäten der Ruthenium-Nanopartikel abhängig von der jeweiligen stabilisierenden sauren IL stark unterscheiden. Analog zu den Resultaten bei der Umsetzung von Acetophenon (**10**) zeigt sich, dass [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) und [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) von den hier getesteten ILs die stärkste Dehydratisierungskraft aufweisen. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen erwiesen sich die Nanopartikel in allen Fällen als nicht stabil, wodurch es zur Agglomeration und dem Ausfallen der Partikel kam.

2.2.2 Hydrierung und Dehydratisierung von Glucose

Nachdem die Aktivität der in sauren ILs stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel in der Dehydratisierung gezeigt worden war, sollten die Aktivitäten nun in der Hydrierung von Glucose (**19**) getestet werden (s. Abb. 18).

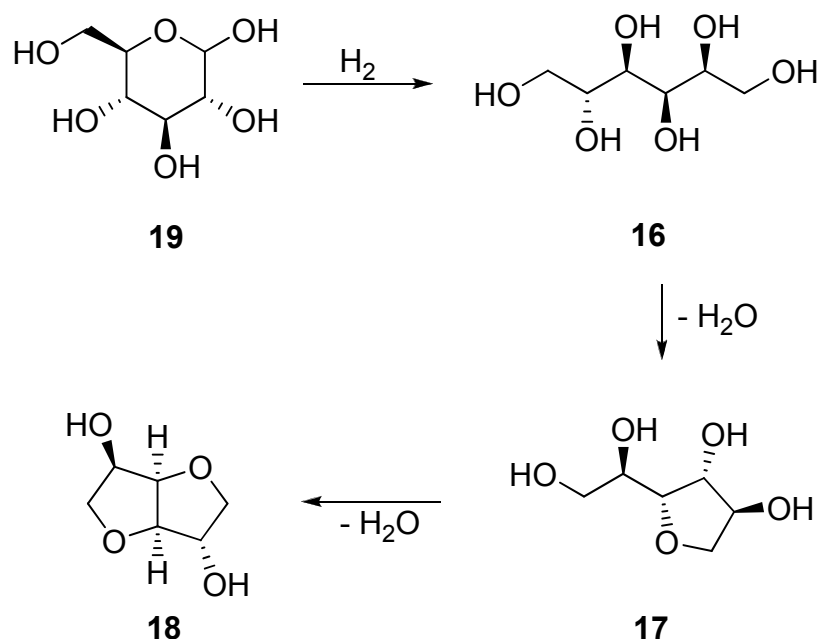


Abb. 18: Umsetzung von Glucose (19) zu Sorbitol (16), Sorbitan (17) und Isosorbid (18).

Glucose (19), das großtechnisch durch enzymatische Spaltung von Stärke gewonnen wird, kann durch Hydrierung in Sorbitol (16) umgewandelt werden^[66]. Sorbitol (16) kann anschließend in einer säurekatalysierten Dehydratisierung zu 1,4-Sorbitan (17) und bei erneuter Dehydratisierung zu Isosorbid (18) umgesetzt werden. Idealerweise sollten die hergestellten Katalysatorsysteme sowohl die Hydrierung als auch die Dehydratisierung in einer Konsekutivreaktion ermöglichen.

Tab. 4: Umsetzung von Glucose (19) mit den modifizierten Nanopartikel-Systemen.

	Versuchs- lauf	IL	$X / \%$	$Y(16) / \%$	$Y(17) / \%$	$Y(18) / \%$
1	So19	[C12MIM][Tf ₂ N] (9)	89	53	-	-
2	SW34	[BSO ₃ BIM][pTSA] (4)	65	-	-	-
3	SW33	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	85	4	8	38
4	So20	[BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃] (5)	96	75	-	-
5 ¹	So27	[BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃] (5)	> 99	25	61	6
6	SW35	[BSO ₃ BIM][HSO ₄] (8)	> 99	5	13	70
7 ²	So41	[BSO ₃ BIM][HSO ₄] (8)	> 99	4	11	71

Bedingungen: 5 mol-% Ru bezogen auf Glucose, 50 bar H₂, 120°C, 15 h, Lösungsmittel [EMIM][Tf₂N] (1 g);

¹die Reaktion wurde bei 150°C durchgeführt; ²10 mol-% Ru bezogen auf Substrat, bei 150°C. Umsätze und Ausbeuten wurden nach Aufarbeitung mittels HPLC (Trennsäule 1) bestimmt.

Die Experimente wurden ausgehend von Glucose (19) bei einer Temperatur von 120°C und einem Wasserstoffdruck von 50 bar in [EMIM][Tf₂N] (15) als Lösungsmittel durchgeführt. In

Tab. 4 sind die erzielten Versuchsergebnisse zusammengefasst.

Um das Verhalten sauer-funktionalisierter und nicht-funktionalisierter ILs vergleichen zu können, wurde die Umsetzung von Glucose (19) zunächst an [C12MIM][Tf₂N]-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln durchgeführt (Eintrag 1). In diesem Falle beträgt der Umsatz zu Sorbitol (16) 53 %. Eine Dehydratisierung wird nicht beobachtet, weshalb das Auftreten einer thermischen Wasserabspaltung in diesem System ausgeschlossen werden kann. Wird [BSO₃BIM][pTSA] (4) zur Stabilisierung der Ruthenium-Partikel verwendet, ist der Katalysator inaktiv in der Hydrierung von Glucose (19) (Eintrag 2). Die Inaktivität könnte mit dem Partikeldurchmesser korrelieren, der mit 3.6 ± 1.0 nm mindestens 30 % größer ist als in den anderen Nanopartikel-Systemen^[67, 68] (vgl. Tab. 1). In Kombination mit [BSO₃BIM][Tf₂N] (7) wird ein wesentlich aktiverer Katalysator erhalten (Eintrag 3). Es kommt zwar nicht zu vollständigem Umsatz, aber trotzdem wird bereits die Dehydratisierung des gebildeten Sorbitols (16) beobachtet. Das entstehende Produktgemisch setzt sich aus 38 % Isosorbid (18), 8 % Sorbitan (17) und 4 % Sorbitol (16) zusammen. Hier fällt auf, dass dieselben Partikel zuvor bei der Dehydratisierung von Sorbitol (16) keine Aktivität gezeigt hatten (vgl. Tab. 3, Eintrag 1). Beim Einsatz von [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (5) wird ein Katalysator erhalten, der in der Hydrierung eine gute Aktivität zeigt (Eintrag 4). Sorbitol (16) wird mit einer Ausbeute von 75 % erhalten. Die Tatsache, dass es nicht zur Dehydratisierung kommt, könnte darin begründet sein, dass die Abspaltung von Wasser hier deutlich langsamer abläuft als die Hydrierung. Im nächsten Versuch mit erhöhter Reaktionstemperatur (150°C) ist es auch mit diesem Katalysator möglich einen Umsatz von 61 % zu 1,4-Sorbitan (17) zu erzielen (Eintrag 5). Des Weiteren werden 6 % Isosorbid (18) und 25 % Sorbitol (16) erhalten. Ruthenium in Kombination mit der IL [BSO₃BIM][HSO₄] (8) ergibt einen Katalysator, der sich sowohl in der Hydrierung als auch in der Dehydratisierung als äußerst aktiv erweist (Eintrag 6). Es werden 70 % Isosorbid (18), 13 % 1,4-Sorbitan (17) und 5 % Sorbitol (16) erhalten. Der Versuch, einen vollständigen Umsatz zu Isosorbid (18) durch Verdopplung der Menge an [BSO₃BIM][HSO₄]-stabilisierten Ru-Partikeln und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150°C zu erzielen, war nicht erfolgreich (Eintrag 7). Im Vergleich zu Eintrag 6 konnten zudem keine Unterschiede in der Produktverteilung festgestellt werden. Wie bereits bei der Umsetzung von Sorbitol (16), waren die Nanopartikel unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern agglomerierten.

Demzufolge zeigen in der Hydrierung von Glucose (**19**) und der nachfolgenden Dehydratisierung des entstehenden Sorbitols (**16**) die $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ -stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel die mit Abstand beste Aktivität. Deren hohe Aktivität in der Dehydratisierung war zuvor bereits in den Umsetzungen von Acetophenon (**10**) und Sorbitol (**16**) aufgefallen.

2.2.3 Hydrierung und Dehydratisierung von Cellobiose

Bei der Herstellung von Cellobiose sind besonders enzymatische Verfahren, ausgehend von Cellulose, verbreitet^[69]. Als einziges Beispiel soll in diesem Rahmen auf die Arbeiten von Schüth *et al.* verwiesen werden, die Cellulose in ionischer Flüssigkeit sauer katalysiert hydrolysieren und die resultierenden Cellooligomere enzymatisch in Cellobiose und Glucose umsetzen^[70].

Die chemische Umsetzung von Cellobiose ist, im Gegensatz zu ihrer biologischen Transformation, noch nicht sehr intensiv untersucht. In der Literatur beschrieben sind die Hydrolyse von Cellobiose zu Glucose und Hydrierung zu Sorbitol.

Die hydrolytische Spaltung von Cellobiose in die Glucose-Monomere kann sauer oder metallkatalysiert durchgeführt werden. Hahn-Hägerdal *et al.* haben erfolgreich perfluorierte Sulfonsäure-Harze eingesetzt^[71]. Sie erzielten in Satzversuchen bei Substratkonzentrationen von 100 g/L und einer Temperatur von 95°C einen vollständigen Umsatz. In kontinuierlichen Versuchen zeigten die perfluorierten Sulfonsäure-Harze innerhalb von mehr als 30 Tagen keine Abnahme der Aktivität. Des Weiteren kann die Umsetzung von Polysacchariden zu Sorbitol an heterogenen Metallkatalysatoren in Verbindung mit festen Säuren erfolgen^[72]. Hierbei setzten die Autoren als Katalysator Ruthenium auf Zeolith bei Temperaturen von 100 bis 170°C und Wasserstoffdrücken von über 100 bar ein. Bei der Hydrolyse von Cellobiose mit Methansulfonsäure in der IL 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 90°C konnten Seddon *et al.* Glucoseausbeuten von 68 % erzielen^[73].

Die metallvermittelte Spaltung von Cellobiose wurde von Dyson *et al.* mit PVP-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln durchgeführt. Hier erfolgt direkt im Anschluss die Hydrierung der entstehenden Glucose zu Sorbitol, wobei ein vollständiger Umsatz der Cellobiose mit sehr hoher Selektivität zu Sorbitol erreicht wird^[74].

Deng *et al.* beschreiben die Umsetzung von Cellobiose zu Sorbitol an in Carbon Nanotubes-immobilisierten Ruthenium-Partikeln^[75]. Sie erreichen eine Ausbeute an 87% bei einer

Reaktionstemperatur von 185°C in Wasser. Des Weiteren stellen sie fest, dass sich eine erhöhte Acidität, herrührend vom Herstellungsprozess der Nanotubes, positiv auf die Katalysatoraktivität auswirkt. Die Autoren untersuchten auch den Einfluss des Partikeldurchmessers (im Bereich von 2.4 bis 12 nm) auf die katalytische Aktivität und kamen dabei zu dem Ergebnis, dass eine Ruthenium-Partikelgröße von über 8.7 nm für die Katalysatoraktivität vorteilhaft ist.

Direkte Umsetzungen von Cellobiose zu 1,4-Sorbitan und Isosorbid mit Hilfe eines einzigen Katalysatorsystems sind allerdings bisher noch nicht beschrieben worden. Um diese Umsetzung durchführen zu können, könnte ein multifunktionelles Katalysatorsystem bestehend aus Ruthenium-Nanopartikeln in Kombination mit sauer-funktionalisierten ILs genutzt werden. Hierbei katalysieren die Nanopartikel die Hydrierreaktion, während die saure IL die Dehydratisierung vermittelt. Die Depolymerisierung wird sowohl durch die saure IL, als auch die Nanopartikel katalysiert.

Durch Depolymerisierung von D-(+)-Cellobiose (**20**) wird Glucose (**19**) erhalten (s. Abb. 19). Letzteres kann dann zu Sorbitol (**16**) hydriert werden. Eine sich daran anschließende Dehydratisierung führt dann zur Bildung von 1,4-Sorbitan (**17**), bzw. Isosorbid (**18**).

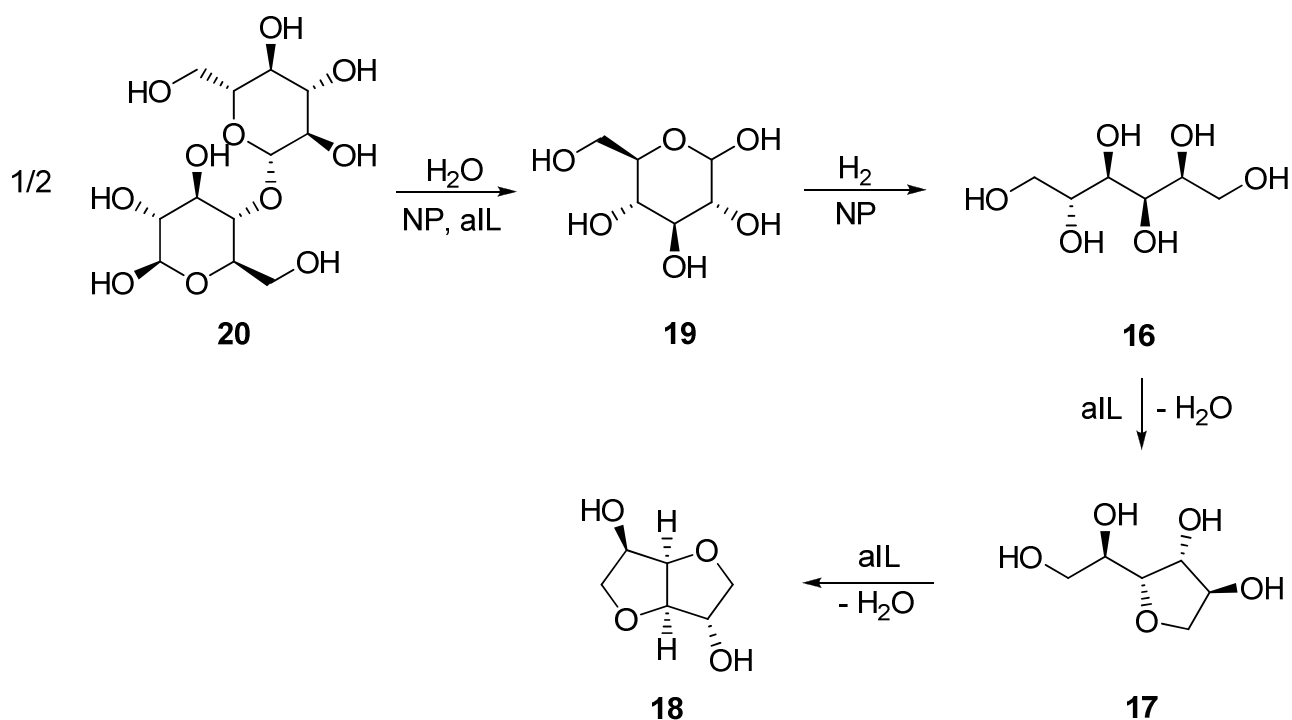


Abb. 19: Umsetzung von Cellobiose (**20**) zu Sorbitol (**16**), 1,4-Sorbitan (**17**) und Isosorbid (**18**).

Die Experimente mit den multifunktionellen Katalysatoren wurden bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einer Temperatur von 150°C durchgeführt (Versuchsergebnisse s. Tab. 5). Da Cellobiose nicht in der IL [EMIM][Tf₂N] (**15**) löslich ist, wurde ein zweiphasiges Lösungsmittelsystem bestehend aus **15** und Wasser eingesetzt (s. Abb. 20).

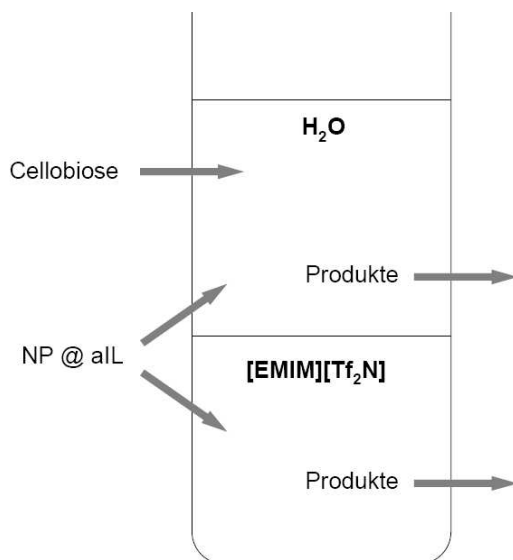


Abb. 20: Schematische Darstellung des zweiphasigen Reaktionssystems.

Die IL-stabilisierten Ru-Nanopartikel lösten sich, abhängig von der Polarität der jeweiligen IL, bevorzugt in der wässrigen oder der [EMIM][Tf₂N]-Phase. Bei Verwendung von [C12MIM][Tf₂N] (**9**) (Eintrag 2), [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) (Eintrag 3) und [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (**6**) (Eintrag 5) waren die Nanopartikel in der IL-Phase gelöst. Wurden [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (**5**) (Eintrag 4) und [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) (Eintrag 6) eingesetzt, so wiesen die wässrige und die IL-Phase eine durch gelöste Nanopartikel hervorgerufene Färbung auf.

Die mit 150°C im Vergleich zu den vorher durchgeführten Versuchen mit Sorbitol (**16**) und Glucose (**19**) erhöhte Temperatur wurde gewählt, weil bei 120°C die Umsetzung von Glucose (**19**) nicht immer vollständig war und beim Einsatz von [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (**5**) ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die Reaktion gezeigt worden war (vgl. Tab. 4, Eintrag 5).

Tab. 5: Umsetzung von Cellobiose (20).

	Versuchs lauf	IL	$X / \%$	$Y(19) /$ %	$Y(16)$ / %	$Y(17)$ / %	$Y(18)$ / %
1 ¹	SW32	[EMIM][Tf ₂ N] (15)	13	3	2	-	-
2	Ce25	[C12MIM][Tf ₂ N] (9)	86	14	16	-	-
3 ²	Ce20	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	95	1	88	-	-
4	Ce14	[BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃] (5)	96	28	58	-	4
5	Ce12	[BSO ₃ BIM][CF ₃ CO ₂] (6)	> 99	5	28	1	-
6	Ce17	[BSO ₃ BIM][HSO ₄] (8)	95	1	78	-	6

Bedingungen: 5 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose, 50 bar H₂, 150°C, 15 h, in Wasser / [EMIM][Tf₂N] (1 mL / 1 g); ¹in [EMIM][Tf₂N] (1 g); ²10 mol-% Ru bezogen auf Substrat. Umsätze und Ausbeuten wurden nach Aufarbeitung mittels HPLC (Trennsäule 1) bestimmt.

Da bei den zweiphasigen Reaktionen beide Phasen getrennt aufgearbeitet und analysiert wurden, konnte festgestellt werden, dass die Produktverteilung in beiden Phasen gleich war. Aus diesem Grund sind in diesen Fällen die jeweiligen Ergebnisse in den Tabellen zusammengefasst.

Um den Einfluss der als Lösungsmittel fungierenden IL [EMIM][Tf₂N] (**15**) auf die Depolymerisierung zu eruieren, wurde die Umsetzung der Cellobiose (**20**), trotz der schlechten Löslichkeit, zunächst an in **15** stabilisierten Ruthenium-Partikeln in reiner IL **15** durchgeführt (Eintrag 1). Dieser Katalysator erweist sich hier als sehr inaktiv und es werden lediglich Ausbeuten von 3, bzw. 2 % an Glucose (**19**) und Sorbitol (**16**) erreicht. Hiermit kann ausgeschlossen werden, dass IL **15** als Lösungsmittel die Depolymerisierung von Cellobiose (**20**) beschleunigt. Werden die bereits bei vorherigen Versuchen eingesetzten Nanopartikel in der nicht-funktionalisierten IL [C12MIM][Tf₂N] (**9**) verwendet, ist klar erkennbar, dass eine Säurefunktion nicht zwingend erforderlich ist um Cellobiose (**20**) in die Monomere zu spalten (Eintrag 2). Allerdings läuft die Reaktion sehr langsam ab, so dass nach Ende der Reaktionszeit nur eine Ausbeute von 14 % Glucose (**19**) und 16 % Sorbitol (**16**) erhalten wird. Des Weiteren kann die Massenbilanz nicht geschlossen werden, was auf Bildung unlöslicher Produkte während der Reaktion zurückgeführt wird. Da die Nanopartikel in der IL [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) in den bisherigen Untersuchungen mit einer Katalysatormenge von 5 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose relativ inaktiv war, wurden die Versuche mit einer Katalysatorbeladung von 10 mol-% durchgeführt (Eintrag 3). Auf diesem Wege kann eine Ausbeute von 88 % zu Sorbitol (**16**) erreicht werden. In Verbindung mit [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (**5**) wird ein Produktgemisch bestehend aus 58 % Sorbitol (**16**) und 28

% Glucose (**19**) erhalten (Eintrag 4). Außerdem kommt es sogar zur Bildung von 4 % Isosorbid (**18**). Beim Einsatz von $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**) ist der Cellobiose-Umsatz zwar vollständig, allerdings setzt sich die analysierte Produktmischung nur aus 5 % Glucose (**19**), 28 % Sorbitol (**16**) und 1 % 1,4-Sorbitan (**17**) zusammen (Eintrag 5). Dementsprechend muss es zur Bildung wasserunlöslicher Feststoffe gekommen sein. Die Ruthenium-Nanopartikel in Kombination mit $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ (**8**) erweisen sich als sehr aktiv (Eintrag 6). Bei einem 95 %igen Umsatz werden Ausbeuten von 78 % an Sorbitol (**16**) und 6 % an Isosorbid (**18**) erhalten. Es ist erkennbar, dass das die IL $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ enthaltende Katalysatorsystem sich unter den gegebenen Bedingungen als am aktivsten bei der Umsetzung von Cellobiose (**20**) erweist. Des Weiteren zeigt sich, dass 1,4-Sorbitan (**17**) unter den Reaktionsbedingungen schnell weiter zu Isosorbid (**18**) dehydratisiert. Dies erklärt, wieso in den Reaktionen Isosorbid (**18**) erhalten wird, aber das primäre Dehydratisierungsprodukt **17** des Sorbitols (**16**) nicht vorliegt (vgl. Einträge 4 und 6).

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kam es während der Reaktion in allen Versuchen zur Agglomeration und dem Ausfallen der Ruthenium-Nanopartikel.

Da das Katalysatorsystem bestehend aus in $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{pTSA}]$ -stabilisierten Ru-Partikeln löslich in Wasser, aber nicht in der IL $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**15**) ist, wurde die Umsetzung von Cellobiose (**20**) in Wasser getestet. Da der Katalysator sich bei der Umsetzung von Glucose (**19**) als inaktiv gezeigt hatte, wurde die Katalysatormenge auf 10 mol-% Ru bezogen auf das Substrat erhöht (vgl.

Tab. 4, Eintrag 2). Die Versuchsergebnisse sind Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6: Umsetzung von Cellobiose (20).

Versuchs- lauf	stabilisierende IL	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (19) / %	<i>Y</i> (16) / %	<i>Y</i> (17) / %	<i>Y</i> (18) / %	Lösungsmittel ¹	
1	Ce11	[BSO ₃ BIM] [pTSA] (4)	> 99	38	1	2	7	Wasser
2	Ce20	[BSO ₃ BIM] [Tf ₂ N] (7)	95	1	88	-	-	Wasser / [EMIM][Tf ₂ N]
3	Ce40	[BSO ₃ BIM] [Tf ₂ N] (7)	> 99	-	3	-	44	[EMIM][Tf ₂ N]

Bedingungen: 10 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose, 50 bar H_2 , 150°C, 15 h; ¹Wasser: 1 mL, $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$: 1 g. Umsätze und Ausbeuten wurden nach Aufarbeitung mittels HPLC (Trennsäule 1) bestimmt.

Es wurde festgestellt, dass sich die $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{pTSA}]$ -stabilisierten Ru-Nanopartikel unter den wie oben beschriebenen, modifizierten Reaktionsbedingungen als aktiv erweisen, wobei

Glucose (**19**) mit einer Ausbeute von 38 % als Hauptprodukt erhalten wird (Eintrag 1). Außerdem wird die Bildung von Isosorbid (**18**) mit einer Ausbeute von 7 % erzielt. Diese Tatsache zeigt, dass es mit diesem Katalysatorsystem auch in Wasser als Lösungsmittel möglich ist, eine Dehydratisierung zu erzielen. Aus diesem Grunde wurden die die IL $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**7**) enthaltenden Ru-Nanopartikel, die nur sehr schlecht wasserlöslich, aber gut in $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**15**) löslich sind, in **15** als Lösungsmittel getestet (Eintrag 3). Eintrag 2 ist identisch mit Eintrag 3 aus Tab. 5 und dient hier nur zu Vergleichszwecken. Ist im zweiphasigen Lösungsmittelsystem Sorbitol (**16**) mit einer Ausbeute von 88 % noch das Hauptprodukt und kann keine Dehydratisierung beobachtet werden, so ist bei Durchführung der Reaktion in IL **15** Isosorbid (**18**) mit einer Ausbeute von 44 % das Hauptprodukt (vgl. Einträge 2 und 3). Allerdings kann hier die Massenbilanz aufgrund Bildung wasserunlöslicher Feststoffe zu 53 % nicht geschlossen werden. Demzufolge scheint hier die Gegenwart von Wasser den Dehydratisierungsprozess zu inhibieren. Auch in diesen Katalysen waren die Nanopartikel unter den Reaktionsbedingungen instabil und fielen aus.

Der Einfluss der Wahl des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelsystems auf die Katalysatoraktivität und die Produktselektivität sollte näher untersucht werden. Dazu wurden die $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ -stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel ausgewählt, da sich diese bereits als am aktivsten herausgestellt hatten. Außerdem sollte getestet werden, inwieweit sich Zusätze an saurer IL auf die beobachteten Produktselektivitäten auswirken.

Die Versuche wurden bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einer Temperatur von 150°C durchgeführt (s. Tab. 7).

Tab. 7: Umsetzung von Cellobiose an $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ -stabilisierten Ru-Nanopartikeln.

	Versuchs- lauf	Ru / mol-%	X / %	$Y(\mathbf{19})$ / %	$Y(\mathbf{16})$ / %	$Y(\mathbf{17})$ / %	$Y(\mathbf{18})$ / %	Zusätze ¹
1	Ce17	5	95	1	78	-	6	-
2	SW31	5	99	2	22	51	4	$[\text{BSO}_3\text{BIM}]$ $[\text{HSO}_4]$
3	Ce18	10	> 99	-	85	-	5	-
4 ²	Ce33	10	> 99	-	5	-	57	-
5 ²	Ce41	10	> 99	-	5	-	66	$[\text{BSO}_3\text{BIM}]$ $[\text{HSO}_4]$

Bedingungen: 50 bar H_2 , 150°C, 15 h, in Wasser / $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (1 mL / 1 g); ¹10 mol-% bezogen auf Substrat;

²in $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (1 g). Umsätze und Ausbeuten wurden nach Aufarbeitung mittels HPLC (Trennsäule 1) bestimmt.

Zum Vergleich gibt Eintrag 1 das bereits oben diskutierte, im Zweiphasensystem erzielte Versuchsergebnis wieder (vgl. Tab. 5, Eintrag 6). Das Hauptprodukt ist hier Sorbitol (**16**), das mit einer Ausbeute von 78 % erhalten wird. Außerdem kommt es zu einem Umsatz von 6 % zu Isosorbid (**18**). Werden 10 Gewichts-% $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ (**8**) der Reaktionsmischung als Additiv zugesetzt, so ist nun das sonst nur in sehr geringen Mengen gebildete 1,4-Sorbitan (**17**) mit einer Ausbeute von 51 % das Hauptprodukt (Eintrag 2). Der Isosorbid-Anteil bleibt nahezu unverändert. Wird die Katalysatormenge verdoppelt, hat dies keinen Einfluss auf die Produktverteilung und Sorbitol (**16**) ist, wie beim Einsatz von 5 mol-% Ru, das Hauptprodukt der Reaktion (85 %) (vgl. Einträge 3 und 1). Um eine möglichst hohe Selektivität an Isosorbid (**18**) zu erzielen, wurde im nächsten Schritt der Versuch in $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**15**) durchgeführt (Eintrag 4). Auf diese Weise kann ein Umsatz von 57 % zu Isosorbid (**18**) erreicht werden. Der Zusatz von 10 Gewichts-% $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ (**8**) führt in diesem System zu einer weiteren Erhöhung der Isosorbid-Ausbeute auf 66 % (Eintrag 5).

Während der Reaktionen kam es zur Agglomeration und dem Ausfallen der Nanopartikel.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass die Wahl des Lösungsmittelsystems und der Einsatz von zusätzlicher saurer IL als Additiv ermöglicht, mit hohen Selektivitäten ausgehend von Cellobiose (**20**) zu Sorbitol (**16**), 1,4-Sorbitan (**17**) und Isosorbid (**18**) zu gelangen. Mithin ist dieses Reaktionssystem durch Variation einzelner Parameter schaltbar. So kann man unter Einsatz von 10 mol-% Ruthenium im Zweiphasensystem Wasser/ $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**15**) eine Sorbitol-Ausbeute von 85 % erzielen. Setzt man im gleichen Lösungsmittelsystem 5 mol-% Ruthenium und als Additiv 10 mol-% der sauren IL **8** ein, erhält man eine Ausbeute von 51 % an 1,4-Sorbitan (**17**). Um Isosorbid (**18**) herzustellen, wird die Reaktion in $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**15**) mit 10 mol-% Ruthenium durchgeführt. Es werden 10 mol-% der sauren IL **8** als Additiv zugesetzt und man erhält eine Ausbeute an Isosorbid (**18**) von 66 %. Ausgewählte Ergebnisse dieser Versuchsreihe wurden bereits veröffentlicht^[76].

2.2.4 Decarbonylierung von 5-Hydroxymethylfurfural und Hydrierung zu THFA

Ausgehend von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) (**21**) können Furan-basierte Verbindungen gewonnen werden, die als mögliche Kraftstoffe gelten^[77]. Die hydrierten Furane kommen auch als Lösungsmittel zum Einsatz^[22]. Sowohl Furane als auch ihre Tetrahydroderivate

werden auch in Kondensationsreaktionen mit Formaldehyd, Phenol, Aceton oder Harnstoff eingesetzt um Harze herzustellen^[78].

HMF (**21**) wird, wie bereits in der Einleitung behandelt, durch saure Hydrolyse aus Cellulose hergestellt. Furane werden eigentlich aus C5-Zuckern aus Hemicellulose erhalten. Die Herstellung ausgehend von Hexosen ist besonders von Interesse, da diese Zucker in Biomasse mengenmäßig stärker vertreten sind^[77]. Die Umsetzung von **21** ist jedoch dadurch erschwert, dass es bei der Reaktion leicht zur Bildung von unlöslichen Polymeren, den Huminen, kommt. Die Huminbildung wird vor allem bei erhöhten Reaktionstemperaturen beobachtet und verringert die Produktausbeute und damit die Kohlenstoffeffizienz. Die Decarbonylierung von **21** realisieren Geilen *et al.* mit einem homogenen Iridium-Komplex mit Tricyclohexylphosphin-Liganden. Der katalytisch aktive Komplex wird hierbei *in situ* aus Bis(1,5-cyclooctadien)diiridiumdichlorid und dem Phosphinliganden gebildet.

In Abb. 21 ist die Decarbonylierung von HMF (**21**) zu Furfurylalkohol (FFA) (**22**) dargestellt.

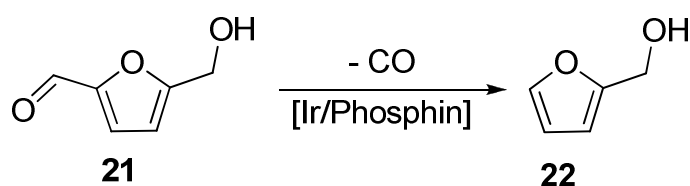


Abb. 21: Homogen katalysierte Decarbonylierung von 5-Hydroxymethylfurfural (**21**) zu Furfurylalkohol (**22**).

Die Decarbonylierung, wurde bei einer Reaktionstemperatur von 220°C mit 5 mol-% Iridium bezogen auf das Substrat durchgeführt. In Tab. 8 sind ausgewählte Versuchsergebnisse aufgeführt.

Tab. 8: Decarbonylierung von HMF (**21**)^[77].

	Reaktions- zeit	Lösungs- mittel	p(CO ₂) / bar	X / %	S(22) / %
1	24	1,4-Dioxan	-	> 99	< 5
2	24	1,4-Dioxan	20	> 99	63
3	24	1,4-Dioxan	50	> 99	93
4 ¹	12	THFA	50	99	85

Bedingungen: 1 mmol HMF, 25 µmol [IrCl(cod)]₂, 100 µmol PCy₃ (HMF:Ir = 20 : 1), 1,4-Dioxan (4 mL), 220°C;

¹2 mmol HMF, 50 µmol [IrCl(cod)]₂, 200 µmol PCy₃ (HMF:Ir = 20 : 1), THFA (4 mL), 220°C. Umsätze wurden mittels GC bestimmt.

Bei der Umsetzung von HMF (**21**) in Dioxan bei 220°C kommt es zu vollständigem Umsatz, jedoch liegt die Selektivität zum Zielprodukt **22** bei unter 5 %, da hauptsächlich Humine gebildet werden (Eintrag 1). Da zyklische Ether wie 1,4-Dioxan in großen Mengen CO₂ lösen können und sogenannte expandierte Flüssigphasen bilden, wurde untersucht, ob die unerwünschte Nebenreaktion zu Huminen auf diesem Wege unterdrückt werden könnte. CO₂ findet im Bereich der Umsetzung von Biomasse immer größeres Interesse, da es nachhaltig ist und im überkritischen Zustand gute Lösungseigenschaften aufweist. Wird die Umsetzung von HMF (**21**) nun mit CO₂ bei einem Druck von 20 bar durchgeführt, steigt die Selektivität zu FFA (**22**) bereits deutlich an (63 %, Eintrag 2). Eine Erhöhung des Drucks auf 50 bar führt zu einer Selektivität von 93 %. Da 1,4-Dioxan petrochemisch hergestellt wird, sollte es durch eine andere, nachhaltige Verbindung ersetzt werden. Die Wahl fiel hierbei auf Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) (**23**), da dieses durch weitere Hydrierung von FFA (**22**) erhalten werden kann. Wie Eintrag 4 zu entnehmen ist, konnte so bei fast komplettem Umsatz innerhalb von 12 h eine Selektivität zu FFA (**22**) von 85 % erzielt werden.

Zur effektiven Nutzung von THFA (**23**) als Lösungsmittel sollte nun ein effizientes katalytisches System zur Hydrierung von FFA (**22**) entwickelt werden. Dadurch würde eine Produktabtrennung nach der Decarbonylierung unnötig werden. Der Iridium-Komplex kann durch Destillation von der Reaktionsmischung abgetrennt werden und diese dann unmittelbar hydriert werden. Als Katalysator für die Hydrierung wurden [C12MIM][Tf₂N]-stabilisierte Ruthenium-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3.5 ± 0.6 nm eingesetzt (s. Abb. 22). In der TEM-Aufnahme sind deutlich nicht-agglomerierte, monodisperse Nanopartikel zu erkennen.

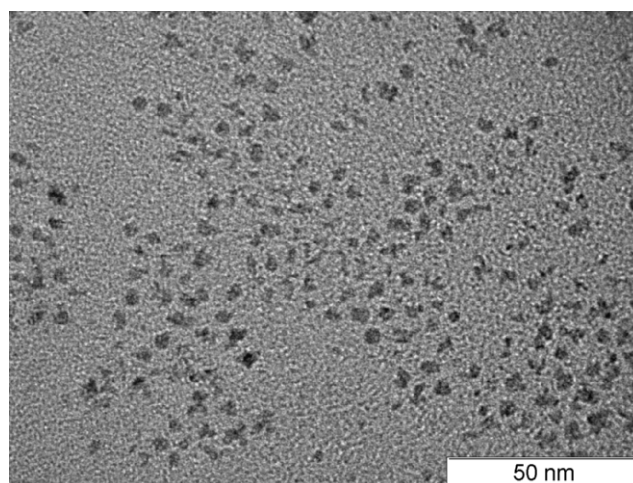


Abb. 22: TEM-Aufnahme von Ru-Partikeln stabilisiert durch [C12MIM][Tf₂N] (9).

Die Synthese der Nanopartikel erfolgte gemäß dem in der Einleitung beschriebenen Protokoll direkt in der IL (60 bar H₂, 70°C, 3 h). Die katalytische Umsetzung von FFA (**22**) erfolgte bei 150°C, einem Wasserstoffdruck von 100 bar und einer Reaktionszeit von 16 h (s. Tab. 9).

Tab. 9: Hydrierung von FFA (22**) zu THFA (**23**).**

	Lösungs- mittel	<i>X</i> / %	<i>S</i> (THFA) / %
1	1,4-Dioxan	> 99	76
2	THF	> 99	78
3 ¹	THFA	> 99	95

Bedingungen: 0.1 mol-% Ru bez. auf Substrat, 27 mol-% bez. auf IL, 100 bar H₂, 150°C, 16 h. ¹Reaktion wurde in THFA als Lösungsmittel durchgeführt, Volumenverhältnis Substrat/THFA : 1/1. Umsätze wurden mittels GC bestimmt.

Als Lösungsmittel wurden Dioxan, THF und THFA eingesetzt, wobei in allen drei Fällen ein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte. Wurde die Reaktion in 1,4-Dioxan durchgeführt, so betrug die Selektivität zum Zielprodukt THFA (**23**) 76 % (Eintrag 1). Beim Einsatz von THF wurden vergleichbare 78 % **23** erhalten (Eintrag 2). Als die Reaktion im Produkt als Lösungsmittel durchgeführt wurde, konnte die Selektivität zu THFA (**23**) auf 95 % gesteigert werden (Eintrag 3).

Allerdings kam es hier, wie auch bei der Umsetzung von Cellobiose, zur Agglomeration und dem Ausfallen der Nanopartikel während der Reaktion.

In Abb. 23 ist die gesamte Reaktion noch einmal schematisch ausgehend von HMF (**21**) bis zu THFA (**23**) gezeigt.

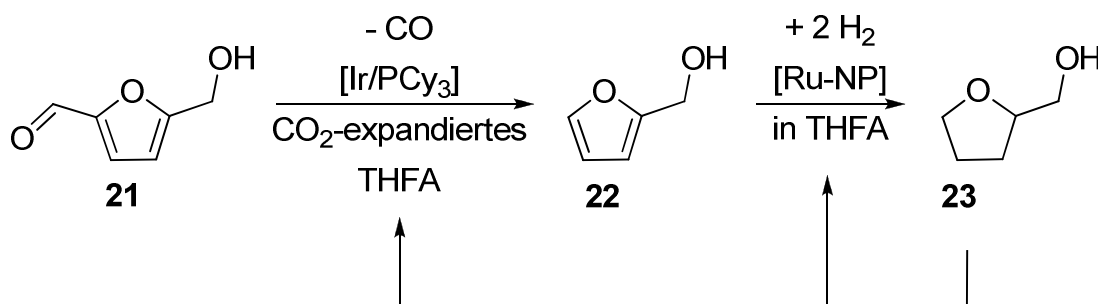


Abb. 23: Decarbonylierung von 5-Hydroxymethylfurfural (21**) und anschließende Hydrierung zur Herstellung von Tetrahydrofurfurylalkohol (**23**)^[77].**

Dieser Prozess bietet eine Möglichkeit zur hoch selektiven Umsetzung von HMF (**21**) und stellt eine Verbindung zwischen den auf C5- und auf C6-Zuckern basierenden Wertschöpfungsketten her. Die Decarbonylierung von HMF (**21**) in THFA (**23**) als Lösungsmittel und anschließende Hydrierung der Reaktionsmischung kann so kombiniert werden, dass THFA (**23**) als einziges Produkt erhalten wird. Die Produktabtrennung kann in beiden Reaktionsschritten destillativ erfolgen und die Katalysatorsysteme rezykliert werden.

2.3 Immobilisierung der IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel

Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten IL-stabilisierten Nanopartikel während der Reaktionen agglomerierten, sollte versucht werden, sie durch Immobilisierung auf Silica zusätzlich zu stabilisieren. Generell haben geträgerte homogene oder nanopartikuläre Katalysatorsysteme den Vorteil, dass durch die Immobilisierung neben einer vereinfachten Abtrennung auch die Stabilität erhöht wird^[30]. Wie bereits in der Einleitung vorgestellt, sollte die Trägerung gemäß dem Prinzip der SILP-Katalyse erfolgen.

Zur Immobilisierung wurden die IL-stabilisierten Nanopartikel in THF oder Dichlormethan gelöst, anschließend mit Silica 60 (30 wt.-% IL-stabilisierte Nanopartikel bezogen auf Silica) versetzt und für etwa zehn Minuten gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei der Katalysator als feinpulvriger Feststoff erhalten wurde (s. Abb. 24). Die Immobilisierung wurde für alle fünf aciden IL-Nanopartikel-Kombinationen durchgeführt. In Verbindung mit den ILs [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) und [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) hatten die geträgerten Katalysatoren eine hellgelbe Farbe. Ein braunes Pulver wurde in Kombination mit der IL [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (**6**) erzielt. Beim Einsatz von [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (**5**) und [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.



Abb. 24: Auf Silica 60 immobilisierte Ruthenium-Nanopartikel. Stabilisierende ILs von li. n. re.: [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**), [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (**5**), [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (**6**), [BSO₃BIM][pTSA] (**4**), [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**).

Anschließend wurden wässrige Suspensionen der Katalysatoren angesetzt um festzustellen, ob die Nanopartikel auf dem Trägermaterial verbleiben oder abgelöst werden (s. Abb. 25). Als Lösungsmittel wurde Wasser gewählt, da dieses im Hinblick auf einen möglichst nachhaltigen Prozess und eine kontinuierliche Reaktionsführung besser geeignet ist (s. o.).

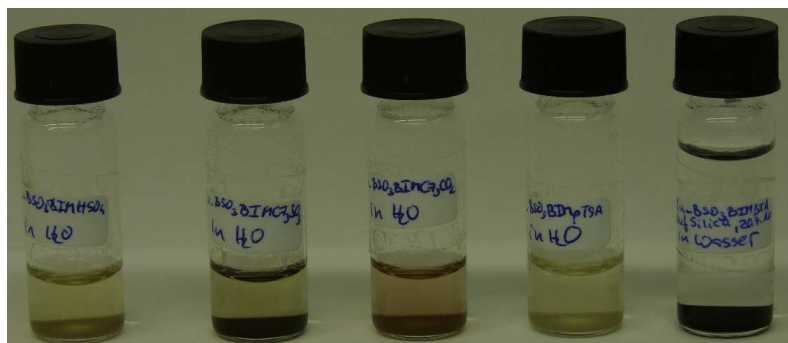


Abb. 25: In Wasser suspendierte immobilisierte Ruthenium-Nanopartikel. Stabilisierende ILs von li. n. re.: [BSO₃BIM][HSO₄] (8), [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (5), [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (6), [BSO₃BIM][pTSA] (4), [BSO₃BIM][Tf₂N] (7).

Da die Immobilisierung auf Wechselwirkungen zwischen der die Nanopartikel stabilisierenden IL und der Oberfläche des Silicas beruht, spielt hier die Wasserlöslichkeit der IL eine wesentliche Rolle. Hellgelbe Lösungen wurden in Verbindung mit den sauren ILs [BSO₃BIM][HSO₄] (8) und [BSO₃BIM][pTSA] (4) erhalten. Wurden die Nanopartikel durch [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (5) stabilisiert, so wurde in diesem Test eine braune Lösung erhalten. Beim Einsatz von [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (6) wies die wässrige Lösung eine rötliche Färbung auf. Anhand der farblosen wässrigen Phase ist erkennbar, dass nur die IL [BSO₃BIM][Tf₂N] (7) ausreichend schlecht wasserlöslich ist, so dass die Nanopartikel auf dem Träger verbleiben und nicht in Lösung gehen. Dies wurde auch durch ICP (inductively coupled plasma)-Analysen bestätigt, die ergaben, dass nach den ersten beiden Versuchsläufen lediglich 1 ppm Ruthenium in Lösung gegangen war und nach dem dritten Lauf nur noch < 1 ppm. Außerdem wurden TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)-Aufnahmen des Katalysators gemacht (s. Abb. 26).

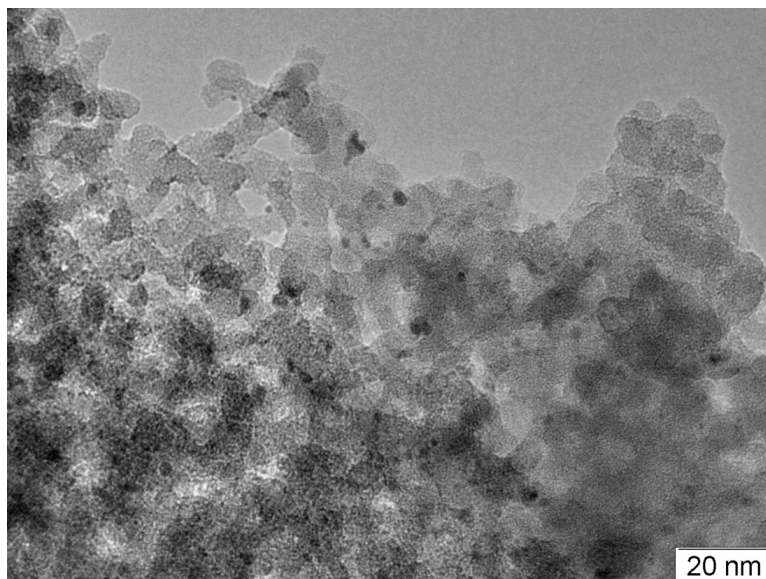


Abb. 26: TEM-Aufnahme von [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln auf Silica.

In der Aufnahme ist der Silica-Träger (hier Silica 100) als graue Masse erkennbar. Die Nanopartikel, die sich auf der Oberfläche des Trägers befinden, sind als schwarze Punkte sichtbar. Der Partikeldurchmesser beträgt 2.0 ± 0.5 nm und ist damit geringer als die Größe der Rutheniumpartikel, die in IL 7 ohne Träger synthetisiert wurden (2.6 ± 0.5 nm; vgl. Tab. 1). Da das Verhältnis zwischen Ruthenium und Silica-Träger nur 0.7 Massen-% beträgt, sind die Nanopartikel durch TEM schwer zu erfassen. Auch können keine Aussagen über Nanopartikel, die sich eventuell in den Poren des Silicas befinden, getroffen werden.

2.4 Einsatz der geträgerten, IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel

Da die geträgerten [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Partikel beim Suspendieren in Wasser nicht in Lösung gingen, wurde dieser Katalysator für die geplanten Umsetzungen von Cellobiose (**20**) und amorpher Cellulose in Wasser als Lösungsmittel eingesetzt.

2.4.1 Umsetzung von Cellobiose an geträgerten Nanopartikeln

Dyson *et al.* beschrieben die Umsetzung von Cellobiose mit vollständigem Umsatz zu Sorbitol an PVP-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln (0.69 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose)^[74]. Hierbei wurde die Reaktion bei einem Wasserstoffdruck von 40 bar, einer Temperatur von 120°C für 12 h in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Versuche bei

verschiedenen pH-Werten zeigten, dass ein niedriger pH-Wert von 2 für den Ablauf der Hydrolyse der Cellobiose erforderlich ist.

Um die Aktivität des hergestellten [BSO₃BIM][Tf₂N]-Ru-Silica-Katalysatorsystems zu testen, wurden die Reaktionsbedingungen von Dyson *et al.* übernommen (s. Tab. 10).

Tab. 10: Umsetzung von Cellobiose (20) – Vergleich mit Dyson.

Versuchslauf	IL	Ru / mol-%	X / %	S(19) / %	S(16) / %	S(17) / %	S(18) / %
1 ¹ SW-Ce- 24.8.11_1	[C12MIM][Tf ₂ N] (9)	0.69	6	> 99	-	-	-
2 SW-Ce- 3.2.11_1	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	0.69	> 99	40	60	-	-
3 SW-Ce- 5.5.11_1	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	5	> 99	-	95	5	-

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 40 bar H₂, 120°C, 12 h, in Wasser (1 mL); ¹15 h. Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

Der erste Eintrag dient erneut zu Vergleichszwecken bezüglich der aciden Funktionalität der IL 7. Wird die nicht-funktionalisierte IL [C12MIM][Tf₂N] (9) eingesetzt, kommt es zu einem Umsatz an Cellobiose (20) von nur 6 %. Es wird ausschließlich Glucose (19) gebildet, d.h. es kommt nur zur Depolymerisierung des Substrates – eine Hydrierung wird nicht beobachtet (Eintrag 1). Das die sauer funktionalisierte IL [BSO₃BIM][Tf₂N] (7) enthaltende Katalysatorsystem hingegen ist deutlich aktiver (Eintrag 2). Bei komplettem Umsatz werden Glucose (19) und Sorbitol (16) mit Selektivitäten von 40, bzw. 60 % erhalten. Dyson *et al.* haben unter diesen Bedingungen mit ihren PVP-stabilisierten Ru-Nanopartikeln vollen Umsatz zu Sorbitol erreicht (s.o.). Wird in dem ausgewählten System die Katalysatormenge auf einen Wert von 5 mol-% Ru bezogen auf das Substrat erhöht, wird bei komplettem Umsatz mit 95 %iger Selektivität Sorbitol (16) erhalten (Eintrag 3). Des Weiteren entstehen geringe Mengen 1,4-Sorbitan (17) (5 %).

Generell wurde eine Aktivitätsminderung im Vergleich zu den nicht immobilisierten Nanopartikeln beobachtet, die auf die durch die Trägerung hervorgerufene Massentransportlimitierung zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde konnte die Dehydratisierung des Sorbitols (16) zu 1,4-Sorbitan (17), bzw. Isosorbid (18) unter den gewählten Versuchsbedingungen nur noch mit geringen Selektivitäten, bzw. nicht mehr beobachtet werden. Allerdings konnte der Katalysator nach der Reaktion durch Sedimentation oder Zentrifugieren leicht abgetrennt und wieder eingesetzt werden. Aus diesen Experimenten kann gefolgert werden, dass das geträgerte Katalysatorsystem eine dem von Dyson *et al.*

gegenüber erniedrigte Aktivität zeigt, aber die Möglichkeit der weiteren Umsetzung zu Isosorbid (**18**) gegeben ist.

Variation der Temperatur

In folgender Versuchsreihe sollte der Einfluss der Temperatur untersucht werden. Dazu wurde die Umsetzung von Cellobiose (**20**) bei Temperaturen von 70 bis 150°C mit einer Katalysatorbeladung von 5 mol-% Ru bezogen auf das Substrat durchgeführt. In Tab. 11 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 11: Umsetzung von Cellobiose (20**) an [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Temperaturen.**

	Versuchslauf	T / °C	X / %	S(19) / %	S(16) / %	S(17) / %	S(18) / %
1	SW-Ce-4.2.11_2	70	61	95	5	-	-
2	SW-Ce-26.1.11_2	100	99	13	85	1	-
3	SW-Ce-6.5.11_1	120	> 99	-	91	9	-
4	SW-Ce-23.3.11	150	> 99	-	89	11	-

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 5 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose, 30 bar H₂, 15 h, in Wasser (1 mL). Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

Wird die Reaktion bei 70°C durchgeführt, laufen die Reaktionen so langsam ab, dass nach 15 Stunden nur ein Umsatz von 61 % erreicht werden kann (Eintrag 1). Das Hauptprodukt Glucose (**19**) wird hier mit einer Selektivität von 95 % gebildet. Sorbitol (**16**) entsteht mit einem Produktanteil von 5 %. Bei einer Reaktionstemperatur von 100°C wird bereits ein fast vollständiger Umsatz an Cellobiose (**20**) erreicht (Eintrag 2) und der Anteil an gebildetem Sorbitol (**16**) steigt auf 85 % an. Des Weiteren werden 13 % Glucose (**19**) und Spuren an 1,4-Sorbitan (**17**) erhalten. Sorbitol (**16**) wird mit einer Selektivität von 91 % erhalten, wenn die Reaktion bei 120°C durchgeführt wird (Eintrag 3). Der Umsatz an Cellobiose (**20**) ist vollständig und es werden 9 % 1,4-Sorbitan (**17**) gebildet. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur um 30°C hat auf die Produktselektivität einen vernachlässigbaren Einfluss (Eintrag 4). So werden Sorbitol (**16**) und 1,4-Sorbitan mit Selektivitäten von 89, bzw. 11 % erhalten.

Aus den gezeigten Ergebnissen ergibt sich, dass um eine möglichst hohe Selektivität zu Sorbitol (**16**) oder dessen Dehydratisierungsprodukt zu erreichen, eine Reaktionstemperatur

von 120°C zu bevorzugen ist. In keinem der Versuche konnte Isosorbid (**18**) als Produkt erhalten werden.

Variation des Ru/IL-Verhältnisses

Da es beim Einsatz der geträgerten Nanopartikel kaum noch zur Dehydratisierung von Sorbitol (**16**) kam, sollte durch Variation des Massenverhältnisses von Ruthenium zu IL eine Verbesserung erzielt werden. Versuche mit den ungeträgerten Nanopartikel hatten bereits gezeigt, dass die aus Gründen der schlechten Wasserlöslichkeit für die Herstellung des immobilisierten Katalysators ausgewählte IL [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) eine im Vergleich kaum ausgeprägte Dehydratisierungskraft aufweist (vgl. Tab. 3). Hinzu kommt die Möglichkeit, dass die Sulfonsäuregruppen der IL durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Silicas gebunden sind und somit nicht mehr für die katalytische Reaktion zur Verfügung stehen.

Im Folgenden wurde der Einfluss des Massenverhältnisses von Ruthenium zu IL auf die Aktivität des Katalysators untersucht. Dazu wurden bei den Reaktionsbedingungen von 30 bar Wasserstoff, 100°C und einer Katalysatorbeladung von 5 mol-% die Ru-IL-Verhältnisse zwischen 1.7 und 4 wt.-% variiert (s. Tab. 12).

Tab. 12: Umsetzung von Cellobiose (20**) an [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Ru-IL-Massenverhältnissen.**

	Versuchslauf	Ru/IL in wt.-%	X / %	S(19) / %	S(16) / %	S(17) / %	S(18) / %
1	SW-Ce-10.2.11_1	4	> 99	86	14	-	-
2	SW-Ce-10.2.11_2	3	> 99	74	26	-	-
3	SW-Ce-26.1.11_2	2.5	99	13	85	1	-
4	SW-Ce-17.3.11	1.7	> 99	5	95	-	-

Bedingungen: 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 5 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose, 30 bar H₂, 100°C, 15 h, in Wasser (1 mL). Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

Bei einem Ru-IL-Verhältnis von 4 wt.-% werden bei vollständigem Umsatz Glucose (**19**) und Sorbitol (**16**) mit Selektivitäten von 86, bzw. 14 % erhalten (Eintrag 1). Wird nun das Massenverhältnis auf 3 wt.-% abgesenkt, bleibt zwar Glucose (**19**) das Hauptprodukt, aber es wird bereits mehr Sorbitol (**16**) erhalten (Eintrag 2). Dieser Trend wird mit weiter sinkendem Ru-IL-Massenverhältnis fortgeführt. Demnach werden bei einem Verhältnis von 2.5 wt.-%

bereits 85 % Sorbitol (**16**) erhalten (Eintrag 3). Durch Verringerung auf 1.7 wt.-% Ru/IL kann schließlich eine Selektivität zu Sorbitol (**16**) von 95 % erreicht werden.

Aus den Versuchsergebnissen lässt sich schließen, dass sich ein höherer Anteil an IL beschleunigend auf die Reaktion, insbesondere die Spaltung der Cellobiose (**20**) in Glucose (**19**), auswirkt und durch gezielte Optimierung eine selektive Umsetzung von Cellobiose (**19**) zu Sorbitol (**16**) erreicht werden kann.

Variation des NP/Silica-Verhältnisses

Standardmäßig wurde ein Massenverhältnis von 30 wt.-% der IL-stabilisierten Nanopartikel zu Silica verwendet. Dieses entspricht in etwa den Verhältnissen, die bei der Immobilisierung von homogenen, in IL gelösten Komplexen angewandt werden^[49].

Die Versuche wurden mit einer Katalysatorbeladung von 5 mol-% bei einem Wasserstoffdruck von 30 bar und einer Temperatur von 100°C durchgeführt, wobei das Nanopartikel-IL-Verhältnis 30, bzw. 10 wt.-% betrug. Die Ergebnisse sind Tab. 13 zu entnehmen.

Tab. 13: Umsetzung von Cellobiose (20**) an [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Nanopartikel-Silica-Massenverhältnissen.**

	Versuchslauf	NP/Silica in wt.-%	<i>X</i> / %	<i>S</i> (19) / %	<i>S</i> (16) / %	<i>S</i> (17) / %	<i>S</i> (18) / %
1	SW-Ce-26.1.11_2	30	99	13	85	1	-
2	SW-Ce-07.4.11_1	10	> 99	39	61	-	-

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 5 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose, 30 bar H₂, 100°C, 15 h, in Wasser (1 mL). Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

Bei einem Massenverhältnis von 30 wt.-% wird bei vollständigem Umsatz Sorbitol (**16**) mit einer Selektivität von 85 % erhalten (Eintrag 1). Der Anteil an Glucose (**19**) beträgt 13 %, wobei auch Spuren von 1,4-Sorbitan (**17**) zu finden sind. Wird der Anteil an Silica so weit erhöht, dass sich ein Verhältnis von 10 wt.-% an Nanopartikeln zum Trägermaterial ergibt, wird beobachtet, dass mit 61 % weniger Sorbitol (**16**) gebildet wird und somit die Reaktion verlangsamt wird (Eintrag 2). Eine Ursache für die geringere Aktivität des Katalysatorsystems bei Verwendung von mehr Silica ist die dadurch herabgesetzte Zugänglichkeit der Ruthenium-Nanopartikel auf dem Träger.

Rezyklisierung der geträgerten Nanopartikel-Systeme

Da die generelle Aktivität der Silica-geträgerten, IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel gezeigt worden war, sollte nun die Rezyklisierung umgesetzt werden. Dazu wurde nach der Katalysereaktion unter den jeweiligen Bedingungen (100 und 120°C) der Katalysator durch Zentrifugieren von der Reaktionsmischung abgetrennt. Die farblos-klare wässrige Lösung wurde anschließend mittels HPLC untersucht. Zudem wurden die Proben zusätzlich ionenchromatographisch untersucht um festzustellen, ob sich während der Reaktion IL vom Träger löst und in Lösung geht (Ergebnisse s. Kapitel 2.4.2).

Die Reaktion bei 100°C wurde unter einem Wasserstoffdruck von 30 bar mit einer Katalysatorbeladung von 5 mol-% durchgeführt (s. Tab. 14). Der Massenanteil der IL-stabilisierten Nanopartikel bezogen auf Silica betrug 10 wt.-%.

Tab. 14: Rezyklisierung von [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Nanopartikeln bei der Umsetzung von Cellobiose (20**) bei 100°C.**

Lauf	Versuchslauf	<i>X</i> / %	<i>S</i> (19) / %	<i>S</i> (16) / %	<i>S</i> (17) / %	<i>S</i> (18) / %
1	SW-Ce-07.4.11_1	> 99	39	61	-	-
2	SW-Ce-08.4.11	> 99	83	17	-	-
3	SW-Ce-11.4.11	> 99	97	3	-	-
4	SW-Ce-12.4.11	> 99	> 99	-	-	-

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 10 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 5 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose, 30 bar H₂, 100°C, 15 h, in Wasser (1 mL). Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

In allen vier Läufen wurde ein vollständiger Umsatz von Cellobiose erreicht. Allerdings nahm die Aktivität des Katalysators mit jedem Zyklus deutlich ab. Die Bildung von Sorbitan wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Während im ersten Lauf Sorbitol (**16**) noch mit einer Selektivität von 61 % das Hauptprodukt darstellte, ist dies im zweiten Lauf bereits Glucose (**19**) mit 83 % (vgl. Einträge 1 und 2). Im dritten Lauf steigt der Glucose-Anteil schon auf 97 % an (Eintrag 3). Im vierten Lauf stellt Glucose (**19**) schließlich das einzige Produkt dar (Eintrag 4). Die Depolymerisierung der Cellobiose (**20**) war in allen Experimenten vollständig, was zeigt, dass die für diesen Schritt erforderlichen Brønsted-sauren Zentren ausreichend zur Verfügung standen. Allerdings nimmt die Hydrieraktivität sehr stark ab, was darauf schließen lässt, dass die Ruthenium-Nanopartikel im Laufe der

Reaktion deaktiviert werden. Diese Desaktivierung könnte in der Agglomeration der Nanopartikel begründet sein. Angefertigte TEM-Aufnahmen des Katalysators nach der Reaktion zeigten, dass sich die Nanopartikel unter den Reaktionsbedingungen zudem vergrößert hatten. In Abb. 27 sind die Ruthenium-Partikel als vereinzelte schwarze Punkte erkennbar.

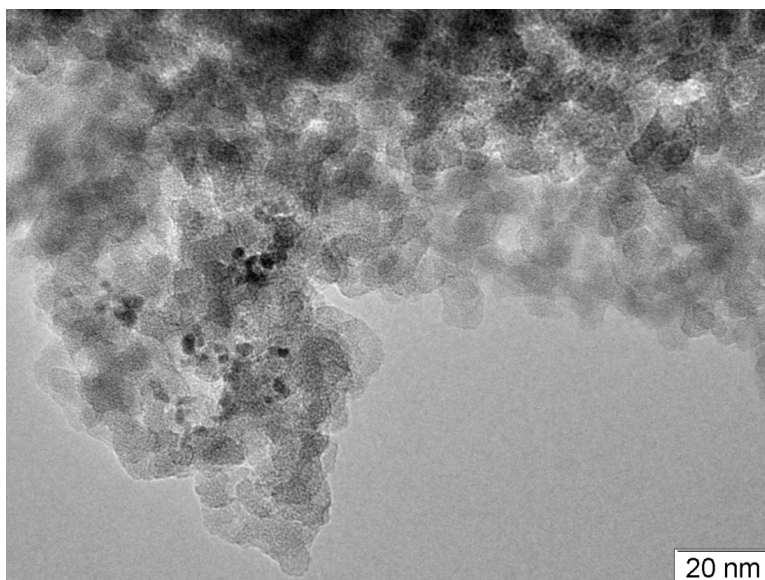


Abb. 27: TEM-Aufnahme von [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln auf Silica 100 nach der Reaktion.

Betrug der mittlere Partikeldurchmesser vor der Reaktion noch 2.0 ± 0.5 nm, so lag er nach der Reaktion bei 2.6 ± 0.7 nm. Da die katalytische Aktivität von Nanopartikeln vielfach größenabhängig ist^[67, 68], kann die hier beobachtete Vergrößerung der Partikel eine Verringerung ihrer Hydrieraktivität zur Folge haben.

Rezyklisierung bei 120°C

Die Reaktion bei 120°C wurde ebenfalls unter einem Wasserstoffdruck von 30 bar mit einer Katalysatorbeladung von 5 mol-% durchgeführt (s. Tab. 15). Das Nanopartikel-Silica-Verhältnis betrug allerdings in diesem Falle 30 wt.-%.

Tab. 15: Rezyklisierung von [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Nanopartikeln bei der Umsetzung von Cellobiose (20) bei 120°C.

Lauf	Versuchslauf	<i>X</i> / %	<i>S</i> (19) / %	<i>S</i> (16) / %	<i>S</i> (17) / %	<i>S</i> (18) / %
1	SW-Ce-28.7.11	> 99	-	96	4	-
2	SW-Ce-1.8.11	> 99	4	95	2	-
3	SW-Ce-2.8.11	> 99	66	34	-	-
4	SW-Ce-3.8.11	> 99	88	12	-	-

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 5 mol.-% Ru bezogen auf Cellobiose, 30 bar H₂, 120°C, 15 h, in Wasser (1 mL). Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

Auch bei der Rezyklisierung der Nanopartikel bei einer Reaktionstemperatur von 120°C ist bei vollständigem Umsatz der Cellobiose (20) eine kontinuierliche starke Abnahme der Aktivität von Lauf zu Lauf erkennbar. In den ersten beiden Versuchsläufen wird Sorbitol (16) mit einer Selektivität von 96, bzw. 95 % erhalten und die Selektivitäten zu 1,4-Sorbitan (17) liegen bei 4 und 2 % (Einträge 1 und 2). Letzteres wird in den Läufen 3 und 4 nicht mehr gebildet. In Lauf 3 liegt die Selektivität zu Sorbitol (16) bei nur noch 34 % und das Hauptprodukt ist Glucose (19) (Eintrag 3). Im vierten Zyklus verlangsamt sich die Reaktion noch weiter, so dass nur noch wenig Sorbitol (16) (12 %) und 88 % Glucose (19) erhalten wird (Eintrag 4).

Die im Vergleich zur Rezyklisierung bei 100°C höhere Aktivität könnte auch durch die bessere Zugänglichkeit der Nanopartikel auf dem Träger, der bei 120°C eingesetzt wurde, beeinflusst worden sein. Bei diesem Träger beträgt das Massenverhältnis zwischen IL-stabilisierten Nanopartikeln und dem Träger 30 %, wohingegen es bei dem bei der Rezyklisierung bei 100°C eingesetzten Träger bei 10 % lag.

Es ist festzuhalten, dass in beiden Versuchsreihen zur Rezyklisierung eine kontinuierliche, starke Abnahme der Katalysatoraktivität, speziell bei der Hydrierung, festgestellt wurde. Dies weist auf eine Desaktivierung oder einen Austrag der katalytisch aktiven Komponente hin. Da die Immobilisierung der Nanopartikel auf Physisorption der IL 7 auf dem Silica beruht, ist es möglich, dass die IL während der Reaktion vermehrt in Lösung geht und dadurch die Nanopartikel nur noch unzureichend stabilisiert werden und agglomerieren. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurden die Reaktionslösungen der beiden Versuchsreihen ionenchromatographisch auf den Gehalt an [Tf₂N]-Ionen hin untersucht. Mittels TEM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass die auf der Oberfläche befindlichen Nanopartikel sich im Laufe der Reaktion von 2.0 ± 0.5 nm auf 2.6 ± 0.7 nm vergrößert hatten. Diese

Größenveränderung kann eine Absenkung der katalytischen Aktivität in dieser Reaktion bewirkt haben^[67, 68]. Es muss festgehalten werden, dass über die Nanopartikel, die sich vielleicht in den Poren des Trägers befinden, durch TEM keine Aussage getroffen werden kann.

2.4.2 Bestimmung des IL-Austrags mittels Ionenchromatographie (IC)

Um zu überprüfen, ob während der Reaktion die saure IL $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (7) vom Träger ausgewaschen wird und um eventuelle Verluste quantifizieren zu können, wurde der Gehalt an $[\text{Tf}_2\text{N}]$ -Ionen der Reaktionslösungen ionenchromatographisch bestimmt. Grundlage der in Tab. 16 vorgestellten Ergebnisse sind die zuvor beschriebenen Rezyklisierungsversuche. Nach den Reaktionen wurde jeweils ein Teil der Reaktionslösung für die Analyse mittels HPLC und ein weiterer für die Ionenchromatographie verwendet. Der Gehalt an $[\text{Tf}_2\text{N}]$ -Ionen wurde in ppm gemessen.

Zudem sollte untersucht werden, ob das Massenverhältnis von IL-stabilisierten Nanopartikeln zu Silica einen Einfluss auf die Immobilisierung aufweist. Aus diesem Grund wurden die Rezyklisierungsversuche bei 100°C mit einem Nanopartikel-IL-Verhältnis von 10 wt.-% und die Versuchsreihe bei 120°C mit einem Katalysator mit einem Verhältnis von 30 wt.-% untersucht.

Tab. 16: $[\text{Tf}_2\text{N}]$ -Gehalt von Reaktionslösungen (Katalyseergebnisse s. Tab. 14 und Tab. 15).

	Lauf	Versuchs- bezeichnung	T / °C	NP/Silica in wt.-%	$[\text{Tf}_2\text{N}]$ -Gehalt in ppm
	1	Ce-7.4.11-1	100	10	1540
	2	Ce-8.4.11	100	10	548
	3	Ce-11.4.11	100	10	214
	4	Ce-12.4.11	100	10	82
	5	Ce-28.07.11	120	30	1598
	6	Ce-01.08.11	120	30	564
	7	Ce-02.08.11	120	30	143
	8	Ce-03.08.11	120	30	61

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 5 mol-% Ru bezogen auf Cellobiose, 30 bar H_2 , 15 h, in Wasser (1 mL). Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

Die $[\text{ Tf}_2\text{ N}]$ -Gehalte der Reaktionslösungen nach dem jeweils ersten Versuchslauf sind mit Werten von 1540 ppm, bzw. 1598 ppm als gleich anzusehen (vgl. Einträge 1 und 5). Aus diesen Werten und anhand der Einwaagen kann berechnet werden, dass der Stoffmengenanteil an IL, der nach dem ersten Lauf auf den Trägern verbleibt, bei nur 20 mol-% liegt. Nach dem jeweils zweiten, dritten und vierten Versuchslauf sind die gemessenen $[\text{ Tf}_2\text{ N}]$ -Gehalte ebenfalls gleich. Demnach beläuft sich der Wert nach dem zweiten Lauf auf 548, bzw. 564 ppm (Einträge 2 und 6), nach dem dritten auf 214, bzw. 143 ppm (Einträge 3 und 7) und nach der abschließenden Rezyklisierung auf 82, bzw. 61 ppm (Einträge 4 und 8). Rechnerisch sollte die IL **7** bereits nach dem zweiten Versuchslauf in beiden Fällen komplett ausgewaschen worden sein. Allerdings zeigen die Katalysatorsysteme auch in den nachfolgenden Rezyklisierungen noch Aktivität (vgl. Tab. 14 und Tab. 15), weshalb angenommen werden kann, dass im Falle der IC-Analysen Messungenauigkeiten vorliegen.

Diesen Versuchsergebnissen zufolge ist die bei der Rezyklisierung der Katalysatoren bemerkte, starke kontinuierliche Desaktivierung durch ein Auswaschen der IL **7** zu erklären. Demnach wird die Depolymerisierung der Cellobiose (**20**) in Abwesenheit der IL allein durch die Ruthenium-Partikel katalysiert. Unter Versuchsbedingungen sind demnach die anziehenden Wechselwirkungen zwischen der IL und dem Träger zu gering um die Immobilisierung zu gewährleisten. Des Weiteren zeigte sich, dass das Massenverhältnis zwischen IL-stabilisierten Nanopartikeln und dem Silica keinen Einfluss auf die Trägerung hat. Bei den hier eingesetzten Verhältnissen von 10 und 30 wt.-% kommt es zu IL-Verlusten in gleicher Größenordnung.

Vergleich der sauer und nicht-funktionalisierten ILs **7 und **9** immobilisiert auf Silica**

Aus den bisherigen Untersuchungen hatte sich ergeben, dass die Wasserlöslichkeit der sauren IL $[\text{ BSO}_3\text{ BIM}][\text{ Tf}_2\text{ N}]$ (**7**) noch zu hoch für eine ausreichende Immobilisierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen war. Aus diesem Grund sollte nun das Verhalten einer nicht-funktionalisierten, wasserunlöslichen IL wie 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{ C12MIM}][\text{ Tf}_2\text{ N}]$) (**9**) auf Silica näher untersucht und mit dem der sauren IL **7** direkt verglichen werden. Es sollte im Folgenden festgestellt werden, inwieweit sich die Wechselwirkungen zwischen Silica und der nicht-funktionalisierten IL **9**, bzw. Silica und der sauer funktionalisierten IL **7** unterscheiden. Im Rahmen dessen wurden jeweils Proben mit Massenverhältnissen von IL zu Silica von 5, 10

und 30 wt.-% hergestellt. Die Feststoffe wurden in Wasser bei 80°C für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt, der Feststoff wieder mit Wasser versetzt und unter gleichen Bedingungen gerührt. Insgesamt wurden jeweils drei Versuchsläufe durchgeführt. In Tab. 17 sind die Ergebnisse beim Einsatz von [C12MIM][Tf₂N] (**9**) zusammengefasst.

Tab. 17: [Tf₂N]-Gehalt von Reaktionslösungen ([C12MIM][Tf₂N] (9**) immobilisiert auf Silica **60**).**

Versuchslauf		IL/Silica in wt.-%	auf Träger verbleibende IL in mol.-%
Lauf 1			
1	A1a	5	94
2	A1b	10	97
3	A1c	30	98
Lauf 2			
4	A2a	5	90
5	A2b	10	92
6	A2c	30	97
Lauf 3			
7	A3a	5	88
8	A3b	10	91
9	A3c	30	97

Bedingungen: IL-Silica (200 mg), Wasser (1 mL), 80°C, 1 h.

Aus den aus der Ionenchromatographie erhaltenen [Tf₂N]-Gehalten in ppm wurden die auf dem Träger verbliebenen, prozentualen Stoffmengenanteile berechnet. Generell zeigt sich, dass unter den gewählten Bedingungen innerhalb der drei Läufe verhältnismäßig wenig der IL **9** in Lösung geht. So verbleiben bei einer IL-Beladung von 5 wt.-% nach dem ersten Lauf 94 % der IL auf dem Träger (Eintrag 1). Im zweiten Lauf gehen weitere 4 % und anschließend noch einmal 2 % der IL verloren, so dass nach drei Läufen noch insgesamt 88 % der Ursprungsmenge an [C12MIM][Tf₂N] (**9**) auf dem Silica vorhanden sind (vgl. Einträge 4 und 7). Bei einem IL-Anteil von 10 wt.-% ergeben sich ähnliche Verluste wie bei 5 wt.-%. So verbleiben nach dem ersten Lauf 97 %, nach dem zweiten Lauf 92 % und nach dem abschließenden dritten Lauf noch 91 % IL auf dem Träger (vgl. Einträge 2, 5 und 8). Werden

30 wt.-% **9** eingesetzt, beläuft sich der Verlust in drei Läufen auf insgesamt nur 3 % (vgl. Einträge 3, 6 und 9).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass [C12MIM][Tf₂N] (**9**) über eine ausreichend schlechte Wasserlöslichkeit verfügt, so dass die IL zum größten Teil am Silica physisorbiert bleibt. Der Massenanteil an IL hat dabei keinen Einfluss.

Die entsprechenden Versuchsergebnisse bei Verwendung der sauren IL [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) sind in Tab. 18 aufgeführt. Auch hier wurden drei Proben mit 5, 10 und 30 Massen-% IL bezogen auf Silica untersucht.

Tab. 18: [Tf₂N]-Gehalt von Reaktionslösungen ([BSO₃BIM][Tf₂N] (7**) immobilisiert auf Silica **60**).**

Versuchslauf		IL/Silica in wt.-%	auf Träger verbleibende IL in mol-%
1	B1a	5	9
2	B1b	10	8
3	B1c	30	8

Bedingungen: IL-Silica (200 mg), Wasser (1 mL), 80°C, 1 h.

In diesem Falle verblieben auf dem Träger nach dem ersten Lauf bereits nur noch 8 bis 9 %, wobei ein Einfluss der unterschiedlichen IL-Beladungen nicht zu erkennen ist (vgl. Einträge 1-3). Es wurden zwar auch insgesamt jeweils drei Versuchsläufe durchgeführt, jedoch war nach dem zweiten Versuchslauf bereits die gesamte IL vom Träger ausgewaschen. Demzufolge ist die Wasserlöslichkeit von [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) wesentlich höher als im Falle der nicht-funktionalisierten IL **9**. Es kann also angenommen werden, dass im Falle der mit [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) stabilisierten Ru-Nanopartikel auf Silica nach einem Versuchslauf die IL **7** fast vollständig ausgetragen ist. Dies hat zu Folge, dass die Depolymerisierung der Cellobiose (**20**) fortan nur noch durch die Nanopartikel katalysiert wird^[74], was allerdings langsamer erfolgt als in Gegenwart der IL. Des Weiteren zeigt der Feststoff spätestens ab der zweiten Rezyklisierung keine Hydrieraktivität mehr, was auf ein Größenwachstum der nun nicht mehr durch die IL stabilisierten Nanopartikel zurückzuführen sein könnte.

Um den Einfluss der Ruthenium-Nanopartikel auf die Wechselwirkungen zwischen IL und Träger zu untersuchen, wurden auf Silica geträgerte, in den ILs [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) und [C12MIM][Tf₂N] (**9**) hergestellte Ruthenium-Partikel unter den gleichen Bedingungen (1 mL

Wasser, Rühren für 1 h bei 80°C) getestet und die [Tf₂N]-Gehalte der Lösungen bestimmt (s. Tab. 19).

Tab. 19: [Tf₂N]-Gehalt von Reaktionslösungen (IL-stabilisierte Ru-NP immobilisiert auf Silica 60).

Versuchslauf		IL	auf Träger verbleibende IL in mol-%
1	B1	[C12MIM][Tf ₂ N] (9)	96
2	B2	[C12MIM][Tf ₂ N] (9)	94
3	B3	[C12MIM][Tf ₂ N] (9)	92
4	A1	[BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] (7)	13

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, m(Katalysator): 200 mg, Wasser (1 mL), 80°C, 1 h.

Bei Betrachtung der Ergebnisse ist erkennbar, dass sich die Gegenwart der Ruthenium-Partikel nicht gravierend auf das Auswaschen der ILs vom Träger auswirkt. In Kombination mit [C12MIM][Tf₂N] (**9**) sind die IL-Verluste minimal und nach dem dritten Lauf verbleiben immer noch 92 % auf dem Träger (vgl. Einträge 1-3). Entsprechend zu den bereits diskutierten Ergebnissen aus Tab. 16, befinden sich beim Einsatz von [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) nach dem ersten Lauf nur noch 13 % der ursprünglichen IL-Stoffmenge auf dem Silica (Eintrag 4). Nach dem zweiten Lauf sollte den Messungen und Berechnungen zufolge bereits die gesamte IL ausgewaschen worden sein. Allerdings ist dieser Katalysator bei der Umsetzung von Cellobiose (**20**) auch im vierten Versuchslauf noch in der Lage, Cellobiose (**20**) zu Sorbitol (**16**) umzusetzen. Dies kann durch die bereits erwähnte katalytische Aktivität der Ruthenium-Nanopartikel in der Depolymerisierung erklärt werden.

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass aufgrund der Tatsache, dass die nicht-funktionalisierte IL [C12MIM][Tf₂N] (**9**) wesentlich besser auf dem Silica physisorbiert, in einer Mischung aus [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) und **9** synthetisierte Ru-Partikel geträgert und in der Katalyse eingesetzt wurden. Zwar war in diesem Falle der Austrag an IL verringert im Vergleich zum Einsatz reiner [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**), aber die katalytische Aktivität war deutlich schlechter. So wurde beim Einsatz von 5 mol-% Ruthenium, bei 100°C und 30 bar nur ein 72 %iger Umsatz erreicht. Glucose (**19**) und Sorbitol (**16**) wurden mit Selektivitäten von 63 bzw. 37 % erhalten.

2.4.3 Einsatz verschiedener Trägermaterialien

Aus den oben diskutierten Ergebnissen zeigte sich, dass die anziehenden Wechselwirkungen zwischen der sauren IL $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (7) und dem verwendeten Silica-Träger zu schwach sind um ein Auswaschen der IL unter Reaktionsbedingungen zu verhindern. Aus diesem Grund sollten andere Trägermaterialien getestet werden um zu untersuchen, ob ein anderer Träger in der Lage ist, die IL (7) zu immobilisieren. Das in den vorherigen Versuchen verwendete Silica wird im Folgenden als „Silica 60“ (mittlerer Porendurchmesser 60 Å, Korngröße 0.040 – 0.063 mm, Oberfläche ca. $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) bezeichnet. Der Begriff „Silica 100“ steht für Silica mit einem mittleren Porendurchmesser von 100 Å, einer Korngröße von 0.063 bis 0.200 mm und einer Oberfläche von $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mit der Bezeichnung „funktionalisiertes Silica 100“ wird das mit 1-Butylimidazoliumchlorid (Beladung ca. 1 Molekül pro nm^2) funktionalisierte Trägermaterial bezeichnet. Dies wurde erhalten durch Reaktion von 1-(Triethoxysilylpropyl)-3-butylimidazoliumchlorid mit Silica 100 gemäß einer Literaturvorschrift (s. Abb. 28).^[79-81]

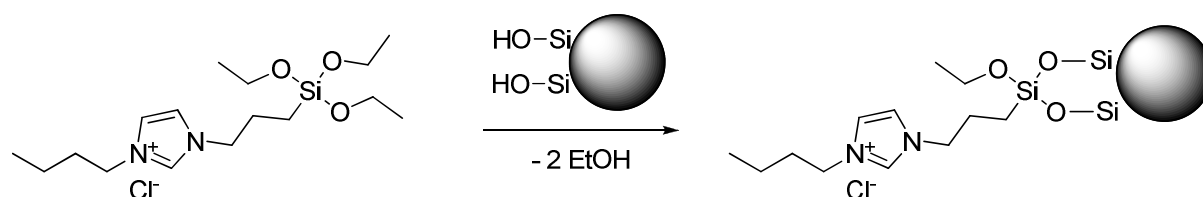


Abb. 28: Herstellung von funktionalisiertem Silica durch Reaktion mit 1-(Triethoxysilylpropyl)-3-butylimidazoliumchlorid (durchgeführt von Dipl.-Chem. Jennifer Julis).

Ein weiterer Träger, der zur Immobilisierung der IL-stabilisierten Nanopartikel getestet werden sollte, war Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Das Aufbringen der IL-stabilisierten Nanopartikel auf den jeweiligen Träger erfolgte, soweit nicht anders beschrieben, nach der bereits diskutierten Vorgehensweise (s. Kapitel 2.3). Die so hergestellten Katalysatorsysteme wurden in der Umsetzung von Cellobiose (20) bei einer Beladung von 5 mol-% Ruthenium, einer Reaktionstemperatur von 120°C und einem Wasserstoffdruck von 30 bar eingesetzt. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 20 dargestellt.

Tab. 20: Immobilisierung von [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Nanopartikeln auf verschiedenen Trägern und Einsatz in der Umsetzung von Cellobiose (20).

Versuchslauf	Träger	X / %	S(19) / %	S(16) / %	S(17) / %	S(18) / %
1 SW-Ce-6.5.11_1	Silica 60	> 99	-	91	9	-
2 SW-Ce-24.8.11_3	funktionalisiertes Silica 100 ^{2,3}	99	15	84	1	-
3 SW-Ce-15.8.11_2	Silica 100	> 99	36	59	5	-
4 SW-Ce-15.8.11_1	Aluminiumoxid	85	66	20	14	-
5 SW-Ce-24.8.11_2	funktionalisiertes Silica 100 ^{1,3}	> 99	99	1	-	-

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 5 mol.-% Ru bezogen auf Cellobiose, 30 bar H₂, 120°C, 15 h, in Wasser (1 mL). Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt; ¹der Rutheniumvorläufer wurde auf den Träger aufgebracht, anschließend erfolgt Reduktion des Feststoffes; ²NP werden in IL hergestellt und dann, wie bereits beschrieben, auf den Träger aufgebracht; ³funktionalisiertes Silica 100 wurde von Dipl.-Chem. Jennifer Julis hergestellt.

In Eintrag 1 ist zu Vergleichszwecken das Versuchsergebnis mit dem bereits beschriebenen Katalysatorsystem mit Silica 60 als Träger aufgeführt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen zeigt sich dieser Katalysator als am aktivsten und es können bei vollständigem Umsatz Sorbitol (16) und 1,4-Sorbitan (17) mit Selektivitäten von 91 bzw. 9 % erhalten werden. Werden die in [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Nanopartikel auf funktionalisiertem Silica 100 aufgebracht, werden bei praktisch vollständigem Umsatz immer noch 84 % Sorbitol (16) erhalten (Eintrag 2). Außerdem werden 15 % Glucose (19) und Spuren von 1,4-Sorbitan (17) gebildet. Bei Verwendung von Silica 100 als Trägermaterial wird bei komplettem Umsatz ein Produktgemisch bestehend aus 59 % Sorbitol (16), 36 % Glucose (19) und 5 % 1,4-Sorbitan erhalten (Eintrag 3). Aluminiumoxid als Träger führt zu einem gegenüber dem Standardsystem mit Silica 60 deutlich inaktiveren Katalysator (Eintrag 4). Hier wird nur noch ein 85 %iger Umsatz erreicht, mit Glucose (19) als Hauptprodukt (66 %). Des Weiteren werden Sorbitol (16) mit einer Selektivität von 20 %, aber auch 1,4-Sorbitan (17) mit der im Verhältnis recht hohen Selektivität von 14 % erhalten. Wird der Ruthenium-Vorläufer direkt auf dem funktionalisierten Silica 100 immobilisiert und dann der resultierende Feststoff reduziert, so wird ein Katalysator ohne saure Funktionalität erhalten (Eintrag 5). Dementsprechend läuft die Depolymerisierung von Cellobiose (20) verlangsamt ab. Bei vollständigem Umsatz wird mit fast kompletter Selektivität Glucose (19) erhalten. Es finden sich nur Spuren an Sorbitol (16).

Diese Versuche zeigen, dass beim Einsatz von Silica 60 als Träger der aktivste Katalysator erhalten wird. Allerdings wurde somit bereits gezeigt, dass die IL-stabilisierten Nanopartikel während der Reaktion in Lösung gehen und nicht auf dem Träger verbleiben. Dies könnte auch eine mögliche Erklärung für die recht hohe Aktivität darstellen; denn Nanopartikel in Lösung sind aufgrund der wegfallenden Massentransportlimitierung aktiver als geträgerte.

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass PVP-stabilisierte Ruthenium-Nanopartikel hergestellt wurden, da diese sich in Experimenten von Yan *et al.* als sehr aktiv und stabil gezeigt hatten^[74]. Ziel war es, diese Nanopartikel dann in der Anwesenheit der sauren IL **7** in der Umsetzung von Cellobiose (**20**) einzusetzen. Allerdings agglomerierten die Partikel unmittelbar nach Zugabe der IL und fielen aus.

TEM-Aufnahmen der Katalysatoren

Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden TEM-Aufnahmen der hergestellten Katalysatoren mit den Trägermaterialien Silica 100 (Porengröße 100 Å, Korngröße 0.063 - 0.200 mm, Oberfläche von 300 m²g⁻¹), dem mit 1-Butylimidazoliumchlorid modifizierten Silica (Beladung ca. 1 Molekül pro nm²) und Aluminiumoxid (Oberfläche 150 m²g⁻¹) jeweils vor und nach der Katalyse angefertigt. In allen Fällen gilt, dass der relative Massenanteil an Ruthenium von 0.7 Massen-% eine exakte Bestimmung der entstandenen Partikel mittels TEM erschwert. Aus den Aufnahmen wurde eine Anzahl an Partikeln von 12 bis 27 zur Bestimmung des Durchmessers genutzt. Die genutzte Messtechnik erlaubte zudem keine Aussagen über Nanopartikel, die sich in den Poren des Trägers befinden, zu treffen. Die erhaltenen Partikeldurchmesser sind Tab. 21 zu entnehmen. Das funktionalisierte Silica 100 wurde von Dipl.-Chem. Jennifer Julis synthetisiert (Index 3 in der Tab. 21). Mit 2 indiziert ist funktionalisiertes Silica 100, auf das in [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierte Ruthenium-Nanopartikel aufgebracht sind. Der Index 1 bedeutet, dass der Ruthenium-Vorläufer direkt auf dem funktionalisierten Silica 100 immobilisiert und dann der resultierende Feststoff reduziert wurde.

Tab. 21: Mittlere Partikeldurchmesser in Verbindung mit unterschiedlichen Trägermaterialien.

Träger			mittlerer Durchmesser in nm
1	Silica 100	vor Reaktion	2.0 ± 0.5
2	Silica 100	nach Reaktion	2.6 ± 0.7
3	funktionalisiertes Silica 100 ^{2,3}	vor Reaktion	2.1 ± 0.3
4	funktionalisiertes Silica 100 ^{2,3}	nach Reaktion	2.0 ± 0.5
5	funktionalisiertes Silica 100 ^{1,3}	vor Reaktion	1.4 ± 0.3
6	funktionalisiertes Silica 100 ^{1,3}	nach Reaktion	Agglomerate

¹der Rutheniumvorläufer wurde auf den Träger aufgebracht, anschließend erfolgt Reduktion des Feststoffes; ²NP werden in IL hergestellt und dann, wie bereits beschrieben, auf den Träger aufgebracht; ³funktionalisiertes Silica 100 wurde von Dipl.-Chem. Jennifer Julis hergestellt.

Der Partikeldurchmesser, der in Verbindung mit Silica 100 als Träger erhalten wird, beträgt 2.0 ± 0.5 nm (Eintrag 1). Im Laufe der Reaktion kommt es zu einer leichten Vergrößerung der Partikel auf 2.6 ± 0.7 nm (Eintrag 2), was vermutlich auf das Auswaschen der stabilisierenden IL zurückgeführt werden kann. Die durch $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**7**) stabilisierten Ruthenium-Partikel, die auf dem funktionalisierten Silica-Träger aufgebracht wurden haben eine Größe von 2.1 ± 0.3 nm (Eintrag 3). Bei diesem Katalysator ist die Partikelgröße mit 2.0 ± 0.5 nm nach der Reaktion praktisch nicht verändert (Eintrag 4). Dies gibt, zusammen mit den Katalyseergebnissen (vgl. Eintrag 2, Tab. 20) einen Hinweis darauf, dass der Träger die Nanopartikel gut stabilisiert. Wurden die Ruthenium-Partikel direkt auf dem funktionalisierten Silica erzeugt, wurden wesentlich kleinere Nanopartikel mit einem Durchmesser von 1.4 ± 0.3 nm erhalten (Eintrag 5). Dieser Katalysator erwies sich in der Katalyse allerdings nur aktiv für die Depolymerisierung der Cellobiose (**20**) und zeigte keine Hydrieraktivität (vgl. Eintrag 5, Tab. 20). Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, dass auf den TEM-Aufnahmen zu erkennen war, dass die Nanopartikel im Verlauf der Reaktion agglomerierten (Eintrag 6). In Verbindung mit Aluminiumoxid als Träger konnten keine aussagekräftigen TEM-Aufnahmen erhalten werden.

Aus den beschriebenen Ergebnissen geht hervor, dass sich der funktionalisierte Silica-Träger zur Immobilisierung der durch $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**7**) stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel eignet, was durch die gleichbleibenden Partikelgrößen und die Aktivität in der Katalyse gezeigt wird.

In Abb. 29 ist die TEM-Aufnahme der Ruthenium-Partikel auf Silica 100 vor der Reaktion zu sehen. Die Nanopartikel sind als vereinzelte schwarze Punkte auf dem Träger, erkennbar als graue Masse, zu sehen.

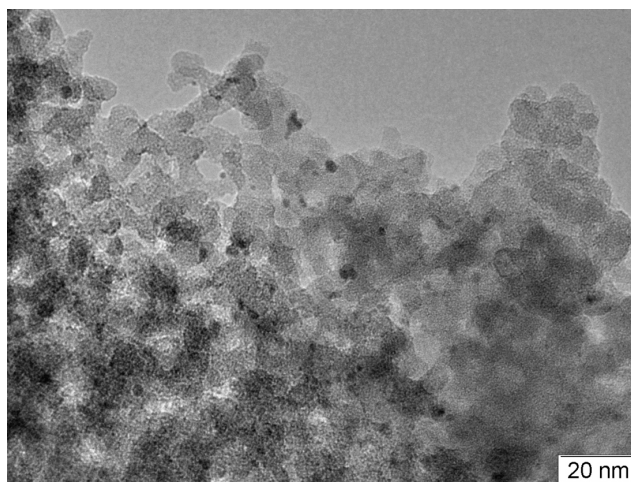


Abb. 29: TEM- Aufnahme von Ruthenium-NP in [BSO₃BIM][Tf₂N] (7) auf Silica 100 vor der Reaktion.

Abb. 30 zeigt denselben Katalysator nach der Reaktion. Die Nanopartikel sind auch hier als schwarze Punkte erkennbar. Durch Ausmessen ergab sich, wie bereits diskutiert, dass die Partikel während der Reaktion geringfügig größer wurden. Auf den TEM-Aufnahmen zeigten sich jedoch keine Agglomerate.

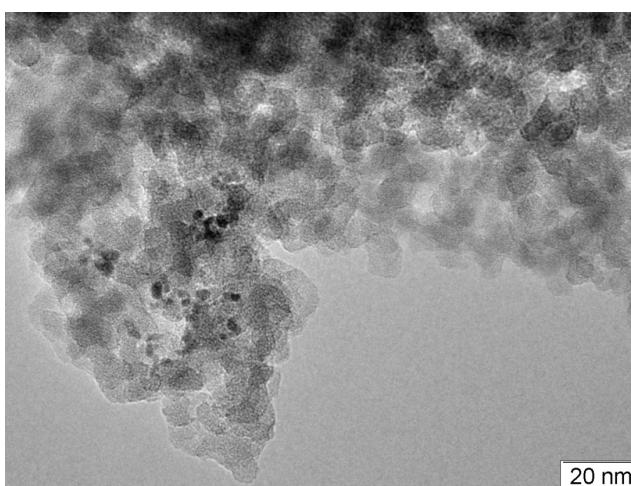


Abb. 30: TEM- Aufnahme von Ruthenium-NP in [BSO₃BIM][Tf₂N] (7) auf Silica 100 nach der Reaktion.

Auch die in IL 7 stabilisierten Ruthenium-Partikel auf dem funktionalisierten Silica 100 sind als auf dem Träger verteilte, schwarze Punkte in Abb. 31 zu erkennen.

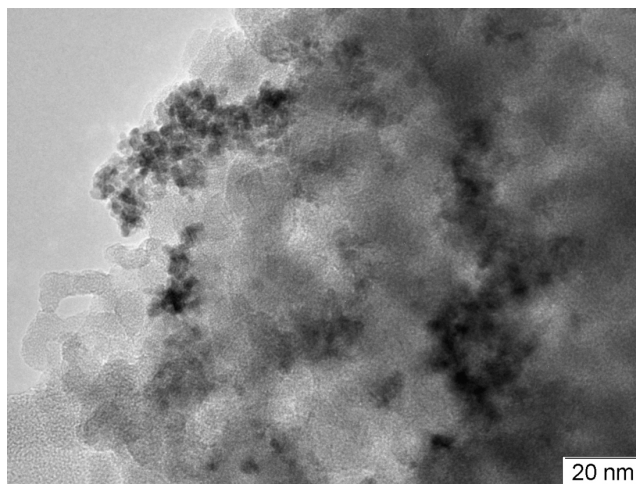


Abb. 31: TEM- Aufnahme von Ruthenium-NP in [BSO₃BIM][Tf₂N] (7) auf funktionalisiertem Silica 100 vor der Reaktion.

In Abb. 32 ist die TEM-Aufnahme des Katalysators nach der Reaktion zu sehen. Die Partikelgrößen hatten sich im Laufe der Reaktion nicht verändert.

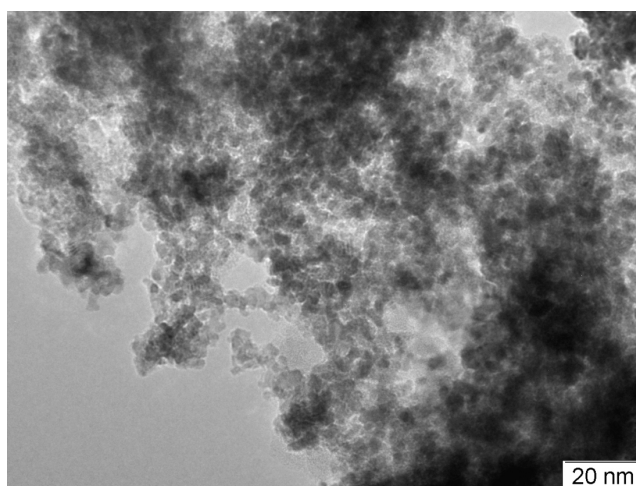


Abb. 32: TEM- Aufnahme von Ruthenium-NP in [BSO₃BIM][Tf₂N] (7) auf funktionalisiertem Silica 100 nach der Reaktion.

Beim Einsatz von Ruthenium-Nanopartikeln auf funktionalisiertem Silica 100 ohne IL 7 konnten ebenfalls monodisperse Nanopartikel erhalten werden. Abb. 33 zeigt den Katalysator vor der Reaktion.

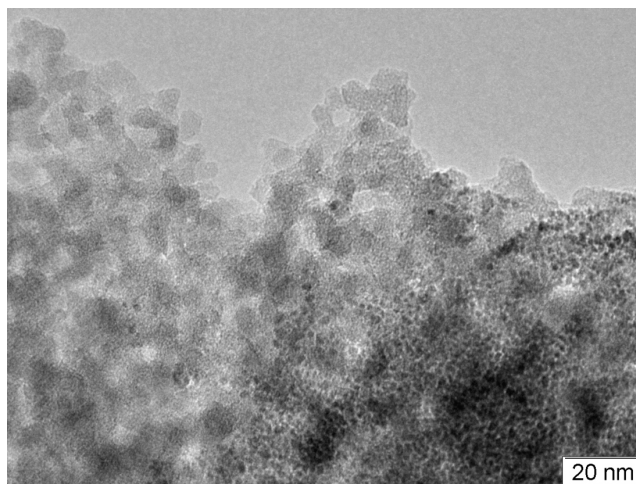


Abb. 33: TEM- Aufnahme von Ruthenium-NP auf funktionalisiertem Silica 100 vor der Reaktion.

Im Laufe der Reaktion kommt es zur Agglomeration der Ruthenium-Partikel, wie auf Abb. 34 zu erkennen ist.

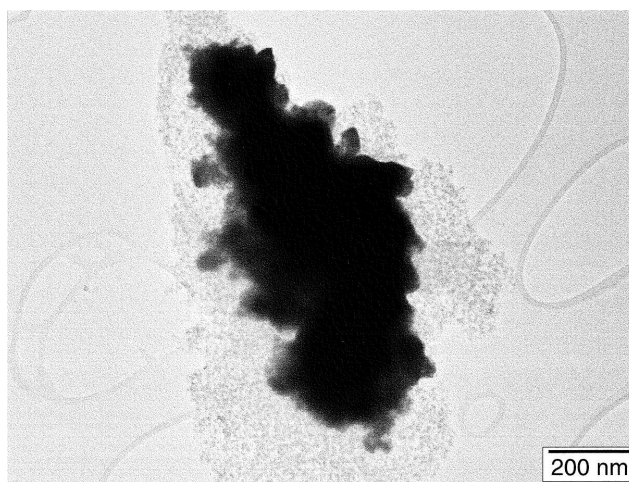


Abb. 34: TEM- Aufnahme von Ruthenium-NP auf funktionalisiertem Silica 100 nach der Reaktion.

Auf der TEM-Aufnahme ist ein Agglomerat mit einer Länge von etwa 800 nm und einer Breite von bis zu 400 nm zu sehen.

2.4.4 Umsetzung von amorpher Cellulose an geträgerten Nanopartikeln – erste Versuche

Da es sich gezeigt hatte, dass die geträgerten Ruthenium-Nanopartikel dazu in der Lage waren, die Umsetzung von Cellobiose (**20**) zu katalysieren, sollte nun amorphe Cellulose als Substrat eingesetzt werden. Diese ist aufgrund ihrer amorphen Struktur leichter umzusetzen.

Die Umsetzung von Cellulose wird dadurch erschwert, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten ausbilden, wodurch eine kristalline Struktur entsteht. Die Monosaccharide können z. B. durch saure oder enzymatische Hydrolyse erhalten werden. Hierbei ist jedoch die anschließend erforderliche Neutralisation von Nachteil, bzw. die Abtrennung des Enzyms schwierig. Eine weitere Methode zur Umsetzung der Cellulose stellt die Reaktion in unter- bzw. überkritischem Wasser dar, wobei es allerdings schnell zur Zersetzung der Monomere kommt^[8]. Generell sind die Ausbeuten beim Einsatz kristalliner Cellulose als Substrat eher gering (s.u.). Beim Einsatz von Platin auf γ -Aluminiumoxid kann laut Fukuoka *et al.* mikrokristalline Cellulose innerhalb von 24 h mit einer Ausbeute von 25 % Sorbitol und 6 % Mannitol umgesetzt werden^[82]. Die Reaktion wird bei 190°C und einem Wasserstoffdruck von 50 bar in Wasser durchgeführt. Deng *et al.* setzen Ruthenium-Nanopartikel auf Carbon Nanotubes in Wasser als Lösungsmittel ein^[83]. Sie erreichen bei 185°C und einem Wasserstoffdruck von 50 bar innerhalb von 24 h einen Umsatz zu Sorbitol von 36 % bei Verwendung von kristalliner Cellulose. In Kombination mit vorbehandelter Cellulose mit einem Kristallinitätsgrad von 33 % erzielen sie einen Umsatz von 69 %. Der Einsatz von Wasser bei 245°C bewirkt die reversible Generierung von Protonen, die die saure Hydrolyse von mikrokristalliner Cellulose katalysieren. Luo *et al.* erhalten auf diesem Wege in Kombination mit Rutheniumclustern auf Kohle bei einem Wasserstoffdruck von 60 bar 85 % Umsatz innerhalb von 30 min^[84]. Allerdings verläuft die Reaktion nicht sehr selektiv und es wird ein Polyolgemisch erhalten, dessen Hauptkomponenten Sorbitol (35 %) und Mannitol (11 %) sind. Palkovits und Mitarbeiter setzen als Substrat α -Cellulose ein. α -Cellulose ist der bei der Extraktion von Holz unter alkalischen Bedingungen anfallende Rückstand und enthält ca. 10 % Hemicellulose. Die Autoren erzielen mit Ruthenium auf Kohle (5 wt.-%) in Kombination mit Schwefelsäure innerhalb von einer Stunde bei einer Temperatur von 160°C einen Umsatz von 72 %. Die Ausbeute an Zuckern und Zuckeralkoholen beträgt dabei 60 % (Wasserstoffdruck 50 bar)^[85]. Der erfolgreiche Einsatz von IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln in Kombination mit einer Borsäure-funktionalisierten IL wird von Zhu *et al.* beschrieben^[86]. Sie erreichen bei einer Reaktionstemperatur von 80°C innerhalb von 5 h unter Verwendung von 1-Butylimidazoliumchlorid als Lösungsmittel einen kompletten Umsatz der vorbehandelten Cellulose. Dabei wird eine Ausbeute an Sorbitol von 94 % erhalten. Als Wasserstoffquelle dient Natriumformat. Allerdings kann beim Einsatz von IL als Lösungsmittel davon ausgegangen werden, dass deren anschließende Aufreinigung problematisch ist.

Die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einer Katalysatorbeladung von zwei Gewichtsäquivalenten bezogen auf das Substrat bei einem Wasserstoffdruck von 30 bar durchgeführt. Da Leitner und Mitarbeiter beschreiben, dass durch Zugabe von Salzen die säurekatalysierte Depolymerisierung von amorpher und mikrokristalliner Cellulose bei Temperaturen zwischen 100 und 125°C beschleunigt werden kann, wurde in den hier vorgestellten Versuchen Natriumchlorid (30 wt.-%) als Additiv eingesetzt^[87]. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Tab. 22: Umsetzung von amorpher Cellulose an [BSO₃BIM][Tf₂N]-stabilisierten Ru-Nanopartikeln.

	Versuchslauf	T/°C	X / %	Y(19) / %	Y(16) / %
1	SW-Cel-14.2.11_2	100	11	1	10
2	SW-Cel-28.7.11	120	27	1	23

Bedingungen: 2.5 wt.-% Ru bezogen auf IL, 30 wt.-% Ru-Nanopartikel bezogen auf Silica, 2 Gewichtsäquivalente Katalysator bezogen auf Cellobiose, NaCl (30 wt.-% bezogen auf Substrat), 30 bar H₂, 20 h, in Wasser (1.5 mL); ¹15 h. Umsätze mittels HPLC (Trennsäule 2) bestimmt.

In der Tabelle sind jeweils die Ausbeuten, bzw. Umsätze zu Glucose (**19**) und Sorbitol (**16**) angegeben. Der Anteil an Cellobiose (**20**) konnte nicht genau bestimmt werden, weil das Signal im HPLC-Chromatogramm mit einem aus dem Katalysatorsystem Hervorgehenden zusammenfiel. Das durch den Katalysator hervorgerufene Signal wurde in einem Blindtest zugeordnet. Da die amorphe Cellulose nicht wasserlöslich und damit per HPLC nicht detektierbar ist, lässt sich der Umsatz nur invers, d.h. über die gefundenen Stoffmengen an Produkten, bestimmen. Bei Durchführung des Versuches bei einer Reaktionstemperatur von 100°C konnte ein Umsatz von amorpher Cellulose von 11 % erzielt werden. Die Ausbeuten an Sorbitol (**16**) bzw. Glucose (**19**) lagen bei 10 % und 1 % (Eintrag 1). Allerdings bleibt die Ausbeute an Cellobiose (**20**) unberücksichtigt. Wird die Reaktion bei 120°C durchgeführt, steigt der Umsatz auf 27 % an und die Ausbeute an Sorbitol (**16**) beträgt 23 % (Eintrag 2). Da es sich um eine heterogene Reaktion handelt, wurde die Reaktion, um Massentransportlimitierung ausschließen zu können, auch in einem Autoklaven mit mechanischem Rührwerk durchgeführt. Es konnte jedoch keine Verbesserung bezüglich der Aktivität festgestellt werden.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass das hergestellte Katalysatorsystem dazu in der Lage ist, amorphe Cellulose zu depolymerisieren und die entstehende Glucose (**19**) zu hydrieren.

Allerdings müssen die Reaktionsbedingungen noch optimiert werden und die Analytik angepasst werden.

3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neuartige, multifunktionelle Katalysatorsysteme synthetisiert und zur Umsetzung von Biomassederivaten eingesetzt werden. Die Katalysatorsysteme waren Ruthenium-Nanopartikel, die in ausgewählten, sauer-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten (ILs) stabilisiert wurden. Ihre Aktivität wurde in der Umsetzung von Acetophenon (**10**) getestet, bevor Sorbitol (**16**), Glucose (**19**), Cellobiose (**20**) und amorphe Cellulose als Substrate eingesetzt wurden. Des Weiteren erfolgte eine Immobilisierung der Katalysatorsysteme zur zusätzlichen Stabilisierung und vereinfachten Abtrennung. Letzteres ermöglichte Versuche zur Katalysatorrekyclisierung.

In den fünf ausgewählten, Sulfonsäure-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten **4**, **5**, **6**, **7** und **8** konnten stabile Ruthenium-Nanopartikel hergestellt werden. Mittels TEM-Aufnahmen wurden die Partikeldurchmesser bestimmt, die im Bereich von 2 bis 2.5 nm lagen. Die Aktivität der Nanopartikel wurde in der Hydrierung von Acetophenon (**10**) getestet, wobei sich zeigte, dass alle hergestellten Nanopartikel-Systeme die Umsetzung katalysierten (s. Tab. 2). Die aktivsten Nanopartikel wurden in Verbindung mit den ILs [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (**6**) und [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) erhalten. Hier wurde das Substrat vollständig zu 1-Cyclohexylethanol (**12**) umgesetzt. ILs [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) und [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) wiesen die größte Dehydratisierungskraft auf, weshalb bei ihrer Verwendung bis zu 18 % an Ethylbenzol (**14**) erhalten wurden. Allerdings war die Aktivität mit diesen Systemen bei erzielten Umsätzen von 49 bzw. 29 % gering.

Der Einsatz der hergestellten Nanopartikel in der Dehydratisierung von Sorbitol (**16**) zeigte, dass nur in Verbindung mit [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) und [BSO₃BIM][pTSA] (**4**) ein Umsatz von über 60 % erreicht werden konnte (s. Tab. 3). Wurde Glucose (**19**) als Substrat verwendet, erwiesen sich die durch [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) stabilisierten Ruthenium-Partikel als am aktivsten (s.

Tab. 4). Hier konnte mit diesem Katalysator eine Ausbeute an Isosorbid (**18**) von bis zu 71 % erzielt werden. Bei der Umsetzung von Cellobiose (**20**) zeigte sich ebenfalls, dass die durch **8** stabilisierten Partikel am aktivsten waren (s. Tab. 5). Durch Variation von Katalysatorbeladung, Additivzugabe und Wahl des Lösungsmittels konnten die Produktselektivitäten so eingestellt werden, dass Ausbeuten von 85 % Sorbitol (**16**), 51 % 1,4-Sorbitan (**17**) und 66 % Isosorbid (**18**) erzielt wurden (s. Tab. 7).

An Ruthenium-Nanopartikeln in der nicht-funktionalisierten IL [C12MIM][Tf₂N] (**9**) wurde die Hydrierung von Furfurylalkohol (**22**) realisiert. Dies war ein Teilschritt in der

Umwandlung von 5-Hydroxymethylfurfural (**21**) zu Tetrahydrofurfurylalkohol (**23**). Furan-basierte Verbindungen gelten als mögliche Kraftstoffe und ihre hydrierten Derivate werden als Lösungsmittel eingesetzt^[22, 77]. Furane und ihre Tetrahydroderivate finden Verwendung bei der Herstellung von Harzen^[78]. Der erste Schritt in der Umsetzung von 5-Hydroxymethylfurfural (**21**), die Decarbonylierung, lief homogen katalysiert ab. Die anschließende Hydrierung von FFA (**22**) verlief bei vollständigem Umsatz mit einer Produktselektivität von 95 % (s. Tab. 9). Der gesamte Prozess wurde im Produkt THFA (**23**) als Lösungsmittel durchgeführt, was eine Produktabtrennung nach der Decarbonylierung überflüssig macht. Durch Kombination beider Reaktionsschritte wird THFA (**23**) als einziges Produkt erhalten.

Da die in den sauren ILs hergestellten Nanopartikel bei der Umsetzung von Cellobiose (**20**) unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil waren und agglomerierten, wurden sie auf Silica geträgert. Die Immobilisierung sollte zudem eine einfache Rezyklisierung des Katalysators ermöglichen. Da die Reaktionen in Wasser als Lösungsmittel ablaufen sollten, wurde [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**), die IL, die am wenigsten wasserlöslich war, zur Stabilisierung der Nanopartikel verwendet. Ionenchromatographische Untersuchungen zeigten, dass das Ruthenium-leaching bei der Reaktion bei nur 1 ppm lag. Die Umsetzung von Cellobiose (**20**) konnte erfolgreich durchgeführt werden, wenngleich bei verminderter Aktivität. Die Bildung von Isosorbid (**18**) konnte nicht mehr beobachtet werden. Neben möglichen Massentransportphänomenen kann die reduzierte Aktivität auch auf die IL zurückgeführt werden, denn zuvor waren die Partikel in Verbindung mit der jedoch gut wasserlöslichen IL [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) als für die Umsetzung am aktivsten bestimmt worden.

Die Reaktionsbedingungen, die sich für die Umsetzung von Cellobiose (**20**) mit dem Ru-[BSO₃BIM][Tf₂N]-Silica-System als am günstigsten erwiesen, wurden für eine Versuchsreihe zur Katalysatorrezyklisierung verwendet. Hierzu wurden 5 mol-% Ruthenium bezogen auf das Substrat eingesetzt und der Katalysator insgesamt in vier Versuchsläufen bei einer Temperatur von 120°C und einem Wasserstoffdruck von 30 bar eingesetzt. In allen Versuchsläufen wurde voller Umsatz der Cellobiose (**20**) erreicht, jedoch nahm die Hydrieraktivität des Katalysators sehr stark ab. Wurden im ersten Lauf noch 96 % Sorbitol (**16**) erzielt, so waren es im Letzten nur noch 12 % (s. Tab. 15). Da ein Auswaschen des Rutheniums bereits durch ICP-analytische Untersuchungen ausgeschlossen werden konnte, wurden nun die Reaktionslösungen hinsichtlich ihres IL-Gehaltes untersucht. Hierbei wurden mit einem Ionenchromatograph der Gehalt an [Tf₂N]-Anionen bestimmt. Es zeigte sich, dass

bereits nach dem ersten Versuchslauf nur noch etwa 20 mol-% der ursprünglichen Menge an IL auf dem Träger verblieben waren und nach dem zweiten Lauf die IL praktisch vollständig in Lösung gegangen war. TEM-Aufnahmen des Katalysators nach der Reaktion zeigten, dass die Ruthenium-Nanopartikel auf der Trägersoberfläche, nun praktisch ohne Stabilisator, sich von 2.0 ± 0.5 nm vor der Reaktion auf 2.6 ± 0.7 nm nach der Reaktion vergrößert hatten. Dieser Befund kann die Desaktivierung des Katalysators in der Hydrierung erklären^[67, 68]. Die verbleibende Aktivität bezüglich der Depolymerisierung der Cellobiose (**20**) ist auf die Nanopartikel zurückzuführen, die diesen Schritt auch ohne die IL katalysieren^[74].

Um das Auswaschen der IL möglichst zu minimieren, wurden andere Träger, wie Aluminiumoxid und Imidazolium-funktionalisiertes Silica, getestet. Allerdings zeigten sich die resultierenden Katalysatoren als im Vergleich weniger aktiv in der Umsetzung von Cellobiose (**20**) (s. Tab. 20).

Abschließend wurde untersucht, ob das Ru-[BSO₃BIM][Tf₂N]-Silica-Katalysatorsystem prinzipiell zur Umsetzung von amorpher Cellulose in der Lage ist. Dies war der Fall und so konnte beim Einsatz von zwei Masseäquivalenten an Katalysator bezogen auf das Substrat, sowie 30 wt.-% NaCl als Additiv bei 120°C und 30 bar H₂ ein Umsatz von 27 % und eine Sorbitol-Ausbeute von 23 % erreicht werden (vgl. Tab. 22).

4. Experimentelle Durchführung

4.1 Chemikalien

Acetophenon	Fluka	Reinheit $\geq 99\%$
Aluminiumoxid	ABCR	CAS: 1344-28-1
Amorphe Cellulose	Bio-Verfahrenstechnik, Aachen	RWTH
Argon 4.6	Westfalen AG	CAS: 7440-37-1
Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium (II)	Aldrich	CAS: 12289-94-0
D-(+)-Cellobiose	Alfa Aesar	CAS: 528-50-7
1-Dodecyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([C12MIM][Tf ₂ N])	IoLiTec	Reinheit $>98\%$
1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([EMIM][Tf ₂ N])	IoLiTec	Reinheit $>98\%$
D-(+)-Glucose	Aldrich	CAS: 50-99-7
1-Hexanol	Fluka	Reinheit $\geq 99.9\%$
Silica Gel 100 (0.063 – 0.200 mm)	Merck	CAS: 112926-00-8
Silica Gel 60 (0.040 – 0.063 mm)	Carl Roth	CAS: 7631-86-9
D-Sorbitol	Aldrich	CAS: 50-70-4
Wasserstoff	Praxair	Reinheit 99.9990 %

Hier nicht aufgelistete Substanzen waren im Arbeitskreis bereits vorhanden. Alle Chemikalien wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

4.2 Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln

THF	Reinigung und Trocknung über Aluminiumoxid- und Molsiebsäulen. Entgasung durch zweistündiges Durchleiten von Argon.
Diethylether, 1,4-Dioxan	Reinigung und Trocknung über Molsieb 4 Å. Entgasung durch zweistündiges Durchleiten von Argon.

Alle weiteren Lösungsmittel, die im Folgenden erwähnt werden, wurden ohne vorhergehende Reinigung und Trocknung eingesetzt.

4.3 Analytische Methoden

Kernspin Resonanzspektroskopie (NMR)

Für die Messungen wurde ein Bruker AV-400-Spektrometer bei den Frequenzen von 400 MHz (^1H) und 101 MHz (^{13}C) verwendet. Im Folgenden wird die chemische Verschiebung in ppm relativ zum internen Standard, dem Restprotonensignal des Lösungsmittels CDCl_3 , angegeben. Die Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich mit Referenzspektren der Reinstoffe. Umsatz und Selektivität wurden durch die Integralverhältnisse einzelner, für die Substanzen charakteristische, Signale bestimmt.

Gaschromatographie (GC)

Für die Trennungen wurde das Gerät Focus der Firma Thermo Scientific mit Flammenionisationsdetektor verwendet.

Substrat: *Acetophenon*

Säule	CP-WAX-52CB (Länge 50 m, ID 0.25 mm) Furfurylalkohol: OV1-IVA (Länge 50 m, ID 0.25 mm)
Trärgas	Stickstoff, $p = 1.5$ bar
Verdampfertemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	50 °C, 5 min iso, 8 °C min^{-1} bis 180 °C

Substrat: *Furfurylalkohol*

Säule	OV1-IVA (Länge 50 m, ID 0.25 mm)
Trärgas	Helium, $p = 1.5$ bar
Verdampfertemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	70 °C, 5 min iso, 12 °C min^{-1} bis 250 °C

Ausbeuten und Umsätze wurden mit Hilfe des internen Standards 1-Hexanol über die Integrale der Signale bestimmt. Die Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich mit Referenzchromatogrammen der Reinstoffe, bzw. durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Vorsäule	SH-G
Trennsäule 1	SH1011 (300 · 8 mm)
Hersteller	Shodex
Eluent	0.01 %ige Essigsäure (1 mL/min), 20 C

Vorsäule	30 · 4 mm
Trennsäule 2	MN-Nucleogel Sugar 810 Ca (300 · 7.8 mm)
Hersteller	Macherey-Nagel
Eluent	Wasser (0.65 mL/min), 85°C

Für die Trennungen wurde ein Gerät der Firma JASCO mit dem Diodenarray-Detektor MD-2010 Plus und dem Brechungsindex-Detektor RI-2031 Plus verwendet.

Ausbeuten und Umsätze wurden mit Hilfe von Kalibriergeraden anhand der Integrale der Signale bestimmt. Die Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich mit Referenzchromatogrammen der Reinstoffe, bzw. durch Hochleistungsflüssigkeits-Massenspektrometrie (GC-MS).

Gaschromatographie-, bzw. Hochleistungsflüssigkeits-Massenspektrometrie (GC-, HPLC-MS)

Gaschromatograph	Varian CP-3800
Säulen	CP-WAX-52CB, OV1-IVA
(Bedingungen s. o. unter GC)	

Hochleistungsflüssigkeitschromatograph JASCO (s. o. unter HPLC)

Säule1	SH1011 (300 · 8 mm)
Hersteller	Shodex
Säule 2	MN-Nucleogel Sugar 810 Ca (300 · 7.8 mm)
Hersteller	Macherey-Nagel

Massenspektrometer	Varian Quadrupole MS/MS 1200 L
	electron impact 70 eV, Vakuum: $4 \cdot 10^{-7}$ bar

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim erstellt.

Mikroskop	Hitachi HF 2000 (Beschleunigungsspannung 200 kV, kalter Feldemitter)
EDX-System	NORAN SystemSIX, Si(Li)-Detektor

Ionenchromatographie (IC)

Für die Analysen wurde das Gerät ICS-1500 der Firma Dionex verwendet.

Vorsäule	AG22 (50 · 2 mm)
Trennsäule	AS22 Anionenaustauschsäule (250 · 2 mm)
Eluent	Acetonitril (10 Vol.-%) in Natronlauge (20mM) (0.25 mL/min)
Temperatur	40°C (Zelle), 35°C (Säule)
Detektor	Leitfähigkeitsdetektor

4.4 Allgemeine Arbeits- und Synthesevorschriften

Die Nanopartikelsynthesen mit Wasserstoff, sowie alle Hydrierreaktionen wurden in Glaseinsätzen in 10 mL-Edelstahlautoklaven mit Nadelventil und Manometer durchgeführt. Die von der mechanischen Werkstatt des Institutes hergestellten Autoklaven können bei einer Betriebstemperatur von 200 °C bei Drücken von bis zu 250 bar eingesetzt werden. Alle Einwaagen der in dieser Arbeit aufgeführten Experimente sind im Anhang aufgeführt.

Synthese der IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel

IL-stabilisierte Ruthenium-Nanopartikel wurden durch Reduktion von Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) mit molekularem Wasserstoff hergestellt. Dazu wurde eine Suspension des Ruthenium-Precursors (63.2 mg, 0.20 mmol; 5, bzw. 2.5 wt.-% Ru/IL) in der jeweiligen IL (400, bzw. 800 mg) in einem 10 mL-Autoklaven mit Wasserstoff versetzt (60 bar) und für drei Stunden lang im Ölbad bei einer Temperatur von 70 °C gerührt. Hierbei wurde eine homogene, dunkelbraune bis schwarze Flüssigkeit erhalten.

Hydrierung von Acetophenon an ungeträgerten Nanopartikeln

Die Nanopartikel in ionischer Flüssigkeit wurden gemäß den oben gegebenen Arbeitsvorschriften hergestellt, in [EMIM][Tf₂N] (**15**) suspendiert und anschließend das Substrat Acetophenon (**10**) hinzugegeben (100 mg, 0.83 mmol). Die Reaktion wurde bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einer Ölbadtemperatur von 50 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 15 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Extraktion des Reaktionsgemisches mit Diethylether (4 · 1mL). Anschließend wurden Umsatz und Selektivität gaschromatographisch ermittelt.

Katalytische Umsetzung von Sorbitol, Glucose, bzw. Cellobiose an ungeträgerten Nanopartikeln

In einem Glaseinsatz wurden die IL-stabilisierten Nanopartikel (5, bzw. 10 mol-% bezogen auf das Substrat) in entmineralisiertem Wasser (1 mL), oder [EMIM][Tf₂N] (**15**) (1 g), bzw. einer Mischung daraus (1 mL Wasser, 1 g IL) suspendiert und das jeweilige Substrat (100 mg, 0.29 – 0.55 mmol) hinzugefügt. Beim Einsatz von Sorbitol (**16**) und Glucose (**19**) in Verbindung mit [EMIM][Tf₂N] (**15**) als Lösungsmittel wurde noch eine geringe Menge an Wasser (0.14 mL, bzw. 0.35 mL) zugegeben um das Substrat vollständig zu lösen (genaue Angaben s. Anhang). Anschließend wurde die Reaktionsmischung in einem Autoklaven mit einem Wasserstoffdruck von 50 bar beaufschlagt und bei 120 - 150°C im Ölbad für 15 h gerührt. Anschließend wurde der Katalysator im Falle von Wasser als Lösungsmittel durch Zentrifugation und/oder Filtration abgetrennt. Wurde IL **15** als Lösungsmittel verwendet, erfolgte eine Extraktion mit Wasser (4 · 1 mL). Die Analyse wurde mittels HPLC (Trennsäule 1) durchgeführt.

Hydrierung von Furfurylalkohol an ungeträgerten Nanopartikeln

Die Ruthenium-Nanopartikel in [C12MIM][Tf₂N] (**9**) wurden gemäß den oben gegebenen Arbeitsvorschriften hergestellt, in THF oder 1,4-Dioxan (3 mL) suspendiert und anschließend das Substrat Furfurylalkohol (**22**) hinzugegeben (98.1 mg, 1.00 mmol). Die Reaktion wurde bei einem Wasserstoffdruck von 100 bar und einer Ölbadtemperatur von 150 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 16 Stunden. Die Reaktionslösung wurde filtriert und Umsatz und Selektivität gaschromatographisch ermittelt.

Immobilisierung der Nanopartikel

Die hergestellten IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel wurden mit THF (ca. 5 mL) versetzt. Zu der kolloidalen Lösung wurde Silica 60 (1.59 g, 30 wt.-% Ru-NP/Silica) hinzugegeben und etwa 15 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, wobei ein hell- bis dunkelbrauner, feinpulvriger Feststoff erhalten wurde.

Katalytische Umsetzung von Sorbitol, Glucose, bzw. Cellobiose an geträgerten Nanopartikeln

In einem Glaseinsatz wurden die immobilisierten Ruthenium-Nanopartikel (0.69, bzw. 5 mol-% Ru bezogen auf das Substrat) in entmineralisiertem Wasser (1 mL) suspendiert und das jeweilige Substrat (100 mg) hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in einem Autoklaven mit einem Wasserstoffdruck von 30, bzw. 40 bar beaufschlagt und bei 70 - 150°C im Ölbad für 15 h gerührt. Anschließend wurde der Katalysator durch Zentrifugation und/oder Filtration abgetrennt. Die Analyse erfolgte durch HPLC (Trennsäule 2).

Katalytische Umsetzung von amorpher Cellulose an geträgerten Nanopartikeln

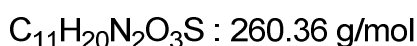
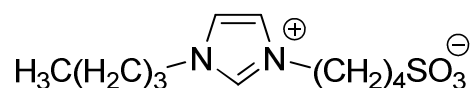
In einem Glaseinsatz wurden die immobilisierten Ruthenium-Nanopartikel (2 Gewichtsäquivalente bezogen auf das Substrat) in entmineralisiertem Wasser (1.5 mL) suspendiert und amorphe Cellulose (100 mg) hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in einem Autoklaven mit einem Wasserstoffdruck von 30 bar beaufschlagt und bei 100 - 120°C im Ölbad für 15 h gerührt. Anschließend wurde der Katalysator durch Zentrifugation und/oder Filtration abgetrennt. Die Analyse erfolgte durch HPLC (Trennsäule 2).

Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Die Synthese der sauer-funktionalisierten ILs [BSO₃BIM][pTSA] (**4**), [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (**5**), [BSO₃BIM][CF₃CO₂] (**6**), [BSO₃BIM][Tf₂N] (**7**) und [BSO₃BIM][HSO₄] (**8**) erfolgte nach den Vorschriften aus der Bachelor-Arbeit von M. Meuresch^[59].

Das Zwitterion 1-Butylimidazolium-3-(*n*-butansulfonat) (**3**) dient als Vorläufer für die oben aufgeführten ILs.

Synthese von 1-Butylimidazolium-3-(*n*-butansulfonat) (**3**)



Zur Herstellung des Zielproduktes wurde zu in Toluol (165 mL) gelöstem N-*n*-Butylimidazol (**1**) (50.0 g, 402.6 mmol) eine Lösung von 1,4-Butansulton (**2**) (54.8 g, 402.6 mmol) in Toluol (60 mL) getropft. Nach 48 Stunden wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, mit Toluol (100 mL) und Aceton (250 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die Analyse erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR.

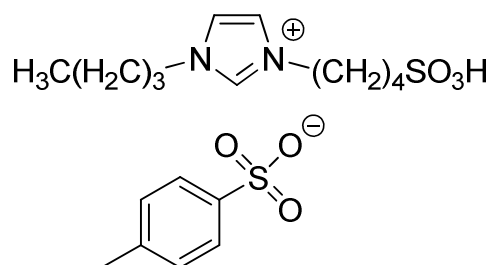
^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 9.25 (s, 1 H, NCHN), 7.85 (s, 2 H, NCHCHN), 4.15 (dd, 4 H, 3J = 7.4 Hz, NCH₂), 2.45 (t, 2 H, 3J = 7.4 Hz, CH₂SO₃), 1.88 (quint., 2 H, 3J = 7.3 Hz, CH₂CH₂SO₃), 1.78 (quint., 2 H, 3J = 7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂SO₃), 1.54 (m, 2 H, 3J = 7.4 Hz, CH₂CH₂CH₃), 1.26 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₃), 0.90 (t, 3 H, 3J = 7.4 Hz, CH₂CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 136.1 (1 CH, NCHN), 122.5 (1 CH, NCHCHN), 122.4 (1 C, NCHCHN), 50.5 (1 CH₂, CH₂SO₃), 48.6 (1 CH₂, NCH₂), 48.5 (1 CH₂, NCH₂), 31.3 (1 CH₂, CH₂CH₂CH₃), 28.6 (1 CH₂, CH₂CH₂CH₂SO₃), 21.8 (1 CH₂, CH₂CH₂SO₃), 18.8 (1 CH₂, CH₂CH₃), 13.3 (1 CH₃, CH₂CH₃) ppm.

Allgemeine Synthesevorschrift für die ILs 4-8

Die Synthese der erfolgte durch Reaktion äquimolarer Mengen von **3** mit den jeweiligen Anionen in ihrer protonierten Form (*para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Trifluormethansulfonsäure, Trifluoressigsäure, konzentrierte Schwefelsäure) in Wasser bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Wassers und Trocknen der viskosen Flüssigkeiten am Hochvakuum, wurden die Produkte durch ^1H - und ^{13}C -NMR identifiziert.

1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(*n*-butyl)imidazolium-*para*-toluolsulfonat ([BSO₃BIM][pTSA]) (4)



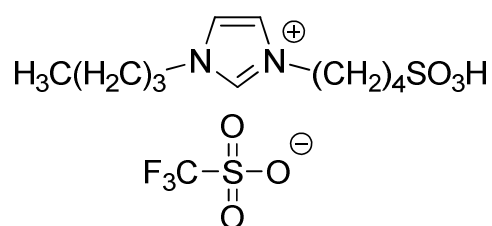
$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$: 432.55 g/mol

^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 9.26 (s, 1 H, NCHN), 7.81 (s, 2 H, NCHCHN), 7.49 (d, 2 H, 3J = 7.4 Hz, arom. CH), 7.13 (d, 2 H, 3J = 7.4 Hz, arom. CH), 4.17 (dd, 4 H, 3J = 7.4 Hz, NCH₂), 2.56 (t, 2 H, 3J = 7.4 Hz, CH₂SO₃), 2.29 (s, 3 H, CH₃), 1.89 (quint., 2 H, 3J = 7.4

Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.76 (quint., 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.55 (m, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.24 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.89 (t, 3 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 145.0$ (1 C, quart. C), 138.1 (1 C, quart. CSO_3), 136.0 (1 CH, NCHN), 128.1 (2 CH, arom. CHCCH_3), 125.5 (2 CH, arom. CHCSO_3), 122.5 (1 CH, NCHCHN), 122.4 (1 C, NCHCHN), 50.3 (1 CH_2 , CH_2SO_3), 48.4 (1 CH_2 , NCH_2), 48.5 (1 CH_2 , NCH_2), 31.2 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 21.5 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 20.7 (1 CH_3 , CHCHCH_3), 18.8 (1 CH_2 , CH_2CH_3), 13.2 (1 CH_3 , CH_2CH_3) ppm.

1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(*n*-butyl)imidazolium-trifluormethansulfonat ([BSO₃BIM][CF₃SO₃]) (5)

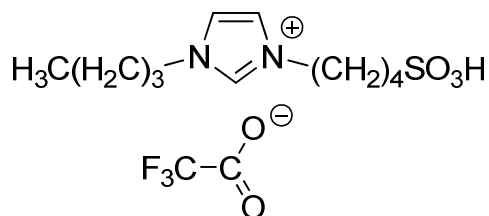


$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$: 410.43 g/mol

^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 9.22$ (s, 1 H, NCHN), 7.80 (s, 2 H, NCHCHN), 4.17 (dd, 4 H, $^3J = 7.4$ Hz, NCH_2), 2.46 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2SO_3), 1.89 (quint., 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.77 (quint., 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.55 (m, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.25 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (t, 3 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 136.1$ (1 CH, NCHN), 122.5 (1 CH, NCHCHN), 122.4 (1 C, NCHCHN), 120.6 (1 C, CF_3), 50.5 (1 CH_2 , CH_2SO_3), 48.6 (1 CH_2 , NCH_2), 48.5 (1 CH_2 , NCH_2), 31.3 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.6 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 21.8 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 18.8 (1 CH_2 , CH_2CH_3), 13.3 (1 CH_3 , CH_2CH_3) ppm.

1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(*n*-butyl)imidazolium-trifluoracetat ([BSO₃BIM][CF₃CO₂]) 6



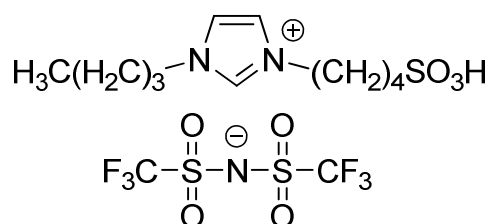
$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$: 374.37 g/mol

^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 9.25$ (s, 1 H, NCHN), 7.81 (s, 2 H, NCHCHN), 4.17 (dd, 4 H, $^3J = 7.4$ Hz, NCH_2), 2.46 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2SO_3), 1.88 (quint., 2 H, $^3J = 7.3$

Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.77 (quint., 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.54 (m, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.25 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (t, 3 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 158.3$ (1 C, CO_2), 136.1 (1 CH, NCHN), 122.5 (1 CH, NCHCHN), 122.4 (1 C, NCHCHN), 50.5 (1 CH_2 , CH_2SO_3), 48.6 (1 CH_2 , NCH $_2$), 48.5 (1 CH_2 , NCH $_2$), 31.3 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.6 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 21.8 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 18.8 (1 CH_2 , CH_2CH_3), 13.3 (1 CH_3 , CH_2CH_3) ppm.

1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(*n*-butyl)imidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid ([BSO₃BIM][Tf₂N]) (7)

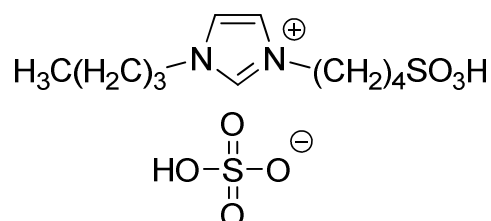


$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_3$: 541.51 g/mol

^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 9.16$ (s, 1 H, NCHN), 7.72 (s, 2 H, NCHCHN), 7.19 (br, 1 H, SO_3H), 4.10 (dd, 4 H, $^3J = 7.4$ Hz, NCH $_2$), 2.47 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2SO_3), 1.81 (quint., 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.69 (quint., 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.47 (quint., 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.17 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.82 (t, 3 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 136.2$ (1 CH, NCHN), 122.5 (1 CH, NCHCHN), 122.4 (1 C, NCHCHN), 119.5 (2 C, CF_3), 50.3 (1 CH_2 , CH_2SO_3), 48.6 (1 CH_2 , NCH $_2$), 48.5 (1 CH_2 , NCH $_2$), 31.2 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 21.5 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 18.8 (1 CH_2 , CH_2CH_3), 13.2 (1 CH_3 , CH_2CH_3) ppm.

1-(4-Butylsulfonsäure)-3-(*n*-butyl)imidazolium-hydrogensulfat ([BSO₃BIM][HSO₄]) (8)



$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$: 358.43 g/mol

^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 9.23$ (s, 1 H, NCHN), 7.80 (s, 2 H, NCHCHN), 7.42 (br, 1 H, HSO_4), 4.17 (dd, 4 H, $^3J = 7.4$ Hz, NCH $_2$), 2.46 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2SO_3), 1.89 (quint., 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.77 (quint., 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.55

(m, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.25 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (t, 3 H, $^3J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 136.1$ (1 CH, NCHN), 122.5 (1 CH, NCHCHN), 122.4 (1 C, NCHCHN), 50.5 (1 CH_2 , CH_2SO_3), 48.6 (1 CH_2 , NCH_2), 48.5 (1 CH_2 , NCH_2), 31.3 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.6 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 21.8 (1 CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 18.8 (1 CH_2 , CH_2CH_3), 13.3 (1 CH_3 , CH_2CH_3) ppm.

5. Anhang

5.1 Charakterisierung der IL-stabilisierten Nanopartikel

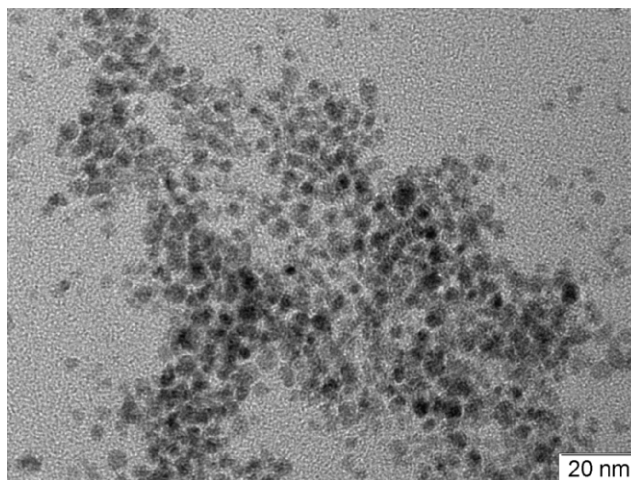


Abb. 35: TEM-Aufnahme von Ruthenium-Nanopartikeln in [BSO₃BIM][pTSA] (4).

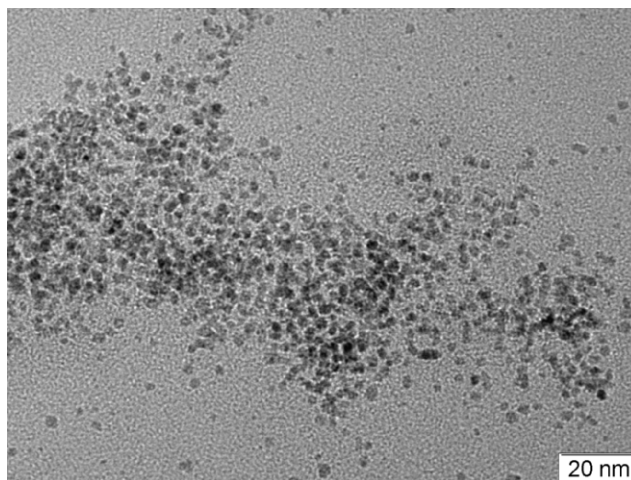


Abb. 36: TEM-Aufnahme von Ruthenium-Nanopartikeln in [BSO₃BIM][CF₃SO₃] (5).

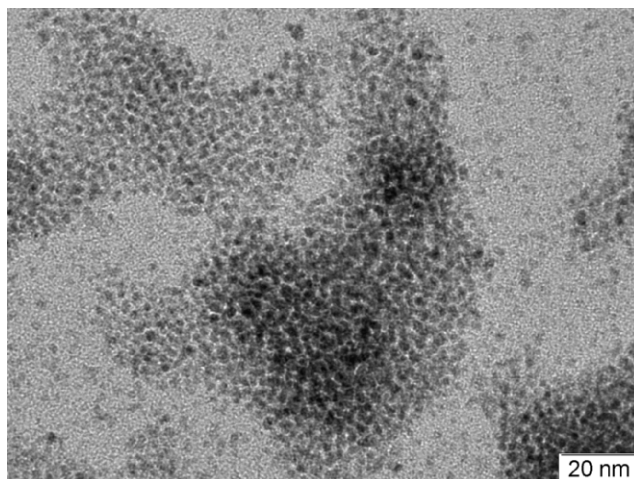


Abb. 37: TEM-Aufnahme von Ruthenium-Nanopartikeln in $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (6).

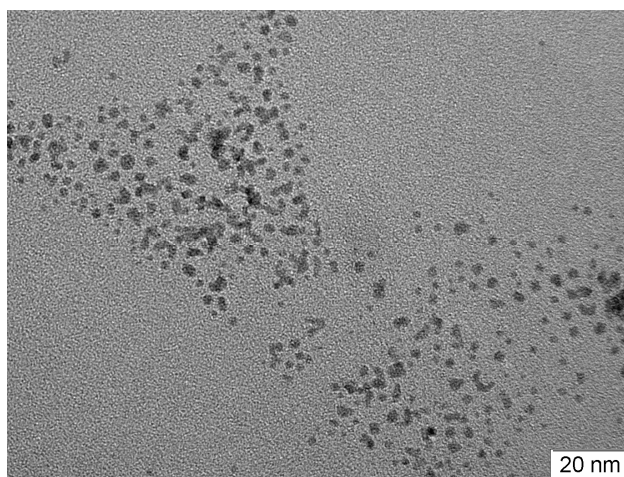


Abb. 38: TEM-Aufnahme von Ruthenium-Nanopartikeln in $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (7).

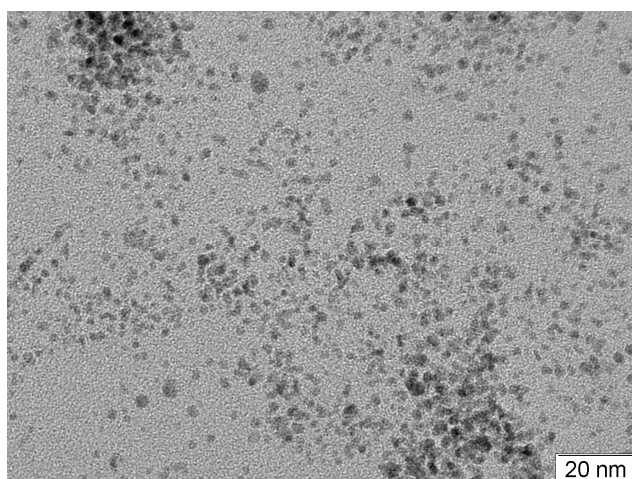


Abb. 39: TEM-Aufnahme von Ruthenium-Nanopartikeln in $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$ (8).

5.2 GC-Analytik

5.2.1 Umsetzung von Acetophenon

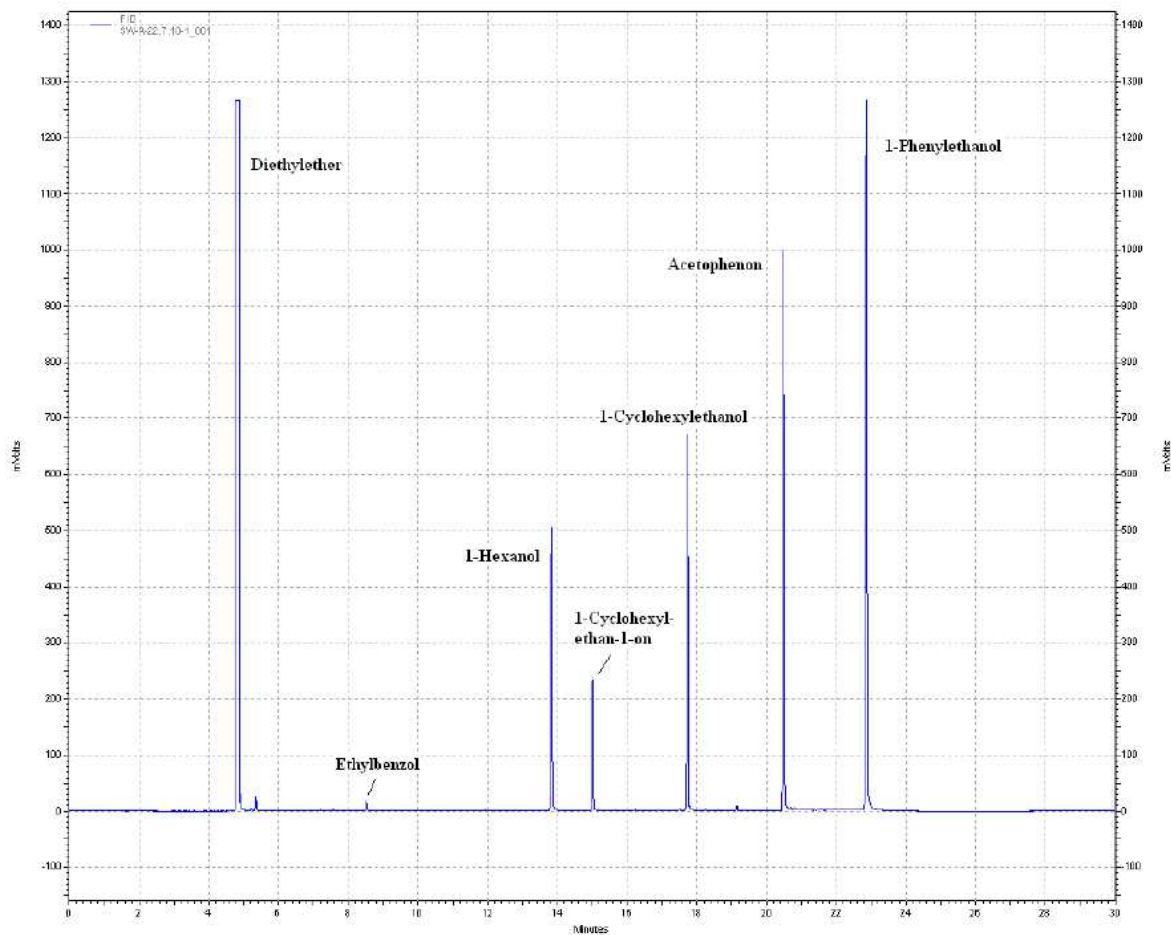
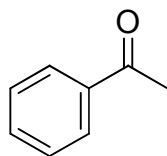


Abb. 40: Exemplarisches HPLC-Chromatogramm.

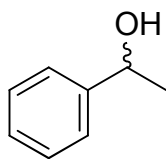
Acetophenon (10)



120.15 g/mol

Retentionszeit: 21.29 min.

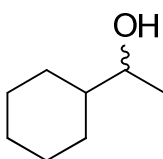
1-Phenylethanol (11)



122.16 g/mol

Retentionszeit: 23.88 min.

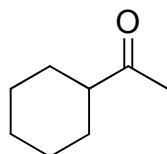
1-Cyclohexylethanol (12)



128.21 g/mol

Retentionszeit: 18.68 min.

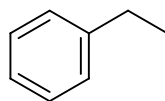
1-Cyclohexylethan-1-on (13)



126.20 g/mol

Retentionszeit: 15.90 min.

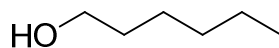
Ethylbenzol (14)



106.16 g/mol

Retentionszeit: 9.33 min.

1-Hexanol (Standard)

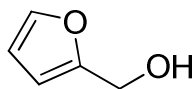


102.17 g/mol

Retentionszeit: 14.72 min (CP-WAX-52CB); 9.67 min (OV1-IVA).

5.2.2 Umsetzung von Furfurylalkohol

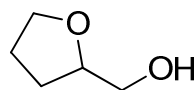
Furfurylalkohol (FFA) (22)



98.10 g/mol

Retentionszeit: 9.13 min.

Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) (23)



102.13 g/mol

Retentionszeit: 10.03 min.

5.3 HPLC-Analytik – Umsetzung von Cellobiose

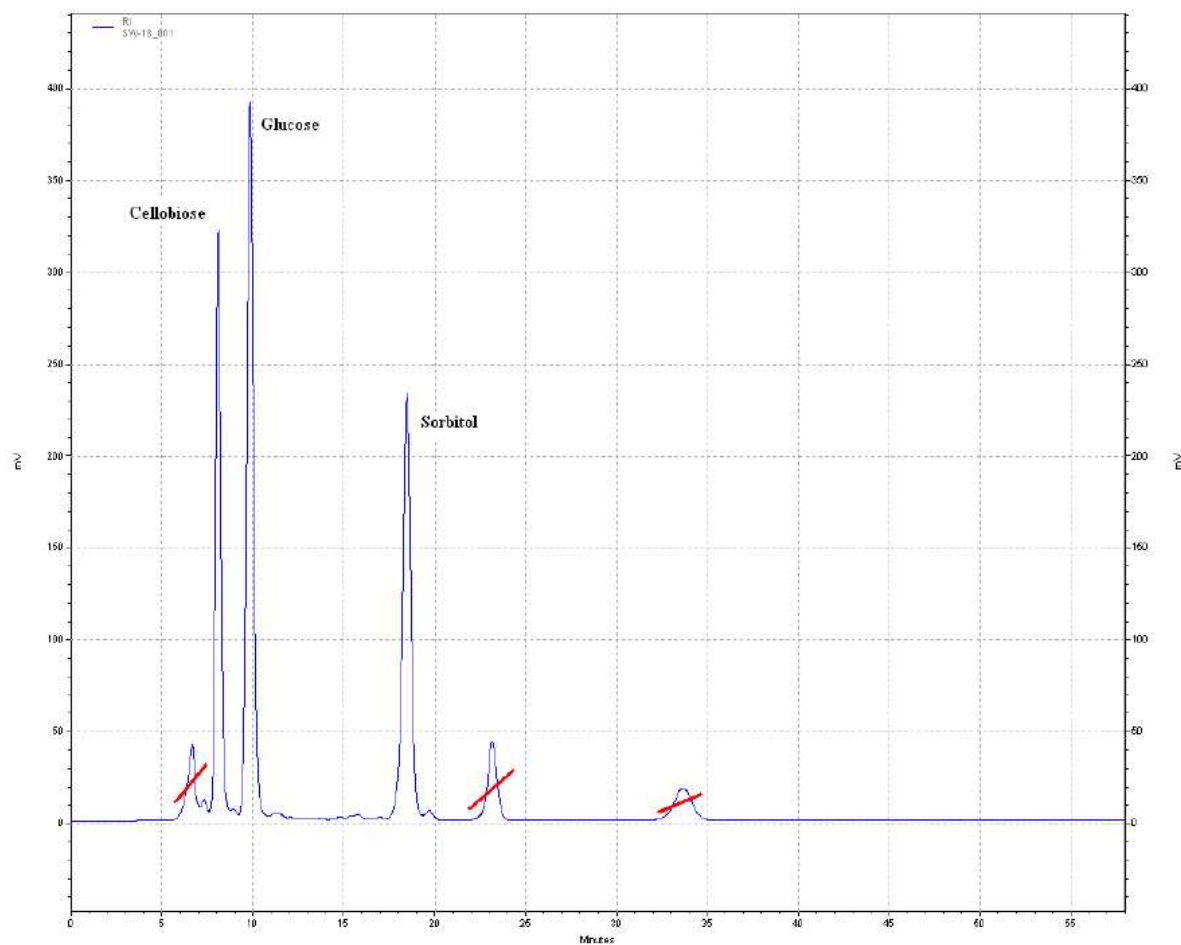


Abb. 41: Exemplarisches HPLC-Chromatogramm (Säule: MN-Nucleogel Sugar 810 Ca); aus dem Katalysatorsystem hervorgehende Peaks sind markiert.

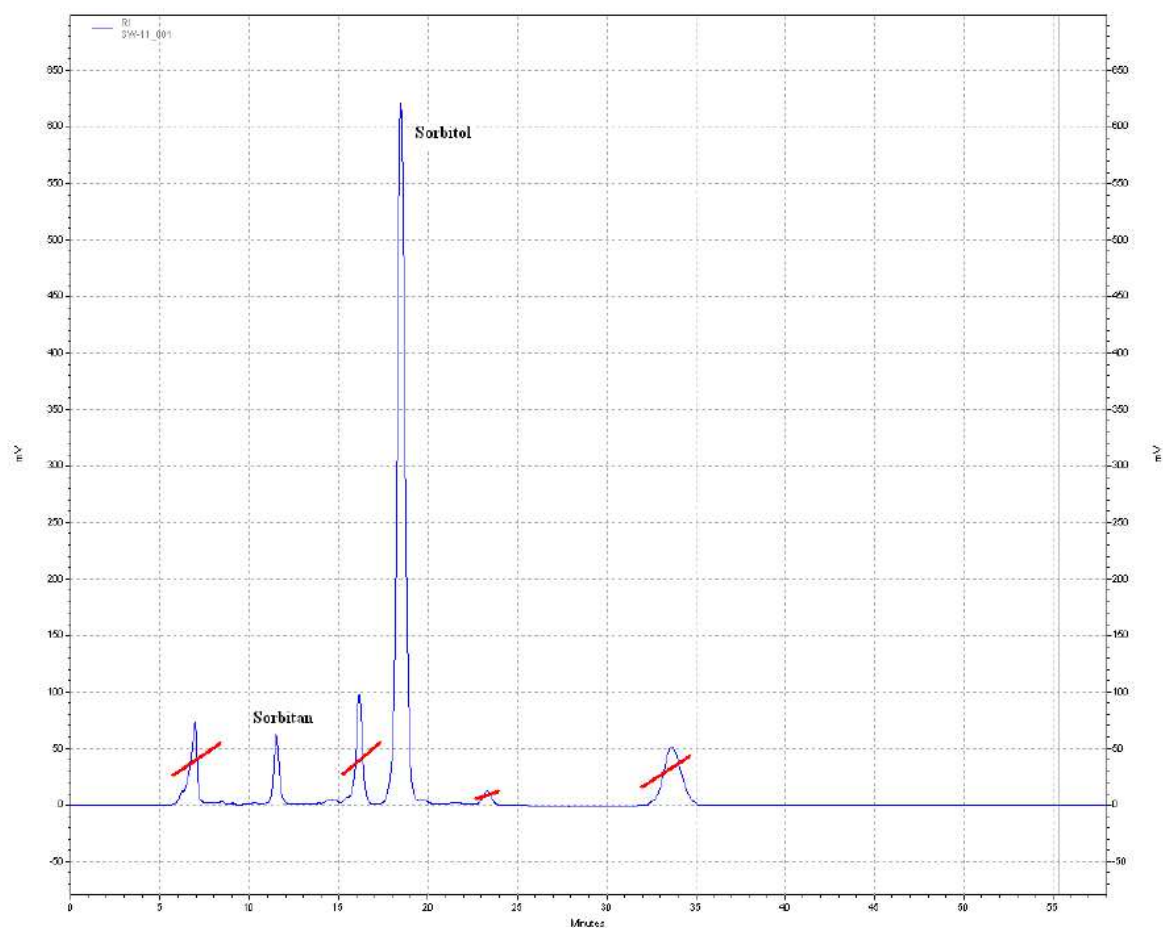


Abb. 42: Exemplarisches HPLC-Chromatogramm (Säule: MN-Nucleogel Sugar 810 Ca); aus dem Katalysatorsystem hervorgehende Peaks sind markiert.

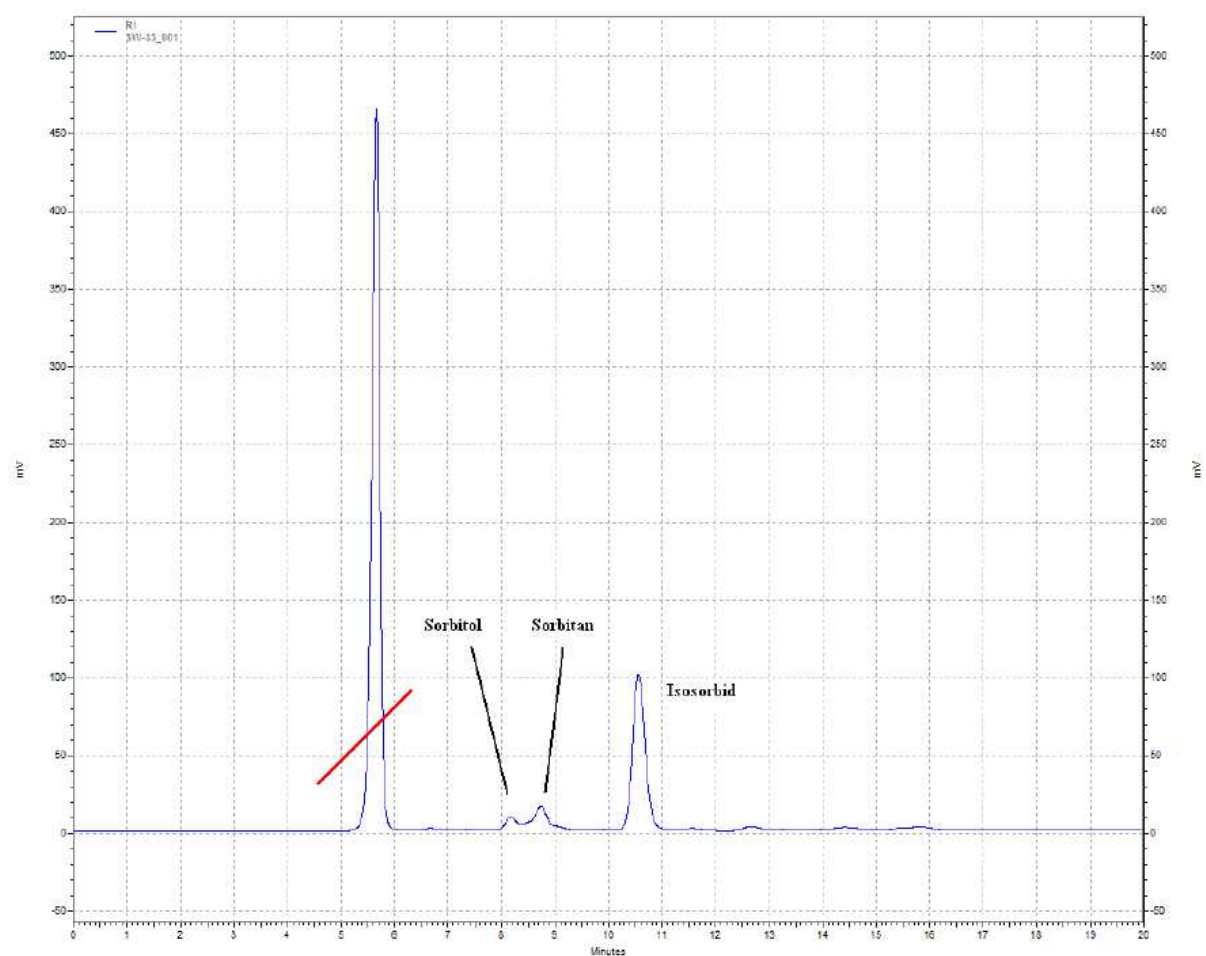


Abb. 43: Exemplarisches HPLC-Chromatogramm (Säule: SH1011); aus dem Katalysatorsystem hervorgehende Peaks sind markiert.

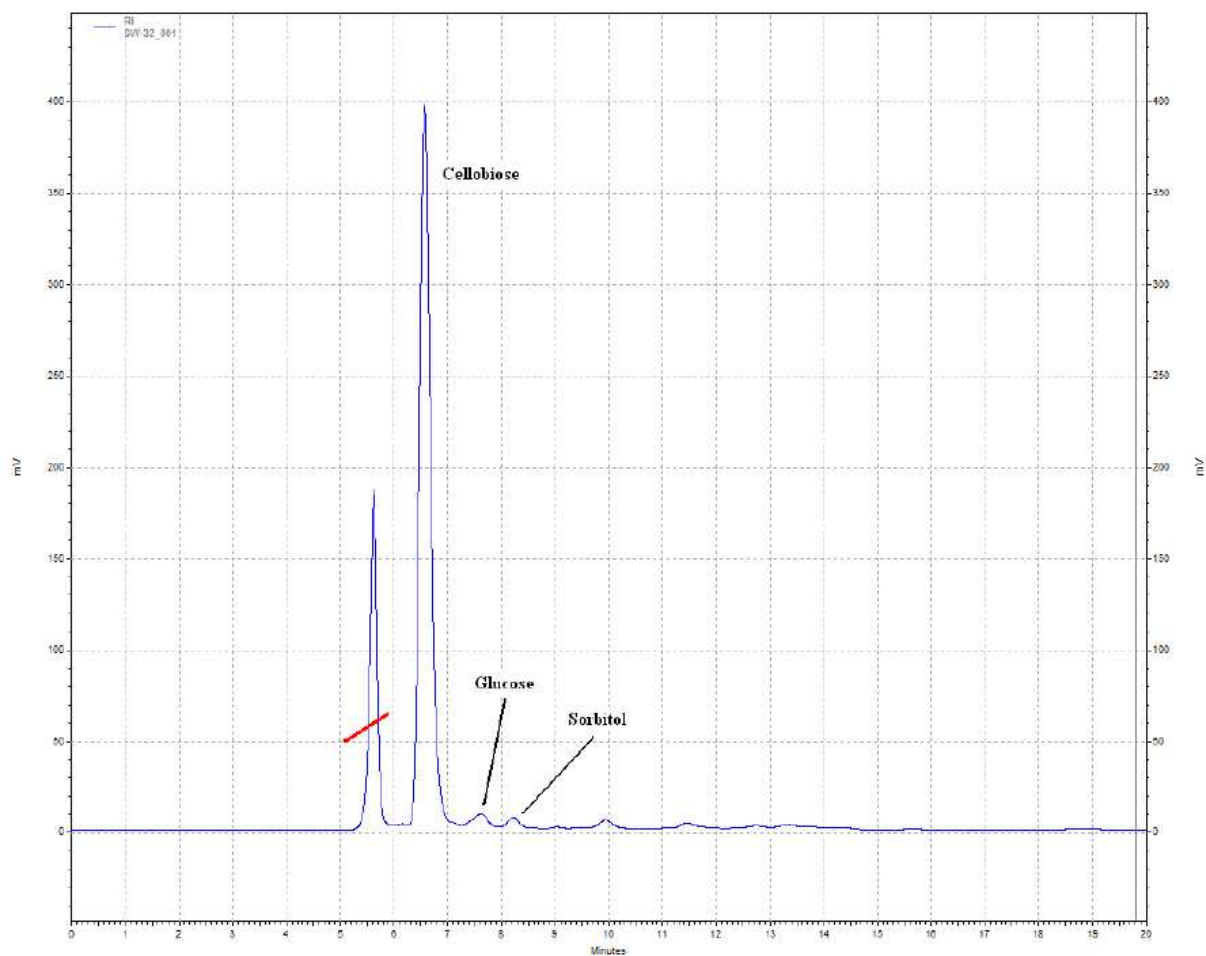
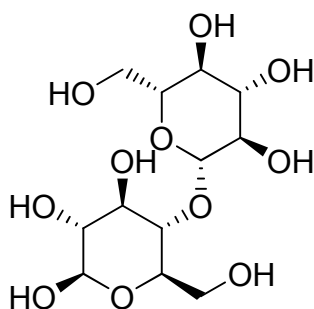


Abb. 44: Exemplarisches HPLC-Chromatogramm (Säule: SH1011); aus dem Katalysatorsystem hervorgehende Peaks sind markiert.

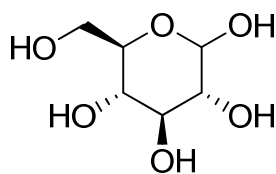
Retentionszeiten

Cellobiose (20)



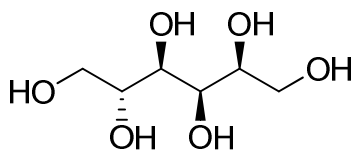
342.1 g/mol

Retentionszeiten: 8.04 min (MS-Nucleogel Sugar 810 Ca); 6.57 min (SH1011).

D-Glucose (19)

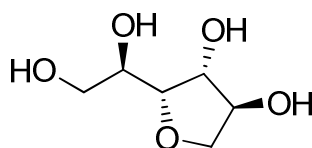
180.16 g/mol

Retentionszeiten: 9.82 min (MS-Nucleogel Sugar 810 Ca); 7.53 min (SH1011).

D-Sorbitol (16)

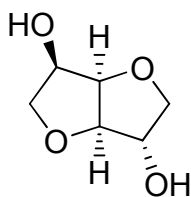
182.17 g/mol

Retentionszeiten: 18.49 min (MS-Nucleogel Sugar 810 Ca); 8.24 min (SH1011).

1,4-Sorbitan (17)

164.16 g/mol

Retentionszeiten: 11.42 min (MS-Nucleogel Sugar 810 Ca); 8.48 min (SH1011).

Isosorbid (18)

146.14 g/mol

Retentionszeiten: 13.79 min (MS-Nucleogel Sugar 810 Ca); 10.55 min (SH1011).

6. Literatur

- [1] *World Energy Outlook 2011*, International Energy Agency, **2011**.
- [2] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen 07/2011, Energieflussbild für Deutschland 2009 in Petajoule (PJ), **2011**.
- [3] W. Leitner, in *Die Zukunft der Energie* (Eds.: P. Gruss, F. Schüth), C.H. Beck, München, **2008**, pp. 190.
- [4] L. Petrus, M. A. Noordermeer, *Green Chem.* **2006**, 8, 861.
- [5] C. E. Wyman, B. Yang, *California Agriculture* **2009**, 63, 185.
- [6] L. P. Wackett, *Microbial Biotechnology* **2008**, 1, 211.
- [7] P. Kumar, R. Britter, N. Gupta, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **2009**, 6, 021009.
- [8] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.
- [9] D. Delledonne, R. Buzzoni, D. Bianchi, WO 2011/117705 A2, **2011**.
- [10] J. Q. Chen, WO 2011/046779 A2, **2011**.
- [11] in <http://www.fuelcenter.rwth-aachen.de>.
- [12] F. Carneiro, L. C. Duarte, F. M. Gírio, *J. Sci. Ind. Res.* **2008**, 67, 849.
- [13] G. Garrote, H. Domínguez, J. C. Parajó, *Holz als Roh- und Werkstoff* **1999**, 57, 191.
- [14] T. Werpy, J. Bozell, G. Petersen, A. Aden, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Elliot, L. Lasure, S. Jones, M. Gerber, K. Ibsen, L. Lumberg, S. Kelley, *Top Value Added Chemicals from Biomass, Vol. 1 - Results of the Screenings for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, US Department of Energy, Washington DC, **2004**.
- [15] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, 12, 539.
- [16] *Biorefineries - Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [17] S. W. Fitzpatrick, in *ACS Symposium Series, Feedstocks for the Future: Renewables for the Production of Chemicals and Materials, Vol. 921* (Eds.: J. J. Bozell, M. K. Patel), American Chemical Society, Washington D. C., **2006**, pp. 271.
- [18] I. T. Horváth, H. Mehdi, V. Fabos, L. Boda, L. T. Mika, *Green Chem.* **2008**, 10, 238.
- [19] *Vol. 64* (Ed.: D. o. Energy), Federal Register, **1999**, pp. 26821.
- [20] J. G. Meiler, US 2243481 A, **1941**.
- [21] F. B. Root, US 2335701 A, **1943**.

- [22] I. B. Horton, US 20060094625 A1, **2006**.
- [23] in *RÖMPP Online Chemielexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [24] F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, Wolfgang Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 5510.
- [25] Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 817.
- [26] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.
- [27] P. Migowski, J. Dupont, *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 32.
- [28] M. T. Reetz, M. Maase, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 773.
- [29] L. Durán-Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, 22, 288.
- [30] D. Astruc, in *Nanoparticles and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [31] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 7852.
- [32] B. W. Ninham, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 83, 1.
- [33] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1075.
- [34] J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780.
- [35] S. Özkar, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5796.
- [36] P. S. Campbell, C. C. Santini, D. Bouchu, B. Fenet, K. Philippot, B. Chaudret, A. A. H. Padua, Y. Chauvin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4217.
- [37] L. S. Ott, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8382.
- [38] C. Zhao, H.-z. Wang, N. Yan, C.-x. Xiao, X.-d. Mu, P. J. Dyson, Y. Kou, *J. Catal.* **2007**, 250, 33.
- [39] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- [40] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.
- [41] W. Miao, T. H. Chan, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 897.
- [42] M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.
- [43] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem.-Eur. J.* **2003**, 9, 3263.
- [44] P. S. Campbell, C. C. Santini, F. Bayard, Y. Chauvin, V. Colliere, A. Podgorsek, M. F. Costa Gomes, J. Sa, *J. Catal.* **2010**, 275, 99.
- [45] M. H. G. Precht, P. S. Campbell, J. D. Scholten, G. B. Fraser, G. Machado, C. C. Santini, J. Dupont, Y. Chauvin, *Nanoscale* **2010**, 2, 2601.
- [46] P.-H. Phua, L. Lefort, J. A. F. Boogers, M. Tristany, J. G. de Vries, *Chem. Commun.* **2009**, 3747.

- [47] M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474.
- [48] H. P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz, M. Stark, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2571.
- [49] U. Hintermair, T. Höfener, T. Pullmann, G. Franciò, W. Leitner, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 150.
- [50] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 4492.
- [51] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Top. Organomet. Chem.* **2008**, *23*, 149.
- [52] U. Hintermair, Z. Gong, A. Serbanovic, M. J. Muldoon, C. C. Santini, D. J. Cole-Hamilton, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8501.
- [53] V. Cimpanu, M. Kočevár, V. I. Parvulescu, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 1085.
- [54] H. Zhang, H. Cui, *Langmuir* **2009**, *25*, 2604.
- [55] N. Yan, Y. Yuan, R. Dykeman, Y. Kou, P. J. Dyson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 5549.
- [56] M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057.
- [57] J. M. Pringle, C. M. Forsyth, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2003**, *59*, o1759.
- [58] A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.
- [59] M. Meuresch, Bachelor thesis, RWTH Aachen University (Aachen), **2009**.
- [60] V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, V. P. Chebotaryev, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **1973**, *11*, 589.
- [61] R. Jonas, M. M. Silveira, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2004**, *118*, 321.
- [62] P. Sun, D. H. Yu, Y. Hu, Z. C. Tang, J. J. Xia, H. Li, H. Huang, *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 99.
- [63] A. Liu, C. Lockett, US 2008/0249323 A1, **2008**.
- [64] G. Flèche, M. Huchette, *starch/stärke* **1986**, *1*, 26.
- [65] L. Zarif, J. Greiner, J. G. Riess, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 73.
- [66] D. U. Inc., WO 2009/149271 A2, **2009**.
- [67] R. A. Van Santen, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *42*, 57.
- [68] D. Y. Murzin, *J. Catal.* **2010**, *276*, 85.

- [69] C. Vanderghem, P. Boquel, C. Blecker, M. Paquot, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2010**, *160*, 2300.
- [70] R. Rinaldi, P. Engel, J. Büchs, A. C. Spiess, F. Schüth, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1151.
- [71] B. Hahn-Hägerdal, K. Skoog, B. Mattiasson, *Eur. J. of Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1983**, *17*, 344.
- [72] P. Jacobs, H. Hinnekens, EP0329923 A1, **1988**.
- [73] L. Vanoye, M. Fanselow, J. D. Holbrey, M. P. Atkins, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2009**, *11*, 390.
- [74] N. Yan, C. Zhao, C. Luo, P. J. Dyson, H. Liu, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8714.
- [75] W. Deng, M. Liu, X. Tan, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.* **2010**, *271*, 22.
- [76] S. Winterle, M. A. Liauw, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82.
- [77] F. M. A. Geilen, T. vom Stein, B. Engendahl, S. Winterle, M. A. Liauw, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 6831.
- [78] F. W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 728.
- [79] M. H. Valkenberg, C. de Castro, W. F. Hölderich, *Green Chem.* **2002**, *4*, 88.
- [80] S. Brenna, T. Posset, J. Furrer, J. Blümel, *Chem.–Eur. J.* **2006**, *12*, 2880.
- [81] R. Lungwitz, T. Linder, J. Sundermeyer, I. Tkatchenko, S. Spange, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5903.
- [82] A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 5161.
- [83] W. Deng, X. Tan, W. Fang, Q. Zhang, Y. Wang, *Catal. Lett.* **2009**.
- [84] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7636.
- [85] R. Palkovits, K. Tajvidi, J. Procelewska, R. Rinaldi, A. Ruppert, *Green Chem.* **2010**, *12*, 972.
- [86] Y. Zhu, Z. N. Kong, L. P. Stubbs, H. Lin, S. Shen, E. V. Anslyn, J. A. Maguire, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 67.
- [87] T. vom Stein, P. Grande, F. Sibilla, U. Commandeur, R. Fischer, W. Leitner, P. Domínguez de María, *Green Chem.* **2010**.

Eingesetzte Autoklaven: H10/5, H10/10, H10/13.

HPLC-Bezeichnung	Versuchsbezeichnung	Lösungsmittel	V oder m	Substrat	m/g	Katalysator	Herstellungsdatum des Katalysators	m/g	Zusätze	p(H ₂)/bar	T/°C	t/h
	A61	[EMIM][Tf2N]	1.0304 g	Acetophenon	100.7	Ru_[C12MIM][Tf2N]	21.08.2009	19.4		50	50	15
	A59	[EMIM][Tf2N]	0.9995 g	Acetophenon	98.9	Ru_[BSO3BIM][CF3SO3]	19.10.2009	19.6		50	50	15
	A42	[EMIM][Tf2N]	1.0091 g	Acetophenon	102.0	Ru_[BSO3BIM][CF3CO2]	13.05.2009	19.4		50	50	15
	A52	[EMIM][Tf2N]	0.9993 g	Acetophenon	98.5	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	24.09.2009	19.7		50	50	15
	A45	[EMIM][Tf2N]	1.0281 g	Acetophenon	104.8	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	13.05.2009	19.5		50	50	15
	A44	[EMIM][Tf2N]	1.0016 g	Acetophenon	99.6	Ru_[BSO3BIM][pTSA]	12.06.2009	19.5		50	50	15
	So10	[EMIM][Tf2N]	1.0066 g	Sorbitol	100.1	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	27.04.2009	63.3	4 Tropfen H2O (ca. 0.14 mL)	50	120	15
	So7	[EMIM][Tf2N]	1.0997 g	Sorbitol	102.0	Ru_[BSO3BIM][CF3SO3]	13.05.2009	64.2	4 Tropfen H2O (ca. 0.14 mL)	50	120	15
	So8	[EMIM][Tf2N]	1.0049 g	Sorbitol	98.8	Ru_[BSO3BIM][CF3CO2]	13.05.2009	60.4	4 Tropfen H2O (ca. 0.14 mL)	50	120	15
	So5	[EMIM][Tf2N]	1.0138 g	Sorbitol	100.3	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	13.05.2009	63.8	4 Tropfen H2O (ca. 0.14 mL)	50	120	15
	So9	[EMIM][Tf2N]	1.0817 g	Sorbitol	99.4	Ru_[BSO3BIM][pTSA]	12.06.2009	64.8	4 Tropfen H2O (ca. 0.14 mL)	50	120	15
	So19	[EMIM][Tf2N]	1.0077 g	Glucose	100.5	Ru_[C12MIM][Tf2N]	08.07.2009	65.2	10 Tropfen H2O (ca. 0.35 mL)	50	120	15
SW34	SW-G-10.8.11_2	[EMIM][Tf2N]	1.0143 g	Glucose	100.2	Ru_[BSO3BIM][pTSA]	10.08.2011	122.4		50	120	15
SW33	SW-G-10.8.11_1	[EMIM][Tf2N]	1.0646 g	Glucose	100.4	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	10.08.2011	121.4		50	120	15

	So20	[EMIM][Tf2N]	1.1948 g	Glucose	100.3	Ru_[BSO3BIM][CF3SO3]	13.05.2009	64.6	10 Tropfen H2O (ca. 0.35 mL)	50	120	15
	So27	[EMIM][Tf2N]	1.1943 g	Glucose	90.3	Ru_[BSO3BIM][CF3SO3]	13.05.2009	57.7	10 Tropfen H2O (ca. 0.35 mL)	50	150	15
SW35	SW-G-12.8.11	[EMIM][Tf2N]	1.0244 g	Glucose	100.3	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	12.08.2011	118.7		50	120	15
	So41	[EMIM][Tf2N]	503.5	Glucose	49.9	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	11.11.2009	65.2		50	150	15
SW32	SW-Ce-4.8.11_2	[EMIM][Tf2N]	1.1774 g	Cellobiose	100.3	Ru_[C12MIM][Tf2N]	02.08.2011	66.7		50	150	15
	Ce25	Wasser / [EMIM][Tf2N]	1 mL / 1.0016 g	Cellobiose	100.3	Ru_[C12MIM][Tf2N]	21.08.2009	34.3		50	150	15
	Ce20	Wasser / [EMIM][Tf2N]	1 mL / 1.0432 g	Cellobiose	100.0	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	24.09.2009	69.3		50	150	15
	Ce14	Wasser / [EMIM][Tf2N]	1 mL / 1.0282 g	Cellobiose	99.7	Ru_[BSO3BIM][CF3SO3]	19.10.2009	34.4		50	150	15
	Ce12	Wasser / [EMIM][Tf2N]	1 mL / 1.0028 g	Cellobiose	100.0	Ru_[BSO3BIM][CF3CO2]	02.10.2009	33.8		50	150	15
	Ce17	Wasser / [EMIM][Tf2N]	1 mL / 1.0103 g	Cellobiose	100.1	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	08.10.2009	34.1		50	150	15
	Ce11	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.0	Ru_[BSO3BIM][pTSA]	08.10.2009	68.4		50	150	15
	Ce40	[EMIM][Tf2N]	0.9992 g	Cellobiose	100.4	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	24.09.2009	69.3		50	150	15
SW31	SW-Ce-4.8.11_1	Wasser / [EMIM][Tf2N]	1 mL / 1.0250 g	Cellobiose	99.8	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	02.08.2011	62.4		50	150	15
	Ce18	Wasser / [EMIM][Tf2N]	1 mL / 1.0058 g	Cellobiose	99.9	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	08.10.2009	68.2		50	150	15
	Ce33	[EMIM][Tf2N]	1.0066 g	Cellobiose	99.8	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	24.11.2009	68.7		50	150	15
	Ce41	[EMIM][Tf2N]	1.0065 g	Cellobiose	100.0	Ru_[BSO3BIM][HSO4]	24.11.2009	68.8	11.3 mg [BSO3BIM] [HSO4]	50	150	15
SW40	SW-Ce-24.8.11_1	Wasser	1.2 mL	Cellobiose	99.5	Ru_[C12MIM][Tf2N]_ Silica60	02.08.2011	39.4		40	120	15

	SW-Ce-3.2.11_1	Wasser	1.2 mL	Cellobiose	100.1	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	25.01.2011	38.0		40	120	12
SW8	SW-Ce-5.5.11_1	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.1	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	04.05.2011	274.3		40	120	12
	SW-Ce-10.2.11_1	Wasser	1 mL	Cellobiose	99.9	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_4wt%Ru Silica60	08.02.2011	184.5		30	100	15
	SW-Ce-10.2.11_2	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.2	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_3wt%Ru Silica60	08.02.2011	235.2		30	100	15
	SW-Ce-26.1.11_2	Wasser	1 mL	Cellobiose	99.9	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	25.01.2011	274.9		30	100	15
	SW-Ce-4.2.11_2	Wasser	1 mL	Cellobiose	99.7	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	25.01.2011	274.7		30	70	15
SW10	SW-Ce-6.5.11_1	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.0	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	04.05.2011	274.9		30	120	15
	SW-Ce-23.3.11	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.0	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	21.02.2011	271.1		30	150	15
	SW-Ce-17.3.11	Wasser	1 mL	Cellobiose	99.8	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	28.02.2011	401.3		30	100	15
	SW-Ce-07.4.11_1 IC1	Wasser	1 mL	Cellobiose	50.1	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	05.04.2011	349.1		30	100	15
	SW-Ce-08.4.11 IC2	Wasser	1 mL	Cellobiose	49.9	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	05.04.2011	349.1		30	100	15
	SW-Ce-11.4.11 IC3	Wasser	1 mL	Cellobiose	99.9	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	05.04.2011	349.1		30	100	15
	SW-Ce-12.4.11 IC4	Wasser	1 mL	Cellobiose	50.0	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	05.04.2011	349.1		30	100	15
SW27	SW-Ce-28.7.11 IC1	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.2	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	30.05.2011	283.2		30	120	15
SW28	SW-Ce-1.8.11 IC2	Wasser	1 mL	Cellobiose	99.7	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	30.05.2011	283.2		30	120	15
SW29	SW-Ce-2.8.11 IC3	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.4	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	30.05.2011	283.2		30	120	15
SW30	SW-Ce-3.8.11 IC4	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.5	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	30.05.2011	283.2		30	120	15
SW37	SW-Ce-15.8.11_1	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.2	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Alox	15.08.2011	260.7		30	120	15

SW38	SW-Ce-15.8.11_2	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.3	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_ Silica100	15.08.2011	260.9		30	120	15
SW41	SW-Ce-24.8.11_2	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.3	Ru_funktionalisiertes Silica 1	23.08.2011	206.2		30	120	15
SW42	SW-Ce-24.8.11_3	Wasser	1 mL	Cellobiose	100.4	Ru_funktionalisiertes Silica 2	23.08.2011	250.5		30	120	15
	SW-Cel-14.2.11_2	Wasser	1.5 mL	amorphe Cellulose	100.9	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_ Silica60	25.01.2011	200.6	30.7 mg NaCl	30	100	20
SW26	SW-Cel-28.7.11	Wasser	1.5 mL	amorphe Cellulose	100.8	Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_ Silica60	30.05.2011	200.4	30.3 mg NaCl	30	120	15

Eingesetzte Autoklaven: H10/5, H10/10, H10/13.

Katalysator	Herstellungs- datum des Katalysators	m(Precursor)/ mg	IL	m/IL	p(H ₂)/ bar	T/°C	t/h	Träger	m(Träger)/ mg	Kommentare
Ru_funktionalisiertes Silica 1 (<i>Silica hergestellt von Dipl.-Chem. Jennifer Julis</i>)	23.08.2011	14.9	-	-	60	70	3	Silica 100 mit Butylimidazolium- chlorid funktionalisiert, Beladung: 1 Molek./nm ²	643.8	in THF (10 mL) rühren, trocknen, dann Reduktion
Ru_funktionalisiertes Silica 2 (<i>Silica hergestellt von Dipl.- Chem. Jennifer Julis</i>)	23.08.2011	15.6	[BSO3BIM][Tf2N]	185.2	60	70	3	Silica 100 mit Butylimidazolium- chlorid funktionalisiert, Beladung: 1 Molek./nm ²	637.4	Herst. der NPs in IL, dann Immob. auf Träger
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Alox	15.08.2011	30.3	[BSO3BIM][Tf2N]	382.2	60	70	3	Aluminiumoxid	635.7	Herst. der NPs, Lösen in THF, zu gleichen Teilen zu beiden Trägern
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica100	15.08.2011	30.3	[BSO3BIM][Tf2N]	382.2	60	70	3	Silica 100	636.4	
Ru_[BSO3BIM][HSO4]_Silica60	12.08.2011	32.9	[BSO3BIM][HSO4]	400.6	50	70	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][pTSA]	10.08.2011	48.7	[BSO3BIM][pTSA]	621.7	60	70	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	10.08.2011	47.5	[BSO3BIM][Tf2N]	610.2	60	70	3	-	-	-
Ru_[C12MIM][Tf2N]	02.08.2011	48.0	[C12MIM][Tf2N]	626.7	60	70	3	Silica 60	548.7	164.0 mg NP werden immobilisiert
Ru_[BSO3BIM][HSO4]	02.08.2011	18.7	[BSO3BIM][HSO4]	233.2	60	70	3	-	-	-
A1a	01.08.2011	-	[C12MIM][Tf2N]	21.4	-	-	-	Silica 60	399.6	-
A1b	01.08.2011	-	[C12MIM][Tf2N]	20.4	-	-	-	Silica 60	200.1	-
A1c	01.08.2011	-	[C12MIM][Tf2N]	70.4	-	-	-	Silica 60	234.0	-

B1a	01.08.2011	-	[BSO3BIM][Tf2N]	24.5	-	-	-	Silica 60	490.1	-
B1b	01.08.2011	-	[BSO3BIM][Tf2N]	30.0	-	-	-	Silica 60	300.5	-
B1c	01.08.2011	-	[BSO3BIM][Tf2N]	60.5	-	-	-	Silica 60	199.6	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	30.05.2011	47.1	[BSO3BIM][T2N]	610.5	60	70	3	Silica 60	2063.3	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	04.05.2011	32.5	[BSO3BIM][T2N]	408.0	60	70	3	Silica 60	1461.0	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	05.04.2011	31.5	[BSO3BIM][T2N]	397.9	60	70	3	Silica 60	3907.4	10 wt.-% NP/Silica
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	28.02.2011	16.0	[BSO3BIM][T2N]	298.6	60	70	3	Silica 60	965.4	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	21.02.2011	30.8	[BSO3BIM][T2N]	397.9	60	70	3	Silica 60	1346.5	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_3wt%Ru_Silica60	08.02.2011	38.8	[BSO3BIM][T2N]	412.4	60	70	3	Silica 60	1512.8	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_4wt%Ru_Silica60	08.02.2011	51.2	[BSO3BIM][T2N]	414.7	60	70	3	Silica 60	1624.3	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]_Silica60	25.01.2011	63.5	[BSO3BIM][T2N]	800.3	60	70	3	Silica 60	2739.3	-
Ru_[BSO3BIM][HSO4]	24.11.2009	63.1	[BSO3BIM][HSO4]	402.0	60	80	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][HSO4]	11.11.2009	63.3	[BSO3BIM][HSO4]	400.7	60	70	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][CF3SO3]	19.10.2009	63.2	[BSO3BIM][CF3SO3]	400.0	60	60	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][HSO4]	08.10.2009	63.3	[BSO3BIM][HSO4]	399.6	60	60	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][pTSA]	08.10.2009	63.1	[BSO3BIM][pTSA]	399.9	60	60	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][CF3CO2]	02.10.2009	63.6	[BSO3BIM][CF3CO2]	398.1	60	70	4	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	24.09.2009	79.5	[BSO3BIM][T2N]	509.7	60	60	3	-	-	-
Ru_[C12MIM][Tf2N]	21.08.2009	79.3	[C12MIM][Tf2N]	501.7	60	60	3	-	-	-
Ru_[C12MIM][Tf2N]	08.07.2009	78.7	[C12MIM][Tf2N]	500.5	60	60	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][Tf2N]	27.04.2009	51.2	[C12MIM][Tf2N]	319.0	60	60	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][pTSA]	12.06.2009	65.7	[BSO3BIM][pTSA]	418.7	60	60	2	-	-	-

Ru_[BSO3BIM][HSO4]	13.05.2009	65.8	[BSO3BIM][HSO4]	411.0	60	60	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][CF3CO2]	13.05.2009	65.7	[BSO3BIM][CF3CO2]	394.2	60	60	3	-	-	-
Ru_[BSO3BIM][CF3SO3]	13.05.2009	65.8	[BSO3BIM][CF3SO3]	410.0	60	60	3	-	-	-