

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**Institut für Chemie****Fachgebiet: Katalysis**

Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

Mr. Kathiravan Murugesan

(e-mail: kathiravan.murugesan@catalysis.de)

Development of nanostructured and molecularly-defined base metal catalysts for sustainable organic synthesis

The dissertation is mainly related to the development of nanostructured and molecularly-defined base metal catalysts for sustainable organic synthesis of fine and bulk chemicals as well as molecules of interest for life science applications. More specifically, the detailed preparation of cobalt-nanocatalysts using MOFs as precursor is reported for reductive aminations to synthesize functionalized and structurally diverse amines and pharmaceuticals. Application of monosaccharide sugars is showcased for the preparation of monodisperse Ni-nanoparticles as sustainable catalysts for semihydrogenation of alkynes. In addition, molecularly-defined triphos ligated cobalt and nickel catalyst systems have been developed for the synthesis of primary amines via reductive amination and stereodivergent synthesis of alkenes by hydrogenation of alkynes, respectively. Further, cobalt-nanoparticles catalyzed hydrogenation of nitriles and nitro compounds has been performed for the preparation of aromatic, benzylic and aliphatic primary amines. Finally, we have demonstrated the detailed preparation of coordination polymer-derived cobalt nanoparticles-based catalysts for regio-, chemo-, and diastereo-selective hydrogenation of various aromatic hydrocarbons to produce the corresponding cyclohexane-based products. The detailed characterization of catalytic materials by TEM, XPS, XRD as well as molecularly-defined complexes by NMR and X-ray crystal structure is presented. In order to design suitable catalysts and to accomplish these synthetic reactions, a number of optimization studies and control experiments including kinetic and mechanistic investigations have been performed.

Die Dissertation behandelt hauptsächlich die Entwicklung von nanostrukturierten und molekular-definierten 3d-Metallkatalysatoren für eine nachhaltige organische Synthese, die Feinchemikalien und Bulkchemikalien sowie Moleküle für Life-Science-Anwendungen umfasst. Die detaillierte Herstellung von Cobalt-Nanokatalysatoren unter Verwendung von MOFs als Vorläufern wird für reduktive Aminierungen zur Synthese funktionalisierter und strukturell verschiedener Amine und Pharmazeutika beschrieben. Die Verwendung von Monosacchariden wird für die Herstellung von monodispersen Ni-Nanopartikeln als nachhaltige Katalysatoren für die Semihydrierung von Alkinen gezeigt. Weiterhin wurden molekular-definierte Triphos-koordinierte Kobalt- und Nickel-Katalysatorsysteme für die Synthese primärer Amine durch reduktive Aminierung bzw. stereodivergente Synthese von Alkenen durch Hydrierung von Alkinen entwickelt. Zusätzlich wurden Cobalt-Nanopartikel-katalysierte Hydrierungen von Nitrilen und Nitroverbindungen zur Herstellung von aromatischen, benzylicen und aliphatischen primären Aminen durchgeführt. Darüber hinaus haben wir die detaillierte Herstellung von Katalysatoren auf Basis von Koordinationspolymeren von Kobaltnanopartikeln für die regio-, chemo- und diastereoselektive Hydrierung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe zur Herstellung entsprechender

Cyclohexane demonstriert. Die detaillierte Charakterisierung katalytisch aktiver Materialien durch TEM, XPS, XRD sowie von molekular-definierte Komplexen durch NMR- und Röntgenkristallstruktur wird ebenfalls vorgestellt. Um geeignete Katalysatoren zu entwerfen und diese Synthesereaktionen durchzuführen, wurden eine Reihe von Screening- und Kontrollexperimenten sowie kinetischen und mechanistischen Studien durchgeführt.