

MSc. Bei Zhou

(e-mail: Bei.Zhou@catalysis.de)

Development of Co-based nanostructured catalysts for hydrogenation and alkylation reactions

In this dissertation, the development and catalytic applications of cobalt-based heterogeneous nanostructured materials for hydrogenation and alkylation reactions is reported. In particular, the hydrogenation of heterocycles and C- and N-alkylation reactions have been discussed. Firstly, the preparation of novel Co/Co₃O₄ core-shell nanoparticles supported on commercial SiO₂ and their application for the general and selective hydrogenation of benzofurans and related heteroarenes is presented. This cobalt material is highly stable and showed good recyclability. Next, a general heterogeneous cobalt-catalyzed CH-alkylation of indoles with alcohols (benzylic, heterocyclic, and aliphatic alcohols including methanol) is reported. This protocol offers atom-, step- efficient and environmentally benign routes to produce C₃-alkylated indoles. Finally, Co-NPs based catalysts for N-alkylation of amines with alcohols is presented. The optimal catalyst showed excellent activity and selectivity for the N-alkylation by borrowing hydrogen methodology that enabled for the synthesis of primary, secondary and tertiary amines including N-methylated products and selected drug molecules. All these cobalt materials have been prepared by the immobilization and pyrolysis of specific cobalt-nitrogen ligands on heterogeneous supports. Catalytic materials are characterized in using state-of-the-art analytics techniques such, XRD, TEM, XPS, etc. The organic products are analyzed and characterized by GC, GC-MS, and NMR spectroscopy. In order to prepare the applied catalytic materials and to perform these synthetic reactions, a number of optimization studies and control experiments including kinetic and mechanistic investigations have been performed.

In dieser Dissertationsschrift wird die Entwicklung und katalytische Anwendung von nanostrukturierten, Cobalt-basierten heterogenen Materialien für Hydrierungs- und Alkylierungsreaktionen vorgestellt. Insbesondere werden die Hydrierung von Heterozyklen und C- bzw. N-Alkylierungsreaktionen diskutiert. Die Arbeit beginnt mit der Vorstellung der Synthese neuartiger, auf kommerziell verfügbarem SiO₂ geträgerten, Co/Co₃O₄-Core-Shell-Nanopartikeln und ihre Anwendung in der generellen und selektiven Hydrierung von Benzofuranen und verwandten Heterozyklen. Anschließend wird von einer breit anwendbaren, heterogenen, Cobalt-katalysierten CH-Alkylierung von Indolen mit Alkoholen (benzylich, heterozyklisch und aliphatisch, inklusive Methanol) berichtet. Diese Prozedur ermöglicht umweltfreundliche, atom- und schritteffiziente Routen zu C₃-alkylierten Indolen. Schlussendlich werden auf Co-NP-basierende Katalysatoren für die N-Alkylierung von Aminen mit Alkoholen präsentiert. Der optimale Katalysator zeigt exzellente Aktivität und Selektivität in der N-Alkylierung mittels borrowing hydrogen-Methode, welche die Synthese von primären, sekundären und tertiären Aminen, inklusive N-methylierten Produkten sowie ausgewählten Wirkstoffen, ermöglicht. Alle diese Cobalt-Materialien wurden mittels Immobilisierung und Pyrolyse gewisser Cobalt-Stickstoff-Liganden auf heterogenen Trägern erzeugt. Katalytisch-aktive Materialien wurden durch Standard-Analysetechniken wie z.B. XRD, TEM und XPS charakterisiert. Die organischen Produkte wurden durch GC, GC-MS und NMR-Spektroskopie analysiert und charakterisiert. Im Zuge der Darstellung der angewendeten katalytisch-aktiven Materialien und Durchführung dieser synthetischen Reaktionen wurden zahlreiche Optimierungsstudien, Kontrollexperimente und mechanistische Studien durchgeführt.