

Abschlussbericht zum Max Buchner Forschungsprojektes:

„Selektive Depolymerisation/Defunktionalisierung von Lignin“

Kennziffer: 2918

Doktorand: Dipl.-Chem. Thorsten vom Stein

Antragssteller: Prof. Dr. Jürgen Klankermayer

Zielsetzung des Projektes:

Ziel des vorliegenden Projektes ist die Entwicklung maßgeschneiderter Katalysator-Systeme für die selektive Depolymerisation von Lignin. Es soll gezeigt werden, dass durch gezielte Aktivierung von C-O und C-C Bindungen eine selektive Spaltung der vorherrschenden β -O-4-Verknüpfung in Lignin durch homogene Katalysatoren ermöglicht wird.^[1]

In diesem Abschlussbericht werden die Fortschritte seit dem Zwischenbericht 2012 zusammengefasst.

Stand nach dem Zwischenbericht:

In der ersten Förderperiode wurde die selektive Spaltung von C-C und C-O Bindungen am Beispiel von Modellverbindungen mit der vorherrschenden β -O-4 Verknüpfung untersucht (siehe Abbildung 1).^[2]

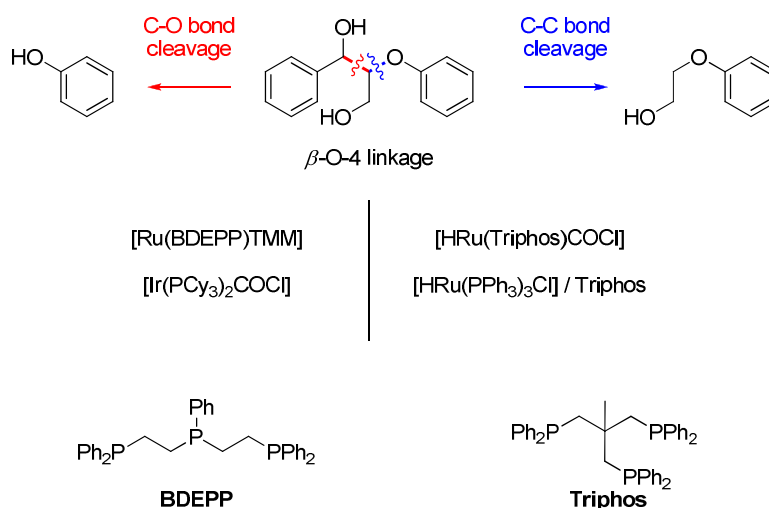


Abbildung 1. Ergebnisse der ersten Förderperiode: Selektive Bindungsspaltung in Modellverbindungen.

In dieser Studie konnten mehrere neue Katalysatorsysteme entwickelt werden und über eine Tandem Dehydrierung/C-O Aktivierungs-Reaktionssequenz die selektive reduktive Spaltung von Etherbindungen ermöglicht.^[3] Für diese Umsetzung zeichneten sich die Komplexe [Ru(BDEPP)TMM]^[2a] und der Vaska Komplex [Ir(PCy₃)₂COCl]^[4] mit hoher Reaktivität und

Selektivität aus. Zudem wurde eine neuartige katalytische reduktive C-C Spaltung an den Modellverbindungen durch den Komplex [HRu(Triphos)COCl] entwickelt.^{[2b][5]}

Ergebnisse nach der zweiten Förderperiode:

Aufbauend auf diese Ergebnisse wurde in der zweiten Förderperiode der Fokus auf die mechanistische Aufklärung der neuartigen Reaktivität bezüglich der C-C Spaltung und die Anwendung der entwickelten Systeme auf Lignin gelegt.

Mechanistische Aufklärung der C-C Spaltung^[2b]

Die beobachtete selektive C-C Spaltung konnte selektiv durch die Nutzung der Kombination [HRu(PPh₃)₃Cl]/Triphos oder durch den definierten Komplex [HRu(Triphos)COCl] katalysiert werden. Weitere getestete waren deutlich uneffektiver und somit sollte auf der Basis der einzigartigen Reaktivität der [HRu(Triphos)Cl]-Leitstruktur durch intensive mechanistische Untersuchungen mit NMR-spektroskopischen Methoden ein Reaktionsmechanismus identifiziert werden. Als Arbeitsgrundlage wurde hierzu der Mechanismus in Abbildung 2 vorgeschlagen.

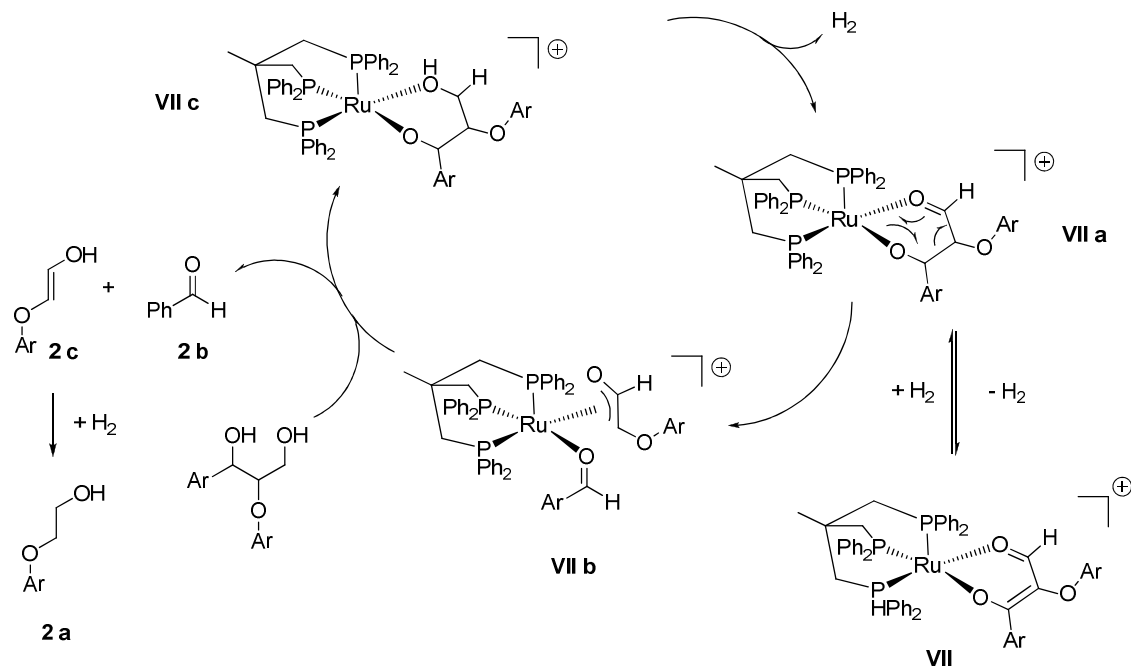


Abbildung 2. Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen C-C Spaltung von Lignin-Modellsubstraten.

In diesen eingehenden Untersuchungen konnte der Komplex VII nach der katalytischen Reaktion isoliert und eindeutig charakterisiert werden. In einem weiteren Schritt gelang es mit Hilfe von DFT (Dichte Funktional Theorie) Berechnungen eine Retro-Aldol Spaltung zu Komplex VII b zu identifizieren und mit der isolierten Spezies in Zusammenhang zu setzen. Diese beobachtete Umsetzung entspricht der Rückreaktion der reduktiven katalytischen Aldoreaktion, welche kürzlich von Krusche und Mitarbeitern entwickelt wurde und bestätigt damit weiterhin den vorgeschlagenen

Reaktionsweg.^[6] Diese Spaltung stellt somit eine neuartige C-C Aktivierung dar, welche im Augenblick Gegenstand weiterer Untersuchungen für die Umsetzung von Diolen und Polyolen ist.

Anwendung der entwickelten Systeme auf Lignin^[7]

Wie in der Motivation angesprochen, ist das langfristige Ziel dieses Forschungsprojektes die katalytische Depolymerisation von nativem Lignin. Um diesem Ziel einen Schritt näher zu kommen, wurden die neu entwickelten Katalystatorsysteme an Organsolv Lignin aus Buchenholz getestet. Mit Hilfe von ¹H-¹³C-HSQC NMR, GPC und 2D GC Methoden konnte die potentielle Disintegration der Ligninstruktur durch die homogenen Katalysatoren beobachtet werden. Von den getesteten Kandidaten stellte sich [Ru(BDEPP)TMM] als besonders effektiv heraus. So konnten nach der Umsetzung mit den neuen Katalysatoren erstaunlicherweise monomere aromatische Produkte direkt aus Lignin gewonnen werden (siehe Abbildung 3).

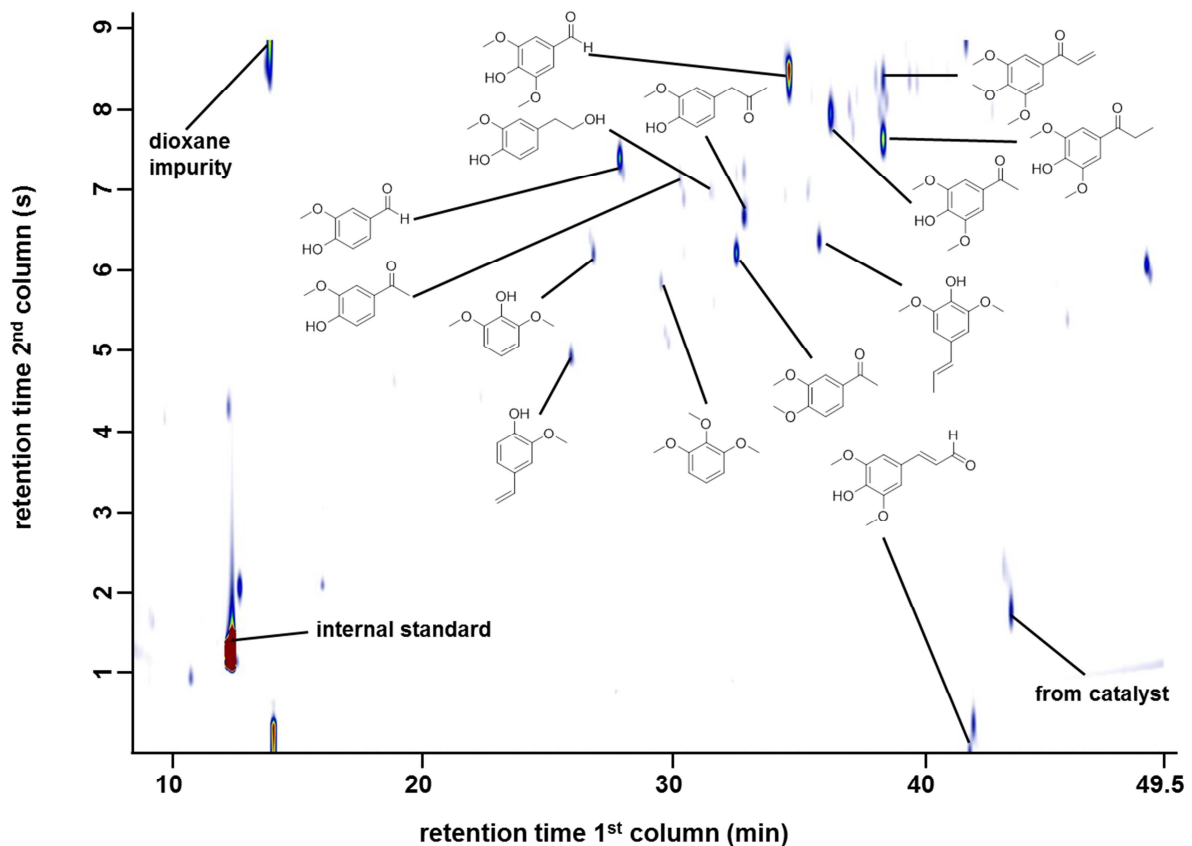


Abbildung 3. 2D GC Chromatogramm nach katalytischer Depolymerisation von Organsolv Buchenholz Lignin mit [Ru(BDEPP)TMM].

Wie in Abbildung 3 gezeigt besteht das erhaltene Produktspektrum aus Phenolderivaten und deren dehydrierten Aldehyd- und Keton-Koppelprodukten. Dies deutet darauf hin, dass die Tandem Dehydrierungs/C-O Aktivierungssequenz auch hier zum tragen kommt. Diese Ergebnisse unterstreichen zu dem, dass der hier gewählte Ansatz ausgehend von Modellkomponenten vielversprechend ist.

Kombination von homogener Katalyse und heterogener Katalyse zur selektiven Depolymerisation von Lignin

Auch wenn die Depolymerisationsaktivität des [Ru(BDEPP)TMM] Katalysators auf dem jetzigen Stand aussichtsreich ist, bleibt die komplette Depolymerisation von Lignin zu monomeren Produkten immer noch eine große Herausforderung. Daher wurde in der dritten Phase der zweiten Förderperiode ein neuer kombinierter Ansatz gewählt (siehe Abbildung 4).

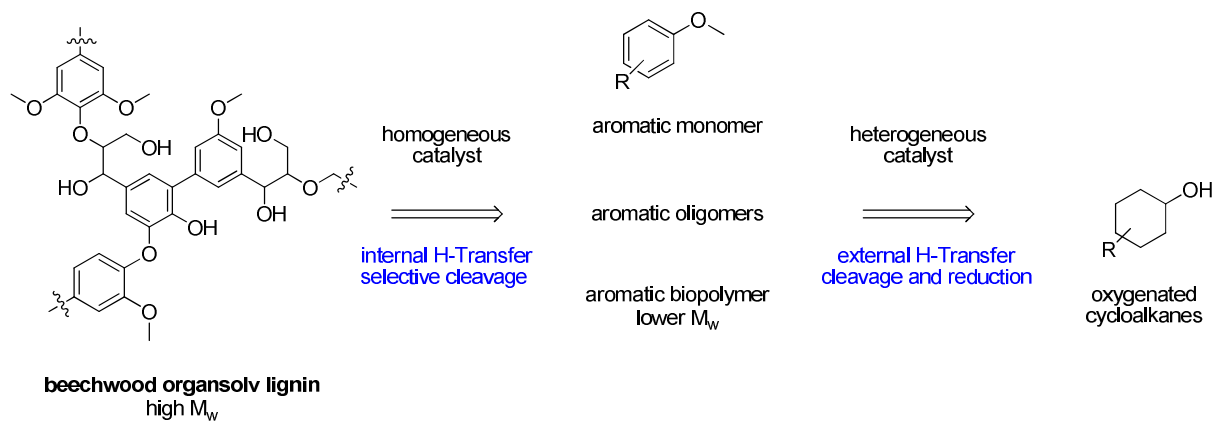


Abbildung 4. Kombination aus heterogenen und homogenen Katalysatoren zur selektiven Depolymerisation von Lignin.

Die bisher für diese Umsetzung genutzten heterogene Katalysatoren (z.B. Raney Nickel) sind sehr effektiv in der Umsetzung kleiner Fragmente, die Depolymerisation von makromolekularen Substraten wie Lignin stellte aber für diese katalytischen Systeme eine große Herausforderung dar.^[8] Daher werden in diesen Prozessen harsche Bedingungen genutzt, um Lignin zunächst thermolytisch zu spalten. Diese Vorbehandlung ist jedoch nicht selektiv und erlaubt keine Kontrolle des Produktspektrums. Daher wurde eine Depolymerisation von Lignin mit dem homogenen [Ru(BDEPP)TMM] Katalysator und eine anschließende Hydrogenolyse mit Raney Nickel unter milden Bedingungen durchgeführt. Diese neuartige Kombination führte zu einer effektiven Lignin Depolymerisation und zusätzlich kann durch Einsatz des homogenen Katalysators eine hohe Selektivität zu oxygenierten Cycloalkanen erzielt werden. Dieses Konzept der Kombination von homogener und heterogener Katalyse stellt einen vielversprechenden Ansatz auf dem Weg zur steuerbaren Lignin Depolymerisation dar.

Zusammenfassung:

Zusammenfassend konnten in diesem Forschungsprojekt drei neue homogene Katalysator Systeme zur Spaltung der vorherrschenden β -O-4 Verknüpfung in Lignin entwickelt werden. Zudem gelang es innerhalb dieser Studien eine neuartige Retro-Aldol-Spaltungsreaktion zu entwickeln. Die neuartigen Katalysatoren konnten auch erfolgreich an nativem Lignin getestet werden und erweitern damit das Spektrum der Depolymerisations-Katalysatoren auf homogene Systeme. Diese einzigartige Aktivität

konnte darüber hinaus in einem neuen Reaktionskonzept zusammen mit heterogenen Katalysatoren genutzt werden, um dadurch eine selektive Depolymerisation von Lignin zu monomeren Produkten zu ermöglichen. Die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes stellen somit einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur stofflichen Nutzung von Lignin dar. Ferner fanden die in diesem Projekt entwickelten Trimethylenmethan Ruthenium Komplexe vielseitige Anwendung als effektive Hydrierungskatalysatoren.^[9]

Literatur:

- [1] a) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552; b) H. Wang, M. Tucker, Y. Ji, *J. Appl. Chem.* **2013**, *2013*, 9.
- [2] a) T. vom Stein, T. Weigand, C. Merckens, J. Klankermayer, W. Leitner, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 439; b) T. vom Stein, J. Buendia, J. Klankermayer, C. Bolm, W. Leitner, *manuscript in preparation* **2014**.
- [3] a) J. M. Nichols, L. M. Bishop, R. B. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12554; b) A. Wu, B. O. Patrick, E. Chung, B. R. James, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11093.
- [4] M. J. Burk, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 931.
- [5] K. M. Sung, S. Huh, M. J. Jun, *Polyhedron* **1999**, *18*, 469.
- [6] a) B. Y. Park, T. P. Montgomery, V. J. Garza, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16320; b) M. Y. Ngai, J. R. Kong, M. J. Krische, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1063; c) H. Y. Jang, M. J. Krische, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 653; d) H. Y. Jang, R. R. Huddleston, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 15156.
- [7] T. vom Stein, J. Geboers, R. Rinaldi, J. Klankermayer, W. Leitner, *manuscript in preparation* **2014**.
- [8] a) X. Wang, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11499; b) X. Wang, R. Rinaldi, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1455; c) X. Wang, R. Rinaldi, *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8244.
- [9] a) K. Beydoun, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554; b) S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499.