

Abstract

In this thesis, the interfacial catalysis in *Pickering* biphasic systems with multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Pd}$ hybrid particles as surface active, heterogeneous catalysts was investigated using the example of *Suzuki* coupling reaction as a model system.

Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Pd}$ hybrid particles with different amounts of Pd nanoparticles were synthesized by encapsulation of magnetite nanoparticles in a silicium dioxide shell and surface-functionalization with aminopropyl-groups. The amino-functionalization enabled an effective immobilization of catalytically active Pd nanoparticles. As a result of the core consisting of magnetite nanoparticles, the hybrid particles obtained a (i) superparamagnetic character, which allowed an easy and effective separation of the particles from the reaction media after catalysis. The aminopropyl functionality of the surface involved (ii) surface activity of the synthesized hybrid particles, allowing an effective stabilization of solid-stabilized oil-in-water emulsions. Immobilized Pd nanoparticles acted as (iii) catalytically active species in coupling reactions.

The synthesized hybrid particles were used for the stabilization of *Pickering* emulsions with aryl halides as the dispersed organic phase in water. An increased hybrid particle concentration resulted in smaller emulsion droplets and thereby in a higher inner interfacial area. The surface coverage of the emulsion droplets was, dependent on the Pd amount immobilized on the hybrid particles, in the range of 120% and 170%, indicating an effective stabilization of emulsion droplets.

High product yields were obtained in *Suzuki* cross coupling in the *Pickering* biphasic system with low catalyst concentrations. Further it was shown, that the reaction velocity is in the investigated range widely independent of catalyst concentration. The reaction velocity was raised by adding catalytically inert hybrid particles, what is attributed to an increased inner interfacial area. By performing kinetic investigations in dependency of the inner particle concentration, a linear dependency of the reaction speed in *Pickering* biphasic system on the inner interfacial area was shown. The *Pickering* reaction system was transferred to a variety of aryl halides as substrates and dispersed organic phases in *Suzuki* cross coupling reactions. Every example confirmed raised reaction velocities with increased inner particle concentrations.

The effective reusability of the catalysts was shown by magnetic separation of the hybrid particles and further utilization in at least five reaction cycles. According to information received a reaction mechanism of *Suzuki* cross coupling in the *Pickering* biphasic reaction

system was proposed, which describe the dependency of reaction velocity on the interfacial area as a result of diffusion processes.

Overall, a sustainable reaction system for *Suzuki* cross couplings was developed on the basis of *Pickering* emulsions, that allows increased reaction velocities in biphasic systems without the use of molecular surfactants, phase transfer agents or cosolvents.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Grenzflächenkatalyse in *Pickering*-Zweiphasensystemen mit multifunktionalen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Pd}$ -Hybridpartikeln als Emulsions-stabilisatoren und Katalysatoren am Beispiel der *Suzuki*-Kreuzkupplung als Modellreaktion untersucht.

Multifunktionale $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Pd}$ -Hybridpartikel mit unterschiedlichen Massenanteilen von Pd-Nanopartikeln wurden durch Einkapselung von Magnetit-Nanopartikeln in eine Siliziumdioxid-Hülle und anschließender Oberflächenfunktionalisierung mit Aminopropylgruppen synthetisiert. Die Aminofunktionalisierung der Oberfläche erlaubte eine effektive Immobilisierung von Pd-Nanopartikeln. Durch den Magnetit-Kern wiesen die Hybridpartikel (i) superparamagnetische Eigenschaften auf, die eine einfache und effektive Abtrennung der Partikel aus dem Reaktionsmedium erlaubten. Die Aminopropylfunktionalität der Oberfläche bedingte eine (ii) Grenzflächenaktivität der Hybridpartikel, welche eine effektive Stabilisierung von feststoffstabilisierten Öl-in-Wasser-Emulsionen ermöglichte. Immobilisierte Pd-Nanopartikel wurden als (iii) katalytisch aktive Spezies in C-C-Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt.

Die Hybridpartikel wurden zur Stabilisierung von *Pickering*-Emulsionen mit Arylhalogeniden als disperse Phase in Wasser verwendet. Mit steigender Hybridpartikelkonzentration konnte der Tropfendurchmesser der Emulsion verringert und die innere Grenzflächenkonzentration dadurch vergrößert werden. Die Oberflächenbelegung der Emulsionstropfen mit Hybridpartikeln betrug dabei, abhängig vom Pd-Massengehalt, zwischen 120% und 170%, was eine effektive Stabilisierung zeigte.

Bei *Suzuki*-Kreuzkupplungen im *Pickering*-Zweiphasensystem wurden hohe Produktausbeuten mit geringen Katalysatorkonzentrationen erzielt und gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit davon im untersuchten Bereich weitgehend unabhängig ist. Die Geschwindigkeit der Reaktion ließ sich durch Hinzufügen katalytisch inerte Hybridpartikel steigern, was auf die Vergrößerung der inneren Grenzflächenkonzentration zurückzuführen ist. Durch kinetische Untersuchungen in Abhängigkeit der inneren Partikelkonzentration konnte eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im *Pickering*-Zweiphasensystem von der inneren Grenzflächenkonzentration gezeigt werden. Die Ergebnisse ließen sich auf unterschiedliche Arylhalogenide übertragen und so die Anwendbarkeit des *Pickering*-Zweiphasensystems auf diverse Substrate, die als disperse Phase vorliegen, zeigen.

Die effektive Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren konnte durch magnetische Separation der Hybridpartikel und erneute Nutzung in weiteren Reaktionen über mindestens fünf Zyklen herausgestellt werden. Basierend auf den erhaltenen Resultaten wurde ein Reaktionsmechanismus für die *Suzuki*-Kreuzkupplung im *Pickering*-Zweiphasensystem vorgeschlagen, der die Grenzflächenabhängigkeit als Ergebnis von Diffusionsprozessen beschreibt.

Insgesamt wurde ein nachhaltiges Reaktionssystem für *Suzuki*-Kreuzkupplungen auf Basis von *Pickering*-Emulsionen entwickelt, durch das die Reaktionsgeschwindigkeit in einem zweiphasigen System ohne Zusatz molekularer Tenside, Phasentransferreagentien oder Cosolventien beschleunigt werden kann.