

**Synthese und Anwendung  
katalytisch-aktiver, polymerer  
Trägermaterialien**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

Technische Universität Dortmund  
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie  
Arbeitsgruppe Polymere Hybridsysteme

vorgelegt von  
Henning Sand  
aus Iserlohn

Dortmund, 2017



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis Mai 2017 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ralf Weberskirch an der Fakultät Chemie und Chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund erstellt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

H. Sand, R. Weberskirch, *RSC Adv.* **2015**, 5, 38235-38242.

H. Sand, R. Weberskirch, *Polymer Internation* **2017**, 66, 428-435.

H. Sand, R. Weberskirch, *RSC Adv.* **2017**, 7, 33614-33626.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Weberskirch

2. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Krause

Eingereicht am 06.06.2017





## Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Ralf Weberskirch* danke ich für das interessante Forschungsthema, die hilfreichen Diskussionen und Anregungen sowie für das entgegengebrachte Vertrauen, was sich unter anderem in der großen Forschungsfreiheit widerspiegelte.

Herrn *Prof. Dr. Norbert Krause* möchte ich herzlich für die freundliche Übernahme des Koreferates danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau *Prof. Dr. Susanne Brakmann* und *Anne Drathen* für die Zusammenarbeit im Rahmen des Enzymträger-Projektes bedanken.

Den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. Jörg Tiller*, *Prof. Dr. Heinz Rehage* und *Prof. Dr. Roland Winter* danke ich für die Bereitstellung der analytischen Geräte. Weiter bedanke ich mich bei Frau *Monika Meuris* für die Messung der TEM sowie REM-Aufnahmen und Frau *Iris Henkel* für die Messung der ICP-Proben. Auch der NMR-Abteilung um *Dr. Wolf Hiller* gebührt mein Dank für die Messung der zahlreichen Proben.

Weiter möchte ich den Mitarbeitern der Fakultät Chemie und chemische Biologie, insbesondere *Katja Weber*, *Andreas Hammer*, *Andrea Bockelmann*, *Dr. Ljuba Iovkova*, *Dr. Alexandra Behler* und *Heidi Auer*, für ihre Hilfsbereitschaft danken. Mein besonderer Dank gebührt dabei Frau *Silvia Lessing*, die mich stets bei allen möglichen Problemen tatkräftig unterstützt hat.

Ebenso danke ich meinen zahlreichen Forschungspraktikanten, sowie Bachelorstudenten.

Weiter möchte ich den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Weberskirch Arbeitsgruppe, insbesondere *Omar Sallouh*, *Hanne Petersen*, *Patrick Bolduan*, *David Pelzer* und Frau *Dr. Andrea Ernst* für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit sowohl im Labor als auch außerhalb danken. Mein besonderer Dank geht dabei an *Irene Pretzer*, *Michael Luksin* und Frau *Dr. Anne-Larissa Kampmann*, mit denen ich besonders außerhalb des Büros viel Spaß hatte.

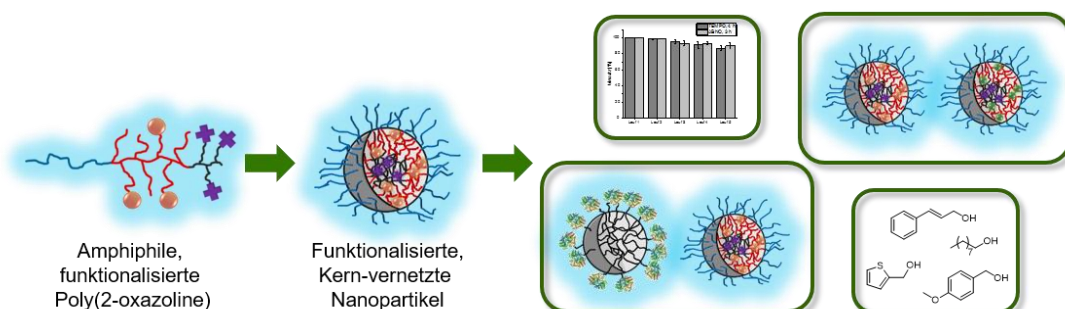
Ich bedanke mich herzlichst bei Anne und meiner Familie, die mich in der Zeit meines Studiums und meiner Promotion immer in jeglicher Art und Weise unterstützt haben.



## Kurzfassung

Die stetig wachsende Weltbevölkerung sowie der steigende Lebensstandard ziehen eine Erhöhung der benötigten Produktionskapazitäten der chemischen Industrie nach sich. Neben den schwindenden Ressourcen resultiert hieraus ein weiterer belastender Aspekt, das erhöhte Abfallaufkommen. Aus diesem Grund fokussieren sich sowohl die Wissenschaft, als auch die chemische Industrie immer weiter auf das Konzept der *Grünen Chemie*, welches diesen Problemen, die aus den stetig wachsenden Anforderungen entstehen, entgegenwirkt. Daher steht die Entwicklung von umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Syntheseprozessen seit einigen Jahren im Fokus der Wissenschaft, wobei sie gleichzeitig eine der größten Herausforderungen darstellt. Ein maßgeblicher und zielführender Weg dies zu erreichen ist die Entwicklung neuer sowie die Optimierung bereits bestehender Katalysatorsysteme. Ein Ansatzpunkt, um solche homogenen Katalysatoren hinsichtlich Umweltfreundlichkeit und Ressourcenschonung zu optimieren, stellt die Realisierung der Rezyklierbarkeit dar, die durch eine Immobilisierung auf polymeren Trägermaterialien ermöglicht wird. Aus diesen Gründen beschäftigte sich diese Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung von polymeren Trägermaterialien für die Katalyse, wobei sich hier auf die 2011 von *Stahl et al.* publizierte, Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierte aerobe Oxidationen von Alkoholen spezialisiert wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden amphiphile Polymere auf Poly(2-oxazolin)-Basis synthetisiert, welche im hydrophoben Teil mit dem Katalysatorsystem funktionalisiert wurden. Mittels dieser Trägermaterialien war es möglich die Oxidation hydrophober Alkohole mit diesem höchst Wasser-labilen Katalysatorsystem unter mizellaren Bedingungen in Wasser durchzuführen. Dabei prädestinierte sich dieses System durch sehr gute Rezyklierbarkeiten.

Der Einsatz dieser amphiphilen Triblockpolymere als Makromonomere im Rahmen einer Mikroemulsion erlaubte die Synthese von stabilen, Kern-vernetzten Nanopartikeln. Diese ermöglichten die Realisierung zweier mehrstufiger Eintopf-Tandem-Katalysen in Kombination mit sich inhibierenden Katalysatorsystemen in wässrigem Medium. Dabei handelte es sich um eine CALB-katalysierte Esterspaltung und eine L-Prolin-katalysierte, asymmetrische Aldolreaktion. Zudem wurde die Immobilisierung auf heterogenen, polymeren Trägermaterialien, TentaGelen und Merrifield-Harzen, vorgenommen. Dies resultierte in der Realisierung eines hervorragend rezyklierbaren Katalysatorsystems, welches hohe Aktivitäten in Kombination mit sehr geringem Kupfer-Leaching aufwies. Weiter wurde ein heterogener Träger auf TentaGel-Basis synthetisiert, welcher die Immobilisierung der Enzyme  $\beta$ -Carboanhydrase und  $\alpha$ -Silicatein ermöglichte. Diese wurde im Rahmen einer Kooperation in der zweistufigen Biomineralisierung von Carbonaten aus Kohlenstoffdioxid eingesetzt.



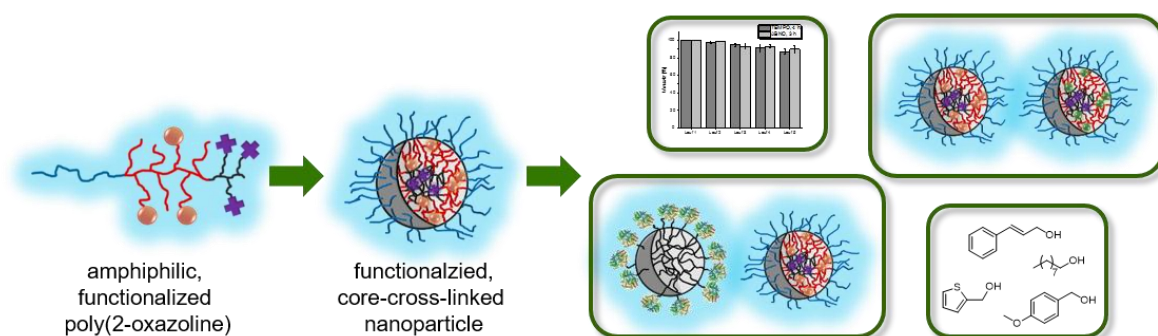


## Abstract

The continuous increasing world population as well as the upstreaming standards of living forces the chemical industry to adjust the required product capacities. Besides the declining resources the increasing waste accumulation represents one of the major challenges of nowadays. Therefore, scientists as well as the chemical industry are focusing more and more on the topic of *Green Chemistry* which represents one approach to solve these problems. The development of both environmentally friendly and resource saving processes by designing new and optimizing versions of already known catalysts is one major key to overcome this situation. Furthermore, the immobilization of catalysts on polymeric support materials allows both the recycling and the use of water sensitive catalysts in aqueous media.

Therefore, this thesis is concerned with the synthesis and characterization of polymeric support materials for catalysis. As catalyst, the Cu(I) / *N*-Oxyl system for aerobic alcohol oxidation published by *Stahl et al.* in 2011 was chosen.

First this water unstable catalyst was immobilized in the hydrophobic part of amphiphilic poly(2-oxazolines) enabling the conversion of hydrophobic alcohols under micellar conditions in water. Furthermore, this support material displayed very good recycling properties. Subsequently, these amphiphilic triblockpolymers were used as macromonomers in a microemulsion leading to stable and core-crosslinked nanoparticles. These particles prepared by a bottom-up approach enable the execution of two multi-step-tandem reactions consisting of mutually inhibiting catalyst systems in aqueous media. As additional catalysts the enzyme CALB was used for the first reaction, which provides an ester cleavage for the second reaction, a core-cross-linked nanoparticle, functionalized with an *L*-proline to catalyze the asymmetric aldol reaction. Moreover, the Cu(I) / *N*-Oxyl catalyst was immobilized on heterogenous polymeric support materials based upon TentaGels and Merrifield resins. This led to support materials which showed remarkable recycling properties combining high activity with low copper leaching. Furthermore, a heterogeneous support material based upon TentaGels for the immobilization of  $\beta$ -Carboanhydrase and  $\alpha$ -Silicatein was successfully synthesized to be used in a two-step tandem biomineralization of carbonate out of carbon dioxide.





# Inhaltsverzeichnis

1. Motivation .....	1
2. Einleitung .....	3
2.1 Einführung in die Katalyse .....	3
2.2 Prinzipien der Nachhaltigkeit und Grünen Chemie .....	4
2.3 Polymere Trägermaterialien in der Katalyse .....	6
2.3.1 Amphiphile Polymere und vernetzte Nanopartikel .....	6
2.3.2 2-Oxazoline und die kationische, ringöffnende Polymerisation .....	14
2.3.3 Heterogene Träger wie Merrifield-Harze und TentaGele .....	18
2.4 Die Cu(I) / <i>N</i> -Oxyl-katalysierte, aerobe Oxidation von Alkoholen.....	22
2.4.1 Geschichtliche Entwicklung.....	23
2.4.2 Das Katalysatorsystem nach <i>Stahl et al.</i> .....	25
2.5 Stand der Forschung .....	29
2.5.1 Die aerobe <i>N</i> -Oxyl-katalysierte Oxidation von Alkoholen.....	29
2.5.2 Mehrstufige Eintopf-Tandem-Katalysen mit Enzymen .....	34
3. Aufgabenstellung und Zielsetzung .....	37
4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse.....	39
4.1. Zielsetzung.....	39
4.2 Ergebnisse und Diskussion .....	40
4.2.1 Monomersynthesen .....	40
4.2.2 Synthese und Charakterisierung der amphiphilen Polymere .....	45
4.2.3 Anwendung der amphiphilen Polymere in der Katalyse.....	64
4.3 Zusammenfassung .....	70
5. Kern-vernetzte Nanopartikel für die Katalyse.....	73
5.1 Zielsetzung.....	73
5.2 Ergebnisse und Diskussion .....	74
5.2.1 Synthese und Charakterisierung der Kern-vernetzten Nanopartikel.....	74
5.2.2 Anwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel in der Katalyse .....	91
5.4 Zusammenfassung .....	94

6. Anwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel in der Tandem-Katalyse.....	97
6.1 Zielsetzung.....	97
6.2 Tandem-Katalyse 1: CALB-katalysierte Esterspaltung .....	98
6.3 Tandem-Katalyse 2: <i>L</i> -Prolin-katalysierte, asymmetrische Aldolreaktion .....	105
6.4 Zusammenfassung .....	109
7. TentaGele für die Katalyse.....	113
7.1 Zielsetzung.....	113
7.2 Ergebnisse und Diskussion.....	114
7.2.1 Synthese und Charakterisierung der katalytisch-aktiven TentaGele .....	114
7.2.2 Anwendung von <b>TG3</b> in der Katalyse .....	118
7.3 Zusammenfassung .....	125
8. Merrifield-Harze für die Katalyse .....	127
8.1 Zielsetzung.....	127
8.2 Ergebnisse und Diskussion.....	128
8.2.1 Synthese und Charakterisierung der katalytisch-aktiven Merrifield-Harze.....	128
8.2.2 Anwendung von <b>MR3</b> in der Katalyse .....	130
8.3 Zusammenfassung .....	135
9. Synthese und Charakterisierung eines Trägermaterials für die Enzymimmobilisierung .....	137
9.1 Zielsetzung.....	137
9.2 Ergebnisse und Diskussion.....	138
9.3 Zusammenfassung und Ausblick.....	142
10. Zusammenfassung und Ausblick .....	145
11. Experimenteller Teil.....	159
11.1 Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Geräte .....	159
11.2 Präparative Vorschriften.....	162
11.2.1 Monomersynthesen .....	162
11.2.2 Polymersynthesen .....	171
11.2.3 Reaktionen an heterogenen Trägermaterialien .....	182
11.2.4 Durchführung der Katalysen.....	184
11.2.5 Auswertung des Substratscreenings.....	189



12. Literaturverzeichnis .....	193
13. Anhang .....	203
13.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....	203
13.2 Abbildungsverzeichnis.....	205
13.3 Tabellenverzeichnis .....	215
13.4 NMR-Spektren.....	217
13.5 Eidesstattliche Versicherung.....	245



# 1. Motivation

Die stetig wachsende Weltbevölkerung sowie der steigende Lebensstandard ziehen eine Erhöhung der benötigten Produktionskapazitäten der chemischen Industrie nach sich. Neben den schwindenden Ressourcen resultiert hieraus ein weiterer belastender Aspekt, das erhöhte Abfallaufkommen. Aus diesem Grund fokussieren sich sowohl die Wissenschaft, als auch die chemische Industrie immer mehr auf das Konzept der *Grünen Chemie*, welches diesen Problemen, die aus den stetig wachsenden Anforderungen entstehen, entgegenwirkt.

Daher steht die Entwicklung von umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Syntheseprozessen seit einigen Jahren im Fokus der Wissenschaft. Diese stellt gleichzeitig eine der größten Herausforderungen dar. Ein maßgeblicher und zielführender Weg dies zu erreichen, ist die Entwicklung neuer, sowie die Optimierung bereits bestehender, Katalysatorsysteme. Heutzutage werden bereits mehr als 60% der chemischen Erzeugnisse und sogar mehr als 90% der chemischen Prozesse unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt.

Eines dieser neuen, innovativen Katalysatorsysteme wurde 2011 von der Arbeitsgruppe um *Stahl et al.* publiziert und stellt einen sicheren, atomökonomischen Weg dar, Alkohole selektiv zu oxidieren, was zu einer der wichtigsten und grundlegenden Reaktionen in der organischen Chemie zählt. Mit diesem, auf einem Kupfer(I)-Bipyridin-Komplex basierenden, System ist es möglich, unterschiedlichste primäre und sekundäre Alkohole selektiv unter Verwendung von *N*-Oxyl-Radikalen, Luftsauerstoff und milden Reaktionsbedingungen zu oxidieren.

Ein Ansatzpunkt, um solche homogene Katalysatoren hinsichtlich Umweltfreundlichkeit und Ressourcenschonung zu optimieren, stellt die Realisierung der Rezyklierbarkeit dar, die durch eine Immobilisierung auf polymeren Trägermaterialien ermöglicht wird.

Aus diesen Gründen beschäftigte sich diese Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung von polymeren Trägermaterialien für die Katalyse. In Kombination mit der innovativen und atomökonomischen Oxidationsvariante nach *Stahl et al.* sollten hierbei verschiedenste polymere Trägermaterialien, heterogener und homogener Natur, entwickelt werden, welche die Anwendung dieses Katalysatorsystems in Wasser und/oder die Rezyklierbarkeit ermöglichen sollten. Letzteres sollte neben der offenkundigen Ressourcenschonung auch der Vermeidung von Abfällen, in diesem Fall insbesondere Kupfersalze, dienen, was einem der grundlegenden Prinzipien der *Grünen Chemie* entspricht.

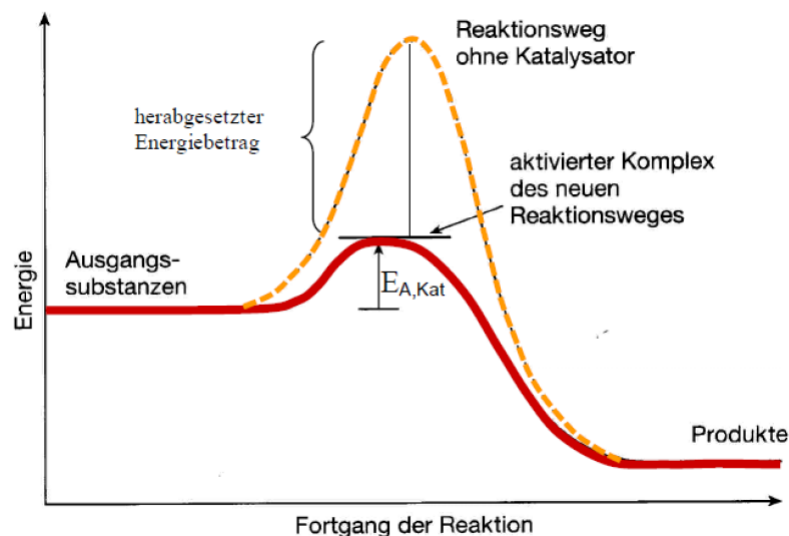
---

## 2. Einleitung

### 2.1 Einführung in die Katalyse

Die Verwendung von Katalysatoren stellt eine der maßgeblichsten und wegweisendsten Schlüsseltechnologien der chemischen Industrie dar. Heutzutage werden bereits mehr als 60% der chemischen Erzeugnisse und sogar mehr als 90% der chemischen Prozesse unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Dazu zählen grundlegende Erzeugnisse, wie Düngemittel oder Treibstoffe, aber auch sogenannte *high-end*-Produkte, wie Farbstoffe, Pflanzenschutz- oder Arzneimittel.<sup>[1,2]</sup>

Erstmals definiert wurde der Begriff des Katalysators gegen Ende des 19. Jahrhunderts vom späteren Nobelpreisträger *Friedrich Wilhelm Ostwald*: „Ein Katalysator ist jener Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“<sup>[3]</sup> Dabei ist entscheidend, dass der Katalysator weder verbraucht wird, noch das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion verändert. Als Katalysatoren kommen sowohl organische Moleküle, Metalle oder deren Komplexe als auch Enzyme in Frage. Abbildung 1 zeigt schematisch den allgemeinen Energieverlauf einer Reaktion ohne (gelb) und mit (rot) einem Katalysator.<sup>[1,2]</sup>



**Abbildung 1:** Schematischer Energieverlauf einer Reaktion mit (rot) und ohne (gelb) Katalysator.<sup>[4]</sup>

Durch die Bildung von energetisch günstigeren Intermediat-Komplexen, bestehend aus Substrat und Katalysator, werden die Reaktionspfade, jedoch nicht die Gesamtreaktion verändert. Die daraus resultierende Herabsenkung der Aktivierungsenergie  $E_A$  hat zur Folge, dass Selektivitäten gesteuert und kinetisch ungünstige Reaktionen beschleunigt oder gar realisiert werden können.<sup>[1,2]</sup>

Im Wesentlichen kann das Gebiet der Katalyse in drei verschiedene Bereiche, die heterogene, homogene und Biokatalyse, unterteilt werden, zudem gibt es noch einige Spezialfälle.<sup>[1,2,5]</sup>

Bei der heterogenen Katalyse, die großtechnisch den wohl bedeutendsten Teil einnimmt, liegt der Katalysator als Feststoff vor, wobei die Reaktanten flüssig oder gasförmig sind. Da

hierbei die Katalyse durch Adsorption der Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche beschränkt ist, sind eine hohe Porosität sowie die daraus resultierende große spezifische Oberfläche von Vorteil. Ein entscheidender und wichtiger Vorteil der heterogenen Katalysatoren liegt in der problemlosen Separation von den Reaktanten sowie die Rückgewinnung des Katalysators selbst. Nachteilig hingegen wirken sich jedoch die meist harschen Reaktionsbedingungen, mögliche Limitierungen auf Grund des Stofftransportes sowie die erschwerte Kontrolle der Selektivität aus.<sup>[2]</sup>

Bei der homogenen Katalyse liegen sowohl der Katalysator als auch die Reaktanten in einer Phase, flüssig oder gasförmig, vor. Dabei zeichnet sich diese Variation der Katalyse durch milde Reaktionsbedingungen sowie hohe Aktivitäten aus. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist die Synthese und leichte Modifikation der Katalysatoren, die die Beeinflussung der Regio-, Stereo- und Enantioselektivität erlauben. Diese Aspekte sind gerade bei der Synthese von Feinchemikalien entscheidend. Einen gravierenden Nachteil, neben den meist hohen Kosten, stellt jedoch die erschwerte Separation und Rezyklierbarkeit dieser Katalysatoren dar, was beispielsweise bei der Herstellung von Arzneimitteln als sehr problematisch angesehen werden kann.<sup>[2]</sup>

Bei der Biokatalyse werden Enzyme eingesetzt, um Stoffumwandlungen zu katalysieren. Dabei kann das Enzym sowohl in Lösung, also homogen, als auch immobilisiert auf einem heterogenen Trägermaterial vorliegen. Enzymatische Katalysen sind sehr effizient und werden meist verwendet, um gezielt Stereo- oder Enantioselektivitäten zu steuern oder Reaktionen bei milden Reaktionsbedingungen zu realisieren.<sup>[6]</sup>

### **2.2 Prinzipien der Nachhaltigkeit und *Grünen Chemie***

Die stetig wachsende Weltbevölkerung sowie der steigende Lebensstandard ziehen eine Erhöhung der benötigten Produktionskapazitäten der chemischen Industrie nach sich. Neben den schwindenden Ressourcen resultiert hieraus ein weiterer belastender Aspekt, das erhöhte Abfallaufkommen. Die Tragweite dieser Probleme spiegelt sich weitverbreitet in der Natur wieder. Neben dem wohl bekanntesten Aushängeschild, der globalen Erderwärmung, zählen auch überfischte Meere sowie das Fehlen von bestellbaren Ackerflächen auf Grund von Überbeanspruchung oder Verschmutzung zu den größten Problemen.<sup>[7]</sup>

Aus diesem Grund fokussieren sich sowohl die Wissenschaft, als auch die chemische Industrie immer weiter auf das Konzept der Nachhaltigkeit, welches diesen Problemen, die aus den stetig wachsenden Anforderungen an die Umwelt entstehen, entgegenwirkt. Wo bis zu Beginn der 1990er Jahre noch die Effizienz von chemischen Prozessen im Augenmerk der Industrie lag, veränderte sich dieser Fokus hin zur Wirtschaftlichkeit, welche die Vermeidung von Abfällen und die Durchführung atomökonomischer Prozesse einschließt. Im Rahmen dieser Bemühungen wurde das Konzept der Grünen Chemie eingeführt, welches als „*Green Chemistry efficiently utilizes (preferably renewable) raw materials, eliminates waste and avoids the use of toxic and/or hazardous reagents and solvents in the manufacture and application of chemical products*“ definiert wurde.<sup>[8]</sup> Anastas und Warner formulierten zudem 1998 die zwölf Prinzipien der Grünen Chemie, welche das Konzept der Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit von chemischen Reaktionen in den Vordergrund stellen (Abbildung 2).<sup>[8]</sup>

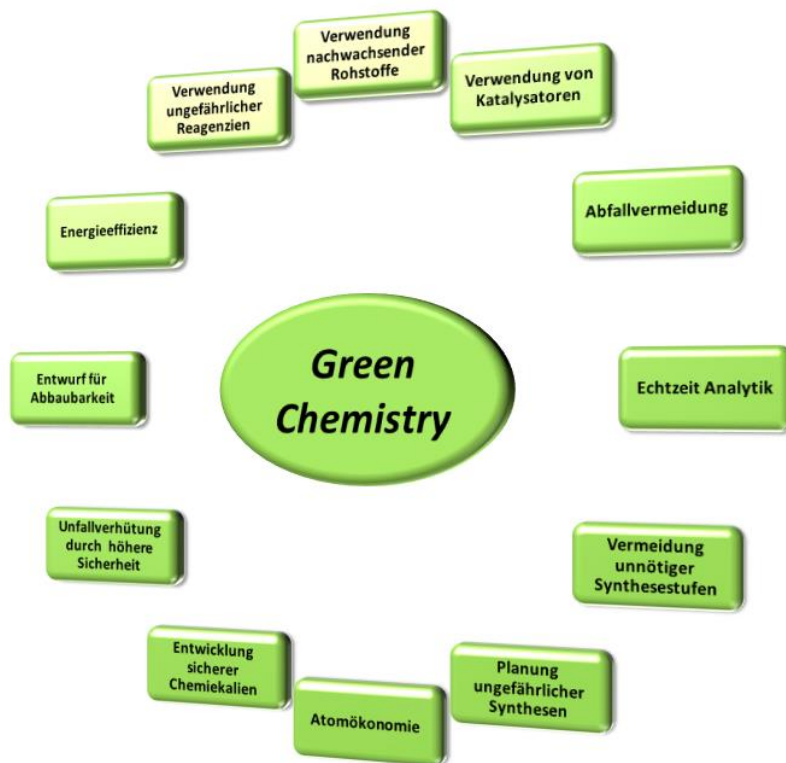


Abbildung 2: Die zwölf Prinzipien der *Grünen Chemie*.<sup>[8]</sup>

Eine Vertiefung dieser zwölf Prinzipien wurde 2004 vom deutschen Umweltbundesamt in Kooperation mit der *Organisation for Economic Cooperation and Development* (OECD) vorgenommen, wobei fünf zentrale Kriterien formuliert wurden.<sup>[9]</sup>

**Qualitative Entwicklung:** Ungefährliche Stoffe, oder wo dies nicht möglich ist, Stoffe mit geringer Gefährlichkeit für Mensch und Umwelt einsetzen und ressourcenschonend produzierte und langlebige Produkte herstellen,

**Quantitative Entwicklung:** Verbrauch von Ressourcen verringern, die möglichst erneuerbar sind; Emissionen oder Einträge von Chemikalien oder Schadstoffe in die Umwelt vermeiden, oder wo dies nicht möglich ist, diese zu verringern; diese Maßnahmen helfen Kosten zu sparen,

**Umfassende Lebenswegbetrachtung:** Analyse von Rohstoffgewinnung, Herstellung, Weiterverarbeitung, Anwendung und Entsorgung von Chemikalien und Produkten, um den Ressourcen- und Energieverbrauch zu senken und gefährliche Stoffe zu vermeiden,

**Aktion statt Reaktion:** Bereits im Vorfeld vermeiden, dass Chemikalien während ihres Lebenswegs Umwelt und menschliche Gesundheit gefährden und die Umwelt als Quelle und Senke überbeanspruchen; Schadenskosten und damit wirtschaftliche Risiken der Unternehmen und Sanierungskosten für den Staat vermeiden,

**Wirtschaftliche Innovation:** Nachhaltigere Chemikalien, Produkte und Produktionsweisen schaffen Vertrauen bei industriellen Anwendern und privaten Konsumenten und erschließen damit Wettbewerbsvorteile.<sup>[9]</sup>

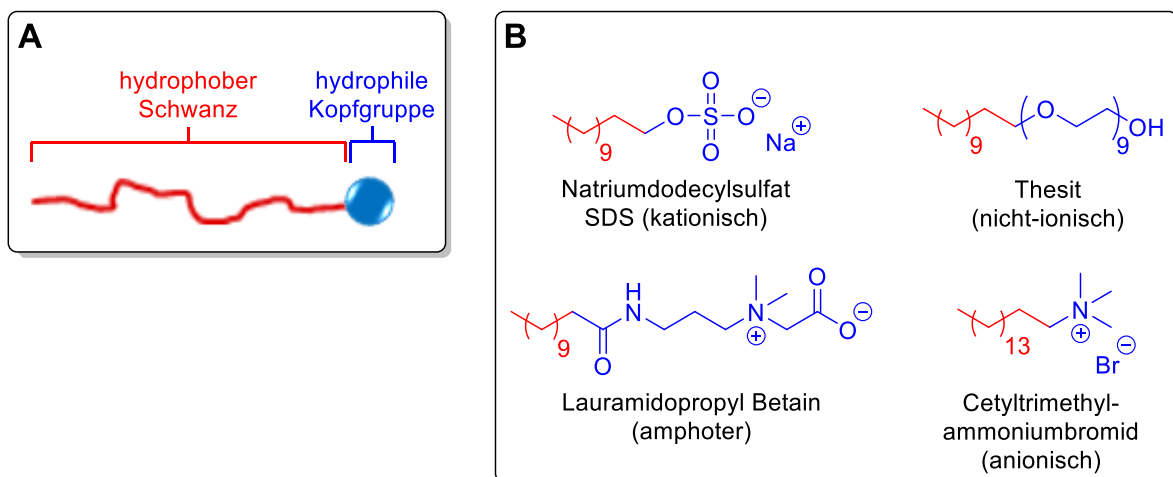
Daher steht die Entwicklung von umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Syntheseprozessen seit einigen Jahren im Fokus der Wissenschaft, wobei sie gleichzeitig eine der größten Herausforderungen darstellt. Ein entscheidender Ansatzpunkt, um den Prinzipien der Nachhaltigkeit und der *Grünen Chemie* gerecht zu werden, stellt die Synthese von aktiven, selektiven und gleichzeitig rezyklierbaren Katalysatoren dar.<sup>[8–10]</sup>

### 2.3 Polymere Trägermaterialien in der Katalyse

Um den Anforderungen an Katalysatoren in Bezug auf Nachhaltigkeit gerecht zu werden, ist die erfolgreiche Rezyklierbarkeit des selbigen unabdingbar. Des Weiteren muss die Selektivität sowie Aktivität unter milden Reaktionsbedingungen erreicht werden, wie sie meist nur bei homogenen Katalysatoren zu beobachten ist. Ein eleganter Weg, die Vorteile von heterogenen und homogenen Katalysatoren zu vereinen und letztere hinsichtlich Umweltfreundlichkeit und Ressourcenschonung zu optimieren, stellt die Immobilisierung auf polymeren Trägermaterialien dar.

#### 2.3.1 Amphiphile Polymere und vernetzte Nanopartikel

Als Amphiphile werden Verbindungen bezeichnet, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppe besitzen.<sup>[11]</sup> Im Falle der Katalyse handelt es sich dabei entweder um Blockcopolymere, welche hydrophile und hydrophobe Polymerblöcke aufweisen, oder Tenside (Abbildung 3). Bei Letzteren handelt es sich im Allgemeinen um Salze von langkettigen Fettsäuren. Hierbei wird zwischen anionischen, kationischen, amphoteren und nichtionischen Tenside unterschieden (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Schematische Struktur von Amphiphilen (**A**); Beispiele für Tenside (**B**); hydrophober Teil (rot), hydrophiler Teil (blau).

Auf Grund ihrer amphiphilen Struktur neigen diese Verbindungen in Wasser oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (engl.: *critical micelle concentration, cmc*) zur spontanen Selbstaggregation (Abbildung 4).<sup>[11]</sup>



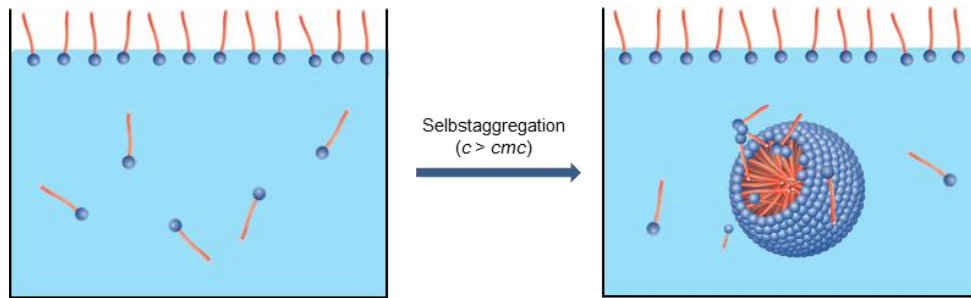


Abbildung 4: Schematische Bildung von Mizellen in Wasser.<sup>[12]</sup>

Die treibende Kraft dieser Aggregatbildung beruht hierbei auf dem *hydrophoben Effekt*. Unterhalb der *cmc* liegen die Amphiphile an der Wasser-Luft-Grenzschicht vor und sind dispers in Lösung verteilt (Abbildung 4, links). Durch die Ausbildung eines Hydratkäfigs um die hydrophoben Seitenketten der Polymere und dem daraus resultierenden höheren Ordnungsgrad der Wassermoleküle, kommt es zu einem Entropieverlust. Dieser kann bei der Mizellbildung durch Freisetzung des Käfigwassers sowie durch die intermolekularen, hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylketten untereinander kompensiert werden.<sup>[11]</sup> Dabei bestimmt der sogenannte Packungsparameter (Gleichung 1), der die Größe und den Aufbau der hydrophilen Kopfgruppe und der hydrophoben Seitenketten berücksichtigt, die Form der gebildeten mizellaren Aggregate (Abbildung 5).<sup>[11,13]</sup>

$$p^{3D} = \frac{V_c}{l_c \cdot A_{KG}}$$

**Gleichung 1:** Packungsparameter zur Formbestimmung der Aggregate.  $V_c$  = Volumen der Kohlenwasserstoffkette,  $l_c$  = Länge des hydrophoben Restes,  $A_{KG}$  = Fläche der polaren Kopfgruppe.<sup>[13]</sup>

Kugel- mizelle	Zylindermizelle	Vesikel	Planare Doppelschicht	Invertierte Mizelle
$P^{3D} < 1/3$	$1/3 < P^{3D} < 1/2$	$1/2 < P^{3D} < 1$	$P^{3D} \sim 1$	$P^{3D} > 1$

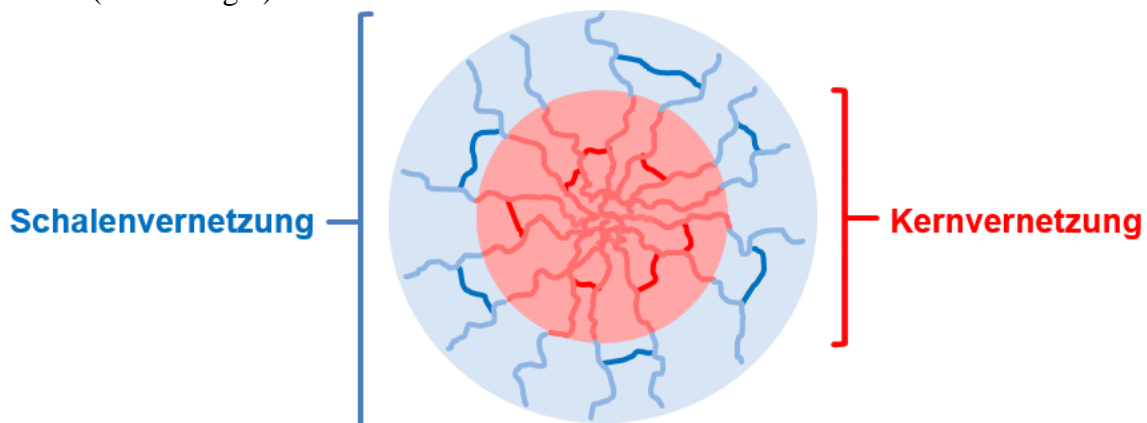
Abbildung 5: Verschiedene Ausprägungsformen der selbst-organisierten Aggregaten.  $p^{3D}$  = Packungsparameter.<sup>[13]</sup>

Die Zugabe von Amphiphilen zu einer wässrigen Lösung und die daraus resultierende Ausbildung von mizellaren Aggregaten führt zu einer Veränderung von physikalischen Eigenschaften, wie der Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Viskosität oder auch Lichtstreuung der Lösung. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche analytische Methoden, wie beispielsweise die dynamische Lichtstreuung (DLS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder auch Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS), um diese zu charakterisieren.<sup>[14,15]</sup>

Auf Grund ihrer speziellen Struktur sind diese Aggregate im Stande, hydrophobe Substanzen in Wasser zu solubilisieren. Obwohl sich dieses System makroskopisch wie eine homogene

Lösung verhält, handelt es sich um ein mikroheterogenes Zwei-Phasen-System, welches sich durch eine solvatisierte Hülle und einen hydrophoben Kern ausweist.<sup>[16]</sup> Diese Eigenschaft prädestiniert solche Aggregate sowohl als Transportsystem für Medizinanwendungen als auch für die Verwendung als Nanoreaktoren in der Katalyse. Klassisch gesehen sind diese polymeren Trägersysteme zwischen den Gebieten der heterogenen und homogenen Katalyse einzuordnen, wobei sie die Vorteile beider vereinigen. Mittels dieser Nanoreaktoren ist es möglich, hydrophobe Substrate in wässriger Umgebung umzusetzen.<sup>[17,18]</sup> Dabei kann die erhöhte lokale Katalysator- und Reaktantenkonzentration im hydrophoben Mizellkern zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität und Selektivität führen.<sup>[16]</sup> Da es sich bei mizellaren Aggregaten jedoch um dynamische Systeme handelt, kommt es zu einem ständigen Austausch zwischen einzelnen Polymerketten in Lösung und denen, die an der Bildung des Aggregates beteiligt sind.<sup>[19]</sup> Dieser Sachverhalt könnte bei Verwendung von Wasser-labilen Katalysatorsystemen, zu denen die meisten Metallkatalysatoren zählen, zu einer Desaktivierung führen. Des Weiteren wäre für die Realisierung von mehrstufigen Eintopf-Tandem-Katalysen von sich gegenseitig inhibierenden Katalysatorsystemen eine räumliche Trennung der einzelnen Polymere unabdingbar, da sich ansonsten innerhalb kürzester Zeit Mischmizellen bilden könnten. Die Selbstaggregation und die Dynamik der Polymere kann durch Faktoren, wie pH-Wert oder Temperatur beeinflusst werden, wobei eine Erhöhung der Temperatur im allgemeinen eine zunehmende Dynamik der Polymerketten zur Folge hat.<sup>[19]</sup>

Ein eleganter Weg dies zu unterbinden und diese Aggregate, basierend auf amphiphilen Blockcopolymeren, zu stabilisieren stellt die kovalente Vernetzung zu Nanopartikeln dar. Dabei kann allgemein zwischen einer Kern-<sup>[20,21]</sup> oder Schalenvernetzung<sup>[22]</sup> unterschieden werden (Abbildung 6).



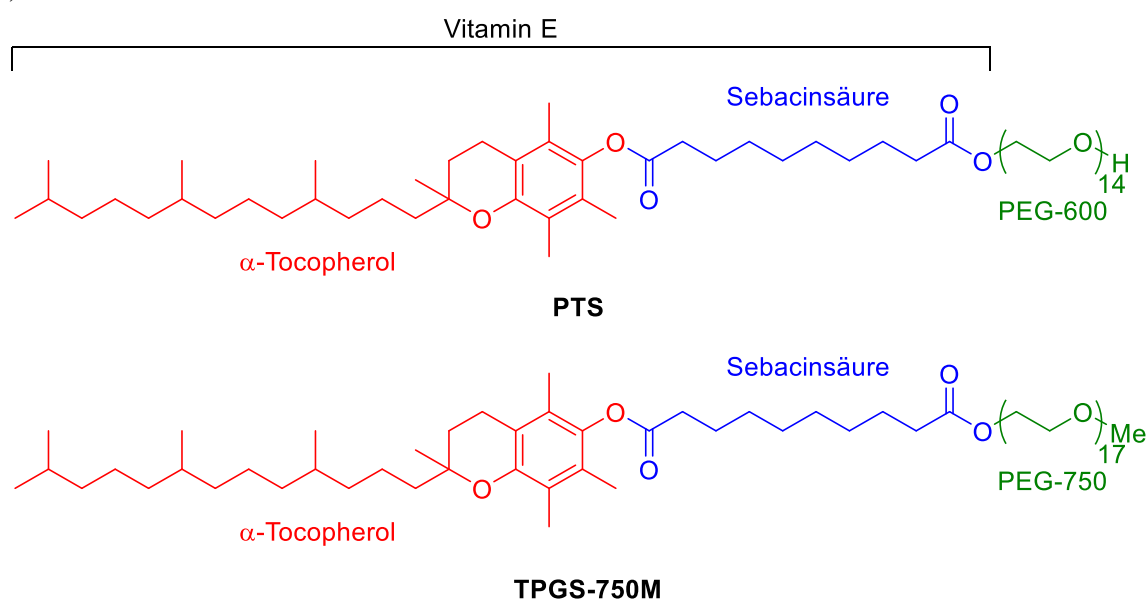
**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Kern- und Schalenvernetzung von amphiphilen Blockcopolymeren.

Neben Cycloadditionen<sup>[22]</sup> und Photo-induzierten Reaktionen<sup>[23]</sup> dienen die Ausbildung von Disulfidbrücken,<sup>[24]</sup> Urethanen<sup>[25]</sup> oder Estern<sup>[26]</sup> als Vernetzungsmethode von amphiphilen Blockcopolymeren. Auch die radikalische Vernetzung zählt dabei zu den gängigsten Methoden.<sup>[20,21]</sup>

Im Folgenden wird auf konkrete Beispiele von Trägermaterialien basierend auf Tensiden oder amphiphilen Polymeren, sowohl unvernetzt als auch vernetzt, in der Katalyse eingegangen.

Schon *Fendler* beschrieb 1975 die Verwendung von amphiphilen Verbindungen in der Katalyse und deren Auswirkungen. Dabei ist sowohl die Inhibierung als auch Beschleunigung der Reaktion möglich, wobei bei letzterem von mizellarer Katalyse gesprochen wird.<sup>[27,28]</sup> Arbeiten von *Morawetz et al.* aus dem Jahre 1969 unterschieden zwischen verschiedenen Arten von Amphiphilen. Dabei kann ein Reaktant selbst ein Amphiphil sein oder mit dem zugegebenen Tensid in beschleunigender Weise wechselwirken. Dem gegenüber steht die Variante, dass der Katalysator auf den amphiphilen Verbindungen immobilisiert wurde.<sup>[28]</sup> *Oehme et al.* ermöglichten die Durchführung verschiedenster Reaktionen wie Oxidationen, Reduktionen oder C-C-Kupplungen unter mizellaren Bedingungen.<sup>[29]</sup> Dazu verwendeten sie Tenside, wie beispielsweise Natriumdodecylsulfat (SDS), Cetyltrimethylammonium-hydrogensulfat beziehungsweise -bromid (CTAHSO<sub>4</sub>/CTAB), Polyethylenglycol(10)hexadecylether (Brij 56) oder Octylphenolpolyethylenglykolether (Triton X-100). Trotz der Reaktionsbeschleunigung stellte die Phasenseparation ein Problem für die Produktisolierung und Katalysator-Rezyklierbarkeit dar.<sup>[29,30]</sup> Dieses konnte jedoch in späteren, 2003 veröffentlichten, Arbeiten zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen gelöst werden. Hierzu wurden wasserlösliche Phosphinliganden und ein zusätzliches Triblockcopolymer, bestehend aus Polyethylenglycol–Polypropylenglycol–Polyethylenglycol, verwendet.<sup>[31]</sup>

Weitere intensive Studien auf dem Gebiet der mizellaren Katalyse unter Verwendung von Tensiden wurden von *Lipshutz et al.* durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeiten untersuchten sie zahlreiche Reaktionen, wie beispielsweise Hydrophosphinierung,<sup>[32]</sup> C-C-Kupplung,<sup>[33]</sup> Trifluormethylierung,<sup>[34]</sup> Peptidkupplung,<sup>[35]</sup> Ringschlussmetathese,<sup>[36]</sup> Oxidationen<sup>[37]</sup> oder die Gold-katalysierte Cycloisomerisierung von Allenen,<sup>[18]</sup> sowie weitere<sup>[38]</sup> im wässrigen Medium. Dazu wurden zwei auf Vitamin E basierende Amphiphile, das PTS (Polyethylenglycol- $\alpha$ -tocopherylsebacat) und das TPGS-750M, verwendet (Abbildung 7).<sup>[39][40]</sup>



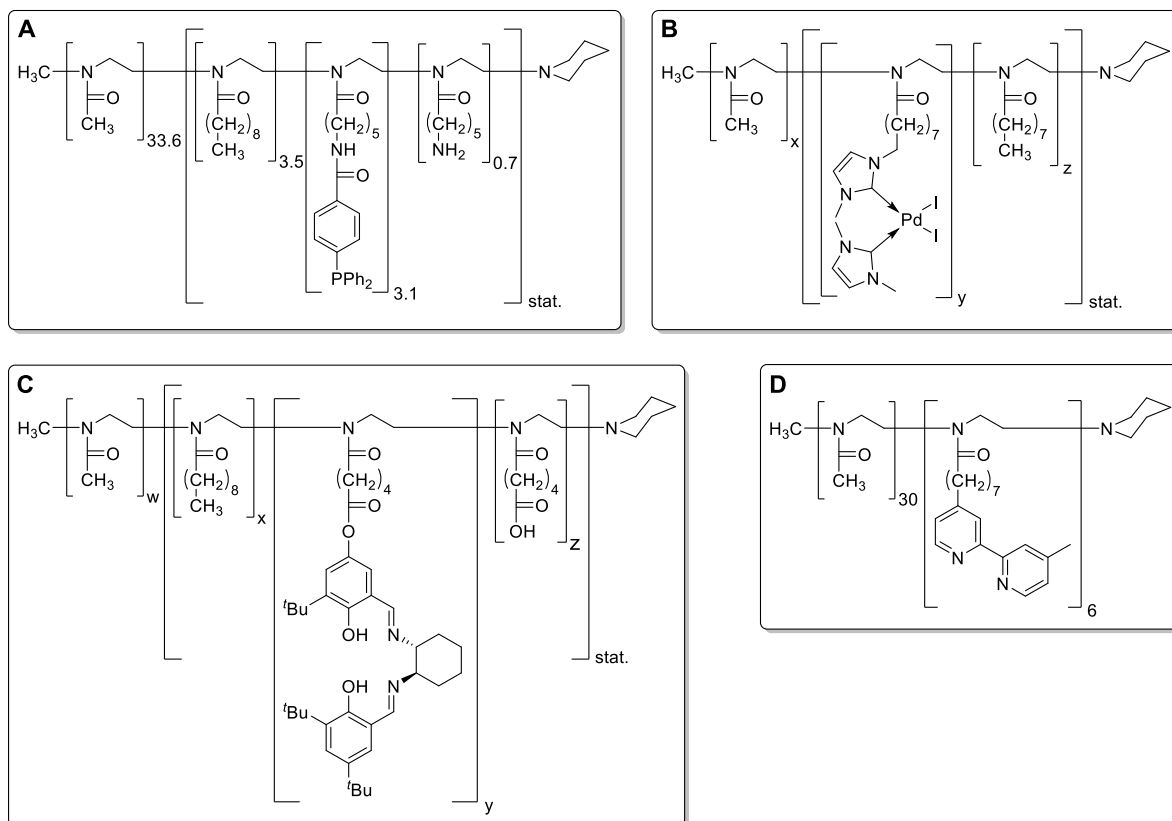
**Abbildung 7:** Von *Lipshutz et al.* verwendeten Amphiphile PTS und TPGS-750M.<sup>[39][40]</sup>

*Banerjee et al.* publizierten 2015 die in Wasser verlaufende Synthese von pharmazeutisch relevanten 3-Vinylchromonen. Die dabei ablaufende Knoevenagel-Kondensation konnte

durch den Einsatz des Tensids CTAB (Abbildung 3) und des Amins DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) unter milderen Reaktionsbedingungen und höheren Ausbeuten durchgeführt werden.<sup>[41]</sup> Weiter stellten *Krause et al.* 2016 die Gold(III)-katalysierte Cycloisemisierung von Allenen in Wasser vor. Dafür verwendeten sie verschiedene Poly(2-oxazoline) sowie PTS und untersuchten die Auswirkungen von Polymerzusammensetzung und Salzeffekten.<sup>[42]</sup>

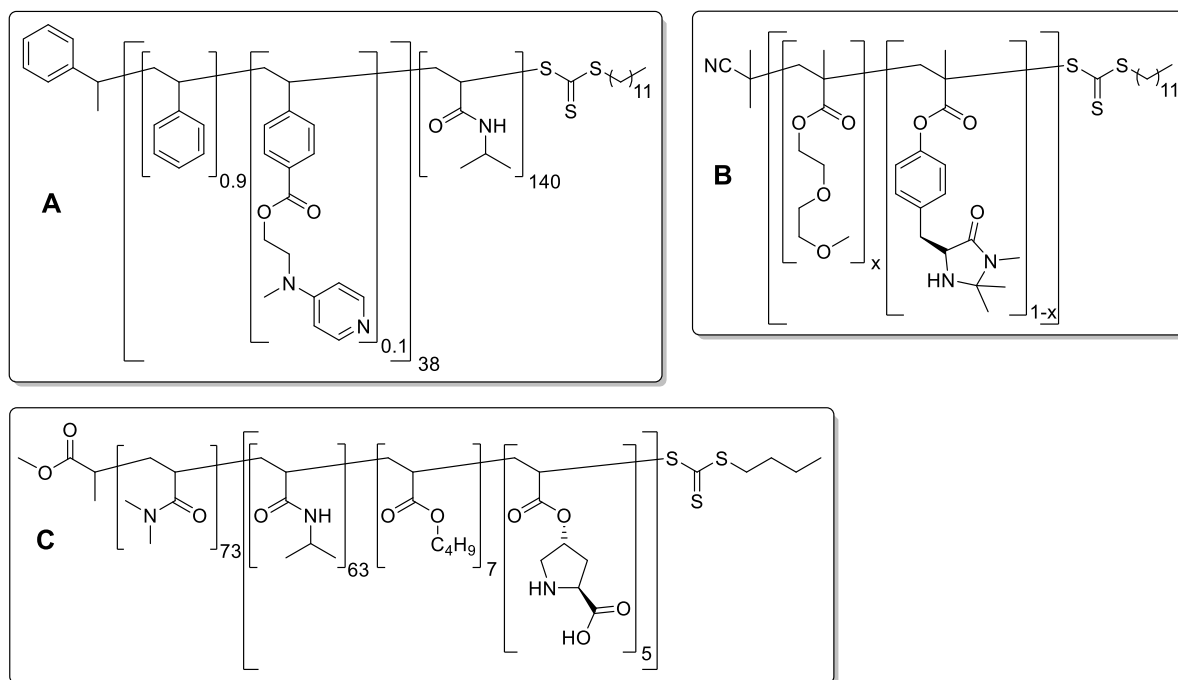
Wie bereits oben beschrieben, konnten mittels Tensiden oder amphiphilen Polymeren somit zahlreiche Reaktionen im wässrigen Medium unter mizellaren Bedingungen durchgeführt werden. Ein Problem bei der Verwendung solcher Tenside besteht zum einen in der Tatsache, dass die Trägersysteme nur in einem geringen Maße funktionalisiert und variiert werden können. Zum anderen sind die Katalysatoren nicht kovalent an die Träger gebunden, was ebenfalls zu diffusionsbedingten Desaktivierungen führen könnte. Ein Weg diese Probleme zu umgehen stellt die kontrollierte Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren dar, die kovalent verankerte Katalysatorfunktionalitäten aufweisen.<sup>[43]</sup>

Die Arbeitsgruppe um *Nuyken und Weberskirch et al.* spezialisierte sich auf den Aufbau von hoch-funktionalisierten, amphiphilen Poly(2-oxazolin)en und deren Einsatz in der Organometallkatalyse.<sup>[43]</sup> Durch die Immobilisierung entsprechender Liganden im hydrophoben Teil der Polymere gelang ihnen die erfolgreiche Realisierung zahlreicher, Metall-katalysierter Reaktionen. Dazu zählen unter anderem die Palladium-katalysierte Heck- sowie Suzuki-Kupplung,<sup>[44]</sup> die Kobalt-katalysierte hydrolytisch kinetische Racematspaltung (HKR) von Epoxiden,<sup>[17]</sup> die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung,<sup>[45,46,46]</sup> die Kupfer-katalysierte ATRP von MMA<sup>[47]</sup> sowie die Ruthenium-katalysierte Ringschlussmetathese<sup>[48]</sup> (Abbildung 8). Besonders anzumerken ist hierbei die Realisierung einer zweistufigen Tandemreaktion, bei der 1-Octen durch einen Rh/Ir-Katalysator mit *N,N*-Dimethylamin hydroaminomethyliert werden konnte (Abbildung 8A).<sup>[49]</sup>



**Abbildung 8:** Beispiele für die von *Weberskirch et al.* verschieden-funktionalisierte Polymere für die Mizelläre Katalyse in Wasser. Für RhPPh<sub>3</sub>-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen beziehungsweise Rh/Ir-katalysierte Hydroaminomethylierung von 1-Octen mit *N,N*-Dimethylamin (A),<sup>[50][49][51]</sup> Pd-Carben-katalysierte C-C-Kupplung (B),<sup>[44]</sup> Co(III)-Salen-katalysierte HKR von Epoxiden<sup>[17]</sup> und Cu(I)BiPy-katalysierte ATRP von MMA (D).<sup>[47]</sup>

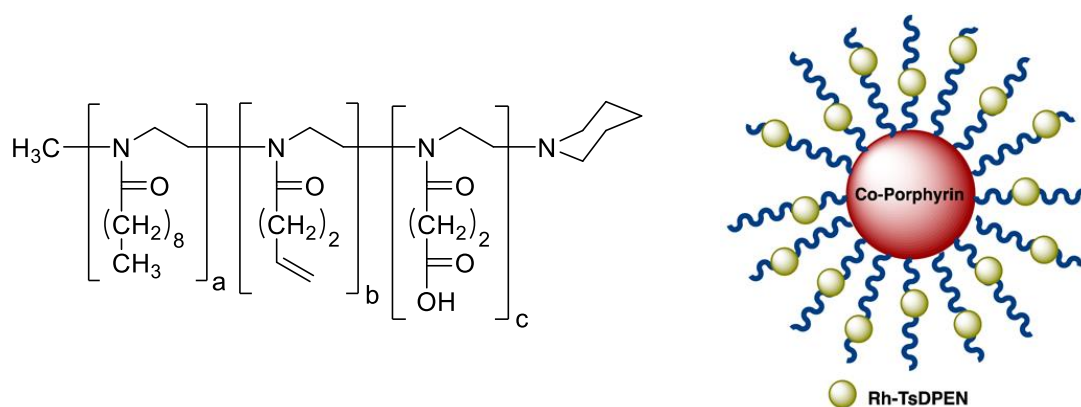
Im Gegensatz zu den Metall-katalysierten Reaktionen spezialisierte sich die Arbeitsgruppe um *O`Reilly et al.* auf die Realisierung verschiedenster, organo-katalysierter Umsetzungen. Mit Hilfe von funktionalisierten, durch RAFT-Polymerisation aufgebauten, Polyacrylaten konnten unter anderem Acylierungsreaktionen,<sup>[52]</sup> Diels-Alder-Reaktionen<sup>[53]</sup> und L-Prolin-katalysierte, asymmetrische Aldolreaktionen<sup>[54]</sup> erfolgreich durchgeführt werden (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Beispiele für die von *O'Reilly et al.* verschieden-funktionalisierten Polymere für die mizellare Katalyse in Wasser. Für Acylierungen (**A**),<sup>[52]</sup> Diels-Alder-Reaktion (**B**)<sup>[53]</sup> und asymmetrische Aldolreaktion (**C**).<sup>[54]</sup>

Die oben beschriebenen, zahlreichen und vielfältigen Einzelreaktionen zeigen das große Interesse der wissenschaftlichen Forschung am Einsatz der mizellaren Katalyse zur Durchführung von Metall-katalytischen Reaktionen in Wasser als Reaktionsmedium. Die Realisierung von mehrstufigen Eintopf-Tandem-Reaktionen stellt die Wissenschaftswelt allerdings vor neue Herausforderungen. In der Literatur wurden bereits einige Eintopf-Tandem-Reaktionen unter Einsatz von Tensiden oder Blockcopolymeren beschrieben. So zeigten *Sobhani et al.* 2011 die Knoevenagel-Phospha-Michael-Reaktion von Aldehyden, Malonitrilen und Phosphiten zu  $\beta$ -Phosphonomalonaten. Dabei verwendeten sie mehrere Tenside, wie CTAB, SDS oder Natriumstearat, wobei letzteres zu den besten Resultaten führte.<sup>[55]</sup> Des Weiteren stellten *Sen et al.* 2014 die zweistufige Synthese von Triazol-Benzoxazepinen beziehungsweise –Benzodiazepinen vor. Der erste Reaktionsschritt bestand aus einer Sonogashira-Reaktion, der eine intramolekulare Azid-Alkin-Cycloaddition folgte. Hierfür verwendeten sie Palladium(II)chlorid mit substituierten Phenylhydrazon-Liganden, welche durch verschiedenste Tenside, wie beispielsweise SDS oder CTAB, in Wasser stabilisiert wurden.<sup>[56]</sup> Weiter zeigten *Jafari et al.* 2015 eine Synthesvariante von Pyrano[3,2-c]chromenen in Wasser. Dabei handelt es sich um medizinisch relevante Heterocyclen, welche eine breite biologische Aktivität aufweisen. Die Synthese, bei welcher Ausbeuten von 85 – 99% erzielt werden konnten, wurde mit Hilfe des Tensids CTAB durchgeführt und beinhaltete eine Knoevenagel-Kondensation, Michael-Addition und eine Ringschlussreaktion.<sup>[57]</sup> *Armenise et al.* realisierten 2016 eine effiziente Multikomponenten Reaktion, bestehend aus Palladium-katalysierter Suzuki-Kupplung und Aldol-Reaktion, zur Synthese von komplexen Heterobiarylchalcon-Derivaten in Wasser. Die Verwendung des Tensids C18-OPC (1-Octadecyl-5-oxopyrrolidin-3-carbonsäure) erlaubte neben der ligandenfreien Reaktion, die Rezyklierbarkeit des Katalysators mit 86% Umsatz nach dem fünften konsekutiven Lauf.<sup>[58]</sup>

Die hier beschriebenen Eintopf-Tandem-Reaktionen beinhalten Reaktionen und Katalysatoren, welche kompatibel zueinander sind. Für die erfolgreiche Durchführung solcher Reaktionen unter Verwendung von sich gegenseitig inhibierenden Katalysatorsystemen bedarf es einer räumlichen Trennung der Katalysatoren. *Weck et al.* immobilisierten 2015 zwei nicht-kompatible Katalysatoren an einer vernetzten Mizelle. Ziel war es eine Kobalt-katalysierte Hydratation eines terminalen Alkens im hydrophoben Kern durchzuführen, die in einem Methylketon resultieren sollte. Anschließend sollte eine Rhodium-katalysierte, asymmetrische Transferhydrierung des intermediären Ketons zum chiralen Alkohol auf der hydrophilen Schale erfolgen. Dazu synthetisierten sie das in Abbildung 10 dargestellte, amphiphile Triblockcopolymer, basierend auf Poly(2-oxazolin).<sup>[59]</sup>

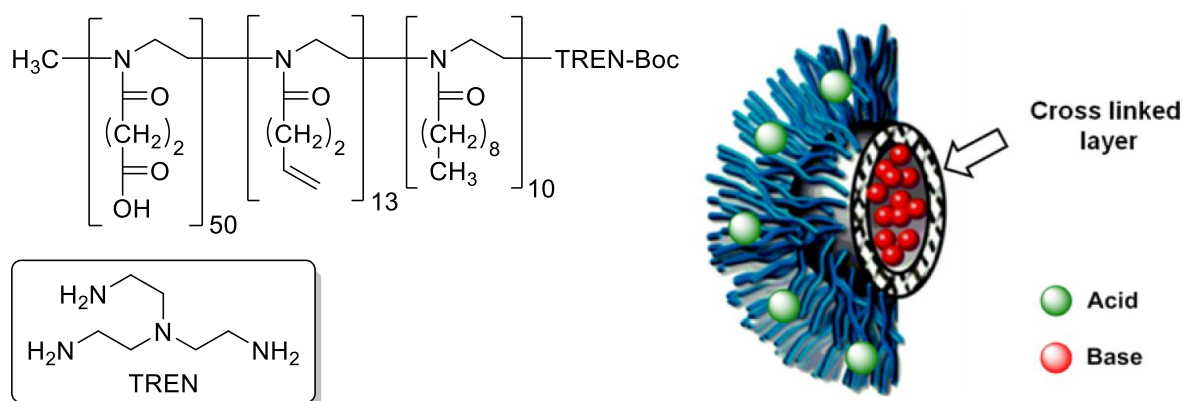


**Abbildung 10:** Von *Weck et al.* synthetisiertes Poly(2-oxazolin) für die Realisierung einer Eintopf-Tandem-Reaktion zweier sich inhibierender Katalysatoren.<sup>[59]</sup>

Die Stabilisierung des hydrophoben Mizellkerns erfolgte über eine UV-induzierte Thiol-En-Reaktion mit einem multivalenten Tetrathiollinker. Die übrigen Thiolgruppen dieses Linkers wurden verwendet, um den entsprechend funktionalisierten Kobalt-Porphyrin-Komplex über eine erneute UV-induzierte Thiol-En-Reaktion kovalent zu immobilisieren. Der Amin-funktionalisierte Rhodiumkatalysator wurde über eine Amidkupplung der Säurefunktion an der hydrophilen Mizellschale kovalent angebunden. Mit Hilfe dieser Nanoreaktoren gelang es ihnen die Eintopf-Zwei-Stufen-Reaktion erfolgreich unter Erhalt guter Ausbeuten und Enantioselektivitäten durchzuführen. Dabei wurde gezeigt, dass die bifunktionalen Nanopartikel zu besseren Resultaten führten, als die Verwendung zweier einfach-funktionalisierter Nanopartikel.<sup>[59]</sup>

Weiter publizierten *Weck et al.* 2016 ein ähnliches Nanopartikelsystem, das im hydrophoben Kern mit einer Base und auf der hydrophilen Schale mit einer Säure funktionalisiert wurde (Abbildung 11).<sup>[60]</sup>



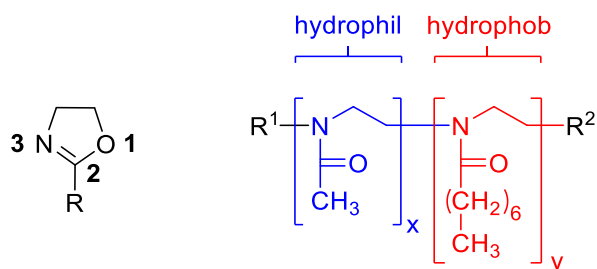


**Abbildung 11:** Von Weck *et al.* synthetisiertes Poly(2-oxazolin) für die Realisierung einer Eintopf-Tandem-Reaktion mit einem Säure- und einem Basenkatalysator.<sup>[60]</sup>

Die Vernetzung der Mizelle erfolgte hier durch eine UV-induzierte-Thiol-En-Reaktion mit 1,5-Propandithiol. Diese Nanopartikel erlaubten es, eine Säure-katalysierte Deacetalisierung zum Aldehyd durchzuführen, der eine Basen-katalysierte Henry-Reaktion folgte. Beide Reaktionen zeigten quantitative Umsätze, wohingegen die ungebundenen Katalysatoren sich gegenseitig inhibierten. Diese Ergebnisse beweisen erneut, dass die räumliche Trennung sich inhibierender Katalysatoren für die Realisierung von Eintopf-Tandem-Reaktionen unverzichtbar ist.<sup>[60]</sup>

### 2.3.2 2-Oxazoline und die kationische, ringöffnende Polymerisation

Das in dieser Arbeit verwendete Trägermaterial aus amphiphilen Polymeren basiert auf 2-Oxazolinen. Diese eignen sich in Verbindung mit der kationischen Ringöffnungs-Polymerisation (CROP) hervorragend zum strukturierten Aufbau von definierten amphiphilen Polymeren.<sup>[61]</sup> Bei diesen Dihydrooxazolen handelt es sich um fünfgliedrige Heterozyklen, welchen ein Stickstoff- und Sauerstoffatom in 1,3-Stellung zueinander sowie einen Rest R in 2-Stellung aufweisen. In Hinblick auf den Aufbau von katalytisch-aktiven, amphiphilen Polymeren zeichnen sich die 2-Oxazoline sowie Poly(2-oxazoline) insbesondere durch zahlreiche Modifizierungsmöglichkeiten aus.<sup>[62,63]</sup> Hierbei kann durch die sequentielle Verwendung von hydrophilen 2-Oxazolinen, wie 2-Methyl- oder 2-Ethyl-2-oxazolin, sowie langkettigen hydrophoben Monomeren, wie beispielsweise 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin, ein Poly(2-oxazolin) mit amphiphilen Eigenschaften aufgebaut werden (Abbildung 12).<sup>[64]</sup>

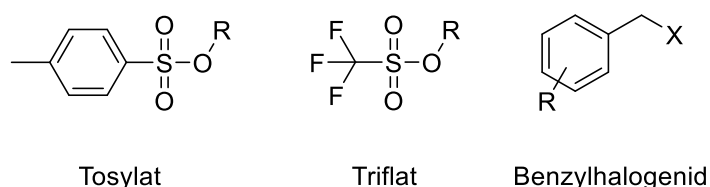


**Abbildung 12:** Allgemeine Struktur von 2-Oxaolinen (links); Amphiphilie durch sequentielle Verwendung von hydrophilen und hydrophoben Monomeren (rechts).



Zur Einführung von funktionalen Gruppen in ein Poly(2-oxazolin) eignen sich drei unterschiedliche Ansätze. Dazu zählen die Funktionalisierung über das Initiationsreagenz, das Terminationsreagenz oder den Rest R (Abbildung 12) eines Monomers.<sup>[65]</sup>

Als Initiationsreagenzien eignen sich Verbindungen, die über ein partiell positiv geladenes Atom verfügen, welches mit einer entsprechenden, möglichst schwach-nukleophilen Abgangsgruppe substituiert ist und im Rahmen einer S<sub>N</sub>2-Reaktion angegriffen werden kann. Dazu dienen insbesondere Lewis-Säuren (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>), Brönsted-Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Benzylhalogenide sowie Sulfonsäureester.<sup>[66]</sup> Zu letzteren zählen Triflate und Tosylate, welche auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden (Abbildung 13).<sup>[67-69]</sup>

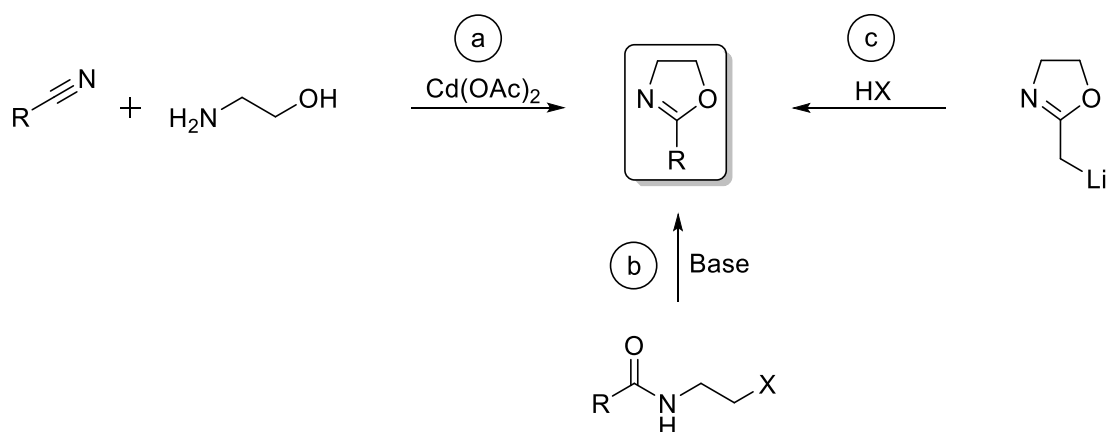


**Abbildung 13:** Initiatoren für die kationische, ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen.<sup>[68,69]</sup>

Der Vorteil der Funktionalisierung einer Polymerkette mit dem Initiator ist auch gleichzeitig der größte Nachteil, da nur eine Funktionalität pro Polymerkette eingebaut werden kann. Des Weiteren stellt sich die Synthese eines solchen Reagenzes je nach Funktionalität als sehr schwierig da.

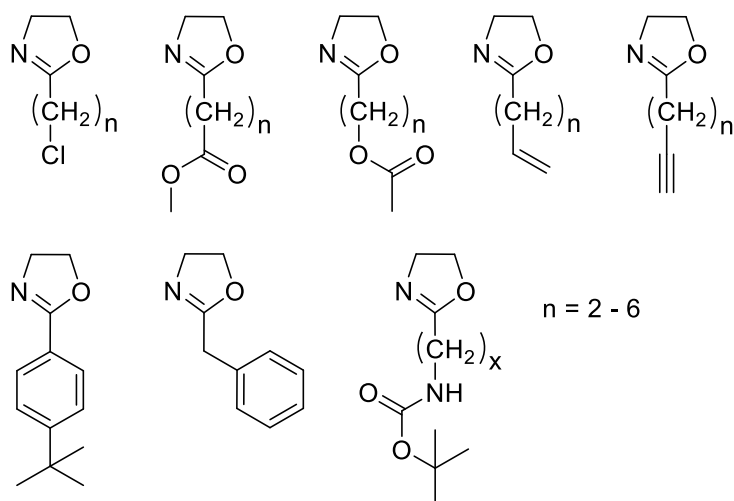
Der zweite Ansatz zur Funktionalisierung eines Polymers durch ein Terminationsreagenz unterliegt ebenfalls der Limitierung der einfachen Funktionalisierung pro Kette. Zudem kann eine 100 prozentige Terminierung mit dem funktionalisierten Reagenz nicht gewährleistet werden. Zur Terminierung eignen sich starke Nukleophile, wie Azide,<sup>[70]</sup> Amine,<sup>[71]</sup> Wasser<sup>[72]</sup> oder Carboxylate.<sup>[73]</sup> Dabei bestimmt ein hoher pK<sub>s</sub>-Wert maßgeblich die Tauglichkeit des Terminationsreagenzes.<sup>[71]</sup>

Der dritte Weg ein funktionalisiertes Poly(2-oxazolin) aufzubauen besteht aus der Modifizierung der Seitenketten durch Verwendung der entsprechenden 2-Oxazolin-Monomere (Abbildung 15) beziehungsweise einer Polymer-analogen Anknüpfung an selbige. Einen großen Vorteil dieser Methode stellt die Tatsache dar, dass eine mehrfache Funktionalisierung eines Polymerstranges möglich ist. Dies ist insbesondere im Bereich der Katalyse von Vorteil, da so die Katalysatorbeladung deutlich erhöht werden kann. Durch die vielfältigen Variationsmöglichkeiten des Restes R (Abbildung 14, Abbildung 15) der 2-Oxazoline durch verschiedenste Synthesemethoden (Abbildung 14) wird diese Methode häufig in der Literatur verwendet.<sup>[74]</sup>



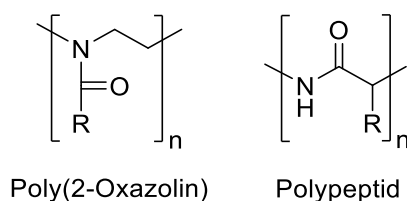
**Abbildung 14:** Unterschiedliche Synthesestrategien zu funktionalisierten 2-Oxazolin.

Zu den gängigsten Synthesestrategien gehören die Cadmium(II)- beziehungsweise Zink(II)acetat-katalysierte Ringschlussreaktion eines Nitrils mit Ethanolamin (a), die Basenkatalysierte Dehydrohalogenierung eines *N*-(2-Halogenethyl)amids (b) oder die Umsetzung einer Halogenverbindung mit einem zuvor lithiierten 2-Oxazolin (c). Eine Auswahl an unterschiedlich funktionalisierten 2-Oxazolin ist in Abbildung 15 dargestellt.<sup>[75]</sup>



**Abbildung 15:** Einige literaturbekannte, unterschiedlich funktionalisierte 2-Oxazoline.<sup>[75,76,77,78]</sup>

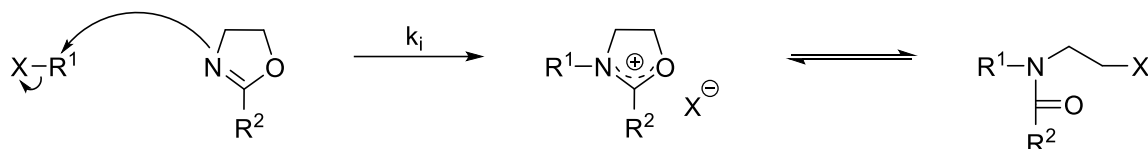
Des Weiteren finden Poly(2-oxazolin), ebenso wie Polymere basierend auf Poly(ethylenglycol) (PEG), auf Grund ihrer fehlenden Toxizität sowie Biokompatibilität häufig Anwendung in der Biomedizin.<sup>[79]</sup> Obwohl sie nicht bioabbaubar sind, zeichnen sie sich gegenüber PEG zudem durch die bereits erwähnten, vielfältigen Modifizierungsmöglichkeiten aus.<sup>[62,63]</sup> Wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu Polypeptiden werden sie auch als Pseudopeptide bezeichnet (Abbildung 16).<sup>[80]</sup>



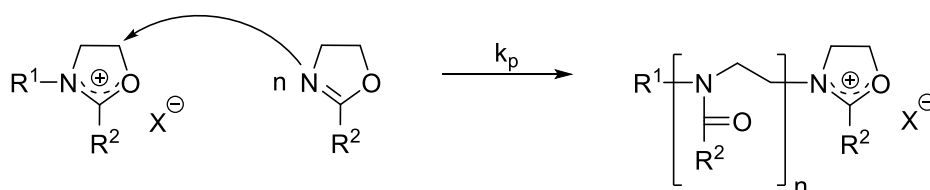
**Abbildung 16:** Struktureller Aufbau des Polymerrückrates eines Poly(2-oxazolins) (links) und eines Polypeptids (rechts).

Der Aufbau der Poly(2-oxazoline) erfolgt über die kationische Ringöffnungs-Polymerisation (CROP). Diese zählt, nach *Szwarc et al.* (1956), zu den lebenden Polymerisationen.<sup>[81]</sup> Die Synthese der Poly(2-oxazoline) wurde erstmals in den 1960er von vier unabhängigen Arbeitsgruppen beschrieben, wobei diese in drei Teilschritte, die Initiierung, den Kettenwachstum und die Terminierung, untergliedert werden kann (Abbildung 17).<sup>[66,82,83]</sup>

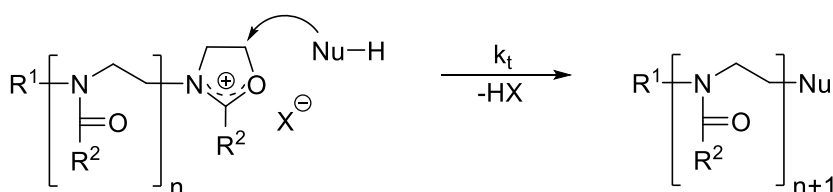
### Initiierung



### Kettenwachstum



### Terminierung

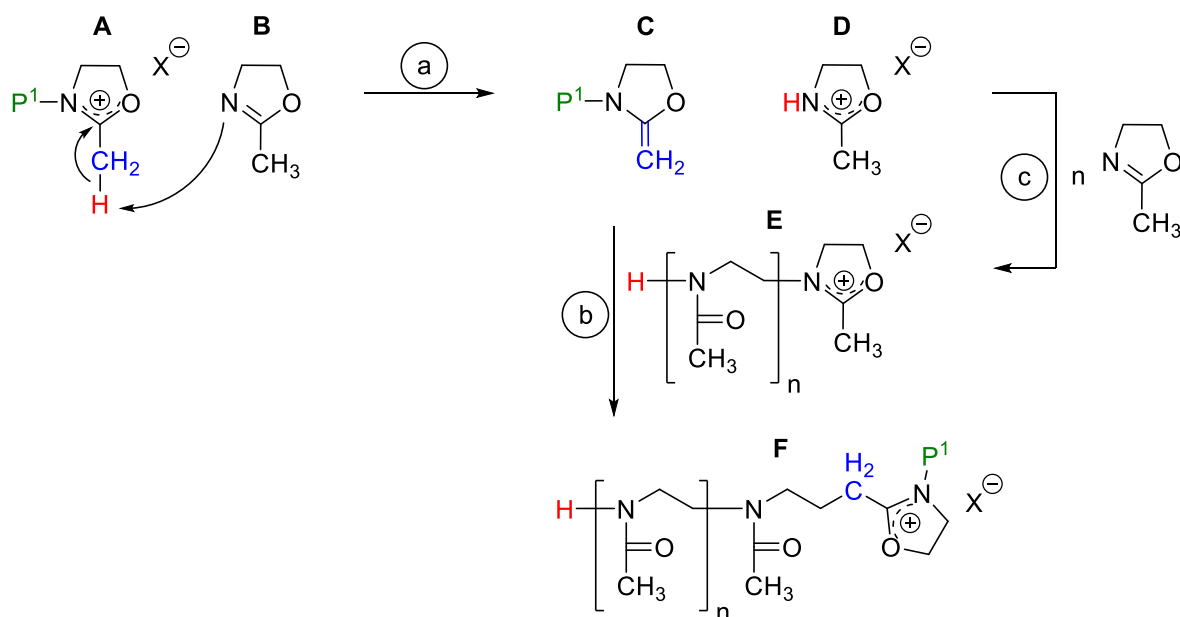


**Abbildung 17:** Mechanismus der lebenden kationischen, ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen.<sup>[66,83]</sup>

Beginnend mit der Initiierung, welche durch den nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms eines 2-Oxazolin-Monomers auf das elektrophile Zentrum des Initiators eingeleitet wird, bildet sich die kationisch-zyklische Zwischenstufe aus. Diese Spezies liegt mit der neutralen offenkettigen thermodynamisch im Gleichgewicht vor, wobei dieses von Faktoren, wie Lösemittel, dem Rest R oder der Nukleophilie des Gegenions abhängig ist. Beispielsweise stabilisieren Acetonitril und Gegenionen geringer Nukleophilie, wie Triflate, die kationisch-zyklische Spezies. Da bei einem idealen Verlauf der Initiierung davon ausgegangen werden kann, dass diese schnell und vollständig abläuft und zudem gilt  $k_i \gg k_p$ , hat das ein gleichmäßiges Kettenwachstum zur Folge. Dies wiederum führt zu Polymeren mit enger Molmassenverteilung, definierter Molmasse sowie Zusammensetzung.<sup>[84]</sup>

Der Verlauf des Kettenwachstums, bei welchem durch Anlagerung von Monomereinheiten das Makrokation erhalten bleibt, erlaubt so den sequentiellen Aufbau von Blockcopolymeren verschiedenster Art. Hierbei können durch Auswahl der zugegebenen Monomere Polymere mit den unterschiedlichsten chemischen Eigenschaften erhalten werden. Die Triebkraft des Kettenwachstums begründet sich aus der gebildeten, im Vergleich zur Iminoethergruppe energetisch günstigeren, Amidgruppe. Jedoch kann es hierbei, besonders bei hohen Temperaturen oder der Ausbildung längerer Ketten, zu einigen

Neben- oder Abbruchreaktionen kommen, welche von *Litt et al.* 1975 beschrieben wurden (Abbildung 18).<sup>[85]</sup>



**Abbildung 18:** Mögliche Übertragungsreaktionen bei der lebenden kationischen Ringöffnungs-Polymerisation von 2-Oxazolinen.

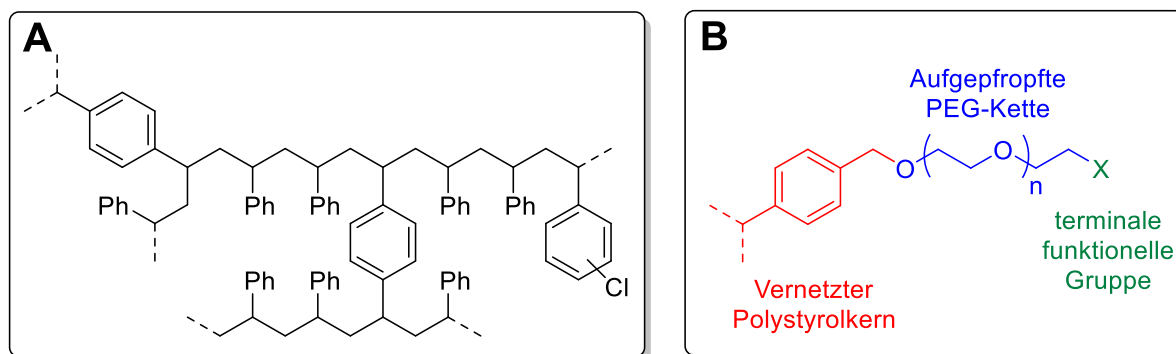
Es kann beispielsweise zu einem Protonentransfer des aktiven Kettenendes (A) auf ein 2-Oxazolin-Monomer (B) kommen, welcher in der Ausbildung eines Enamins (C) und eines 2-Oxazolinium-ions (D) resultiert (a). Letzteres könnte als Initiator einer neuen Polymerkette (E) fungieren (c). Das Enamin hingegen könnte weiter mit dem aktiven Ende eines anderen Polymerstranges reagieren, wodurch es zu verzweigten Polymeren (F) kommen würde (b).<sup>[85,86]</sup>

Der letzte Teilschritt, die Terminierung der Polymerisation, erfolgt durch Zugabe eines geeigneten Nukleophils, wobei hier beispielsweise sekundäre Amine wie Piperidin oder Wasser zum Einsatz kommen.<sup>[66,72]</sup>

### 2.3.3 Heterogene Träger wie Merrifield-Harze und TentaGele

Für den nachhaltigen Einsatz von Katalysatoren ist deren Rezyklierbarkeit von entscheidender Bedeutung. Wie bereits zuvor beschrieben, zeichnen sich insbesondere heterogene Katalysatorsysteme durch eine problemlose Rezyklierbarkeit aus. Als heterogene Trägermaterialien haben sich in den letzten Dekaden zahlreiche verschiedene Systeme, wie beispielsweise poröse Kohlenstoff- oder Silika-basierte Materialien oder Polymerpartikel, etabliert. Im Rahmen dieses Kapitels soll allerdings nur auf die Merrifield-Harze sowie TentaGele eingegangen werden.

Bei Merrifield-Harzen handelt es sich um Polystyrole, welche mittels 1 – 2% Divinylbenzol schwach vernetzt wurden. Ihre Struktur ist in Abbildung 19 dargestellt.<sup>[87,88]</sup>



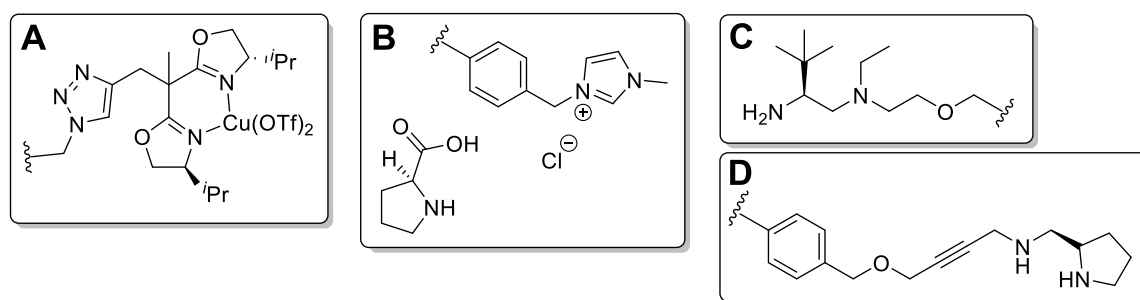
**Abbildung 19:** Allgemeine Struktur eines Merrifield-Harzes (A) und TentaGels (B).

Zum einen resultiert die Vernetzung in einem Quellverhalten dieser Partikel in Lösung und zum anderen dient sie zur Sicherstellung der mechanischen Stabilität.<sup>[87,88]</sup>

Die Entwicklung dieser Partikel geht auf die erstmals von *Emil Fischer* Anfang des 20. Jahrhunderts durchgeführte Synthese von Peptiden in Lösung zurück.<sup>[88]</sup> Hierbei stellten die umständlichen Aufreinigungs- und Isolierungsschritte nach Anknüpfung jeder Aminosäure einen erheblichen Aufwand dar. Aus diesem Grund entwickelte *R. Bruce Merrifield* 1959 die Festphasenpeptidsynthese die erstmals 1963 und ausführlich 1986 publiziert wurde.<sup>[87,88]</sup> Parallele Arbeiten wurden von *Letsinger et al.* durchgeführt.<sup>[89]</sup> Dabei wurden die heterogenen, vernetzten Polystyrole auf der Oberfläche mit einer Ankergruppe versehen, welche die Anbindung des C-Terminus einer Aminosäure erlaubte. Durch anschließende sequentielle Entschützung des N-Terminus und Zugabe weiterer Aminosäuren konnten somit Polypeptide ohne zusätzliche Reinigungsschritte synthetisiert werden. Merrifield beschrieb dies anhand des Tetrapeptids *Leu-Ala-Gly-Val*.<sup>[87,88]</sup> Für seine Forschung erhielt *Merrifield* 1984 den Nobelpreis für Chemie.<sup>[88]</sup> Im Laufe der Jahre wurden die Harze weiterentwickelt, wozu beispielsweise *Wang-Harze* oder *TentaGele* (Abbildung 19) zählen.<sup>[90]</sup> Bei Letzteren handelt es sich um Pfropfcopolymere, bei denen Polyethylenglycol-Ketten (PEG) auf ein Merrifield-Harz aufgepfropft werden. Erste Arbeiten hierzu wurden 1981 von *Rapp und Bayer* durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass es möglich ist mittels einer anionischen Pfropf-Copolymerisation PEG-Ketten mit einer molaren Masse von 20 kDa zu immobilisieren.<sup>[90,91]</sup> Pfropfcopolymere bestehend aus PEG-Ketten mit einer molaren Masse von 2000 – 3000 Da zeigten dabei die besten Eigenschaften in Bezug auf Mobilität der Ketten, Quellverhalten sowie Beladungskapazität. Einen enormen Vorteil der TentaGele in Bezug auf Merrifield-Harze stellt dabei das gute Quellverhalten in einer großen Auswahl von Lösemitteln dar.<sup>[91]</sup>

Neben der ursprünglichen Anwendung dieser Partikel in der Festphasensynthese von Peptiden etablierte sich in den letzten drei Jahrzehnten der Einsatz in der heterogenen Katalyse. Angefangen mit Arbeiten von *Sherrington et al.* um 1980, in welcher Merrifield-Harze als Träger für Substrate, Reagenzien, Scavenger oder auch Katalysatoren genutzt wurden, weitete sich das Einsatzgebiet schnell aus.<sup>[92][93]</sup> Letzterem wurde dabei besonderes Augenmerk gewidmet. Ansatzpunkt war hierbei die Immobilisierung homogener Katalysatoren auf der Partikeloberfläche dieser heterogenen Trägermaterialien. Einen großen Vorteil stellt hierbei die Selektivität chiraler Katalysatoren dar, die trotz Immobilisierung erhalten bleibt. So gelang es beispielsweise *Beletskaya et al.* 2016 die asymmetrische Friedel-Crafts-Alkylierung an Andolderivaten durchzuführen. Dazu verwendeten sie Kupfer(II)salze, welche durch immobilisierte, chirale *bis*-Oxazolin-

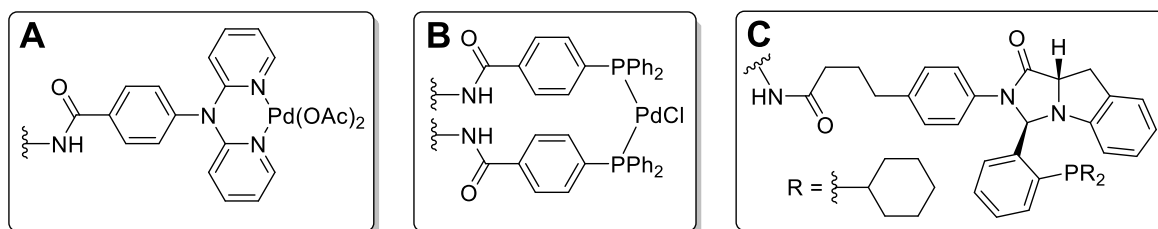
Liganden komplexiert wurden.<sup>[94]</sup> *Pericàs et al.* stellten 2017 die erste asymmetrische Robinson Anellierung im Durchflussreaktor vor. Dieser war mit einem heterogenen, auf Merrifield-Harzen immobilisierten chiralen Amin gefüllt.<sup>[95]</sup> Intensive Forschung auf dem Gebiet der Merrifield-Harz-geträgerten, asymmetrischen Katalyse wurde von der Arbeitsgruppe um *Wang et al.* durchgeführt. So stellten sie 2009 Merrifield-Harz-basierte, ionische Flüssigkeiten durch Immobilisierung von *N*-Methylimidazol her, die mit *L*-Prolin in der asymmetrischen Aldol-Reaktion eingesetzt wurden.<sup>[96]</sup> Weiter verwendeten sie 2010 einen chiralen, auf Pyrrolidin-basierenden Organokatalysator um die Michael-Addition von Ketonen und Nitrostyrol durchzuführen. Dabei konnte neben hervorragenden Enantio- und Diastereoselektivitäten auch kein signifikanter Aktivitätsverlust nach fünf konsekutiven Läufen festgestellt werden.<sup>[97]</sup> Neben diesen chiralen Katalysatorsystemen immobilisierten *Wang et al.* zudem noch zahlreiche weitere. Dazu zählen beispielsweise Palladium(II)komplexe, die 2011 über immobilisierte Phenanthrolin-Liganden auf den Merrifield-Harzen angebunden wurden. Diese katalysierten *C-C*-Kupplungsreaktionen, wie zum Beispiel die Suzuki-Miyaura-Reaktion.<sup>[98]</sup> Ebenfalls 2011 mittels Phenanthrolin-Liganden konnten Kupfer(I)salze komplexiert werden, die die Synthese von 2-Aminobenzothiazolen erlaubten, wobei nach zehn konsekutiven Läufen keine signifikante Minderung der Aktivität zu verzeichnen war.<sup>[99]</sup> *Tamani et al.* immobilisierten 2013 *PCP-Pincer*-Liganden, um mit Palladium(II)salzen *C-C*-Kupplungsreaktionen durchführen zu können.<sup>[100]</sup> Des Weiteren verwendeten *Tagliatesta et al.* 2016 immobilisierte Rhodium(III)-Porphyrin-Komplexe um die Cyclopropanierung von Olefinen katalysieren zu können. Dabei konnten neben guten Diastereoselektivitäten und Ausbeuten auch eine entsprechende Rezyklierbarkeit des Katalysators erzielt werden. Auf Grund der Bedeutung von Cyclopropanringen in biologisch aktiven Substanzen zeigt dies erneut die Relevanz der Verwendung von Polymer-geträgerten Katalysatoren.<sup>[101]</sup>



**Abbildung 20:** Beispiele für chirale, auf Merrifield-Harzen immobilisierte Katalysatoren. Chiraler bis-Oxazolin-Kupfer-Komplex (A),<sup>[94]</sup> ionische Flüssigkeit mit *L*-Prolin (B),<sup>[96]</sup> chirales Amin (C)<sup>[95]</sup> und chiraler Pyrrolidin-Organokatalysator (D).<sup>[97]</sup>

Die zuvor vorgestellten Reaktionen wurden, auf Grund des Quellverhaltens der Merrifield-Harze, nur in organischen Lösemitteln, meist DMF, Dichlormethan oder THF, durchgeführt. Ein entscheidender Schritt zur Vermeidung dieser organischen Lösemittel durch den Austausch mit Wasser stellt die Verwendung von TentaGelen als polymere Träger dar. Auf Grund der aufgepfropften PEG-Ketten ist der Einsatz in zahlreichen Lösemitteln, darunter auch Wasser, möglich. Eine Arbeitsgruppe, die sich intensiv mit der Immobilisierung von Katalysatoren auf TentaGelen befasst, ist die um *Uozumi et al.* Ihnen gelang es 1999 und 2002 durch die Immobilisierung von verschiedenen Phosphin- beziehungsweise Triarylphosphin-Liganden unterschiedliche Palladium-katalysierte *C-C*-

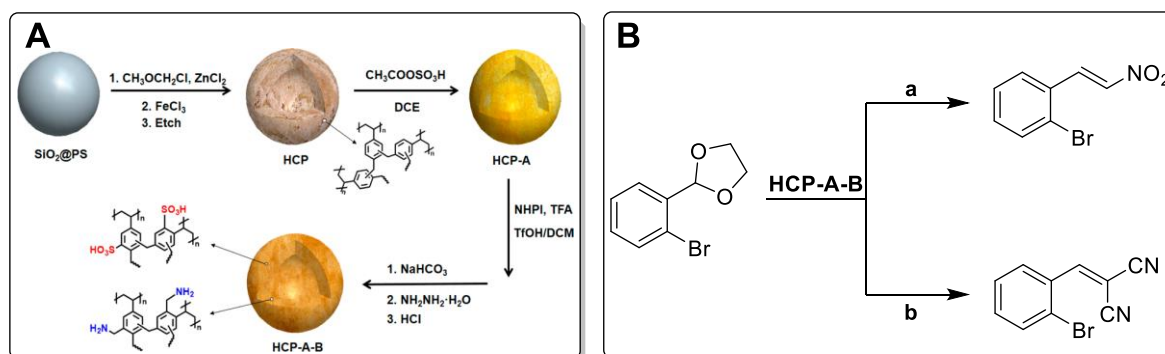
Kupplungsreaktionen durchzuführen.<sup>[102–105]</sup> In diesem Zusammenhang publizierten sie 2009 zudem die asymmetrische Suzuki-Miyaura-Reaktion in Wasser. Dazu verwendeten sie chirale Imidazoindol-Phosphin-Liganden.<sup>[106]</sup> Weiter zeigten sie 2003 mit Hilfe ihrer ARPs (engl.: *amphiphilic resin-dispersion of nanoparticles*) unter Verwendung von *bis*-Pyridin-Liganden die Palladium-katalysierte, aerobe Oxidation von Alkoholen in Wasser.<sup>[104]</sup> Neben den Palladium-katalysierten Reaktionen beschäftigte diese Arbeitsgruppe sich auch mit der Ruthenium-Triphenylphosphin-Komplex-katalysierten Karash-Reaktion, welche sie 2008 ohne die Verwendung eines zusätzlichen Radikalstarters durchführen konnten.<sup>[107]</sup>



**Abbildung 21:** Beispiele für auf TentaGelen immobilisierte Katalysatoren von *Uozumi et al.*. *Bis*-Pyridin-Pd-Komplex (A),<sup>[104]</sup> Triphenylphosphin-Pd-Komplex (B)<sup>[102,103,105]</sup> und chiraler Imidazoindol-Phosphin-Ligand (C).<sup>[106]</sup>

Die vielzähligen Literaturbeispiele immobilisierter Katalysatoren auf heterogenen Polymerharzen spiegelt deren signifikante Relevanz in der Chemie wieder. Aus diesem Grund wurden die Trägermaterialien im Laufe der Zeit weiterentwickelt und modifiziert. So stellten beispielsweise *Gooding et al.* 1996 ein Diol-funktionalisiertes, vernetztes Polystyrol-Harz vor, welches das Aufpfropfen von zwei PEG-Ketten erlaubte. Bei diesen AgroGelen konnte im Vergleich zu den verwandten TentaGelen die Beladungsdichte verdoppelt werden.<sup>[108]</sup> Weiter entwickelten *Janda et al.* 1999 ein Polytetrahydrofuran-ernetztes Polystyrol-Harz, welches konstant gute Quelleigenschaften in polaren sowie unpolaren Lösemitteln aufwies und als JandaJel bezeichnet wird.<sup>[109]</sup> Diesen Beispielen folgten zahlreiche weitere Modifikationen.<sup>[110]</sup>

Eine, 2017 von *Tan et al.* publizierte, Anwendung dieser Systeme befasst sich mit der Synthese von HCPs (engl.: *hyper-crosslinked-polymers*).<sup>[111]</sup> Dabei handelt es sich um mikroporöse, vernetzte Polymerstrukturen mit einer großen spezifischen Oberfläche, die thermisch stabil, kostengünstig und hydrophob sind. In diesem Fall verwendeten sie poröse Silikapartikel als Grundgerüst, auf welche ein vernetztes Polystyrolharz aufgetragen wurde. Dieses wurde in mehreren Schritten mit einer Sulfonsäure und einem Benzylamin funktionalisiert, wobei sich die Säure- und Base-Funktionalitäten auf Grund von räumlicher Trennung nicht inhibieren konnten. Unter Verwendung dieser *HCP-A-B*-Partikel war es ihnen möglich mehrere Eintopf-Tandem-Katalysen, unter anderem eine Hydrolyse gefolgt von einer Henry- beziehungsweise Knoevenagel-Reaktion, durchzuführen. Dabei zeigte sich auch nach dem 18. konsekutiven Lauf noch kein signifikanter Aktivitätsverlust.<sup>[111]</sup>



**Abbildung 22:** HCP-A-B Katalysator (A) und seine Anwendung in Eintop-Tandem-Katalysen (B). Hydrolyse-Henry-Reaktion (Ba) und Hydrolyse-Knoevenagel-Reaktion (Bb).<sup>[111]</sup>

## 2.4 Die Cu(I) / N-Oxyl-katalysierte, aerobe Oxidation von Alkoholen

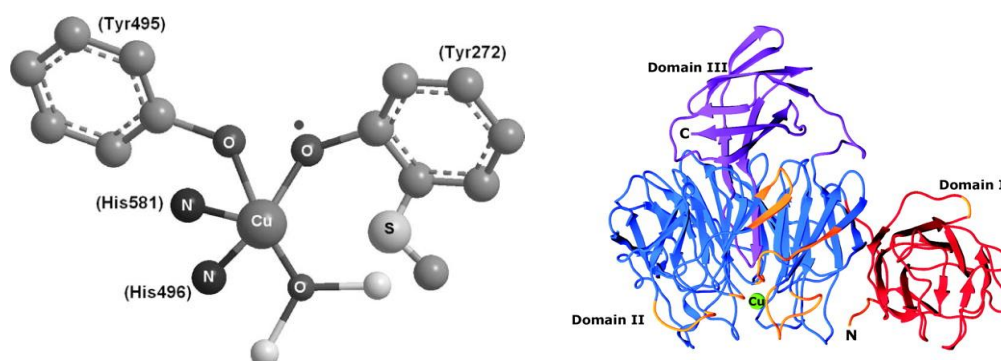
Das weitgefächerte Gebiet der Oxidationsreaktionen gehört zu den wichtigsten der chemischen Industrie, da es ermöglicht einfache Grundchemikalien aus den meist petrochemischen Ausgangsvorkommen herzustellen. Ihre essentielle Bedeutung spiegelt sich in den vielfältigen Varianten ebenso wieder, wie in der enormen Auswahl an Oxidationsreagenzien. Hierzu zählen unter anderem die Swern-,<sup>[112]</sup> Dess-Martin-,<sup>[113]</sup> Corey-Suggs-<sup>[114]</sup> oder Parikh-Doering-Oxidation.<sup>[115]</sup> Dabei haften diesen herkömmlichen Oxidationen jedoch Aspekte wie der hohe Preis, die gesundheitlichen Risiken, die stöchiometrisch einzusetzenden Mengen oder giftige Abfälle an, die nicht mit den Prinzipien der *Grünen Chemie* vereinbar sind. Aus diesen Gründen fokussierte sich die Wissenschaft auf die Entwicklung von neuen, innovativen Oxidationsmethoden. Insbesondere die pharmazeutische Chemie versucht giftige Nebenprodukte oder die Verwendung von organischen, leicht-entflammaren Lösemitteln zu vermeiden. Dabei stellt die Oxidation von Alkoholen zu dem entsprechenden Aldehyd, Keton oder Carbonsäure eine der bedeutendsten Transformationen der organischen Chemie dar, da sich diese funktionellen Gruppen in Arzneimitteln, Duftstoffen und anderen pharmazeutischen Produkten häufen.<sup>[116]</sup> Um den Herausforderungen in Hinblick auf Nachhaltigkeit und den Prinzipien der *Grünen Chemie* gerecht zu werden, wurde der Schwerpunkt der Aktivitäten daraufgelegt, atomökonomischere und umweltfreundlichere Oxidationsmittel zu finden, wie beispielsweise ubiquitären Sauerstoff. Einen der ersten praktikablen Ansätze zu dieser Thematik lieferten Müller *et al.* im Jahre 1930, wobei es ihnen gelang mittels Platinmetallen und Sauerstoff Ethanol zu Essigsäure zu oxidieren.<sup>[117]</sup> In den darauffolgenden Dekaden bis hin zur heutigen Zeit wurde intensiv an der Entwicklung neuer Katalysatoren geforscht, welche im Stande waren, Alkohole mittels Sauerstoff als Oxidationsmittel zu oxidieren. Die Verwendung dieser Katalysatoren, welche meist auf Übergangsmetallen wie Palladium oder Ruthenium basieren, erfordert aber meist die Verwendung von reinem Sauerstoff. Trotz ihrer hohen Aktivität und Selektivität stellt dies in Verbindung mit organischen Lösemitteln im großtechnischen Maßstab ein enormes Sicherheitsrisiko dar. Zudem erweist sich die Synthese dieser homogenen Katalysatoren oft als kosten- und zeitintensiv. Geringe Lebenszeiten auf Grund der Labilität gegenüber Heterozyklen und einer geringen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sind weitere Nachteile.<sup>[116]</sup>



Um diese Probleme zu lösen, beschäftigt sich die Wissenschaft seit einigen Dekaden mit der Erforschung von Kupfer-basierten Katalysatoren, welche mittels Sauerstoff und *N*-Oxyl-Radikalen im Stande sind, Alkohole selektiv zu oxidieren.

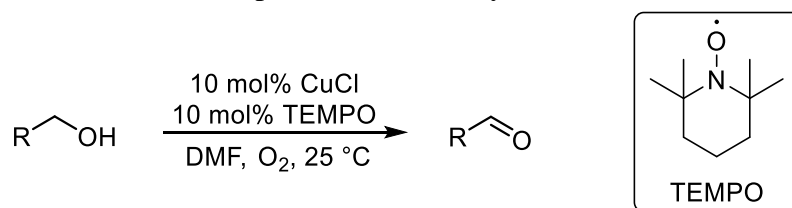
### 2.4.1 Geschichtliche Entwicklung

Die Entwicklung eines Cu(I) / *N*-Oxyl-basierenden Systems für die katalysierte Oxidation von Alkoholen geht auf Arbeiten von *Brackman* und *Gaasbeek* zurück, die 1966 die Oxidation von Methanol mit einem Cu(II)-Phenanthrolin-Komplex und einem *N*-Oxyl Radikal zeigten.<sup>[118]</sup> Diese Systeme armen dabei die Funktionsweise der Galaktose Oxidase nach. Hierbei handelt es sich um ein, in Pilzen vorkommendes, mononukleares Typ-2-Kupfer Enzym, welches für die Oxidation von *D*-Galaktose in *D*-Galaktohexodialdose verantwortlich ist.<sup>[119]</sup> Es wurde erstmals 1959 von *Medina et al.* isoliert und seine Kristallstruktur wurde 1991 von *Knowles et al.* aufgeklärt.<sup>[120][121]</sup> Weiter ist dieses Enzym im Stande selektiv die Oxidation von primären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden zu katalysieren, wobei molekularer Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid reduziert wird. Das aktive Zentrum der Galaktose Oxidase besteht dabei aus einer deformierten, quadratischen Pyramide, die einen Tyrosinrest beinhaltet, welcher als Radikalvermittler dient und mit Hilfe der Kupfer(II)spezies einen Zwei-Elektronen-Oxidationsprozess katalysieren kann. Eine Darstellung des aktiven Zentrums und der Kristallstruktur sind in Abbildung 23 abgebildet.<sup>[119,121]</sup>



**Abbildung 23:** Aktives Zentrum der Galaktose Oxidase (links) und Kristallstruktur (rechts).<sup>[119,121]</sup>

Eine der ersten Arbeiten zu diesem Thema wurde 1984 von *Semmelhack et al.* publiziert. Hierbei verwendeten sie das *N*-Oxyl Radikal TEMPO, welches in Anwesenheit von Sauerstoff und Kupfer(I)chlorid im Stande war primäre benzyliche, allyliche und aliphatische Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden zu oxidieren (Abbildung 24).<sup>[122]</sup>

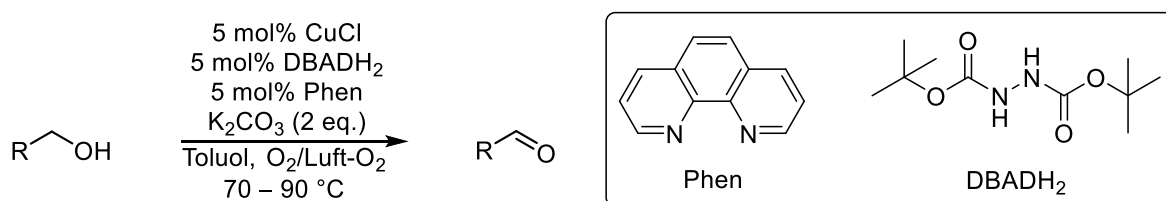


**Abbildung 24:** Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach *Semmelhack et al.*<sup>[122]</sup>

Obwohl hier die Verwendung von reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel nötig war, stellt diese Publikation jedoch einen Meilenstein in der Entwicklung atomökonomischer und

umweltfreundlicher Oxidationsmethoden dar. In Folge dessen beschäftigten sich in den folgenden Dekaden mehrere Forschungsgruppen mit der Optimierung von Oxidationsvarianten, welche ebenfalls Kupfersalze, *N*-Oxyl Radikale sowie Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendeten, um Alkohole zu oxidieren.

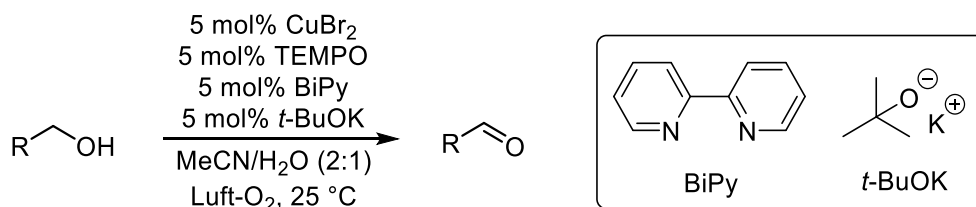
So entwickelte die Arbeitsgruppe um *Markó et al.* 1996 ein auf Kupfer(I)chlorid und dem Hydrazin DBADH<sub>2</sub> basierendes Katalysatorsystem, welches unter Verwendung des Liganden Phenanthrolin die Oxidation von benzyllischen und allyllischen Alkoholen mit Luft-Sauerstoff ermöglichte (Abbildung 25).<sup>[123]</sup>



**Abbildung 25:** Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach *Markó et al.*<sup>[123]</sup>

Den hierbei zusätzlich verwendeten zwei Äquivalente an K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden die Eigenschaften als Wasserfänger, heterogener Träger und als Base zugeschrieben, welche in Kombination zu einer enormen Reaktivitätssteigerung im Vergleich zum *Semmelhack*-System<sup>[122]</sup> führte.<sup>[123]</sup>

Weiter publizierte die Arbeitsgruppe um *Sheldon et al.* 2003 und 2004 ein Katalysatorsystem, das erstmalig die Umsetzung in 2/1 Gemischen verschiedenster Lösemittel mit Wasser ermöglichte (Abbildung 26).<sup>[119,124,125]</sup>



**Abbildung 26:** Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach *Sheldon et al.*<sup>[119,124,125]</sup>

Im Rahmen dieser Publikationen wurden neben den Lösemittelleffekten auch verschiedene Kupfer(II)salze sowie mehrere zwei-zählige Stickstoffliganden getestet. Durch Kombination dieser Katalysatorkomponenten war es ihnen möglich sowohl die aktivierten benzyllischen und allyllischen, als auch die reaktionsträgen aliphatischen Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden umzusetzen.<sup>[119,124,125]</sup>

*Koskinen et al.* beschäftigten sich 2009 im Rahmen der Totalsynthese von Amaminol A mit der Optimierung der Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten Oxidation für allyllische Alkohole. Im Rahmen von ausgiebigen kinetischen Studien verschiedenster Komponenten wurde deutlich, dass die Verwendung der Basen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und *N*-Methylimidazol (NMI) zu den besten Umsätzen führte. Dabei behauptete sich das Kupfer(II)bromid in der Oxidation von allyllischen Alkoholen, wobei Kupfer(II)triflat zu einem reaktiveren Katalysatorsystem führte und für anspruchsvollere Substrate prädestinierte (Abbildung 27).<sup>[126]</sup>

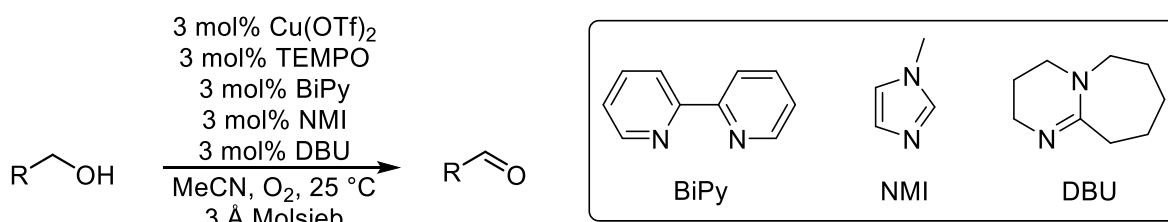


Abbildung 27: Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach Koskinen *et al.*<sup>[126]</sup>

## 2.4.2 Das Katalysatorsystem nach Stahl *et al.*

Neben den zuvor genannten Meilensteinen in Hinblick auf die Entwicklung eines Cu(I) / *N*-Oxyl-basierenden Katalysatorsystems führten die Arbeiten weiterer Forschergruppen dazu, dass Stahl *et al.* 2011 ein Katalysatorsystem publizierten, welches eine Optimierung aller vorausgegangenen darstellte (Abbildung 28).<sup>[127]</sup>

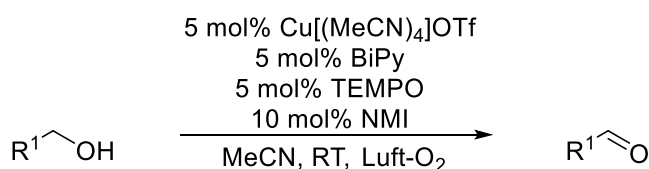


Abbildung 28: Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach Stahl *et al.*<sup>[127]</sup>

Die Verwendung von Kupfer(I)triflat führte, im Vergleich zu den Kupfer(II)salzen, zu einer Aktivitätssteigerung des Katalysatorsystems, die es erlaubte primäre, sterisch ungehinderte benzylische, allylische sowie aliphatische Alkohole in hohen Ausbeuten zu oxidieren.<sup>[127]</sup> Im Vergleich zum ähnlichen System von Koskinen *et al.*<sup>[126]</sup> zeigte dieses trotz Verwendung von ubiquitärem Luft-Sauerstoff die entsprechende Aktivität. Da die Oxidation von unaktivierten, primären aliphatischen sowie sekundären Alkoholen mit diesem Katalysatorsystem nur erschwert oder nicht möglich war, wurde es weiter optimiert.<sup>[127]</sup> 2013 publizierten Stahl *et al.* eine modifizierte Variante, die auf der Verwendung von reaktiveren *N*-Oxyl Radikalen beruhte. Sterisch ungehinderte, insbesondere bicyclische, *N*-Oxyl Radikale wie AZADO (2-Azaadamantane-*N*-oxyl) oder ABNO (9-Azabicyclo[3.3.1]nonan-*N*-oxyl) zeigten hierbei die besten Resultate. Diese *N*-Oxyl Radikale erhöhen signifikant die Spaltungsgeschwindigkeit der  $\alpha$ -C-H-Bindung, was einen der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Oxidation der aliphatischen Alkohole darstellt.<sup>[128–131]</sup>

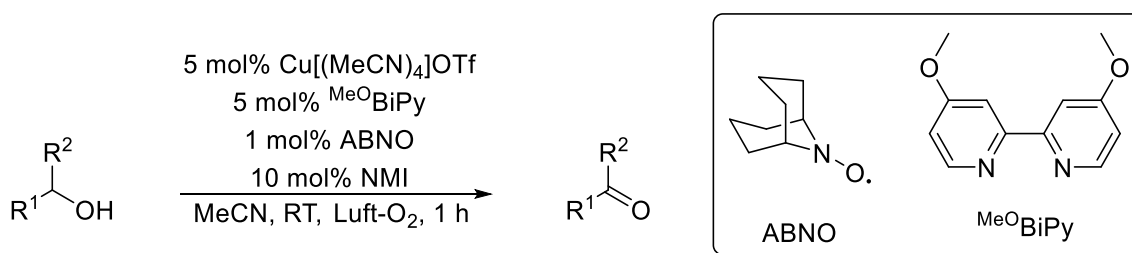


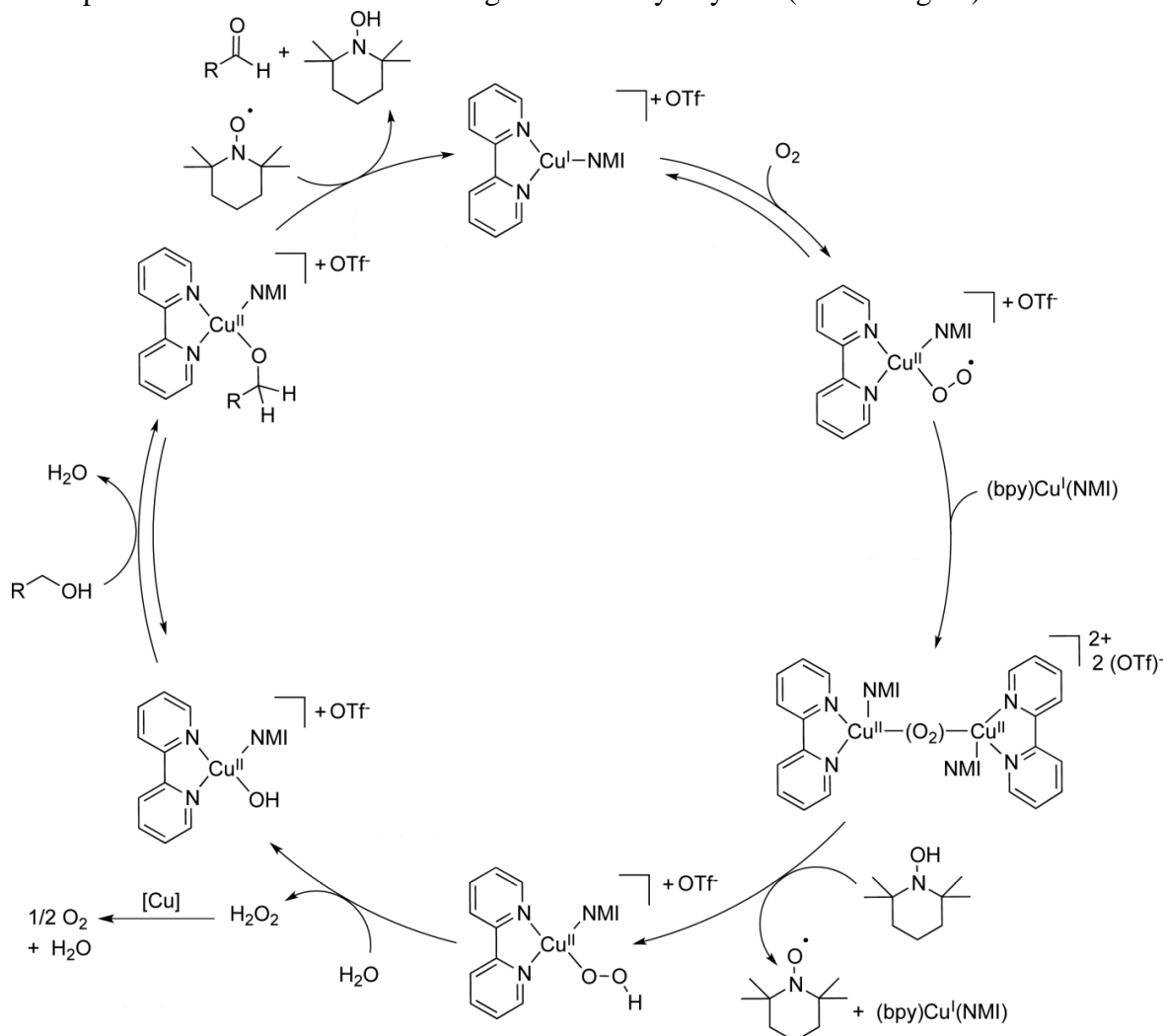
Abbildung 29: Katalysatorsystem zur Oxidation von primären und sekundären Alkoholen nach Stahl *et al.*<sup>[129–131]</sup>

## 2. Einleitung

Das in Abbildung 29 dargestellte, modifizierte Katalysatorsystem zeigte vergleichbare Aktivitäten gegenüber allen getesteten primären sowie sekundären Alkoholen. Der Austausch des Bipyridinliganden gegen das Dimethoxy-funktionalisierte Derivat begründete sich in einer gesteigerten Elektronendichte, die zu einer Senkung des Redoxpotentials führte.

Je nach Auswahl des *N*-Oxyl Radikals kann somit ein chemoselektives oder hoch reaktives Katalysatorsystem eingesetzt werden.

2013 postulierte *Stahl et al.* einen möglichen Katalysezyklus (Abbildung 30).<sup>[128,132]</sup>

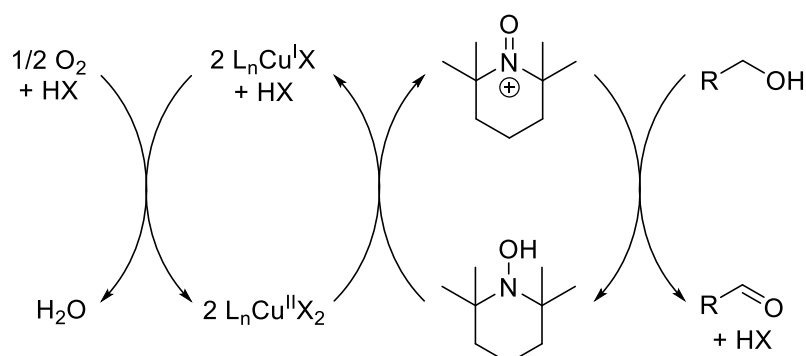


**Abbildung 30:** Aktueller, möglicher Katalysezyklus nach *Stahl et al.*<sup>[128]</sup>

Dieser baut auf den zuvor gesammelten Erkenntnissen anderer Arbeitsgruppen, insbesondere der von *Koskinen et al.* auf.<sup>[126]</sup> Durch intensive kinetische und mechanistische Studien, die unter anderem mittels EPR-Spektroskopie, Cyclovoltametrie und Isotopenmarkierung durchgeführt wurden, konnten zudem neue Erkenntnisse gewonnen werden.<sup>[128,132]</sup>

Als Grundlage für die Untersuchungen dienten hierbei zwei bereits bekannte Oxidationsmechanismen. Zum einen wurde der Mechanismus der Galaktose Oxidase herangezogen, welcher die Oxidation mittels eines ein-kernigen Kupferkomplexes mit einem Tyrosinradikalliganden beschreibt. Dem gegenüber stand die Oxidation mittels TEMPO, die über die Ausbildung eines Oxammonium-Kations (TEMPO<sup>+</sup>) verläuft.

Letzterer wurde bereits von *Semmelhack et al.* und weiteren Arbeitsgruppen beschrieben (Abbildung 31).<sup>[122,128]</sup>

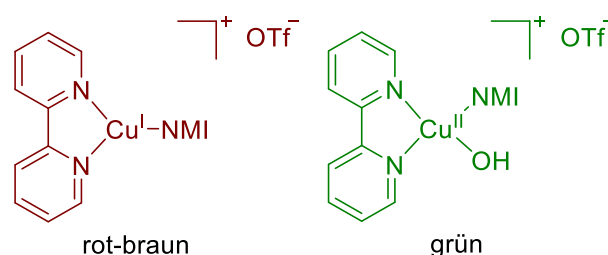


**Abbildung 31:** TEMPO-katalysierte Oxidation eines Alkohols über ein Oxammonium-Kation.<sup>[122]</sup>

Der in Abbildung 30 dargestellte Mechanismus lässt sich in zwei unterschiedliche Reaktionsschritte unterteilen. Der erste Teil, hier rechts, besteht aus der Oxidation der Kupfer(I)spezies und des TEMPOH durch Sauerstoff. Zuerst kommt es hierbei zu einer Ein-Elektronen-Übertragung, bei der eine *end-on*-Anlagerung des Sauerstoffs an das Kupfer(I)zentrum stattfindet. Dies führt zu einer Oxidation zur Kupfer(II)spezies und einer Reduktion von molekularem Sauerstoff zum Superoxo-Radikal-Anion. Es folgt die Bildung eines *end-on*-verbrückten, bimolekularen Komplexes durch Anlagerung eines weiteren Kupfer(I)komplexes und der Reduzierung des Superoxo-Radikal-Anions zum Dianion.<sup>[128,132]</sup>

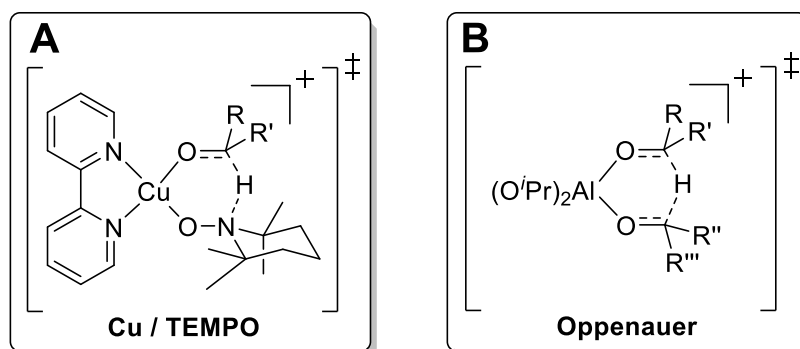
Dieser bimolekulare Komplex wird anschließend im weiteren Verlauf durch TEMPOH gespalten, was in der Bildung des TEMPO-Radikals und eines ein-kernigen Hydroperoxy-Komplexes resultiert.<sup>[128,132]</sup>

Die nachfolgende Oxidation des Alkohols durch das TEMPO-Radikal und den Kupfer(II)komplex stellt den zweiten Teil des Mechanismus dar (links). Im Rahmen dieser Zwei-Elektronen-Übertragung werden die Kupfer(II)spezies zu Kupfer(I) und das TEMPO-Radikal zum TEMPOH reduziert. Dabei konnte die deutliche Farbgebung während der Reaktion den in Abbildung 32 dargestellten Komplexen zugeordnet werden.<sup>[128,132]</sup>



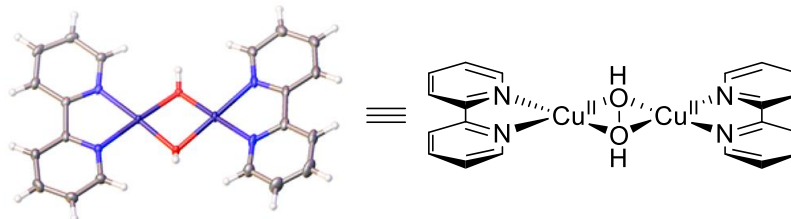
**Abbildung 32:** Für die Farbgebung der Reaktion verantwortlichen Komplexe.<sup>[128]</sup>

Des Weiteren zeigte der sechs-gliedrige Übergangszustand deutliche strukturelle Gemeinsamkeiten mit der Oppenauer-Oxidation (Abbildung 33).



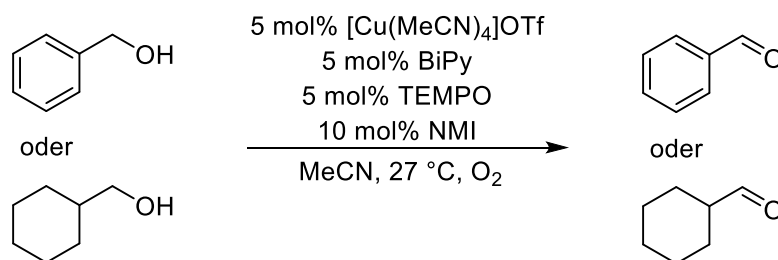
**Abbildung 33:** Vergleich der strukturellen Gemeinsamkeiten des sechs-gliedrigen Übergangszustandes bei der Cu / TEMPO-katalysierten (A) und Oppenauer-Oxidation (B).<sup>[132–134]</sup>

Schon *Koskinen et al.* untersuchten die Auswirkungen von Wasser als Cosolvents auf die Reaktivität dieser Kupferkatalysatoren.<sup>[126]</sup> Die signifikante Verlangsamung der Reaktion kommt in Anwesenheit größerer Wassermengen, neben der Verschiebung des Gleichgewichtes, von der Desaktivierung der aktiven Kupferspezies. So konnte gezeigt werden, dass sich vermehrt unlösliche Kupferhydroxide bilden, welche als blaue Kristalle in organischen Lösemitteln ausfallen.<sup>[126,135]</sup> Eines dieser Kupferoxide, bestehend aus dem bimolekularen Komplex  $[(\text{BiPy})\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{OTf})_2]$ , konnte von *Stahl et al.* isoliert und identifiziert werden (Abbildung 34).<sup>[135]</sup>



**Abbildung 34:** Röntgenkristallstruktur des bimolekularen Kupferoxids  $[(\text{BiPy})\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{OTf})_2]$ .<sup>[135]</sup>

Weiter wurde die Diskrepanz der Reaktivität zwischen benzyllischen und aliphatischen Alkoholen untersucht. Zu diesem Zweck wurden verschiedenste Untersuchungen am Beispiel von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol durchgeführt (Abbildung 35).<sup>[128]</sup>



**Abbildung 35:** Untersuchungen zur Reaktivitätsdiskrepanz zwischen benzyllischen und aliphatischen Alkoholen anhand von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol.<sup>[128]</sup>

Anhand dieser Beispielreaktionen wurde der signifikante Reaktivitätsunterschied zwischen aktivierten und reaktionsträgen Alkoholen deutlich. Eine quantitative Oxidation des Benzylalkohols war bereits nach 30 Minuten erreicht, wohingegen eine vergleichbare Umsetzung des Cyclohexylmethanols unter denselben Reaktionsbedingungen 20 – 24 Stunden oder größere Mengen an Katalysator benötigte. Dem liegt zugrunde, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei aktivierten Alkoholen, so wie benzyllischen und allyllischen, lediglich durch die Katalysator-Oxidation repräsentiert wird. Bei Aliphaten

hingegen bestimmen beide Teilreaktionen des Mechanismus (Abbildung 30) die Geschwindigkeit. Des Weiteren konnte durch einen Isotopenaustausch gezeigt werden, dass die geringere Acidität der Hydroxygruppe sowie die stärkere  $\alpha$ -C-H-Bindung der aliphatischen Alkohole zu einer signifikanten Verlangsamung der Reaktion führen.<sup>[128]</sup> Ebenso führten *Szpilman et al.* 2017 intensive Studien zum Reaktionsmechanismus dieser katalysierten Oxidation durch.<sup>[133]</sup>

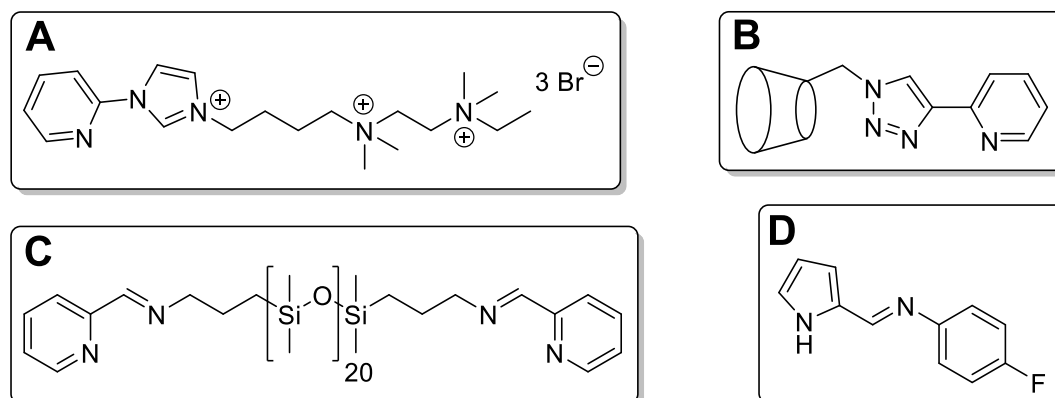
## 2.5 Stand der Forschung

### 2.5.1 Die aerobe N-Oxyl-katalysierte Oxidation von Alkoholen

In den letzten Dekaden wurde viel an der Entwicklung von atomökonomischen und umweltfreundlichen Katalysatorsystemen für die Oxidation von Alkoholen geforscht. Die Verwendung von heterogenen Edelmetallkatalysatoren, die auf Platin,<sup>[136]</sup> Gold,<sup>[137]</sup> Palladium<sup>[138]</sup> oder Ruthenium<sup>[139]</sup> basieren, geht bis auf Arbeiten von Berzelius im frühen 19. Jahrhundert zurück.<sup>[139]</sup> Dabei wurden für diese Metalle neue Trägersysteme entwickelt, wie etwa Carbon-Nanofasern,<sup>[140]</sup> Carbon-Nanotubes (MWNTs),<sup>[141]</sup> oder Graphene,<sup>[142]</sup>. Dabei lag der Fokus zum einem auf der Entwicklung poröser, heterogener Trägermaterialien zur Optimierung der Aktivität und Realisierung der Rezyklierbarkeit. Zum anderen wurden, im Rahmen der Nachhaltigkeit, sogar natürliche Ressourcen wie Erdnussschalen verwendet, um diese Trägermaterialien herzustellen.<sup>[143]</sup> Neben diesen Kohlenstoff-basierenden Makrostrukturen wurden auch Nanopartikel, bestehend aus dotierten Metallen<sup>[144]</sup> oder Legierungen,<sup>[145]</sup> sowie Silika-basierte Polymere<sup>[146]</sup> oder Partikel<sup>[147]</sup> genutzt. Viele Katalysatorsysteme zeigen zudem Überschneidungen zwischen den einzelnen Trägermaterialien. Insbesondere bei der Verwendung der gängigen Palladium(II)salze für solche Oxidationen kommt es jedoch zu Problemen. Durch die langsame Reoxidation von Pd(0) zu Pd(II) kommt es zu einer Agglomeration von Pd(0), was zur stetigen Desaktivierung des Katalysators führt. Das kann durch die Zugabe von Kupfer(II)salzen als Cokatalysator verhindert werden.<sup>[139]</sup> Dies stellt einen weiteren Grund dar, warum Kupfer als Katalysator für Alkoholoxidationen in den Fokus der Forschung gerückt ist.<sup>[139]</sup>

Ein Ansatz zur Realisierung solcher Kupfer-TEMPO-katalysierten Oxidationen in Wasser stellt die Komplexierung mit hydrophilen Liganden dar. So publizierten *Figiel et al.* 2007 ein auf Kupfer(II)salzen und TEMPO basierendes Katalysatorsystem, welches durch die Verwendung von Diimin-Liganden die Umsetzung zahlreicher Alkohole in Wasser erlaubte.<sup>[148]</sup> Dieses System wurde 2009 weiterentwickelt, wobei Multikupfer(II)komplexe<sup>[149]</sup> oder 2-N-Arylpyrrolcarbaldimid-Liganden<sup>[150]</sup> verwendet wurden. 2012 synthetisierten *Kerton et al.* vier-zählige Pyridyl-Liganden, welche über Schiffsche-Basen- und PDMS-Reste verfügten, wodurch die erfolgreiche Oxidation mit Kupfer(II)bromid in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch bei Raumtemperatur möglich war.<sup>[151]</sup> *Chen et al.* verwendeten 2013 wasserlösliche Imidazoliumsalze, welche bei Verwendung von Kupferpulver als Carben-Liganden fungierten und so die Oxidation in Wasser ohne die Verwendung einer zusätzlichen Base ermöglichten.<sup>[152]</sup> Im selben Jahr gelang es *Zhang et al.* Vinylpyridine über eine Azid-Alkin-Cycloaddition an Cyclodextrine

zu binden (pytl- $\beta$ -CD). Die Besonderheit dieser Liganden erlaubte die Rezyklierbarkeit des Katalysators durch Extraktion. Hierbei zeigte sich kein nennenswerter Aktivitätsverlust nach sechs konsekutiven, unter Rückfluss durchgeführten Läufen in Wasser.<sup>[153]</sup>



**Abbildung 36:** Beispiele für literaturbekannte, wasserlösliche Liganden für die Kupfer-TEMPO-katalysierte Oxidation von Alkoholen. Imidazoliumsalz (A),<sup>[152]</sup> pytl- $\beta$ -CD (B),<sup>[153]</sup> Pyridyl-PDMS-Ligand (C)<sup>[151]</sup> und Arylpyrrolcarbaldimid (D).<sup>[150]</sup>

Die TEMPO-katalysierte Oxidation von Alkoholen kann zwar unter Verwendung von katalytischen Mengen durchgeführt werden, jedoch gilt TEMPO als sehr kostenintensiv. Aus diesem Grund steht seit etwa 20 Jahren die Immobilisierung von TEMPO auf verschiedensten Trägermaterialien und die daraus resultierende Rezyklierbarkeit im Fokus der Forschung. Dazu zählen unter anderem Silika-Partikel, Polymere oder Industrieruß. Letzterer zeichnet sich auf Grund seiner großen spezifischen Oberfläche als heterogener Träger aus. So verwendeten 2008 *Yang et al.* ein Kupfer- / Manganoxid auf Industrieruß basiertes System als Cokatalysator für die Oxidation in Dichlormethan bei 80 °C. Der heterogene Cokatalysator konnte dabei ohne Probleme rezykliert werden.<sup>[154]</sup> 2012 publizierten *Wang et al.* mit 4-Hydroxy-TEMPO funktionalisierte MWNTs (engl.: *multiwalled carbon nanotubes*). Durch die Funktionalisierung konnten diese zum einen homogen in Wasser gelöst, zum anderen aber auch durch simple Filtration rezykliert werden. Dabei zeigte sich erst nach dem siebten konsekutiven Lauf ein Aktivitätsverlust (90% Umsatz). Hierbei wurden die Reaktionen mit Natriumhypochlorid in einem Dichlormethan-Wasser-Gemisch bei 0 °C durchgeführt.<sup>[45,46,46]</sup>

Die Immobilisierung von TEMPO auf Silika-basierten Trägermaterialien wurde von mehreren Arbeitsgruppen verfolgt. So publizierten *Tsubokawa et al.* 1995 die Immobilisierung von 4-Hydroxy-TEMPO auf ultrafeinen Silika- und Ferrit-Partikeln. Dies erlaubte die Rezyklierbarkeit der heterogenen Katalysatoren in Acetonitril durch Filtration oder durch Verwendung eines Magneten.<sup>[155]</sup> Im Gegensatz zu den hier eingesetzten Kupfer(II)salzen, verwendeten *Bolm et al.* 1999 Natriumhypochlorid als Cokatalysator in einem Dichlormethan-Wasser-Gemisch.<sup>[156]</sup> Im selben Jahr zeigten *Brunel et al.* die Immobilisierung von TEMPO über eine Amidkupplung auf MCM-41 und Silika-Gelen.<sup>[157]</sup> *Baucherel et al.* folgten 2006 mit der Immobilisierung auf FibreCat.<sup>[158]</sup>

Neben der Immobilisierung von monomerem TEMPO auf heterogenen Partikeln wurden zahlreiche Polymere mit TEMPO funktionalisiert. So stellten *Tanyeli et al.* 2003 die ROMP von TEMPO-funktionalisierten Norbonen-Derivaten vor.<sup>[159]</sup> Weiter synthetisierten *Hayes et al.* 2004 TEMPO-funktionalisierte PEG-Polymere, welche durch Fällung der Polymere

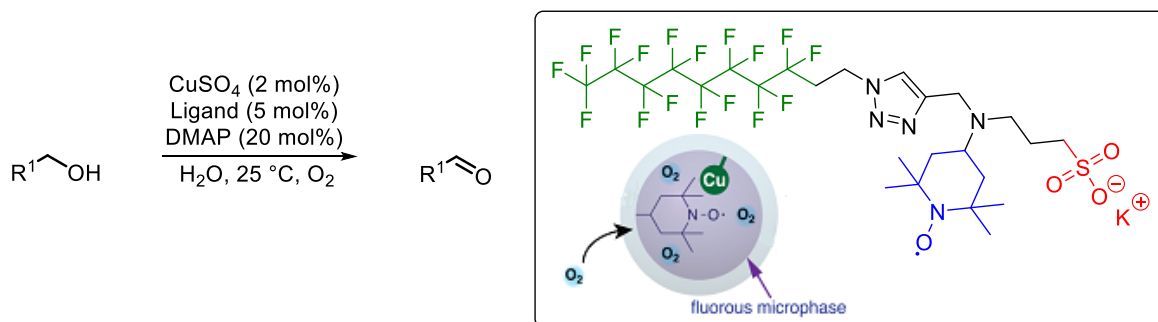


rezykliert werden konnten.<sup>[160]</sup> *Reiser et al.* kuppelten 2006 TEMPO-Derivate über eine Azid-Alkin-Cycloaddition an vernetzte Polystyrole, was eine Rezyklierbarkeit von fünf konsekutiven Läufen ohne Aktivitätsverlust in Dichlormethan ermöglichte.<sup>[161]</sup> Ähnliche Arbeiten wurden 2008 von *Eilbracht et al.* durchgeführt, wobei hier TEMPO-funktionalisierte Polyurethane und Polystyrole synthetisiert und eingesetzt wurden.<sup>[162]</sup> 2009 stellten *McQuade et al.* als erste einen Mikrodurchflussreaktor vor, der mit einem TEMPO-funktionalisierten Methacrylat-Copolymer (Amberzyme-Oxirane) bestückt wurde.<sup>[163]</sup> Ähnlich dem System von *Tsubokawa et al.*<sup>[155]</sup> funktionalisierten *Garrell et al.* 2010 Eisenoxid-Partikel mit TEMPO-Derivaten, was eine magnetische Rezyklierbarkeit ermöglichte. Dabei konnten noch etwa 80% Umsatz nach dem 20. konsekutivem Lauf in Toluol erzielt werden.<sup>[164]</sup> Weiter stellten *Hearn et al.* 2013 eine Methode zur *Grafting-from* sowie *Grafting-to* RAFT-Polymerisation eines TEMPO-Derivates auf Silika-Partikel vor.<sup>[165]</sup> *Lu et al.* entwickelten 2014 ein bifunktionales PEG-System, was als ionische Flüssigkeit fungierte und somit den Verzicht auf Lösemittel ermöglichte. Dabei war eine simple Separation und Rezyklierbarkeit des Systems durch Zugabe von Ether möglich, wobei nach dem siebten konsekutiven Lauf kein signifikanter Aktivitätsverlust zu verzeichnen war.<sup>[166]</sup> *Meng et al.* publizierten 2015 mehrere porös-polymerisierte Organokatalysatoren (PPO), darunter auch ein TEMPO-funktionalisiertes System. Dieses heterogene Polymernetzwerk zeigte in Dichlormethan unter Verwendung von Natriumhypochlorid eine Rezyklierbarkeit, die keinen Aktivitätsverlust nach dem fünften konsekutiven Lauf verzeichnete.<sup>[167]</sup> Im selben Jahr stellten *Nabae et al.* die Synthese von stark-verzweigten TEMPO-funktionalisierten Poly(etherketonen) (TEMPO/HBPEK) vor. Um eine problemlose Rezyklierbarkeit dieser Systeme zu gewährleisten, wurden sie auf Polyimid- (TEMPO/HBPEK/PI) beziehungsweise Industrieruß-Partikel (TEMPO/HBPEK/CB) immobilisiert. Dabei zeigten die Systeme deutlich höhere Aktivitäten als vergleichbare TEMPO-funktionalisierte Polystyrol-Partikel.<sup>[168]</sup>

Die zuvor genannten, immobilisierten Systeme, welche meist in Dichlormethan, oder einem Dichlormethan-Wasser-Gemisch eingesetzt wurden, verwendeten Natriumhypochlorid als Cokatalysator. Im Unterschied dazu wurden in den letzteren Jahren auch einige Trägermaterialien publiziert, welche den Einsatz unter Verwendung von Kupfersalzen ermöglichten. Diese beziehen sich somit direkt auf das System nach *Stahl et al.*<sup>[127,129–131]</sup> Beispielsweise führten *Muldoon et al.* 2014, im Rahmen von Aktivitätsstudien unterschiedlicher *N*-Oxyl Radikale, die Immobilisierung von *keto*ABNO auf Silika-Partikeln durch reduktive Aminierung durch. Erste Untersuchungen wurden hierbei allerdings nur in Acetonitril durchgeführt.<sup>[169]</sup> Im selben Jahr zeigten *Jiang et al.*, dass die Oxidation unter Verwendung von Kupfer(II)acetat und TEMPO in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch ohne Zusatz von Liganden oder Additiven möglich ist.<sup>[170]</sup> *Toy et al.* immobilisierten 2007 2,2'-Bipyridin und 4-Hydroxy-TEMPO terminal an zwei MPEG-Polymerketten, wodurch diese Katalysatorkomponenten wasserlöslich wurden.<sup>[171]</sup> Durch Zugabe eines Kupfer(II)salzes und einer Base gelang ihnen die aerobe Oxidation von Alkoholen bei 80 °C in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch. Auch der erfolgreiche Einsatz dieser Katalysatorsysteme in purem Wasser konnte verzeichnet werden. *Lipshutz et al.* zeigten 2014 die Oxidation von Alkoholen mittels des *Stahl*-Systems unter mizellaren Bedingungen in Wasser. Hierfür verwendeten sie das bereits zuvor beschriebene, amphiphile

## 2. Einleitung

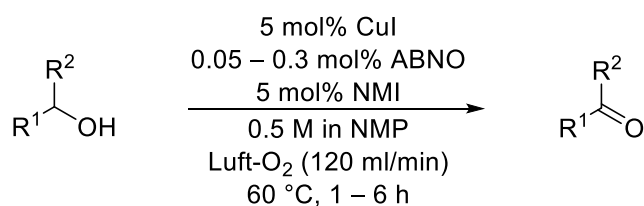
Polymer TPGS-750M (Abbildung 7).<sup>[172]</sup> Weiter entwickelten *Rodionov et al.* 2015 ein von Enzymen inspiriertes, amphiphiles Polymer für den Einsatz in der mizellaren Katalyse (Abbildung 37).<sup>[173]</sup>



**Abbildung 37:** Von *Rodionov et al.* 2015 entwickeltes, trifunktionales Trägermaterial für die aerobe Oxidation von Alkoholen in Wasser.<sup>[173]</sup>

Die dabei synthetisierten, trifunktionalen Polymere verfügten, neben einer Sulfatgruppe zur Bindung der Kupferspezies, über ein immobilisiertes TEMPO-Radikal. Des Weiteren knüpften sie einen fluorierten Alkylschwanz mittels Azid-Alkin-Cycloaddition an, welcher eine erhöhte Löslichkeit von Sauerstoff gewährleisten sollte. Durch diese Nanoreaktoren konnten die Schwachstellen, die sich beim Einsatz von einfachen Tensiden ergeben, überwunden werden. Weiter erlaubten diese Systeme trotz der milden Reaktionsbedingungen den Verzicht auf zusätzliche Liganden sowie die Reduzierung auf 2 mol% des Kupfer(I)salzes.<sup>[173]</sup>

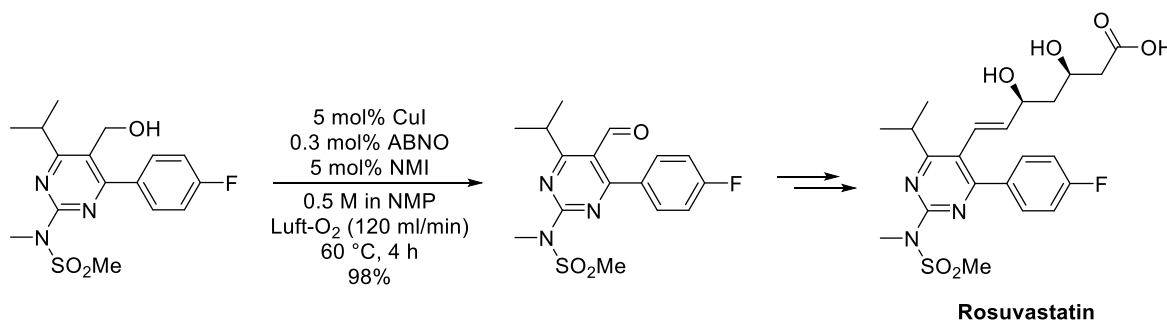
Das Katalysatorsystem wurde 2015 von *Stahl et al.* hinsichtlich großtechnischer Anwendungen in der pharmazeutischen und industriellen Chemie weiter optimiert. Dabei wurde zum einen das Ziel verfolgt die eingesetzten Komponenten des Katalysatorsystems durch kostengünstigere zu ersetzen und zum anderen ein Verfahren sowohl für einen Fluss- als auch Batchreaktor zu etablieren. Um dies zu erreichen wurde das bisherige Katalysatorsystem durch das in dargestelltes ersetzt.<sup>[174]</sup>



**Abbildung 38:** Optimiertes Katalysatorsystem von *Stahl et al.* für großtechnische Anwendungen.<sup>[174]</sup>

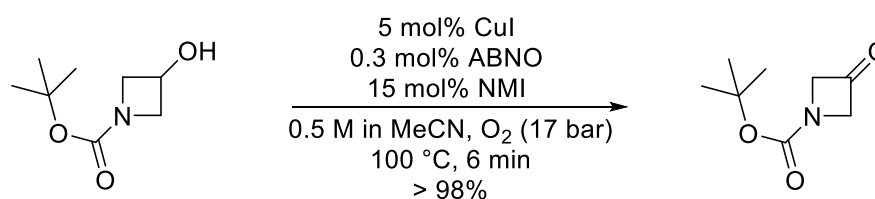
Der Austausch von Kupfer(I)triflat gegen Kupfer(I)iodid sowie Bipyridinliganden gegen NMI dienten der Kostenersparnis, wobei trotz dessen nur geringfügige Reaktivitätseinbußen in Kauf genommen werden mussten. Die Anpassung der Reaktionstemperatur durch eine Erhöhung auf 60 °C diente der Verwendung von Luftsauerstoff und hatte eine enorme Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems zur Folge. Diese erlaubte es die Menge an eingesetztem NMI sowie kostenintensiven ABNO drastisch zu reduzieren. Durch einen zusätzlichen Durchfluss von Luftsauerstoff konnte die Sättigung des Lösemittels gesichert werden. Auf Grund der erhöhten Reaktionstemperatur musste Acetonitril durch ein wasserlösliches Lösemittel ersetzt werden, welches einen höheren Flammpunkt aufwies und die Löslichkeit vieler Substrate gewährleistete. *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) erfüllte diese

Kriterien und zeigte zudem eine gesteigerte Löslichkeit von Sauerstoff im Vergleich zu Acetonitril. Die Reaktivität im Vergleich zu letzterem war auf Grund der speziellen Fähigkeit des Acetonitrils, das Cu(II)/Cu(I)-Redoxpotenzial herabzusetzen, jedoch deutlich geringer. Um dies zu kompensieren wurde zusätzlich die Reaktantenkonzentration von 0.1 M auf 0.5 M erhöht. Mittels dieser Batch-Fahrweise gelang es *Stahl et al.* unter anderem 2-Iodbenzylalkohol im 59 g Maßstab (250 mmol) in 2 Stunden mit nur 0.05% ABNO quantitativ umzusetzen. Ebenfalls realisiert werden konnte hierbei die Synthese einer Vorstufe des Rosuvastatins, einem Arzneimittel, welches als Cholesterinsenker Anwendung findet (Abbildung 39).<sup>[174]</sup>



**Abbildung 39:** Anwendung der Batch-Fahrweise von *Stahl et al.* bei der Synthese einer Rosuvastatin-Vorstufe.<sup>[174]</sup>

Das Katalysatorsystem wurde ebenfalls für die Anwendung in einem kontinuierlichen Durchflussreaktor (engl.: *slug flow reactor*) angepasst. *Stahl et al.* publizierten bereits 2013 eine Durchflussvariante ihres Katalysatorsystems, welche aus den oben genannten Reaktivitätsgründen in Acetonitril durchgeführt wurde. Dieses beruhte allerdings noch auf der Verwendung von einem Bipyridinliganden, NMI, TEMPO sowie Kupfer(I)triflat.<sup>[175]</sup> Da das optimierte Katalysatorsystem unter Verwendung von Kupfer(I)iodid zu einer merklichen Korrosion der Edelstahlkomponenten führte, wurde hier stattdessen ein Reaktor aus PTFE verwendet. Die optimierte Fahrweise erlaubte die quantitative Oxidation von 1-Boc-3-hydroxyazetidin innerhalb von nur sechs Minuten (Abbildung 40).<sup>[174]</sup>



**Abbildung 40:** Anwendung der kontinuierlichen Durchfluss-Fahrweise in einem PTFE Reaktor von *Stahl et al.* bei der Oxidation von 1-Boc-3-hydroxyazetidin.<sup>[174]</sup>

Neben den bisher vorgestellten einstufigen Alkoholoxidationen wurden in den letzten Jahren auch zweistufige Eintopf-Tandem-Reaktionen unter Verwendung von Kupfer-TEMPO-Systemen erforscht. So stellten *Muldoon et al.* 2012 die Synthese von substituierten *N*-Heterocyclen, genauer Indole und Quinoline, vor. Dazu verwendeten sie ein Katalysatorsystem basierend auf Kupfer(II)triflat, TEMPO, 2,2'-Bipyridin sowie den Basen NMI und DBU in Acetonitril bei 60 °C. Nach der aeroben Oxidation des aliphatischen Alkohols kam es hierbei zu einer intramolekularen Ringschlussreaktion mit dem Amin unter Abspaltung von Wasser.<sup>[176]</sup> Im selben Jahr zeigten *Christmann et al.* die Oxidation von *Z*-Allylalkoholen mittels eines Cu(I) / TEMPO-Katalysators in Acetonitril. Dem folgte eine

DMAP-katalysierte Isomerisierung.<sup>[177]</sup> Weiter demonstrierten *Robinson et al.* 2015 die Mikrowellen unterstützte Synthese verschiedenster Quinoxaline aus  $\beta$ -Keto-Alkoholen mit aromatischen 1,2-Diaminen. Hierbei griffen sie auf ein Kupfer(II)acetat und TEMPO-basiertes Katalysatorsystem in DMF beziehungsweise Toluol zurück.<sup>[178]</sup> Des Weiteren erforschten *Guo et al.* 2016 die Synthese von substituierten  $\alpha$ -Ketoamiden aus Phenylethanol und sekundären Aminen. Dabei verwendeten sie Kupfer(I)bromid und TEMPO in der Gegenwart von Kaliumcarbonat beziehungsweise Pyridin. Diese zweistufige Eintopf-Tandem-Katalyse wurde in DMSO beziehungsweise Toluol bei 90 °C durchgeführt.<sup>[179]</sup>

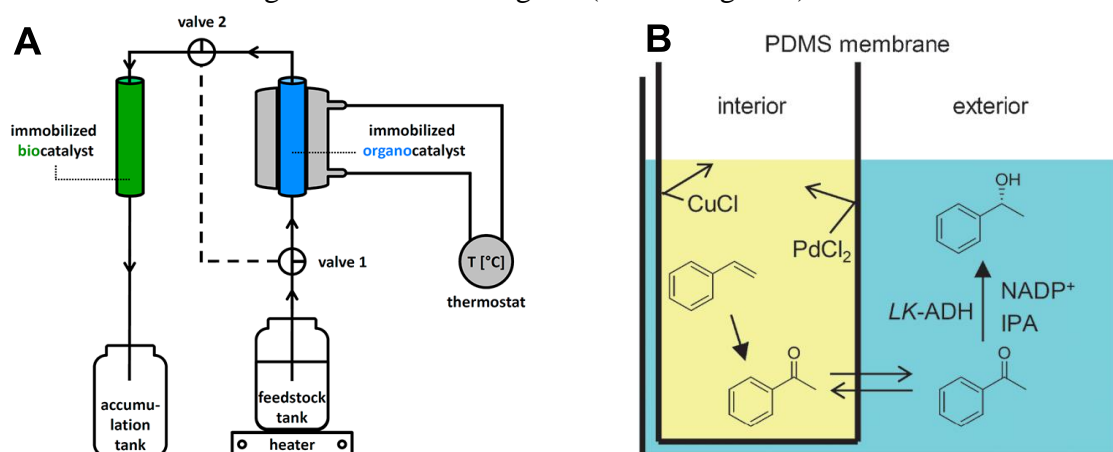
Die hier beschriebenen zweistufigen Eintopf-Tandem-Katalysen wurden mit niedermolekularen Katalysatoren in organischen Lösemitteln durchgeführt.<sup>[180]</sup> Dabei handelte es sich um eine Alkoholoxidation, der eine inter- oder intramolekulare Oxidation mit einem Amin folgte. Dies war möglich, da hier weder mehrere, noch sich gegenseitig inhibierende Katalysatorsysteme verwendet wurden. Mehrstufige Eintopf-Tandem-Katalysen in Wasser unter Verwendung des Cu(I) / *N*-Oxyl-Katalysatorsystems, sowohl niedermolekular als auch Polymer-geträgert, sind bisher nicht bekannt.

### 2.5.2 Mehrstufige Eintopf-Tandem-Katalysen mit Enzymen

In den letzten 20 Jahren hat sich die Wissenschaft stark auf die Effizienz von biosynthetischen Methoden und Strategien zur Herstellung chemischer Verbindungen fokussiert. Dabei lag insbesondere die Kombination von enzymatischen und chemischen Katalysatoren im Augenmerk. Diese gekoppelten Reaktionen resultieren in hoher chemischer Diversität gepaart mit hoher Enantioselektivität.<sup>[181]</sup> Die dabei am häufigsten eingesetzten Enzyme sind Lipasen, Esterasen oder Alkoholdehydrogenasen (ADH).<sup>[181]</sup> Letztere wurden in der Literatur in Verbindung mit Metall-Katalysatoren eingesetzt, um racemische Gemische in Enantiomeren reine Verbindungen umzuwandeln. So verwendeten *Kroutil et al.* 2008 einen Iridium-Katalysator um racemische Chlorhydrine aerob zu  $\alpha$ -Clorketonen zu oxidieren. Diese wurden in einem nächsten Schritt im Rahmen einer asymmetrischen Reduktion von ADH-A zum Alkohol umgesetzt. Hierbei verwendeten sie ein Gemisch aus Toluol und einem wässrigen TRIS-Puffer.<sup>[182]</sup> Zuvor stellten sie bereits 2008 die Deracemisierung von sekundären Alkoholen mit Hilfe eines dienzymatischen Systems vor. Als Oxidationsenzym verwendeten sie das enantioselektive DSM 13975 aus *Alcaligenes Faecalis*.<sup>[183]</sup> 2009 entwickelten *Cacchi et al.* eine zweistufige Methode zur Eintopf-Synthese von chiralen Biarylen. Dazu stabilisierten sie Palladiumnanopartikel mit Hilfe von *Te-Dps*-Käfigen (engl.: *DNA binding protein from starved cells, Thermosynechoccus elongatus*). Diese erlaubten die Phosphin-freie Suzuki-Miyaura C-C-Kupplung in Wasser, der eine ADH-katalysierte asymmetrische Reduktion zum Alkohol folgte.<sup>[184]</sup> *Van Hest et al.* demonstrierten 2014 eine Laccase / TEMPO-katalysierte Oxidation, der eine enantioselektive Kupfer(II)-Oxa-Michael-Addition von Wasser folgte. Als chiralen Kupfer-Liganden verwendeten sie DNA. Dabei entschieden sie sich für eine zweistufige Variante, da das TEMPO, auf Grund von Nebenreaktionen, zunächst durch Zugabe von Kaliummethansäure abgefangen werden musste.<sup>[185]</sup> *Alvarez et al.* zeigten 2016 die Ruthenium(IV)-katalysierte Isomerisierung von racemischen Allylalkoholen zum

entsprechenden Keton. Dem folgte eine asymmetrische Reduktion zum chiralen Alkohol durch eine Kettoreduktase (KRED). Die Reaktionen konnten in einem wässrigen Isopropanol-Puffer-Gemisch unter milden Reaktionsbedingungen ohne Zugabe zusätzlicher Coenzyme oder –Faktoren durchgeführt werden.<sup>[186]</sup>

Neben den bereits vorgestellten Beispielen beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um Gröger *et al.* intensiv mit der Realisierung von Eintopf-Tandem-Katalysen, welche Organobezieungsweise Metallkatalysatoren mit Enzymen verbinden und in wässriger Lösung durchzuführen sind. So gelang ihnen beispielsweise 2011 die Metathese von Olefinen, welche mittels des Grubbs-II Katalysators durchgeführt wurde, mit einer anschließenden Esterhydrolyse zu koppeln. Dazu verwendeten sie eine Esterase aus der Schweineleber.<sup>[187]</sup> Weiter stellten sie 2012 eine Palladium(II)chlorid-katalysierte Suzuki-C-C-Kupplung vor, welche durch die Verwendung von wasserlöslichen TPPTS-Liganden in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch ermöglicht wurde. Das daraus resultierende Biarylketon konnte anschließend in einer asymmetrischen, enzymatischen Reduktion, mit Hilfe einer Alkoholdehydrogenase (ADH), zum Alkohol umgesetzt werden. Für zahlreiche Substrate konnten Umsätze von 95% und Enantioselektivitäten >99% erzielt werden, wobei die Konfiguration abhängig von der ADH-Quelle war.<sup>[188]</sup> Des Weiteren entwickelten sie 2014, im Rahmen dieser gekoppelten Reaktionen, eine Methode, welche sie als Eintopf-ähnlich beschrieben (Abbildung 41A). Dabei immobilisierten sie zum einen ein *L*-Prolin-Derivat und zum anderen ADH auf einem kommerziell erhältlichen, Acrylat-basierenden Superabsorber (SXM 9155, Evonik Industries AG). Die physikalisch immobilisierten Katalysatoren wurden in zwei getrennten Kammern platziert. Das Substrat wurde zunächst vom asymmetrischen Organokatalysator zur  $\beta$ -Ketoalkohol umgesetzt, welcher anschließend vom ADH zum Alkohol reduziert wurde.<sup>[189]</sup> 2015 gelang es ihnen zwei nicht-kompatible Katalysatoren mit einander zu verbinden. Dabei handelte es sich, neben ADH, um einen Kupfer(I)- und Palladium(II)chlorid-Katalysator, welcher für die Wacker-Oxidation verwendet wurde. Auf Grund der möglichen Inhibierung des Enzyms durch die Kupferspezies wurde selbige räumlich von der wässrigen Enzym-Lösung getrennt. Dies war durch eine PDMS-Fingerhutmembran möglich (Abbildung 41B).<sup>[190]</sup>

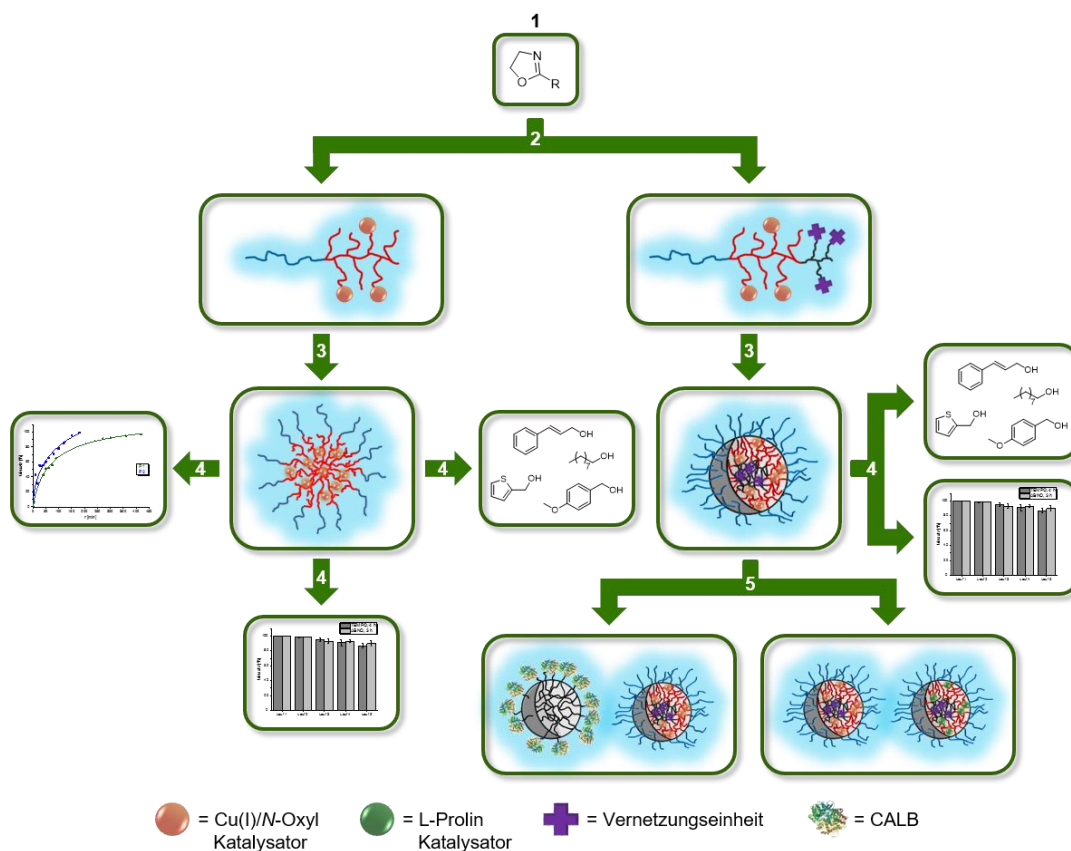


**Abbildung 41:** Eintopf-ähnliche Methode (A) und Trennung mittels PDMS-Fingerhut-Membran (B) nach Gröger *et al.*<sup>[189,190]</sup>

Der Metallkatalysator konnte dabei rezykliert werden und zeigte nach 15 konsekutiven Läufen keinen signifikanten Aktivitätsverlust, wobei Umsätze von 95% und Enantioselektivitäten von 98 – 99% erzielt werden konnten.<sup>[190]</sup>

### 3. Aufgabenstellung und Zielsetzung

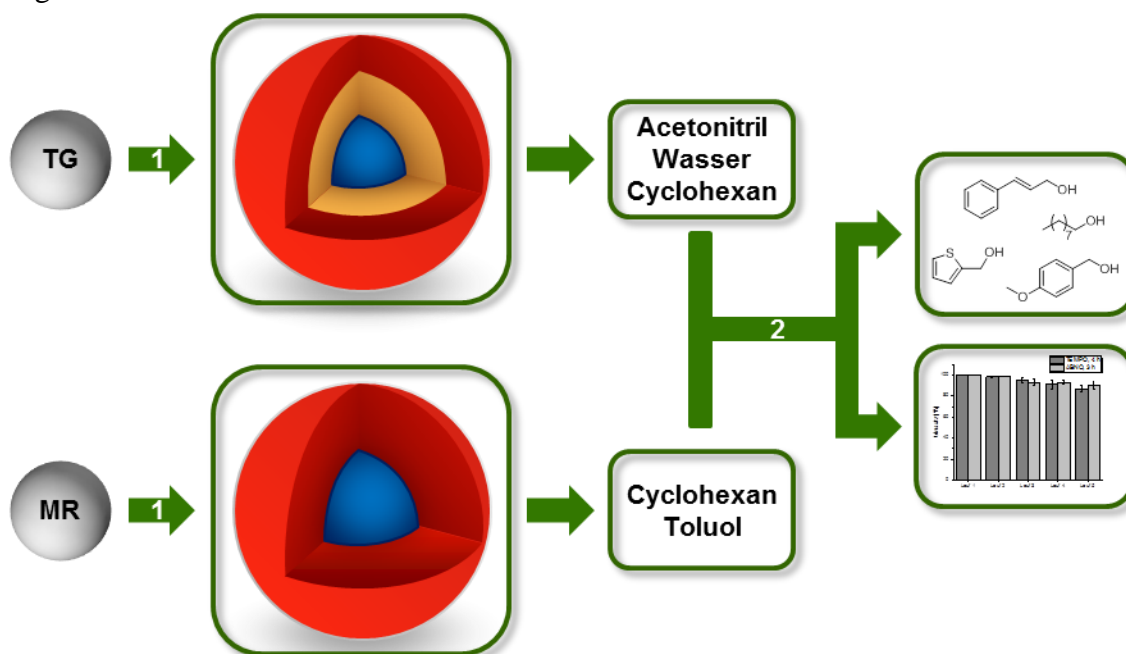
Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Immobilisierung des Cu(I) / *N*-Oxyl-Katalysatorsystems für die aerobe Oxidation von Alkoholen nach *Stahl et al.* auf unterschiedlichen Trägermaterialien untersucht werden. Dabei gliedert sich diese Arbeit in drei Teilbereiche. Im ersten Teil, welcher die Kapitel 4 – 6 umfasst, sollten im Rahmen von *Bottom-Up*-Ansätzen amphiphile, katalytisch-aktive Polymere auf Poly(2-oxazolin)-Basis synthetisiert und charakterisiert werden. Diese sollten neben der Durchführung der *Stahl*-Oxidation in Wasser unter mizellar-katalytischen Bedingungen zusätzlich noch eine Rezyklierbarkeit der Systeme ermöglichen (Kapitel 4). Des Weiteren sollten diese dynamischen, polymeren Katalysatorsysteme zu stabilen Nanopartikeln vernetzt werden (Kapitel 5) und mit weiteren Reaktionen in mehrstufigen Eintopf-Tandem-Katalysen in Wasser gekoppelt werden (Kapitel 6). Im Rahmen dieser Kapitel werden die Synthese entsprechend-funktionalisierter Monomere sowie der Aufbau und die Charakterisierung von wohl definierten Polymeren beziehungsweise Kern-vernetzten Nanopartikeln auf Poly(2-oxazolin)-Basis behandelt. Dem schließen sich ausgiebige katalytische Studien an, welche insbesondere auf die Optimierung der Reaktionsparameter, umfangreiche Substratscreenings sowie die Rezyklierbarkeit der Systeme eingehen, sowohl in der Einzelreaktion als auch in gekoppelten, mehrstufigen Eintopf-Varianten. Ein Verfahrensschema der Durchführungsschritte ist in Abbildung 42 dargestellt.



**Abbildung 42:** Verfahrensschema zur Realisierung der Aufgabenstellungen in Kapitel 4 – 6. **1:** Synthese der verschieden-funktionalisierten Monomere; **2:** Synthese und Charakterisierung der amphiphilen Polymere; **3:** Mizellbildung beziehungsweise Kern-Vernetzung zu stabilen Nanopartikeln; **4:** Katalyse-Experimente (Optimierung, Substratscreening, Rezyklierbarkeit); **5:** Realisierung von verschiedenen Eintopf-Tandem-Katalysen.

### 3. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Der zweite Teil dieser Arbeit, welcher Kapitel 7 und 8 umfasst, befasst sich mit der Immobilisierung des Cu(I) / *N*-Oxyl-Katalysatorsystems auf heterogenen Trägermaterialien, welche auf TentaGel (Kapitel 7) oder Merrifield-Harzen (Kapitel 8) basieren. Nach erfolgter Funktionalisierung und Charakterisierung der kommerziell erhältlichen Trägermaterialien sollte die katalytische Aktivität in verschiedensten Lösemitteln im Rahmen von umfangreichen Substratscreenings und Rezyklier-Experimenten getestet und optimiert werden. Hierbei lag der Fokus auf der Entwicklung von einem geeigneten Katalysator / Lösemittel-Paar, welches insbesondere das Zusammenspiel zwischen hoher katalytischer Aktivität und umweltrelevanten Aspekten, wie beispielsweise geringem Kupfer-Leaching, ermöglichen sollte. Ein Verfahrensschema der Durchführungsschritte ist in Abbildung 43 dargestellt.



**Abbildung 43:** Verfahrensschema zur Realisierung der Aufgabenstellungen in Kapitel 7 und 8. 1: Funktionalisierung und Charakterisierung der heterogenen Trägermaterialien; 2: Katalyse-Experimente (Substratscreening, Rezyklierbarkeit, Kupfer-Leaching) in verschiedenen Lösemitteln.

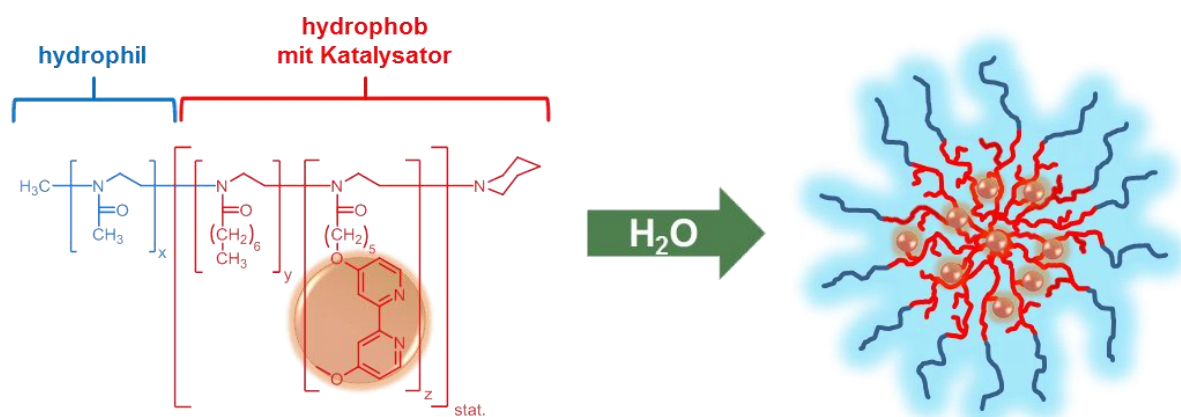
Des Weiteren sollte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Susanne Brakmann ein Trägermaterial für die Immobilisierung von Enzymen synthetisiert und charakterisiert werden (Kapitel 9). Dieses sollte dabei entsprechende Oberflächenfunktionalisierungen aufweisen, um  $\beta$ -Carboanhydrase und  $\alpha$ -Silicatein über den *Histidin*-Tag zu immobilisieren.



## 4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse

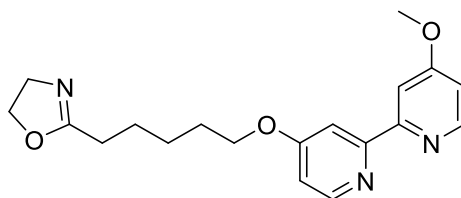
### 4.1. Zielsetzung

Das Ziel dieses Kapitels bestand in der Übertragung der Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten Oxidation primärer und sekundärer Alkohole nach *Stahl et al.* auf ein mizellares System. Dazu war die Immobilisierung des Katalysatorsystems auf einen amphiphilen, polymeren Träger notwendig, welcher die mizellare Katalyse in Wasser ermöglichen sollte. Das Katalysatorsystem sollte im hydrophoben Inneren der Mizelle lokalisiert werden, da der Katalysemechanismus nicht kompatibel mit Wasser ist (Abbildung 44).



**Abbildung 44:** Schematische Darstellung des zu synthetisierenden, amphiphilen Poly(2-oxazolins).

Wie in Abbildung 44 zu erkennen ist, wurde sich hierbei für die kovalente Immobilisierung des Bipyridinliganden entschieden, welcher durch seine Chelateigenschaften ein solides Grundgerüst für die Fixierung des katalytisch-aktiven Kupferkomplexes darstellt. Anders als in den ursprünglichen Arbeiten von *Stahl et al.*,<sup>[127]</sup> wurde für 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin (**L1**) als Ligand verwendet, welches literaturbekannt zu einer erhöhten Katalysatoraktivität in dieser Oxidation führt.<sup>[131,177]</sup> Zu diesem Zwecke sollte ein hydrophobes, Bipyridin-funktionalisiertes 2-Oxazolin-Monomer synthetisiert werden, welches den erfolgreichen Einbau des Liganden im hydrophoben Teil des Polymers gewährleisten sollte (Abbildung 45).



**M4**

**Abbildung 45:** Zu synthetisierendes hydrophobes, Bipyridin-funktionalisiertes 2-Oxazolin Monomer **M4**.

Nach erfolgreicher Synthese der benötigten Monomere sowie dem Aufbau des amphiphilen, funktionalisierten Poly(2-oxazolins) und dessen umfangreicher Charakterisierung mittels der gängigen Methoden sollte eine umfassende Katalyse-Studie vorgenommen werden.

Diese sollte unter anderem Aspekte wie Aktivität, Substrattoleranz sowie Rezyklierbarkeit umfassen.

Im Rahmen dieses Kapitels konnte auf bereits erlangte Erkenntnisse und Resultate aus der Masterarbeit zurückgegriffen werden.<sup>[191]</sup>

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.1 Monomersynthesen

Die Synthese des hydrophoben 2-*n*-Heptyl-2-oxazolins (**M2**) erfolgte über eine Cadmiunacetat katalysierte Ringschlussreaktion des terminalen Cyanids **1** mit Monoethanolamin (Abbildung 46).<sup>[192]</sup>

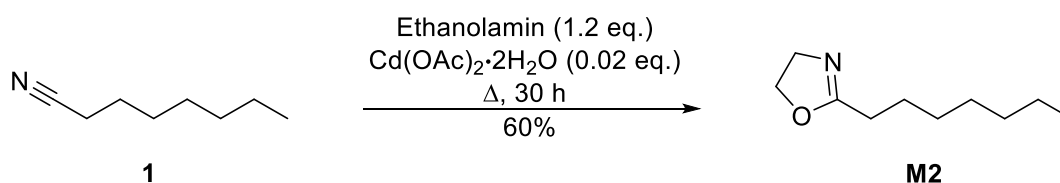


Abbildung 46: Synthese des 2-*n*-Heptyl-2-Oxazolines (**M2**).<sup>[192]</sup>

Zum Einbau des Bipyridinliganden in ein amphiphiles Polymer und für die vorhergehende Anknüpfung an ein 2-Oxazolin Monomer musste der Ligand zunächst über die entsprechenden funktionellen Gruppen zugänglich gemacht werden. Hierfür, sowie aus Gründen der gesteigerten Reaktivität im Verhältnis zum herkömmlichen 2,2'-Bipyridin, wurde das kommerziell erhältliche 4,4'-Dimethoxy-2,2'-Bipyridin (**L1**) verwendet. Dieses wurde zunächst in einer selektiven *in situ* Monoentschützung in den entsprechenden freien Alkohol **L2** umgewandelt (Abbildung 47).<sup>[193]</sup>

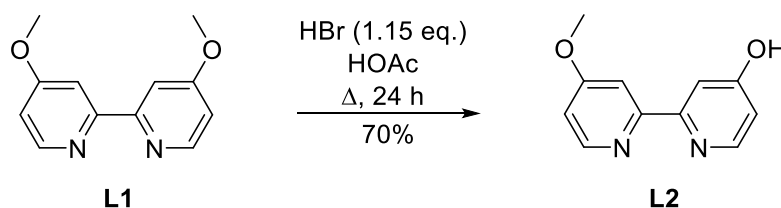


Abbildung 47: Selektive *in situ* Entschützung einer Methoxyfunktionalität des Bipyridins **L1** zu **L2**.<sup>[193]</sup>

Die selektive Entschützung einer Methoxyfunktionalität konnte hierbei so optimiert werden, dass während der Aufarbeitung, durch Einstellung eines pH-Wertes von 8 – 9 mittels wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung, der entstehende Acetylcster *in situ* zum freien Alkohol gespalten werden konnte. **L2** wurde mit einer Ausbeute von 70% erhalten.

Zum erfolgreichen Einbau des Bipyridinliganden **L2** wurden drei unterschiedliche Ansätze verfolgt, welche jeweils die Polymerisation der 2-Oxazolin Monomere **M3**,<sup>[77]</sup> **M4** oder **M4.1** beinhalteten. Die Syntheserouten der jeweiligen Monomere sind in Abbildung 48 zu sehen.

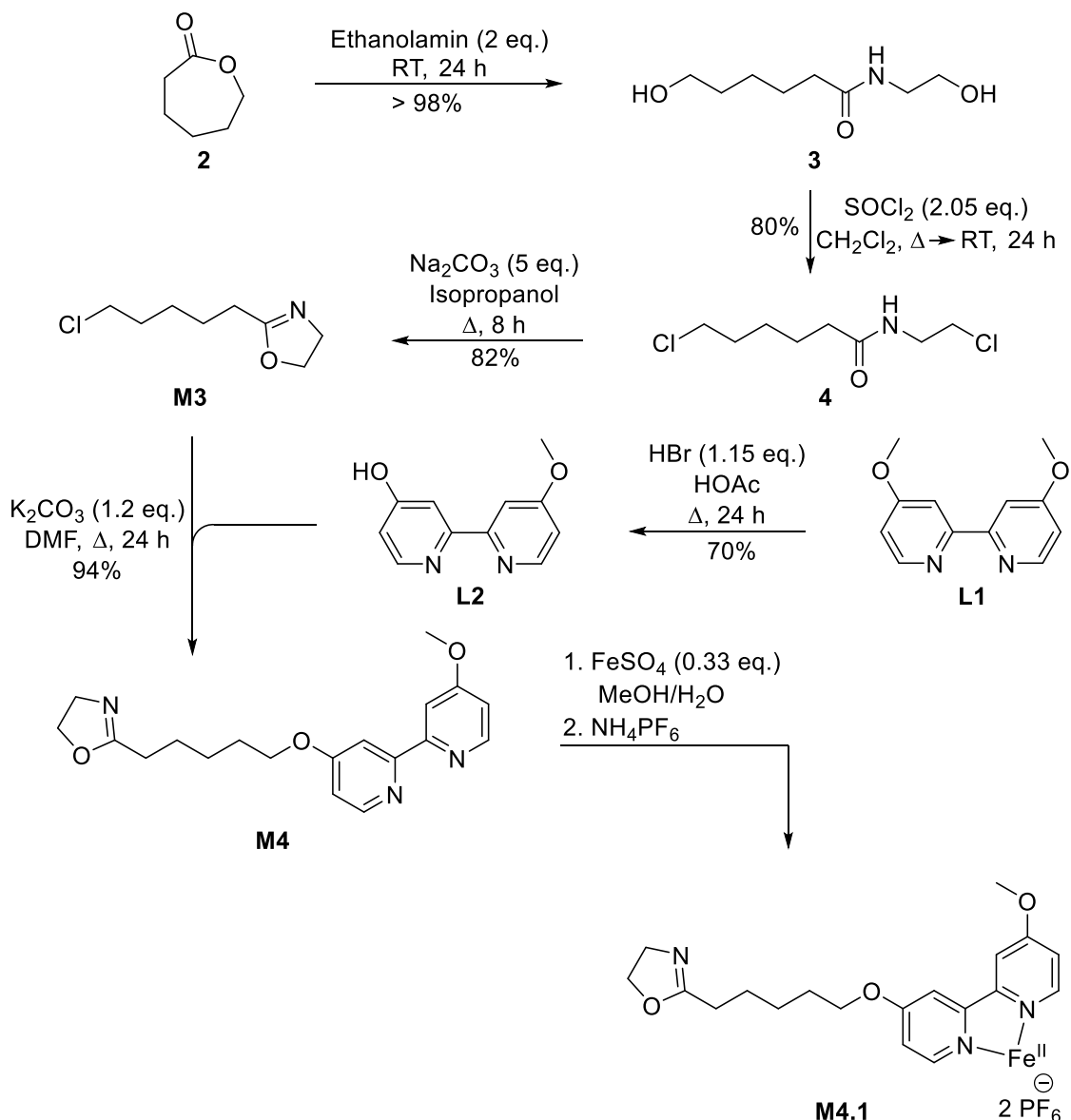


Abbildung 48: Synthese der 2-Oxazolin Monomere **M3**, **M4** und **M4.1**.<sup>[77,193]</sup>

Der Einbau des aus fünf Methylengruppen bestehenden Abstandhalters (Abbildung 49A, rot), welcher zwischen dem Polymerrückgrat und dem Bipyridinliganden eingefügt wurde, war zur Gewährleistung der Flexibilität der Liganden unabdinglich. Wie in Abbildung 49B zu erkennen ist, besteht ein wesentlicher Schritt des katalytischen Zyklus aus der Ausbildung eines quadratisch planaren, bimolekularen, über ein Sauerstoffmolekül *side-on*-verbrückten Kupferkomplexes.<sup>[130]</sup>

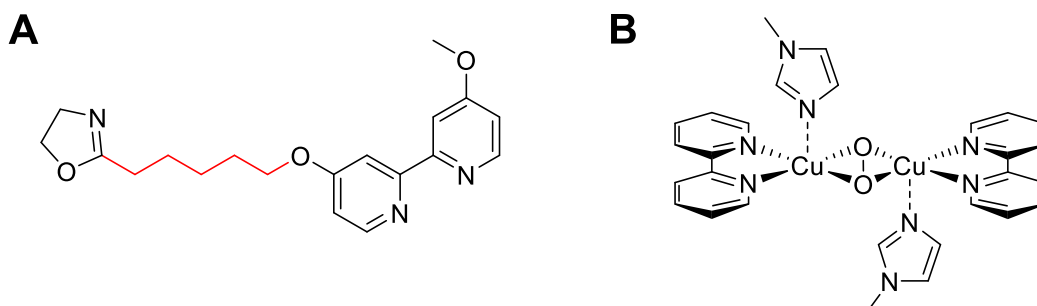


Abbildung 49: Notwendigkeit des Abstandhalters (**A**, rot) in **M4** auf Grund des bimolekularen Übergangszustandes (**B**).<sup>[130]</sup>

#### 4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse

Eine unmittelbare Anknüpfung des Liganden an das Polymerrückgrat würde sich bei der Ausbildung eines solchen Komplexes aus Gründen der sterischen Spannung als kontraproduktiv erweisen.<sup>[44]</sup>

Die Synthese des Chlor-substituierten 2-Oxazolins **M3** wurde ausgehend vom kommerziell erhältlichen  $\epsilon$ -Caprolacton (**2**) gemäß einer Vorschrift von *Litt et. al.* durchgeführt.<sup>[77]</sup>

Die nukleophile Substitution des Monoethanolamins und die daraus resultierende Ringöffnung des  $\epsilon$ -Caprolacton (**2**) stellt den ersten Schritt dieser Syntheseroute dar (Abbildung 50).

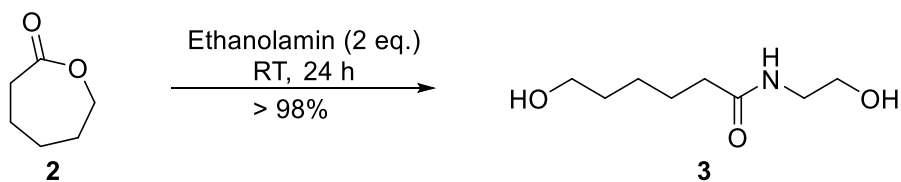


Abbildung 50: Nukleophile Ringöffnung von  $\epsilon$ -Caprolactons (**2**) durch Monoethanolamin.<sup>[77]</sup>

Das hierbei nahezu quantitativ erhaltene Diol **3** wurde anschließend unter Verwendung von Thionylchlorid zur Dichlorverbindung **4** umgesetzt (Abbildung 51).

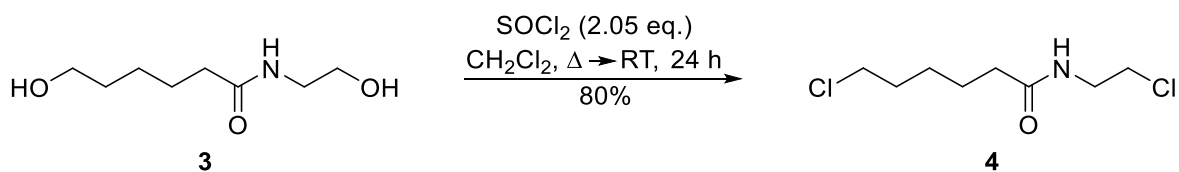


Abbildung 51: Umsubstitution zur Dichlorverbindung **4**.<sup>[77]</sup>

Durch die vorteilhafte Produktisolierung, die lediglich aus einer Filtration durch basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestand, konnte die Dichlorverbindung **4** mit einer Ausbeute von 80% erhalten werden.

Im nachfolgenden Syntheseschritt konnte durch eine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-katalysierte Ringschlussreaktion, zum kinetisch stabileren Fünfring, das 2-Oxazolin **M3** mit einer Ausbeute von 82% erhalten werden (Abbildung 52).

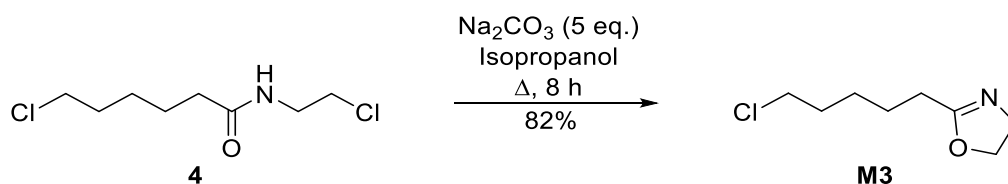
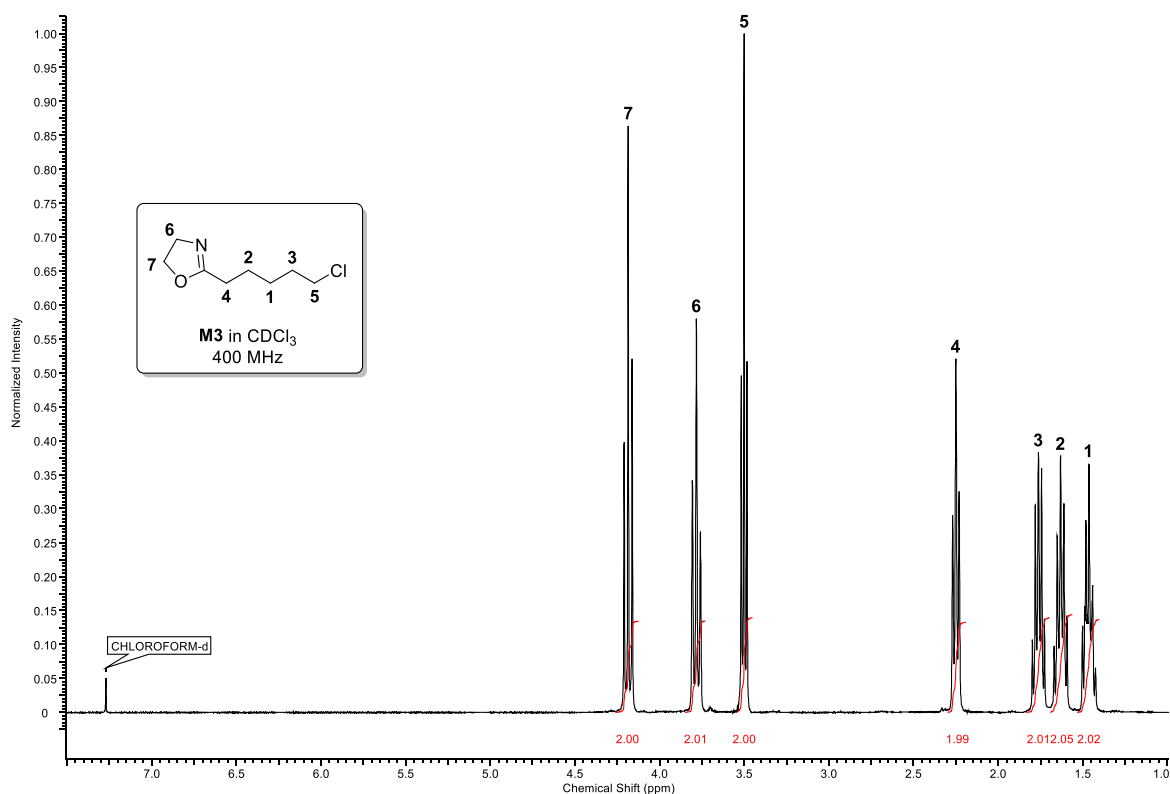
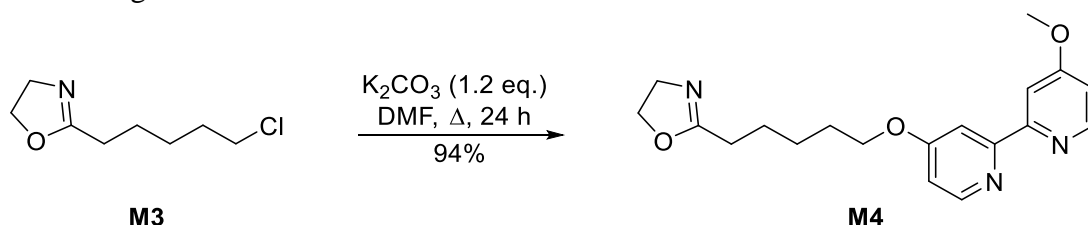


Abbildung 52: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-katalysierte Ringschlussreaktion zum 2-Oxazolin **M3**.<sup>[77]</sup>

Das Chlor-substituierte 2-Oxazolin **M3** konnte somit mit einer Gesamtausbeute von 65% über drei Stufen erhalten werden. Es wurde über <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie ESI-MS charakterisiert. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **M3** ist in (Abbildung 53) dargestellt.

Abbildung 53:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M3**.

Ausgehend von **M3** könnten nun eine Vielzahl von verschieden-substituierten 2-Oxazolinen mittels Ethersynthese synthetisiert werden. Diese Methode wurde ebenfalls verwendet, um das Bipyridin-funktionalisierte 2-Oxazolin **M4** zu erhalten (Abbildung 54). Auf Grund der basischen Bedingungen während der Reaktion sowie Aufarbeitung konnte die Stabilität des 2-Oxazolins gewährleistet werden.

Abbildung 54: Etherkupplung zum Bipyridin-substituierten 2-Oxazolin **M4**.

**M4** konnte erfolgreich über die in Abbildung 48 gezeigte Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von 61% über vier Stufen erhalten werden (Abbildung 50 –Abbildung 54). **M4** wurde über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie ESI-MS charakterisiert. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in (Abbildung 53) dargestellt. Hierbei sind deutlich die Aromatenprotonen des Bipyridins bei 6.83, 7.95 sowie 8.46 ppm zu erkennen (Abbildung 55).

#### 4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse

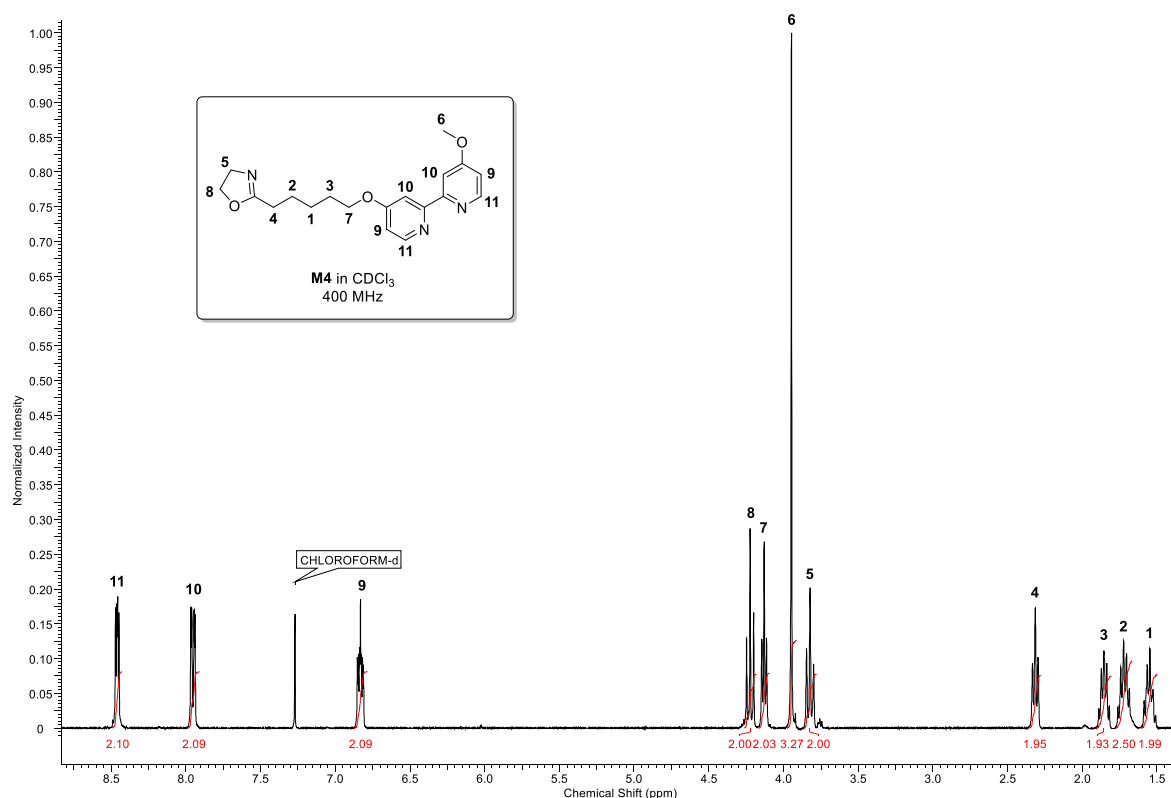


Abbildung 55: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von M4.

Zur Vorkoordination des Bipyridinliganden wurde als Eisenspezies Fe<sup>(II)</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> gewählt, welche sich durch die geringe Nucleophilie des Anions PF<sub>6</sub><sup>-</sup> für den Einsatz in der kationischen, ringöffnenden Polymerisation auszeichnet (Abbildung 56).<sup>[194,195]</sup>

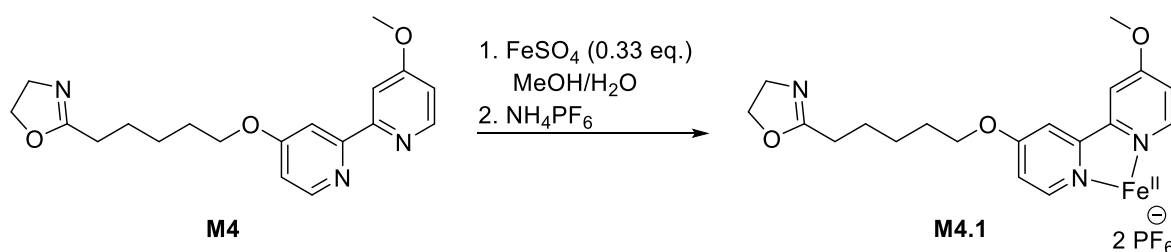


Abbildung 56: Koordination von M4 mit Fe<sup>(II)</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> zu M4.1.<sup>[194]</sup>

Der in Abbildung 57 deutlich zu beobachtende Protonenshift im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum resultiert aus einer erfolgreichen und quantitativen Koordination des Eisen(II)-Salzes mit Bipyridinliganden. Des Weiteren ist die deutliche Dunkelrotfärbung des Monomers M4.1 ein deutliches Indiz für eine erfolgreiche Koordination.<sup>[194]</sup>

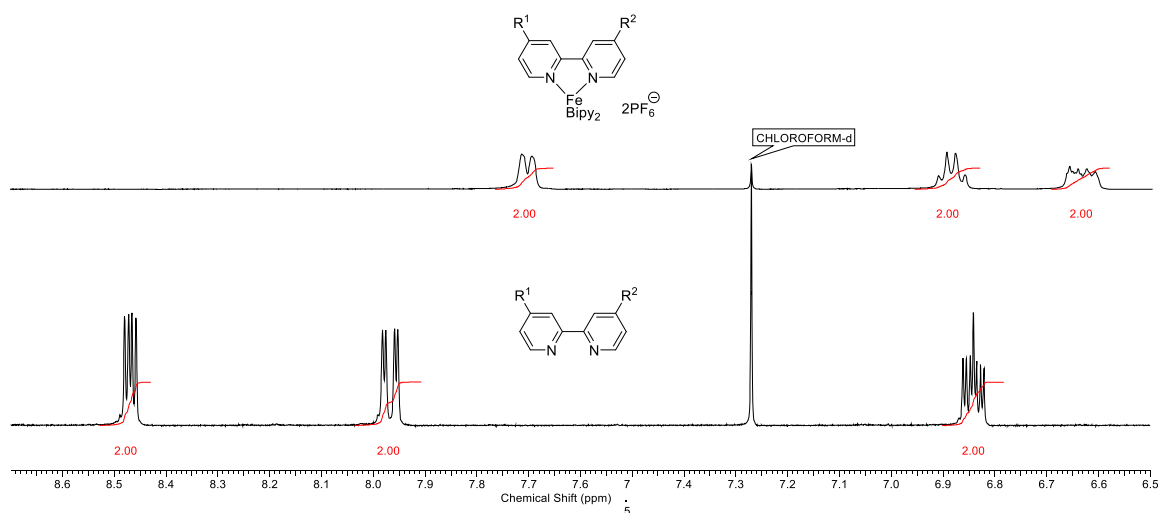


Abbildung 57: Protonenshift im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach erfolgreicher Koordination mit  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PF}_6)_2$ .

## 4.2.2 Synthese und Charakterisierung der amphiphilen Polymere

### 4.2.2.1 Direktpolymerisation von M4

Der erste Ansatz zum Aufbau eines amphiphilen, Bipyridin-funktionalisierten Blockcopolymers befasste sich mit der Direktpolymerisation des Bipyridin-funktionalisierten 2-Oxazolins **M4**. Hierfür wurde die in der *Arbeitsgruppe Weberskirch* etablierte Standardmethode zur Poly(2-oxazolin)-Synthese verwendet (Abbildung 58). Dabei wurde eine konsekutive Zugabe der einzelnen 2-Oxazolin-Monomere, beginnend mit 2-Methyl-2-oxazolin (**M1**) zur Ausbildung des hydrophilen Blockes, vorgenommen. Anschließend wurde der hydrophobe Block, bestehend aus statistisch eingebautem 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin (**M2**) und **M4** aufgebaut. Der statische Einbau war an dieser Stelle von Vorteil, da sich durch die langen Alkylketten des 2-*n*-Heptyl-2-oxazolins (**M2**) eine Aggregatbildung der Bipyridinseitenketten größtenteils verhindern ließ. Bipyridine neigen auf Grund von  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen,<sup>[196]</sup> aber insbesondere durch Komplexbildung mit Kupfer-Ionen zur Aggregatbildung, was sich negativ auf das Lösungsverhalten auswirkt.<sup>[195,197,198]</sup>

Die Terminierung erfolgte mit dem hydrophoben, sekundären Amin Piperidin, welches sich, wie alle sekundären Amine, literaturbekannt hierfür eignet.<sup>[66,72]</sup>

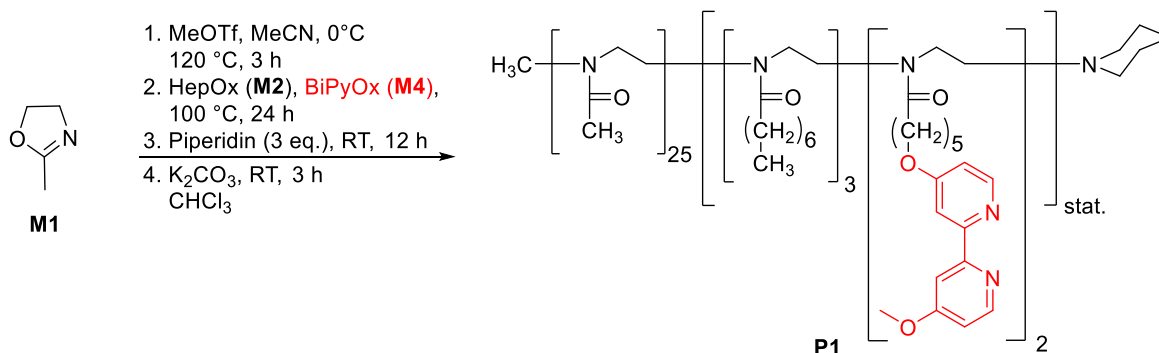


Abbildung 58: Synthese des amphiphilen Poly(2-oxazolines) **P1** mittels Direktpolymerisation von **M4**.

#### 4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse

Der erfolgreiche Einbau des Bipyridin-funktionalisierten Monomers **M4** konnte über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 59).

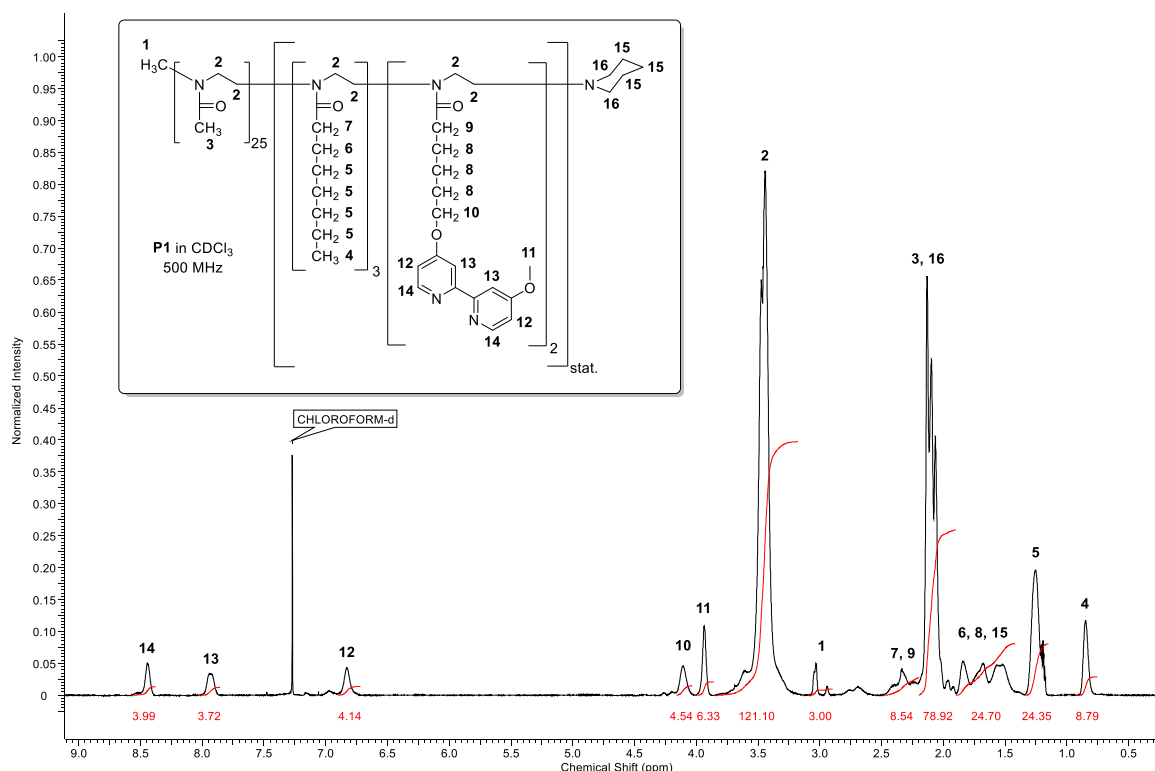


Abbildung 59:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Polymer **P1**.

Die Signale **10** – **14**, insbesondere die aromatischen Protonen des Bipyridins **12** – **14** sind hierbei deutlich den funktionalisierten Seitenketten des 2-Oxazolins **M4** zuzuordnen.

Da der NMR-Spektroskopie auf Grund von Endgruppenanalyse lediglich Aussagen über die molare Masse, sowie die statistische Zusammensetzung der Polymerketten entnommen werden können, wurde zur Überprüfung der Polydispersität des Polymers **P1** zudem noch eine Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) durchgeführt. Diese Relativmethode gibt neben der molaren Masse auch Aufschluss über die Einheitlichkeit der Polymerketten. Der hohe Polydispersitätsindex von 1.34 wies auf eine relativ breite Verteilung der Molmassen für eine lebende kationische Polymerisation hin. Des Weiteren zeigte das Chromatogramm eine multidisperse Polymerspezies an (Abbildung 60).

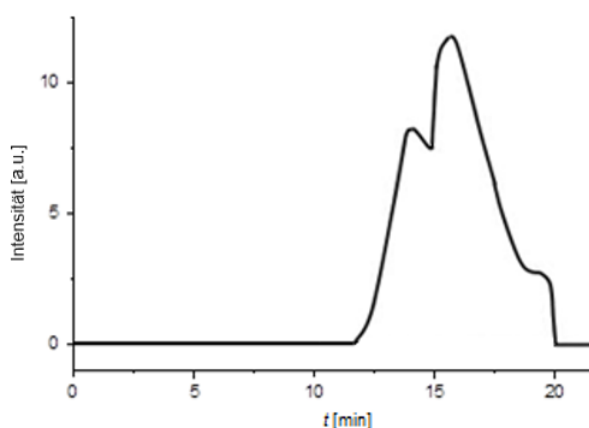


Abbildung 60: GPC-Messung von **P1**.



Diese beiden Ergebnisse lassen sich durch eine partielle Terminierung des aktiven Kettenendes durch das nukleophile Bipyridin erklären (Abbildung 61). Diese temporäre Terminierung während der Polymerisation verhindert eine Anlagerung weiterer Monomere an das aktive Kettenende und führt schlussendlich zu der, für eine lebende Polymerisation, ungewöhnlich hohen Polydispersität des Polymers **P1**.

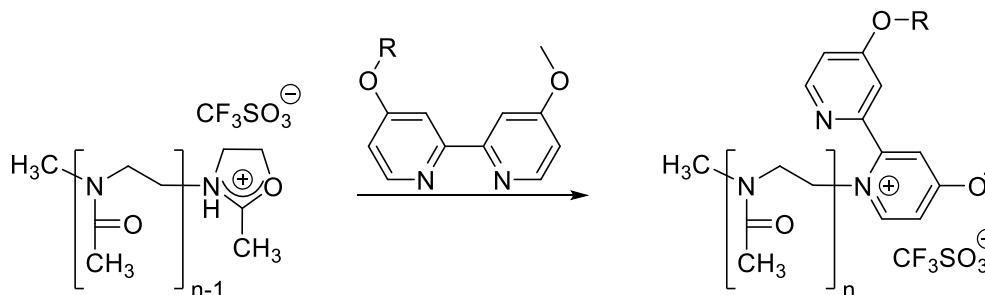


Abbildung 61: Partielle Terminierung des aktiven Kettenendes durch Bipyridin.

Ein weiterer Nachteil dieser partiellen Terminierung besteht darin, dass ein Teil des Bipyridins nicht länger für die Bildung von katalytisch aktiven Kupfer-Komplexen zur Verfügung steht. Daraus resultiert eine verringerte Netto-Katalysator-Beladung des Polymers, was zu einer schlechteren katalytischen Aktivität führen würde (siehe Kapitel 4.3).

Um das Problem dieser partiellen Terminierung auf Grund der Nukleophilie des Bipyridins zu umgehen, wurde ein weiterer Ansatz zur erfolgreichen Polymerisation eines Bipyridin-funktionalisierten 2-Oxazolins verfolgt.

#### 4.2.2.2 Vorkoordination von **M4** mit $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2$

Für eine erfolgreiche Polymerisation des Bipyridin-haltigen 2-Oxazolin-Monomers war es notwendig, dessen Nukleophilie während der Polymerisation zu reduzieren. Ein möglicher Ansatz stellt hierbei die literaturbekannte Vorkoordination mit Metallionen dar. Hierfür wurde das bereits in Kapitel 4.2.1 beschriebene Monomer **M4.1** verwendet (Abbildung 48, Abbildung 62).<sup>[194]</sup>

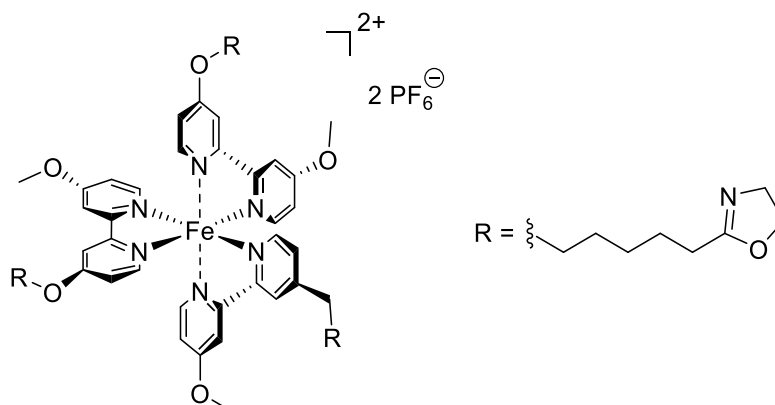
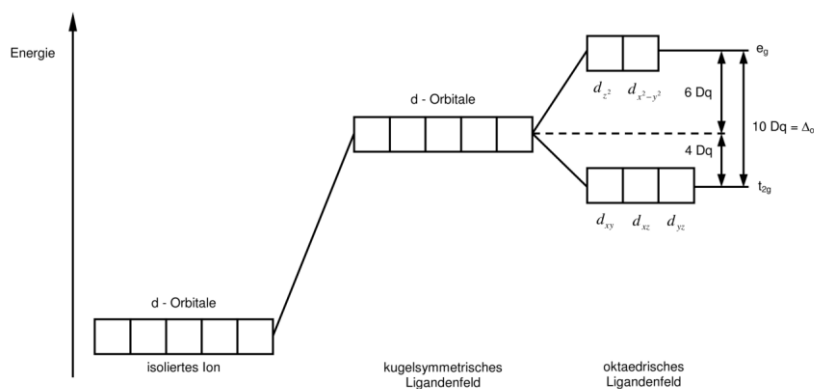


Abbildung 62: **M4.1**- $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2$ -Komplex.

Als Eisenspezies bot sich hierbei  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2$  an, da  $\text{PF}_6^-$  eine sehr geringe Nukleophilie aufweist, was es für den Einsatz als Gegenion in kationischen Polymerisationen

qualifiziert.<sup>[194,195]</sup> Durch den Chelateffekt des Bipyridins bildet sich ein stabiler Komplex, bestehend aus drei **M4** Resten pro Eisenion, aus, welcher auch gegenüber den Polymerisationsbedingungen stabil bleibt. Weiter war es hierbei, aus NMR-spektroskopischer Sicht, wichtig  $\text{Fe}^{2+}$ - anstatt  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu verwenden, da für diese Form der Charakterisierung diamagnetische Substanzen benötigt werden.

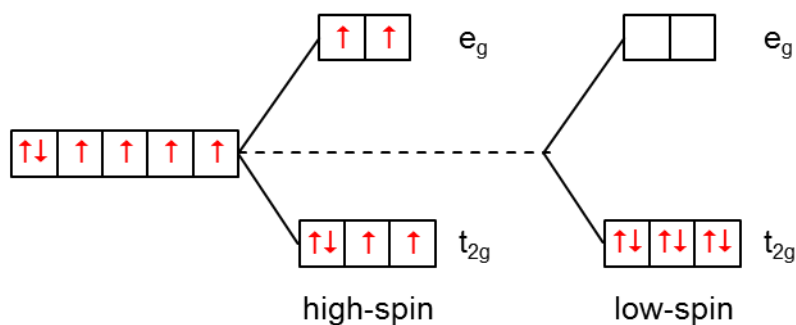
Wird nun der oktaedrische  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplex unter zur Hilfenahme der Ligandenfeldtheorie betrachtet, welche zusätzlich zur Valenzbindungstheorie noch die Wechselwirkungen der Liganden mit den d-Orbitalen des Eisens berücksichtigt, ergeben sich folgende Aussagen. Durch die dativen Bindungen der Bipyridinliganden wird die Entartung der fünf d-Orbitale des Zentralions  $\text{Fe}^{2+}$  aufgehoben und es kommt folglich zu einer energetischen Aufspaltung in zwei Gruppen. Hierbei handelt es sich zum einen um die drei, sich auf einem tieferen Energieniveau befindenden,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ -Orbitale ( $t_{2g}$ ), die zwischen den Koordinationsachsen liegen und zum anderen um die beiden, auf einem höheren Energieniveau liegenden,  $d_z^2$  und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ( $e_g$ ), die sich in Richtung der Koordinationsachsen ausrichten. Diese energetische Differenz, die mit  $10 Dq$  bezeichnet wird, kommt auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der Elektronenwolken der Liganden und des Zentralions zustande (Abbildung 63).<sup>[199]</sup>



**Abbildung 63:** Energieniveaudigramm der d-Orbitale eines Metallions im kugelsymmetrischen und oktaedrischen Ligandenfeld.<sup>[199]</sup>

Die in Abbildung 63 zusehende Energiedifferenz von 4 bzw. 6  $Dq$  kommt auf Grund des Schwerpunktsatzes zustande, der besagt, dass sich der energetische Schwerpunkt der d-Orbitale vom Übergang des kugelsymmetrischen Ligandenfeldes in das oktaedrische nicht ändern darf. Die Orbitale mit gleichem Energieniveau werden gemäß der Hund'schen Regel zunächst einzeln mit Elektronen gleichen Spins besetzt, wobei die energetisch tiefer liegenden zuerst besetzt werden.<sup>[199]</sup>

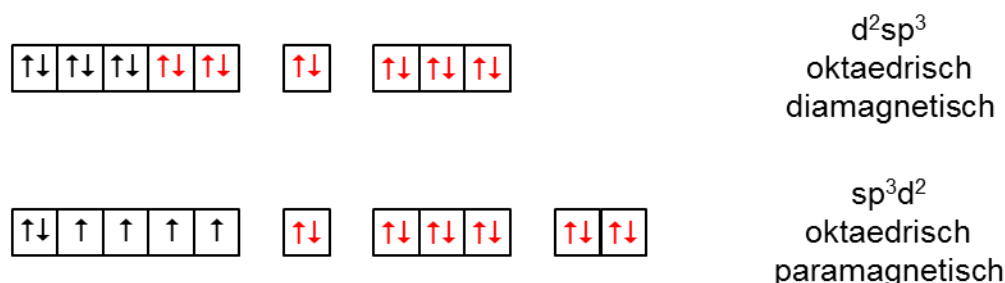
Für  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen ergeben sich daher die beiden in Abbildung 64 gezeigten Besetzungsmöglichkeiten.<sup>[199]</sup>



**Abbildung 64:** Energieniveaudiagramm mit Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld von  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>[199]</sup>

Der *high-spin*-Zustand beschreibt dabei den Fall, bei dem das Zentralion gemäß der Hund'schen Regel die größtmögliche Anzahl an ungepaarten d-Elektronen aufweist. Das entsprechende Gegenteil, bei dem die geringstmögliche Anzahl an ungepaarten d-Elektronen vorliegt, wird *low-spin*-Zustand genannt. Ob nun ein *high*- oder *low-spin*-Zustand vorliegt, ist abhängig vom Energiebetrag  $\Delta$ . Ist selbiger größer als die Spinpaarungsenergie liegt ein *low-spin*-Komplex vor, entsprechend führt ein kleinerer zu einem *high-spin*-Komplex. Neben der Ladung und Ordnungszahl des Metallions wird  $\Delta$  durch die Stärke der Liganden bestimmt, die d-Orbitale aufzuspalten. Dieses Phänomen wird durch die spektrochemische Reihe beschrieben, wobei Bipyridine zu den starken Liganden zählen und dementsprechend zu einem *low-spin*-Komplex führen.<sup>[199]</sup>

Unter Berücksichtigung der Valenzbindungsdiagramme (Abbildung 65) liegt der in **M4.1** vorliegende oktaedrische  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplex im *low-spin*-Zustand bei einer Konfiguration  $d^2sp^3$  vor.

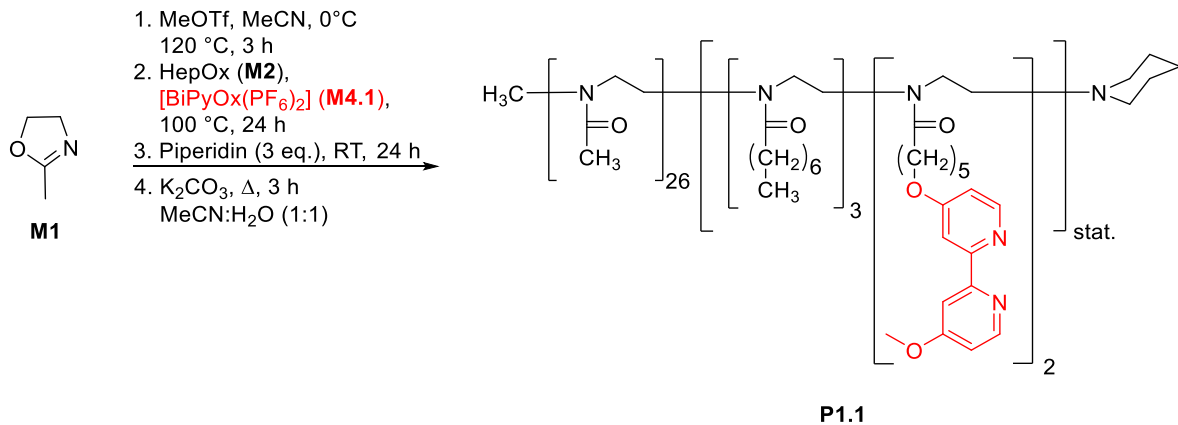


**Abbildung 65:** Valenzbindungsdiagramme eines  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_3^{2+}$  low-spin- (oben) und high-spin-Komplexes (unten).<sup>[199]</sup>

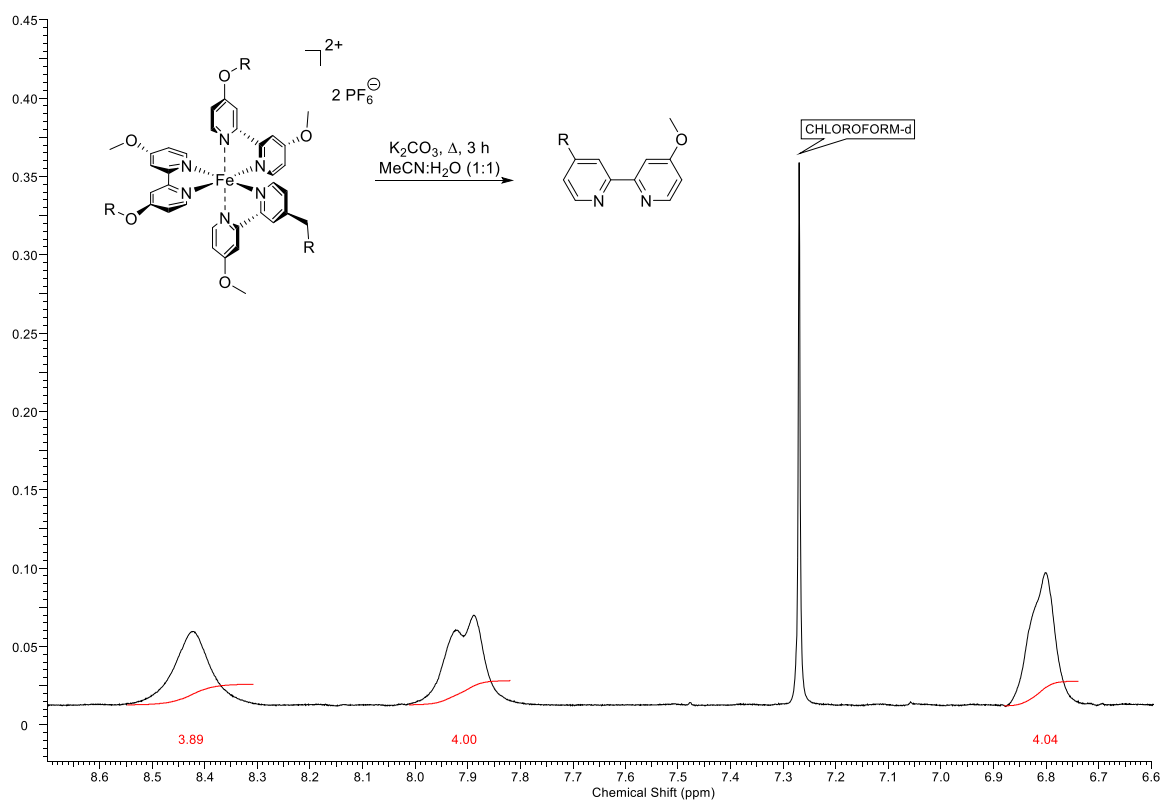
Diese theoretischen Überlegungen konnten experimentell vom *Paul-Scherrer-Institut* im Rahmen von Anregungsmessungen bestätigt werden. Hierbei wurde bewiesen, dass es sich bei dem  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BiPy})_3$ -Komplex um ein *spin-crossover-complex* handelt, welcher durch Photoanregung von seinem *low-spin*- kurzzeitig in den *high-spin*-Zustand überführt werden kann.<sup>[200]</sup>

Ein weiterer Vorteil eines  $\text{Fe}^{2+}$ - im Gegensatz zu einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex, welcher paramagnetisch ist, besteht darin, dass die vorkoordinierten Eisenionen, nach erfolgreicher Polymerisation des Monomers **M4.1**, vollständig aus dem Polymer entfernt werden können. Dies konnte mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bewiesen werden (Abbildung 67). Nicht polymerisiertes Monomer **M4.1** wurde zuvor durch Fällen entfernt. Das Resultat war hierbei ein physikalisch, schwach vernetztes, gelartiges Polymer.

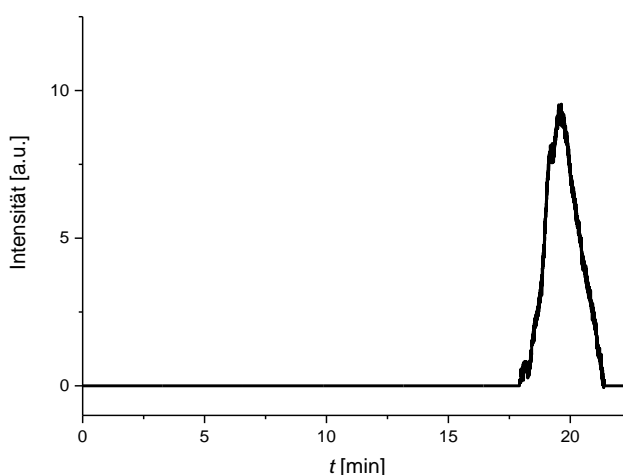
#### 4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse



**Abbildung 66:** Synthese des amphiphilen Poly(2-oxazolines) **P1.1** mittels Direktpolymerisation von **M4.1** sowie anschließender Fällung der Eisenionen.



Die GPC-Messungen ergaben einen kleinen Polydispersitätsindex von 1.12, welcher deutlich einer monodispersen Molmassenverteilung der Polymerketten einer lebenden Polymerisation und in Folge dessen, keiner partiellen Terminierung durch das Bipyridin, entspricht. Dieses Ergebnis wurde weiterhin durch das in Abbildung 68 dargestellte Chromatogramm untermauert, welches eine monomodale Kurve aufzeigt.



**Abbildung 68:** GPC-Messung von **P1.1**.

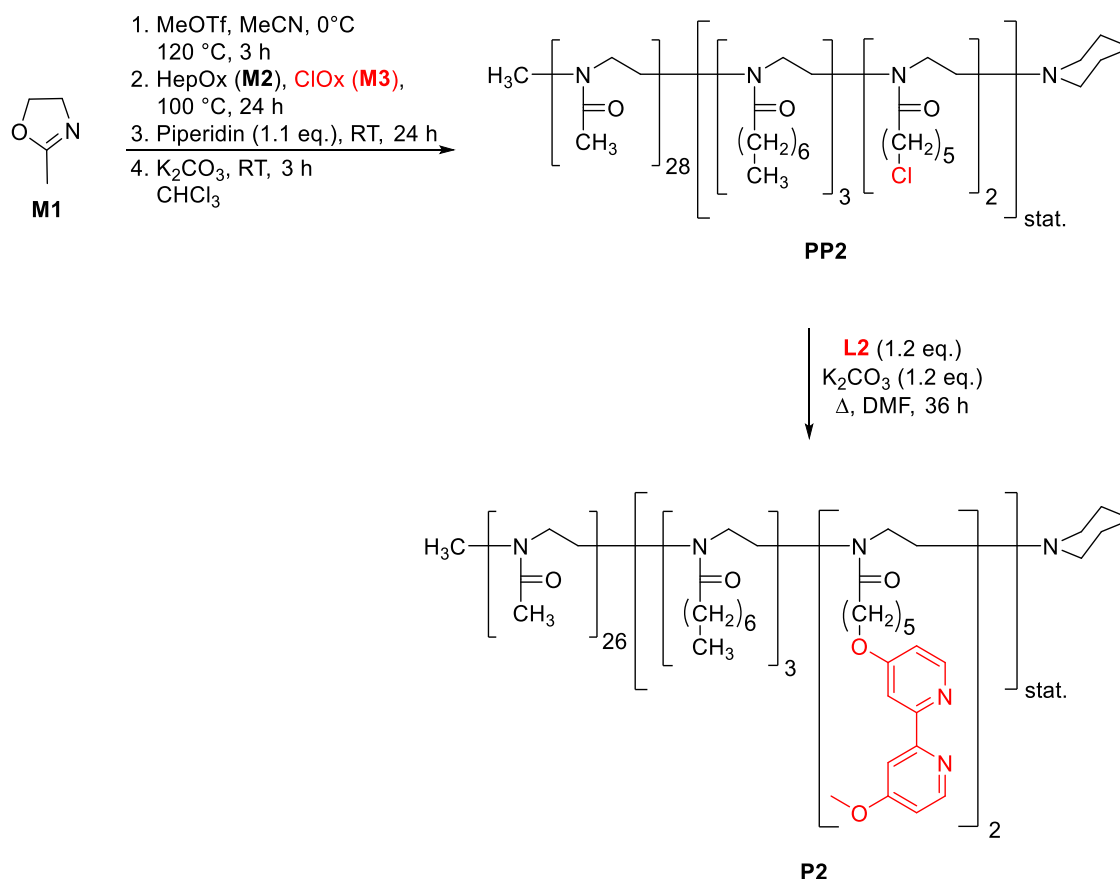
Mit dieser Methode konnten somit erfolgreich wohl definierte, amphiphile Polymere aufgebaut werden, welche im hydrophoben Teil mit katalytisch-aktivem Bipyridinliganden funktionalisiert waren.

Ein mögliches Problem stellt hierbei jedoch die quantitative Fällung der Eisenionen dar, welche, beim späteren Einsatz in der katalytischen Oxidation, Nachteile nach sich ziehen würde. Zudem führte die umständliche Umsetzung dieser Methode dazu, dass ein weiterer Ansatz zur Synthese dieser Bipyridin-funktionalisierten Polymere entwickelt wurde.

#### 4.2.2.3 Polymeranaloge Kupplung von **L2** an **M3**

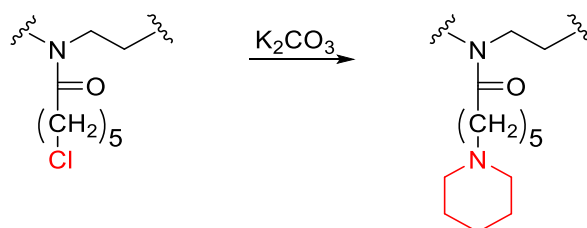
Die Grundidee dieses Syntheseansatzes besteht aus dem Aufbau eines Präpolymers unter Verwendung von **M3** statt **M4** und der anschließenden polymeranalogen Einführung des Bipyridinliganden **L2** (Abbildung 69).

#### 4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse



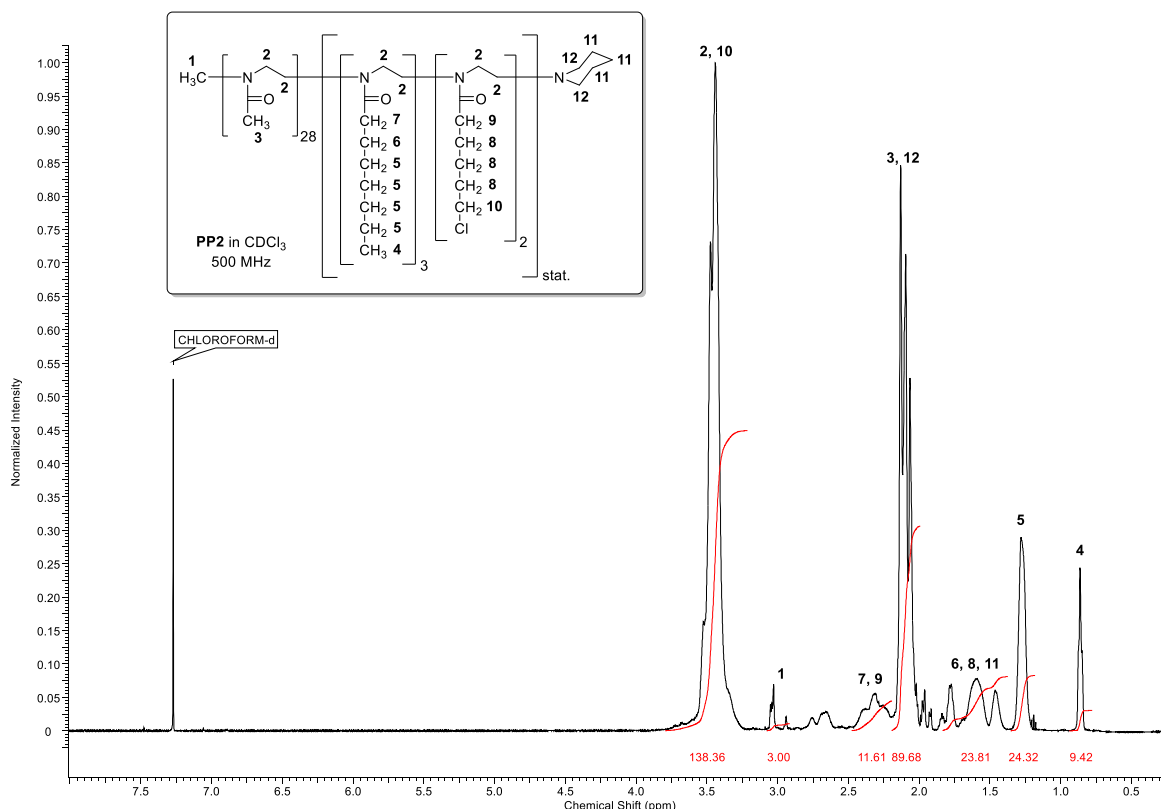
**Abbildung 69:** Synthese des amphiphilen Poly(2-oxazolines) **PP2** mittels Direktpolymerisation von **M3** sowie anschließender polymeranaloger Einführung von **L2** zu **P2**.

Ein wichtiger Aspekt bei der Synthese des Präpolymers **PP2** war die Reduzierung der Menge des Terminationsreagenzes Piperidin auf einen möglichst geringen Überschuss von lediglich 1.1 Äquivalenten. Diese Reduzierung liegt einer, bei Raumtemperatur unwahrscheinlichen, aber möglichen nukleophilen Substitution der Chlorfunktionalitäten während der basischen Aufarbeitung zugrunde (Abbildung 70).

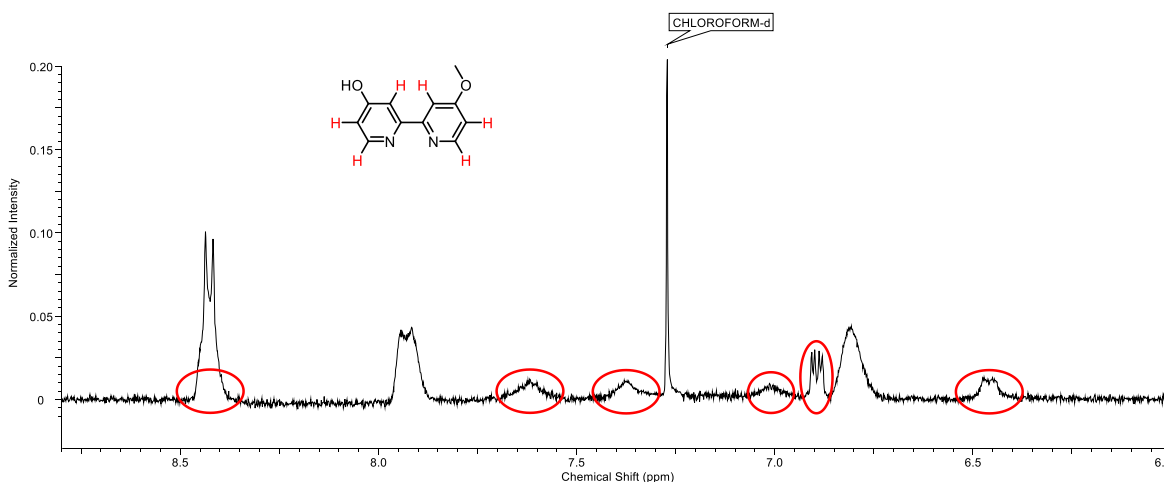


**Abbildung 70:** Mögliche Nebenreaktion bei der Aufarbeitung des Präpolymers.

Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **PP2** ist in Abbildung 71 dargestellt.

Abbildung 71:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **PP2**.

Das so synthetisierte Chlor-funktionalisierte Präpolymer **PP2** wurde weiter in einer Polymer-analogen basischen Etherkupplung mit dem Bipyridinliganden **L2** funktionalisiert. Eine nachfolgende Dialyse gegen Ethanol war nötig, um nicht gebundenes Bipyridin **L2**, welches sich durch simples Fällen nicht abtrennen ließ, zu entfernen (Abbildung 72).

Abbildung 72:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P2** vor der Dialyse mit den Rückständen von **L2** (rot markiert).

Nach anschließender erneuter Fällung konnte **P2** ohne Rückstände von **L2** isoliert werden. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P2** ist in Abbildung 73 dargestellt.

#### 4. Amphiphile Poly(2-oxazoline) für die mizellare Katalyse

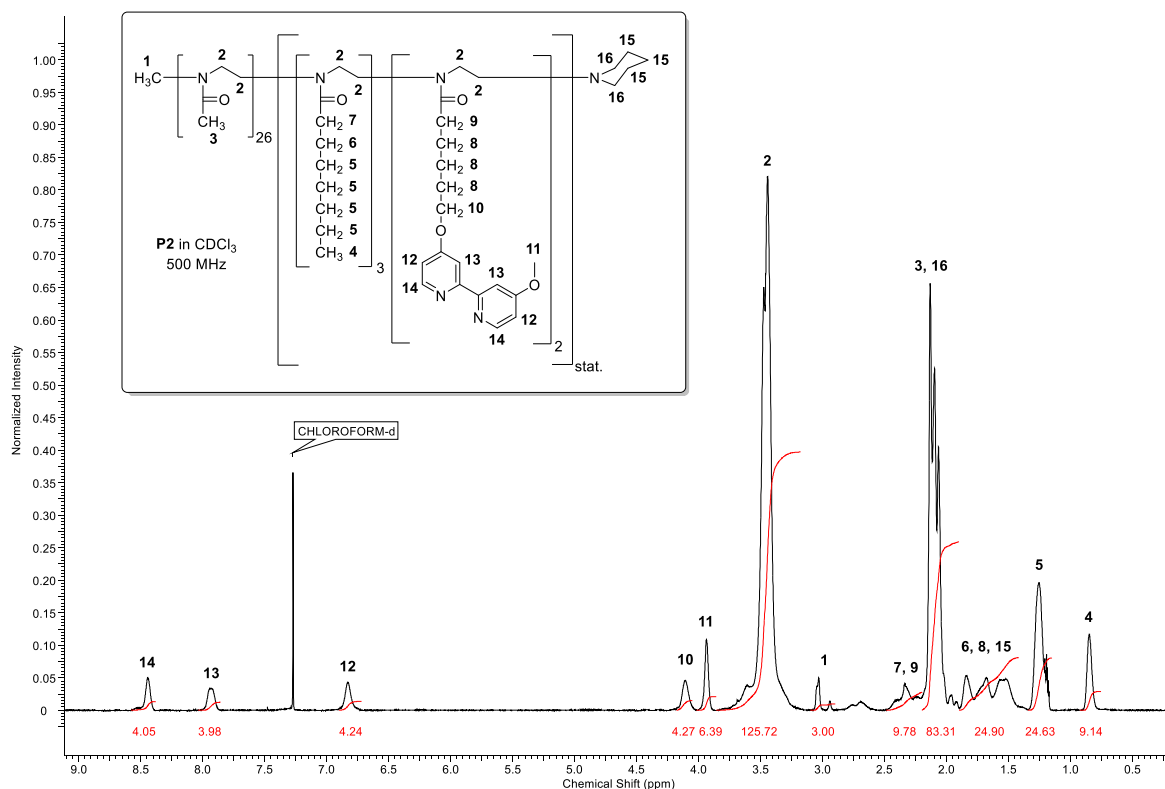


Abbildung 73:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P2** nach der Dialyse.

Ein weiterer Vorteil der Dialyse bestand in der Entfernung der kürzeren Polymerketten. Dadurch konnte der Polydispersitätsindex von 1.32 auf 1.09 reduziert und damit deutlich verbessert werden, was auf eine enge Molmassenverteilung der Polymerketten hindeutete. Diese Einheitlichkeit der Polymerketten wurde ebenfalls durch das monomodale GPC-Chromatogramm untermauert (Abbildung 74).

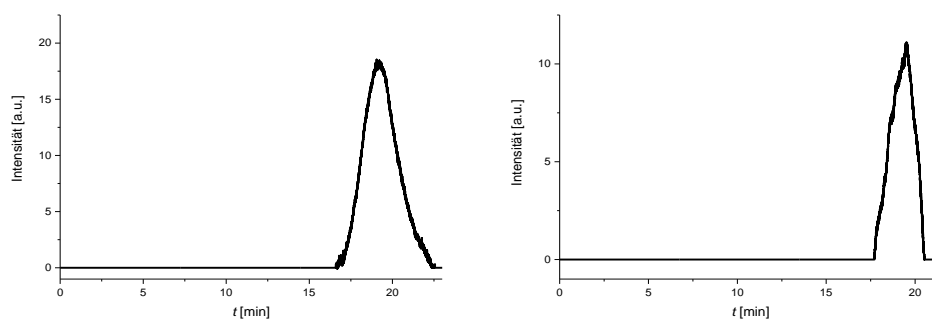
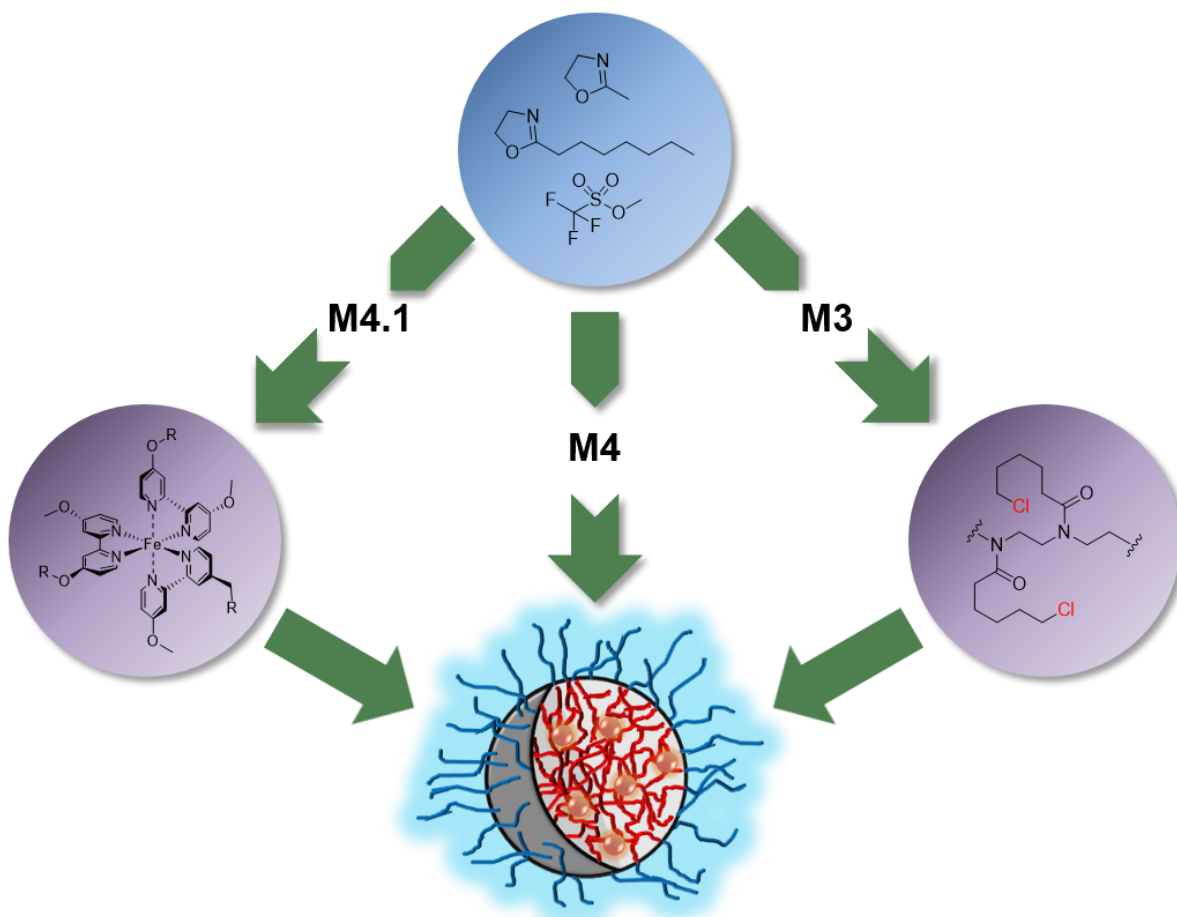


Abbildung 74: GPC-Messung von **P2** vor der Dialyse (links) und danach (rechts).

Durch diese polymeranaloge Kupplung von **L2** an ein zuvor synthetisiertes, Chlor-funktionalisiertes Präpolymer konnten somit definierte Polymere mit einer engen Molmassenverteilung dargestellt werden.

Abbildung 75 zeigt eine schematische Zusammenfassung der drei unterschiedlichen Synthesansätze.





**Abbildung 75:** Schematische Zusammenfassung der drei Syntheseansätze.

Die Charakterisierung der, über die drei unterschiedlichen Methoden aufgebauten, Polymere ist in Tabelle 1 nochmals zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Vergleich der drei Polymerisationsvarianten.

Polymer	Statistische Zusammensetzung <sup>a</sup>	$M_N^b$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_N^b$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\mathcal{D}^c$
<b>P1</b>	Me <sub>25</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	3420	3490	1.34
<b>P1.1</b>	Me <sub>23</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	3250	3550	1.12
<b>P2</b>	Me <sub>26</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	3500	4010	1.09

<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; Me = 2-Methyl-2-oxazolin; Hep = 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin; BiPy = Bipyridinoxazolin **M4** Einheiten; <sup>b</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> Bestimmt über GPC in DMF mit 5 g l<sup>-1</sup> LiBr mit linearen PS Standards.

Der Aufbau eines Präpolymers mit Chlorfunktionalitäten sowie der nachfolgenden polymeranalogen Etherkupplung von **L2** stellt die eleganteste und gleichzeitig vielversprechendste Syntheseroute zum Aufbau amphiphiler, Bipyridin-funktionalisierter Poly(2-oxazoline) dar. Dementsprechend wurden alle weiteren Poly(2-oxazoline) in dieser Arbeit über diese Methode synthetisiert.

Weiter sollten nun die Aggregate dieser amphiphilen Polymere in Wasser charakterisiert werden. Dies ist von großer Bedeutung für das Verständnis von Effekten auf die spätere Katalyse-Aktivität. Aus diesem Grund waren hierbei insbesondere die Zusammenhänge zwischen Polymerzusammensetzung, Mizellgröße und katalytischer Aktivität von Interesse. Hierfür wurden amphiphile Blockcopolymer mit verschiedenen Größen und Zusammensetzungen über die polymeranaloge Synthesevariante hergestellt und ihre wässrigen Lösungen mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung sowie Fluoreszenzspektroskopie untersucht (Tabelle 2, Tabelle 3, Tabelle 4).

Im Folgenden werden die Ergebnisse im Detail exemplarisch anhand von **P5** dargestellt. Bei der Charakterisierung der Mizellen in Wasser ist die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (engl.: *critical micelle concentration, cmc*) von großer Bedeutung. Sie gibt die Konzentration an, bei der die Wasser-Luft-Grenzfläche mit amphiphilen Polymeren gesättigt ist und die Polymere in Lösung beginnen sich zusammen zu lagern und Mizellen auszubilden (Abbildung 76).<sup>[11]</sup>

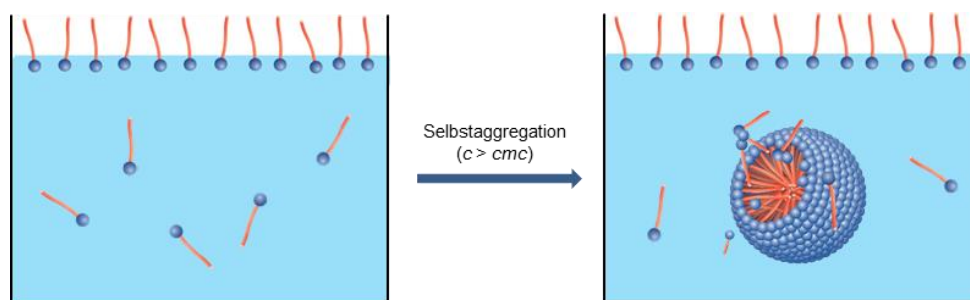


Abbildung 76: Schematische Bildung von Mizellen in Wasser.<sup>[12]</sup>

Die treibende Kraft dieser Aggregatbildung beruht hierbei auf dem *hydrophoben Effekt*. Durch die Ausbildung eines Hydratkäfigs um die hydrophoben Seitenketten der Polymere und dem daraus resultierenden höheren Ordnungsgrad der Wassermoleküle, kommt es zu einem Entropieverlust. Dieser kann bei der Mizellbildung durch Freisetzung des Käfigwassers sowie durch die intermolekularen, hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylketten kompensiert werden.<sup>[11]</sup>

Für die Bestimmung der *cmc* können verschiedenste Methode wie Leitfähigkeits- oder Oberflächenspannungsmessungen herangezogen werden.<sup>[14,15]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch alle *cmcs* mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie unter Verwendung des Fluorophors Pyren (Abbildung 77) vorgenommen.

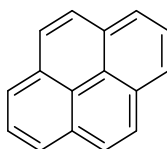
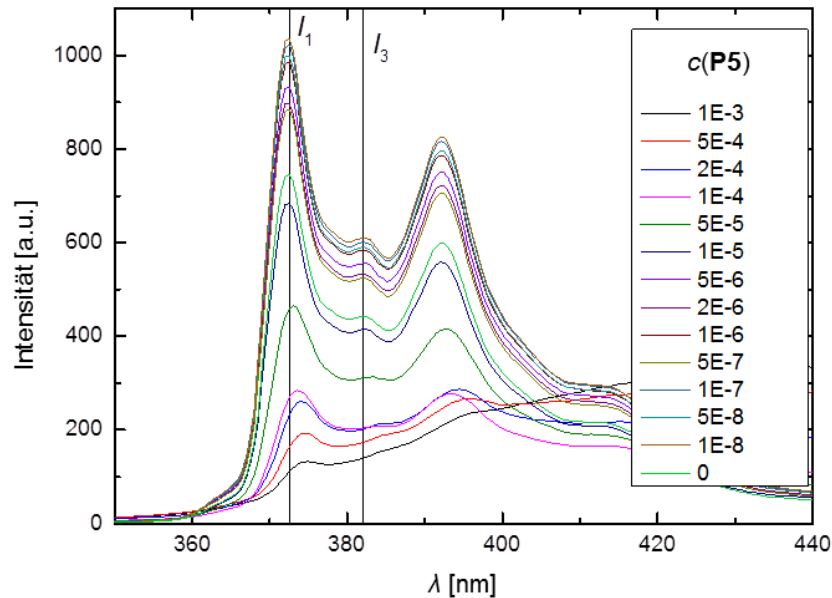


Abbildung 77: Fluoreszenzsonde Pyren.

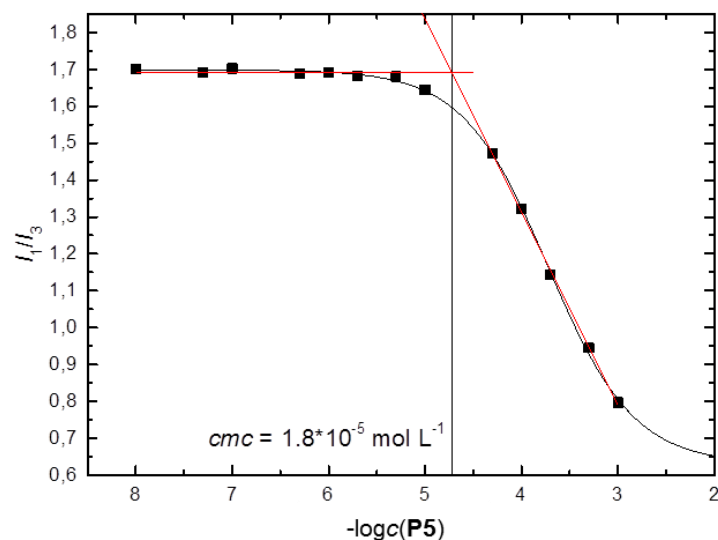
Die Feinstruktur des Pyren-Emissionsspektrums weist eine Abhängigkeit von der Polarität des umgebenen Lösemittels auf, wodurch es sich in Kombination mit seiner starken Hydrophobie als Sondenmolekül eignet. Letzterem entsprechend hat das Pyren, aufgrund des *hydrophoben Effektes*, das Bestreben in das hydrophobe Mizellinnere zu diffundieren.<sup>[11,201,202]</sup>

Das Emissions-Spektrum des Pyrens zeigt insgesamt fünf Banden, von denen die Banden  $I_1$  und  $I_3$  eine deutliche Abhängigkeit von der Umgebungspolarität aufweisen (Abbildung 78).<sup>[201,202]</sup> Die folgende Abbildung 78 zeigt die Emissionsspektren wässriger Lösungen von **P5** bei verschiedenen Konzentrationen.



**Abbildung 78:** Fluoreszenz-Emissionsspektren der wässrigen Verdünnungsreihe von **P5** mit Pyren.

Wie in Abbildung 78 zu erkennen ist, nimmt die Intensität der  $I_1$ -Bande mit steigender Polymerkonzentration ab, wohingegen die der  $I_3$ -Bande ansteigt. Wird nun der Quotient  $I_1/I_3$  gegen den dekadischen Logarithmus der Polymerkonzentration aufgetragen, lässt sich anhand der Ausgleichsgeraden der Sigmoidalfunktion die *cmc* bestimmen (Abbildung 79).



**Abbildung 79:** Bestimmung der *cmc* der mizellaren Aggregate von **P5** in Wasser.

Für **P5** ergab sich so eine *cmc* von  $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Diese, wie auch die *cmcs* von **P1** – **P10**, liegen zwischen  $1.7 \cdot 10^{-6} - 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und damit in einem typischen Größenbereich literaturbekannter Poly(2-oxazoline) (Tabelle 4).<sup>[17,44]</sup>

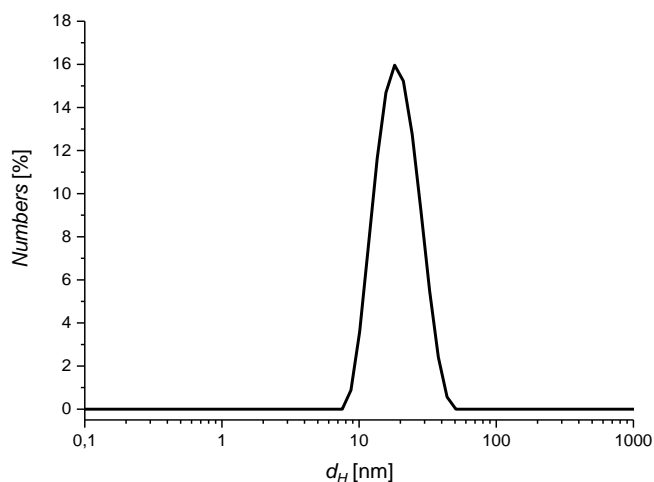
Für die Bestimmung der Größe und Form der mizellaren Aggregate wurden die Methoden der dynamischen Lichtstreuung (engl.: *dynamic light scattering*, DLS) sowie der Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: *small angle X-ray scattering*, SAXS) herangezogen.

Das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung beruht auf der Erfassung der Brown'schen Molekularbewegung von sphärischen Teilchen in Lösung. Hierbei wird durch die Intensitätsfluktuationen des Streulichts in Abhängigkeit von der Zeit, ein Größenbereich von 1 nm bis 2  $\mu\text{m}$  abgedeckt, wobei die Diffusionseigenschaften einer hypothetischen harten Kugel betrachtet werden. Über die Stokes-Einstein-Gleichung kann so der hydrodynamische Radius  $R_H$  bestimmt werden (Gleichung 2).<sup>[11,203]</sup>

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi D \eta}$$

**Gleichung 2:** Stokes-Einstein-Gleichung;  $D$  = translatorischer Diffusionskoeffizient;  $k_B$  = Boltzmann-Konstante;  $T$  = Temperatur in Kelvin;  $\eta$  = Viskosität.

Die DLS-Messungen zeigten für das Polymer **P5** in Wasser die Ausbildung von Aggregaten. Es ergab sich eine durchschnittliche Größe des hydrodynamischen Durchmessers  $d_H$  von 11.86 nm (Abbildung 80).



**Abbildung 80:** DLS-Messung der mizellen Aggregate von **P5** in Wasser.

Für die Polymere **P1** – **P10** ergaben sich hierbei hydrodynamische Durchmesser im Bereich von 8.04 – 21.16 nm (Tabelle 4). Diese Ergebnisse korrelieren gut mit anderen, literaturbekannten Blockcopolymeren basierend auf Poly(2-oxazolin) mit sterisch anspruchsvollen, hydrophoben Seitenketten.<sup>[17,44]</sup> Auffällig ist hierbei, dass Polymere, deren hydrophober Block lediglich aus dem Bipyridin-funktionalisiertem Monomer **M4** aufgebaut ist, größere Durchmesser aufweisen als jene, die statistisch noch 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin (**M2**) enthalten. Dieser Sachverhalt lässt sich durch die bereits erwähnte Neigung der Bipyridinliganden zur Clusterbildung, aufgrund von  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen,

zurückführen.<sup>[194,197]</sup> Durch Einlagerung des 2-*n*-Heptyl-2-oxazolins (**M2**) sind die langen hydrophoben Seitenketten in der Lage, dies zu unterbinden.

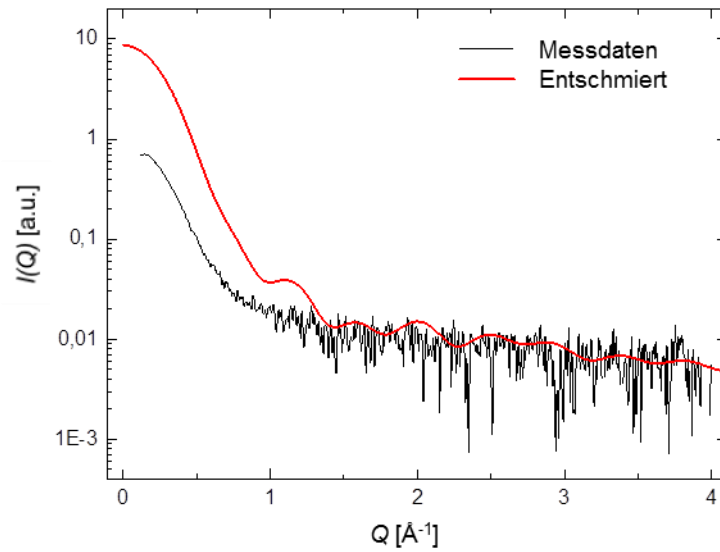
**Tabelle 2:** Hydrodynamische Durchmesser  $d_h$  von **P1** – **P10**, bestimmt mittels DLS.

Polymer	Statistische Zusammensetzung <sup>a</sup>	$d_H^b$ [nm]	$PDI^b$ [nm]
<b>P1</b>	Me <sub>25</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	11.01 (± 0.31)	0.23 (± 0.01)
<b>P2</b>	Me <sub>26</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	8.04 (± 0.22)	0.18 (± 0.01)
<b>P3</b>	Me <sub>37</sub> Hep <sub>2</sub> BiPy <sub>2</sub>	10.74 (± 0.37)	0.24 (± 0.03)
<b>P4</b>	Me <sub>40</sub> Hep <sub>5</sub> BiPy <sub>4</sub>	12.48 (± 0.36)	0.37 (± 0.02)
<b>P5</b>	Me <sub>20</sub> BiPy <sub>3</sub>	11.86 (± 0.06)	0.11 (± 0.01)
<b>P6</b>	Me <sub>38</sub> BiPy <sub>5</sub>	16.11 (± 0.25)	0.28 (± 0.01)
<b>P7</b>	Me <sub>50</sub> BiPy <sub>10</sub>	21.16 (± 0.18)	0.23 (± 0.01)
<b>P8</b>	Me <sub>28</sub> Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>3</sub>	7.59 (± 0.27)	0.32 (± 0.02)
<b>P9</b>	Me <sub>29</sub> Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>5</sub>	9.14 (± 0.25)	0.29 (± 0.02)
<b>P10</b>	Me <sub>31</sub> Hep <sub>5</sub> BiPy <sub>4</sub>	11.88 (± 0.36)	0.34 (± 0.01)

<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; Me = 2-Methyl-2-oxazolin; Hep = 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin; BiPy = Bipyridinoxazolin (**M4**) Einheiten; <sup>b</sup> Bestimmt über DLS; 1 mM bei RT in Wasser.

Als weitere Methode zur Bestimmung der Größe der Mizellaren Aggregate wurde die Röntgenkleinwinkelstreuung herangezogen.<sup>[203,204]</sup> Diese Methode dient zur Untersuchung von Makromolekülen mit einer Größe von 1 – 100 nm und gibt dabei sowohl Aufschluss über die Größe als auch die Form der Partikel. Hierbei wird durch Röntgenstrahlung eine Streukurve erzeugt, welche die Intensität in Abhängigkeit des Streuwinkels beziehungsweise dem Wellenvektorübertrag  $\vec{Q}$  angibt.<sup>[203,204]</sup>

Die Streuung beruht hierbei auf den Wechselwirkungen der ausgesendeten Strahlung mit der Elektronenhülle. Die dabei postulierte kinematische Näherung besagt, dass jede Welle nur einmal gestreut wird und weitere nachfolgende Wechselwirkungen mit dem Primärstrahl ausbleiben. Die Grundlage dieser Näherung beruht auf der Annahme, dass die Intensität des gestreuten Strahls im Vergleich zu der des Primärstrahls vernachlässigbar gering ist.<sup>[203,204]</sup> In Abbildung 81 sind sowohl die experimentell bestimmte (schwarz), als auch die entschmierte (rot) Streukurve der Mizellen von **P5** in Wasser dargestellt.



**Abbildung 81:** Experimentell bestimmte (schwarz) und entschierte (rot) Streukurve der Mizellen von **P5** in Wasser.

Die Guinier-Näherung ermöglicht die Bestimmung des Gyrationradius  $R_G$ . Darunter wird der quadratisch gemittelte Abstand aller Elektronen vom Schwerpunkt verstanden.<sup>[203,204]</sup>

$$R_G^2 = \frac{1}{V_{Mizelle}} \int r^2 dV$$

Für eine kugelförmige Mizelle mit

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

und

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

gilt

$$R_G^2 = \frac{1}{V_{Mizelle}} \int 4\pi r^4 dr = \frac{1}{V_{Mizelle}} \left[ \frac{1}{5} 4\pi r^5 \right] = \frac{1}{V_{Mizelle}} \frac{4}{5} R^5$$

$$R_G^2 = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{4}{5} \pi R^5 = \frac{3}{5} R^2$$

Damit ergibt sich für den Radius  $R$

$$R_G = \sqrt{\frac{3}{5}} R$$

**Gleichung 3:** Bestimmung von  $R$  aus  $R_G$ .<sup>[203,204]</sup>

Zur Bestimmung des Gyrationradius wurde  $\ln(I)$  gegen  $\vec{Q}^2$  aufgetragen (Abbildung 82) und anschließend die Steigung  $m$  der Regressionsgeraden ermittelt. Diese Näherung ist allerdings nur für kleine Streuvektorbeträge gültig.<sup>[203,204]</sup> Aus Gleichung 4

$$I(Q) = I(0) \exp\left(\frac{-Q^2 R_G^2}{3}\right)$$

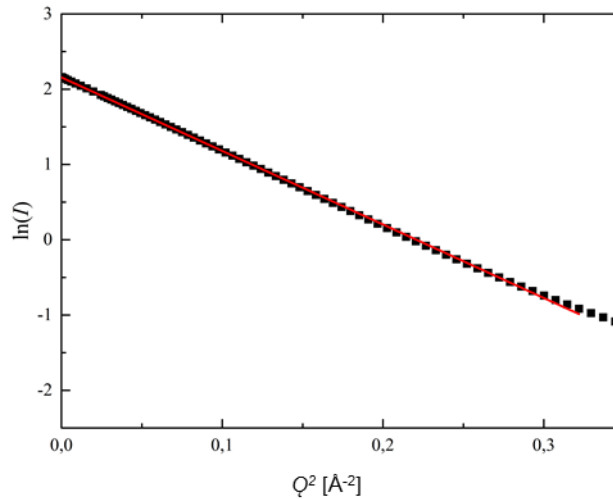
**Gleichung 4:** Berechnung von  $I(Q)$  gemäß Guinier-Näherung.<sup>[203,204]</sup>

ergibt sich für die Steigung

$$m = \frac{-R_G^2}{3}$$

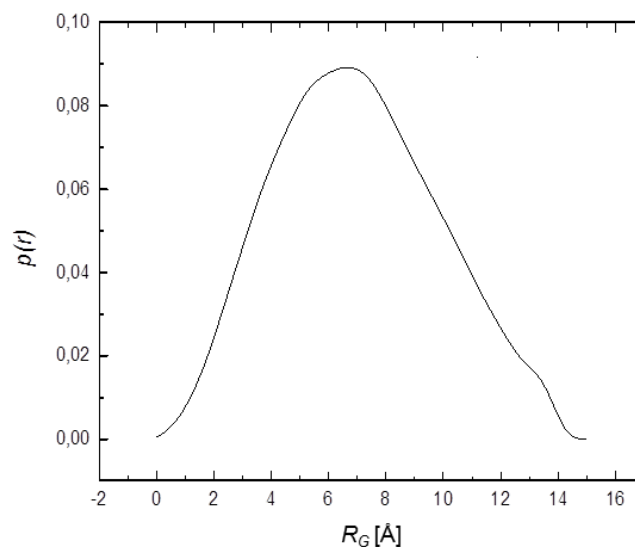
**Gleichung 5:** Steigung  $m$  der Regressionsgerade bei der Bestimmung des Gyrationradius.<sup>[203,204]</sup>

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



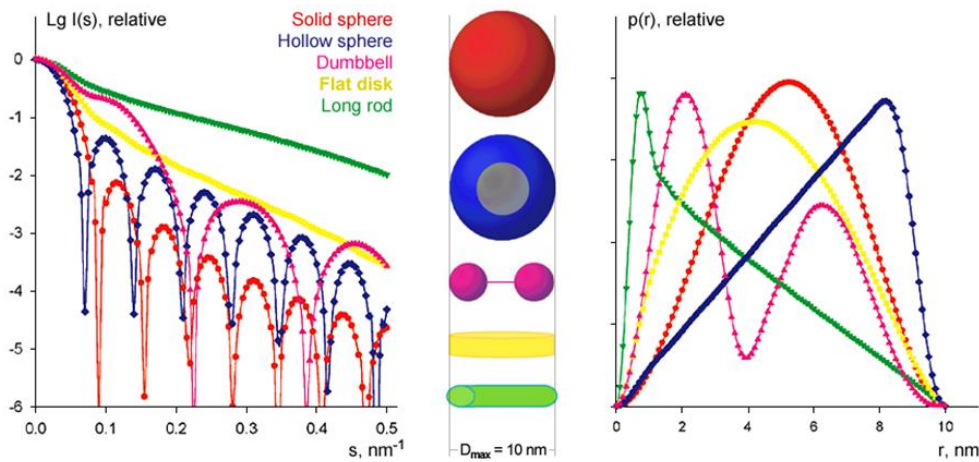
**Abbildung 82:** Guinier-Auftragung der Mizellen von **P5** in Wasser.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Radius besteht in der Bildung der Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$ . Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeit bestimmte Abstände innerhalb der Mizellen zu finden und kann mit Hilfe der Fourier-Transformation der Streukurve erhalten werden. Unter zu Hilfenahme des Computerprogramms *Gift* wurden die Paarabstandsverteilungsfunktionen (Abbildung 83, Abbildung 85) sowie die Gyrationradien der untersuchten Polymere bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet. Das Maximum der  $p(r)$ -Funktion entspricht dem am häufigsten vorkommenden Abstand der Aggregate.<sup>[203,204]</sup>



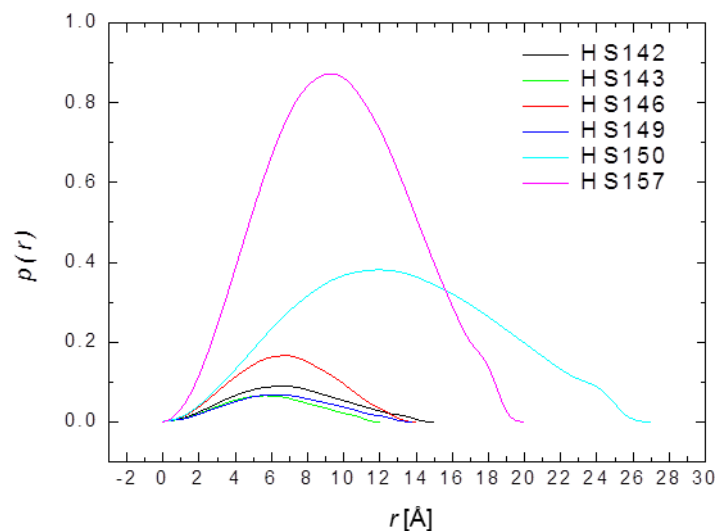
**Abbildung 83:** Paarabstandsverteilungsfunktion der mizellen Aggregate von **P5** in Wasser.

Die folgende Abbildung 84 zeigt die Beziehungen zwischen den Verläufen der Streukurven sowie Paarabstandsverteilungsfunktionen und den häufigsten unterschiedlichen Ausbildungsformen mizellarer Aggregate in Wasser.<sup>[205,206]</sup>



**Abbildung 84:** Beziehungen zwischen Aggregatsform (mitte) und Streukurve (links) bzw. Paarabstandsverteilungsfunktion (rechts) der vermessenen Mizellen in Wasser.<sup>[205,206]</sup>

Wie hierbei deutlich zu erkennen ist decken sich sowohl die Streukurve (Abbildung 81) als auch die Paarabstandsverteilungsfunktion (Abbildung 83, Abbildung 85) der mizellaren Aggregate von **P5** in Wasser mit denen von sphärischen Aggregaten. Auch für die Aggregate der anderen Polymere **P2** – **P7** decken sich die Ergebnisse mit denen kugelförmiger Mizellen (Abbildung 85).



**Abbildung 85:** Paarabstandsverteilungsfunktion der Mizellen von **P2** – **P7** in Wasser.

Die mit Hilfe der Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$  bestimmten Gyrationradien stimmen weitestgehend mit denen aus der Guinier-Auftragung bestimmten überein, was für die Qualität dieser Ergebnisse spricht und diese untermauert (Tabelle 3).



**Tabelle 3:** Durch Guinier-Auftragung (Gui) und Paarabstandsverteilungsfunktion (Paar) bestimmten Gyrationen- und Kugelradien von **P2** – **P7**.

Polymer	$m$ [nm <sup>2</sup> ]	$R_{G\text{ Gui}}$ [nm]	$R_{Gui}$ [nm]	$R_{G\text{ Paar}}$ [nm]	$R_{Paar}$ [nm]
<b>P2</b>	-7.653 ( $\pm$ 0.018)	4.79 ( $\pm$ 0.006)	6.18 ( $\pm$ 0.007)	4.52	5.84
<b>P3</b>	-9.240 ( $\pm$ 0.015)	5.26 ( $\pm$ 0.004)	6.79 ( $\pm$ 0.006)	5.18	6.69
<b>P4</b>	-4.585 ( $\pm$ 0.112)	3.71 ( $\pm$ 0.045)	4.79 ( $\pm$ 0.059)	5.08	6.56
<b>P5</b>	-9.769 ( $\pm$ 0.021)	5.41 ( $\pm$ 0.006)	6.99 ( $\pm$ 0.008)	5.38	6.95
<b>P6</b>	-33.318 ( $\pm$ 0.133)	9.99 ( $\pm$ 0.020)	12.90 ( $\pm$ 0.026)	9.95	12.85
<b>P7</b>	-20.745 ( $\pm$ 0.088)	7.88 ( $\pm$ 0.017)	10.18 ( $\pm$ 0.022)	7.39	9.54

Lediglich für **P4** ergab sich ein geringfügiger Unterschied. Bei der Guinier-Auftragung handelt es sich jedoch nur um eine Näherung für kleine Wellenvektorüberträge, welche zur zusätzlichen Bestätigung der, aus der  $p(r)$ -Funktion bestimmten, Gyrationenradien erstellt wurde.

Die so erhaltenen Radien liegen zwischen 5.84 – 12.85 nm und decken sich damit gut mit den Ergebnissen, die mit Hilfe der DLS ermittelt wurden.

Für **P6** ergab sich ein unerwartet großer Radius. In Kombination mit dem Verlauf der Paarabstandsverteilungsfunktion  $p(r)$  (Abbildung 85, hellblau), welche eine ungewöhnliche Neigung aufweist, lässt sich schlussfolgern, dass sich die Mizellen in Lösung zu nicht kugelförmigen Aggregaten zusammen lagerten.

In der folgenden Tabelle 4 sind nochmals die wichtigsten charakteristischen Größen der Polymere **P1** – **P10** zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Zusammenfassung der Polymercharakterisierung von **P1** – **P10**.

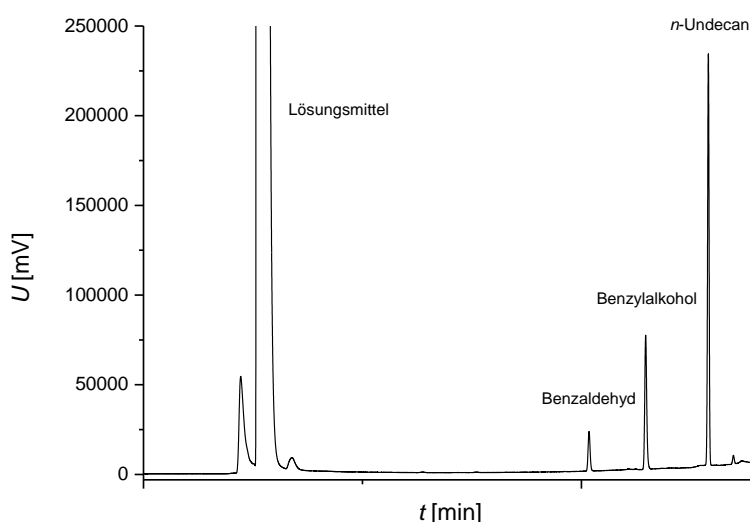
Polymer	Statistische Zusammensetzung <sup>a</sup>	$M_N^b$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_N^c$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$D^c$	$cmc^d$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	$d_H^e$ [nm]	$d^f$ [nm]
<b>P1</b>	Me <sub>25</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	3418	3490	1.34	$7.9 \cdot 10^{-6}$	11.01	n. d.
<b>P2</b>	Me <sub>26</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	3503	4010	1.09	$7.9 \cdot 10^{-6}$	8.04	11.68
<b>P3</b>	Me <sub>37</sub> Hep <sub>2</sub> BiPy <sub>2</sub>	4270	4440	1.18	$2.2 \cdot 10^{-5}$	10.74	13.12
<b>P4</b>	Me <sub>40</sub> Hep <sub>5</sub> BiPy <sub>4</sub>	5716	4660	1.15	$1.8 \cdot 10^{-6}$	12.48	13.38
<b>P5</b>	Me <sub>20</sub> BiPy <sub>3</sub>	2826	3030	1.09	$1.8 \cdot 10^{-5}$	11.86	13.90
<b>P6</b>	Me <sub>38</sub> BiPy <sub>5</sub>	5041	3230	1.20	$2.0 \cdot 10^{-5}$	16.11	25.70
<b>P7</b>	Me <sub>50</sub> BiPy <sub>10</sub>	7769	4940	1.18	$3.1 \cdot 10^{-6}$	21.16	19.08
<b>P8</b>	Me <sub>28</sub> Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>4</sub>	4525	5254	1.12	$1.7 \cdot 10^{-6}$	7.59	n. d.
<b>P9</b>	Me <sub>29</sub> Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>5</sub>	4952	5120	1.10	$2.0 \cdot 10^{-6}$	9.14	n. d.
<b>P10</b>	Me <sub>31</sub> Hep <sub>5</sub> BiPy <sub>4</sub>	4950	5085	1.10	$2.1 \cdot 10^{-6}$	11.88	n. d.

<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; Me = 2-Methyl-2-oxazolin; Hep = 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin; BiPy = Bipyridinoxazolin (**M4**) Einheiten; <sup>b</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> Bestimmt über GPC in DMF mit 5 g l<sup>-1</sup> LiBr mit linearen PS Standards; <sup>d</sup> Bestimmt über Fluoreszenzspektroskopie mit Pyren (0.1 mM in MeOH); <sup>e</sup> Bestimmt über DLS; 1 mM bei RT in Wasser; <sup>f</sup> 1 - 5 mM in Wasser.

### 4.2.3 Anwendung der amphiphilen Polymere in der Katalyse

Als Ligand für das hier verwendete Katalysatorsystem wurde 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin (**L1**) gewählt, anstatt des 2,2'-Bipyridins in der klassischen Variante von *Stahl et al.*<sup>[127]</sup> Aufgrund des +M-Effektes der Methoxysubstituenten erhöht sich die Elektronendichte in den Aromatenringen, was zu einer Verstärkung der dativen Donorbindung des Liganden führt.<sup>[199]</sup> Dadurch erhöht sich die Stabilität des Komplexes, was sich in der Reaktivität des Systems widerspiegelt.<sup>[177]</sup> So wurde dieser Ligand auch in weiterführenden Arbeiten von *Stahl et al.* verwendet.<sup>[129,131]</sup>

Zur Auswahl der Kupferspezies wurden drei unterschiedliche Kupfer(I)-Salze auf ihre Reaktivität hin getestet (Abbildung 87). Anhand von drei Testalkoholen, einem benzyllischen, allyllischen und aliphatischen wurden Umsatz-Zeit-Beziehungen mittels Gaschromatographie ermittelt und ausgewertet. Ein beispielhaftes Gaschromatogramm aus der Oxidation von Benzylalkohol ist in Abbildung 86 dargestellt.



**Abbildung 86:** Gaschromatogramm am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Acetonitril. 5 mol% CuBr, 5 mol% **L1**, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI.

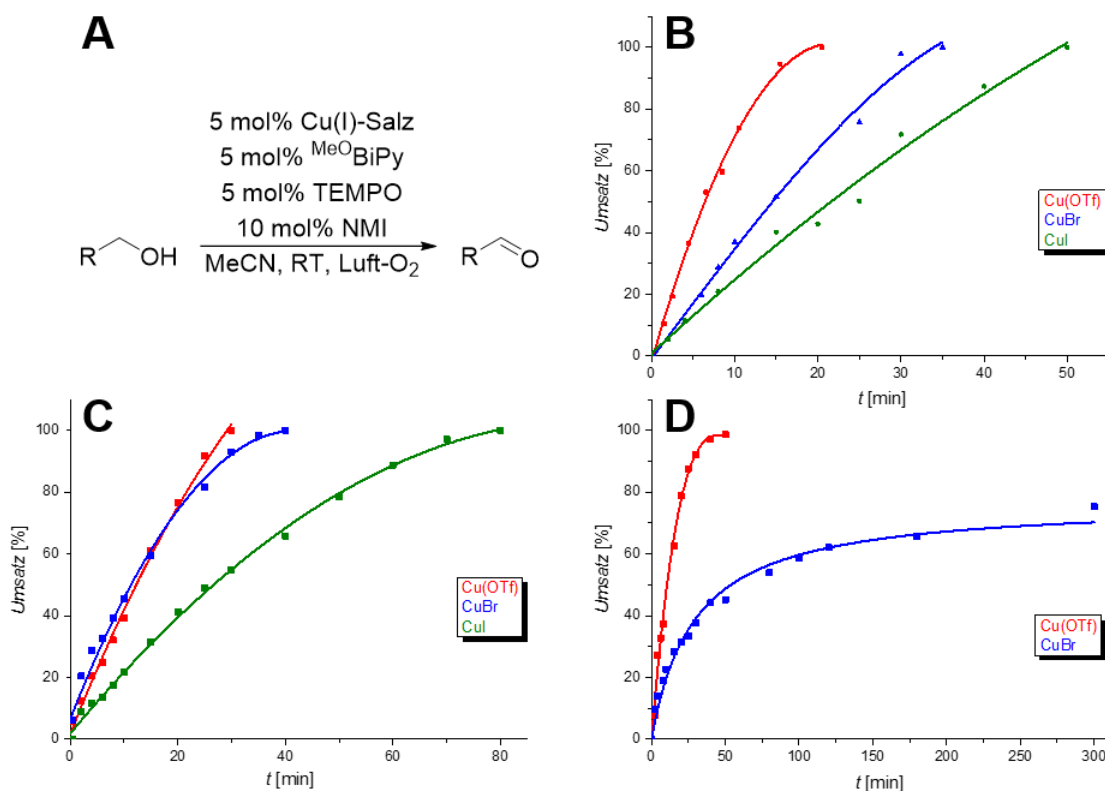
Über Integration konnte mittels der Gleichung 6 und Gleichung 7 der Umsatz des Eduktes bestimmt werden.

$$IRF = \frac{A_{IS} \times Menge_{SC}}{Menge_{IS} \times A_{SC}}$$

**Gleichung 6:** Bestimmung des Internal Response Factors. IRF = Internal Response Factor; IS = Interner Standard; SC = Specific Compound; A = Fläche.<sup>[207]</sup>

$$Menge_{SC} = \frac{Menge_{IS} \times A_{SC} \times IRF}{A_{IS}}$$

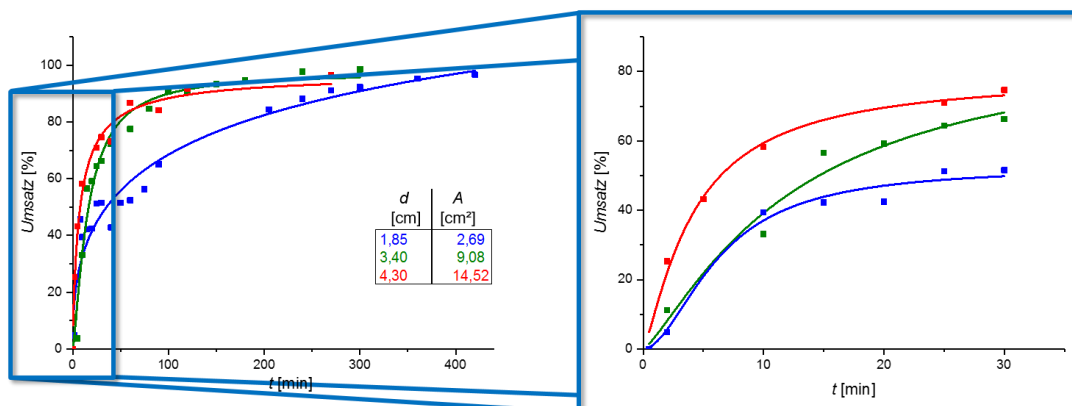
**Gleichung 7:** Bestimmung des Eduktumsatzes. IRF = Internal Response Factor; IS = Interner Standard; SC = Specific Compound; A = Fläche.<sup>[207]</sup>



**Abbildung 87:** Reaktivität von Cu(I)-Salzen in der Alkohol-Oxidation nach *Stahl et al.* in Acetonitril; **A:** Reaktionsbedingungen, **B:** Benzylalkohol, **C:** 2-Octen-1-ol, **D:** *n*-Nonanol. 5 mol% Cu(I)-Salz, 5 mol% **L1**, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI.

Die in Abbildung 87 gezeigten Umsatzdiagramme der drei primären Testalkohole wurden analog zu den Reaktionsbedingungen nach *Stahl et al.* homogen in Acetonitril durchgeführt.<sup>[127]</sup> Wie zu erkennen ist, weist Kupfer(I)triflat hier die höchste Aktivität auf, was sich mit literaturbekannten Aussagen deckt.<sup>[127]</sup> Auf Grund der deutlich höheren Hydrolysestabilität wurde sich im Rahmen dieser Arbeit allerdings bewusst für Kupfer(I)bromid entschieden.<sup>[199]</sup>

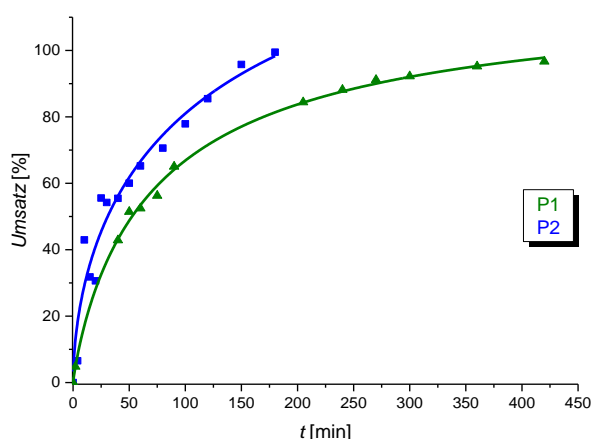
Weiter wurde, da es sich bei dem Co-Oxidant um Luftsauerstoff handelt, der Einfluss der Kontaktfläche des Lösemittels zur Luft untersucht. Hierfür wurden die Umsatz-Zeit-Beziehungen in Abhängigkeit von der Größe des Grenzflächenquerschnittes erstellt (Abbildung 88).



**Abbildung 88:** Einfluss der Grenzflächengröße auf die katalytische Aktivität am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol. 5 mol% CuBr, 5 mol% **L1**, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI.

Wie in Abbildung 88 zu erkennen ist, führt eine Vergrößerung des Grenzflächenquerschnittes zu einer Erhöhung des Gasaustausches zwischen dem Lösemittel und der Luft, was eine Beschleunigung der Reaktion zur Folge hat. Aus diesem Grund wurden alle in dieser Arbeit durchgeführten Katalyse-Experimente, aus Vergleichsgründen, in baugleichen Gefäßen unter derselben Rührgeschwindigkeit durchgeführt.

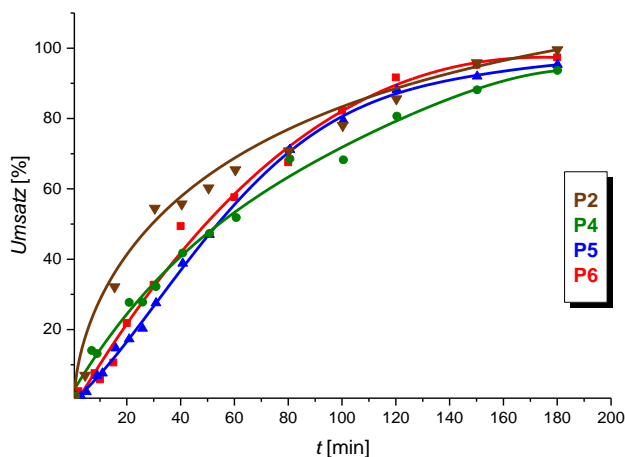
Weiter sollte der Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die katalytische Aktivität des polymeren Trägermaterials untersucht werden. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben wurde, wurden drei verschiedene Ansätze zur Polymersynthese verfolgt. Um den Einfluss der partiellen Terminierung durch den Bipyridinliganden während der Direktpolymerisation von **M4** deutlich zu machen, wurden die Aktivitäten zweier unterschiedlich synthetisierten Polymere, **P1** und **P2**, in der mizellaren Oxidation von Benzylalkohol in Wasser gegenübergestellt (Abbildung 89).



**Abbildung 89:** Vergleich der Aktivitäten von **P1** (Direktpolymerisation) und **P2** (polymeranaloge Kupplung des Liganden) am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser. 5 mol% Cu(I)-Salz, 5 mol% **P1/P2-Ligand**, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI.

Wie in Abbildung 89 zu erkennen ist weist **P1** eine deutlich verringerte Aktivität im Vergleich zu **P2** auf. Die vergleichbare molekulare Zusammensetzung der Polymere legt nahe, dass sich die hier dargestellten Reaktivitätsunterschiede auf die Synthese und die daraus resultierende Verfügbarkeit der Bipyridinliganden zurückführen lassen.

Um nun die Effekte der Zusammensetzung und Größe des polymeren Liganden auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, wurden die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Polymere **P2** – **P7** in der mizellaren Oxidation von Benzylalkohol eingesetzt (Tabelle 5). Die Umsatz-Zeit-Beziehungen von vier dieser Polymere sind in Abbildung 90 dargestellt.



**Abbildung 90:** Einfluss der Zusammensetzung und Größe des polymeren Liganden am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% **P2/P4/P5/P6**-Ligand, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI.

Die hierbei erhaltenen Umsatzdiagramme legen nahe, dass diese Parameter keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Lediglich der statistische Einbau von 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin (**M2**) in den hydrophoben Block beschleunigt die Mizellbildung und die damit verbundene makroskopisch zu beobachtende Löslichkeit des Polymers. Die in der folgenden Tabelle 1 dargestellten TOF-Zahlen untermauern nochmals dieses Ergebnis.

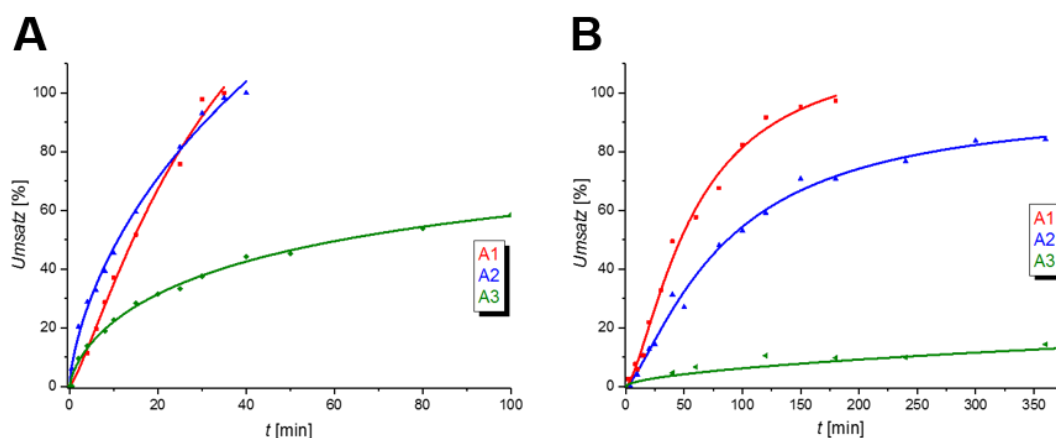
**Tabelle 5:** Einfluss der Polymerzusammensetzung und -größe auf die katalytische Aktivität am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser.

<chem>c1ccc(cc1)CO</chem> 5 mol% CuBr 5 mol% Ligand 5 mol% TEMPO 10 mol% NMI $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O, RT, 3 h, Luft-O}_2}$ <chem>c1ccc(cc1)C=O</chem>			
Polymer	Statistische Zusammensetzung <sup>a</sup>	Umsatz <sup>b</sup> [%]	TOF <sup>c</sup> [h <sup>-1</sup> ]
<b>P2</b>	Me <sub>26</sub> Hep <sub>3</sub> BiPy <sub>2</sub>	99	16.7
<b>P3</b>	Me <sub>37</sub> Hep <sub>2</sub> BiPy <sub>2</sub>	95	16.3
<b>P4</b>	Me <sub>40</sub> Hep <sub>5</sub> BiPy <sub>4</sub>	94	10.9
<b>P5</b>	Me <sub>20</sub> BiPy <sub>3</sub>	98	11.3
<b>P6</b>	Me <sub>38</sub> BiPy <sub>5</sub>	98	13.3
<b>P7</b>	Me <sub>50</sub> BiPy <sub>10</sub>	88	11.6

<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; Me = 2-Methyl-2-oxazolin; Hep = 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin; BiPy = Bipyridinoxazolin (**M4**) Einheiten; <sup>b</sup> Bestimmt über GC; <sup>c</sup> Bestimmt über GC als arithmetisches Mittel nach 50% des angegebenen Umsatzes.

Die Unabhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Zusammensetzung der polymeren Liganden erlaubt, dass die im Laufe dieser Arbeit erhaltenen Katalyse-Ergebnisse in Korrelation zueinander gestellt und diskutiert werden können, obwohl sich ihre molekulare statistische Zusammensetzung geringfügig unterscheidet.

In der folgenden Abbildung 91 sind beispielhaft die Umsatz-Zeit-Beziehungen der Oxidationen eines benzyllischen, allyllischen und aliphatischen Alkohols dargestellt. Die homogene Variante in Acetonitril (Abbildung 91, links) verläuft dabei analog zu den Reaktionsbedingungen nach *Stahl et al.* mit **L1**,<sup>[127,130,131]</sup> wohingegen bei der Variante in Wasser unter mizellaren Bedingungen (Abbildung 91, rechts) der polymere Ligand **P5** verwendet wurde. Um die Ergebnisse vergleichbar zu halten, wurden alle Katalysen bei einer Ligandenkonzentration von 5 mM durchgeführt.



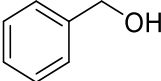
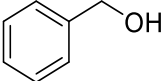
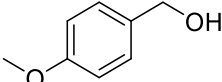
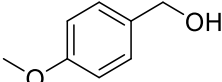
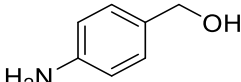
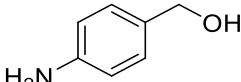
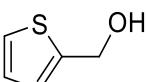
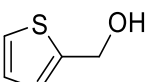
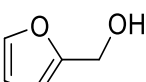
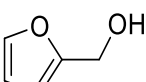
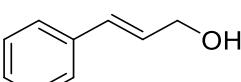
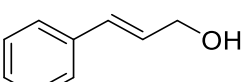
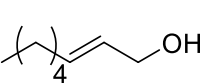
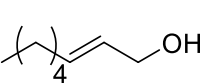
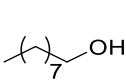
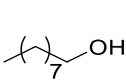
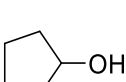
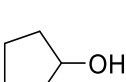
**Abbildung 91:** Oxidation von Benzylalkohol (**A1**), Oct-2-en-1-ol (**A2**) und *n*-Nonanol (**A3**) unter homogenen Bedingungen in Acetonitril mit **L1** (**A**); unter mizellaren Bedingungen in Wasser mit **P5** (**B**). 5 mol% CuBr, 5 mol% **L1/P5-Ligand**, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI.

Obwohl die homogene Katalyse in Acetonitril deutlich schneller verläuft als die Variante unter mizellaren Bedingungen, zeigte letztere doch annehmbare Aktivitäten, insbesondere für benzyllische und allyllische Alkohole.

Um die Toleranz dieses Polymer-geträgerten Katalysatorsystems gegenüber funktionellen Gruppen zu zeigen, sowie deren Einfluss auf die Reaktivität in der mizellaren Katalyse in Wasser zu untersuchen, wurde ein umfangreiches Substratscreening durchgeführt (Tabelle 6). Hierfür wurden eine Reihe von primären benzyllischen (**1 – 3**), heterocyclischen (**4, 5**) und allyllischen Alkoholen (**6, 7**) ausgewählt. Des Weiteren sollte der Einsatz von aliphatischen Alkoholen, sowohl primären (**8, 9**) als auch sekundären (**10**), die Grenzen des Katalysatorsystems austesten. Diese unaktivierten Alkohole weisen aufgrund der starken  $\alpha$ -C-H-Bindungsstärke sowie des höheren  $pK_a$ -Wertes der Hydroxy-Gruppe eine geringe Reaktivität in dieser Oxidation auf.<sup>[128,135]</sup>

Alle Alkohole wurden sowohl mit dem, für aktivierte primäre Alkohole, selektiven *N*-Oxyl Radikal TEMPO als auch mit dem für alle primären und sekundären Alkohole reaktiven ABNO umgesetzt. Dies soll nochmals die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieses Katalysatorsystems, in beispielsweise der Naturstoffsynthese, untermauern.

**Tabelle 6:** Substratscreening der Mizellaren Oxidation in Wasser.<sup>a</sup>

		5 mol% CuBr 5 mol% <b>P9/P10</b> -Ligand 5 mol% <i>N</i> -Oxyl Radikal 10 mol% NMI H <sub>2</sub> O, RT, Luft-O <sub>2</sub>					
		$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\   \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\xrightarrow{\hspace{10em}}$				$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\    \\ \text{R}^1-\text{C} \end{array}$
Nr.	Substrat	Radikal	<i>t</i> [h]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	Ausbeute <sup>c</sup> [%]		
1a		ABNO	2	95 (± 3)	92		
1b		TEMPO	3	99 (± 0)	96		
2a		ABNO	2	96 (± 3)	91		
2b		TEMPO	3	94 (± 4)	90		
3a		ABNO	2	74 (± 4)	69		
3b		TEMPO	3	85 (± 4)	81		
4a		ABNO	2	90 (± 3)	85		
4b		TEMPO	3	62 (± 2)	56		
5a		ABNO	2	79 (± 3)	72		
5b		TEMPO	3	58 (± 0)	54		
6a		ABNO	2	91 (± 3)	89		
6b		TEMPO	3	87 (± 4)	84		
7a		ABNO	2	79 (± 3)	71		
7b		TEMPO	3	73 (± 2)	64		
8a		ABNO	2	67 (± 2)	59		
8b		TEMPO	3	9 (± 1)	5		
9a		ABNO	2	44 (± 2)	37		
9b		TEMPO	3	3 (± 1)	n. d.		

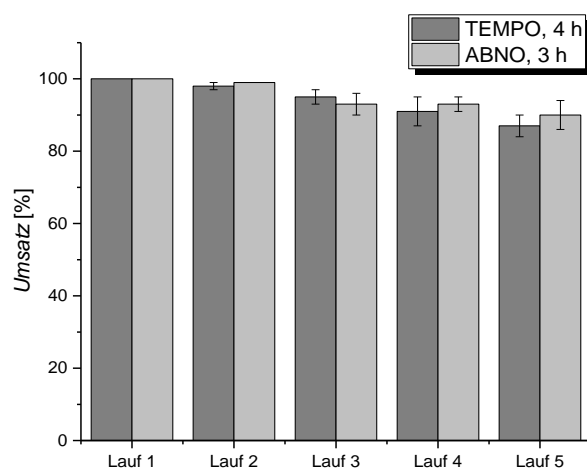
<sup>a</sup> 25 μmol CuBr, 5 mM Polymerlösung (**P9/P10**) in 2 ml Wasser, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>c</sup> Durchschnittliche isolierte Ausbeute (3 Läufe) nach Aufreinigung.

Die hier gezeigten Ergebnisse der Katalyse unter Mizellaren Bedingungen in Wasser korrelieren mit denen, im homogenen Medium erhaltenen, von *Stahl et al.*<sup>[127,130,131]</sup> Hierbei zeigt das Katalysatorsystem unter Verwendung von ABNO als *N*-Oxyl Radikal bei allen Alkoholen eine erhöhte Aktivität, welche allerdings nicht so stark ausgeprägt ist wie bei der homogenen Variante in Acetonitril. Zudem ermöglicht der Einsatz von ABNO im Gegensatz zu TEMPO auch unaktivierte aliphatische Alkohole (**8**) sowie sekundäre (**9**) zu oxidieren. Für die benzylicischen Alkohole (**1**, **2**) wurden quantitative Umsätze erzielt, wobei die Reaktionszeit durch den Austausch von TEMPO durch ABNO reduziert werden konnte. 4-Aminobenzylalkohol (**3**) zeigte im Vergleich dazu geminderte Umsätze, was auf eine gesteigerte Hydrophilie zu erklären ist. Dadurch kommt es zu einer Veränderung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen hydrophilem Lösemittel und hydrophoben Nanopartikelinnerem, was in einer geringeren Löslichkeit im Kern resultiert. Diese

Problematik auf Grund von erhöhter Hydrophilie erklärt auch den geringeren Umsatz von Furfurylalkohol (**5**) und zu 2-Thiophen-methanol (**4**). Anhand von letzterem wird die Toleranz des Katalysatorsystems gegenüber funktionellen Gruppen deutlich, da beispielsweise Palladiumkatalysatoren zur Inaktivierung durch Schwefelverbindungen neigen. Der erhöhte Umsatz von Zimtalkohol (**6**) im Vergleich zum Oct-2-en-1-ol (**7**) erklärt sich durch den zusätzlich in Konjugation stehenden aromatischen Ring.

Nachdem nun in Tabelle 6 die Vielfältigkeit und die Toleranz dieses Polymer-geträgerten Katalysatorsystems in Wasser unter Beweis gestellt wurde, sollte weiter noch die Rezyklierbarkeit des Trägers untersucht werden. Dieser Sachverhalt hat unter ökologischer, atomökonomischer und kommerzieller Betrachtung große Bedeutung. Insbesondere aus ökologischer Sicht wäre die, auf Rückgewinnung und Wiederverwertung zurückzuführende, Reduzierung des, an den Polymerliganden gebundenen, Kupfersalzes von enormer Relevanz.

Aus diesem Grund wurde die Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems, sowohl mit TEMPO als auch mit ABNO, in fünf konsekutiven Läufen in der mizellaren Oxidation von Benzylalkohol in Wasser untersucht (Abbildung 92).



**Abbildung 92:** Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems (**P5**) am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% **P5**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

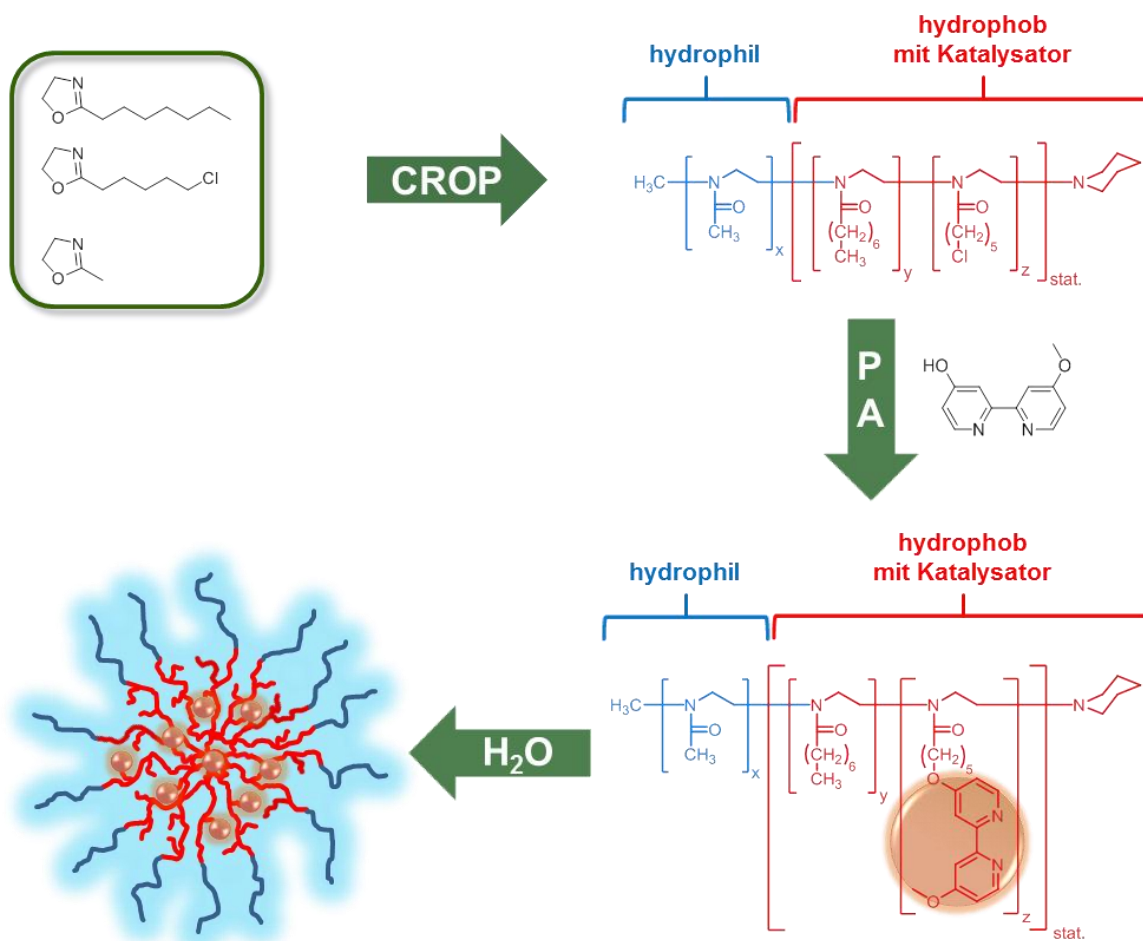
Wie in Abbildung 92 zu erkennen ist, zeigte das mizellare Katalysatorsystem auf Basis von **P5** auch nach fünf konsekutiven Läufen keine signifikante Verringerung der katalytischen Aktivität. Sowohl bei Verwendung von ABNO als auch von TEMPO konnten nach dem fünften Lauf immer noch ungefähr 90% des Umsatzes erzielt werden.

### 4.3 Zusammenfassung

Die Synthese von katalytisch aktiven, Bipyridin-funktionalisierten, amphiphilen Poly(2-oxazolin)en war erfolgreich. Hierfür wurde ein Bipyridinligand über eine Polymer-analoge Etherkupplung in ein zuvor synthetisiertes Präpolymer eingeführt. Durch diese Polymer-



analoge Reaktion konnten im Gegensatz zu der Direktpolymerisation des Bipyridin-funktionalisierten 2-Oxazolins **M4**, wohl definierte Polymere mit einer monodispersen Verteilung aufgebaut werden (Abbildung 93). Diese Polymere, sowie ihre Aggregate wurden mittels NMR-Spektroskopie, der GPC, Fluoreszenzspektroskopie sowie DLS charakterisiert. Zusätzliche SAXS-Messungen bestätigten die sphärische Morphologie der Polymermizellen in Wasser.



**Abbildung 93:** Schematische Darstellung der erfolgreichen Synthese der katalytisch-aktiven, amphiphilen Poly(2-oxazoline) für die mizellare Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierte Oxidation. **PA** = Polymer-analoge Etherkupplung; **CROP** = kationische, ringöffnende Polymerisation.

Weiter wurden diese Polymere in einem ausgiebigen Substratscreening auf ihre katalytische Aktivität hin getestet. Im Vergleich zu dem homogenen System basierend auf den Arbeiten von *Stahl et al.*,<sup>[127,130,131]</sup> zeigten die mizellaren Systeme vergleichbare Trends bezogen auf die Toleranz und Reaktivität der verschieden-funktionalisierten Alkohole. Ein enormer Vorteil dieses immobilisierten Systems lag in der Rezyklierbarkeit. Hierbei konnte nach fünf konsekutiven Läufen sowohl mit ABNO als auch mit TEMPO noch ein Umsatz von ungefähr 90% erzielt werden.

Damit konnten erfolgreich katalytisch-aktive, Bipyridin-funktionalisierte, amphiphile Poly(2-oxazoline) synthetisiert und charakterisiert werden, welche die Umsetzung verschieden-funktionalisierter Alkohole in Wasser unter mizellaren Bedingungen zu den korrespondierenden Aldehyden ermöglichten. Ein entscheidender Vorteil gegenüber der homogenen Variante lag hierbei in der Rezyklierbarkeit des Katalysators.

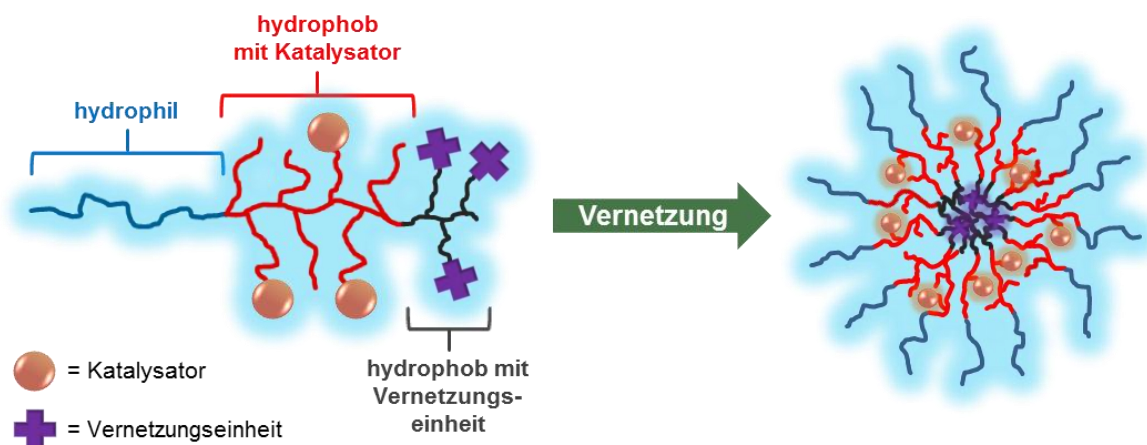


## 5. Kern-vernetzte Nanopartikel für die Katalyse

### 5.1 Zielsetzung

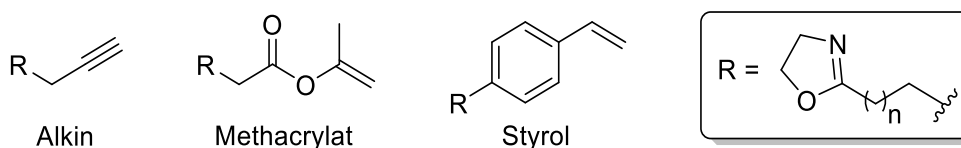
Das Ziel dieses Kapitels bestand in der Synthese und Charakterisierung von stabilen, katalytisch-aktiven Nanopartikeln auf Poly(2-oxazolin)-Basis und deren erfolgreicher Anwendung in der aeroben Cu(I) / *N*-Oxyl katalysierten Oxidation von Alkoholen.

Hierfür sollte zunächst, analog zu Kapitel 4, ein amphiphiles, katalytisch-aktives Poly(2-oxazolin) synthetisiert werden, welches über einen zusätzlichen, im Nachhinein vernetzbaren Block verfügte. Hierbei fiel die Wahl auf einen zusätzlichen hydrophoben dritten Polymerblock, welcher nach der späteren, radikalischen Vernetzung zu einem sternförmigen Nanopartikel führen sollte (Abbildung 94). Auf die Beweggründe für diese Entscheidungen wird im Laufe dieses Kapitels detailliert eingegangen.



**Abbildung 94:** Schematischer Aufbau des zu synthetisierenden Triblockcopolymeren und des nach Vernetzung erhaltenen, sternförmigen Nanopartikels.

Dementsprechend sollte ein hydrophobes, radikalisch-vernetzbares 2-Oxazolin synthetisiert werden (Abbildung 95).



**Abbildung 95:** Mögliche Funktionalitäten für eine spätere radikalische Vernetzung.

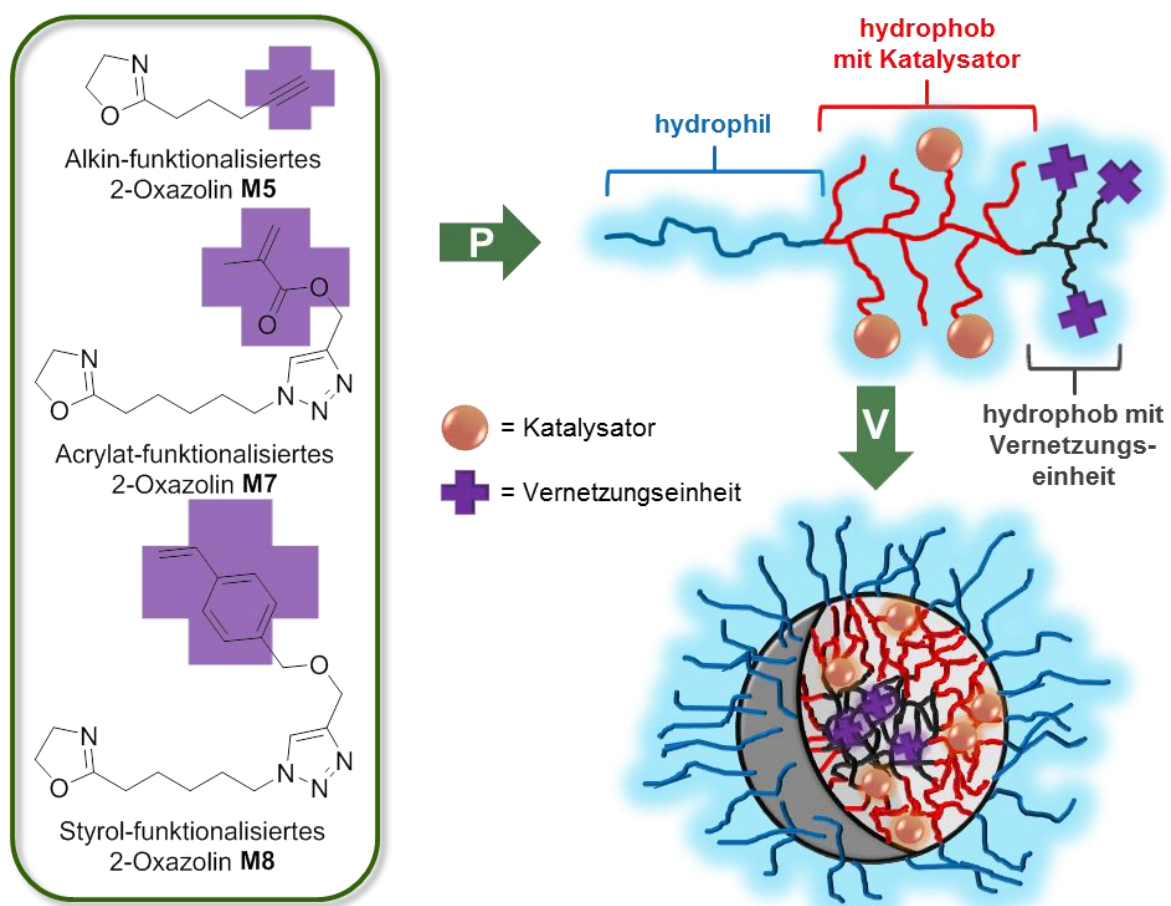
Nach erfolgreichem Aufbau eines Triblockcopolymeren und dessen umfangreicher Charakterisierung mittels gängiger Methoden sollten die mizellaren Aggregate zu stabilen Nanopartikeln vernetzt werden (Abbildung 94).

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels sollte sich eine umfassende Katalyse-Studie anschließen, welche, analog zu Kapitel 4.2.3, Aspekte wie Aktivität, Substrattoleranz sowie Rezyklierbarkeit einschließen sollte.

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 Synthese und Charakterisierung der Kern-vernetzten Nanopartikel

Die erfolgreiche Synthese der Kern-vernetzten Nanopartikel bestand aus drei Teilschritten. Angefangen mit der Synthese eines vernetzbaren 2-Oxazolin-Monomers (**M5**, **M7** und **M8**), folgte der Aufbau eines amphiphilen Triblockcopolymers, welches im letzten Schritt zu sternförmigen, Kern-vernetzten Nanopartikeln vernetzt werden musste (Abbildung 96).



**Abbildung 96:** Syntheschema für die Kern-vernetzten Triblockcopolymer Nanopartikel.

#### 5.2.1.1 Synthese über das Alkin-funktionalisierte 2-Oxazolin M5

Der erste Ansatz, der im Rahmen dieses Kapitels ausgearbeitet wurde, bestand in der Synthese des Alkin-funktionalisierten 2-Oxazolins (**M5**) (Abbildung 97),<sup>[78]</sup> welches nach erfolgreichem Einbau in ein amphiphiles Poly(2-oxazolin) durch eine UV-induzierte Thiol-Alkin-Vernetzung stabilisiert werden sollte.<sup>[208,209]</sup>

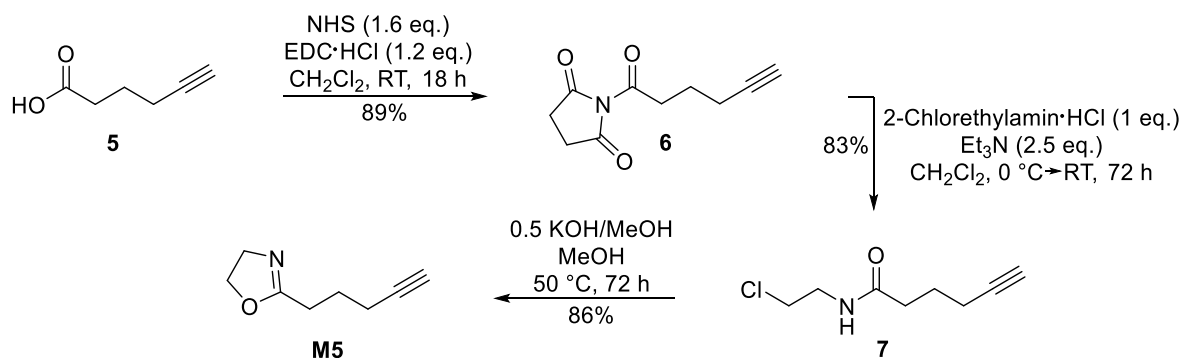


Abbildung 97: Syntheseroute zum Alkin-funktionalisierten 2-Oxazolin **M5**.<sup>[78]</sup>

Ausgehend von 5-Hexinsäure (**5**) wurde die Carbonsäure durch eine EDC·HCl vermittelte Esterkupplung in einen NHS-Aktivester (**6**) überführt, welcher im nächsten Schritt mit 2-Chlorethylamin·Hydrochlorid zu dem entsprechenden Amin (**7**) umgesetzt wurde. Im letzten Syntheseschritt wurde eine Basen-katalysierte Ringschlussreaktion durchgeführt. 2-(Pent-4-yn-1-yl)-2-oxazolin (**M5**) wurde hierbei ausgehend von 5-Hexinsäure (**5**) über drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 64% erhalten.<sup>[78]</sup> **M5** wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und ESI-MS charakterisiert und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **M5** ist in Abbildung 98 dargestellt.

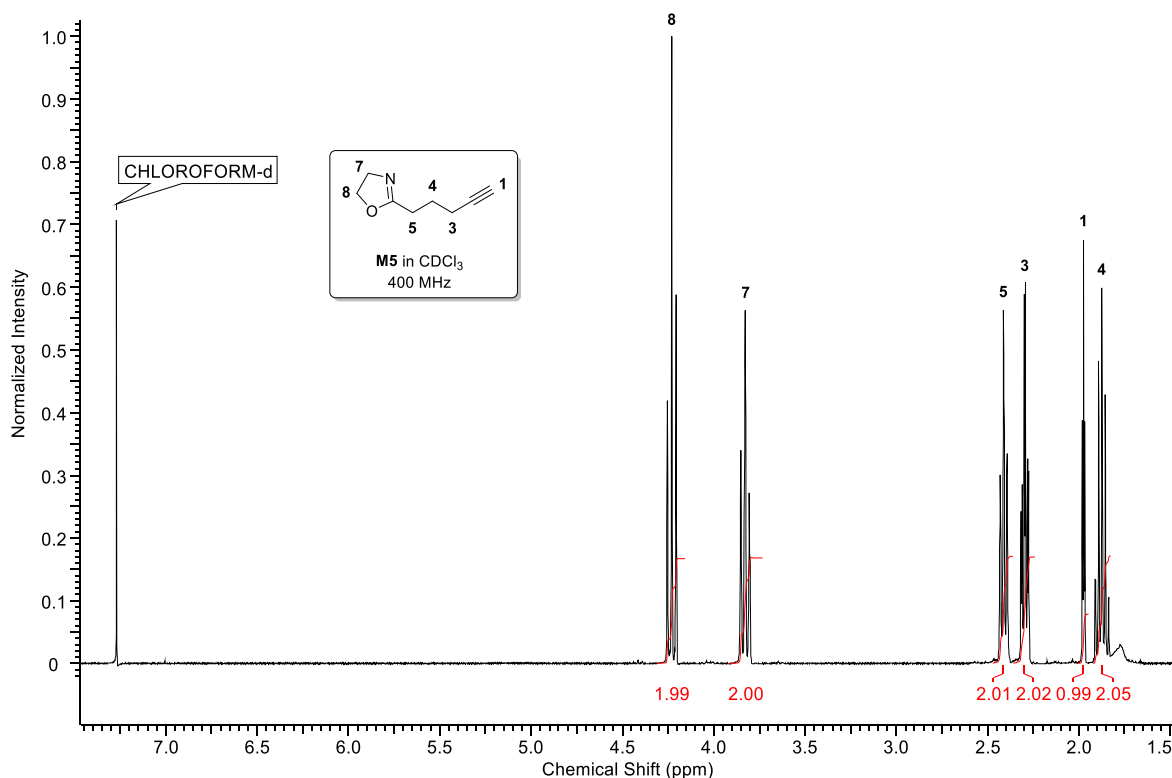


Abbildung 98: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **M5**.

Nach erfolgreicher Synthese von **M5** sollte nun ein amphiphiles Triblockcopolymer basierend auf Poly(2-oxazolin) aufgebaut werden (Abbildung 99).

## 5. Kern-vernetzte Nanopartikel für die Katalyse

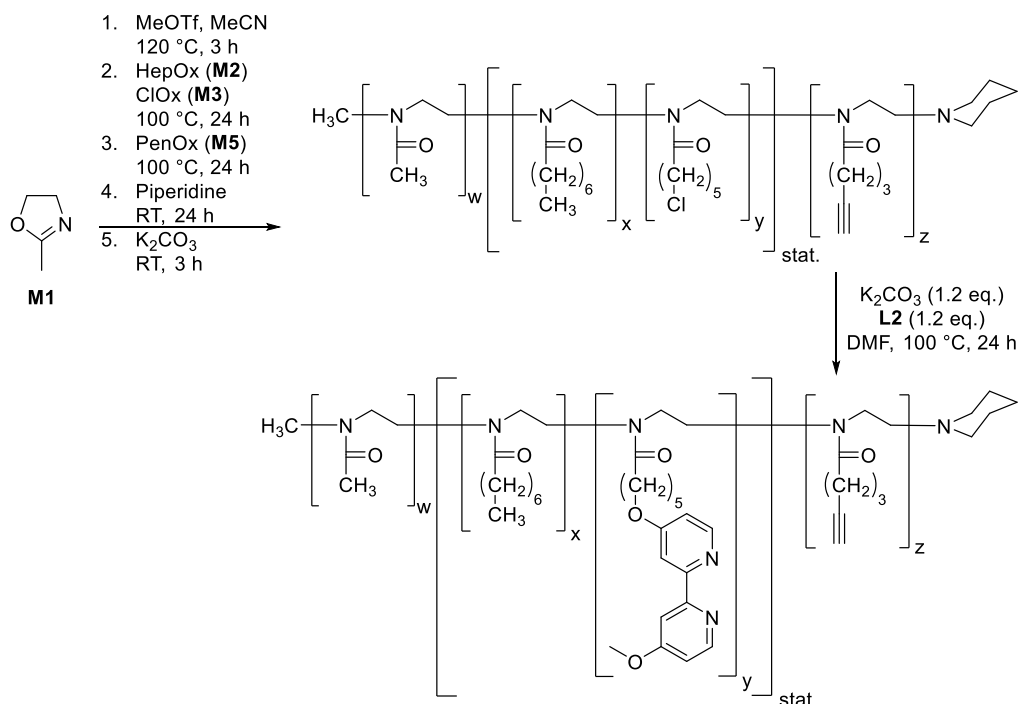


Abbildung 99: Syntheseroute zu den amphiphilen, Bipyridin-funktionalisierten Triblockcopolymeren.

Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **P11** ist in Abbildung 100 dargestellt.

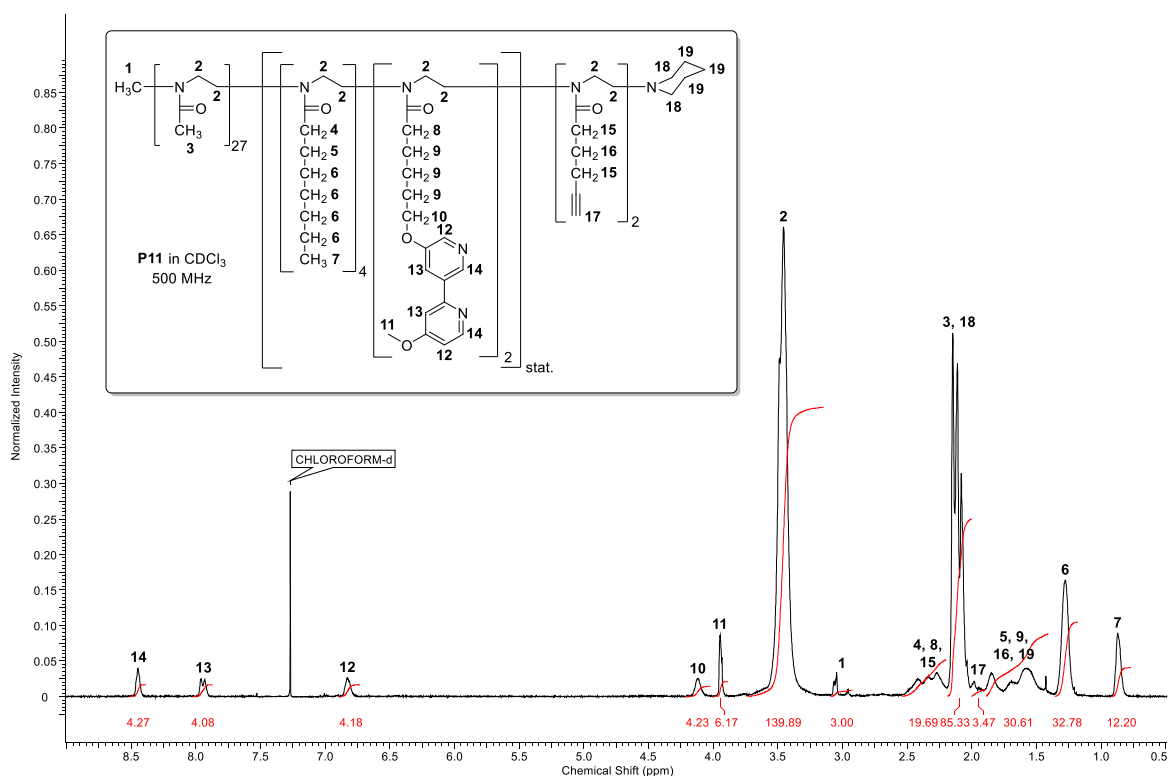


Abbildung 100: Amphiphiles, Bipyridin-funktionalisiertes Triblockcopolymer **P11**.

Die vollständige Charakterisierung von **P11** und dessen Aggregate in Wasser ist in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Charakterisierung des amphiphilen Triblockcopolymers **P11**.

Polymer	Statistische Zusammensetzung <sup>a</sup>	$M_N^b$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_N^c$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$D^c$	$cmc^d$ [mol·L <sup>-1</sup> ]
<b>P11</b>	Me <sub>27</sub> (Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>2</sub> )Pen <sub>2</sub>	4050	5690	1.15	3.3·10 <sup>-6</sup>

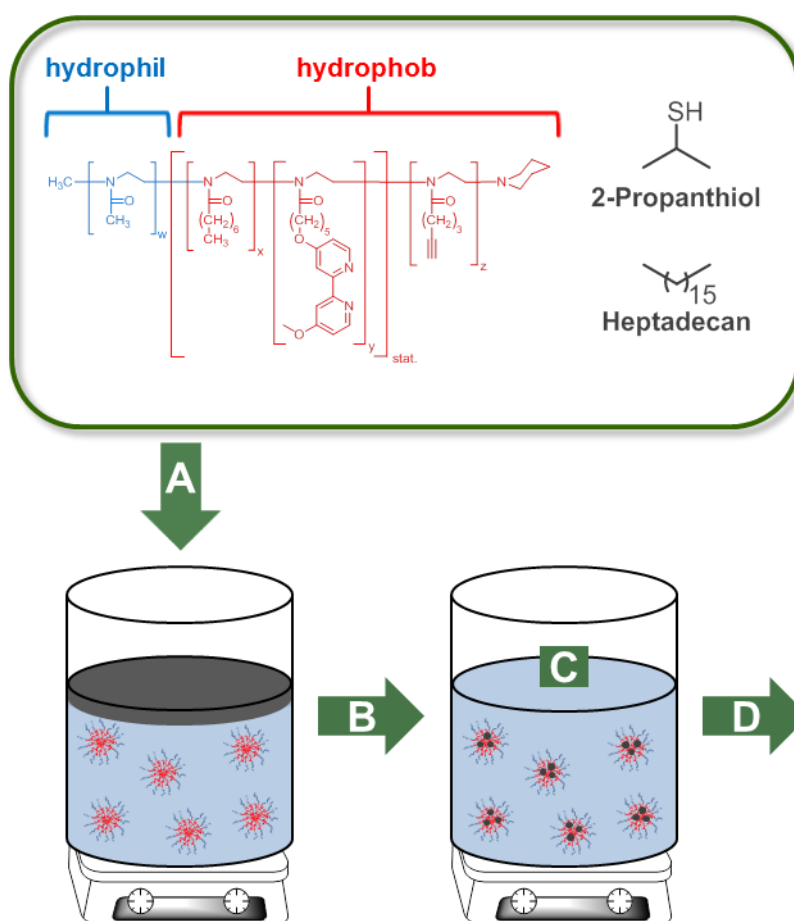
<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR; Me = 2-Methyl-2-oxazolin; Hep = 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin; BiPy = Bipyridinoxazolin (**M4**) Einheiten, Pen = Alkinoxazolin (**M5**) Einheiten; <sup>b</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> Bestimmt über GPC in DMF mit 5 g l<sup>-1</sup> LiBr mit linearen PS Standards; <sup>d</sup> Bestimmt über Fluoreszenzspektroskopie mit Pyren (0.1 mM in MeOH).

**Tabelle 8:** DLS-Messungen des amphiphilen Triblockcopolymers **P11**.

Polymer	$d_H^a$ (H <sub>2</sub> O) [nm]	$PDI^a$ (H <sub>2</sub> O)	$d_H^a$ (MeOH) [nm]	$PDI^a$ (MeOH)
<b>P11</b>	7.99 (± 0.27)	0.17 (± 0.02)	2.12 (± 0.05)	0.21 (± 0.03)

<sup>a</sup> Bestimmt über DLS; 1 mM bei RT.

Weiter sollten nun die mizellaren Aggregate von **P11** in Wasser durch eine UV-induzierte Thiol-Alkin-Vernetzung stabilisiert werden (Abbildung 101).<sup>[208,209]</sup>



**Abbildung 101:** Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese durch die UV-induzierte Thiol-Alkin-Vernetzung. **A:** Mizellbildung der amphiphilen Blockcopolymeren in Wasser (1 mM); **B:** Entfernen des Sauerstoffs durch Entgasen mit Argon für 30 min, anschließende Homogenisierung mittels Sonifizierung (5 min); **C:** Einlagerung von 2-Propanthiol (0.06 eq. pro Alkin), und Heptadecan (1 µl); **D:** Vernetzungsreaktion: 2.5 h bei UV-Bestrahlung; **E:** kernvernetzter Nanopartikel.<sup>[208]</sup>



## 5. Kern-vernetzte Nanopartikel für die Katalyse

Der erste Schritt bestand hierbei in der Bildung einer 1 mM Polymerlösung in Wasser, zu der 0.06 Äquivalente 2-Propanthiol pro Alkinfunktionalität und 1  $\mu$ l *n*-Heptadecan gegeben wurden (**A**). Die anschließende 30-minütige Entgasung mit Argon sollte das vollständige Entfernen des gelösten Sauerstoffes sicherstellen, der durch seine Fähigkeit als Radikalfänger eine erfolgreiche Vernetzung unterbinden würde. Dem folgte eine Homogenisierung des Gemisches durch Sonifizierung für fünf Minuten (**B**), welche in einer Einlagerung der hydrophoben Komponenten in den Mizellkern resultierte (**C**). Die darauffolgende Vernetzungsreaktion wurde mittels Bestrahlung mit einer UV-Lampe für 2.5 Stunden durchgeführt (**D**), wodurch vernetzte Nanopartikel erhalten werden sollten (**E**) (Abbildung 103). Der Mechanismus dieser Vernetzung ist in Abbildung 102 dargestellt.

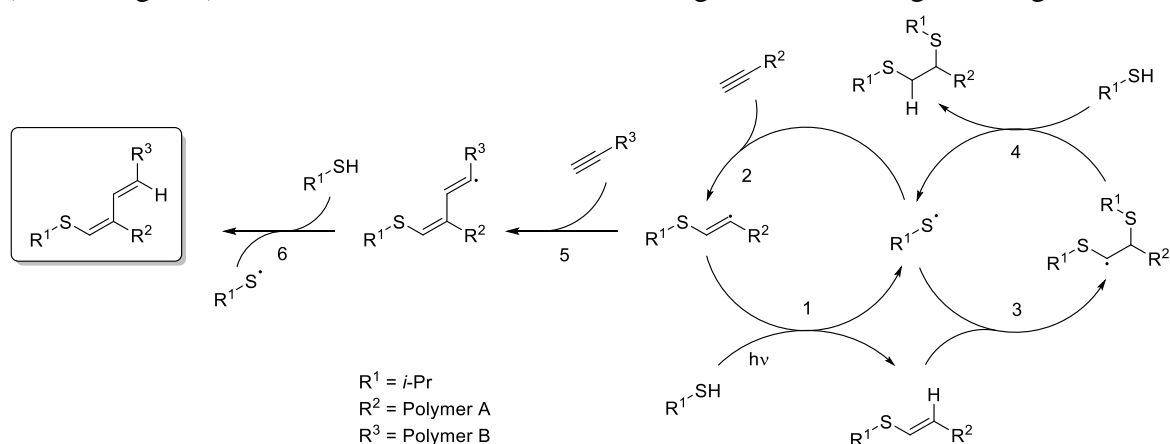


Abbildung 102: Möglicher Mechanismus der UV-induzierten Thiol-Alkin-Vernetzung.<sup>[209]</sup>

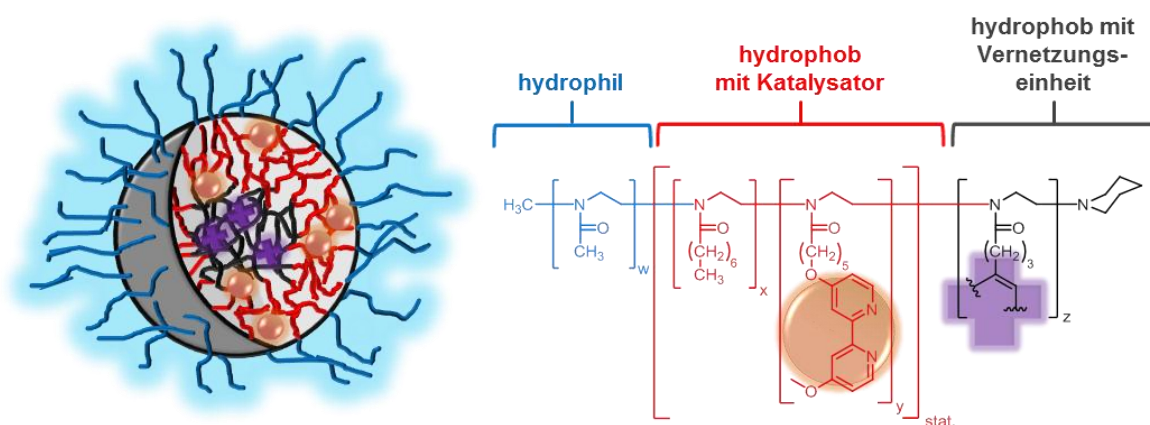


Abbildung 103: Schematischer Aufbau des, über die UV-induzierte Thiol-Alkin-Vernetzung erhaltenen, Kern-vernetzten Nanopartikels NPS1.

Die so erhaltenen Nanopartikel wurden mittels DLS-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: DLS-Messungen des kernvernetzten Nanopartikels NPS1.

Polymer	$d_H^a$ (H <sub>2</sub> O) [nm]	$PDI^a$ (H <sub>2</sub> O)	$d_H^a$ (MeOH) [nm]	$PDI^a$ (MeOH)
NPS1	7.93 ( $\pm$ 0.13)	0.21 ( $\pm$ 0.01)	5.13 ( $\pm$ 0.05)	0.18 ( $\pm$ 0.01)

<sup>a</sup> Bestimmt über DLS; 1 mM bei RT.

Die Nanopartikel zeigten in Wasser, im Vergleich mit den mizellaren, unvernetzten Aggregaten, mit einem Durchmesser von 8 nm keine Größenänderung. Der



hydrodynamische Durchmesser von knapp 5 nm in Methanol ließ keine eindeutigen Schlüsse auf eine erfolgreiche Vernetzung zu, da dies für Nanopartikel ähnlicher Zusammensetzung sehr klein erschien.<sup>[208,209]</sup>

Da es weitere Probleme mit der Reproduzierbarkeit dieser Methode gab, wurde dieser Ansatz zur Synthese von stabilen, Kern-vernetzten Nanopartikeln nicht weiterverfolgt.

### 5.2.1.2 Synthese über das Acrylat-funktionalisierte 2-Oxazolin M7

Der zweite Ansatz, der im Rahmen dieses Kapitels ausgearbeitet wurde, bestand in der Synthese des Methacrylat-funktionalisierten 2-Oxazolins **M7**, welches ebenfalls zum Aufbau amphiphiler Poly(2-oxazoline) verwendet werden sollte. Diese Polymere sollten anschließend in einer Mikroemulsion zur Herstellung Kern-vernetzter Nanopartikel eingesetzt werden.<sup>[20,21]</sup> Hierzu musste zunächst das Azid-funktionalisierte 2-Oxazolin **M6**<sup>[210]</sup> als Teilfragment von **M7** synthetisiert werden (Abbildung 104).

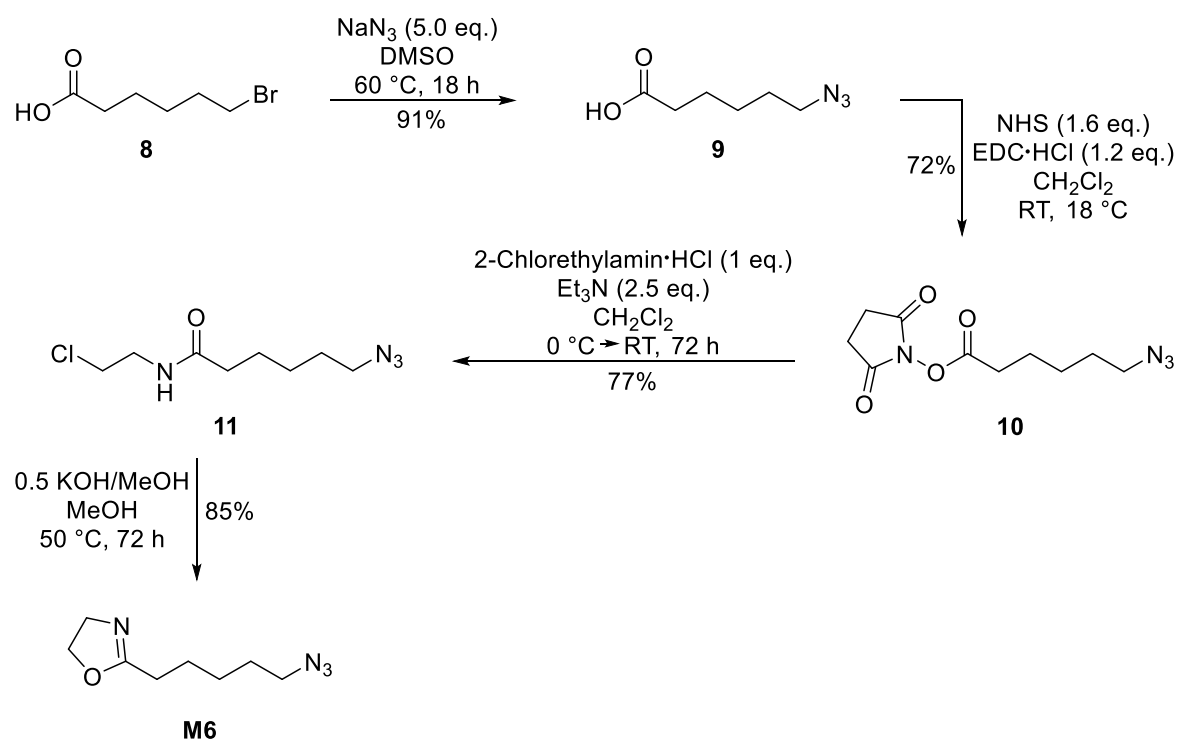


Abbildung 104: Syntheseroute zum Azid-funktionalisierten 2-Oxazolin **M6**.<sup>[210]</sup>

Ausgehend von 6-Bromhexansäure (**8**) wurde in einer Substitutionsreaktion die Azidfunktionalität eingeführt, wodurch 6-Azidohexansäure (**9**) erhalten wurde. Im nächsten Schritt wurde die Carbonsäure durch eine EDC·HCl vermittelte Esterkupplung in einen NHS-Aktivester (**10**) überführt, welcher im nächsten Schritt mit 2-Chlorethylamin-Hydrochlorid zu dem entsprechenden Amin (**11**) umgesetzt wurde. Im letzten Syntheseschritt wurde eine Basen-katalysierte Ringschlussreaktion durchgeführt. 2-(5-Azidopentyl)-2-oxazolin (**M6**) wurde hierbei ausgehend von 6-Bromhexansäure über vier Stufen mit einer Gesamtausbeute von 43% erhalten.<sup>[210]</sup> **M6** wurde über  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-MS charakterisiert und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M6** ist in Abbildung 105 dargestellt.

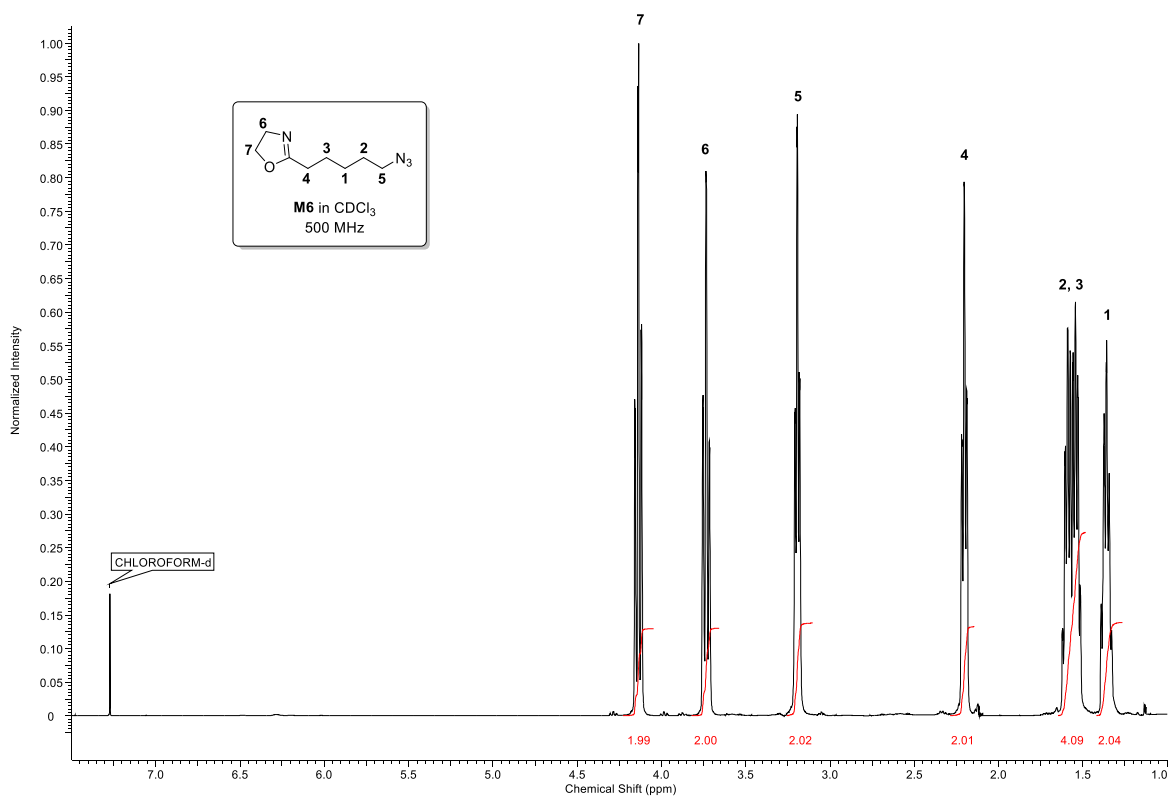


Abbildung 105:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M6**.

Deutlich zu erkennen sind hierbei die charakteristischen Signale bei den chemischen Verschiebungen von 3.70 (**6**) und 4.18 (**7**) ppm, welche den Protonen des 2-Oxazolinringes zuzuordnen sind.

Der darauffolge Syntheseschritt diente der Einführung der Methacrylatfunktionalität im Molekül und bestand aus einer Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition mit Propagylmethacrylat.<sup>[211]</sup>

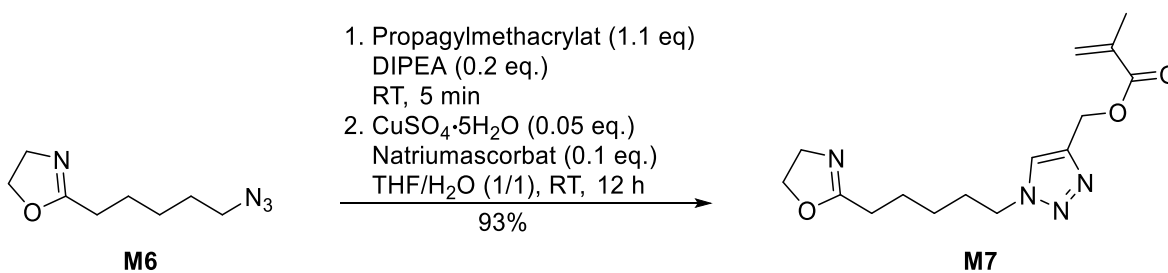
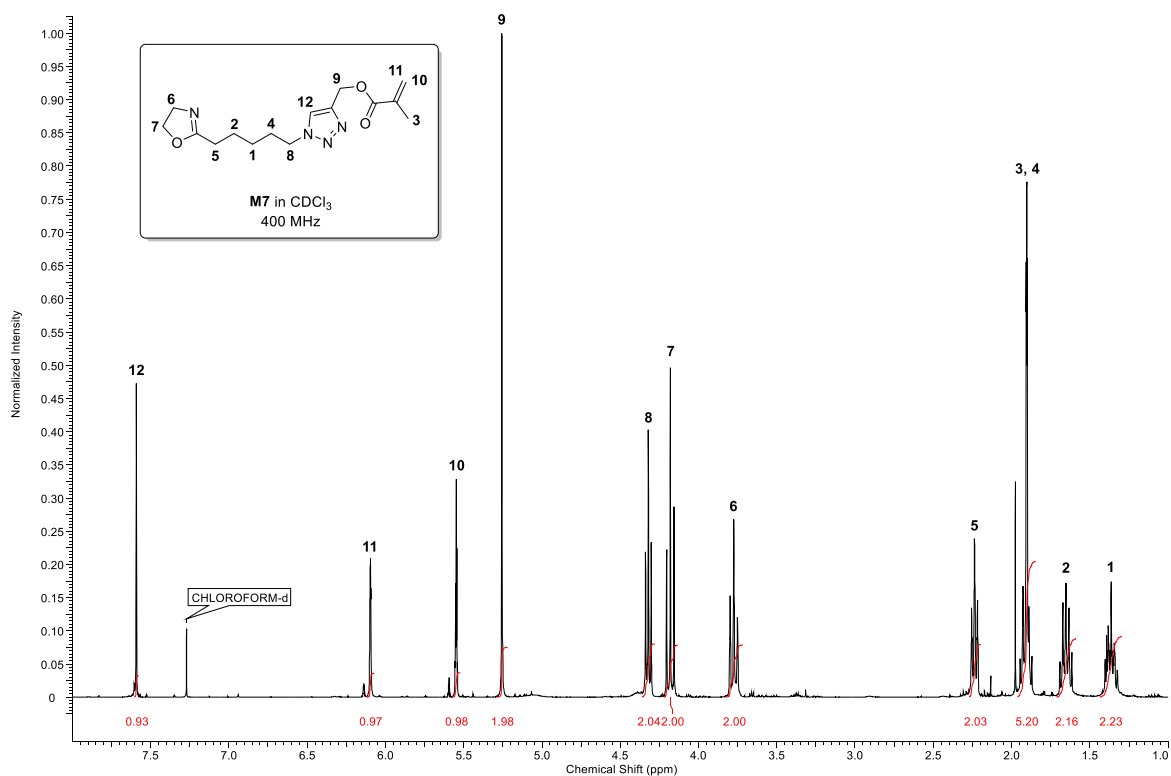


Abbildung 106: Synthese des Acrylat-funktionalisierten 2-Oxazolins **M7**.<sup>[211]</sup>

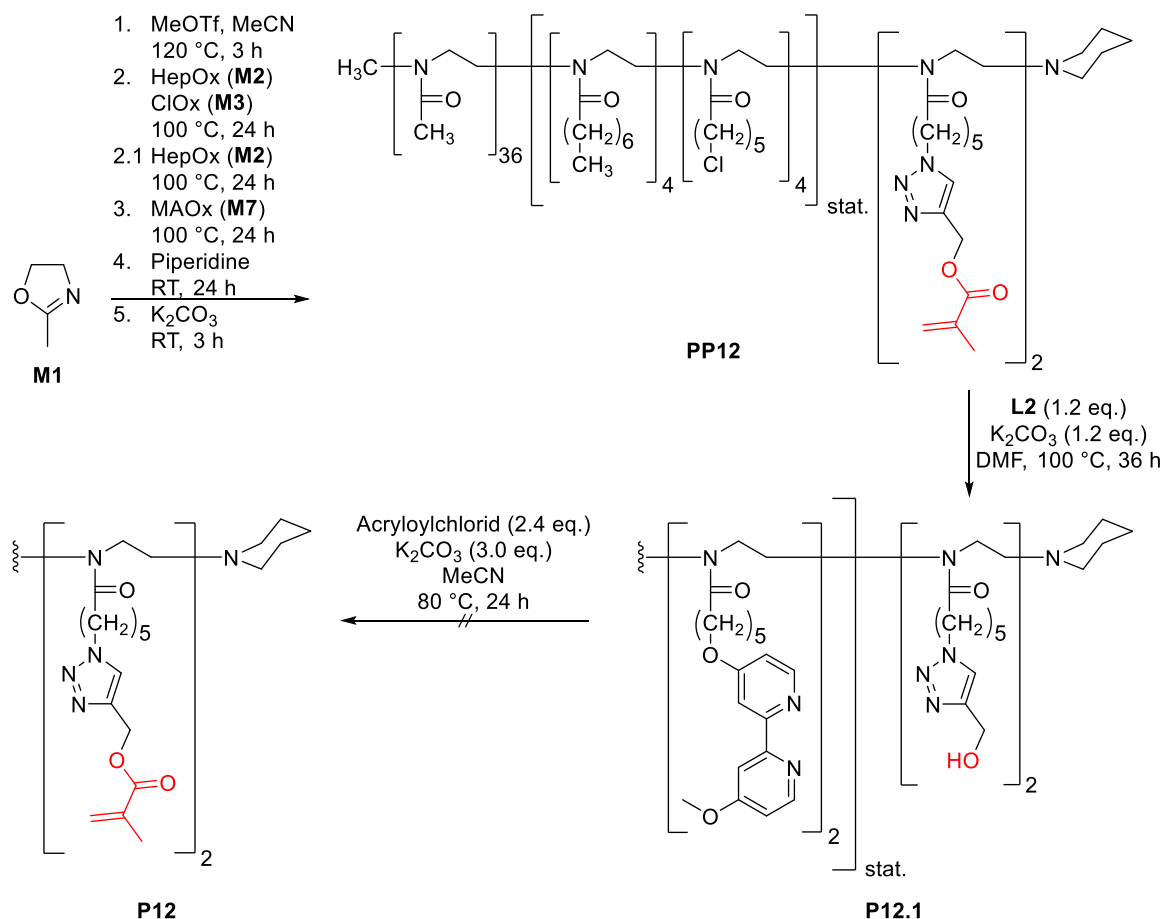
Hierdurch konnte mit 93% Ausbeute das 2-(5-Pentyl-[(1,2,3-triazol)-4-yl-methacrylat])-oxazolin (**M7**) erhalten werden, welches mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie ESI-MS charakterisiert wurde. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M7** ist in Abbildung 107 dargestellt.

Abbildung 107: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von M7.

Die charakteristischen Signale bei den chemischen Verschiebungen von 5.55 (**10**) und 6.10 (**11**) ppm weisen hierbei auf die Vinylgruppe des Acrylates hin, wobei die Signale bei 3.70 (**6**) und 4.18 (**7**) ppm den Protonen des 2-Oxazolinring zuzuordnen sind. Anhand des Signales bei 7.58 ppm (**12**), welches dem Proton des Triazolringes zuzuordnen ist, ist deutlich zu erkennen, dass die kovalente Cycloaddition erfolgreich war.

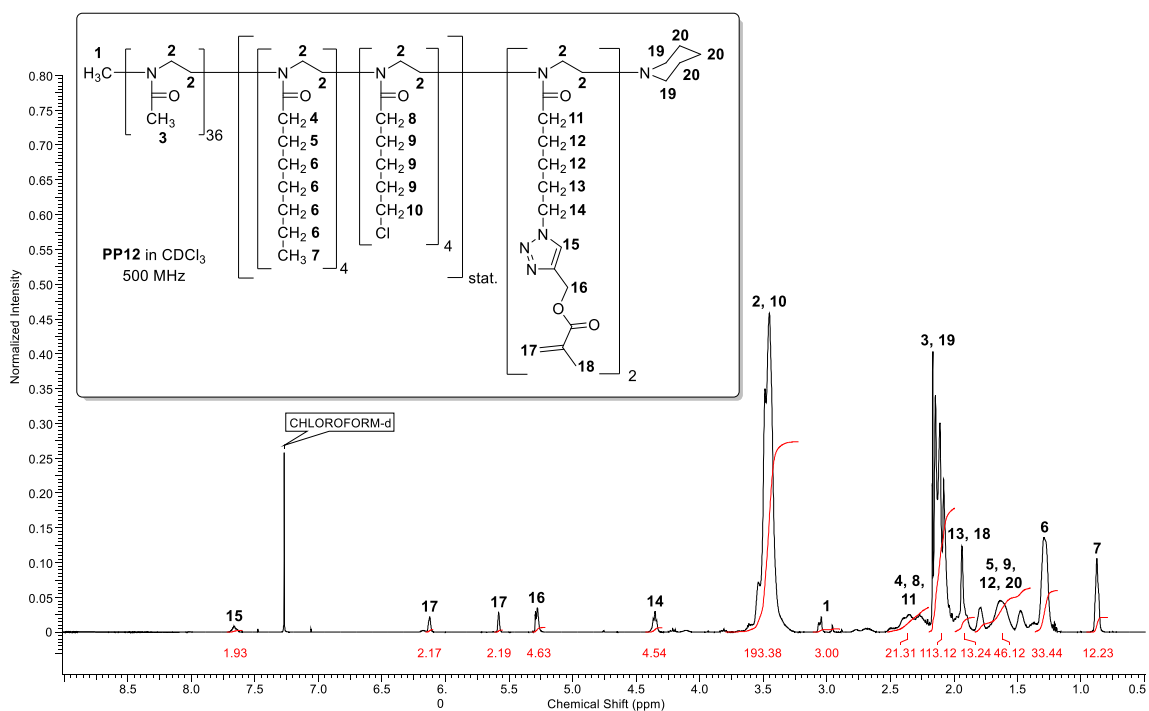
Nach erfolgreicher Synthese aller Monomere sollte ein amphiphiles Triblockcopolymer basierend auf Poly(2-oxazolin) aufgebaut werden (Abbildung 108).

## 5. Kern-vernetzte Nanopartikel für die Katalyse



**Abbildung 108:** Synthese des amphiphilen, Bipyridin- und Acrylat-funktionalisierten Poly(2-oxazolins) **P12**.

Die Synthese des Präpolymers **PP12** konnte erfolgreich durchgeführt werden, wobei **M7** sich in den dritten Block dieses Triblockcopolymer einbauen ließ. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Präpolymers **PP12** ist in Abbildung 109 dargestellt.



Als problematisch erwies sich jedoch die Polymer-analoge Einführung des Bipyridinliganden, die zu einer Esterspaltung des Methacrylatesters führte (**P12.1**). Dies wird durch die fehlenden Signale bei der chemischen Verschiebung von 5.55 und 6.10 ppm deutlich, welche die Vinylgruppe des Methacrylates repräsentieren. Eine nachträgliche Veresterung des so gebildeten Alkohols mit Acryloylchlorid blieb erfolglos.

Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz zur Synthese von amphiphilen, Kern-vernetzten Nanopartikeln verworfen.

### 5.2.1.3 Synthese des Styrol-funktionalisierten 2-Oxazolins **M8**

Mit dem Ziel die labile Methacrylat-Esterfunktion zu vermeiden, wurde ein analoger Syntheseweg verfolgt, bei dem ein Styrolerivat über eine Kupfer-katalysierte-Alkin-Azid-Cycloaddition an das Azid-funktionalisierte 2-Oxazolin **M6** angeknüpft wurde (Abbildung 110).

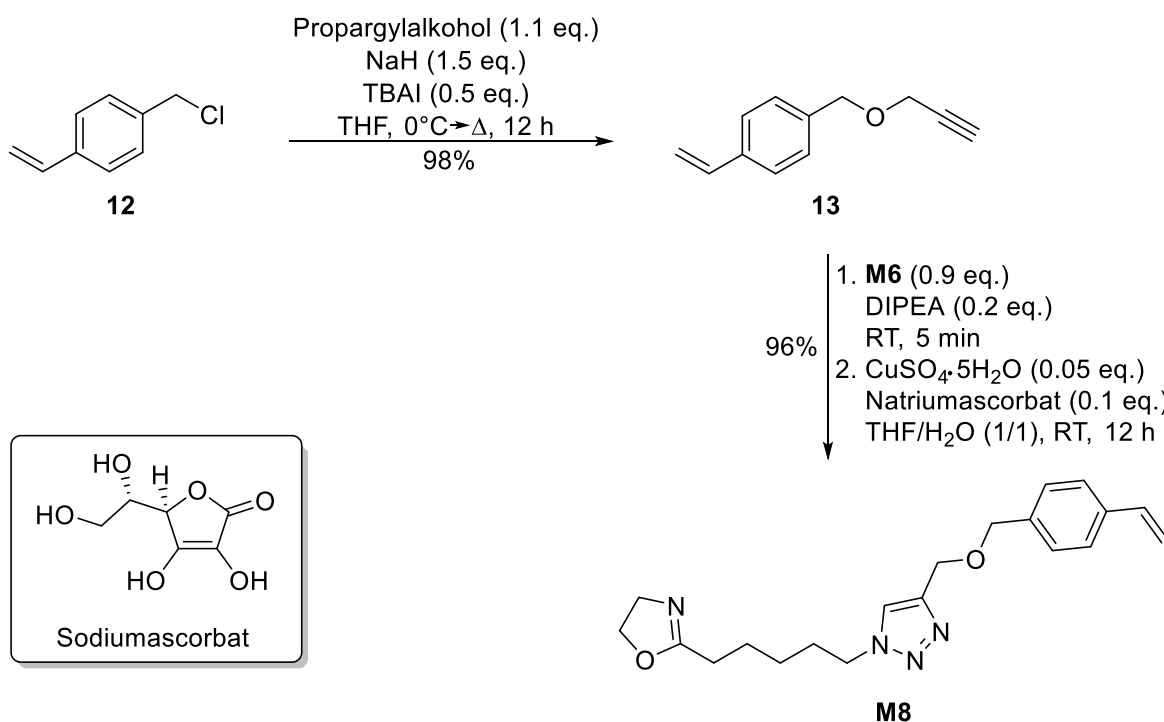


Abbildung 110: Syntheseroute zum Styrol-funktionalisierten 2-Oxazolin **M8**.<sup>[211,212]</sup>

Ausgehend von dem 4-Chlormethylstyrol (**12**) wurde über eine William'sche-Ethersynthese mit Propargylalkohol eine Alkinfunktion im Molekül eingeführt.<sup>[212]</sup> Hierbei wurde die Etherfunktion gewählt, da diese gegenüber den harschen Reaktionsbedingungen bei der Polymer-analogen Kupplung des Bipyridinliganden **L2** keine Labilität aufweist. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion bestand in der nahezu quantitativen Ausbeute von 98%. Nachfolgend wurde, analog zur Synthese von **M7**, eine Kupfer-katalysierte-Alkin-Azid-Cycloaddition mit **M6** durchgeführt, welche in einem stabilen Triazolring resultierte.<sup>[211]</sup> Auch hier ließ sich eine nahezu quantitative Ausbeute von 96% erzielen. Damit ergab sich, einschließlich der Synthese von **M6**, für **M8** eine Gesamtausbeute von 41% über sechs Stufen. **M8** wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie ESI-MS charakterisiert. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **M8** ist in (Abbildung 111) dargestellt.

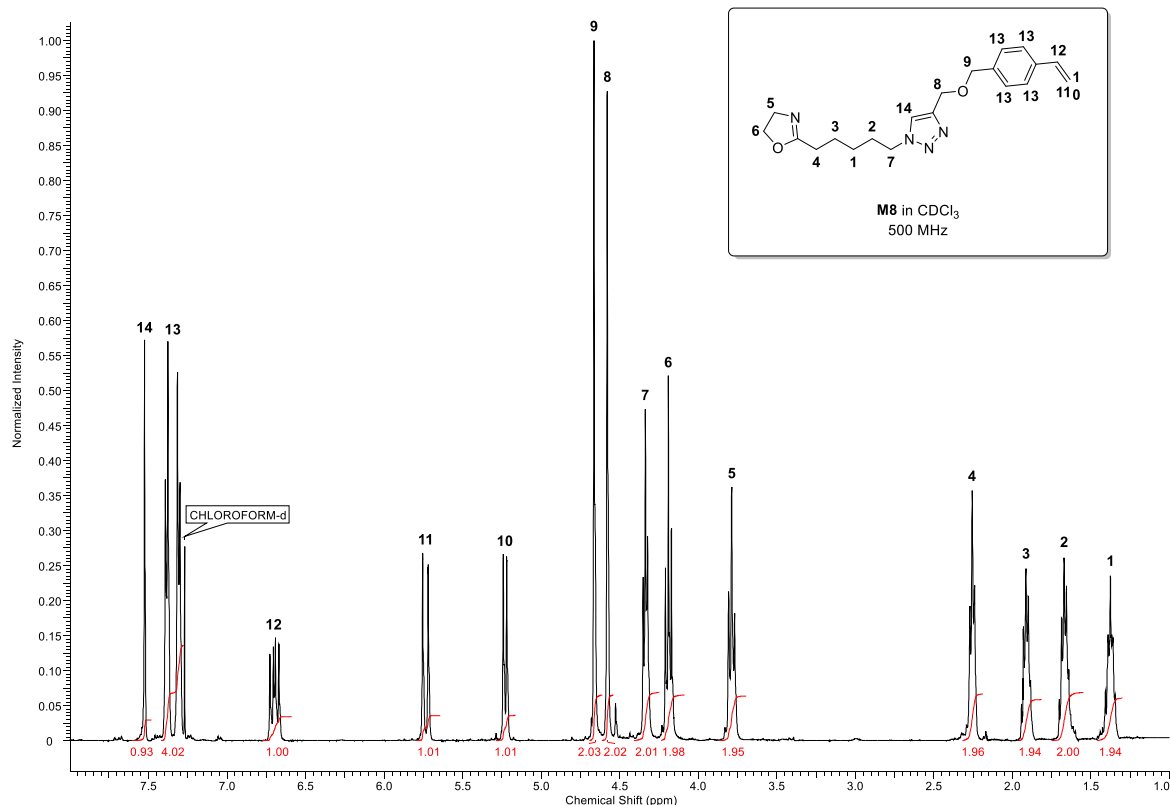
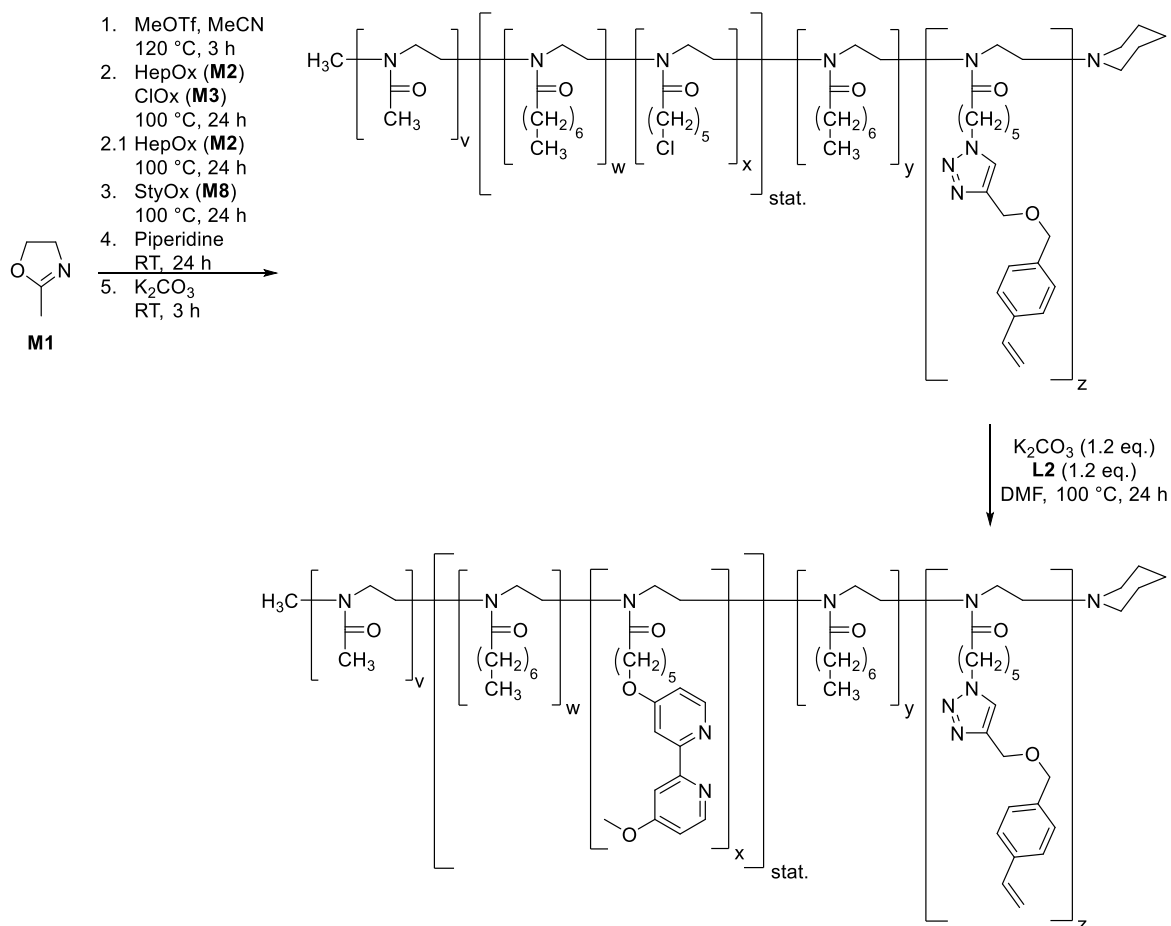


Abbildung 111: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **M8**.

Die charakteristischen Signale bei den chemischen Verschiebungen von 5.23 (**10**), 5.74 (**11**) und 6.68 (**12**) ppm weisen hierbei auf die Vinylgruppe des Styrols hin, wobei die Signale bei 3.70 (**5**) und 4.18 (**6**) ppm den Protonen des 2-Oxazolinring zuzuordnen sind. Anhand des Signales bei 7.58 ppm (**14**), welches dem Proton des Triazolringes zuzuordnen ist, ist deutlich zu erkennen, dass die kovalente Cycloaddition erfolgreich war.

Weiter wurden nun mehrere amphiphile Tri- beziehungsweise Tetrablockcopolymer über den in Kapitel 4.2.2 bereits beschriebenen Syntheseweg aufgebaut (Abbildung 112). Entscheidend war hierbei die Polymerisationstemperatur des Styrol-funktionalisierten Monomers **M8** gering zu halten, da Styrol-Derivate zur thermischen Eigeninitiation neigen,<sup>[213]</sup> welche zu einer verfrühten, unerwünschten Vernetzung führen würde. Der Bipyridinligand wurde, wie bereits zuvor, durch eine Polymer-analoge Etherkupplung eingeführt.



**Abbildung 112:** Syntheseroute zu den amphiphilen, Bipyridin-funktionalisierten Tri- und Tetrablockcopolymer.

Auf diesem Weg wurden zwei Triblockcopolymere, **P13** (Abbildung 113, Tabelle 7) und **P14** (Tabelle 7) sowie ein Tetrablockcopolymer, **P15** (Abbildung 114, Tabelle 7), synthetisiert.

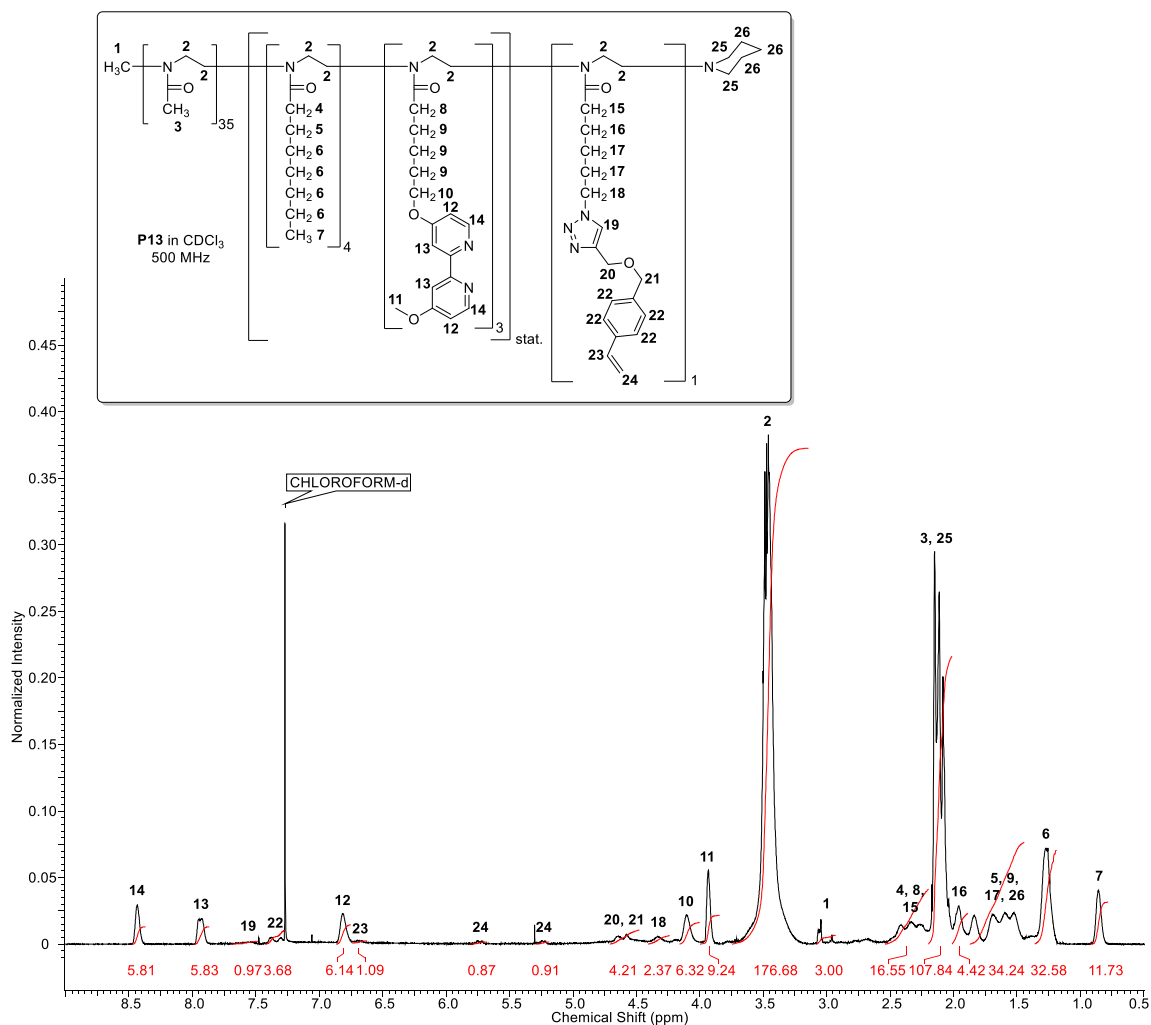


Abbildung 113: Amphiphiles, Bipyridin-funktionalisiertes Triblockcopolymer **P13**.

Der in das Tetrablockcopolymer **P15** zusätzlich eingebaute dritte Block, bestehend aus 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin Einheiten sollte hierbei die Distanz des Katalysators zu dem vernetzten Kern vergrößern und dabei zu einer erhöhten Flexibilität der Polymerketten führen. Diese Flexibilität wurde zur Ausbildung des bimolekularen Kupferkomplexes (Abbildung 49) benötigt und sollte zu einer erhöhten Aktivität des Katalysatorsystems führen. Auf Grund des sternförmigen Aufbaus des Nanopartikels nimmt die Beweglichkeit der Seitenketten mit zunehmenden Abstand zum Kern zu.



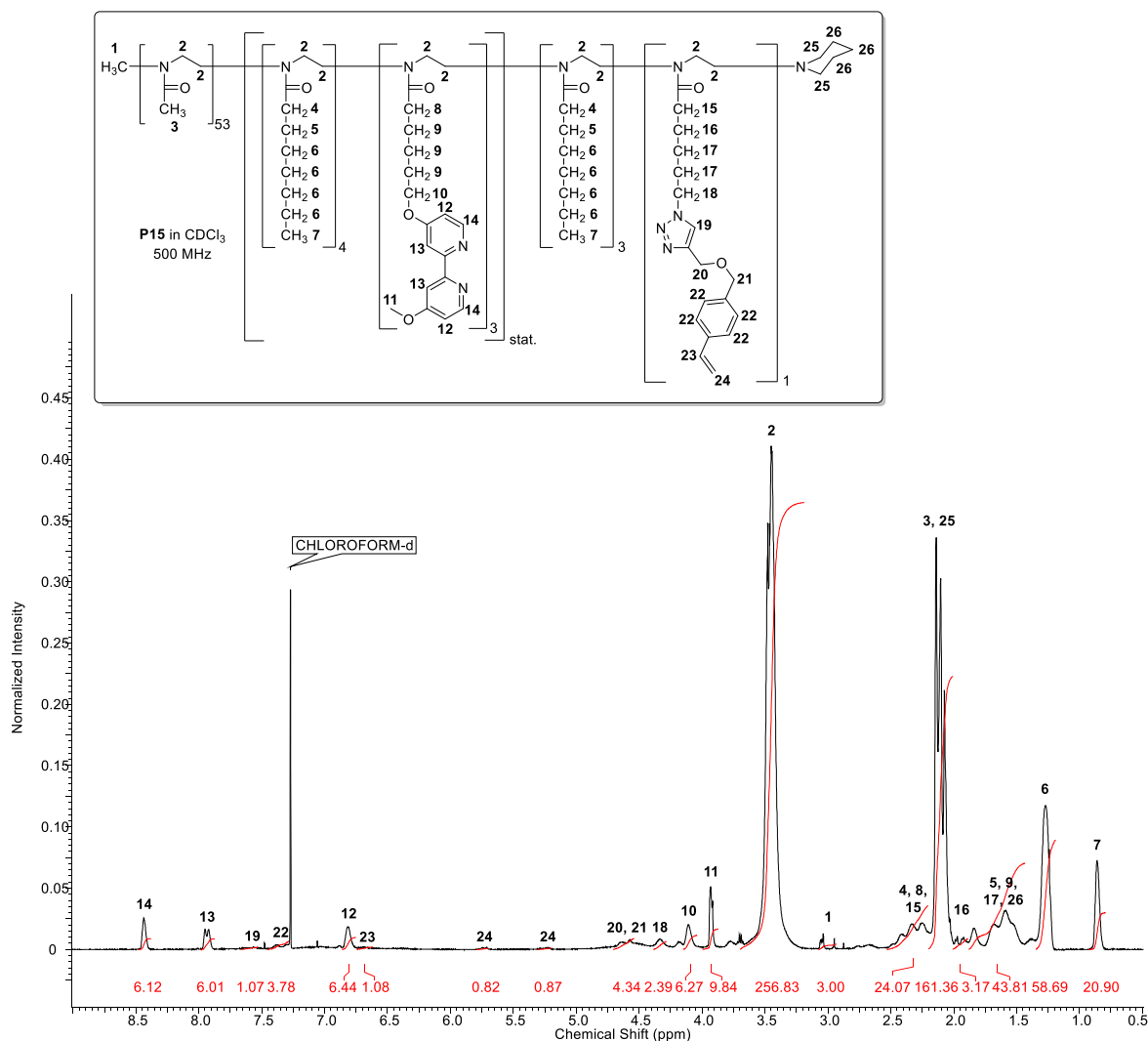


Abbildung 114: Amphiphiles, Bipyridin-funktionalisiertes Tetrablockcopolymer **P15**.

Die Charakterisierung der Polymere **P13**, **P14** und **P15** ist in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Charakterisierung der amphiphilen Tri- (**P13**, **P14**) und Tetrablockcopolymeren (**P15**).

Polymer	Statistische Zusammensetzung <sup>a</sup>	$M_N^b$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_N^c$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\mathcal{D}^c$	$cmc^d$ [mol·L <sup>-1</sup> ]
<b>P13</b>	Me <sub>35</sub> (Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>3</sub> )Sty <sub>1</sub>	5130	5720	1.19	2.3·10 <sup>-6</sup>
<b>P14</b>	Me <sub>40</sub> (Hep <sub>5</sub> BiPy <sub>4</sub> )Sty <sub>1</sub>	6070	6860	1.18	1.2·10 <sup>-6</sup>
<b>P15</b>	Me <sub>53</sub> (Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>3</sub> )Hep <sub>3</sub> Sty <sub>1</sub>	7170	8940	1.50	5.0·10 <sup>-7</sup>

<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR; Me = 2-Methyl-2-oxazolin; Hep = 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin; BiPy = Bipyridinoxazolin (**M4**) Einheiten, Sty = Styroloxazolin (**M8**) Einheiten; <sup>b</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> Bestimmt über GPC in DMF mit 5 g l<sup>-1</sup> LiBr mit linearen PS Standards; <sup>d</sup> Bestimmt über Fluoreszenzspektroskopie mit Pyren (0.1 mM in MeOH).

Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen der synthetisierten Polymere liegen mit 0.5 – 2.3 μmol·l<sup>-1</sup> in einem typischen, literaturbekannten Bereich für ähnlich aufgebaute, amphiphile Poly(2-oxazoline).<sup>[17,44]</sup> Die mizellaren Aggregate dieser Polymere in Wasser weisen hydrodynamische Durchmesser von 14 – 18 nm auf, welche vergleichbar mit anderen

Poly(2-oxazolin)-basierenden Systemen ähnlicher Molmasse und Zusammensetzung sind.<sup>[17,44]</sup> Wie zu erwarten war bilden sich zudem in Methanol, einem nicht selektiven Lösemittel für diese Systeme, keine stabilen Aggregate aus, was anhand der hydrodynamischen Durchmesser von 2 – 4 nm deutlich erkennbar ist.

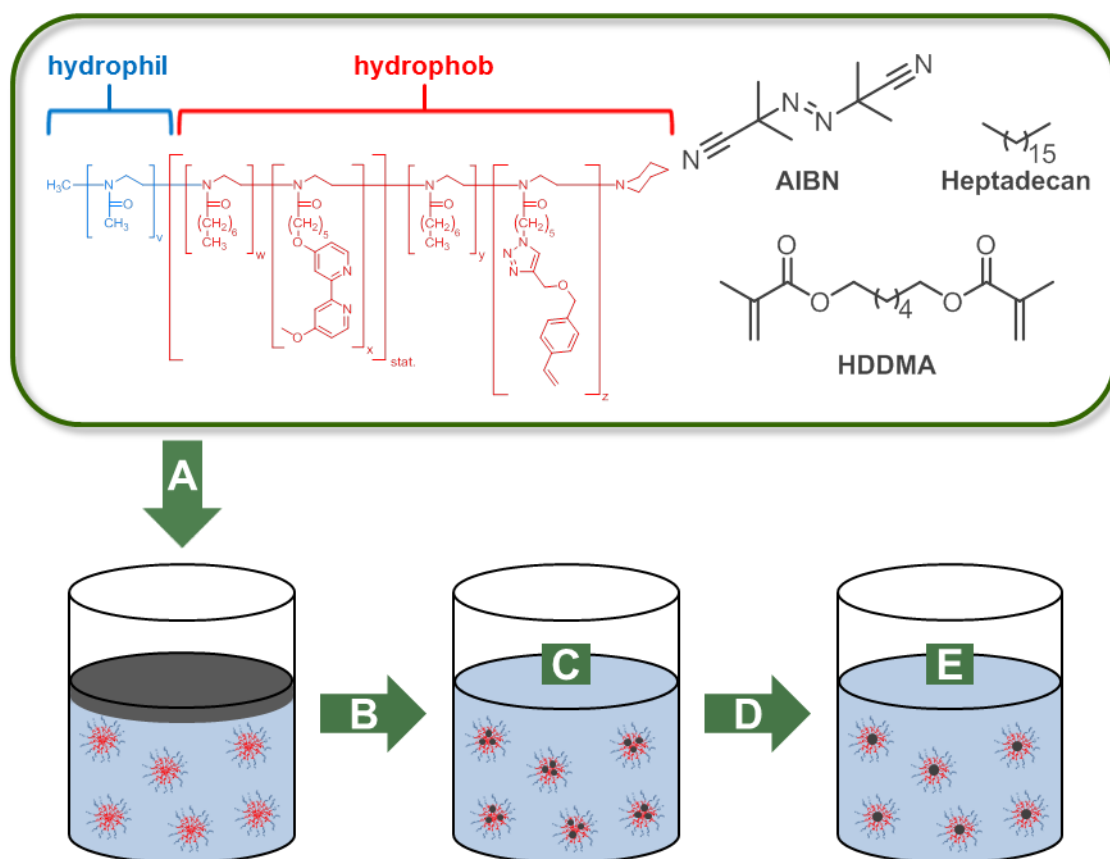
Tabelle 11 fasst die hydrodynamischen Durchmesser der unvernetzten Mizellen in Wasser und Methanol zusammen.

**Tabelle 11:** DLS-Messungen der amphiphilen Tri- (**P13**, **P14**) und Tetrablockcopolymeren (**P15**).

Polymer	$d_H^a$ (H <sub>2</sub> O) [nm]	$PDI^a$ (H <sub>2</sub> O)	$d_H^a$ (MeOH) [nm]	$PDI^a$ (MeOH)
<b>P13</b>	14.07 (± 0.39)	0.24 (± 0.01)	2.66 (± 0.04)	0.18 (± 0.01)
<b>P14</b>	15.24 (± 0.51)	0.30 (± 0.01)	2.82 (± 0.16)	0.28 (± 0.01)
<b>P15</b>	18.10 (± 0.43)	0.21 (± 0.01)	3.85 (± 0.27)	0.25 (± 0.01)

<sup>a</sup> Bestimmt über DLS; 1 mM bei RT.

Um nun eine stabile und kovalente Kernvernetzung der mizellaren Aggregate zu gewährleisten, sollten die amphiphilen Polymere **P13** – **P15** als Makromonomere in einer Mikroemulsion verwendet werden.<sup>[20,21]</sup> Hierbei fand durch die Einlagerung des hydrophoben Diacrylates 1,6-Hexandioldimethacryl (HDDMA) sowie des Radikalstarters AIBN eine thermisch induzierte, radikalische Vernetzung statt. Dabei bildete sich neben dem aus HDDMA bestehenden Kern auch eine kovalente Vernetzung zwischen dem Nanopartikelkern und den Styrolfunktionalitäten des stabilisierenden Poly(2-oxazolins) aus. Eine schematische Darstellung der Mikroemulsion ist in Abbildung 115 aufgezeigt.



**Abbildung 115:** Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese durch die Mikroemulsionstechnik. **A:** Mizellbildung der amphiphilen Blockcopolymere in Wasser (10 mM); **B:** Entfernen des Sauerstoffs durch Engasen mit Argon für 30 min, anschließende Homogenisierung mittels Sonifizierung (5 min); **C:** Einlagerung von HDDMA (50 Gew%), AIBN (0.2 Gew%) und Heptadecan (1 µl); **D:** Vernetzungsreaktion: 85 °C, 24 h; **E:** kernvernetzte Nanopartikel.<sup>[20,21]</sup>

Der erste Schritt bestand hierbei in der Bildung einer 10 mM Polymerlösung in Wasser, zu der 50 Gew% HDDMA, 0.2 Gew% AIBN und 1 µl Heptadecan gegeben wurden, was in einem Zweiphasengemisch resultierte (**A**). Die anschließende 30-minütige Entgasung mit Argon sollte das vollständige Entfernen des gelösten Sauerstoffes sicherstellen, der durch seine Fähigkeit als Radikalfänger eine erfolgreiche Vernetzung unterbinden würde. Dem folgte eine Homogenisierung des Gemisches durch Sonifizierung für fünf Minuten (**B**). Das resultierte in einer Einlagerung der hydrophoben Komponenten in den Mizellkern, was makroskopisch durch Bildung eines Einphasengemisches sichtbar wurde (**C**). Die darauffolgende Vernetzungsreaktion wurde bei 85 °C für 24 Stunden durchgeführt (**D**). Der schematische Aufbau, der so erhaltenen Nanopartikel (**E**) NP1 – NP3 ist in Abbildung 116 dargestellt.

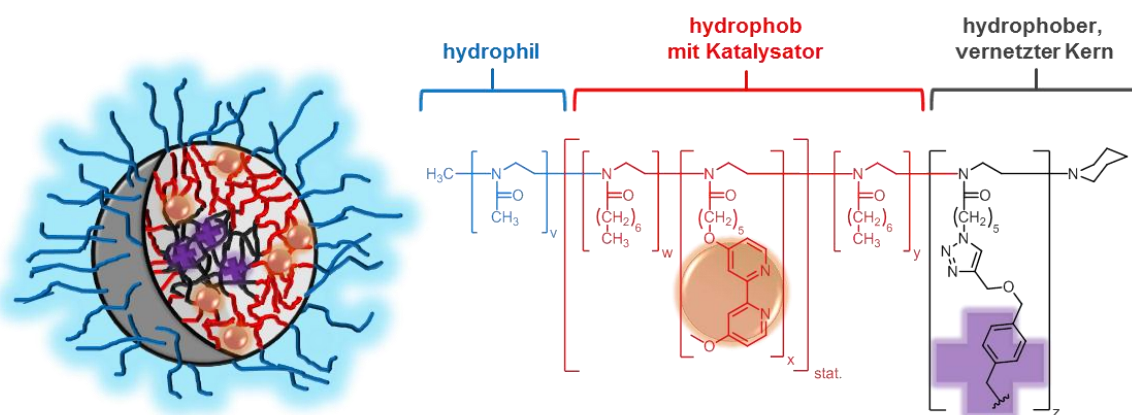


Abbildung 116: Schematischer Aufbau der Kern-vernetzten Nanopartikel NP1 – NP3.

Die hydrodynamischen Durchmesser  $d_h$  der Nanopartikel nach der Kernvernetzung sind in Tabelle 12 dargestellt. Die Größen liegen hierbei zwischen 23 – 27 nm, was dem typischen Rahmen literaturbekannter, mittels Mikroemulsion Kern-vernetzter Poly(2-oxazoline) entspricht.<sup>[20,21]</sup> Auffällig ist hierbei, dass die Kernvernetzung aller drei Polymere zu ähnlichen Nanopartikelgrößen, jedoch nicht der entsprechenden Größenreihenfolge der Polymere führt. Dies lässt sich durch die literaturbekannte Tatsache erklären, dass die Größe neben der Polymerzusammensetzung, der Molmasse sowie dem Verhältnis vom hydrophilen zum hydrophoben Block auch maßgeblich von dem eingelagerten und vernetzten HDDMA abhängt.<sup>[20,21]</sup>

Tabelle 12: DLS-Messungen der kernvernetzten Nanopartikel NP1, NP2 und NP3.

Polymer	$d_H^a$ (H <sub>2</sub> O) [nm]	$PDI^a$ (H <sub>2</sub> O)	$d_H^a$ (MeOH) [nm]	$PDI^a$ (MeOH)
NP1	26.87 (± 0.29)	0.22 (± 0.01)	28.69 (± 0.38)	0.23 (± 0.01)
NP2	23.27 (± 0.43)	0.34 (± 0.01)	23.46 (± 1.26)	0.37 (± 0.01)
NP3	25.38 (± 0.40)	0.23 (± 0.01)	27.70 (± 0.48)	0.23 (± 0.01)

<sup>a</sup> Bestimmt über DLS; 1 mM bei RT.

Die entsprechenden DLS-Graphen der Nanopartikel NP1 – NP3 sind in Abbildung 117 dargestellt. Hierbei wird nochmals deutlich, dass in Methanol keine Quellung der Partikel vorliegt, was für eine enge Vernetzung des Kerns spricht.

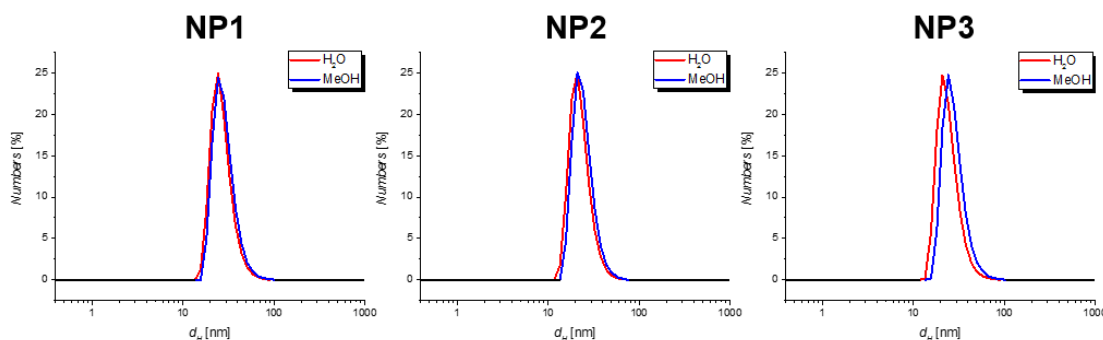
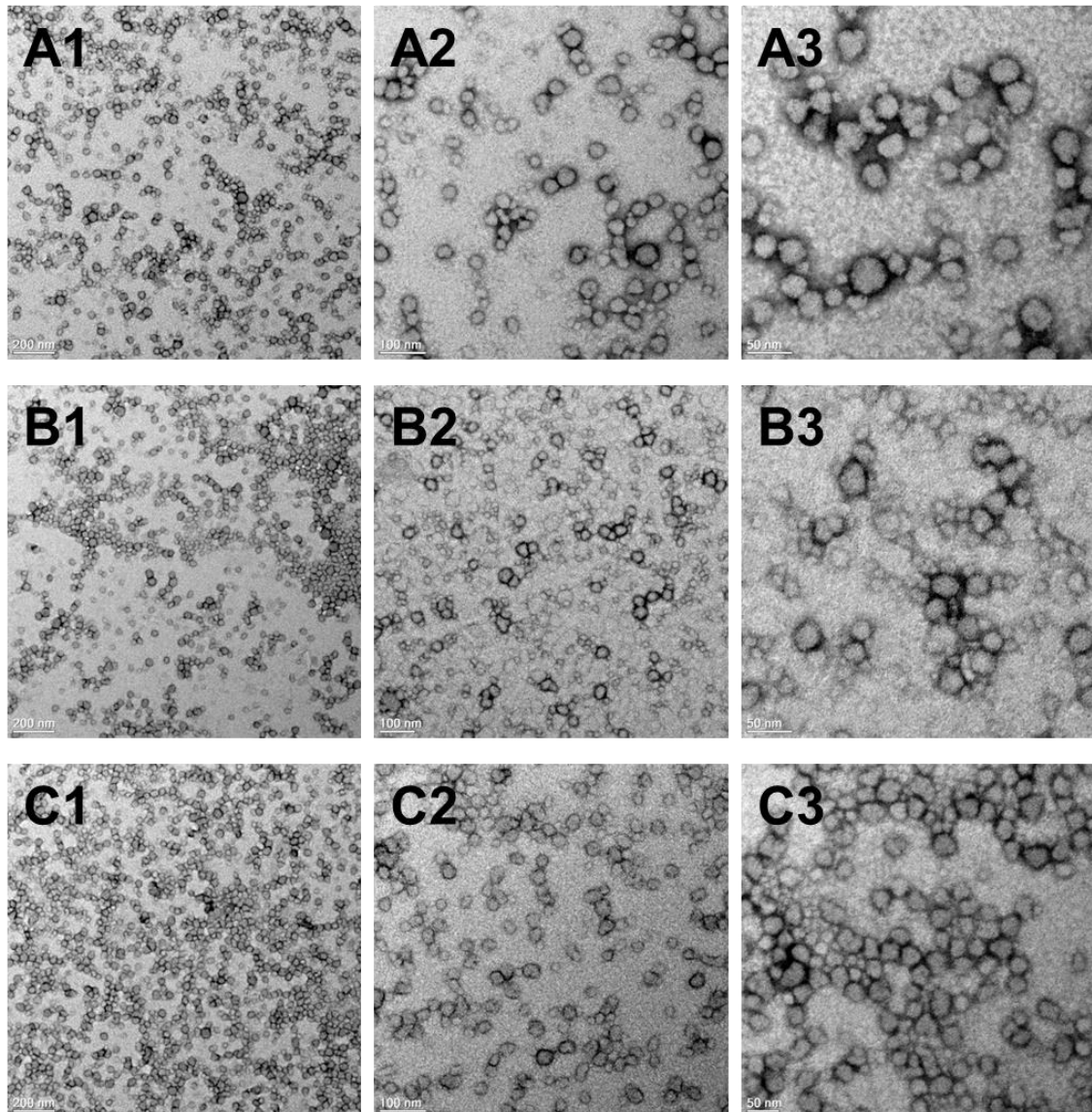


Abbildung 117: DLS-Graphen der Kernvernetzten Nanopartikel NP1, NP2 und NP3.

Weiter wurden die Nanopartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 118 dargestellt.



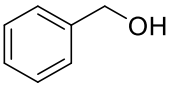
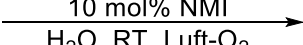
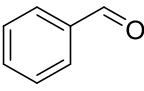
**Abbildung 118:** TEM-Aufnahmen der Nanopartikel NP1 (A1 – A3), NP2 (B1 – B3) und NP3 (C1 – C3).  
Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Anhand dieser Aufnahmen wird sowohl die Homogenität als auch die sphärische Morphologie der Nanopartikel deutlich.

### 5.2.2 Anwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel in der Katalyse

Zuerst sollte der Einfluss der Kernvernetzung auf die katalytische Aktivität der Polymere untersucht werden. Hierzu wurden die Umsätze des Testsubstrates Benzylalkohol in der aeroben Oxidation in Wasser der Nanopartikel NP1 – NP3 bestimmt und mit denen der korrespondierenden amphiphilen Polymere P13 – P15 verglichen. Hierbei wurden alle Katalysen unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Katalysen sind in Tabelle 13 aufgezeigt.

**Tabelle 13:** Einfluss der Kernvernetzung auf die katalytische Aktivität der Polymere **P13** – **P15** am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser.<sup>a</sup>

		5 mol% CuBr 5 mol% <b>P/NP</b> -Ligand 5 mol% <i>N</i> -Oxyl Radikal 10 mol% NMI H <sub>2</sub> O, RT, Luft-O <sub>2</sub>			
					
Nr.	Polymer	Radikal	<i>t</i> [h]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	
1a	<b>P1</b>	ABNO	2	98 (± 2)	
1b	<b>P1</b>	TEMPO	3	95 (± 1)	
2a	<b>P2</b>	ABNO	2	95 (± 3)	
2b	<b>P2</b>	TEMPO	3	99 (± 0)	
3a	<b>P3</b>	ABNO	2	98 (± 2)	
3b	<b>P3</b>	TEMPO	3	96 (± 2)	
4a	<b>NP1</b>	ABNO	2	99 (± 0)	
4b	<b>NP1</b>	TEMPO	3	95 (± 1)	
5a	<b>NP2</b>	ABNO	2	96 (± 1)	
5b	<b>NP2</b>	TEMPO	3	95 (± 1)	
6a	<b>NP3</b>	ABNO	2	96 (± 0)	
6b	<b>NP3</b>	TEMPO	3	95 (± 1)	

<sup>a</sup> 30/40 μmol CuBr, 5 mM Polymerlösung (**P13/NP1**, **P14/NP2**, **P15/NP3**) in 2 ml Wasser, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (2 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie;

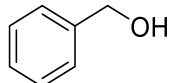
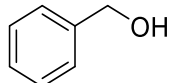
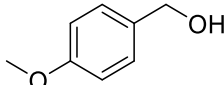
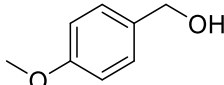
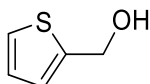
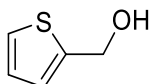
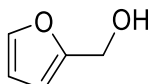
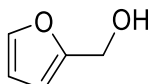
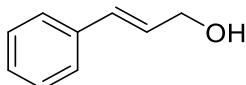
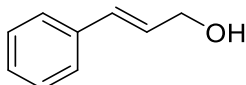
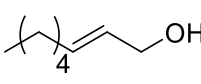
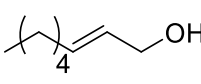
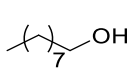
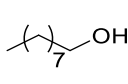
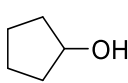
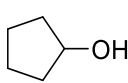
Wie aus Tabelle 13 ersichtlich wird, führte die Kernvernetzung zu keiner Verringerung der katalytischen Aktivität. Anzumerken ist hierbei, dass eine genaue Bestimmung der Katalysatorbeladung der Nanopartikel **NP1** – **NP3** durch Einwaage nicht möglich war. Dies kommt dadurch zustande, dass nicht exakt quantifiziert werden kann, wieviel HDDMA sich bei der Kernvernetzung im Nanopartikelkern eingelagert hat. Aus diesem Grund wurde die Menge an HDDMA vernachlässigt und dieselbe Einwaage vorgenommen, wie bei den amphiphilen Polymeren. Demnach entspricht die tatsächliche Katalysatorbeladung einer geringeren als angegeben, was auf eine geringfügig gesteigerte katalytische Aktivität der Nanopartikel im Vergleich zu den amphiphilen Polymeren schließen lässt.

Weiterhin wurde, wie bereits zuvor bei den amphiphilen Polymeren (Kapitel 4.2.3, Tabelle 6) gezeigt, ein umfangreiches Substratscreening vorgenommen, um die Toleranz dieses Polymer-geträgerten Katalysatorsystems gegenüber funktionellen Gruppen zu untersuchen (Tabelle 14).

Hierfür wurden eine Reihe von primären benzyllischen (**1**, **2**), heterocyclischen (**3**, **4**) und allyllischen Alkoholen (**5**, **6**) ausgewählt. Des Weiteren sollte der Einsatz von aliphatischen Alkoholen, sowohl eines primären (**7**) als auch eines sekundären (**8**), die Grenzen des Katalysatorsystems austesten. Alle Alkohole wurden erneut sowohl mit dem, für aktivierte primäre Alkohole, selektiven *N*-Oxyl Radikal TEMPO als auch mit dem für alle primären

und sekundären Alkohole reaktiven ABNO umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Katalysen sind in Tabelle 14 aufgezeigt.

**Tabelle 14:** Substratscreening der Nanopartikel-katalysierten Oxidation in Wasser.<sup>a</sup>

		$\begin{array}{ccc} \text{R}^2 \\   \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{OH} & \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, RT, Luft-O}_2]{\begin{array}{c} 5 \text{ mol\% CuBr} \\ 5 \text{ mol\% NP2-Ligand} \\ 5 \text{ mol\% N-Oxyl Radikal} \\ 10 \text{ mol\% NMI} \end{array}} & \text{R}^2 \\   \\ \text{R}^1-\text{C}=\text{O} \end{array}$			
Nr.	Substrat	Radikal	<i>t</i> [h]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	Ausbeute <sup>c</sup> [%]
1a		ABNO	2	96 (± 1)	94
1b		TEMPO	3	95 (± 1)	91
2a		ABNO	2	98 (± 1)	95
2b		TEMPO	3	98 (± 1)	95
3a		ABNO	2	98 (± 1)	93
3b		TEMPO	3	99 (± 0)	96
4a		ABNO	2	86 (± 2)	78
4b		TEMPO	3	64 (± 1)	58
5a		ABNO	2	98 (± 1)	96
5b		TEMPO	3	99 (± 0)	96
6a		ABNO	2	84 (± 1)	79
6b		TEMPO	3	57 (± 1)	49
7a		ABNO	2	64 (± 2)	59
7b		TEMPO	3	8 (± 2)	4
8a		ABNO	2	46 (± 2)	39
8b		TEMPO	3	2 (± 0)	n. d.

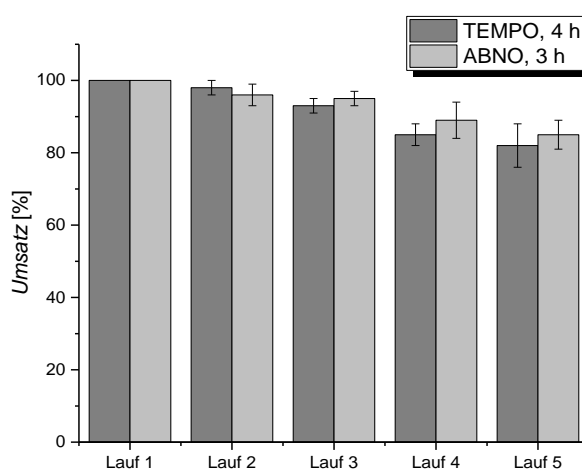
<sup>a</sup> 40 μmol CuBr, 5 mM Polymerlösung (NP2) in 2 ml Wasser, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>c</sup> Durchschnittliche isolierte Ausbeute (3 Läufe) nach Aufreinigung.

Die hier gezeigten Ergebnisse der Nanopartikel-katalysierten Reaktionen in Wasser korrelieren sowohl mit denen unter mizellaren Bedingungen (Tabelle 6), als auch im homogenen Medium erhaltenen von *Stahl et al.*<sup>[127,130,131]</sup> Für die benzylicischen Alkohole (**1**, **2**) wurden sowohl mit ABNO als auch mit TEMPO quantitative Umsätze erzielt. Der im Vergleich zum quantitativ umgesetzten 2-Thiophenmethanol (**3**), verringerte Umsatz des Furfurylalkohols (**4**) lässt sich durch eine größere Hydrophilie erklären. Dadurch kommt es zu einer Veränderung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen hydrophilem Lösemittel und hydrophoben Nanopartikelinnerem, was in einer geringeren Löslichkeit im Kern resultiert. Der erhöhte Umsatz von Zimtalkohol (**5**) im Vergleich zum Oct-2-en-1-ol (**6**) erklärt sich durch den zusätzlich in Konjugation stehenden aromatischen Ring. Wie bereits unter mizellaren Bedingungen gezeigt, führte die Verwendung von TEMPO bei der Oxidation der aliphatischen Alkohole (**7**, **8**) nur zu sehr geringfügigen Umsätzen. Diese

Problematik ließ sich durch den Austausch von TEMPO durch das reaktivere ABNO überwinden.

Nachdem nun in Tabelle 14 dargestellt wurde, dass eine Kernvernetzung zu stabilen Nanopartikel zu keiner Verringerung der katalytischen Aktivität, Substrat-abhängig sogar zu einer geringfügigen Erhöhung führte, sollte die Rezyklierbarkeit des Nanopartikelsystems untersucht werden. Dieser Sachverhalt hat unter ökologischer, atomökonomischer und kommerzieller Betrachtung große Bedeutung. Insbesondere aus ökologischer Sicht wäre die Rückgewinnung und Wiederverwertung des an den Polymerliganden gebundenen Kupfersalzes von enormer Relevanz.

Aus diesem Grund wurde die Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems sowohl mit TEMPO als auch mit ABNO in fünf konsekutiven Läufen in der Nanopartikel-katalysierten Oxidation von Benzylalkohol in Wasser untersucht (Abbildung 119).



**Abbildung 119:** Rezyklierbarkeit des Nanopartikel-Katalysatorsystems (NP2) am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% NP2-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

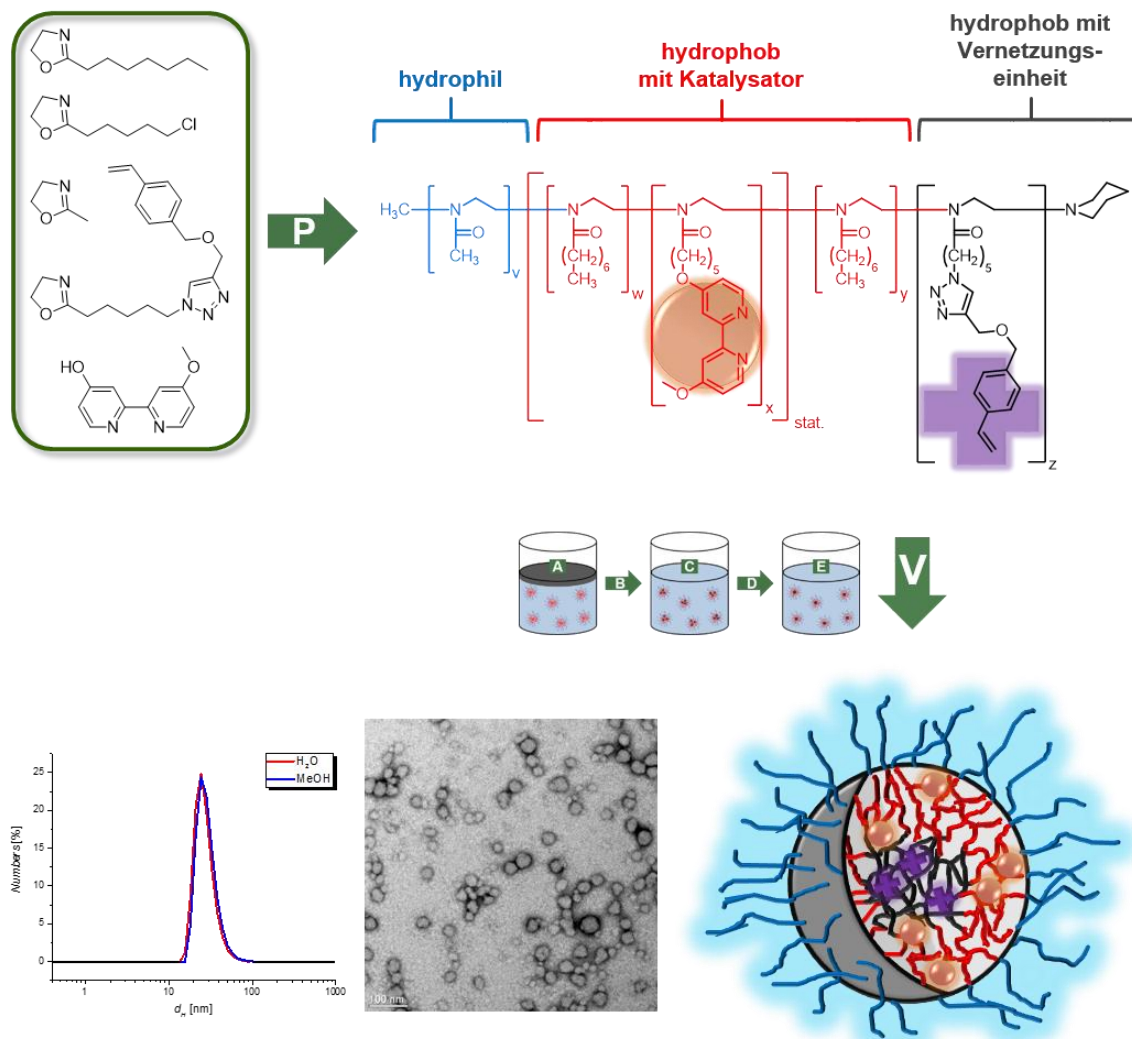
Wie in Abbildung 119 zu erkennen ist, zeigte das Nanopartikel-basierte Katalysatorsystem NP2 auch nach fünf konsekutiven Läufen keine signifikante Verringerung der katalytischen Aktivität. Sowohl bei Verwendung von ABNO als auch von TEMPO konnten nach dem fünften Lauf immer noch ungefähr 80% des Umsatzes erzielt werden. Die im Vergleich zu dem mizellaren System (Abbildung 92) geringfügige Abnahme der katalytischen Aktivität (90% nach dem fünften Lauf) könnte mit der bereits erwähnten geringeren, tatsächlichen Katalysatorbeladung im Vergleich zu den unvernetzten, amphiphilen Polymeren erklärt werden.

### 5.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte erstmals die erfolgreiche Synthese von katalytisch-aktiven, Kern-vernetzten Nanopartikeln auf Poly(2-oxazolin) Basis gezeigt werden. Hierfür wurde das hydrophobe Styrol-funktionalisierte 2-Oxazolin M8 in amphiphile Tri-beziehungsweise Tetrablockcopolymeren eingebaut. Diese Polymere, sowie ihre Aggregate



wurden mittels NMR-Spektroskopie, GPC, Fluoreszenzspektroskopie und DLS charakterisiert und anschließend mit Hilfe der Mikroemulsionstechnik zu sternartigen Nanopartikeln Kern-vernetzt (Abbildung 120).



**Abbildung 120:** Schematische Darstellung der erfolgreichen Synthese der katalytisch-aktiven, kernvernetzten, sternartigen Nanopartikel, auf Poly(2-oxazolin)-Basis. **P** = Polymerisation, **V** = Vernetzung mittels Mikroemulsion.

Die Nanopartikel wurden mittels DLS und TEM charakterisiert, wobei deren Homogenität und sphärische Morphologie bestätigt wurde. Des Weiteren wurden sie in einem ausgiebigen Substratscreening auf ihre katalytische Aktivität hin getestet. Im Vergleich zu den entsprechenden mizellaren Systemen basierend auf den unvernetzten, amphiphilen Poly(2-oxazolin), zeigten die Nanopartikel keine Verringerung der katalytischen Aktivität, Substrat abhängig konnte sogar eine Steigerung selbiger festgestellt werden. Auch die Rezyklierbarkeiten zeigten vergleichbare Ergebnisse mit den mizellaren Systemen. Hierbei konnte nach fünf konsekutiven Läufen sowohl mit ABNO als auch mit TEMPO noch ein Umsatz von ungefähr 80% erzielt werden.

Damit konnten erfolgreich katalytisch-aktive, Kern-vernetzte, sternartige Nanopartikel, auf Poly(2-oxazolin)-Basis, synthetisiert und charakterisiert werden, welche gegenüber den unvernetzten, mizellaren Systemen vergleichbare katalytische Aktivitäten und Rezyklierbarkeiten aufwiesen.

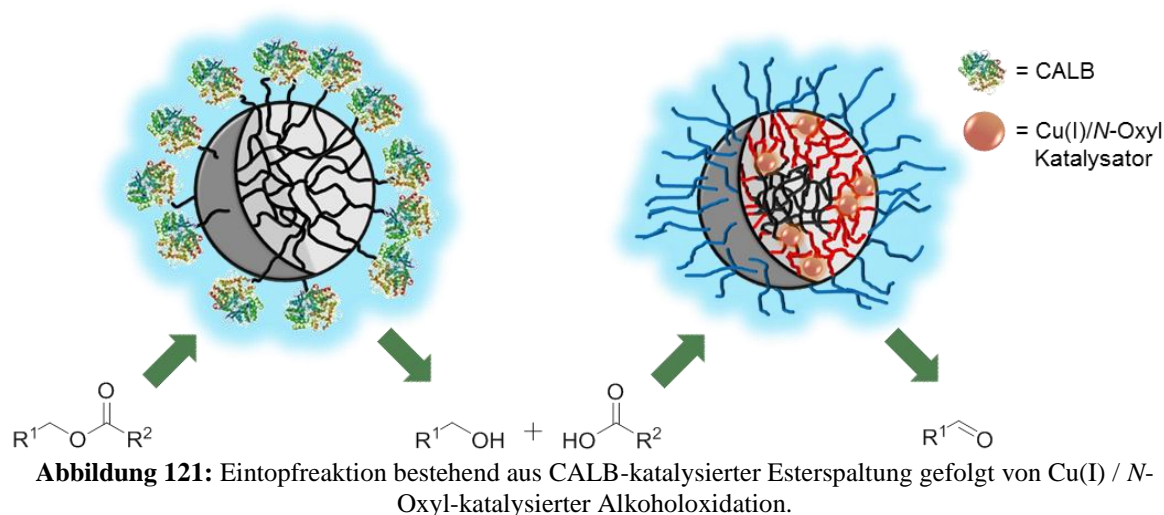
---

## 6. Anwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel in der Tandem-Katalyse

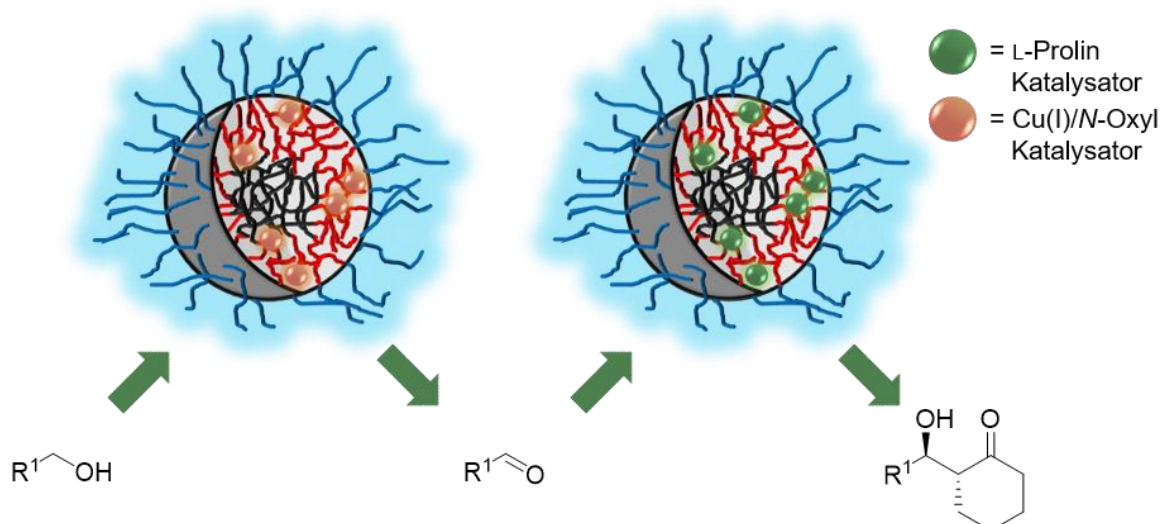
### 6.1 Zielsetzung

Das Ziel dieses Kapitels bestand in der Realisierung von zwei mehrstufigen Eintopf-Tandem-Reaktionen, in deren Verlauf die Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten Alkoholoxidation mit einem weiteren Katalysatorsystem gekoppelt wurde.

Hierbei sollte der Oxidation zum einen eine Enzym-katalysierte Esterspaltung vorausgehen, die in einem Alkohol und der entsprechenden Säure resultierte. Als Enzym wurde die Lipase *Candida Antarctica Lipase B* (CALB) gewählt, welche immobilisiert auf einen polymeren Träger, einem Makrobead, vorlag (Abbildung 121).



Die zweite Eintopf-Tandem-Reaktion, die realisiert werden sollte, setzte sich aus der Alkoholoxidation und einer nachfolgenden, asymmetrische L-Prolin-katalysierten Aldolreaktion zusammen. Dabei wird der zuvor entstandene Aldehyd mit einem Keton, meist Cyclohexanon, zu dem entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyketon umgesetzt (Abbildung 122).



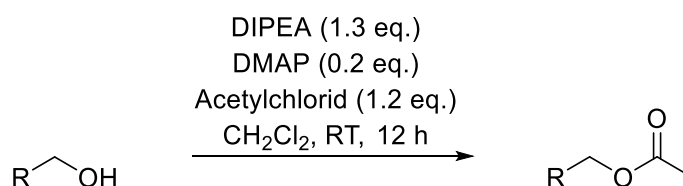
**Abbildung 122:** Eintopfreaktion bestehend aus Cu(I) / N-Oxyl-katalysierter Alkoholoxidation gefolgt von einer L-Prolin katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion.

Nach erfolgreicher Realisierung der beiden Eintopfreaktionen durch Parameteroptimierung sollte deren Anwendung anhand von mehreren Substraten gezeigt werden.

## 6.2 Tandem-Katalyse 1: CALB-katalysierte Esterspaltung

Die erste Aufgabe im Rahmen dieses Kapitels bestand in der Synthese verschieden-substituierter Ester, wobei hier lediglich Acetylerster synthetisiert wurden. Dem lag die Überlegung zugrunde, dass die bei der Esterspaltung freigesetzte Säure eine möglichst hohe Hydrophilie aufweisen sollte. Durch diese Eigenschaft sollte eine Diffusion in das Mizell-beziehungsweise Nanopartikelinnere vermieden werden, welche zu einer ungewollten Säure-Base-Reaktion mit dem Katalysator führen könnte.

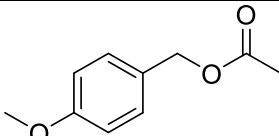
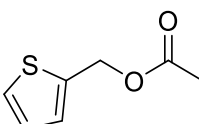
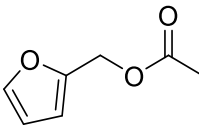
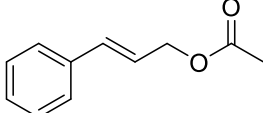
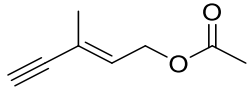
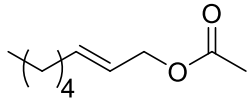
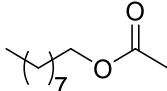
Die Acetylerster wurden durch eine Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Acetylchlorid synthetisiert (Abbildung 123).



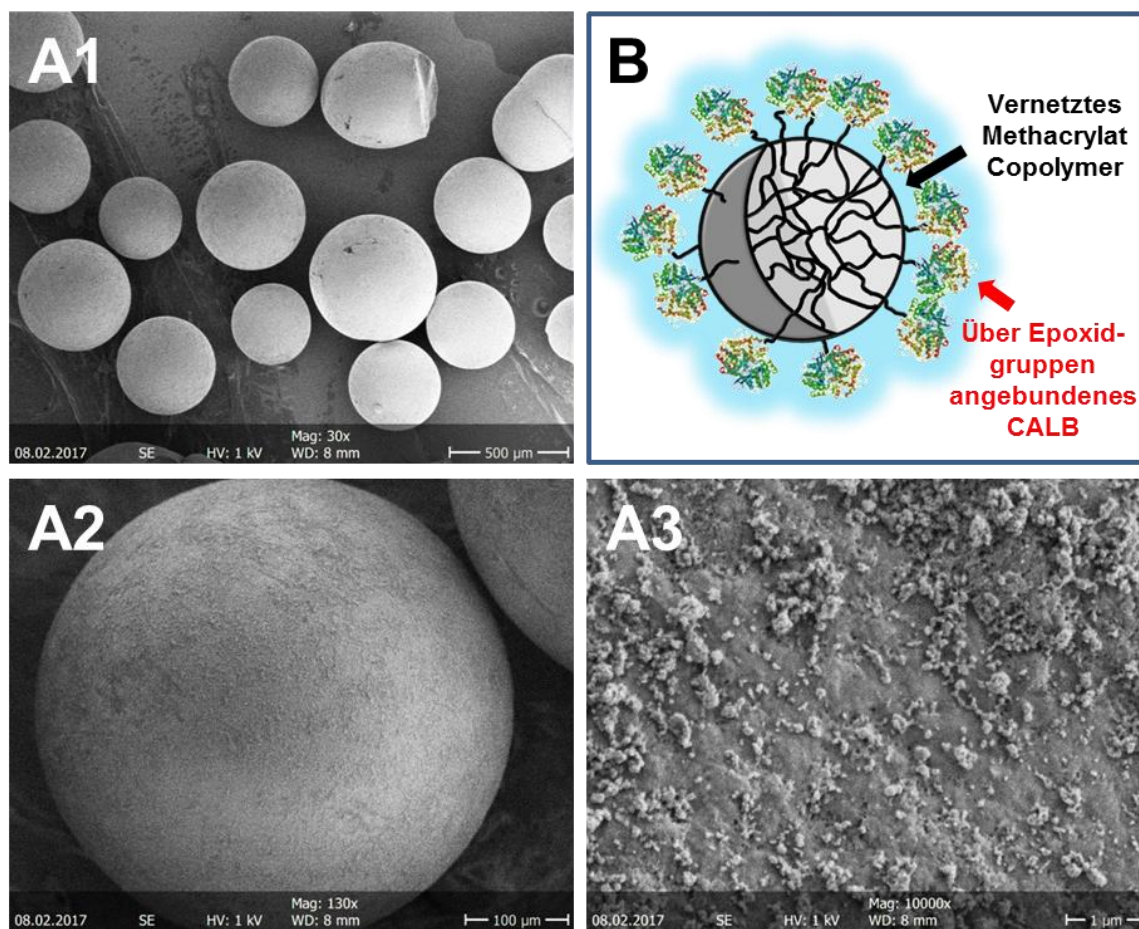
**Abbildung 123:** Syntheschema der repräsentativen Acetylerster.<sup>[214]</sup>

Die Ausbeuten der unterschiedlich-substituierten Acetylerster sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Synthetisierte Acetylcster.

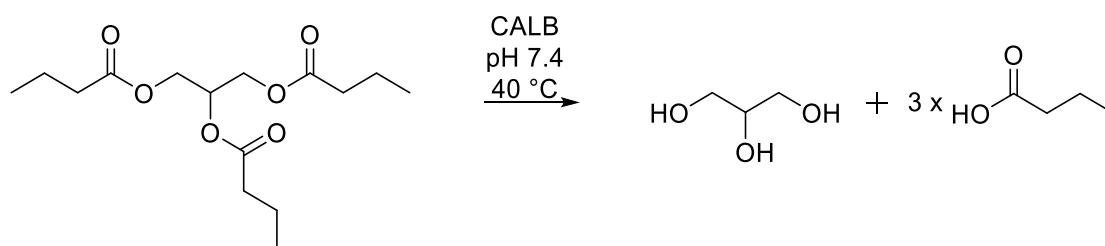
Nr.	Produkt	Ausbeute [%]
1		97
2		95
3		77
4		99
5		92
6		56
7		50

Die aromatischen (1), heterocyclischen (2, 3) und allylischen (4, 5) Ester ließen sich in guten bis quantitativen Ausbeuten isolieren. Lediglich bei den langkettigen Estern (6, 7) kam es zu geringeren Ausbeuten. Die so synthetisierten Ester sollten nun in der CALB-katalysierten Esterspaltung zu den Alkoholen umgesetzt werden. Hierfür wurde eine immobilisierte Variante von CALB gewählt. Zwei Gründe waren ausschlaggebend für die Wahl des Enzym-Mikropartikels. Zum einen weisen immobilisierte Enzyme häufig eine höhere Stabilität und Aktivität im Vergleich zu den homogenen Varianten auf. Des Weiteren sollten derartige Mikropartikel auch eine einfache Abtrennung des kovalent immobilisierten Enzyms von der wässrigen Reaktionslösung erlauben. Das hier verwendete immobilisierte Enzym wurde aus Hefe gewonnen und bereits immobilisiert von Sigma Aldrich bezogen. Die Partikel bestanden hierbei aus einem hydrophoben, vernetzten Poly(methacrylat)-Copolymer, wobei die Enzyme auf der Oberfläche durch Epoxidgruppen angebunden wurden (Abbildung 124B). REM-Aufnahmen dieser Partikel sind in Abbildung 124 dargestellt.



**Abbildung 124:** REM-Aufnahmen von dem CALB funktionalisierten *Immobead 150* (A1 – A3); Schematischer Aufbau (B). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

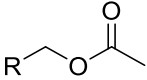
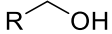
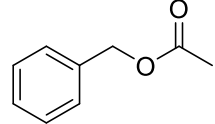
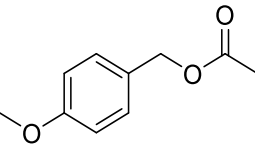
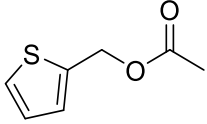
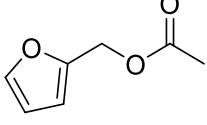
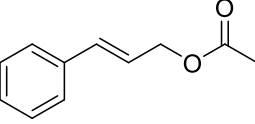
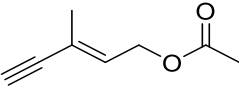
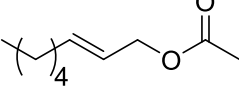
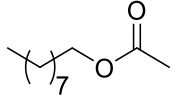
Ein weiterer Vorteil der immobilisierten Variante bestand in der simplen Einstellung der Katalysatormenge durch Einwaage, welche hierbei als  $2000 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  angegeben wurde. Ein U entspricht der Menge von Enzym, welche benötigt wird um  $1 \mu\text{mol}$  von Butansäure pro Minute bei einem pH-Wert von 7.4 und  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  aus Tributyrin freizusetzen (Abbildung 125).<sup>[215]</sup>



**Abbildung 125:** CALB katalysierte Esterspaltung von Tributyrin.

Mittels dieser Angaben konnte die entsprechend benötigte Katalysatormenge für die Umsetzung der Ester durch Einwaage eingestellt werden. Der pH-Wert von 7.4, bei welchem das Enzym optimale Aktivität zeigt, wurde mittels eines PBS-Puffer-Systems eingestellt. Mit diesen Reaktionsparametern konnten die zuvor synthetisierten Acetylerster in der Esterspaltung zu den korrespondierenden Alkoholen umgesetzt werden (Tabelle 16).

**Tabelle 16:** CALB katalysierte Esterspaltung von repräsentativen Acetylestern. <sup>a</sup>

		CALB PBS-Puffer (pH 7.4) 40 °C, 20 min	
			
Nr.	Substrat	Umsatz <sup>b</sup> [%]	Ausbeute <sup>c</sup> [%]
1		97 (± 3)	95
2		93 (± 2)	89
3		96 (± 2)	91
4		95 (± 1)	89
5		88 (± 2)	79
6		96 (± 3)	89
7 <sup>c</sup>		71 (± 4)	67
8 <sup>c</sup>		67 (± 5)	59

<sup>a</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>b</sup> Durchschnittliche isolierte Ausbeute (3 Läufe) nach Aufreinigung; <sup>c</sup> Eine Reaktionszeit von 40 min führte zum quantitativen Umsatz.

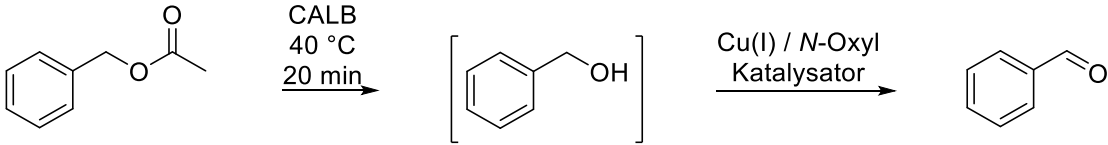
Die in Tabelle 16 dargestellten CALB-katalysierten Esterspaltungen zeigten bei den aromatischen (**1**, **2**), den heterocyclischen (**3**, **4**) sowie bei den allylischen (**5**, **6**) die erwarteten Umsätze von über 90%. Lediglich bei den längerkettigen Acetylestern (**7**, **8**) war eine Anpassung der Reaktionszeit auf Grund der geringeren Umsätze nötig.

Nachdem die optimalen Reaktionsbedingungen für den ersten Reaktionsschritt, die CALB-katalysierte Esterspaltung, anhand der Substrate ermittelt wurden, sollte die Kompatibilität mit dem zweiten Reaktionsschritt, der Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten Alkoholoxidation untersucht werden.



Zu diesem Zwecke wurden die in Tabelle 17 gezeigten Experimente durchgeführt, um die optimale Reaktionskompatibilität zwischen den beiden Reaktionen zu erreichen. Dem Voraus ging die Überlegung, dass es zwischen dem Puffersystem und dem mizellaren Katalysatorsystem, bestehend aus amphiphilen Polymeren, auf Grund der Dynamik von Mizellen, ebenfalls zu einer desaktivierenden Säure-Base-Reaktion kommen könnte. Dieser Verdacht konnte bestätigt werden (6). Um diesem Problem entgegen zu wirken, wurde die Reaktion in Wasser durchgeführt, was allerdings in einem geringeren Umsatz der Esterspaltung resultierte (1). Des Weiteren kam es zu nahezu keinem Umsatz im zweiten Reaktionsschritt, was auf die freigewordene Essigsäure zurückgeführt wurde, welche zuvor durch das Puffersystem abgefangen wurde. Aus diesen Experimenten wurde geschlussfolgert, dass der Einsatz des Puffersystems für eine erfolgreiche Realisierung der mehrstufigen Eintopfreaktion unabdingbar war.

**Tabelle 17:** Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Zwei-Stufen-Tandem-Katalyse. <sup>a</sup>

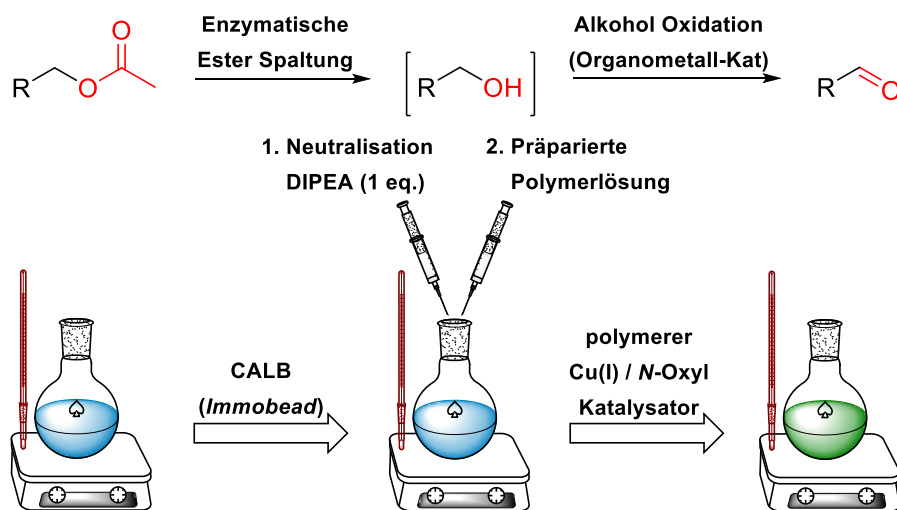
						
Nr.	Lösemittel	T [°C]	t [h]	DIPEA [eq.]	Umsatz <sup>b</sup> [%] 1. Schritt	Umsatz <sup>b</sup> [%] 2. Schritt
1	H <sub>2</sub> O	RT	2	0	81 (± 2)	4 (± 1)
2	PBS	RT	2	0	97 (± 3)	20 (± 3)
3	PBS	RT	24	0	97 (± 3)	26 (± 2)
4 <sup>c</sup>	PBS	RT	4	1	≥ 99	82 (± 3)
5 <sup>c</sup>	PBS	40	4	1	≥ 99	96 (± 1)
6 <sup>c, d</sup>	PBS	40	4	1	≥ 99	9 (± 2)

<sup>a</sup> Erster Reaktionsschritt: CALB, 40 °C, 20 min; Zweiter Reaktionsschritt: 5 mol% CuBr, 5 mol% **NP2**-Ligand, 5 mol% ABNO, 10 mol% NMI; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>c</sup> DIPEA (1 eq.), 40°C, 20 min; <sup>d</sup> Zweiter Reaktionsschritt unter mizellaren Bedingungen mit **P14** als Ligand.

Weiter zeigte sich, dass eine Erhöhung der Reaktionszeit keinen Einfluss auf den Umsatz des zweiten Reaktionsschrittes hatte, welcher bei ungefähr 25% zum Erliegen kam (2, 3). Daraus wurde geschlossen, dass das leicht basische Puffersystem nicht ausreichte, um die freiwerdende Essigsäure vollständig abzufangen, was zu einer Diffusion ins Nanopartikelinnere und einer daraus resultierenden Desaktivierung des Katalysators führte. Um dieser Problematik entgegen zu wirken, wurde nach erfolgter Esterspaltung ein Äquivalent DIPEA zu der Lösung gegeben, was zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes des zweiten Reaktionsschrittes führte (4). Um nun auch bei der Alkoholoxidation einen quantitativen Umsatz zu erhalten, wurde die Reaktionstemperatur leicht auf 40 °C erhöht, was den gewünschten Effekt nach sich zog (5).



Demnach konnten die optimalen Reaktionsbedingungen zur Realisierung dieser Eintopfreaktion gefunden werden. Aus präparativen Gründen fiel daher die Entscheidung auf die Durchführung einer Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse, bei der die einzelnen Katalysatorsysteme nacheinander zu der Reaktionslösung gegeben wurde, anstatt alle von Beginn an. Eine entsprechende schematische Darstellung der Reaktionsdurchführung ist in Abbildung 126 aufgezeigt.

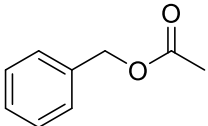
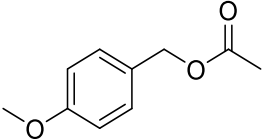
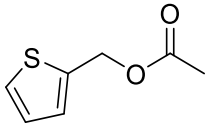
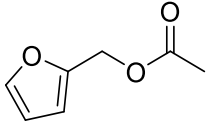
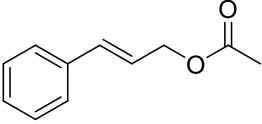
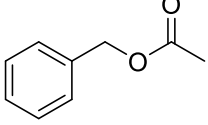
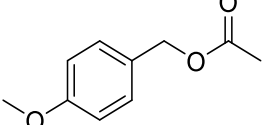


**Abbildung 126:** Schematische Durchführung der Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde nun eine Auswahl an den zuvor synthetisierten, repräsentativen Acetylestern in dieser Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse zu den korrespondierenden Aldehyden umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

## 6. Anwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel in der Tandem-Katalyse

**Tabelle 18:** Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse von repräsentativen Acetylestern zu den korrespondierenden Aldehyden.<sup>a</sup>

$  \begin{array}{c}  \text{R-CH}_2\text{-O-C(=O)CH}_3 \xrightarrow[40\text{ }^\circ\text{C, 20 min}]{\text{1. CALB}} \xrightarrow[40\text{ }^\circ\text{C, 20 min}]{\text{2. DIPEA (1eq.)}} \left[ \text{R-CH}_2\text{-OH} \right] \xrightarrow[\text{Katalysator}]{\text{Cu(I) / N-Oxyl}} \text{R-CHO}  \end{array}  $				
Nr.	Substrat	Umsatz <sup>b</sup> [%] 1. Schritt	Umsatz <sup>b</sup> [%] 2. Schritt	Ausbeute <sup>c</sup> [%]
1		≥ 99	96 (± 1)	93
2		≥ 99	97 (± 1)	93
3 <sup>d</sup>		≥ 99	84 (± 2)	80
4 <sup>d</sup>		≥ 99	78 (± 4)	73
5		≥ 99	96 (± 1)	91
6 <sup>e</sup>		≥ 99	93 (± 2)	93
7 <sup>e</sup>		≥ 99	96 (± 1)	95

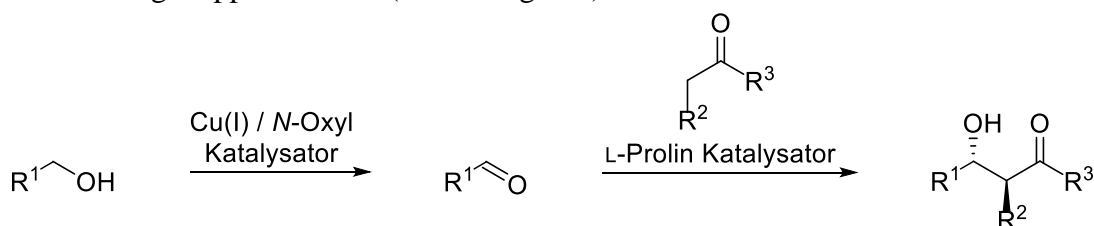
<sup>a</sup> Die Reaktionen wurden bei 40 °C in PBS-Puffer (pH 7.4) durchgeführt; Erster Reaktionsschritt: CALB, 20 min; Zweiter Reaktionsschritt: DIPEA (1 eq.), 20 min; Dritter Reaktionsschritt: 5 mol% CuBr, 5 mol% **NP2**-Ligand, 5 mol% ABNO, 10 mol% NMI, 4 h; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>c</sup> Durchschnittliche isolierte Ausbeute des Aldehyds (3 Läufe); <sup>d</sup> Eine Reaktionszeit von 5 h führte zu einem nahezu quantitativen Umsatz; <sup>e</sup> Scale-Up-Experiment: CuBr (86 mg, 600 μmol, 5 mol%), **NP2**-Ligand (243 mg, 40 μmol, 5 mol%), ABNO (22.4 mg, 160 μmol, 5 mol%), NMI (25.6 μl, 320 μmol, 10 mol%), Acetate (3.2 mmol, Benzyl: 480.6 mg; 4-Methoxybenzyl: 576.6 mg, 1. eq), identische Reaktionsbedingungen wie bevor.

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen konnten alle Acetylestern erfolgreich zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden. Dabei korrespondieren die Ergebnisse in Tabelle 18 gut mit denen der Einzelreaktionen. Anhand von zwei *Scale-Up*-Experimenten, bei denen ungefähr 0.5 g an Edukt (Faktor 20) eingesetzt wurden, konnte zudem die Tauglichkeit dieser Tandem-Katalyse für eventuelle großtechnische Anwendungen unter Beweis gestellt werden.

Eine Abtrennung der beiden Katalysatorsysteme voneinander war durch simple Filtration möglich. Auf Rezyklier-Experimente wurde an dieser Stelle verzichtet, da diese schon in Kapitel 5.3 (Abbildung 119) gezeigt wurden.

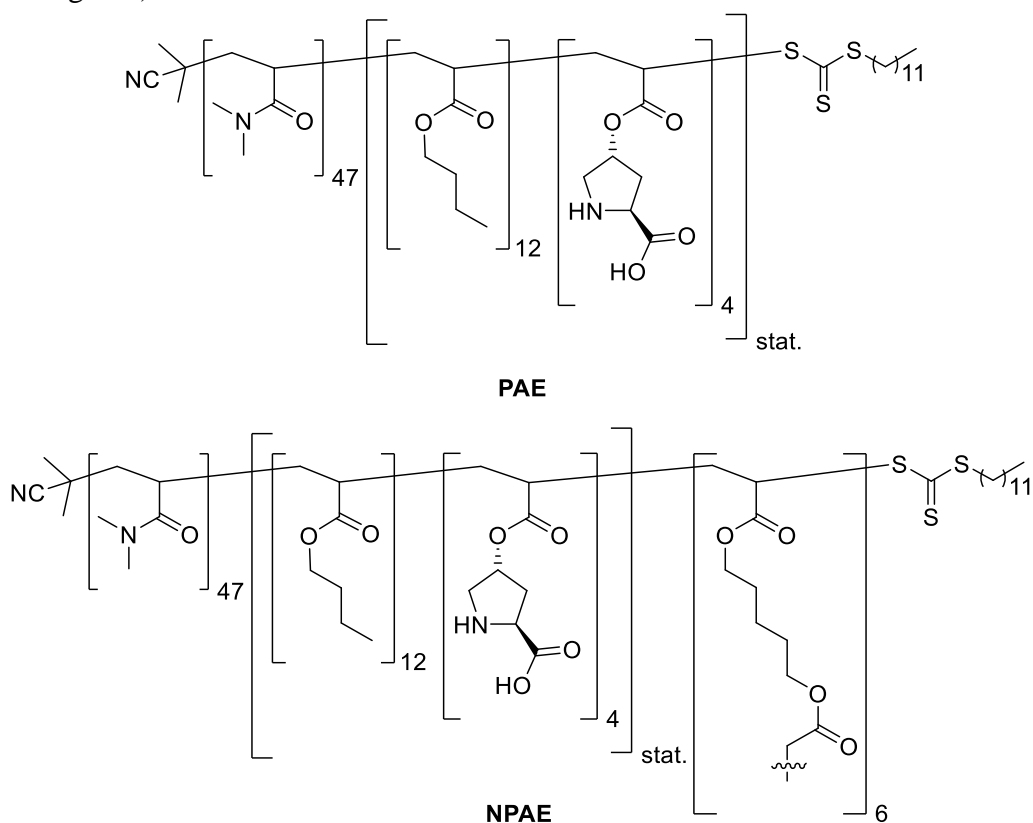
### 6.3 Tandem-Katalyse 2: L-Prolin-katalysierte, asymmetrische Aldolreaktion

Als zweite zu realisierende Tandem-Katalyse sollte die Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierte Oxidation von Alkoholen mit einer nachfolgenden L-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion gekoppelt werden (Abbildung 127).



**Abbildung 127:** Tandem-Katalyse bestehend aus einer Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten Oxidation von Alkoholen und einer nachfolgenden L-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion.

Als *L*-Prolin-Katalysator wurde hierbei das amphiphile Polyacrylat **PAE**, beziehungsweise der vernetzte Nanopartikel dieses Polymers **NPAE**, verwendet, welche im Rahmen der Doktorarbeit von *Frau Dr. Andrea Ernst* synthetisiert und charakterisiert wurden (Abbildung 128).<sup>[216]</sup>



**Abbildung 128:** Struktur des amphiphilen, L-Prolin-funktionalisierten Polyacrylates **PAE** und des entsprechenden vernetzten Nanopartikels **NPAE**.<sup>[216]</sup>

Die analytischen Daten dieser beiden polymeren Träger sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

**Tabelle 19:** Charakterisierung der polymeren, L-Prolin-funktionalisierten Trägermaterialien **PAE** und **NPAE**.<sup>[216]</sup>

Polymer	$M_N^b$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_N^c$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}^c$	$d_H$ (H <sub>2</sub> O) [nm]	$d_H$ (MeOH) [nm]
<b>PAE</b>	7674	6706	1.21	5.69 (±1.62) <sup>d</sup>	n. d.
<b>NPAE</b>	n. d.	n. d.	n. d.	13.12 (±3.87) <sup>e</sup>	37.56 (±8.64) <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR; <sup>b</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> Bestimmt über GPC in DMF mit 5 g l<sup>-1</sup> LiBr mit linearen PS Standards; <sup>d</sup> 1mM bei RT; <sup>e</sup> 3mg/ml bei RT.

Allen durchgeführten Experimenten voran, ging die Überlegung, dass es bei der Anwesenheit von Basen und L-Prolin zu einer Säure-Base-Reaktion kommen kann. Aus diesem Grund wurde auf den Einsatz der zuvor eingesetzten Aminbase *N*-Methylimidazol (NMI) verzichtet.

Als erstes Experiment sollte untersucht werden, ob die beiden Katalysatorsysteme sich gegenseitig inhibieren. Eine mögliche Inhibierung könnte, wie bereits beim NMI beschrieben, einer Säure-Base-Reaktion zwischen dem L-Prolin und dem Bipyridinliganden zugrunde liegen (Tabelle 20).

**Tabelle 20:** Inhibierungsexperimente der beiden Katalysatorsysteme. <sup>a</sup>

Nr.	Katalysatorsystem	Umsatz <sup>b</sup> [%] 1. Schritt	Umsatz <sup>b</sup> [%] 2. Schritt
<b>1</b>	<b>L2</b> / L-Proline	n.r.	n.r.
<b>2</b> <sup>c</sup>	<b>P14</b> / <b>PAE</b>	n.r.	n.r.
<b>3</b> <sup>c</sup>	<b>NP2</b> / <b>NPAE</b>	≥ 99	97 (± 2)

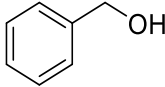
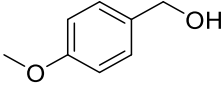
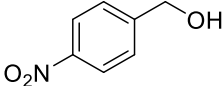
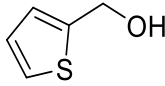
<sup>a</sup> Die Reaktionen wurden bei RT in Wasser (2 ml) durchgeführt; 5 mol% CuBr, 5 mol% **NP2**-Ligand, 5 mol% ABNO, 72 h; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>c</sup> 1 mM Polymerlösung je Polymer.

Hierzu wurden die beiden Katalysatorsysteme niedermolekular in organischem Lösemittel vorgelegt, was nach Zugabe des *L*-Prolins zu der laufenden Oxidation zu einem sofortigen Abbruch der Reaktion führte. Dies war auf Grund der deutlichen Farbgebung der Reaktion sowie nach der Auswertung der Umsätze erkennbar (**1**). Auch die Durchführung der Tandem-Katalyse unter mizellaren Bedingungen in Wasser unter Verwendung der funktionalisierten, amphiphilen Polymere **P14** und **PAE** führte zu demselben Ergebnis (**2**). Dieses Resultat lässt sich durch die Dynamik der Mizellen und den daraus resultierenden Mischmizellen erklären, die durch Austausch einzelner Polymerketten entstehen. Weiter wurde die Reaktion unter Verwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel **NP2** und **NPAE** durchgeführt, was in einem nahezu quantitativen Umsatz des Benzylalkohols zu dem entsprechenden Aldolprodukt nach 72 Stunden führte (**3**).

Damit konnte bewiesen werden, dass eine räumliche Trennung der beiden sich inhibierenden Katalysatorsysteme durch Verwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel nötig war, um diese Tandem-Katalyse zu realisieren.

Des Weiteren führte eine zweistufige Reaktionsführung zu vergleichbaren Ergebnissen, wie die Einstufige. Aus diesem Grund wurde das folgende Substratscreening als Ein-Stufen-Variante durchgeführt, die das Zusammengeben aller Reaktionskomponenten bei Reaktionsbeginn beinhaltet (Tabelle 21).

**Tabelle 21:** Ein-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse von repräsentativen Alkoholen zu den korrespondierenden  $\beta$ -Hydroxyketonen.<sup>a</sup>

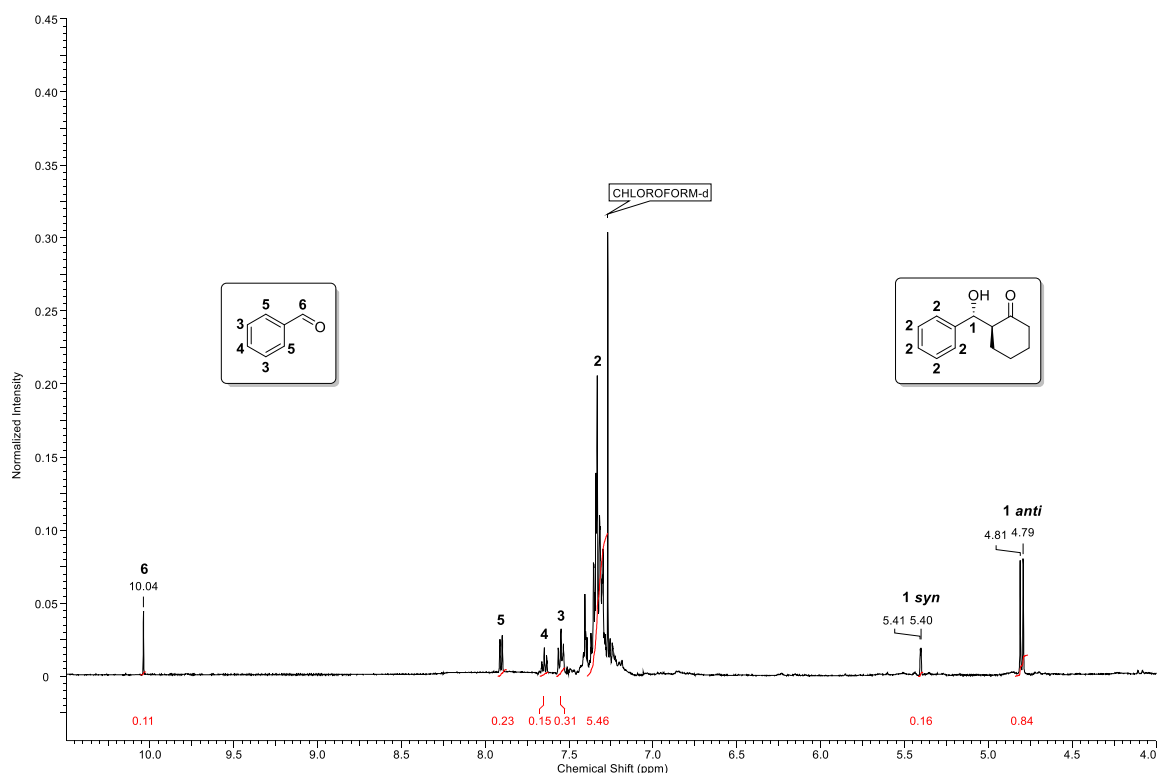
$\text{R-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow{\text{Cu (I) / N-Oxyl Katalysator}} \left[ \text{R-CHO} \right] \xrightarrow{\text{L-Prolin Katalysator Cyclohexanon}} \text{R-CH(OH)-Cyclohexanon}$					
Nr.	Substrat	Umsatz <sup>b</sup> [%] 1. Schritt	Umsatz <sup>b</sup> [%] 2. Schritt	<i>dr</i> <sup>c</sup> [syn/anti]	<i>ee</i> <sup>d</sup> [%]
1		≥ 99	97 (± 2)	14/86	96
2		≥ 99	91 (± 3)	17/83	84
3		59 (± 7)	75 (± 6)	9/91	97
4		86 (± 2)	71 (± 3)	19/81	86

<sup>a</sup> Die Reaktionen wurden bei RT in Wasser (2 ml, 1 mM Polymerlösung je Polymer) durchgeführt; 5 mol% CuBr, 5 mol% NP2-Ligand, 5 mol% ABNO, Cyclohexanon (10 eq.), 10 mol% NPAE-Katalysator, RT, 72 h;

<sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie;

<sup>c</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>d</sup> Bestimmt über HPLC, chirale AD-Säule, Cyclohexan / 2-Propanol 90/10.

Die Diastereoselektivitäten wurden über das jeweilige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt, wobei hier vorzugsweise das *anti*-Produkt gebildet wurde (Abbildung 129).



**Abbildung 129:** Bestimmung der Diastereoselektivitäten mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie am Beispiel von 2-(Hydroxy(phenyl)methyl)cyclohexan-1-on

Die Enantioselektivitäten wurden hierbei mittels einer chiralen HPLC ermittelt. Die Berechnung der Enantioselektivitäten erfolgte gemäß Gleichung 8.

$$ee = \frac{A_A - A_B}{A_A + A_B}$$

**Gleichung 8:** Berechnung der Enantioselektivitäten.

Wie Tabelle 21 zeigt, konnten alle Alkohole erfolgreich über die Aldehyde zu den entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyketonen umgesetzt werden. Für die Substrate **1** und **2** stimmen sowohl die erreichten Umsätze, als auch die Diastereo- sowie Enantioselektivitäten mit den Erwartungen und der Literatur überein.<sup>[217]</sup> Das Thiophenderivat **4** zeigte hingegen nur moderate Umsätze in beiden Reaktionsschritten. Der geringe Umsatz des 4-Nitrobenzylalkohols (**3**) zum Aldehyd, welcher literaturbekannt als Standardsubstrat in der L-Prolin-katalysierten, asymmetrischen Aldolreaktion eingesetzt wird, wurde näher untersucht. Hierfür wurde die Oxidation dieses Alkohols mittels des Cu(I) / *N*-Oxyl-Systems sowohl unter Verwendung der amphiphilen Polymere **P14**, als auch Nanopartikel **NP2** untersucht (Tabelle 22).

**Tabelle 22:** Oxidation von 4-Nitrobenzylalkohol zu dem korrespondierenden Aldehyd mittels des Cu(I) / *N*-Oxyl-Systems. <sup>a</sup>

<chem>Oc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem> 5 mol% CuBr 5 mol% <b>P14/NP2</b> -Ligand 5 mol% <i>N</i> -Oxyl Radikal 10 mol% NMI $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O, RT, Luft-O}_2}$ <chem>O=Cc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>			
Nr	Radikal	<i>t</i> [h]	Umsatz <sup>b</sup> [%]
1	ABNO	2	36 (± 1)
2	TEMPO	3	35 (± 3)

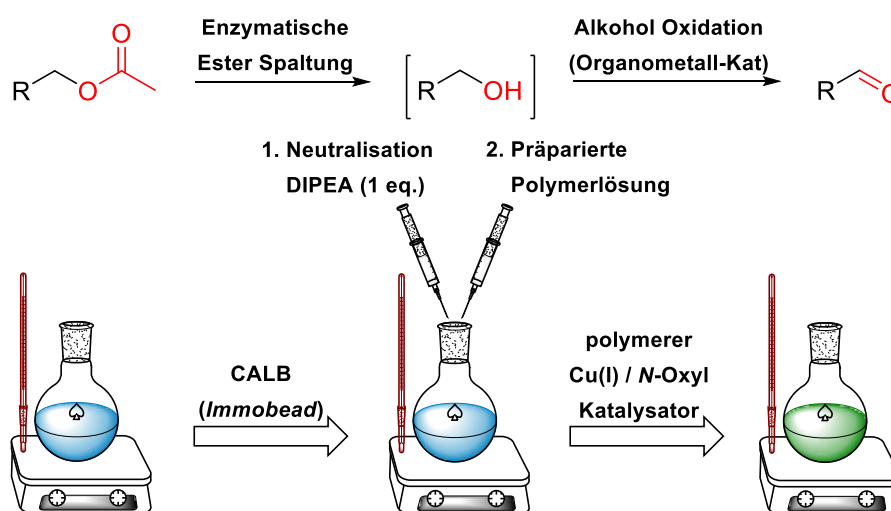
<sup>a</sup> 6 μmol CuBr, 1 mM Polymerlösung (**P14/NP2**) in 2 ml Wasser, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie;

Wie Tabelle 22 deutlich zeigt, geht der geringe Umsatz des 4-Nitrobenzylalkohols in der Tandemreaktion auf die Reaktionsträgheit dieses Substrates im ersten Reaktionsschritt zurück.

Auf weiterführende Experimente, wie beispielsweise Parameteroptimierung oder Rezyklier-Experimente, wurde an dieser Stelle verzichtet, da diese bereits im Rahmen der Einzelreaktionen durchgeführt wurden (siehe Kapitel 5.3).<sup>[216]</sup>

## 6.4 Zusammenfassung

Die erste Tandem-Katalyse setzte sich aus einer enzymatisch-katalysierten Esterspaltung und einer nachfolgenden Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten aeroben Oxidation des daraus resultierenden Alkohols zusammen (Abbildung 130).

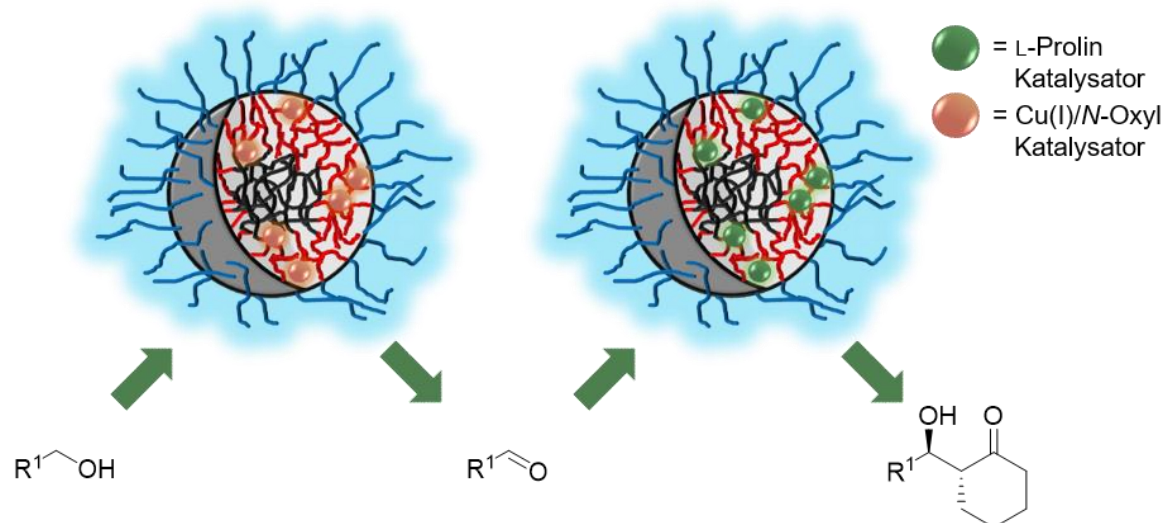
**Abbildung 130:** Schematische Durchführung der Zwei-Stufen-Tandem-Katalyse.

Als Enzym wurde hierbei die *Candida Antarctica Lipase B* (CALB) gewählt, welche bereits immobilisiert auf polymeren Mikropartikeln (*Immobead 150*), bestehend aus einem vernetzten Methacrylat Copolymer, kommerziell erworben wurde. Diese *Immobeads 150*

wurden mittels REM charakterisiert und verwendet, um mehrere, zuvor synthetisierte, repräsentative Acetylderivate zu spalten (Tabelle 16).

Um eine gekoppelte Tandem-Katalyse zu realisieren, wurde zunächst ein Parameterscreening durchgeführt, welches zeigte, dass das für die enzymatische Spaltung nötige Puffersystem zu einer Inhibierung des immobilisierten Oxidationskatalysators führte. Dieses grundlegende Problem ließ sich durch die Verwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel **NP2** überwinden. Damit möglichst hohe Umsätze erzielt werden konnten, war es zudem notwendig die freiwerdende Essigsäure durch Zugabe von einem Äquivalent DIPEA abzufangen (Tabelle 17). Durch die daraus resultierende zweistufige Reaktionsführung war es möglich, mehrere repräsentative Acetylderivate erfolgreich im Rahmen dieser Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse zu den entsprechenden Aldehyden nahezu quantitativ umzusetzen. *Scale-Up*-Experimente anhand von zwei Substraten stellten zusätzlich die Tauglichkeit dieser Methode für eventuelle großtechnische Anwendungen unter Beweis.

Die zweite, hier untersuchte Tandem-Katalyse setzte sich aus der Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten aeroben Oxidation eines Alkohols gefolgt von einer L-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion zum entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyketon zusammen (Abbildung 131).



**Abbildung 131:** Schematische Darstellung der Tandem-Katalyse bestehend aus einer Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten Oxidation von Alkoholen und einer nachfolgenden L-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion.

Hierbei wurde zunächst gezeigt, dass sich die beiden Katalysatorsysteme gegenseitig inhibieren, sowohl niedermolekular im organischen Lösemittel, als auch immobilisiert auf amphiphilen Trägerpolymeren unter mizellaren Bedingungen in Wasser (Tabelle 20). Diesem Sachverhalt liegt vermutlich eine mögliche Säure-Base-Reaktion zwischen dem Bipyridinliganden und dem L-Prolin zugrunde. Die Tandem-Katalyse konnte allerdings durch räumliche Trennung der Katalysatoren, durch die Verwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel **NP2** und **NPAE**, erfolgreich durchgeführt werden. Der L-Prolin-funktionalisierte Nanopartikel basierte hierbei auf einem Polyacrylat, welches im Rahmen der Doktorarbeit von *Frau Dr. Andrea Ernst*<sup>[216]</sup> hergestellt und ausgiebig untersucht wurde.



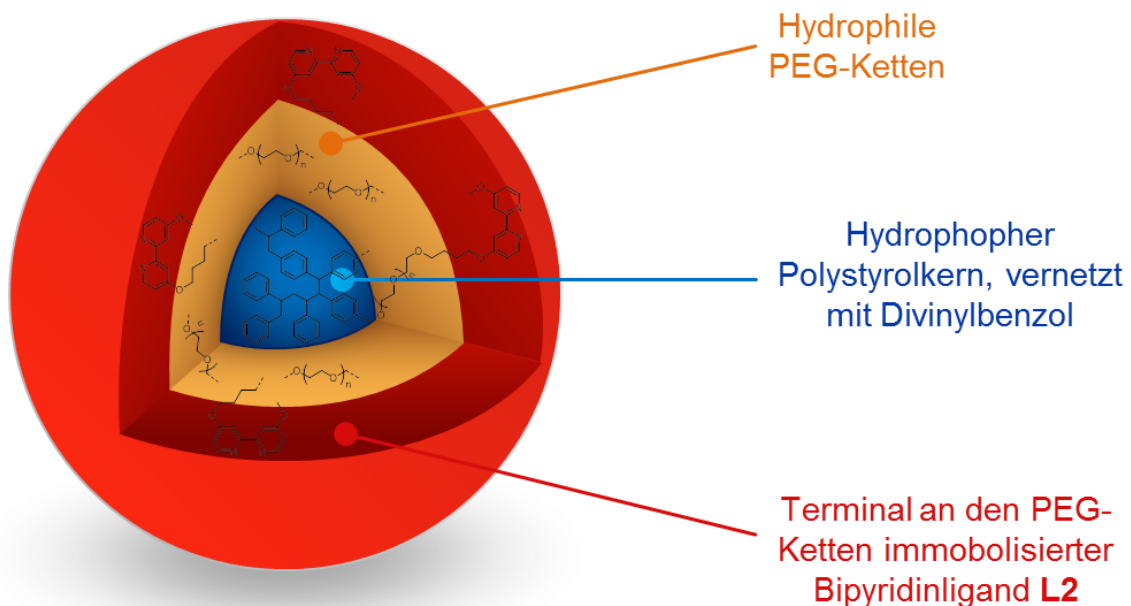
Da zwischen der einstufigen und zweistufigen Reaktionsführung keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten, wurden verschiedene repräsentative Alkohole im Rahmen einer Ein-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse erfolgreich zu den entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyketonen umgesetzt (Tabelle 21). Sowohl die erzielten Umsätze, als auch die Diastereo- sowie Enantioselektivitäten entsprachen hierbei den literaturbekannten Ergebnissen.

---

## 7. TentaGele für die Katalyse

### 7.1 Zielsetzung

Das Ziel dieses Kapitels bestand in der Übertragung der Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten aeroben Oxidation primärer und sekundärer Alkohole nach *Stahl et al.*<sup>[127,130,131]</sup> auf ein heterogenes, polymeres Trägersystem. Hierbei wurden die TentaGele gewählt (Abbildung 132), da sie sich literaturbekannt als exzellente polymere Trägermaterialien für zahlreiche verschiedene Katalysatoren auszeichnen. Ein weiterer entscheidender Aspekt bei der Wahl der TentaGele bestand in ihrer Anwendungsmöglichkeit in Wasser, was auf die hydrophilen PEG-Ketten zurückzuführen ist.<sup>[102–106,218–220]</sup>



**Abbildung 132:** Schematische Darstellung des hier verwendeten TentaGels TG2.

Die Herausforderung hierbei bestand in der Immobilisierung des Bipyridinliganden auf der Oberfläche der Partikel, sowie deren umfassender Charakterisierung mittels FT-IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energie-dispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse. Im Anschluss daran sollten neben den Lösemittelleffekten auf die Aktivität, insbesondere die Rezyklierbarkeit der Systeme untersucht werden. Als Lösemittel wurden Acetonitril, als das homogen am besten geeignete Lösemittel,<sup>[127,128,135]</sup> Wasser, als das umweltfreundlichste, sowie Cyclohexan, als unpolares gewählt. Neben den zuvor genannten Aspekten, sollte zudem großes Augenmerk auf das Kupfer-Leaching gesetzt werden, da dies erheblichen Einfluss auf die Aktivität und die Umweltverträglichkeit des Systems hat. Des Weiteren sollte sich, wie bereits im Kapitel 4.2.3, ein umfangreiches Substratscreening anschließen.

## 7.2 Ergebnisse und Diskussion

### 7.2.1 Synthese und Charakterisierung der katalytisch-aktiven TentaGele

Zur Immobilisierung des Bipyridinliganden **L2** auf der TentaGel-Oberfläche wurde analog zu Kapitel 4.2.1 eine Etherkupplung durchgeführt. Hierfür wurde aus Reaktivitätsgründen das kommerziell erworbene TentaGel **TG1** verwendet, welches durch eine terminale Bromfunktionalität die Etherkupplung erleichterte. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser von 125–160  $\mu\text{m}$  sollte hierbei ein problemloses späteres Abtrennen des Katalysators von den gelösten Komponenten gewährleisten. Die anfängliche Beladung mit Brom-Funktionalitäten betrug 0.4 mmol/g.

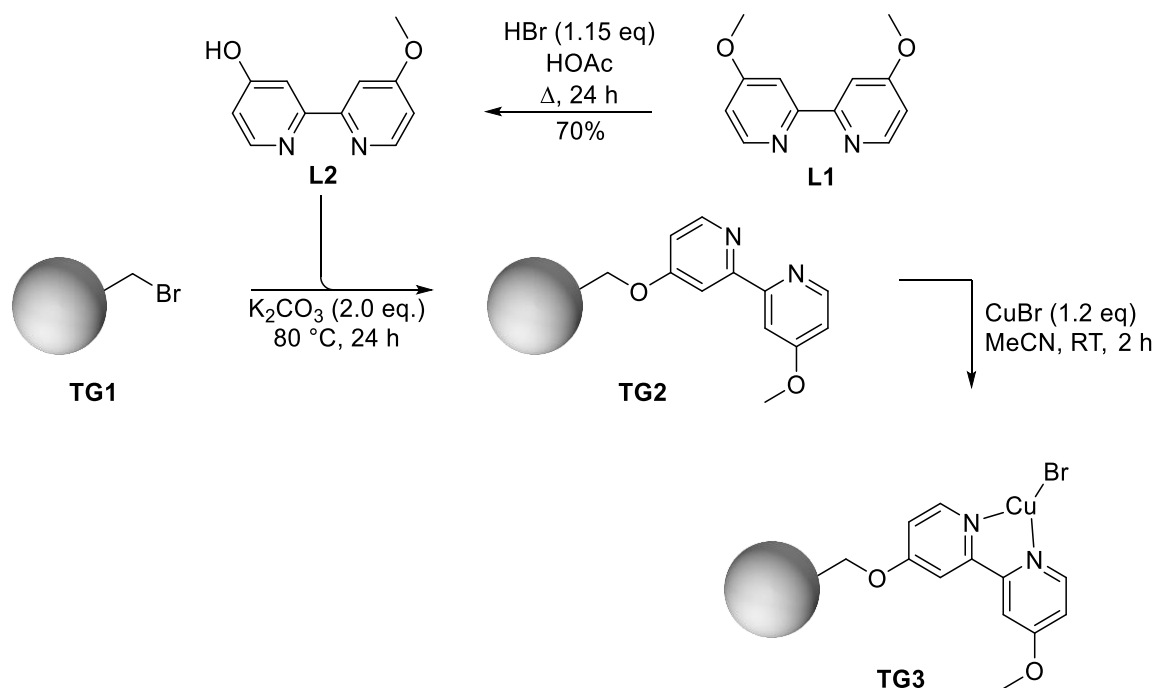
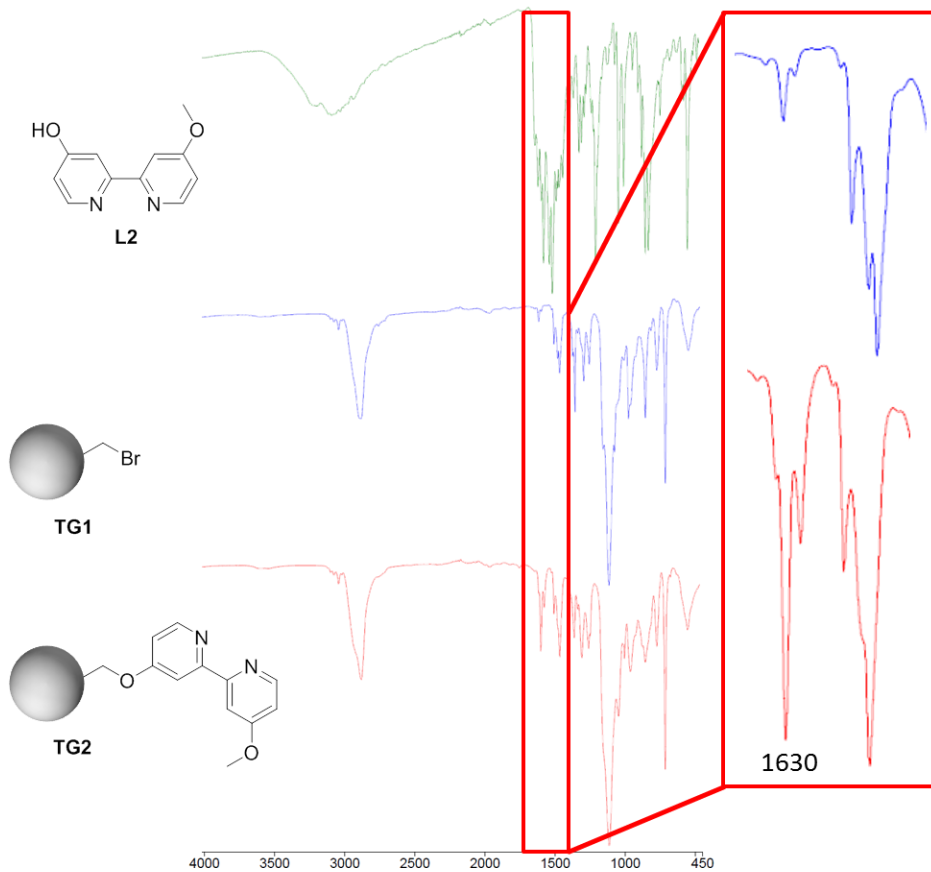


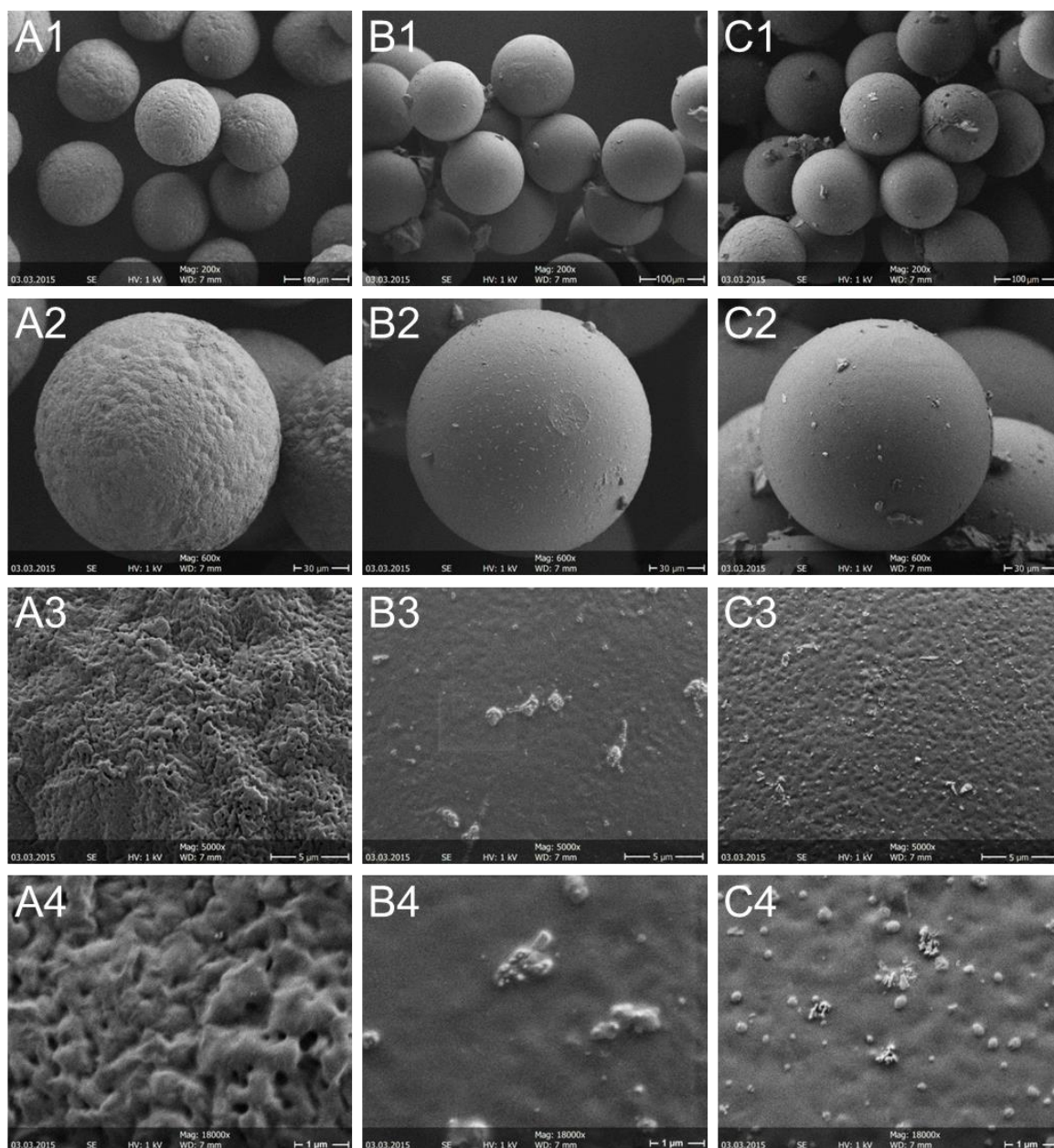
Abbildung 133: Syntheseroute zum katalytisch aktivem TentaGel **TG3**.<sup>[193]</sup>

Trotz der milden Reaktionsbedingungen konnte der Ligand nahezu quantitativ auf der Oberfläche der Partikel immobilisiert werden, wodurch **TG2** erhalten wurde. Die Immobilisierung konnte neben Elementaranalysen, die eine Ligandenbeladung von 0.4 mmol/g (95%) ergaben, ebenfalls über FT-IR-Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 134).



**Abbildung 134:** FT-IR-Spektroskopie als Beweis für eine erfolgreiche Immobilisierung von **L2** auf **TG2**.

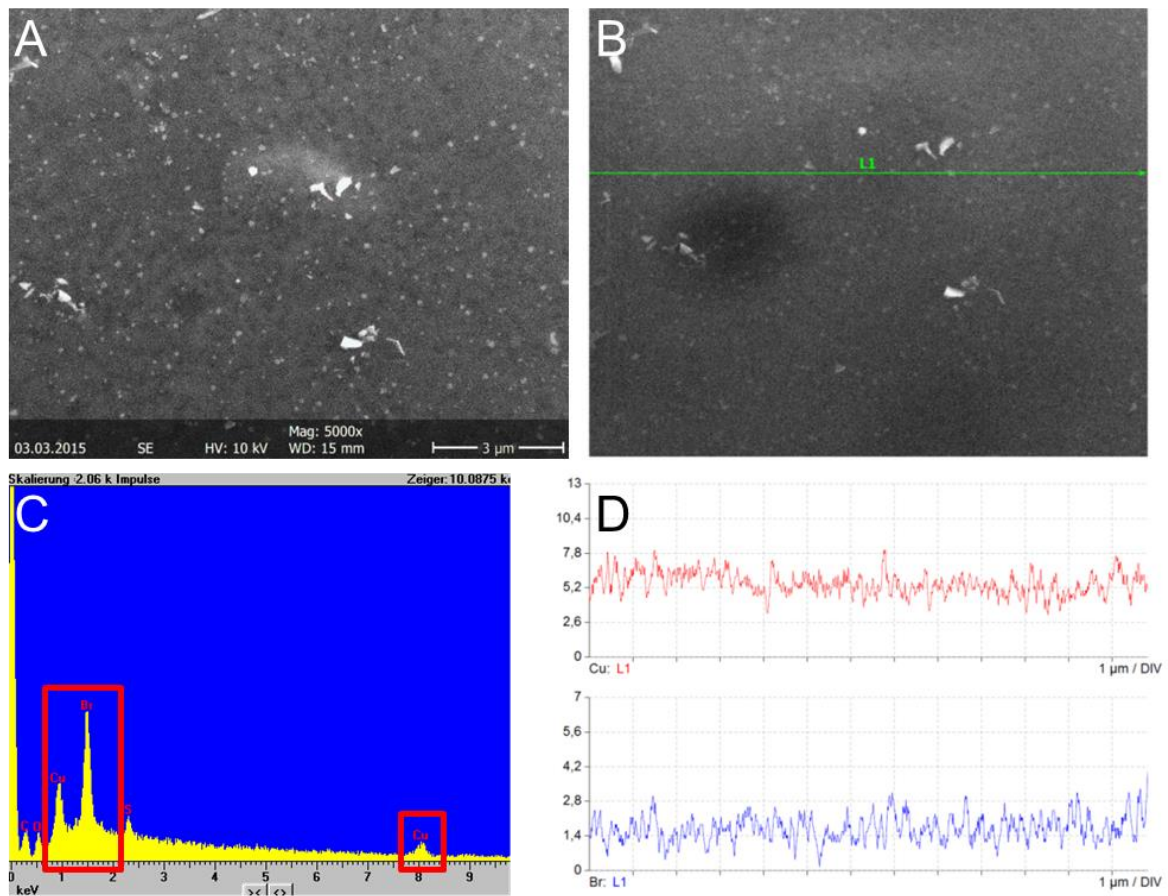
Wie in Abbildung 151 deutlich zu erkennen ist, weist **TG2** im Vergleich zu **TG1** eine Schwingungsbande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  auf, welche der Valenzschwingung der C-N-Doppelbindung im Bipyridin zuzuordnen ist. Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen der einzelnen Partikel wird zudem durch die Funktionalisierung mit **L2** ein starker morphologischer Wandel der Oberflächenstruktur erkennbar (Abbildung 135).



**Abbildung 135:** REM-Aufnahmen der TentaGele **TG1** (A1 – A4), **TG2** (B1 – B4) und **TG3** (C1 – C4).  
Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Schon bei geringer Vergrößerung ist die raue Oberflächenstruktur von **TG1** zu erkennen (A1, A2). Bei stärkerer Vergrößerung (A3, A4) wird zudem auch die Porosität der Oberfläche deutlich, was auf die geknäuelten PEG-Ketten zurückzuführen ist. Die Substitution der Bromfunktionalitäten mit **L2** führt zu einer massiven Glättung der Oberfläche. Diese entsteht vermutlich durch die planaren Bipyridinringe, die sich durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwirkungen zueinander ausrichten (B1, B2).<sup>[196]</sup> Auch bei stärkerer Vergrößerung (B3, B4) sind nur geringfügige Unebenheiten erkennbar. Trotz der milden und schonenden Reaktionsbedingungen kam es geringfügig zu einem Bersten, chemischer oder physikalischer Art, der Partikel (B1). Die Koordinierung von Kupfer(I)bromid an die auf dem Partikel **TG2** immobilisierten Liganden führte zu einer leichten Aufrauung der Oberfläche von **TG3**, welche allerdings nur bei starken Vergrößerungen sichtbar wurde (C3, C4). Um die Koordination des Kupferbromids auf der Oberfläche der Partikel, neben

optischen Beobachtungen, qualitativ zu bestätigen wurde eine REM-EDX-Messung vorgenommen (Abbildung 136).



**Abbildung 136:** REM-EDX-Messung von **TG3**; **A:** Probenaufnahme mit 10 keV; **B:** Strahlgang bei der Messung; **C:** Gemessene elementenspezifische Linien; **D:** Intensitäten der Cu- und Br-Linien über Strahlgang von **B**. Anfertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) erlaubt in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) neben Aussagen über die Oberflächentopographie und -morphologie auch eine elementenspezifische Charakterisierung durchzuführen.<sup>[221]</sup> Dem Prinzip liegt hierbei zugrunde, dass ein Primärelektronenstrahl auf die zu vermessene Probe trifft. Dadurch wird ein Atom angeregt und in Folge dessen ein Elektron aus einer der inneren Schalen geschlagen. Da der so entstandene Zustand instabil ist, wird die Lücke durch ein Elektron aus einem höheren, energiereicheren Orbital aufgefüllt und die Energiedifferenz in Form eines Röntgenquants frei. Die so entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für ein Element sowie für einen bestimmten Schalenübergang. Demnach beschreibt die Energie einer Röntgenlinie um welches Element es sich handelt und welcher Schalenübergang stattgefunden hat. Die Stärke der Linie hängt hingegen von der Konzentration des Elementes ab.<sup>[221]</sup>

Abbildung 136A zeigt die REM-Aufnahme von **TG3** bei erhöhter Primärstrahlenergie und Abbildung 136B den Gang des Primärstrahls während der Messung. Dies war von Relevanz, da hieraus Schlüsse über die ortsspezifische Elementkonzentration gezogen werden konnten.

Anhand der charakteristischen Energien konnten die gemessenen Röntgenlinien dem Kupferbromid zugeordnet werden (Abbildung 136C). Wie in Abbildung 136D zu erkennen ist, zeigte die Messung entlang der Verlaufslinie des Primärstrahls eine gleichmäßige Verteilung an sowohl Kupfer als auch Brom an. Dabei ist entscheidend, dass keine auffälligen Maxima oder Minima vorhanden sind, sondern die Intensität gemittelt über die Fluktuationen konstant bleibt. Dies kann als eine gleichmäßige Verteilung von Kupferbromid in der Oberflächenschicht interpretiert werden. Da hier die Energie des Primärstrahls nur ausreichte um Atome in einer Tiefe bis zu 15 nm anzuregen kann von der Oberflächenschicht gesprochen werden.

Durch eine Vorkoordination von Kupfer(I)bromid in Acetonitril und anschließende Wasch- und Trocknungsvorgänge konnte **TG3** somit erfolgreich als katalytisch aktives Trägermaterial erhalten werden.

Diese Ergebnisse konnten erneut durch Elementaranalyse bestätigt werden. Sie ergaben eine Ligandenbeladung von 0.38 mmol/g, was einer nahezu quantitativen Koordination von Bipyridin mit Kupfer(I)bromid entspricht.

## 7.2.2 Anwendung von TG3 in der Katalyse

Um die Einflüsse des Lösemittels und anderer Faktoren auf die Aktivität des **TG3**-Katalysatorsystems in der aeroben Oxidation zu testen, mussten zuvor einige bereits erhaltene Kenntnisse aus Kapitel 4.2.3 adaptiert werden. So war es hierbei für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse wichtig, die Reaktionen in baugleichen Glasgefäßen, bei konstanter Temperatur und Rührgeschwindigkeit durchzuführen.

Zum besseren Verständnis der Aktivität des immobilisierten Katalysators zu erhalten, wurde die Oxidation von Benzylalkohol in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt (Tabelle 23).

**Tabelle 23:** Aktivitäten und Kupfer-Leaching in verschiedenen Lösemitteln mit dem **TG3**-System. <sup>a</sup>

Lösemittel	Zeit	Umsatz <sup>b</sup> [%]	Cu-leaching <sup>c</sup> [ppm]	Cu-leaching [μmol]	Cu-leaching <sup>d</sup> [%]
MeCN	20 min	98 (± 1)	49	7.1	28.4
H <sub>2</sub> O	3 h	99 (± 1)	0.7	0.11	4.4
Cyclohexan	1.5 h	92 (± 1)	0.4	0.06	2.4

<sup>a</sup> 25 μmol CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) ermittelt über NMR; <sup>c</sup> In 10 g angesäuertes wässrige Lösung, ermittelt über ICP-OES; <sup>d</sup> Bezogen auf 25 μmol.

Wie zu erwarten war, zeigte das **TG3**-Katalysatorsystem in Acetonitril die höchste Aktivität, welche analog zu den Ergebnissen der homogen durchgeführten Oxidation nach *Stahl et al.* war.<sup>[127,130,131]</sup> Dies ist zum einen auf das exzellente Quellverhalten der TentaGele in diesem Lösemittel zurückzuführen,<sup>[91,220]</sup> was für eine optimale Katalysator-Substrat-Interaktion



sorgt. Des Weiteren ist dies unter anderem auf die Fähigkeit des Acetonitrils zurückzuführen das Cu(II)/Cu(I) Redoxpotential herabzusenken, wodurch die Reaktion beschleunigt wird.<sup>[128,135]</sup>

Ein entscheidender Nachteil bei der Verwendung von Acetonitril wird jedoch bei der Betrachtung des Kupfer-Leachings deutlich (Tabelle 24).

**Tabelle 24:** Kupfer-Leaching des **TG3**-Systems in Acetonitril am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol.<sup>a</sup>

Lauf	Radikal	Cu-leaching <sup>b</sup> (ppm)	Cu-leaching <sup>c</sup> (%)	Radikal	Cu-leaching <sup>b</sup> (ppm)	Cu-leaching <sup>c</sup> (%)
1	ABNO	76	47.8	TEMPO	49	28.4
2	ABNO	20	24.2	TEMPO	29	25.1
3	ABNO	26	41.4	TEMPO	17	19.4
4	ABNO	17	46.2	TEMPO	14	20.3
5	ABNO	11	55.4	TEMPO	8	13.9
Ø	ABNO	30	43	TEMPO	23.4	21.4

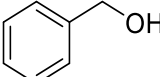
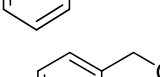
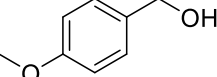
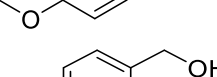
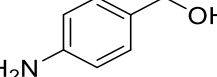
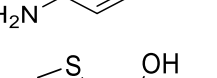
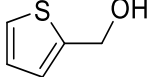
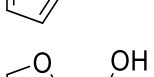
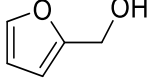
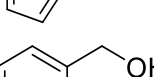
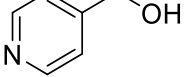
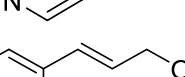
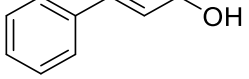
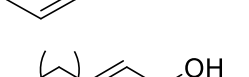
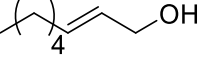
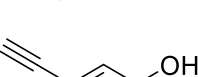
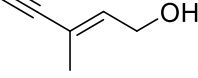
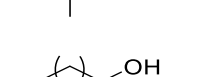
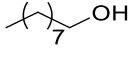
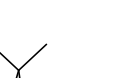

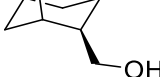
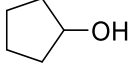
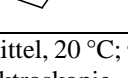
<sup>a</sup> 25 µmol CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> in 10 g angesäuerter wässriger Lösung, ermittelt über ICP-OES; <sup>d</sup> Bezogen auf die µmol im vorigen Zyklus.

Das vergleichsweise hohe Kupfer-Leaching (Tabelle 24) von durchschnittlich 43% (ABNO) beziehungsweise 21.4% (TEMPO) pro Lauf kommt durch die Fähigkeit des Acetonitrils zustande als labiler Ligand in Kupferkomplexen zu fungieren.<sup>[222]</sup> Des Weiteren zeichnete sich bei Verwendung von ABNO als *N*-Oxyl-Quelle ein deutlich stärker ausgeprägtes Kupfer-Leaching ab. Dieser Sachverhalt geht vermutlich auf die höhere Labilität des Komplexes zurück, welche ebenso zu der höheren Reaktivität verglichen mit dem TEMPO-Komplex führt.

Aus umweltbewusster und atomökonomischer Sicht ist Acetonitril somit nicht das am besten geeignetste Lösemittel für dieses Katalysatorsystem.

Da das **TG3**-System, wie zu erwarten war, in Acetonitril jedoch die höchste katalytische Aktivität aufwies, wurde trotz des hohen Kupfer-Leachings ein ausgiebiges Substratscreening durchgeführt (Tabelle 25).

Tabelle 25: Substratscreening der Oxidation mit **TG3** in Acetonitril. <sup>a</sup>

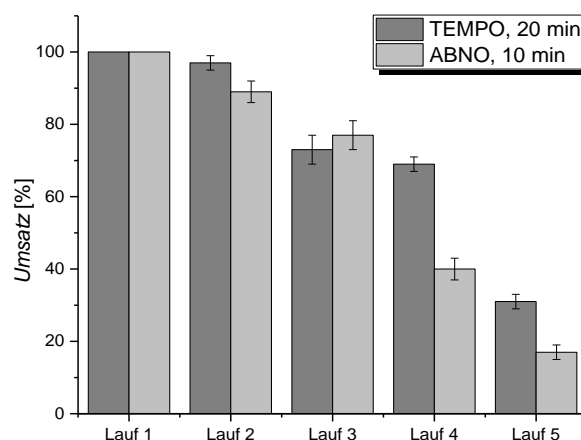
		5 mol% CuBr 5 mol% Ligand 5 mol% <i>N</i> -Oxyl Radikal 10 mol% NMI CH <sub>3</sub> CN, RT, Luft-O <sub>2</sub>				
		$\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)-\text{OH}$	$\longrightarrow$			$\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)=\text{O}$
Nr.	Substrat	Radikal	<i>t</i> [min]	Umsatz <sup>b</sup> [%]		
1a		ABNO	10	100 (± 0)		
1b		TEMPO	20	100 (± 0)		
2a		ABNO	9	100 (± 0)		
2b		TEMPO	18	100 (± 0)		
3a		ABNO	10	100 (± 0)		
3b		TEMPO	20	97 (± 1)		
4a		ABNO	10	100 (± 0)		
4b		TEMPO	20	100 (± 0)		
5a		ABNO	10	100 (± 0)		
5b		TEMPO	20	90 (± 1)		
6a		ABNO	5	100 (± 0)		
6b		TEMPO	10	95 (± 1)		
7a		ABNO	8	100 (± 0)		
7b		TEMPO	16	98 (± 1)		
8a		ABNO	20	99 (± 1)		
8b		TEMPO	40	97 (± 1)		
9a		ABNO	20	100 (± 0)		
9b		TEMPO	40	95 (± 1)		
10a		ABNO	10	72 (± 1)		
10b		TEMPO	20	6 (± 1)		
11a		ABNO	10	65 (± 2)		
11b		TEMPO	20	2 (± 0)		
12a		ABNO	10	96 (± 2)		
12b		TEMPO	20	4 (± 1)		

<sup>a</sup> 25 μmol CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Wie Tabelle 25 zeigt, konnten die benzyllischen (**1 – 3**) und heterocyclischen (**4 – 6**) Alkohole mit ABNO in 5 – 10 Minuten und unter Verwendung von TEMPO in 10 – 20 Minuten quantitativ zu den korrespondierenden Aldehyden umgesetzt werden. Ein quantitativer Umsatz der allyllischen Alkohole (**8, 9**) benötigte in etwa die doppelte Reaktionszeit, was

mit den literaturbekannten Ergebnissen der homogenen Katalyse übereinstimmt. Der Zimtalkohol (**7**) bildet dabei die Ausnahme, da der Phenylring in Konjugation die Umsetzung beschleunigt. Eine nennenswerte, erfolgreiche Umsetzung der aliphatischen Alkohole, sowohl primär (**10**, **11**), als auch sekundär (**12**), war nur unter Einsatz der reaktivierten *N*-Oxyl-Quelle ABNO möglich, was sich ebenfalls mit den literaturbekannten Daten deckt.<sup>[127,130,131]</sup>

Weiter sollte nun die Rezyklierbarkeit des **TG3**-Systems in Acetonitril untersucht werden. Hierfür wurden die isolierten Umsätze in fünf konsekutiven Läufen ermittelt (Abbildung 137). Der katalytisch-aktive Träger **TG3** konnte dabei durch einfache Filtration von den restlichen Reaktionskomponenten abgetrennt und wiederverwendet werden.



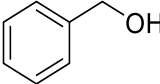
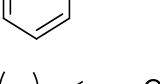
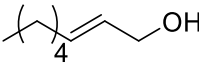

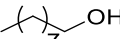

**Abbildung 137:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Acetonitril. 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Bei den Rezyklier-Experimenten von **TG3** in Acetonitril zeigte sich anhand der Beispieloxidation von Benzylalkohol ein stetiger Abfall der katalytischen Aktivität, welcher mit einem kontinuierlichen Abfall der Umsätze einherging. Dabei zeigten die Umsätze der einzelnen Läufe jedoch keine eindeutige Relation zu dem Kupfer-Leaching des Systems (Tabelle 24). Trotz der hierbei erzielten, sehr guten Aktivitäten gegenüber allen getesteten, verschieden-funktionalisierten Substraten, erwies sich Acetonitril auf Grund des hohen Kupfer-Leachings und der eher moderaten Rezyklierbarkeiten als ungeeignetes Lösemittel für dieses Katalysatorsystem.

Aus Sicht der Umweltverträglichkeit sollte aus diesen Gründen Wasser als mögliches Lösemittel getestet werden.

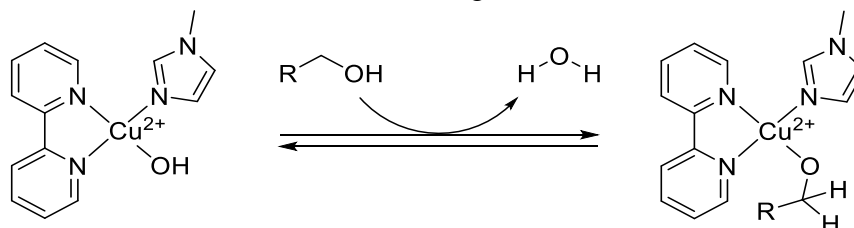
Hierbei wurde zunächst die katalytische Aktivität des **TG3**-Systems in Wasser anhand von drei repräsentativen Testsubstraten, einem benzyllischen, allyllischen und aliphatischen Alkohol, untersucht (Tabelle 26).

**Tabelle 26:** Vorläufiges Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des **TG3**-Systems in Wasser. <sup>a</sup>

		5 mol% CuBr 5 mol% Ligand 5 mol% <i>N</i> -Oxyl Radikal 10 mol% NMI H <sub>2</sub> O, RT, Luft-O <sub>2</sub>		
		$R^1-CH_2OH$	$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	$R^1-CHO$
Nr.	Substrat	Radikal	<i>t</i> [h]	Umsatz <sup>b</sup> [%]
1a		ABNO	2	98 (± 2)
1b		TEMPO	3	99 (± 1)
2a		ABNO	3	98 (± 1)
2b		TEMPO	5	86 (± 4)
3a		ABNO	6	8 (± 1)
3b		TEMPO	6	2 (± 1)

<sup>a</sup> 25 μmol CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

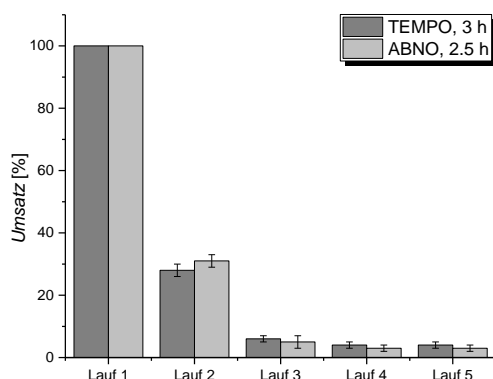
Bei Betrachtung des vorläufigen Substratscreenings zeigte sich eine deutlich geringere Reaktivität als in Acetonitril. So wurden beispielsweise, abhängig von der *N*-Oxyl-Quelle, 2 – 3 Stunden benötigt, um einen quantitativen Umsatz von Benzylalkohol zu erreichen. Der repräsentative Aliphate *n*-Nonanol ließ sich hingegen auch nach längeren Reaktionszeiten nur in sehr geringen Mengen umsetzen. Dies geht unter anderem darauf zurück, dass Wasser ein Nebenprodukt der Oxidation darstellt (Abbildung 138).<sup>[127,128,132,135]</sup>

**Abbildung 138:** Teilreaktionsschritt des Katalysekreislaufs mit Wasser als Nebenprodukt.<sup>[128]</sup>

Die Bildung des in Abbildung 138 gezeigten Komplexes (rechts) stellt einen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt der Oxidation dar.<sup>[128,132]</sup> Demnach behindert Wasser als Lösemittel gemäß dem Gesetz von *Le Chatelier* diesen Reaktionsschritt stark, wodurch es vermutlich zu einer merklichen Abnahme der Reaktivität kommt.<sup>[223]</sup>

Diese Annahme deckt sich mit den literaturbekannten Ergebnissen von *Stahl et al.*, welche zeigten, dass die erzielten Umsätze durch Verwendung eines Acetonitril-Wasser Gemisches deutlich reduziert wurden.<sup>[127]</sup>

Weiter wurde hierbei, wie bereits beim Einsatz in Acetonitril, das Kupfer-Leaching bei der Oxidation des Testsubstrates Benzylalkohol bestimmt. Dabei ergab sich bei dem Einsatz von ABNO ein Wert von 0.81% und bei TEMPO 0.44%, was ungefähr nur einem Fünfzigstel dessen in Acetonitril entspricht. Trotz der vergleichsweise geringen katalytischen Aktivität wurden auch hier Rezyklier-Experimente durchgeführt (Abbildung 139).



**Abbildung 139:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Wie in Abbildung 139 deutlich zu erkennen ist, konnte im zweiten Lauf, sowohl beim Einsatz von ABNO als auch TEMPO, nur noch ein Umsatz von ungefähr 30% erzielt werden. Ab dem dritten Lauf wurden keine nennenswerten Umsätze mehr erzielt. Diese rapide Abnahme der katalytischen Aktivität geht auf die Labilität des Katalysators gegenüber Wasser zurück, welcher in einer Desaktivierung des Kupfersalzes durch Bildung von Hydroxiden resultiert (Abbildung 34).<sup>[135]</sup> Trotz des, aus ökologischer Sicht, sehr relevanten Vorteils des geringen Kupfer-Leachings wurde auf ein Substratscreening in Wasser aus Gründen mangelnder katalytischer Aktivität verzichtet.

Als weiteres Lösemittel, das getestet werden sollte, stand Cyclohexan zur Auswahl. Es zeigte beim bisher durchgeführten, groben Überblick über die Lösemittel (Tabelle 27) moderate Aktivitäten in Verbindung mit dem geringsten Kupfer-Leaching. Aus diesem Grund wurde zunächst die katalytische Aktivität des **TG3**-Systems in Cyclohexan anhand von drei repräsentativen Testsubstraten, einem benzyllischen, allyllischen und aliphatischen Alkohol, untersucht (Tabelle 27).

**Tabelle 27:** Vorläufiges Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des **TG3**-Systems in Cyclohexan. <sup>a</sup>

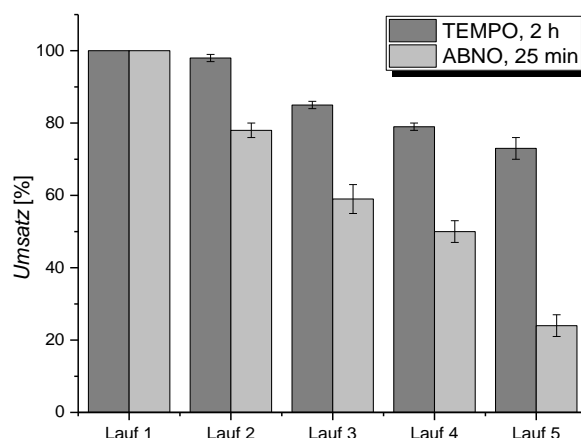
		5 mol% CuBr 5 mol% Ligand 5 mol% <i>N</i> -Oxyl Radikal 10 mol% NMI			
$R^1-CH_2OH$		$\xrightarrow[\text{Cyhex, RT, Luft-O}_2]{}$			$R^1-CHO$
Nr.	Substrat	Radikal	<i>t</i> [h]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	
1a		ABNO	0.5	99 (± 1)	
1b		TEMPO	1.5	92 (± 1)	
2a		ABNO	2	98 (± 1)	
2b		TEMPO	4	45 (± 4)	
3a		ABNO	1	22 (± 2)	
3b		TEMPO	1	3 (± 1)	

<sup>a</sup> 25 μmol CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Die in Tabelle 27 dargestellten Ergebnisse lassen auf eine ambivalente katalytische Aktivität des **TG3**-Systems in Cyclohexan schließen. Benzylalkohol konnte mit TEMPO innerhalb von 90 Minuten und mit ABNO sogar in 30 Minuten in nahezu quantitativer Menge umgesetzt werden, was einer deutlich höheren Reaktivität als in Wasser entspricht. Weiter konnte ebenfalls ein quantitativer Umsatz des *n*-Octen-2-ols nach zwei Stunden bei der Verwendung mit ABNO erreicht werden. Im Gegensatz dazu steht allerdings der signifikante Abfall der Reaktivität bei Verwendung von TEMPO als *N*-Oxyl-Quelle. Bei der Oxidation des *n*-Nonanols konnten verhältnismäßig moderate Umsätze erzielt werden. Alles in allem kann die Aktivität damit auf Grund der Substrat-spezifischen Abhängigkeit als moderat eingeschätzt werden, wobei sie jedoch deutlich höher ist als in Wasser.

Weiter wurde auch hier das Kupfer-Leaching betrachtet. Mit einem durchschnittlichen Leaching von nur 0.49% bei der Verwendung von ABNO und 0.24% bei TEMPO zeichnet sich Cyclohexan durch das geringste Kupfer-Leaching von allen hier getesteten Lösemitteln aus. Dieser Sachverhalt geht vermutlich auf die enorme Hydrophobie sowie die daraus resultierende geringe Löslichkeit des Kupfer(I)bromids in Cyclohexan zurück.

Des Weiteren wurden, wie bei den vorigen Lösemitteln auch, Rezyklier-Experimente in Abhängigkeit von der *N*-Oxyl-Quelle am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol durchgeführt (Abbildung 140).



**Abbildung 140:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Cyclohexan. 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Wie Abbildung 140 zeigt, konnten bei den Rezyklier-Experimenten in Cyclohexan die besten Resultate erzielt werden. Es zeichnete sich hierbei ein stetiger, nahezu linearer Abfall der erzielten Umsätze ab, welcher bei Verwendung von ABNO als *N*-Oxyl-Quelle jedoch deutlich schneller stattfand als bei TEMPO. Trotz dessen konnten bei der Verwendung von TEMPO nach dem fünften konsekutiven Lauf immer noch 75% Umsatz erreicht werden. Die hierdurch erzielten Rezyklierbarkeiten sowie das geringe Kupfer-Leaching weisen Cyclohexan als das bevorzugte Lösemittel aus. Die jedoch stark Substrat-abhängigen, eher moderaten Aktivitäten stellen einen deutlichen Nachteil des **TG3**-Systems in Cyclohexan dar.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen konnte geschlossen werden, dass die Verwendung von unpolaren Lösemitteln, wie Cyclohexan, entscheidende Vorteile in Sachen Rezyklierbarkeit

und Kupfer-Leaching mit sich bringt. Da sich TentaGele jedoch insbesondere für den Einsatz in polaren Lösemitteln wie Wasser oder Acetonitril eignen, stellen diese somit nicht die optimalen Trägersysteme für unpolare Lösemittel wie Cyclohexan dar.<sup>[91,220]</sup> Die eher moderaten Aktivitäten könnten des Weiteren daran liegen, dass die PEG-Ketten, welche terminal den Katalysatorkomplex tragen, dazu neigen sich in unpolaren Lösemitteln zu verknäulen. Dies könnte die Unzugänglichkeit des Katalysators für die Substrate fördern, was in einem negativen Effekt auf die katalytische Aktivität des Systems resultieren würde. Aus den oben genannten Gründen sollte der auf TentaGelen-basierte Katalysator **TG3** auf ein analoges Trägersystem, bestehend aus Merrifield-Harzen übertragen werden, welches im nächsten Kapitel behandelt wird.

### 7.3 Zusammenfassung

Die Synthese von katalytisch-aktiven, heterogenen und polymeren Trägersystemen für die Cu(I) / *N*-Oxyl katalysiert Oxidation von Alkoholen war erfolgreich. Hierfür wurden kommerziell erhältliche TentaGele verwendet, welche terminale an den PEG-Gruppen befindliche Bromfunktionalitäten aufwiesen. Über diese wurden im Rahmen einer schonenden Etherkupplung die Bipyridinliganden auf der Oberfläche dieser Partikel eingeführt. Diese Partikel wurden mittels FT-IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energie-dispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse charakterisiert, wobei eine nahezu quantitative Funktionalisierung mit dem katalytisch-aktiven Cu(I)-Bipyridin-Komplex erreicht wurde. Durch REM und REM-EDX-Messungen konnte neben den deutlichen Änderungen in der Oberflächentopographie sowie -morphologie auch eine homogen verteilte Beladung mit Kupferbromid in der Oberflächenschicht nachgewiesen werden.

Die so synthetisierten Partikel **TG3** wurden in drei verschiedenen Lösemitteln, Acetonitril, Wasser und Cyclohexan, auf ihre katalytische Aktivität hin getestet. Hierbei konnten in Acetonitril zwar vergleichbare Reaktivitäten wie bei der literaturbekannten homogenen Variante erzielt werden, jedoch zeigten die moderate Rezyklierbarkeit sowie das hohe Kupfer-Leaching die Nachteile dieses Lösemittels auf. In Wasser konnten eher moderate Aktivitäten beobachtet werden, die zusammen mit der geringen Rezyklierbarkeit in Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen stehen.<sup>[127,128]</sup> Dabei konnte allerdings sehr wenig Kupfer-Leaching beobachtet werden. Die Verwendung von Cyclohexan resultierte, Substrat-spezifisch, in moderaten bis guten Aktivitäten, wobei hier das geringste Kupfer-Leaching von 0.24 – 0.49%, abhängig von der *N*-Oxyl-Quelle, die Eignung dieses Lösemittels untermauerte. Ein weiterer Vorteil, der Cyclohexan als Lösemittel präferierte, lag in der guten Rezyklierbarkeit, bei der durch die Verwendung von TEMPO nach dem fünften konsekutiven Lauf immer noch 75% des isolierten Umsatzes erzielt werden konnten.

Im Laufe dieses Kapitels wurde deutlich, dass hydrophobe Lösemittel wie Cyclohexan, trotz der eher moderaten Aktivität im Vergleich zu Acetonitril, eher für den Einsatz des Katalysatorsystems geeignet sind. Diese Schlussfolgerung basiert auf Umwelt-relevanten und ressourcenschonenden Aspekten wie dem Kupfer-Leaching sowie der Rezyklierbarkeit,

---

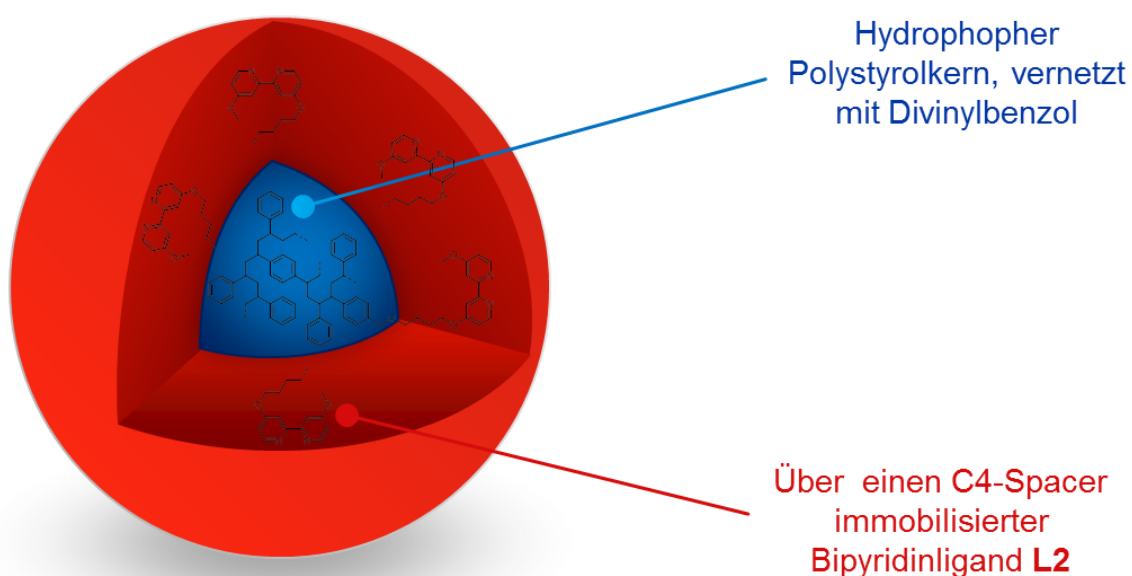
die im Focus der *Grünen Chemie* stehen. Da das **TG3**-System auf Grund der PEG-Ketten eher auf hydrophile Lösemittel, insbesondere Wasser, ausgelegt ist, sollte im Rahmen des nächsten Kapitels das polymere Trägersystem entsprechend den Anforderungen angepasst werden.<sup>[91,220]</sup>



## 8. Merrifield-Harze für die Katalyse

### 8.1 Zielsetzung

Das Ziel dieses Kapitels bestand in der Optimierung des TentaGel-Katalysator-Systems durch Übertragung auf ein Merrifield-Harz-basiertes System. Auf Grund der erhöhten Affinität der Merrifield-Harze gegenüber hydrophoben Lösemitteln,<sup>[91,220]</sup> welche durch das Fehlen der hydrophilen PEG-Ketten zustande kommt (Abbildung 141), sollten die durch das TentaGel gezeigten Limitierungen wie, Kupfer-Leaching und Rezyklierbarkeit, überwunden werden.



**Abbildung 141:** Schematische Darstellung des hier verwendeten Merrifield-Harzes **MR2**.

Hierbei sollte, analog zu dem TentaGel-System, eine Immobilisierung des Bipyridinliganden auf der Oberfläche der Partikel durchgeführt werden, welcher eine umfassende Charakterisierung mittels FT-IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse folgen sollte. Im Anschluss daran sollte die katalytische Aktivität sowie Rezyklierbarkeit in hydrophoben Lösemitteln, hier Cyclohexan und Toluol, untersucht werden. Nach Optimierung der Reaktionsparameter sollte, wie bereits beim **TG3**-System zuvor gezeigt, ein umfassendes Substratscreening durchgeführt werden.

## 8.2 Ergebnisse und Diskussion

### 8.2.1 Synthese und Charakterisierung der katalytisch-aktiven Merrifield-Harze

Die Immobilisierung der Bipyridinliganden **L2** auf der Oberfläche des Merrifield-Harzes wurde analog zu den TentaGelen in Kapitel 7 über eine Etherkupplung mit der terminalen Bromfunktionalität durchgeführt (Abbildung 142). Hierfür wurde das kommerziell erworbene Merrifield-Harz **MR1** verwendet, welches einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 125 – 160  $\mu\text{m}$  und eine anfängliche Beladung mit Bromfunktionalitäten von 1.11 mmol/g aufwies. Hierbei wurde darauf geachtet Harze vergleichbarer Größe und Beladungsdichte zu verwenden, um die Ergebnisse der Katalyse-Experimente besser vergleichen zu können. Die Butyl-Kette, welche den immobilisierten Bipyridinliganden von dem vernetzten Polystyrolkern trennt, sollte dabei für eine entsprechende Flexibilität des Katalysatorsystems sorgen, welche für die Bildung des katalytisch-aktiven bimolekularen Komplexes nötig ist (Abbildung 30).<sup>[128]</sup>

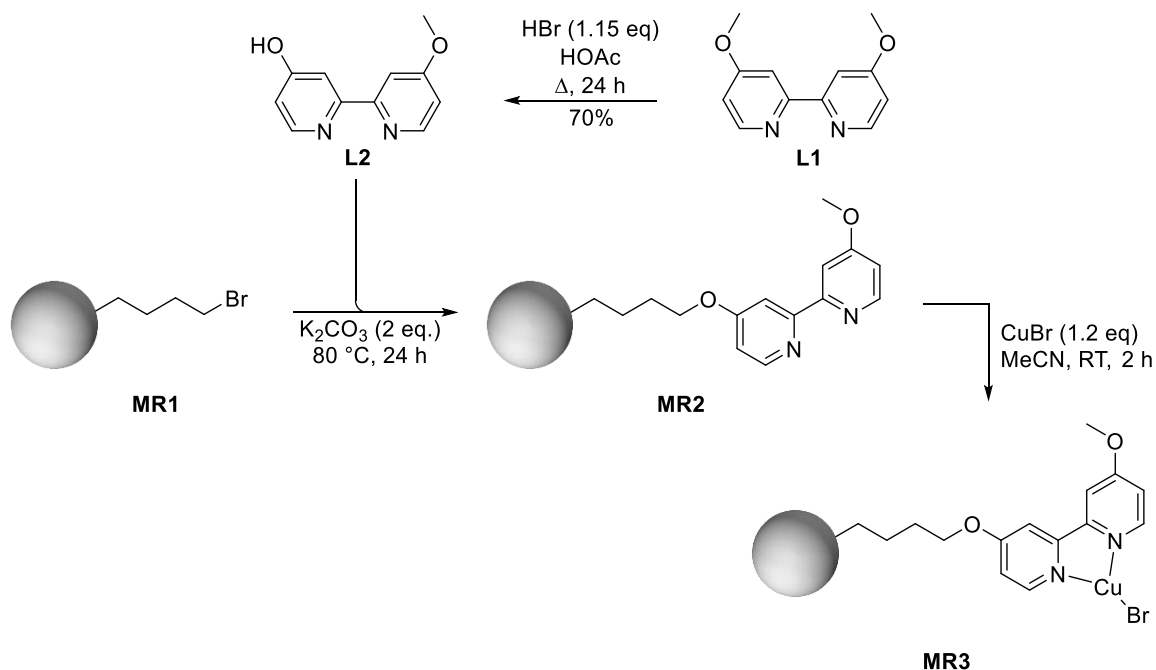
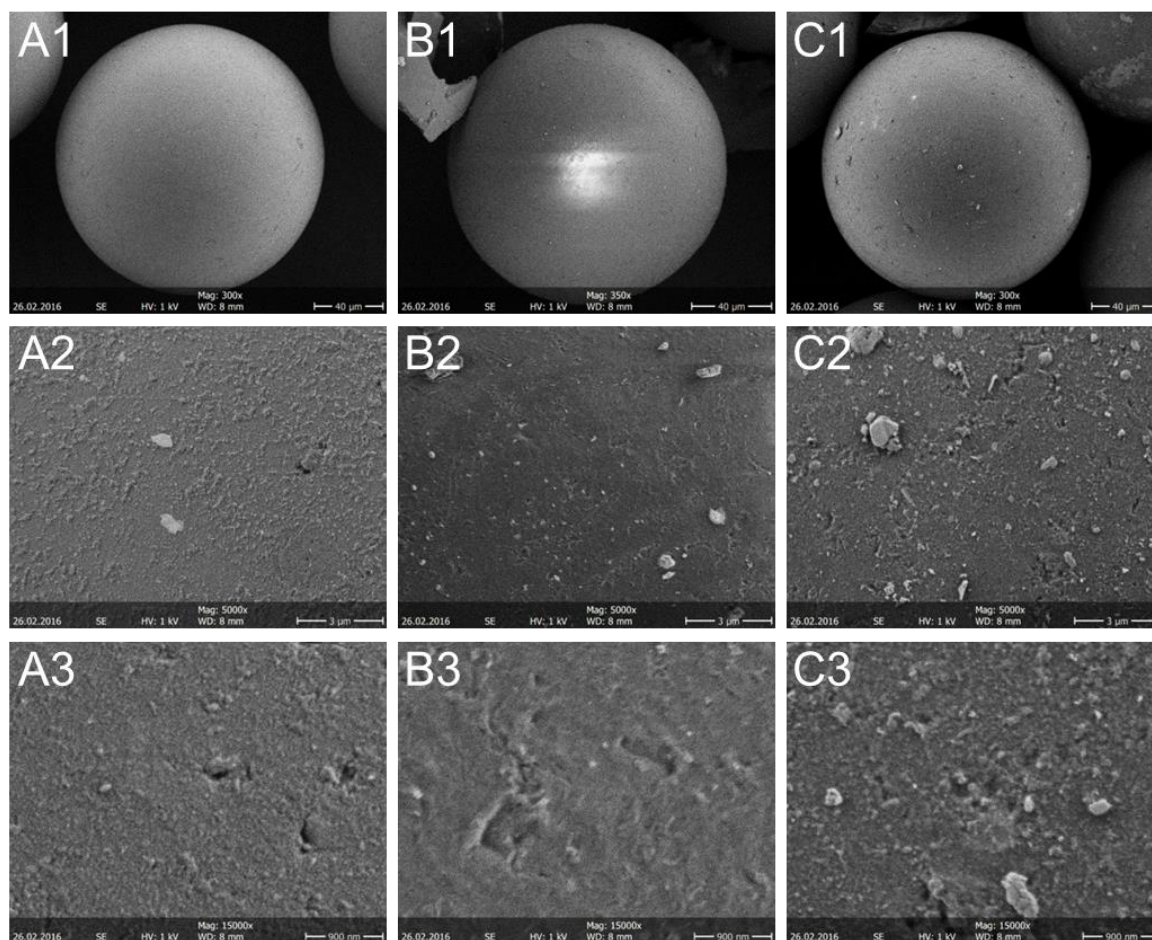


Abbildung 142: Syntheseroute zum katalytisch-aktiven Merrifield-Harz **MR3**.<sup>[193]</sup>

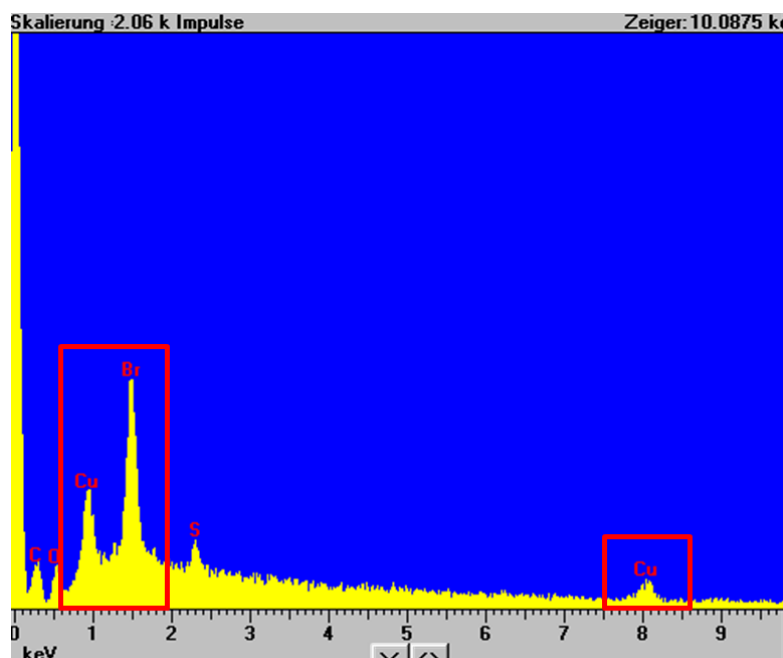
Trotz der milden Reaktionsbedingungen konnte der Ligand nahezu quantitativ auf der Oberfläche der Partikel immobilisiert werden, wodurch **MR2** erhalten wurde. Die Immobilisierung konnte neben Elementaranalysen, die eine Ligandenbeladung von 0.96 mmol/g (95%) ergaben, ebenfalls über FT-IR-Spektroskopie bestätigt werden.

Weiter wurden die Merrifield-Harze **MR1** – **MR3** mittels REM charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 143 dargestellt.



**Abbildung 143:** REM-Aufnahmen der Merrifield-Harze **MR1** (**A1 – A3**), **MR2** (**B1 – B3**) und **MR3** (**C1 – C3**). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Anders als bei den TentaGelen ist erst bei stärkerer Vergrößerung die leicht raue Oberflächenstruktur von **MR1** zu erkennen (**A2**). Selbst bei stärkster Vergrößerung (**A3**) ist diese nur mäßig zu erkennen, was auf die vernachlässigbar kleinen Brombutyl-Ketten auf der Partikeloberfläche zurückzuführen ist. Die Substitution der Bromfunktionalitäten mit **L2** führt zu einer deutlichen Glättung der Oberfläche, was insbesondere bei mittlerer Vergrößerung (**B2**) zu erkennen ist. Diese entsteht vermutlich durch die planaren Bipyridinringe, die sich durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zu einander ausrichten.<sup>[196]</sup> Auch bei stärkerer Vergrößerung (**B3**) sind nur geringfügige Unebenheiten erkennbar. Trotz der milden und schonenden Reaktionsbedingungen kam es geringfügig zu einem Bersten, chemischer oder physikalischer Art, der Partikel (**B1**, **B2**, **C2**, **C3**). Die Koordinierung von Kupfer(I)bromid an die auf dem Partikel **MR2** immobilisierten Liganden führte, wie schon zuvor bei den TentaGel-Systemen, zu einer leichten Aufrauhung der Oberfläche von **MR3**, welche allerdings nur bei der stärksten Vergrößerung sichtbar wurde (**C3**). Um die Koordination des Kupferbromids auf der Oberfläche der Partikel, neben optischen Beobachtungen, qualitativ zu bestätigen wurde eine REM-EDX-Messung vorgenommen (Abbildung 144).



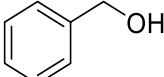

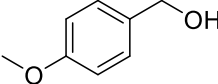

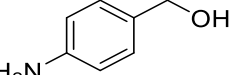

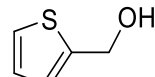

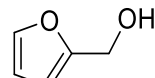

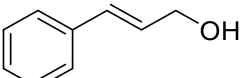

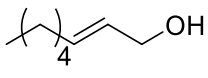

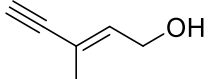

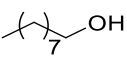

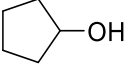

**Abbildung 144:** REM-EDX-Messung von **MR3**; Probenaufnahme mit 10 keV; Gemessene elementspezifische Linien. Anfertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Durch die elementspezifischen Linien, welche sich durch die REM-EDX-Messung ergaben, konnte die Anwesenheit von Kupferbromid auf der Partikeloberfläche nachgewiesen werden, was auf eine erfolgreiche Koordination des Bipyridin-Kupfer-Komplexes hindeutete. Diese Ergebnisse konnten erneut durch Elementaranalysen bestätigt werden. Sie ergaben eine Ligandenbeladung von 0.91 mmol/g, was einer quantitativen Koordination von Bipyridin mit Kupfer(I)bromid entspricht.

### 8.2.2 Anwendung von **MR3** in der Katalyse

Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung der funktionalisierten Merrifield-Harze **MR3** sollte nun deren katalytische Aktivität in hydrophoben Lösemitteln getestet werden. Als erstes Lösemittel wurde Cyclohexan gewählt, da es beim Einsatz des **TG3**-Systems zwar geringere katalytische Aktivitäten aufwies, sich aber durch sehr geringes Kupfer-Leaching von nur 0.24% (TEMPO) beziehungsweise 0.49% (ABNO) und den besten Rezyklierbarkeiten (75% nach fünf konsekutiven Läufen) auszeichnete. Dementsprechend wurde ein umfassendes Substratscreening durchgeführt (Tabelle 28).

**Tabelle 28:** Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des **MR3**-Systems in Cyclohexan. <sup>a</sup>

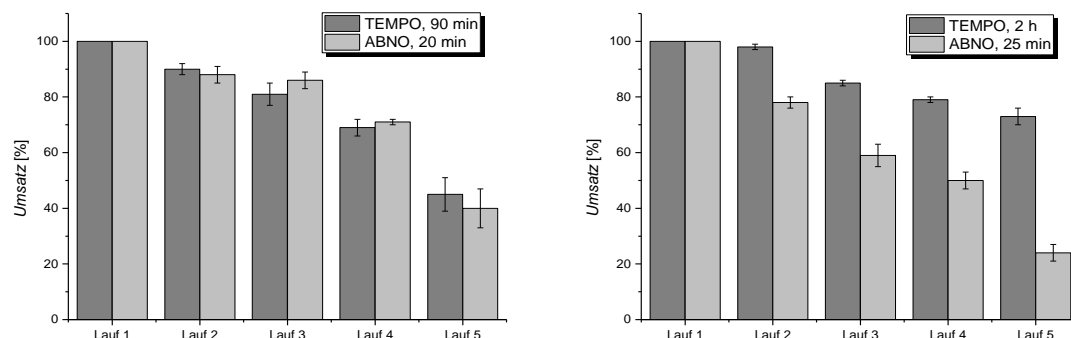
		$  \begin{array}{c}  \text{R}^2 \\    \\  \text{R}^1-\text{C}-\text{OH} \\  \hline  \begin{array}{c}  5 \text{ mol\% CuBr} \\  5 \text{ mol\% Ligand} \\  5 \text{ mol\% N-Oxyl Radikal} \\  10 \text{ mol\% NMI} \\  \hline  \text{Cyhex, RT, Luft-O}_2  \end{array}  \longrightarrow \\  \hline  \begin{array}{c}  \text{R}^2 \\     \\  \text{R}^1-\text{C}  \end{array}  \end{array}  $		
Nr.	Substrat	Radikal	t [min]	Umsatz <sup>b</sup> [%]
<b>1a</b>		ABNO	20	98 (± 1)
<b>1b</b>		TEMPO	90	97 (± 0)
<b>2a</b>		ABNO	20	88 (± 4)
<b>2b</b>		TEMPO	90	81 (± 0)
<b>3a</b>		ABNO	20	32 (± 2)
<b>3b</b>		TEMPO	90	n. r.
<b>4a</b>		ABNO	20	92 (± 2)
<b>4b</b>		TEMPO	90	99 (± 0)
<b>5a</b>		ABNO	20	70 (± 4)
<b>5b</b>		TEMPO	90	41 (± 3)
<b>6a</b>		ABNO	45	67 (± 0)
<b>6b</b>		TEMPO	120	48 (± 1)
<b>7a</b>		ABNO	120	22 (± 1)
<b>7b</b>		TEMPO	120	4 (± 0)
<b>8a</b>		ABNO	120	24 (± 2)
<b>8b</b>		TEMPO	120	6 (± 1)
<b>9a</b>		ABNO	60	27 (± 1)
<b>9b</b>		TEMPO	60	3 (± 1)
<b>10a</b>		ABNO	60	29 (± 2)
<b>10b</b>		TEMPO	60	2 (± 1)

<sup>a</sup> 25  $\mu\text{mol}$  CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Verglichen mit dem TentaGel-basierten Katalysatorsystem **TG3** zeigte das **MR3**-System in Cyclohexan zwar eine gesteigerte katalytische Aktivität, allerdings nur in geringem Maße. Bei der Umsetzung von Benzylalkohol unter Verwendung von ABNO konnte die Reaktionszeit von 30 auf 20 Minuten reduziert werden (Tabelle 27 **1a**, Tabelle 28 **1a**), wohingegen bei TEMPO als *N*-Oxyl-Quelle kaum Verbesserungen ersichtlich waren. Die erreichten Umsätze der verschiedenen-funktionalisierten Alkohole entsprachen den erwarteten Trends.<sup>[127,130,131]</sup> Die benzylichen (**1 – 2**) sowie die heterocyclischen (**4, 5**) Alkohole konnten insbesondere mit ABNO entsprechend gut umgesetzt werden. Die geringen Umsätze bei 4-Aminobenzylalkohol (**3**) resultierten aus deutlichen Löslichkeitsproblemen. Die allylischen Alkohole (**6 – 8**) zeigten moderaten Aktivitäten,

wobei Zimtalkohol wegen der, in Konjugation stehenden, Phenylgruppe besser umgesetzt werden konnte. Bei den aliphatischen Alkoholen (**9**, **10**) war wieder Mals der Einsatz von ABNO nötig, um diese in moderaten Mengen umzusetzen.

Weiter wurden Rezyklier-Experimente durchgeführt, bei denen ebenfalls nur eine geringfügige Verbesserung des Merrifield-Harz-basierten Systems **MR3** gegenüber dem TentaGel-basierten-System **TG3** festgestellt werden konnte (Abbildung 145).



**Abbildung 145:** Rezyklierbarkeit des **MR3**- (links) und **TG3**-Systems (rechts) am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Cyclohexan. 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Um die katalytische Aktivität des **MR3**-Systems zu optimieren, wurde das Lösemittel hin zu Toluol gewechselt. Toluol liefert durch seine Hydrophobie, ähnlich wie Cyclohexan, gute Voraussetzungen in Bezug auf Kupfer-Leaching und Rezyklierbarkeit. Weiterhin bietet es aber noch den entscheidenden Vorteil, dass es im Stande ist die Partikel hervorragend zu quellen (7.5 ml/g),<sup>[91,220]</sup> was eine Steigerung der katalytischen Aktivität zur Folge haben müsste.

Aufgrund dieser Annahmen wurde ein umfassendes Substratscreening in Toluol durchgeführt (Tabelle 29).

**Tabelle 29:** Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des **MR3**-Systems in Toluol. <sup>a</sup>

		5 mol% CuBr 5 mol% Ligand 5 mol% <i>N</i> -Oxyl Radikal 10 mol% NMI					
			→				
		Toluol, RT, Luft-O <sub>2</sub>					
Nr.	Substrat	Radikal	t [min]	Umsatz <sup>b</sup> [%]	Ausbeute <sup>c</sup> (%)		
1a		ABNO	15	98 (± 1)	98		
1b		TEMPO	90	100 (± 0)	98		
2a		ABNO	15	99 (± 1)	95		
2b		TEMPO	90	94 (± 1)	92		
3a		ABNO	15	90 (± 4)	83		
3b		TEMPO	90	n. r.	n. d.		
4a		ABNO	20	100 (± 0)	97		
4b		TEMPO	90	100 (± 0)	96		
5a		ABNO	20	94 (± 2)	90		
5b		TEMPO	90	56 (± 2)	49		
6a		ABNO	45	91 (± 3)	89		
6b		TEMPO	120	84 (± 2)	81		
7a		ABNO	120	50 (± 1)	48		
7b		TEMPO	120	38 (± 2)	37		
8a		ABNO	120	53 (± 3)	49		
8b		TEMPO	120	32 (± 2)	28		
9a		ABNO	60	38 (± 2)	37		
9b		TEMPO	60	4 (± 1)	4		
10a		ABNO	60	35 (± 2)	32		
10b		TEMPO	60	3 (± 1)	n. d.		

<sup>a</sup> 25 µmol CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> Durchschnittlicher Umsatz (3 Läufe) nach Aufarbeitung und Isolation ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>c</sup> Durchschnittliche isolierte Ausbeute (3 Läufe) nach Aufreinigung.

Für die benzyliischen Alkohole (**1 – 3**) sowie für die heterocyclischen (**4, 5**) konnten bei Verwendung von ABNO vergleichbare Reaktivitäten verzeichnet werden wie mit **TG3** in Acetonitril (Tabelle 25). Bei den Umsetzungen der allyliischen (**6 – 8**) sowie aliphatischen (**9, 10**) Alkohole zeigte sich im Vergleich zu den Reaktionen in Cyclohexan (Tabelle 28) eine deutliche Steigerung der erzielten Umsätze, sowohl mit ABNO als auch mit TEMPO. Damit zeigte das **MR3**-System in Toluol, mit Ausnahme des **TG3**-Systems in Acetonitril, die größten katalytischen Aktivitäten, welche sich mit den literaturbekannten homogenen Variante vergleichen ließen.<sup>[127,130,131]</sup>

Weiter sollte das Kupfer-Leaching in Toluol untersucht werden. Hierzu wurden, wie bereits zuvor, fünf konsekutive Läufe betrachtet (Tabelle 30).

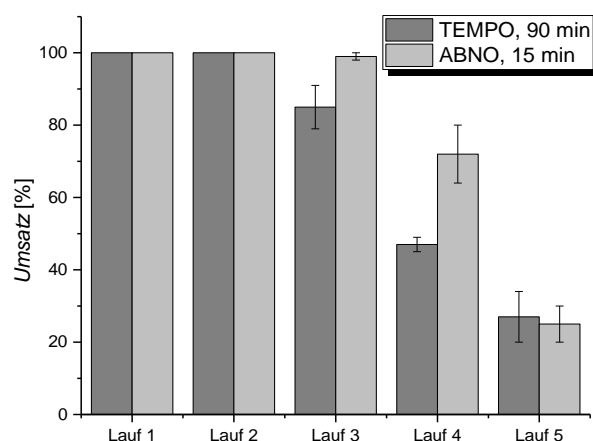
**Tabelle 30:** Kupfer-Leaching des **MR3**-Systems in Toluol am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol. <sup>a</sup>

Lauf	Radikal	Cu-leaching <sup>b</sup> (ppm)	Cu-leaching <sup>c</sup> (%)	Radikal	Cu-leaching <sup>b</sup> (ppm)	Cu-leaching <sup>c</sup> (%)
1	ABNO	14	8.8	TEMPO	6	3.6
2	ABNO	4	2.6	TEMPO	8	4.9
3	ABNO	11	7.6	TEMPO	3	1.7
4	ABNO	4	2.9	TEMPO	2	1.3
5	ABNO	3	2.0	TEMPO	3	1.3
Ø	ABNO	7.2	4.7	TEMPO	4.4	2.5

<sup>a</sup> 25 µmol CuBr, 1 ml Lösemittel, 20 °C; <sup>b</sup> in 10 g angesäuertes wässrige Lösung, ermittelt über ICP-OES; <sup>d</sup> Bezogen auf die µmol im vorigen Zyklus.

Trotz der in Acetonitril vergleichbaren Reaktivität, zeigte das Katalysatorsystem hier ein durchschnittliches Kupfer-Leaching von nur 2.5% (TEMPO) beziehungsweise 4.7% (ABNO), was in etwa einem Zehntel von dem in Acetonitril entspricht. Damit ist das Leaching in Toluol zwar höher als das in Cyclohexan, was vermutlich auf die guten Quelleigenschaften<sup>[91,220]</sup> zurückzuführen ist, jedoch, wie erwartet, immer noch deutlich geringer als in Acetonitril.

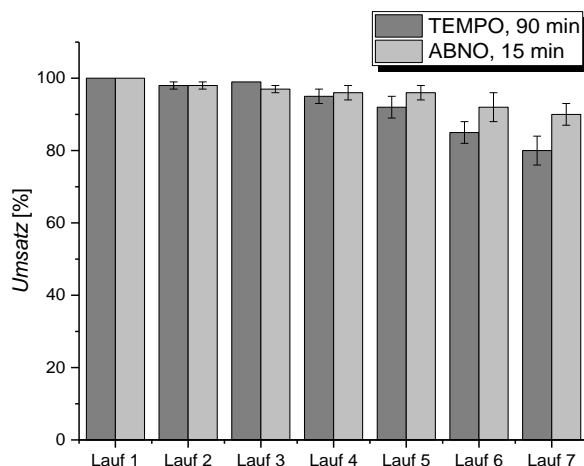
Bei Betrachtung der Rezyklier-Experimente in Toluol konnte ein anderes Verhalten der katalytischen Aktivität im Vergleich zu Cyclohexan festgestellt werden (Abbildung 146).

**Abbildung 146:** Rezyklierbarkeit des **MR3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Toluol. 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Insbesondere beim Einsatz von ABNO als *N*-Oxyl-Quelle konnten hier in den ersten drei konsekutiven Läufen quantitative isolierte Umsätze verzeichnet werden. Dem folgte jedoch ein stetiger, starker Abfall der erzielten Umsätze in den letzten beiden Läufen. Dieses Verhalten wird bei Verwendung von TEMPO als *N*-Oxyl-Quelle noch deutlicher. Dies steht im Kontrast zu dem stetigen, fast linearen Abfall in Cyclohexan.



Um die Rezyklierbarkeit zu verbessern und dem plötzlichen Abfall der katalytischen Aktivität entgegen zu wirken, wurde bei den betroffenen Läufen eine leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C vorgenommen. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 147 dargestellt.



**Abbildung 147:** Optimierte Rezyklierbarkeit des **MR3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Toluol; Anpassung der Reaktionstemperatur auf 40 °C, für ABNO ab dem vierten Lauf und für TEMPO ab dem dritten. 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Durch die Optimierung der Reaktionstemperatur war es möglich den rapiden und plötzlichen Abfall der katalytischen Aktivität bei den betroffenen Läufen zu verhindern. Somit konnten nach dem siebten konsekutiven Lauf beim Einsatz von ABNO noch etwa 90% Umsatz und beim Einsatz von TEMPO etwa 80% Umsatz erzielt werden.

Damit zeichnete sich das **MR3**-System bei Verwendung in Toluol nicht nur mit vergleichbaren katalytischen Aktivitäten wie bei der literaturbekannten, homogenen Variante in Acetonitril aus.<sup>[127,130,131]</sup> Zudem war es möglich durch sehr geringes Kupfer-Leaching in Einklang mit hervorragenden Rezyklierbarkeiten ein, im Sinne der Grünen Chemie, umweltfreundliches und ressourcenschonendes Katalysatorsystem zu entwickeln.

### 8.3 Zusammenfassung

Die Synthese von katalytisch aktiven, heterogenen und polymeren Trägersystemen für die Cu(I) / *N*-Oxyl katalysiert Oxidation von Alkoholen war erfolgreich. Hierfür wurden die kommerziell erhältlichen Merrifield-Harze **MR1** verwendet, welche auf der Partikeloberfläche terminale Brombutylfunktionalitäten aufwiesen. Die Synthese verlief analog zu den, im Kapitel 7 diskutierten, TentaGelen. Diese Partikel wurden ebenfalls mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energie-dispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse charakterisiert, wobei auch hier eine nahezu quantitative Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit dem katalytisch-aktiven Cu(I)-Bipyridin-Komplex erreicht und nachgewiesen wurde.

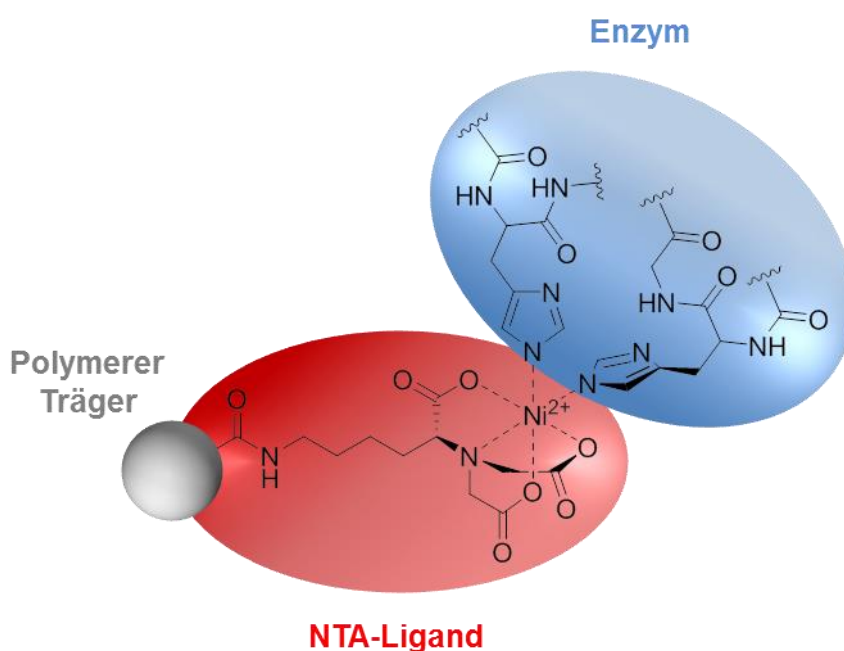
Die so synthetisierten Partikel **MR3** wurden in Cyclohexan und Toluol auf ihre katalytische Aktivität hin getestet. Hierbei konnten, im Vergleich zu den **TG3**-Systemen in Cyclohexan, nur geringfügige Verbesserungen im Rahmen der erzielten isolierten Umsätze sowie Rezyklierbarkeiten erreicht werden. Durch die Wahl von Toluol als Lösemittel konnte eine, im Vergleich zu Cyclohexan, deutlich gesteigerte katalytische Aktivität erzielt werden, welche für benzyllische sowie heterocyclische Alkohole, beim Einsatz von ABNO, mit der von **TG3** in Acetonitril und der literaturbekannten, homogenen Variante vergleichbar war.<sup>[127,130,131]</sup> Hierbei lag das Kupfer-Leaching, verglichen mit Acetonitril, jedoch bei nur etwa einem Zehntel. Bei den Rezyklier-Experimenten zeigte sich, dass nach dem dritten Lauf, bei welchen noch nahezu 100% (ABNO) des Umsatzes erzielt werden konnten, die Aktivität abnahm. Dieses Problem konnte durch eine mäßige Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C unterbunden werden. Durch diese Optimierung konnten nach dem siebten konsekutiven Lauf beim Einsatz von ABNO noch etwa 90% des Umsatzes und beim Einsatz von TEMPO etwa 80% erzielt werden.

Durch die Synthese des, auf Merrifield-Harzen basierenden, **MR3**-Katalysatorsystems konnte erfolgreich ein heterogenes, polymeres Trägersystem hergestellt werden, welches beim Einsatz in Toluol hervorragende Rezyklierbarkeiten aufweist. Die Praktikabilität dieses Katalysatorsystems sowie das geringe Kupfer-Leaching und die hohen, zum Teil mit dem homogenen System in Acetonitril vergleichbaren, Aktivitäten stehen in Einklang mit den umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Prinzipien der *Grünen Chemie*.

## 9. Synthese und Charakterisierung eines Trägermaterials für die Enzymimmobilisierung

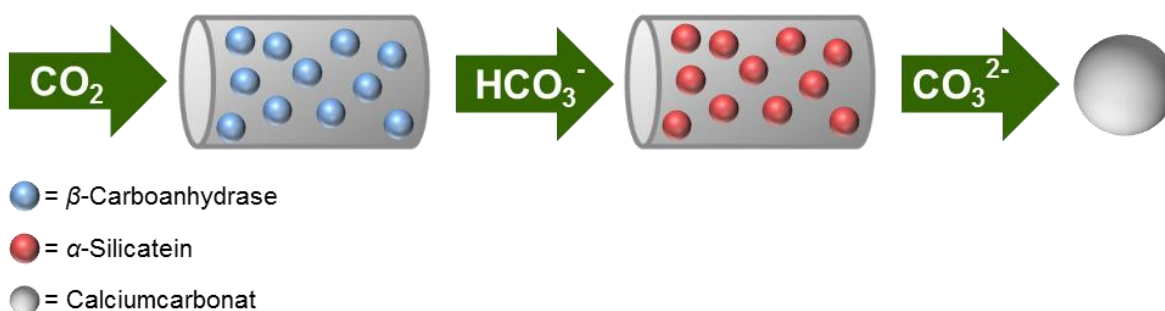
### 9.1 Zielsetzung

Das Ziel dieses Kapitels bestand in der Synthese eines heterogenen, polymeren Trägermaterials für die Enzymimmobilisierung. Zu diesem Zwecke sollte die Oberfläche der Partikel mit *Nα, Nα*-bis(Carboxymethyl)-*L*-Lysin-Hydrat (NTA)-Liganden funktionalisiert werden, welche im Stande sind, den *Histidin-Tag* eines Enzyms über einen Metallkomplex, meistens  $\text{Ni}^{2+}$ , zu binden (Abbildung 148).<sup>[224]</sup>



**Abbildung 148:** Immobilisierung eines Enzyms über dessen *Histidin-Tag* an einen NTA-Liganden-Nickel-Komplex.

Auf der Oberfläche dieses NTA-funktionalisierten Trägermaterials sollten anschließend zwei Enzyme, die  $\beta$ -Carboanhydrase<sup>[225–227]</sup> und das  $\alpha$ -Silicatein,<sup>[228,229]</sup> immobilisiert werden, welche im Rahmen einer zweistufigen Tandem-Katalyse dazu genutzt werden sollten Kohlenstoffdioxid in Carbonat umzuwandeln (Abbildung 149). Diese Biomineralisierung sowie alle weiterführenden Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe von *Frau Prof. Dr. Susanne Brakmann* durchgeführt.<sup>[230]</sup>



**Abbildung 149:** Schematische Darstellung der zweistufigen Biomineralisierung von Kohlenstoffdioxid zu Carbonat.

## 9.2 Ergebnisse und Diskussion

Als Trägermaterialien für solche enzymatisch-aktiven Katalysatorsysteme eignen sich besonders TentaGele. Auf Grund der, auf den hydrophoben und vernetzten Polystyrolkern, aufgepfropften PEG-Ketten, weisen TentaGele eine erhöhte Hydrophilie und ein damit einhergehendes gesteigertes Quellverhalten in wässrigen Medien auf.<sup>[218–220]</sup> Diese Eigenschaft ist insbesondere bei enzymatischen Reaktionen von großer Bedeutung, da diese Reaktionen meist, wie auch in diesem Fall, in wässrigen Pufferlösungen stattfinden. Ein weiterer wichtiger Vorteil dieses polymeren Trägersystems ist es, dass die Enzyme, durch die Koordinierung am terminalen Ende der PEG-Ketten, eine hohe Beweglichkeit sowie die damit verbundene Erreichbarkeit für Substrate aufweisen. Des Weiteren bietet die Größe der einzelnen Partikel von 230  $\mu\text{m}$  die Möglichkeit zur Separation und dem damit verbundenem Rezyklierbarkeit der Enzyme durch Filtration.

Die Funktionalisierung der TentaGel-Partikel wurde unter sehr milden Reaktionsbedingungen durchgeführt, was eine chemische sowie physikalische Fragmentierung der Partikel größtenteils verhinderte.<sup>[224]</sup> Der koordinierende Ligand *N*, *N*-bis(Carboxymethyl)-*L*-Lysin-Hydrat (NTA) konnte erfolgreich über eine zweistufige Syntheseroute kovalent auf der Partikeloberfläche angebunden werden (Abbildung 150).<sup>[224]</sup>

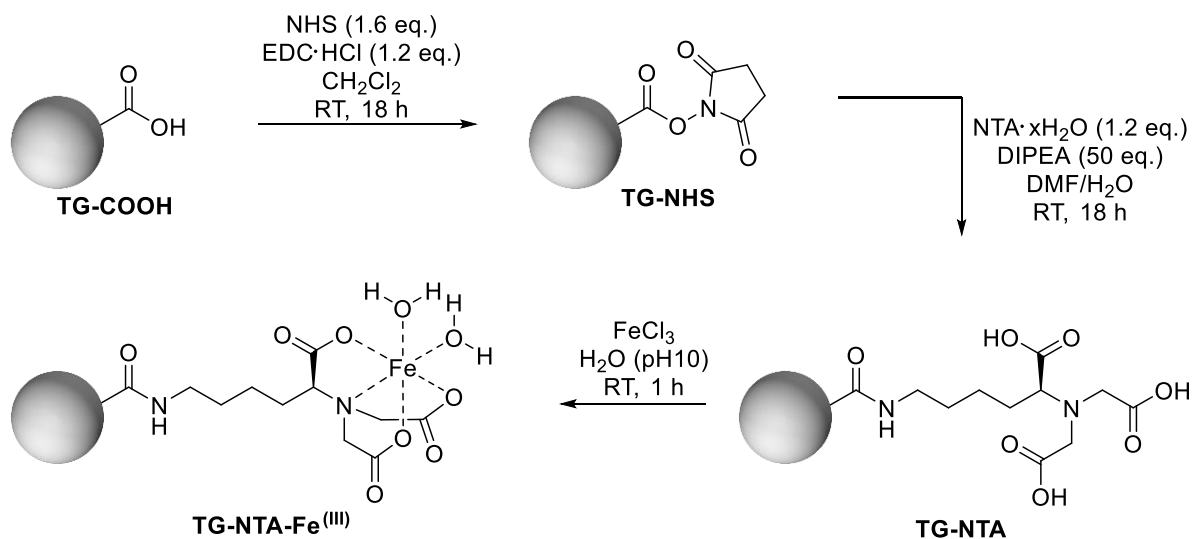
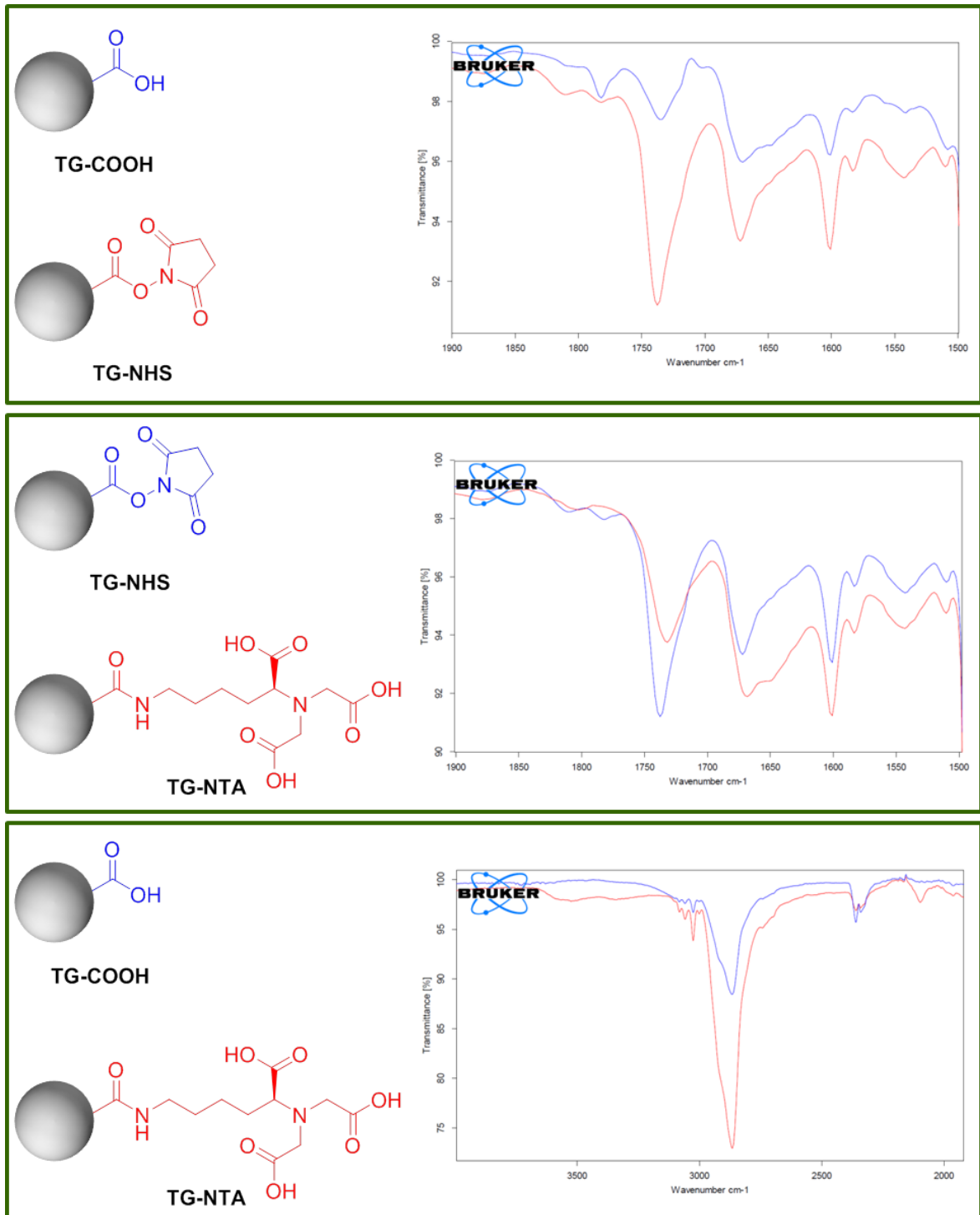


Abbildung 150: Syntheseroute des NTA-funktionalisierten TentaGels **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>**.<sup>[224]</sup>

Das kommerziell erworbene TentaGel **TG-COOH** wurde mit Hilfe von *N*-Hydroxysuccinimid in den korrespondierenden Aktivester **TG-NHS** überführt. Nachfolgend führte eine schonende Amidkupplung zur Einführung der NTA-Funktionalität auf der Partikeloberfläche und somit zum polymeren Trägermaterial **TG-NTA**. Die Koordinierung der Metallspezies konnte durch Zutropfen einer basischen, wässrigen Lösung, hier testweise  $\text{Fe}^{(III)}\text{Cl}_3$ , erreicht werden.

Die Charakterisierung der modifizierten Partikel, **TG-COOH** bis **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>**, erfolgte über FT-IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energie-dispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse. Letztere ergaben eine NTA-Beladung von 0.26 mmol/g, was einer nahezu quantitativen Beladung mit NTA-Ligand entspricht.

Die FT-IR-Messungen der TentaGel Partikel **TG-NHS** und **TG-NTA** bestätigten qualitativ eine erfolgreiche Modifizierung mit den entsprechenden Endgruppen (Abbildung 151).



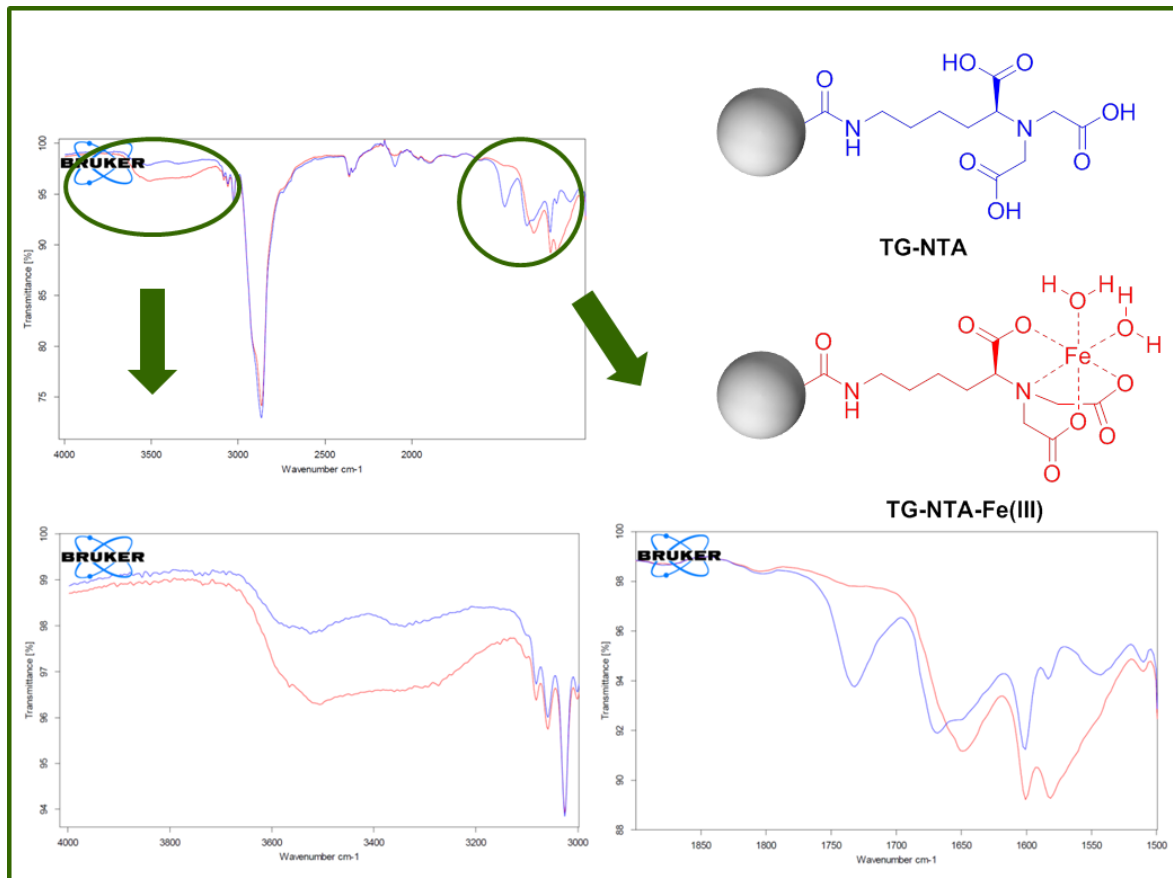
**Abbildung 151:** FT-IR-Spektren der funktionalisierten TentaGele; **A:** Syntheseschritt 1 zu **TG-NHS**; **B:** Syntheseschritt 2 zu **TG-NTA**; **C:** Vergleich von **TG-COOH** zu **TG-NTA**.

Von besonderer Bedeutung sind hierbei sowohl die antisymmetrische Valenzschwingung der Carbonylgruppe der Säurefunktionalitäten bei 1620 – 1700 cm<sup>-1</sup> als auch die Streckschwingung der Carbonylgruppen des Succinimidrings sowie der Esterfunktionalität bei 1700 – 1760 cm<sup>-1</sup>. Bei Betrachtung der relativen Bandenintensitäten zwischen **TG-**

**COOH** und **TG-NHS** nimmt letztere deutlich zu, was für eine erfolgreiche Veresterung mit dem *N*-Hydroxysuccinimid spricht (Abbildung 151A).

Im nachfolgenden Syntheseschritt, der Amidkupplung, ist im Vergleich von **TG-NTA** zu **TG-NHS** hingegen wieder ein deutlicher Anstieg der Bandenintensität der Carbonylgruppen der drei freien Säurefunktionalitäten zu erkennen. Des Weiteren zeichnet sich zusätzlich noch die Amid I-Bande bei 1630 – 1680  $\text{cm}^{-1}$  ab (Abbildung 151B).

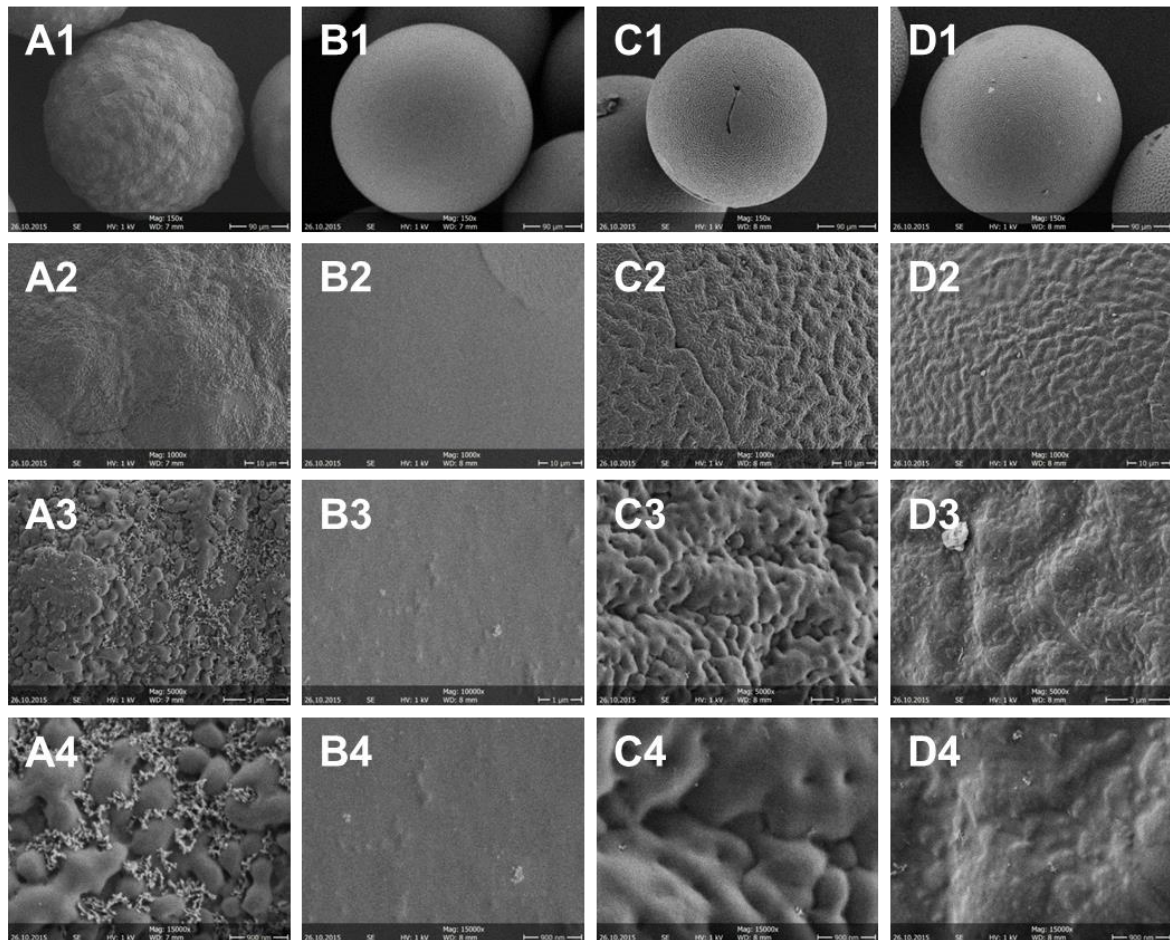
Weiterhin weisen die Spektren von **TG-NTA** und **TG-COOH** einige Unterschiede auf, die eine einfache Hydrolyse von **TG-NHS** ausschließen und für eine erfolgreiche kovalente Anbindung des NTA-Liganden sprechen (Abbildung 151C).



**Abbildung 152:** FT-IR-Messungen von **TG-NTA** vor und nach der Beladung mit  $\text{Fe}^{(\text{III})}\text{Cl}_3$  (**TG-NTA- $\text{Fe}^{(\text{III})}$** ).

Nach Komplexierung mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zeigte das FT-IR-Spektrum von **TG-NTA- $\text{Fe}^{(\text{III})}$**  den literaturbekannten *Shift* der Carbonylbande hin zu kleineren Wellenzahlen (Abbildung 152).<sup>[224]</sup>

Diese Ergebnisse werden zusätzlich durch Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (SEM) bestätigt, welche deutliche morphologische Veränderungen der Partikeloberflächen nach den Funktionalisierungen mit den unterschiedlichen Endgruppen zeigen (Abbildung 153).

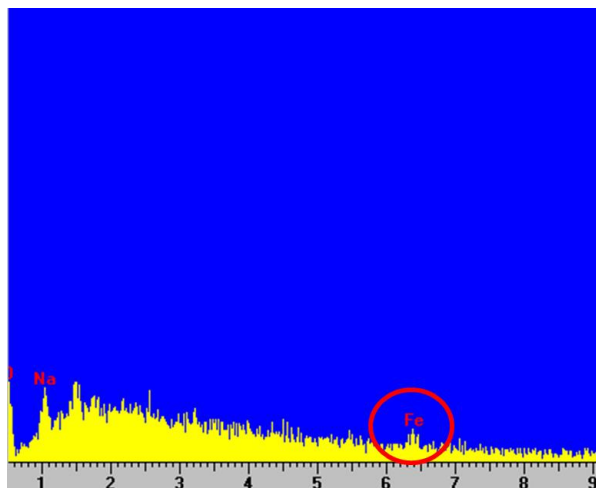


**Abbildung 153:** REM-Aufnahmen der unterschiedlich funktionalisierten TentaGele. **TG-COOH (A1 – A4); TG-NHS (B1 – B4); TG-NTA (C1 – C4); TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup> (D1 – D4).** Anfertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Die raue und poröse Oberflächenstruktur von **TG-COOH (A)** wird durch die Veresterungsreaktion mit dem kompakten und relativ planaren *N*-Hydroxysuccinimid bis in enorme Vergrößerungen hinein deutlich geglättet (**B, TG-NHS**). Nach der folgenden Amidkupplung mit dem sterisch anspruchsvollem NTA-Liganden bilden sich zunächst wieder deutliche Furchen in der Oberflächenstruktur aus (**C, TG-NTA**), welche sich erst nach Komplexierung mit Fe<sup>3+</sup>-Ionen wieder glätten (**D, TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>**).

Diese Ergebnisse werden zusätzlich noch durch Messungen mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (REM/EDX) bestärkt, welche die Anwesenheit von Eisen-Ionen auf der Partikeloberfläche bestätigen (Abbildung 154).





**Abbildung 154:** REM/EDX-Messung von **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>**. Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

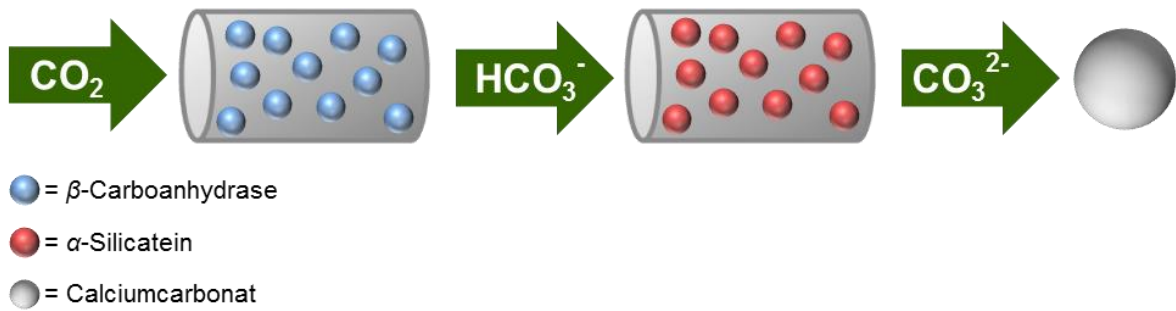
Elementaranalysen zeigten eine Ligandenbeladung von 0.29 mmol/g für **TG-NHS** und 0.26 mmol/g für **TG-NTA**, was einer nahezu quantitativen Umsetzung der Säurebeziehungswise der Aktivester-Funktionalitäten hin zum NTA-Liganden entspricht.

### 9.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels konnten erfolgreich heterogene, polymere Trägermaterialien hergestellt werden, welche auf der Oberfläche mit *Na*, *Na*-bis(Carboxymethyl)-*L*-Lysin-Hydrat (**NTA**)-Liganden funktionalisiert wurden. Hierbei wurde ausgehend von den Säurefunktionalitäten der kommerziell erhältlichen TentaGele **TG-COOH** über einen NHS-Aktivester der NTA-Ligand eingeführt (Abbildung 150). Die so synthetisierten Partikel **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>**, sowie die Zwischenstufen, wurden mittels FT-IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse charakterisiert (Abbildung 151 – Abbildung 154), wobei eine nahezu quantitative Beladung mit NTA-Liganden auf der Partikeloberfläche erreicht werden konnte.

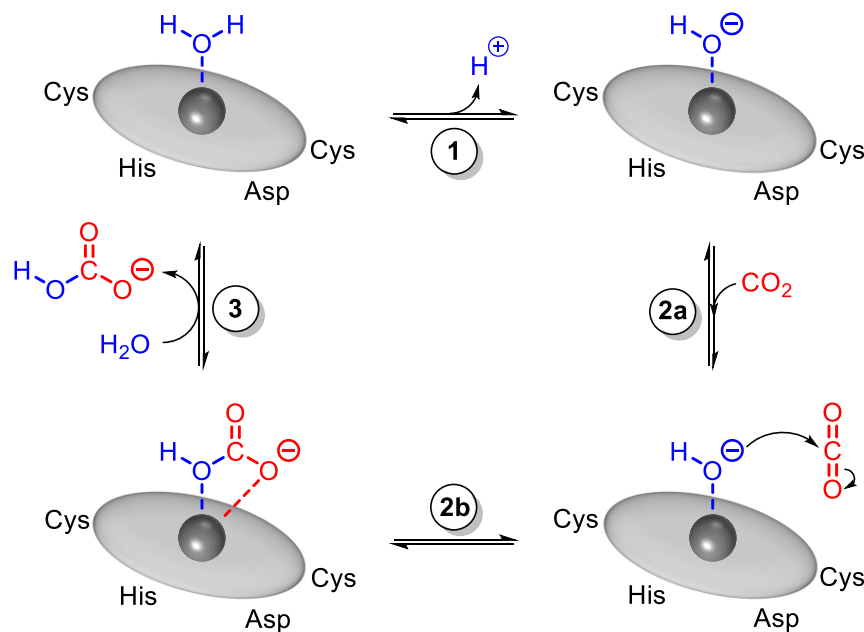
Weiter wurden diese TentaGele, die im Stande sind ein Enzym mittels Metallkomplex über den *Histidin-Tag* zu immobilisieren,<sup>[224]</sup> von dem Arbeitskreis von *Frau Prof. Dr. Susanne Brakmann* für die Realisierung von enzymatisch-katalysierten Einzelreaktionen<sup>[230]</sup> sowie einer enzymatisch-katalysierten Tandem-Katalyse verwendet. Im Detail sollte sich hierbei im Rahmen einer Biomineralisierung Kohlenstoffdioxid unter Verwendung des Enzyms  $\beta$ -Carboanhydrase<sup>[225–227]</sup> zu Hydrogencarbonat umwandeln lassen, welches weiter durch Deprotonierung durch  $\alpha$ -Silicatein<sup>[228–230]</sup> zum Carbonat umgesetzt werden würde. Dieses könnte sich dann beispielsweise als Calciumsalz präzipitieren lassen (Abbildung 155).<sup>[231]</sup>





**Abbildung 155:** Schematische Darstellung der zweistufigen Biomineralisierung von Kohlendioxid zu Carbonat.

Der erste Reaktionsschritt bestand dabei aus der  $\beta$ -Carboanhydrase-vermittelten Umwandlung von Kohlendioxid zu Hydrogencarbonat (Abbildung 156).



**Abbildung 156:** Mechanismus der  $\beta$ -Carboanhydrase-vermittelten Umwandlung von Kohlendioxid zu Hydrogencarbonat.<sup>[228,229,231]</sup>

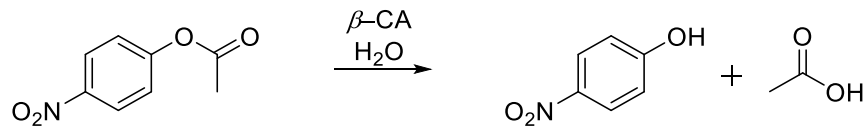
Die Deprotonierung eines, an dem zentralen Zink<sup>2+</sup>-koordinierenden, Wasserliganden (1) führt zu einem nukleophilen Angriff des negativ geladenen Sauerstoffatoms an das partiell positiv geladene Kohlenstoffatom des Kohlendioxids (2). Das daraus resultierende Hydrogencarbonatanion koordiniert zusätzlich an das Metallzentrum und wird anschließend durch erneute Anlagerung eines Wasserliganden frei (3). Diese Reaktion führt zu einer rapiden Erniedrigung des pH-Wertes vom leicht basischen hin ins saure Milieu. Dieser Veränderung des pH-Wertes muss entgegengewirkt werden, da sie zu einer Desaktivierung der  $\beta$ -Carboanhydrase führen würde. Aus diesem Grund wurde als katalysierendes Enzym im zweiten Reaktionsschritt das basisch wirkende  $\alpha$ -Silicatein<sup>[228,229]</sup> beziehungsweise Silaffine<sup>[232]</sup> eingesetzt, welches für die Deprotonierung des Hydrogencarbonats zum Carbonat verantwortlich ist.<sup>[230,231]</sup>

Normalerweise katalysieren Silicateine in der Natur die Biomineralisierung von Silikaten. Ihre Bedeutung bei der Abscheidung von Carbonaten ist hingegen noch recht unerforscht.

## 9. Synthese und Charakterisierung eines Trägermaterials für die Enzymimmobilisierung

---

Erste Untersuchungen, durchgeführt mittels einer Stellvertreter-Reaktion (Abbildung 157), von *Brakmann et al.* zeigten eine erhöhte Stabilität der beiden immobilisierten Enzyme  $\beta$ -Carboanhydrase und  $\alpha$ -Silicatein gegenüber den frei vorliegenden. Dies führte neben erhöhten Lebenszeiten der Enzyme auch zu einer einfacheren Separation sowie der Möglichkeit der Wiederverwertung, was insbesondere in diesem Forschungsfeld einen enormen finanziellen und präparativen Vorteil mit sich bringt.<sup>[231]</sup>



**Abbildung 157:** Stellvertreter-Reaktion zur Erforschung der Enzymaktivität.<sup>[231]</sup>

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Die stetig wachsende Weltbevölkerung sowie der steigende Lebensstandard ziehen eine Erhöhung der benötigten Produktionskapazitäten der chemischen Industrie nach sich. Neben den schwindenden Ressourcen resultiert hieraus ein weiterer belastender Aspekt, das erhöhte Abfallaufkommen. Aus diesem Grund fokussieren sich sowohl die Wissenschaft, als auch die chemische Industrie immer weiter auf das Konzept der *Grünen Chemie*, welches diesen Problemen, die aus den stetig wachsenden Anforderungen entstehen, entgegenwirkt.<sup>[1,2,8,9]</sup>

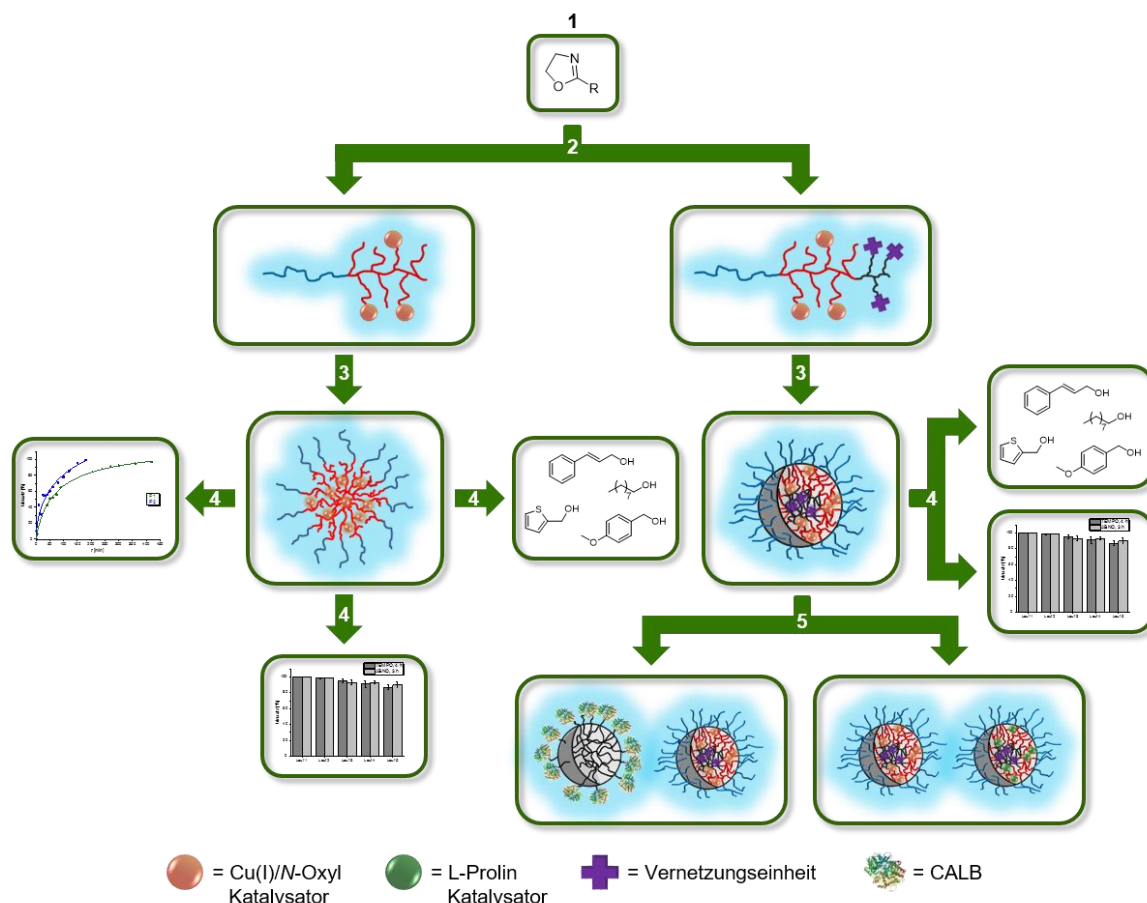
Daher steht die Entwicklung von umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Syntheseprozessen seit einigen Jahren im Fokus der Wissenschaft, wobei sie doch gleichzeitig eine der größten Herausforderungen darstellt. Ein maßgeblicher und zielführender Weg dies zu erreichen ist die Entwicklung neuer sowie die Optimierung bereits bestehender Katalysatorsysteme. Heutzutage werden bereits mehr als 60% der chemischen Erzeugnisse und sogar mehr als 90% der chemischen Prozesse unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt.<sup>[1,2,8,9]</sup>

Eines dieser neuen, innovativen Katalysatorsysteme wurde 2011 von der Arbeitsgruppe um *Stahl et al.* publiziert und einen sicheren, atomökonomischen Weg dar, Alkohole selektiv zu oxidieren, was zweifelsohne zu einer der wichtigsten und grundlegenden Reaktionen in der organischen Chemie zählt. Mit diesem, auf einem Kupfer(I)-Bipyridin-Komplex basierenden, System ist es möglich, Alkohole, unabhängig von Substituenten, selektiv unter Verwendung von *N*-Oxyl-Radikalen, Luftsauerstoff und milden Reaktionsbedingungen zu oxidieren.<sup>[127,130,131]</sup>

Ein Ansatzpunkt, um solche homogene Katalysatoren hinsichtlich Umweltfreundlichkeit und Ressourcenschonung zu optimieren, stellt die Übertragung dieser Reaktion auf Wasser als Lösemittel dar verbunden mit der Möglichkeit den Katalysator rezyklieren.<sup>[116]</sup>

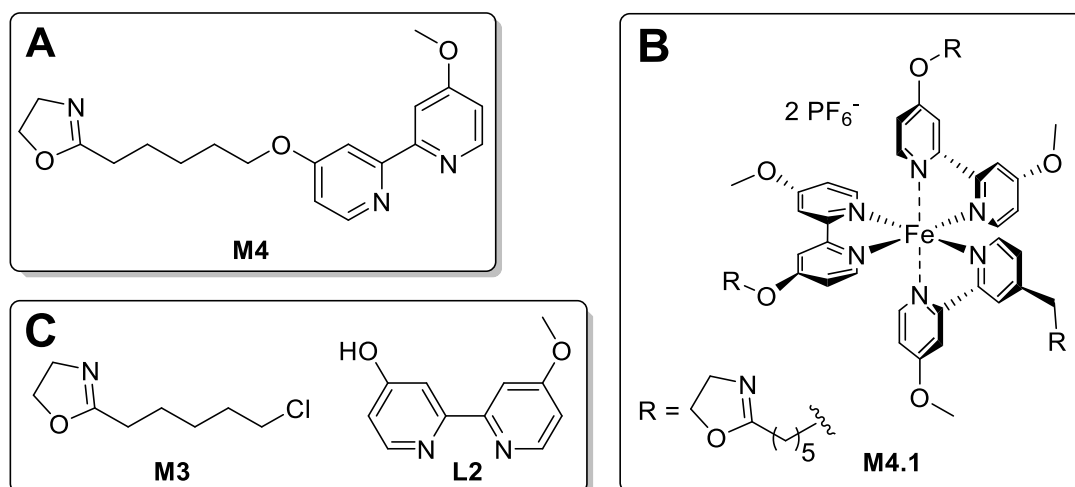
Aus diesen Gründen beschäftigte sich diese Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung von polymeren Trägermaterialien für die Katalyse. In Kombination mit der innovativen und atomökonomischen Oxidationsvariante nach *Stahl et al.* sollten hierbei verschiedenste polymere Trägermaterialien, heterogener und homogener Natur, entwickelt werden, welche die Anwendung dieses Katalysatorsystems in Wasser und/oder die Rezyklierbarkeit ermöglichen sollten. Letzteres sollte neben der offenkundigen Ressourcenschonung auch der Vermeidung von Kupfersalzen dienen, was einem der grundlegenden Prinzipien der *Grünen Chemie* entspricht.

Diese Arbeit gliedert sich dabei in drei unterschiedliche Teile. Im ersten Teil, welcher die Kapitel 4 – 6 umfasst, sollten im Rahmen von *Bottom-Up*-Ansätzen amphiphile, katalytisch-aktive Polymere auf Poly(2-oxazolin)-Basis synthetisiert und charakterisiert werden. Diese amphiphilen Polymere (Kapitel 4) beziehungsweise Kern-vernetzten Nanopartikel (Kapitel 5) sollten zum einen die Oxidation von hydrophoben Substraten unter mizellaren Bedingungen und zum anderen den Einsatz des Katalysatorsystems in mehrstufigen Tandem-Katalysen in Wasser ermöglichen (Kapitel 6). Ein Verfahrensschema der Kapitel 4 – 6 ist in Abbildung 158 dargestellt.



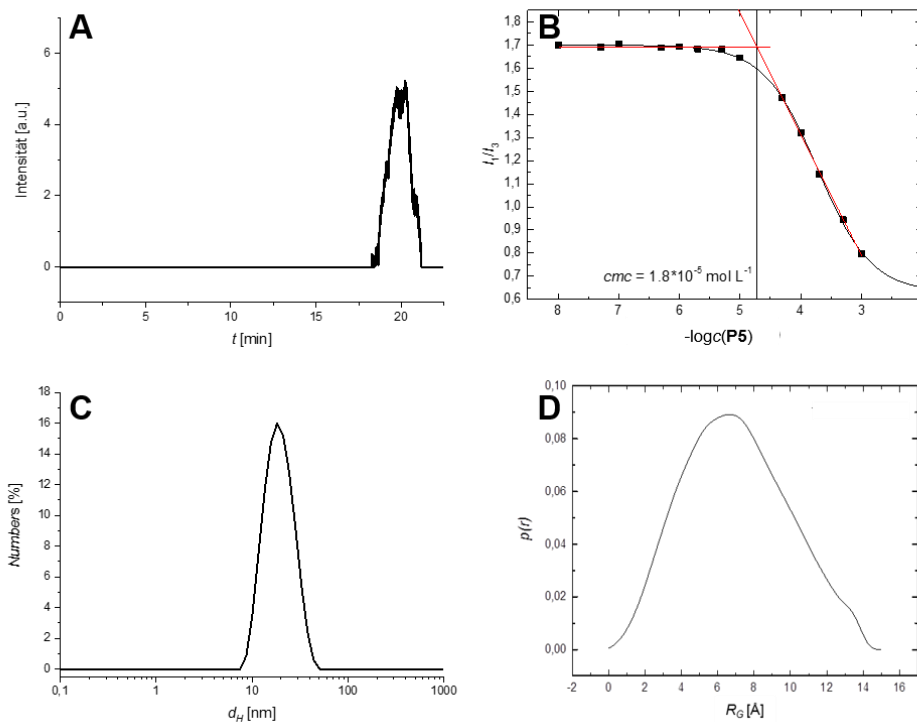
**Abbildung 158:** Verfahrensschema zur Realisierung der Aufgabenstellungen in Kapitel 4 – 6. **1:** Synthese der verschieden-funktionalisierten Monomere; **2:** Synthese und Charakterisierung der amphiphilen Polymere; **3:** Mizellbildung beziehungsweise Kern-Vernetzung zu stabilen Nanopartikeln; **4:** Katalyse-Experimente (Optimierung, Substratscreening, Rezyklierbarkeit); **5:** Realisierung von verschiedenen Eintopf-Tandem-Katalysen.

Im Rahmen des 4. Kapitels wurden drei verschiedene Ansätze verfolgt, die Bipyridin-Funktionalität, welche im späteren Verlauf als Ligand für das Kupfer(I)salz dienen sollte, im hydrophoben Teil eines amphiphilen Blockcopolymers zu etablieren (Abbildung 159).



**Abbildung 159:** Die drei untersuchten Ansätze zur Etablierung der Bipyridin-Funktionalität im hydrophoben Teil eines amphiphilen Poly(2-Oxazolins). Direktpolymerisation von **M4** (A), Vorkoordinierung mit  $\text{Fe}(\text{PF}_6)_2$  und Polymerisation von **M4.1** (B) und Aufbau eines Präpolymers mit **M3** und anschließende Polymer-analoge Etherkupplung von **L2** (C).

Die Direktpolymerisation von **M4** (Abbildung 159A), welches mit einer Gesamtausbeute von 61% über vier Stufen synthetisiert wurde, resultierte in einer partiellen Terminierung des aktiven Kettenendes bei der kationischen Ringöffnungs-Polymerisation, welche den Aufbau von gut definierten Polymeren mit einer geringen Polydispersität verhinderte. Der zweite Ansatz, die Vorkoordinierung des Liganden mit einem  $\text{Fe}(\text{PF}_6)_2$ -Salz, diente der Unterbindung der Nukleophilie von **M4**. Durch anschließende Polymerisation des Komplexes **M4.1** (Abbildung 159B) konnte zwar das Problem der partiellen Terminierung überwunden werden, jedoch gestaltete sich dieses Verfahren aus praktikabler Sicht als umständlich. Der dritte und schließlich zielführende Ansatz, basierte auf der Synthese eines amphiphilen Präpolymers durch Verwendung von **M3**, welches mit einer Gesamtausbeute von 64% über drei Stufen synthetisiert werden konnte. Hierbei konnte anschließend Polymer-analog das Bipyridin-Derivat über eine simple Etherfunktion eingeführt werden (Abbildung 159C). Dieser Ansatz führte zu wohl definierten Polymeren mit engen Molmassenverteilungen. Diese Polymere, sowie ihre Aggregate wurden mittels der NMR-Spektroskopie, der GPC, Fluoreszenzspektroskopie, DLS und SAXS charakterisiert. Durch letztere konnte die sphärische Morphologie der Aggregate bestätigt werden (Abbildung 160).

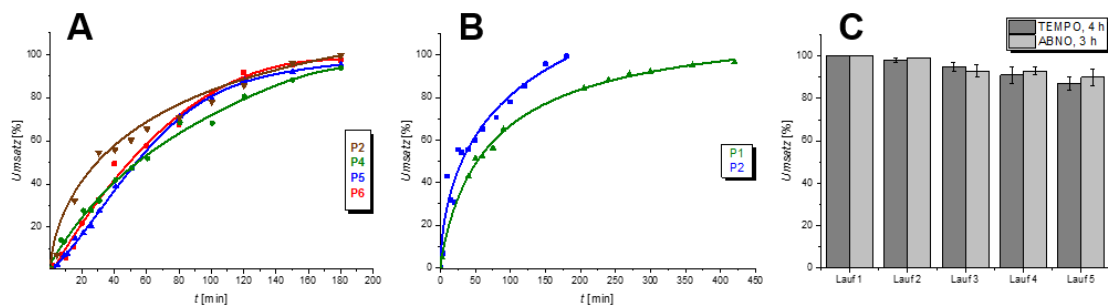


**Abbildung 160:** Charakterisierung der Bipyridin-funktionalisierten, amphiphilen Blockcopolymeren auf Poly(2-oxazolin)-Basis am Beispiel von **P5**.

Die folgenden ausgiebigen katalytischen Studien der Oxidationen verschieden-funktionalisierter Alkohole unter mizellaren Bedingungen in Wasser zeigten vergleichbare Trends bezogen auf die Toleranz und Reaktivität wie das homogene System von *Stahl et al.*<sup>[127,130,131]</sup> Hierbei konnten sowohl repräsentative Vertreter der aktivierten benzylichen und allylischen, als auch der reaktionsträgen primären und sekundären aliphatischen Alkohole mittels TEMPO und ABNO erfolgreich zu den korrespondierenden Aldehyden

beziehungsweise Ketonen umgesetzt werden. Auch heterocyclische und funktionalisierte Alkohole stellten dabei keine Ausnahme dar.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Aufbau von wohl definierten Polymeren über die Polymer-analoge Einführung der Bipyridin-Funktionalität gegenüber der Direktpolymerisation von **M4** in Bezug auf die katalytische Aktivität deutliche Vorteile birgt (Abbildung 161A). Hierbei zeigte sich zudem, dass die Polymerzusammensetzung keinen ausschlaggebenden Einfluss auf die Aktivität hat (Abbildung 161B).

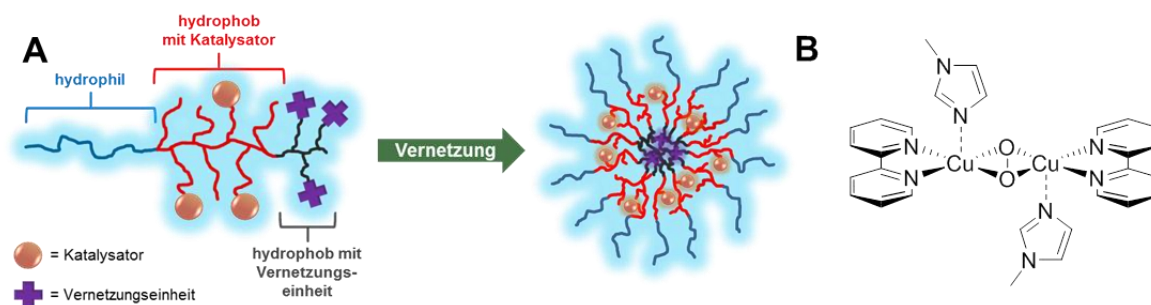


**Abbildung 161:** Einfluss der Zusammensetzung und Größe des polymeren Liganden bei der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser (A). Vergleich der Aktivitäten von **P1** (Direktpolymerisation) und **P2** (polymeranaloge Kupplung des Liganden) bei Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser (B). Rezyklierbarkeit von **P5** bei der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser (C); 5 mol% CuBr, 5 mol% Polymer-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Ein enormer Vorteil dieses immobilisierten Systems lag in der Rezyklierbarkeit des Katalysators. Hierbei konnte nach fünf konsekutiven Läufen sowohl mit ABNO als auch mit TEMPO noch ein Umsatz von ungefähr 90% erzielt werden (Abbildung 160C).

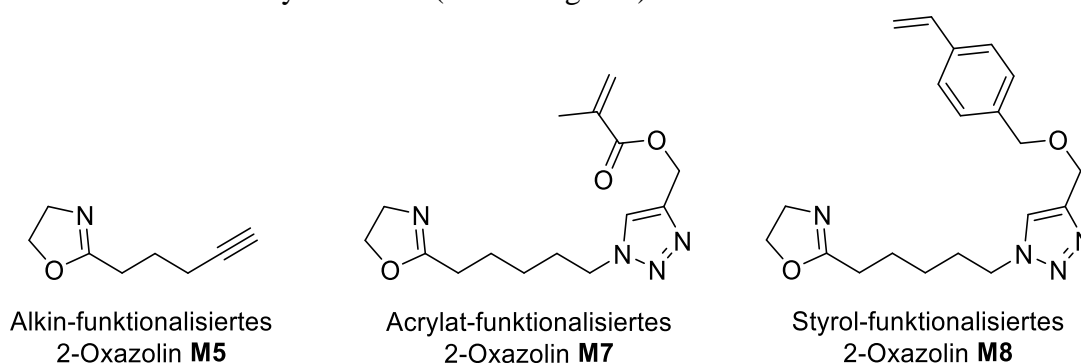
Damit konnten erfolgreich katalytisch-aktive, Bipyridin-funktionalisierte, amphiphile Poly(2-oxazoline) synthetisiert und charakterisiert werden, welche die Umsetzung verschiedenst-funktionalisierter Alkohole in Wasser unter mizellaren Bedingungen zu den korrespondierenden Aldehyden ermöglichten. Ein entscheidender Vorteil gegenüber der homogenen Variante lag hierbei in der Rezyklierbarkeit des Katalysators.

Das Ziel des 5. Kapitels bestand in der Stabilisierung dieser amphiphilen Poly(2-oxazoline) zu Nanopartikeln. Hierbei sollten amphiphile Polymere aufgebaut werden, welche über einen zusätzlichen, dritten Polymerblock im Nachhinein vernetzt werden konnten (Abbildung 162A). Dieser Aufbau, der Kern-vernetzten Nanopartikel, ähnlich einem Sternpolymer, resultierte aus Überlegungen, dass die Erreichbarkeit des Katalysators und in Verbindung dessen, die Diffusion der Substrate ins Nanopartikelinnere nicht gestört werden darf, wie es beispielsweise bei Schale-Vernetzungen möglich ist. Des Weiteren war eine entsprechende Beweglichkeit des katalytisch aktiven Polymerblockes für die Ausbildung des bimolekularen Übergangszustandes von großer Bedeutung (Abbildung 162B).<sup>[128]</sup>



**Abbildung 162:** Schematischer Aufbau des zu synthetisierenden Triblockcopolymers und des nach Vernetzung erhaltenen, sternförmigen Nanopartikels (A); bimolekularen Übergangszustandes während der Katalyse (B).<sup>[128]</sup>

Zur Einführung einer vernetzbaren Funktionalität wurden drei verschieden-funktionalisierte 2-Oxazolin-Monomere synthetisiert (Abbildung 163).



**Abbildung 163:** Synthetisierte verschieden-funktionalisierte 2-Oxazolin-Monomere für die nachträgliche Vernetzung zu stabilen, Kern-vernetzten Nanopartikeln.

Der erste Ansatz beinhaltete hierbei den Aufbau eines dritten Polymerblocks bestehend aus **M5**, welches mit einer Gesamtausbeute von 64% über drei Stufen synthetisiert werden konnte.<sup>[78]</sup> Diese erfolgreich synthetisierten Triblockpolymere **P11** sollten weiter durch eine UV-Thiol-induzierte Kernvernetzung stabilisiert werden.<sup>[208,209]</sup> Diese Form der Vernetzung unter Verwendung von 2-Propanthiol lieferte jedoch nur sehr kleine Partikel und unzuverlässige Ergebnisse, weswegen diese Methode verworfen wurde. Im Rahmen des zweiten Ansatzes wurde das Acrylat-funktionalisierte 2-Oxazolin **M7** verwendet, welches erfolgreich in das Präpolymer **PP12** eingebaut werden konnte und zuvor mit einer Gesamtausbeute von 40% über fünf Stufen synthetisiert werden konnte.<sup>[210,211]</sup> Als problematisch stellte sich hier jedoch die Labilität der Esterfunktion gegenüber den Reaktionsbedingungen der Polymer-analogen Einführung des Bipyridin-Liganden dar. Da die Polymer-analoge Funktionalisierung mit einer Acrylat-Gruppe erfolglos blieb, wurde auch dieser Ansatz verworfen.

Der dritte und zielführende Ansatz beinhaltete den Einbau des hydrophoben Styrol-funktionalisierten 2-Oxazolins **M8**, welches mit einer Gesamtausbeute von 41% über sechs Stufen synthetisiert werden konnte, in ein amphiphiles Tri- beziehungsweise Tetrablockcopolymer.<sup>[210–212]</sup> Diese so synthetisierten Polymere sowie ihre Aggregate wurden mittels der NMR-Spektroskopie, der GPC, Fluoreszenzspektroskopie und DLS charakterisiert (Tabelle 31, Tabelle 32).

**Tabelle 31:** Charakterisierung der amphiphilen Tri- (**P13**, **P14**) und Tetrablockcopolymeren (**P15**).

Polymer	Statistische Zusammensetzung <sup>a</sup>	$M_N^b$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_N^c$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}^c$	$cmc^d$ [mol·L <sup>-1</sup> ]
<b>P13</b>	Me <sub>35</sub> (Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>3</sub> )Sty <sub>1</sub>	5134	5724	1.19	2.3·10 <sup>-6</sup>
<b>P14</b>	Me <sub>40</sub> (Hep <sub>5</sub> BiPy <sub>4</sub> )Sty <sub>1</sub>	6070	6857	1.18	1.2·10 <sup>-6</sup>
<b>P15</b>	Me <sub>53</sub> (Hep <sub>4</sub> BiPy <sub>3</sub> )Hep <sub>3</sub> Sty <sub>1</sub>	7174	8940	1.50	5.0·10 <sup>-7</sup>

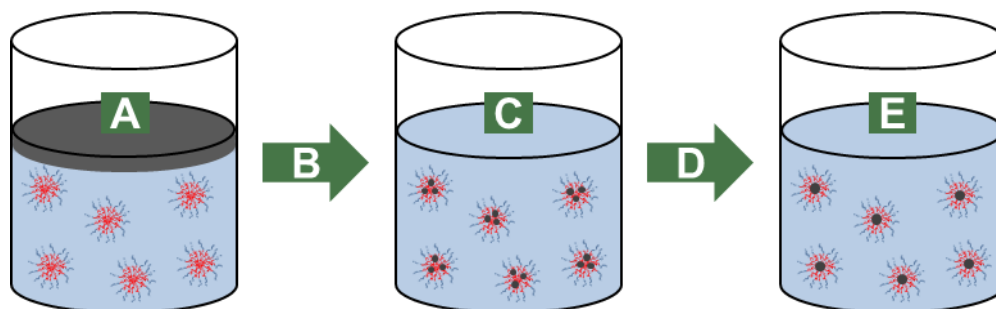
<sup>a</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR; Me = 2-Methyl-2-oxazolin; Hep = 2-*n*-Heptyl-2-oxazolin; BiPy = Bipyridinoxazolin (**M4**) Einheiten, Sty = Styroloxazolin (**M8**) Einheiten; <sup>b</sup> Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> Bestimmt über GPC in DMF mit 5 g l<sup>-1</sup> LiBr mit linearen PS Standards; <sup>d</sup> Bestimmt über Fluoreszenzspektroskopie mit Pyren (0.1 mM in MeOH).

**Tabelle 32:** DLS-Messungen der amphiphilen Tri- (**P13**, **P14**) und Tetrablockcopolymeren (**P15**).

Polymer	$d_H^a$ (H <sub>2</sub> O) [nm]	$PDI^a$ (H <sub>2</sub> O)	$d_H^a$ (MeOH) [nm]	$PDI^a$ (MeOH)
<b>P13</b>	14.07 (± 0.39)	0.24 (± 0.01)	2.66 (± 0.04)	0.18 (± 0.01)
<b>P14</b>	15.24 (± 0.51)	0.30 (± 0.01)	2.82 (± 0.16)	0.28 (± 0.01)
<b>P15</b>	18.10 (± 0.43)	0.21 (± 0.01)	3.85 (± 0.27)	0.25 (± 0.01)

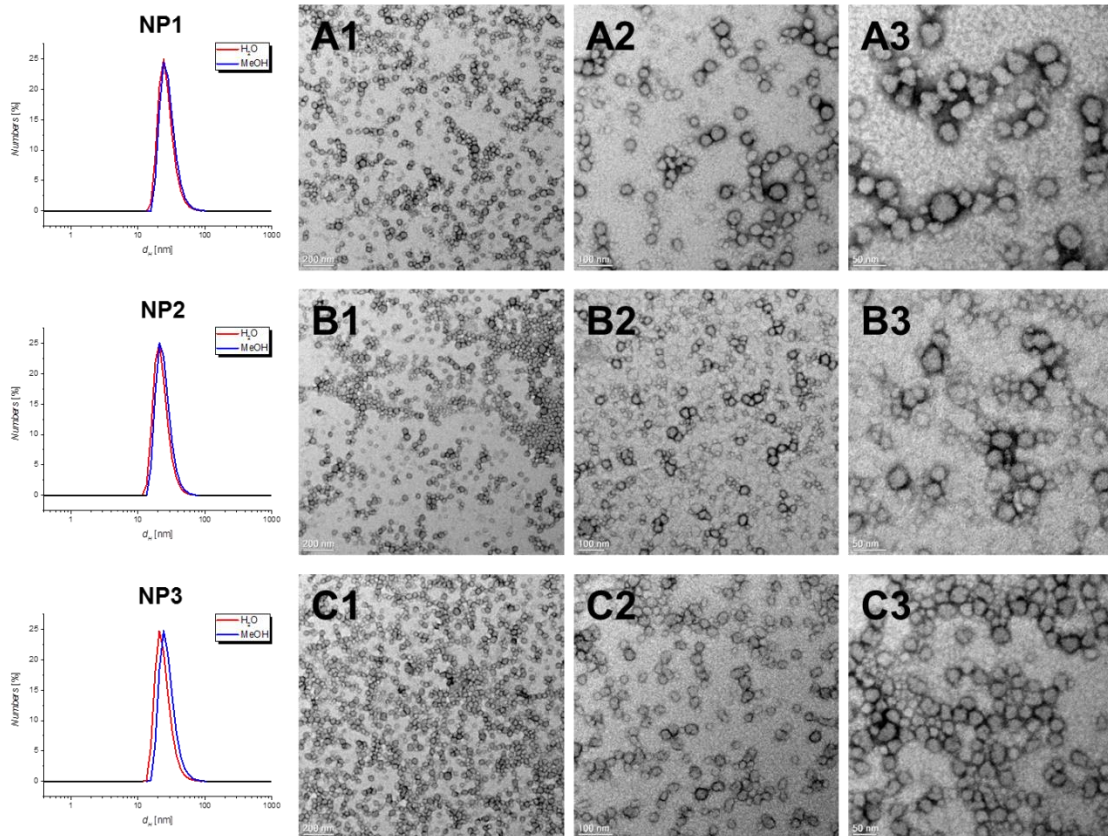
<sup>a</sup> Bestimmt über DLS; 1 mM bei RT.

Eine anschließende Kernvernetzung mittels der Mikroemulsionstechnik (Abbildung 164) führte erfolgreich zu sternartigen Nanopartikeln, welche mit DLS und TEM charakterisiert werden konnten, wobei deren Homogenität und sphärische Morphologie bestätigt wurde (Abbildung 165).<sup>[20,21]</sup>



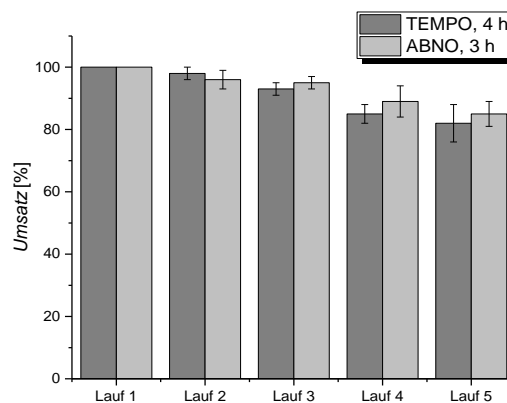
**Abbildung 164:** Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese durch die Mikroemulsionstechnik. A: Mizellbildung der amphiphilen Blockcopolymeren in Wasser (10 mM); B: Entfernen des Sauerstoffs durch Engasen mit Argon für 30 min, anschließende Homogenisierung mittels Sonifizierung (5 min); C: Einlagerung von HDDMA (50 Gew%), AIBN (0.2 Gew%) und Heptadecan (1 µl); D: Vernetzungsreaktion: 85 °C, 24 h; E: kernvernetzte Nanopartikel.<sup>[20,21]</sup>





**Abbildung 165:** DLS-Graphen der kernvernetzten Nanopartikel NP1, NP2 und NP3; TEM-Aufnahmen der Nanopartikel NP1 (A1 – A3), NP2 (B1 – B3) und NP3 (C1 – C3). Anfertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Weiter wurden diese Nanopartikel in einem ausgiebigen Substratscreening auf ihre katalytische Aktivität hin getestet. Im Vergleich zu den entsprechenden mizellaren Systemen, basierend auf den unvernetzten, amphiphilen Poly(2-oxazolin), zeigten die Nanopartikel keine Verringerung der katalytischen Aktivität, Substrat abhängig konnte sogar eine Steigerung selbiger festgestellt werden. Auch die Rezyklier-Experimente zeigten vergleichbare Ergebnisse mit den mizellaren Systemen. Hierbei konnte nach fünf konsekutiven Läufen sowohl mit ABNO als auch mit TEMPO noch ein Umsatz von ungefähr 80% erzielt werden (Abbildung 166).



**Abbildung 166:** Rezyklierbarkeit des Nanopartikel-Katalysatorsystems (NP2) am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% NP2-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Damit konnten erfolgreich katalytisch-aktive, kernvernetzte, sternartige Nanopartikel, auf Poly(2-oxazolin)-Basis, synthetisiert und charakterisiert werden, welche gegenüber den unvernetzten, mizellaren Systemen vergleichbare katalytische Aktivitäten und Rezyklierbarkeiten aufwiesen.

Weiter sollte im Rahmen von Kapitel 6 mit Hilfe dieser Systeme die Realisierung von mehrstufigen Eintopf-Tandem-Katalysen ermöglicht werden.

Die erste Tandem-Katalyse setzte sich aus einer enzymatisch-katalysierten Esterspaltung und einer nachfolgenden Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten aeroben Oxidation des daraus resultierenden Alkohols zusammen (Abbildung 167). Als Enzym wurde hierbei die *Lipase Candida Antarctica Lipase B* (CALB) gewählt, welche bereits immobilisiert auf Makrobeads, bestehend aus einem vernetzten Methacrylat Copolymer, kommerziell erworben wurde.<sup>[215]</sup> Diese *Immobeads 150* wurden charakterisiert und verwendet um mehrere, zuvor synthetisierte, repräsentative Acetylcyster zu spalten.

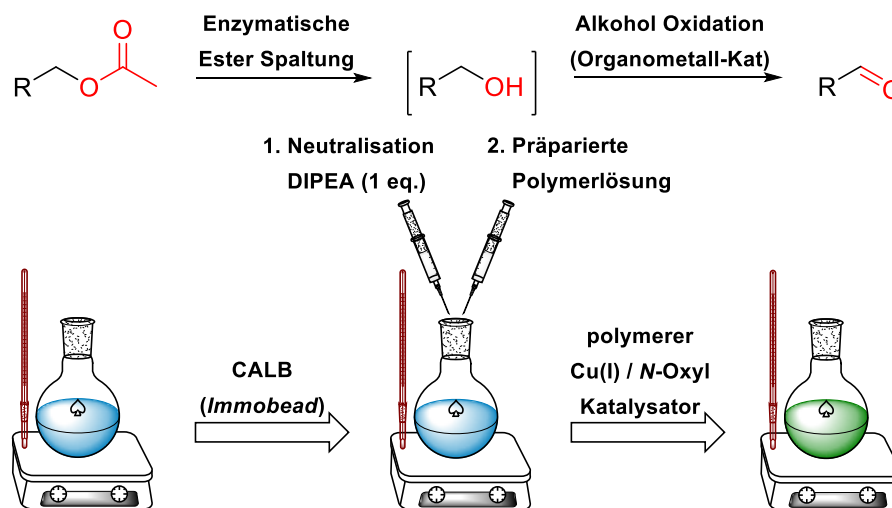
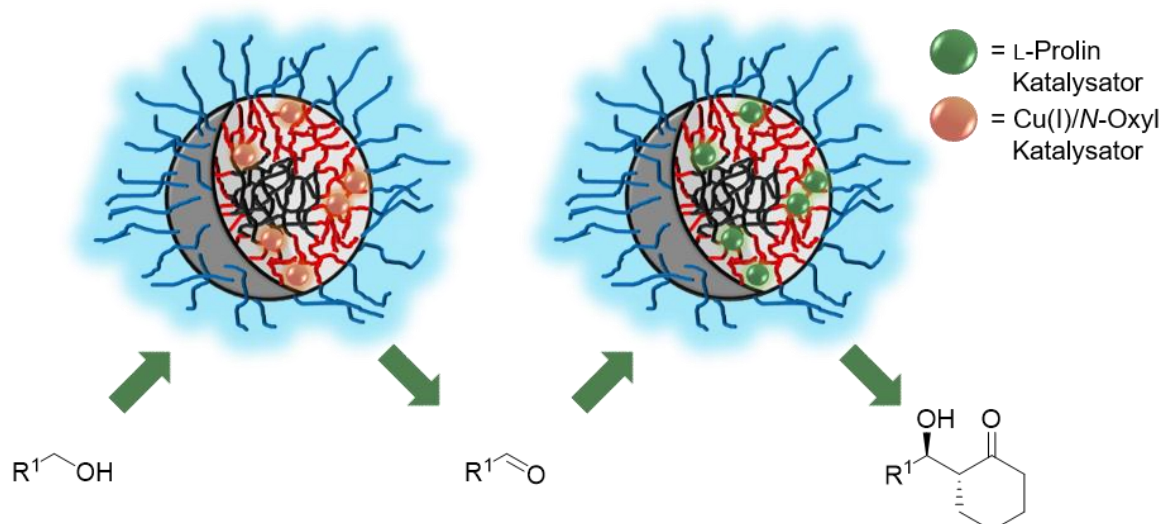


Abbildung 167: Schematische Durchführung der Zwei-Stufen-Tandem-Katalyse.

Mit dem Ziel eine gekoppelte Tandem-Katalyse durchzuführen, wurde zunächst ein Parameterscreening durchgeführt, welches zeigte, dass das für die enzymatische Esterspaltung nötige Puffersystem zu einer Inhibierung des immobilisierten Oxidationskatalysators führte. Dieses grundlegende Problem ließ sich durch die Verwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel NP2 überwinden. Um einen quantitativen Umsatz in beiden Reaktionsschritten zu erreichen, war es zudem notwendig die freiwerdende Essigsäure durch Zugabe von einem Äquivalent DIPEA abzufangen. Durch die daraus resultierende zweistufige Reaktionsführung (Abbildung 167) war es möglich, mehrere repräsentative Acetylcyster erfolgreich im Rahmen dieser Zwei-Stufen-Eintopf-Reaktion zu den entsprechenden Aldehyden nahezu quantitativ umzusetzen.

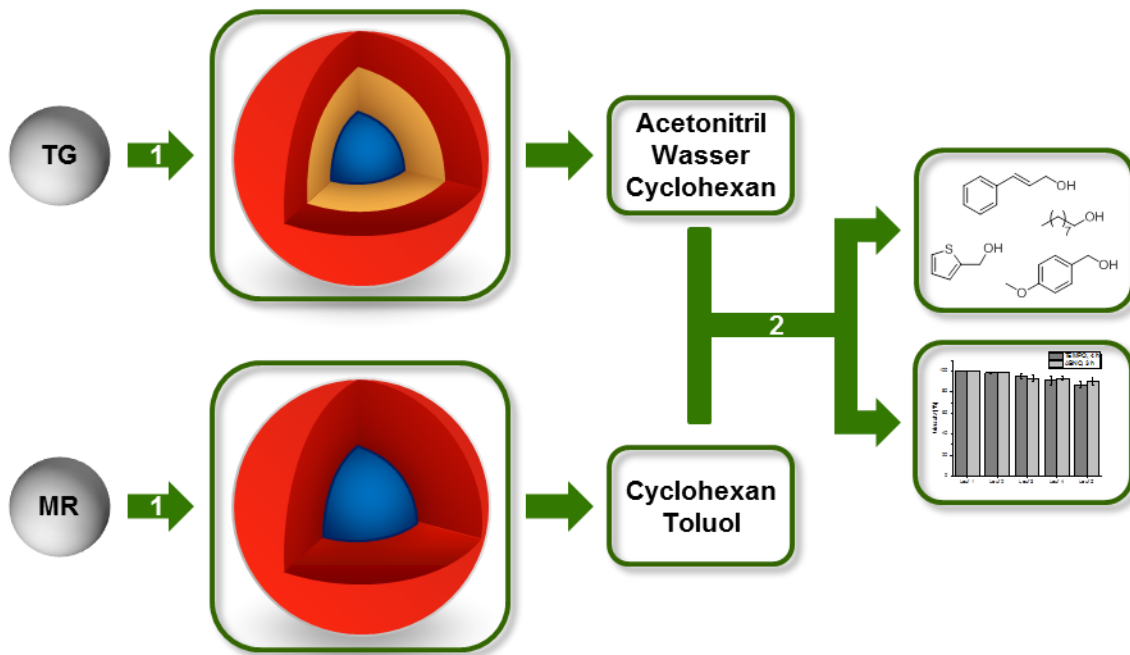
Die zweite, hier untersuchte Tandem-Katalyse setzte sich aus der Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten aeroben Oxidation eines Alkohols gefolgt von einer L-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion zum entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyketon zusammen (Abbildung 168).



**Abbildung 168:** Schematische Darstellung der Tandem-Katalyse bestehend aus einer Cu(I) / N-Oxyl-katalysierten Oxidation von Alkoholen und einer nachfolgenden L-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion.

Hierbei wurde zunächst gezeigt, dass sich die beiden Katalysatorsysteme gegenseitig inhibieren, sowohl niedermolekular im organischen Lösemittel, als auch immobilisiert auf amphiphilen Trägerpolymeren unter mizellaren Bedingungen in Wasser. Die Tandem-Katalyse konnte allerdings durch räumliche Trennung der Katalysatoren, durch die Verwendung der Kern-vernetzten Nanopartikel **NP2** und **NPAE**,<sup>[216]</sup> erfolgreich durchgeführt werden. Der L-Prolin-funktionalisierte Nanopartikel basierte hierbei auf einem Polyacrylat, welches im Rahmen der Doktorarbeit von *Frau Dr. Andrea Ernst* hergestellt und ausgiebig untersucht wurde.<sup>[216]</sup> Da zwischen der einstufigen und zweistufigen Reaktionsführung keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten, wurden verschiedene repräsentative Alkohole im Rahmen einer Ein-Stufen-Eintopf-Katalyse erfolgreich zu den entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyketonen umgesetzt. Sowohl die erzielten Umsätze, als auch die Diastereo- sowie Enantioselektivitäten entsprachen hierbei den literaturbekannten Ergebnissen.

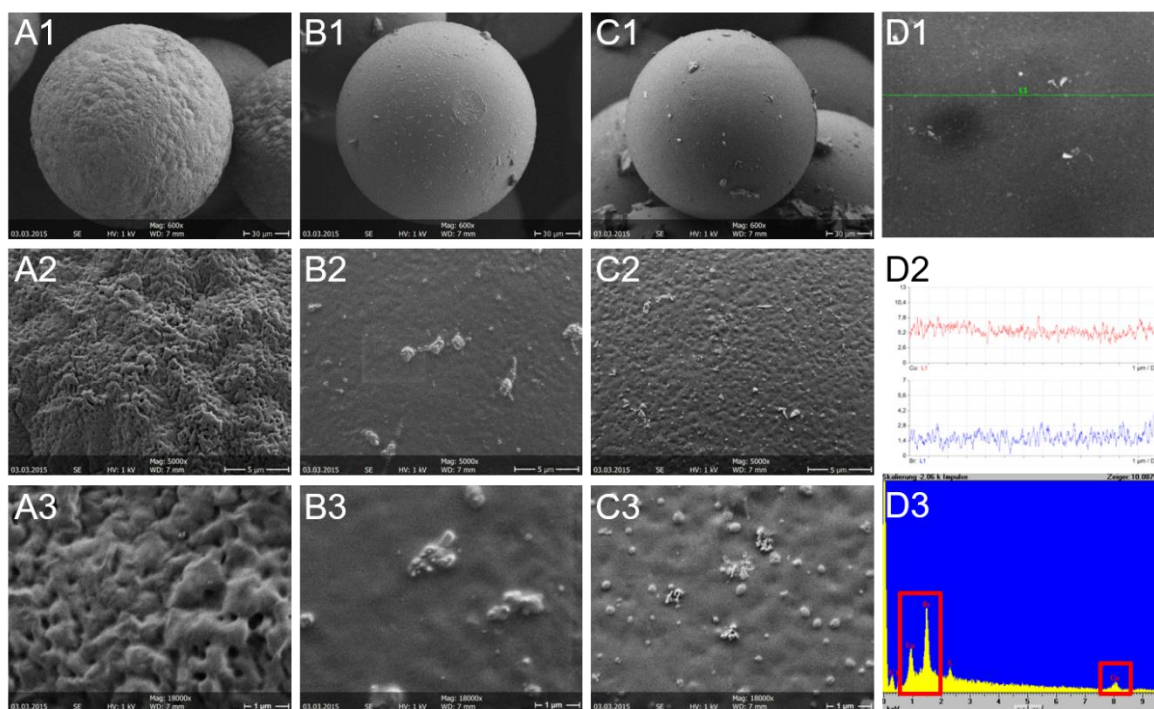
Im zweite Teil dieser Arbeit, welcher Kapitel 7 und 8 umfasst, sollte die Immobilisierung des Cu(I) / N-Oxyl-Katalysatorsystems auf heterogenen Trägermaterialien, welche auf TentaGel (Kapitel 7) oder Merrifield-Harzen (Kapitel 8) basierten, erfolgen. Nach erfolgter Funktionalisierung und Charakterisierung der kommerziell erhältlichen Trägermaterialien sollte die katalytische Aktivität in verschiedensten Lösemitteln im Rahmen von Substratscreenings und Rezyklier-Experimenten getestet und optimiert werden. Hierbei lag der Fokus auf der Entwicklung eines geeigneten Katalysatorsystem/Lösemittel-Paares, welches insbesondere das Zusammenspiel zwischen hoher katalytischer Aktivität und umweltrelevanten Aspekten, wie beispielsweise geringem Kupfer-Leaching, ermöglichte. Ein Verfahrensschema der Durchführungsschritte ist in Abbildung 169 dargestellt.



**Abbildung 169:** Verfahrensschema für die Realisierung der Aufgabenstellung von Kapitel 7 und 8. **1:** Funktionalisierung und Charakterisierung der heterogenen Trägermaterialien; **2:** Katalyseexperimente (Substratscreening, Rezyklierbarkeit, Kupfer-Leaching) in verschiedenen Lösemitteln.

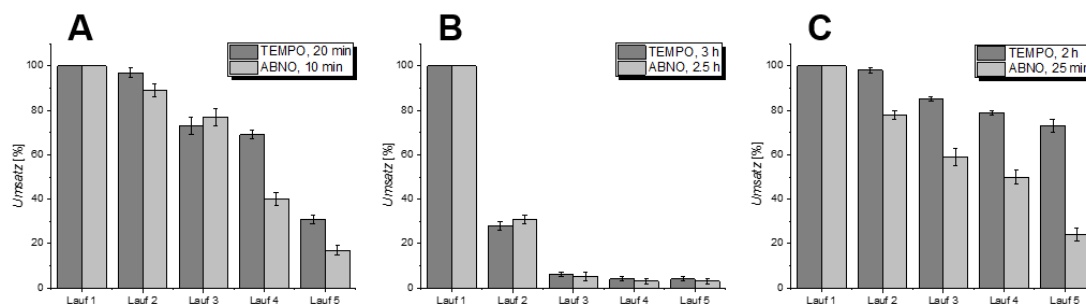
Mittels kommerziell erhältlichen TentaGelen, welche an den PEG-Ketten terminale Bromfunktionalitäten aufwiesen, konnte die Immobilisierung des Bipyridinliganden auf der Partikeloberfläche im Rahmen einer schonenden Etherkupplung erfolgreich durchgeführt werden. Diese Partikel wurden mittels FT-IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse charakterisiert, wobei eine nahezu quantitative Funktionalisierung mit dem katalytisch aktiven Cu(I)-Bipyridin-Komplex von 0.38 mmol/g erreicht wurde. Durch REM und REM-EDX-Messungen konnte neben den deutlichen Änderungen in der Oberflächentopographie sowie -morphologie auch eine homogen-verteilte Beladung mit Kupferbromid nachgewiesen werden (Abbildung 170).





**Abbildung 170:** REM-Aufnahmen der TentaGele **TG1** (A1 – A3), **TG2** (B1 – B3) und **TG3** (C1 – C3); REM-EDX-Messung von **TG3**; **D1**: Strahlengang bei der Messung, 10 keV; **D2**: Gemessene elementspezifische Linien; **D3**: Intensitäten der Cu- und Br-Linien über Strahlengang von **B**. Anfertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.

Die so synthetisierten Partikel **TG3** wurden in drei verschiedenen Lösemitteln, Acetonitril, Wasser und Cyclohexan, auf ihre katalytische Aktivität hin getestet. Hierbei konnten in Acetonitril zwar vergleichbare Reaktivitäten wie bei der homogenen Variante erzielt werden,<sup>[127,130,131]</sup> jedoch zeigten die moderate Rezyklierbarkeit sowie das hohe Kupfer-Leaching die Nachteile dieses Lösemittels auf (Abbildung 171). In Wasser konnten trotz Kupfer-Leaching nur moderate Aktivitäten beobachtet werden, die zusammen mit der geringen Rezyklierbarkeit in Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen stehen (Abbildung 171).<sup>[128,132,135]</sup> Die Verwendung von Cyclohexan führte, in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat, zu moderaten bis guten Aktivitäten, wobei hier das geringste Kupfer-Leaching von 0.24 – 0.49%, abhängig von der *N*-Oxyl-Quelle, die Eignung dieses Lösemittels untermauerte. Ein weiterer Vorteil von Cyclohexan als Lösemittel lag in der guten Rezyklierbarkeit, bei der durch die Verwendung von TEMPO nach dem fünften Lauf immer noch 75% des Umsatzes erzielt werden konnten (Abbildung 171).



**Abbildung 171:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Katalysatorsystems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Acetonitril (A), Wasser (B) und Cyclohexan (C). 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

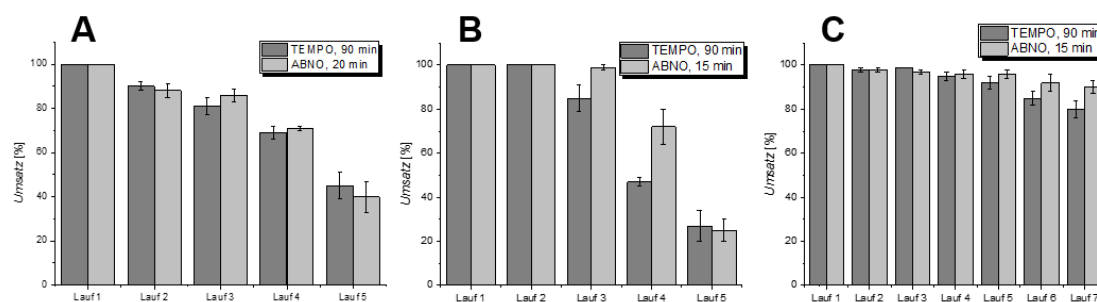
Trotz der hohen katalytischen Aktivität in Acetonitril wurde die Relevanz von Cyclohexan als Lösemittel aus umwelt- und ressourcenschonenden Aspekten wie dem Kupfer-Leaching sowie der Rezyklierbarkeit, höher gewichtet. Da das **TG3**-System aufgrund der PEG-Ketten eher auf hydrophile Lösemittel, insbesondere Wasser, ausgelegt ist,<sup>[91,220]</sup> sollte im Rahmen des nächsten Kapitels das polymere Trägersystem entsprechend den Anforderungen angepasst werden.

Im Rahmen von Kapitel 8 wurden kommerziell erhältliche Merrifield-Harze, welche auf der Partikeloberfläche terminale Brombutylfunktionalitäten aufwiesen, analog zu den TentaGelen in Kapitel 6 mit dem Bipyridinliganden funktionalisiert. Die Charakterisierung erfolgte ebenfalls analog zu den TentaGelen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-energie-dispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie Elementaranalyse, wobei auch hier eine nahezu quantitative Beladung von 0.91 mmol/g mit dem Katalysatorsystem auf **MR3** möglich war.

Die so synthetisierten Partikel **MR3** wurden im Rahmen von Substratscreenings und Rezyklier-Experimenten in Cyclohexan und Toluol auf ihre katalytische Aktivität hin getestet.

Obwohl in Cyclohexan nur geringfügige Verbesserungen im Vergleich zum **TG3**-System erzielt werden konnten (Abbildung 172), führte die Verwendung von Toluol als Lösemittel, trotz geringem Kupfer-Leaching von nur 2.5% (TEMPO) beziehungsweise 4.7% (ABNO), zu einer drastischen Erhöhung der katalytischen Aktivität. Beim Einsatz von ABNO als *N*-Oxyl-Quelle konnten bei der Oxidation von benzylischen sowie heterocyclischen Alkoholen sogar vergleichbare Aktivitäten erreicht werden, wie sie mit dem **TG3**-System in Acetonitril oder niedermolekular zu beobachten sind.

Bei den Rezyklier-Experimenten zeigte sich, dass nach dem dritten Lauf, bei welchem noch nahezu 100% (ABNO) des Umsatzes erzielt werden konnten, die Aktivität abnahm. Dieses Problem konnte durch eine mäßige Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C unterbunden werden. Durch diese Optimierung konnten nach dem siebten konsekutiven Lauf beim Einsatz von ABNO noch etwa 90% des Umsatzes und beim Einsatz von TEMPO etwa 80% des Umsatzes erzielt werden (Abbildung 172).



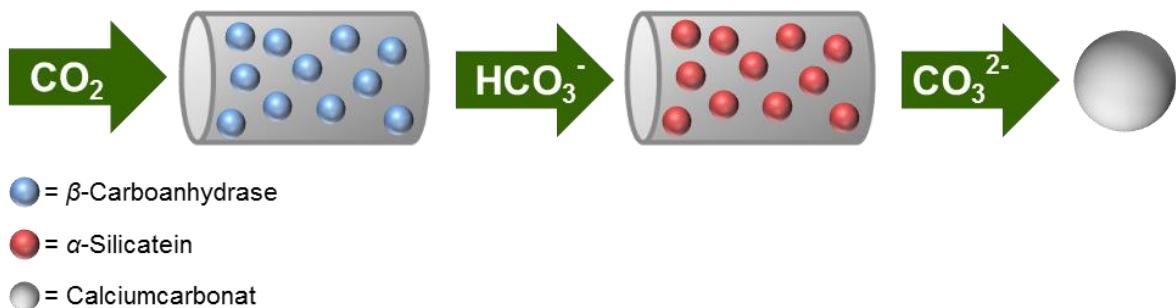
**Abbildung 172:** Rezyklierbarkeit des **MR3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Cyclohexan (A), Toluol (B) und Toluol mit Anpassung der Reaktionstemperatur auf 40 °C, für ABNO ab dem vierten Lauf und für TEMPO ab dem dritten (C). 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI.

Durch die Synthese des, auf Merrifield-Harzen basierenden, **MR3**-Katalysatorsystems konnte ein heterogenes, polymeres Trägersystem hergestellt werden, welches beim Einsatz in Toluol hervorragende Rezyklierbarkeiten aufweist. Die Praktikabilität dieses

Katalysatorsystems wird zudem von einem geringem Kupfer-Leaching und hohen, zum Teil mit dem homogenen System in Acetonitril vergleichbaren, Aktivitäten untermauert.

Der dritte Teil dieser Arbeit, bestehend aus Kapitel 9, stellt einen zusätzlichen, separaten Teil dar, in dem für einen Kooperationspartner, den Arbeitskreis von *Frau Prof. Dr. Susanne Brakmann*, ein heterogenes Trägermaterial für die Immobilisierung von Enzymen synthetisiert und charakterisiert werden sollte. Diese Trägermaterialien sollten im Stande sein, Enzyme über den *Histidin-Tag* zu immobilisieren.<sup>[224]</sup> Hierfür wurden im Rahmen dieses Kapitels erfolgreich heterogene, polymere Trägermaterialien, basierend auf kommerziell erhältlichen TentaGelen, synthetisiert, welche auf der Oberfläche mit *Nα, Nα*-bis(Carboxymethyl)-*L*-Lysin-Hydrat (NTA)-Liganden funktionalisiert wurden.<sup>[224]</sup> Diese Partikel wurden anschließend mittels FT-IR-Spektroskopie, REM, REM/EDX-Messungen sowie Elementaranalyse charakterisiert, wobei eine nahezu quantitative Beladung 0.26 mmol/g mit dem NTA-Liganden erreicht werden konnte.

Weiter wurden diese TentaGele von dem Arbeitskreis von *Frau Prof. Dr. Susanne Brakmann* für die Realisierung von enzymatischen Einzelreaktionen<sup>[230]</sup> sowie einer enzymatischen Tandem-Katalyse verwendet. Im Detail sollte sich hierbei Kohlenstoffdioxid unter Verwendung des Enzyms  $\beta$ -Carboanhydrase<sup>[225–227]</sup> zu Hydrogencarbonat umwandeln lassen, welches weiter durch Deprotonierung durch  $\alpha$ -Silicatein<sup>[228,229]</sup> zum Carbonat umgesetzt werden würde. Dieses könnte sich dann beispielsweise als Calciumsalz präzipitieren lassen (Abbildung 173).



**Abbildung 173:** Schematische Darstellung der zweistufigen Biom mineralisierung von Kohlenstoffdioxid zu Carbonat.

Erste Untersuchungen, durchgeführt mittels einer Stellvertreter-Reaktion, von *Brakmann et al.* zeigten eine erhöhte Stabilität der beiden immobilisierten Enzyme  $\beta$ -Carboanhydrase und  $\alpha$ -Silicatein gegenüber den frei vorliegenden.<sup>[231]</sup> Dies führte neben erhöhten Lebenszeiten der Enzyme auch zu einer einfacheren Separation sowie der Möglichkeit der Wiederverwertung, was insbesondere in diesem Forschungsfeld einen enormen finanziellen und präparativen Vorteil mit sich bringt.

---



## 11. Experimenteller Teil

### 11.1 Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Geräte

#### Lösemittel und Chemikalien

Die, für die Synthesen verwendeten, Lösemittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$  und DMF wurden, falls nicht anders angemerkt, zuvor über ein Lösungsmitteltrocknungssystem des Typs *MB SPS 800* der Firma *M. Braun GmbH* über aktivierte Aluminiumoxidsäulen getrocknet. Die Entnahme erfolgte hierbei im Stickstoffstrom nach dreimaliger Evakuierung und Spülung der Vorlage mit Stickstoff. Alle weiteren trockenen Lösemittel wurden mittels Calciumchlorid, Kaliumcarbonat oder Calciumhydrid getrocknet, auf 3 Å Molsieb destilliert und unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre gelagert.

Lösungsmittel technischer Qualität wurden zuvor am Rotationsverdampfer destilliert.

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *TCI Europe*, *Alfa Aesar*, *Acros Organics*, *ABCR* oder *Carl Roth* erworben und, sofern nicht explizit angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet

#### Arbeitstechniken

Alle Hydrolyse-empfindlichen Reaktionen wurden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in zuvor bei 600 °C ausgeheizten Reaktionskolben unter Verwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Dabei wurden diese nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit entsprechenden Septen verschlossen. Die Zugabe der flüssigen Reaktanten erfolgte unter Verwendung von Einmalspritzen und Feststoffe wurden im Argongegenstrom hinzugegeben.

Bei den verwendeten Dialysemembranen handelte es sich um regenerierte Zellulose des Typs *ZelluTrans/Roth V-Series* der Firma *Carl Roth*. Diese wiesen eine Wandstärke von 20 – 30 µm, eine Breite von 45 mm und einen MWCO = 1000 (amphiphile Polymeren), 10000 (Nanopartikel) auf. Für die Anwendung in Wasser wurden die Dialysemembranen ohne weitere Behandlung verwendet. Die Verwendung in Ethanol benötigte eine zu vorige Umkonditionierung.

#### NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an den Geräten des Typs *DRX 400* und *DRX 500* der Firma *Brucker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösemittel diente hierbei Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ , 99.8%) der Firma *Deutero GmbH*, welches zudem mittels der Restprotonen für die Kalibrierung verwendet wurde ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 7.27$  ppm). Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben. Des Weiteren wurde zu jedem Kernresonanzsignal in Klammern die Signalmultiplizität (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multipllett) sowie die durch Integration bestimmte Anzahl an absorbierenden Kernen angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *ACDLabs 12.1*.

### **Gelpermeationschromatographie**

Die GPC-Messungen wurden mit einem *GPCMax* der Firma *Viscotek* durchgeführt, wobei die Signaldetektion mit einem auf 55 °C vortemperierten RI-Detektor der Firma *Viscotek* durchgeführt wurde. Als Lösemittel wurde DMF mit 0.025 Gew.% LiBr verwendet und die Messungen wurden mit einer Flussrate von 0.7 ml/min und einem Injektionsvolumen von 100 µL bei 60 °C durchgeführt. Bei den verwendeten Säulen handelte es sich um eine PSS GRAM als Vorsäule sowie *PSS GRAM analytical 1000 Å* und *PDD GRAM 30 Å* als Trennsäulen. Die Kalibrierung erfolgte mit selbsthergestellten Polystyrol- sowie PMMA-Standards der Firma *Viscotek*. Die Proben wurden mit einer Konzentration von 3 mg/mL angesetzt und zuvor durch Spritzenvorsatzfilter filtriert.

### **Massenspektrometrie**

Die GC-EI-HRMS-Messungen wurden an einem Gerät der Firma *Thermo Electro* bei 160°C und einer Spannung von 70eV durchgeführt. Als Referenzsubstanz diente hierbei Perfluorokerosen.

Den m/z-Werten der Molekülonen bzw. der angegebenen ausgewählten Fragmente liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde.

### **ATR-FT-IR-Spektroskopie**

Durchgeführt wurden die Messungen an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Typs *Tensor 27* der Firma *Bruker*. Der Messbereich reichte hierbei von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 250 cm<sup>-1</sup>, wobei die Banden in reziproken Wellenlängen in cm<sup>-1</sup> und gerundet angegeben wurden.

### **Gaschromatographie**

Für die GC-Analysen wurde ein Gerät der Serie 9000 der Firma *Fisons* mit einer *CP-Sil-8* Säule verwendet, wobei für die Auswertung die Software *EZChrom Elite* herangezogen wurde.

### **Rasterelektronenmikroskopie**

Die REM- sowie REM/EDX-Messungen wurden von Frau Monika Meuris in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tiller an dem Gerät *H-S4500 FEG* der Firma *Hitachi* durchgeführt.

### **Transmissionselektronenmikroskopie**

Die TEM-Messungen wurden von Frau Monika Meuris in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tiller an dem Gerät *CM200* der Firma *Philips* ausgestattet mit der Kamera *Orius SC200* der Firma *Gatan* durchgeführt. Die Proben wurden in Wasser mit einer Konzentration von 1 mg/ml vermessen, wobei hier zur Kontrastierung Uranylacetat verwendet wurde. 20 µL einer Probe wurden als Lösung auf einen Kupfergrid aufgetragen und die Lösung wurde mit einem Filterpapier nach kurzer Zeit getrocknet.

### **ICP-OES- Messungen**

Die ICP-OES-Analyse erfolgte von Frau Iris Henkel in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Behr mit dem *Duo-Gerät Iris Intrepid* der Firma *THERMO ELEMENTAL*. Hierzu wurden 10 mL einer wässrigen Lösung (pH = 6) der Substanz angesetzt und durch einen PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.

### **Analytische HPCL**

Die HPLC-Messungen wurden an einem Gerät der Firma *Merck Hitachi* ausgestattet mit *L-6200 Intelligent Pump*, *65A Variable Wavelength UV Monitor* und mit einem UV-Detektor (*L-4000*) durchgeführt. Für die Messungen wurde eine *Chiralpak AD-Säule* mit *n-Heptan/IPA (90/10)* mit einer Fließrate von 1 mL/min bei Raumtemperatur verwendet.

### **Fluoreszenz-Spektroskopie**

Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen wurden mit dem Fluoreszenzspektrometer *Perkin-Elmer LS 55* in den Arbeitsgruppen von Prof. Rehage und Prof. Dr. Tiller durchgeführt. Es wurde eine Wellenlänge  $\lambda=334$  nm und der Emissionswert zwischen 350 - 465 nm eingestellt. Zudem wurden den Proben jeweils 10  $\mu$ L Pyren (0.01 mM in MeOH) hinzugefügt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm FL WinLab.

### **Dynamische Lichtstreuung**

Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung erfolgten in der Arbeitsgruppe von Prof. Rehage mit dem Gerät *Zetasizer Nano-Z5* der Firma *Malvern* mit einem HeNe-Laser ( $\lambda = 632$  nm). Die Polymer- und Nanopartikellösungen wurden mit einer Konzentration von 1mmol/L angesetzt und bei Raumtemperatur vermessen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *Zetasizer 6.32* von Malvern.

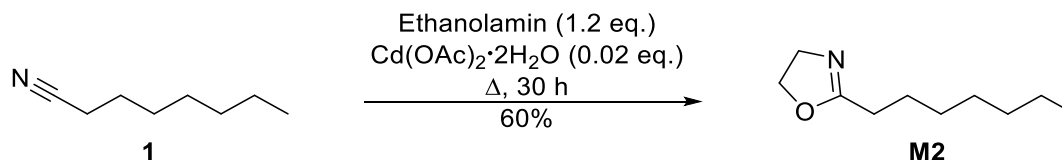
### **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden von der Firma *Mikroanalytisches Laboratorium Kolbe* in Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

## 11.2 Präparative Vorschriften

### 11.2.1 Monomersynthesen

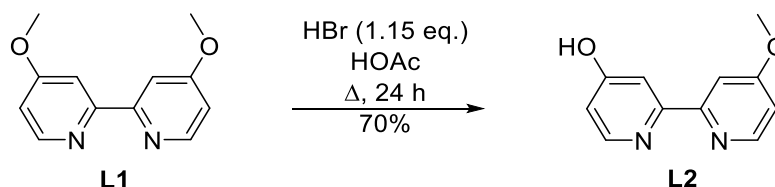
#### 2-*n*-Heptyl-2-Oxazolin (M2):



Zu **1** (24.57 ml, 154.94 mmol, 1.0 eq.) wurden Ethanolamin (11.24 ml, 185.93 mmol, 1.2 eq.) und Cadmiumacetat-Dihydrat (825.91 mg, 3.1 mmol, 0.02 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend fraktionell destilliert (Ölbadtemperatur 130 °C; Kopftemperatur 88 °C,  $1.6 \cdot 10^{-1}$  mbar). Weiterhin wurde das Destillat mit Calciumhydrid versetzt und erneut fraktionell destilliert. **M2** (15.5 g, 91.57 mmol, 60%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.<sup>[192][233]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.86 ppm (m, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 4xCH<sub>2</sub>), 1.61 (quin,  $J$  = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.25 (t,  $J$  = 7.7 Hz, CCH<sub>2</sub>), 3.80 (t,  $J$  = 9.4 Hz, CH<sub>2</sub>N), 4.20 (t,  $J$  = 9.5 Hz, CH<sub>2</sub>O). **<sup>13</sup>C-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 14.0 ppm (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 27.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>CN), 29.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN), 31.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 54.3 (CH<sub>2</sub>N), 67.1 (CH<sub>2</sub>O), 168.6 (CO). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 169.1467$  [ $M = C_{10}H_{19}NO$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 170.1538$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup>

#### 4'-Methoxy-[2,2'-bipyridin]-4-ol (L2):

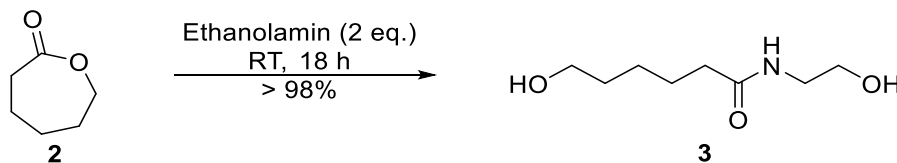


Zu **L1** (500 mg, 2.31 mmol, 1.0 eq.) in absoluter Essigsäure (30 ml) wurde unter Rühren langsam wässrige 48%ige Bromwasserstoffsäure (0.31 ml, 2.77 mmol, 1.15 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit wässriger 25%iger Ammoniak-Lösung unter Eisbadkühlung ein pH-Wert von pH 8-9 eingestellt. Die wässrige Lösung wurde 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (4 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und abfiltriert. **L2** (328 mg, 1.62 mmol, 70%) wurde als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.<sup>[193]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.91 ppm (s, CH<sub>3</sub>O), 6.53 (dd,  $J$  = 7.2 Hz, CHCHCOCH<sub>3</sub>), 6.88 (dd,  $J$  = 5.8 Hz, CHCHCOH), 7.11 (s, br, CCHCOH), 7.39 (s, CCHCOCH<sub>3</sub>), 7.71 (d,  $J$  = 7 Hz, CHCHCOH), 8.42 (d,  $J$  = 5.8 Hz, CHCHCOCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 55.5 ppm (CH<sub>3</sub>O), 106.1 (2 x CCHCOR), 111.2 (2 x CHCHCOR), 150.2

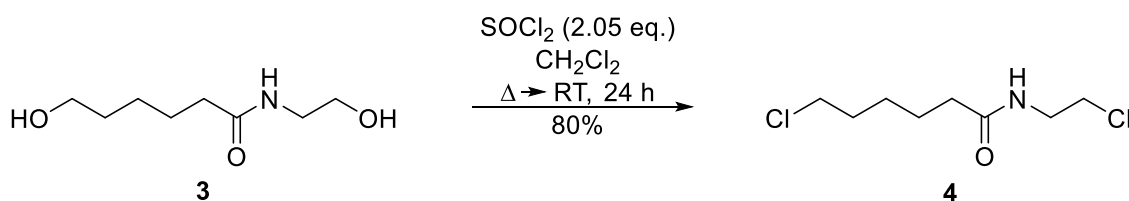
(2 x CHCHCOR), 167.0 (2 x NCCH, 2 x COR). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 202.0742$  [ $M = C_{11}H_{10}N_2O_2$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 203.0816$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup>

### 2-(5-Chlorpentyl)-2-oxazolin (M3):



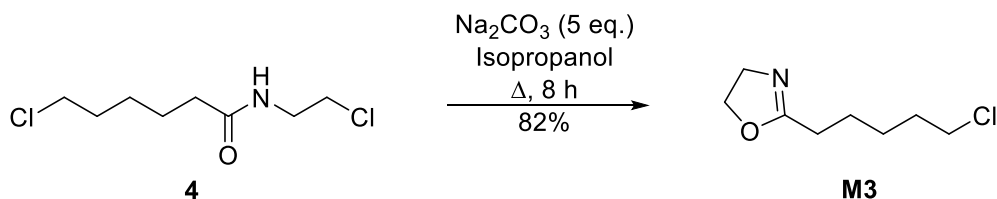
Zu **2** (1.06 ml, 17.52 mmol, 2.0 eq.) wurde  $\epsilon$ -Caprolacton (970.87  $\mu$ l, 8.76 mmol, 1.0 eq.) hinzuge tropft und die Reaktionslösung wurde 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Monoethanolamin bei vermindertem Druck entfernt. **3** wurde quantitativ als weißer kristalliner Feststoff erhalten.<sup>[77]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 1.25$  ppm (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.49 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH / CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2.18 (t,  $J = 7.5$  Hz, CH<sub>2</sub>CO), 3.23 (t,  $J = 5.5$  Hz, CH<sub>2</sub>NH), 3.50 (t,  $J = 6.5$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 3.55 (t,  $J = 5.5$  Hz, CH<sub>2</sub>OH). **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 24.9$  ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 25.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 31.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 36.0 (CH<sub>2</sub>CO), 41.7 (CH<sub>2</sub>NH), 60.3 (NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 61.9 (CH<sub>2</sub>OH), 177.6 (CO). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 175.1208$  [ $M = C_8H_{17}NO_3$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 176.1281$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup>



Zu **3** (8.40 g, 47.94 mmol, 1.0 eq.) in Dichlormethan (5 ml) wurde Thionylchlorid (11.69 g, 98.27 mmol, 2.05 eq.) hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend 18 h bei RT gerührt. Weiter wurde die Lösung durch basisches Aluminiumoxid abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und bei -78 °C gelagert. Die erhaltenen weißen Kristalle wurden kalt abfiltriert und **4** (8.10 g, 38.19 mmol, 80%) als graulicher Feststoff bzw. bräunliches Öl erhalten.<sup>[77]</sup>

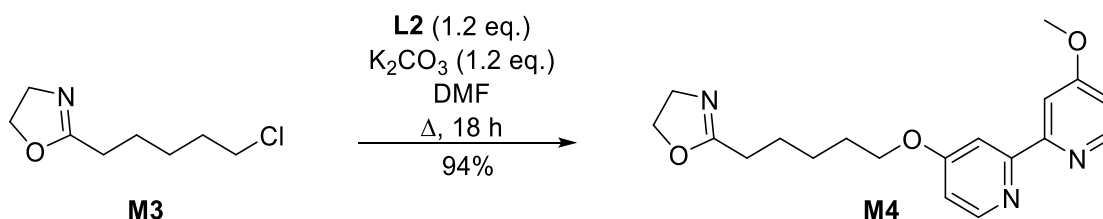
**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 1.47$  ppm (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 1.66 (quin,  $J = 7.7$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.78 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 2.22 (t,  $J = 7.5$  Hz, CH<sub>2</sub>CO), 3.52 (t,  $J = 6.5$  Hz, CH<sub>2</sub>NH), 3.59 (m, 2 x CH<sub>2</sub>Cl), 6.05 (s (br), NH). **<sup>13</sup>C-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 24.8$  ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 26.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 32.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 36.2 (CH<sub>2</sub>CO), 41.1 (CH<sub>2</sub>NH), 43.9 (NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 44.7 (CH<sub>2</sub>Cl), 173.0 (CO). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 212.1168$  [ $M = C_8H_{15}Cl_2NO$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 212.0608$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup>



Zu **4** (7.5 g, 35.36 mmol, 1.0 eq.) in Isopropanol (15 ml) wurde Natriumcarbonat (18.74 g, 176.79 mmol, 5.0 eq.) gegeben. Die Suspension wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand fraktionell destilliert. **M3** (5.08 g, 28.89 mmol, 82%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.<sup>[77]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.47 pp (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 1.63 (quin,  $J$  = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 1.76 (quin,  $J$  = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 2.25 (t,  $J$  = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>C(O)N), 3.5 (t,  $J$  = 6.7 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.78 (t,  $J$  = 9.7 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 4.19 (t,  $J$  = 9.5 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O). **<sup>13</sup>C-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 25.1 ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 26.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 27.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 32.1 (CH<sub>2</sub>C(O)N), 44.7 (CH<sub>2</sub>N), 54.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 67.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 168.1 (C(N)O). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 175.0764$  [ $M = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClNO}$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 176.0838$  [ $M+\text{H}$ ]<sup>+</sup>

### 2-(5-((4'-Methoxy-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin (**M4**):

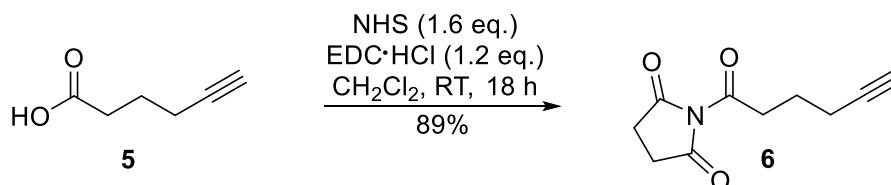


Zu **M3** (1.00 g, 4.95 mmol, 1.0 eq.) in Dimethylformamid (15 ml) wurden **L2** (1.04 g, 5.93 mmol, 1.2 eq.) und Kaliumcarbonat (0.82 g, 5.93 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand in Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit Dichlormethan (3 x 30 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in siedendem Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in Ethylacetat umkristallisiert und **M4** (1.58 g, 4.63 mmol, 94 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.56 pp (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.72 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 1.85 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.32 (t,  $J$  = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>C(O)N), 3.82 (t,  $J$  = 9.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.95 (s, CH<sub>3</sub>O), 4.13 (t,  $J$  = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>O), 4.22 (t,  $J$  = 9.5 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.83 (ddd,  $J$  = 8/5.5/2.5 Hz, 2 x CHCHC), 7.95 (dd,  $J$  = 8.7/2.4 Hz, 2 x CCHC), 8.46 (dd,  $J$  = 5.5/3.3 Hz, 2 x NCH). **<sup>13</sup>C-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 25.5 ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN), 25.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN), 27.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 28.6 (CH<sub>2</sub>CN), 54.3 (CH<sub>2</sub>N), 55.3 (CH<sub>3</sub>O), 67.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 67.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 106.0 (CCHCOCH<sub>3</sub>), 106.7 (CCHCOCH<sub>2</sub>), 111.0 (CHCHCOCH<sub>3</sub>), 111.3 (CHCHCOCH<sub>2</sub>), 150.0 (2 x NCH), 157.7 (2 x CHNC), 166.0

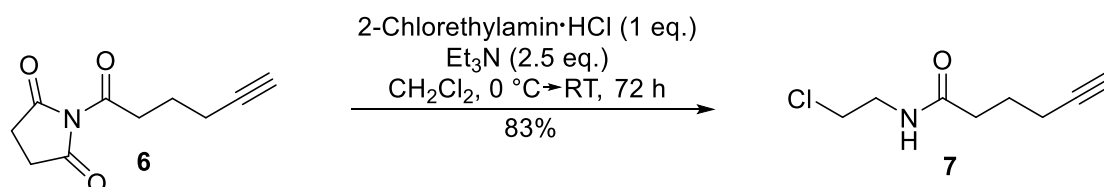
(CHCOCH<sub>2</sub>), 166.6 (CHCOCH<sub>3</sub>), 168.3 (C(N)O). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 341.1739$  [ $M = \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 342.1818$  [ $M+\text{H}$ ]<sup>+</sup>

### 2-(Pent-4-yn-1-yl)-2-oxazolin (M5):



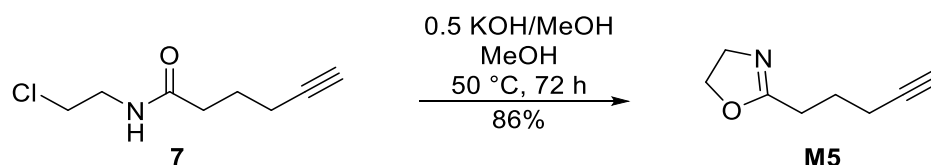
5-Hexinsäure (**5**) (13.51 g, 120.49 mmol, 1.0 eq.), *N*-Hydroxysuccinimid (22.19 g, 192.78 mmol, 1.6 eq.) und EDC·HCl (27.72 g, 144.58 mmol, 1.2 eq.) wurden in Dichlormethan (150 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in einem Gemisch aus Diethylether und Wasser (3/1; v/v) aufgenommen und mit Wasser (6 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. **6** (22.54 g, 107.75 mmol, 89%) wurde als gelbes Öl erhalten.<sup>[78]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 1.90$  ppm (m, HCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.95 (t,  $J = 2.7$  Hz, CH), 2.29 (td,  $J = 6.9$  Hz, 2.5 Hz, HCCCH<sub>2</sub>), 2.71 (t,  $J = 7.3$  Hz, CCH<sub>2</sub>), 2.77 (s (br), 2xC(O)CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 17.6$  ppm (HCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.4 (HCCCH<sub>2</sub>), 25.6 (2xC(O)CH<sub>2</sub>), 29.7 (CCH<sub>2</sub>), 69.8 (CH), 82.4 (HCC), 168.2 (C(O)O), 169.1 (2xC(N)O). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 193.07329$  [ $M = \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 194.08119$  [ $M+\text{H}$ ]<sup>+</sup>



Zu **6** (22.54 g, 107.74 mmol, 1.0 eq.) in Dichlormethan wurde Chlorethylamin·HCl (12.50 g, 107.74 mmol, 1.0 eq.) gegeben. Bei 0 °C wurde Triethylamin (27.26 g, 269.36 mmol, 2.5 eq.) tropfenweise hinzugegeben und die Lösung für 30 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 ml) wurde die organische Phase mit Wasser (6 x 50 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. **7** (15.6 g, 89.84 mmol, 83%) wurde als gelbes Öl erhalten.<sup>[78]</sup>

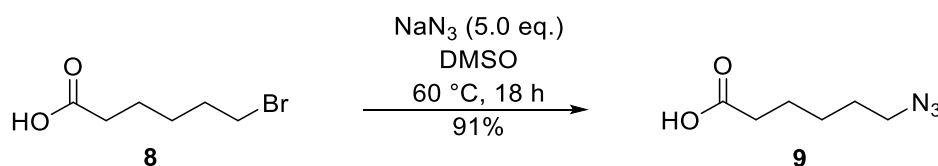
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 1.87$  ppm (quin,  $J = 7.3$  Hz, HCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.98 (t,  $J = 2.6$  Hz, CH), 2.29 (td,  $J = 7.0$  Hz, 2.5 Hz, HCCCH<sub>2</sub>), 2.41 (t,  $J = 7.5$  Hz, CCH<sub>2</sub>), 3.83 (t,  $J = 9.5$  Hz, HNCH<sub>2</sub>), 4.23 (t,  $J = 9.5$  Hz, CH<sub>2</sub>Cl). **<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 18.0$  ppm (HCCCH<sub>2</sub>), 24.7 (HCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.7 (CCH<sub>2</sub>), 54.4 (HNCH<sub>2</sub>), 67.2 (CH<sub>2</sub>Cl), 69.0 (CH), 83.46 (HCC), 168.2 (C(O)O). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 173.0607$  [ $M = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 174.0679$  [ $M+\text{H}$ ]<sup>+</sup>



Zu **7** (22.54 g, 107.74 mmol, 1.0 eq.) in Methanol wurde eine 0.5 M KOH/MeOH-Lösung getropft. Die Reaktionslösung wurde 72 h bei 50 °C gerührt. Das Salz wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und weiteres Salz abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck, und anschließender Destillation mit CaH<sub>2</sub> (1.4 · 10<sup>-1</sup> mbar, 55 °C) wurde **M5** (10.2 g, 74.35 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit erhalten.<sup>[78]</sup>

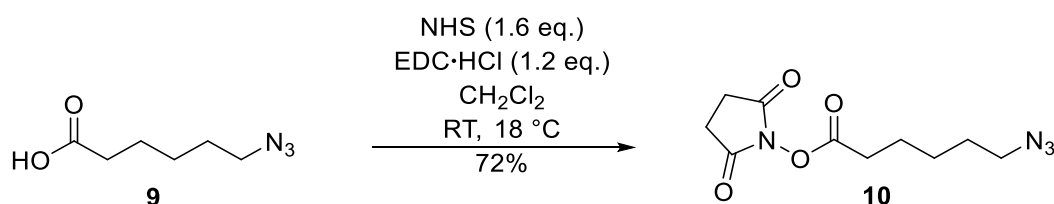
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.87 ppm (quin, *J* = 7.3 Hz, 2H, HCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.97 (t, *J* = 2.7 Hz, CH), 2.28 (td, *J* = 7.3 Hz, 2.4 Hz, 2H, HCCCH<sub>2</sub>), 2.41 (t, *J* = 7.6 Hz, CCH<sub>2</sub>), 3.83 (t, *J* = 3.5 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.23 (t, *J* = 9.5 Hz, OCH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 17.9 ppm (HCCCH<sub>2</sub>), 24.7 (HCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.7 (CCH<sub>2</sub>), 54.4 (NCH<sub>2</sub>), 67.2 (OCH<sub>2</sub>), 69.0 (CH), 83.4 (CHC), 167.8 (C(N)O). **ESI-MS:** M<sub>berechnet</sub> = 137.0841 [M = C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO]; M<sub>gemessen</sub> = 138.0913 [M+H]<sup>+</sup>

### 2-(5-Azidopentyl)-2-oxazolin (M6):



Zu **8** (25 g, 128.17 mmol, 1.0 eq.) in Dimethylsulfoxid (250 ml) wurde Natriumazid (41.66 g, 640.84 mmol, 5.0 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei 60 °C gerührt. Darauf wurde Wasser (200 ml) hinzugegeben und mit Dichlormethan (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zwei weitere Male mit Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und **9** (18.31 g, 116.50 mmol, 91%) wurde als klares, farbloses Öl erhalten.<sup>[210]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.35 - 1.49 ppm (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 - 1.73 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 2.37 (t, *J* = 7.83 Hz, CCH<sub>2</sub>), 3.28 (t, *J* = 6.85 Hz, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 11.44 (s (br), OH). **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 24.1 ppm (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.1 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 33.8 (CCH<sub>2</sub>), 51.1 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 179.9 (C(O)OH).



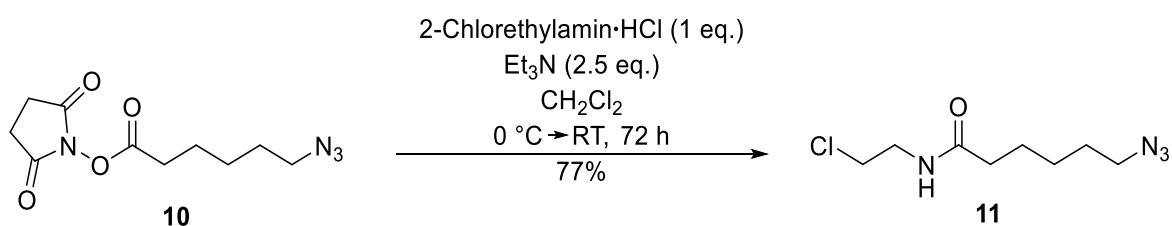
Zu **9** (18 g, 114.52 mmol, 1.0 eq.) in Dichlormethan (100 ml) wurden *N*-Hydroxysuccinimid (21.09 g, 183.24 mmol, 1.6 eq.) und EDC·HCl (26.35 g, 137.43 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das



Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether/Wasser (3/1) aufgenommen. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen und die wässrige anschließend mit Diethylether (1 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. **10** (20.85 g, 82.01 mmol, 72%) wurde als klares, farbloses Öl erhalten.<sup>[210]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.44 - 1.51 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 - 1.68 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1.75 (quin,  $J$  = 7.52 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.60 (t,  $J$  = 7.34 Hz, CCH<sub>2</sub>), 2.81 (d,  $J$  = 5.14 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 3.23 - 3.30 (m, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>).

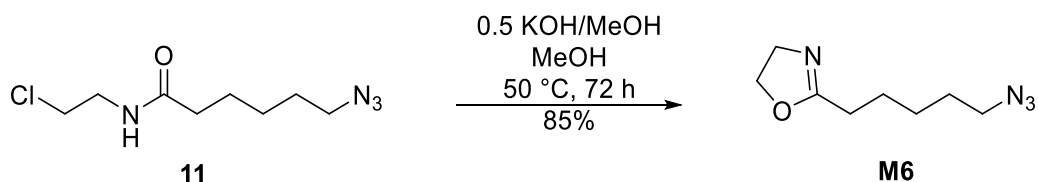
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 24.1 ppm (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.1 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 33.8 (CCH<sub>2</sub>), 51.1 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 179.9 (C(O)O).



Zu **10** (20 g, 78.66 mmol, 1.0 eq.) in Dichlormethan (80 ml) wurde 2-Chlorethylamin-Hydrochlorid (9.12 g, 78.66 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Zur Reaktionssuspension wurde bei 0 °C Triethylamin (27.43 ml, 196.66 mmol, 2.5 eq.) hinzuge tropft und weitere 30 min. bei 0 °C gerührt. Nach 72 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Wasser hinzugegeben und die organische Phase wurde ein weiteres Mal mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. **11** (13.2 g, 60.32 mmol, 77%) wurde als klares, farbloses Öl erhalten.<sup>[210]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.43 - 1.51 ppm (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 - 1.68 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.37 (m, CH<sub>2</sub>C(O)O), 3.18 - 3.30 ppm (m, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.51 - 3.64 (m, NCH<sub>2</sub>), 3.79 (td,  $J$  = 8.9, 4.6 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 4.19 (td,  $J$  = 9.4, 3.9 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 6.15 (s (br), NH).

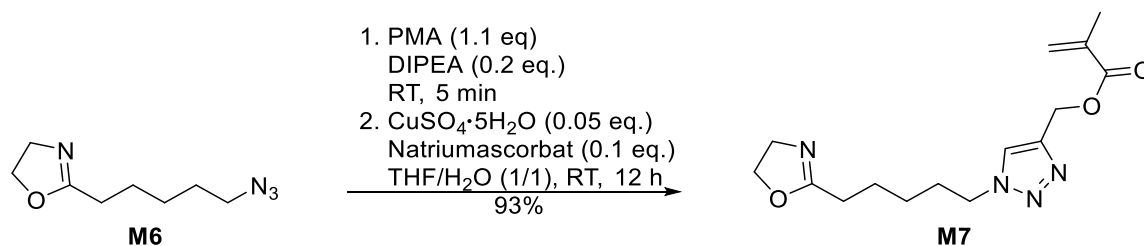
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 24.1 ppm (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.1 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 33.8 (CCH<sub>2</sub>), 51.1 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 179.9 (C(O)O).



Zu **11** (12 g, 54.87 mmol, 1.0 eq.) in Methanol (30 ml) wurde eine 0.5 M Kaliumhydroxid/Methanol-Lösung (3.08 g, 54.87 mmol, 1.0 eq.) hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde 72 h bei 50 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Nach erneuter Filtration wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und **M6** (8.49 g, 46.59 mmol, 85%) wurde als leicht trübes, farbloses Öl erhalten.<sup>[210]</sup>

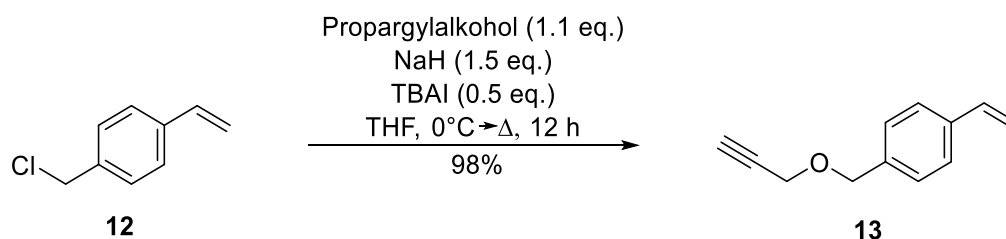
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.28 - 1.42 ppm (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48 - 1.64 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 2.20 (td,  $J$  = 7.46/1.22 Hz, CCH<sub>2</sub>), 3.19 (td,  $J$  = 6.85/1.47 Hz, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.66 - 3.82 (m, CH<sub>2</sub>O), 4.14 (td,  $J$  = 9.42/1.71 Hz, CH<sub>2</sub>N). **<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 25.3 ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 26.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 27.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>C(O)N), 51.1 (CH<sub>2</sub>N), 54.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 67.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 168.1 (C(O)N). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}}$  = 182.1168 [M = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O];  $M_{\text{gemessen}}$  = 183.1246 [M+H]<sup>+</sup>

**(1-(5-(2-Oxazolin-2-yl)-pentyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-methyl-methacrylat (M7):**



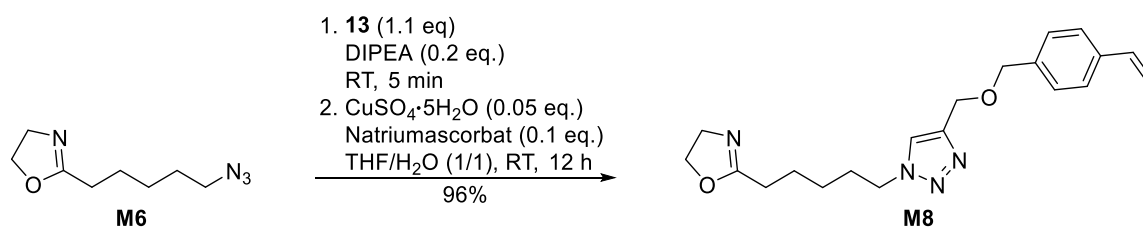
**M6** (1 g, 5.49 mmol, 1.0 eq.) wurde in einem zuvor für 30 min entgasten Gemisch aus Tetrahydrofuran/Wasser (1/1) gelöst und mit Propargylmethacrylat (760.00  $\mu$ l, 6.04 mmol, 1.1 eq.) und Diisopropylethylamin (186.65  $\mu$ l, 1.10 mmol, 0.2 eq.) versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wurden Kupfersulfat-Pentahydrat (68.51 mg, 274.38  $\mu$ mol, 0.05 eq.) und Natriumascorbat (108.71 mg, 548.77  $\mu$ mol, 0.1 eq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch exzessive Zugabe einer gesättigten EDTA-Lösung abgebrochen und weiterhin mit Dichlormethan (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen und abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und **M7** (1.59 g, 5.19 mmol, 95%) wurde als gelbliches, hochvisköses Öl erhalten.<sup>[211]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.30 - 1.44 ppm (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.65 (dt,  $J$  = 15.41/7.46 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 - 1.96 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N/CH<sub>3</sub>), 2.20 - 2.27 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.72 - 3.82 (m, CH<sub>2</sub>O), 4.18 (t,  $J$  = 9.29 Hz, CH<sub>2</sub>NN), 4.29 - 4.36 (m, CH<sub>2</sub>N) 5.26 (s, CCH<sub>2</sub>O) 5.55 (quin,  $J$  = 1.59 Hz, CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>) 6.09 (d,  $J$  = 0.98 Hz, CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>) 7.59 (s, NCH). **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 18.1 ppm (CH<sub>3</sub>), 25.1 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.8 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 29.8 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 50.0 (CH<sub>2</sub>NN), 54.2 (CH<sub>2</sub>N), 57.8 (CCH<sub>2</sub>O), 67.1 (CH<sub>2</sub>O), 123.6 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 126.1 (NCHC), 135.8 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 142.8 (NCHC), 167.1 (OCO), 167.9 (NCO). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}}$  = 306.1692 [M = C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>];  $M_{\text{gemessen}}$  = 307.1772 [M+H]<sup>+</sup>

**2-(5-(4-(((4-Vinylbenzyl)-oxy)-methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)pentyl)-2-oxazolin (M8):**

Zu Propargylalkohol (833.15  $\mu$ l, 14.41 mmol, 1.1 eq.) in Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C Natriumhydrid (786.19 mg, 19.66 mmol, 1.5 eq.) hinzugegeben und 45 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 4-Vinylbenzylchlorid (**12**) (1.85 ml, 13.10 mmol, 1.0 eq.) und Tetrabutylammoniumiodid (2.42 g, 6.55 mmol, 0.5 eq) hinzugegeben und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das organische Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser versetzt. Die Lösung wurde mit Dichlormethan (3 x 30 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ethylacetat 6/1) aufgereinigt. **13** (2.19 g, 12.72 mmol, 98%) wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.<sup>[212]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.49 ppm (t,  $J$  = 2.2 Hz, CHC), 4.19 (d,  $J$  = 2.4, CHCCH<sub>2</sub>), 4.63 (s, OCH<sub>2</sub>Ar), 5.27 (d,  $J$  = 10.8 Hz, CH<sub>2</sub>CH), 5.77 (d,  $J$  = 17.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH), 6.74 (dd,  $J$  = 17.6 Hz/11.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH), 7.31-7.45 (m, Ar). **<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 56.9 (CH<sub>2</sub>CCH), 71.1 (OCH<sub>2</sub>Ar), 74.6 (CH<sub>2</sub>CCH), 79.5 (CH<sub>2</sub>CCH), 113.9 (CH<sub>2</sub>CH), 126.2 (2xCHCCH), 128.3 (2xCH<sub>2</sub>CCH), 136.4 (CH<sub>2</sub>CH), 136.7 (CH<sub>2</sub>C(Ar)), 137.2 (CHC(Ar)).

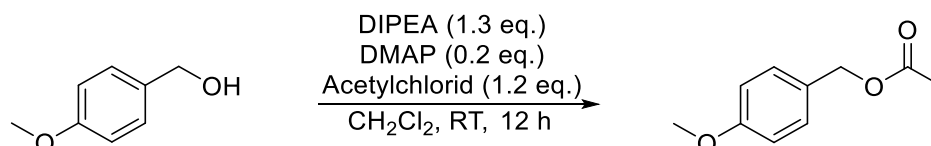


**M6** (500 mg, 2.74 mmol, 1.0 eq.) wurde in einem zuvor für 30 min entgasten Gemisch aus Tetrahydrofuran/Wasser (1/1) gelöst und mit **13** (519.82 mg, 3.02 mmol, 1.1 eq.) und Diisopropylethylamin (93.32  $\mu$ l, 548.77  $\mu$ mol, 0.2 eq.) versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wurden Kupfersulfat-Pentahydrat (34.25 mg, 137.19  $\mu$ mol, 0.05 eq.) und Natriumascorbat (54.36 mg, 274.38  $\mu$ mol, 0.1 eq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch exzessive Zugabe einer gesättigten EDTA-Lösung abgebrochen und weiterhin mit Dichlormethan (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit EDTA-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in Ethylacetat aufgenommen und abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösemittel

wurde unter vermindertem Druck entfernt und **M8** (931.7 mg, 2.63 mmol, 96%) wurde als gelbliches, hochvisköses Öl (nach Lagerung als Feststoff) erhalten.<sup>[211]</sup>

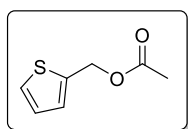
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.32 - 1.42 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62 - 1.71 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86 - 1.96 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.26 (t,  $J$  = 7.48 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.79 (t,  $J$  = 9.46 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.18 (td,  $J$  = 9.42/1.71 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.28 - 4.38 (m, CH<sub>2</sub>NN), 4.58 (s, CHCCH<sub>2</sub>), 4.66 (s, OCH<sub>2</sub>Ar), 5.23 (d,  $J$  = 10.8 Hz, CH<sub>2</sub>CH), 5.74 (dd,  $J$  = 17.70, 0.61 Hz, CH<sub>2</sub>CH), 6.70 (dd,  $J$  = 17.6 Hz/11.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH), 7.28 - 7.42 (m, Ar), 7.53 (s, CHN). **<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 25.1 ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 25.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)N), 27.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 29.9 (CH<sub>2</sub>C(O)N), 50.0 (CH<sub>2</sub>N), 54.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 63.6 (OCH<sub>2</sub>CN), 67.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 72.2 (OCH<sub>2</sub>Ar), 113.8 (CH<sub>2</sub>CH), 122.3 (CHN), 126.2 (2xCHCCH), 128.1 (2xCH<sub>2</sub>CCH), 136.4 (CH<sub>2</sub>CH), 137.0 (CH<sub>2</sub>C(Ar)), 137.3 (CHC(Ar)), 145.0 (OCH<sub>2</sub>CN), 168.0 (C(O)N). **ESI-MS:**  $M_{\text{berechnet}} = 354.2056$  [ $M = \text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ ];  $M_{\text{gemessen}} = 355.2136$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup>

### Acetylexer

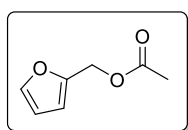


Zu 4-Methoxybenzylalkohol (720.72  $\mu\text{L}$ , 5.79 mmol, 1.00 eq.), in Dichlormethan wurden Diisopropylethylamin (1.28 mL, 7.35 mmol, 1.3 eq.) und 4-Dimethylaminopyridin (141.48 mg, 1.16 mmol, 0.2 eq.) gegeben. Anschließend wurde unter Rühren bei 0 °C tropfenweise Acetylchlorid (495.81  $\mu\text{L}$ , 6.95 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Cyhex/EtOAc 5/1) auf gereinigt. 4-Methoxybenzylacetat (0.99 g, 5.52 mmol, 95%) wurde als gelbes Öl erhalten.<sup>[214]</sup>

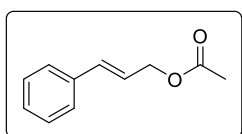
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.09 ppm (s, CCH<sub>3</sub>), 3.82 (s, OCH<sub>3</sub>), 5.05 (s, OCH<sub>2</sub>), 6.90 (d,  $J$  = 8 Hz, 2xCH<sub>2</sub>CCH), 7.31 (d,  $J$  = 8 Hz, 2xOCCH); **<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 21.1 ppm (CCH<sub>3</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 66.1 (OCH<sub>2</sub>), 113.9 (2xCH<sub>2</sub>CCH), 128.0 (2xOCCH), 130.1 (CH<sub>2</sub>CCH), 159.6 (OCCH), 171.0 (CCH<sub>3</sub>). Bekannte Verbindung.<sup>[234]</sup>



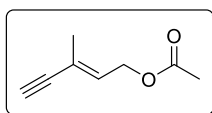
(0.86 g, 5.51 mmol, 95%); **<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.10 ppm (s, CH<sub>3</sub>), 5.27 (s, CH<sub>2</sub>), 7.0 (dd,  $J$  = 4.9,  $J$  = 3.7 Hz, CCH), 7.10 (d,  $J$  = 3.4 Hz, CCHCH), 7.33 (d,  $J$  = 4.9, 0.9 Hz, SCH); **<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 21.0 ppm (CCH<sub>3</sub>), 60.4 (OCH<sub>2</sub>), 126.8 (CCHCHCH), 128.2 (SCH), 137.9 (SCCH<sub>2</sub>), 170.7 (CCH<sub>3</sub>). Bekannte Verbindung.<sup>[235]</sup>



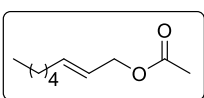
(0.65 g, 4.47 mmol, 77%); **<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.08 ppm (s, CH<sub>3</sub>), 5.06 (s, CH<sub>2</sub>), 6.36 (dd,  $J$  = 2.9 Hz, 2 Hz, CCH), 6.41 (d,  $J$  = 2.9 Hz, CCHCH), 7.42 (d,  $J$  = 1.5 Hz, OCH); **<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 20.8 (CCH<sub>3</sub>), 58.0 (OCH<sub>2</sub>), 110.5 (CCHCHCH), 143.2 (OCH), 149.4 (OCCH<sub>2</sub>), 170.6 (CCH<sub>3</sub>). Bekannte Verbindung.<sup>[234]</sup>



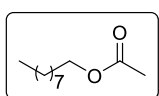
(1.01 g, 5.74 mmol, 99%);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.12 ppm (s,  $\text{CCH}_3$ ), 4.74 (dd,  $J$  = 6.4, 0.9 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.30 (dt,  $J$  = 15.9, 6.4, 6.4 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 6.66 (d,  $J$  = 15.9 Hz,  $\text{CH}_2\text{CHCH}$ ), 7.22 – 7.45 (m,  $5\times\text{CH}_{\text{Aromat}}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = ppm 21.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 65.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 123.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 126.6 ( $\text{CCHCHCH}$ ), 128.1 ( $2\times\text{CCHCH}$ ), 128.6 ( $2\times\text{CCHCH}$ ), 134.2 ( $\text{CCH}$ ), 136.2 ( $\text{CCH}$ ), 170.9 ( $\text{CCH}_3$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[235]</sup>



(0.74 g, 5.34 mmol, 92%);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.88 ppm (s,  $\text{CHCCH}_3$ ), 2.06 (s,  $\text{OCCH}_3$ ), 2.87 (s,  $\text{CCCH}$ ), 4.64 (d,  $J$  = 6.8 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.00 (t,  $J$  = 4 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 17.5 ( $\text{CHCCH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 60.3 ( $\text{CH}_2$ ), 76.0 ( $\text{CCCH}$ ), 85.3 ( $\text{CCCH}$ ), 131.8 ( $\text{CHCCCH}$ ), 170.7 ( $\text{CCH}_3$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[236]</sup>



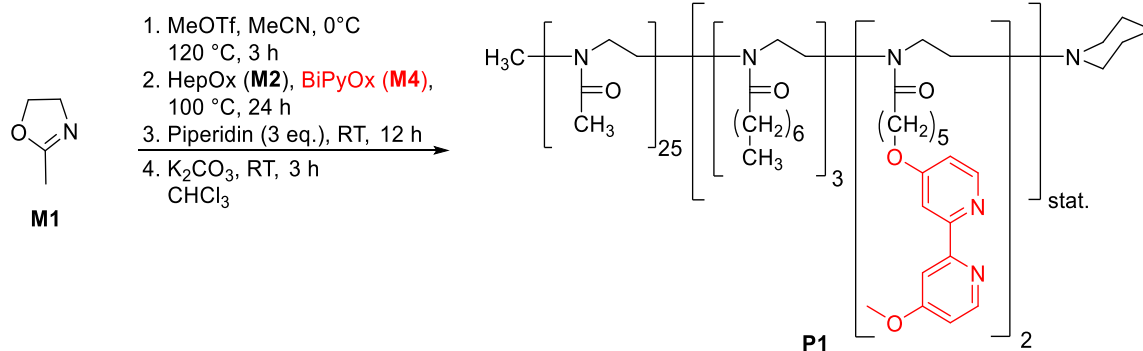
(0.55 g, 3.25 mmol, 56%);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.23 – 1.36 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39 (dt,  $J$  = 6 Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2.03 (d,  $J$  = 4 Hz,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.06 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.51 (d,  $J$  = 6.8 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 5.56 (dt,  $J$  = 12.1, 3.7 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 5.77 (dt,  $J$  = 12.1, 3.7 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 123.6 ( $\text{OCH}_2\text{CHCH}$ ), 136.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 170.9 ( $\text{CCH}_3$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[237]</sup>



(0.54 g, 2.90 mmol, 50%);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 ppm (t,  $J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 – 1.42 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.62 (quin,  $J$  = 6.8 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.05 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 4.06 (t,  $J$  = 6.8 Hz,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CCH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 64.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 171.2 ( $\text{CCH}_3$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[238]</sup>

## 11.2.2 Polymersynthesen

### Direktpolymerisation von M4

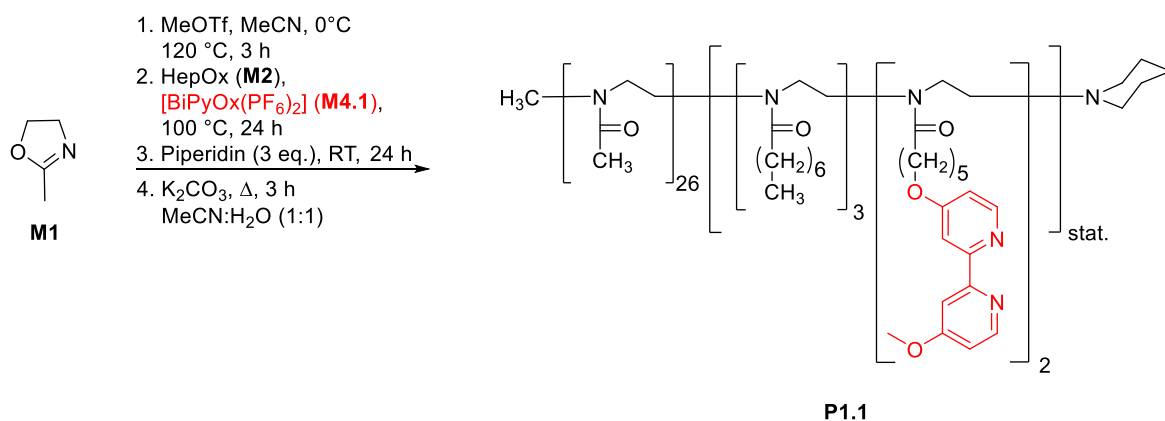


Zu **M1** in Acetonitril (5 – 10 ml) wurde bei 0 °C Methyltriflat hinzugegeben und die Lösung in einem zuvor temperierten Ölbad bei 120 °C für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Weiter wurde bei Raumtemperatur **M2** sowie **M4** zu der Lösung gegeben und das Gemisch wurde für 24 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde zur Termination der Polymerisation bei Raumtemperatur Piperidin (3.0 eq.) hinzugegeben und das Gemisch für 12 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Kaliumcarbonat versetzt. Diese Suspension wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde der Feststoff abfiltriert. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck und Aufnahme des Rückstandes in einigen Millilitern Chloroform wurde das Polymer in eiskaltem Diethylether mittels tropfenweiser Zugabe durch eine Spritze gefällt und zentrifugiert. Das Lösemittel wurde anschließend ab dekantiert und das Polymer am Hochvakuum getrocknet.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.22 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.40 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.97 – 2.19 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.19 – 2.48 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.15 – 3.87 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.92 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.10 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.82 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.93 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.44 (s, 2xCH(BiPyOx)).

### Direktpolymerisation von M4.1

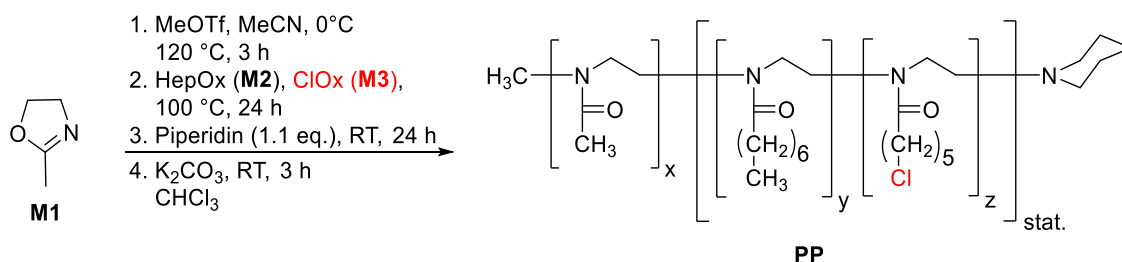


Zu **M1** in Acetonitril (5 – 10 ml) wurde bei 0 °C Methyltriflat hinzugegeben und die Lösung in einem zuvor temperierten Ölbad bei 120 °C für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Weiter wurde bei Raumtemperatur **M2** sowie **M4.1** zu der Lösung gegeben und das Gemisch wurde für 24 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde zur Termination der Polymerisation bei Raumtemperatur Piperidin (3.0 eq.) hinzugegeben und das Gemisch für 12 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (1/1, v/v) aufgenommen und mit Kaliumcarbonat versetzt. Diese Suspension wurde 3 h unter Rückfluss gerührt und anschließend wurde der Feststoff abfiltriert. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck und Aufnahme des Rückstandes in einigen Millilitern Chloroform wurde das Polymer in eiskaltem Diethylether mittels tropfenweiser Zugabe durch eine Spritze gefällt und zentrifugiert. Das Lösemittel wurde anschließend ab dekantiert und das Polymer am Hochvakuum getrocknet.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.20 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.40 – 1.85 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.95 – 2.17 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.17 – 2.45 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.16 – 3.61 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.90 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.09 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.80 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.93 (d(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.43 (s, 2xCH(BiPyOx)).

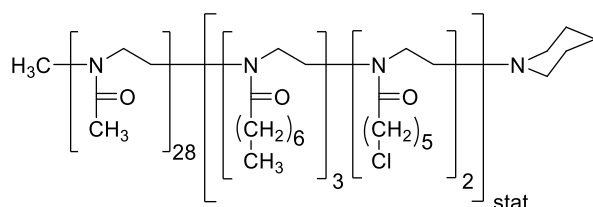
### Polymerisation von M3 und Polymer-analoge Einführung von L2



Zu **M1** in Acetonitril (5 – 10 ml) wurde bei 0 °C Methyltriflat hinzugegeben und die Lösung in einem zuvor temperierten Ölbad bei 120 °C für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Weiter wurde bei Raumtemperatur **M2** sowie **M3** zu der Lösung gegeben und das Gemisch wurde für 24 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt.

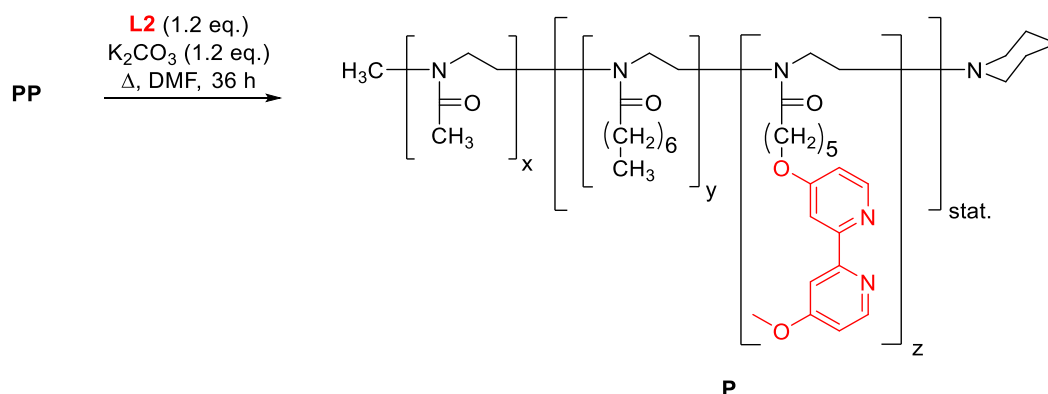
Anschließend wurde zur Termination der Polymerisation bei Raumtemperatur Piperidin (1.1 eq.) hinzugegeben und das Gemisch für 24 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Kaliumcarbonat versetzt. Diese Suspension wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde der Feststoff abfiltriert. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck und Aufnahme des Rückstandes in einigen Millilitern Chloroform wurde das polymer in eiskaltem Diethylether mittels tropfenweiser Zugabe durch eine Spritze gefällt und zentrifugiert. Das Lösemittel wurde anschließend ab dekantiert und das Polymer am Hochvakuum getrocknet.

### Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>28</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>3</sub>-stat.-(2-(5-chlorpentyl)-2-oxazolin)<sub>2</sub>]-piperidin (PP2)



$M_N$ (theor.) =	3431 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	3341 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	3920 g·mol <sup>-1</sup>
$D$ (GPC) =	1.24
Gesamtausbeute =	88%

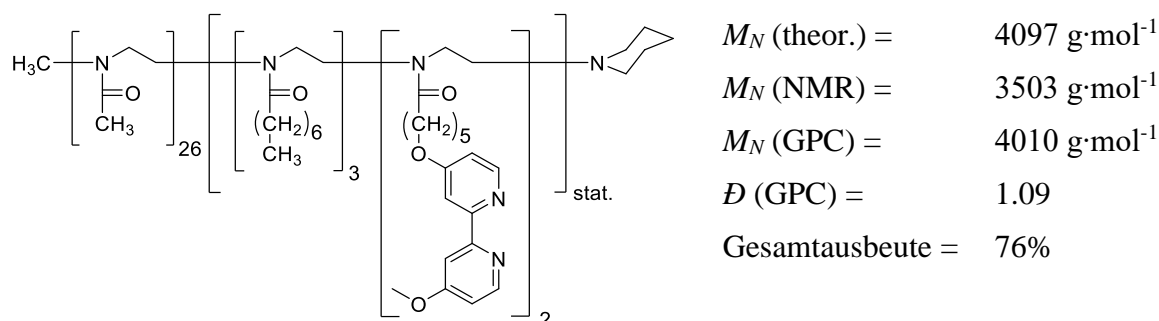
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.84 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.28 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.39 – 1.84 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.99 – 2.20 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.20 – 2.47 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.24 – 3.80 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone), CH<sub>2</sub>(ClOx)).



Zum Präpolymer in Dimethylformamid wurden **L2** (1.2 eq. bezogen auf die Cl-Funktionalitäten) und Kaliumcarbonat (1.2 eq. bezogen auf die Cl-Funktionalitäten) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 130 °C für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und der Feststoff abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einigen Millilitern Chloroform aufgenommen. Das Polymer wurde in eiskaltem Diethylether mittels tropfenweiser Zugabe durch eine Spritze gefällt und zentrifugiert. Das Lösemittel wurde anschließend ab dekantiert und das Polymer am Hochvakuum getrocknet.

Das Polymer wurde in Ethanol (2 – 5 ml) gelöst und in einer zuvor präparierten Dialysemembran überführt. Diese wurde luftdicht verschlossen und in ein 1 L Becherglas überführt, wo sie für 24 – 36 h unter Rühren bei Raumtemperatur gelagert wurde. Das Lösemittel, hier Ethanol, wurde in regelmäßigen Abständen gewechselt und erneuert. Nach der entsprechenden Zeit wurde der Inhalt der Membran in einen Kolben überführt und das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt. Das Polymer wurde in einigen Millilitern Chloroform aufgenommen und in eiskaltem Diethylether mittels tropfenweiser Zugabe durch eine Spritze gefällt und zentrifugiert. Das Lösemittel wurde anschließend ab dekantiert und das Polymer am Hochvakuum getrocknet.

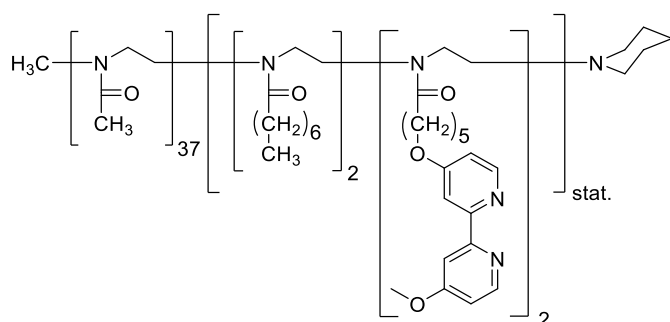
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>26</sub>-{(2-n-heptyl-2-oxazolin)<sub>3</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>2</sub>}]**-piperidin (**P2**)



**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.22 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.40 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.97 – 2.19 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.19 – 2.48 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.15 – 3.87 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.92 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.10 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.82 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.93 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.44 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).



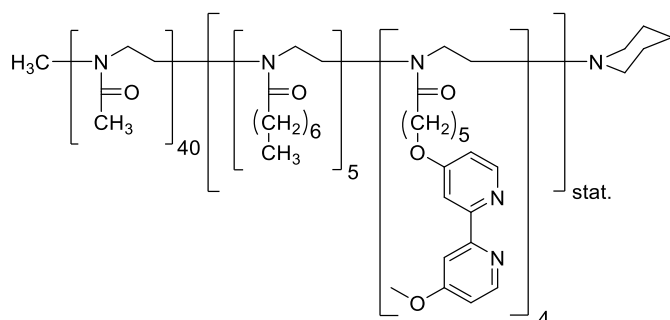
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>37</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>2</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>2</sub>}]piperidin (P3)**



$M_N$ (theor.) =	5036 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	4270 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	4440 g·mol <sup>-1</sup>
$\bar{D}$ (GPC) =	1.18
Gesamtausbeute =	79%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.84 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.26 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.44 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.97 – 2.20 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.20 – 2.54 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.17 – 3.75 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.91 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.10 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.82 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.94 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.43 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

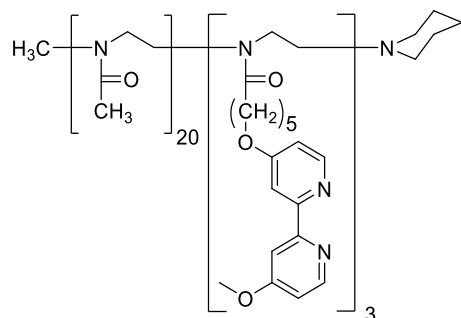
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>40</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>5</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>4</sub>}]piperidin (P4)**



$M_N$ (theor.) =	6057 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	5716 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	4660 g·mol <sup>-1</sup>
$\bar{D}$ (GPC) =	1.15
Gesamtausbeute =	83%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.84 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.25 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.45 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.99 – 2.20 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.20 – 2.55 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.22 – 3.79 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.94 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.11 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.84 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.96 (d(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.44 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

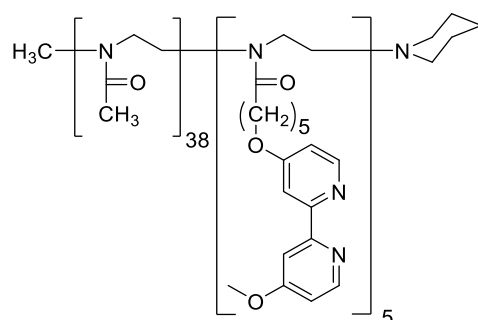
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>3</sub>]-piperidin (P5)**



$M_N$ (theor.) =	3337 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	2826 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	3030 g·mol <sup>-1</sup>
$D$ (GPC) =	1.09
Gesamtausbeute =	81%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.41 – 1.91 ppm (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.97 – 2.24 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.24 – 2.59 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.28 – 3.85 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.96 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.14 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.86 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.00 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.46 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

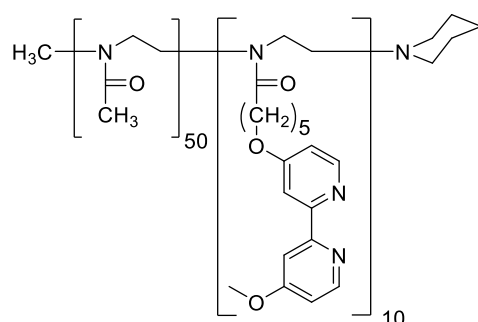
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>38</sub>-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>5</sub>]-piperidin (P6)**



$M_N$ (theor.) =	5552 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	5041 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	3230 g·mol <sup>-1</sup>
$D$ (GPC) =	1.20
Gesamtausbeute =	68%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.45 – 1.90 ppm (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.96 – 2.25 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.25 – 2.56 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.25 – 3.83 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.95 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.14 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.84 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.00 (d(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.45 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

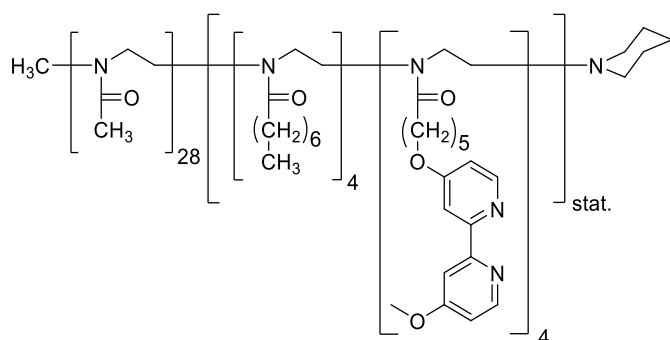
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>50</sub>-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>10</sub>]-piperidin (P7)**



$M_N$ (theor.) =	8452 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	7769 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	4940 g·mol <sup>-1</sup>
$D$ (GPC) =	1.18
Gesamtausbeute =	66%

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.39 - 1.91$  ppm (m,  $\text{CH}_{2(\text{HepOx})}$ ,  $3\times\text{CH}_{2(\text{BiPyOx})}$ ,  $3\times\text{CH}_{2(\text{Pip})}$ ),  $1.95 - 2.21$  (m,  $\text{CH}_3(\text{MeOx})$ ,  $2\times\text{CH}_2(\text{Pip})$ ),  $2.21 - 2.60$  (m,  $\text{CH}_{2(\text{HepOx})}$ ,  $\text{CH}_{2(\text{BiPyOx})}$ ),  $2.94/3.01$  ( $\text{CH}_3(\text{In})$ ),  $3.20 - 3.71$  (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{backbone})$ ),  $3.92$  (s(br),  $\text{OCH}_3(\text{BiPyOx})$ ),  $4.08$  (s(br),  $\text{OCH}_2(\text{BiPyOx})$ ),  $6.80$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ),  $7.92$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ),  $8.42$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ).

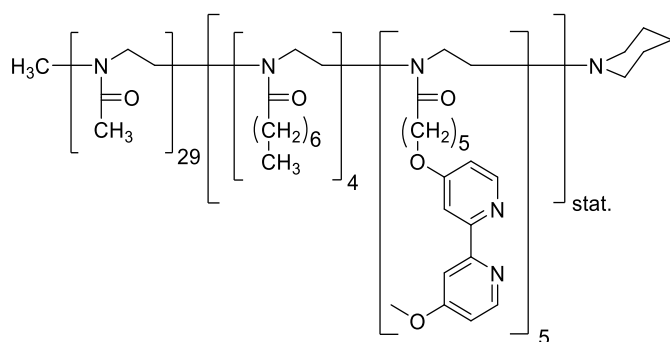
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin) $_{28}$ -{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin) $_4$ -stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin) $_3$ }]**-piperidin (P8)



$M_N$ (theor.) =	4780 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_N$ (NMR) =	4525 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_N$ (GPC) =	5254 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$D$ (GPC) =	1.12
Gesamtausbeute =	72%

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.84$  ppm (s(br),  $\text{CH}_3(\text{HepOx})$ ),  $1.25$  (s(br),  $4\times\text{CH}_2(\text{HepOx})$ ),  $1.41 - 1.94$  (m,  $\text{CH}_2(\text{HepOx})$ ,  $3\times\text{CH}_2(\text{BiPyOx})$ ,  $3\times\text{CH}_2(\text{Pip})$ ),  $1.95 - 2.20$  (m,  $\text{CH}_3(\text{MeOx})$ ,  $2\times\text{CH}_2(\text{Pip})$ ),  $2.20 - 2.52$  (m,  $\text{CH}_2(\text{HepOx})$ ,  $\text{CH}_2(\text{BiPyOx})$ ),  $2.94/3.01$  ( $\text{CH}_3(\text{In})$ ),  $3.21 - 3.69$  (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{backbone})$ ),  $3.92$  (s(br),  $\text{OCH}_3(\text{BiPyOx})$ ),  $4.09$  (s(br),  $\text{OCH}_2(\text{BiPyOx})$ ),  $6.80$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ),  $7.93$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ),  $8.43$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ).

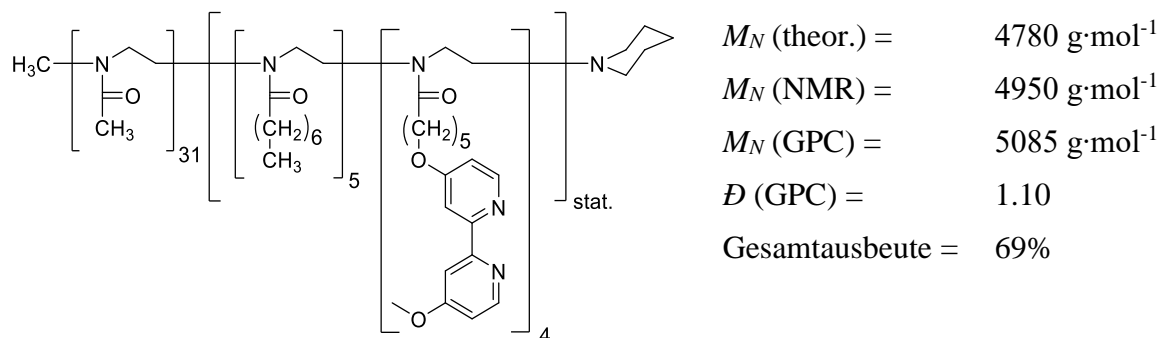
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin) $_{29}$ -{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin) $_4$ -stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin) $_5$ }]**-piperidin (P9)



$M_N$ (theor.) =	5547 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_N$ (NMR) =	4952 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_N$ (GPC) =	5120 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$D$ (GPC) =	1.10
Gesamtausbeute =	77%

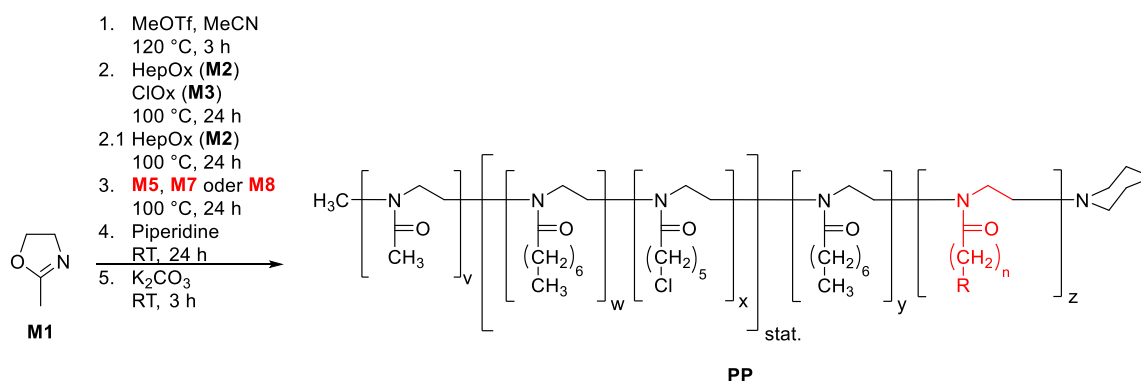
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.83$  ppm (s(br),  $\text{CH}_3(\text{HepOx})$ ),  $1.26$  (s(br),  $4\times\text{CH}_2(\text{HepOx})$ ),  $1.40 - 1.95$  (m,  $\text{CH}_2(\text{HepOx})$ ,  $3\times\text{CH}_2(\text{BiPyOx})$ ,  $3\times\text{CH}_2(\text{Pip})$ ),  $1.96 - 2.20$  (m,  $\text{CH}_3(\text{MeOx})$ ,  $2\times\text{CH}_2(\text{Pip})$ ),  $2.20 - 2.53$  (m,  $\text{CH}_2(\text{HepOx})$ ,  $\text{CH}_2(\text{BiPyOx})$ ),  $2.94/3.01$  ( $\text{CH}_3(\text{In})$ ),  $3.22 - 3.67$  (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{backbone})$ ),  $3.92$  (s(br),  $\text{OCH}_3(\text{BiPyOx})$ ),  $4.09$  (s(br),  $\text{OCH}_2(\text{BiPyOx})$ ),  $6.80$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ),  $7.93$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ),  $8.42$  (s(br),  $2\times\text{CH}(\text{BiPyOx})$ ).

**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>31</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>5</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>4</sub>}]-piperidin (P10)**



**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.24 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.45 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.93 – 2.20 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.20 – 2.51 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.23 – 3.72 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.94 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.09 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.81 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.94 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.43 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

### Synthese der Tri- und Tetrablockpolymere

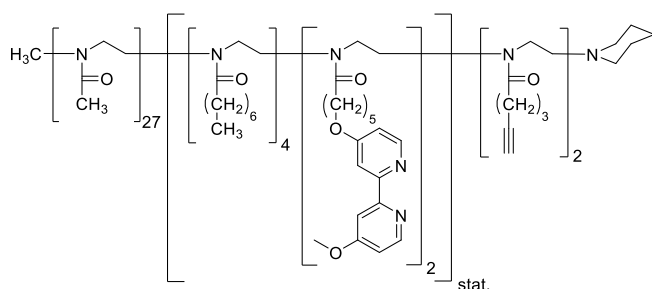


Zu **M1** in Acetonitril (5 – 10 ml) wurde bei 0 °C Methyltriflat hinzugegeben und die Lösung in einem zuvor temperierten Ölbad bei 120 °C für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Weiter wurde bei Raumtemperatur **M2** sowie **M3** zu der Lösung gegeben und das Gemisch wurde für 24 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde bei Raumtemperatur **M5, M7** oder **M8** zu der Lösung gegeben und das Gemisch wurde für 24 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Falls ein Tetrablockcopolymer synthetisiert werden sollte, wurde vor diesem Schritt ein zusätzlicher **M2**-Block unter den bekannten Bedingungen hinzugefügt. Zur Termination der Polymerisation wurde bei Raumtemperatur Piperidin (1.1 eq.) hinzugegeben und das Gemisch für 24 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Kaliumcarbonat versetzt. Diese Suspension wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde der Feststoff abfiltriert. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck und Aufnahme des Rückstandes in einigen Millilitern Chloroform wurde das Polymer in eiskaltem Diethylether mittels tropfenweiser Zugabe durch eine Spritze gefällt und zentrifugiert. Das Lösemittel wurde anschließend abdekantiert und das Polymer am Hochvakuum getrocknet.

Alle weiteren Synthese-, Aufarbeitungs- sowie Reinigungsschritte decken sich mit denen für die normale Polymer-analoge Einführung von **L2**. Lediglich die Reaktionstemperatur wurde auf 100 °C reduziert.

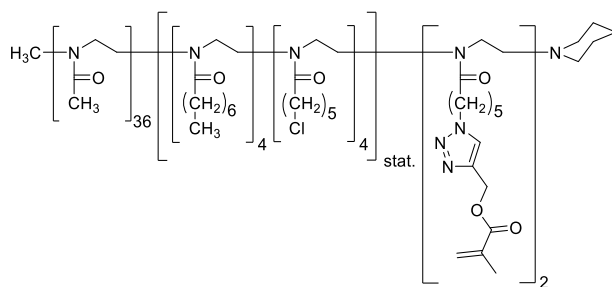
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>27</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>4</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>2</sub>-(2-(pent-4-yn-1-yl)-2-oxazolin)<sub>2</sub>]-piperidin (P11)**



$M_N$ (theor.) =	4509 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	4046 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	5688 g·mol <sup>-1</sup>
$\bar{D}$ (GPC) =	1.15 g·mol <sup>-1</sup>
Gesamtausbeute =	72%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.83 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.25 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.42 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), CH<sub>2</sub>(PenOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.90 – 2.00 (m, CH(PenOx)), 2.00 – 2.18 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.18 – 2.53 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx), 2xCH<sub>2</sub>(PenOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.19 – 3.73 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.93 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.12 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 6.82 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.94 (d(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.44 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

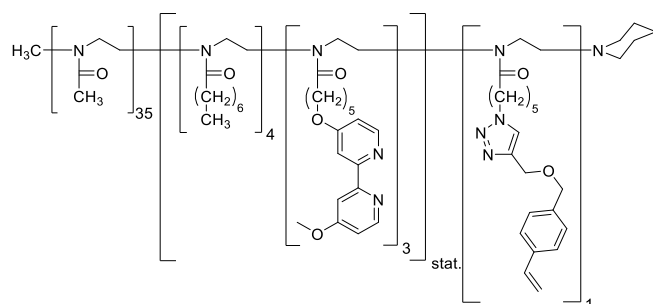
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>36</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>4</sub>-stat.-(2-(5-chlorpentyl)-2-oxazolin)<sub>4</sub>-(1-(5-(2-Oxazolin-2-yl)-pentyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-methyl-methacrylat<sub>2</sub>]-piperidin (PP12)**



$M_N$ (theor.) =	5722 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	5156 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	/
$\bar{D}$ (GPC) =	/
Gesamtausbeute =	86%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.28 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.38 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(ClOx), 2xCH<sub>2</sub>(AcrylOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.82 – 2.06 (s(br), CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>(AcrylOx)), 2.06 – 2.19 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.19 – 2.54 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(ClOx), CH<sub>2</sub>(AcrylOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.24 – 3.80 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone), CH<sub>2</sub>(ClOx)), 4.34 (s(br), CH<sub>2</sub>(AcrylOx)), 5.27 (s(br), CH<sub>2</sub>(AcrylOx)), 5.59 (s(br), CH<sub>2</sub>(AcrylOx)), 6.13 (s(br), CH<sub>2</sub>(AcrylOx)), 7.65 (s(br), CH<sub>Triazol</sub>(AcrylOx)).

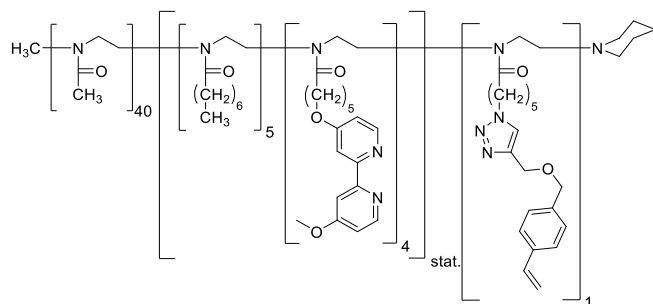
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>4</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>3</sub>-(2-(5-(4-(((4-vinylbenzyl)-oxy)-methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)pentyl)-2-oxazolin)<sub>1</sub>]-piperidin (P13)**



$M_N$ (theor.) =	5999 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	5134 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	5724 g·mol <sup>-1</sup>
$\bar{D}$ (GPC) =	1.19
Gesamtausbeute =	71%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.26 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.45 – 1.90 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 2xCH<sub>2</sub>(StyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.90 – 2.06 (s(br), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 2.06 – 2.19 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.19 – 2.50 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.19 – 3.75 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.93 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.10 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 4.33 (s(br), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 4.58 – 4.70 (m, 2xCH<sub>2</sub>(StyOx)), 5.20 – 5.26 (m, CH(StyOx)), 5.69 – 5.79 (m, CH(StyOx)), 6.64 – 6.74 (m, CH(StyOx)), 6.82 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.28 – 7.42 (m, 4xCH<sub>Ar</sub>(StyOx)), 7.49 – 7.65 (s(br), CH<sub>Triazol</sub>(StyOx)), 7.94 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.44 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

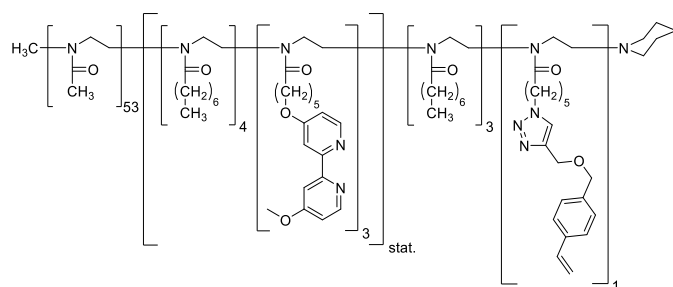
**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>40</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>5</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>4</sub>-(2-(5-(4-(((4-vinylbenzyl)-oxy)-methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)pentyl)-2-oxazolin)<sub>1</sub>]-piperidin (P14)**



$M_N$ (theor.) =	6424 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	6070 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	6857 g·mol <sup>-1</sup>
$\bar{D}$ (GPC) =	1.18
Gesamtausbeute =	73%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.26 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.43 – 1.89 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 2xCH<sub>2</sub>(StyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.89 – 2.06 (s(br), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 2.06 – 2.20 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.20 – 2.50 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.19 – 3.75 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.93 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.10 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 4.34 (s(br), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 4.59 – 4.71 (m, 2xCH<sub>2</sub>(StyOx)), 5.20 – 5.26 (m, CH(StyOx)), 5.68 – 5.79 (m, CH(StyOx)), 6.65 – 6.74 (m, CH(StyOx)), 6.82 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.28 – 7.43 (m, 4xCH<sub>Ar</sub>(StyOx)), 7.49 – 7.65 (s(br), CH<sub>Triazol</sub>(StyOx)), 7.94 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.44 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

**Poly[(2-methyl-2-oxazolin)<sub>53</sub>-{(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>4</sub>-stat.-(2-(5-((4'-methoxy-(2,2'-bipyridin)-4-yl)-oxy)-pentyl)-2-oxazolin)<sub>3</sub>-(2-*n*-heptyl-2-oxazolin)<sub>3</sub>-(2-(5-(4-(((4-vinylbenzyl)-oxy)-methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)pentyl)-2-oxazolin)<sub>1</sub>]-piperidin (P15)**



$M_N$ (theor.) =	7953 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (NMR) =	7174 g·mol <sup>-1</sup>
$M_N$ (GPC) =	8940 g·mol <sup>-1</sup>
$D$ (GPC) =	1.50
Gesamtausbeute =	68%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.85 ppm (s(br), CH<sub>3</sub>(HepOx)), 1.25 (s(br), 4xCH<sub>2</sub>(HepOx)), 1.45 – 1.89 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), 3xCH<sub>2</sub>(BiPyOx), 2xCH<sub>2</sub>(StyOx), 3xCH<sub>2</sub>(Pip)), 1.89 – 2.01 (s(br), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 2.01 – 2.20 (m, CH<sub>3</sub>(MeOx), 2xCH<sub>2</sub>(Pip)), 2.20 – 2.54 (m, CH<sub>2</sub>(HepOx), CH<sub>2</sub>(BiPyOx), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 2.94/3.01 (CH<sub>3</sub>(In)), 3.18 – 3.70 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(backbone)), 3.92 (s(br), OCH<sub>3</sub>(BiPyOx)), 4.10 (s(br), OCH<sub>2</sub>(BiPyOx)), 4.34 (s(br), CH<sub>2</sub>(StyOx)), 4.52 – 4.72 (m, 2xCH<sub>2</sub>(StyOx)), 5.19 – 5.28 (m, CH(StyOx)), 5.69 – 5.79 (m, CH(StyOx)), 6.64 – 6.74 (m, CH(StyOx)), 6.82 (s(br), 2xCH(BiPyOx)), 7.28 – 7.42 (m, 4xCH<sub>Ar</sub>(StyOx)), 7.49 – 7.65 (s(br), CH<sub>Triazol</sub>(StyOx)), 7.93 (d(br), 2xCH(BiPyOx)), 8.44 (s(br), 2xCH(BiPyOx)).

**Nanopartikelsynthese mittels UV-Thiol-induzierter Vernetzung**<sup>[208,209]</sup>

In einem Quarzglasrohr mit Rührkern wurden 20 ml einer 2mM wässrigen Polymerlösung hergestellt, wobei die Konzentration oberhalb der *cmc* liegen musste. Dazu wurden 5 Gew.% Heptadekan und 0.06 eq. 2-Propanthiol gegeben. Weiter wurde das Reagenzglas mit einem Septum und Parafilm luftdicht verschlossen und es wurde für 30 Minuten Argon über eine Spritze durch das Gemisch geleitet, um den enthaltenen Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurde das Gemisch für 5 Minuten im Ultraschallbad und 2.5 h mit UV-Licht ( $\lambda = 254$  nm) bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung bestrahlt. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Wasser mittels Lyophilisation entfernt, der erhaltene Feststoff in wenigen Millilitern Chloroform aufgenommen und in eiskaltem Diethylether gefällt. Nach Zentrifugation wurde das Lösemittel ab dekantiert und der Nanopartikel wurde am Hochvakuum getrocknet.

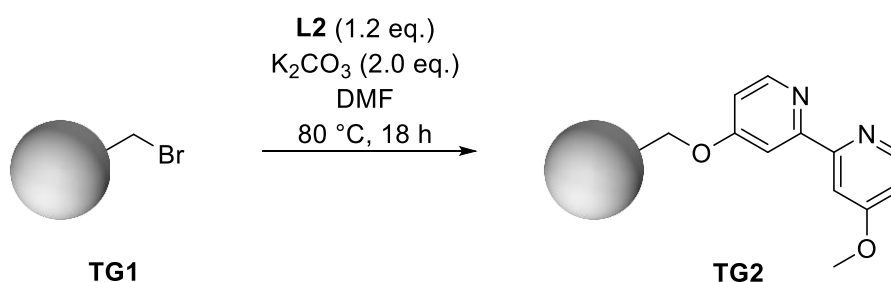
**Nanopartikelsynthese mittels Mikroemulsion**<sup>[20,21]</sup>

In einem Reagenzglas wurden 2 ml einer 10mM wässrigen Polymerlösung hergestellt, wobei die Konzentration oberhalb der *cmc* liegen musste. Dazu wurden 50 Gew.% an 1,6-Hexandioldimethacrylat (HDDMA), 5 Gew.% Heptadekan und 0.1 Gew.% AIBN in Dioxan gegeben. Für die Dosierung des AIBN wurde eine Stammlösung verwendet. Weiter wurde das Reagenzglas mit einem Septum und Parafilm luftdicht verschlossen und es wurde für 30 Minuten Argon über eine Spritze durch das Gemisch geleitet, um den enthaltenen Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurde das Gemisch für 5 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert und in einem vortemperierten Ölbad bei 85 °C für 24 h gelagert. Nach Abkühlen der Reaktion wurde die Lösung mehrmals zentrifugiert, solange bis kein Feststoff

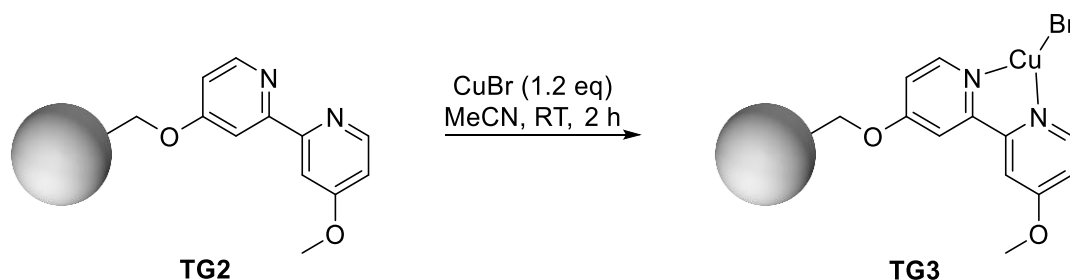
mehr präzipitierte. Das Wasser wurde mittels Lyophilisation entfernt, der erhaltene Feststoff in wenigen Millilitern Chloroform aufgenommen und in eiskaltem Diethylether gefällt. Nach Zentrifugation wurde das Lösemittel ab dekantiert und der Nanopartikel wurde am Hochvakuum getrocknet.

### 11.2.3 Reaktionen an heterogenen Trägermaterialien

#### Synthese von TG3



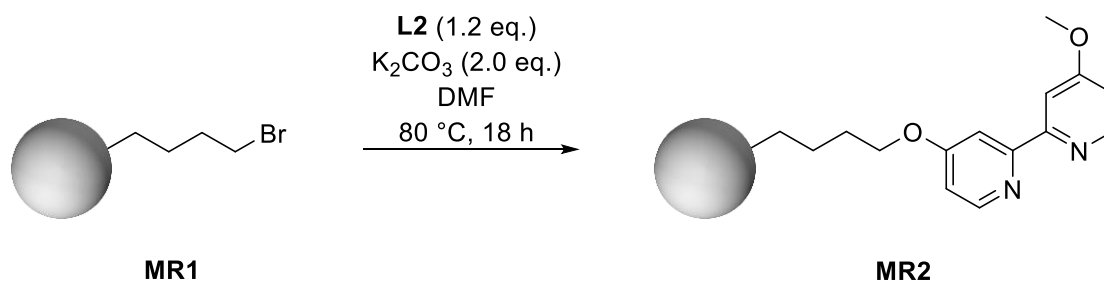
Zu einer Suspension von **TG1** (4 g, 1.60 mmol bezogen auf die Br-Funktionalitäten, Beladung von 0.4 mmol/g) in Dimethylformamid (40 ml) wurden **L2** (389 mg, 1.92 mmol, 1.2 eq.) und Kaliumcarbonat (443 mg, 3.2 mmol, 2.0 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei 80 °C gerührt und anschließend abfiltriert. Der Feststoff wurde mehrmals mit Dimethylformamid, Wasser und Dichlormethan gewaschen. **TG2** wurde als ockerfarbener Feststoff erhalten. Elementaranalysen zeigten eine Beladung von 0.4 mmol/g (95%).



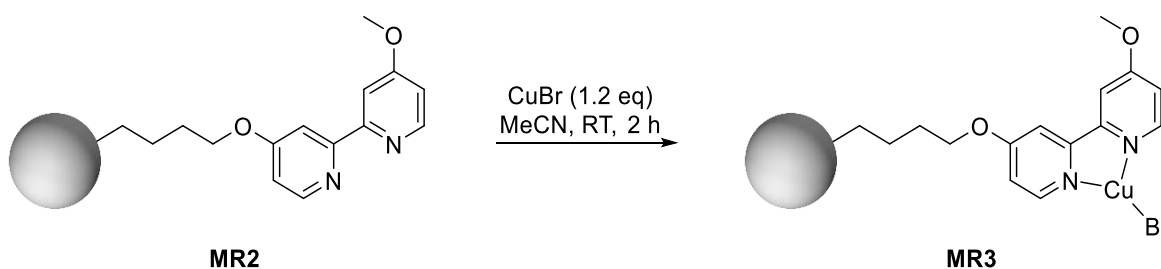
Zu einer Suspension von **TG2** (2 g, 0.8 mmol bezogen auf die Bipyridin-Funktionalitäten, Beladung von 0.4 mmol/g) in Acetonitril (10 ml) wurde eine Lösung von Kupfer(I)bromid (137.71 mg, 0.96 mmol, 1.2 eq.) in Acetonitril (7 ml) gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mehrere Male mit wenig Acetonitril gewaschen. **TG3** wurde als grüner Feststoff erhalten. Elementar Analysen zeigten eine Beladung von 0.38 mmol/g.



### Synthese von MR3

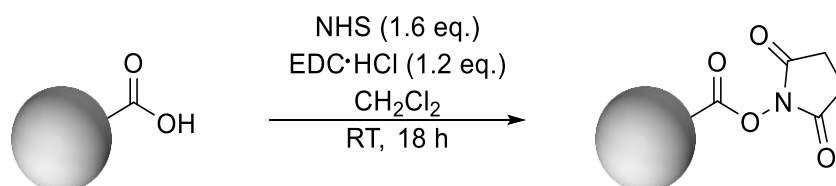


Zu einer Suspension von **MR1** (4 g, 4.44 mmol bezogen auf die Br-Funktionalitäten, Beladung von 1.11 mmol/g) in Dimethylformamid (40 ml) wurden **L2** (1.08 g, 5.32 mmol, 1.2 eq.) und Kaliumcarbonat (708 mg, 8.88 mmol, 2.0 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei 80 °C gerührt und anschließend abfiltriert. Der Feststoff wurde mehrmals mit Dimethylformamid, Wasser und Dichlormethan gewaschen. **MR2** wurde als ockerfarbener Feststoff erhalten. Elementaranalysen zeigten eine Beladung von 0.96 mmol/g (95%).

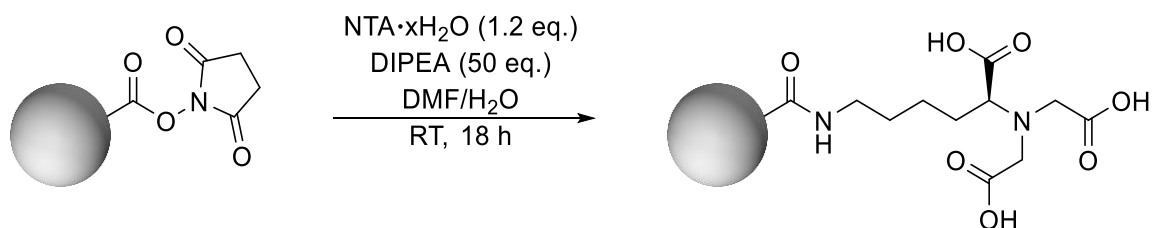


Zu einer Suspension von **MR2** (2 g, 1.92 mmol bezogen auf die Bipyridin-Funktionalitäten, Beladung von 0.96 mmol/g) in Acetonitril (10 ml) wurde eine Lösung von Kupfer(I)bromid (329.94 mg, 2.30 mmol, 1.2 eq.) in Acetonitril (15 ml) gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mehrere Male mit wenig Acetonitril gewaschen. **TG3** wurde als grüner Feststoff erhalten. Elementar Analysen zeigten eine Beladung von 0.91 mmol/g.

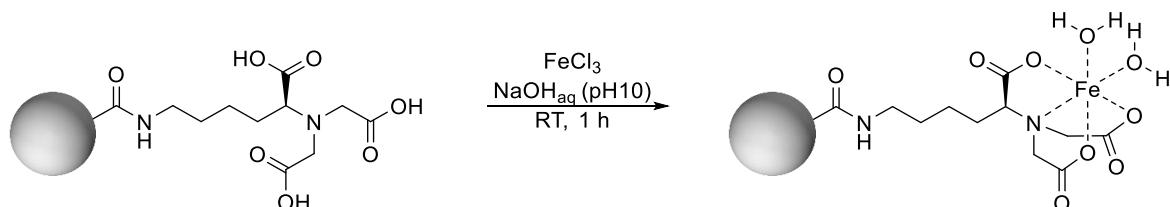
### Synthese von TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>



Zu einer Suspension von **TG-COOH** (400 mg, 96  $\mu\text{mol}$  bezogen auf  $\text{COOH}$ , 1.0 eq.) in Dichlormethan wurden *N*-Hydroxysuccinimid (17.69 mg, 153.71  $\mu\text{mol}$ , 1.6 eq.) und EDC·HCl (22.1 mg, 115.28  $\mu\text{mol}$ , 1.2 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Der Feststoff wurde mehrmals mit Dichlormethan und weiterhin mit Wasser und Diethylether gewaschen und **TG-NHS** wurde als weißer Feststoff erhalten. Elementaranalysen zeigten eine Beladung von 0.28 mmol/g.<sup>[224]</sup>



Zu einer Suspension von **TG-NHS** (103 mg, 24  $\mu\text{mol}$  bezogen auf NHS, 1.0 eq.) in Dimethylformamid wurde eine Lösung von *N* $_{\alpha}$ -*N* $_{\alpha}$ -bis(Carboxymethyl)-L-Lysin-Hydrat (7.6 mg, 28.98  $\mu\text{mol}$ , 1.2 eq.) in Dimethylformamid mit einigen Tropfen Wasser hinzugegeben. Diese Reaktionslösung wurde mit Diisopropylethylamin (205.34  $\mu\text{l}$ , 1.21 mmol, 50 eq.) versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. **TG-NTA** wurde als weißer Feststoff erhalten. Elementaranalysen zeigten eine Beladung von 0.26 mmol/g.<sup>[224]</sup>



Zu einer Suspension von **TG-NTA-Fe** (100 mg, 26  $\mu\text{mol}$  bezogen auf die NTA-Funktionalitäten, Beladung von 0.26 mmol/g) in wässriger NaOH-Lösung (pH = 10) wurde eine wässrige Lösung von Eisen(III)chlorid (5.06 mg, 31.20  $\mu\text{mol}$ , 1.2 eq.) gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mehrere Male mit wenig Wasser gewaschen. **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>** wurde als leicht rot-violetter Feststoff erhalten. Elementar Analysen zeigten eine Beladung von 0.24 mmol/g.<sup>[224]</sup>

### 11.2.4 Durchführung der Katalysen

Alle Katalysen wurden bei Raumtemperatur und konstanten Rührgeschwindigkeiten in den identischen Schlenkcolben durchgeführt. Im Folgenden sind die allgemeinen Prozeduren anhand von Beispielen dargestellt.

#### Oxidation von Benzylalkohol unter homogenen Bedingungen mit L1 in Acetonitril

Zu **L1** (10.81 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) in 2 ml Acetonitril wurde Kupfer(I)bromid (7.17 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) gegeben (5mM Ligandenlösung). *N*-Methylimidazol (7.97  $\mu\text{l}$ , 100  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq.), TEMPO (7.81 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) und Benzylalkohol (103.72  $\mu\text{l}$ , 1.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) wurden zu der Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 35 Minuten bei Raumtemperatur bei offenem Kolben und konstanter Rührgeschwindigkeit gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyhex/EtOAc; 5/1). Benzaldehyd (104.52 mg, 985  $\mu\text{mol}$ , 99%) wurde als leicht gelbes Öl erhalten.

Für die kinetischen Studien wurden während der Reaktion in bestimmten Zeitabschnitten 50  $\mu\text{l}$  entnommen und mittels Stickstoff eingefroren. Die Probe wurde aufgetaut und 30  $\mu\text{l}$

einer Standardlösung (200  $\mu\text{ml}$  *n*-Undecan in 2 ml Cyclohexan) sowie 500  $\mu\text{ml}$  Diethylether wurden hinzugegeben. Nach Extraktion der organischen Komponenten und Trocknung über Magnesiumsulfat wurde die Lösung durch eine Mikro-Säule filtriert und nochmals mit 500  $\mu\text{ml}$  Diethylether nachgewaschen. Der Umsatz wurde mittels Gaschromatographie bestimmt.

### **Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen mit P5 in Wasser**

Zu **P5** (50.83 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 0.01 eq.) in 2 ml Acetonitril wurde Kupfer(I)bromid (7.17 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) gegeben. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt und das Polymer unter zur Hilfenahme von Ultraschall in 2 ml Wasser gelöst (5mM Polymerlösung). *N*-Methylimidazol (7.97  $\mu\text{ml}$ , 100  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq.) und TEMPO (7.81 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) beziehungsweise ABNO (7.01 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) wurden zu der Lösung gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wurde Benzylalkohol (103.72  $\mu\text{ml}$ , 1.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 beziehungsweise 2 Stunden bei Raumtemperatur bei offenem Kolben und konstanter Rührgeschwindigkeit gerührt. Die Lösung wurde mit Diethylether (4 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyhex/EtOAc; 5/1). Benzaldehyd (102.51 mg, 966  $\mu\text{mol}$ , 97%) wurde als leicht gelbes Öl erhalten.

Für die kinetischen Studien wurden während der Reaktion in bestimmten Zeitabschnitten 50  $\mu\text{ml}$  entnommen und mittels Stickstoff eingefroren. Die Probe wurde aufgetaut und 30  $\mu\text{ml}$  einer Standardlösung (200  $\mu\text{ml}$  *n*-Undecan in 2 ml Cyclohexan) sowie 500  $\mu\text{ml}$  Diethylether wurden hinzugegeben. Nach Extraktion der organischen Komponenten und Trocknung über Magnesiumsulfat wurde die Lösung durch eine Mikro-Säule filtriert und nochmals mit 500  $\mu\text{ml}$  Diethylether nachgewaschen. Der Umsatz wurde mittels Gaschromatographie bestimmt.

### **Rezyklier-Experimente**

Die wässrige Polymerlösung konnte für weitere Katalysezyklen verwendet werden. Hierzu wurden erneut *N*-Methylimidazol (7.97  $\mu\text{ml}$ , 100  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq.) und TEMPO (7.81 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) beziehungsweise ABNO (7.01 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) hinzugegeben, 5 Minuten gerührt und die Reaktion durch erneute Zugabe von Benzylalkohol (103.72  $\mu\text{ml}$ , 1.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) gestartet.

### **Oxidation von Benzylalkohol unter Einsatz von Kern-vernetzten Nanopartikeln mit NP2 in Wasser**

Zu **NP2** (51.34 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 0.017 eq.) in 2 ml Acetonitril wurde Kupfer(I)bromid (4.30 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) gegeben. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt und das Polymer unter zur Hilfenahme von Ultraschall in 2 ml Wasser gelöst (5mM Polymerlösung). *N*-Methylimidazol (4.78  $\mu\text{l}$ , 60  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq.) und TEMPO (4.69 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) beziehungsweise ABNO (4.21 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 0.05

eq.) wurden zu der Lösung gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wurde Benzylalkohol (62.38  $\mu\text{mL}$ , 0.6 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 beziehungsweise 2 Stunden bei Raumtemperatur bei offenem Kolben und konstanter Rührgeschwindigkeit gerührt. Die Lösung wurde mit Diethylether (4 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyhex/EtOAc; 5/1). Benzaldehyd (102.51 mg, 966  $\mu\text{mol}$ , 97%) wurde als leicht gelbes Öl erhalten.

### Rezyklier-Experimente

Die wässrige Nanopartikellösung konnte für weiteren Katalysezyklen verwendet werden. Hierzu wurden erneut *N*-Methylimidazol (4.78  $\mu\text{l}$ , 60  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq.) und TEMPO (4.69 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) beziehungsweise ABNO (4.21 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) hinzugegeben, 5 Minuten gerührt und die Reaktion durch erneute Zugabe von Benzylalkohol (62.38  $\mu\text{mL}$ , 0.6 mmol, 1.0 eq.) gestartet.

### CALB-katalysierte Esterspaltung von Benzylacetat

Alle CALB-katalysierten Esterspaltungen wurden bei 40 °C und konstanten Rührgeschwindigkeiten durchgeführt. Im Folgenden ist die allgemeine Prozedur anhand von einem Beispiel dargestellt.

Zu 50 mg des immobilisierten Enzyms CALB (*Immobead 150*) in 1 ml wässrigen PBS-Puffer wurde Benzylacetat (86.63  $\mu\text{L}$ , 600  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Nach Rühren für 20 Minuten bei 40 °C wurde die Suspension mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyhex/EtOAc; 5/1). Benzylalkohol (60.3 mg, 557  $\mu\text{mol}$ , 93%) wurde als farbloses Öl erhalten.

### Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse von Benzylacetat zu Benzaldehyd (Tandem 1)

Alle Katalysen wurden bei 40 °C und konstanten Rührgeschwindigkeiten in den identischen Schlenkkolben durchgeführt. Im Folgenden ist die allgemeine Prozedur anhand von einem Beispiel dargestellt.

Zu **NP2** (12.14 mg, 2  $\mu\text{mol}$ , 0.0125 eq.) in 0.5 ml Acetonitril wurde Kupfer(I)bromid (1.27 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) gegeben. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Polymer unter zur Hilfenahme von Ultraschall in 1 ml wässrigen PBS-Puffer gelöst (1mM Polymerlösung). *N*-Methylimidazol (1.28  $\mu\text{l}$ , 16  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq.), und ABNO (1.12 mg, 8  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) wurden zu der Lösung gegeben und diese bei Raumtemperatur gerührt.

Zu 15 mg des immobilisierten Enzyms CALB (*Immobead 150*) in 1 ml wässrigen PBS-Puffer wurde Benzylacetat (22.6  $\mu\text{L}$ , 160  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) gegeben. Nach Rühren für 20

Minuten bei 40 °C wurde *N, N*-Diisopropylethylamin (27.87 µl, 160 µmol, 1.0 eq.) dazu gegeben und für weitere 20 Minuten bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde die zuvor präparierte **NP2**-Katalysator-Lösung hinzugegeben und die Reaktion wurde für 4 h bei 40 °C unter konstanter Rührgeschwindigkeit in dem offenen Kolben gerührt. Die Lösung wurde mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Umsatz aus dem Rohprodukt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

### **Eintopf-Tandem-Katalyse von Benzylalkohol zu 2-(Hydroxy(phenyl)methyl)-cyclohexan-1-on (Tandem 2)**

Alle Katalysen wurden bei Raumtemperatur und konstanten Rührgeschwindigkeiten in den identischen Schlenkkolben durchgeführt. Im Folgenden ist die allgemeine Prozedur anhand von einem Beispiel dargestellt.

Zu **NP2** (12.14 mg, 2 µmol, 0.0125 eq.) in 0.5 ml Acetonitril wurde Kupfer(I)bromid (1.27 mg, 8 µmol, 0.05 eq.) gegeben. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt und das Polymer unter zur Hilfenahme von Ultraschall in 1 ml Wasser gelöst (1mM Polymerlösung). **ABNO** (1.12 mg, 8 µmol, 0.05 eq.) wurde zu der Lösung gegeben und diese bei Raumtemperatur gerührt. Hierzu wurden Wasser (1 ml), **NPAE** (21 mg, 0.1 eq.) und Cyclohexan (68.16 µl, 660 µmol, 10 eq.) gegeben. Anschließend wurde Benzylalkohol (6.86 µl, 66 µmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und die Reaktion wurde für 72 h bei Raumtemperatur unter konstanter Rührgeschwindigkeit in dem offenen Kolben gerührt. In regelmäßigen Abständen wurden die Menge an Wasser überprüft und gegeben falls nachgefüllt, sodass stets ca. 2 ml Lösemittel vorhanden waren. Die Lösung wurde mit Diethylether (4 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Umsatz aus dem Rohprodukt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

### **Oxidation von Benzylalkohol mit TG3 in Acetonitril**

Alle Katalysen wurden bei Raumtemperatur und konstanten Rührgeschwindigkeiten in den identischen Glaskolben durchgeführt. Im Folgenden ist die allgemeine Prozedur anhand von einem Beispiel dargestellt.

Zu einer Suspension von **TG3** (25 µmol des Katalysatorkomplexes, 0.05 eq.) in 1 ml Acetonitril wurden **TEMPO** (3.9 mg, 25 µmol, 0.05 eq.) beziehungsweise **ABNO** (3.5 mg, 25 µmol, 0.05 eq.), *N*-Methylimidazol (4 µl, 50 µmol, 0.1 eq.) und Benzylalkohol (52 µl, 0.5 mmol, 1.0 eq.) gegeben. Nach Rühren für 10 Minuten bei Raumtemperatur im offenen Glaskolben wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mit mehrmals mit wenig Acetonitril gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Umsatz aus dem Rohprodukt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

### Rezyklier-Experimente

**TG3** konnte für weitere Katalysezyklen verwendet werden. Hierzu wurden erneut *N*-Methylimidazol (4  $\mu$ l, 50  $\mu$ mol, 0.1 eq.), TEMPO (3.9 mg, 25  $\mu$ mol, 0.05 eq.) beziehungsweise ABNO (3.5 mg, 25  $\mu$ mol, 0.05 eq.) und Benzylalkohol (52  $\mu$ l, 0.5 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Zu erwähnen ist hierbei, dass statt der Filtration das Lösemittel mittels Spritze abdekantiert wurde, um mögliche Verluste von **TG3** zu vermeiden.

### Oxidation von Benzylalkohol mit MR3 in Toluol

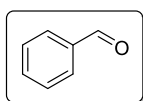
Alle Katalysen wurden bei Raumtemperatur und konstanten Rührgeschwindigkeiten in den identischen Glaskolben durchgeführt. Im Folgenden ist die allgemeine Prozedur anhand von einem Beispiel dargestellt.

Zu einer Suspension von **MR3** (25  $\mu$ mol des Katalysatorkomplexes, 0.05 eq.) in 1 ml Toluol wurden TEMPO (3.9 mg, 25  $\mu$ mol, 0.05 eq.) beziehungsweise ABNO (3.5 mg, 25  $\mu$ mol, 0.05 eq.), *N*-Methylimidazol (4  $\mu$ l, 50  $\mu$ mol, 0.1 eq.) und Benzylalkohol (52  $\mu$ l, 0.5 mmol, 1.0 eq.) gegeben. Nach Rühren für 10 Minuten bei Raumtemperatur im offenen Glaskolben wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mit mehrmals mit wenig Toluol gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyhex/EtOAc; 5/1). Benzylaldehyd (51.99 mg, 0.49 mmol, 98%) wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.

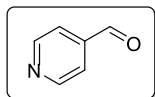
### Rezyklier-Experimente

**MR3** konnte für weitere Katalysezyklen verwendet werden. Hierzu wurden erneut TEMPO (3.9 mg, 25  $\mu$ mol, 0.05 eq.) beziehungsweise ABNO (3.5 mg, 25  $\mu$ mol, 0.05 eq.), *N*-Methylimidazol (4  $\mu$ l, 50  $\mu$ mol, 0.1 eq.) und Benzylalkohol (52  $\mu$ l, 0.5 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Zu erwähnen ist hierbei, dass statt der Filtration das Lösemittel mittels Spritze abdekantiert wurde, um mögliche Verluste von **MR3** zu vermeiden.

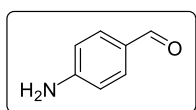
### 11.2.5 Auswertung des Substratscreenings



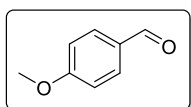
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.52 - 7.57$  ppm (m, 2xCHCH), 7.63 – 7.67 (m, CHCHCH), 7.88 – 7.90 (m, 2xCCH), 10.03 (s, OCH);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 128.9$  ppm (2xCCHCH), 129.7 (2xCCHCH), 134.4 (CCHCHCH), 136.3 (CCH), 192.4 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[239]</sup>



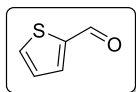
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.72$  ppm (s(br), 2xCCH), 8.99 (s(br), 2xCCHCH), 10.03 (s, OCH);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 122.2$  ppm (2xCCH), 141.5 (C), 151.4 (2xNCH), 191.5 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[239]</sup>



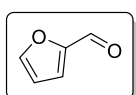
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 6.67$  ppm (d,  $J = 6.9$  Hz, 2xNH<sub>2</sub>CCH), 7.63 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2xC(H)OCCH), 9.69 (s, OCH);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 116.8$  ppm (2xNH<sub>2</sub>CCH), 126.0 (OC(H)C), 130.6 (2xCHCCH), 155.4 (CNH<sub>2</sub>), 189.7 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[240]</sup>



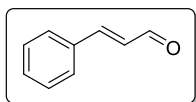
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 3.88$  ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.00 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2xCHCCH), 7.83 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2xOCCH), 9.87 (s, OCH);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 55.5$  ppm (OCH<sub>3</sub>), 114.2 (2xOCCH), 129.8 (2xCHCCHCH), 131.9 (CHCCHCH), 164.5 (OCCH), 190.8 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[239]</sup>



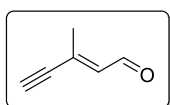
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.23$  ppm (dd,  $J = 4.8, 3.9$  Hz, CCH), 7.76 - 7.81 (m, SCHCH), 9.94 (s, OCH);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 128.3$  ppm (SCHCH), 135.1 (CCHCH), 136.3 (SCHCH), 143.9 (CS), 183.0 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[239]</sup>



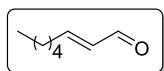
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 6.63 - 6.64$  ppm (m, CCH), 7.28 – 7.30 (m, CCHCH), 7.72 – 7.75 (m, OCHCH), 9.68 (s, CCHO);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 127.9$  (OCHCH), 134.8 (CCHCH), 136.1 (OCHCH), 142.7 (COCH), 182.6 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[241]</sup>



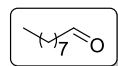
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 6.73$  ppm (dd,  $J = 15.9, 7.5$  Hz, OCHCH), 7.38 – 7.53 (m, 2xCCHCH), 7.58 (m, CHCHCHCCH), 9.72 (d,  $J = 7.65$  Hz, OCH);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 128.4$  ppm (CCHCHCH), 128.4 (2xCCHCHCH), 129.0 (CCHCHC(H)O), 131.2 (CCHCHC(H)O), 152.8 (CCHCHC(H)O), 193.8 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[241]</sup>



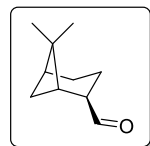
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.30$  (m, CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, CCCH), 6.29 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, OCHCH), 10.02 (d,  $J = 8$  Hz, OCH);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 24.6$  ppm (CH<sub>3</sub>), 80.1 (CHCC), 88.2 (CHCC), 136.8 (CHC(H)O), 140.9 (CHCC), 192.3 (HCO). Bekannte Verbindung.<sup>[242]</sup>



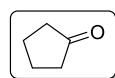
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.84$  ppm (t,  $J = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.36 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.40 – 1.52 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2.28 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), 6.50 (dd,  $J = 15.6$  Hz, 7.9 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 6.82 (dt,  $J = 15.2$ , 6.6 Hz,  $\text{OCHCH}$ ), 9.44 (d,  $J = 8.1$  Hz,  $\text{OCH}$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 14.0$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 32.6 ( $\text{CHCH}_2$ ), 132.9 ( $\text{CHCHC(H)O}$ ), 158.9 ( $\text{CHCHC(H)O}$ ), 193.9 ( $\text{HCO}$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[243]</sup>



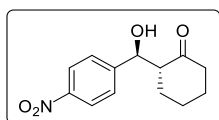
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.89$  ppm (t,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 – 1.45 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.58 (t,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.43 (dt,  $J = 7.3$ , 1.9,  $\text{CHCH}_2$ ), 9.74 (t,  $J = 1.9$  Hz,  $\text{OCH}$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 14.0$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{O(H)CCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 44.0 ( $\text{CH}_2\text{C(H)O}$ ), 203.2 ( $\text{HCO}$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[243]</sup>



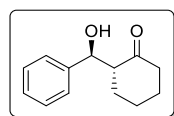
**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.29$  ppm (s,  $2\times\text{CH}_3$ ), 1.62 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.14 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.28 (m,  $2\times\text{CCH}$ ), 2.81 (m,  $\text{OCHCH}$ ), 9.63 (s,  $\text{OCH}$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 13.0$  ( $\text{OCHCHCH}_2$ ), 20.3 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 ( $\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}$ ), 39.2 ( $\text{CCH}$ ), 39.9 ( $\text{CCH}$ ), 40.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 48.7 ( $\text{OCHCH}$ ), 203.8 ( $\text{HCO}$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[127]</sup>



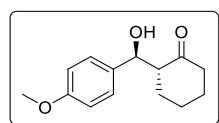
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.84 - 1.95$  ppm (m,  $2\times\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ), 2.04 – 2.16 (m,  $2\times\text{CH}_2\text{C}$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 23.1$  ppm ( $2\times\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ), 38.2 ( $2\times\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ), 220.5 ( $\text{C}$ ). Bekannte Verbindung.<sup>[244]</sup>



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.35 - 1.85$  ppm (m,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.36 – 2.41 (m,  $\text{C(O)CH}_2$ ), 2.49 – 2.52 (m,  $\text{C(O)CCH}_a$ ), 2.58 – 2.62 (m, 1 H,  $\text{C(O)CH}_b$ ), 4.09 (s,  $\text{OH}$ ), 4.91 (d,  $J = 7.9$  Hz,  $\text{C(OH)H}_a$ ), 5.50 (s(br),  $\text{C(OH)H}_b$ ), (7.52 (d,  $J = 8.0$  Hz,  $2\times\text{CCCH}$ ), 8.22 (d,  $J = 7.9$  Hz,  $\text{O}_2\text{NCCH}$ ). HPLC (Chiralpak AD Säule, *n*-Heptan / 2-Propanol = 90/10, 1.0 ml·min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 254$  nm):  $t_R = 24.66$  (minor), 32.18 min (major). Bekannte Verbindung.<sup>[217]</sup>

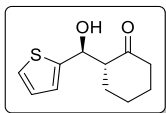


**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.23 - 1.37$  ppm (m,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51 – 1.81 (m,  $\text{C(O)CH}_2$ ), 2.07 – 2.11 (m,  $\text{C(O)CH}_a$ ), 2.60 – 2.67 (m,  $\text{C(O)CH}_b$ ), 3.97 (s,  $\text{OH}$ ), 4.80 (d,  $J = 8.8$  Hz,  $\text{C(OH)H}_a$ ), 5.40 (d(br),  $J = 2.4$  Hz,  $\text{C(OH)H}_b$ ), 7.30 – 7.36 (m,  $5\times\text{CH}_{Ar}$ ). HPLC (Chiralpak AD Säule, *n*-Heptan / 2-Propanol = 90:10, 1.0 ml·min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 254$  nm):  $t_R = 24.24$  (minor), 32.44 min (major). Bekannte Verbindung.<sup>[217]</sup>



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.24 - 1.32$  ppm (m,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.57 – 1.80 (m,  $\text{C(O)CH}_2$ ), 2.08 – 2.11 (m,  $\text{C(O)CH}_a$ ), 2.57 – 2.63 (m,  $\text{C(O)CH}_b$ ), 3.81 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.94 (s,  $\text{OH}$ ), 4.75 (d,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{C(OH)H}_a$ ), 5.34 (s(br),  $\text{C(OH)H}_b$ ), 6.88 – 6.90 (m,  $2\times\text{OCCCH}$ ), 7.23 – 7.24 (m,  $2\times\text{CHCCH}$ ). HPLC (Chiralpak AD *n*-Heptan / 2-Propanol = 90:10, 1.0 ml·min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 254$  nm):  $t_R = 31.24$  (minor), 33.44 min (major). Bekannte Verbindung.<sup>[217]</sup>





**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.34 – 1.40 (m, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.63 – 1.86 (m, C(O)CH<sub>2</sub>), 2.10 – 2.13(m, C(O)CHa), 2.63 – 2.70 (m, C(O)CHb), 4.11 (s, OH), 5.09 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H, C(OH)Ha), 5.57 (s(br), C(OH)Hb), 6.93 – 6.96 (m, SCHCHCH), 7.3 (m, SCH). HPLC (Chiralpak AD *n*-Heptan / 2-Propanol = 90:10, 1.0 ml·min<sup>-1</sup>,  $\lambda$  = 254 nm):  $t_R$  = 24.46 (minor), 32.74 min (major). Bekannte Verbindung.<sup>[217]</sup>

---

## 12. Literaturverzeichnis

- [1] M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [2] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [3] Wilhelm Ostwald (Ed.) *Werdegang einer Wissenschaft, Sieben gemeinverständliche Vorträge aus der Geschichte der Chemie*, **1908**.
- [4] <http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/Praktikum/Heterogen%20Katalyse.pdf>; Stand 13.05.2013.
- [5] F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 92.
- [6] M. Braun, O. Teichert, A. Zweck, *Zukünftige Technologien* **2006**, 1.
- [7] H. C. v. Carlowitz, J. Hamberger, R. Mehler (Eds.) *Sylvicultura oeconomica. Oder Hauswirtschaftliche Nachricht und Naturmäßige Anweisung zur Wilden Baum-Zucht*, oekom-verl. Ges. für ökologische Kommunikation, München, **2013**.
- [8] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry. Theory and Practice*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2000**.
- [9] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/nachhaltige-chemie#textpart-1>; Stand 15.05.2017.
- [10] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [11] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2010**.
- [12] <http://www.dataphysics.de/startseite/grenzflaechen-verstehen/grundlagen/tenside-und-kritische-mizellbildungskonzentration-cmc/>; Stand 15.05.2017.
- [13] A. Meister, *Habilitationsschrift. Aggregationsverhalten klassischer und bipolarer Amphiphile an der Luft-Wasser-Grenzfläche und in wässriger Volumenphase*, Halle-Wittenberg, **2008**.
- [14] G. Riess, *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1107.
- [15] N. T. Southall, K. A. Dill, A. D. J. Haymet, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 521.
- [16] B. Helms, C. O. Liang, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2005**, 38, 5411.
- [17] B. M. Rossbach, K. Leopold, R. Weberskirch, *Angew. Chem. Int. Ed* **2006**, 45, 1309.
- [18] S. R. K. Minkler, B. H. Lipshutz, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed* **2011**, 50, 7820.
- [19] W. Hiller, N. Engelhardt, A.-L. Kampmann, P. Degen, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2015**, 48, 4032.
- [20] A.-L. Kampmann, M. Luksin, I. Pretzer, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 1704.
- [21] A.-L. Kampmann, T. Grabe, C. Jaworski, R. Weberskirch, *RSC Adv.* **2016**, 6, 99752.
- [22] M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16892.
- [23] S. Piogé, A. Nesterenko, G. Brotons, S. Pascual, L. Fontaine, C. Gaillard, E. Nicol, *Macromolecules* **2011**, 44, 594.
- [24] a) Y.-L. Li, L. Zhu, Z. Liu, R. Cheng, F. Meng, J.-H. Cui, S.-J. Ji, Z. Zhong, *Angew. Chem. Int. Ed* **2009**, 48, 9914; b) L.-P. Lv, J.-P. Xu, X.-S. Liu, G.-Y. Liu, X. Yang, J. Ji, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 2292.
- [25] Y. Kim, M. H. Pourgholami, D. L. Morris, M. H. Stenzel, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 12777.
- [26] a) Y.-C. Hu, C.-Y. Pan, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 968; b) A. Li, H. P. Luehmann, G. Sun, S. Samarajeewa, J. Zou, S. Zhang, F. Zhang, M. J. Welch, Y. Liu, K. L. Wooley, *ACS nano* **2012**, 6, 8970.
- [27] J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromoleular Systems*, Elsevier Science, Oxford, **1975**.

- [28] H. Morawetz in *Advances in Catalysis*, Elsevier, **1969**, pp. 341–371.
- [29] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 7338.
- [30] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 7174.
- [31] E. Paetzold, G. Oehme, C. Fischer, M. Frank, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *200*, 95.
- [32] N. A. Isley, R. T. H. Linstadt, E. D. Slack, B. H. Lipshutz, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13196.
- [33] a) B. H. Lipshutz, A. R. Abela, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5329; b) B. H. Lipshutz, D. W. Chung, B. Rich, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3793; c) B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1329; d) G.-P. Lu, C. Cai, B. H. Lipshutz, *Green Chem.* **2013**, *15*, 105.
- [34] J. C. Fennewald, B. H. Lipshutz, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1097.
- [35] C. M. Gabriel, M. Keener, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3968.
- [36] a) B. H. Lipshutz, G. T. Aguinaldo, S. Ghorai, K. Voigtritter, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1325; b) B. H. Lipshutz, S. Ghorai, G. T. Aguinaldo, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 953.
- [37] a) B. H. Lipshutz, M. Hageman, J. C. Fennewald, R. Linstadt, E. Slack, K. Voigtritter, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11378; b) S. Handa, J. C. Fennewald, B. H. Lipshutz, *Angew. Chem. Int. Ed* **2014**, *53*, 3432.
- [38] a) N. A. Isley, R. T. H. Linstadt, S. M. Kelly, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4734; b) R. T. H. Linstadt, C. A. Peterson, D. J. Lippincott, C. I. Jette, B. H. Lipshutz, *Angew. Chem. Int. Ed* **2014**, *53*, 4159.
- [39] B. H. Lipshutz, S. Ghorai, *Aldrichimica Acta* **2012**, *3*.
- [40] B. H. Lipshutz, S. Ghorai, A. R. Abela, R. Moser, T. Nishikata, C. Duplais, A. Krasovskiy, R. D. Gaston, R. C. Gadwood, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4379.
- [41] V. Kumar, A. Chatterjee, M. Banerjee, *Synth. Commun.* **2015**, *45*, 2364.
- [42] L. Lempke, A. Ernst, F. Kahl, R. Weberskirch, N. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1491.
- [43] M. R. Buchmeiser, *Polymeric materials in organic synthesis and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [44] D. Schönfelder, K. Fischer, M. Schmidt, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2005**, *38*, 254.
- [45] Y. Wang, X. Song, S. Shao, H. Zhong, F. Lin, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7693.
- [46] Z. Zheng, J. Wang, M. Zhang, L. Xu, J. Ji, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 307.
- [47] T. Kotre, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 871.
- [48] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 858.
- [49] B. Gall, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1152.
- [50] M. T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics* **2004**, *23*, 4817.
- [51] M. Bortenschlager, N. Schollhorn, A. Wittmann, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 520.
- [52] P. Cotanda, A. Lu, J. P. Patterson, N. Petzetakis, R. K. O'Reilly, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2377.
- [53] B. L. Moore, A. Lu, D. A. Longbottom, R. K. O'Reilly, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2304.
- [54] A. Lu, T. P. Smart, T. H. 3. Epps, D. A. Longbottom, R. K. O'Reilly, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7233.
- [55] S. Sobhani, Z. P. Parizi, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3540.
- [56] R. Pal, S. Sarkar, N. Chatterjee, A. K. Sen, *Tetrahedron Letters* **2014**, *55*, 1452.
- [57] A. A. Jafari, M. Ghadami, *Environ. Chem. Lett.* **2016**, *14*, 215.
- [58] N. Armenise, D. Malferrari, S. Ricciardulli, P. Galletti, E. Tagliavini, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3177.
- [59] J. Lu, J. Dimroth, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12984.
- [60] L.-C. Lee, J. Lu, M. Weck, C. W. Jones, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 784.

- [61] a) R. Luxenhofer, A. Schulz, C. Roques, S. Li, T. K. Bronich, E. V. Batrakova, R. Jordan, A. V. Kabanov, *Biomaterials* **2010**, *31*, 4972; b) P. Persigehl, R. Jordan, O. Nuyken, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6977.
- [62] K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed* **2010**, *49*, 6288.
- [63] J. Ulbricht, R. Jordan, R. Luxenhofer, *Biomaterials* **2014**, *35*, 4848.
- [64] A. Sehlinger, B. Verbraeken, M. A. R. Meier, R. Hoogenboom, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3828.
- [65] B. Guillermin, S. Monge, V. Lapinte, J.-J. Robin, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1600.
- [66] T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Polym. J.* **1972**, *3*, 35.
- [67] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1830.
- [68] P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2009**.
- [69] R. Luxenhofer, Y. Han, A. Schulz, J. Tong, Z. He, A. V. Kabanov, R. Jordan, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1613.
- [70] a) K. Kempe, R. Hoogenboom, M. Jaeger, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6424; b) K. Kempe, A. Vollrath, H. W. Schaefer, T. G. Poehlmann, C. Biskup, R. Hoogenboom, S. Hornig, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1869.
- [71] O. Nuyken, G. Maier, A. Groß, H. Fischer, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 83.
- [72] G. H. Hsiue, A. X. Swamikannu, M. H. Litt, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1988**, *26*, 3043.
- [73] M. Miyamoto, K. Naka, M. Tokumizu, T. Saegusa, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1604.
- [74] K. Aoi, *Progress in Polymer Science* **1996**, *21*, 151.
- [75] E. Rossegger, V. Schenk, F. Wiesbrock, *Polymers* **2013**, *5*, 956.
- [76] a) S. Cesana, J. Auernheimer, R. Jordan, H. Kessler, O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 183; b) S. Cesana, A. Kurek, M. A. Baur, J. Auernheimer, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 608; c) A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928; d) B. R. Hsieh, M. H. Litt, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1388.
- [77] J. Kim, M. H. Litt, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1989**, *27*, 2711.
- [78] R. Luxenhofer, R. Jordan, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3509.
- [79] a) A. Abuchowski, T. van Es, N. C. Palczuk, F. F. Davis, *J. Biol. Chem.* **1977**, *252*, 3578; b) M. Barz, R. Luxenhofer, R. Zentel, M. J. Vicent, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1900.
- [80] R. Konradi, B. Pidhatika, A. Muhlebach, M. Textor, *Langmuir* **2008**, *24*, 613.
- [81] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [82] a) T. G. Bassiri, A. Levy, M. Litt, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1967**, *5*, 871; b) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda, K. Fukui, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1966**, *4*, 441; c) W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, *Angew. Chem. Int. Ed* **1966**, *5*, 875; d) D. A. Tomalia, D. P. Sheetz, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4*, 2253.
- [83] S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, T. Saegusa, *Macromolecules* **1986**, *19*, 535.
- [84] a) A. Makino, S. Kobayashi, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1251; b) R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 92.
- [85] M. Litt, A. Levy, J. Herz, *J. Macromol. Sci. A* **1975**, *9*, 703.
- [86] a) K. Lüdtkke; b) A. Levy, M. Litt, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1968**, *6*, 63.
- [87] Bruce Merrifield, *Science* **1986**, *232*, 341.
- [88] A. R. Mitchell, *Biopolymers: Peptide Synthesis* **2007**.
- [89] R. L. Letsinger, M. J. Kornet, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 2149.
- [90] E. Bayer, X. N. Liu, U. Tallarek, A. Ellwanger, K. Albert, M. Kutubuddin, *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 565.

- [91] Rapp Polymere, "TentaGel-Technical Overview", can be found under <http://www.rapp-polymer.com/index.php?id=1215&currency=eur>.
- [92] P. Hodge, D. C. Sherrington (Ed.) *Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis*, Eds. Wiley, New York, **1980**.
- [93] P. Hodge, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8542.
- [94] V. G. Desyatkin, M. V. Anokhin, V. O. Rodionov, I. P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1717.
- [95] S. Cañellas, C. Ayats, A. H. Henseler, M. A. Pericàs, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1383.
- [96] Z. Wang, J. Yan, X. Zhang, L. Wang, *Synthesis* **2009**, *2009*, 3744.
- [97] J. Liu, P. Li, Y. Zhang, K. Ren, L. Wang, G. Wang, *Chirality* **2010**, *22*, 432.
- [98] J. Yang, P. Li, L. Wang, *Synthesis* **2011**, 1295.
- [99] J. Yang, P. Li, L. Wang, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5543.
- [100] B. Tamami, M. M. Nezhad, S. Ghasemi, F. Farjadian, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *743*, 10.
- [101] A. Ciammaichella, V. Cardoni, A. Leoni, P. Tagliatesta, *Molecules* **2016**, *21*, 278.
- [102] Y. Uozumi, H. Danjo, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3384.
- [103] Y. Uozumi, Y. Nakai, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2997.
- [104] Y. Uozumi, R. Nakao, *ChemInform* **2003**, *34*, 194.
- [105] Y. Uozumi, T. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6921.
- [106] Y. Uozumi, Y. Matsuura, T. Arakawa, Y. M. A. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed* **2009**, *48*, 2708.
- [107] Y. Oe, Y. Uozumi, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1771.
- [108] O. W. Gooding, S. Baudart, T. L. Deegan, K. Heisler, J. W. Labadie, W. S. Newcomb, J.A. Porco Jr., P. van Eikeren, *J. Comb. Chem.*, *1999*, 113.
- [109] a) P. H. Toy, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 6329; b) P. H. Toy, T. S. Reger, P. Garibay, J. C. Garno, J. A. Malikayil, G.-y. Liu, K. D. Janda, *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 117.
- [110] a) M. C. McCairn, S. R. Tonge, A. J. Sutherland, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4847; b) S. M. Alesso, Z. Yu, D. Pears, P. A. Worthington, R. W. Luke, M. Bradley, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7163; c) C. Arunan, V. N. Rajasekharan Pillai, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 1290; d) P. G. Sasikumar, K. S. Kumar, C. Arunan, V. N. Rajasekharan Pillai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2886.
- [111] Z. Jia, K. Wang, B. Tan, Y. Gu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3693.
- [112] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651.
- [113] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.
- [114] E. J. Corey, J. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2647.
- [115] J. R. Parikh, W. v. E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5505.
- [116] C. Parmeggiani, C. Matassini, F. Cardona, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2030.
- [117] G. H. E. Müller, *Z. Elektroch.* **1927**, *33*, 561.
- [118] W. Brackmann, C. J. Gaasbeek, *Rec. Trav. Chim.*, *1966*, 242.
- [119] I. W. Arends, P. Gamez, R. A. Sheldon in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **2006**, pp. 235–279.
- [120] J. A. D. Cooper, W. Smith, M. Bacila, H. Medina, *J. Biol. Chem.* **1959**, 445.
- [121] M. J. McPherson, Z. B. Ogels, C. Stevens, K. D. S. YadavII, J. N. Keen, P. F. Knowles, *J. Biol. Chem.* **1992**, 8146.
- [122] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortes, Ch. S. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 3374.
- [123] I. P. Marko', P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, Ch. J. Urch, *Science* **1996**, 2044.
- [124] P. Gamez, I. W. C. E. Arends, J. Reedijk, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2003**, 2414.
- [125] P. Gamez, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, J. Reedijk, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 805.

- [126] E. T. T. Kumpulainen, A. M. P. Koskinen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10901.
- [127] J. M. Hoover, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16901.
- [128] J. M. Hoover, B. L. Ryland, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2357.
- [129] B. L. Ryland, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed* **2014**, *53*, 8824.
- [130] J. E. Steves, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15742.
- [131] J. E. Steves, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11184.
- [132] B. L. Ryland, S. D. McCann, T. C. Brunold, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12166.
- [133] M. A. Iron, A. M. Szpilman, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1368.
- [134] C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, 1007.
- [135] J. M. Hoover, B. L. Ryland, S. S. Stahl, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2599.
- [136] a) E. Müller, K. Schwabe, *Kolloid-Zeitschrift* **1930**, *52*, 163; b) P. Maity, C. S. Gopinath, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, *Green Chem.* **2009**, *11*, 554.
- [137] a) H. Li, Z. Zheng, M. Cao, R. Cao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *136*, 42; b) P. Miedziak, M. Sankar, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, A. F. Carley, D. W. Knight, S. H. Taylor, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Catalysis Today* **2011**, *164*, 315; c) A. J. Shakir, M. Florea, D. C. Culita, G. Ionita, C. Ghica, C. Stavarache, A. Hanganu, P. Ionita, *J. Porous Mater.* **2016**, *23*, 247.
- [138] H. T. Tan, Y. Chen, C. Zhou, X. Jia, J. Zhu, J. Chen, X. Rui, Q. Yan, Y. Yang, *Appl. Catal. B: Environment.* **2012**, *119-120*, 166.
- [139] R. A. Sheldon, *Catal. Today* **2015**, *247*, 4.
- [140] B. Karimi, H. Behzadnia, M. Bostina, H. Vali, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8634.
- [141] V. M. Shinde, E. Skupien, M. Makkee, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4144.
- [142] a) G. Wu, X. Wang, N. Guan, L. Li, *Appl. Catal. B: Environment.* **2013**, *136-137*, 177; b) L. Geng, M. Zhang, W. Zhang, M. Jia, W. Yan, G. Liu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3097.
- [143] M. Sadiq, R. &nbsp;S. Hussain, G. Zamin, *MRC* **2014**, *03*, 35.
- [144] M. B. Gawande, A. Rathi, I. D. Nogueira, C. A. A. Ghumman, N. Bundaleski, O. M. N. D. Teodoro, P. S. Branco, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 865.
- [145] V. Ravat, I. Nongwe, N. J. Coville, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *225*, 224.
- [146] a) M. Gruttadauria, L. F. Liotta, G. Deganello, R. Noto, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4997; b) V. Mahdavi, B. Ghalami-Choobar, H. R. Hasheminasab, *Chem. Eng. Commun.* **2014**, *202*, 1200; c) C. M. A. Parlett, D. W. Bruce, N. S. Hondow, M. A. Newton, A. F. Lee, K. Wilson, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 939; d) F. Rajabi, A. Pineda, S. Naserian, A. M. Balu, R. Luque, A. A. Romero, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1232; e) P. Sangtrirutnugul, T. Chairprasert, W. Hunsiri, T. Jitjaroendee, P. Songkhum, K. Laohasurayotin, T. Osotchan, V. Ervithayasuporn, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9*, 12812; f) G. Wu, Y. Gao, F. Ma, B. Zheng, L. Liu, H. Sun, W. Wu, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *271*, 14.
- [147] a) R. Ciriminna, P. Hesemann, J. J. E. Moreau, M. Carraro, S. Campestrini, M. Pagliaro, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5220; b) R. Hosseinpour, A. Pineda, M. Ojeda, A. Garcia, A. A. Romero, R. Luque, *Green Processing and Synthesis* **2014**, *3*.
- [148] P. J. Figiel, M. Leskelä, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1173.
- [149] P. J. Figiel, A. M. Kirillov, Y. Y. Karabach, M. N. Kopylovich, A. J. Pombeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *305*, 178.
- [150] P. J. Figiel, A. Sibaouih, J. U. Ahmad, M. Nieger, M. T. Räsänen, M. Leskelä, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2625.
- [151] Z. Hu, F. M. Kerton, *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, *413-414*, 332.
- [152] C. Chen, B. Liu, W. Chen, *Synthesis* **2013**, *45*, 3387.
- [153] G. Zhang, X. Han, Y. Luan, Y. Wang, X. Wen, L. Xu, C. Ding, J. Gao, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19255.

- [154] G. Yang, W. Zhu, P. Zhang, H. Xue, W. Wang, J. Tian, M. Song, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 542.
- [155] N. Tsubokawa, T. Kimoto, T. Endo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *101*, 45.
- [156] C. Bolm, T. Fey, *Chem. Commun.* **1999**, 1795.
- [157] P. Jolicoeur in *Introduction to Biometry* (Ed.: P. Jolicoeur), Springer US, Boston, MA, **1999**, pp. 1–2.
- [158] M. Gilhespy, M. Lok, X. Baucherel, *Catal. Today* **2006**, *117*, 114.
- [159] C. Tanyeli, A. Guemues, *ChemInform* **2003**, *34*, 1639.
- [160] P. Ferreira, E. Phillips, D. Rippon, S. C. Tsang, W. Hayes, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6851.
- [161] A. Gheorghie, A. Matsuno, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1016.
- [162] M. A. Subhani, M. Beigi, P. Eilbracht, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2903.
- [163] A. Bogdan, D. T. McQuade, *J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 17.
- [164] A. K. Tucker-Schwartz, R. L. Garrell, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12718.
- [165] K. Saito, K. Hirose, T. Okayasu, H. Nishide, M. T. W. Hearn, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9752.
- [166] Z.-g. Wang, Y. Jin, X.-h. Cao, M. Lu, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4149.
- [167] Y. Huangfu, Q. Sun, S. Pan, X. Meng, F.-S. Xiao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1556.
- [168] Y. Shi, Y. Nabaie, T. Hayakawa, M.-a. Kakimoto, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1923.
- [169] L. Rogan, N. L. Hughes, Q. Cao, L. M. Dornan, M. J. Muldoon, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1720.
- [170] J.-A. Jiang, J.-L. Du, Z.-G. Wang, Z.-N. Zhang, X. Xu, G.-L. Zheng, Y.-F. Ji, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1677.
- [171] C. W. Y. Chung, P. H. Toy, *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 115.
- [172] B. H. Lipshutz, M. Hageman, J. C. Fennewald, R. Linstadt, E. Slack, K. Voigtritter, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11378.
- [173] B.-T. Chen, K. V. Bukhryakov, R. Sougrat, V. O. Rodionov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1313.
- [174] J. E. Steves, Y. Preger, J. R. Martinelli, C. J. Welch, T. W. Root, J. M. Hawkins, S. S. Stahl, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1548.
- [175] J. F. Greene, J. M. Hoover, D. S. Mannel, T. W. Root, S. S. Stahl, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 1247.
- [176] J. C. A. Flanagan, L. M. Dornan, M. G. McLaughlin, N. G. McCreanor, M. J. Cook, M. J. Muldoon, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1281.
- [177] D. Konning, W. Hiller, M. Christmann, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5258.
- [178] V. Jeena, S. Sithebe, R. S. Robinson, *Synth. Commun.* **2015**, *45*, 1484.
- [179] C. Liu, Z. Yang, S. Guo, Y. Zeng, N. Zhu, X. Li, Z. Fang, K. Guo, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8570.
- [180] B. Chen, L. Wang, S. Gao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851.
- [181] C. A. Denard, J. F. Hartwig, H. Zhao, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2856.
- [182] F. G. Mutti, A. Orthaber, J. H. Schrittwieser, J. G. de Vries, R. Pietschnig, W. Kroutil, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8046.
- [183] C. V. Voss, C. C. Gruber, W. Kroutil, *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, *47*, 741.
- [184] A. Prastaro, P. Ceci, E. Chiancone, A. Boffi, R. Cirilli, M. Colone, G. Fabrizi, A. Stringaro, S. Cacchi, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1929.
- [185] J. S. Willemsen, R. P. Megens, G. Roelfes, J. C. M. van Hest, F. P. J. T. Rutjes, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2892.
- [186] N. Rios-Lombardia, C. Vidal, E. Liardo, F. Moris, J. Garcia-Alvarez, J. Gonzalez-Sabin, *Angew. Chem. Int. Ed* **2016**, *55*, 8691.
- [187] K. Tenbrink, M. Seßler, J. Schatz, H. Gröger, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2363.
- [188] S. Borchert, E. Burda, J. Schatz, W. Hummel, H. Gröger, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2012**, *84*, 89.



- [189] M. Heidlindemann, G. Rulli, A. Berkessel, W. Hummel, H. Gröger, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1099.
- [190] H. Sato, W. Hummel, H. Groger, *Angew. Chem. Int. Ed* **2015**, *54*, 4488.
- [191] H. Sand, *Masterarbeit. Synthese und Charakterisierung von amphiphilen Poly(2-Oxazolinen) mit Bipyridinliganden für die Katalyse*, Dortmund, **2013**.
- [192] W. S. H. Witte, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1974, 996.
- [193] Y.-R. Hong, C. B. Gorman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9019.
- [194] J. J. S. Lamba, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1801.
- [195] U. S. Schubert, O. Nuyken, G. Hochwimmer, *Designed Monomers and Polymers* **200**, *3*, 245.
- [196] C. Janiak, S. Deblon, H.-P. Wu, M. J. Kolm, P. Klüfers, H. Piotrowski, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 150721521.
- [197] C. D. Eisenbach, A. Gödel, M. Terskan-Reinold, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1077.
- [198] a) A. Gödel, U. S. Schubert, C. D. Eisenbach, *J. Microscopy* **1997**, *186*, 67; b) J. Y. Lu, B. R. Cabrera, R.-J. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4608.
- [199] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin u.a., **2004**.
- [200] <https://www.psi.ch/swissfel/the-high-and-low-spin-states-of-feiibpy32>; Stand 15.05.2017.
- [201] A. Nakajima, *Chemical Physics Letters* **1973**, *21*, 200.
- [202] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.
- [203] R. Winter, F. Noll, C. Czeslik, *Methoden der biophysikalischen Chemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [204] H. Schnablegger und Y. Singh, *The SAXS Guide*, **2013**.
- [205] <http://www.biophy.de/?p=500>; Stand 15.05.2017.
- [206] D. I. Svergun, M. H. J. Koch, *Rep. Prog. Phys.* **2003**, *66*, 1735.
- [207] J. Slemr, F. Slemr, H. D'Souza, R. Partridge, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1061*, 75.
- [208] N. Engelhardt, A. Ernst, A.-L. Kampmann, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2783.
- [209] Niels ten Brummelhuis, *Dissertation. Self-assembly of cross-linked polymer micelles into complex higher-order aggregates*, Paderborn, **2011**.
- [210] T.-X. Lav, P. Lemechko, E. Renard, C. Amiel, V. Langlois, G. Volet, *React. Funct. Poly.* **2013**, *73*, 1001.
- [211] A. A. Alzahrani, A. H. Erbse, C. N. Bowman, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1874.
- [212] E. G. Doyagüez, J. Rodríguez-Hernández, G. Corrales, A. Fernández-Mayoralas, A. Gallardo, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7676.
- [213] K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1265.
- [214] H. Cho, Y. Nishimura, Y. Yasui, S. Kobayashi, S.-i. Yoshida, E. Kwon, M. Yamaguchi, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2661.
- [215] [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/52583?lang=de&region=DE&cm\\_sp=Insite-\\_-prodRecCold\\_xorders-\\_-prodRecCold2-1](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/52583?lang=de&region=DE&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xorders-_-prodRecCold2-1); Stand 15.05.2017.
- [216] Andrea Ernst, *Dissertation. Synthese und Anwendung katalytisch aktiver polymerer Nanopartikel*, Dortmund, **2016**.
- [217] Y. Qian, X. Zheng, Y. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 3672.
- [218] M. Grøtli, C. H. Gotfredsen, J. Rademann, J. Buchardt, A. J. Clark, J. Ø. Duus, M. Meldal, *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 108.
- [219] B.-D. Park, Y.-S. Lee, *React. Funct. Poly.* **2000**, *44*, 41.
- [220] R. Santini, M. C. Griffith, M. Qi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8951.
- [221] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell, *Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope*, BIOS, Oxford, **2003**.

- [222] P. Gamez, C. Simons, R. Steensma, W. L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1293.
- [223] Simone Krees, *Chemisches Gleichgewicht und photostationäres Gleichgewicht, Praxis der Naturwissenschaften Chemie*, Aulis Verlag, **2012**.
- [224] J. D. Dunn, J. T. Watson, M. L. Bruening, *Analyt. Chem.* **2006**, *78*, 1574.
- [225] C. T. Supuran, *Biochem. J.* **2016**, *473*, 2023.
- [226] S. Lindskog, *Pharmacol. Therapeut.* **1997**, *74*, 1.
- [227] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2003**.
- [228] K. Shimizu, J. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, *PNAS* **1998**, *95*, 6234.
- [229] M. Fairhead, K. A. Johnson, T. Kowatz, S. A. McMahon, L. G. Carter, M. Oke, H. Liu, J. H. Naismith, C. F. van der Walle, *Chem. Commun.* **2008**, 1765.
- [230] A. Drathen, J. Reiber, C. Krumm, M. Meuris, J. C. Tiller, C. M. Niemeyer, S. Brakmann, *Chemistry Select* **2016**, *1*, 4765.
- [231] A. Drathen, H. Sand, R. Weberskirch, S. Brakmann, *Coupled biocatalytic reaction path for converting CO<sub>2</sub> into solid carbonate*, TU Dortmund, **2017**.
- [232] Krömer, N. ger, *Science* **1999**, *286*, 1129.
- [233] S. Takahashi, H. Togo, *Synthesis* **2009**, *2009*, 2329.
- [234] I. Chiarotto, *Synth. Commun.* **2016**, *46*, 1840.
- [235] J. M. Alvarez-Calero, Z. D. Jorge, G. M. Massanet, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6344.
- [236] H. Bader, H. Hopf, H. Jäger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1193.
- [237] T. Moragas, J. Cornella, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17702.
- [238] O. Vechorkin, X. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed* **2009**, *48*, 2937.
- [239] R. Prebil, G. Stavber, S. Stavber, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 395.
- [240] M. Bhardwaj, H. Sharma, S. Paul, J. H. Clark, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4952.
- [241] C. Cheng, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed* **2012**, *51*, 9422.
- [242] B. Muller, J.-P. Ferezou, A. Pancrazi, J.-Y. Lallemand, *B. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 13.
- [243] R. A. Fernandes, V. Bethi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 40561.
- [244] G. Zhang, X. Wen, Y. Wang, W. Mo, C. Ding, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4665.





## 13. Anhang

### 13.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ABNO	9-Azabicyclo[3.3.1]nonane <i>N</i> -Oxyl
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AcCl	Acetylchlorid
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration
CROP	kationische Ringöffnungspolymerisation
CuAAC	Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition
DIPEA	Diisopropylethylamin
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAP	4- <i>N,N</i> -(Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
FT-IR	Fouier-Transformation-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDDMA	1,6-Hexandioldimethacrylat
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICP	Induziert gekoppeltes Plasma
IPA	Isopropanol
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektroskopie
MWCO	Molecular Weight Cut Off
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMI	<i>N</i> -Methylimidazol
NMR	Kernmagnetresonanz (engl.: nuclear magnetic resonance)
NP	Nanopartikel
Nu	Nukleophil
OTf	Triflat
OES	Optische Emissions Spektroskopie
P	Polymer
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglykol
<i>pKa</i>	Dekadisch-logarithmische Säurekonstante
PMMA	Poly-Methylmethacrylat
ppm	Parts per million
RT	Raumtemperatur
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
theor.	theoretisch

THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn over frequenzy
UV/Vis	Ultra-Violett-sichtbar vgl. Zum Vergleich

### Symbole

Đ	Dispersität
$d_H$	hydrodynamischer Radius
dr	Diastereomerenverhältnis
ee	Enantiomerenverhältnis
eq.	Äquivalent
g	Gramm
h	Stunde
$h^{-1}$	pro Stunde
Hz	Hertz
K	Geschwindigkeitskonstante
M	Molar
m	milli
min	Minute
nm	Nanometer
p	Druck
T	Temperatur
t	Zeit
wt%	Gewichtsprozent
$\mu$	micro
$\delta$	chemische Verschiebung
$\nu$	Wellenzahl
$\lambda$	Wellenlänge

## 13.2 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Schematischer Energieverlauf einer Reaktion mit (rot) und ohne (gelb) Katalysator. <sup>[4]</sup>	3
<b>Abbildung 2:</b> Die zwölf Prinzipien der Grünen Chemie. <sup>[8]</sup>	5
<b>Abbildung 3:</b> Schematische Struktur von Amphiphilen (A); Beispiele für Tenside (B); hydrophober Teil (rot), hydrophiler Teil (blau).	6
<b>Abbildung 4:</b> Schematische Bildung von Mizellen in Wasser. <sup>[12]</sup>	7
<b>Abbildung 5:</b> Verschiedene Ausprägungsformen der selbst-organisierten Aggregaten. $p^{3D}$ = Packungsparameter. <sup>[13]</sup>	7
<b>Abbildung 6:</b> Schematische Darstellung der Kern- und Schalenvernetzung von amphiphilen Blockcopolymeren.	8
<b>Abbildung 7:</b> Von <i>Lipshutz et al.</i> verwendeten Amphiphile PTS und TPGS-750M. <sup>[39][40]</sup>	9
<b>Abbildung 8:</b> Beispiele für die von <i>Weberskirch et al.</i> verschieden-funktionalisierten Polymere für die mizellare Katalyse in Wasser. Für RhPPh <sub>3</sub> -katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen beziehungsweise Rh/Ir-katalysierte Hydroaminomethylierung von 1-Octen mit N,N-Dimethylamin (A), <sup>[50][49][51]</sup> Pd-Carben-katalysierte C-C-Kupplung (B), <sup>[44]</sup> Co(III)-Salen katalysierte HKR von Epoxiden <sup>[17]</sup> und Cu(I)BiPy-katalysierte ATRP von MMA (D). <sup>[47]</sup>	11
<b>Abbildung 9:</b> Beispiele für die von <i>O`Reilly et al.</i> verschieden-funktionalisierten Polymere für die mizellare Katalyse in Wasser. Für Acylierungen (A), <sup>[52]</sup> Diels-Alder-Reaktion (B) <sup>[53]</sup> und asymmetrische Aldolreaktion (C). <sup>[54]</sup>	12
<b>Abbildung 10:</b> Von <i>Weck et al.</i> synthetisiertes Poly(2-oxazolin) für die Realisierung einer Eintopf-Tandem-Reaktion zweier sich inhibierender Katalysatoren. <sup>[59]</sup>	13
<b>Abbildung 11:</b> Von <i>Weck et al.</i> synthetisiertes Poly(2-oxazolin) für die Realisierung einer Eintopf-Tandem-Reaktion mit einem Säure- und einem Basenkatalysator. <sup>[60]</sup>	14
<b>Abbildung 12:</b> Allgemeine Struktur von 2-Oxaoilen (links); Amphiphilie durch sequentielle Verwendung von hydrophilen und hydrophoben Monomeren (rechts).	14
<b>Abbildung 13:</b> Initiatoren für die kationische, ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolin. <sup>[68,69]</sup>	15
<b>Abbildung 14:</b> Unterschiedliche Synthesestrategien zu funktionalisierten 2-Oxazolin. <sup>[60]</sup>	16
<b>Abbildung 15:</b> Einige literaturbekannte, unterschiedlich funktionalisierte 2-Oxazoline. <sup>[75,76,77,78]</sup>	16
<b>Abbildung 16:</b> Struktureller Aufbau des Polymerrückrates eines Poly(2-Oxazolins) (links) und eines Polypeptids (rechts).	16
<b>Abbildung 17:</b> Mechanismus der lebenden kationischen, ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolin. <sup>[66,83]</sup>	17

<b>Abbildung 18:</b> Mögliche Übertragungsreaktionen bei der lebenden kationischen Ringöffnungs-Polymerisation von 2-Oxazolinen. ....	18
<b>Abbildung 19:</b> Allgemeine Struktur eines Merrifield-Harzes (A) und TentaGels (B).....	19
<b>Abbildung 20:</b> Beispiele für chirale, auf Merrifield-Harzen immobilisierte Katalysatoren. Chiraler bis-Oxazolin-Kupfer-Komplex (A), <sup>[94]</sup> ionische Flüssigkeit mit <i>L</i> -Prolin (B), <sup>[96]</sup> chirales Amin (C) <sup>[95]</sup> und chiraler Pyrrolidin-Organkatalysator (D). <sup>[97]</sup> .....	20
<b>Abbildung 21:</b> Beispiele für auf TentaGelen immobilisierte Katalysatoren von <i>Uozumi et al.</i> . Bis-Pyridin-Pd-Komplex (A), <sup>[104]</sup> Triphenylphosphin-Pd-Komplex (B) <sup>[102,103,105]</sup> und chiraler Imidazoindol-Phosphin-Ligand (C). <sup>[106]</sup> .....	21
<b>Abbildung 22:</b> HCP-A-B Katalysator (A) und seine Anwendung in Eintop-Tandem-Katalysen (B). Hydrolyse-Henry-Reaktion (Ba) und Hydrolyse-Knoevenagel-Reaktion (Bb). <sup>[111]</sup> .....	22
<b>Abbildung 23:</b> Aktives Zentrum der Galaktose Oxidase (links) und Kristallstruktur (rechts). <sup>[119,121]</sup> .....	23
<b>Abbildung 24:</b> Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach <i>Semmelhack et al.</i> <sup>[122]</sup> .....	23
<b>Abbildung 25:</b> Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach <i>Markó et al.</i> <sup>[123]</sup> ..	24
<b>Abbildung 26:</b> Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach <i>Sheldon et al.</i> <sup>[119,124,125]</sup> .....	24
<b>Abbildung 27:</b> Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach <i>Koskinen et al.</i> <sup>[126]</sup> .....	25
<b>Abbildung 28:</b> Katalysatorsystem zur Oxidation von primären Alkoholen nach <i>Stahl et al.</i> <sup>[127]</sup> ...	25
<b>Abbildung 29:</b> Katalysatorsystem zur Oxidation von primären und sekundären Alkoholen nach <i>Stahl et al.</i> <sup>[129–131]</sup> .....	25
<b>Abbildung 30:</b> Aktueller, möglicher Katalysezyklus nach <i>Stahl et al.</i> <sup>[128]</sup> .....	26
<b>Abbildung 31:</b> TEMPO-katalysierte Oxidation eines Alkohols über ein Oxammonium-Kation. <sup>[122]</sup> .....	27
<b>Abbildung 32:</b> Für die Farbgebung der Reaktion verantwortlichen Komplexe. <sup>[128]</sup> .....	27
<b>Abbildung 33:</b> Vergleich der strukturellen Gemeinsamkeiten des sechs-gliedrigen Übergangszustandes bei der Cu / TEMPO-katalysierten (A) und Oppenauer-Oxidation (B). <sup>[132–134]</sup> .....	28
<b>Abbildung 34:</b> Röntgenkristallstruktur des bimolekularen Kupferoxids [(BiPy)Cu(OH) <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub> ]. <sup>[135]</sup> .....	28
<b>Abbildung 35:</b> Untersuchungen zur Reaktivitätsdiskrepanz zwischen benzyllischen und aliphatischen Alkoholen anhand von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol. <sup>[128]</sup> .....	28



<b>Abbildung 36:</b> Beispiele für literaturbekannte, wasserlösliche Liganden für die Kupfer-TEMPO-katalysierte Oxidation von Alkoholen. Imidazoliumsalz (A), <sup>[152]</sup> pytl- $\beta$ -CD (B), <sup>[153]</sup> Pyridyl-PDMS-Ligand (C) <sup>[151]</sup> und Arylpyrrolcarbaldimid (D). <sup>[150]</sup> .....	30
<b>Abbildung 37:</b> Von <i>Rodionov et al.</i> 2015 entwickeltes, trifunktionales Trägermaterial für die aerobe Oxidation von Alkoholen in Wasser. <sup>[173]</sup> .....	32
<b>Abbildung 38:</b> Optimiertes Katalysatorsystem von <i>Stahl et al.</i> für großtechnische Anwendungen. <sup>[174]</sup> .....	32
<b>Abbildung 39:</b> Anwendung der Batch-Fahrweise von <i>Stahl et al.</i> bei der Synthese einer Rosuvastatin-Vorstufe. <sup>[174]</sup> .....	33
<b>Abbildung 40:</b> Anwendung der kontinuierlichen Durchfluss-Fahrweise in einem PTFE Reaktor von <i>Stahl et al.</i> bei der Oxidation von 1-Boc-3-hydroxyazetidin. <sup>[174]</sup> .....	33
<b>Abbildung 41:</b> Eintopf-ähnliche Methode (A) und Trennung mittels PDMS-Fingerhut-Membran (B) nach <i>Gröger et al.</i> . <sup>[189,190]</sup> .....	35
<b>Abbildung 42:</b> Verfahrensschema zur Realisierung der Aufgabenstellungen in Kapitel 4 – 6. 1: Synthese der verschieden-funktionalisierten Monomere; 2: Synthese und Charakterisierung der amphiphilen Polymere; 3: Mizellbildung beziehungsweise Kern-Vernetzung zu stabilen Nanopartikeln; 4: Katalyse-Experimente (Optimierung, Substratscreening, Rezyklierbarkeit); 5: Realisierung von verschiedenen Eintopf-Tandem-Katalysen. ....	37
<b>Abbildung 43:</b> Verfahrensschema zur Realisierung der Aufgabenstellungen in Kapitel 7 und 8. 1: Funktionalisierung und Charakterisierung der heterogenen Trägermaterialien; 2: Katalyse-Experimente (Substratscreening, Rezyklierbarkeit, Kupfer-Leaching) in verschiedenen Lösemitteln. ....	38
<b>Abbildung 44:</b> Schematische Darstellung des zu synthetisierenden, amphiphilen Poly(2-oxazolins). ....	39
<b>Abbildung 45:</b> Zu synthetisierendes hydrophobes, Bipyridin-funktionalisiertes 2-Oxazolin Monomer <b>M4</b> . ....	39
<b>Abbildung 46:</b> Synthese des 2- <i>n</i> -Heptyl-2-Oxazolines ( <b>M2</b> ). <sup>[192]</sup> .....	40
<b>Abbildung 47:</b> Selektive in situ Entschützung einer Methoxyfunktionalität des Bipyridins <b>L1</b> zu <b>L2</b> . <sup>[193]</sup> .....	40
<b>Abbildung 48:</b> Synthese der 2-Oxazolin Monomere <b>M3</b> , <b>M4</b> und <b>M4.1</b> . <sup>[77,193]</sup> .....	41
<b>Abbildung 49:</b> Notwendigkeit des Abstandhalters (A, rot) in <b>M4</b> auf Grund des bimolekularen Übergangszustandes (B). <sup>[130]</sup> .....	41
<b>Abbildung 50:</b> Nukleophile Ringöffnung von $\epsilon$ -Caprolactons (2) durch Monoethanolamin. <sup>[77]</sup> ....	42
<b>Abbildung 51:</b> Umsubstitution zur Dichlorverbindung <b>4</b> . <sup>[77]</sup> .....	42
<b>Abbildung 52:</b> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -katalysierte Ringschlussreaktion zum 2-Oxazolin <b>M3</b> . <sup>[77]</sup> .....	42

<b>Abbildung 53:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <b>M3</b> .	43
<b>Abbildung 54:</b> Etherkupplung zum Bipyridin-substituierten 2-Oxazolin <b>M4</b> .	43
<b>Abbildung 55:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <b>M4</b> .	44
<b>Abbildung 56:</b> Koordination von <b>M4</b> mit $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2$ zu <b>M4.1</b> . <sup>[194]</sup>	44
<b>Abbildung 57:</b> Protonenshift im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach erfolgreicher Koordination mit $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2$ .	45
<b>Abbildung 58:</b> Synthese des amphiphilen Poly(2-oxazolines) <b>P1</b> mittels Direktpolymerisation von <b>M4</b> .	45
<b>Abbildung 59:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polymer <b>P1</b> .	46
<b>Abbildung 60:</b> GPC-Messung von <b>P1</b> .	46
<b>Abbildung 61:</b> Partielle Terminierung des aktiven Kettenendes durch Bipyridin.	47
<b>Abbildung 62:</b> <b>M4.1-Fe</b> <sup>II</sup> ( $\text{PF}_6$ ) <sub>2</sub> -Komplex.	47
<b>Abbildung 63:</b> Energieniveaudigramm der <i>d</i> -Orbitale eines Metallions im kugelsymmetrischen und oktaedrischen Ligandenfeld. <sup>[199]</sup>	48
<b>Abbildung 64:</b> Energieniveaudiagramm mit Besetzung der <i>d</i> -Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld von $\text{Fe}^{2+}$ . <sup>[199]</sup>	49
<b>Abbildung 65:</b> Valenzbindungsdiagramme eines $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_3^{2+}$ <i>low-spin</i> - (oben) und <i>high-spin</i> -Komplexes (unten). <sup>[199]</sup>	49
<b>Abbildung 66:</b> Synthese des amphiphilen Poly(2-oxazolines) <b>P1.1</b> mittels Direktpolymerisation von <b>M4.1</b> sowie anschließender Fällung der Eisenionen.	50
<b>Abbildung 67:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <b>P1.1</b> nach der Fällung der vorkoordinierten Eisenionen.	50
<b>Abbildung 68:</b> GPC-Messung von <b>P1.1</b> .	51
<b>Abbildung 69:</b> Synthese des amphiphilen Poly(2-oxazolines) <b>PP2</b> mittels Direktpolymerisation von <b>M3</b> sowie anschließender polymeranalogen Einführung von <b>L2</b> zu <b>P2</b> .	52
<b>Abbildung 70:</b> Mögliche Nebenreaktion bei der Aufarbeitung des Präpolymers.	52
<b>Abbildung 71:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <b>PP2</b> .	53
<b>Abbildung 72:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <b>P2</b> vor der Dialyse mit den Rückständen von <b>L2</b> (rot markiert).	53
<b>Abbildung 73:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <b>P2</b> nach der Dialyse.	54
<b>Abbildung 74:</b> GPC-Messung von <b>P2</b> vor der Dialyse (links) und danach (rechts).	54
<b>Abbildung 75:</b> Schematische Zusammenfassung der drei Syntheseansätze.	55

---

<b>Abbildung 76:</b> Schematische Bildung von Mizellen in Wasser. <sup>[12]</sup> .....	56
<b>Abbildung 77:</b> Fluoreszenzsonde Pyren. ....	56
<b>Abbildung 78:</b> Fluoreszenz-Emissionsspektren der wässrigen Verdünnungsreihe von <b>P5</b> mit Pyren. ....	57
<b>Abbildung 79:</b> Bestimmung der cmc der mizellaren Aggregate von <b>P5</b> in Wasser. ....	57
<b>Abbildung 80:</b> DLS-Messung der mizellen Aggregate von <b>P5</b> in Wasser. ....	58
<b>Abbildung 81:</b> Experimentell bestimmte (schwarz) und entschmierte (rot) Streukurve der Mizellen von <b>P5</b> in Wasser. ....	60
<b>Abbildung 82:</b> Guinier-Auftragung der Mizellen von <b>P5</b> in Wasser. ....	61
<b>Abbildung 83:</b> Paarabstandsverteilungsfunktion der mizellen Aggregate von <b>P5</b> in Wasser. ....	61
<b>Abbildung 84:</b> Beziehungen zwischen Aggregatsform (mitte) und Streukurve (links) bzw. Paarabstandsverteilungsfunktion (rechts) der vermessenen Mizellen in Wasser. <sup>[205,206]</sup> .....	62
<b>Abbildung 85:</b> Paarabstandsverteilungsfunktion der Mizellen von <b>P2 – P7</b> in Wasser. ....	62
<b>Abbildung 86:</b> Gaschromatogramm am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Acetonitril. 5 mol% CuBr, 5 mol% <b>L1</b> , 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI. ....	64
<b>Abbildung 87:</b> Reaktivität von Cu(I)-Salzen in der Alkohol-Oxidation nach Stahl et al. in Acetonitril; A: Reaktionsbedingungen, B: Benzylalkohol, C: 2-Octen-1-ol, D: <i>n</i> -Nonanol. 5 mol% Cu(I)-Salz, 5 mol% <b>L1</b> , 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI. ....	65
<b>Abbildung 88:</b> Einfluss der Grenzflächengröße auf die katalytische Aktivität am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol. 5 mol% CuBr, 5 mol% <b>L1</b> , 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI. ....	66
<b>Abbildung 89:</b> Vergleich der Aktivitäten von <b>P1</b> (Direktpolymerisation) und <b>P2</b> (polymeranaloge Kupplung des Liganden) am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser. 5 mol% Cu(I)-Salz, 5 mol% <b>P1/P2</b> -Ligand, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI. ....	66
<b>Abbildung 90:</b> Einfluss der Zusammensetzung und Größe des polymeren Liganden am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% <b>P2/P4/P5/P6</b> -Ligand, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI. ....	67
<b>Abbildung 91:</b> Oxidation von Benzylalkohol (A1), Oct-2-en-1-ol (A2) und <i>n</i> -Nonanol (A3) unter homogenen Bedingungen in Acetonitril mit <b>L1</b> (A); unter mizellaren Bedingungen in Wasser mit <b>P5</b> (B). 5 mol% CuBr, 5 mol% <b>L1/P5</b> -Ligand, 5 mol% TEMPO, 10 mol% NMI. ....	68
<b>Abbildung 92:</b> Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems ( <b>P5</b> ) am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% <b>P5</b> -Ligand, 5 mol% <i>N</i> -Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI. ....	70

---

<b>Abbildung 93:</b> Schematische Darstellung der erfolgreichen Synthese der katalytisch-aktiven, amphiphilen Poly(2-oxazoline) für die mizellare Cu(I) / <i>N</i> -Oxyl-katalysierte Oxidation. PA = Polymer-analoge Etherkupplung; CROP = kationische, ringöffnende Polymerisation. ....	71
<b>Abbildung 94:</b> Schematischer Aufbau des zu synthetisierenden Triblockcopolymer und des nach Vernetzung erhaltenen, sternförmigen Nanopartikels. ....	73
<b>Abbildung 95:</b> Mögliche Funktionalitäten für eine spätere radikalische Vernetzung. ....	73
<b>Abbildung 96:</b> Syntheschema für die Kern-vernetzten Triblockcopolymer Nanopartikeln. ....	74
<b>Abbildung 97:</b> Syntheseroute zum Alkin-funktionalisierten 2-Oxazolin <b>M5</b> . <sup>[78]</sup> ....	75
<b>Abbildung 98:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>M5</b> . ....	75
<b>Abbildung 99:</b> Syntheseroute zu den amphiphilen, Bipyridin-funktionalisierten Triblockcopolymeren. ....	76
<b>Abbildung 100:</b> Amphiphiles, Bipyridin-funktionalisiertes Triblockcopolymer <b>P11</b> . ....	76
<b>Abbildung 101:</b> Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese durch die UV-induzierte Thiol-Alkin-Vernetzung. A: Mizellbildung der amphiphilen Blockcopolymer in Wasser (1 mM); B: Entfernen des Sauerstoffs durch Entgasen mit Argon für 30 min, anschließende Homogenisierung mittels Sonifizierung (5 min); C: Einlagerung von 2-Propanthiol (0.06 eq. pro Alkin), und Heptadecan (1 µl); D: Vernetzungsreaktion: 2.5 h bei UV-Bestrahlung; E: kernvernetzte Nanopartikel. <sup>[208]</sup> ....	77
<b>Abbildung 102:</b> Möglicher Mechanismus der UV-induzierten Thiol-Alkin-Vernetzung. <sup>[209]</sup> ....	78
<b>Abbildung 103:</b> Schematischer Aufbau des, über die UV-induzierte Thiol-Alkin-Vernetzung erhaltenen, Kern-vernetzten Nanopartikels <b>NPS1</b> . ....	78
<b>Abbildung 104:</b> Syntheseroute zum Azid-funktionalisierten 2-Oxazolin <b>M6</b> . <sup>[210]</sup> ....	79
<b>Abbildung 105:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>M6</b> . ....	80
<b>Abbildung 106:</b> Synthese des Acrylat-funktionalisierten 2-Oxazolins <b>M7</b> . <sup>[211]</sup> ....	80
<b>Abbildung 107:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>M7</b> . ....	81
<b>Abbildung 108:</b> Synthese des amphiphilen, Bipyridin- und Acrylat-funktionalisierten Poly(2-oxazolins) <b>P12</b> . ....	82
<b>Abbildung 109:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>PP12</b> . ....	82
<b>Abbildung 110:</b> Syntheseroute zum Styrol-funktionalisierten 2-Oxazolin <b>M8</b> . <sup>[211,212]</sup> ....	83
<b>Abbildung 111:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>M8</b> . ....	84
<b>Abbildung 112:</b> Syntheseroute zu den amphiphilen, Bipyridin-funktionalisierten Tri- und Tetrablockcopolymer. ....	85

<b>Abbildung 113:</b> Amphiphiles, Bipyridin-funktionalisiertes Triblockcopolymer <b>P13</b> .....	86
<b>Abbildung 114:</b> Amphiphiles, Bipyridin-funktionalisiertes Tetrablockcopolymer <b>P15</b> .....	87
<b>Abbildung 115:</b> Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese durch die Mikroemulsionstechnik. A: Mizellbildung der amphiphilen Blockcopolymere in Wasser (10 mM); B: Entfernen des Sauerstoffs durch Engasen mit Argon für 30 min, anschließende Homogenisierung mittels Sonifizierung (5 min); C: Einlagerung von HDDMA (50 Gew%), AIBN (0.2 Gew%) und Heptadecan (1 µl); D: Vernetzungsreaktion: 85 °C, 24 h; E: kernvernetzte Nanopartikel. <sup>[20,21]</sup> .....	89
<b>Abbildung 116:</b> Schematischer Aufbau der Kern-vernetzten Nanopartikel <b>NP1 – NP3</b> .....	90
<b>Abbildung 117:</b> DLS-Graphen der Kernvernetzten Nanopartikel <b>NP1, NP2</b> und <b>NP3</b> . ....	90
<b>Abbildung 118:</b> TEM-Aufnahmen der Nanopartikel <b>NP1</b> (A1 – A3), <b>NP2</b> (B1 – B3) und <b>NP3</b> (C1 – C3). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller.....	91
<b>Abbildung 119:</b> Rezyklierbarkeit des Nanopartikel-Katalysatorsystems ( <b>NP2</b> ) am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% <b>NP2</b> -Ligand, 5 mol% <i>N</i> -Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI. ....	94
<b>Abbildung 120:</b> Schematische Darstellung der erfolgreichen Synthese der katalytisch-aktiven, kernvernetzten, sternartigen Nanopartikel, auf Poly(2-oxazolin)-Basis. P = Polymerisation, V = Vernetzung mittels Mikroemulsion.....	95
<b>Abbildung 121:</b> Eintopfreaktion bestehend aus CALB-katalysierter Esterspaltung gefolgt von Cu(I) / <i>N</i> -Oxyl-katalysierter Alkoholoxidation.....	97
<b>Abbildung 122:</b> Eintopfreaktion bestehend aus Cu(I) / <i>N</i> -Oxyl-katalysierter Alkoholoxidation gefolgt von einer <i>L</i> -Prolin katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion.....	98
<b>Abbildung 123:</b> Syntheschema der repräsentativen Acetylester. <sup>[214]</sup> .....	98
<b>Abbildung 124:</b> REM-Aufnahmen von dem CALB funktionalisierten Immobead 150 (A1 – A3); Schematischer Aufbau (B). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. ....	100
<b>Abbildung 125:</b> CALB katalysierte Esterspaltung von Tributyrin. ....	100
<b>Abbildung 126:</b> Schematische Durchführung der Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse.....	103
<b>Abbildung 127:</b> Tandem-Katalyse bestehend aus einer Cu(I) / <i>N</i> -Oxyl-katalysierten Oxidation von Alkoholen und einer nachfolgenden <i>L</i> -Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion. ....	105
<b>Abbildung 128:</b> Struktur des amphiphilen, <i>L</i> -Prolin-funktionalisierten Polyacrylates <b>PAE</b> und des entsprechenden vernetzten Nanopartikels <b>NPAE</b> . <sup>[216]</sup> .....	105
<b>Abbildung 129:</b> Bestimmung der Diastereoselektivitäten mittels <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie am Beispiel von 2-(Hydroxy(phenyl)methyl)cyclohexan-1-on .....	108
<b>Abbildung 130:</b> Schematische Durchführung der Zwei-Stufen-Tandem-Katalyse.....	109

- Abbildung 131:** Schematische Darstellung der Tandem-Katalyse bestehend aus einer Cu(I) / *N*-Oxyl-katalysierten Oxidation von Alkoholen und einer nachfolgenden *L*-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion..... 110
- Abbildung 132:** Schematische Darstellung des hier verwendeten TentaGels **TG2**..... 113
- Abbildung 133:** Syntheseroute zum katalytisch aktivem TentaGel **TG3**.<sup>[193]</sup>..... 114
- Abbildung 134:** FT-IR-Spektroskopie als Beweis für eine erfolgreiche Immobilisierung von **L2** auf **TG2**. ..... 115
- Abbildung 135:** REM-Aufnahmen der TentaGele **TG1** (A1 – A4), **TG2** (B1 – B4) und **TG3** (C1 – C4). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 116
- Abbildung 136:** REM-EDX-Messung von **TG3**; A: Probenaufnahme mit 10 keV; B: Strahlengang bei der Messung; C: Gemessene elementspezifische Linien; D: Intensitäten der Cu- und Br-Linien über Strahlengang von B. Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 117
- Abbildung 137:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Acetonitril. 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI. ... 121
- Abbildung 138:** Teilreaktionsschritt des Katalysekreislaufs mit Wasser als Nebenprodukt.<sup>[128]</sup>.. 122
- Abbildung 139:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI..... 123
- Abbildung 140:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Cyclohexan. 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI. . 124
- Abbildung 141:** Schematische Darstellung des hier verwendeten Merrifield-Harzes MR2. .... 127
- Abbildung 142:** Syntheseroute zum katalytisch-aktiven Merrifield-Harz **MR3**.<sup>[193]</sup> ..... 128
- Abbildung 143:** REM-Aufnahmen der Merrifield-Harze **MR1** (A1 – A3), **MR2** (B1 – B3) und **MR3** (C1 – C3). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 129
- Abbildung 144:** REM-EDX-Messung von **MR3**; Probenaufnahme mit 10 keV; Gemessene elementspezifische Linien. Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 130
- Abbildung 145:** Rezyklierbarkeit des **MR3**- (links) und **TG3**-Systems (rechts) am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Cyclohexan. 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI. .... 132
- Abbildung 146:** Rezyklierbarkeit des **MR3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Toluol. 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI..... 134
- Abbildung 147:** Optimierte Rezyklierbarkeit des **MR3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Toluol; Anpassung der Reaktionstemperatur auf 40 °C, für ABNO ab dem vierten Lauf und für TEMPO ab dem dritten. 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% *N*-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI..... 135

- Abbildung 148:** Immobilisierung eines Enzyms über dessen Histidin-Tag an einen NTA-Liganden-Nickel-Komplex. .... 137
- Abbildung 149:** Schematische Darstellung der zweistufigen Biomineralisierung von Kohlenstoffdioxid zu Carbonat. .... 137
- Abbildung 150:** Syntheseroute des NTA-funktionalisierten TentaGels **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>**.<sup>[224]</sup> ..... 138
- Abbildung 151:** FT-IR-Spektren der funktionalisierten TentaGele; A: Syntheseschritt 1 zu **TG-NHS**; B: Syntheseschritt 2 zu **TG-NTA**; C: Vergleich von **TG-COOH** zu **TG-NTA**. .... 139
- Abbildung 152:** FT-IR-Messungen von **TG-NTA** vor und nach der Beladung mit **Fe<sup>(III)</sup>Cl<sub>3</sub> (TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>)**. .... 140
- Abbildung 153:** REM-Aufnahmen der unterschiedlich funktionalisierten TentaGele. **TG-COOH** (A1 – A4); **TG-NHS** (B1 – B4); **TG-NTA** (C1 – C4); **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>** (D1 – D4). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 141
- Abbildung 154:** REM/EDX-Messung von **TG-NTA-Fe<sup>(III)</sup>**. Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 142
- Abbildung 155:** Schematische Darstellung der zweistufigen Biomineralisierung von Kohlenstoffdioxid zu Carbonat. .... 143
- Abbildung 156:** Mechanismus der  $\beta$ -Carboanhydrase-vermittelten Umwandlung von Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat.<sup>[228,229,231]</sup> ..... 143
- Abbildung 157:** Stellvertreter-Reaktion zur Erforschung der Enzymaktivität.<sup>[231]</sup> ..... 144
- Abbildung 158:** Verfahrensschema zur Realisierung der Aufgabenstellungen in Kapitel 4 – 6. 1: Synthese der verschieden-funktionalisierten Monomere; 2: Synthese und Charakterisierung der amphiphilen Polymere; 3: Mizellbildung beziehungsweise Kern-Vernetzung zu stabilen Nanopartikeln; 4: Katalyse-Experimente (Optimierung, Substratscreening, Rezyklierbarkeit); 5: Realisierung von verschiedenen Eintopf-Tandem-Katalysen. .... 146
- Abbildung 159:** Die drei untersuchten Ansätze zur Etablierung der Bipyridin-Funktionalität im hydrophoben Teil eines amphiphilen Poly(2-Oxazolins). Direktpolymerisation von **M4** (A), Vorkoordinierung mit **Fe(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** und Polymerisation von **M4.1** (B) und Aufbau eines Präpolymers mit **M3** und anschließende Polymer-analoge Etherkupplung von **L2** (C). .... 146
- Abbildung 160:** Charakterisierung der Bipyridin-funktionalisierten, amphiphilen Blockcopolymere auf Poly(2-oxazolin)-Basis am Beispiel von **P5**. .... 147
- Abbildung 161:** Einfluss der Zusammensetzung und Größe des polymeren Liganden bei der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser (A). Vergleich der Aktivitäten von **P1** (Direktpolymerisation) und **P2** (polymeranaloge Kupplung des Liganden) bei Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser (B). Rezyklierbarkeit von **P5** bei der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser (C); 5 mol% CuBr, 5 mol% Polymer-Ligand, 5 mol% N-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI. .... 148

- Abbildung 162:** Schematischer Aufbau des zu synthetisierenden Triblockcopolymers und des nach Vernetzung erhaltenen, sternförmigen Nanopartikels (A); bimolekularen Übergangszustandes während der Katalyse (B).<sup>[128]</sup> ..... 149
- Abbildung 163:** Synthetisierte verschieden-funktionalisierte 2-Oxazolin-Monomere für die nachträgliche Vernetzung zu stabilen, Kern-vernetzten Nanopartikeln..... 149
- Abbildung 164:** Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese durch die Mikroemulsionstechnik. A: Mizellbildung der amphiphilen Blockcopolymere in Wasser (10 mM); B: Entfernen des Sauerstoffs durch Engasen mit Argon für 30 min, anschließende Homogenisierung mittels Sonifizierung (5 min); C: Einlagerung von HDDMA (50 Gew%), AIBN (0.2 Gew%) und Heptadecan (1 µl); D: Vernetzungsreaktion: 85 °C, 24 h; E: kernvernetzte Nanopartikel.<sup>[20,21]</sup> ..... 150
- Abbildung 165:** DLS-Graphen der kernvernetzten Nanopartikel **NP1**, **NP2** und **NP3**; TEM-Aufnahmen der Nanopartikel **NP1** (A1 – A3), **NP2** (B1 – B3) und **NP3** (C1 – C3). Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 151
- Abbildung 166:** Rezyklierbarkeit des Nanopartikel-Katalysatorsystems (NP2) am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser. 5 mol% CuBr, 5 mol% NP2-Ligand, 5 mol% N-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI. .... 151
- Abbildung 167:** Schematische Durchführung der Zwei-Stufen-Tandem-Katalyse. .... 152
- Abbildung 168:** Schematische Darstellung der Tandem-Katalyse bestehend aus einer Cu(I) / N-Oxyl-katalysierten Oxidation von Alkoholen und einer nachfolgenden L-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion..... 153
- Abbildung 169:** Verfahrensschema für die Realisierung der Aufgabenstellung von Kapitel 7 und 8. 1: Funktionalisierung und Charakterisierung der heterogenen Trägermaterialien; 2: Katalyseexperimente (Substratscreening, Rezyklierbarkeit, Kupfer-Leaching) in verschiedenen Lösemitteln..... 154
- Abbildung 170:** REM-Aufnahmen der TentaGele **TG1** (A1 – A3), **TG2** (B1 – B3) und **TG3** (C1 – C3); REM-EDX-Messung von **TG3**; D1: Strahlengang bei der Messung, 10 keV; D2: Gemessene elementspezifische Linien; D3: Intensitäten der Cu- und Br-Linien über Strahlengang von B. Angefertigt von Frau Monika Meuris im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tiller. .... 155
- Abbildung 171:** Rezyklierbarkeit des **TG3**-Katalysatorsystems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Acetonitril (A), Wasser (B) und Cyclohexan (C). 5 mol% CuBr, 5 mol% **TG3**-Ligand, 5 mol% N-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI..... 155
- Abbildung 172:** Rezyklierbarkeit des **MR3**-Systems am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Cyclohexan (A), Toluol (B) und Toluol mit Anpassung der Reaktionstemperatur auf 40 °C, für ABNO ab dem vierten Lauf und für TEMPO ab dem dritten (C). 5 mol% CuBr, 5 mol% **MR3**-Ligand, 5 mol% N-Oxyl-Radikal, 10 mol% NMI..... 156
- Abbildung 173:** Schematische Darstellung der zweistufigen Biomineralisierung von Kohlenstoffdioxid zu Carbonat. .... 157

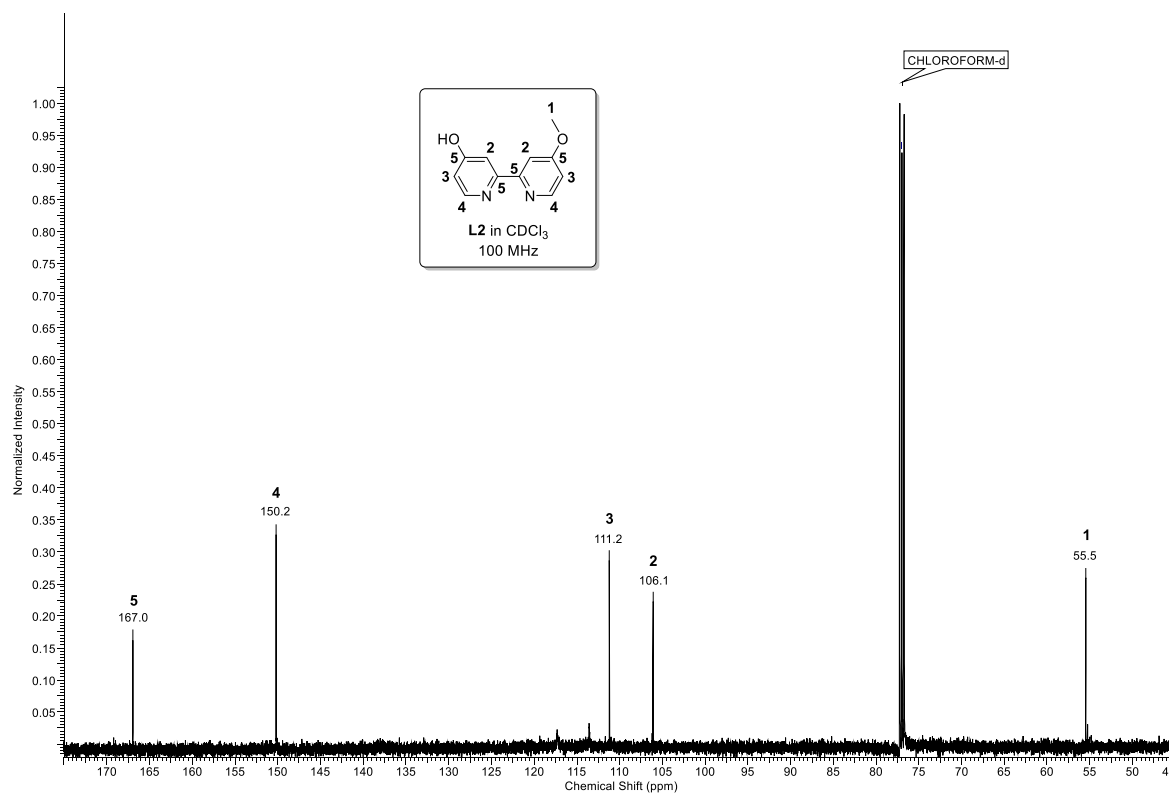
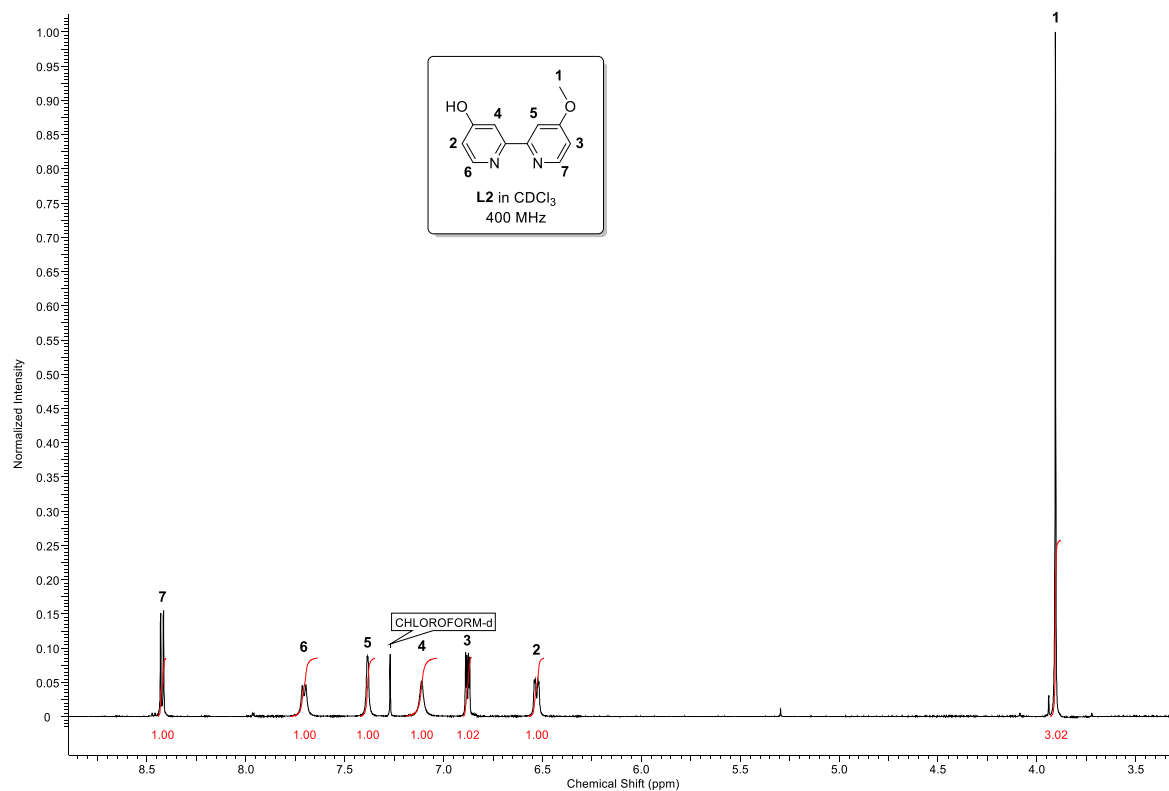


### 13.3 Tabellenverzeichnis

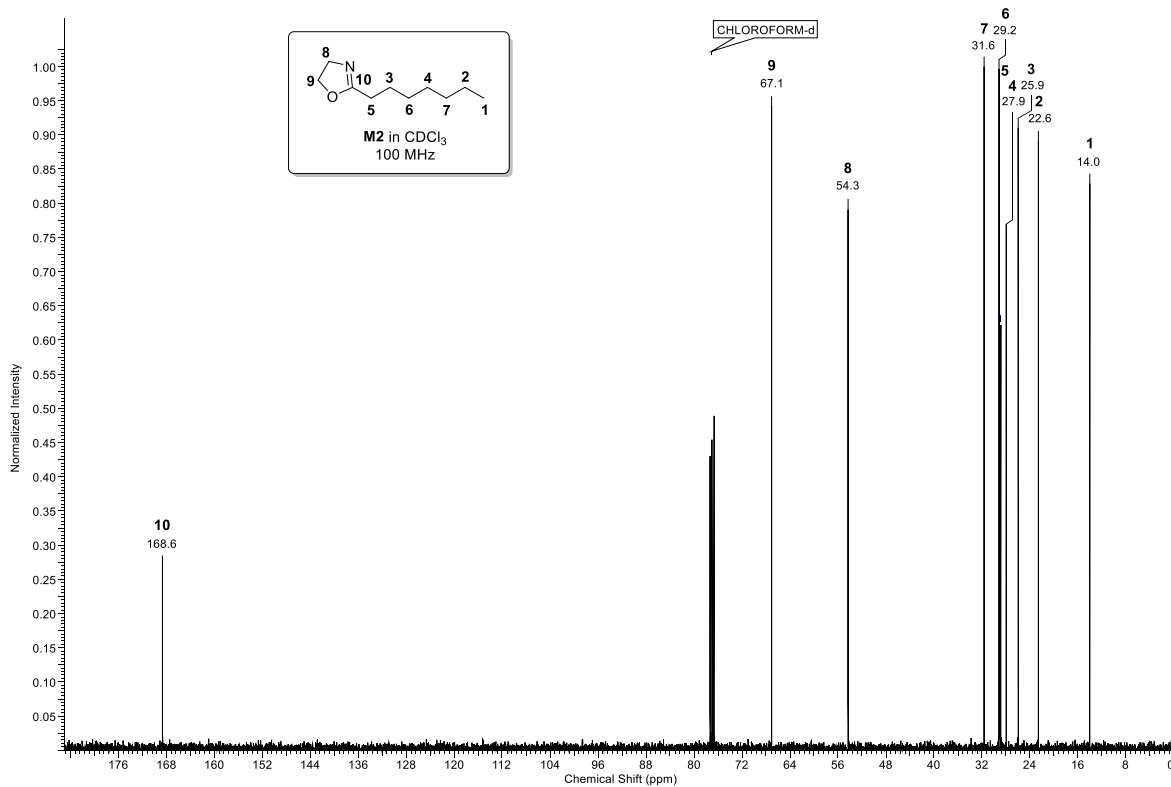
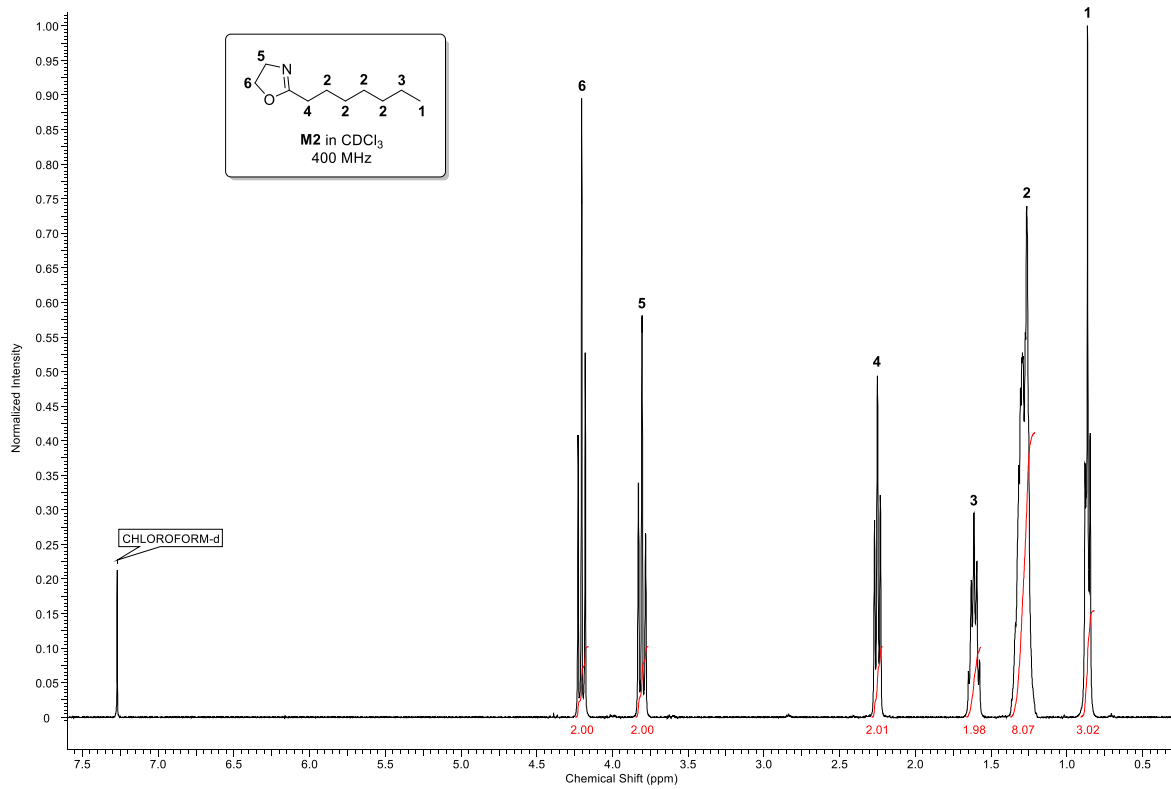
<b>Tabelle 1:</b> Vergleich der drei Polymerisationsvarianten. ....	55
<b>Tabelle 2:</b> Hydrodynamische Durchmesser $d_h$ von <b>P1 – P10</b> , bestimmt mittels DLS. ....	59
<b>Tabelle 3:</b> Durch Guinier-Auftragung (Gui) und Paarabstandsverteilungsfunktion (Paar) bestimmten Gyration- und Kugelradien von <b>P2 – P7</b> . ....	63
<b>Tabelle 4:</b> Zusammenfassung der Polymercharakterisierung von <b>P1 – P10</b> . ....	63
<b>Tabelle 5:</b> Einfluss der Polymerzusammensetzung und -größe auf die katalytische Aktivität am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol unter mizellaren Bedingungen in Wasser. ....	67
<b>Tabelle 6:</b> Substratscreening der mizellaren Oxidation in Wasser. <sup>a</sup> .....	69
<b>Tabelle 7:</b> Charakterisierung des amphiphilen Triblockcopolymer <b>P11</b> . ....	77
<b>Tabelle 8:</b> DLS-Messungen des amphiphilen Triblockcopolymer <b>P11</b> . ....	77
<b>Tabelle 9:</b> DLS-Messungen des kernvernetzten Nanopartikels <b>NPS1</b> . ....	78
<b>Tabelle 10:</b> Charakterisierung der amphiphilen Tri- ( <b>P13, P14</b> ) und Tetrablockcopolymer ( <b>P15</b> ). .....	87
<b>Tabelle 11:</b> DLS-Messungen der amphiphilen Tri- ( <b>P13, P14</b> ) und Tetrablockcopolymer ( <b>P15</b> ). ....	88
<b>Tabelle 12:</b> DLS-Messungen der kernvernetzten Nanopartikel <b>NP1, NP2</b> und <b>NP3</b> . ....	90
<b>Tabelle 13:</b> Einfluss der Kernvernetzung auf die katalytische Aktivität der Polymere <b>P13 – P15</b> am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol in Wasser. <sup>a</sup> ....	92
<b>Tabelle 14:</b> Substratscreening der Nanopartikel-katalysierten Oxidation in Wasser. <sup>a</sup> ....	93
<b>Tabelle 15:</b> Synthetisierte Acetylestern. ....	99
<b>Tabelle 16:</b> CALB katalysierte Esterspaltung von repräsentativen Acetylestern. <sup>a</sup> .....	101
<b>Tabelle 17:</b> Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Zwei-Stufen-Tandem-Katalyse. <sup>a</sup> ....	102
<b>Tabelle 18:</b> Zwei-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse von repräsentativen Acetylestern zu den korrespondierenden Aldehyden. <sup>a</sup> ....	104
<b>Tabelle 19:</b> Charakterisierung der polymeren, <i>L</i> -Prolin-funktionalisierten Trägermaterialien <b>PAE</b> und <b>NPAE</b> . <sup>[215]</sup> ....	106
<b>Tabelle 20:</b> Inhibierungsexperimente der beiden Katalysatorsysteme. <sup>a</sup> ....	106
<b>Tabelle 21:</b> Ein-Stufen-Eintopf-Tandem-Katalyse von repräsentativen Alkoholen zu den korrespondierenden $\beta$ -Hydroxyketonen. <sup>a</sup> .....	107
<b>Tabelle 22:</b> Oxidation von 4-Nitrobenzylalkohol zu dem korrespondierenden Aldehyd mittels des Cu(I) / <i>N</i> -Oxyl-Systems. <sup>a</sup> ....	109

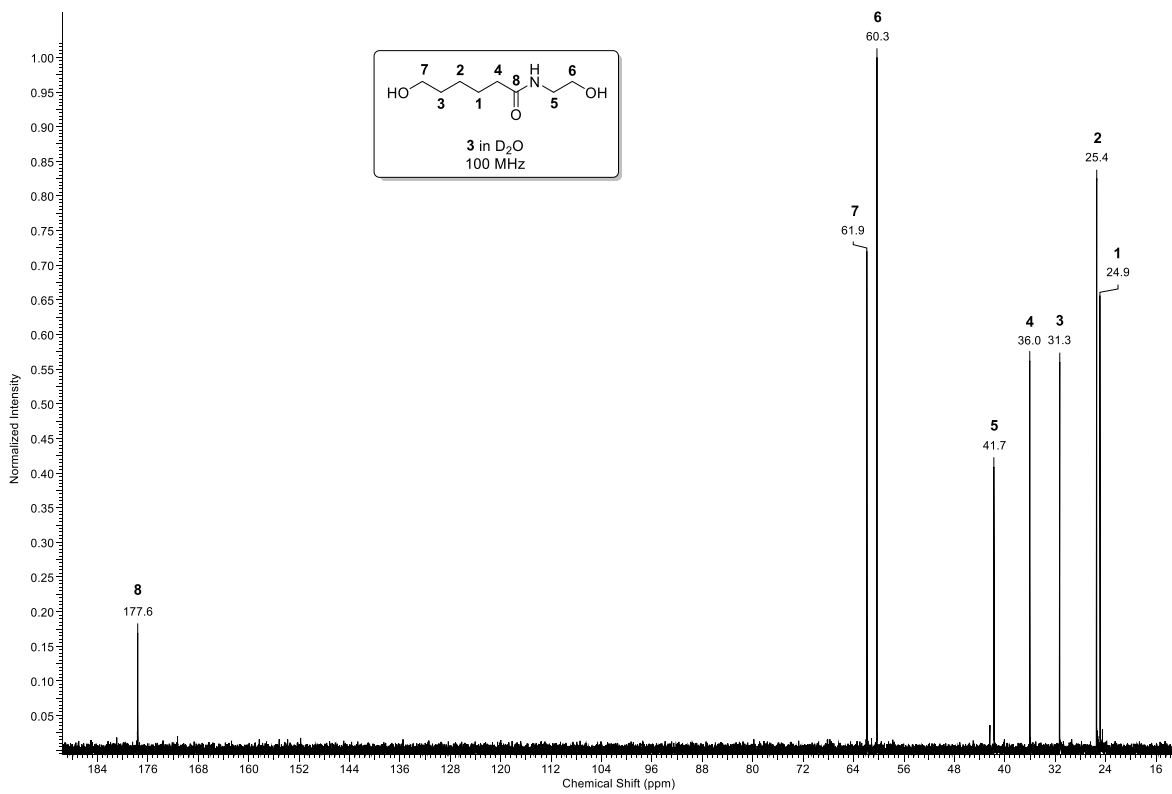
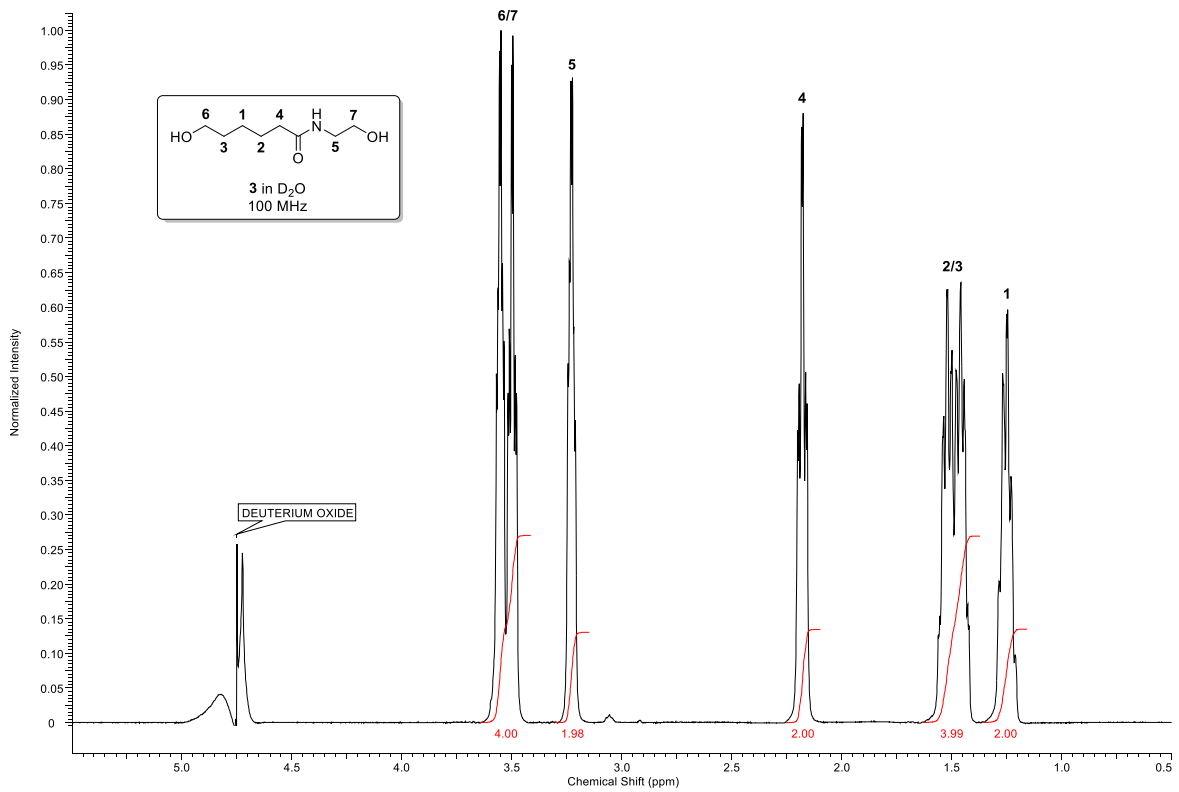
<b>Tabelle 23:</b> Aktivitäten und Kupfer-Leaching in verschiedenen Lösemitteln mit dem <b>TG3</b> -System. <sup>a</sup> .....	118
<b>Tabelle 24:</b> Kupfer-Leaching des <b>TG3</b> -Systems in Acetonitril am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol. <sup>a</sup> .....	119
<b>Tabelle 25:</b> Substratscreening der Oxidation mit <b>TG3</b> in Acetonitril. <sup>a</sup> .....	120
<b>Tabelle 26:</b> Vorläufiges Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des <b>TG3</b> -Systems in Wasser. <sup>a</sup> .....	122
<b>Tabelle 27:</b> Vorläufiges Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des <b>TG3</b> -Systems in Cyclohexan. <sup>a</sup> .....	123
<b>Tabelle 28:</b> Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des <b>MR3</b> -Systems in Cyclohexan. <sup>a</sup> .....	131
<b>Tabelle 29:</b> Substratscreening der Oxidation unter Verwendung des <b>MR3</b> -Systems in Toluol. <sup>a</sup> .....	133
<b>Tabelle 30:</b> Kupfer-Leaching des <b>MR3</b> -Systems in Toluol am Beispiel von der Oxidation von Benzylalkohol. <sup>a</sup> .....	134
<b>Tabelle 31:</b> Charakterisierung der amphiphilen Tri- ( <b>P13</b> , <b>P14</b> ) und Tetrablockcopolymeren ( <b>P15</b> ). .....	150
<b>Tabelle 32:</b> DLS-Messungen der amphiphilen Tri- ( <b>P13</b> , <b>P14</b> ) und Tetrablockcopolymeren ( <b>P15</b> ). .....	150

## 13.4 NMR-Spektren

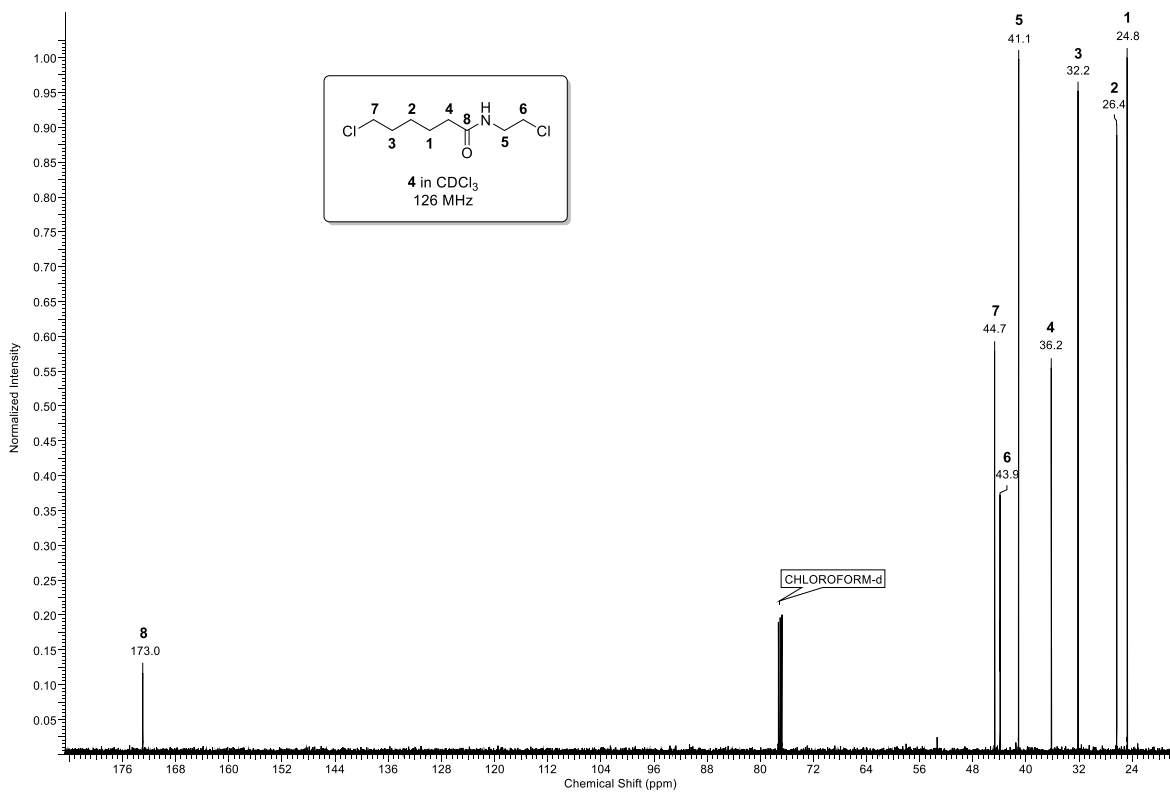
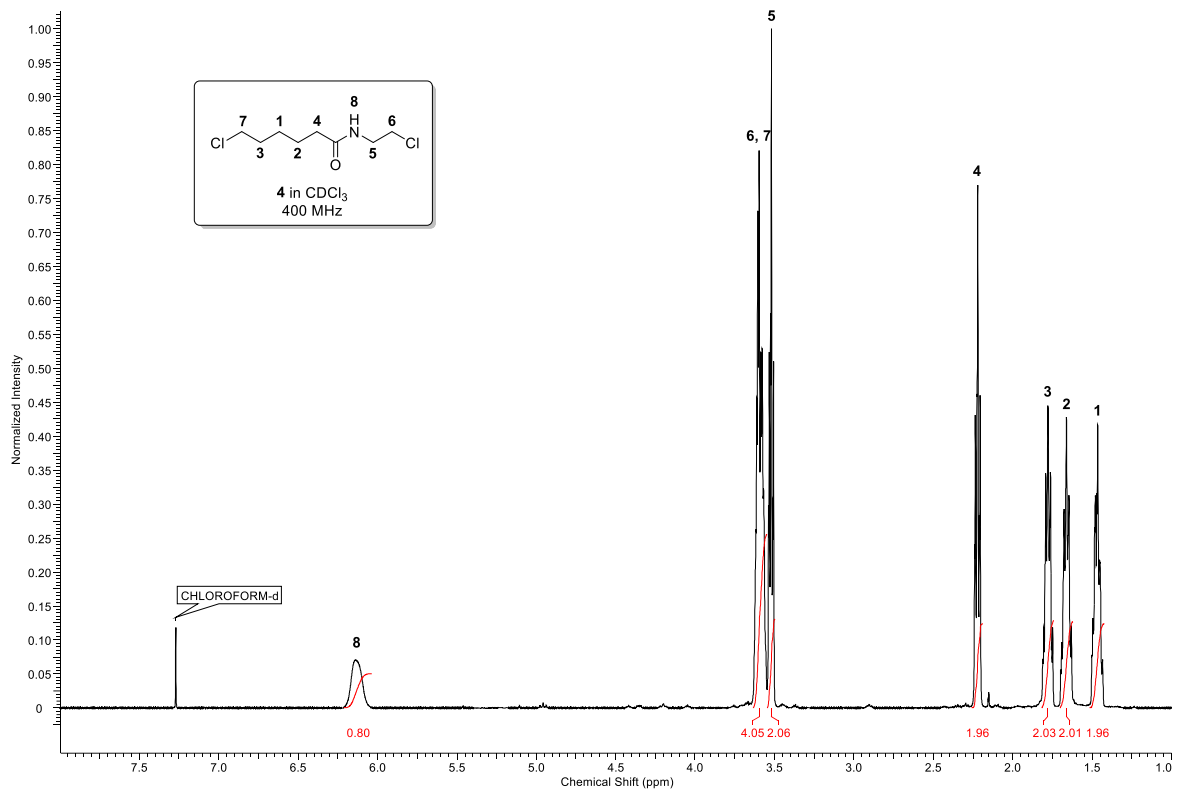


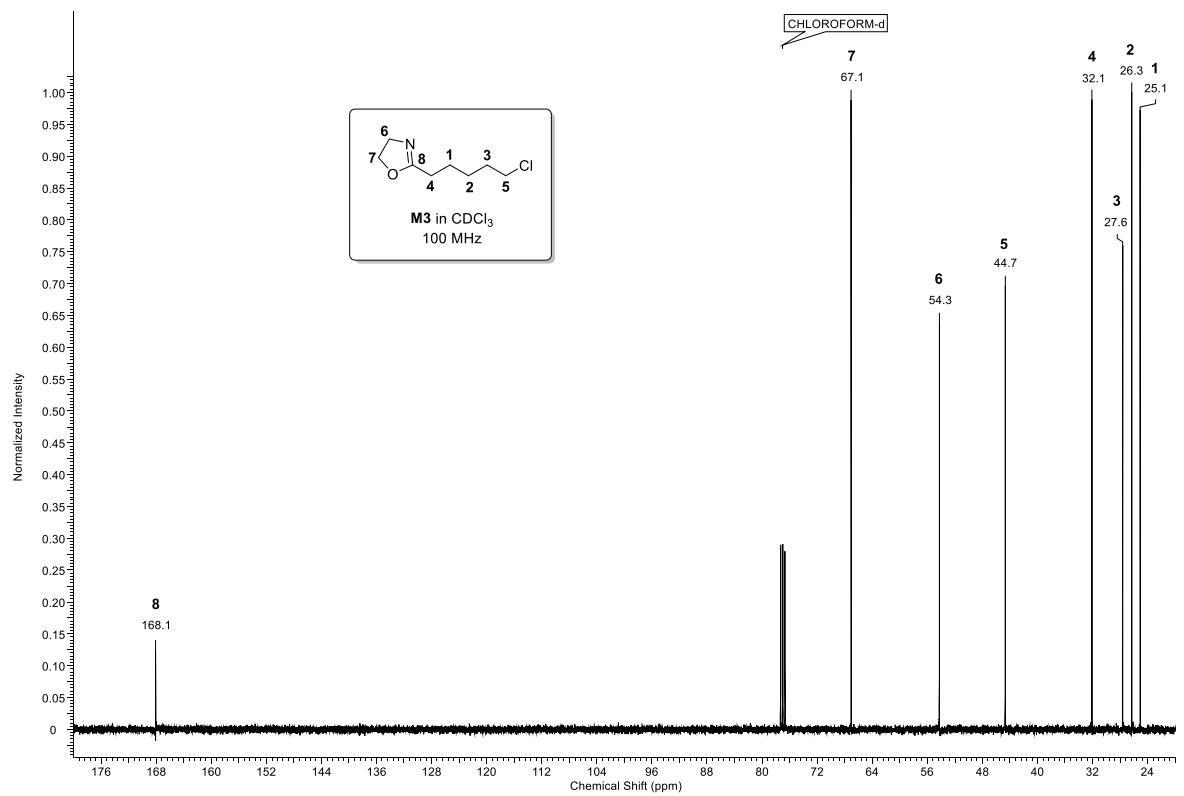
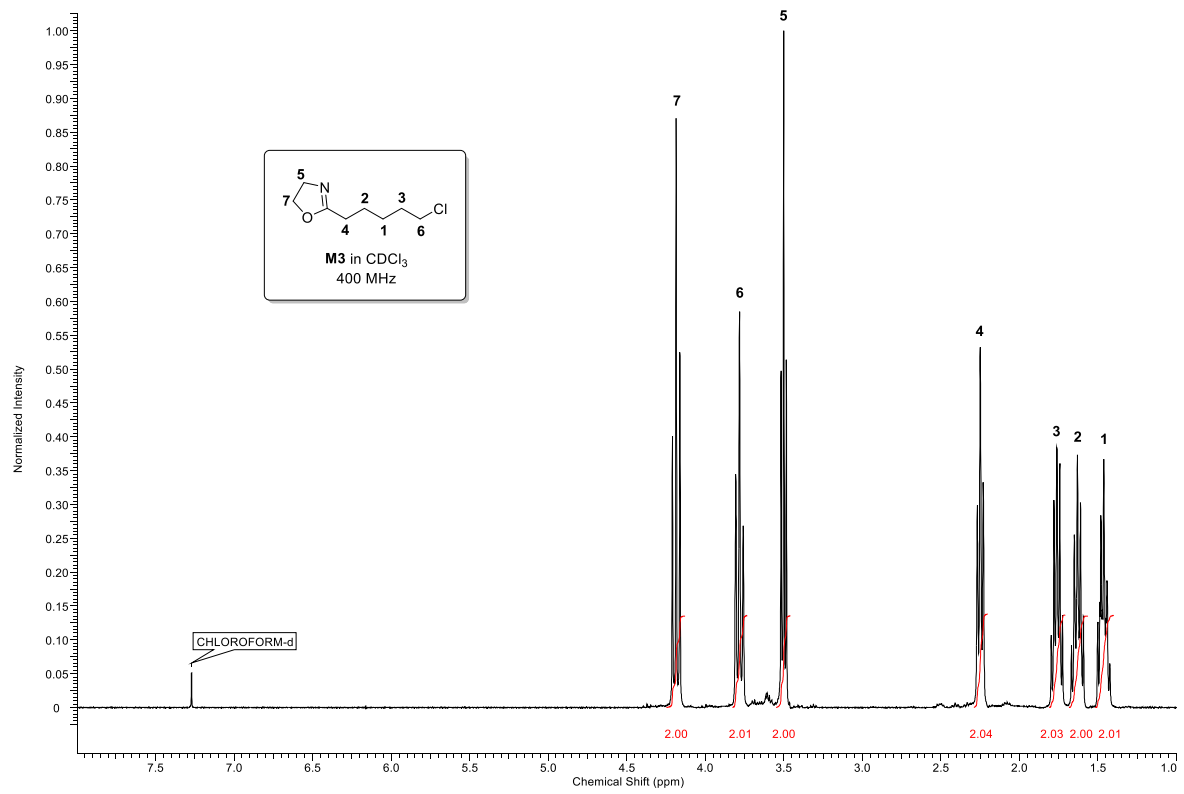
## 12. Literaturverzeichnis



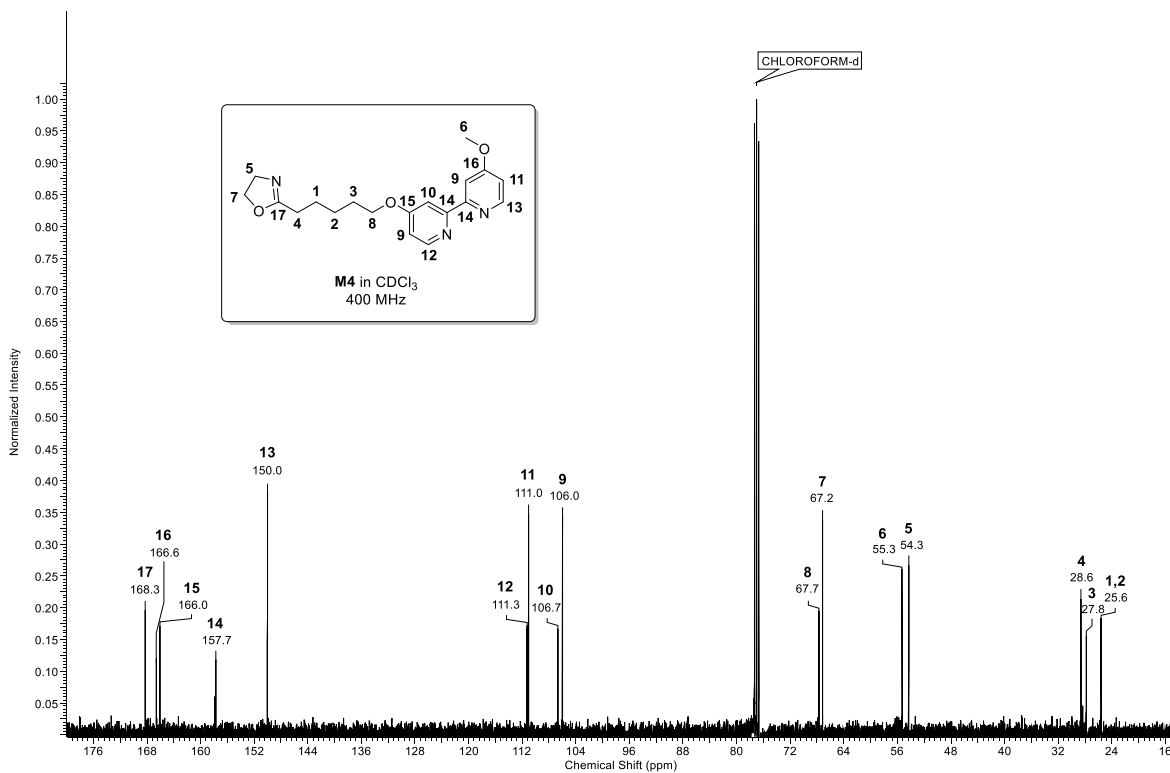
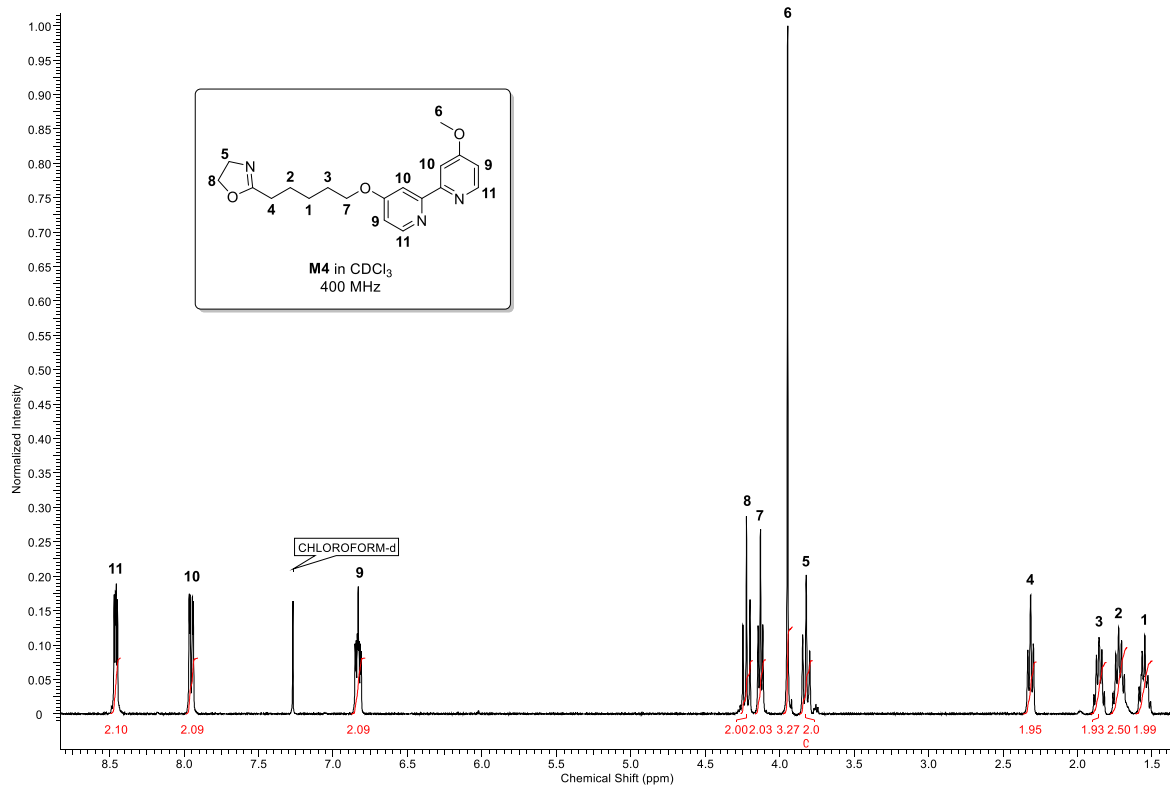


## 12. Literaturverzeichnis

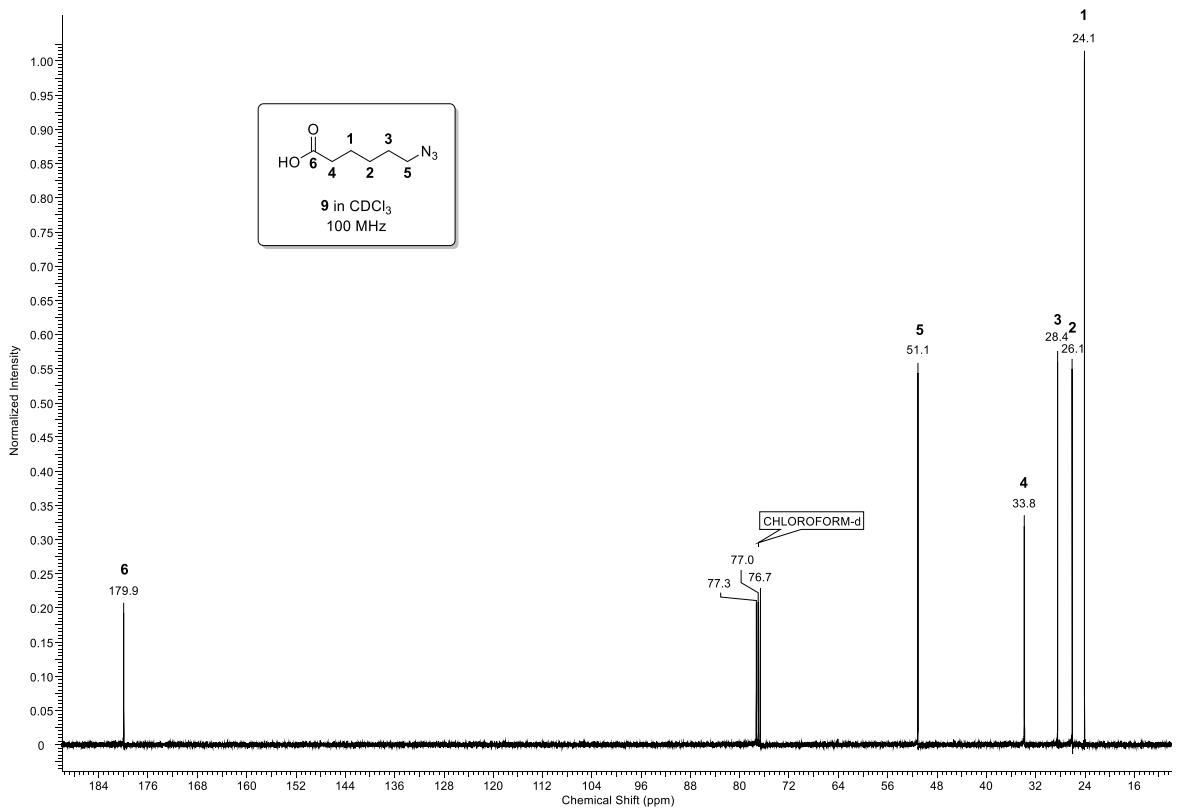
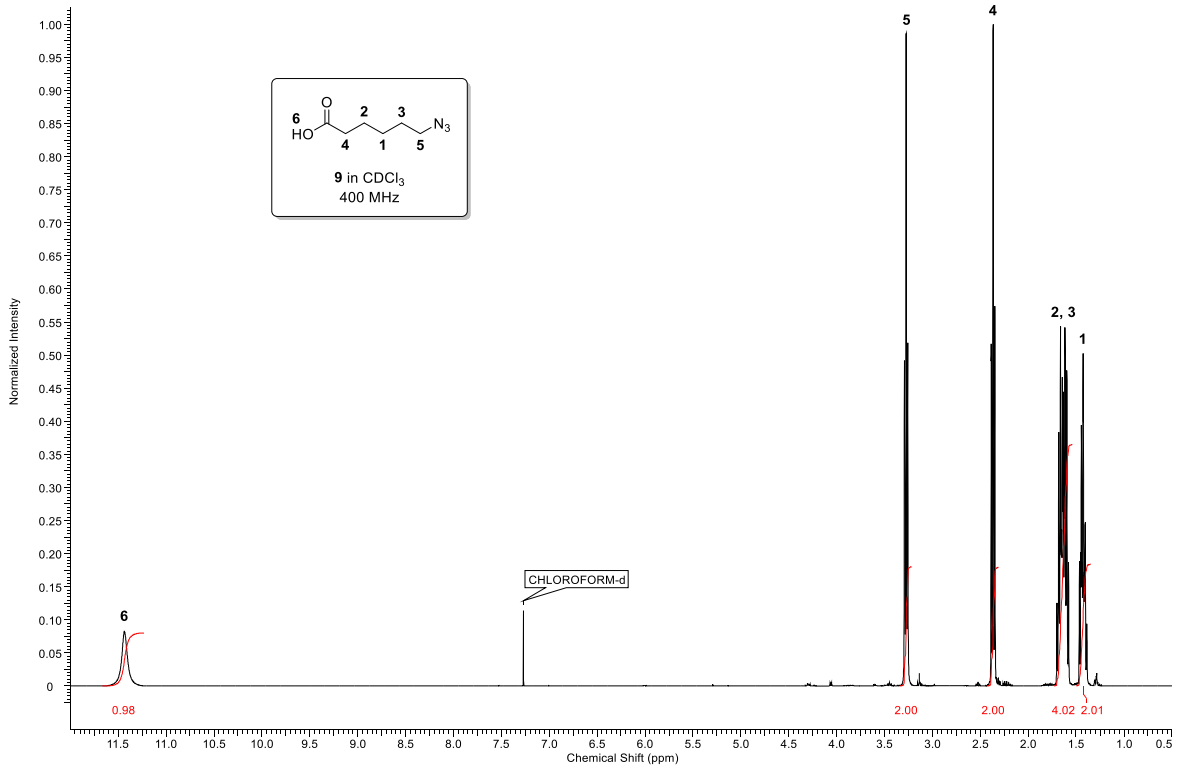




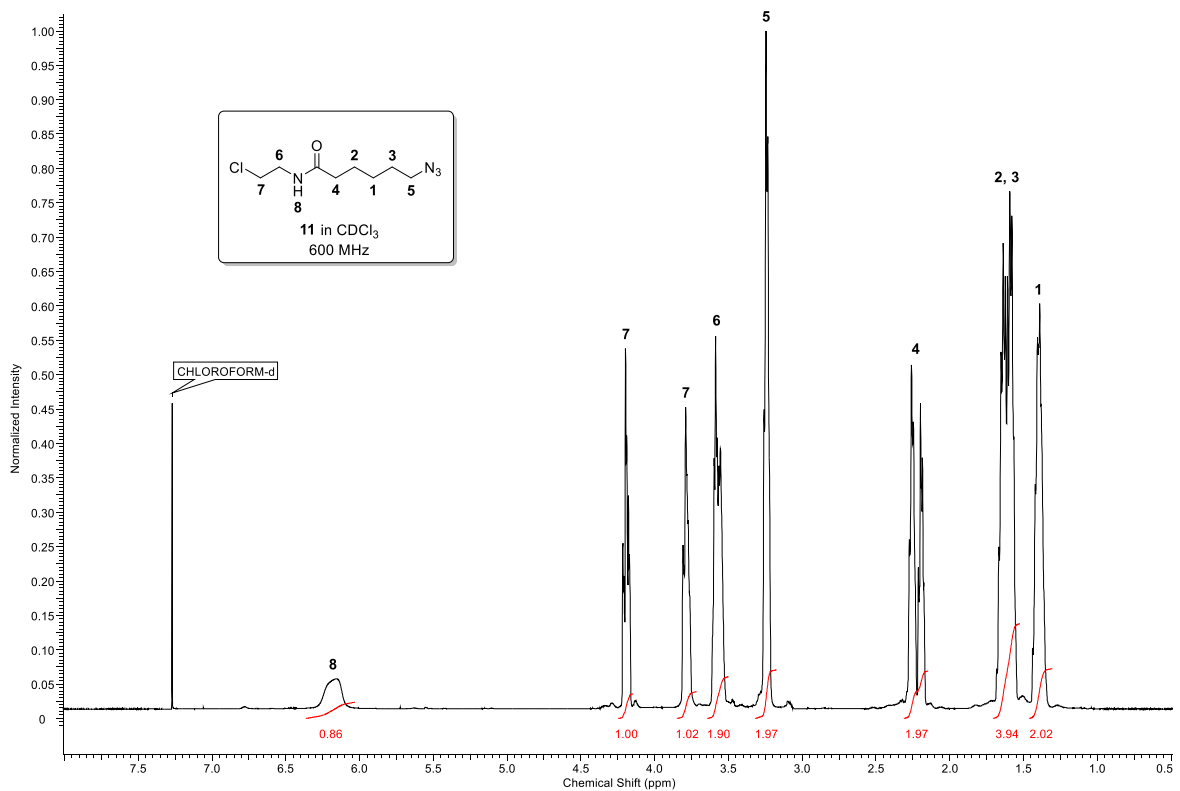
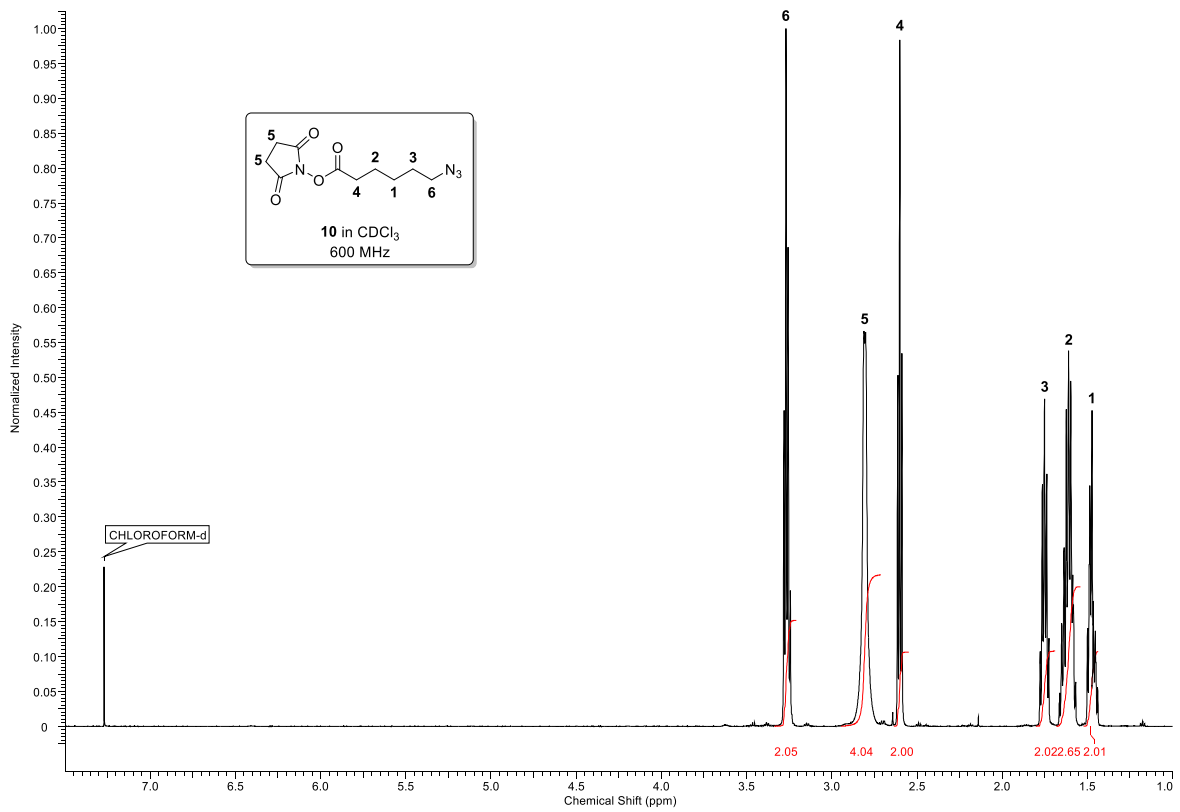
## 12. Literaturverzeichnis

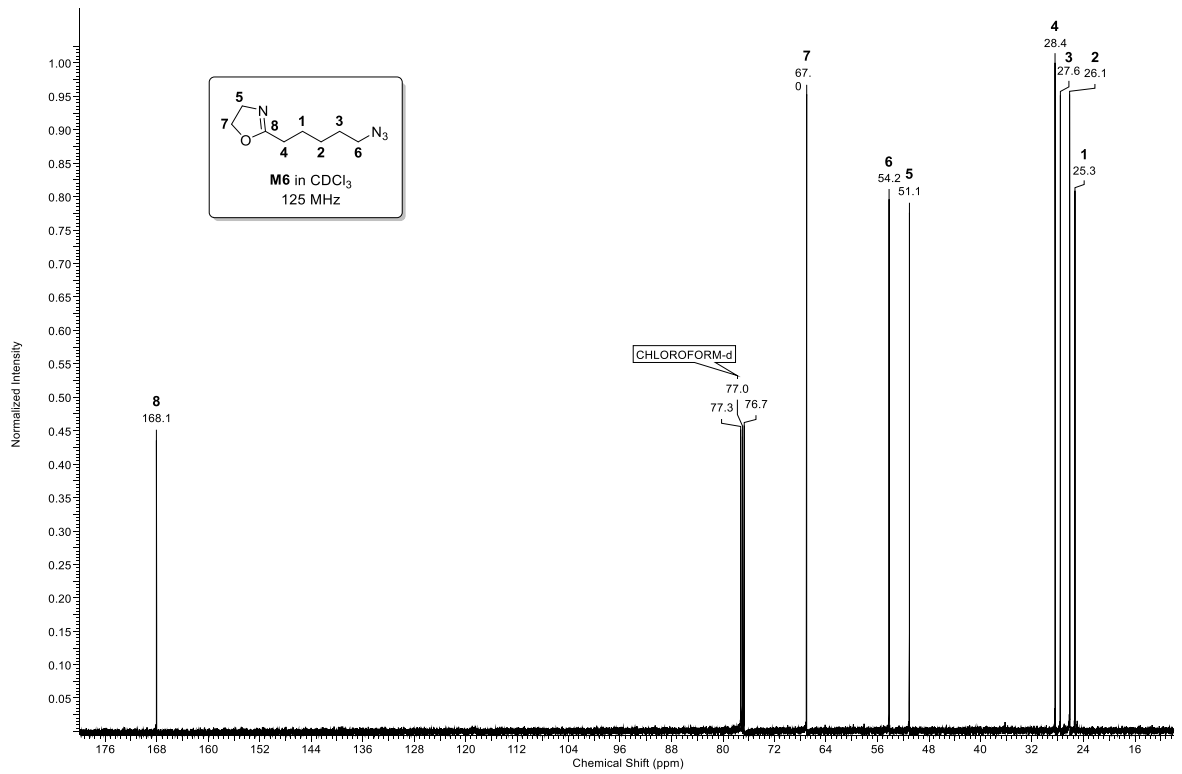
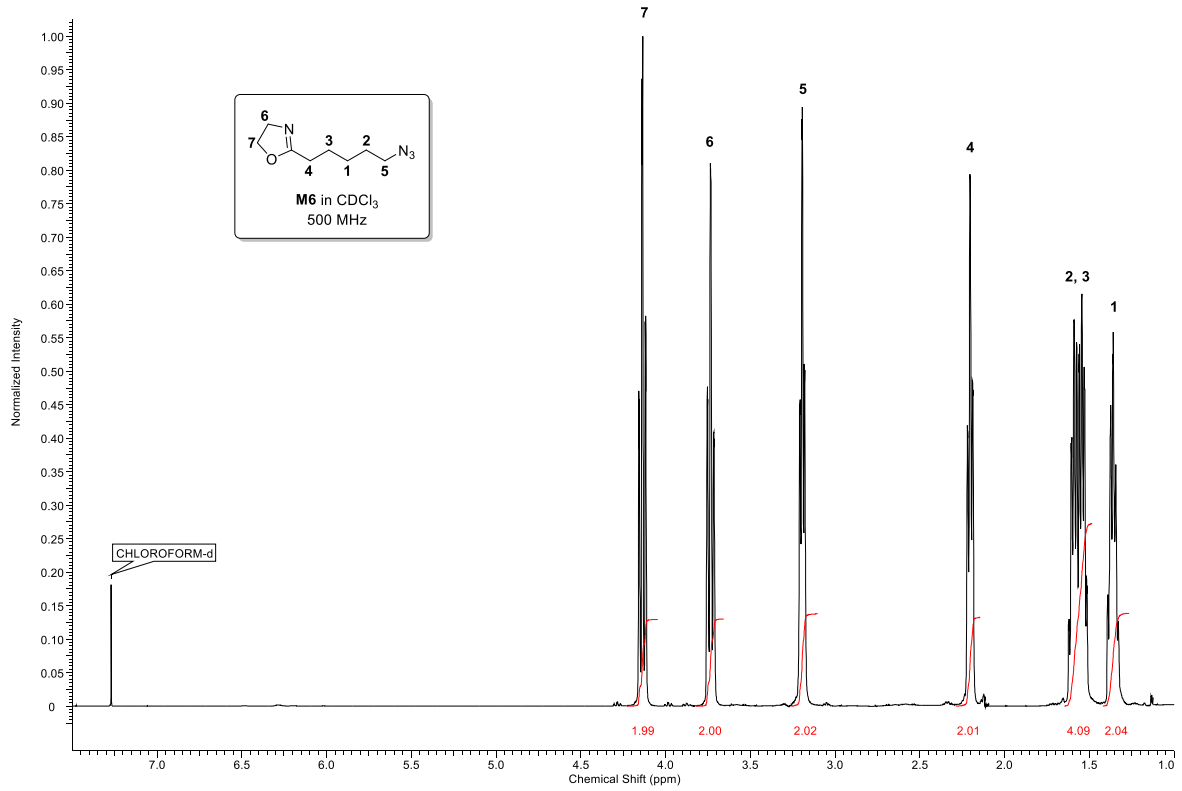




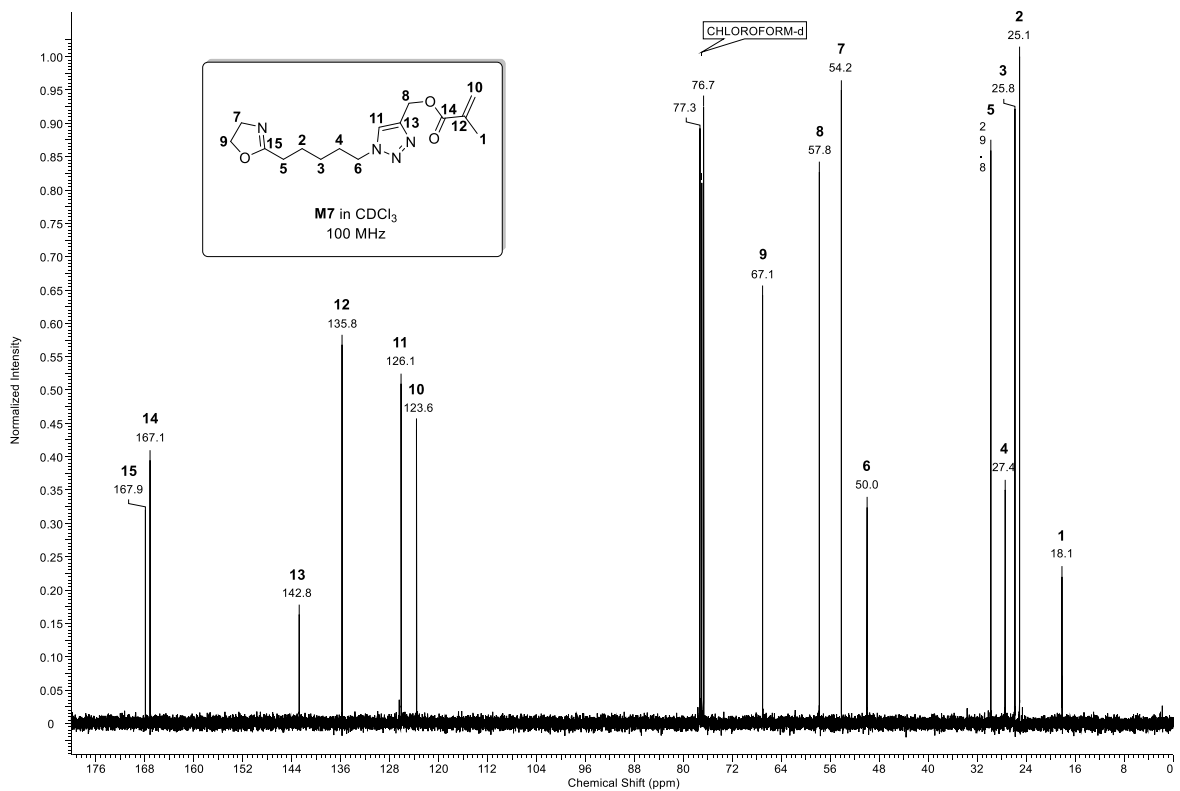
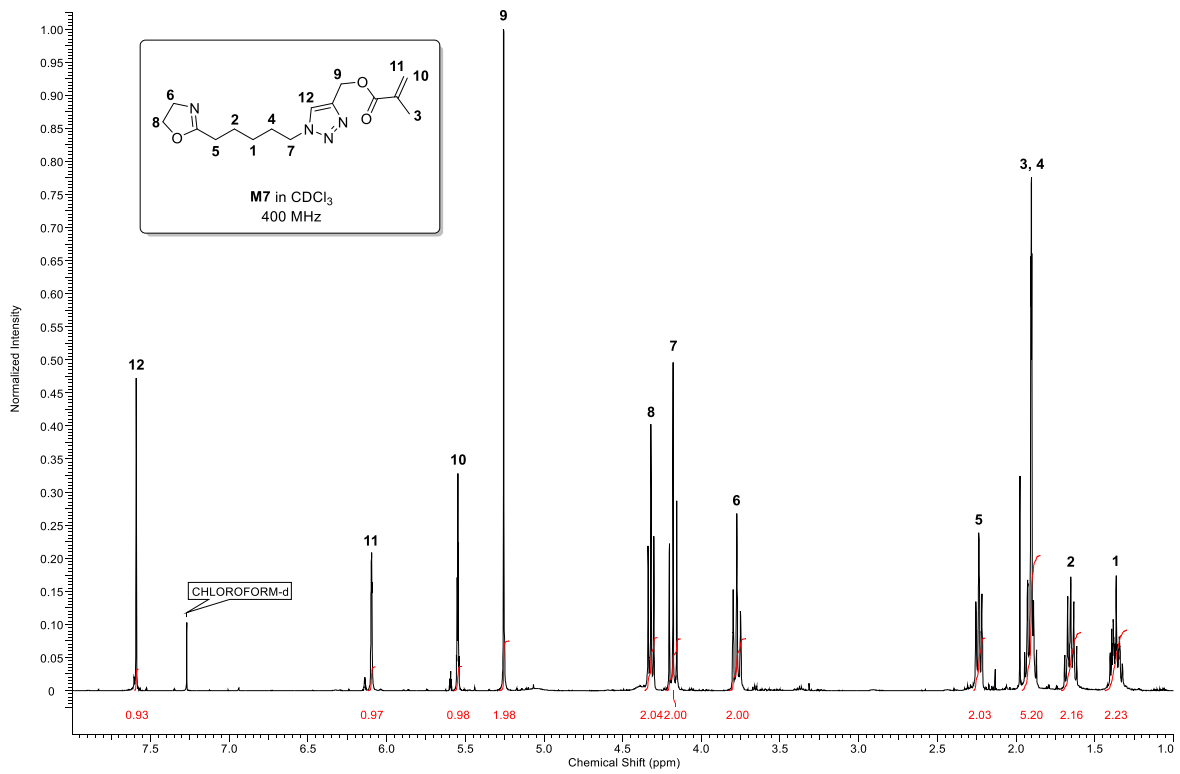


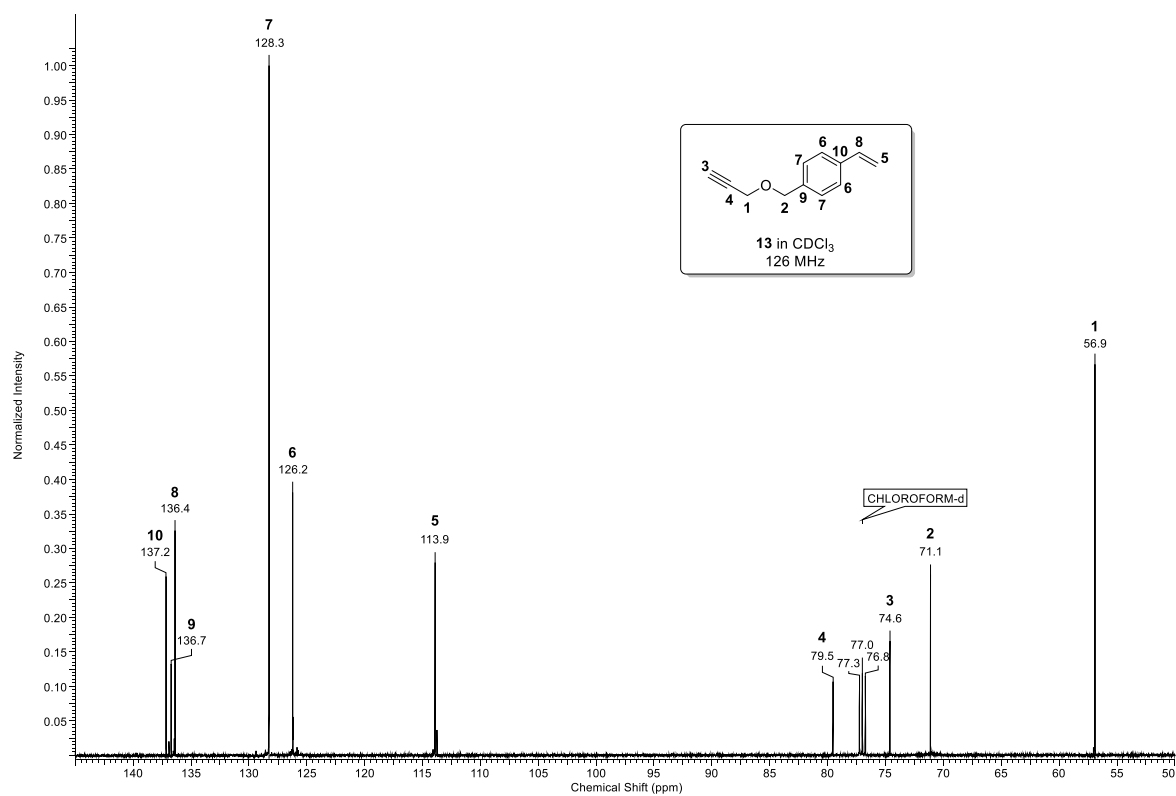
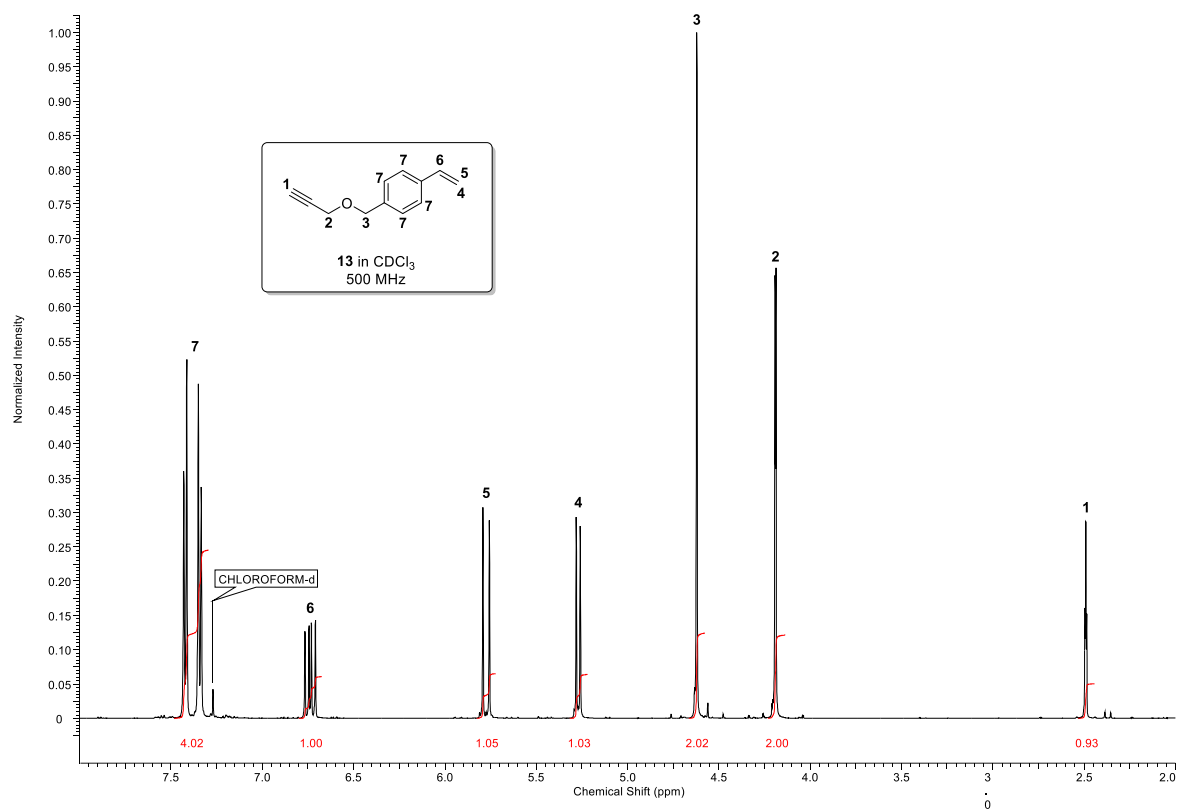
## 12. Literaturverzeichnis



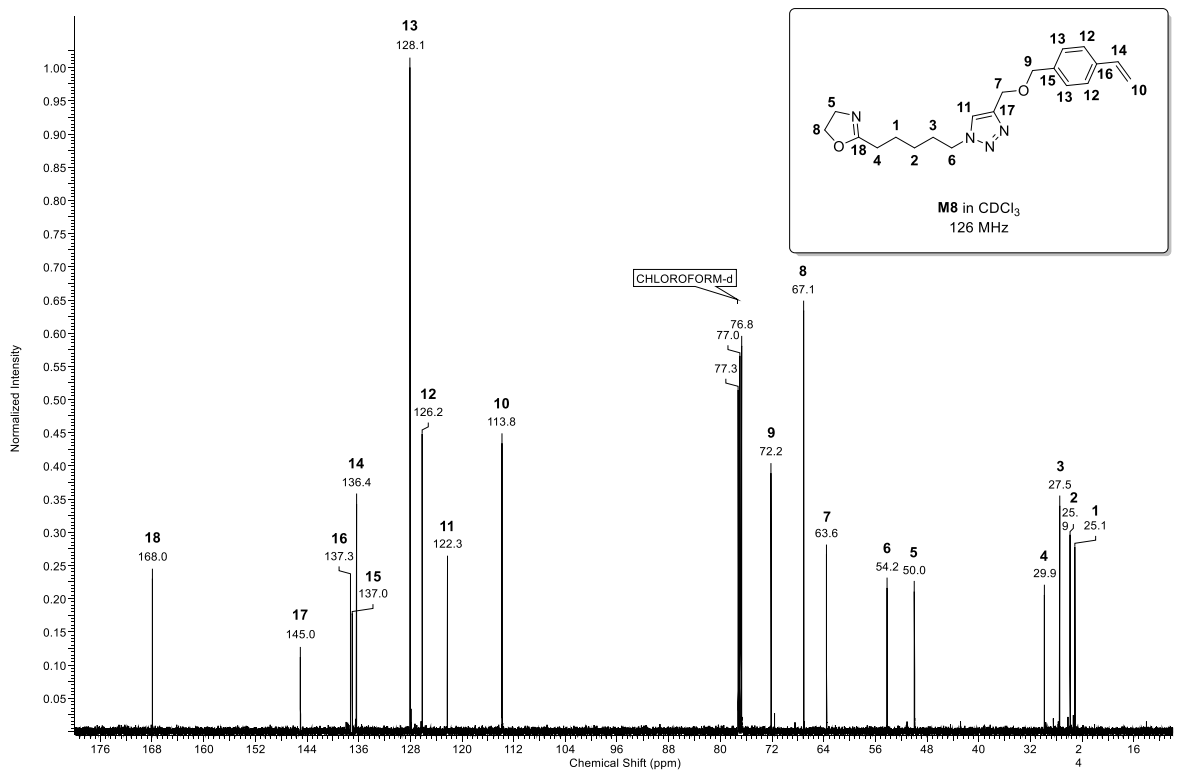
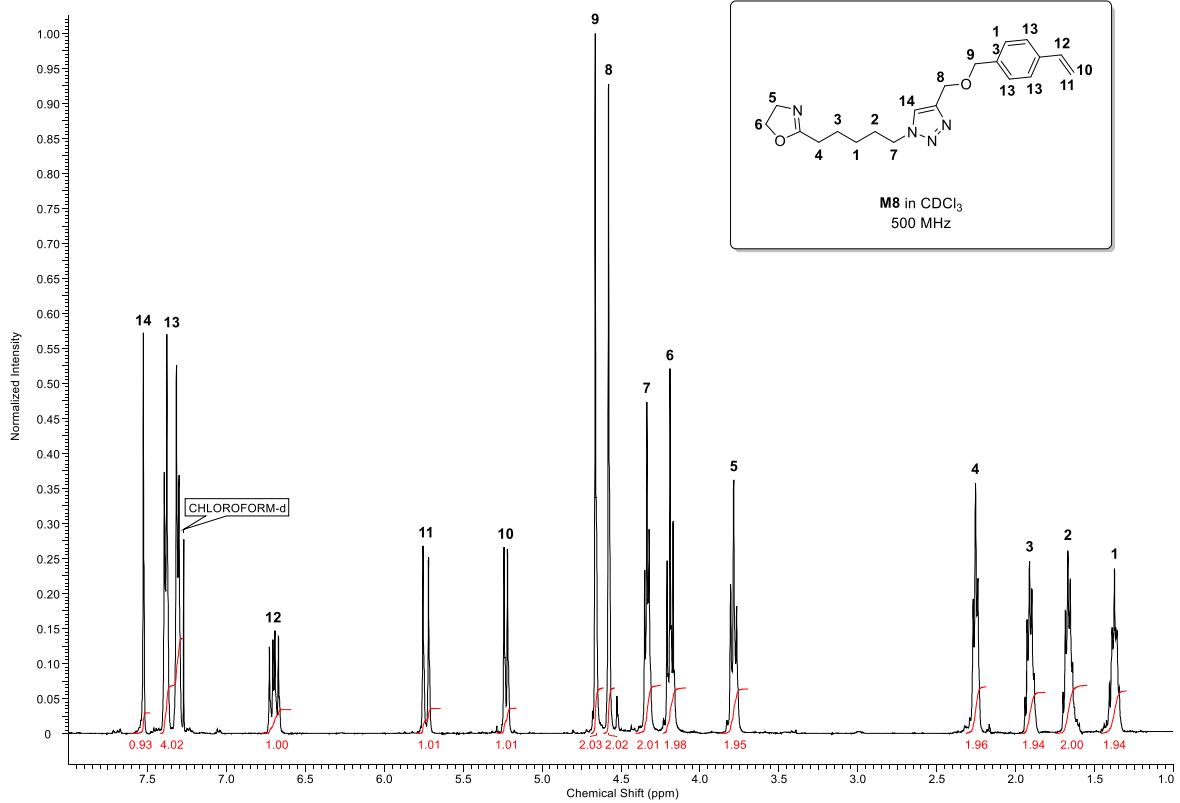


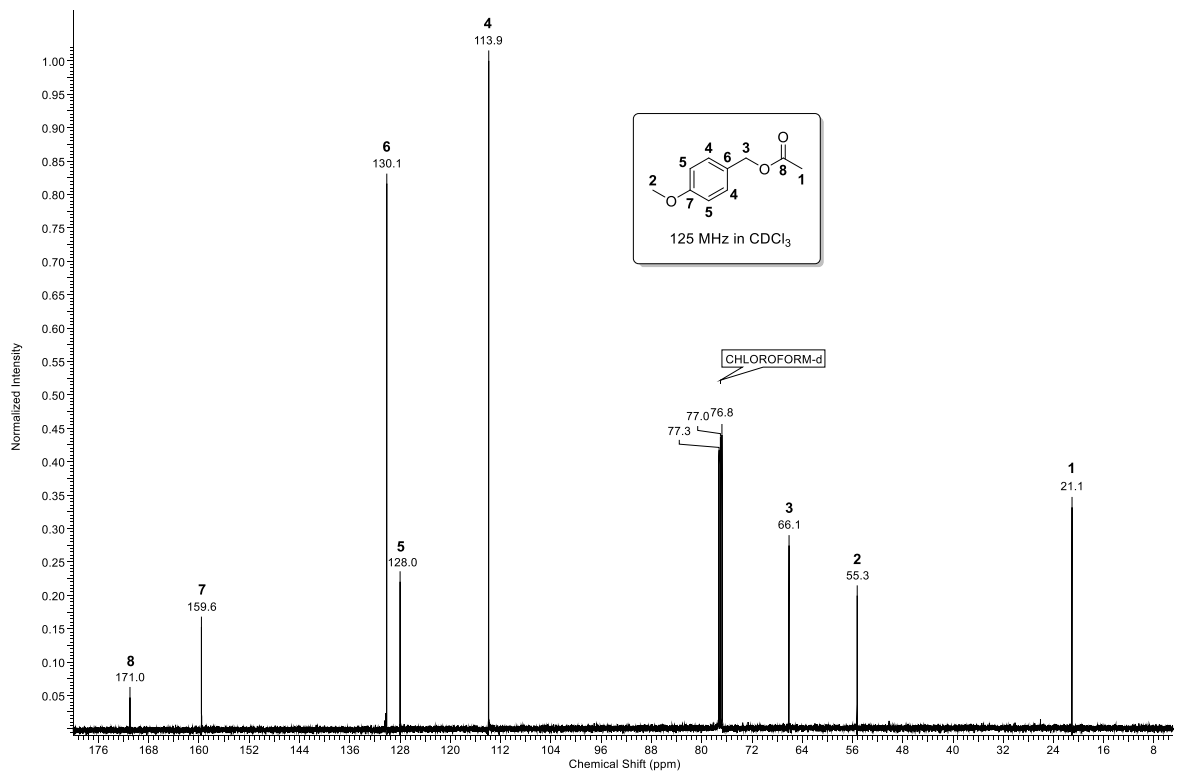
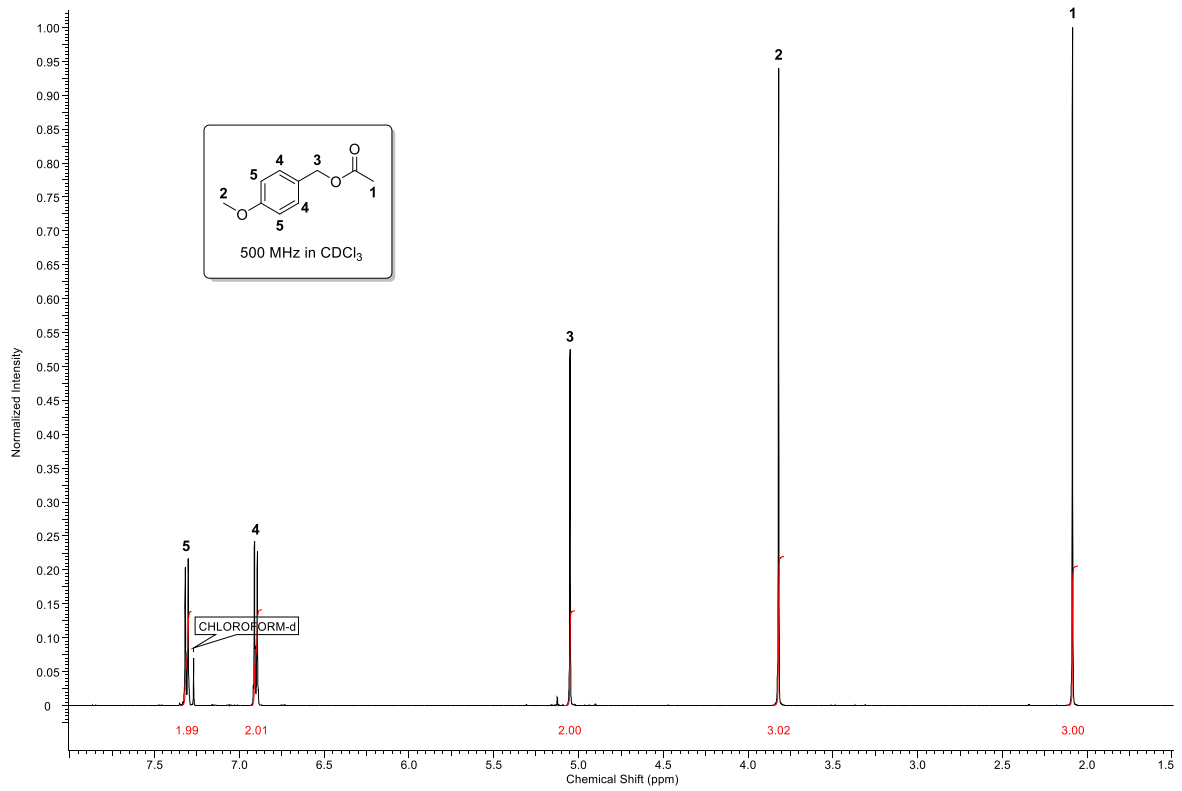
## 12. Literaturverzeichnis



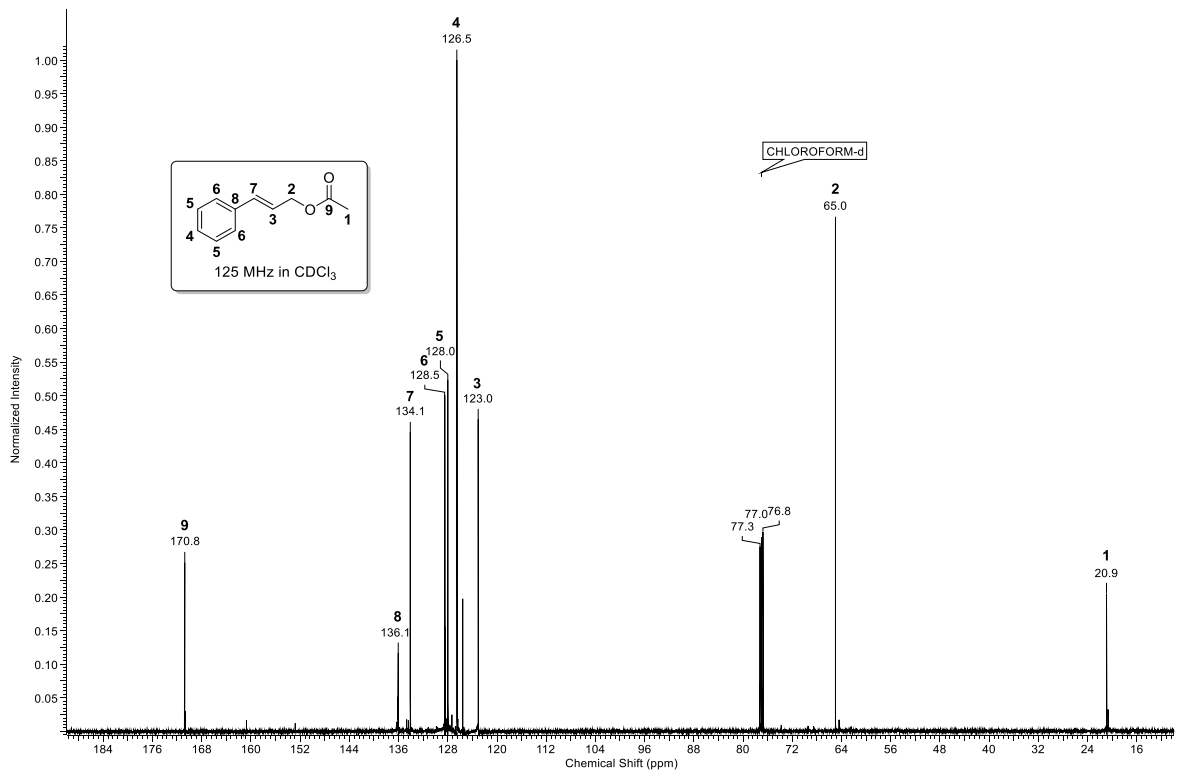
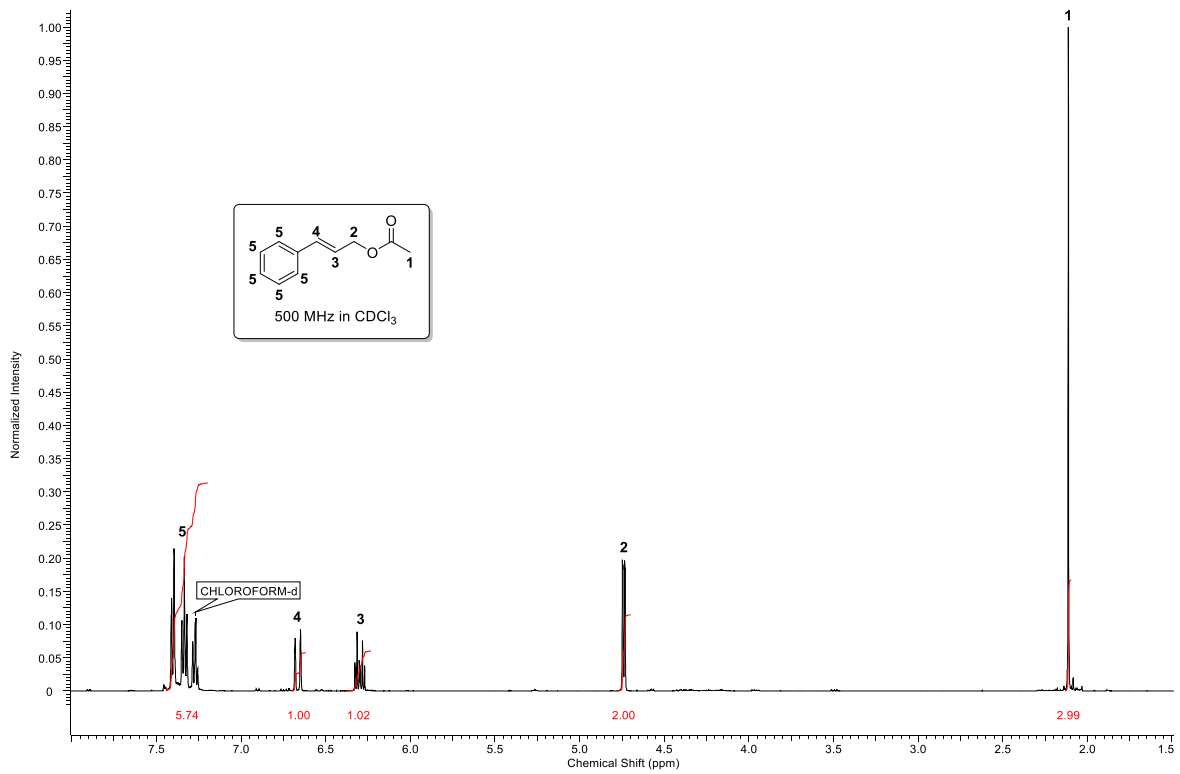


## 12. Literaturverzeichnis

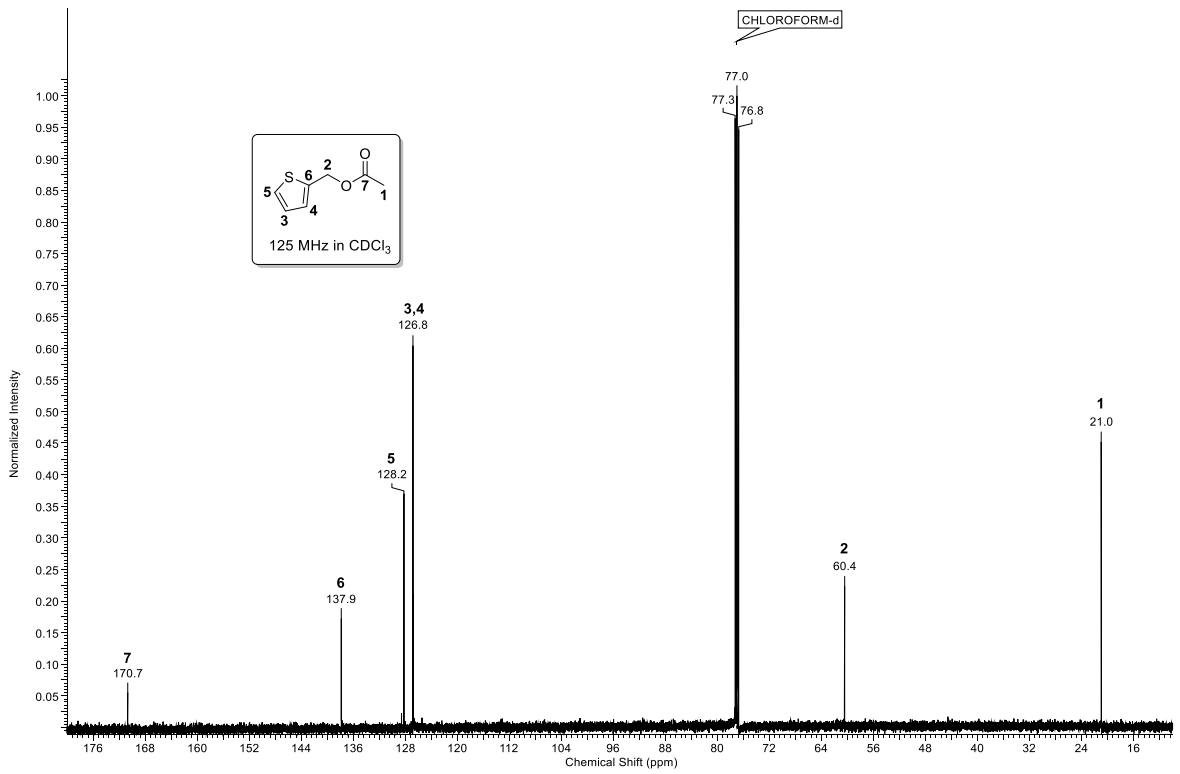
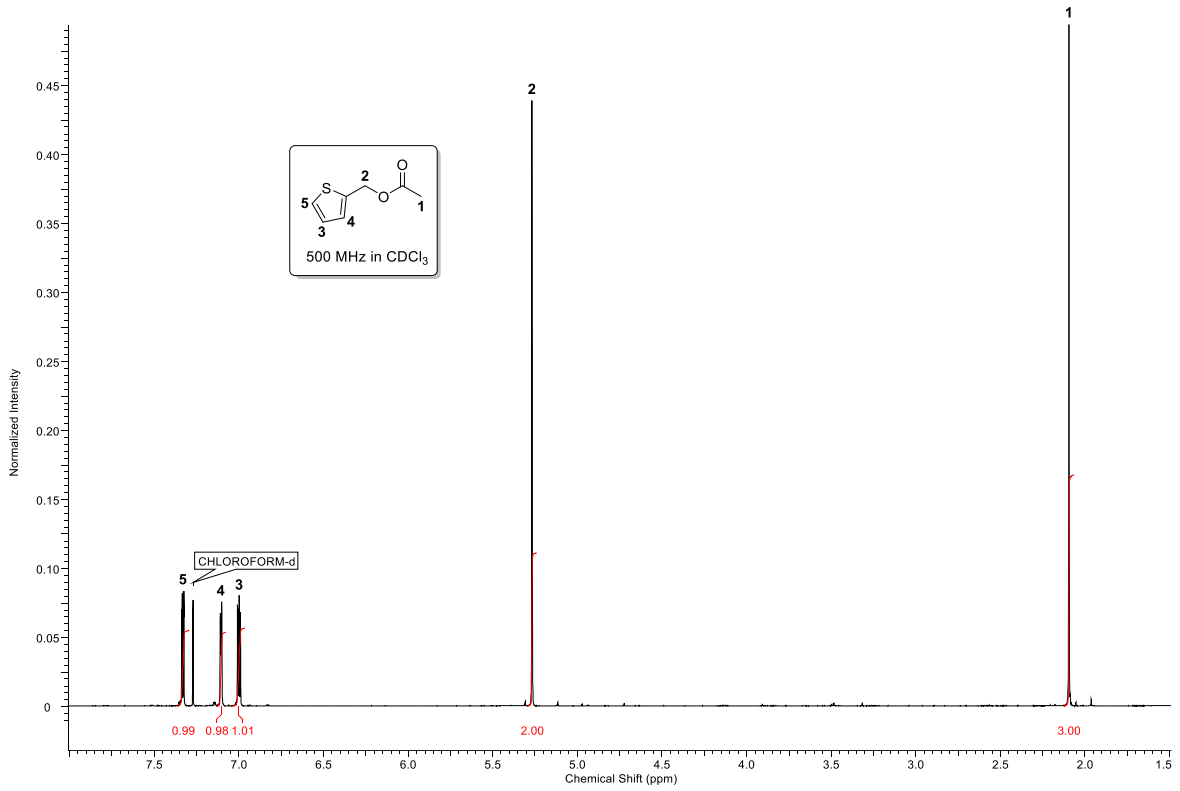




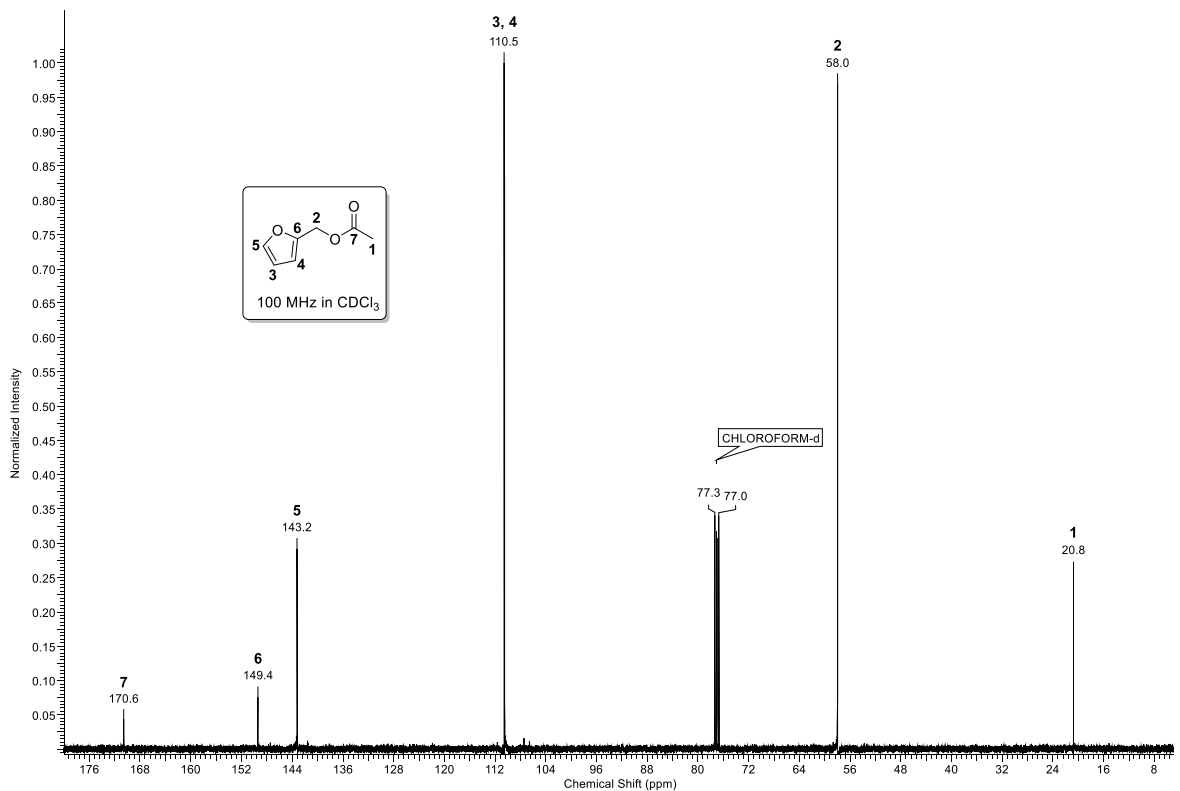
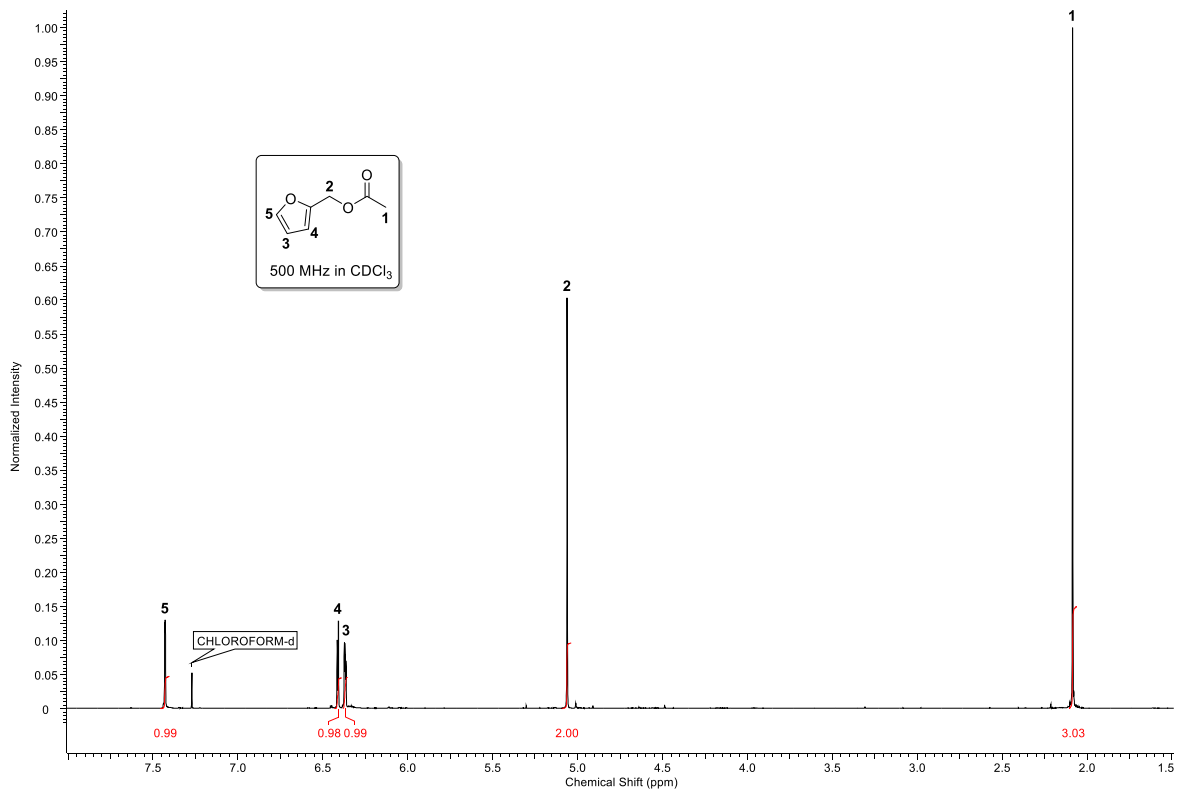
## 12. Literaturverzeichnis

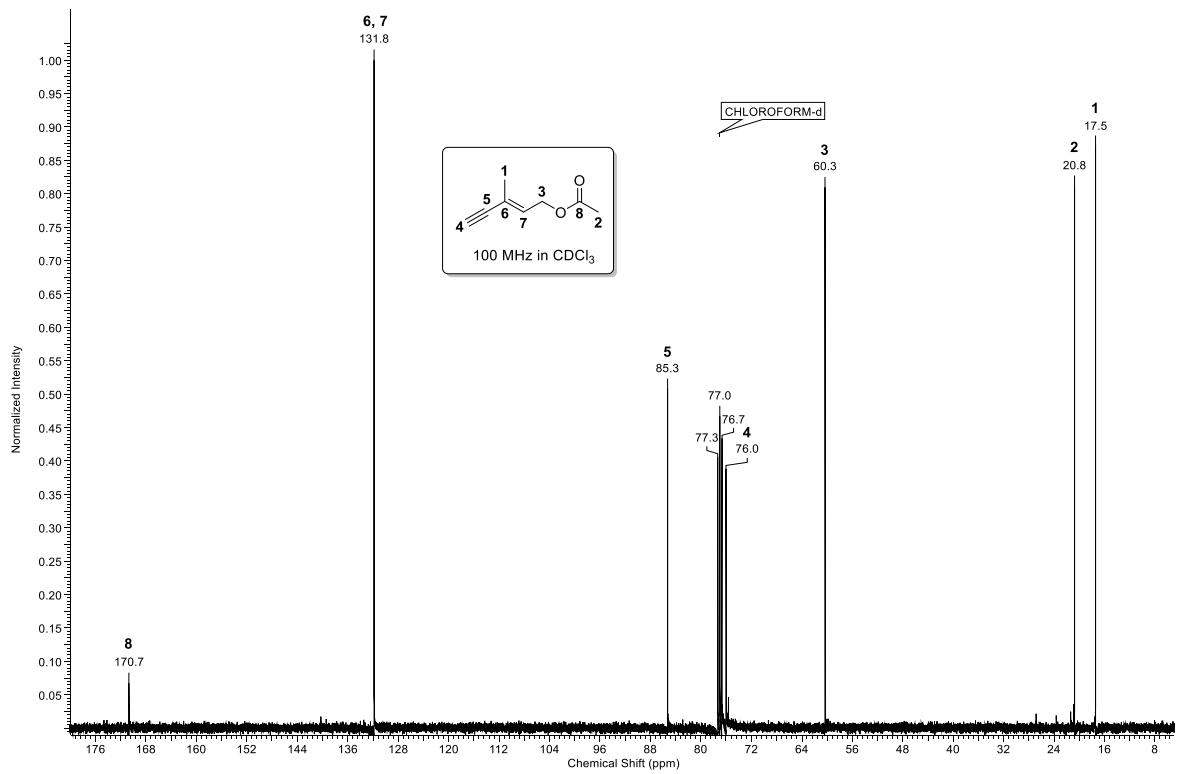
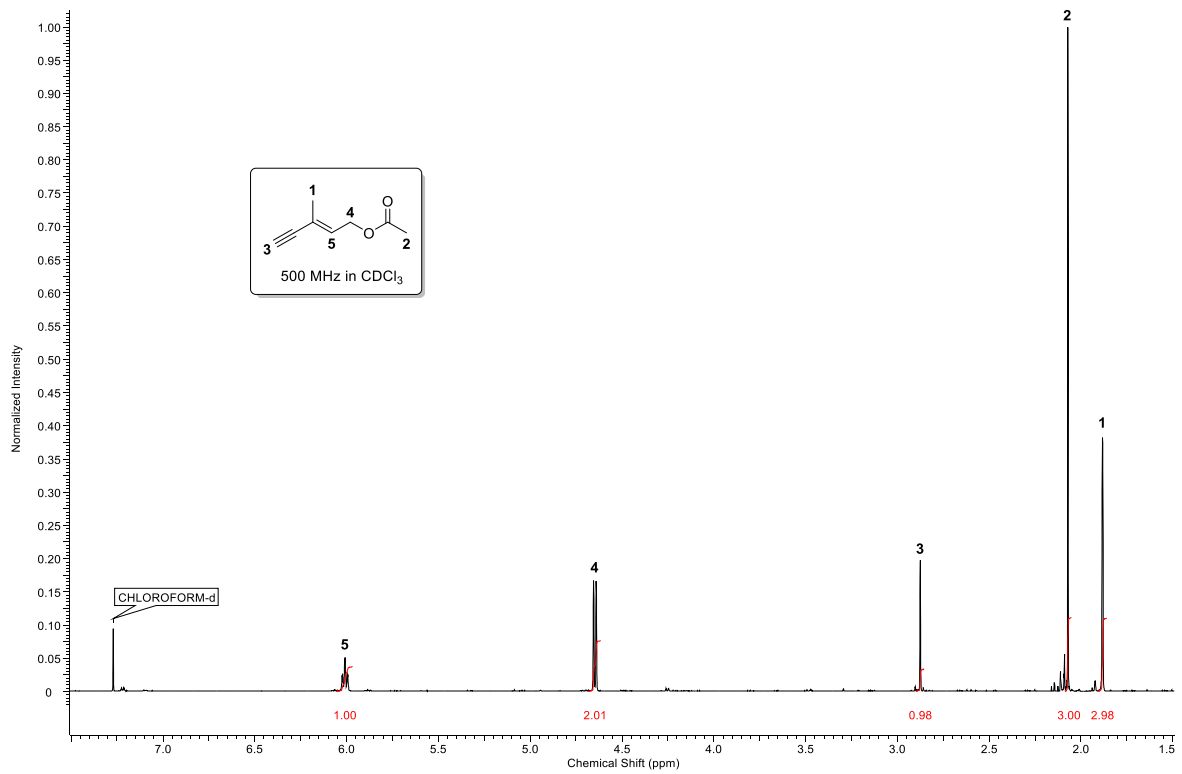




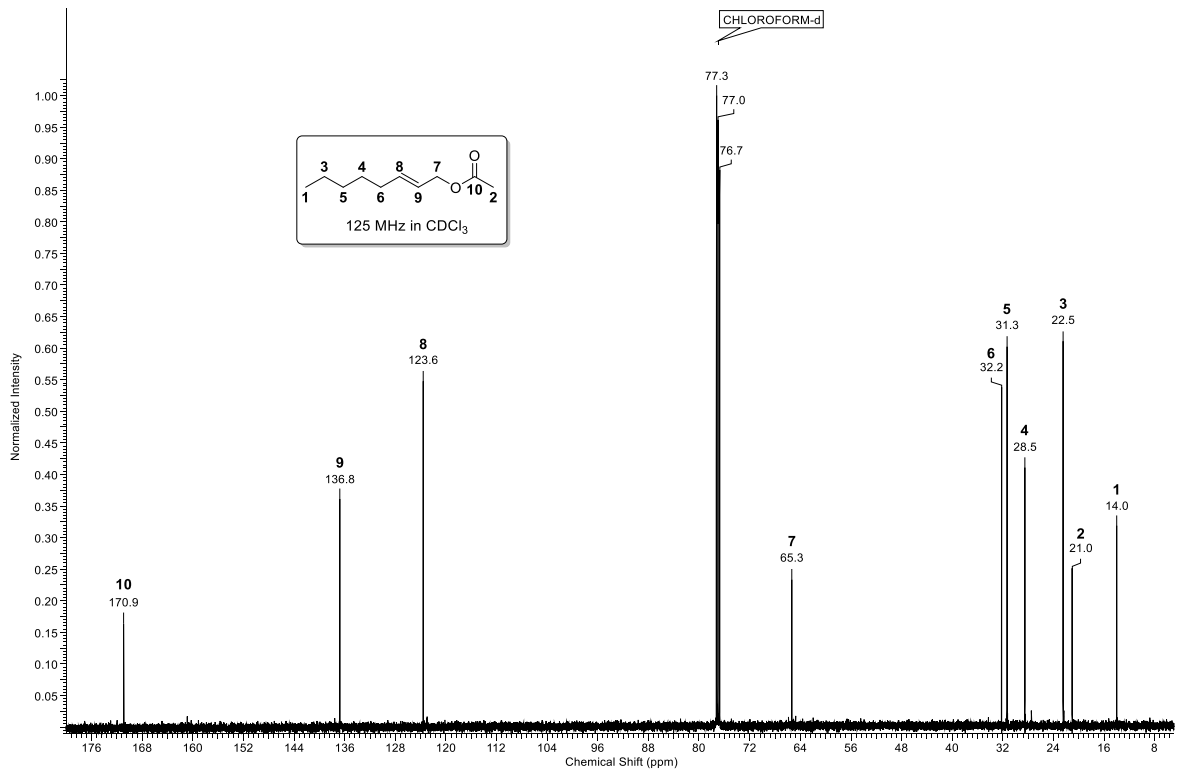
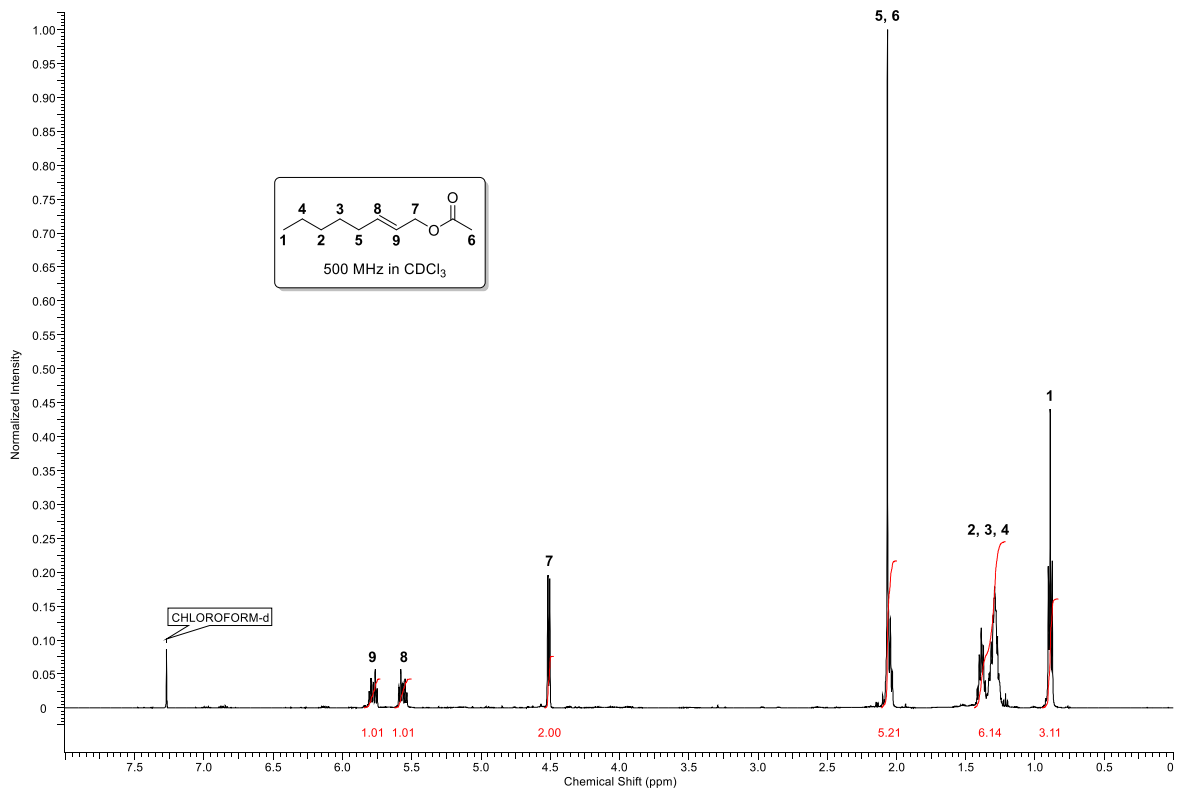


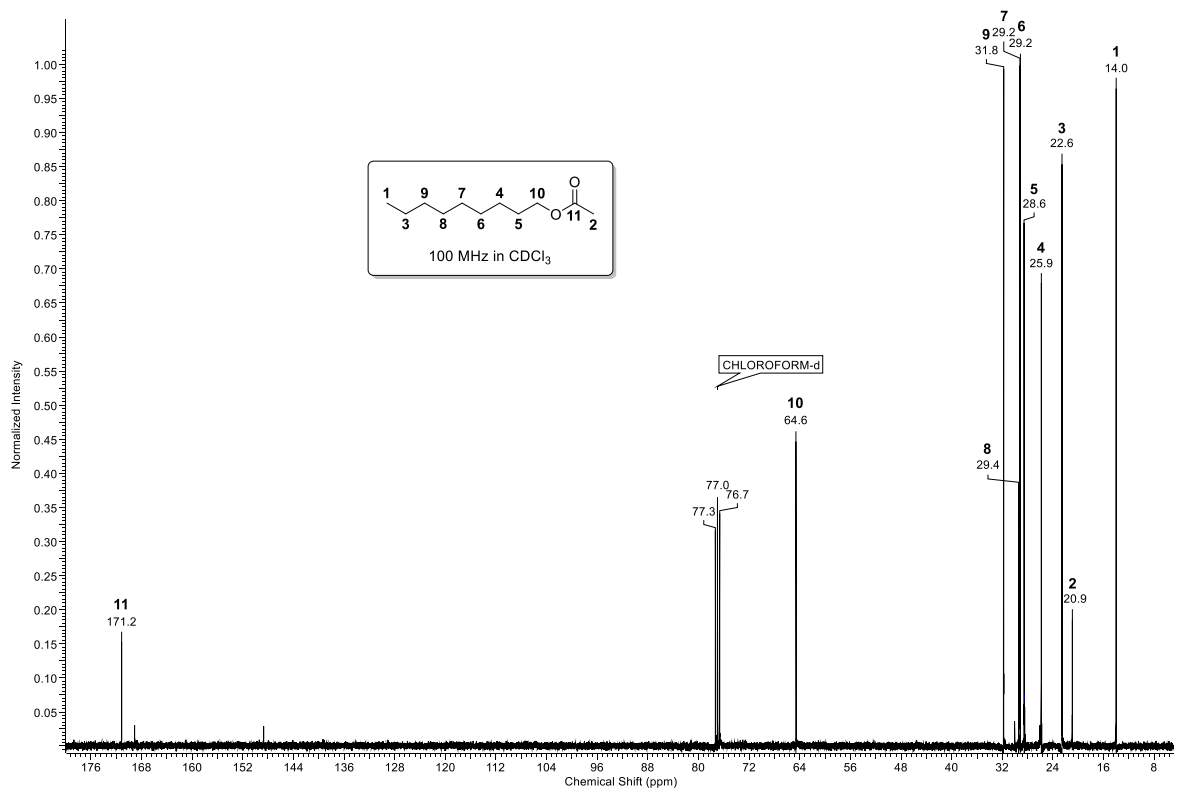
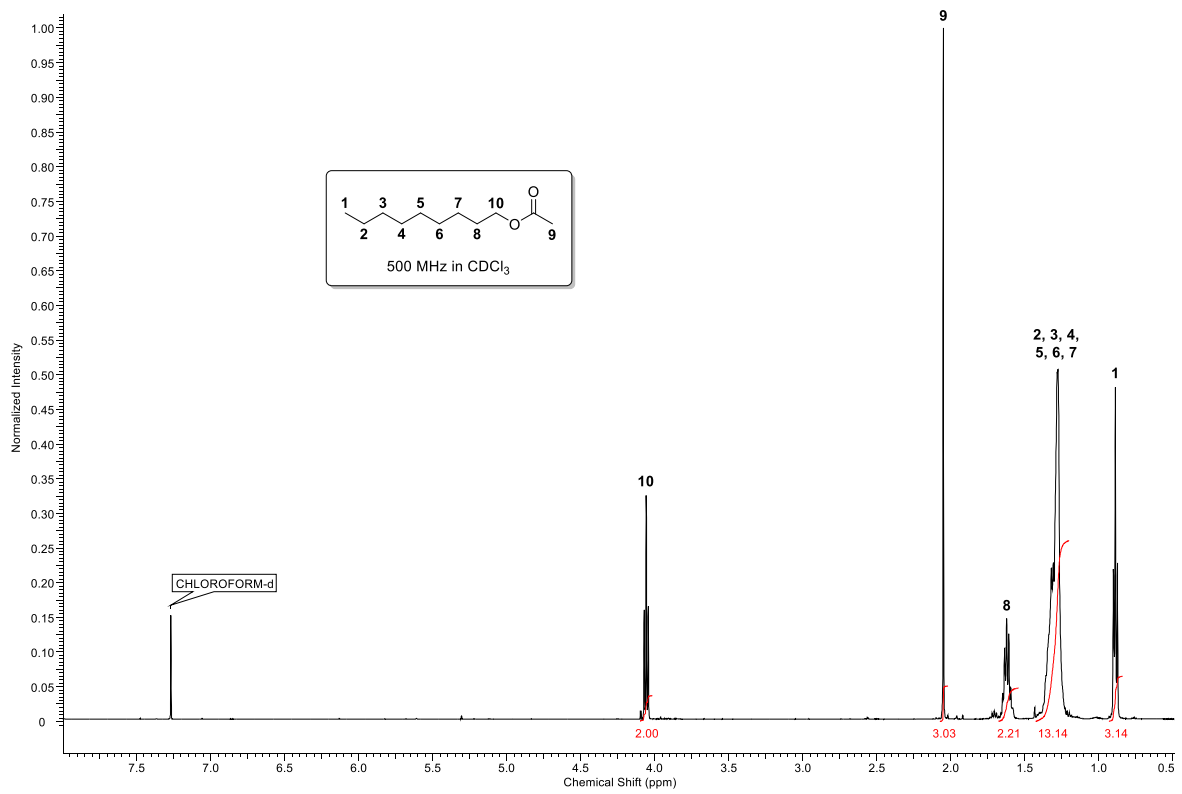
## 12. Literaturverzeichnis



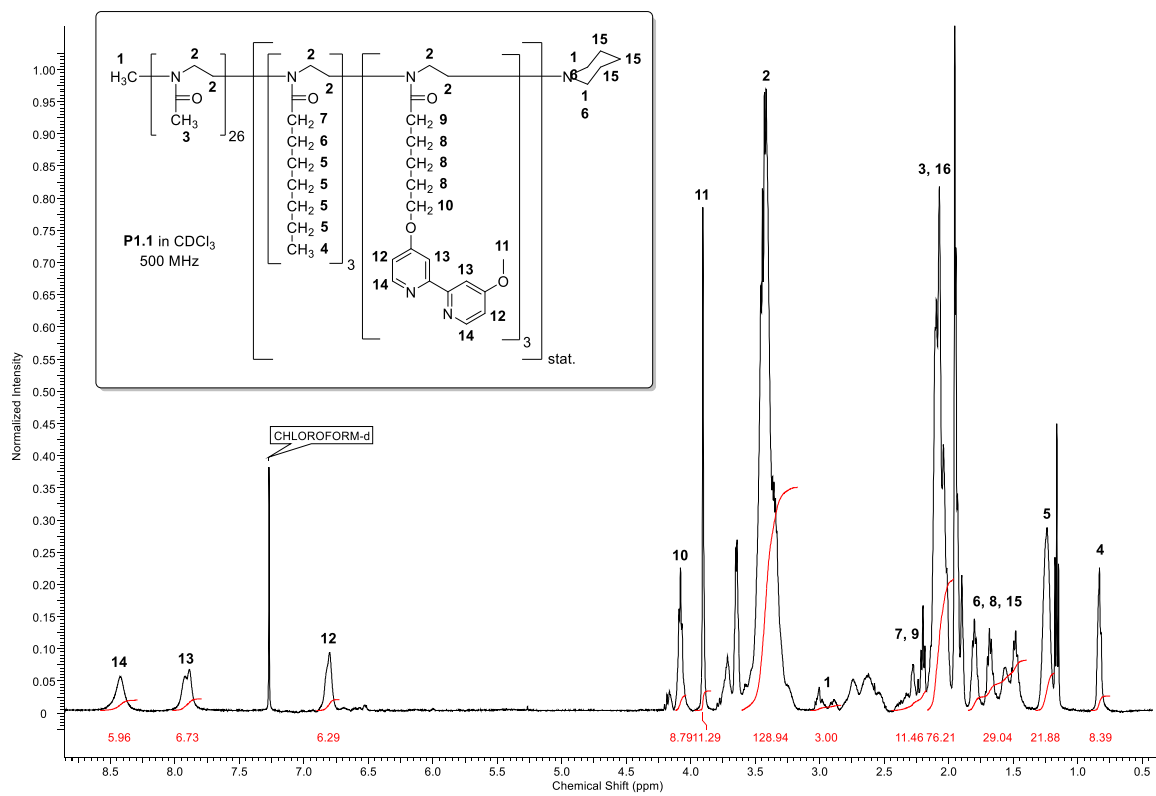
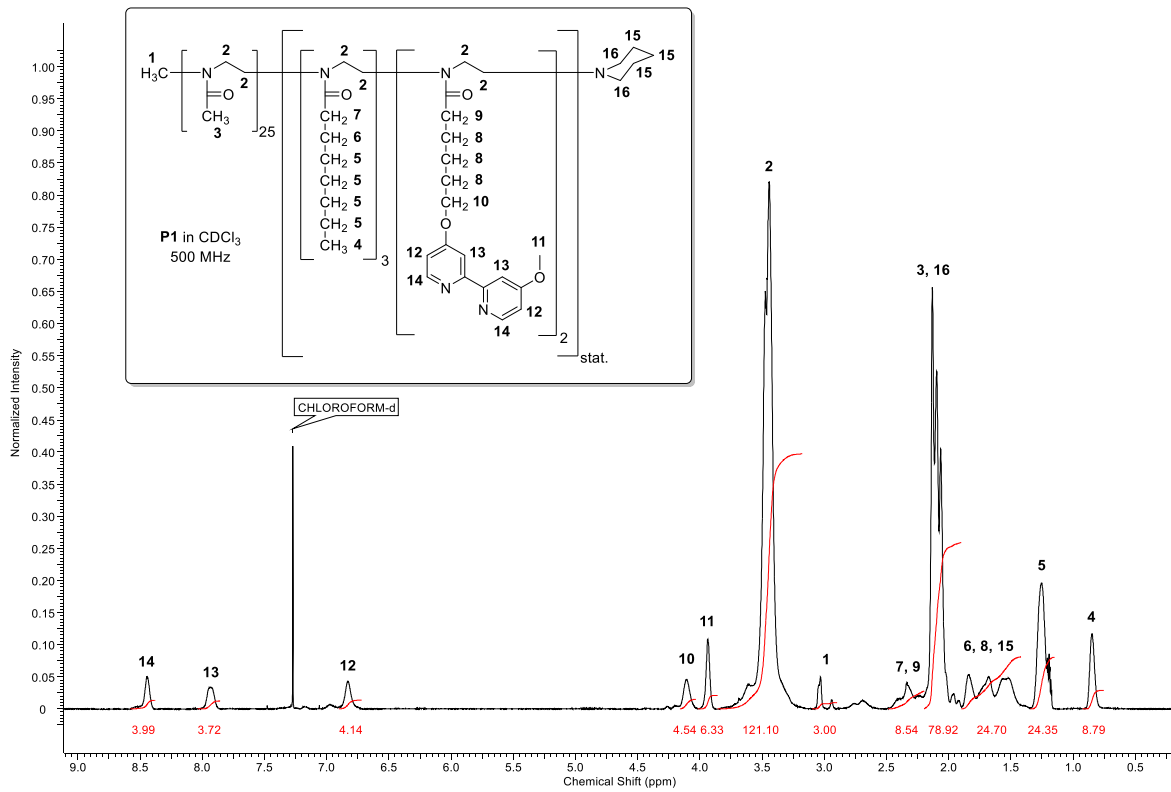


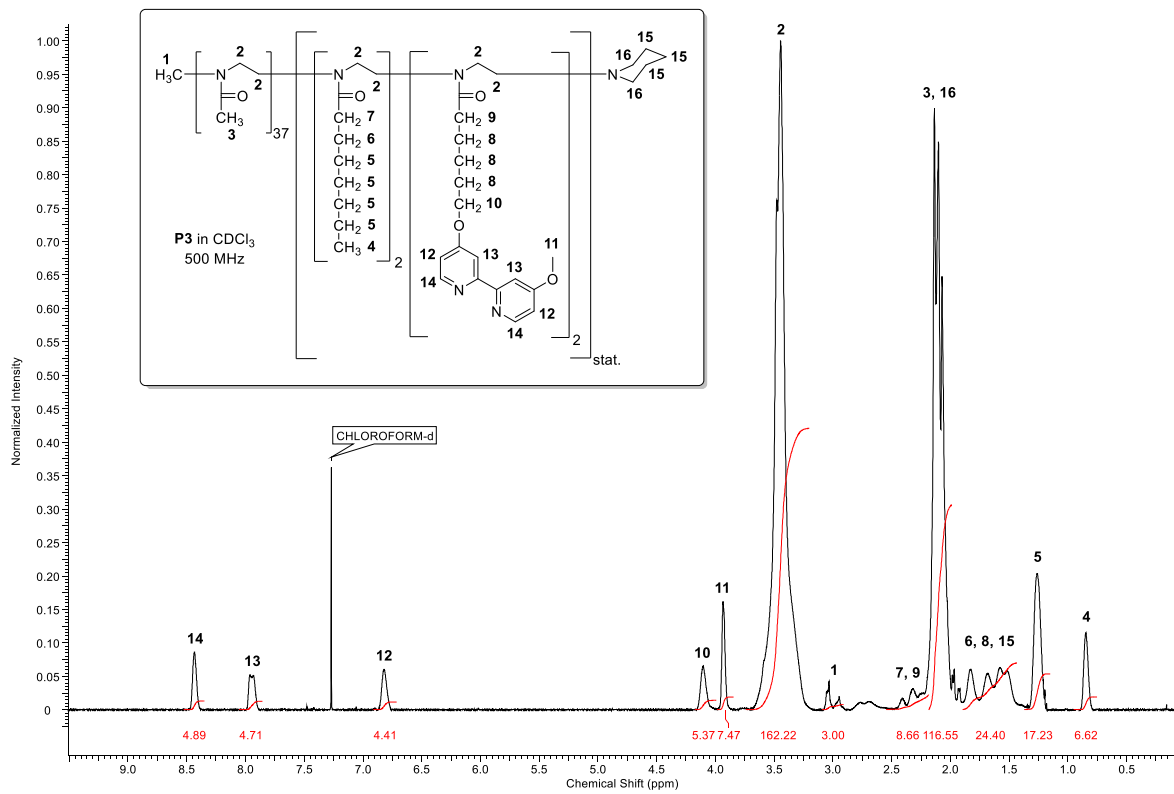
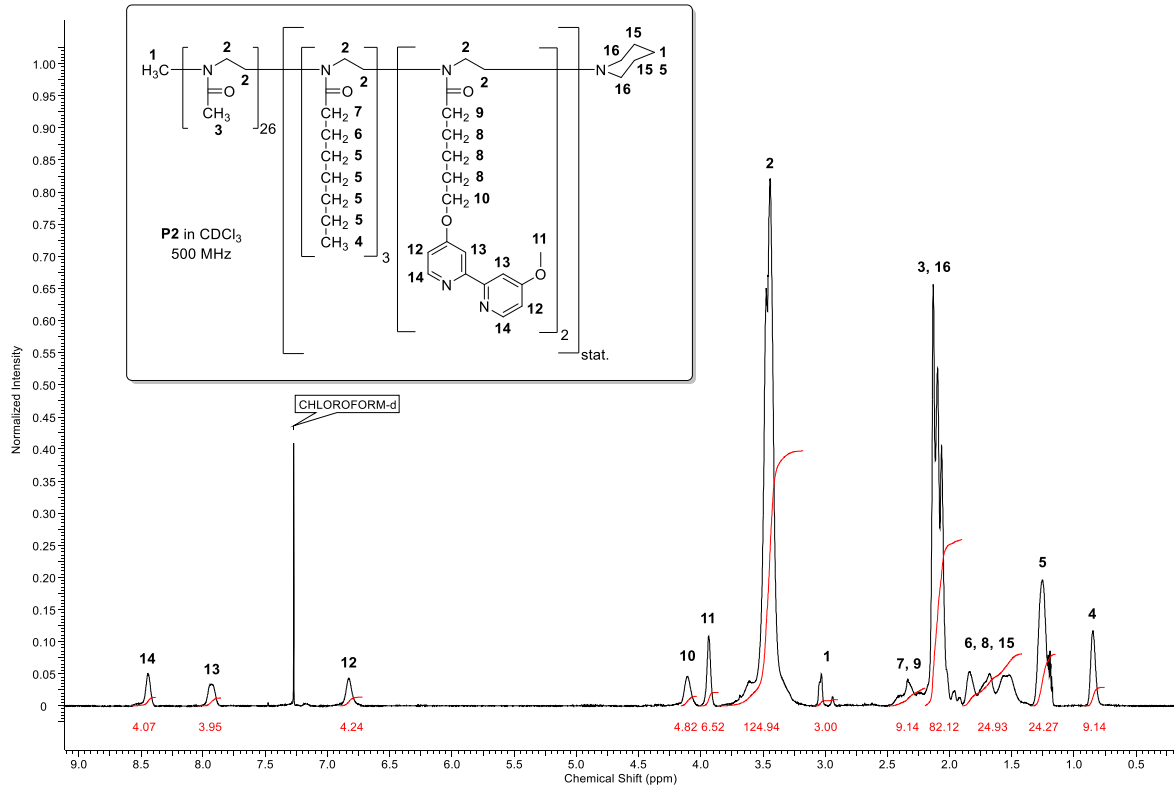
## 12. Literaturverzeichnis



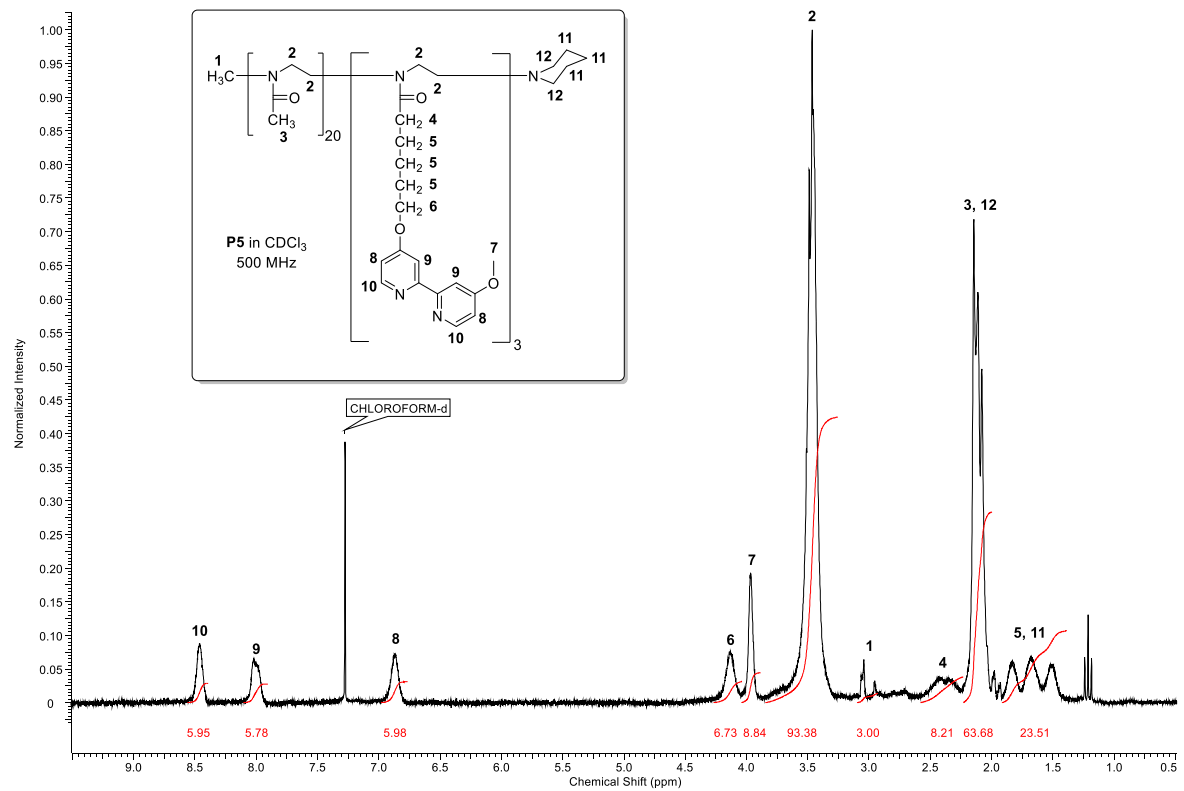
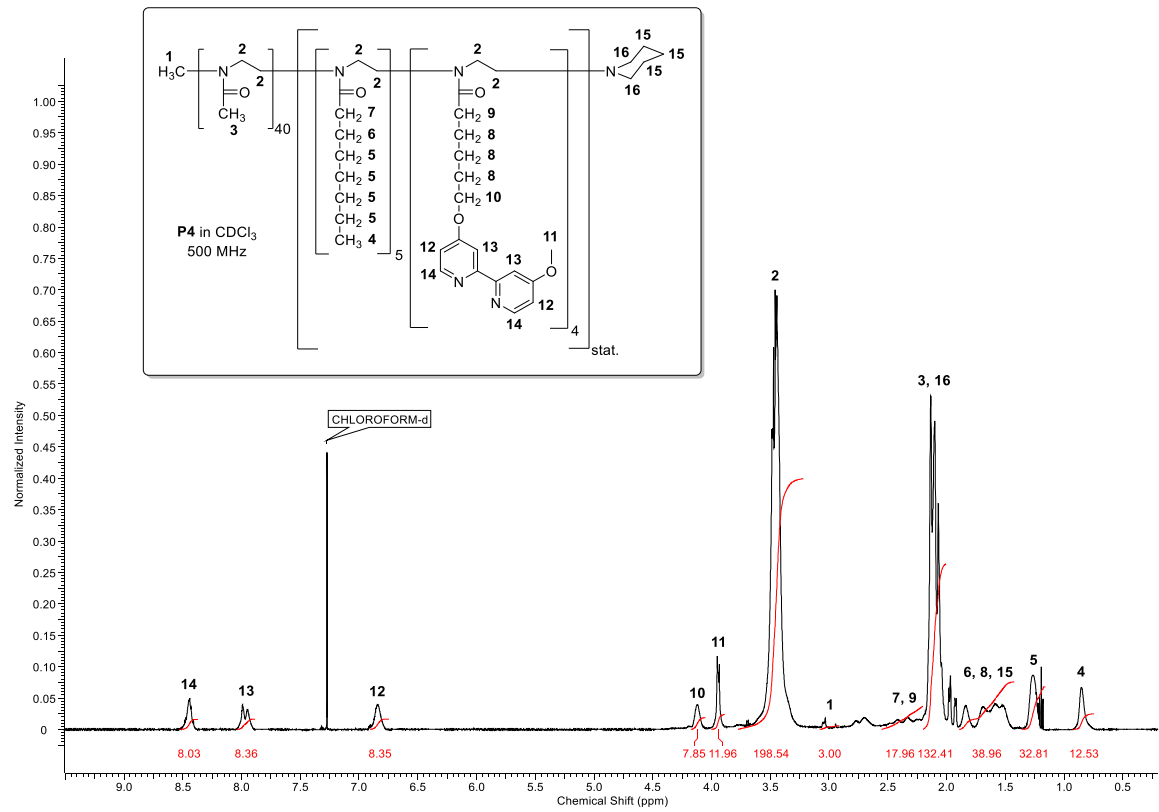


## 12. Literaturverzeichnis

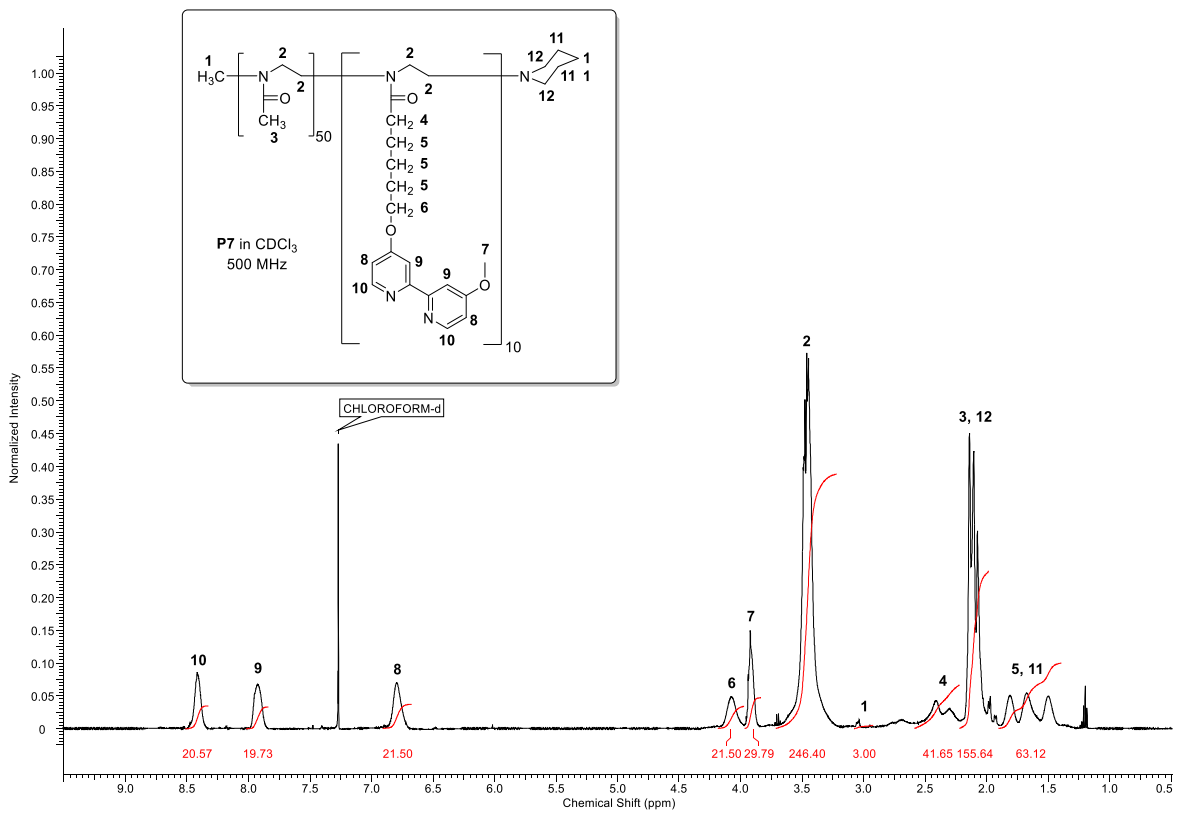
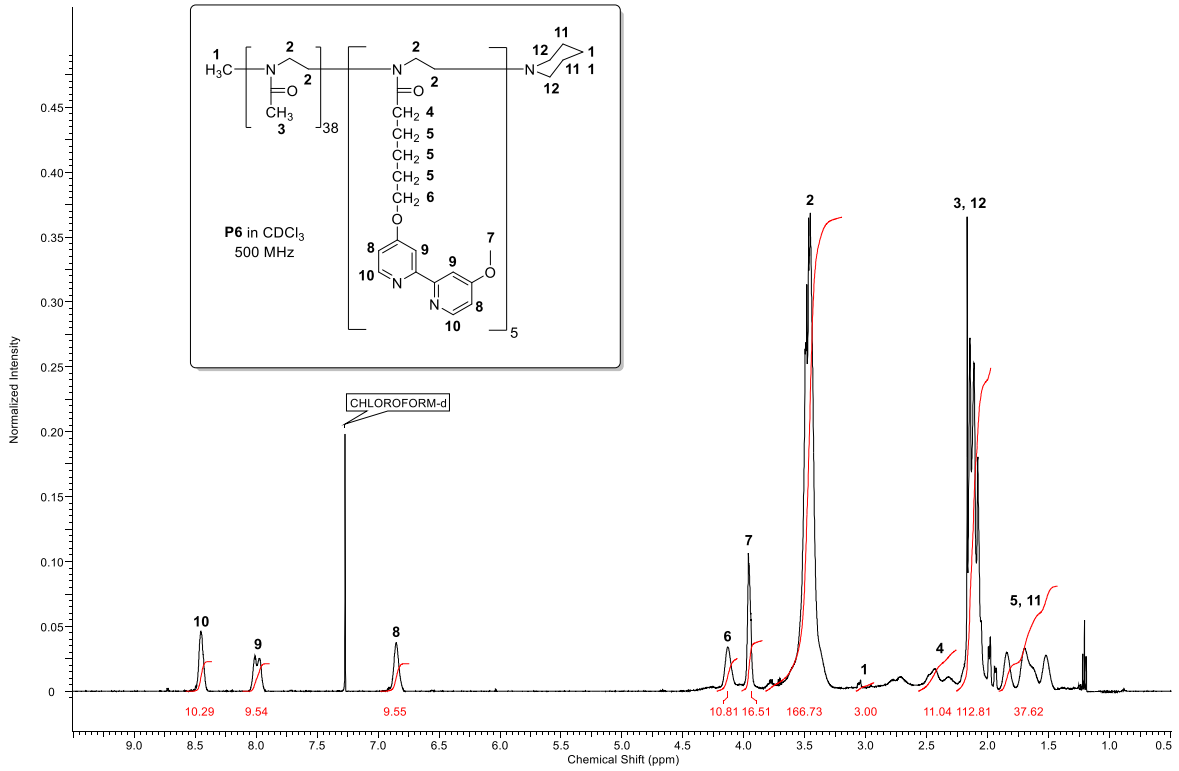




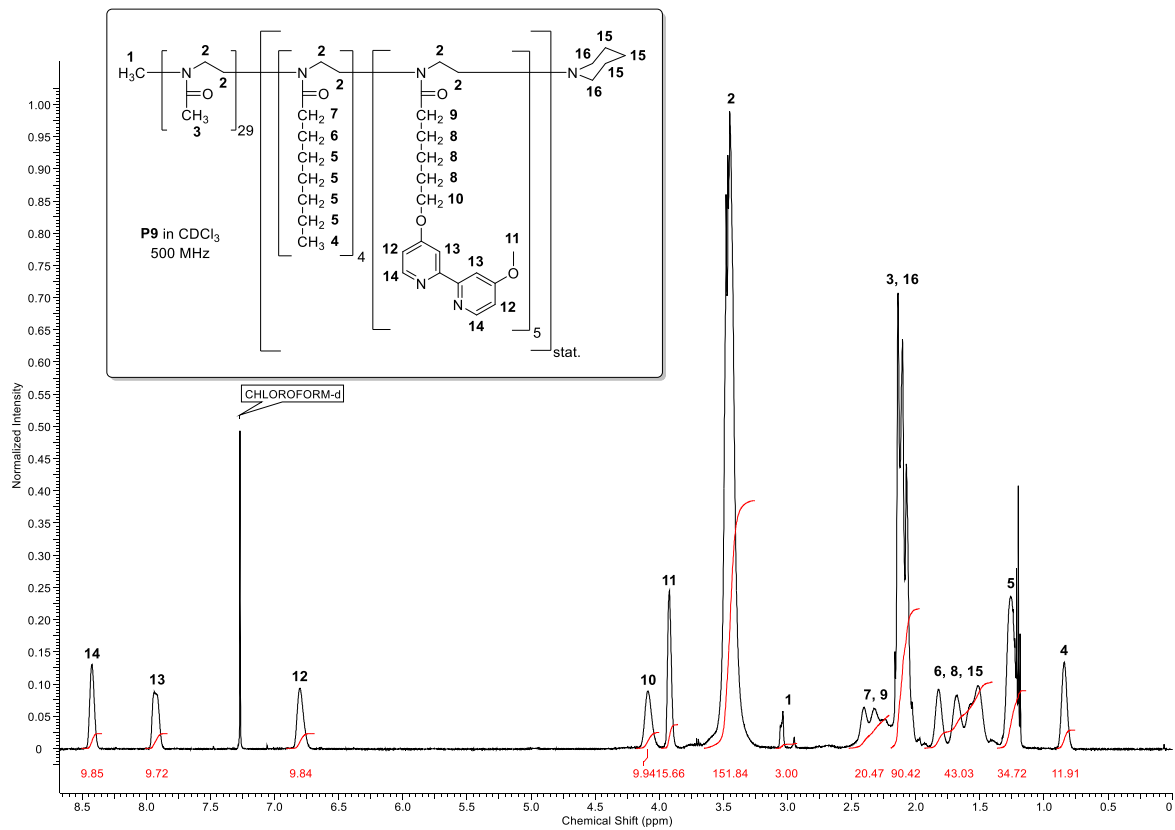
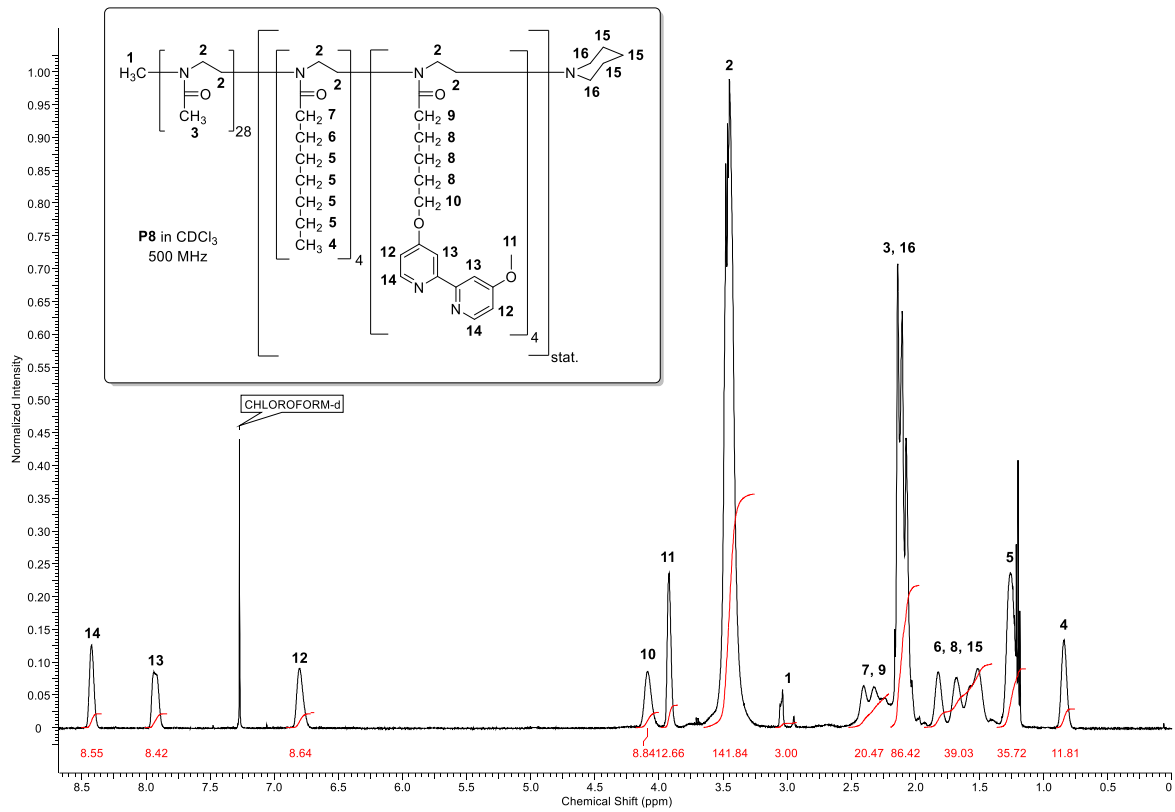
## 12. Literaturverzeichnis

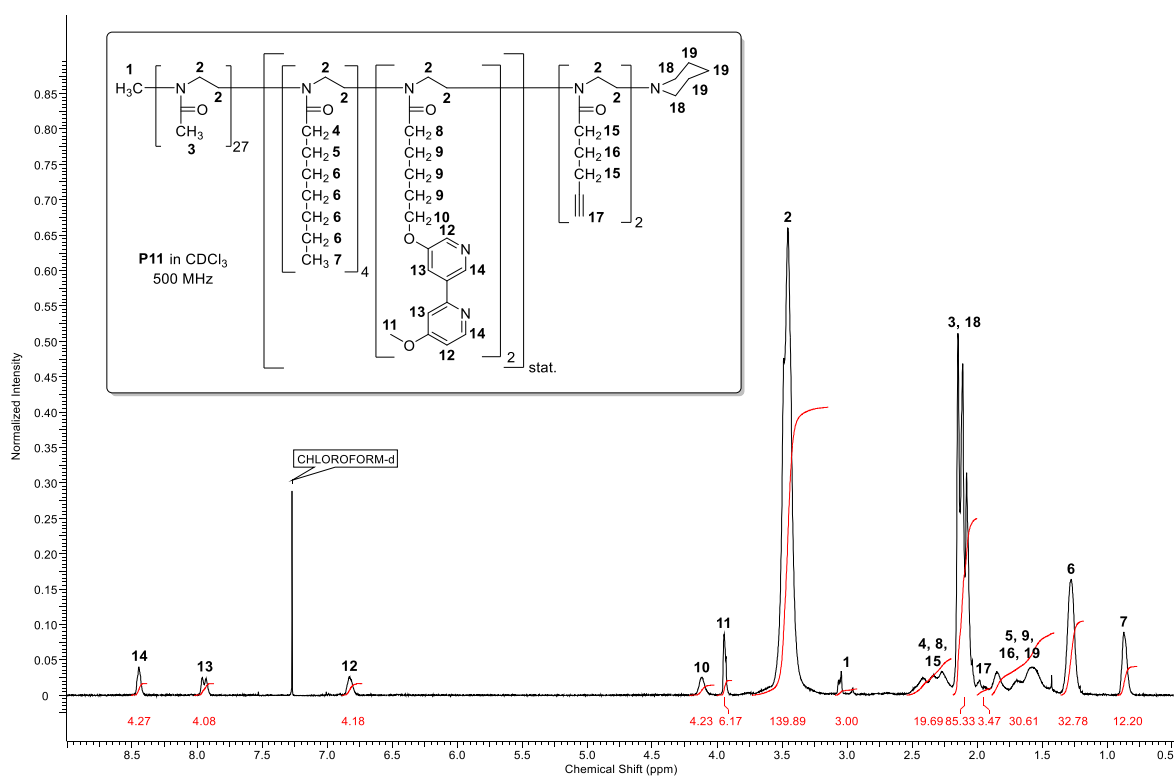
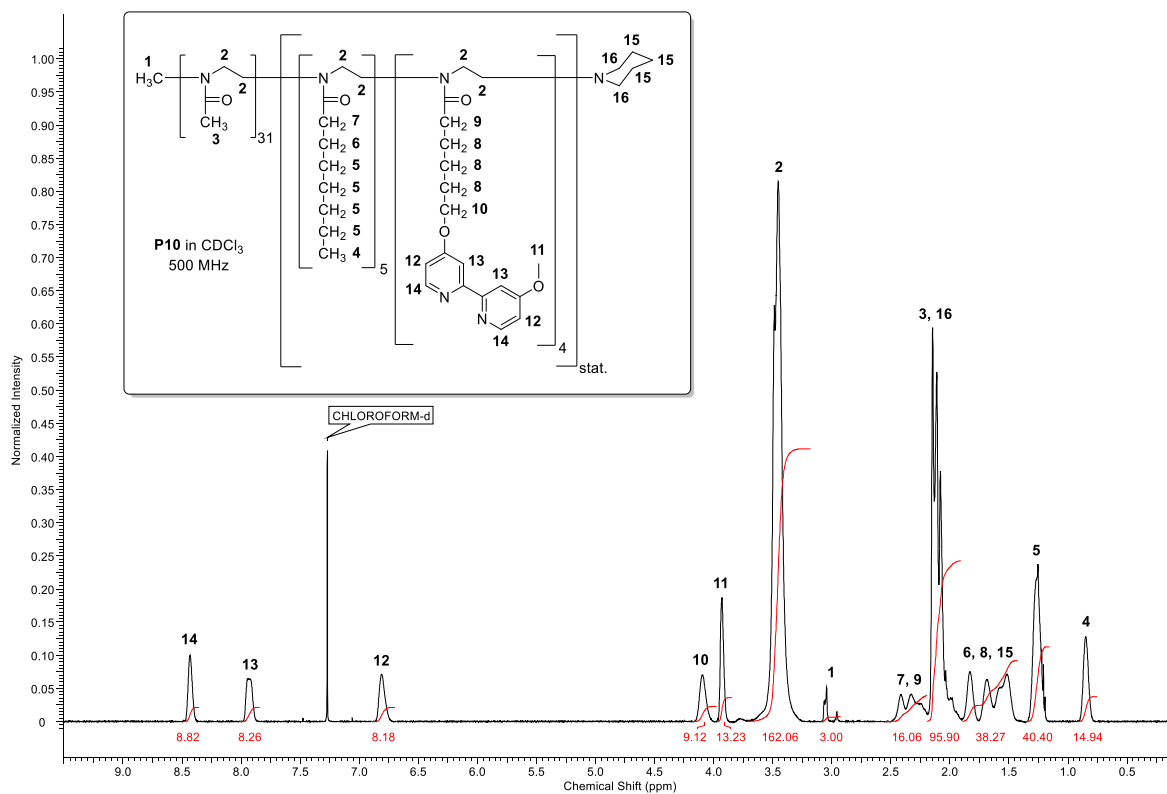




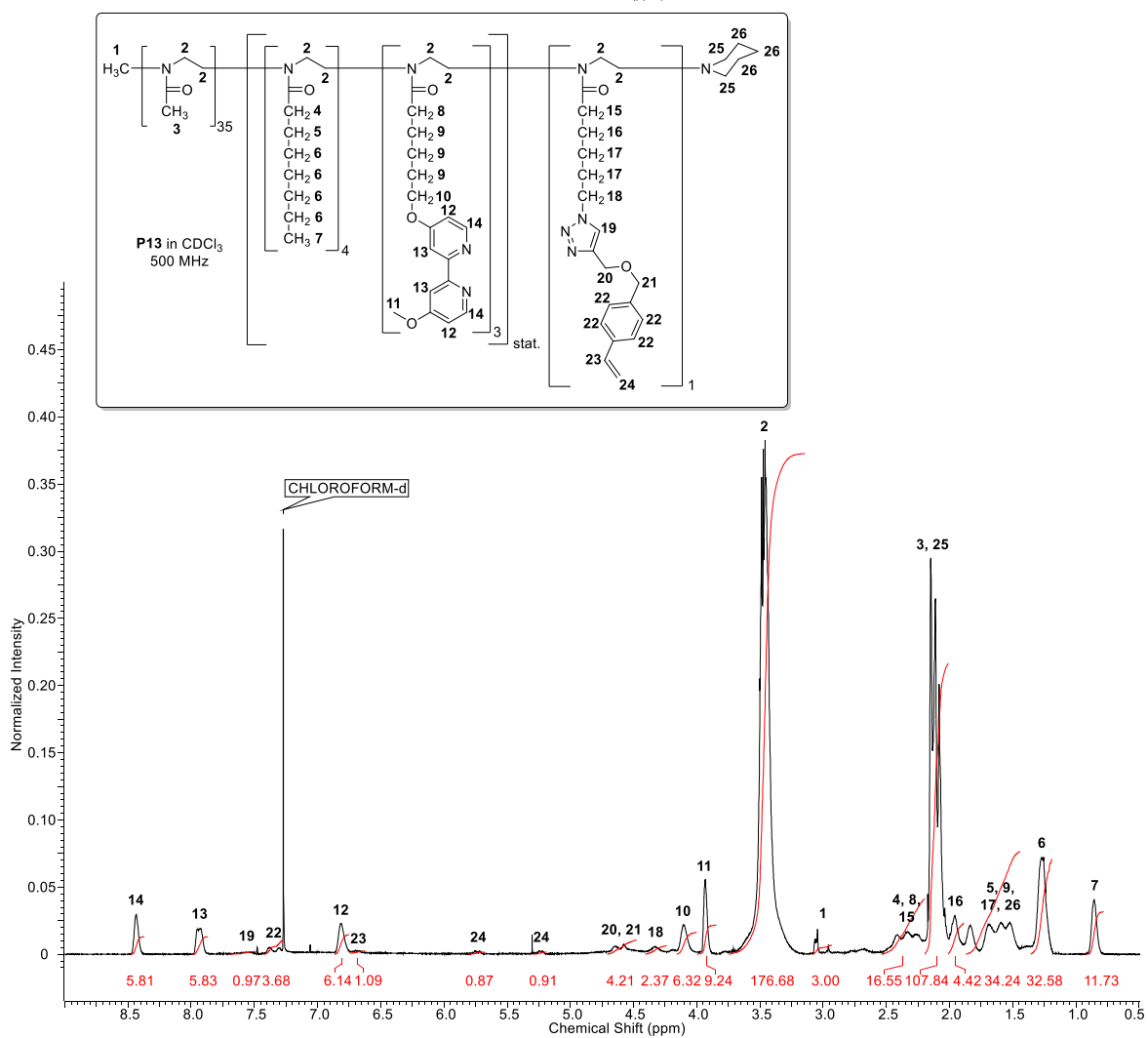
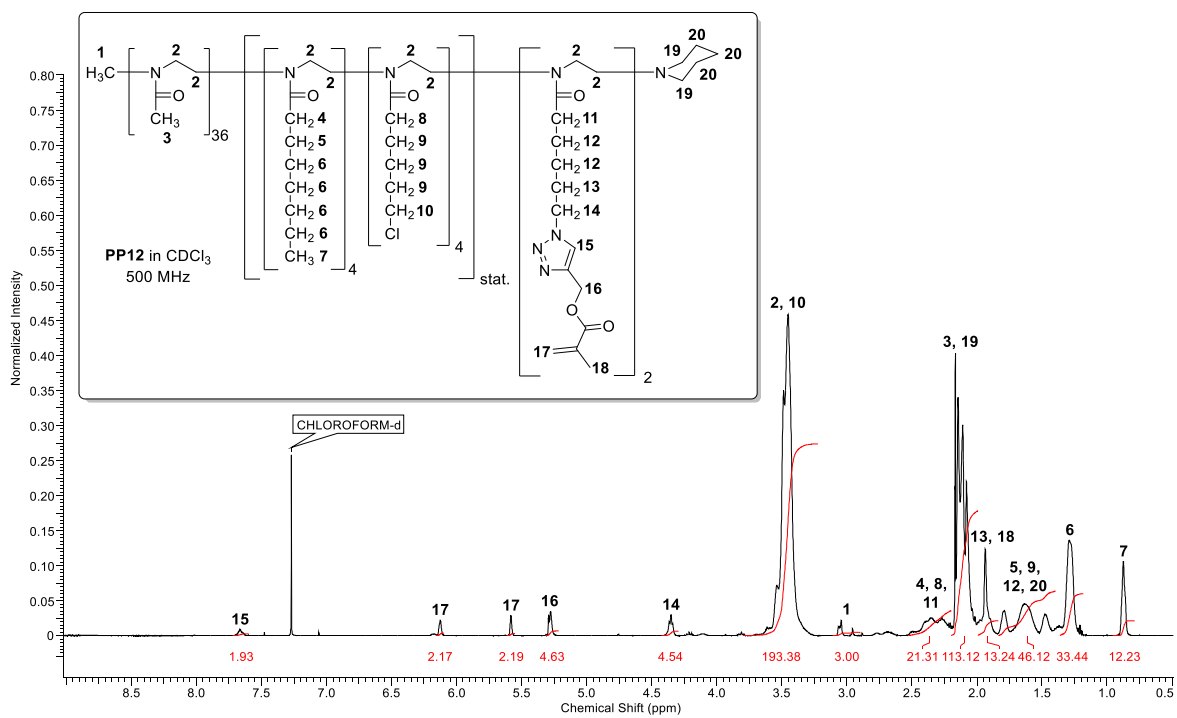


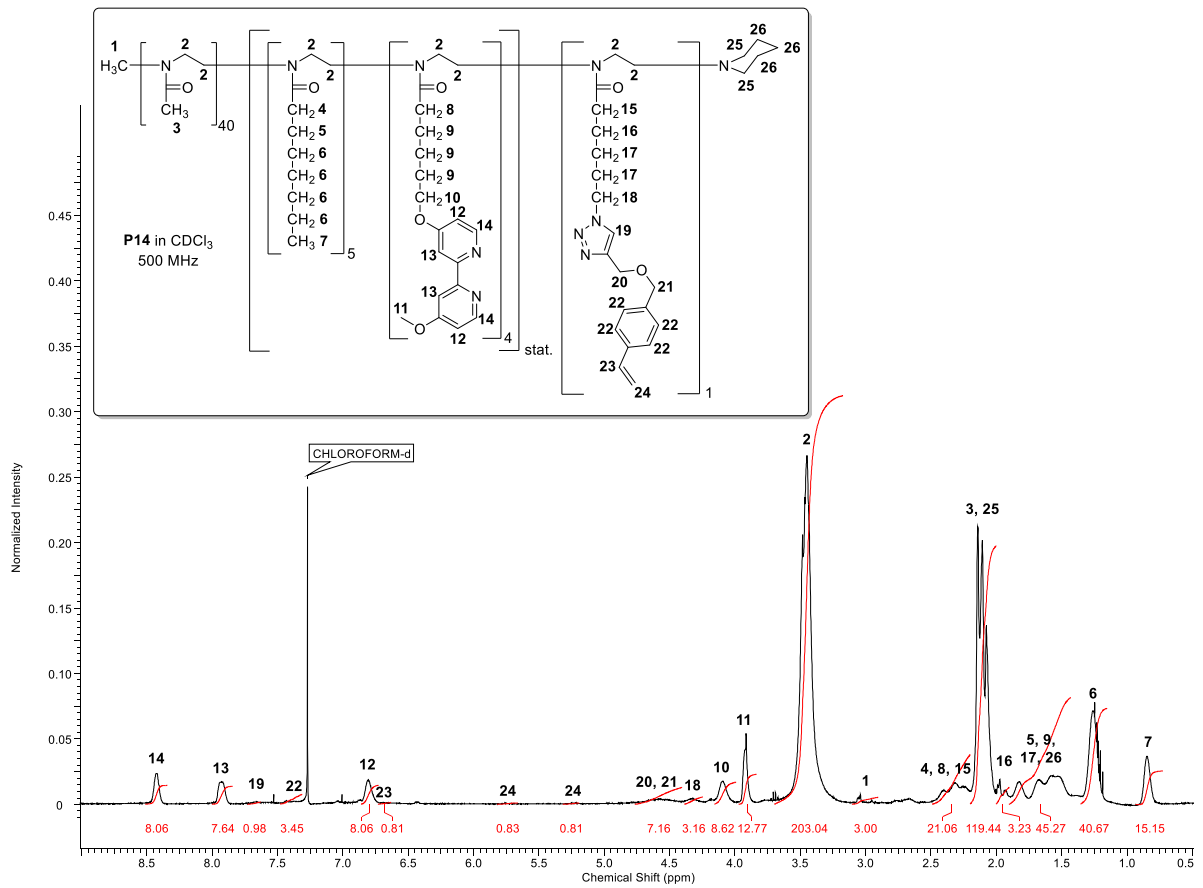
## 12. Literaturverzeichnis



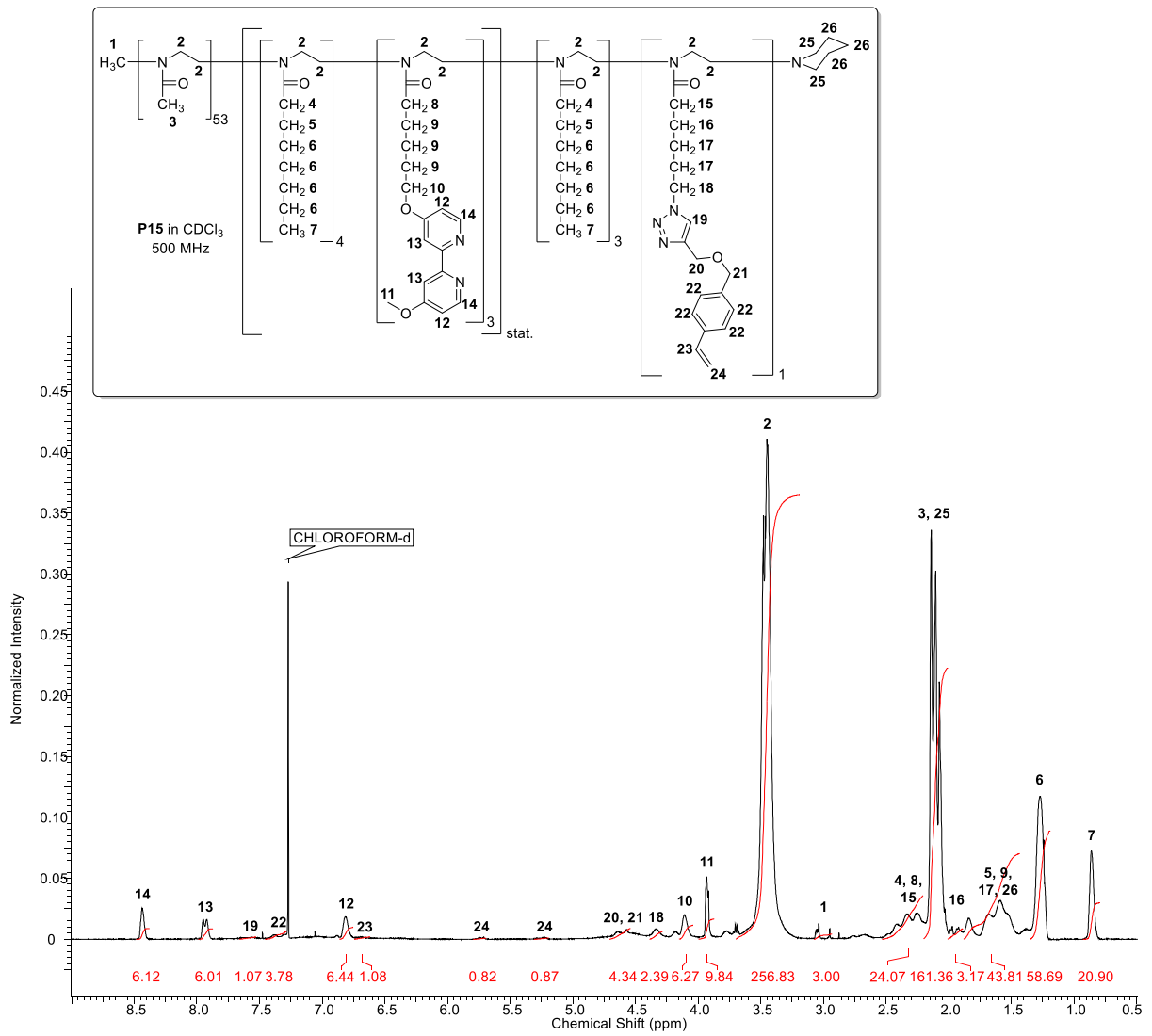


## 12. Literaturverzeichnis





## 12. Literaturverzeichnis



## 13.5 Eidesstattliche Versicherung

### Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname  
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.  
(Enrolment number)

**Belehrung:**

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

**Official notification:**

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum  
(Place, date)

Unterschrift  
(Signature)

Titel der Dissertation:  
(Title of the thesis):

---



---



---

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.\*

\*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum  
(Place, date)

Unterschrift  
(Signature)