

Synthese von polymeren, Au(I)-NHC-geträgerten Materialien und ihre Anwendung in der mizellaren Katalyse

Dissertation

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

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

vorgelegt von
Hanne Braun Streb
aus Brunsbüttel

Dortmund, 2021

Die vorliegende Arbeit wurde von März 2016 bis Oktober 2019 an der Technischen Universität Dortmund der Fakultät Chemie im Lehrbereich Organische Chemie in der AG Polymere Hybridsysteme unter Leitung von Prof. Dr. Ralf Weberskirch durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Weberskirch
2. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Krause

Eingereicht am: 29. Januar 2021

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ralf Weberskirch für die Möglichkeit zur Promotion bedanken. Vielen Dank für deine Unterstützung während meiner Promotionszeit und dein Vertrauen in mich, die vielen Fachdiskussionen und Ideen zum Voranbringen meines Promotionsthemas.

Ein weiteres großes Dankeschön richte ich an Herrn Prof. Dr. Norbert Krause. Zunächst für die Übernahme der Rolle des Zweitgutachters, als auch für die fachliche Unterstützung. Ihre stetige Bereitschaft zum fachlichen Austausch hat mir an vielen Punkten in der Arbeit geholfen und die Kooperationsarbeit erst möglich gemacht.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Jörg Tiller danke ich für die Möglichkeit der Durchführung von DLS- und Fluoreszenzmessungen und die stetige Hilfsbereitschaft. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Volker Brandt und Frau Monika Meuris für die Aufnahme einer ganzen Reihe von TEM-Aufnahmen.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an das Team der NMR-Abteilung. Trotz des teilweise recht umfangreichen Aufkommens von zu vermessenen Proben, wurden diese immer zuverlässig und gewissenhaft vermessen. Herrn Prof. Dr. Wolf Hiller und Sebastian Grabe danke ich dabei besonders für die Durchführung der T_1/T_2 - und DOSY-Messungen und der folgenden fachlichen Unterstützung bei der Datenauswertung und -interpretation.

Bei Stefanie Schulze und Sylvia Marzian möchte ich mich für die zahlreichen Messungen der niedrig- und hochaufgelösten Massen bedanken. Auch bei den Mitarbeitern der Fakultät Chemie und Chemische Biologie Dr. Lyuba Iovkova, Dr. Alexandra Behler, Andreas Hammer, Andrea Bokelmann und Kerstin Hammerschmidt-Assmann möchte ich mich für die stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft in den unterschiedlichsten Fragestellungen bedanken. Besonders hervorheben möchte ich hier Katja Weber und Silvia Lessing, die immer zur Stelle waren und ihre Hilfe angeboten haben, insbesondere bei den unzähligen organisatorischen Aufgaben. Auch Kim Alexander Vogt möchte ich für die unterhaltsamen Mensarunden danken.

Danken möchte ich neben meinen Praktikanten auch Moritz Brückner, der mich während seiner Ausbildung eine Zeit lang tatkräftig im Labor unterstützt hat. Außerdem möchte ich ein großes Dankeschön an meine Bachelorstudenten Thomas Halmanseder, Elif Cagri und Janick

Weßelmann richten. Ihr habt in vielen Bereichen dieser Arbeit einen ganz entscheidenden Beitrag geleistet!

Vielen Dank auch an alle (auch ehemaligen) Mitglieder des Arbeitskreises Weberskirch für die gemeinsame Zeit, die gute Zusammenarbeit, sowohl innerhalb als auch außerhalb der Arbeit und die vielen gemeinsamen Mittagsdiskussionen über die verschiedensten Themen. Besonders danken möchte ich in diesem Zusammenhang Dr. David Pelzer (dein Doktoranden-Zwilling grüßt dich zurück), Dr. Irene Pretzer, Dr. Anne-Larissa Kampmann, Dr. Andrea Ernst, Dr. Henning Sand und Michael Luksin für eure Freundschaft. Bei Nils Stamm, Florian Pätzold und Max Jopen möchte ich mich für die schöne Bürozeit bedanken. Mit euch wurde es definitiv nie langweilig. Ebenfalls bedanke ich mich bei Christian Gramse, Yannik Olszowy und Marvin Dieter für die schöne gemeinsame Zeit. Ebenfalls gilt mein Dank den ehemaligen Kollegen Dr. Sotoodeh Mohammadi, Dr. Golnaz Bissadi, Dr. Patrick Bolduan, und Omar Sallouh.

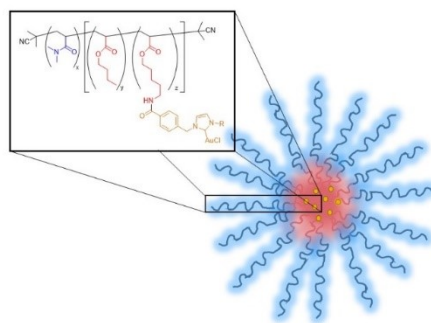
Aus dem Arbeitskreis Krause möchte ich mich besonders bei Monica Ballmann für die tolle Kooperationsarbeit bedanken. Sowohl im Labor als auch privat gab es immer viel zu besprechen und es hat sehr viel Spaß gemacht, mit dir zusammen zu arbeiten.

Meinen Freunden, insbesondere Katharina Terhorst und Indre Versinskaite, möchte ich für die schöne Zeit während meines Studiums in Dortmund danken, für die offenen Ohren und die unendlich vielen schönen Stunden, besonders außerhalb der Uni. Ohne eure stetige Unterstützung wäre ich so manches Mal wirklich aufgeschmissen gewesen!

Der größte Dank gilt meiner Familie und meinem Mann Pedro Braun Streb. Ohne eure nie nachlassende Unterstützung wäre ich niemals bis zu diesem Punkt gekommen! Ihr habt mir immer den Rücken gestärkt und ich konnte mich immer, so schwierig manche Situationen auch waren, auf euch verlassen.

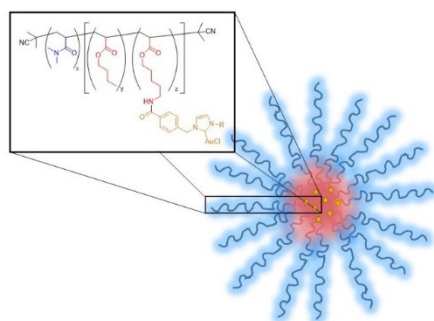
Kurzzusammenfassung

Eine der wichtigsten Herausforderungen in der modernen chemischen Synthese und Katalyse ist die Umsetzung von Prozessen, die wesentliche Anforderungen der Grünen Chemie berücksichtigen. Dieses Thema hat in den letzten Jahrzehnten vor dem Hintergrund der voranschreitenden Umweltverschmutzung und der Schonung natürlicher Ressourcen an Bedeutung gewonnen. Zu den größten Herausforderungen für die chemische Industrie gehören das Katalysator-Recycling und die Verwendung von umweltfreundlichen Lösungsmitteln. Es ist bekannt, dass die Verwendung von polymeren Trägermaterialien, insbesondere die Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren, durch die Bildung von mizellaren Nanopartikeln die Anwendung der Übergangsmetallkatalyse in nachhaltigen Lösungsmitteln wie Wasser ermöglicht. Eine kovalente Immobilisierung am hydrophoben Kettensegment des Polymers erlaubt die Lokalisation im Mizellkern und die Anwendung dieser Systeme in der mizellaren Katalyse. Auch hydrophobe Substrate werden so für die Umsetzung in Wasser zugänglich gemacht. Außerdem ermöglicht dieser Ansatz die Verwendung von hydrophoben und stereoselektiven Ligandensystemen wie NHC-Liganden bei der mizellaren Katalyse in Wasser. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit verschiedene Au(I)-NHC-Komplexe auf amphiphilen RAFT-Blockcopolymeren immobilisiert. Dabei erfolgte die Immobilisierung im hydrophoben Teil der Blockcopolymeren. Diese bildeten in Wasser oberhalb der kritischen Mizellbildungskonstante Mizellen aus. Die sich bildenden Nanoreaktoren konnten in verschiedenen mizellaren Katalysereaktionen in Wasser erfolgreich verwendet werden. Dabei wurden unterschiedliche Katalysator- und Polymerstrukturen realisiert und miteinander kombiniert, charakterisiert und deren Auswirkungen auf das Aggregationsverhalten, der sich in Wasser bildenden Überstrukturen und die damit zusammenhängenden Effekte in der mizellaren Katalyse untersucht. Neben sehr guten katalytischen Aktivitäten war auch die Rezyklierung der Katalysatorsysteme möglich.



Abstract

One of the most important challenges in modern chemical synthesis and catalysis is the implementation of processes that take into account essential green chemistry requirements. This topic has gained importance in recent decades against the backdrop of advancing environmental pollution and the conservation of natural resources. Among the biggest challenges for the chemical industry are catalyst recycling and the use of environmentally friendly solvents. It is known that the use of polymeric support materials, especially amphiphilic block copolymers, enables the application of transition metal catalysis in sustainable solvents such as water through the formation of micellar nanoparticles. Covalent immobilisation on the hydrophobic chain segment of the polymer allows localisation in the micelle core and the application of these systems in micellar catalysis. Hydrophobic substrates are also made accessible for conversion in water in this way. Furthermore, this approach allows the use of hydrophobic and stereoselective ligand systems such as NHC ligands in micellar catalysis in water. For this reason, different Au(I)-NHC complexes were immobilised on amphiphilic RAFT block copolymers in this work. The immobilisation took place in the hydrophobic part of the block copolymers. These formed micelles in water above the critical micelle formation constant. The nanoreactors that formed could be successfully used in various micellar catalyst reactions in water. Different catalyst and polymer structures were realised and combined with each other, characterised and their effects on the aggregation behaviour, the superstructures forming in water and the related effects in micellar catalysis were investigated. In addition to very good catalytic activities, the recycling of the catalyst systems was also possible.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Grundlagen der Katalyse ^{[1][2]}	1
1.2	Katalyse und Grüne Chemie.....	2
1.3	Mizellbildung und Grundlagen der mizellaren Katalyse	5
1.4	Historische Entwicklung der mizellaren Katalyse	9
1.4.1	Tenside in der mizellaren Katalyse	9
1.4.2	Blockcopolymere in der mizellaren Katalyse	12
1.5	Die RAFT-Polymerisation	15
1.6	Grundlagen der <i>N</i> -Heterocyclischen Carbene und deren Metallkomplexen.....	19
1.6.1	Historische Entwicklung	19
1.6.2	Elektronische Eigenschaften von <i>N</i> -Heterocyclischen Carbenen.....	21
1.6.3	Struktur von <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen und Synthese von Imidazoliumsalzen als NHC-Vorläufer.....	24
1.6.4	Synthese und Eigenschaften von NHC-Metallkomplexen.....	28
1.7	Goldkatalyse.....	31
1.7.1	Historische Entwicklung und nachhaltige Goldkatalyse	31
2.	Aufgabenstellung und Zielsetzung.....	38
3.	Synthese der niedermolekularen NHC-Gold(I)Komplexe und der RAFT- Polymere.....	41
3.1	Aufgabenstellung	41
3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	41
3.2.1	Synthese der Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplexe	41
3.2.2	Synthese weiterer Substitutionsmuster am NHC-Gold(I)komplex.....	49
3.2.3	Synthese der Imidazoliumsalze und NHC-Gold(I)komplexe	52
3.2.4	Niedermolekulare Vorstudien zur Immobilisierung des NHC-Gold(I)- Komplexes	54
3.2.5	Überprüfung der katalytischen Reaktivität der dargestellten, niedermolekularen Vorläuferverbindungen.....	59
3.3	Synthese und Charakterisierung der Amin-funktionalisierten RAFT- Blockcopolymere	62
3.3.1	Synthese der Boc-geschützten, Acrylat-basierten Monomere	62

3.3.2	Synthese von 2-Cyanoisopropyldodecyltrithiocarbonat	63
3.3.3	Synthese der hydrophilen P(DMA)-Homopolymere	64
3.3.4	Allgemeine Darstellung der Synthese und Charakterisierung der Blockcopolymeren	66
3.3.5	Synthese der Pentylamin-funktionalisierten Blockcopolymeren	74
3.3.6	Synthese von Blockcopolymeren mit alternativen alkyli- schen Comonomeren	79
3.3.7	Synthese der Blockcopolymeren mit variablen alkyli- schen Aminlinkern	82
3.3.8	Synthese des Benzylamin-funktionalisierten amphiphilen Blockcopolymeren	85
3.4	Zusammenfassung	91
4.	Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin- funktionalisiertes Blockcopolymer	94
4.1	Immobilisierung von NHC-Gold(I)komplexen auf organischen und anorganischen Trägermaterialien	94
4.2	Aufgabenstellung	97
4.3	Ergebnisse und Diskussion	98
4.3.1	Synthese der NHC-Gold(I)-funktionalisierten amphiphilen Blockcopolymeren auf der Basis von Acrylat-basierten RAFT-Polymeren	98
4.3.2	Synthese amphiphiler, polymerer Katalysatoren mit variierenden Substitutionsmustern am NHC-Liganden	110
4.3.3	Funktionalisierung des Ethylamin-funktionalisierten Blockcopolymeren BP14b mit verschieden substituierten NHC-Gold(I)komplexen	112
4.3.4	Funktionalisierung des Octylamin-funktionalisierten Blockcopolymeren mit verschieden substituierten NHC-Gold(I)komplexen	116
4.3.5	Funktionalisierung des Benzylamin-funktionalisierten Blockcopolymeren 3.BP17b mit verschieden substituierten NHC-Gold(I)komplexen	121
4.3.6	Morphologische Betrachtung der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere 4.K1a bis 4.K4a	125
4.4	Zusammenfassung	130
5.	Anwendung der funktionalisierten Blockcopolymeren in der Cycloisomerisierung von α-Hydroxyallen und dessen Optimierung	132
5.1	Grundlagen	132
5.1.1	Aktueller Stand der Forschung	133
5.2	Aufgabenstellung	135
5.3	Ergebnisse und Diskussion	135

5.3.1	Optimierung der goldkatalysierten Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallenen	135
5.3.2	Einfluss des Salzeffektes auf die mizellare Cycloisomerisierung von Hydroxyallenen	140
5.3.3	Einfluss von Lösungsmittelgemischen auf die Zyklusomerisierung von Hydroxyallenen	142
5.3.4	Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die Zyklusomerisierung von Hydroxyallenen	143
5.3.5	Einfluss von Cotensiden auf die mizellare Zyklusomerisierung	144
5.3.6	Einfluss der Struktur der Katalysatoreinheit am polymeren Träger	147
5.3.7	Einfluss des Substitutionsmusters am NHC auf die mizellare Gold-katalysierte Zykoisomerisierung von Allenen	154
5.3.8	Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit der amphiphilen, polymeren NHC-Gold(I)-Komplexe	157
5.3.9	Gold-katalysierte Zyklisierung von acetylenischen Diolen mithilfe eines Polymer-immobilisierten NHC-Gold(I)komplexes	162
5.4	Zusammenfassung	166
6.	Synthese und Charakterisierung kernvernetzter Nanopartikel mit NHC-Gold(I)-Katalysator	168
6.1	Einleitung	168
6.2	Aufgabenstellung	170
6.3	Ergebnisse und Diskussion	171
6.3.1	Synthese und Charakterisierung kernvernetzter Nanopartikel mit NHC-Gold(I)komplexen und deren Anwendung in der Zyklusomerisierung von Allenen	171
6.4	Zusammenfassung	178
7.	Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen	180
7.1	Grundlagen	180
7.2	Aufgabenstellung	181
7.3	Ergebnisse und Diskussion	182
7.3.1	Anwendung des mizellaren System in der Hydratisierung von Alkinen	182
7.3.2	Synthese und Charakterisierung alternativer Polymerarchitekturen und deren Anwendung in der Hydratisierung von Alkinen	187

7.4	Zusammenfassung	194
8.	Zusammenfassung und Ausblick	197
9.	Experimenteller Teil	208
9.1	Allgemeine Methoden und Gerätedaten.....	208
9.2	Synthesevorschriften	211
9.2.1	Synthesevorschriften der niedermolekularen Verbindungen.....	211
	Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten gut überein. ^[211,212]	214
	Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten gut überein. ^[211]	215
9.2.2	Synthese der Aktivester	215
9.2.3	Synthesevorschriften zur Darstellung der Imidazoliumsalze.....	219
9.2.4	Allgemeine Synthesevorschrift der Gold(I)-Katalysatoren.....	225
9.2.5	Allgemeine Synthesevorschrift für die niedermolekulare Immobilisierungsreaktion	230
	Synthese von 3.48	231
9.2.6	Synthese der Boc-geschützten Acrylatmonomere	232
9.2.7	Allgemeiner Synthesevorschrift für Poly(<i>N,N</i> -dimethylacrylamid)en	239
9.2.8	Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Blockcopolymere 3.BP1 bis 3.BP13	241
9.2.9	Allgemeine Darstellung der Polymere mit variierenden Linkern (3.BP14 bis 3.BP17)	248
9.2.10	Allgemeiner Arbeitsvorschrift für die Endgruppenabspaltung (3.BP1a –3.BP17a)	250
9.2.11	Allgemeine Vorschrift für die Entschützung (3.BP1b –3.BP17b).....	251
9.2.12	Polymeranalogue Immobilisierung der NHC-Gold(I)komplexe	251
9.2.13	Synthese des α -Hydroxyallens 3.54.....	265
9.2.14	Durchführung der Zyklisomerisierung der α -Hydroxyallene (Kapitel 5).....	267
9.2.15	Ausbeutenbestimmung verschiedener α -Hydroxyallene	269
9.2.16	Synthesevorschriften zur Synthese kernvernetzter Nanopartikel (Kapitel 6)...	272
9.2.17	Gold-katalysierte Cycloisomerisierung mit kernvernetzten Nanopartikeln.....	274
9.2.18	Synthesen der Polymerstrukturen und Katalysatoren für die Hydratisierung von Alkinen (Kapitel 7).....	274
9.2.19	Synthese des Testsubstrates für die Hydratisierung von Alkinen.....	283
9.2.20	Allgemeine Vorschrift der goldkatalysierten Hydratisierung	284
10.	Literaturverzeichnis.....	287

10.1	Abkürzungsverzeichnis	298
11.	Anhang	302
11.1	Abbildungsverzeichnis	302
11.2	Schemaverzeichnis	311
11.3	Tabellenverzeichnis.....	316
12.	Spektren	320

1. Einleitung

1.1 Grundlagen der Katalyse^{[1][2]}

Besitzt eine Reaktion eine besonders hohe Aktivierungsenergie helfen bei der Reaktionsführung oft nur hohe Drücke und Temperaturen, um zum Produkt der Reaktion zu gelangen. Werden jedoch sogenannte Katalysatoren eingesetzt, kann diese Aktivierungsenergie drastisch durch die Bildung eines aktiven Komplexes mit dem jeweiligen Substrat herabgesetzt werden. Daraus folgt meist eine Steigerung der Selektivität, Effizienz und Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion. Im Jahr 1908 definierte *Friedrich Wilhelm Ostwald* als erster den Begriff des Katalysators wie folgt: „*Ein Katalysator ist jener Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.*“^[3] Es wird ein aktiver Intermediat zwischen Reaktant und Katalysatorkomplex erzeugt. Der Katalysator wird dabei strukturell nicht nachhaltig verändert, geht also während der Reaktion nicht verloren. Eine Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion wird durch den Katalysator ebenfalls nicht verursacht. Wird die Reaktion beendet, liegt der Katalysator, sofern keine Deaktivierung stattgefunden hat, ohne strukturelle Veränderungen vor. Wie ein Energiediagramm einer entsprechenden Katalysereaktion aussehen kann, ist in Abbildung 1 zu sehen.

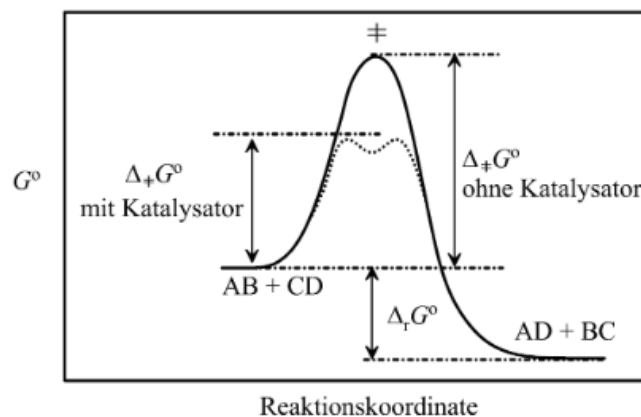


Abbildung 1: Energieprofil einer Reaktion mit und ohne Katalysator.^[4]

Es gibt drei große Bereiche in der Katalyse, in die diese unterteilt werden kann. Unterschieden wird zwischen der heterogenen, homogenen Katalyse und der Biokatalyse bzw. Enzymkatalyse.

Teilen sich Reaktant und Katalysator eine flüssige oder gasförmige Phase, sind zum Beispiel in einem Reaktionsmedium gelöst, handelt es sich um eine homogene Katalyse. Ein enormer Vorteil

dieses Katalysebereiches liegt in der ungehinderten Zugänglichkeit von Katalysator und Substrat. Diffusions- oder Zugänglichkeitsprobleme sind hier zumeist kein Thema. Auch eine relativ einfach analytische Verfolgung des Katalysevorgangs in der homogenen Katalyse erlaubt eine gute Reproduzierbarkeit der Reaktionen. Außerdem kann große Vielfalt an strukturell unterschiedlichen Katalysatoren Anwendung finden, was wiederum eine hohe Selektivität und Aktivität dieser Systeme ermöglicht. Nachteilig ist hingegen das aufwendige Abtrennen des Katalysators vom Endprodukt. Meist muss der Katalysator aufwendig, zum Beispiel durch säulenchromatographische Aufreinigung aus dem Produkt entfernt werden. Das limitiert diese Art der Katalyse insbesondere in Hinblick auf eine mögliche Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Anders als bei der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktanten bei der heterogenen Katalyse in zwei Phasen vor. Dieser Prozess findet in circa 90 Prozent der chemischen Produktgewinnung Anwendung, Der Grund dafür liegt vor allem in der einfachen Abtrennung des Katalysators (meist eine Festphase) vom Medium, was insbesondere eine hohe Kosteneffizienz durch den geringen Katalysatorverlust aufweist. Nachteilig ist jedoch, sofern der Katalysator keine große, spezifische Oberfläche besitzt, die Zugänglichkeit zum katalytischen Zentrum für entsprechende Substrate erschwert wird. Das kann insbesondere negative Auswirkungen auf die Selektivität und Aktivität der Systeme haben unter Umständen höhere Katalysatorkonzentration eingesetzt oder die Reaktionsbedingungen, wie Temperatur oder Druck, erhöht werden. Zwar bietet die einfache Abtrennbarkeit enorme Vorteile, jedoch müssen meist aufgrund der geringen Systemaktivität deutlich drastische Reaktionsbedingungen als bei der homogenen Katalyse gewählt werden. Dazu zählen hohe Temperaturen und Drücke, aber auch oftmals eine hohe Katalysatorbelastung.^[2]

Gegenwärtig ist die Katalyse eine entscheidende Technologie im Rahmen der nachhaltigen oder grünen Chemie, die ebenfalls in der industriellen Umsetzung Anwendung findet. Darauf soll nun näher eingegangen werden.

1.2 Katalyse und Grüne Chemie

Dr. Utz Tillmann, Hauptgeschäftsführer des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) formuliere einst folgendes zum Thema nachhaltige Chemie: „Nachhaltigkeit ist für die Chemie vor allem ein Chancenthema. Es geht um ein besseres Leben für eine wachsende Weltbevölkerung. Wenn die

Chemie als Innovationstreiber in der Mitte der Wertschöpfungsketten vorangeht, kann sie an anderen Stellen Lösungen schaffen und damit Beiträge leisten, die allen zugutekommen.“.^[5]

Er macht dabei deutlich das die moderne chemische Industrie und Forschung und die Chemie im Allgemeinen vor dem Hintergrund des Klimawandels und der wachsenden Umweltverschmutzung sich nicht mehr nur noch über Produktivität oder eine große Vielfalt an Synthesen darstellen. Vielmehr wird ein nachhaltiges Nutzen von endlichen und/oder natürlichen Ressourcen immer wichtiger im Bereich von Forschung, Entwicklung, aber auch der Industrie. Um der zunehmenden Rohstoffverknappung entgegenwirken zu können, erweisen sich polymergeträgerte Katalysatoren als wegweisende Technologie. Die Entwicklung selektiverer, hochreaktiver und rezyklierbarer Katalysatorsysteme ist dabei die größte Herausforderung. Dies ermöglicht den Zugang zu einer deutlichen Leistungssteigerung in Umsetzung von Produktionsprozessen, besonders auch in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Auch eine Energie- und Kosten-sparenden Produktions- und Syntheseplanung wird möglich. Dieser Trend wird in den nächsten Jahren vermutlich deutlich zunehmen. Ohne den Einsatz von heterogener, klassisch homogener oder enzymatischer Katalyse kommt mittlerweile die wenigsten industriellen Verfahren aus. Dabei sei anzumerken, dass dabei meistens die heterogene Katalyse Anwendung findet.^[6]

Die grundlegenden Eigenschaften eines Katalysators selbst werden bereits den Kriterien der nachhaltigen Chemie gerecht. Wie diese Kriterien überhaupt zu definieren sind, wurde bereits durch *Anastas* und *Warner* festgelegt. Um die Chemie und ihre Prozesse und Synthesen im Sinne der Nachhaltigkeit bewerten zu können, wurden von ihnen die 12 Prinzipien der „Grünen Chemie“ ausformuliert:^[7]

- Abfallvermeidung
- Atomökonomie
- Ungefährlicher Chemikalien
- Ungefährliche Produkte
- Ungefährliche Lösungsmittel
- Energieeffizienz
- Verwendung nachwachsender Rohstoffe
- Kurze Syntheserouten
- Katalyse
- Bioabbaubarkeit
- Echtzeitanalytik
- Von Grund auf sichere Prozesse

Die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD, *Organisation for Economic Cooperation and Development*) hat gemeinsam mit dem deutschen Umweltbundesamt 2004 näher definierte Kriterien erarbeitet. Diese sind im Nachfolgenden aufgeführt:^[8]

- **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.^[8]

Um den erstellten Rahmenbedingungen der nachhaltigen Chemie gerecht zu werden, gibt es in der aktuellen Forschung verschiedene Ansätze. Polymere als Trägermaterialien spielen dabei eine entscheidende Rolle und gewinnen zunehmend an Wichtigkeit. Die sind in diesem Bereich bereits seit den 1960er Jahren im Fokus der Forschung. Damals entwickelte *Merrifield et al.* die Festphasensynthese von Peptiden unter Verwendung eines unlöslichen, polymeren Trägermaterials (Merrifield-Harz).^[9] Er legte damit den Grundstein für die Anwendung derartiger Materialien in der organischen Synthese. Weiter Entwicklungen in diesem Segment zeigten jedoch einige Nachteile dieser Systeme auf: Die Immobilisierung von Katalysatoren oder anderer Verbindungen gestaltet sich meist als schwierig und die erhaltenen Beladungsdichten sind nur unzureichend. Auch sind diese Systeme auf unpolare Lösungsmittel als Reaktionsmedien begrenzt, was sie in ihrer

Awnwendungsbreite limitiert und den Einsatz in Wasser erschwert oder gar unmöglich macht.^[10] Eine Möglichkeit, dieses Problem im Bereich der Festphasen zu umgehen gelang *Uozumi et al.*, als dieser erstmals das kommerziell erhältliche Tentagel zur Immobilisierung eines Phosphin-Palladium-Komplexes einsetzte.^[11] Grundsätzlich ist dies aufgebaut wie das Merrifield-Harz: Es basiert auf einem quervernetzten Polystyrolkern. Dieser ist aber noch zusätzlich mit hydrophilen Polyethylglykolketten (PEG) funktionalisiert. Diese erlauben zumindest eine partielle Löslichkeit bzw. ein besseres Quellverhalten in polaren Reaktionsgemischen. Dies ermöglicht ebenfalls die Katalyse mithilfe eines polymeren Trägermaterials in eben diesen polaren Lösungsmitteln, zu denen auch Wasser zählt. Einfache Filtrations- und Waschvorgänge erlauben eine zügige Abtrennbarkeit von Produkt und der katalytisch aktiven Phase. Der Einsatz von Mizellare Systeme bieten hier ähnliche Vorteile. Neben der Reaktionsführung in Wasser weisen sie anders als die Festphasensysteme aber eine deutlich bessere Zugänglichkeit zu dem entsprechenden Katalysator auf. Auch bei einem kovalent immobilisierten Katalysator sind aufgrund der hohen Flexibilität des Systems keine Zugänglichkeitsprobleme zu erwarten. Im Folgenden soll näher auf die mizellare Katalyse und ihren Hintergrund eingegangen werden.

1.3 Mizellbildung und Grundlagen der mizellaren Katalyse

In der mizellaren Katalyse dienen sogenannte Mizellen als Reaktionsräume in verschiedenen flüssigen Reaktionsumgebungen. Mizellen werden oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) gebildet. Es handelt sich dabei um einfache sphärische Aggregate, welche von Amphiphilen in Wasser oder anderen selektiven Lösungsmitteln ausgebildet werden. Neben den niedermolekularen Tensiden können auch makromolekulare Blockcopolymere Amphiphile darstellen. Diese bestehen genau so wie niedermolekulare Tenside jeweils aus einem hydrophilen und einem lipophilen Kettensegment. Die oben beschriebene Mizellbildungskonzentration bezeichnet die Konzentration an Amphiphil, bei der in selektiven Lösungsmitteln wie beispielsweise Wasser mizellare Strukturen entstehen.^[12]

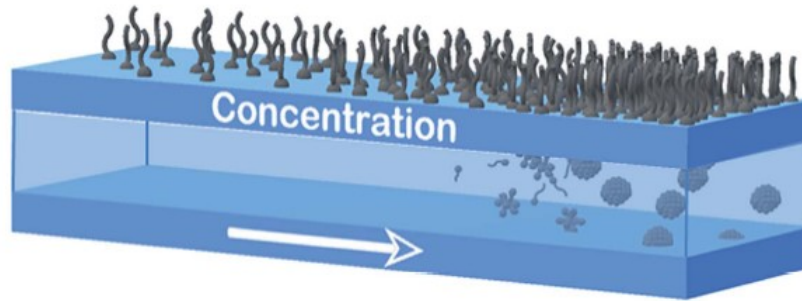


Abbildung 2: Grafische Darstellung der Mizellbildung in Wasser.^[13]

Der hydrophobe Effekt bzw. der daraus resultierende Entropiegewinn ist dabei maßgeblich die Triebkraft der Mizellbildung. Verantwortlich dafür sind die freigesetzten Wassermoleküle aus dem zuvor solvatisierten hydrophoben Teil. Das hydrophobe Kettensegment ist verantwortlich für die Ausbildung des hydrophoben Kerns der Mizelle, während das hydrophile Kettensegment die Hülle der Mizelle ausbildet, welche in Wasser gelöst vorliegt. Je nach Verhältnis von hydrophiler zu hydrophoben Kettensegment können sich Kugelmizellen bis hin zu inverse Mizellen ausbilden (Abbildung 3). Für Form und Größe der Aggregate ist dabei der Packungsparameter, der mithilfe der Struktur und der Größe des hydrophilen und hydrophoben Anteils des Amphiphiles bestimmt wird, verantwortlich.

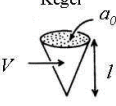


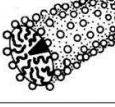

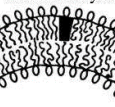

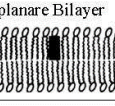

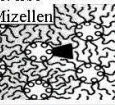
Beispiel-amphiphil	Packungsparameter P_{kr}	Packungsform	Aggregatstruktur
Tenside (einkettig, mit großen Kopfgruppen) z.B. SDS ohne Salzzusatz	$P_{kr} < 1/3$	Kegel 	sphärische Mizellen 
Tenside (einkettig, mit kleinen Kopfgruppen) z.B. CTAB mit Salzzusatz	$1/3 < P_{kr} < 1/2$	abgeschnittener Kegel 	zylindrische Mizellen 
doppelkettige Amphiphile (große Kopfgruppen) z.B. DDAB, DMPC, DMPG	$1/2 < P_{kr} < 1$	abgeschnittener Kegel 	flexible Bilayer 
doppelkettige Amphiphile (kleine Kopfgruppen)	$P_{kr} \sim 1$	Zylinder 	planare Bilayer 
doppelkettige Amphiphile (kleine Kopfgruppen)	$P_{kr} > 1$	umgekehrt abgeschnittener Kegel 	inverse Mizellen 

Abbildung 3: Schematische Darstellung von Aggregatmorphologien ausgehend von Tensiden und der jeweils zugehörige kritischer Packungsparameter P_{kr} .^[14]

Neben der klassischen Mizellbildung von niedermolekulare Tenside, die ausschließlich in Wasser stattfindet, sind amphiphile Blockcopolymer in der Lage, auch in organischen Lösungsmitteln mizellare Überstrukturen zu formen.^[14] Die physikalischen Eigenschaften von mizellaren Systemen werden maßgeblich durch den Mizellbildungsprozess beeinflusst und erlauben so, diesen nachzuverfolgen.^[15] Eine analytische Betrachtung des Mizellbildungsprozesses wird so unter anderem durch Änderungen in Oberflächenspannung, Viskosität, Lichtstreuung und Leitfähigkeit erst möglich. Mögliche Analyseverfahren sind beispielsweise die dynamische Lichtstreuung (DLS), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).^[16] Die

Fähigkeit wodurch sich Mizellen auszeichnen ist, dass sie die Löslichkeit von hydrophoben Substanzen in Wasser verbessern und somit ein weitreichendes Anwendungspotenzial bieten. Insbesondere in pharmakologischen, medizinischen^[17] und katalytischen^[18-20] Anwendungsfeldern ist das Interesse an Prozessoptimierung mittels Mizellbildnern gefragt. Bei der mizellare Katalyse werden sowohl die Eigenschaften der homogenen, wie auch der heterogenen Katalyse vereint. Da die Amphiphile gelöst im Reaktionsmedium vorliegen, erscheint das System zunächst homogen. Bei genauerer Betrachtung der Bildung von Mizellen kann ein mikroheterogenes Zweiphasensystems erkannt werden: Dies besteht zum einen aus der hydrophilen Hülle der Mizelle, welche in Wasser gelöst ist und zum anderen aus dem hydrophoben Kern der Mizelle, der aufgrund des oben erwähnten hydrophoben Effekts gebildet wird. Durch Diffusionsprozesse können hier, im hydrophoben Kern ebenso hydrophobe Substrate eingelagert und somit gelöst werden. Befindet sich der Katalysator im inneren der Mizelle oder ist dort immobilisiert, begünstigt

dies eine hohe lokale Konzentration an Substrat und Katalysator. Verglichen mit der klassisch homogenen Reaktionsführung können so deutlich höhere katalytische Aktivitäten verzeichnet werden. Es kommt oft auch zu einer Verbesserung der Selektivität. Dies ist prinzipiell mit der Enzymkatalyse zu vergleichen, wie sie zum Beispiel in biologischen Systemen stattfindet.^[21]

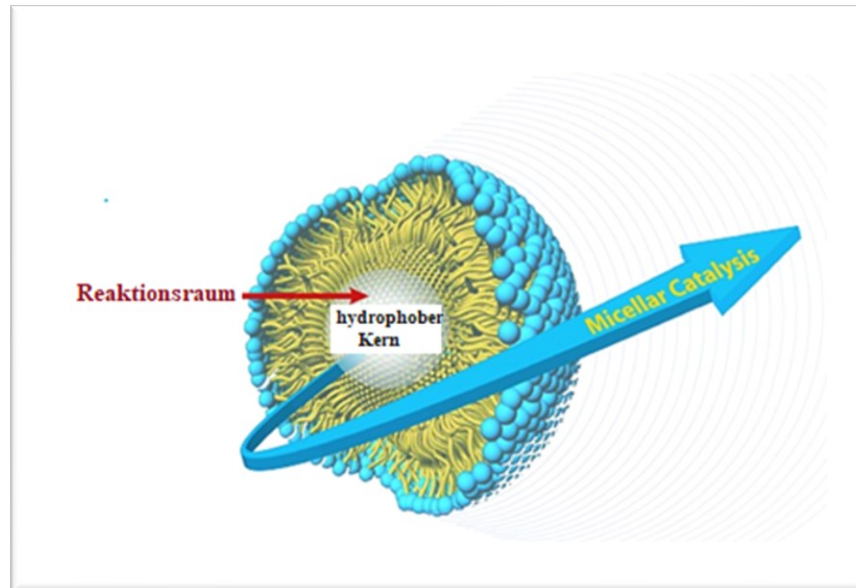


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer sphärischen Mizelle zum Einsatz in der mizellaren Katalyse.^[22]

Für die Anwendung von mizellaren Systemen in der Katalyse, insbesondere bei der Verwendung von Metallkatalysatoren, ist die hohe Dynamik der Aggregate zu beachten. Hierbei findet ein ständiger Austausch der Mizell-bildenden Amphiphile mit denen, sich noch in Lösung befindenden, statt.^[23] Durch eine Erhöhung der Temperatur kann dieser Effekt noch beschleunigt werden.^[23] Dies kann zu einem Nachteil werden, dass bei der Verwendung von Metallkatalysatoren, insbesondere wenn diese Wasser-labil sind, die Katalysatoraktivität herabgesetzt werden kann. Eine Möglichkeit, zur Vorbeugung dieses Problems, ist die Stabilisierung der mizellaren Aggregate, z. B. durch Kernvernetzung der Mizellen.^[24]

Ein weiterer, enormer Vorteil der mizellaren Katalyse ist die Rezyklierbarkeit der mizellaren Systeme. Unter geeigneten Bedingungen können die Reaktanten von der mizellaren Lösung abgetrennt werden. Der Katalysator verbleibt dabei idealerweise in der Reaktionslösung und steht für weitere Reaktionen zur Verfügung.^[25] Einen Überblick über die Entwicklungen innerhalb des Feldes der mizellaren Katalyse wird im nachfolgenden Abschnitt dargestellt.

1.4 Historische Entwicklung

1.4.1 Tenside in der mizellaren Katalyse

Wenn man von Tensiden oder auch Amphiphilen spricht, handelt es sich sowohl um salzartige als auch um Ladungs-freie Molekülstrukturen. Wie bereits zuvor beschrieben weisen jedoch alle diese Moleküle einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil auf. Zusätzlich kann man die Tenside in vier verschiedenen Tensidklassen aufteilen. Dazu zählen die nicht-ionischen, amphoteren, anionischen und kationischen Tenside. Jeweils ein Beispiel ist in Abbildung 5 dargestellt.

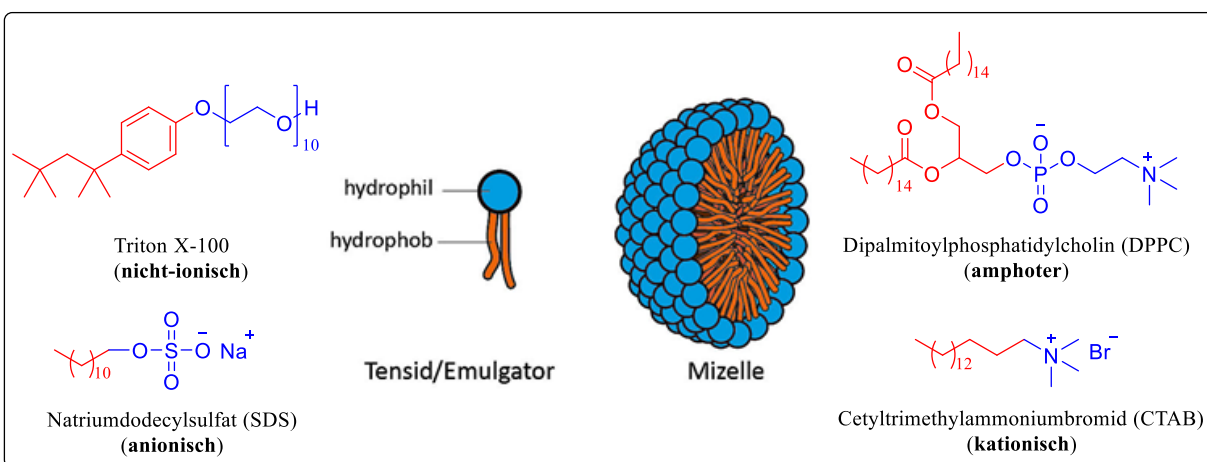


Abbildung 5: Beispiele verschiedener Amphiphilklassen: Hydrophiler Anteil (blau), hydrophober Anteil (rot).^[15]

Bereits in den 1960er Jahren war bekannt, dass der Einsatz von Amphiphilen bzw. Tensiden zu einer Beschleunigung, aber auch Verlangsamung von Reaktionen führen kann. Dies wurde insbesondere von *Fendler et al.* 1975 beschrieben.^[26] Nur bei einer schneller ablaufenden Reaktion durch die Verwendung eines Amphiphilen wird diese auch als mizellare Katalyse beschrieben. *Morawetz et al.* ordnete 1969 Amphiphilen in der mizellaren Katalyse drei verschiedene Charakteristika zu. Das Amphiphil ist der Reaktant selbst und dieser bildet Mizellen aus, das Amphiphil geht Wechselwirkungen mit der reaktiven Spezies ein und es kommt zu einer Beschleunigung der Reaktion oder die katalytisch aktive Gruppe ist am Amphiphil immobilisiert und fungiert so als Katalysator.^[27] Dabei begünstigt meist die Wechselwirkung zwischen Amphiphil und der aktiven Spezies den Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.^[28] Als einer der ersten gelang *Oehme et al.* die Realisierung unterschiedlicher Reaktionen in mizellaren Lösungen, unter Verwendung von verschiedensten Tensiden wie SDS, CTAB oder Triton X-100

(Abbildung 4).^[15] All diesen Reaktionen war neben der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit allerdings auch Probleme mit der Phasenauffrennung und Isolation der Reaktionsprodukte gemeinsam. 2003 gelang es *Oehme et al.* durch den Einsatz eines wasserlöslichen Phosphinliganden und der Verwendung eines Triblockcopolymers, bestehend aus Polyethylenglycol und Polypropylenglycol, die Problematik der Phasenseparation zu lösen. Dabei konnte in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen unter der Verwendung des wasserlöslichen Liganden bereits eine TON (turn over number) von 50000 erzielt werden, während der Einsatz des Amphiphils noch eine 30%ige Steigerung dieser auf 65000 bewirkte.^[29]

Ein entscheidender Meilenstein in der Verwendung von Tensiden unter der Anwendung mizellarer Reaktionsführung gelang *Lipshutz et al.* durch die Etablierung des Konzeptes der sogenannten Designertenside, die auch als *designer surfactants* in die englischsprachige Literatur eingegangen sind.

Lipshutz et al. gelang es dabei schon einige dieser Systeme in Wasser anzuwenden.^[30] Hierbei erwiesen sich das nichtionische Polyoxyethanyl- α -tocopherylsebacat (PTS) und das D- α -Tocopherylpolyethylenglycolsuccinat (TPGS) als besonders vielversprechend aus. Der α -Tocopherol-Teil (rot) stellt den lipophilen und die PEG-Gruppe (blau) den hydrophilen Bereich des Moleküls dar und ermöglicht so die Mizellbildung in Wasser.^[31]

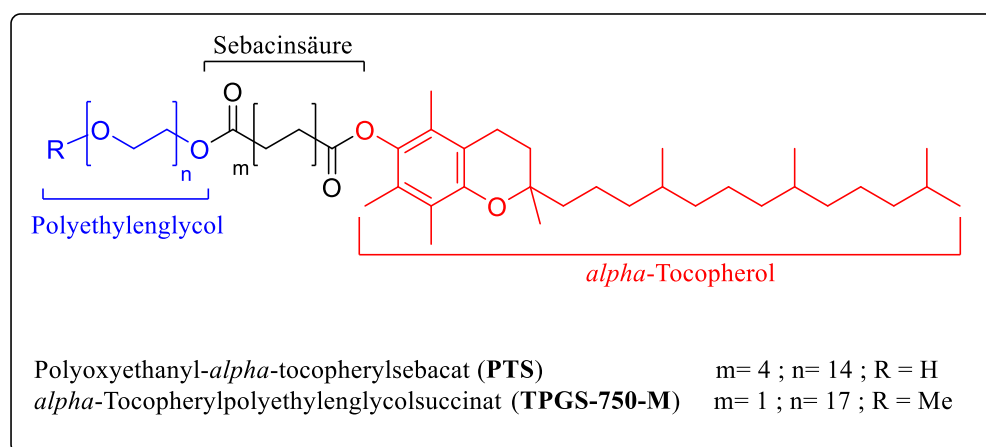


Abbildung 6: Struktur der ersten Designer Surfactants PTS und TPGS-750-M nach *Lipshutz et al.*

Durch diese Systeme konnten bereits verschiedene Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen, wie die Suzuki-Miyaura-^[32,33], Heck-^[33,34] und Sonogashira-Kupplung^[35,33], aber auch eine ganze Reihe anderer Übergangsmetallkatalysen bei Raumtemperatur und in Wasser

realisiert werden. Bei der Sonogashira-Kupplung war sogar nicht einmal der Zusatz eines Kupferkatalysators notwendig. Aber auch viele weitere Reaktionen wie Oxidationen^[36,37], Reduktionen^[38], Ringschlussmetathese^[39], Peptidkupplungen^[40] und Gold-katalysierte Zyklisierungsreaktionen konnten mithilfe der Designertensiden erfolgreich durchgeführt werden.

Ein Amphiphil der neuen Generation stellt das β -Sitosterolmethoxyethylenglycolsuccinat SPGS-550-M dar, das erstmals 2014 von *Lipshutz et al.* in verschiedenen Pd- und Ru-katalysierten C-C-Kreuzkupplungen Anwendung fand.^[33] Es bietet insbesondere eine kostengünstigere Alternative zu seinen Vorläufern PTS und TPGS bei gleich bleibender Effektivität in der Reaktionsführung.

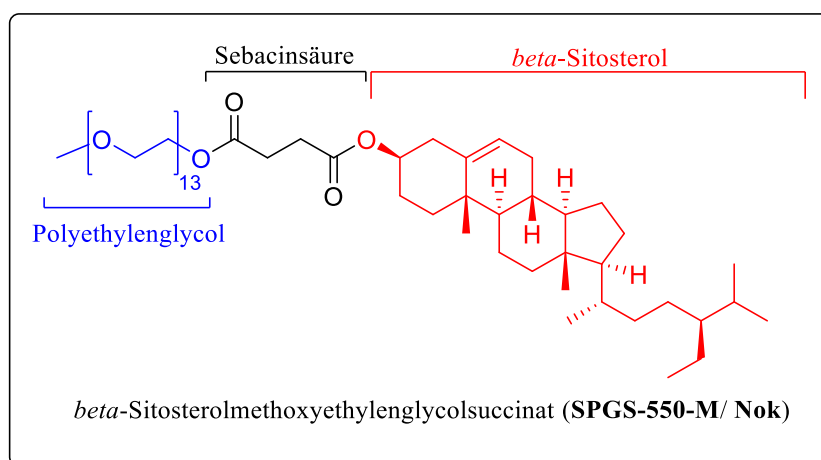


Abbildung 7: Struktur des Tensids SPGS-550-M/Nok.

Seither gab es eine rasante Entwicklung hinsichtlich der *designer surfactants*. Es wurden eine Vielzahl neuer Strukturen etabliert, die weitere Vorteile bieten. So ermöglicht das Amphiphil MC-1 besonders gute Resultate bei der Peptidsynthese. Hochfunktionalisierte und polare, geschützte Aminosäuren und Peptide haben die Notwendigkeit eines modifizierten mizellaren Kerns hervorgerufen, in diesem Fall eines Sulfons, das an einer strategischen Stelle entlang der lipophilen Kette eingeführt wird, um DMSO nachzuahmen. Dieses neu entwickelte Tensid fördert die Bildung aller Arten von Polypeptiden in Wasser bei Raumtemperatur, ohne dass ein Co-Lösungsmittel erforderlich ist.^[41] Ein weiterer Vertreter dieser neuartigen Amphiphile ist Coolade. Es bietet eine Lösung für Reaktionen mit Gasentwicklung, die zu unerwünschter Schaumbildung führen können. Die technischen Probleme, die mit Gasentwicklungsreaktionen in Tensidlösungen verbunden sind, wurden erheblich minimiert.^[42] Weitere moderne Amphiphile sind das Prolinderivat PS-750-M

nach *Handa et al.*^[43] und das auf einem quartären Ammonium-basierende $[C_{18}Dabco][Br]$ von *Lohar et al.*^[44](Abbildung 8).

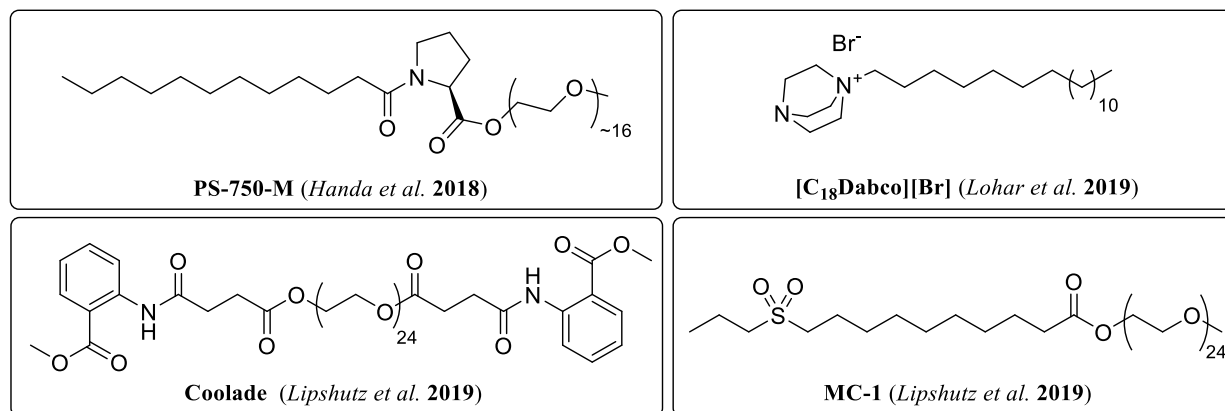


Abbildung 8: Beispiele für verschiedene Tenside, die in der Katalyse und organischen Synthese Anwendung finden.

Auch die Verwendung von amphiphilen Poly(2-Oxazolinen) mit variierender Blockstruktur wurde in der mizellaren Katalyse verwendet. Ein entsprechendes Beispiel wurde 2016 von *Krause und Weberskirch et al.* veröffentlicht. Dabei wurde die mizellare Gold-katalysierte Zykloisomerisierung von Allenen und acetylischen Diolen in Wasser mithilfe der eingesetzten Blockcopolymeren realisiert. Die Zusammensetzung der Polymere und der sogenannte Salzeffekt und deren Auswirkungen auf die Umsätze in der Katalyse wurden dabei primär betrachtet.^[45]

1.4.2 Blockcopolymeren in der mizellaren Katalyse

Zwar können eine Vielzahl an Reaktionen mithilfe von einfachen Tensiden, Designer-Tensiden und amphiphilen Polymeren in mizellaren, wässrigen Medien durchgeführt werden, allerdings gibt es auch einige Nachteile zu benennen. Neben der eingeschränkten Funktionalisierbarkeit der Amphiphile, kann es auch zu diffusionsbedingten Deaktivierungen der eingesetzten Katalysatoren kommen. Die Immobilisierung an das jeweilige Trägersystem ist eine mögliche Lösung dieser Probleme. Dabei bietet insbesondere die kontrollierte Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren mit kovalent gebundenen Katalysatoren einen möglichen Lösungsansatz.

Schon seit einigen Jahren finden amphiphile Polymere Verwendung in der mizellaren Katalyse, insbesondere auch in der Übergangsmetallkatalyse. Definitiv zu nennende Vertreter dieses Forschungsfeldes sind *Nuyken und Weberskirch et al.* Sie publizieren seit Anfang der 2000er die

kovalente Anbindung unterschiedlichster Metallkatalysatoren an amphiphile Poly(2-oxazoline).^[46] Die jeweiligen Liganden wurden im hydrophoben Anteil der Polymere immobilisiert. Dies erfolgte entweder über die Polymerisation eines entsprechenden Monomers oder die polymeranaloge Funktionalisierung des Polymers. Auf diesem Weg konnten eine große Vielfalt an Metallkatalysierten Reaktionen realisiert werden, wie z. Bsp. die ATRP von MMA mithilfe eines Bipyridin-funktionalisierten Polymers und eines Kupfer(I)-Katalysators^[47], die Ruthenium katalysierte Ringschlussmetathese^[48] und Alkinpolymerisation zu Poly(acetylen)-Latices^[49], die Hydroformylierung^[50] und Hydrierung^[51] durch Rhodium-funktionalisierte Polymere, die hydrolytisch, kinetische Racematspaltung von Epoxiden mithilfe von Cobald-Salenkomplexen^[18], die Hydroaminomethylierung von 1-Octen (Rh/Ir)^[52], sowie die Pd-katalysierte Heck- und Suzuki-Kupplung^[53]. Die Immobilisierung im Mizellkern ermöglicht eine lokale Anreicherung der Katalysatoren. Durch die Anreicherung der jeweiligen Edukte können im Vergleich zu den analog funktionalisierten Homopolymeren deutlich bessere Katalyseergebnisse erzielt werden.^[51]

2019 veröffentlichte *Lambert et al.* einen rezyklierbaren, polymergeträgerter Palladium(II)-NHC-Nanokatalysator zur Umsetzung von C-C-Kupplungen in Wasser durch mizellare Katalyse bei geringer Katalysatorbeladung.^[54] Das amphiphile Blockcopolymer funktionalisiert mit Benzimidazoliumeinheiten, die statistisch im hydrophoben Blocks verteilt sind, wurde durch die RAFT-Polymerisation hergestellt. Die Zugabe von Palladium(II)acetat gefolgt von der Nanopräzipitation in Wasser und einer Metall-Ligand-Koordinationskernvernetzungsreaktion führt zur Bildung stabiler polymerer Mizellen.

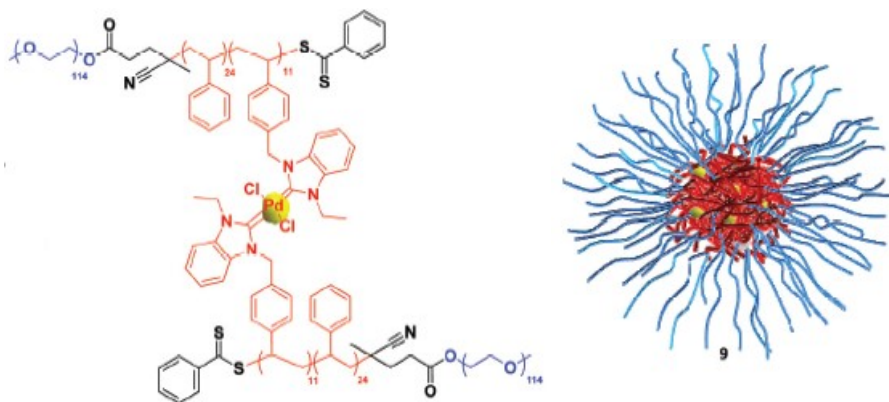


Abbildung 9: Rezyklierbarer, polymergeträgerter Palladium(II)-NHC-Nanokatalysator zur Umsetzung von C-C-Kupplungen in Wasser durch mizellare Katalyse nach Lambert et al.^[54]

Dieser Ansatz verleiht sowohl der Anwendung in der Suzuki-Miyaura- als auch der Heck-Kreuzkupplungsreaktionen mehrere Vorteile: Hohe Stabilität des Systems, nahezu keine Metallauswaschung, geringe Katalysatorbeladungen (0,1 Mol-% bezogen auf das Substrat), leichte Rezyklierbarkeit, ein breites Substratspektrum und hohe katalytische Aktivität in Wasser.

In den letzten Jahren konnte die Vielfalt an immobilisierten Organo- und Übergangsmetallkatalysatoren an amphiphilen Blockcopolymeren und die damit katalytischen Reaktionen durch *Weberskirch et al.* deutlich erweitert werden. Zu den aktuelleren Beispielen zählen die Umsetzung der *Stahl*-Oxidation von Alkoholen mithilfe von Bipyridin-funktionalisierter Poly(2-Oxazolin)^[55] und Acrylat-basierter RAFT-Polymeren^[56] und eines Cu(I)-Katalysators, die Povarov and Groebke–Blackburn–Bienaymé-Reaktion von Aldehyden durch ein Sulfonsäure-funktionalisiertes Acrylat-basiertes Polymer^[56], Suzuki- und Heck-Kupplungen durch ein NHC-Palladium-funktionalisiertes Acrylat- und Styrol-basiertes, amphiphiles RAFT-Polymer^[57], sowie die Dihydroxylierung von Alkenen mithilfe eines Osmiumfunktionalisierten, amphiphilen RAFT-Polymer^[57].

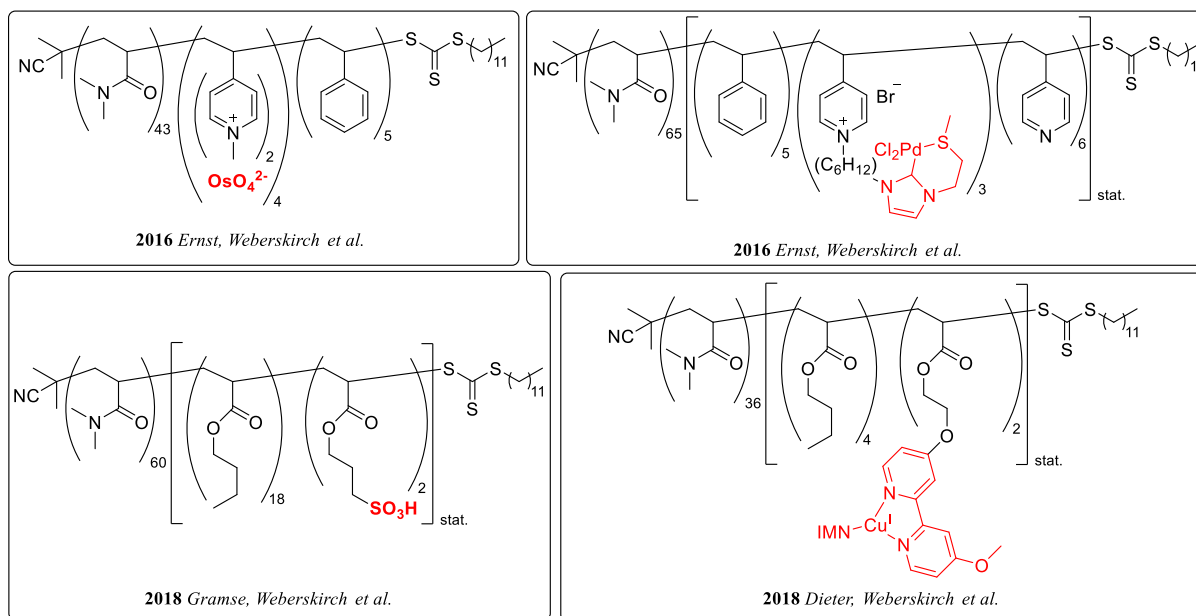


Abbildung 10: Strukturen des Bipyridin-Cu(I)-funktionalisierten, Acrylat-basierter RAFT-Polymeren^[56], Sulfonsäure-funktionalisiertes Acrylat-basiertes Polymer^[56], NHC-Palladium-funktionalisiertes Acrylat- und Styrol-basiertes, amphiphiles RAFT-Polymer^[57], sowie Osmium-geträgerten, amphiphilen RAFT-Polymer^[57] nach *Weberskirch et al.*

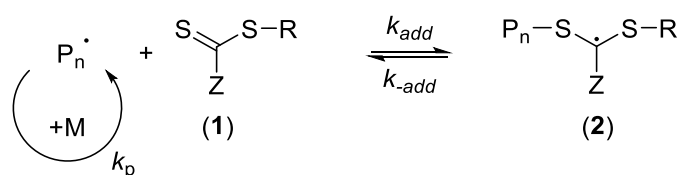
Die Anwendung der RAFT-Polymerisation zum Aufbau von Blockcopolymerstrukturen ist dabei aufgrund einiger Vorteile gegenüber der lebend-kationischen Polymerisation von 2-Oxazolinen in den Vordergrund gerückt. Diese sollen im folgenden Abschnitt anhand der Vorstellung der RAFT-Polymerisation kurz erläutert werden.

1.5 Die *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer* Polymerisation

Es gibt gegenwärtig eine ganze Reihe von Synthesetechnologien, um amphiphile Makromoleküle aufzubauen. Für den definierten Aufbau der Amphiphilstruktur sind jedoch gewisse Kriterien zu erfüllen. Dazu zählt insbesondere Charakterzüge einer kontrollierten Polymerisation. Diese erlaubt die gezielte Synthese der ausgewählten, amphiphilen Zielstruktur, zum Beispiel durch den Aufbau von Blockcopolymeren. Entsprechende Techniken sind beispielsweise die *Nitroxide Mediated Polymerisation* (NMRP), die *Atom Transfer Radical Polymerisation* (ATRP) und die *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer* Polymerisation (RAFT-Polymerisation).^[58] Dabei handelt es sich um kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken. Insbesondere die RAFT-Polymerisation ist eine attraktive Wahl für das Amphiphildesign. Diese wurde Ende der 90er Jahre von der *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation* (CSIRO) das erste Mal veröffentlicht. Im Folgenden fand sie sehr schnell in den verschiedensten Forschungsgebieten der modernen Chemie ihren Platz und gewann zusehends an Bedeutung.^[58] Sie kombiniert die Vorteile der lebenden und der freien radikalischen Polymerisation wie folgt miteinander:^[59]

- Kontrollierte Polymerisation eines breiten Spektrums an Monomeren (Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Styrole, Diene, Vinylmonomere und Acrylnitrile)
- Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen innerhalb der Monomere und der Lösungsmittel (Alkohole, Amine, Carbonsäuren, Amide, Sulfonsäuren, etc.)
- Kompatibilität mit verschiedenen Reaktionsbedingungen (organische und wässrige Lösungen, (Mini-)Emulsionen, Suspensionen, In-Substanz-Reaktionen)
- Aufbau von definierten Polymerarchitekturen (Block-, Pfropf-, Kamm- und Sternpolymere) mit definierten Molmassen und engen Molmassenverteilungen.^[60]
- Hohe Kosteneffizienz, besonders in Relation zu anderen Polymerisationsformen.^[59-61]
- Zugänglichkeit zu wasserlöslichen Materialien bzw. Polymerstrukturen^[61]

Für eine erfolgreiche RAFT-Polymerisation ist der Einsatz eines passenden, effizienten RAFT-Reagenz entscheidend. Dies hängt zum einen von der Wahl der verwendeten Monomere ab. Zum anderen nimmt die radikalische Abgangsgruppe R und die Reaktionsfreudigkeit der Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung in der Effizienzsteigerung des RAFT-Reagenz eine wichtige Rolle ein. Die Z-Gruppe kann hier die C-S-Doppelbindung maßgeblich Deaktivieren oder auch Aktivieren und so zu Stabilität des sich bildenden Radikals (2) beitragen. Zusammengefasst sollte das RAFT-Reagenz folgende Charakteristika aufweisen: (I) Reaktive CS-Bindung begünstigt durch die Z-Gruppe (Alkyl- oder Arylgruppen); (II) das Intermediat (2) weist eine schnelle Fragmentierung auf, ohne die Bildung von Nebenprodukten; (III) R und P_n sollten gute radikalische Abgangsgruppen darstellen und die Polymerisation effizient reinitiiieren.^[59,60]



Schema 1: Anforderungsprofil an das RAFT-Reagenz.^[59,60]

Eine Vielzahl an RAFT-Reagenzien sind kommerziell erhältlich oder synthetisch leicht zugänglich. Verschiedene RAFT-Reagenzien sind für verschiedene Monomere und Reaktionsbedingungen geeignet. Zu den wichtigsten Reagenzien gehören Dithiobenzoate^[59,62], Trithiocarbonate^[59,63] und Dithiocarbamate^[59,64], deren Reaktivität mit der gleichen Reihenfolge abnimmt. Die Eigenschaften der jeweiligen Reagenzien sind in Abbildung 11 aufgeführt.

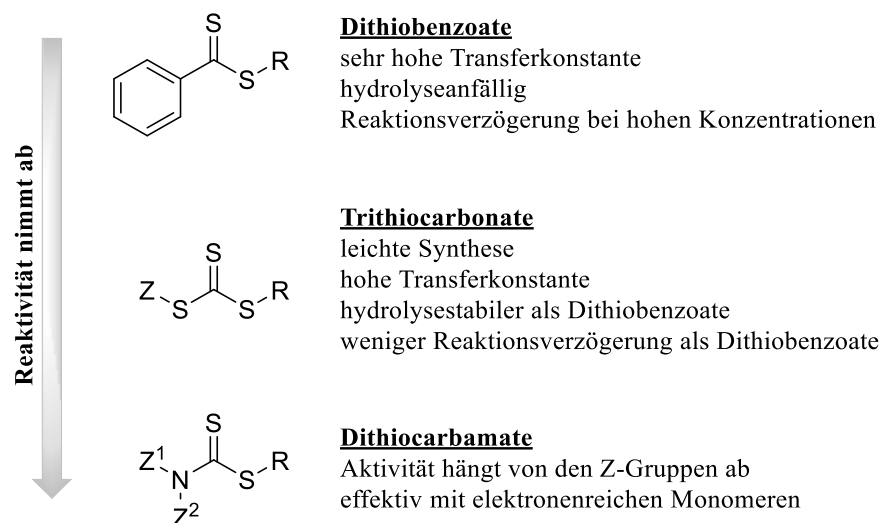


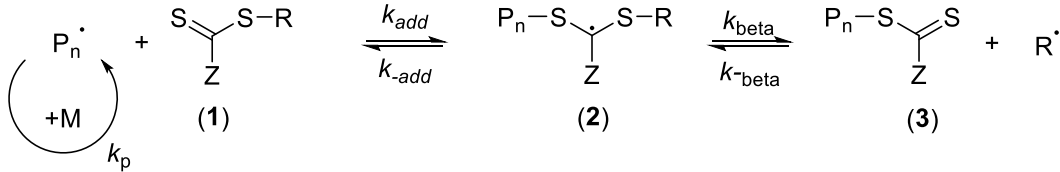
Abbildung 11: Struktur und Eigenschaften der drei wichtigsten Klassen an RAFT-Reagenzien.^[59,60]

Um den Mechanismus der RAFT-Polymerisation näher zu verstehen, ist das Schema 2 zu betrachten. Dieser beinhaltet eine Abfolge von reversiblen Additions- und Fragmentierungsgleichgewichten, die entscheidend sind für diese Polymerisationstechnologie.

Initiierung & Propagation



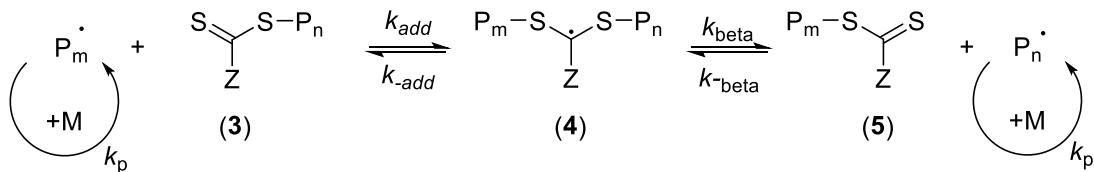
Reversibler Kettentransfer/Propagation



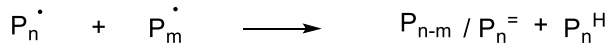
Reinitiierung



Kettengleichgewicht/Propagation



Terminierung



Schema 2: Mechanismus der RAFT-Polymerisation nach Semsarilar et al.^[65]

Die Initiierung, Radikalbildung und das anfängliche Kettenwachstum (Initiation und Propagation) ähnelt stark der klassischen freien radikalischen Polymerisation. Als Initiator werden klassische Radikalstarter wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) verwendet. Nach dem Zerfall des Radikalstarters und der Bildung des propagierenden Polymers P_n^\cdot , kann dieses im Folgenden an das RAFT-Reagenz (1) anknüpfen. Hier erfolgt die Bindungsbildung zum Schwefel der C-S-Doppelbindung. Es wird das sogenannte Adduktradikal (2) ausgebildet. Die anschließend schnelle Fragmentierung des Radikals (2) setzt das neue aktive Radikal R^\cdot und die neue polymere Makro-Raft-Verbindung (3) frei. Dies wird auch als RAFT-Vorgleichgewicht bezeichnet. Das Radikal R^\cdot reagiert wieder mit einem Monomer und bildet wieder ein propagierendes Radikal, das Polymerradikal P_m^\cdot . Nur das entstehende Gleichgewicht ist verantwortlich für gleichmäßige und kontrollierte Polymerwachstum. Dabei herrscht das Gleichgewicht zwischen sind dabei dem

aktiven Kettenwachstum der Radikale $P_n \cdot$ und $P_m \cdot$ und der schlafenden RAFT-Verbindung (3) und (5), über das intermediäre Radikal (4). Daraus resultiert im Nachgang die enge Molmassenverteilung der erhaltenen Polymere, welche die Terminierung der Polymerisation über Disproportionierungsreaktionen oder die Rekombination zweier aktiver Radikale erhalten werden.^[59]

1.6 Grundlagen der N-Heterocyclischen Carbene und deren Metallkomplexen

1.6.1 Historische Entwicklung

Wanzlick et al. untersuchten als erstes die N-heterocyclischen Carbene in den 1960er Jahren.^[66] Anstelle jedoch ein isoliertes Carben zu synthetisieren, stellte sich im Nachgang heraus, dass er das Dimer des NHCs isoliert hatte. *Wanzlick* ging davon aus, dass sich dieses *in situ* aus dem Carben bildete und postulierte das sogenannte Wanzlick-Gleichgewicht.^[67] Dieses Gleichgewicht zwischen dem monomeren NHC und seinem Dimer wurde aber im Folgenden durch verschiedene Kreuzmetatheseversuch widerlegt (Abbildung 12).^[68,69]

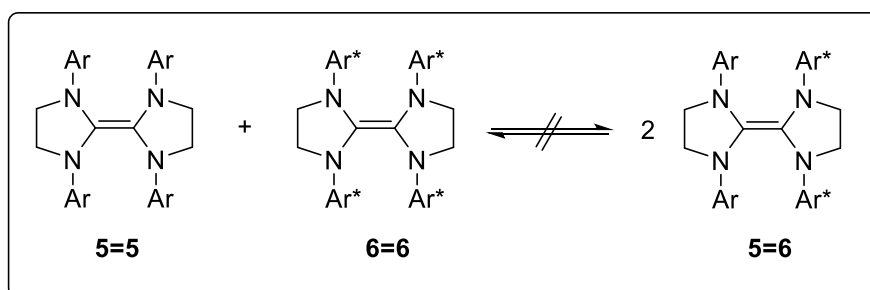
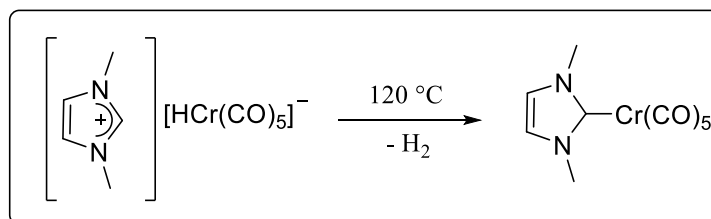


Abbildung 12: Kreuzmetathese-Experiment zur Widerlegung des Wanzlick-Gleichgewichts.^[68,69]

Die erste Anwendung als Ligand und Synthese eines NHC-Metallkomplexes gelang *Wanzlick* und *Öfele* im Jahr 1968. *Wanzlick* konnten so indirekt die monomere Form des NHC's nachweisen und den dimeren Quecksilber-NHC-Komplex ausgehend von $Hg(OAc)_2$ darstellen.^[70] *Öfele* erhitze für diesen Nachweis lediglich Dimethylimidazoliumhydridopentacarbonylchromate, um den entsprechenden NHC-Chromkomplex zu erhalten.^[71]



Schema 3: Chromkomplex nach Öfele.^[71]

Den Start für das enorme Interesse an NHCs gelang 1991 *Arduengo et al.* durch die erfolgreiche Synthese und Isolierung des ersten lager- und thermisch stabilen, kristallinen NHCs 1,3-Di(adamantyl)imidazol-2-ylidens durch die Deprotonierung des vorrangegangenen Imidazolimsalzes mithilfe von Natriumhydrid und DMSO.^[72] Besonders ausführliche Analysen der Mengen der gebildeten Nebenprodukte NaCl und H₂ und die spektroskopische und kristallographische Charakterisierung des *N*-Heterozyklischen Carbens gingen voraus, um dessen Existenz einwandfrei zu belegen. Die Adamantylreste sollten hier insbesondere eine mögliche Dimerisierung unterbinden.

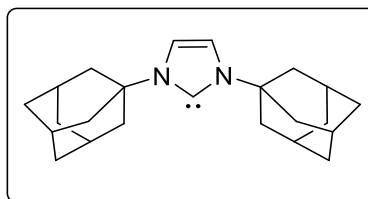


Abbildung 13: Erstes stabiles, kristallines *N*-Heterozyklische Carben nach *Arduengo et al.*^[72]

In den folgenden Jahren wurden stabile *N*-Heterozyklischen Carbene zunehmend Bestandteil von verschiedenen Forschungsfeldern und es wurden zahlreiche Anwendungsbeispiele in medizinischen Fragestellungen^[73], der homogenen Katalyse^[74,75], Organokatalyse^[76] und insbesondere in der Organometallchemie^[77,78] publiziert. In letzterer stellten die NHCs eine effiziente Alternative zu den klassischen Phosphinliganden dar. Dafür gibt es insbesondere zwei Gründe: Zum einen die oxidative Stabilität im Gegensatz zu den Phosphinliganden und die sich unterscheidenden σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften, die eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten generiert.

1.6.2 Elektronische Eigenschaften von *N*-Heterocyclischen Carbenen

Carbene sind eine äußerst reaktive Verbindungsklasse. Anders als die klassischen Kohlenstoffatome bilden die vier Valenzelektronen nur zwei kovalente Bindungen mit Nachbaratomen aus. Die verbleibenden zwei Valenzelektronen befinden sich in nicht-bindenden Orbitalen. Befinden sich die Elektronen ungepaart in zwei p-Orbitalen und weisen einen parallelen Spin auf, nennt man diese Triplettcarbene und es wird eine lineare Geometrie beobachtet. Handelt es sich um ein Singulettcarben, befinden sich die Elektronen gepaart in einem sp^2 -Hybridorbital, während das p-Orbital unbesetzt bleibt. Dies führt zu einer gewinkelten σ -Geometrie. Der Triplettzustand sollte nach der Hundschen Regel bevorzugt werden. Dabei befinden sich die Elektronen ungepaart in einem sp^2 -Hybridorbital und dem p_π -Orbital.^[79]

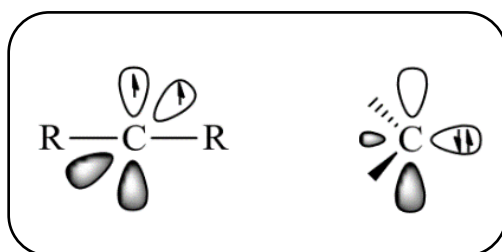


Abbildung 14: Struktur eines Triplett- und Singulettcarbena.^[80]

Befinden sich in direkter Nachbarschaft zum Carben Heteroatome, wie zum Beispiel Stickstoffe, wird der Singulett-Grundzustand begünstigt. Daraus folgt, dass es sich bei *N*-Heterocyclischen Carbenen ausschließlich als Singulettcarbene handeln.^[80]

Als Grenzfall weisen Carbene eine lineare Struktur auf. Hierbei besitzt das Carbenkohlenstoffatom eine sp -Hybridisierung, sowie zwei entartete, nichtbindende p-Orbitale p_x und p_y . Allgemein ist anzumerken, dass Carbene normalerweise eher eine gewinkelte Struktur aufweisen, bei der das Carbenkohlenstoffatom eine sp_2 -Hybridisierung besitzt. Hier ändert sich die energetische Lage des p_π -Orbitals beim Übergang von der sp - zur sp_2 -Hybridisierung des Carbenkohlenstoffatoms nicht. Das neue sp_2 -Hybridorbital (bezeichnet als σ -Orbital) hingegen weist einen partiellen s-Charakter auf und erfährt eine zusätzliche Stabilisierung.^[80,130]

Nun gibt es verschiedene Besetzungsmöglichkeiten der Orbitale durch die nichtbindenden Elektronen. Dies wird maßgeblich durch die Substituenten am Carbenkohlenstoffatom bestimmt. Bei elektronenschiebenden Gruppen kommt es zu einer Ausbildung des Triplett-Zustandes ($\sigma^1 p_\pi^1$,

3B_1). Handelt es sich bei den benachbarten Atomen um elektronenziehende Substituenten (negativer induktiver Effekt), wird der deutlich energetisch tiefer liegende Singulettzustand ($\sigma^2 p_\pi^0$, 1A_1) stabilisiert. Die freien Elektronen besetzen dabei das energetisch abgesenkte σ -Orbital.^[80]

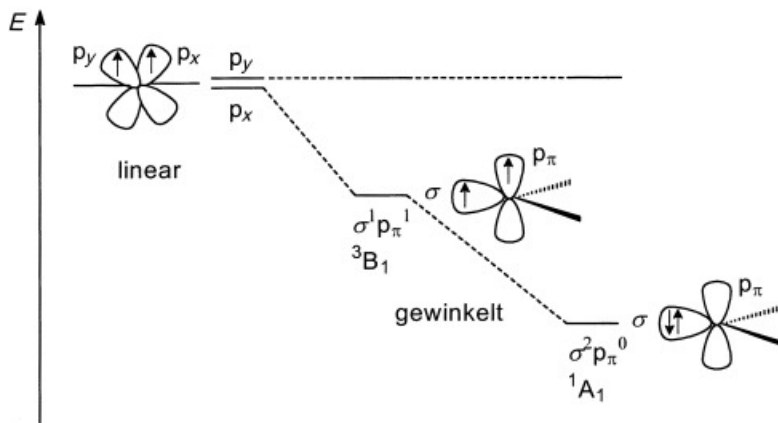


Abbildung 15: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carben-Kohlenstoffatomen.^[80]

Allgemein ist die Multiplizität des Grundzustandes für die elektronischen Eigenschaften und Reaktivität der Carbene verantwortlich. So weisen Carbene im Singulettzustand einen amphiphilen Charakter auf, da ihr σ -Orbital doppelt besetzt und ihr p_π -Orbital leer ist. Entscheidend sind hier die Energiedifferenzen zwischen den σ - und p_π -Orbitalen. Dieser muss etwa 2 eV betragen, um den Singulettzustand (1A_1) ausreichend zu stabilisieren. Liegt die Energiedifferenz der beiden Orbitale bei weniger als 1.5 eV wird der Triplettgrundzustand (3B_1) begünstigt. Die Sterik und elektronischen Eigenschaften der Substituenten in α -Position zum Carbenkohlenstoff geben die Multiplizität vor. Bei elektronenziehende Substituenten, wie zum Beispiel Stickstoff, wird der Singulettzustand begünstigt, da das nichtbindende σ -Orbital energetisch herabgesetzt wird, während die Energie des p_π -Orbitals konstant bleibt.^[81] Umgekehrt wird der Triplettzustand stabilisiert, wenn elektronenschiebende Substituenten beteiligt sind, da diese die Energiedifferenz zwischen dem σ - und dem p_π -Orbital verringern.

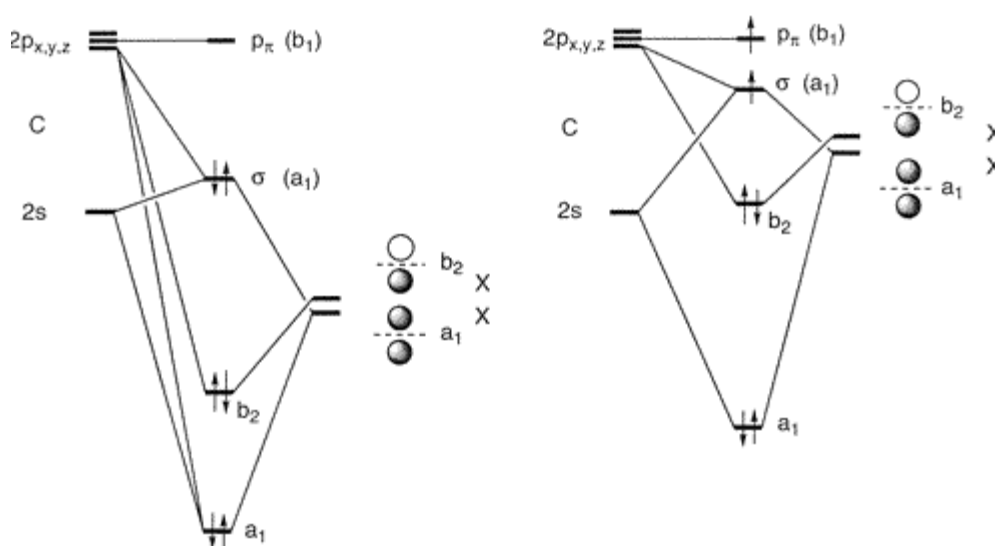


Abbildung 16: Einfluss des negativen (links) und positiven (rechts) induktiven Effektes.^[79]

Neben der induktiven spielt auch die mesomere Stabilisierung von Carbenen eine entscheidende Rolle.^[82] Dies soll hier nur anhand eines *N*-Heterozyklischen Carbens genauer erläutert werden. Das Singulettcarben wird hier durch die π -Resonanzwechselwirkung des leeren p-Orbitals mit den freien Elektronenpaaren an den benachbarten Stickstoffatomen stabilisiert, was dem +M-Effekt der Heteroatome zuzuordnen ist (Abbildung 16). Das führt zu einer energetischen Anhebung des p_{π} -Orbitals, während das σ -Orbitals durch diese Wechselwirkung unverändert bleibt.^[80] Es folgt wieder zu einer Zunahme des σ - p_{π} -Abstandes und somit auch zu einer weiteren Begünstigung des Singulettzustandes. Es kommt zu einer Ausbildung eines Vier-Elektronen-drei-Zentren- π -Systems, in dem die Stickstoff-Carbenkohlenstoff-Bindung einen partiellen Charakter einer Mehrfachbindung besitzt.^[80]

Die π -Resonanzstrukturen **A** und **C** verdeutlichen den Elektronen-reichen, nucleophilen Charakter der NHCs.

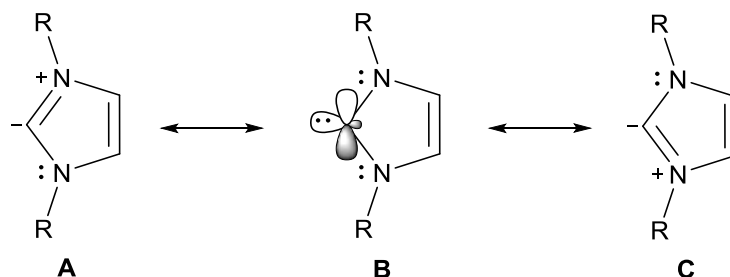


Abbildung 17: Resonanzstrukturen des 1,3-disubstituiertes Imidazol-2-yliden.^[83]

Die Bedeutung der Resonanzstruktur B und damit die Legitimisierung, diese Struktur als Carben zu definieren wird durch strukturelle Untersuchungen unterstützt: Werden die Bindungslängen der N-C-N-Bindungen des Carbens mit dem entsprechenden Imidazoliumsalz verglichen, sind diese deutlich länger. Außerdem ist der N-C-N-Winkel deutlich kleiner als im Imidazoliumsalz. Beides deutet auf einen verstärkten σ -Bindungscharakter hin. Dies belegt den Hauptbeitrag der Carbenstruktur.^[84] Das Gegenspiel des π -elektronendonierenden +M-Effekts und des σ -elektronenakzeptierenden -I-Effektes im NHC wird als push-pull-Effekt zusammengefasst.^[85]

1.6.3 Struktur von N-heterozyklischen Carbenen und Synthese von Imidazoliumsalzen als NHC-Vorläufer

Gegenwärtig ist eine Vielzahl an möglichen Strukturen für N-heterozyklische Carbene bekannt. Die klassische fünfgliedrige Ringstruktur mit zwei Stickstoffen wird dabei ergänzt durch Carbene mit mehreren Stickstoffatomen, abgeleitet von Pyrazol, Triazolium- und Tetrazoliumstrukturen. Außerdem kann auch einer der beiden Stickstoffatome durch andere Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel und Phosphor ersetzt werden. Auch Kohlenstoff als alternatives Atom ist hier denkbar. Ebenfalls können diese Heterozyklen deutlich größere Ringsysteme mit bis zu siebengliedrigen Strukturen aufweisen (Abbildung 18).

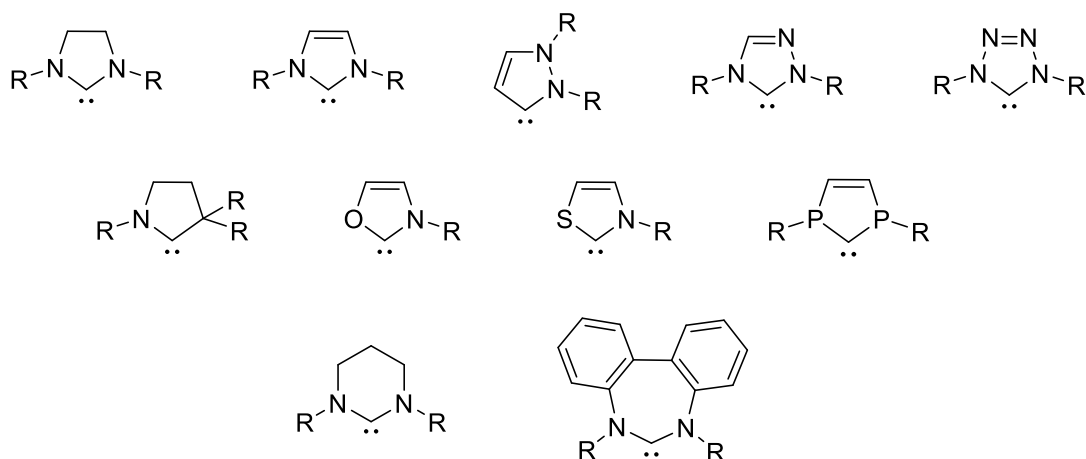


Abbildung 18: Strukturen verschiedener N-Heterozyklischer Carbene.

Dies erlaubt eine enorme Einflussnahme auf die elektronischen Eigenschaften der N-Heterozyklischen Carbene und somit die Stabilität des jeweiligen Singulettcarbens. Dadurch lässt sich die Reaktivität von gebildeten Metallkomplexen steuern.^[74]

Diese Vielzahl an möglichen Strukturen können über die unterschiedlichsten Synthesewege hergestellt werden. Der Übersicht halber soll im Anschluss lediglich auf die Synthesemethoden der Imidazol- und Imidazolinbasierten N-heterozyklischen Carbene eingegangen werden. Diese stellen die bekannteste Carbenvorläufer dar und wurden auch in dieser Arbeit verwendet.

Aus der Literatur^[86] sind eine große Bandbreite an Syntheseverfahren bekannt, um die entsprechenden NHC-Vorläufer zu erhalten. Diese lassen sich in drei unterschiedliche strukturelle Untereinheiten aufteilen: dem Carbenvorläufer, der Amineinheit und dem Rückgrat.

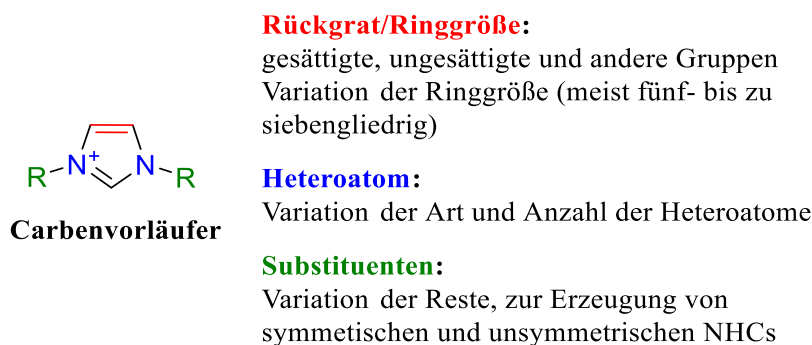


Abbildung 19: Grundbausteine des Imidazoliumsalzes.

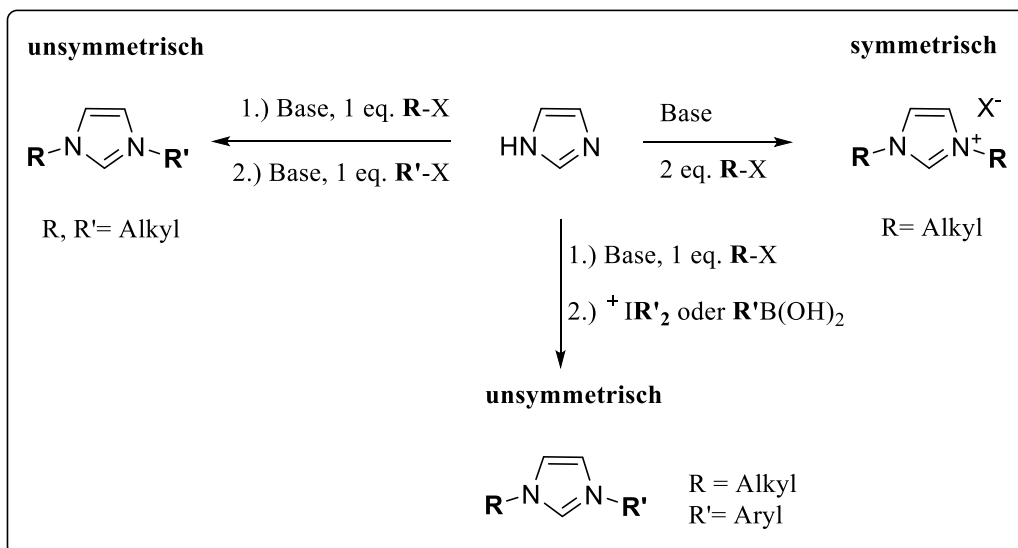
Diese werden miteinander verknüpft und schließlich über den wichtigsten Schritt, den Ringschluss der NHC-Vorläufer, erzeugt. Dabei können drei verschiedene Ringschlussmethoden verwendet werden:

- Ringschluss über den potenziellen Carbenvorläufer
- Ringschluss des Rückgrats mit der Distickstoffcarben.Precourser
- Ringschluss durch die Verknüpfung mit der Amineinheit.

Die meistgenutzte Methode ist dabei der Ringschluss über das spätere Carbenzentrum, während die Ringbildung über das Amin eher selten Anwendung findet.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Imidazoliumsalzen ist die Alkyl- bzw. Arylierung des Imidazols selbst. Dabei können sowohl symmetrisch^[87] als auch unsymmetrisch^[88] substituierte Imidazoliumsalze, je nach Reaktionsführung, erzeugt werden.

Die Alkylierung wird mithilfe einer nucleophilen Substitution ermöglicht. Dazu wird zunächst eine starke Base für die Deprotonierung des Stickstoffatoms am Imidazol verwendet, welches anschließend am α -Kohlenstoffatom des Alkylhalogenids substituiert wird. Auf diese Weise können unterschiedlich substituierte Imidazoliumsalze erhalten werden. Jedoch sind diese lediglich auf Alkylsubstituenten beschränkt. Sollen aromatische Substituenten eingeführt werden, gibt es verschiedene Methoden zur Funktionalisierung: *Gao et al.* beschrieb 2013 die Kupfer-katalysierte Quaternisierung einfach substituerter Imidazole mit aromatischen Resten mithilfe von Diaryliodiniumsalzen.^[89] *You et al.* publizierten 2014 eine ähnliche Methode, allerdings mit Boronsäuren als Reaktionspartner.^[90]

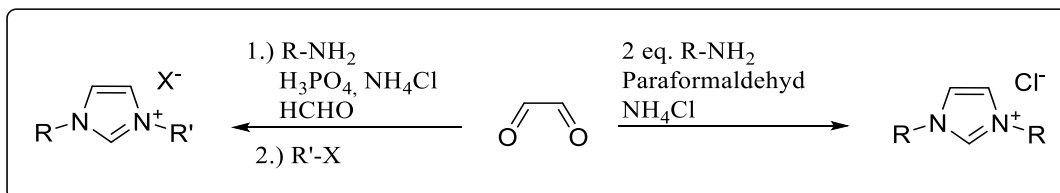


Schema 4: Imidazoliumsalzsynthese ausgehend vom Imidazol.

Ebenfalls eine der geläufigsten Synthesemethoden ist die Mehrkomponentensynthese. Dabei wird zwischen verschiedenen Möglichkeiten unterschieden, je nachdem, ob das Rückgrat des NHC-Vorläufers gesättigt oder ungesättigt vorliegen soll.

Hier soll lediglich ausführlicher auf die Synthesemethode ausgehend vom Glyoxal und Diaminen eingegangen werden, da diese im Verlauf der Arbeit Anwendung fand.

Bei der Reaktionsführung mit Glyoxal spricht man im Allgemeinen von einer Kondensationsreaktion. Das entsprechend substituierte Amin wird dabei unter Säurekatalyse mit dem Aldehyd zunächst zum Diimin bei symmetrischen und zum Iminacetaldehyd bei unsymmetrischen Imidazoliumsalzen nach *Nolan et al.* umgesetzt. Die Zyklisierung erfolgt mittels Formaldehyd, um das spätere Carbenkohlenstoff einzuführen.^[91] Soll ein unsymmetrisches Imidazoliumsalz erhalten werden, wird das erhaltene, einfach funktionalisierte Imidazol mit einem Alkylhalogenid zum entsprechenden Imidazoliumsalz umgesetzt.^[92]



Schema 5: Synthese symmetrischer und unsymmetrischer Imidazoliumsalze ausgehend vom Glyoxal.

Ausgehend von den Imidazoliumsalzen können die *N*-Heterocyclischen Carbene über verschiedene Methoden erhalten werden. Eine der bekanntesten ist die Deprotonierung, die bereits durch *Arduengo et al.* bei der Darstellung des ersten isolierbaren NHCs angewendet wurde.^[72] Dafür ist allgemein der Einsatz starker Basen wie Natriumhydrid, Kalium-*tert*-Butanolat, Kaliumhexamethyldisilazid oder Natriumamid notwendig, um das Carbenkohlenstoff zu deprotonieren.^[93] Ein großer Vorteil hier ist die gute Zugänglichkeit der Imidazoliumsalze und die relativ milde Reaktionsführung. Allerdings ist die Toleranz gegen eine Vielzahl von funktionellen Gruppen nicht gegeben.

Unabhängig von den Imidazoliumsalzen gibt es noch eine Reihe weiterer Möglichkeiten der Carbenbildung. Verschiedene Addukte, wie Alkoholat-^[94], Tetrafluorobenzol-^[95] und Chloroformaddukte^[94] können durch eine thermolytische Eliminierungsreaktion den Zugang zu den freien Carbenen ermöglichen.

Eine weitere Variante ist die reduktive Desulfonierung von Thioharnstoffderivaten wie Imidazole-2(3*H*)-thione.^[96] Dazu wird der Thioharnstoff in THF mit elementarem Kalium reduziert.

1.6.4 Synthese und Eigenschaften von NHC-Metallkomplexen

Seit der Isolierung von 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden durch *Arduengo*^[72] im Jahr 1991 spielen *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) eine zentrale Rolle als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse. Komplexe mit allen Übergangs- und einer Vielzahl an Hauptgruppen- und Seltenerdenmetallen sind seither erfolgreich synthetisiert und charakterisiert worden.

Anders als die Fischer-Carbene weisen *N*-Heterozyklische Carbene einen hohen σ -Donorcharakter auf. Das befähigt sie, auch besonders stabile Alkali- und Erdalkalimetall-NHC-Komplexe auszubilden.^[97,98] Anders, als jedoch lange angenommen, besitzen NHCs auch deutliche π -Akzeptoreigenschaften. Zunächst galten sie als vernachlässigbar und wurden zwischen denen von Nitrilen und Pyridin eingeordnet.^[99] Sie sind jedoch unablässig für die Ausbildung stabiler NHC-Metallbindungen und machen meist ein Drittel der Orbitalwechselwirkungen aus.^[100]

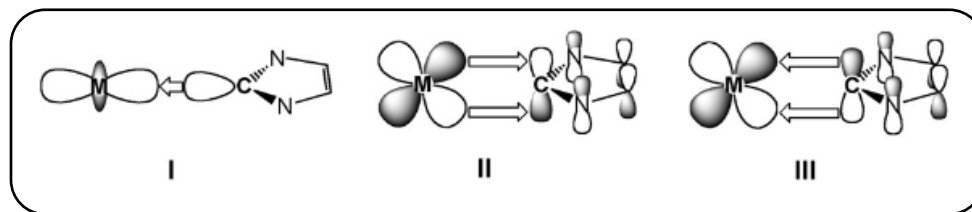


Abbildung 20: Relevante Orbitalwechselwirkungen zwischen einem NHC und einem Übergangsmetall.^[101]

Die Orbitalwechselwirkungen zwischen dem NHC und dem Übergangsmetall lassen sich dabei in drei relevante Anteile unterteilen: ^[101]

- σ -Donation vom NHC- σ -Donororbital in das σ -Akzeptororbital des Metalls (I)
- π -Rückbindung von einem besetzten d-Orbital des Metalls in das p_{π} -Carben-Orbital (II)
- π -Donation des NHC- π -Systems in ein unbesetztes d/p-Orbital des Metalls (III)^[101]

Frenking et al. konnten für NHC-Goldkomplexe mithilfe von Rechnungen zeigen, dass die Bindung von NHC-Au-Komplexen äußerst stark ist und neben den besonders ausgeprägten σ -Donoreigenschaften des NHC-Ligandens die π -Beiträge einen Anteil an allen Orbitalwechselwirkungen von circa 20 % aufweisen.^[98] Dennoch werden NHC-Metallbindungen meist als Einfachbindung dargestellt, was am besten der experimentell bestimmten Potenzial einer Rotation um die Metall-Carbenkohlenstoffbindung entspricht und betont nochmals den Unterschied zu den klassischen Fischer- bzw. Schrockcarben-Liganden.

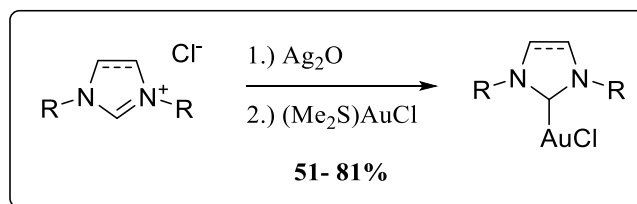
Die ausgeprägten σ -Donor- und verhältnismäßig schwachen π -Akzeptor-Eigenschaften der NHCs zeigen einige Parallelen zu den Koordinationseigenschaften von Phosphinen. Jedoch weisen sie diesen gegenüber einige Vorteile in der Anwendung als Ligandensystem für verschiedene Übergangsmetallkomplexe auf. Wie ihre meist geringeren Tolman Elektronischen Parameter (TEP) bereits vermuten lassen, sind NHCs generell deutlich bessere Elektronendonatoren als Phosphine. Das führt zu thermodynamisch stabileren Metall-Ligandenbindungen, was sich auch in höheren Bindungsdissoziationsenergien und kürzeren Metall-Ligandenbindungen im Gegensatz zu entsprechenden Phosphin-Gegenstücken zeigt. Somit sind NHC-Metall-Verbindungen weniger instabil als Metall-Phosphin-Verbindungen und weisen eine deutlich erhöhte thermische und oxidative Stabilität auf, was ihre Handhabung deutlich vereinfacht. Auch bezüglich ihrer Sterik weisen NHCs einige Unterschiede zu den Phosphinen auf. Der sp^3 -Charakter des Phosphins

resultiert in einer kegelartigen, räumlichen Anordnung um das Metallzentrum, während das NHC sich fächer- bzw. schirmartig um das Metall anordnen. Dadurch kann man durch Variation des Substituentenmusters am NHC deutlichen Einfluss auf das sterische Umfeld am Metall nehmen. Auch der Zugang zu strukturellen Veränderungen am Liganden ist bei den NHCs deutlich einfacher, als bei den Phosphinen.

Um NHC-Metallkomplexe synthetisieren zu können, kann auf zwei grundlegende Synthesestrategien zurückgegriffen werden. Bei der ersten wird zunächst das stabile, freie Carben erzeugt und anschließend mit dem gewünschten Metallkomplex umgesetzt.^[74,79] Die Darstellung freier Carbene wurde im vorangegangenen Abschnitt bereits erläutert.

Alternativ ist die am meisten genutzte Synthesestrategie eine *in situ* Darstellung eines Carbens und das direkte Abfangen mithilfe einer Metallverbindung. So kann die Deprotonierung extern oder intern durch den Liganden des eingesetzten Metallkomplexes durchgeführt werden, wie zum Beispiel mit Palladium(II)acetat.^[102] Wichtig ist bei dieser Synthesestrategie das Arbeiten unter inerten Reaktionsbedingungen, da das gebildete Carben besonders reaktionsfreudig ist.

Wang und *Lin* entwickelten 1998 eine Methode, mit der sie ausgehend von NHC-Silber-Komplexen Zugang zu verschiedenen NHC-Metallkomplexen bekamen.^[103] Dabei wurde Silber(I)oxid zunächst mit dem Imidazoliumsalz umgesetzt, bevor die Zugabe eines weiteren Metallsalzes durch Transmetallierung den eigentlich gewünschten Metallkomplex hervorbrachte. Der besondere Vorteil dieser Variante ist zum einen, dass die Reaktionsführung nicht zwangsläufig unter inerten Reaktionsbedingungen ablaufen muss, und zum anderen der Einsatz einer zusätzlichen Base zur Abstraktion des aziden Protons unnötig ist. Das führt zu einer enormen Toleranz gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen. Diese Transmetallierungs-Methode wird auch bei der Gewinnung von *mono*NHC-Gold(I)-Komplexen angewendet. Dazu gelang es *Nolan et al.* 2005 mit modifizierten Reaktionsbedingungen erstmals die Darstellung solcher NHC-Gold(I)-Komplexe.^[104] Auch hier wird zunächst der NHC-Ag(I)-Komplex *in situ* gebildet und anschließend durch eine Transmetallierung mit $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ die gewünschten Mono-NHC-Au(I)-Komplexe in guten Ausbeuten erhalten.^[104]



Schema 6: Syntheschema der NHC-Gold(I)-Komplexe nach Nolan.

Etwas 70% der veröffentlichten NHC-Gold(I)-Komplexe wurde mithilfe der Transmetallierung über einen Silber(I)-Carbenkomplex dargestellt. Die Darstellung über das freie Carben wird nur bei 20% der Komplexe angewendet.^[78] Auch innerhalb dieser Arbeit wurde die Methode der Transmetallierung gewählt, um unsymmetrische NHC-Gold(I)-Komplexe darzustellen.

1.7 Goldkatalyse

1.7.1 Historische Entwicklung und nachhaltige Goldkatalyse

Heterozyklen bieten ein breites Anwendungspotenzial. So sind sie nicht nur in den klassischen chemischen Synthesen vertreten, sondern auch in verschiedenen Bereichen der pharmazeutischen Industrie und Forschung zu finden. Die Dihydrofurane und Tetrahydrofurane mit den stereogenen Zentren an der 2- und 5-Position des Ringsystems sind ein beliebter Baustein in der Synthese von Pharmazeutika und Fungiziden, wie in Abbildung 21 zu sehen.

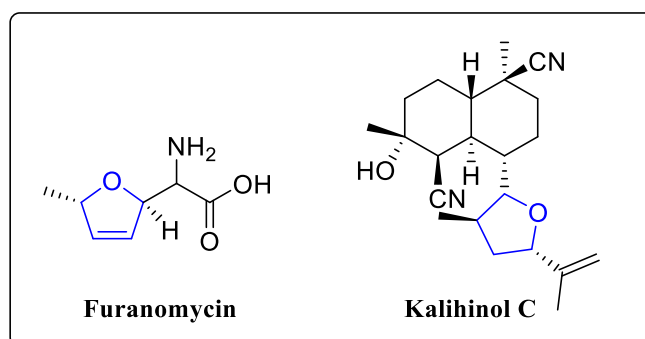


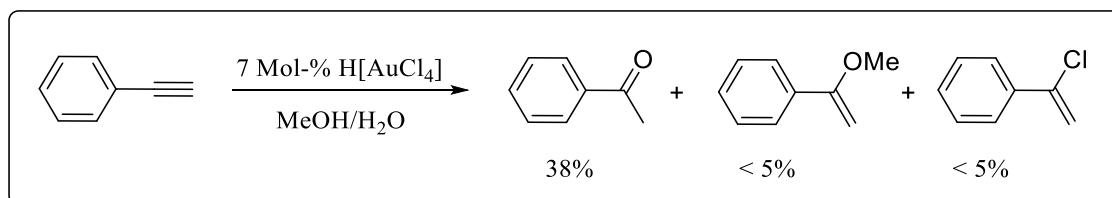
Abbildung 21: Struktur des Malariawirkstoffs Kalihinol C^[105] und des Fungizides Furanomycin^[106].

Heterozyklen müssen dabei nicht zwangsläufig das Endprodukt einer Synthese darstellen, sondern spielen auch als Intermediate eine wichtige Rolle in der organischen Synthese.

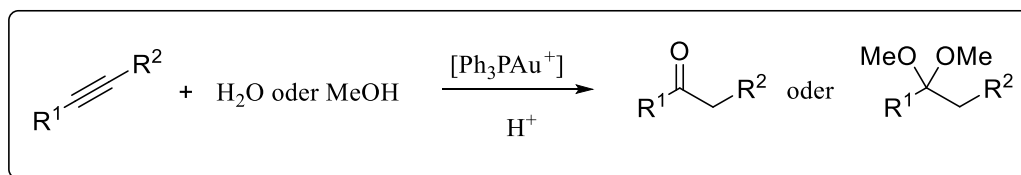
Die Goldkatalyse bieten bei der Synthese etweiger Verbindungen eine effektive Zugangsmöglichkeit. So zeichnen sind Gold(I)- und Gold(III)salze durch ihre Eigenschaften als weiche, carbophile Lewis-Säuren aus. Sie sind im Stande, C-C-Mehrfachbindungen für inter- und intramolekulare nukleophile Angriffe zu aktivieren und dabei gleichzeitig synthetisch einfach zu handhaben. Neue C-C- oder C-Heteroatom-Bindungen werden so geknüpft. Wegen ihrer hohen π -Elektronenaffinität zeichnen sich Goldkatalysatoren gegenüber anderer Übergangmetallkatalysatoren durch deutlich mildere Reaktionsbedingungen und höhere Umsätze der Substrate aus. Die geringe Oxophilie ermöglicht oftmals die Reaktionsführung unter nicht-inerten Synthesebedingungen.

Bis in die Neunziger Jahre galten Goldverbindungen als weitestgehend uninteressant in der Katalyse. Und das, obwohl es 1976 *Thomas et al.* gelang, eine der ersten Additionen von Nukleophilen an Alkine durch den Katalysator Tetrachlorogoldsäure durchzuführen. Wie in Schema 7 zu sehen wurde die Reaktion in einem Methanol-Wasser-Gemisch durchgeführt. Dabei konnte die Bildung der entsprechenden Ketone und der Nebenprodukte beobachtet werden.^[108]

Obwohl es sich dabei faktisch um keine Oxidation handelt, wurde diese Reaktion fälschlich als „Gold(III)-Oxidation“ betitelt. Der Durchbruch in der homogenen Goldkatalyse gelang erst in den frühen Neunzigern *Utimoto et al.* gelang es Wasser durch Goldkatalyse intermolekular an nichtaktivierte Alkine zu addierten.^[109] Von da an nahm die Popularität der Goldkatalyse stetig zu. Sieben Jahre später wurde durch *Teles et al.* bewiesen, dass auch die Gold-katalysierte intermolekulare Addition von Alkoholen an Alkine möglich ist.^[110]

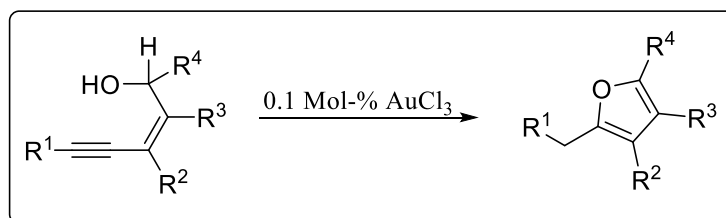


Schema 7: Gold-katalysierte Addition verschiedener Nukleophile an Alkine nach Thomas et al.^[108]



Schema 8: Gold-katalysierte Addition von Wasser oder Methanol an Alkine.

Die intramolekulare Variante der Alkohol-Addition an Alkinfunktionen wurde zunächst von *Hashmi et al.* demonstriert, wie in Abbildung 28 zu sehen.^[111]



Schema 9: Intramolekulare Gold-katalysierte Zyklisierung von (*Z*)-3-Ethynylallylalkohole zu den entsprechenden Furanen.

Im nachfolgenden wird der Katalysemechanismus kurz erklärt. Eine genaue Bestimmung der aktiven Katalysatorspezies ist bisher oftmals nicht möglich gewesen. Aufgrund dieser strukturellen Unklarheiten wird die aktive Spezies als „[Au]“ dargestellt.

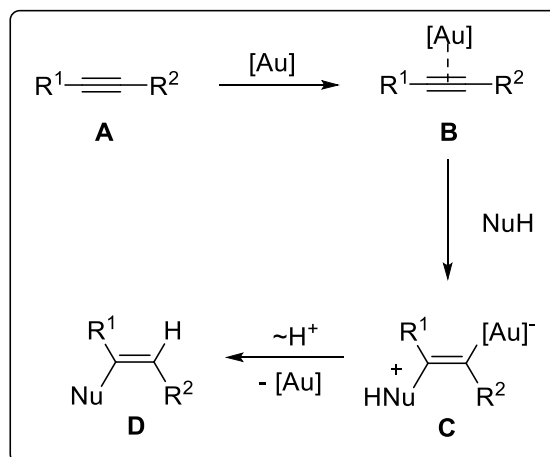


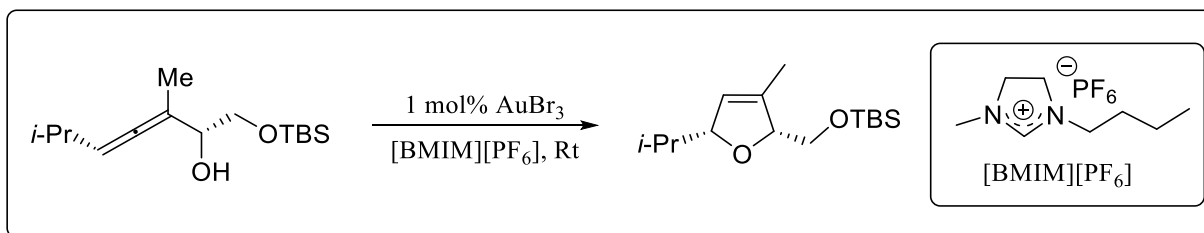
Abbildung 22: Mechanismus der Gold-katalysierten nukleophilen Addition an Alkine.^[112]

Zu Beginn bildet das Alkin **A** einen π -Komplex **B** mit dem Goldkatalysator aus. Dadurch kommt es zu einer erhöhten Elektrophilie der C-C-Dreifachbindung durch die geringere Elektronendichte am Alkin. Somit kann der nukleophile Angriff, meist in *anti*-Position zum Gold, inter- oder

intramolekular erfolgen. Hierbei wird die Vinylgoldspezies **C** ausgebildet. Bei der abschließenden Protodeaurierung wird das Produkt **D** gebildet und den Goldkatalysator kann zurückgewonnen werden und steht so für weitere Katalysezyklen zur Verfügung. Insbesondere die Umwandlung von **C** nach **D** stellt sich zumeist in entsprechenden Mechanismen als Geschwindigkeits-bestimmende Schritt heraus.^{[113][112]}

In den letzten Jahrzehnten gab es einige Bestrebungen, die Goldkatalyse im Sinne der Grünen Chemie weiter zu entwickeln. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Rezyklierbarkeit der Systeme gelegt. Der Einsatz von Nanopartikeln^[114,115] und verschiedenen immobilisierten Systemen^[116–118] in der homogenen Katalyse ermöglichte zwar einfache Abtrennungsmethoden, wie durch Filtration, jedoch kam es oftmals während der Aufarbeitung zur Reduktion des jeweiligen Goldkatalysators zu metallischen Gold.^[114] Dies hatte eine Deaktivierung des Katalysators zur Folge und machte die Rezyklierung unmöglich. Um diese Problematik umgehen zu können, wurde nach Stabilisierungsverfahren gesucht, um eine erfolgreiche Wiederverwendung des Goldkatalysators erzielen zu können. Ein Beispiel für die Wiederverwendbarkeit eines homogenen Goldkatalysators auch in organischen Lösungsmitteln wurde 2006 von *Che et al.* veröffentlicht.^[119] Dieser wurde in der Zykloisomerisierung von verschiedenen Allenonen erfolgreich eingesetzt und konnte sogar über neun Zyklen mit nur geringer Abnahme der Ausbeuten wiederverwendet werden. Zu erwähnen ist hier jedoch, dass die Reaktionen bei etwas erhöhten Temperaturen von 60 °C durchgeführt werden mussten und das zur Regeneration des Katalysators nach einigen Rezyklierungsdurchläufen große Mengen an TFA eingesetzt werden mussten.

Neben der Anwendung von stabilisierenden Liganden können auch ionische Flüssigkeiten für eine nachhaltigere Reaktionsführung in der Goldkatalyse verwendet werden. Diese besitzen einen niedrigen Schmelzpunkt, wodurch sie oft bereits bei Raumtemperatur flüssig sind. Zumeist handelt es sich dabei um Imidazoliumsalze mit den unterschiedlichsten Anionen und Substituentenmustern. Die gebildeten Produkte können durch Extraktion vom Katalysator abgetrennt werden. Dabei ist es wichtig, Lösungsmittel zu wählen, in denen sich das Katalyseprodukt besonders gut und der Katalysator besonders schlecht löst. 2008 konnten *Krause et al.* eine entsprechende Reaktionsführung in der Gold-katalysierten Zykloisomerisierung umsetzen. Es konnten sehr gute Umsätze (>99%) bei besonders kurzen Reaktionszeiten (10 min) erzielt werden. Außerdem konnten das System mehrfach rezykliert werden.^[120]



Schema 10: Gold-katalysierte Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallenene mithilfe von ionischen Flüssigkeiten.

Der Ansatz der Zweiphasensysteme, zu denen auch mizellare Systeme gezählt werden können, ist eine weiter vielversprechende Möglichkeit.^[121] Der Zwei-Flüssigphasen-Ansatz beruht auf der richtigen Wahl der Verteilungskoeffizienten der Produkte mit nicht mischbaren Lösungsmitteln. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten der Reaktionsführung, welche im Folgenden kurz umrissen werden sollen:

- Der Katalysator agiert in einer polaren Phase und die Produkte bilden die zweite nicht mischbare Phase. Diese können nach der Beendigung der Reaktion einfach abgeführt werden.^[121]
- In einem Reaktor werden zwei nicht mischbare Lösungsmittel verwendet, die zwei Phasen ergeben. Der Katalysator bleibt in einer Phase, die Produkte werden in die zweite Phase extrahiert.^[121]
- Die homogene Katalyse wird herkömmlicherweise durchgeführt, gefolgt von der Extraktion der Produkte mit einem zweiten Lösungsmittel, das mit dem Lösungsmittel der den Katalysator enthaltenden Phase nicht mischbar ist.^[121]

Wasser ist hierbei besonders hervorzuheben, da es durch seine umfassende Verfügbarkeit kostengünstig ist und aufgrund seiner nicht-toxischen und nicht-brennbaren Eigenschaften eine hervorragende Alternative zu organischen Lösungsmitteln darstellt.^[122]

Diese Prinzipien der Zweiphasensysteme können zum Beispiel durch wasserlösliche oder mizellare Systeme realisiert werden. Im Folgenden soll kurz anhand von Beispielen auf die verschiedenen wässrigen Anwendungen eingegangen werden.

Ein wichtiger Schritt in Richtung einer nachhaltigen Ausrichtung der homogenen Goldkatalyse hin zur grünen Chemie ist die Reaktionsführung in Wasser. Dafür ist es entscheidend, dass die

Substrate und der Katalysator ausreichend wasserlöslich sind. Eine Möglichkeit ist neben der Verwendung von wasserlöslichen, stabilen Goldkatalysatoren^[123], das Ligandensystem mit wasserlöslichen Gruppen zu funktionalisieren. Das kann gegebenenfalls auch zu einer Stabilisierung des Katalysators führen, was positive Auswirkungen auf dessen Wiederverwendbarkeit hat. Mittlerweile gibt es einige wasserlösliche Liganden auf Phosphin- und NHC-Basis, mit denen erfolgreich Gold-katalysierte Reaktionen in Wasser umgesetzt werden konnten. In der Literatur sind dazu eine Vielzahl an wasserlöslichen, anionischen NHC-Gold(I)-komplexen publiziert. Die ersten entsprechenden Liganden basierten dabei auf Phosphinen.^[124] Der Fokus verlagerte sich jedoch relativ schnell auf NHCs, da diese deutlich stabilere Metall-Ligandbindungen ausbilden können und somit die wasserlöslichen Metallkomplexe deutlich besser stabilisieren.^[74,125] Ein Beispiel dafür ist der mit Sulfonatgruppen funktionalisierte NHC-Goldkomplex nach *Silbestri et al.* (Abbildung 23).^[126]

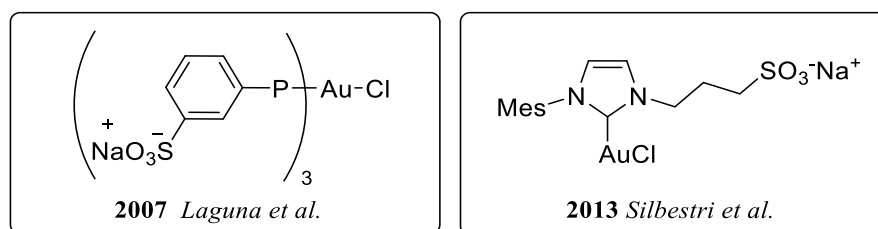
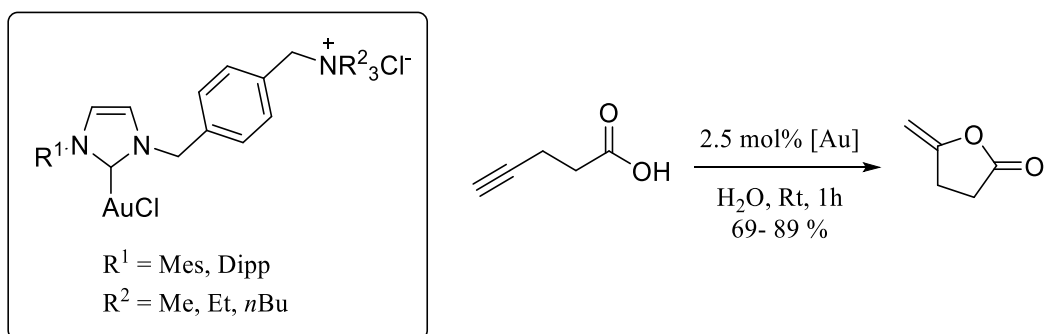


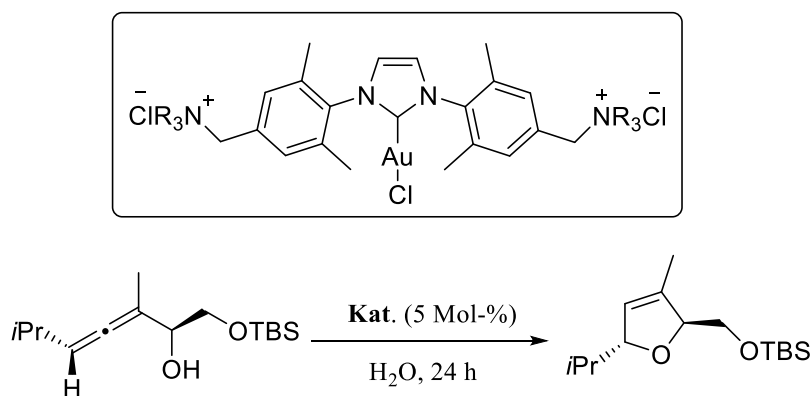
Abbildung 23: Wasserlöslicher TPPTS- Gold(I)komplex nach Laguna et al. und sulfonierter NHC-Gold(I)komplex nach *Silbestri et al.*

2015 stellten *Krause et al.* die Synthese von unsymmetrischen, kationischen Ammoniumsalz-funktionalisierten NHC-Gold(I)-Komplexen und deren Anwendung als rezyklierbaren Katalysatoren bei den Zyklisierungsreaktionen von Acetylen-carbonsäuren zu Lactonen in Wasser bzw. einer Pufferlösung vor.^[127]



Schema 11: Unsymmetrische Ammoniumsalz-funktionalisierte NHC-Gold(I)-Komplexe und ihre Anwendung in der Zyklisierung von Acetylen-carbonsäuren zu Lactonen in Wasser.

Die verschiedenen Gold(I)komplexe erzielten gute bis sehr gute Ausbeuten von 69 bis 89 % in der Zyklisierung der Acetylen-carbonsäure zum Lacton. Der Katalysator konnte sogar über fünf Katalysezyklen wiederverwendet werden. Um einen Reaktivitätsverlust während des Rezyklings zu verhindern, wurde eine Pufferlösung mit pH 7 verwendet. Der Grund dafür ist die Acidität des eingesetzten Eduktes, die ohne die Pufferlösung eine langsame Deaktivierung des säurelabilen Gold(I)-komplexes zur Folge hätte.^[127] Im selben Jahr publizierten *Krause et al.* ebenfalls die Anwendung eines symmetrischen, Ammoniumsalz-funktionalisierten NHC-Gold(I)-Komplexes in der Zyklusisomerisierung von α -Hydroxyallen in Wasser. Auch hier konnten sehr gute Ausbeuten und eine Rezyklierbarkeit des Systems über mehrere Katalysezyklen erzielt werden.^[128]



Schema 12: Symmetrische Ammoniumsalz-funktionalisierte NHC-Gold(I)-Komplexe und ihre Anwendung in der Zyklusisomerisierung von α -Hydroxyallen in Wasser.^[128]

Neben der Funktionalisierung der NHC-Liganden mit Ladungsträgern bietet auch die Anbindung von Kohlenhydratresten eine Möglichkeit eine gute Wasserlöslichkeit der Katalysatoren zu erreichen. Außerdem besitzen derartige Strukturen neben ihrer Biokompatibilität den Vorteil einer

definierte Chiralität, was enantioselektive Anwendungen ermöglicht. Aktuelle Beispiele hierfür ist die Anwendung von wasserlöslichen Kohlenhydratbasierten-NHC-Goldkomplexen in der Arbeitsgruppe um *Krause*.^[129–131]

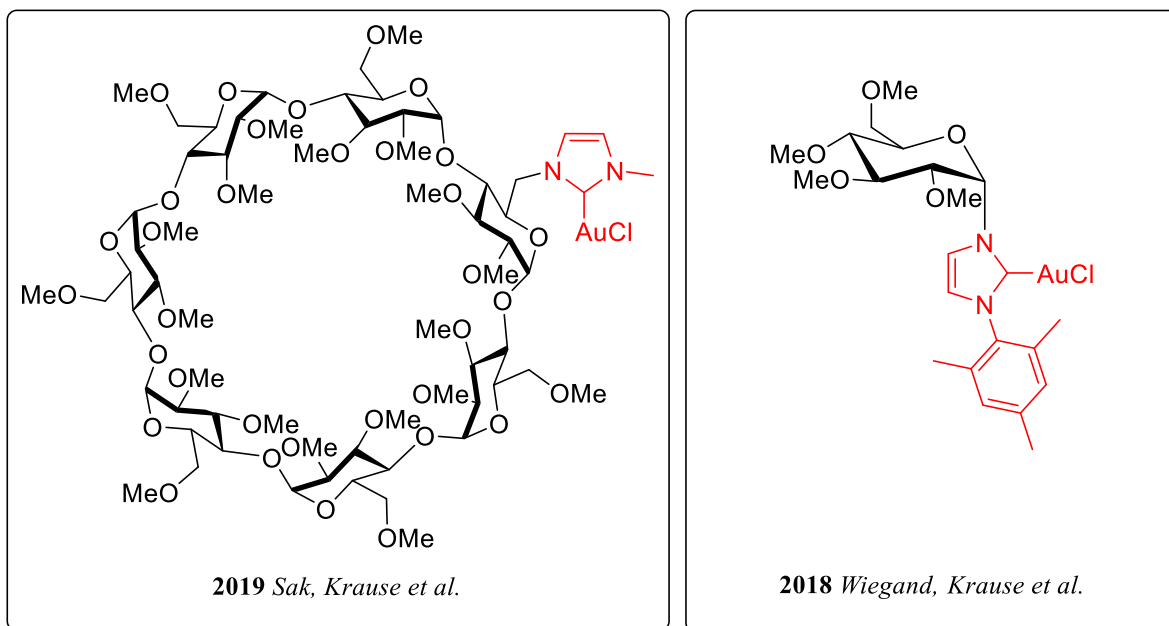
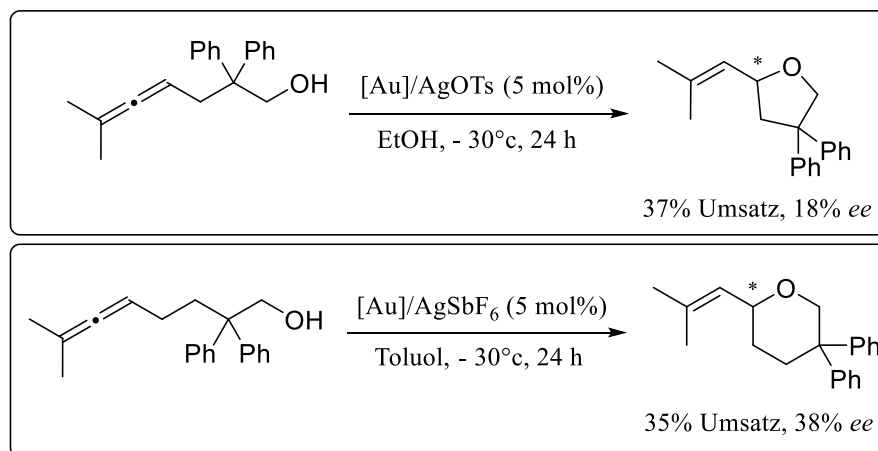


Abbildung 24: Wasserlösliche, Kohlenhydrat-basierte NHC-Goldkomplexe zur Anwendung in der nachhaltigen Goldkatalyse nach *Krause et al.*^[129–131]

Beide Systeme ermöglichten die Umsetzung verschiedenster Gold-katalysierter Reaktionen in Wasser. Der β -Cyclodextrin-NHC-Goldkomplex nach *Sak et al.* erlaubte sogar erste Studien im Rahmen der enantioselektiven Gold-katalysierten Zyklisomerisierung von γ - und δ -Allenen.^[129]



Schema 13: Enantioselective, Gold-katalysierte Cycloisomerisation von γ - und δ -Allenen mithilfe des β -Cyclodextrin-NHC-Goldkomplexes nach *Sak* und *Krause et al.*^[129]

Die Anwendung von mizellaren Systemen in der Goldkatalyse stellt eine weitere Möglichkeit der nachhaltigen Reaktionsführung dar. Sie ermöglicht den Zugang zu hydrophoben Substraten und deren effektive Umsetzung in Wasser. Gegenwärtig wird die mizellare Reaktionsführung in Goldkatalysierten Reaktionen meist mit einfachen Goldverbindungen und niedermolekularen Goldkatalysatoren in Kombination mit einfachen Tensiden oder Blockcopolymeren realisiert. Dabei ist der Katalysator nicht am Tensid immobilisiert und eine Lokalisation im Mizellkern ist nur bedingt möglich. Mithilfe der bereits im Verlauf dieser Arbeit erwähnten PTS- und TPGS-750M-Systeme konnten *Krause* und *Lipshutz et al.* die Umsetzung eines der ersten Beispiele der mizellaren Goldkatalyse veröffentlichen. Sie publizierten die erfolgreiche mizellare Anwendung in verschiedenen Zyklisierungsreaktionen verschiedener α -funktionalisierte Allene und Alkindiole in Wasser bei Raumtemperatur.^[19,132] Auch weitere Gold-katalysierte Reaktionen könnten auf Grundlage dieser Vorarbeiten realisiert werden. Dabei ermöglichte der Einsatz von chiralen Liganden auch die Durchführung enantioselektiver Synthesen in mizellaren Umgebung.^[37,133] Auf die einzelnen Systeme soll näher in Kapitel 5 eingegangen werden.

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese unterschiedlicher immobilisierter NHC-Gold(I)komplexe und deren Anwendung in der Mizellaren Katalyse, sowie deren Wiederverwendbarkeit. Die Zielverbindung ist in Abbildung 25 dargestellt.

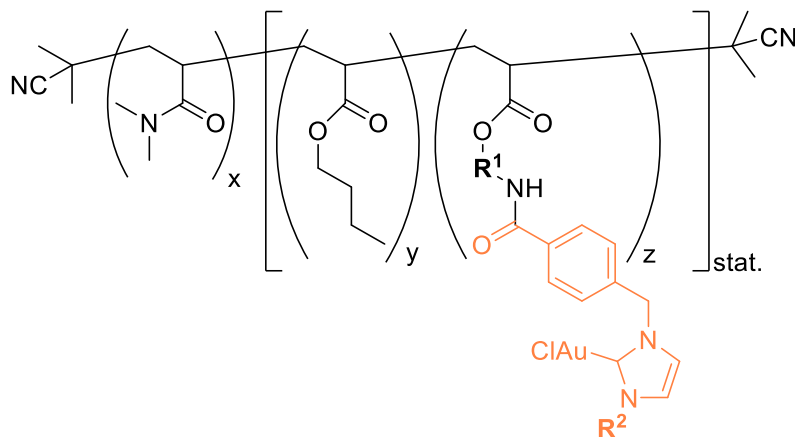


Abbildung 25: Zielstruktur zur Immobilisierung eines NHC-Gold(I)-Komplexes.

Für die Synthese der entsprechenden Zielverbindungen mussten zunächst die entsprechenden NHC-Gold(I)-Komplexe und amphiphilen Polymere synthetisiert werden (Kapitel 3). Dazu wurden Aktivester-funktionalisierte NHC-Gold(I)komplexe und Amin-funktionalisierte Block-*co*-polymere, basierend auf Acrylaten synthetisiert.

Nach erfolgreicher Synthese der Ausgangskatalysatoren zur Immobilisierung (Kapitel 3) sollte anschließend der Aufbau Amin-funktionalisierter amphiphiler Blockcopolymere erfolgen. Diese sollten zur späteren Immobilisierung der Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold-Komplexe mithilfe der Ausbildung einer Amidbindung als polymere Trägermaterialien dienen.

Dafür sollen zunächst entsprechende Monomere synthetisiert werden, die eine spätere Anbindung über eine Aminfunktion erlauben. Bei der Polymersynthese sollen insbesondere strukturelle Variationen (Polymerzusammensetzung und Linkerlängen zur späteren Immobilisierungsposition) eingebracht werden, um eine spätere Einflussnahme auf Morphologie und katalytische Aktivität der Katalysator-funktionalisierten Polymere untersuchen zu können. Die entsprechenden amphiphilen Polymere sollen dabei mittels NMR-Spektroskopie, GPC und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert werden.

In Kapitel 4 sollen die verschiedenen NHC-Gold(I)komplexe mit den variierenden Polymerstrukturen analog zu einem Baukastenprinzips mithilfe einer Amidbindung verknüpft werden. Die unterschiedlichen Systeme sollen ausführlich charakterisiert werden. Dabei steht insbesondere der strukturelle Einfluss auf Größe und Morphologie der sich ausbildenden Aggregate in Wasser im Fokus.

Kapitel 5 beschäftigt sich im Anschluss mit der Optimierung der mizellaren Cycloisomerisierung von α -Hydroxyallen mit dem Polymer-geträgerten NHC-Gold(I)komplex. Dabei steht zunächst der Einfluss verschiedener Additive im Vordergrund. Nach erfolgreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen sollen die unterschiedlichen polymeren Katalysatoren in Hinblick auf ihren strukturellen Einfluss in der Katalyse hin untersucht werden. Dabei soll das Hauptaugenmerk auf dem Linkerfragment sowie dem Substitutionsmuster am NHC-Liganden liegen. Außerdem sollen die verschiedenen Systeme auf ihr Wiederverwendbarkeit hin überprüft werden.

In Kapitel 6 wurde das Hauptaugenmerk auf die Synthese von kernvernetzten polymeren Nanopartikeln gelegt. Dabei sollten zwei Synthesestrategien verfolgt werden: Zum einen die Kernvernetzung mithilfe des Diacrylates HDDA und anschließender Immobilisierung des NHC-Gold(I)komplexes und zum anderen die Kernvernetzung mithilfe eines Diaktivesters nach der unvollständigen Immobilisierung des NHC-Gold(I)-Komplexes. Beide Systeme sollten hinsichtlich ihrer katalytischen Reaktivität mit dem unvernetzten mizellaren System verglichen werden.

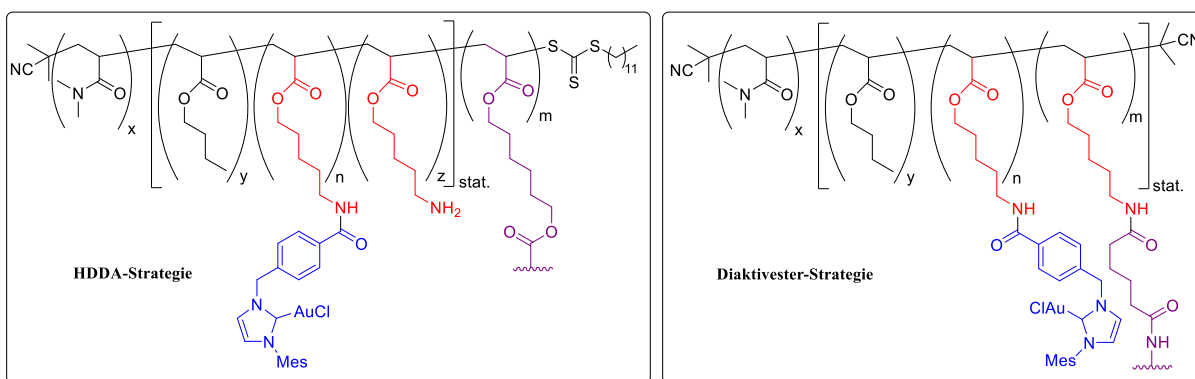


Abbildung 26: Kernstabilisierte NHC-Gold(I)-funktionalisierte polymere Nanopartikel.

Das Kapitel 7 befasst sich mit der Gold-katalysierten Hydratisierung von Alkinen zur Synthese von Methylketonen. Dabei sollte zunächst das mizellare System aus Kapitel 4 verwendet werden und

gegebenenfalls strukturell an die optimierten Reaktionsbedingungen angepasst werden. Anschließend sollte versucht werden, dieses System in einer Tandemreaktion mit einem L-Prolin-funktionalisierten Polymer anzuwenden.

3. Synthese der niedermolekularen NHC-Gold(I)Komplexe und der RAFT-Polymere

3.1 Aufgabenstellung

Das Ziel dieses Kapitels ist zunächst die Synthese der Ausgangsmaterialien und -verbindungen für die spätere Immobilisierung des NHC-Goldkatalysators an einen amphiphilen Träger. Dazu sollten zunächst verschiedene Aktivester-funktionalisierte NHC-Gold(I)komplexe synthetisiert und ausführlich charakterisiert werden und auf ihre Eignung für die Katalysator-Immobilisierung mittels einer Amidbindung hin untersucht werden. Ein breites Substitutionsmuster am NHC-Liganden soll implementiert werden, um im Verlauf der Arbeit eine Katalysatorbibliothek über ein einfaches Baukastenprinzip zugänglich zu machen.

Erste katalytische Voruntersuchungen sollen eine generelle katalytische Reaktivität der gewählten NHC-Goldkomplexe belegen.

Ebenfalls soll in diesem Kapitel auf die Synthese der linearen amphiphilen Blockcopolymere eingegangen werden. Diese sollen mehrere Aminfunktionen für die Immobilisierung der Goldkomplexe aufweisen, und mithilfe von Boc-geschützten Aminmonomeren auf Acrylatbasis in den hydrophoben Anteil des Polymers eingefügt werden.

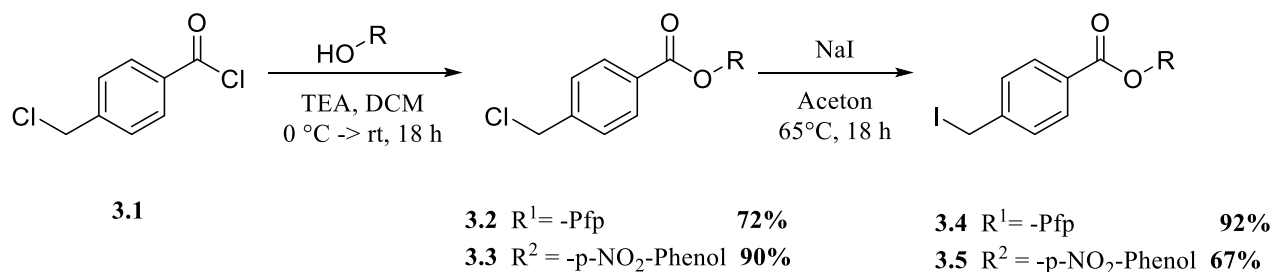
Neben einer großen Varianz der Polymerzusammensetzung soll auch die Variation der Comonomere im hydrophoben Block sowie der Aminmonomere betrachtet werden. Die erhaltenen Polymerstrukturen sollen ebenfalls ausführlich in Hinblick auf Struktur und Aggregationsverhalten charakterisiert werden.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Synthese der Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplexe

Aufgrund von verschiedenen Vorstudien innerhalb der Arbeitsgruppe stellte sich die polymeranaloge Immobilisierung als Methode der Wahl heraus. Wichtig bei der Wahl der Reaktion ist, dass die eingesetzten funktionellen Gruppen keine Komplexierungs- oder Nebenreaktionen mit dem Endprodukt eingehen. Als Immobilisierungsreaktion sollte dabei die Bildung einer Amidbindung verwendet werden. Die Arbeitsgruppe um *Veige et al.* verwendeten diese Variante

bereits bei der Funktionalisierung eines Leukämie-spezifischen DNA-Aptamers mit einem NHC-Gold(I)komplexes für den Einsatz im Wirkstofftransport.^[134] Amidbindungen zeichnen sich dabei insbesondere durch ihre hohe Stabilität aus.^[135–137] Sie können über die verschiedensten Syntheserouten erhalten werden. Eine Möglichkeit ist die Anwendung von Aktivestern. Diese benötigen keine Voraktivierung mit verschiedenen Reagenzien, wie es der Einsatz von Carbonsäuren voraussetzten würde. So wird beispielsweise *O*-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium-hexafluorphosphat (HATU) in der Peptidsynthese als Kupplungsreagenz verwendet, um die sonst eher geringe Reaktivität der Carbonsäure deutlich zu erhöhen.^[135–137] Außerdem sind sie im festen Zustand sehr stabil, können in Lösung jedoch unter milden Bedingungen schnell mit den entsprechenden Aminen umgesetzt werden. So können die gewünschten Amide erhalten werden. Mögliche Aktivester sind *N*-Hydroxysuccinimid-, *para*-Nitrophenyl- und Pentafluorphenylester. Die Aktivesterfunktion wird über zwei Syntheserouten in die zu erzielenden Imidazoliumsalze eingeführt. Die erste Syntheseroute ist in Schema 14 dargestellt.

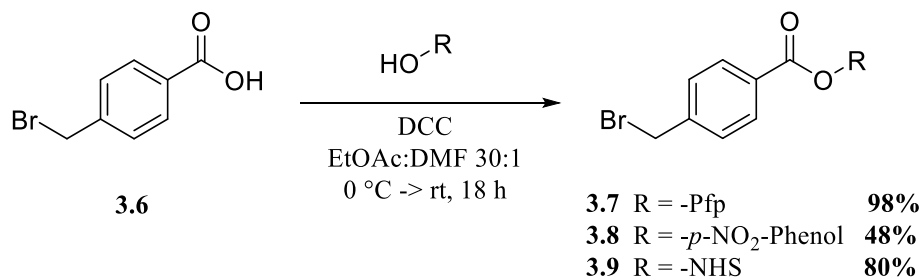


Schema 14: Synthese der Aktivester-funktionalisierten Iodarylverbindungen **3.4** und **3.5**.

Hier erfolgte zunächst die Einführung des Aktivestermotives über eine Veresterung des 4-(Chlormethyl)-benzoylchlorids **3.1** als Ausgangssubstrat mithilfe der *Schotten-Baumann-Reaktion* zu dem entsprechenden Aktivestern. Verwendung fanden hierbei Pentafluorphenol und *para*-Nitrophenol als Veresterungsreagenzien. Beide sollten im späteren Verlauf des Projektes auf Ihre Tauglichkeit für die Immobilisierung des Au(I)-Katalysators an den polymeren Träger untersucht werden. Hierbei konnten gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Im folgenden Schritt soll die Nucleophilie der Aktivester **3.2** und **3.3** durch eine *Finkelstein-Reaktion* erhöht werden. Dazu wurde **3.2** bzw. **3.3** mit NaI in Aceton umgesetzt, um das weniger nucleophile Chloratom gegen

ein Iodatom zu ersetzen. Es konnte eine sehr gute Ausbeute von 92% für **3.4** und eine moderate Ausbeute von 67% für **3.5** erzielt werden.

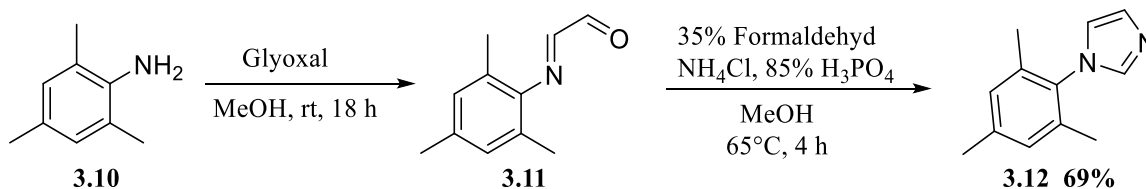
Eine weitere mögliche Syntheseroute nach *Lemke et al.* verläuft ausgehend von 4-Brommethylbenzoesäure **3.6**, welches in einer DCC-vermittelten *Steglich-Veresterung* mit verschiedenen Alkoholen (Pentafluorphenol **3.7**, *para*-Nitrophenol **3.8** und *N*-Hydroxysuccinimid **3.9**) zu den entsprechenden Aktivestern umgesetzt werden kann (Schema 15).^[134,138]



Schema 15: DCC-vermittelte *Steglich-Veresterung* zur Synthese der Aktivester-funktionalisierten Bromarylverbindungen **3.7-3.9**.

Dazu wurde die Benzoesäure **3.6** und der jeweilige Alkohol zunächst in einem Gemisch aus Ethylacetat und DMF vorgelegt und es erfolgte die Zugabe des Dicyclohexylcarbodiimids bei 0 °C. Nach 24 Stunden Reaktionszeit konnte kein Reaktionsfortschritt festgestellt werden. Der als Nebenprodukt anfallende Dicyclohexylharnstoff wurde mittels Filtration abgetrennt und die Produkte konnten mit moderaten (48%, **3.8**) bis sehr guten Ausbeuten (98%, **3.7** und 80%, **3.9**) erhalten werden.

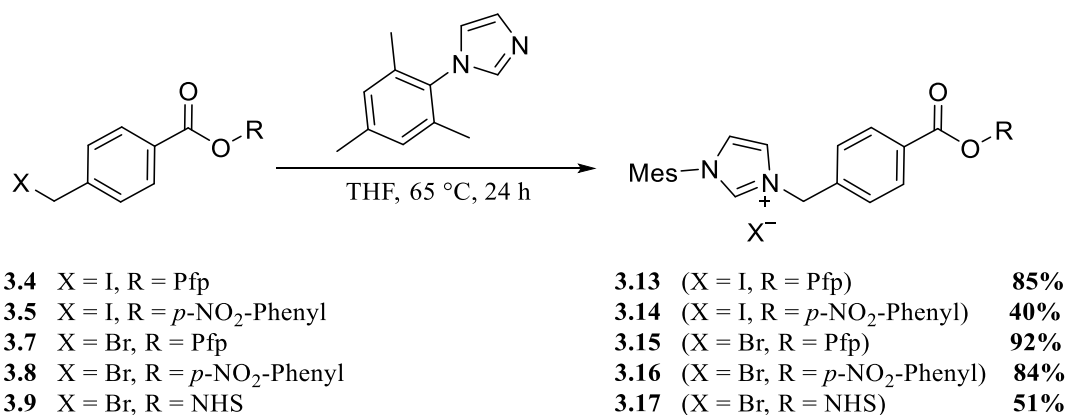
Um nun das entsprechende Imidazoliumsalz zu synthetisieren, musste zunächst noch das Imidazol für die folgende Substitutionsreaktion hergestellt werden. Dieses erfolgte nach der Synthesevorschrift von *Lui et al.*^[139]



Schema 16: Synthese des *N*-Mesitylimidazols **2.12**.

Mesitylanilin **3.10** wurde dafür mit Glyoxal zunächst zum Zwischenprodukt **3.11** umgesetzt, welches im Anschluss durch die Zugabe von Ammoniumchlorid und Phosphorsäure zum Mesitylimidazol **3.12** mit einer Ausbeute von 69% umgesetzt werden konnte.

Im folgenden Schritt wurden die verschiedenen Aktivester in einer Substitutionsreaktion mit dem Mesitylimidazol **3.12** zu den gewünschten Imidazoliumsalzen **3.13** bis **3.17** nach Literaturvorschrift umgesetzt.^[134,138] Obwohl Iodid eigentlich eine bessere Abgangsgruppe darstellt und die Reaktion bei 65°C durchgeführt wurde, konnte im Vergleich zu der Synthese mit **3.7** keine deutlich bessere Ausbeute mit **3.4** als Substitutionspartner erzielt werden. Die Analytik der erfolgreich erhaltenen Verbindungen **3.13** bis **3.17** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie.



Schema 17: Synthese der Aktivester-funktionalisierten Imidazoliumsalze **3.13** – **3.17**.

Exemplarisch zeigt die Abbildung 27 das ¹H-NMR-Spektrum von **3.15** in deuteriertem Chloroform. Alle charakteristischen Verschiebungen der Verbindung sind deutlich zu erkennen. Das azide Proton des Imidazoliumrings zeigt eine Verschiebung bei δ = 10.6 ppm und tritt als Singulett auf. Die Signale der olefinischen Protonen des Imidazoliumrings sind bei δ = 7.9 und 7.1 zu sehen und lassen sich als Triplets mit einer charakteristischen vicinale ³J-Kopplung von 1.8 Hz wiederfinden.

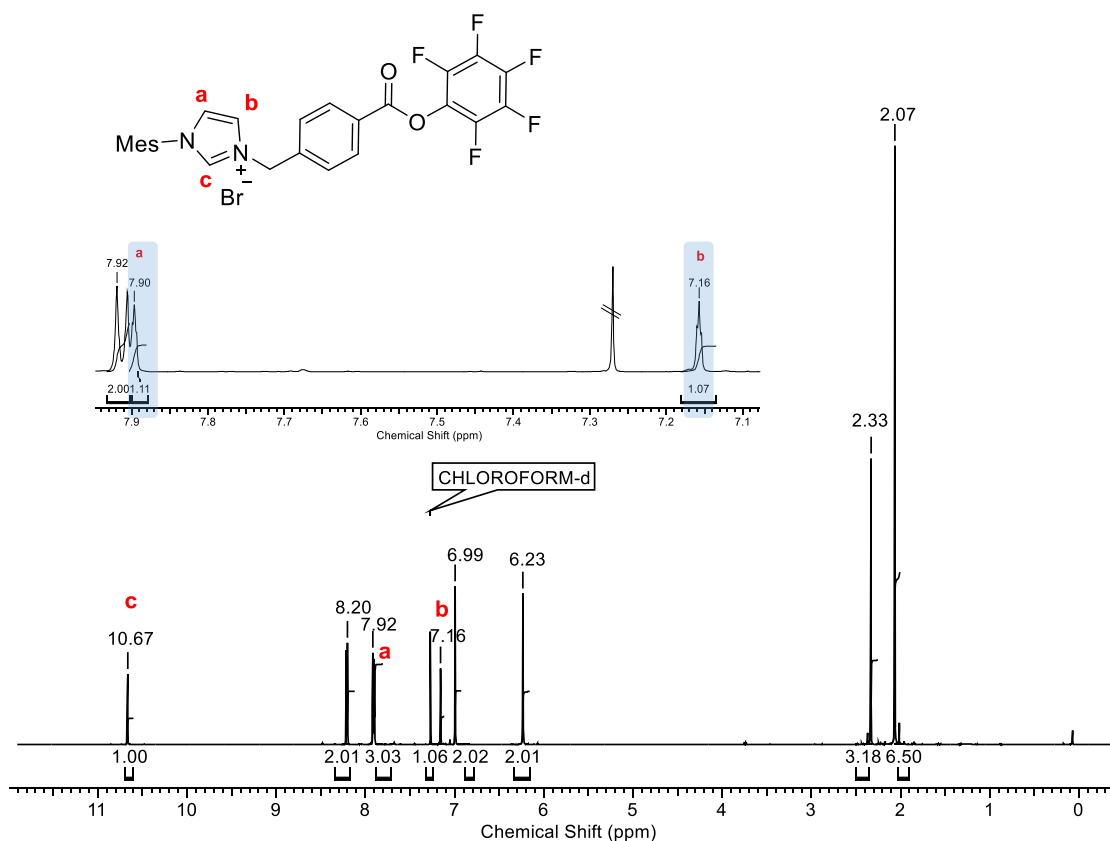


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3.15** in CDCl_3 .

Um die erfolgreiche Bildung der Verbindungen **3.13** bis **3.17** zu verifizieren, wurden zusätzlich noch Massenspektren aufgenommen (LC-MS). Dabei ist in allen Fällen die Masse $[\text{M-X}]^+$ als Basispeak zu finden. Für **3.15** wurde beispielsweise eine Masse von 487.14 gefunden, was $[\text{M-Br}]^+$ entspricht.

In den nachfolgenden Synthesen wurde der Aktivester ausgehend vom 4-Brommethylbenzoesäure **3.6** erhalten, da der synthetische Aufwand sich als deutlich geringer herausgestellt hat.

Da nun die gewünschten Imidazoliumsalze erfolgreich synthetisiert werden konnte, sollten nun mittels Transmetallierung die entsprechenden Goldkomplexe erhalten werden. Deren Synthese wurde nach *Lin et al.* [103] und *Nolan et al.* [140] durchgeführt. Dabei wird das Imidazoliumsalz in DCM vorgelegt und der Silberkomplex mit Silberoxid (Ag_2O) *in situ* unter Lichtausschluss erzeugt. Anschließend erfolgt durch Zugabe von Dimethylsulfidgold(I)chlorid die Transmetallierung und die gewünschten NHC-Gold(I)komplexe konnten erhalten werden. Dabei wurde lediglich die Zeit des Transmetallierungsschritts im Vergleich zur Literaturvorschrift

verkürzt, da in Vorversuchen die ausschließliche Bildung des Bis-NHC-Goldkomplexes **3.18** beobachtet werden konnte (Abbildung 28). So konnte hier im Massenspektrum ausschließlich die Masse für das Dimer gefunden werden (1169.5 m/z für $[M]^+$), sowie für das Dimer ohne eine Pentafluorphenyl-Gruppe (1003.6 m/z für $[M-Pfp+2H]^+$).

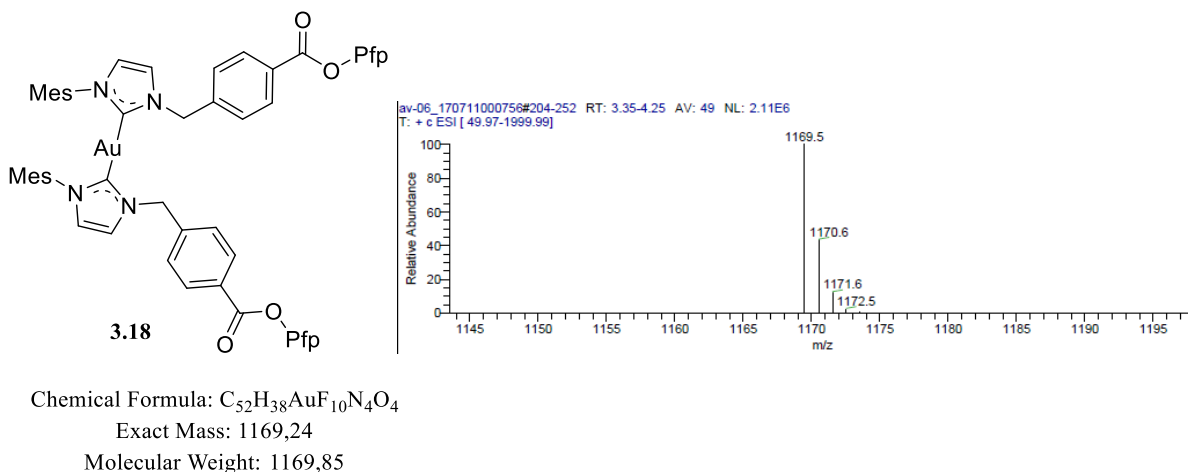
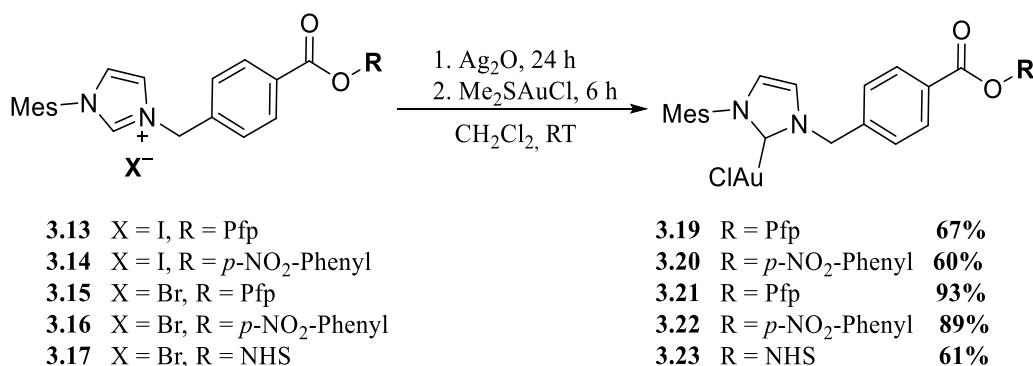


Abbildung 28: Struktur und Massenspektrum des Bis-NHC-Goldkomplexes **3.18**.

Um dies zu unterbinden, wurde die Reaktionszeit des Transmetallierungsschritts von 24 h auf 6 h verkürzt. Es konnten moderate bis sehr gute Ausbeuten für die NHC-Au(I)-Komplexe **3.19** bis **3.23** erhalten werden.



Schema 18: Transmetallierungsreaktion nach *Nolan et al.* zur Synthese der NHC-Gold(I)komplexe **3.19** - **3.23**.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Am Beispiel des Produktes **3.19/3.21** soll die Verifizierung der Produktbildung dargestellt werden. Die Masse des Gold-Komplexes **3.21** ($m = 915.2720$) konnte

allerdings nicht gefunden werden. Aus Arbeiten des Arbeitskreises *Krause et al.* ^[141] war jedoch bekannt, dass es bei den Messungen der Masse oft zu einem Austausch von Chlorid gegen Acetonitril am Goldkomplex kommen kann, zumal die Messungen in Acetonitril oft in einem leicht sauren Milieu, durchgeführt werden. Das Massenspektrum weist tatsächlich einen Basispeak von 724.26 auf, was der Masse von $[M-Cl+MeCN]^+$ entspricht. Vergleicht man die 1H -NMR-Spektren des Imidazoliumsalzes und des Goldkomplexes, ist deutlich zu erkennen, dass im Spektrum des Goldkomplexes **3.21** das azide Proton des Imidazols bei 10.67 ppm verschwunden ist. Es kann also von einer erfolgreichen Synthese des Produktes ausgegangen werden (Abbildung 29).

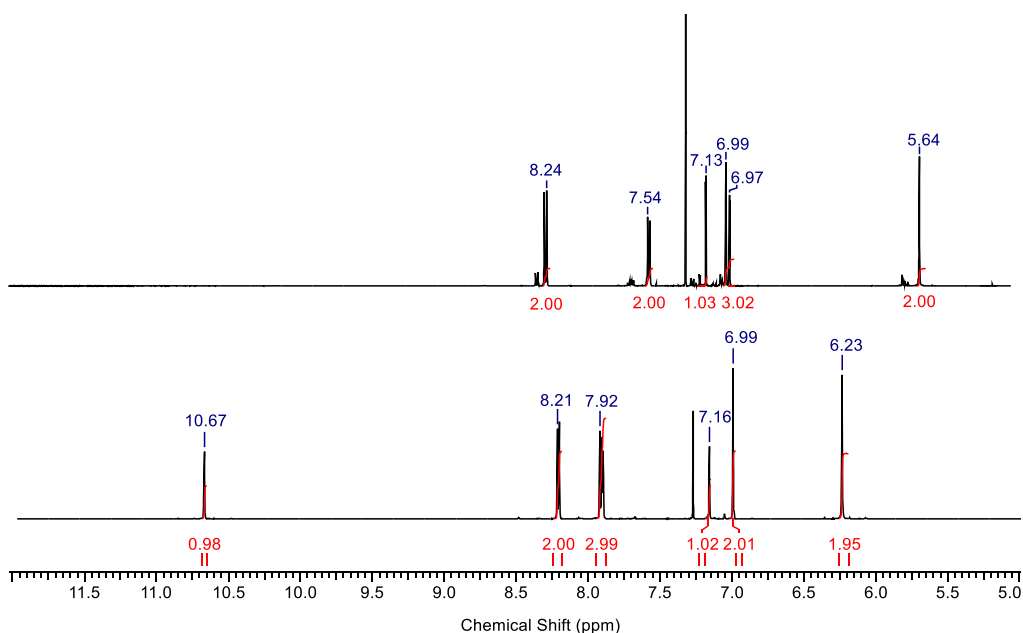


Abbildung 29: Vergleich der 1H -NMR-Spektren in $CDCl_3$ des Imidazoliumsalzes **3.15** (unten) mit dem des Goldkomplexes **3.21** (oben).

Zusätzlich kann hier noch das 1H - ^{15}N -HMBC-Spektrum als Nachweis herangezogen werden, welches die Kopplungen der Stickstoffatome mit den benachbarten Protonen anzeigt. Im HMBC-Spektrum sind auf der horizontalen Achse die chemischen Verschiebungen des 1H -NMR-Spektrums zu sehen und auf der vertikalen Achse die Verschiebungen der entsprechend koppelnden Protonen. Im Folgenden wird dafür zunächst das 2D-Spektrum des Imidazoliumsalzes **3.15** mit dem des Goldkomplexes **3.21** verglichen.

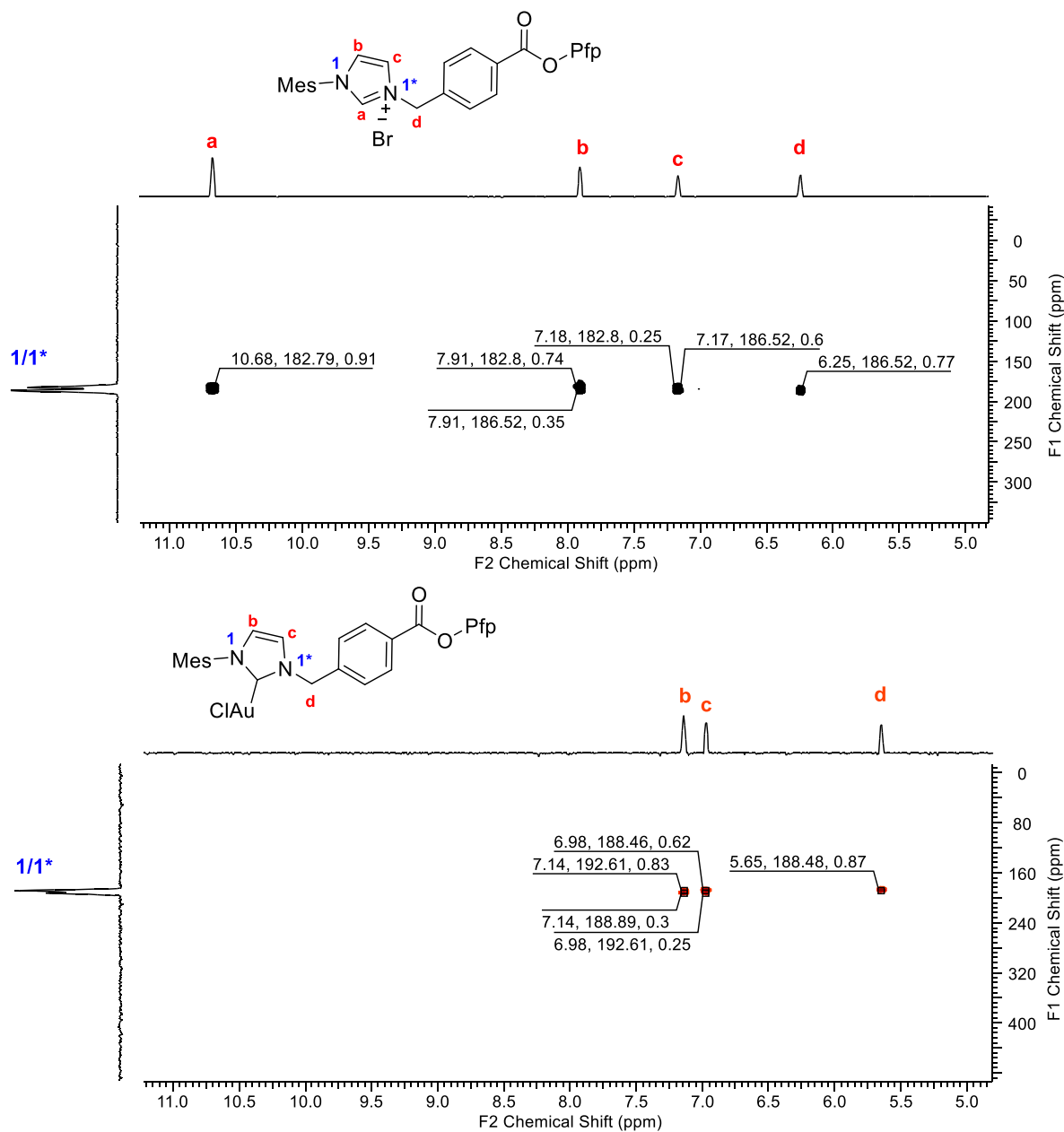


Abbildung 30: ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektrum des Imidazoliumsalzes **3.15** (oben) und des Goldkomplexes **3.21** (unten).

Die chemischen Verschiebungen 1/1* im ^{15}N -Spektrum bei 188.4 und 192.6 ppm sind den beiden Stickstoffatomen des Imidazols zuzuordnen. Besonders zu erwähnen ist hier die Kopplung der beiden Stickstoffatome mit den Imidazolproton **a** im Spektrum des Imidazoliumsalzes **3.15**. Die Kopplungen mit den Protonen **b** und **c** sind den Protonen der ungesättigten CH-Bindung des Imidazoliumrings zuzuordnen. Auch die Kopplung des Stickstoffatoms **1*** mit der angrenzenden

CH₂-Gruppe **d** ist gut zu sehen. Betrachtet man nun das ¹H-¹⁵N-HMBC-Spektrum nach der Transmetallierung (Abbildung 30 unten), fällt sofort das Fehlen des aziden Protons **a** des Imidazols auf. Dies deutet auf eine erfolgreiche Bindung des Goldatoms an diese Position des Imidazoliumrings hin. Dies belegt zusätzlich eine erfolgreiche Synthese des gewünschten, Aktivester-funktionalisierten NHC-Au(I)-Komplexes.

3.2.2 Synthese weiterer Substitutionsmuster am NHC-Gold(I)komplex

Um im Folgenden die Möglichkeit zu haben, eine kleine Katalysatorbibliothek aufzubauen, sollten verschiedene Reste in das Imidazoliumfragment sowie in das Aktivesterfragment eingeführt werden. Deren Einfluss auf die Goldkatalyse sollte später untersucht werden. Abbildung 31 gibt für die verschiedenen Substituenten einen Überblick.

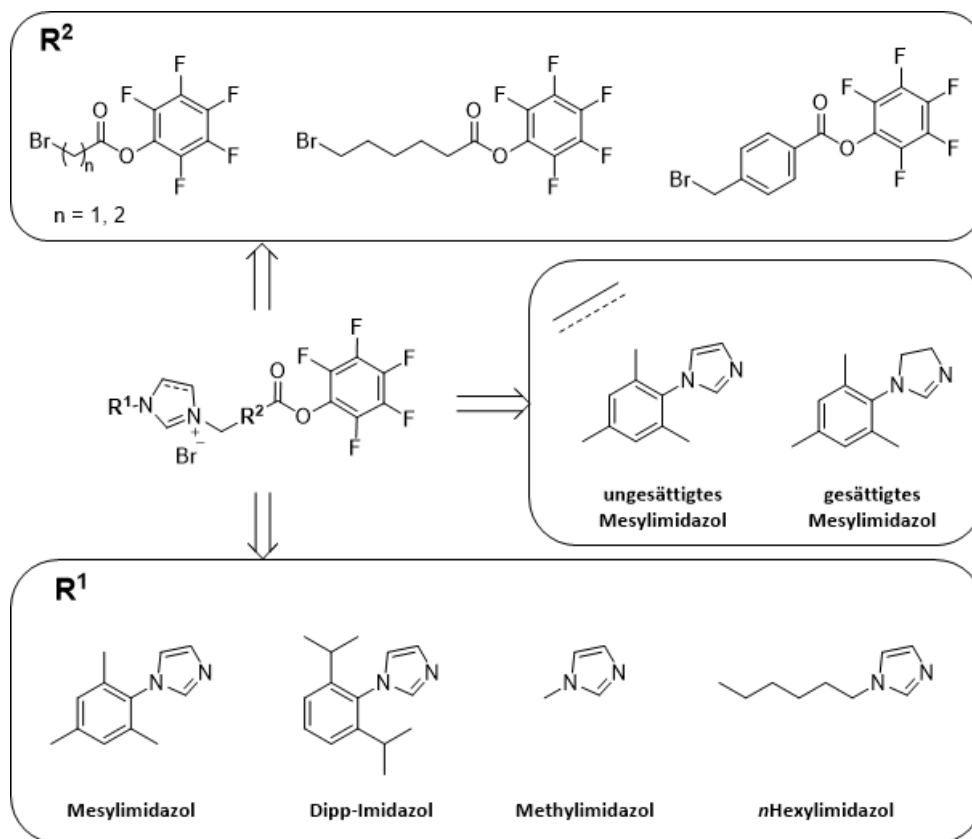
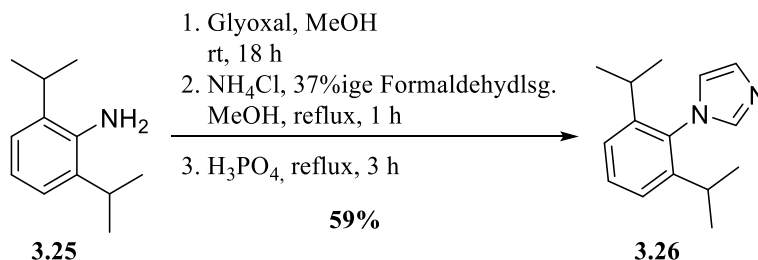


Abbildung 31: Überblick der verschiedenen Substituenten.

Dazu wurden zunächst verschiedene Aryl- bzw. Alkylimidazole synthetisiert und in das Imidazoliumsalz integriert. Das Methylimidazol **3.24** war dabei konventionell erhältlich. 2,6-

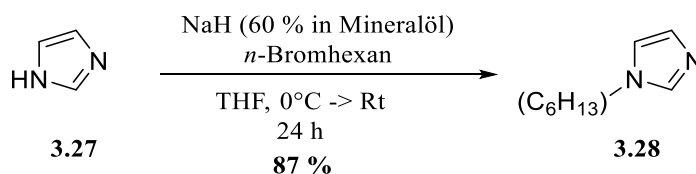
Diisopropylphenylimidazol **3.26** und *n*-Hexylimidazol **3.28** wurde nach literaturbekannten Synthesen hergestellt.

2,6-Diisopropylphenylimidazol wurde wie das Mesylimidazol ausgehend vom entsprechenden Anilin, hier dem 2,6-Diisopropylphenylanilin **3.25** synthetisiert.^[139] Mit Glyoxal und Paraformaldehyd bildet es in einer Kondensationsreaktion das gewünschte Produkt **3.26** mit einer Ausbeute von 59 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Schema 19).



Schema 19: Kondensationsreaktion des 2,6-Diisopropylphenylanilin **3.25** zum 2,6-Diisopropylphenylimidazol **3.26**.

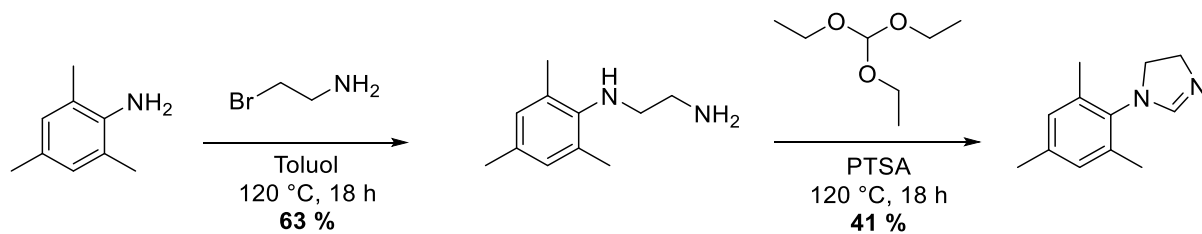
n-Hexylimidazol **3.28** wurde ausgehend vom *n*-Bromhexan und 1*H*-Imidazol **3.27** in einer Substitutionsreaktion mit Natriumhydrid zum *n*-Hexylimidazol mit einer Ausbeute von 87 % erhalten (Schema 20).^[6] Dabei erfolgt zunächst die Deprotonierung des Imidazols **3.27** durch das Natriumhydrid und anschließend die Substitutionsreaktion am *n*-Bromhexan zum *n*-Hexylimidazol **3.28**.



Schema 20: S_N2-Substitution von Imidazol **3.27** mit *n*-Bromhexan zum *n*-Hexylimidazol **3.28**.

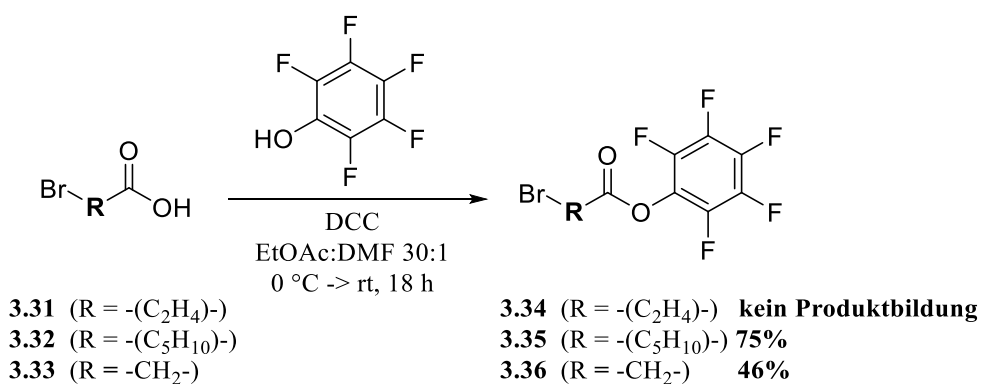
Neben dem ungesättigten Imidazol sollte außerdem ein gesättigtes Imidazol synthetisiert werden, um ein entsprechendes Imidazoliumsalz zu erhalten (Schema 21). Dafür wurde 2,4,6-Triemethylanilin **3.10** mit 2-Bromethylamin in einer S_N2-Reaktion zunächst zum *N,N'*-Dimethylethane-1,2-diamin **3.29** mit einer Ausbeute von 63% umgesetzt (Schema 21). Um zum gesättigten 4,5-Dihydro-1-mesylimidazol **3.30** zu gelangen, erfolgte anschließend die Überführung des Amins **3.29** in einer Ringschlussreaktion mit einem Überschuss an Triethylorthoformat und

katalytischen Mengen Paratoluolsulfonsäure (PTSA) in das gewünschte gesättigte Imidazol **3.30** mit einer Ausbeute von 41%.



Schema 21: Synthese des gesättigten Mesylimidazols **3.30**.

Auch die Aktivesterfragmente sollten durch verschiedene alkyliche Linkerreste ergänzt werden. Dazu sollten drei Alkylreste mit variierender Kettenlänge (Methyl-, Ethyl- und Pentylfragment) synthetisiert werden. Alle wurden analog zu der Synthese von **3.7** hergestellt.

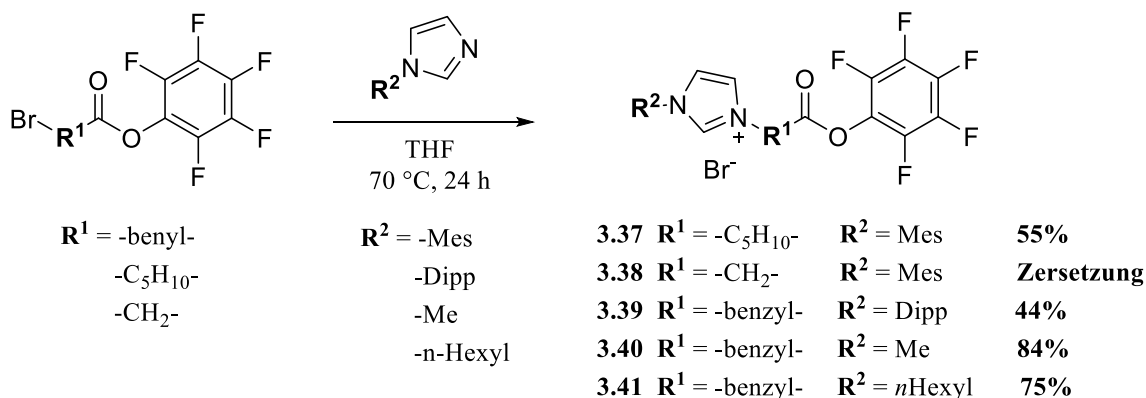


Schema 22: Syntheschema der verschiedenen Aktivester **3.34-3.36** mittels einer DCC vermittelten Steglich-Veresterung nach dem Vorbild von *Lemke et al.*^[138]

Die Verbindungen **3.35** und **3.36**, mit der jeweils kürzesten und längsten Alkylkette konnten auch mit moderaten (46%, **3.36**) bis hin zu guten Ausbeuten (75%, **3.35**) erhalten und mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie charakterisiert werden. Lediglich die Synthese von **3.34** war nicht erfolgreich, da es hier zu einer Eliminierungsreaktion kam. Auch die Variation der Versuchsbedingungen brachte nicht das gewünschte Produkt hervor.

3.2.3 Synthese der Imidazoliumsalze und NHC-Gold(I)komplexe

Die Synthese der Imidazoliumsalze erfolgte wie bereits bei **3.15**. In Schema 23 sind die erzielten Ausbeuten der erhaltenen Verbindungen aufgeführt.



Schema 23: Synthese der Imidazoliumsalze **3.37** bis **3.41**.

Das Imidazoliumsalz **3.37** konnte hier mit einer moderaten Ausbeute von 55% erhalten werden. Die Aufreinigung von **3.38** erforderte neben dem Ausfällen in Diethylether auch eine säulenchromatografische Aufreinigung. Da für die Eluation der Produkte ein Laufmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gewählt werden musste, kam es zu einer Umesterung des Aktivesters zum entsprechenden Methylester **3.42**. Dies konnte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die Struktur ist in Abbildung 32 dargestellt.

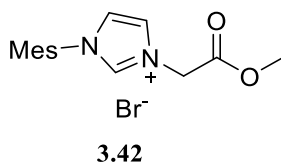


Abbildung 32: Struktur von **3.42**.

Die Imidazoliumsalze **3.37**, **3.39**, **3.40** und **3.41** konnten mit moderaten (44%, **3.39**) bis sehr guten (84%, **3.40**) Ausbeuten erhalten werden.

Die Umsetzung des gesättigten Mesitylimidazol 1-Mesityl-4,5-dihydroimidazol **3.30** mit dem benzylichen Aktivester **3.7** führte nicht zum gewünschten Imidazoliumsalz.

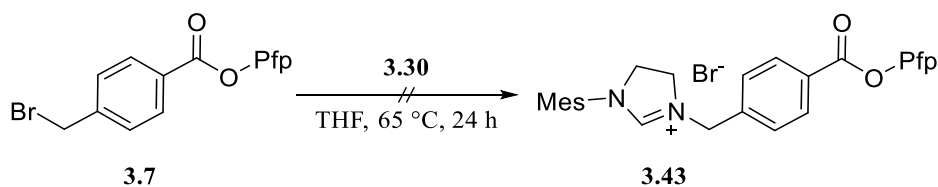
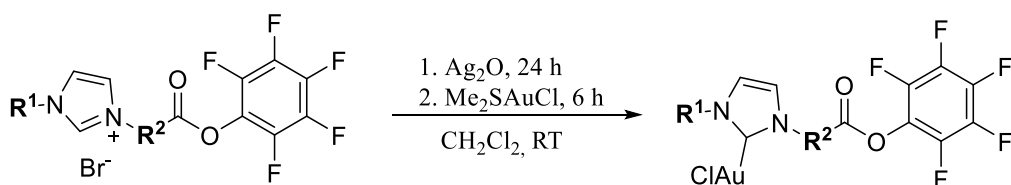


Abbildung 33: Synthese des gesättigten Imidazoliums Salzes **3.43**.

Zwar war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung einer entsprechenden Verbindung zu erkennen, jedoch gestaltete sich die Ausfällung bereits schwierig. Dabei wurde ein rötlicher, hygroskopischer Feststoff erhalten. Auch der Versuch diesen mittels Säulenchromatographie aufzureinigen führte nicht zum gewünschten Erfolg. Aus zeitlichen Gründen wurde auf weitere Optimierungsversuche verzichtet.

Anschließend wurden alle erhaltenen Imidazoliums Salze mithilfe der Transmetallierungsreaktion nach *Nolan et al.* zu den entsprechenden Goldkomplexen umgesetzt.



3.37 $\text{R}^1 = \text{Mes}$, $\text{R}^2 = -\text{C}_5\text{H}_{10}^-$

3.39 $\text{R}^1 = \text{Dipp}$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{-Phenyl-}$

3.40 $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{-Phenyl-}$

3.41 $\text{R}^1 = n\text{Hexyl}$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{-Phenyl-}$

3.44 ($\text{R}^1 = \text{Mes}$, $\text{R}^2 = -\text{C}_5\text{H}_{10}^-$) **65%**

3.45 ($\text{R}^1 = \text{Dipp}$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{-Phenyl-}$) **57%**

3.46 ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{-Phenyl-}$) **87%**

3.47 ($\text{R}^1 = n\text{Hexyl}$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{-Phenyl-}$) **78%**

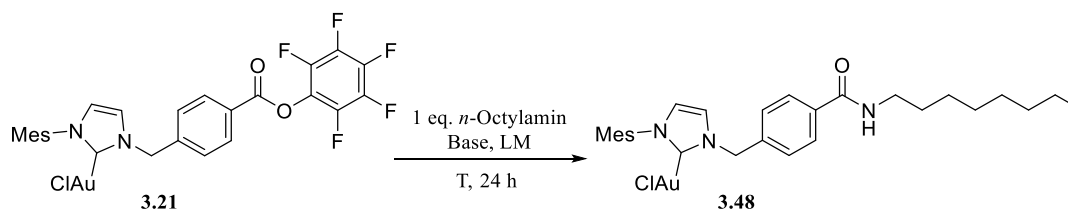
Schema 24: Transmetallierungsreaktion nach *Nolan et al.* zur Synthese der NHC-Gold(I)komplexe **3.44** – **3.47**.

Die erhaltenen NHC-Gold(I)komplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Es konnten moderat gute (**3.45**, 57%) bis sehr gute (**3.46**, 87%) Ausbeuten erzielt werden.

Nach erfolgreicher Synthese verschiedener Aktivester-funktionalisierter Goldkomplexe soll im folgenden Kapitel die Synthese der Amin-funktionalisierten Blockcopolymere, die später als Trägermaterialien in der mizellaren Katalyse dienen sollen, erläutert werden.

3.2.4 Niedermolekulare Vorstudien zur Immobilisierung des NHC-Gold(I)-Komplexes

Um die optimalen Bedingungen für die Immobilisierung der NHC-Au(I)-Komplexe an die Aminfunktionalisierten Blockcopolymere zu ermitteln und um zu zeigen, dass die Immobilisierungsreaktion funktioniert, wurden einige Reaktionsparameter über die niedermolekulare Nachstellung der Immobilisierungsreaktion ermittelt. Diesen Weg verwendeten *Veige et al.* bereits, um die Bindung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein DNA-Aptamer nachzuverfolgen und zu belegen, dass eine Amidbindungsbildung an einen Goldkomplex möglich ist.^[134] Dazu wurde hier zunächst 1-Octylamin als Testsubstrat gewählt. Dieses wurde mit dem NHC-Au(I)-Komplex **3.21** in einem Verhältnis von 1:1 umgesetzt. Um die optimalen Bedingungen zu ermitteln, wurden verschiedene Lösungsmittel, Temperatur und Basen verwendet. Die Ergebnisse dieser Vorstudien sind in Tabelle 1 dargestellt.



Schema 25: Niedermolekulare Nachstellung der Immobilisierungsreaktion zur Synthese von **3.48**.

Tabelle 1: Gewählte Reaktionsbedingungen für die Optimierung der Immobilisierungsbedingungen.

Eintrag	Lösungsmittel	Base	Temperatur	Ausbeute
1	THF	DIPEA	Rt	92%
2	DCM	DIPEA	Rt	57%
3	Toluol	DIPEA	Rt	Keine Produktbildung
4	Aceton	DIPEA	Rt	Keine Produktbildung
5	THF	K ₂ CO ₃	Rt	Keine Produktbildung
6	THF	DIPEA	50	Zersetzung

Aus den erhaltenen Daten geht hervor, dass lediglich die Anwendung der sterisch anspruchsvollen Aminbase Diisopropylethylamin (DIPEA) zum gewünschten Produkt führt. Der Einsatz einer stärkeren Base (Kaliumcarbonat, Eintrag 5) oder höhere Temperaturen (Eintrag 6) führen hingegen zur Zersetzung des Katalysators. Dies ist bereits aus anderen Studien von *Bertrand et al.* bekannt.^[142] Um die Umsetzbarkeit ebenfalls mit aromatischen Resten zu zeigen, wurde der Pfp-

3. Synthese der niedermolekularen NHC-Gold(I)Komplexe und der RAFT-Polymere

funktionalisierte NHC-Gold(I)Komplex ebenfalls mit Benzylamin und Furfurylamin umgesetzt. Die erhaltenen Produkte sind in Abbildung 34 dargestellt.

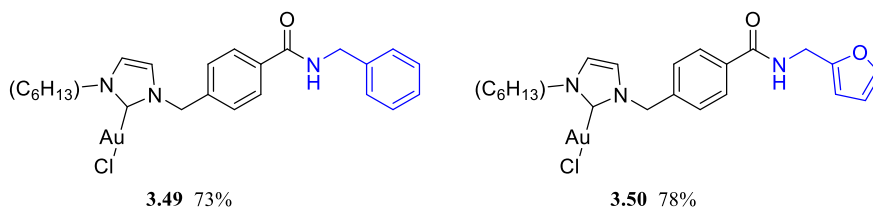


Abbildung 34: Struktur und Ausbeuten der erhaltenen Komplexe **3.49** und **3.50**.

Die Analyse der erhaltenen Komplexe erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie (LC-MS). Exemplarisch soll dies an Komplex **3.48** gezeigt werden.

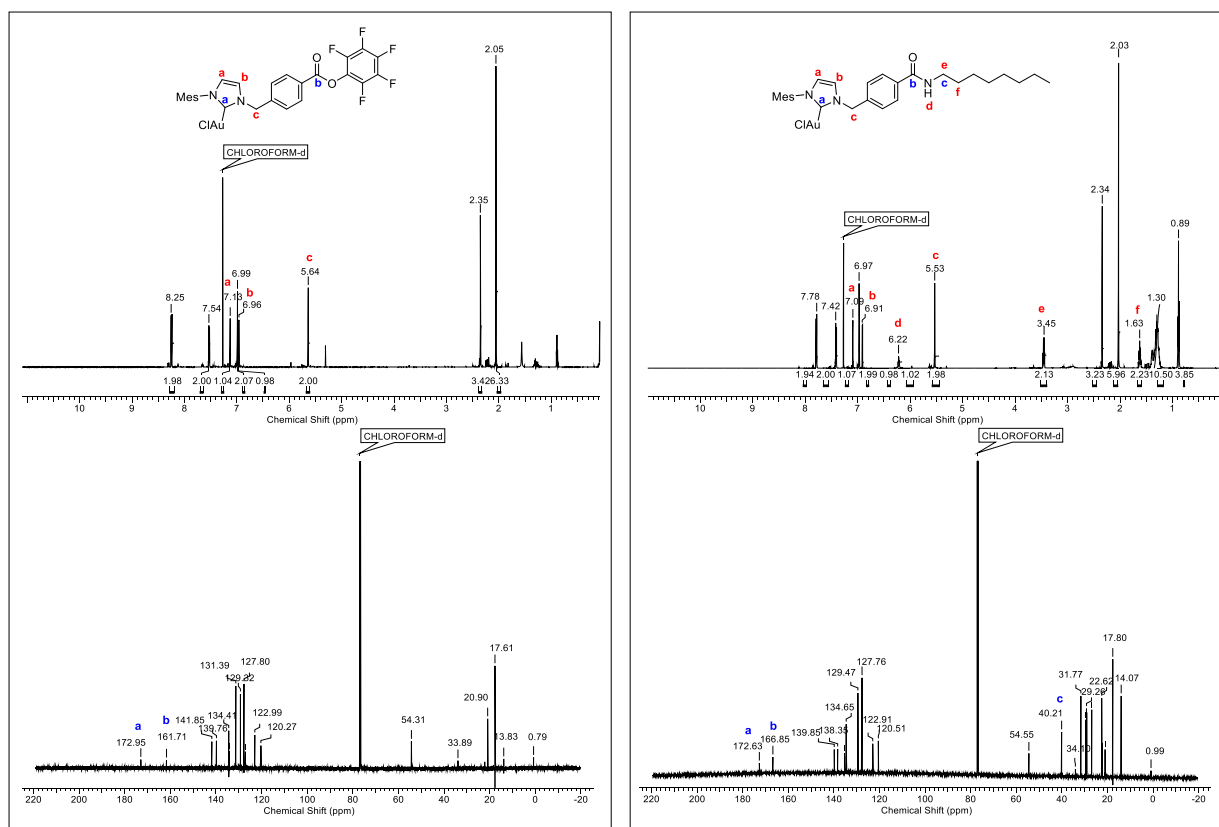


Abbildung 35: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ des Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplex **3.21** (links) und des Amid-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplexes **3.48** (rechts).

Für die Verbindungen **3.48**, **3.49** und **3.50** konnten im ¹⁹F-NMR keine Verschiebungen mehr gezeigt werden, was die Abwesenheit der Pfp-Gruppe belegt. Auch die Verschiebungen der NHC-

Einheiten weisen eine deutliche Tieffeldverschiebung auf, im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen. Die CH₂-Gruppe **e** in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff der Amidbindung verschiebt sich von 2.68 ppm zu 3.45 ppm und das neu erschienene breite Singulett bei 6.22 ppm ist dem Proton der Amidbindung zuzuordnen. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Verschiebung des Carbonylkohlenstoffs von 161.71 ppm (Aktivester, **3.21**) zu 166.85 ppm (Amid, **3.48**) zu erkennen. Die Verschiebung des Carbenkohlenstoffs ändert sich hingegen nicht (Edukt **3.21**: 172.95 ppm, Produkt **3.48**: 172.63 ppm), was darauf schließen lässt, dass sich die Bindung zum Goldatom nicht ändert. Auch im Vergleich der ¹⁵N-NMR-Spektren erscheint eine neue Verschiebung (**2**) bei 112.42 ppm, welche dem neu gebildeten Amid zuzuordnen ist (Abbildung 36).

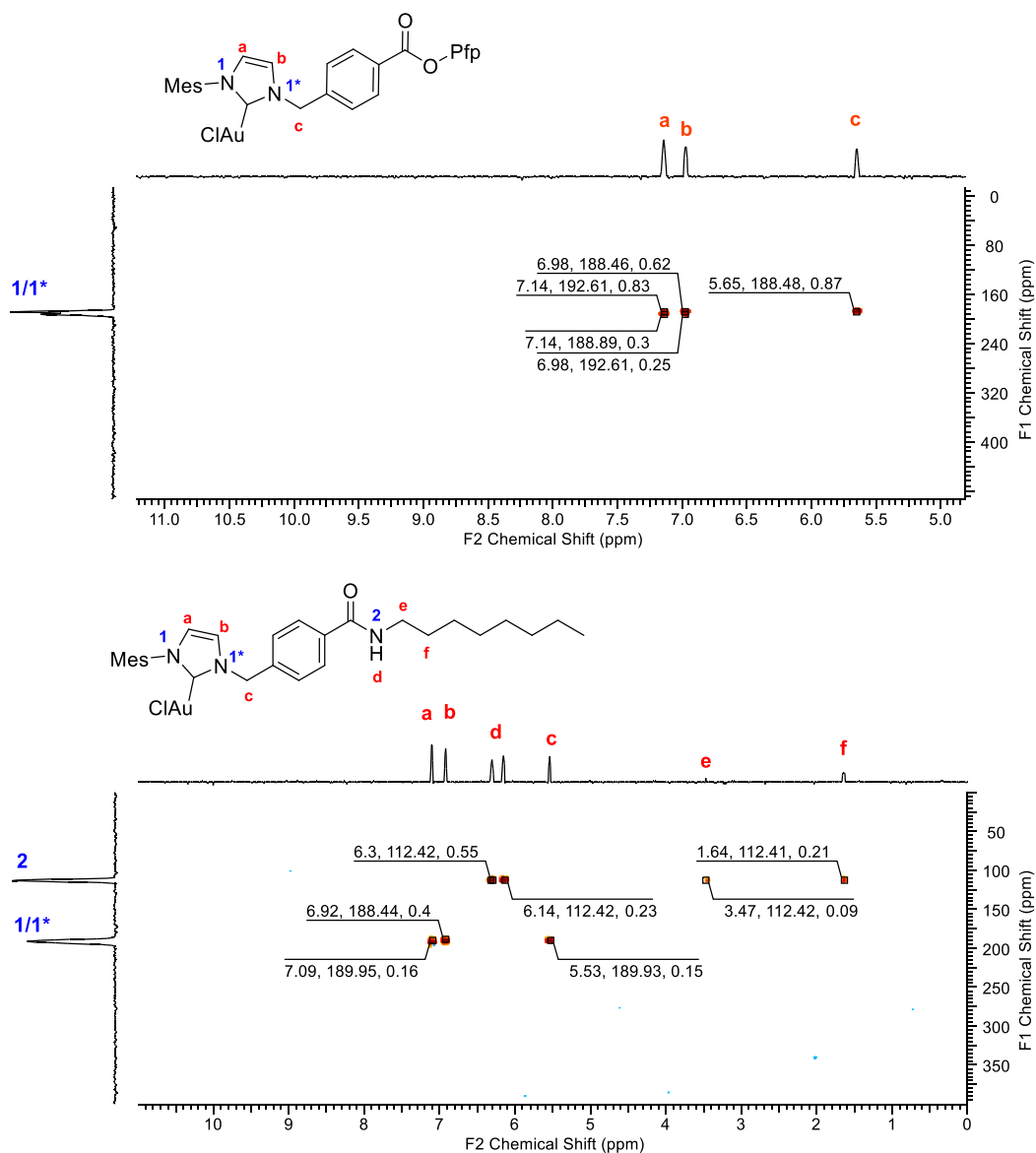


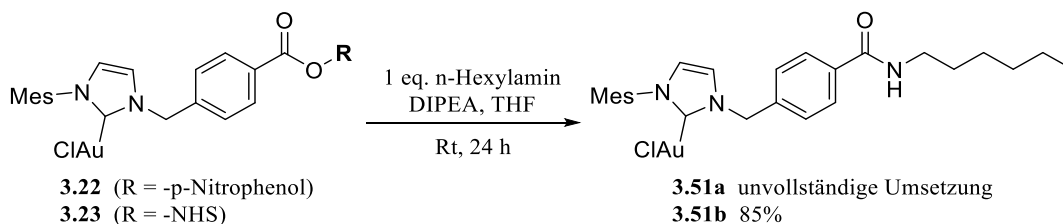
Abbildung 36: ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektrum in CDCl_3 des Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplex **3.21** (oben) und des Amid-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplexes **3.48** (unten).

Zusätzlich konnten für alle drei Komplexe die entsprechenden Massen gefunden werden. Da hier Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde, wurden primär die Massen $[\text{M}-\text{Cl}+\text{MeCN}]^+$ erhalten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

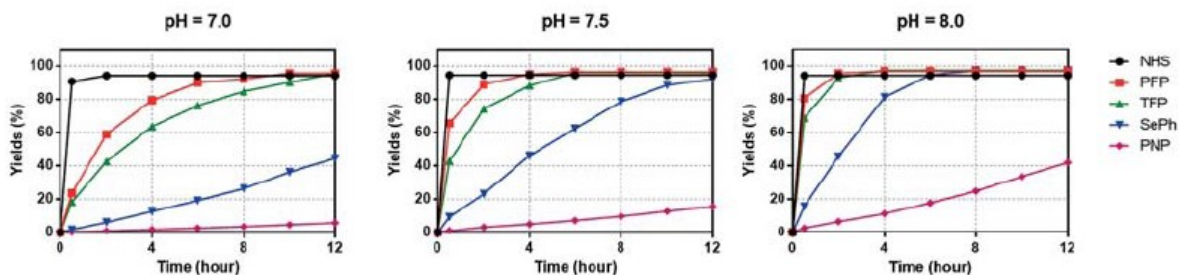
Tabelle 2: Erhaltene Massen der Komplexe **3.48**, **3.49** und **3.50** aus der LC-MS.

Komplex	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
	$[M-Cl]^+$	$[M-Cl]^+$	$[M-Cl+MeCN]^+$	$[M-Cl+MeCN]^+$
3.48	628.26	628.31	/	/
3.49	572.20	572.14	613.22	613.05
3.50	562.18	562.13	603.20	603.14

Neben dem Pfp-funktionalisierten Goldkomplex **3.21** wurden auch die beiden anderen Aktivester (*p*-Nitrophenol **3.22** und NHS **3.23**) auf ihr Tauglichkeit hin untersucht. Dazu wurden diese beiden ebenfalls mit einem primären Amin in THF umgesetzt.

**Schema 26:** Niedermolekulare Nachstellung der Immobilisierungsreaktion.

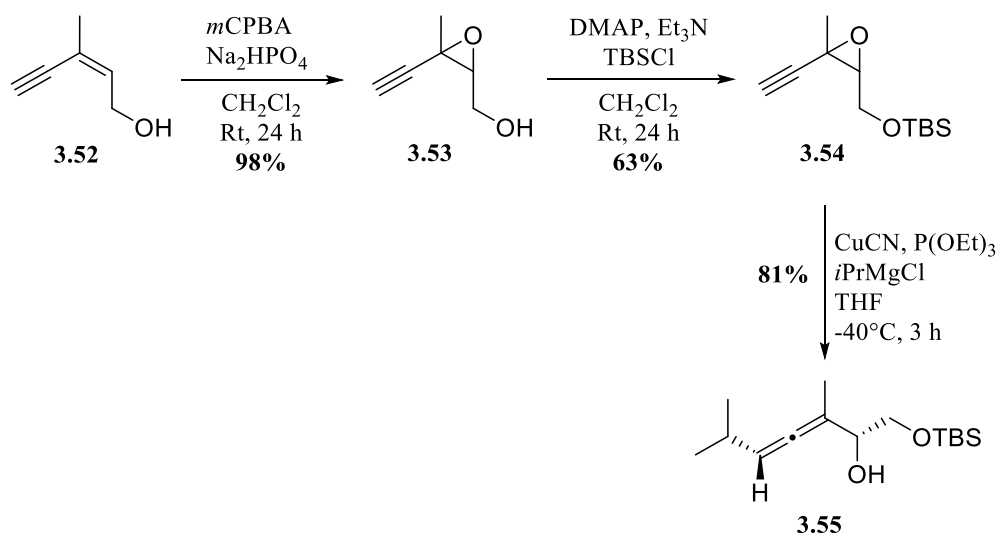
Dabei stellte sich heraus, dass sich der NHS-Ester bei gleichen Reaktionsbedingungen vollständig umsetzen ließ, wohingegen der Nitrophenolester zu keinem vollständigen Umsatz führte. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von *Wang et al.* Diese verwendeten ebenfalls Pfp-, NHS- und *p*-Nitrophenolester als bifunktionale Linker zur Erzeugung von Proteinkonjugaten.^[143] Dabei konnte gezeigt werden, dass der NHS-Ester eine besonders hohe Reaktivität gegenüber primären Aminen aufweist, gefolgt vom Pfp-Ester. Der *p*-Nitrophenolester ist deutlich weniger reaktiv.

**Abbildung 37:** Ausbeute der Amidbindungsbildung zwischen 2-Phenylethylamin und den Aktivestern 1-NHS, 1-SePh, 1-PNP, 1-PFP und 1-TFP von *Wang et al.*^[143]

Für die Reaktionsführung am Polymer soll hier dennoch der Pfp-Ester Verwendung finden. Dieser bietet den Vorteil, dass sein wohlmöglicher Verbleib oder der des Spaltungsproduktes Pentafluorphenol im Polymer mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie überprüft werden kann.

3.2.5 Überprüfung der katalytischen Reaktivität der dargestellten, niedermolekularen Vorläuferverbindungen

Einige der dargestellten NHC-Gold(I)komplexe sollten auf ihre katalytische Reaktivität in der Cycloisomerisierung eines α -Hydroxyallens hin überprüft werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen musste dieses zunächst, ausgehend vom kommerziell erhältlichen Alkohol (*Z*)-3-Methylpent-2-en-4-in-1-ol **3.52** über drei Synthesestufen nach *Krause et al.* hergestellt werden.^{[144][145]}



Schema 27: Darstellung von 1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3,6-dimethylhepta-3,4-dien-2-ol **3.55**.

Zunächst erfolgt die Epoxidierung des Alkohols **3.52** mithilfe der *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA). Das Epoxid **3.53** konnte mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden. Die folgende Schützung des primären Alkohols **3.54** wurde mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBSCl) und einer Ausbeute von 63% realisiert. Die Darstellung des Allens **3.55** erfolgte anschließend mittels einer Kupfer-vermittelten $\text{S}_\text{N}2'$ -Reaktion und konnte mit einer Ausbeute von 81% erhalten werden. Das erhaltene Testsubstrat **3.55** sollte anschließend mithilfe einer Auswahl an dargestellten Katalysatoren zu dem entsprechenden 2,5-Dihydrofuran **3.56** umgesetzt werden, um die

katalytische Aktivität der Komplexe zu belegen. Die verwendeten Verbindungen sind in Abbildung 38 dargestellt.

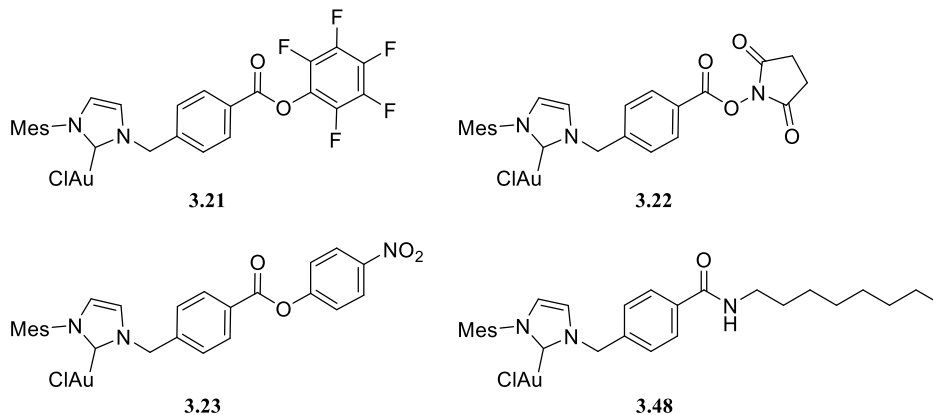
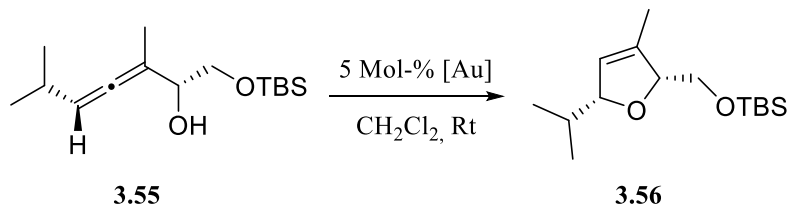


Abbildung 38: Verwendete NHC-Gold(I)-Komplexe für die Belegung der katalytischen Reaktivität.

Es wurden 5 Mol-% des jeweiligen Katalysators in Dichlormethan gelöst und unter Lichtausschluss mit dem α -Hydroxyallen **3.55** versetzt. Ohne Zusatz eines Silberadditives wurde der Umsatz des Allens nach 24 h bestimmt und bei Zugabe eines Silberadditives wurde die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz bestimmt. Der Fortschritt des Reaktionsfortschritts wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Die erhaltenen Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der Testung der katalytischen Reaktivität.

Eintrag	Katalysator	Zeit	Umsatz ^a [%]
1	3.21	24 h	7
2	3.22	24 h	42
3	3.23	24 h	5
4	3.48	24 h	23
5	3.21/AgOTf	4 h	>99
6	3.21/AgSbF ₆	5 min	>99
7	3.21/AgNO ₃	4 h	>99
8	3.22/ AgSbF ₆	10 min	>99
9	3.23/ AgSbF ₆	5 min	>99
10	3.48/AgOTf	4 h	75
11	3.48/AgSbF ₆	1 h	>99
12	AgSbF ₆	24 h	0

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Zunächst wurden die drei Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)-Komplexe ohne den Einsatz eines Silberadditives auf ihr katalytische Aktivität hin untersucht. Hier konnten allerdings nach 24 h Reaktionszeit nur schlechte bis moderate Umsätze erzielt werden (Eintrag 1-4). Eine deutliche Reduktion der Reaktionszeiten und Steigerung der Umsätze konnte unter Zusatz verschiedener Silberadditive erzielt werden (Eintrag 5-11). Auch die niedermolekulare Nachstellung der Immobilisierung **3.48** konnte unter zur Hilfenahme von Silberadditiven sehr gute Umsätze erreichen. Um ausschließen zu können, dass das Silberadditiv selbst eine katalytische Aktivität aufweist, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt. Dieses zeigt nach 24 h Reaktionszeit keinen Umsatz des Eduktes, was einen Umsatz durch das Silberadditiv ausschließt.

Der Beleg der katalytischen Aktivität der verschiedenen Komplexe und insbesondere des Komplexes **3.48** verifiziert die Immobilisierungsmethode über eine Amidbindung für die Anbindung der verschiedenen NHC-Gold(I)-Komplexe an Amin-funktionalisierte, amphiphile

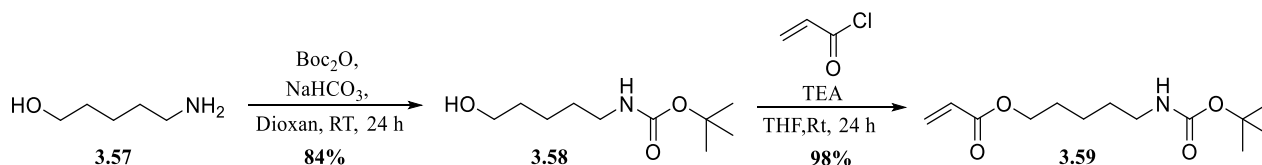
Polymere. Im Folgenden soll dementsprechend auf die Darstellung und Charakterisierung der entsprechenden Blockcopolymere eingegangen werden. Teile des folgenden Kapitels wurden innerhalb der Bachelorarbeiten von *Elif Cagri* und *Janick Weßelmann* bearbeitet. Die erhaltenen Blockcopolymere sollen im späteren Verlauf der Arbeit als amphiphile Trägermaterialien für die mizellare Goldkatalyse in Wasser eingesetzt werden.

3.3 Synthese und Charakterisierung der Amin-funktionalisierten RAFT-Blockcopolymere

Die Polymerisationstechnik der Wahl sollte hier die RAFT-Polymerisation sein. Sie vereinigt die Vorteile der lebenden mit denen der freien radikalischen Polymerisation. Damit eignet sie sich hervorragend für die Synthese definierter Polymerstrukturen für den Einsatz in der mizellaren Katalyse. Da als Immobilisierungsreaktion die Bildung einer Amidbindung gewählt wurde, wird im folgenden Kapitel die Synthese und Charakterisierung der Amin-funktionalisierten amphiphilen Blockcopolymere erläutert.

3.3.1 Synthese der Boc-geschützten, Acrylat-basierten Monomere

Zunächst musste ein Monomer erzeugt werden, welches die Einführung einer Aminfunktion in ein Acrylbasiertes RAFT-Polymer erlaubt. Dazu wurde zunächst ausgehend vom 5-Aminpentanol **3.57** eine Schützung der freien Aminfunktion durchgeführt. Als Schutzgruppe wurde die Boc-Schutzgruppe gewählt, da diese eine einfache Quantifizierung des Monomers im späteren Polymer erlaubt und im Folgenden auch besonders einfach abgespalten werden kann (Schema 28).^[146]



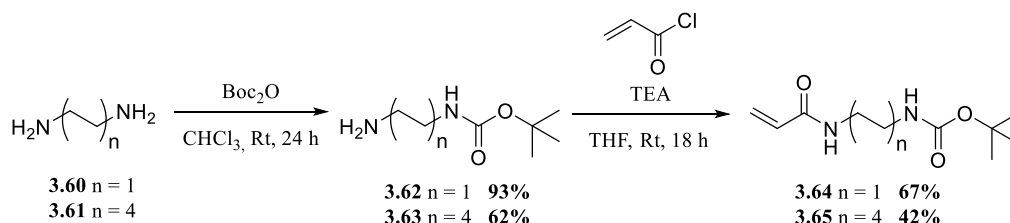
Schema 28: Synthese des Monomers 5-((tert-Butoxycarbonyl)amino)pentylacrylat **3.59**.

Dazu wurde zunächst die Aminfunktion mithilfe von Boc₂O und Natriumhydrogencarbonat nach Literaturvorschrift zum entsprechenden tert-Butyl-(5-Hydroxypentyl)carbamat **3.58** mit guter Ausbeute (84%) umgesetzt. Diese Schützung des Amins ist notwendig, da diese sonst im Lauf der Polymerisation Nebenreaktionen mit der Thiocarbonylthioendgruppe des Polymers bzw. des RAFT Agens eingehen könnte. Ein denkbarer Mechanismus wäre z.B. die von *Abel* und *McCormick* vorgeschlagene Zyklisierung und anschließende Eliminierung eines Thiols. Es folgt

eine Deaktivierung des aktiven Kettenendes, sodass keine weitere Polymerisation möglich wäre.^[147] Anschließend wurde in einer Schotten-Baumann-Reaktion das gewünschte Acrylatmonomer **3.59** mit einer sehr guten Ausbeute von 98% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie.

Auch innerhalb der Polymere sollten strukturelle Variationen eingeführt werden, um deren Einfluss auf die Anwendung in der mizellaren Katalyse zu untersuchen. Dazu wurden zusätzlich zu dem Monomer **3.59** noch drei weitere Boc-geschützte Aminmonomere synthetisiert. Dabei wurden zunächst die Linkerlängen variiert.

Als weitere Linkerlängen wurde ein Ethyl- und ein Octylfragment gewählt. Hier erfolgte die Synthese der beiden Monomere ausgehend von den jeweiligen Diaminen: Ethyldiamin **3.60** und 1,8-Octyldiamin **3.61**. Die Schützung einer der beiden Aminfunktionen erfolgte mittels Boc_2O und der anschließenden Umsetzung zu den entsprechenden Acrylaten mittels Schotten-Baumann-Reaktion.^[148]

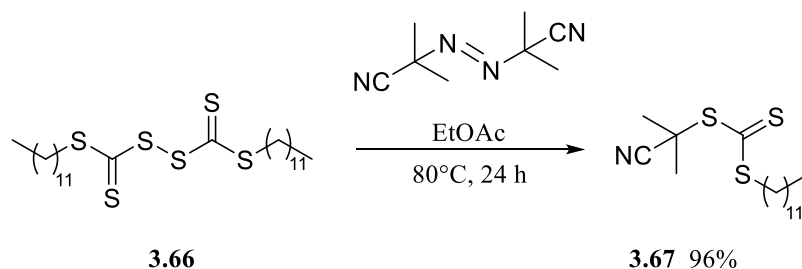


Schema 29: Synthese der Monomere *t*-Butyl(2-acrylamidoethyl)carbammat **3.64** und *t*-Butyl(2-acrylamidoethyl)carbammat **3.65**.^[148]

tert-Butyl(2-acrylamidoethyl)carbammat **3.64** konnte mit einer Ausbeute von 62% über zwei Schritte erhalten werden. Für *tert*-Butyl(2-acrylamidoethyl)carbammat **3.65** konnte lediglich eine Gesamtausbeute von 26% erreicht werden. Dies ist auf eine schwierige säulenchromatische Aufarbeitung der beiden Syntheseschritte zurückzuführen.

3.3.2 Synthese von 2-Cyanoisopropyl-dodecyltrithiocarbonat

Für die RAFT-Polymerisation wird ein spezielles RAFT-Reagenz benötigt. Wie in Abschnitt 2.5 bereits erwähnt, wird 2-Cyanoisopropyl-dodecyltrithiocarbonat **3.67** verwendet. Es besitzt die nötigen Eigenschaften, um die RAFT-Polymerisation von den verschiedenen Monomeren durchzuführen.



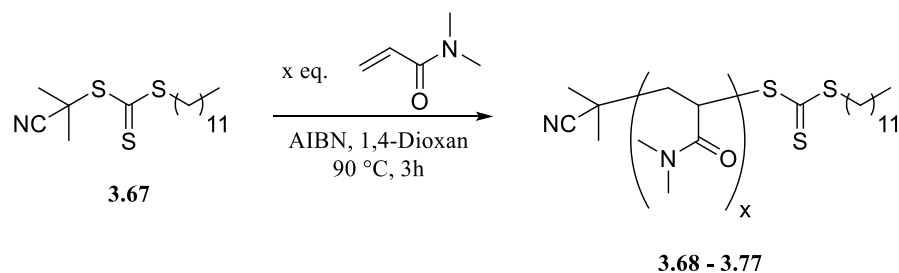
Schema 30: Reaktionsschema der Synthese von 2-Cyanoisopropyl dodecyl trithiocarbonat **3.67**.

3.67 wurde ausgehend von Bis(dodecyl trithiocarbonat) **3.66** über eine freie radikalische Substitution hergestellt. AIBN fungiert als Radikalstarter, welcher bei 80°C unter Freisetzung von Stickstoff in zwei Cyanoisopropylradikale zerfällt. Diese können dann an das Schwefelatom der thermodynamisch weniger stabilen Thionylgruppe des Dimers, unter homolytischer Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung, addieren. Das Bis(dodecyl trithiocarbonat) **3.66** konnte mit einer Ausbeute von 96% erhalten werden und wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

3.3.3 Synthese der hydrophilen P(DMA)-Homopolymere

Mithilfe der RAFT-Polymerisation sollte nun im Anschluss amphiphile Blockcopolymere mit einer freien Aminfunktion aufgebaut werden. Dieses sollten aus dem hydrophilen Monomer Dimethylmethacrylat (DMA) und den hydrophoben Monomeren n-Butylacrylat (BuAc) und einem Boc-geschützten Aminacrylat bestehen. Die Amin-funktionalisierten Einheiten müssen zunächst geschützt vorliegen, um eine Hydrolyse des RAFT Agens während der Polymerisation zu unterbinden. Im Laufe der Synthese sollen diese entschützt werden, um für eine spätere Immobilisierung des Katalysators zur Verfügung zu stehen. Die Anordnung der Linkerbestandteile im hydrophoben Kern soll zunächst statistisch sein, um eine gleichmäßige Verteilung im Mizellkern sicherzustellen. Ebenfalls von großer Wichtigkeit ist die Abspaltung der Trithiocarbonatendgruppe der Polymerstruktur, um eine Koordination des Goldatoms während der Immobilisierung und damit eine potenzielle Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität vorzubeugen. Im Folgenden soll darauf noch näher eingegangen werden.

Der Aufbau des Blockcopolymers erfolgt sukzessiv und beginnt mit dem Aufbau des hydrophilen Teils, bestehend aus DMA. Dieses wird in der kontrolliert radikalischen RAFT-Polymerisation mit dem gewählten Bis(dodecyl trithiocarbonat) **3.67** zu den Makro-RAFT-Agenzien **3.68- 3.78** umgesetzt. Die Synthese erfolgte hierbei nach der Literaturvorschrift von *Laschewsky et al.*^[149] Als Radikalstarter fungierte AIBN.



Schema 31: Synthesebedingungen der Synthese der Makro-RAFT Reagenzien und Homopolymere **3.68** bis **3.77** mithilfe der RAFT-Polymerisation.

Für spätere Versuche wurden verschiedene Blocklängen des PDMA's hergestellt. Die resultierenden Homopolymere wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Polymerisationsgrad, mittlere Molmassen und Dispersität \mathcal{D} der $P(\text{DMA})$ -Präpolymere.

Makro-RAFT	x (theor.)	\bar{M}_n ^[a] [g mol ⁻¹]	\bar{M}_n ^[b] [g mol ⁻¹]	\mathcal{D} ^[b]	Ausbeute [%]
3.68	66 (60)	6888	6560	1.16	65
3.69	49 (50)	5203	7120	1.16	52
3.70	65 (60)	6788	7060	1.09	85
3.71	70 (60)	7285	7270	1.09	89
3.72	80 (60)	8276	9420	1.18	90
3.73	60 (60)	6293	7060	1.09	85
3.74	88 (70)	9168	9430	1.12	90
3.75	72 (70)	7483	7270	1.11	87
3.76	102 (100)	10457	10170	1.19	83
3.77	148 (150)	15017	15870	1.25	95

[a] Bestimmt über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie; [b] Bestimmt über GPC ($c = 3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in DMF + 5 Gew% LiBr); PMMA Standard.

Alle Homopolymere weisen eine geringe Dispersität (\mathcal{D}) von 1.09 bis 1.16 auf, was charakteristisch für eine kontrollierte radikalische Polymerisation ist. Die über $^1\text{H-NMR}$ bestimmten molaren

Massen für die PDMA-Präpolymere stimmen gut mit denen per Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelten molaren Massen überein. Neben der geringen Dispersität ist die im Polymer verbleibende aktive Endgruppe ein weiterer Vorteil dieser Polymerisation. Sie ermöglicht weitere Folgereaktionen mit den Makro-RAFT Agenzien **3.68** – **3.77**. Dies ermöglicht den Zugang zu verschiedenen, definierten Polymerarchitekturen, wie zum Beispiel Blockcopolymere, als Voraussetzung für die Ausbildung von mizellaren Überstrukturen.

Im Folgenden soll anhand der Synthese des Blockcopolymers **3.BP1** die einzelnen Reaktionsschritte und deren Charakterisierung genauer erläutert werden, bevor zusammenfassend auf die restlichen Polymere eingegangen wird.

3.3.4 Allgemeine Darstellung der Synthese und Charakterisierung der Blockcopolymere

Die Synthese erfolgte ausgehend von dem Makro-RAFT Reagenz **3.71**. Dieses wurde simultan mit dem hydrophoben Comonomer *n*-Butylacrylat und dem Boc-geschützten Aminmonomer **3.59** in 1,4-Dioxan umgesetzt. Für die Wahl des Initiators wurden zwei Kinetikexperimente durchgeführt. Dazu wurde das Monomer **3.59** mit einem Makro-Raft Reagenz (**3.72**) in 1,4-Dioxan umgesetzt. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte mittels NMR-Spektroskopie über den Einsatz von 1,3,5-

Trioxan als internen Standard. Diese Methode ist bereits aus früheren Arbeiten des Arbeitskreises *Weberskirch et al.* bekannt.^[150]

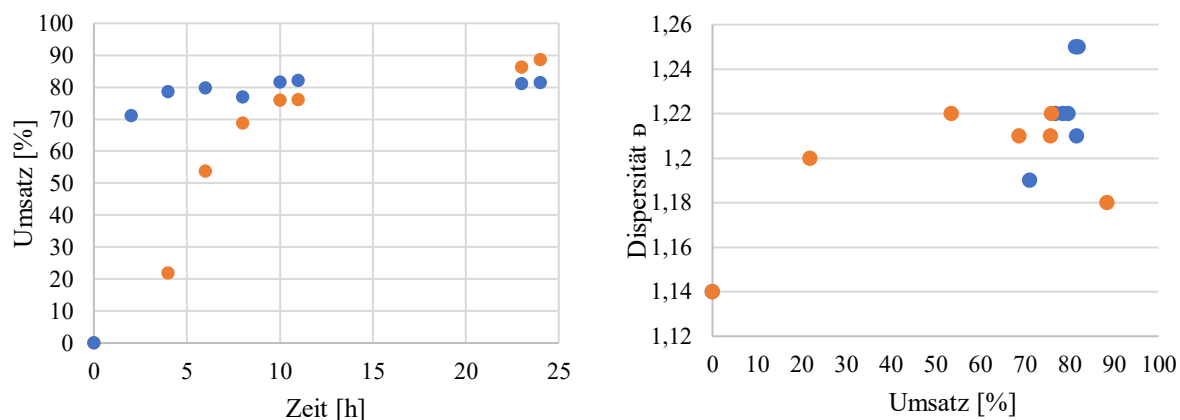
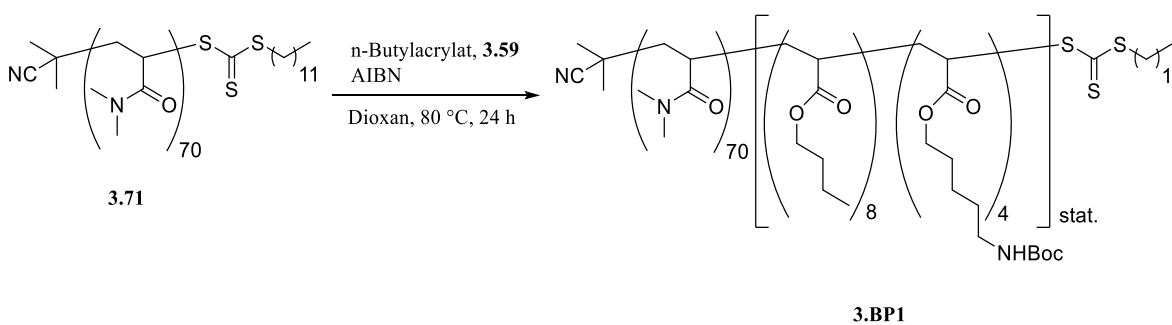


Abbildung 39: Monomerverbrauch-Zeit Diagramm der Polymerisation von **3.72** mit **3.59** (Umsätze bestimmt über *in situ*-¹H-NMR-Proben; links); Entwicklung der Polydispersität mit dem Monomerumsatz (rechts). Initiatoren: AIBN (blau), V70 (orange).

In Abbildung 39 ist zum einen zu erkennen, dass AIBN als Initiator einen deutlich schnelleren Umsatz von **3.59** zur Folge hat (bereits 80 % nach 6 h). Auch bewegt sich die Dispersität in einem für RAFT-Polymerisation entsprechenden Bereich. Dementsprechend wurde für die Synthese der Blockcopolymere AIBN als Initiator gewählt.

Die gewählten Synthesebedingungen sind in Schema 32 dargestellt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Reaktion mittels Herunterkühlen in flüssigem Stickstoff und der Zufuhr von Luftsauerstoff terminiert und anschließend mehrfach in gekühlten Diethylether ausgefällt. Analysiert wurde das erhaltene Polymer zunächst mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und GPC.



Schema 32: Synthese von **3.BP1** mittels RAFT-Polymerisation.

Der erfolgreiche Einbau den Boc-geschützten Aminmonomers **3.59** konnte mithilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erfolgreich nachgewiesen werden (Abbildung 40). Wie auch bereits beim **3.71** erfolgte die Quantifizierung der statistischen Zusammensetzung und die Bestimmung der Molmasse durch Endgruppenanalyse im NMR-Spektrum. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **3.BP1** ist klar der charakteristische Peak für die Methylgruppen der DMA-Einheiten bei 2.92 ppm zu erkennen. Dieser dient als Referenz für die Integrale der anderen Peaks, denn aus der Auswertung des vorherigen $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **3.71** ist die Protonenanzahl unter dem PDMA-Signal bekannt (420 Protonen). So werden in allen $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Blockcopolymeren die Integrale auf das Multipllett **a** normiert. Deutlich ist das Signal der Boc-Schutzgruppe bei 1.43 ppm (38 Protonen) zu erkennen, was eine erfolgreiche Polymerisation des späteren Linker-Monomers im statistischen Block belegt.

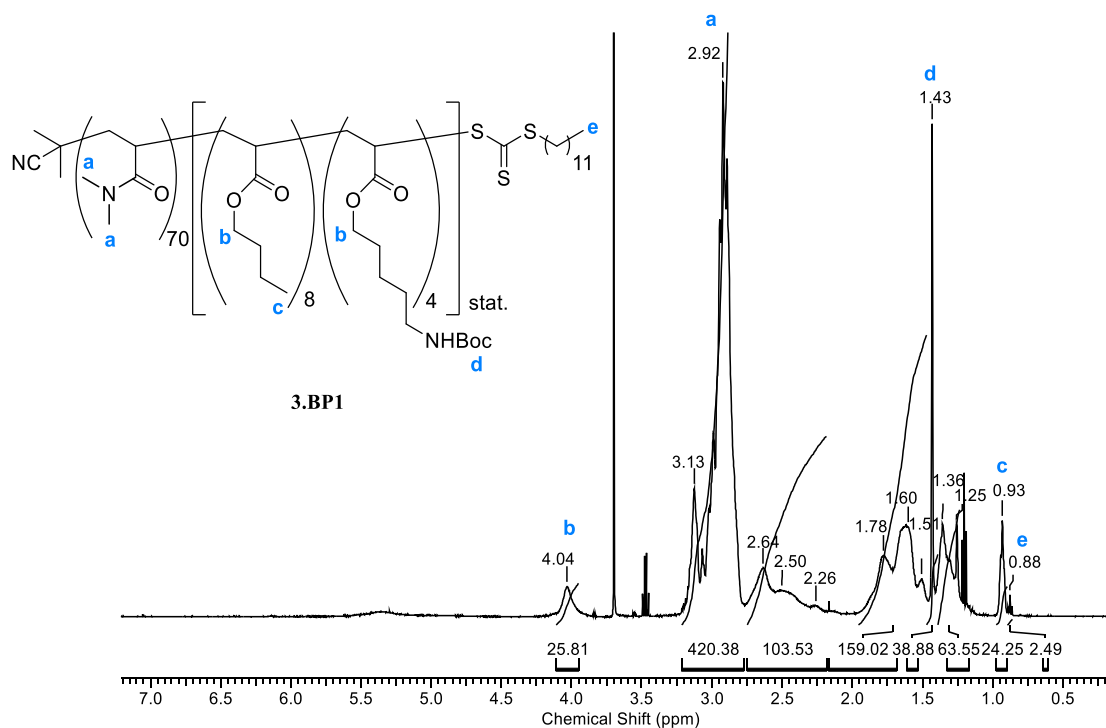


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3.BP1** in CDCl_3 .

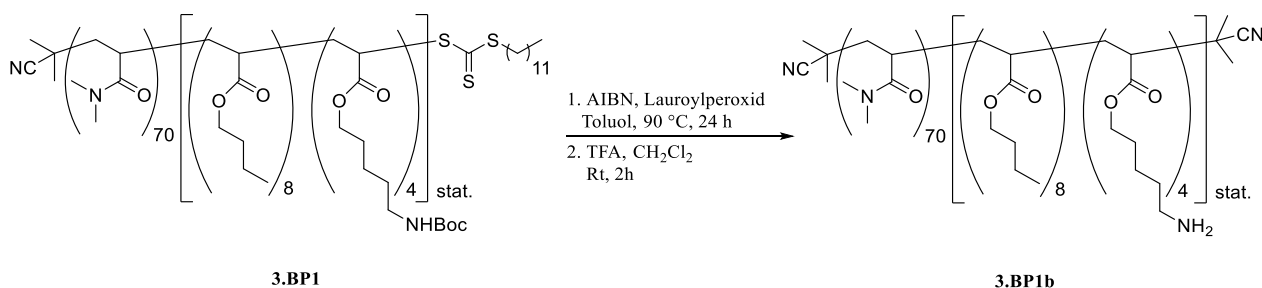
Um nun eine Aussage über die Polydispersität treffen zu können, wurde das erhaltene Polymer ebenfalls mittels GPC analysiert. Diese Relativmethode liefert zum einen die Molmasse, auf Grundlage eines zuvor vermessenen Standards, sowie Informationen über die Einheitlichkeit der Polymerkettenlängen. Die Polydispersität von 1.26 liegt im charakteristischen Rahmen für eine

kontrollierte radikalische Polymerisation. Mithilfe der DLS konnte ein hydrodynamischer Durchmesser von 20.5 ± 3.6 nm für die Mizellen in einer 1 mM wässrigen Lösung ermittelt werden. Diese Ergebnisse erlauben es, die gewählte Methode auch im Weiteren für die Synthese weiterer Blockcopolymere zu verwenden.

Für die spätere Immobilisierung des Gold(I)komplexes **3.21** und um das Polymer für den Einsatz in der mizellaren Katalyse nutzen zu können, war noch die Entschützung des primären Amins und die Abspaltung des Trithiocarbonats notwendig.

Besonders die Koordination der Goldatome an die Trithiocarbonatgruppe kann zu einer Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität führen und sollte daher unterbunden werden.^{[151][152][153]} Dazu muss mittels einer polymeranalogen Reaktion die aktive Endgruppe des Polymers quantitativ entfernt werden.

Moad *et al.* publizierten 2005 eine Methode zur Endgruppenabspaltung von Trithiocarbonaten von RAFT-Polymeren. Dazu wurde eine radikalische Substitution als Reaktion der Wahl verwendet. Als Radikalstarter fungierten hier AIBN und LPO. Diese bieten den Vorteil, dass die neue, eingeführte funktionelle Gruppe im Polymer bereits vorhanden ist und keinen großen Einfluss auf die spätere Anwendung nehmen sollte. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind in Schema 33 dargestellt.



Schema 33: Reaktionsschema der Endgruppenabspaltung und Entschützung von **3.BP1**.

Durch die Umsetzung mit den Radikalstartern AIBN und Dilauroylperoxid (LPO) wird eine vollständige Abspaltung gewährleistet. Moad *et al.* konnten zeigen, dass eine Abspaltung bei einer Butyl-Trithiocarbonat Endgruppe nur mit AIBN zu einer unvollständigen Reduktion des RAFT Reagenzes führt.^[154,155] Es konnten dabei lediglich 95% der Trithiocarbonate erfolgreich gespalten werden. Mit einer Kombination aus AIBN (20 eq.) und LPO (2 eq.) waren sie jedoch in der Lage,

eine vollständige Endgruppenabspaltung von Acrylat-basierten Polymeren zu erzielen. Dabei wurde das Auftreten der Rekombination von Polymerketten minimiert und der Polydispersitätsindex D veränderte sich nicht. Der nach *Moad et al.* postulierte Mechanismus ist in Abbildung 41 dargestellt.^[155]

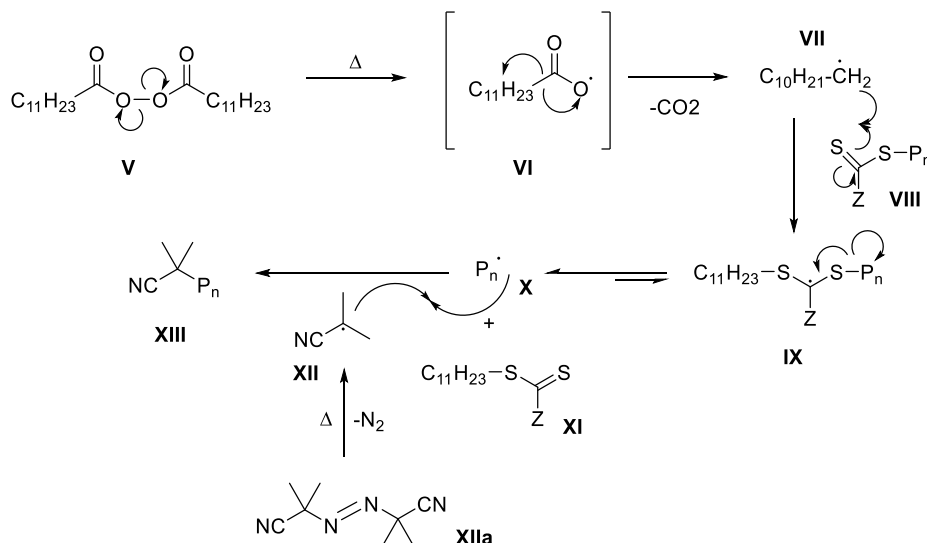


Abbildung 41: Mechanismus der Endgruppenabspaltung von Thiocarbonylthioendgruppen mittels AIBN und LPO.^[155]

Die Endgruppenabspaltung des hergestellten Blockcopolymers lässt sich analytisch über den Übergang eines Elektrons von $\pi-\pi^*$ und $n-\pi^*$ verfolgen. Die Absorptionsmaxima von Chromophoren lassen sich mittels UV-Vis Spektroskopie detektieren. Beim beobachteten Chromophor handelt es sich um die terminale Trithiocarbonylthiogruppe im Makro-RAFT Reagenz. Die HOMO-LUMO Übergänge finden demnach, je nach Beschaffenheit der auxochromen Substituenten R und Z in einem Wellenlängenbereich zwischen 300 und 310 nm statt.^{[156][157]} Die quantitative Abspaltung der Trithiocarbonatendgruppen konnte so über den Vergleich der Extinktion bei 309 nm vor und nach der Reaktion mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 42). Zusätzlich erfolgte eine Entfärbung des Polymers von gelb zu nahezu weiß, was eine erfolgreiche Reaktionsführung belegt. Die mittels GPC ermittelte Dispersität lag bei 1.26, was dafür spricht, dass keine unerwünschten Nebenreaktionen stattgefunden haben.

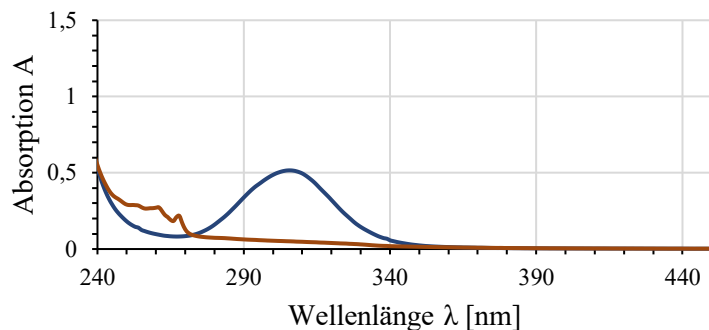


Abbildung 42: UV/Vis-Spektren des Boc-geschützten Blockcopolymers **3.BP1** vor (blau) und nach (**3.BP1a**, rot) der Endgruppenabspaltung mit AIBN und LPO (1 mM in MeOH).

Für die später folgende Immobilisierung ist ebenfalls die vollständige Entschützung des primären Amins wichtig. Dazu wurde das Polymer **3.BP1a** in Dichlormethan gelöst und Trifluoressigsäure (TFA) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und schließlich mehrfach in eiskaltem Diethylether gefällt. Anschließend wurde das Polymer mithilfe von Kaliumcarbonat auf einen neutralen pH-Wert (~ 7) gebracht, da der später verwendete Gold(I)komplex enorm säurelabil ist und sich bei der Immobilisierung zersetzen würde. Dies wird später noch an einem Beispiel gezeigt werden. Die pH-Wertkontrolle erfolgte zunächst mithilfe von pH-Papier. Zeigt dies einen neutralen pH-Wertbereich an, wurden kleine Mengen des Polymers ausgefällt, in destilliertem Wasser gelöst und der pH-Wert mittels pH-Elektrode überprüft. Liegt dieser im Bereich von 7-7.5, wird das Kaliumcarbonat abfiltriert und das Polymer abermals in eiskaltem Diethylether gefällt und am Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Polymer wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert und der Erfolg der Entschützung überprüft (Abbildung 43).

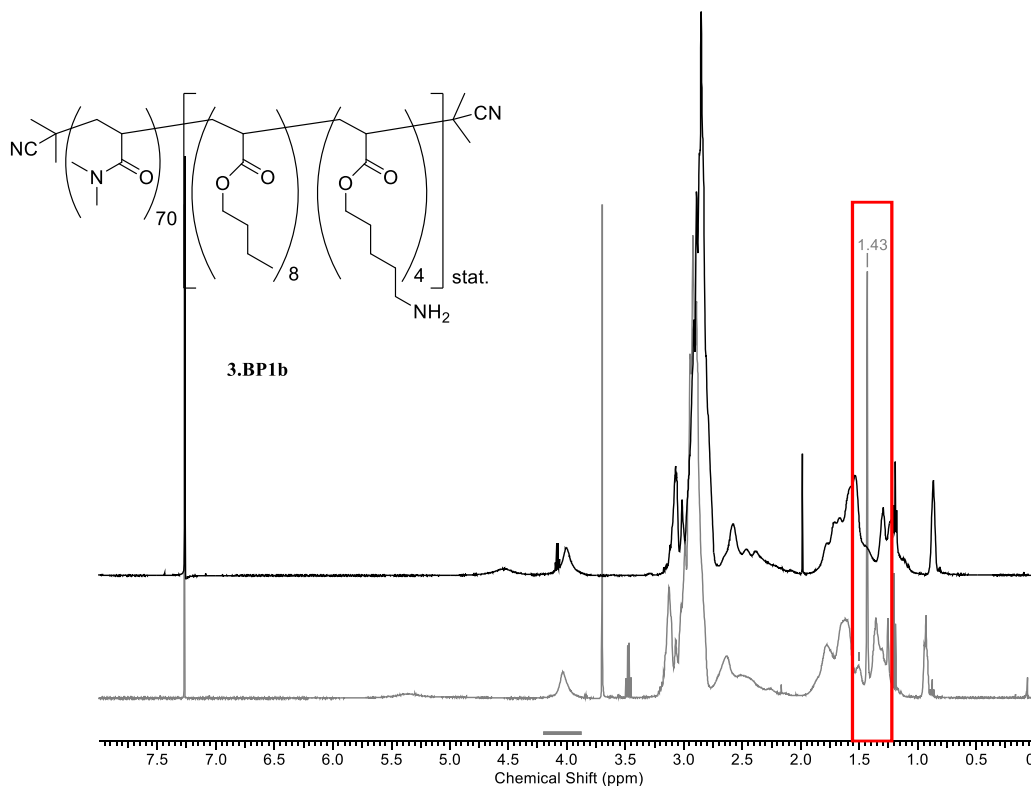


Abbildung 43: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vor (grau, **3.BP1**) und nach (schwarz, **3.BP1b**) der Entschützung des Amins.

Im Spektrum nach der Entschützung (schwarz) ist deutlich das Fehlen des verbreiterten Singulets bei 1.43 ppm zu erkennen, welches der Boc-Schutzgruppe zuzuordnen ist. Zusätzlich wurde ein Ninhydrintest durchgeführt, um die Anwesenheit freier Amine nachzuweisen (Abbildung 44).

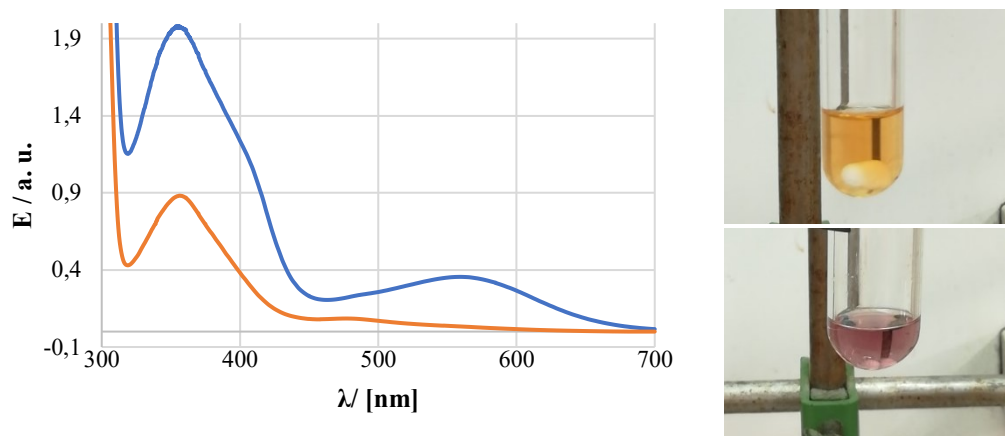


Abbildung 44: UV/Vis-Spektrum des Ninhydrintests vor (orange) und nach (violett) der basischen Aufarbeitung.

Dieser verdeutlicht nochmals die Wichtigkeit der Neutralisation des Polymers nach der Entschützung mit TFA. Erst nach der Aufarbeitung mit Kaliumcarbonat konnte der charakteristische violette Farbumschlag und damit die Anwesenheit von freien Aminen nachgewiesen werden.

Auch die Dispersität liegt mit 1.24 noch im Rahmen der Erwartungen. Mittels DLS konnten Aggregatgrößen von 5.2 ± 0.3 nm gemessen werden. Diese deutliche Verkleinerung der Mizellen in wässriger Lösung ist auf die im hydrophoben Anteil des Polymers vorhandenen hydrophilen Amine zurückzuführen. Diese erhöhen die Polarität und damit auch die Solvatisierung des hydrophoben Polymerblocks, wodurch auch der hydrodynamische Durchmesser der Mizellen abnimmt. Vergleichbare Systeme aus der Literatur, die ebenfalls die Partikelgrößen mittels DLS-Messungen bestimmt haben, konnten nicht ermittelt werden.

Alle analytischen Daten des vorgestellten Polymers **3.BP1b** und seiner Synthesestufen sind hier noch einmal in Tabelle 5 zusammengefasst.

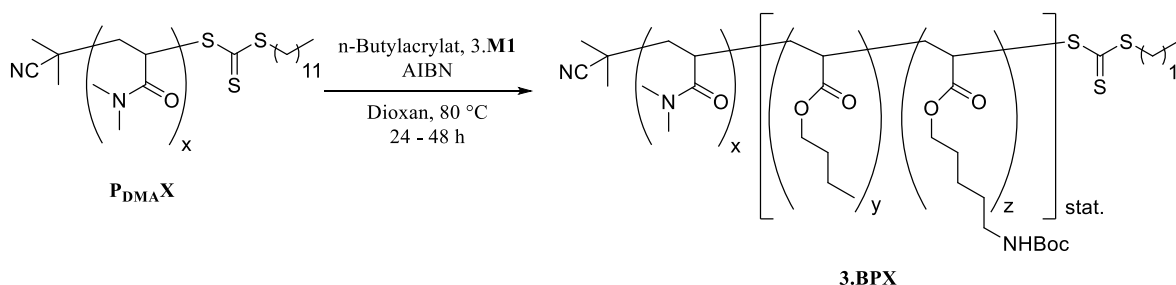
Tabelle 5: Analytische Daten der Polymere **3.71**, **3.BP1**, **3.BP1a** und **3.BP1b**.

Polymer	DMA ^a (theo.)	BuAc ^a (theo.)	AmAc ^a (theo.)	M _n ^a [g/mol]	M _n ^b [g/mol]	Đ ^b	d _h ^c [nm]	PDI ^c	Ausbeute [%]
3.71	70 (60)	-	-	7285	7270	1.09	-	-	89
3.BP1	70 (70)	8 (10)	4 (6)	9339	9585	1.26	20.5 ± 3.6	0.23	79
3.BP1a	70 (70)	8 (8)	4 (4)	9130	9808	1.26	n.d.	n.d.	97
3.BP1b	70 (70)	8 (8)	4 (4)	8721	10055	1.24	5.2 ± 0.3	0.74	49

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels GPC, DMF+0.025 Gew.% LiBr, 35 °C, PMMA-Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

3.3.5 Synthese der Pentylamin-funktionalisierten Blockcopolymeren

Der Einfluss der Polymerzusammensetzung auf morphologischen Eigenschaften (Mizellgrößen) der Polymere und die Katalyse sollte ebenfalls untersucht werden. Dazu wurden verschiedene Polymerzusammensetzungen synthetisiert. Dazu wurden zunächst die Blockcopolymeren **3.BP2**-**3.BP12** hergestellt, um den Einfluss eines größer werdenden hydrophilen bzw. hydrophoben Polymeranteils auf die Größe der Mizellen zu untersuchen. Die Synthese erfolgte analog zu der von **3.BP1**.

**Schema 34:** Syntheschema der Blockcopolymeren **BP2** bis **BP11**.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Synthesen von **3.BP2** bis **3.BP6** zusammengefasst. Das Verhältnis des hydrophilen (x) zum hydrophoben (m) Teil der Polymere wird hier ebenfalls dargestellt.

Tabelle 6: Charakterisierung der Blockcopolymere **3.BP2** bis **3.BP6**.

	x:m	$M_n^{[a]}$ [g mol ⁻¹]	$M_n^{[b]}$ [g mol ⁻¹]	$D^{[b]}$	x (theo.)	y (theo.)	z (theo.)	$d^{[c]}$ [nm]	Ausbeute [%]
3.BP2	5.4 : 1	7001	10150	1.36	49 (50)	6 (10)	3 (5)	18.9 ± 1.8	80
3.BP3	6: 1	7860	8050	1.23	60 (60)	7 (10)	3 (4)	16.8 ± 0.7	78
3.BP4	7.3 : 1	10202	9570	1.26	80 (70)	7 (10)	4 (5)	19.8 ± 6.4	85
3.BP5	10.2 : 1	11997	11310	1.27	102 (100)	7 (10)	3 (5)	12.5 ± 2.1	80
3.BP6	13.5 : 1	17531	18030	1.28	148 (150)	7 (10)	4 (5)	14.9 ± 5.9	85

[a] Bestimmt über ¹H-NMR Spektroskopie; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] Bestimmt über DLS Messungen (c = 1mM in Wasser).

Hier wurden zunächst nur die hydrophilen Anteile (DMA-Block) der jeweiligen Polymere vergrößert. Es soll insbesondere untersucht werden, in wie weit eine Variation der einzelnen Blöcke Einfluss auf die Größen der sich bildenden mizellaren Aggregate im selektiven Lösungsmittel Wasser nehmen. Eine graphische Auftragung der Molmasse des hydrophilen Anteils gegen die hydrodynamischen Durchmesser der jeweiligen Polymere verdeutlicht, dass der hydrophile Anteil nur geringfügig Auswirkung auf die Größe der Mizellen in Wasser nimmt (Abbildung 45).

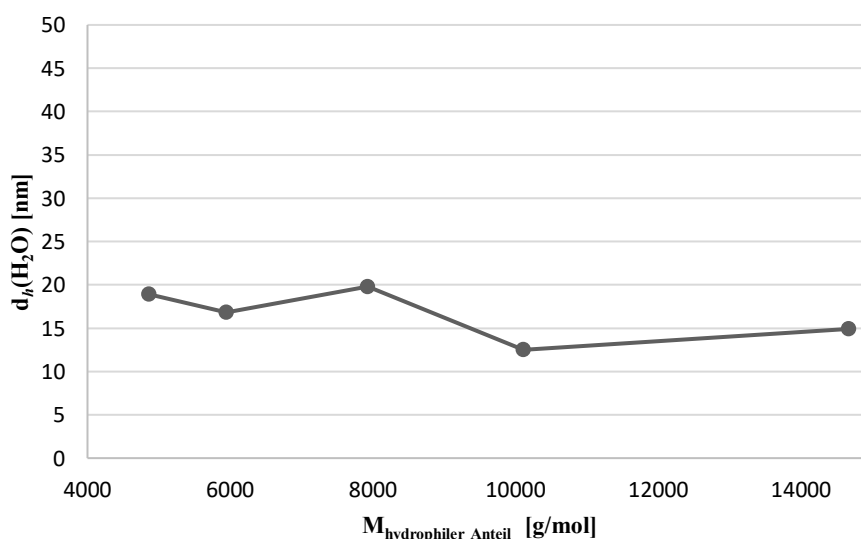


Abbildung 45: Graphische Auftragung der Auswirkung der molaren Masse M des hydrophilen Blocks auf die Größe der mizellaren Aggregate.

Wird jedoch der hydrophobe Block der Polymere sukzessiv vergrößert, ist hingegen deutlich eine Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser der mizellaren Aggregate in den DLS-Messungen zu erkennen. Dazu wurden die Polymere **3.BP1**, **3.BP4** und **3.BP7** bis **3.BP11** miteinander verglichen. Die ermittelten Daten der entsprechenden Polymere sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Charakterisierung der Block-*co*-polymere **3.BP1**, **3.BP4** und **3.BP7** bis **3.BP11**.

	x:m	$M_n^{[a]}$ [g mol ⁻¹]	$M_n^{[b]}$ [g mol ⁻¹]	$D^{[b]}$	x (theo.)	y (theo.)	z (theo.)	$d^{[c]}$ [nm]	Ausbeute [%]
3.BP7	14.7:1	7659	7740	1.18	66 (60)	3 (4)	2 (2)	12.9 ± 1.0	72
3.BP8	7.33:1	8429	8410	1.25	66 (60)	6 (8)	3 (4)	14.9 ± 0.4	79
3.BP1	5.8:1	9080	9510	1.19	70 (70)	8 (7)	4 (4)	17.8 ± 0.3	73
3.BP4	7.27:1	10202	9570	1.26	80 (70)	7 (10)	4 (6)	19.8 ± 6.4	85
3.BP9	4.8:1	10051	10560	1.28	72 (70)	10 (12)	5 (6)	36.1 ± 5.5	80
3.BP10	5.1:1	10547	10140	1.29	77 (70)	10 (12)	5 (6)	28.1 ± 4.7	88
3.BP11	5.3:1	11190	12090	1.21	88 (70)	10 (10)	5 (6)	20.6 ± 3.6	75

[a] Bestimmt über ¹H-NMR Spektroskopie; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] Bestimmt über ¹H-NMR Spektroskopie; [c] Bestimmt über DLS Messungen (c = 1mM in Wasser).

Auch hier erfolgte die graphische Auftragung der Molmassen des hydrophoben Blocks gegen die jeweils erhaltenen hydrodynamischen Durchmesser (Abbildung 46). Ein Trend hinsichtlich größer werdender Mizellen mit größer werdendem hydrophobem Anteil im Polymer ist eindeutig zu erkennen.

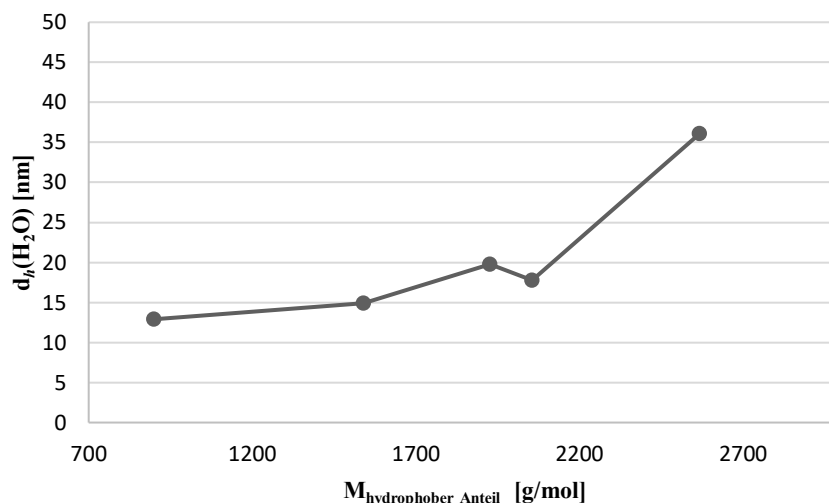


Abbildung 46: Auswirkung der molaren Masse M des hydrophoben Blocks auf die Größe der mizellaren Aggregate.

Ebenfalls entscheidend für eine Größenzunahme der mizellaren Aggregate ist das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Anteilen im Polymer. Es wird erwartet, dass mit zunehmendem hydrophilem Anteil auch die Mizellgröße in Wasser abnimmt. Das ist im Allgemeinen auf eine deutlich bessere Löslichkeit der Polymere zurückzuführen. Eine graphische Darstellung der Daten der verschiedenen Verhältnisse ist in Abbildung 47 zu sehen.

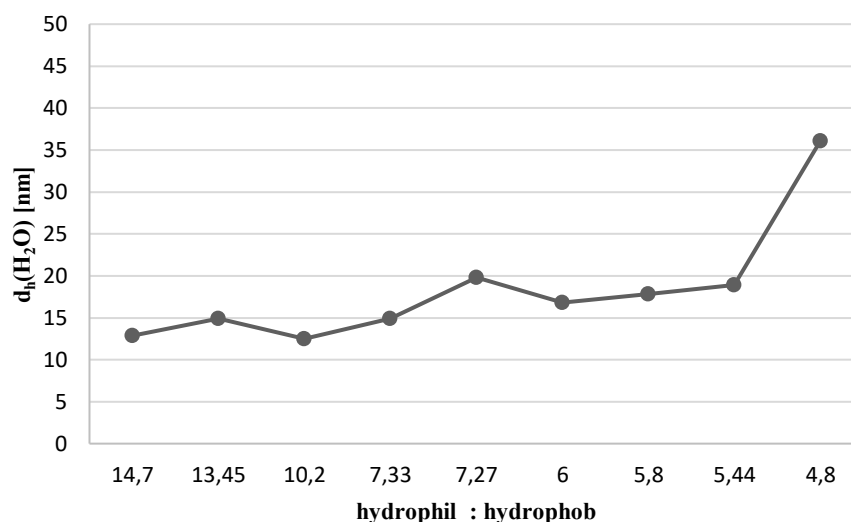
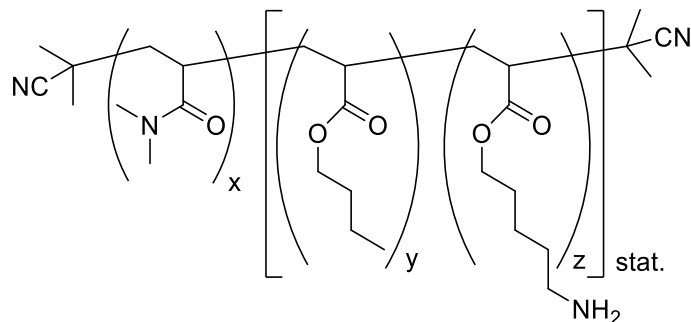


Abbildung 47: Graphische Auftragung der Auswirkung des Verhältnisses der hydrophilen zu hydrophoben Anteilen im Polymer auf die Größe der mizellaren Aggregate.

Hier kann eindeutig bestätigt werden, dass eine Verringerung des Verhältnisses von hydrophil zu hydrophob eine Vergrößerung der Mizellen in Lösung nach sich zieht.

Allgemein ist zu den Polymeren zu sagen, dass die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhaltenen molaren Massen gut mit den theoretischen Molmassen übereinstimmen. Die erzielten Polymerisationsgrade entsprechen nahezu den eingesetzten Monomeräquivalenten und die mittels GPC ermittelten Dispersitäten nach der Copolymerisation entsprechen der RAFT-Polymerisation (1.18 – 1.36). Es konnten durchweg gute (72%, **3.BP7**) bis sehr gute (88%, **3.BP10**) Ausbeuten der Blockcopolymere erhalten werden.

Alle Polymere, die später in der mizellaren Katalyse Anwendung finden sollten, wurden analog zu **BP1** weiter umgesetzt (Endgruppenabspaltung und Entschützung). Die Charakterisierung dieser Polymere erfolgte ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie, GPC- und DLS-Messungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Um diese übersichtlicher zu gestalten, wurde auf die Darstellung der Analyseergebnisse nach der Endgruppenabspaltung verzichtet.

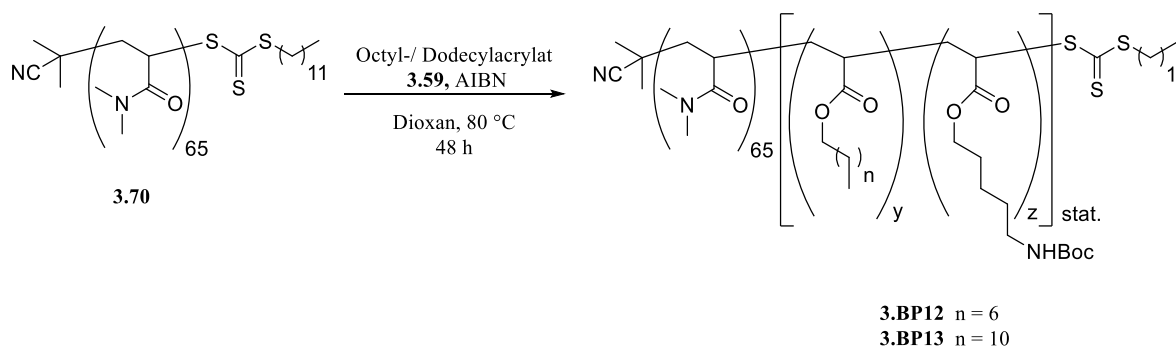
Tabelle 8: Analytische Daten der Blockcopolymeren **3.BP1b** bis **3.BP11b**.

Polymer	$M_n^{[a]}$ [g mol ⁻¹]	$M_n^{[b]}$ [g mol ⁻¹]	$\bar{D}^{[b]}$	x (theo.)	y (theo.)	z (theo.)	$d^{[c]}$ [nm]	Ausbeute [%]
3.BP1	9080	9510	1.19	70 (70)	8 (7)	4 (4)	17.8 ± 0.3	73
3.BP1b	8561	9050	1.20	70 (70)	8 (8)	4 (4)	5.17 ± 0.3	48
3.BP3	7860	8050	1.23	60 (60)	7 (10)	2.6 (4)	16.8 ± 0.7	78
3.BP3b	7389	8070	1.24	60 (60)	7 (7)	2.6 (2.6)	9.1 ± 1.9	
3.BP4	10202	9570	1.26	80 (70)	7 (10)	4 (6)	19.8 ± 6.4	85
3.BP4b	9455	12070	1.23	80 (70)	7 (10)	4 (6)	9.7 ± 2.0	67
3.BP8	8429	8410	1.25	66 (60)	6 (8)	3 (4)	24.9 ± 0.4	79
3.BP8b	8120	8250	1.19	66 (60)	6 (8)	3 (4)	17.2 ± 0.8	68
3.BP9	10051	10560	1.28	72 (70)	10 (12)	5 (6)	36.1 ± 6.5	80
3.BP9b	9326	12400	1.22	72 (70)	10 (10)	5 (5)	14.1 ± 1.5	94
3.BP10	10547	10140	1.29	77 (70)	10 (12)	5 (6)	28.1 ± 4.7	88
3.BP10b	9822	12380	1.20	77 (77)	10 (10)	5 (5)	9.7 ± 2.0	88
3.BP11	11190	12090	1.21	88 (70)	10 (10)	5 (6)	20.6 ± 3.6	75
3.BP11b	10470	12750	1.26	88 (80)	10 (10)	5 (5)	9.0 ± 1.1	51

[a] Bestimmt über ¹H-NMR Spektroskopie; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] Bestimmt über DLS Messungen (c = 1mM in Wasser).

3.3.6 Synthese von Blockcopolymeren mit alternativen alkylierten Comonomeren

Es wurden weitere Blockcopolymeren **3.BP12** und **3.BP13** aus den längeren Derivaten der hydrophoben Comonomere *n*-Butylacrylat synthetisiert und mit **3.BP3** verglichen. Diese Untersuchung war Bestandteil der Bachelorarbeit von *Janick Wesselmann*.



Schema 35: Syntheschema der Blockcopolymere **3.BP12** (Octylacrylat) und **3.BP13** (Dodecylacrylat).

In der Reihe von **3.BP8**, **3.BP12** und **3.BP13** sollte der Einfluss der Kettenlängen der hydrophoben Comonomere auf die Größe der Mizellen und später auf die Katalyse untersucht werden. Dafür wurde das hydrophobe Comonomer *n*-Butylacrylat bei gleicher Stöchiometrie gegen *n*-Octylacrylat (**3.BP12**) und *n*-Dodecylacrylat (**3.BP13**) ausgetauscht. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Synthesen von **3.BP8**, **3.BP12** und **3.BP13** zusammengefasst. Die Charakterisierung erfolgte hier auch wieder über NMR-Spektroskopie, GPC- und DLS-Messungen.

Tabelle 9: Synthese und Charakterisierung der Block-*co*-polymere **3.BP8**, **3.BP12** und **3.BP13**.

	x:m	$M_n^{[a]}$ [g mol ⁻¹]	$M_n^{[b]}$ [g mol ⁻¹]	$D^{[b]}$	x (theo.)	y (theo.)	z (theo.)	$d^{[c]}$ [nm]	Ausbeute [%]
BP8	7.3:1	8467	8410	1.25	66 (60)	6 (8)	3 (4)	24.9 ± 0.4	79
BP12	5.4:1	8359	7760	1.22	64 (60)	6 (8)	3 (4)	63.3 ± 0.7	50
BP13	5.1:1	9900	7560	1.25	64 (60)	8 (8)	5 (4)	122.4 ± 1.0	38

[a] Bestimmt über ¹H-NMR Spektroskopie; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] Bestimmt über DLS Messungen (c = 1mM in Wasser).

Die per ¹H-NMR Spektroskopie ermittelten Molmassen der Blockcopolymere stimmen gut mit den theoretisch berechneten überein. Die über GPC ermittelten Molmassen weichen von denen per ¹H-NMR Spektroskopie ermittelten Molmassen leicht ab. Die Polydispersitätsindices befinden sich mit 1.22 bis 1.25 im Rahmen einer RAFT-Polymerisation. In der Reihe von **3.BP8** über **3.BP12** nach **3.BP13** sollte die hydrophobe Seitenkette des hydrophobe Comonomers Butylacrylat verlängert werden, damit der hydrophobe Kern und somit auch die Größe der Mizellen

zunimmt.^[158] Werden die ermittelten hydrodynamischen Durchmesser betrachtet, so ist ein Trend hin zu größeren Mizellen bei Verwendung von *n*-Octyl- oder *n*-Dodecylacrylat anstatt von *n*-Butylacrylat als hydrophobes Comonomer zu erkennen. Diese Größenzunahme kann insbesondere mit der zunehmenden Kettenlänge der Comonomere und der zunehmenden Hydrophobizität der Mizellkerns erklärt werden.^[159] Insbesondere bei **3.BP13** war ein längerer Einsatz des Ultraschallbades notwendig, um das Polymer in Wasser zu lösen.

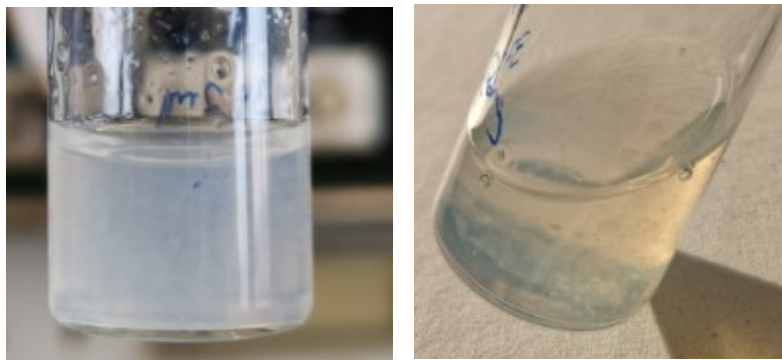


Abbildung 48: DLS-Probe von **3.BP13** in Wasser; schlechte Löslichkeit (links). DLS-Probe in Wasser nach längerer Wartezeit (rechts).

Neben der schlechten Löslichkeit mit zunehmender Seitenkettenlänge in Wasser nahm dafür die Löslichkeit im Fällungsmittel (Diethylether) zu, was die eher moderaten Ausbeuten (38%, **3.BP13**) bzw. (50%, **3.BP12**) erklärt. Auch die Dialyse gegen Methanol als alternative Aufreinigungsmethode konnte hier keine signifikante Abhilfe schaffen. Deswegen wurde im Folgenden das Blockcopolymer **3.BP13** mit Dodecylacrylat als Comonomer nicht weiterverwendet.

Die analytischen Daten der Endgruppenabspaltung (**3.BP12a**) und Entschützung (**3.BP12b**) von **3.BP12** sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

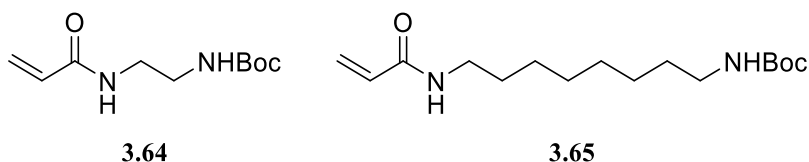
Tabelle 10: Analytische Daten der Polymere **3.BP12**, **3.BP12a** und **3.BP12b**.

Polymer	$M_n^{[a]}$ [g mol ⁻¹]	$M_n^{[b]}$ [g mol ⁻¹]	$\bar{D}^{[b]}$	x (theo.)	y (theo.)	z (theo.)	$d^{[c]}$ [nm]	Ausbeute [%]
3.BP12	8566	7760	1.22	65 (60)	6 (8)	3 (4)	63.3 ± 0.7	50
3.BP12a	8357	8190	1.23	65 (60)	6 (8)	3 (4)	42.9 ± 0.4	63
3.BP12b	8050	8760	1.29	65 (60)	6 (8)	3 (4)	60.6 ± 1.2	64

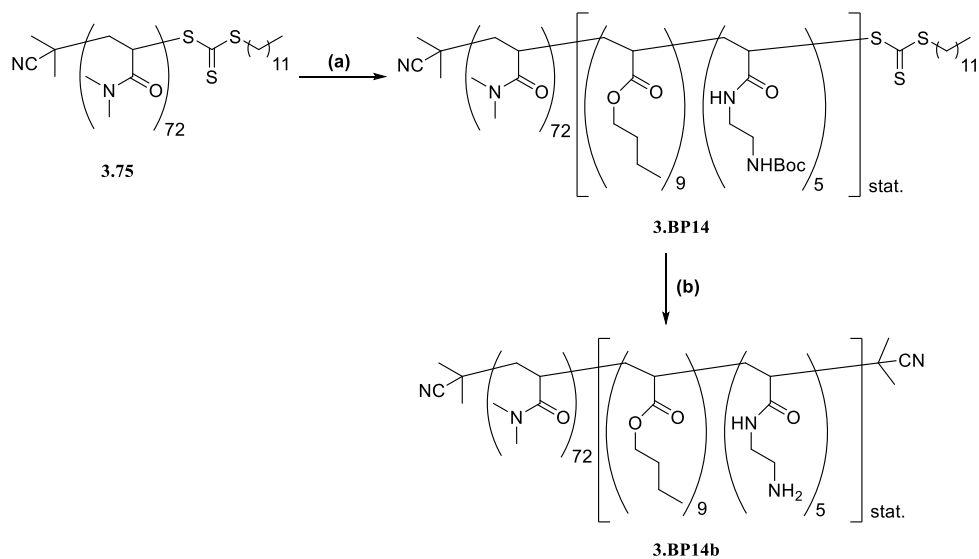
[a] Bestimmt über ¹H-NMR Spektroskopie; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] Bestimmt über ¹H-NMR Spektroskopie; [c] Bestimmt über DLS Messungen (c = 1mM in Wasser).

3.3.7 Synthese der Blockcopolymeren mit variablen alkylierten Aminlinkern

Neben der Zusammensetzung der Polymere sollten auch verschiedene Reste im Linkermonomer in die Blockcopolymeren integriert werden, um den Einfluss dieser auf die spätere Anwendung in der Mizellkatalyse zu untersuchen. Dazu wurden drei weitere amphiphile Blockcopolymeren hergestellt und im Folgenden kurz vorgestellt werden. Als alternative Amin-haltige Monomere wurden die Monomere **3.64** und **3.65** verwendet. Diese weisen eine Ethyl- (**3.64**) bzw. eine Octyl-Linkereinheit (**3.65**) auf (Abbildung 49).

**Abbildung 49:** Strukturen der Aminmonomere **3.64** und **3.65**.

Die Synthese erfolgte analog zu den Polymeren **3.BP1** bis **3.BP13** mit AIBN als Radikalstarter und 1,4-Dioxan oder Toluol als Lösungsmittel. Nach erfolgreichem Aufbau des polymeren Amphiphils wurden auch hier die RAFT-Endgruppe mittels radikalischer Substitution nach *Moad et al.* [60] abgespalten und das Amin unter Verwendung von TFA von der Boc-Schutzgruppe befreit. Die analytische Betrachtung der verschiedenen Amphiphile erfolgte, wie bereits zuvor, mittels NMR-Spektroskopie, GPC und dynamischer Lichtstreuung. In Schema 36 ist die Synthese des Polymers **3.BP14b** dargestellt.



Schema 36: Synthese von **3.BP14b**; Reagenzien und Bedingungen: (a) *n*-Butylacrylat, **3.64**, AIBN, 1,4-Dioxan, 48 h, 80 °C; (b) 1.) AIBN, LPO, Toluol, 18 h, 80 °C, 2.) TFA, CH₂Cl₂, 2h rt; 59% Ausbeute über drei Syntheseschritte.

Sie analytischen Daten der einzelnen Synthesestufen von **3.BP14b** sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 11: Analytische Daten der Polymere **3.BP14**, **3.BP14a** und **3.BP14b**.

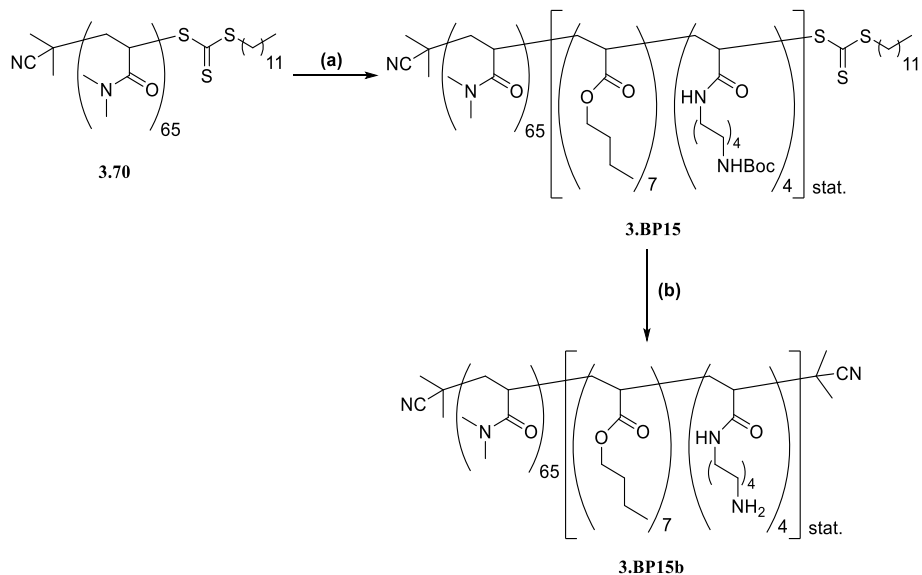
Polymer	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	AEA ^[a] (theo.)	M _n ^[a] [g/mol]	M _n ^[b] [g/mol]	Đ ^[b]	d _h ^[c] [nm]	PDI ^[c]	Ausbeute [%]
3.75	72 (70)	-	-	7483	7270	1.11	-	-	89
3.BP14	72 (72)	9 (12)	5 (6)	9708	11170	1.35	20.5 ± 2.5	0.20	77
3.BP14a	72 (72)	9 (9)	5 (5)	9499	11640	1.34	n. d.	n.d.	91
3.BP14b	72 (72)	9 (9)	5 (5)	8988	11500	1.55	14.1 ± 1.5	0.27	94

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

Die ermittelten Dispersitäten bewegen sich im Rahmen einer kontrolliert radikalischen Polymerisation. Auch die polymeranalogen Reaktionsschritte führen nur zu einer leichten Verschlechterung der Molmassenverteilung. Alle Synthesestufen bilden in Wasser mizellare

Strukturen mit Größen von 20.5 nm (**3.BP14**) bzw. 14.1 nm (**3.BP14b**) aus. Auch hier ist die Verkleinerung des hydrodynamischen Durchmessers nach der Entschützungsreaktion zu sehen. Dies ist auch hier auf die erhöhte Polarität der Aminfunktionen zurückzuführen. Insgesamt kann eine moderate Gesamtausbeute von 59% über drei Synthesestufen erzielt werden.

Anschließend erfolgte die Synthese des Octylamin-funktionalisierten, amphiphilen polymers **3.BP15b**. Das Syntheschema ist in Schema 37 dargestellt.



Schema 37: Synthese von **3.BP15b**; Reagenzien und Bedingungen: (a) *n*-Butylacrylat, **3.65**, AIBN, 1,4-Dioxan, 48 h, 80 °C; (b) 1.) AIBN, LPO, Toluol, 18 h, 80 °C, 2.) TFA, CH₂Cl₂, 2h rt; 49% Ausbeute über drei Syntheseschritte.

Sie analytischen Daten der einzelnen Synthesestufen von **3.BP15b** sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 12: Analytische Daten der Polymere **3.BP15**, **3.BP15a** und **3.BP15b**.

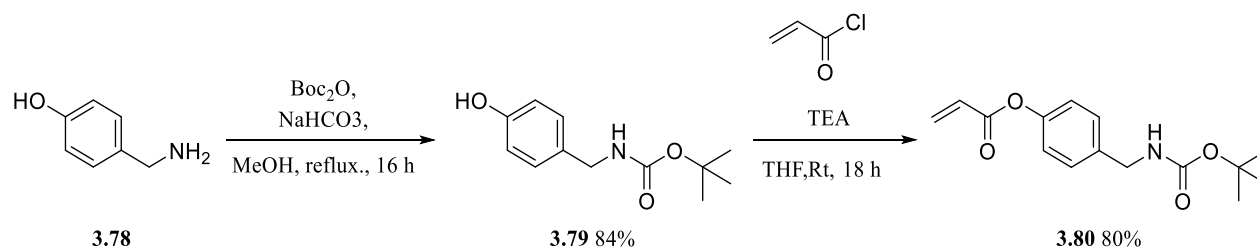
Polymer	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	AOA ^[a] (theo.)	M _n ^[a] [g/mol]	M _n ^[b] [g/mol]	Đ ^[b]	d _h ^[c] [nm]	PDI ^[c]	Ausbeute [%]
3.70	65 (60)	-	-	6788	7060	1.09	-	-	85
3.BP15	65 (60)	7 (8)	4 (4)	8879	9690	1.29	18.5 ± 3.8	0.14	83
3.BP15a	65 (60)	7 (8)	4 (4)	8670	95450	1.34	19.4 ± 3.2	0.22	87
3.BP15b	65 (60)	7 (8)	4 (4)	8257	11020	1.32	7.4 ± 1.4	0.36	79

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

Auch hier bewegen sich die ermittelten Dispersitäten im Rahmen einer kontrolliert radikalischen Polymerisation (1.29 -1.34). Wie auch schon bei den vorangegangenen Polymeren führen die polymeranalogen Reaktionsschritte nur zu einer leichten Verschlechterung der Molmassenverteilung. Alle Polymere bilden in Wasser mizellare Strukturen mit Größen von etwa 20 nm aus. Die Verkleinerung des hydrodynamischen Durchmessers nach der Entschützung der Aminfunktionen auf 7.4 ± 1.4 nm ist auch hier zu sehen. Insgesamt kann eine moderate Gesamtausbeute von 49 % über drei Synthesestufen erzielt werden.

3.3.8 Synthese des Benzylamin-funktionalisierten amphiphilen Blockcopolymers

Das Monomer *tert*-Butyl(2-acrylamidobenzyl)carbammat **3.80** wurde analog zu der Synthesevorschrift von **3.59** (Abschnitt 3.3.1) hergestellt. Lediglich als Lösungsmittel wurde Methanol gewählt.^[160] Es konnte mit einer moderaten Gesamtausbeute über zwei Syntheseschritte von 67 % erhalten werden. Es wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

**Schema 38:** Synthese des Monomers *tert*-Butyl(2-acrylamidobenzyl)carbammat **3.80**.^[160]

Exemplarisch ist hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3.80** dargestellt (Abbildung 50).

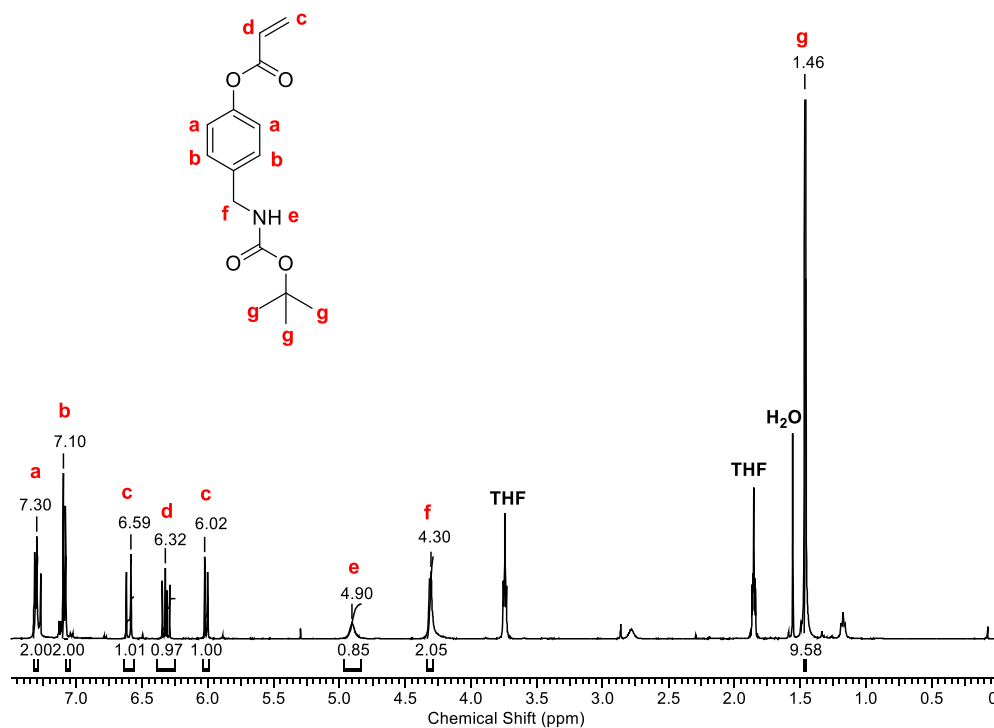
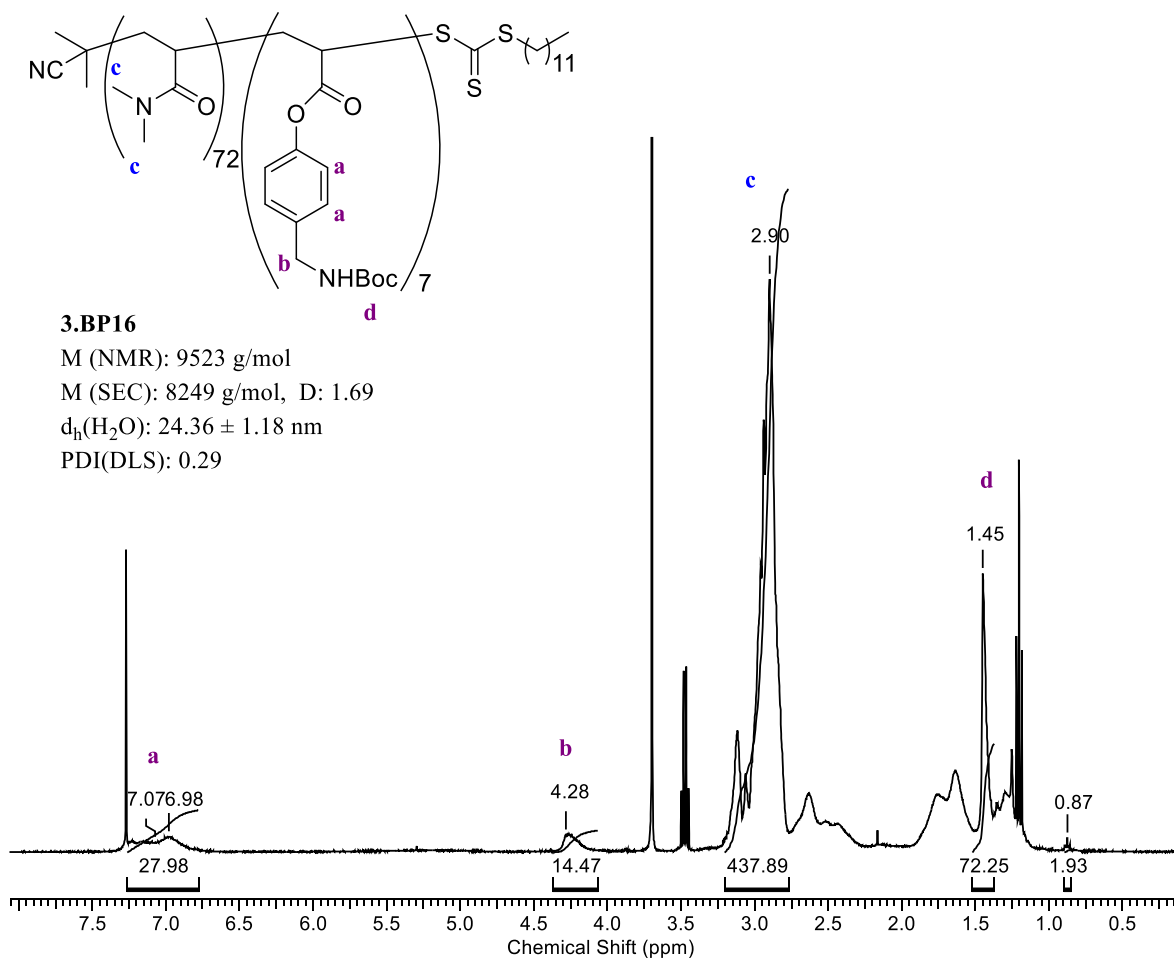


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3.80** in CDCl_3 .

Gut zu erkennen sind die olefinischen Protonen bei 6.02 bis 6.59 ppm (**c** und **d**), sowie das Proton der Amidbindung bei 4.90 ppm (**e**). Auch das Singulett der Boc-Schutzgruppe bei 1.46 ppm ist deutlich zu sehen. Im HR-MS-Spektrum konnte die Masse des Kaliumadduktes ($[\text{M}+\text{K}]^+$) mit $m = 316.0957$ identifiziert werden. Um den Monomerumsatz im Polymer eindeutiger quantifizieren zu können, wurde zunächst ein Diblockpolymer hergestellt. Dies diente zur einwandfreien Zuordnung der chemischen Verschiebungen der funktionellen Gruppen. Dazu wurde das Makro-RAFT-Reagenz mit dem Initiator AIBN in Dioxan mit dem Monomer **3.80** bei 90 °C umgesetzt. Das erhaltene Polymer **3.BP16** ist in Abbildung 51 dargestellt. Es wurde mittels NMR-Spektroskopie, GPC- und DLS-Messungen charakterisiert.

Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 von **3.BP16**.

Zu Quantifizierung der Anteile des Monomers **3.80** können hier die Signale **b** (4.28 ppm) und **a** (6.98-7.07 ppm) verwendet werden. Diese sind der benzylicischen CH_2 -Gruppe sowie den aromatischen Ringprotonen zuzuordnen. Daraus ergibt sich ein Polymerisationsgrad von 7 für das Monomer **3.80**. Was jedoch auffällt, ist die recht hohe Dispersität (1.69) des Polymers. Dies deutet darauf hin, dass die gewählten Reaktionsbedingungen unzureichend für das zu erzielende Polymer sind. Es sollten Dispersitäten von 1.20-1.4 erhalten werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst die Reaktionstemperatur auf 65°C verringert. Außerdem wurde anstelle von Dioxan nun Toluol als Lösungsmittel gewählt, da hier die Löslichkeit des Monomers **3.80** deutlich besser ist. Es wurde zunächst wieder ein Diblockpolymer erzeugt und dabei der Umsatz des Monomers, sowie die Entwicklung der Dispersität mittels eines Kinetikexperiments verfolgt. Die erhaltenen Graphen sind in Abbildung 52 dargestellt.

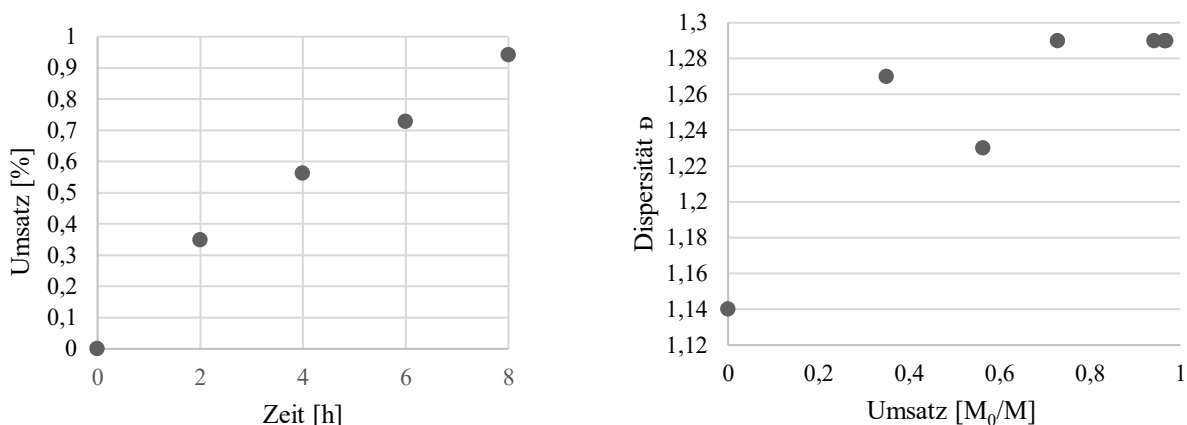
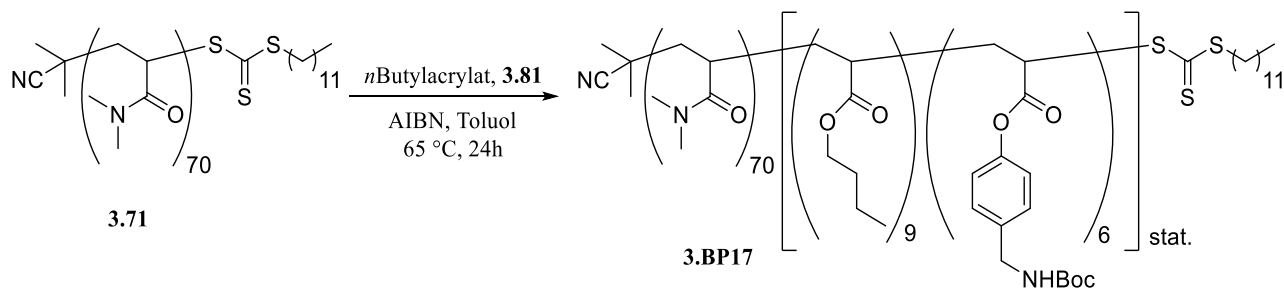


Abbildung 52: Monomerverbrauch/Zeit-Diagramm der Polymerisation von **3.71** mit **3.80** (Umsätze bestimmt über *in situ*- ^1H -NMR-Proben). Auftragung der Polydispersität gegen den Monomerumsatz.

In Abbildung 52 ist zum einen zu erkennen, dass das Monomer bei den gewählten Reaktionsbedingungen bereits bei 8 h einen Umsatz von circa 90 % aufweist. Auch bewegt sich die Dispersität nun in einem der RAFT-Polymerisation entsprechenden Rahmen. Dementsprechend wurde für die Synthese der Blockcopolymere **3.BP17** die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet. Das Syntheschema ist in Schema 39 dargestellt.



Schema 39: Synthese von **3.BP17** mithilfe der RAFT-Polymerisation.

Die Quantifizierung der statistischen Zusammensetzung und die Bestimmung der Molmasse erfolgt auch hier durch Endgruppenanalyse im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 53).

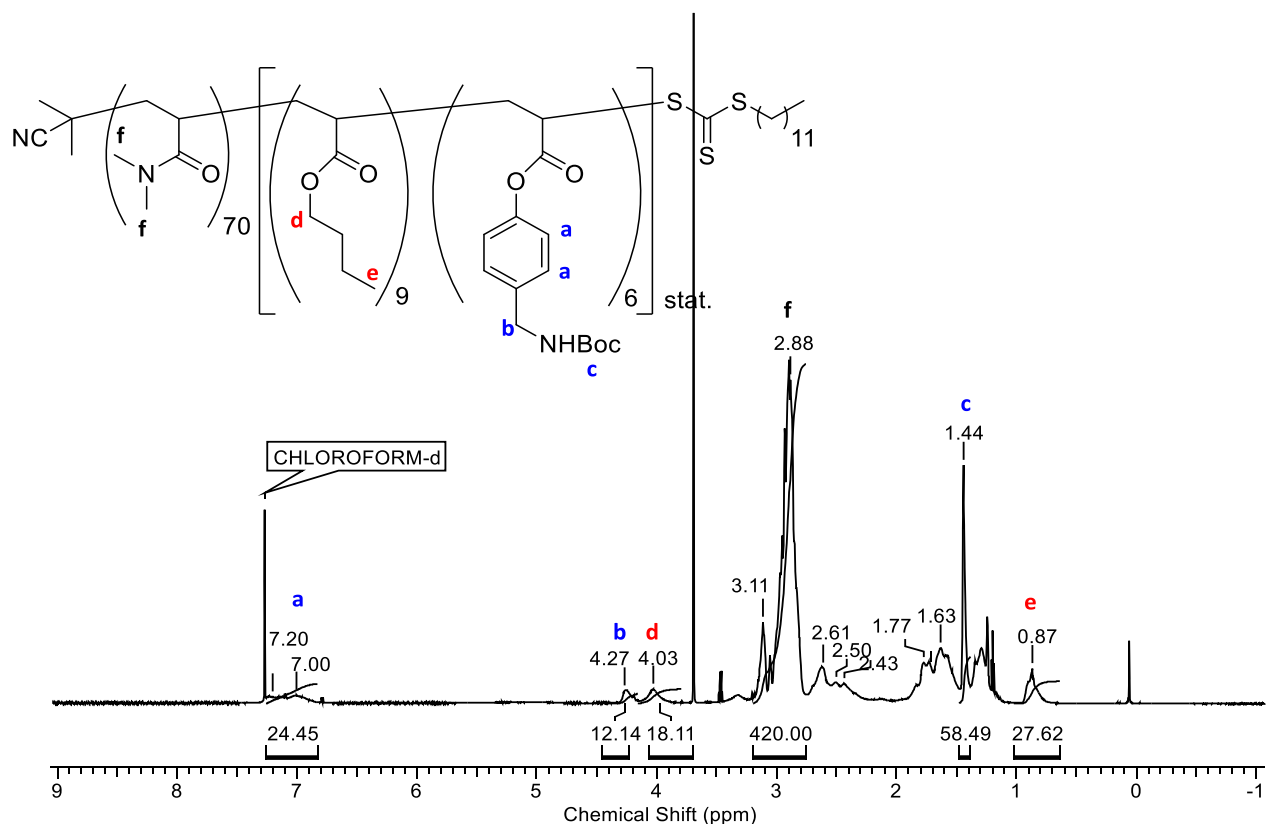
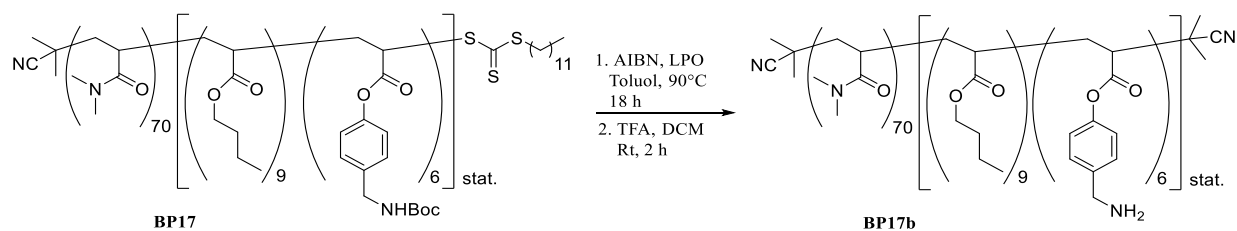


Abbildung 53: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3.BP17** in CDCl_3 .

Auch hier wird wieder die chemische Verschiebung der Protonen der DMA-Einheiten bei 2.88 ppm (420 H) als Referenz gewählt. Deutlich ist das Signal **c** der Boc-Schutzgruppe bei 1.43 ppm (58 Protonen) zu erkennen, was eine erfolgreiche Polymerisation von **3.80** im statistischen Block belegt. Zusätzlich wird das Signal der CH_2 -Einheit **b** bei 4.27 ppm (12 H) und das der aromatischen Ringprotonen **a** bei 7.00-7.20 ppm zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von M4 herangezogen. Im Mittel ergibt sich eine erfolgreiche Polymerisation von 6 Monomereinheiten in das Blockcopolymer **3.BP17**. Außerdem konnten 9 Einheiten vom Butylacrylat ermittelt werden.

Analog zu den vorangegangenen Polymeren erfolgt auch hier die Endgruppenabspaltung und Entschützung polymeranalog am Polymer **3.BP17** (Schema 40).



Schema 40: Synthese von **3.BP17b** mithilfe von polymeranalogen Reaktionen an **3.BP17**.

Sie analytischen Daten der einzelnen Synthesestufen von **3.BP17b** sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Analytische Daten der Polymere **3.BP17**, **3.BP17a** und **3.BP17b**.

Polymer	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	APhA ^[a] (theo.)	M _n ^[a] [g/mol]	M _n ^[b] [g/mol]	Đ ^[b]	d _h ^[c] [nm]	PDI ^[c]	Ausbeute [%]
3.71	70 (60)	-	-	7285	7270	1.09	-	-	89
3.BP17	70 (60)	9 (8)	6 (7)	10186	10310	1.32	32.0 ± 7.4	0.28	86
3.BP17a	70 (60)	9 (8)	6 (7)	9976	10520	1.28	35.8 ± 3.0	0.30	96
3.BP17b	70 (60)	9 (8)	6 (7)	9326	10940	1.45	8.5 ± 1.6	0.32	84

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

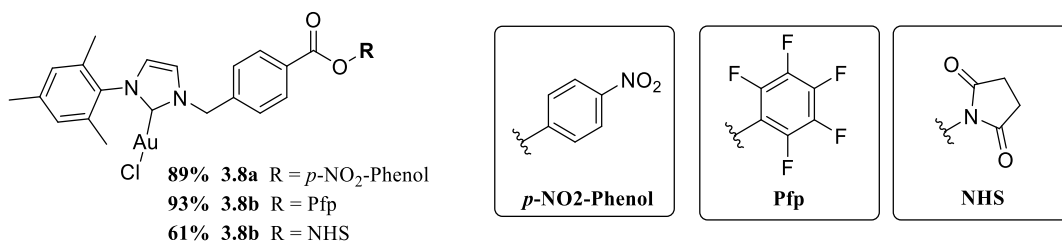
Die ermittelten Dispersitäten bewegen sich auch hier im Rahmen einer kontrolliert radikalischen Polymerisation. Alle Polymere bilden in Wasser messbare Partikel aus. Diese sind im Vergleich zu den vorherigen Polymeren mit ähnlichen Polymerisationsgraden (28.1 ± 4.7 nm, **3.BP10**) mit 32.0 ± 7.4 nm etwas größer, was vermutlich auf den arylischen Linkeranteil von **3.81** zurückzuführen ist. Dieser ist deutlich rigider als die alkyischen Ketten, was eine platzsparende Packung im hydrophoben Kern der Mizellen erschwert. Dies führt zu größeren hydrodynamischen Durchmessern. Nach der Endgruppenabspaltung und der Entschützung nehmen wie auch bei den vorangegangenen Polymeren gezeigt, die Durchmesser deutlich ab (8.5 ± 1.6 nm, **3.BP17b**). Insgesamt kann eine moderate Gesamtausbeute von 62% über drei Synthesestufen erzielt werden.

Nach erfolgreicher Synthese der unterschiedlich zusammengesetzten und funktionalisierten Aminhaltigen, Acrylat-basierten amphiphilen RAFT-Polymere ermöglicht im Folgenden die kovalente

Anbindung der verschiedenen NHC-Gold(I)komplexe nach einem einfachen Baukastenprinzip. Dies sollten mithilfe der Amidbindung realisiert werden. Es wird erwartet, dass eine kovalente Immobilisierung neben der Löslichkeit der Systeme in dem nachhaltigen Lösungsmittel Wasser auch zu einer guten Rezyklierbarkeit der Systeme führt. Außerdem sollte im späteren Verlauf die potenzielle Einflussnahme durch die Polymerzusammensetzung und -funktionalisierung auf Morphologie und katalytische Aktivität der polymeren Katalysatoren näher betrachtet werden.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurden zunächst die Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)-Komplexe für eine spätere Immobilisierung an den polymeren Träger dargestellt. Dazu wurden zunächst zwei Syntheserouten verfolgt. Nach einigen Optimierungsreaktionen konnten die Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)-komplexe **3.8a-c** ausgehend von 4-(Brommethyl)benzoesäure nach literaturbekannten Synthesevorschriften von *Veige et al.* erhalten werden.



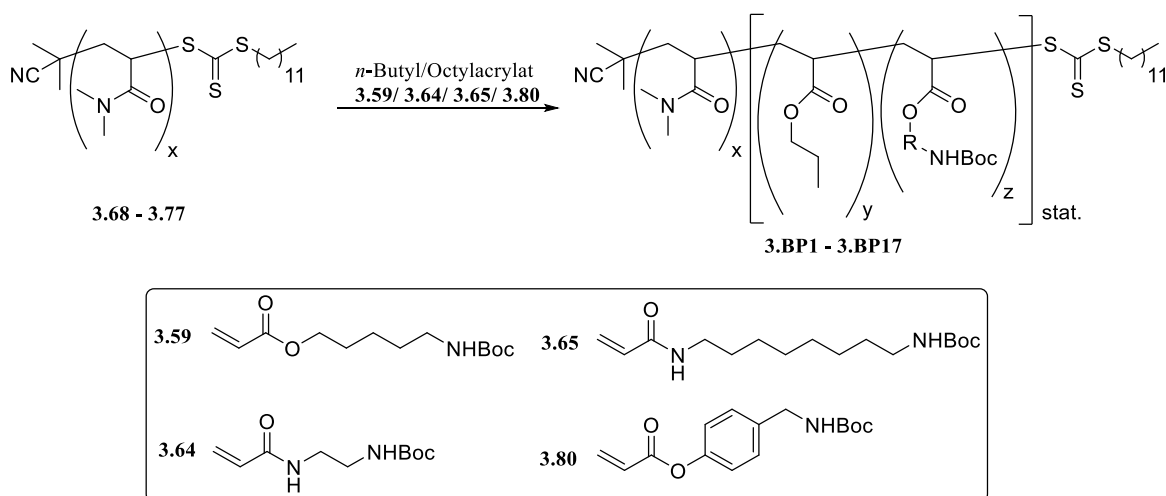
Schema 41: Syntheseübersicht der NHC-Gold(I)-komplexe **3.8a-c** ausgehend von 4-(Brommethyl)benzoesäure nach *Veige et al.*

Ausgehend von dieser Syntheseroute wurden weitere Komplexe erzeugt, um im späteren Verlauf der Arbeit eine breite Strukturvielfalt der Polymer-immobilisierten Goldkatalysatoren zu ermöglichen und die jeweiligen strukturellen Effekte untersuchen zu können. Dazu wurden sowohl der Mesitylsubstituent gegen andere aryl- (Dipp) und alkyliche (Methyl, *n*-Hexyl) Struktur motive ausgetauscht, als auch der benzyliche Substituent gegen eine Pentyleinheit.

Auch die niedermolekularen Vorstudien zur Immobilisierung des NHC-Gold(I)-Komplexes mittels Amidbindung konnten erfolgreich durchgeführt werden, was die Eignung dieser Immobilisierungsvariante an einen polymeren Träger prinzipiell belegt. Eine anschließende Überprüfung der katalytischen Reaktivität mithilfe der Zyklisomerisierung des α -Hydroxyallens

3.55 zeigte gute Aktivitäten der ausgewählter NHC-Gold(I)komplexe unter dem Einsatz von verschiedenen Silberadditiven. Da sich die niedermolekulare Immobilisierungsreaktion als verwendbar herausgestellt hat, wurde anschließend die Synthese verschiedener amphiphiler, Amin-funktionalisierter Blockcopolymere vorangetrieben.

Nach erfolgreicher Synthese von vier verschiedenen geschützten Acrylat-basierter Aminmonomere konnten mithilfe der RAFT-Polymerisation verschiedene amphiphile Blockcopolymere erhalten werden.



Schema 42: Übersicht der dargestellten RAFT-Polymere mit variierenden Aminmonomeren.

Diese wurden zunächst mithilfe der NMR-Spektroskopie, Größenausschlusschromatographie (GPC) und der dynamischen Lichtstreuung (DLS) charakterisiert. Dabei konnte für die noch geschützten Blockcopolymere gezeigt werden, dass ein zunehmender hydrophober Anteil im Polymer auch zu einer Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser der mizellaren Aggregate in Wasser führt.

Anschließend wurden einige ausgewählte Polymerzusammensetzungen sowie die Blockcopolymere mit alternativen Linkerfragmenten polymeranalog von der Trithiocarbonatgruppe und der Boc-Schutzgruppe befreit, um sie für die sich anschließende polymeranaloge Immobilisierung der NHC-Gold(I)komplexe vorzubereiten. Dabei konnten mittels NMR-Spektroskopie und GPC-Messungen die Qualität der Polymere hinsichtlich ihrer strukturellen Beständigkeit überprüft und diese bestätigt werden. DLS-Messungen zeigten auch

nach den polymeranalogen Reaktionen (Endgruppenabspaltung und Entschützung) die Bildung von mizellaren Partikeln in Wasser.

Im folgenden Kapitel sollen die hier erhaltenen Ausgangsverbindungen zur Synthese von Polymergeträgerten NHC-Gold(I)katalysatoren verwendet werden und eine breite strukturelle Vielfalt durch die Kombination verschiedener Polymerstrukturen mit verschiedenen substituierten NHC-Gold(I)komplexen erzielt werden.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

4.1 Immobilisierung von NHC-Gold(I)komplexen auf organischen und anorganischen Trägermaterialien

Goldkatalysatoren wurden in der Vergangenheit nicht nur in der homogenen Katalyse verwendet. Mittlerweile gibt es einige Beispiele von immobilisierten Systemen auf verschiedenen Trägermaterialien wie Silicaoberflächen^{[161][117,162]}, magnetischen Nanopartikeln^[118], polymeren Netzwerken^[163] oder anderen anorganischen Trägermaterialien^[164]. Dabei ist meist eine erfolgreiche Rezyklierbarkeit der Systeme der Grund für die Immobilisierung. 2017 gelang es *Asensio et al.* einen NHC-Gold(I)komplex auf einer Silica-Oberfläche zu immobilisieren und sie verwendeten ihn erfolgreich in verschiedenen Reaktionen wie der Hydratisierung von Alkinen oder der Cyclisierung von 1-(o-Alkynylaryl)urea.

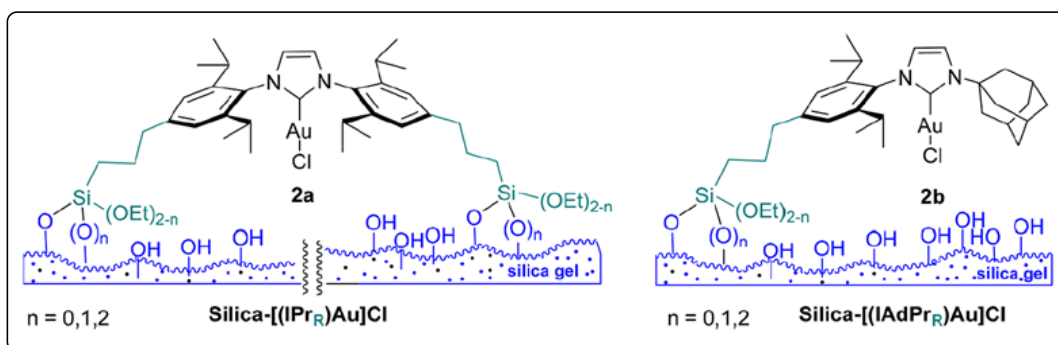


Abbildung 54: Silica-immobilisierten NHC-Gold(I)komplex nach *Asensio et al.*^[162]

Die Anwendung unter kontinuierliche Durchflussbedingungen ermöglichte die Rezyklierung der verschiedenen Katalysen auch über mehrere Zyklen ohne deutlichen Aktivitätsverlust.^[162]

2018 veröffentlichte *Nolan et al.* ein mesoporöses Organosiliciumdioxid (PMO) mit zugänglichen Sulfonsäurefunktionalitäten, an denen ein NHC-Gold(I)komplexen gebunden wurde.^[161] Der Goldkomplex wurde erfolgreich auf dem nanoporösen Hybridmaterial durch eine einfache Säure-Base-Reaktion mit dem entsprechenden [Au(OH)(NHC)]-Vorläufer immobilisiert. Diese Strategie des Katalysatordesigns führt zu einem Katalysator vom Bumerang-Typ, der es den aktiven Spezies ermöglicht, sich von der Oberfläche abzulösen, um die Katalyse durchzuführen, und sich dann wieder mit dem Feststoff verbinden, nachdem das gesamte Ausgangsmaterial verbraucht ist. Dieses Bumerang-Verhalten wurde in der Hydratisierung von Alkinen getestet. Der Katalysator zeigte

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

eine gute Reaktivität in der Hydratisierung und nach einer sauren Aufarbeitung kann der Goldkatalysator zurückgewonnen und ohne Reaktivitätsverlust mehrmals wiederverwendet werden.^[161]

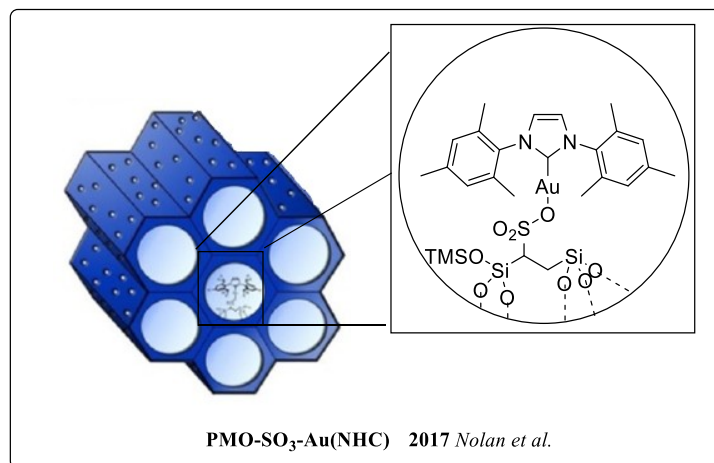
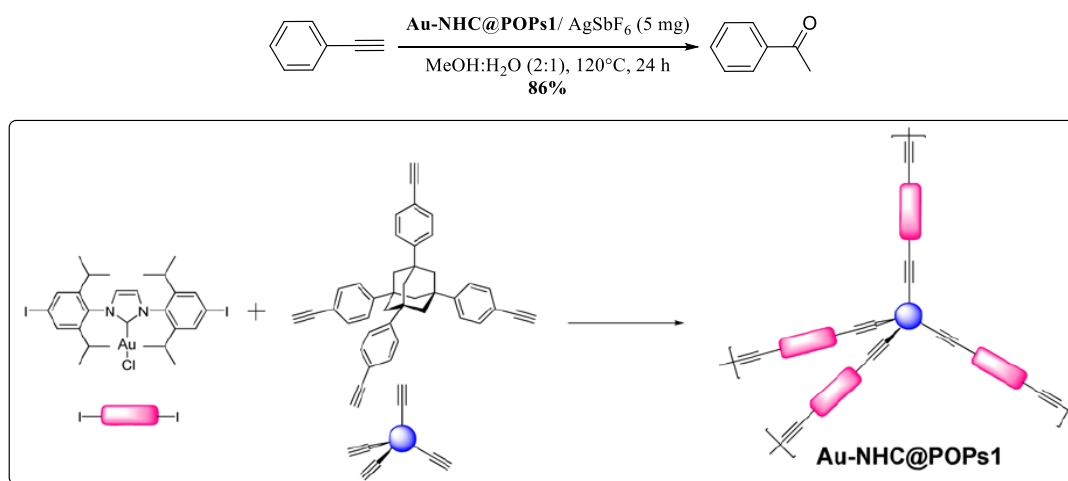


Abbildung 55: PMO-immobilisierter Au(I)-NHC-Komplex nach Nolan et al.^[161]

2014 immobilisierten Wang et al. in einem porösen organischen Polymer (POP) einen NHC-Au(I)-Komplex und konnten ihn in der Hydratisierung von Alkinen anwenden und über sechs Rezyklierungszyklen ohne Aktivitätsverlust verwenden.^[163]



Schema 43: Au-NHC@POP und die katalytische Anwendung in der Hydratisierung von Alkinen nach Wang et al.

All diesen Systemen ist gemeinsam, dass sie nicht ohne die Anwendung von organischen Lösungsmitteln auskommen bzw. durch ihre heterogenen Eigenschaften es zu Diffusionsproblemen während der Katalyse kommen kann. Um diese nun gegen das umweltfreundliche Lösungsmittel Wasser austauschen zu können, gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Anwendung von NHC-Goldkomplexen in wässriger Umgebung möglich zu machen. Die Varianten von verschiedenen wasserlöslichen NHC-Goldkomplexen wurde dazu bereits in Abschnitt 1.7.1 vorgestellt.

Erfolgt die Immobilisierung auf einem wasserlöslichen Träger, können auch sonst hydrophobe NHC-Goldkomplexe ausreichend hydrophil funktionalisiert werden. 2015 publizierten *Johnson et al.* die Synthese eines einfach zugänglichen PEG-funktionalisierten NHC-Gold(I)-komplexes und konnten seine Stabilität in Wasser nachweisen.^[165] Lediglich der Einsatz in der Katalyse blieb aus.

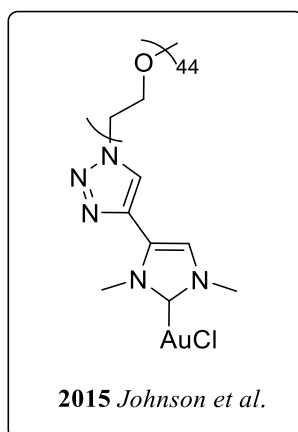


Abbildung 56: Wasserlöslicher, PEG-funktionalisierter NHC-Gold(I)-Komplex nach *Johnson et al.*^[165]

Neben einfachen hydrophilen Polymeren können auch amphiphile Polymerstrukturen für katalytische Anwendungen in Wasser verwendet werden. Diese sind in der Lage bei entsprechender Blockstruktur mizellare Überstrukturen auszubilden. Erfolgt die Immobilisierung des Katalysators im hydrophoben Teil des amphiphilen Blockcopolymers, bietet dies zwei Vorteile: Zum einen ermöglicht die Anbindung an das Polymer eine Rezyklierbarkeit des Systems und zum anderen bietet die Lokalisation im Mizellkern einen gewissen Schutz des Katalysators vor äußeren Einwirkungen, insbesondere dann, wenn der Katalysator selbst oder die zu untersuchende Reaktion sensitiv für Wasser sind. Außerdem besteht die Möglichkeit, durch die räumliche Phasentrennung Tandemreaktionen auch mit inkompatiblen Katalysatorsystemen durchzuführen.

Einige entsprechende polymere Beispiele für andere Übergangsmetallsysteme wurden bereits in Abschnitt 1.4.2 vorgestellt.

Bisher ist kein NHC-Gold(I)-funktionalisiertes amphiphiles Polymersystem veröffentlicht worden. Lediglich in verschiedenen medizinischen Fragestellungen wurden unterschiedliche Phosphin- oder NHC-Gold(I)-Komplexe auf Peptid-basierten Amphiphilen publiziert (Abbildung 57).^[166,167,168] Diese wurden jedoch bisher in keiner katalytischen Anwendung eingesetzt.

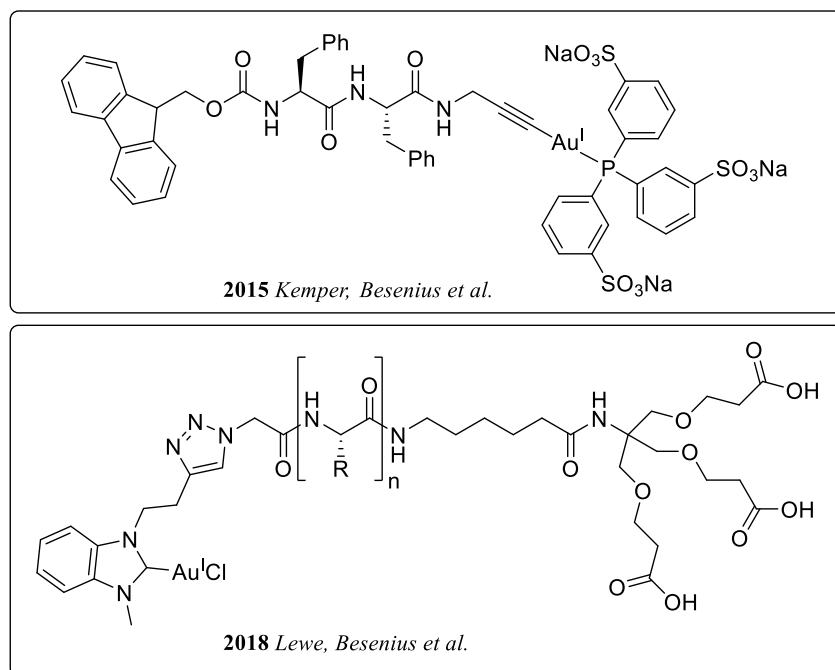


Abbildung 57: Immobilisierte Phosphin- und NHC-Gold(I)-Komplexe auf Peptid-basierten Amphiphilen nach Besenius et al.^[166,168]

4.2 Aufgabenstellung

Bis dato wurde die Mizellare Goldkatalyse lediglich mit nicht-immobilisierten Goldverbindungen durchgeführt. Die Immobilisierung des Katalysators soll zu einer genaueren Lokalisation im Mizellkern, einer besseren Stabilisierung und einer Rezyklierbarkeit des mizellaren Systems führen. Die Realisierung der mizellaren Goldkatalyse mithilfe eines Amphiphil-geträgerten NHC-Gold(I)-Katalysators ist daher die zentrale Zielsetzung dieser Arbeit.

Auf die Synthese der Polymere und der niedermolekularen NHC-Gold(I)komplexe soll die Immobilisierung der verschiedenen NHC-Goldkomplexe an den amphiphilen Polymeren erfolgen

und diese hinsichtlich ihrer strukturellen und morphologischen Eigenschaften mittels NMR-Spektroskopie, DLS, Fluoreszenzspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht werden.

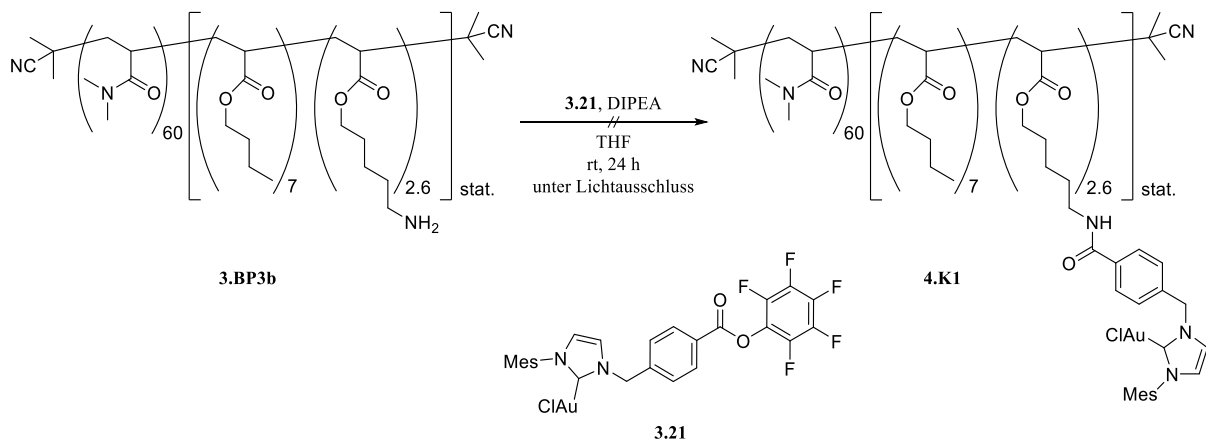
Zunächst soll dafür anhand eines Beispielsystems die Optimierung der Immobilisierung sowie die vollständige Charakterisierung vorgestellt werden. Anschließend soll der Aufbau einer Katalysatorbibliothek erfolgen, in der sowohl die Polymerzusammensetzung, die Linkerlängen und -funktionalität, sowie das Substitutionsmuster am NHC-Liganden berücksichtigt werden sollen. Nach erfolgreicher Darstellung dieser Systeme soll ebenfalls die Morphologie der verschiedenen Katalysatoren mittels DLS- und TEM-Aufnahmen miteinander verglichen werden.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Synthese der NHC-Gold(I)-funktionalisierten amphiphilen Blockcopolymeren auf der Basis von Acrylat-basierten RAFT-Polymeren

Das Kernstück dieser Arbeit ist die irreversible Bindung des NHC-Gold(I)komplexes an die synthetisierten Blockcopolymeren. Dadurch soll eine eindeutige Lokalisierung des Komplexes im hydrophoben Teil des Amphiphilen bzw. bei Aggregation im Inneren der Mizelle ermöglicht werden. Analog zu den niedermolekularen Vorversuchen erfolgte die Immobilisierung zunächst in THF als Lösungsmittel der Wahl. In diesem zeigten sich bei einer 0.7 mM Konzentration des Polymeren in THF keine bzw. nur eine geringfügige Bildung von Aggregaten (4.18 ± 0.50 nm) in der DLS-Messung. Dies lässt zunächst darauf schließen, dass sich das Polymer ausreichend löst und somit alle Aminfunktionen für eine Reaktion zugänglich sind. Innerhalb der Bachelorarbeit von *Elif Cagri* wurde dies näher untersucht.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer



Schema 44: Immobilisierungsversuch des Komplexes **3.21** an dem Polymer **3.BP3b** in THF zur Darstellung von **4.K1**.

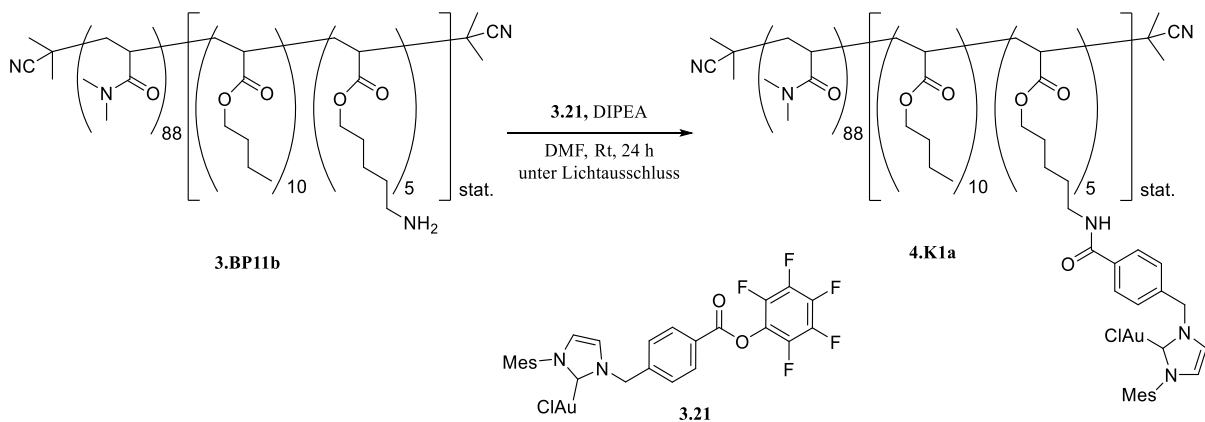
Dabei zeigte sich jedoch, dass kein vollständiger Umsatz der Aminfunktionen in THF erreicht werden konnte. Dies gelang allerdings in DMF (3.77 ± 0.43 nm). Deshalb wurde DMF fortwährend als Lösungsmittel für die Immobilisierung verwendet.

Bei der Reaktionsführung gilt es einiges zu beachten: Besonders wichtig ist es, dass keine freie Säure mehr im eingesetzten Polymer vorhanden ist, da der NHC-Gold(I)komplex sehr säurelabil ist. Eine gründliche Aufreinigung des Polymers durch Ausfällung und Neutralisation mithilfe von K_2CO_3 -Kügelchen sind also unabdingbar. Auch hier ist darauf zu achten, dass das Polymer nur in einen neutralen pH-Bereich gebracht wird. Wird das Polymer zu lange mit Kaliumcarbonat gerührt, kann es zur Abspaltung der Seitenketten kommen. Dies führt zum einen zu schlechteren Dispersitäten und zum anderen hat es zur Folge, dass der Katalysator bereits bei der Immobilisierung teilweise zerfällt (lila Verfärbung) und es zu einer deutlich schlechteren katalytischen Aktivität kommt. Außerdem wird der NHC-Gold(I)komplex in einem leichten Überschuss eingesetzt (1.1 eq. bezogen auf die vorhandenen Aminfunktionen), um einen vollständigen Umsatz der primären Amine zu gewährleisten. Diese können andernfalls zu einer Koordination am Goldatom führen, was die katalytische Aktivität deutlich reduzieren würde. Außerdem muss die Reaktion unter Ausschluss von Licht erfolgen, da Goldkomplexe allgemein lichtempfindlich sind.

Für die Immobilisierung wurde zunächst das Polymer und der NHC-Gold(I)komplex separat in trockenem DMF gelöst. Wichtig ist hierbei, dass der gelöste Goldkomplex unter Lichtausschluss

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

und unter Argon gelöst wird. Das DIPEA wurde zu der Polymerlösung gegeben. Anschließend wird weiter unter Lichtausschluss die Polymerlösung langsam zum gelösten Goldkomplex getropft. Somit wird gewährleistet, dass immer ein Überschuss des Goldkomplexes im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch 24 h im Dunkeln gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mehrfach in einem eiskalten Gemisch aus Ethylacetat und Diethylether (1:7) gefällt. Es wurde ein gelblicher bis leicht gräulicher Feststoff erhalten. Die Abwesenheit einer lila Verfärbung des Polymers lässt darauf schließen, dass es hier nicht zu einer Zersetzung des Katalysators während der Immobilisierungsreaktion gekommen ist.



Schema 45: Immobilisierung des Komplexes **3.21** an dem Polymer **3.BP11b** in DMF zur Darstellung des Katalysators **4.K1a**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Produktes ist in Abbildung 58 dargestellt. Dieses ermöglicht die Quantifizierung des immobilisierten Komplexes.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

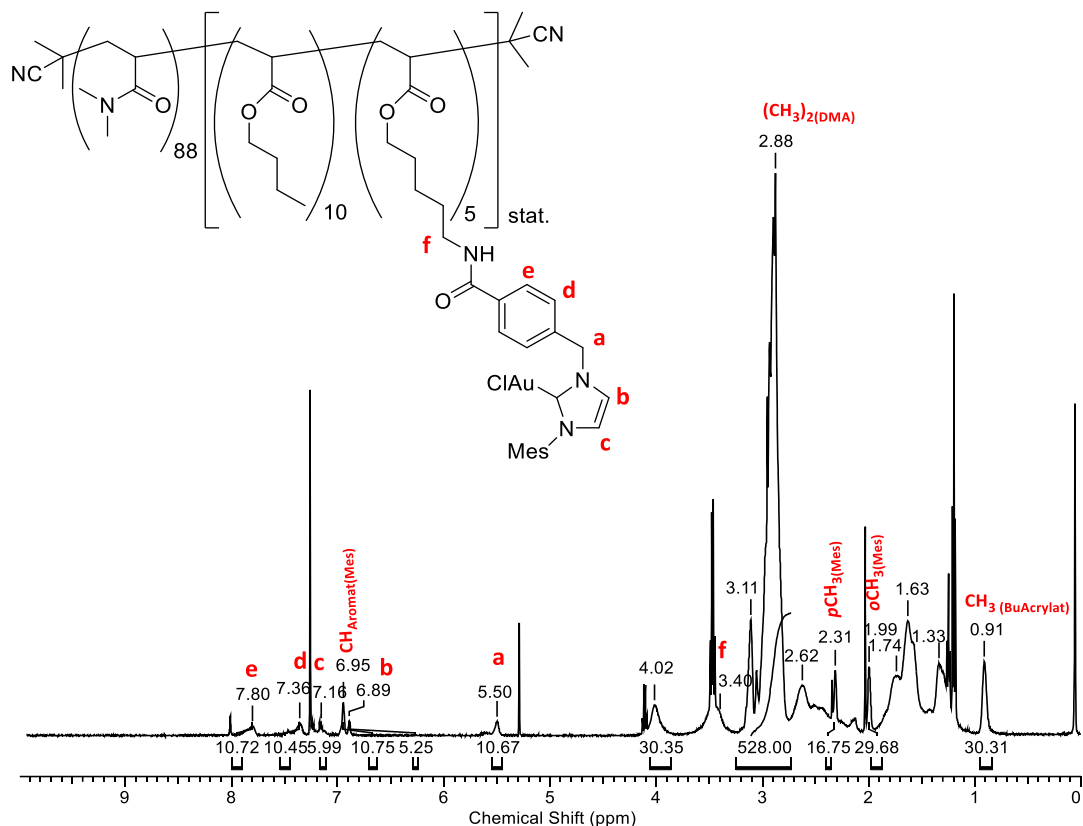


Abbildung 58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers **4.K1a** in CDCl_3 .

Wie in Abbildung 58 zu sehen, sind alle charakteristischen Verschiebungen des NHC-Gold(I)komplexes gut zu erkennen. Im aromatischen Bereich, zwischen 6.80 und 8.00 ppm, sind deutlich die Signale des Imidazolframents (**b**, **c** und die aromatischen Ringprotonen des Mesitylrestes) sowie des benzylichen Henkels (**d** und **e**) zu sehen. Das neue Signal bei 3.40 ppm (**f**) ist der CH_2 -Gruppe in direkter Nachbarschaft zur Amidbindung zuzuordnen. Diese ist deckungsgleich zu den niedermolekularen Immobilisierungsversuchen in Abschnitt 3.1 (Abbildung 15). Insbesondere die Verschiebung **a** der zum Imidazoliumring benachbarte CH_2 -Gruppe bei 5.50 ppm (10 Protonen) ermöglicht durch ihre Alleinstellung eine gute Quantifizierung der gebundenen Komplexe. Referenziert wird hier über die Protonen der DMA-Methylgruppen (528 Protonen). Somit sind fünf NHC-Gold(I)-Komplexe am Blockcopolymer kovalent gebunden. Ebenfalls ein Indiz für die erfolgreiche Immobilisierung sind die verbreiterten chemischen Verschiebungen, die dem Komplex zugeordnet werden können. Um eine Bindung des Goldatoms an die Aminfunktion auszuschließen, wurde im $^1\text{H-}^{15}\text{N-HMBC}$ -Spektrum von **4.K1a** die Kopplungen des Imidazoliumframents genauer betrachtet. Sollte der NHC-Gold(I)komplex über

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

eine Interaktion mit dem Amin gebunden sein, wäre insbesondere hier eine Verschiebung der Signale im Vergleich zum niedermolekularen Katalysator zu erkennen. Dies kann hier nicht bestätigt werden (Abbildung 59).

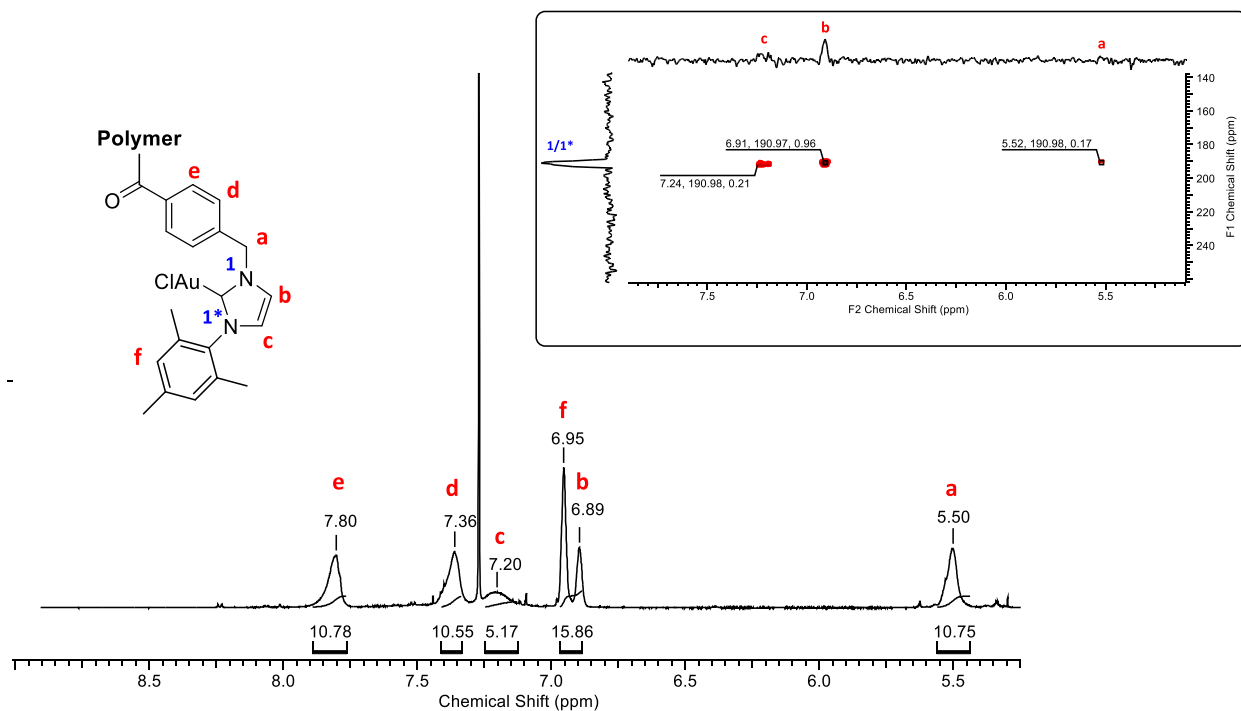


Abbildung 59: Ausschnitt des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und $^1\text{H-}^{15}\text{N-HMBC}$ -Spektrum des Polymers **4.K1a** in CDCl_3 .

Die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in D_2O bestätigt zusätzlich, dass sich der immobilisierte NHC-Komplex im hydrophoben Anteil des amphiphilen Polymers befindet. So sind im entsprechenden NMR-Spektrum weder die Verschiebungen des Comonomers *n*-Butylacrylat, noch die des NHC-Gold(I)komplexes zu sehen (Abbildung 60). Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in D_2O können deren Protonen nicht detektiert werden und erscheinen somit auch nicht im Spektrum. Dies bestätigt den Verbleib des Komplexes im Mizellkern bzw. im hydrophoben Teil des Amphiphiles.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

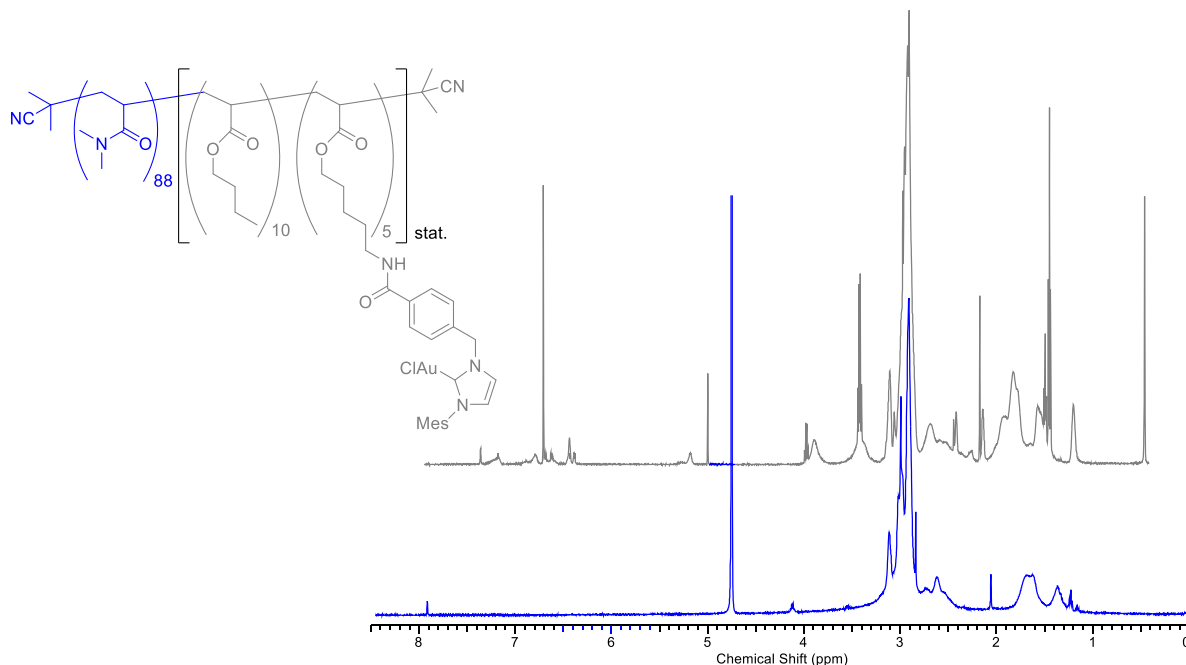


Abbildung 60: ¹H-NMR-Spektrum in D₂O (blau) und in CDCl₃ (grau) von **4.K1a**.

Über DOSY-NMR-Spektroskopie in CDCl₃ konnte ein Diffusionskoeffizient ($9.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ermittelt werden, was belegt, dass nur eine Spezies vorhanden ist (Abbildung 61). Ein nicht gebundener Katalysator würde einen anderen Diffusionskoeffizienten aufweisen, als das funktionalisierte Polymer **4.K1a**. Es ist also von einer erfolgreichen Immobilisierung des NHC-Gold(I)komplexes am polymeren Amphiphil auszugehen.

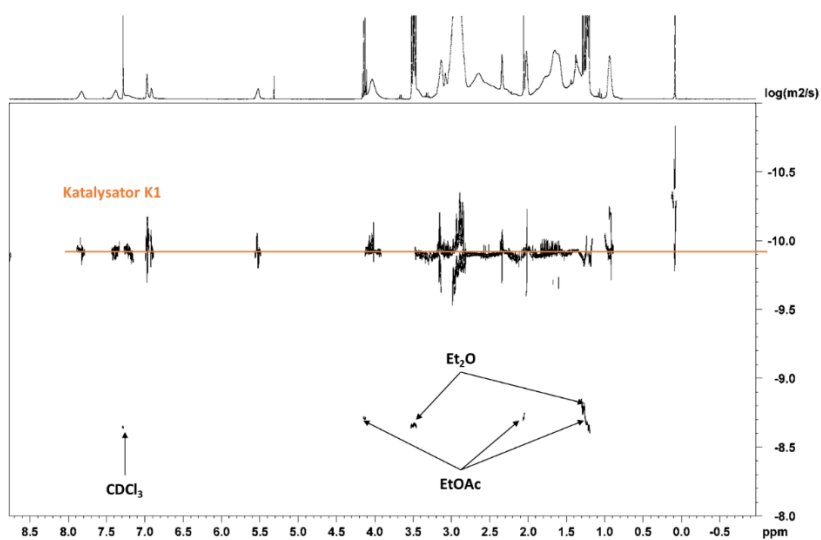


Abbildung 61: DOSY-NMR-Spektrum in CDCl₃ von **4.K1a**.

Nachfolgend wurde das Aggregationsverhalten des amphiphilen Katalysators in Wasser näher betrachtet. Dazu wurde das System mithilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS), der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Fluoreszenzspektroskopie analysiert. DLS-Messungen des Polymers **4.K1a** zeigen eine deutliche Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers d_h nach der Immobilisierung von 9.0 ± 1.1 nm auf 65.1 ± 10.3 nm. Dies ist ein zusätzliches Indiz für eine erfolgreiche Immobilisierung. Dabei ist ein relativ großer Fehler von circa 15% zum bestimmten hydrodynamischen Durchmesser zu vermerken. Anschließende TEM-Aufnahmen bestätigen diese Annahme (Abbildung 62). Diese zeigen Aggregate im Größenbereich von 55 nm. Da Gold eine deutlich höhere Elektronendichte als Kohlenstoff besitzt, erscheint es in den unkontrastierten TEM-Aufnahmen als deutlich dunklere Bereiche.

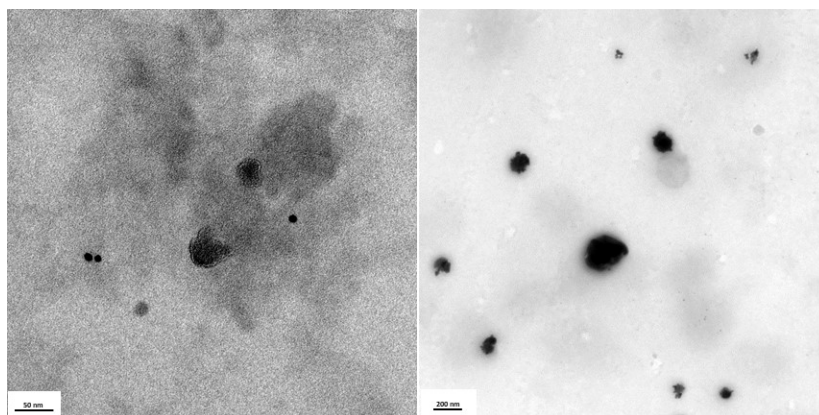


Abbildung 62: TEM-Aufnahmen von **4.K1a** (Links: Vergrößerungsskala 50 nm; rechts: Vergrößerungsskala 200 nm).

Somit kann hier aufgrund der TEM-Aufnahmen davon ausgegangen werden, dass sich der Katalysator im Mizellinneren befindet. Anzumerken ist hier noch, dass sich bei der Probenpräparation die Probe mit der Zeit von gelblich zu violett verfärbte, insbesondere bei zu viel Lichteinfall, was auf die generelle Lichtempfindlichkeit von Goldkomplexen in Lösung zurückzuführen ist. Das lässt auf einen Zerfall des Katalysators bei zu langer Probenverwahrung in Lösung schließen. Dies erklärt auch die vereinzelte Anwesenheit von Gold-Nanopartikeln in den TEM-Aufnahmen. Die Probenvermessung muss also direkt nach der Probenpräparation unter absoluten Lichtausschluss erfolgen. Bei einer Kontrastierung der Probe mit Uranylacetat, um den organischen Anteil der Probe besser sichtbar zu machen, ist besonders interessant, dass sich sowohl sphärische, als auch stäbchenartige Morphologien zeigen (Abbildung 63). Dies ist auf die

Immobilisierung des hydrophoben NHC-Komplexes zurückzuführen, welcher einen deutlich erhöhten hydrophoben Anteil im amphiphilen Polymer bewirkt. Die nicht ausschließlich aus sphärischen Aggregaten bestehende Morphologie erklärt auch den deutlich vergrößerten Fehlerbereich in der DLS-Messung von circa 15%. Diese ist auf die Vermessung von sphärischen Partikeln ausgelegt. Dabei ist allgemein zu berücksichtigen, dass die TEM-Proben trocken vermessen werden, während es sich bei den DLS-Messungen um eine Probenanalyse in Lösung handelt. Näher soll auf diesen Sachverhalt in Abschnitt 4.3.6 eingegangen werden.

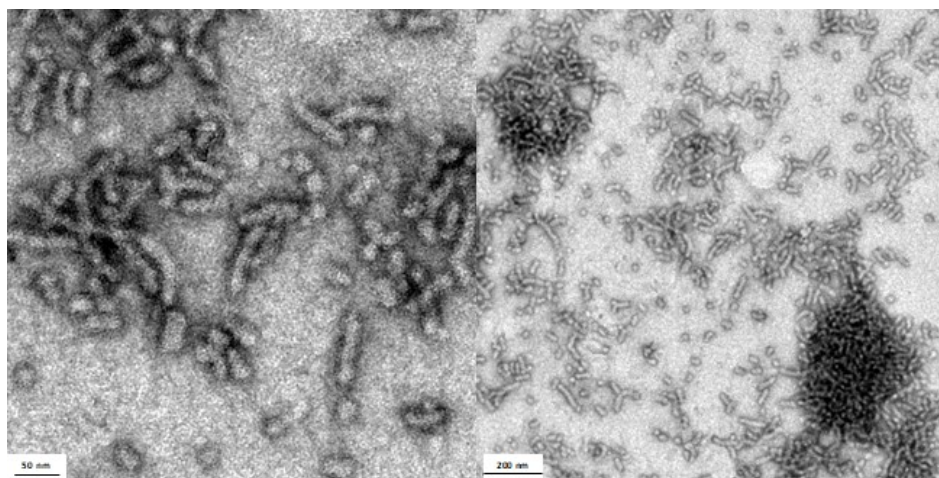


Abbildung 63: TEM-Aufnahmen von **4.K1a** (Links: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 50 nm; rechts: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 200 nm).

Für die Verwendung in der mizellaren Katalyse ist die kritische Mizellbildungskonzentration (*cmc*) von besonderem Interesse. Diese erlaubt die Bestimmung der Konzentration, ab der sich mizellare Strukturen in Wasser ausbilden. Für die spätere Anwendung in der mizellaren Katalyse ist es also notwendig, oberhalb dieser Konzentration zu arbeiten, um ein Vorhandensein von Mizellen zu gewährleisten. *Weberskirch et al.* konnten für ein anderes, amphiphiles RAFT-Polymer, funktionalisiert mit einem NHC-Palladium-Katalysator eine *cmc* im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ mol/L ermitteln.^[57] Ein ähnlicher Wert konnte mittels der Fluoreszenzmethode unter Verwendung des Fluoreszenzfarbstoffs 6-*p*-Toluidino-2-naphthalinsulfonsäure (TNS) auch für den polymeren Katalysator **4.K1a** bestimmt werden.

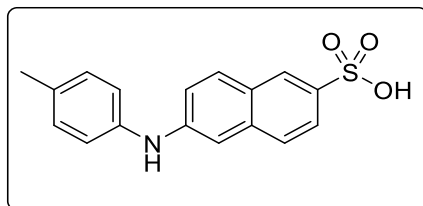


Abbildung 64: Struktur des Fluoreszenzfarbstoffs 6-*p*-Toluidino-2-naphthalinsulfonsäure (TNS).

Dieser Fluoreszenzfarbstoff fluoresziert erst, wenn er sich in hydrophober Umgebung befindet, wenn sich also Mizellen ausbilden. Dazu wurde mithilfe einer 2 μ M TNS-Lösung eine Stammlösung des Polymers **4.K1a** (1mM) hergestellt. Anschließend wurde eine Verdünnungsreihe ausgehend von der Stammlösung vorbereitet, wobei mit jedem Schritt die Konzentration halbiert wurde. Ein Anstieg der Emissionsintensität bei 415 nm deutete dabei auf die Bildung von mizellaren Strukturen in der Lösung hin. Durch lineare Extrapolation ergab sich wie in Abbildung 65 dargestellt eine *cmc* von $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L für das Polymer **4.K1a**.

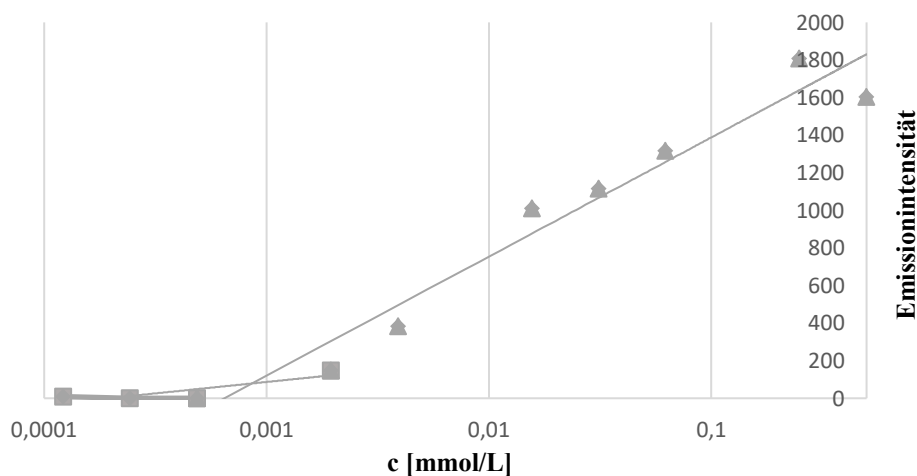


Abbildung 65: *cmc*-Bestimmung des amphiphilen, polymeren Katalysators **4.K1a** in Wasser.

Die analytischen Daten von **3.BP11b** und **4.K1a** sind in Tabelle 14 vergleichend zusammengefasst.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

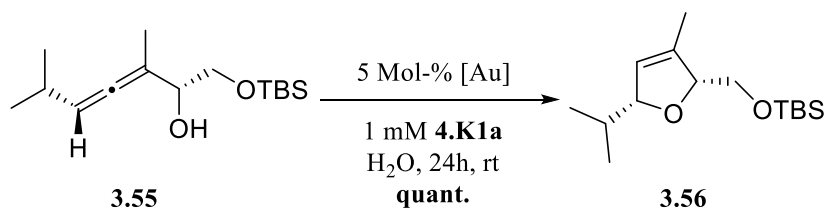
Tabelle 14: Analytische Daten der Polymere **3.BP1b** und **4.K1a**.

	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	APA ^[a] (theo.)	APA- Au ^[a] (theo.)	M_n ^[a] [g/mol]	M_n ^[b] [g/mol]	\mathcal{D} ^[b]	d_h ^[c] [nm]	PDI ^[c]	cmc ^[d] [mM]
3.BP1b	88 (88)	10 (10)	5 (5)	-	10416	12750	1.26	9.0 ± 1.1	0.37	-
4.K1a	88 (60)	10 (10)	-	5 (5)	13100	-	-	65.1 ± 10.3	0.09	0.001

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser; [d] bestimmt mittels Fluoreszenzspektroskopie.

Alle im Ausgangspolymer vorhandenen Amine konnten mit dem Goldkomplex **3.21** funktionalisiert werden und das funktionalisierte Polymer **4.K1a** als gelblicher Feststoff erhalten werden. Es ist also nicht von einer Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität durch freie Amingruppen auszugehen. Die Immobilisierung des Komplexes führte zu einer deutlichen Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers der sich in Wasser bildenden Partikel auf 65.1 ± 10.3 nm. Nach erfolgreicher Synthese des polymeren Katalysators **4.K1a** sollte dieser auf seine katalytische Reaktivität hin überprüft werden.

In einer ersten Testkatalyse mit dem Allen **3.55** konnte nach 24 Stunden ein quantitativer Umsatz zum 2,5-Dihydrofuran **3.56** mit **4.K1a** als Katalysator festgestellt werden.



Schema 46: Erste Testkatalyse mit dem Polymer **4.K1a**.

Anders als bei der DLS- oder TEM-Messungen konnte keine Violett-färbung der Reaktionslösung festgestellt werden.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Die Verwendung des *p*-Nitrophenol-funktionalisierten NHC-Goldkomplexes **3.22** unter gleichen Immobilisierungsbedingungen wie bei **4.K1a** (DIPEA, DMF, Rt, Lichtausschluss, leichter Überschuss an Goldkomplex im Verhältnis zu den Amineinheiten am Polymer) zeigte auch hier trotz einer Reaktionszeitverlängerung auf 48 h nur eine unvollständige Funktionalisierung des Polymers **3.BP8b**, was die niedermolekularen Vorstudien in Abschnitt 3.2.4 bestätigt. Das führt zu einer deutlichen Beeinträchtigung der katalytischen Reaktivität

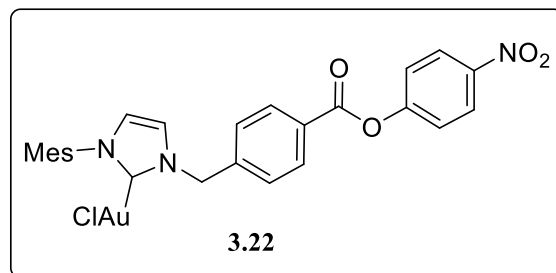
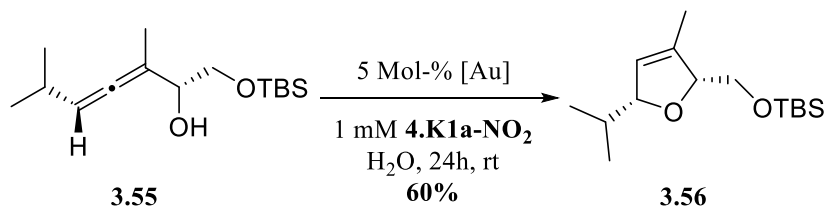


Abbildung 66: Struktur des NHC-Goldkomplexes **3.22**.

Mit diesem konnte nach 24 h in der Zyklisomerisierung des **3.55** zum 2,5-Dihydrofuran **3.56** (Schema 47) lediglich ein Umsatz von 60% erzielt werden.



Schema 47: Erste Testkatalyse mit dem Polymer **4.K1a-NO₂**.

4.3.1.1 Synthese verschiedener amphiphiler, polymerer Katalysatoren mit variabler Polymerzusammensetzung

Ausgehend von der Synthese des polymeren Katalysators **4.K1a** wurden die Blockcopolymeren **3.BP1b**, **3.BP8b**, **3BP9b**, **3.BP11b** und **3.BP12b** mit dem NHC-Gold(I)-Komplex **3.21** funktionalisiert. Dies soll im späteren Verlauf der Arbeit Aufschluss darüber geben, in wie weit die Polymerzusammensetzung Auswirkung auf die Katalyse hat. Die erhaltenen analytischen Daten der funktionalisierten Polymere sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Als Vergleich wurden die Ausgangspolymere jeweils mit aufgeführt.

Tabelle 15: Analytische Daten der Polymere **4.K1a**, **4.K1.1**, **4.K1.2**, **4.K1.3** und **4.K1.4**.

	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	APA ^[a] (theo.)	APA-Au ^[a] (theo.)	M_n ^[a] [g/mol]	M_n ^[b] [g/mol]	\bar{D} ^[b]	d_h ^[c] [nm]
3.BP8b	66 (60)	6 (8)	3 (4)	-	8120	8250	1.19	17.2 ± 0.8
4.K1.1	66 (60)	6 (8)	-	3 (3)	9459	-	-	98.3 ± 6.0
BP12b^d	65 (60)	6 (8)	3 (4)	-	8050	8760	1.29	60.6 ± 1.2
4.K1.2	65 (60)	6 (8)	1.6 (3)	1.4	8908	-	-	32.8 ± 0.7
3.BP9b	72 (70)	6 (8)	3 (4)	-	8536	10490	1.20	n. d.
4.K1.3	72 (70)	6 (8)	-	3 (3)	10146	-	-	42.9 ± 1.6
3.BP1b	70 (70)	8 (8)	4 (4)	-	8721	9050	1.20	3.2 ± 0.3
4.K1.4	70 (70)	8 (8)	-	4 (4)	10872	-	-	59.7 ± 12.6
3.BP11b2	88 (70)	9 (10)	4 (5)	-	9326	12400	1.22	14.1 ± 1.5
4.K1.5	88 (70)	9 (9)	-	4 (4)	12982	-	-	53.1 ± 4.3
3.BP11b	88 (88)	10	5	-	10416	12750	1.26	9.0 ± 1.1
4.K1a	88 (88)	10	-	5 (5)	13100	-	-	65.1 ± 10.3

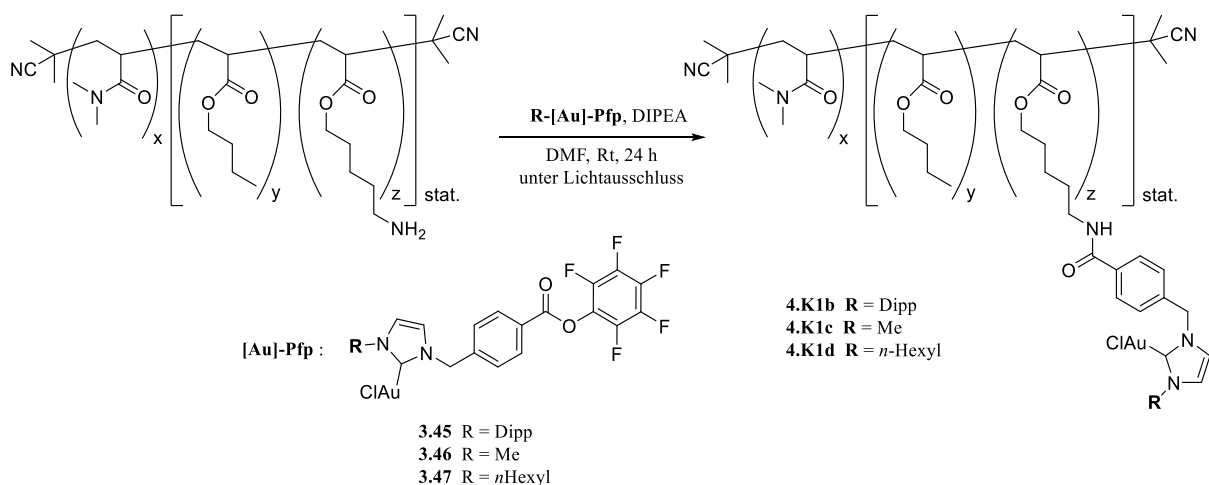
[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser; [d] *n*-Octylacrylat als Comonomer im hydrophoben Block anstelle von *n*-Butylacrylat.

Alle Funktionalisierungen konnten quantitativ durchgeführt werden. Lediglich das Polymer **4.K1.2** zeigte eine unvollständige Immobilisierung des Katalysators an. Ein Grund könnte hierbei der deutlich höhere Platzbedarf des Comonomers Octylacrylat sein, was die Zugänglichkeit der primären Amine verschlechtert. Auf weitere Optimierungen wurde verzichtet.

Alle übrigen funktionalisierten Polymere zeigen eine deutliche Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers im Vergleich zu den Ausgangspolymeren. Sie liegen in einem Größenbereich von meist 43 bis 65 nm. Die Ausbeuten sind hier eher moderat, was auf die Aufarbeitung mittels Ausfällung in einem Gemisch aus Diethylether und Ethylacetat (7:1) zurückzuführen ist. Aufgrund des hohen Messaufwandes wurden hier auf zusätzliche TEM-Aufnahmen und DOSY-Messungen verzichtet, da das Polymer **4.K1a** bereits das Funktionieren der Immobilisierung hinreichend bestätigt hat. Die erhaltenen Polymere sollen im späteren Verlauf der Arbeit zeigen, inwiefern die Polymerzusammensetzung einen Einfluss auf die katalytische Aktivität nimmt.

4.3.2 Synthese amphiphiler, polymerer Katalysatoren mit variierenden Substitutionsmuster am NHC-Liganden

Mit dem Ziel die Katalysatorbibliothek deutlich zu erweitern, sollten die Pentylamin-funktionalisierte Polymere **3.BP4b** und **3.BP11b** mit verschiedenen NHC-Gold(I)komplexen funktionalisiert werden. Dazu wurden die unterschiedlich substituierten NHC-Gold(I)komplexen **3.45**, **3.46** und **3.47** verwendet. Die Synthese erfolgte analog zu der von **4.K1a**.



Schema 48: Synthese der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere **4.K1b**, **4.K1c** und **4.K1d**.

Die Quantifizierung des immobilisierten Katalysators erfolgte auch hier mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die ermittelten analytischen Daten sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Analytische Daten der Polymere **4.K1b**, **4.K1c** und **4.K1d**.

	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	AmAc-Au ^[a] (theo.)	R	M_n ^[a] [g/mol]	d_h ^[b] [nm]	PDI ^[c] [b]	Ausbeute [%]
4.K1b	80 (70)	7 (10)	4 (4)	Dipp	11770	77.2 ± 11.0	0.26	69
4.K1c	88 (60)	10 (12)	5 (5)	Me	12580	29.7 ± 4.5	0.30	77
4.K1d	80 (70)	7 (10)	4 (4)	<i>n</i> -Hexyl	11909	27.1 ± 13.3	0.31	61

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

Auch hier war die quantitative Umsetzung der Amine am Polymer bei allen drei Immobilisierungen erfolgreich. Insgesamt konnten moderate bis gute Ausbeuten von 61 % bis 77 % erhalten werden. Alle Systeme zeigen eine deutliche Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser im Vergleich zum jeweiligen Ausgangspolymer. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 nochmals graphisch dargestellt.

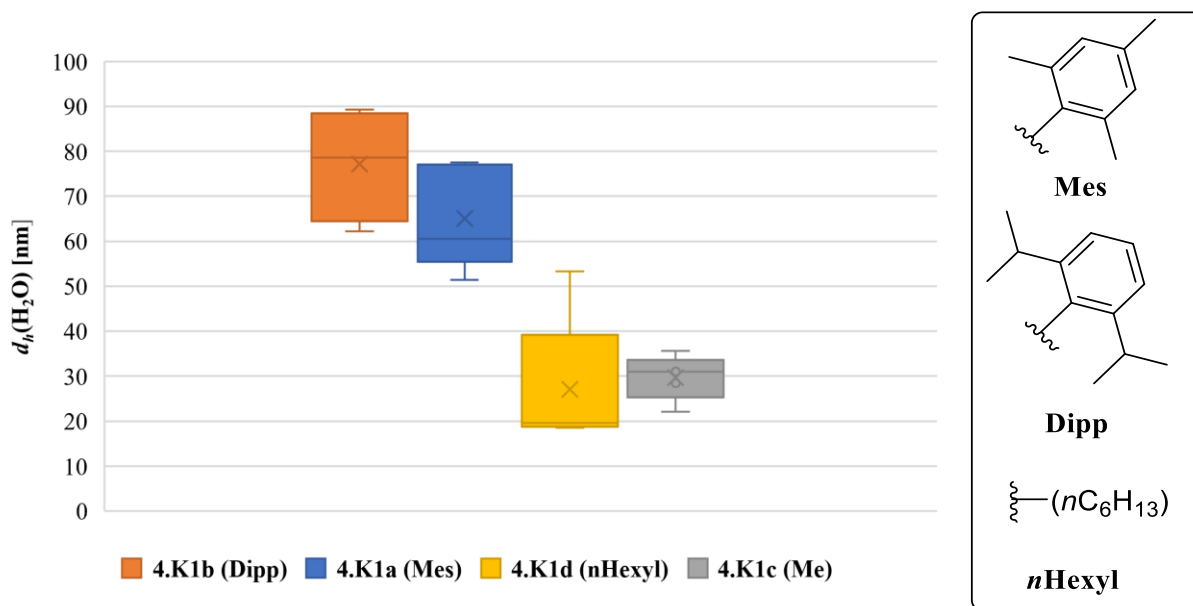


Abbildung 67: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser d_h der Polymere **4.K1a -d** in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.

Auffällig ist hier, dass die funktionalisierten Polymere mit einem Alkyl-Substituenten am Imidazolfragment (**4.K1c** und **4.K1d**) deutlich kleinere Mizellare Strukturen ausbilden als die mit

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

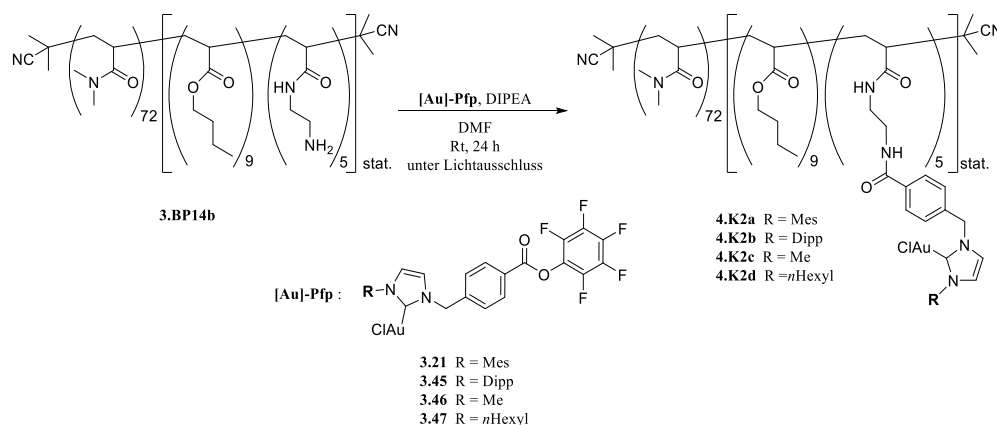
arylischen Substituenten (**4.K1a** und **4.K1b**). Das kann mit dem deutlich geringeren Raumbedarf der Methyl- bzw. *n*-Hexylgruppe im Gegensatz zu den rigiden aromatischen Resten (Mes und Dipp) begründet werden, was in kleineren hydrodynamischen Durchmessern resultiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit zunehmenden Raumbedarf und Hydrophobizität der Reste auch die Größe der Partikel zunimmt.

Für die Beurteilung des Einflusses der Linker auf die Anwendung in der mizellaren Katalyse wurden die Blockcopolymer **3.BP14b**, **3.BP15b** und **3.BP17b** ebenfalls mit den verschiedenen NHC-Gold(I)komplexen funktionalisiert. Dazu wurde das jeweilige Polymer mit den vier verschieden substituierten NHC-Gold(I)komplexen **3.21**, **3.45**, **3.46** und **3.47** nach der vorangegangenen Reaktionsoptimierung funktionalisiert. So konnte nach einem einfachen Baukastenprinzip eine Katalysatorbibliothek von elf weiteren Polymeren aufgebaut werden. Diese sollten auf ihre Eigenschaften in Lösung (Größenbestimmung der Aggregate mittels DLS, Fluoreszenzspektroskopie zur *cmc*-Bestimmung und Morphologie der Aggregate mittels TEM) hin untersucht werden.

4.3.3 Funktionalisierung des Ethylamin-funktionalisierten Blockcopolymer BP14b mit verschieden substituierten NHC-Gold(I)komplexen

Die Synthese erfolgte analog zu der von **4.K1a** in DMF und mit DIPEA als Base unter Lichtausschluss und ist in Schema 49 dargestellt.



Schema 49: Synthese der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere **4.K2a**, **4.K2b**, **4.K2c** und **4.K2d**.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Die Funktionalisierung des Amin-funktionalisierten Blockcopolymer **3.BP14b** mit den NHC-Gold(I)komplexen mit variierenden NHC-Substituenten konnte in allen Fällen erfolgreich durchgeführt werden. Die Quantifizierung der immobilisierten Komplexe erfolgte auch hier mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Beispielhaft ist dafür das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des polymeren Katalysators **4.K2a** in Abbildung 68 dargestellt. Die Verschiebung **a** bei 5.49 ppm entspricht der CH_2 -Gruppe im NHC-Liganden und wird zu Quantifizierung des Komplexes im Polymer herangezogen. Da diese circa zehn Protonen entspricht, ist von einer erfolgreichen Immobilisierung von fünf NHC-Gold(I)-Komplexen am Polymer auszugehen. Die Integrale im aromatischen Bereich (**c – e**) bestätigen dies.

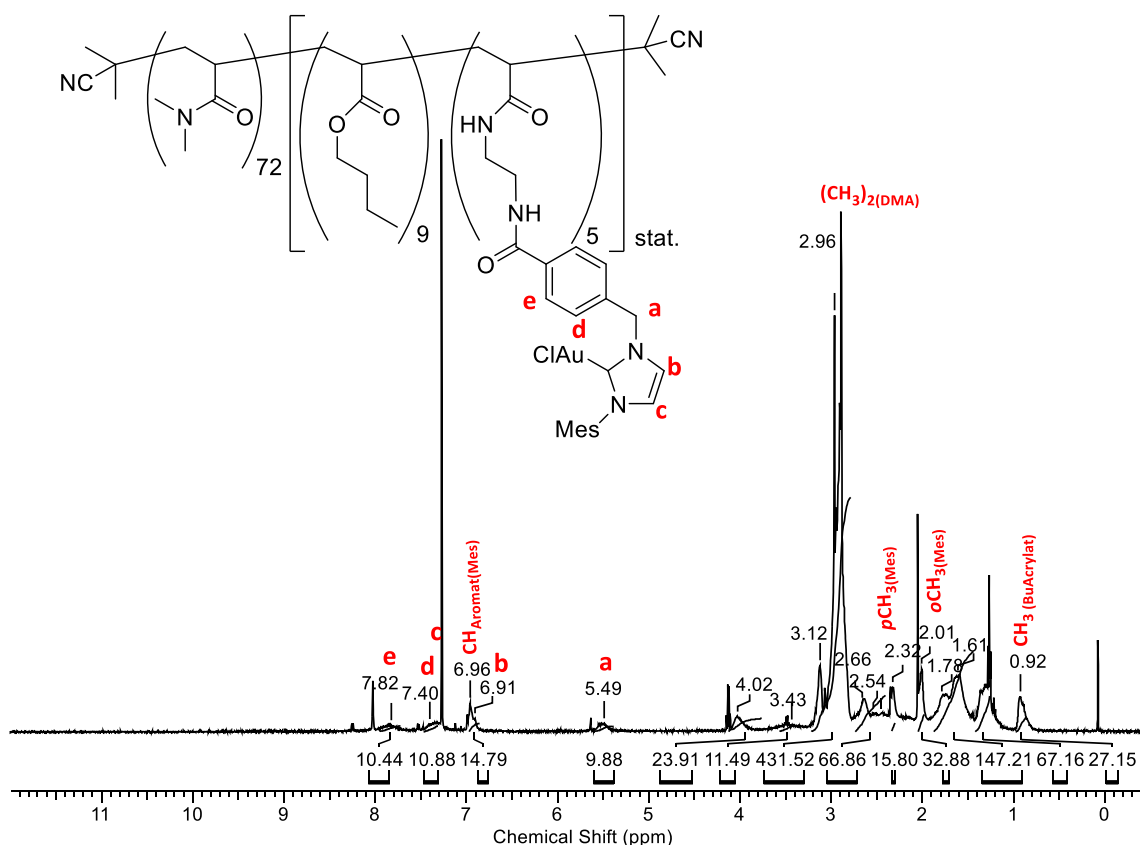


Abbildung 68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymer **4.K2a** in CDCl_3 .

Für das Polymersystem mit Ethyl-Linker konnten moderate bis sehr gute Ausbeuten von 58 % bis 92 % erhalten werden. DLS-Messungen ergaben eine deutliche Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser im Vergleich zu dem Ausgangspolymer **3.BP14b**. Dies entspricht den Erwartungen, da mit der Funktionalisierung der freien Amine auch die Hydrophobizität des hydrophoben Blocks,

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

der das Mizellinnere darstellt, deutlich steigt. Dies ist ein weiterer Beleg für eine erfolgreiche Immobilisierung der Katalysatoren. Es zeigt sich auch, dass die relativen Größen der NHC-Substituenten einen Einfluss auf die Mizellgrößen hat (Abbildung 69).

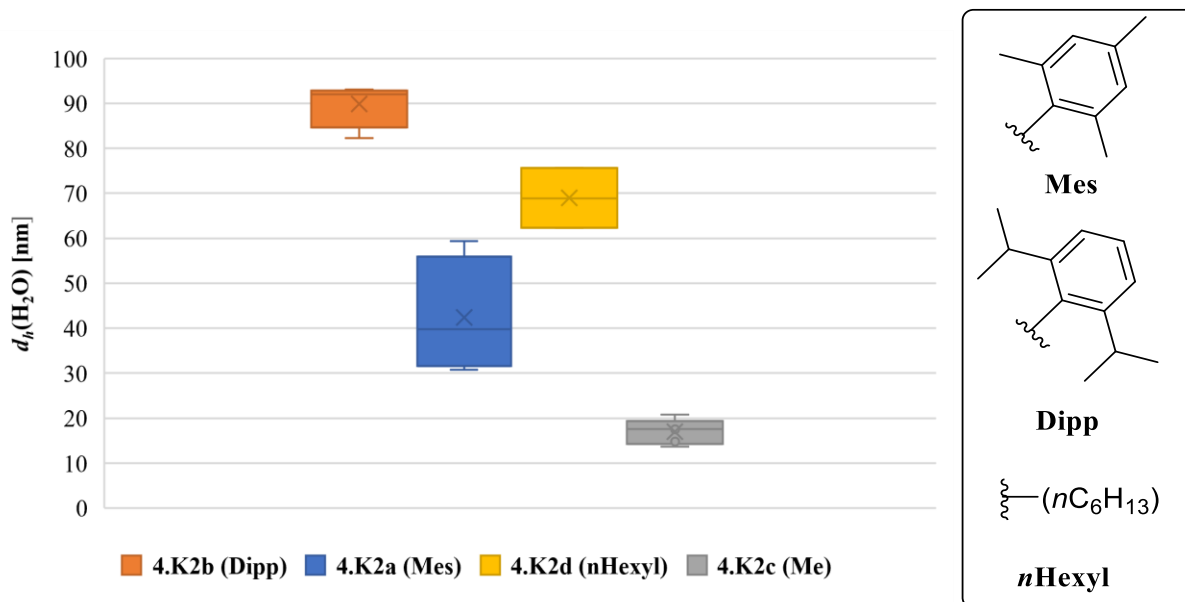
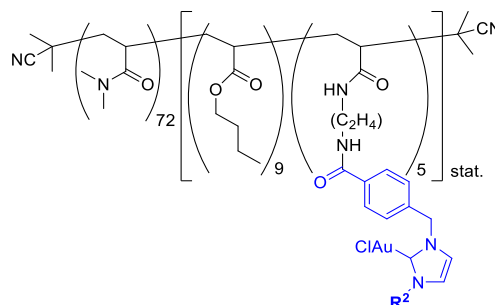


Abbildung 69: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser d_h der Polymere **4.K2a-d** in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.

So steigt der hydrodynamische Durchmesser mit größer werdenden Substituenten (Dipp > Mes ~ / > nHexyl > Me). Mittels Fluoreszenzspektroskopie konnte eine cmc von 0.008 mM für das Polymer **4.K2a** mit dem Ethyllinker ermittelt werden. Alle Daten sind noch einmal in Tabelle 17 zusammengefasst.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Tabelle 17: Analytische Daten der Polymere **3.BP14b** sowie der polymeren Katalysatoren **4.K2a – 4.K2d**.



	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	AEA ^[a] (theo.)	AEA- Au ^[a] (theo.)	R	M_n ^[a] [g/mol]	d_h ^[b] [nm]	PDI ^[b]	Ausbeute [%]
3.BP14b	72 (70)	9 (10)	5 (5)	-	.	8988	14.1 ± 1.5	0.27	-
4.K2a	72 (72)	9 (9)	-	5 (5)	Mes	11667	42.4 ± 11.2	0.29	86
4.K2b	72 (70)	9 (10)	-	5 (5)	Dipp	11877	89.9 ± 4.4	0.12	92
4.K2c	72 (70)	9 (10)	-	5 (5)	Me	11146	17.0 ± 2.5	0.14	58
4.K2d	72 (70)	9 (10)	-	5 (5)	nHexyl	11497	69.0 ± 5.4	0.26	86

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels DLS-Messungen, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

TEM-Aufnahmen des Polymers **4.K2a** sind in Abbildung 70 dargestellt. Diese zeigen neben einzelnen sphärischen Aggregaten auch größere Aggregate an. Vermutlich lagern sich die Mizellen während des Trocknungsprozesses zusammen und bilden größere Anhäufungen von Aggregaten. Dies konnte mit kontrastierten TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Im rechten Bild sind eindeutig große Ansammlungen der einzelnen Aggregate zu erkennen.

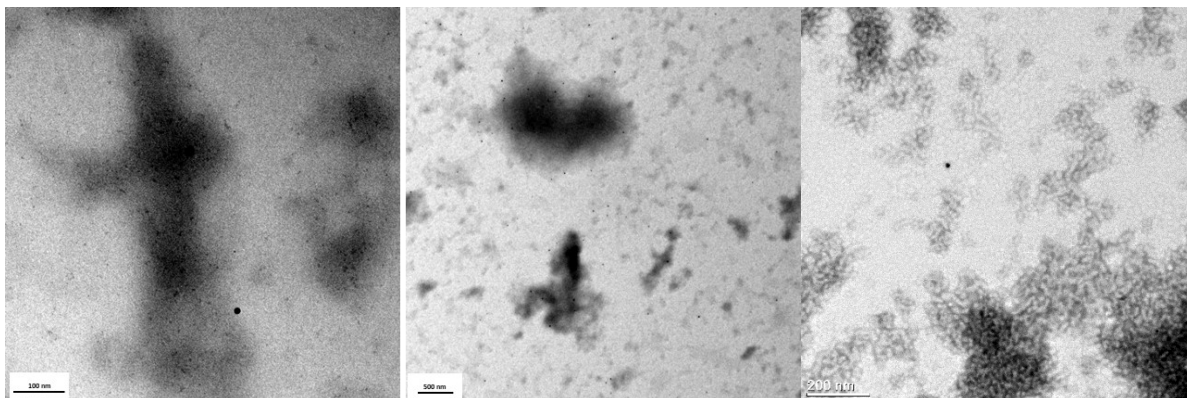


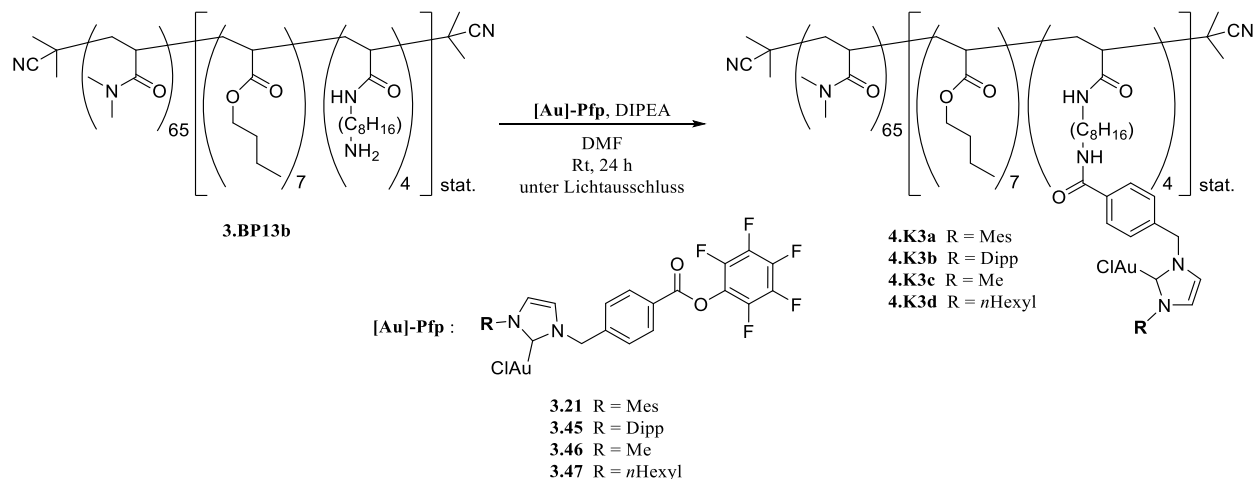
Abbildung 70: TEM-Aufnahmen von **4.K2a** (links: Vergrößerungsskala 100 nm; mitte: Vergrößerungsskala: 500nm; rechts: kontrastiert mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 200nm).

Dazu wurden die TEM-Proben wieder mittels Uranylacetat kontrastiert, um so die organischen Polymerbestandteile besser darstellen zu können. Es sind eindeutig große Aggregate zu erkennen. Da nicht ausreichend Substrat für die TEM-Messungen zur Verfügung stand, wurden keine weiteren Messungen vorgenommen. Dennoch kann von einer erfolgreichen Immobilisierung ausgegangen werden. Im späteren Abschnitt 4.3.6 soll noch einmal die Morphologie der Aggregate mit den anderen Polymeren verglichen werden.

4.3.4 Funktionalisierung des Octylamin-funktionalisierten Blockcopolymers mit verschiedenen substituierten NHC-Gold(I)komplexen

Die Funktionalisierung mit den verschiedenen NHC-Goldkomplexen des Octylamin-funktionalisierten Blockcopolymer **3.BP13b** erfolgte analog zu der von **4.K1a** in DMF und mit DIPEA als Base unter Lichtausschluss und ist in Schema 50 dargestellt.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer



Schema 50: Synthese der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere **4.K3a**, **4.K3b**, **4.K3c** und **4.K3d**.

Die Funktionalisierung des Polymers **3.BP13b** mit den NHC-Au(I)-Komplexen mit variierenden NHC-Substituenten konnte in allen Fällen erfolgreich durchgeführt werden. Die Quantifizierung der immobilisierten Komplexe erfolgte auch hier mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 71). Zur Bestimmung der Anzahl der immobilisierten Goldkomplexe wurde das Integral der Verschiebung der CH_2 -Gruppe bei 5.53 ppm (**a**) herangezogen, beispielhaft gezeigt am ^1H -NMR-Spektrum des funktionalisierten Polymers **4.K3b**. Es konnten alle Aminfunktionalitäten des Polymers mit dem Goldkomplex umgesetzt werden.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

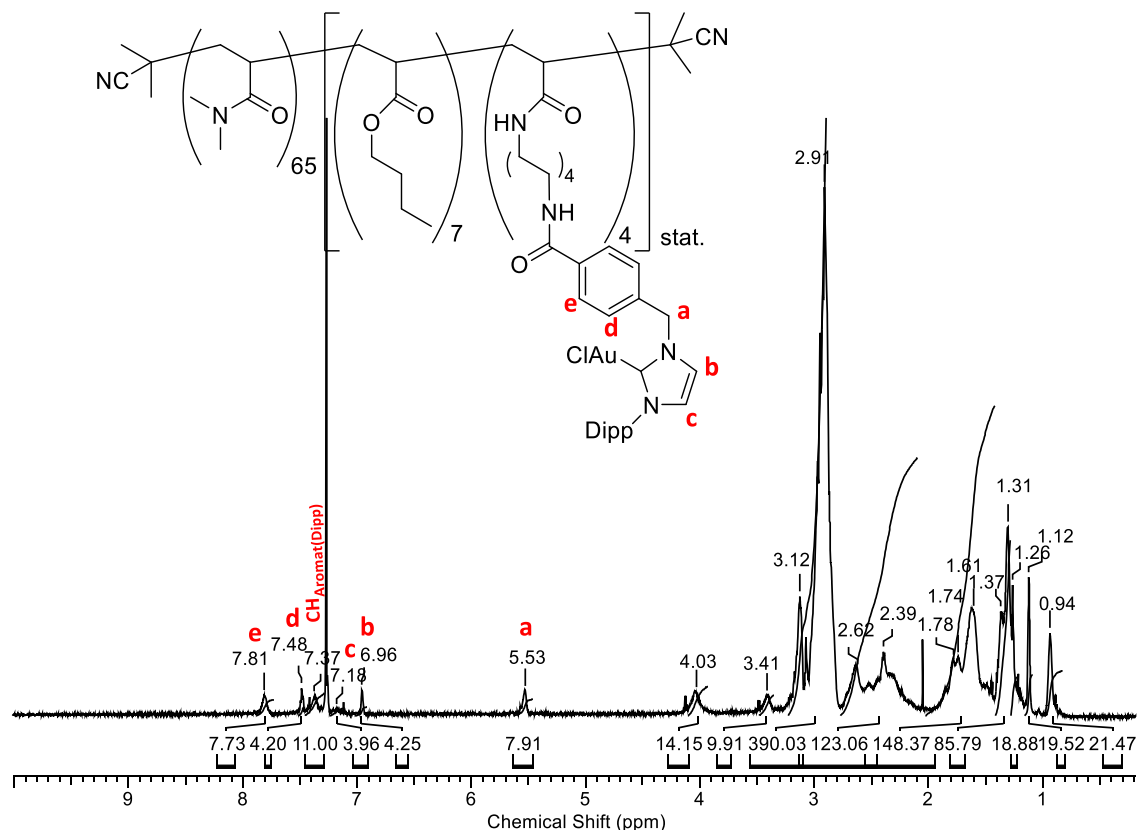


Abbildung 71: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des amphiphilen, polymeren Katalysators **4.K3b** in CDCl_3 .

Wie auch bei den beiden anderen Polymersystemen konnten die polymeren Katalysatoren mit dem *n*-Octyllinker in moderaten bis guten Ausbeuten von 51% bis 74% erhalten werden. DLS-Messungen ergaben eine deutliche Zunahme der hydrodynamischen Durchmesser im Vergleich zum Ausgangspolymer. Dies entspricht den Erwartungen, da mit der Funktionalisierung der freien Amine auch die Hydrophobizität des hydrophoben Blocks, der das Mizellinnere darstellt, deutlich steigt und ein weiterer Beleg für eine erfolgreiche Immobilisierung der Katalysatoren ist. Auch hier zeigt sich, dass die relativen Größen der NHC-Substituenten einen Einfluss auf die Mizellgröße haben, wie es bereits in den vorangegangenen Systemen zu sehen war. (Dipp > Mes \sim / > *n*Hexyl > Me).

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

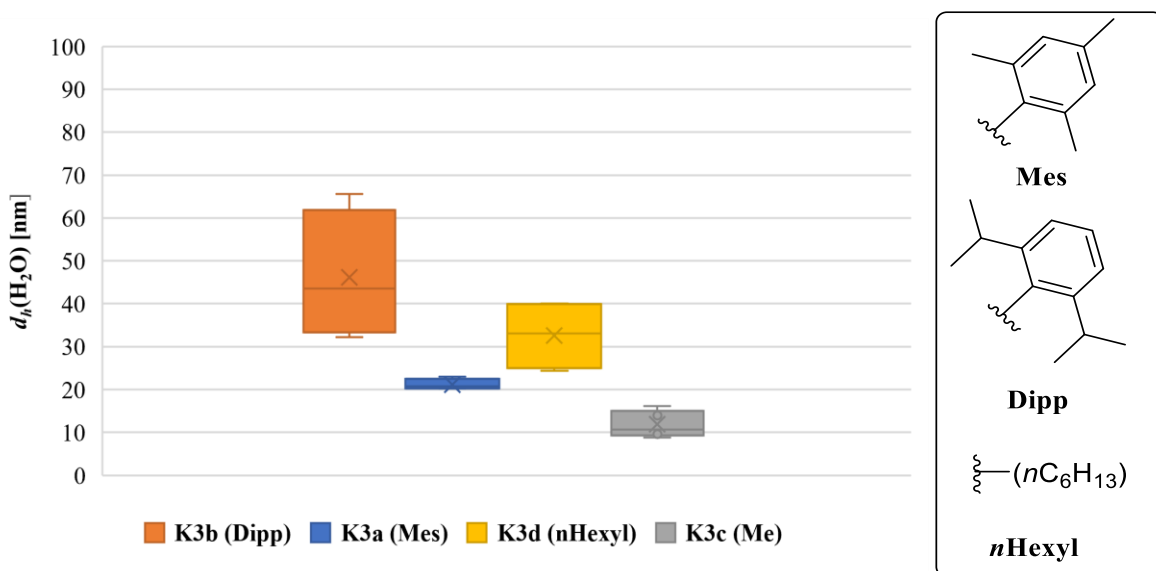
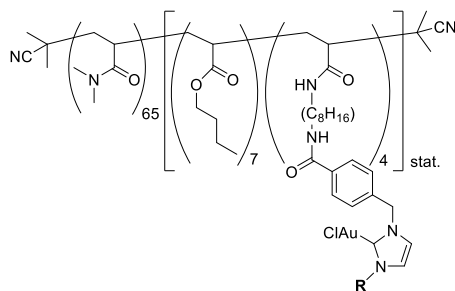


Abbildung 72: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser d_h der Polymere **4.K3a -d** in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.

Mittels Fluoreszenzspektroskopie konnte eine *cmc* von 0.0001 mM für das Polymer **4.K3a** ermittelt werden. Alle analytischen Daten sind noch einmal in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Analytische Daten der polymeren Katalysatoren **4.K3a**, **4.K3b**, **4.K3c** und **4.K3d**.



	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	AOA ^[a] (theo.)	AOA-Au ^[a] (theo.)	R	M_n ^[a] [g/mol]	d_h ^[b] [nm]	PDI ^[b]	Ausbeute [%]
WJ47	65 (70)	7 (8)	4 (5)	-	-	8098	7.4 ± 1.4	0.34	-
4.K3a	65 (65)	7 (7)	-	4 (4)	Mes	10409	20.1 ± 2.3	0.29	74
4.K3b	65 (60)	7 (7)	-	4 (4)	Dipp	10577	50.9 ± 11.9	0.26	57
4.K3c	65 (60)	7 (7)	-	4 (4)	Me	9992	11.9 ± 2.8	0.14	51
4.K3d	65 (60)	7 (7)	-	4 (4)	n-Hexyl	10272	32.6 ± 7.2	0.31	55

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

Die TEM-Aufnahmen von Polymer **4.K3a** zeigen, anders als die Ergebnisse der vorangegangenen Polymere, eine deutliche Lokalisation des Goldkomplexes im Randbereich der sphärischen Aggregate (Abbildung 73).

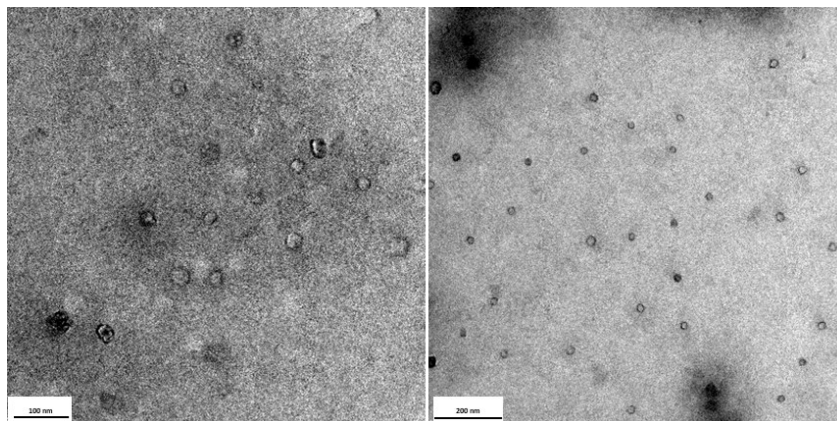
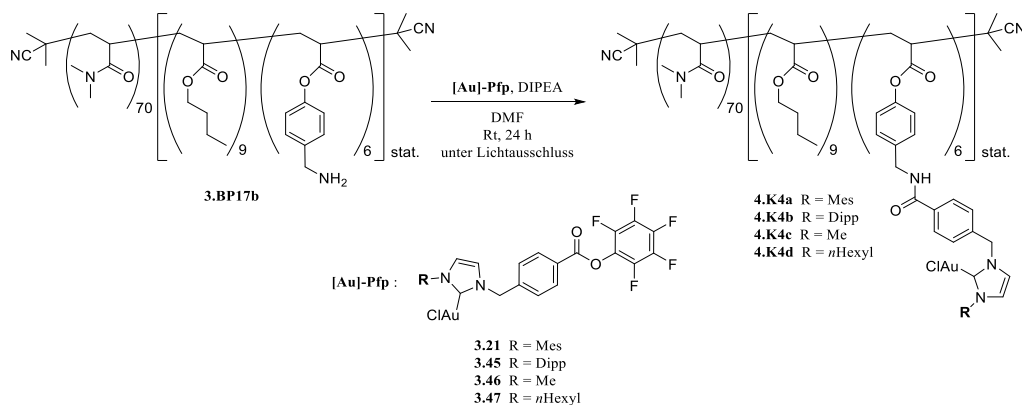


Abbildung 73: TEM-Aufnahmen von **4.K3a** (links: Vergrößerungsskala 100 nm; rechts: Vergrößerungsskala 200 nm).

Dies erklärt auch die im Verhältnis geringeren hydrodynamischen Durchmesser im Vergleich zu den Polymeren mit den Ethyl- bzw. Pentyllinker. Vermutlich führt der lange Octyllinker zu einer erhöhten Flexibilität des Katalysators und ermöglicht die Anordnung im Grenzbereich zur wässrigen Phase.

4.3.5 Funktionalisierung des Benzylamin-funktionalisierten Blockcopolymer **3.BP17b** mit verschiedenen substituierten NHC-Gold(I)komplexen

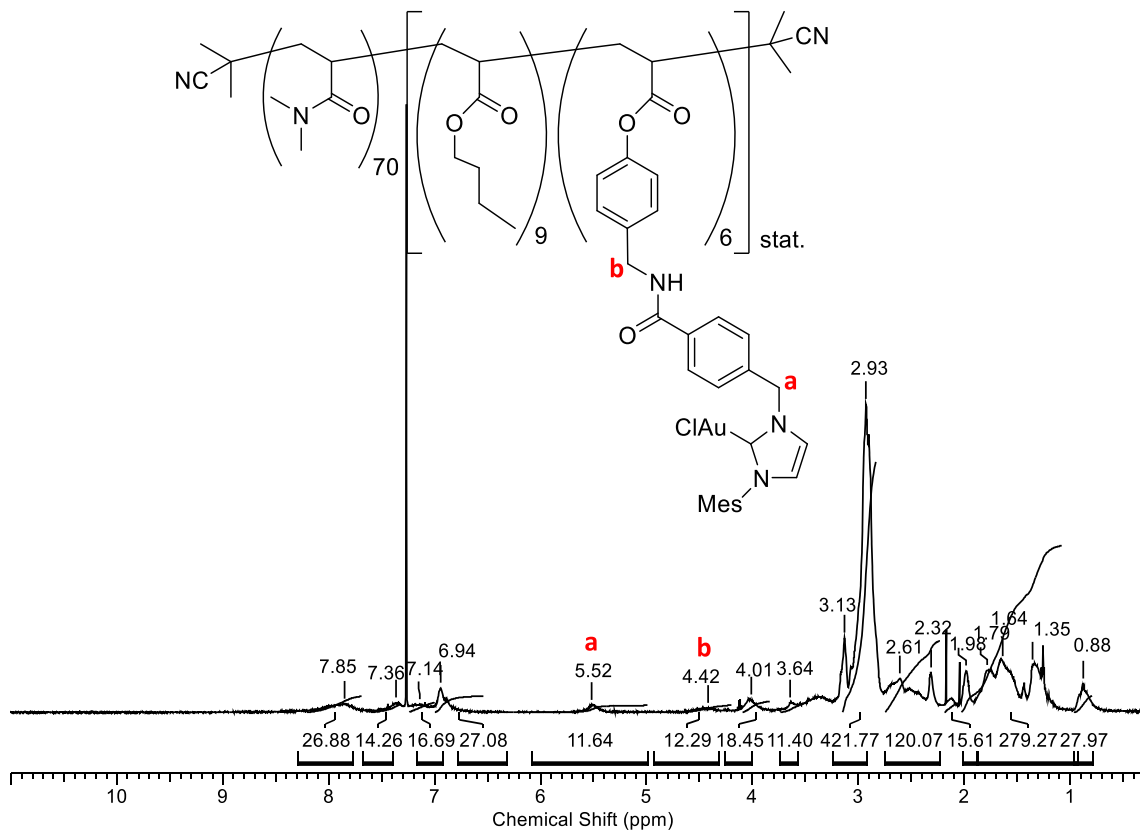
Zuletzt erfolgte die Funktionalisierung des Benzylamin-funktionalisierten Polymer **3.BP17b** mit verschiedenen NHC-Gold(I)komplexen. Die Synthese ist in Schema 51 dargestellt.



Schema 51: Immobilisierung des Komplexes R-[Au]-Pfp an dem Polymer **BP16b**.

Das Amin-funktionalisierte Polymer **3.BP17b** konnte quantitativ mit den NHC-Gold(I)-Komplexen funktionalisiert werden. Lediglich die Umsetzung mit dem Methyl-funktionalisierten NHC-Gold(I)-Komplex **3.46** war nicht erfolgreich. Hier verfärbte sich die Reaktionslösung bereits beim Lösungsvorgang stark violett, was für die Zersetzung des Katalysators spricht. Die Quantifizierung des immobilisierten Komplexes erfolgte auch hier mittels 1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 74). Zur Bestimmung der immobilisierten Katalysatoren wurde wieder die Verschiebung **a** der CH_2 -Gruppe bei 5.52 ppm (12 Protonen) herangezogen. Die Verschiebung der CH_2 -Gruppe des Linkers (**b**) erfährt durch die Amidbindung ebenfalls eine deutliche Tieffeldverschiebung zu 4.42 ppm und belegt die Immobilisierung von 6 NHC-Gold(I)komplexen am Polymer.

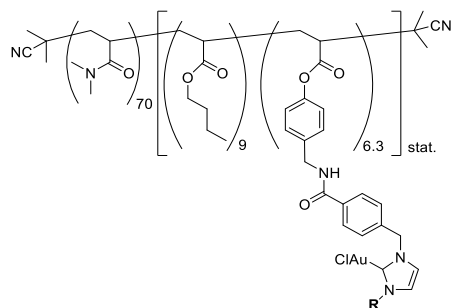
4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer



DLS-Messungen ergaben eine deutliche Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers auf 74.4 bis 86.4 nm. Das Ausgangspolymer **3.BP17b** wies lediglich im Vergleich einen Durchmesser von 8.5 nm auf. Es ist zu erkennen, dass die Polymere mit den aromatischen NHC-Substituenten etwas größere hydrodynamische Durchmesser aufweisen. Dies ist vermutlich auch hier auf einen größeren Raumbedarf der Substituenten im hydrophoben Kern zurückzuführen. Insgesamt konnten moderate bis gute Ausbeuten von 50 % bis 68 % erzielt werden. Mittels Fluoreszenzspektroskopie konnte eine *cmc* von 0.0001 mM für das Polymer **4.K4a** ermittelt werden. Alle Daten sind noch einmal in Tabelle 19 zusammengefasst.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Tabelle 19: Analytische Daten der Polymere **3.BP17b**, **4.K4a**, **4.K4b** und **4.K4d**.



	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	APhA ^[a] (theo.)	APhA- Au ^[a] (theo.)	R	M_n ^[a] [g/mol]	d_h ^[b] [nm]	PDI ^[b]	Ausbeute [%]
3.BP17b	70 (60)	9 (9)	6 (5)	-	-	9326	8.5 ± 1.6	0.32	-
4.K4a	70 (70)	9 (9)	-	6 (6)	Mes	12728	74.4 ± 12.8	0.09	68
4.K4b	70 (70)	9 (9)	-	6 (6)	Dipp	12987	96.4 ± 13.0	0.14	50
4.K4d	70 (70)	9 (9)	-	6 (6)	nHexyl	12501	64.2 ± 8.0	0.29	68

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

Wie auch bereits bei den vorangegangenen polymeren Katalysatoren nehmen die Größe der Mizellen mit steigendem sterischem Anspruch am immobilisierten NHC-Liganden zu. So weist der Katalysator **4.K4b** mit dem Diisopropylphenylsubstituenten (Dipp) den größten Durchmesser von 96.4 ± 13.0 nm auf, während **4.K4d**, welcher einen *n*-Hexylrest trägt, den kleinsten Durchmesser in dieser Reihung mit 64.2 ± 8.0 nm auf.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

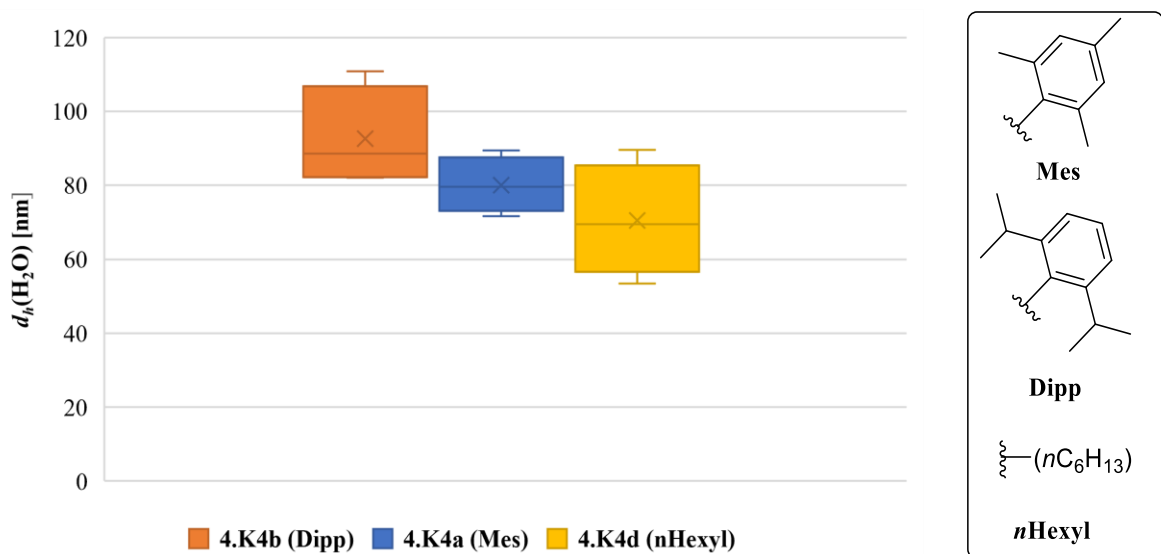


Abbildung 75: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser der Polymere **4.K4a -d** in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.

Des Weiteren wurde auch das Polymer **4.K4a** mittels TEM vermessen, um auch hier einen Verbleib des Katalysators im Mizellkern zu belegen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 76** zu sehen.

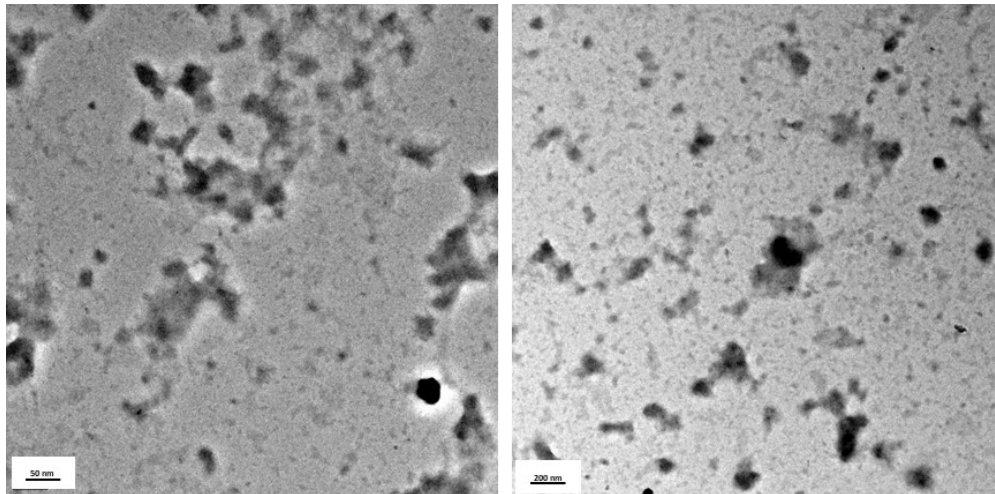


Abbildung 76: TEM-Aufnahmen von **4.K4a** (links: Vergrößerungsskala 50 nm; rechts: Vergrößerungsskala 200nm).

Diese belegen eindeutig die Lokalisation des Katalysators im Mizellinneren und das Vorhandensein sphärischer Aggregate. Allerdings sind auch stäbchenartige Morphologien zu erkennen. Dies soll im folgenden Abschnitt näher diskutiert werden.

4.3.6 Morphologische Betrachtung der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere 4.K1a bis 4.K4a

Für die Darstellung der Strukturen der sich bildenden Aggregate wurden einige ausgewählte Proben mittels Uranylacetat kontrastiert und abermals mittels TEM vermessen. Dabei sollen insbesondere mögliche morphologische Unterschiede bei variierenden Linker- und NHC-Substituentenfragmente betrachtet und verglichen werden. Außerdem sollen die erhaltenen hydrodynamischen Durchmesser (d_h) mit den ermittelten Partikelgrößen aus den TEM-Aufnahmen verglichen werden. Die ausgewählten Polymere für den Vergleich der NHC-Substituenten sind in Abbildung 77 strukturell aufgeführt. Unter den jeweiligen Polymeren sind die erhaltenen TEM-Aufnahmen dargestellt. Alle TEM-Aufnahmen wurden von *Volker Brandt, AG Tiller* aufgenommen.

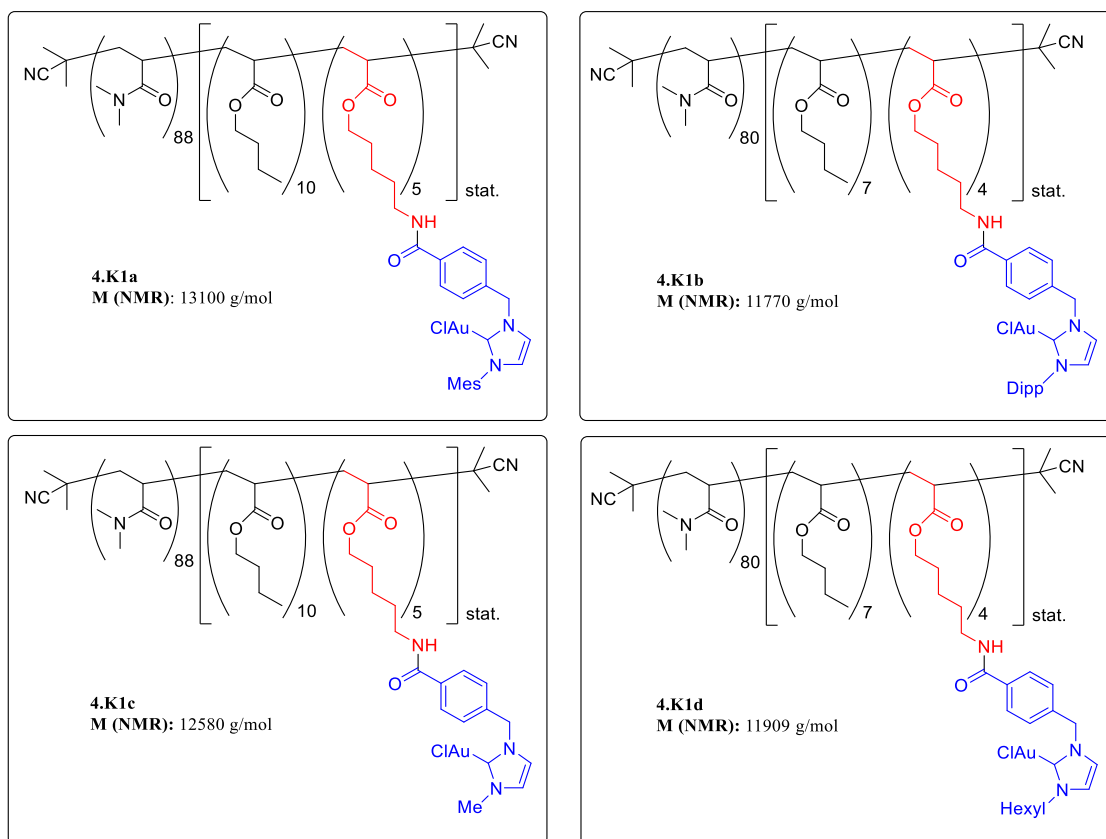


Abbildung 77: Molekülstruktur der mittels TEM vermessenen Polymere **4.K1a**, **4.K1b**, **4.K1c** und **4.K1d** mit variierenden Substituenten am NHC-Liganden.

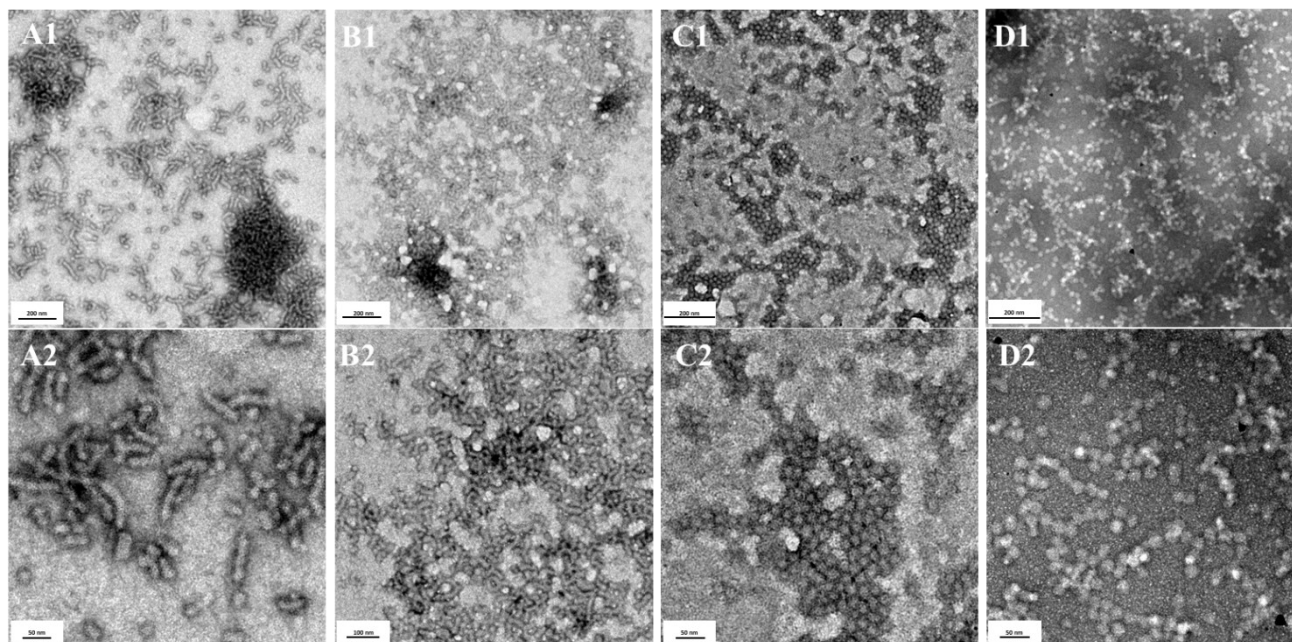


Abbildung 78: TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K1a** (A1 – A2), **4.K1b** (B1 – B2), **4.K1c** (C1 – C2) und **4.K1d** (D1 – D2). Angefertigt von *Volker Brandt* in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Tiller*.

In den TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K1c** und **4.K1d** mit alkyliischen Substituenten (Me, *n*Hexyl) am NHC-Liganden ist deutlich eine homogene Verteilung von sphärischen Aggregaten zu sehen. Die Polymere **4.K1a** und **4.K1b** hingegen zeigen eine eher heterogene Morphologie von sphärischen und stäbchenartigen Überstrukturen. Diese Polymere weisen arylische Substituenten (Me, Dipp) am NHC-Liganden auf. Die Selbstorganisation und die sich daraus ergebende Morphologie der einzelnen Polymere kann hier mit dem steigenden hydrophoben Anteil im hydrophoben Polymerteil und dem erhöhten Platzbedarf der jeweiligen Gruppen erklärt werden. Über die Form der sich bildenden Aggregate entscheidet der sogenannte Packungsparameter p . Dieser definiert das Verhältnis von hydrophilen/solvophilen und hydrophoben/ solvophoben Anteil im Amphiphil zueinander und ermöglicht die Zuordnung von Packungsparameter zu verschiedenen, sich ausbildenden Morphologien. Im Wesentlichen ändert sich die Morphologie mit zunehmendem Volumenverhältnis von dem solvophilen (hydrophilen) und dem solvophoben (hydrophoben) Polymeranteil, von kugelförmigen Mizellen ($p \leq 0.33$) über Stäbchenmizellen ($0.3 \leq p \leq 0.5$) bis hin zu Vesikeln ($0.5 \leq p \leq 1$).^{[169][170]} Somit erfolgt hier bei den Polymeren **4.K1a** und **4.K1b** neben der Ausbildung von sphärischen auch die von stäbchenartigen Mizellen. Dies kann auch als Erklärung für die relativ großen Fehler in den DLS-Messungen herangezogen werden.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Diese sind bei den Polymeren mit arylischen Substituenten besonders ausgeprägt (Tabelle 20, Eintrag 1 und 2). Neben dem Morphologievergleich sollten auch die ermittelten Größen durch die DLS-Messungen mit denen der TEM-Abbildungen verglichen werden. Dazu wurde die Größe der jeweiligen Aggregate mithilfe des Bildauswertungsprogramm *ImageJ* über die TEM-Aufnahmen bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 20 aufgeführt und denen aus den DLS-Messungen gegenübergestellt.

Tabelle 20: Vergleich der ermittelte hydrodynamische Durchmesser (d_h) der Polymer **4.K1a** bis **4.K1d** mit den ermittelten Partikelgrößen aus den TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K1a** bis **4.K1d**.

Eintrag	Polymer	TEM-Abb.	R	$d_h^{[a]}$ [nm]	$d_{TEM}^{[b]}$ [nm]	$d_{TEM}^{[c]}$ [nm]	Morphologie
1	4.K1a	A1-A2	Mes	65.1 ± 10.3	55.1 ± 1.1	62.5 ± 14.4	Sphärisch bis Stäbchenartig
2	4.K1b	B1-B2	Dipp	77.2 ± 11.0	60.0 ± 7.2	59.3 ± 9.3	Sphärisch bis Stäbchenartig
3	4.K1c	C1-C2	Me	29.7 ± 4.5	42.1 ± 7.5	32.4 ± 2.5	Sphärisch
4	4.K1d	D1-D2	nHexyl	27.1 ± 13.3	29.0 ± 2.5	24.8 ± 3.0	Sphärisch

[a] Bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser; [b] bestimmt über die unkontrastierten TEM-Aufnahmen mithilfe des Bildauswertungsprogramms *ImageJ*; [c] bestimmt über die kontrastierten TEM-Aufnahmen (Uranylacetat) mithilfe des Bildauswertungsprogramms *ImageJ*.

Die Durchmesser, die aus dem TEM-Aufnahmen ermittelt wurden, stimmen gut mit denen aus den DLS-Messungen überein. Tendenziell sind sie etwas kleiner, was auf die Vermessung von getrockneten Proben bei den TEM-Aufnahmen zurückzuführen ist. Bei den DLS-Messungen handelt es sich um die hydrodynamischen Durchmesser, welche in Lösung vermessen werden.

Ähnliche Ergebnisse konnte auch beim Vergleich der verschiedenen Linkersysteme beobachtet werden.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

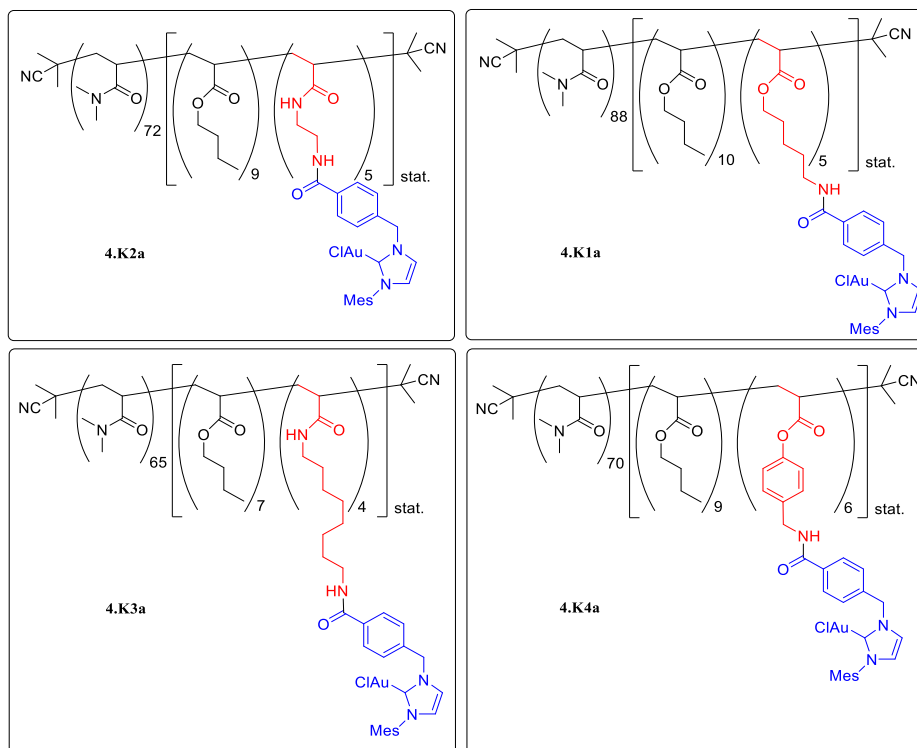


Abbildung 79: Molekülstruktur der mittels TEM untersuchten Polymere **4.K2a** (Ethyl), **4.K1a** (Pentyl), **4.K3a** (Octyl) und **4.K4a** (Benzyl) mit variierenden Linkerfragmenten zum Polymerrückgrat.

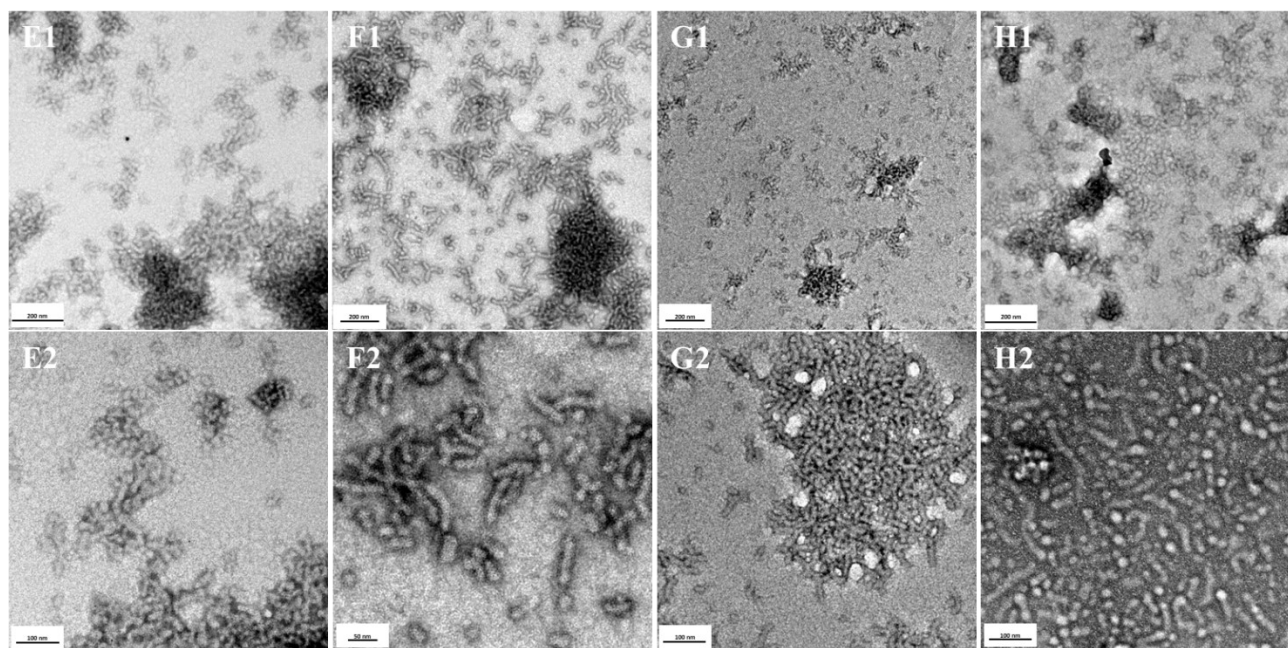


Abbildung 80: TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K2a** (E1– E2), **4.K1a** (F1– F2), **4.K3a** (G1– G2) und **4.K4a** (H1 – H2). Angefertigt von *Volker Brandt* in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Tiller*.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Mit zunehmendem hydrophobem Anteil im hydrophoben Polymerteil und dem erhöhten Platzbedarf der jeweiligen funktionellen Gruppen nimmt auch hier die Tendenz zur Bildung von stäbchenartigen Mizellen zu. Die einzige Ausnahme bildet das Polymer mit dem Octyllinker (**K3a**). Dies zeigt einen deutlich erhöhten Anteil an sphärischen Aggregaten. Die erhöhte Flexibilität des Linkers führt zu einer Orientierung des Katalysators in den Randbereich der Mizelle, was eine effektivere Packung der hydrophoben Anteile im Mizellkern ermöglicht. Das erklärt auch den deutlich geringeren hydrodynamischen Durchmesser (~21 nm, Eintrag 3, Tabelle 21) im Vergleich zu den anderen Linkersystemen (42 - 74 nm, Eintrag 1, 2 und 4, Tabelle 21). Das Polymer **K4a** hingegen zeigt deutlich mehr stäbchenartige Morphologien, was auch hier mit der zusätzlichen arylischen Funktionalitäten im Linkerfragment begründet werden kann. Bei allen vermessenen Polymeren stimmen die ermittelten Größen aus den TEM-Aufnahmen mit den hydrodynamischen Durchmessern aus den DLS-Messungen gut überein.

Tabelle 21: Vergleich der ermittelte hydrodynamische Durchmesser (d_h) der Polymer **4.K1a** bis **4.K4a** mit den ermittelten Partikelgrößen aus den TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K1a** bis **4.K4a**.

Eintrag	Polymer	TEM-Abb.	Linker	$d_h^{[a]}$ [nm]	$d_{\text{TEM}}^{[b]}$ [nm]	$d_{\text{TEM}}^{[c]}$ [nm]	Morphologie
1	4.K2a	E1-E2	-(CH₂)₂-	42.4 ± 11.2	n.b.	35.7 ± 4.4	Sphärisch bis Stäbchenartig
2	4.K1a	F1-F2	-(CH₂)₅-	65.1 ± 10.3	55.1 ± 1.1	62.5 ± 14.4	Sphärisch bis Stäbchenartig
3	4.K3a	G1-G2	-(CH₂)₈-	21.2 ± 1.1	26.4 ± 5.1	24.4 ± 2.3	Mehr Sphärisch als Stäbchenartig
4	4.K4a	H1-H2	-Benzyl-	74.4 ± 12.8	68.5 ± 3.2	52.5 ± 13.5	Mehr Stäbchenartig als sphärisch

[a] Bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser; [b] bestimmt über die unkontrastrierten TEM-Aufnahmen mithilfe des Bildauswertungsprogramms *ImageJ*; [c] bestimmt über die kontrastrierten TEM-Aufnahmen (Uranylacetat) mithilfe des Bildauswertungsprogramms *ImageJ*.

4.4 Zusammenfassung

Es konnte erfolgreich ein NHC-Gold(I)-funktionalisiertes amphiphiles Polymer ausgehend von einem Amin-funktionalisiertem RAFT-Blockcopolymer erhalten werden. Dieses bildet in Wasser sphärische und stäbchenartige Mizellen mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 65.1 ± 10.3 nm aus. Die *cmc* dieses Polymersystems liegt bei 0.001 mmol/L. Die katalytische Aktivität dieses Systems konnte zunächst mittels der Zyklisomerisierung des Allens **3.55** in Wasser mit einem quantitativen Umsatz nach 24 h Reaktionszeit generell nachgewiesen werden. Eine Optimierung der Katalyse erfolgt in Kapitel 5.

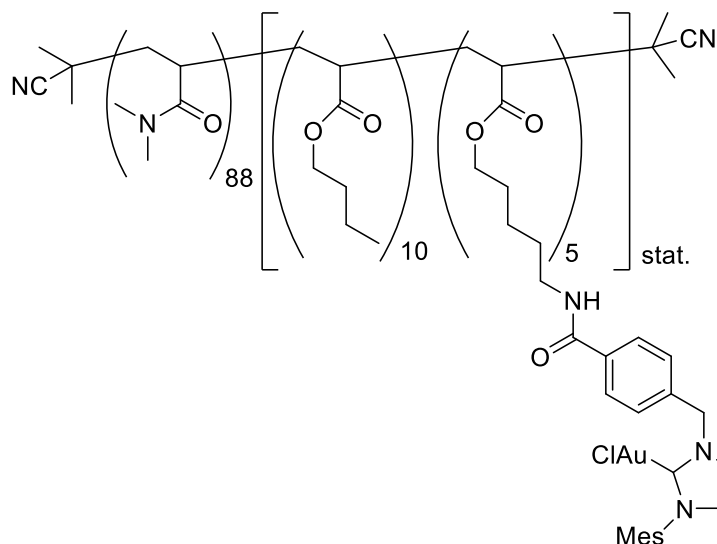


Abbildung 81: Struktur des polymeren NHC-Gold(I)-Komplexes **4.K1a**.

Nach erfolgreicher Synthese wurden verschiedene Polymerzusammensetzungen mit unterschiedlichen NHC-Gold(I)-Komplexen nach einem Baukastenprinzip realisiert und charakterisiert. Dabei wurde neben der Zusammensetzung der Polymerblöcke auch die Linkerfragmente der jeweiligen Aminmonomere variiert und deren Effekt auf die Morphologie der Amphiphile untersucht. Ebenfalls wurden verschieden substituierte Goldkomplexe für die Immobilisierung verwendet. Die erzielten Strukturen sind in Abbildung 82 zusammengefasst.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

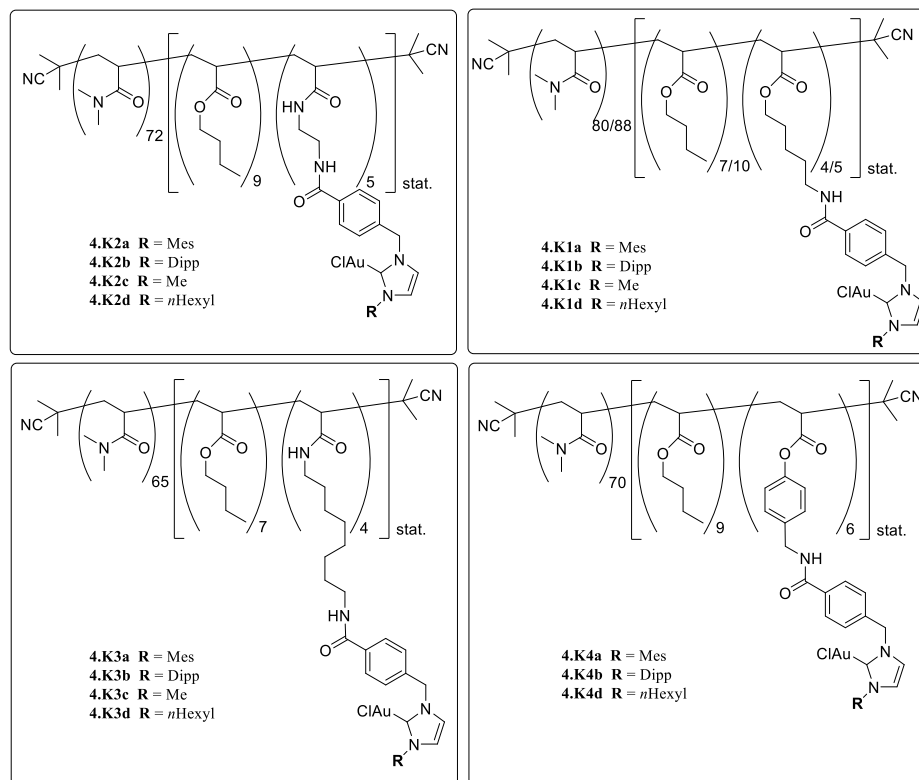


Abbildung 82: Strukturen der erhaltenen amphiphilen, polymeren Katalysatoren.

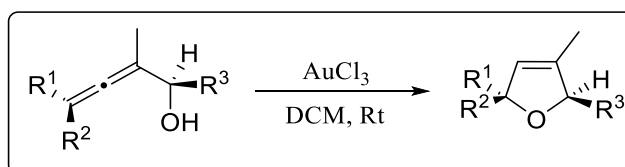
Bei dem Vergleich der Größen der sich ausbildenden Aggregate in Wasser wurde deutlich, dass mit zunehmenden hydrophoben Polymeranteil auch die Größe der sich in Wasser bildenden Aggregate zunimmt. Das konnte ebenfalls mittels TEM-Aufnahmen belegt werden. Außerdem zeigte sich, dass sich bei den Polymeren mit einem hohen arylischen Funktionalisierung sowohl sphärische als auch stäbchenartige Morphologien in Wasser ausgebildet werden. Unkontrastrierte TEM-Aufnahmen belegten zusätzlich den Verbleib des Goldkatalysators im Mizellkern der sich bildenden Aggregate. Lediglich bei dem Polymer **4.K3a** konnte eine Lokalisation im Grenzbereich des Mizellkerns festgestellt werden, was ebenfalls in kleineren hydrodynamischen Durchmessern im Vergleich zu den anderen Polymeren, trotz Zunahme des hydrophoben Massenanteils führte.

Nach erfolgreicher Synthese der polymeren Katalysatoren sollte im Folgenden deren katalytische Aktivität in der mizellaren Katalyse in Wasser untersucht werden und die Reaktionsbedingungen der Zykloisomerisierung von α -Hydroxyallenen optimiert werden. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf den strukturellen Einfluss der Polymere auf die Katalyse und ihre Rezyklierbarkeit gelegt werden.

5. Anwendung der funktionalisierten Blockcopolymere in der Cycloisomerisierung von α -Hydroxyallen und dessen Optimierung

5.1 Grundlagen

Im Jahre 2000 gelang *Hashmi et al.* erstmals die Umsetzung verschieden funktionalisierter α -Allenone zu den entsprechenden Furanen mithilfe der Gold-katalysierten Zyklusomerisierung.^[171] Kurz darauf berichtete *Krause et al.* im Jahr 2001 von der erfolgreichen Synthese von chiralen 2,5-Dihydrofuranen ausgehend von α -Hydroxyallenene mithilfe des einfachen Goldkatalysators AuCl_3 in unpolaren Lösungsmitteln.^[172] Die gewählten Reaktionsbedingungen weisen eine hohe Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen wie Carbonylgruppen, freien Alkoholen und Säure-labilen Schutzgruppen auf.



Schema 52: Gold-katalysierte Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallenene zu 2,5-Dihydrofuranen.

Der Mechanismus der Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallene verläuft analog zu dem der anderen Mehrfachbindungen. Zunächst koordiniert der carbophile Goldkatalysator an die allenische Doppelbindung (**A**) und aktiviert dadurch das π -System des Allens für den nukleophilen Angriff der Hydroxygruppe (**B**). Dieser erfolgt in einer 5-*endo*-Zyklisierung zu einer zwitterionischen Spezies (**C**). Es schließt sich wieder eine Protodeaurierung an, welche das Dihydrofuran (**D**) und den regenerierten Goldkatalysator (**E**) freisetzt.^[227] Der letzte Schritt erweist sich oftmals als Geschwindigkeits-bestimmender Schritt der Reaktion.^[173]

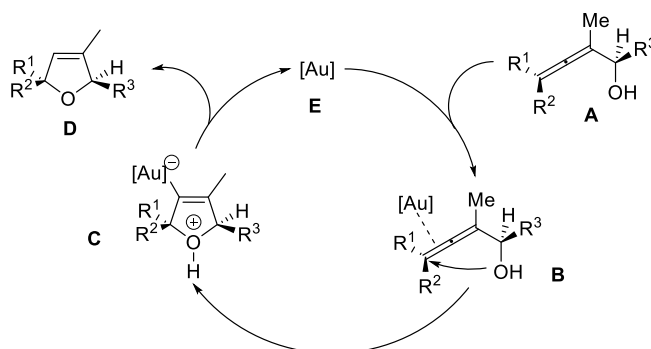


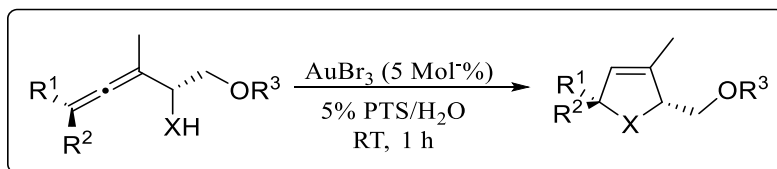
Abbildung 83: Mechanismus der $[\text{Au}]$ -katalysierten Cycloisomerisierung von α -Hydroxyallenene.

In den folgenden Jahren konnten weitere funktionalisierte allenische Strukturen für Zyklisierungsreaktionen erschlossen werden.^[173] Dazu zählen neben den α - und β -Hydroxyallenen auch Amino- und Thioallene, sowie allenische Ester und Carbonsäuren.^[173,174] Die resultierenden Heterozyklen bilden ein interessantes Strukturmotiv, insbesondere in der stereoselektiven Naturstoffsynthese. Der Achse-zu-Zentrum-Chiralitätstransfer ermöglicht das gezielte Einbringen von Chiralitäten ausgehend vom eingesetzten Allen. Alternativ kann durch den Einsatz von chiralen Ligandensystemen die Umsetzung von achiralen Allenen in chirale Struktur motive erfolgen. Dabei wird die Bildung von 5- oder 6-gliedrigen Ringsystemen bevorzugt. Dies ist die Grundlage für das enorme Potenzial der Goldkatalyse für den Zugang zu Naturstoffen bzw. Naturstoffanaloga wie Furanomycinanaloga^[175], β -Carbolinalkaloide wie (-)-Isocyclocapitellin^[174] und dem Sesquiterpen (*R,R,R*)-Bejarol und seinem (*3R,5S,9R*)-Isomer.^[176]

5.1.1 Aktueller Stand der Forschung

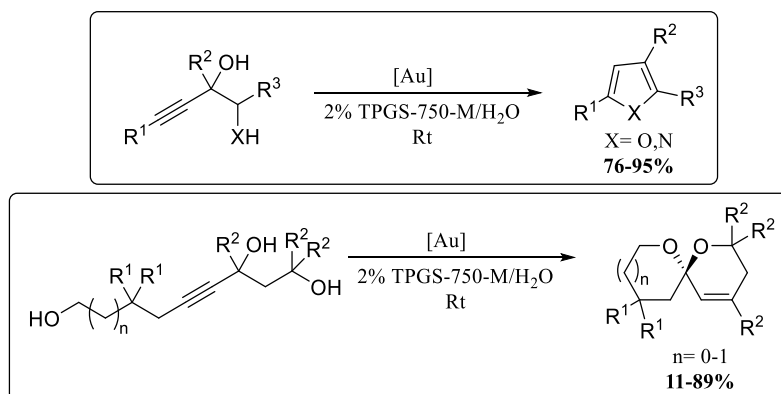
Um die Goldkatalyse nach dem Grundkonzept der nachhaltigen Chemie weiterzuentwickeln gibt es verschiedene Ansatzpunkte. Zum einen erlaubt der Wechsel von leicht entflammaren organischen Lösungsmitteln gegen „grüne“ Reaktionsmedien wie Wasser das etablieren von einigen ökologische und wirtschaftliche Vorteilen. Ebenso wird dadurch eine ungefährlichere Handhabung von Reaktionen möglich. Ein weiterer wichtiger Punkt zur nachhaltigen Anwendung ist die Wiederverwertbarkeit von Goldkatalysatoren. Ermöglicht werden kann dies durch verschiedene Modifikationen der Katalysatorsysteme, zum Beispiel durch entsprechende Trägermaterialien und den Einsatz von Additiven während der Reaktionsführung.

Ein wiederverwertbares, mizellares System wurde von *Krause et al.* in Zusammenarbeit mit *Lipshutz et al.* 2011 veröffentlicht, bei dem verschiedene α -funktionalisierte Allene mithilfe der bereits erwähnten PTS- und TPGS-750-M-Systeme als Amphiphile bei milden Reaktionsbedingungen umgesetzt wurden. Es konnten moderate bis sehr gute Ausbeuten (42-88 %) erzielt werden.^[19] Der Einsatz von Salzen innerhalb der mizellaren Goldkatalyse wurde hier untersucht und zeigte eine deutliche Steigerung der Umsätze der Substrate. Ebenfalls konnte das System über mehrere Reaktionszyklen wiederverwendet werden.^[19,227]



Schema 53: Mizellare goldkatalysierte Cycloisomerisierung von α -funktionalisierten Allenen mit PTS als Amphiphil.

Nur drei Jahre später gelang es ebenfalls *Krause et al.* mithilfe des PTS-Systems verschiedene Heterozyklen und Spiroverbindungen im mizellaren Reaktionsmedium zu synthetisieren, ausgehend von Diolen und Triolen.^[132] Dabei konnten sehr gute (76-95 %) und bei den Spiroverbindungen mäßig gute bis sehr gute Ausbeuten (11-89 %) erzielt werden. Die Produktbildung wurde dabei durch den hydrophoben Effekt begünstigt. Auch hier zeigte der Salzeffekt seine förderliche Wirkung auf die mizellare Katalyse: Er erlaubte deutlich geringere Reaktionszeiten bei einer verminderten Katalysatorbeladung.



Schema 54: Mizellare goldkatalysierte Zyklusisomerisierung von Diolen und Triolen mithilfe von TPGS-750-M als Amphiphil.

Weiterhin stellten *Krause et al.* 2016 die Gold(III)-katalysierte Zyklusisomerisierung von Allenen in Wasser unter Verwendung von verschiedenen, amphiphilen Poly(2-oxazolin) vor. Die Untersuchung des Einsatzes von Natriumchlorid sowie die Auswirkungen der Polymerstruktur wurden auch hier durchgeführt. Wie zu erwarten war, wurde durch die Verwendung von Natriumchlorid als Additiv eine enormen Aktivitätssteigerung der katalytischen Systeme bei gleichen Reaktionsbedingungen verzeichnet^[45]

5.2 Aufgabenstellung

Gegenwärtig wurden lediglich nicht-immobilisierte Systeme in der mizellaren Goldkatalyse verwendet. Dazu gehören zum einen Amphiphile auf Vitamin E- und β -Sitosterol-Basis,^[19,132] sowie amphiphile Poly(2-oxazoline).^[45] Diese sind strukturell deutlich limitiert bzw. ermöglichen nur bedingt eine gute Rezyklierbarkeit der Katalysatoren aufgrund von Katalysatoraustrag. Aus diesem Grund sollten in dieser Arbeit der Einfluss von immobilisierten Katalysatoren in der mizellaren Katalyse untersucht werden. Im Rahmen dieses Kapitels sollen die erhaltenen amphiphilen, polymeren NHC-Au(I)-Katalysatoren auf ihre Eignung in der mizellaren Katalyse hin untersucht werden. Neben der Optimierung der mizellaren Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallen mit dem immobilisierten Katalysator soll auch der Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die Katalyse untersucht werden. Dabei sind besonders die Effekte verschiedener Linkersysteme und Substitutionsmuster am katalytischen Zentrum, sowie der Einsatz verschiedener Additive von Interesse. Eine Überprüfung der Rezyklierbarkeit der Systeme soll sich anschließen und die verschiedenen Systeme dabei miteinander verglichen werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen auch die dehydratisierende Zyklisierung von Diolen zu Furanen untersucht werden, um eine generelle Eignung der immobilisierten mizellaren Systeme zu belegen. Die Katalysen wurden dafür von *Monika Ballmann* aus dem Arbeitsgruppe *Krause* durchgeführt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Optimierung der goldkatalysierten Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallen

Im Sinne der Grünen Chemie sollte die Zyklusomerisierung in Wasser durchgeführt werden. Zunächst erfolgte die Optimierung der Reaktionsführung mit dem Polymer **4.K1.4**. Als Testsubstrat wurde das Allen **3.55** aus Kapitel 3 verwendet.

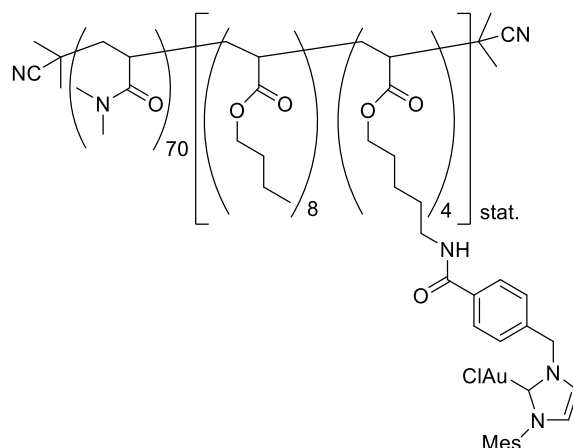


Abbildung 84: Struktur von 4.K1.4.

Goldchloroverbindungen werden normalerweise in organischen Lösungsmitteln mithilfe von Silber(I)verbindungen in ihre aktive katalytische Spezies überführt. Dabei wird Silberchlorid abgespalten, dessen Unlösbarkeit die Triebkraft dieser Umsetzung darstellt. Hier sollte zunächst ermittelt werden, welches und ob ein Silber(I)salz einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysators 4.K1.4 hat. Dazu wurde das Polymer 4.K1.4 zunächst in Wasser gelöst. Dabei wurden 5 Mol-% des Goldkatalysators bzw. 5 Mol-% des Silber(I)salzes eingesetzt. Anschließend wurde das Allen 3.55 hinzugegeben. Um dieses ausreichend zu lösen, wurde das Reaktionsgemisch eine kurze Zeit im Ultraschallbad behandelt. Dies führte zu einer Trübung des Reaktionsgemisches, was auf die Lösung des Allens in den sich ausbildenden Mizellen hindeutet. Für eine gute Vergleichbarkeit wurden die Katalysen zunächst nach 24 h abgebrochen und der Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Dazu werden die Integrale **c** (Edukt) und **m** (Produkt) miteinander ins Verhältnis gesetzt.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

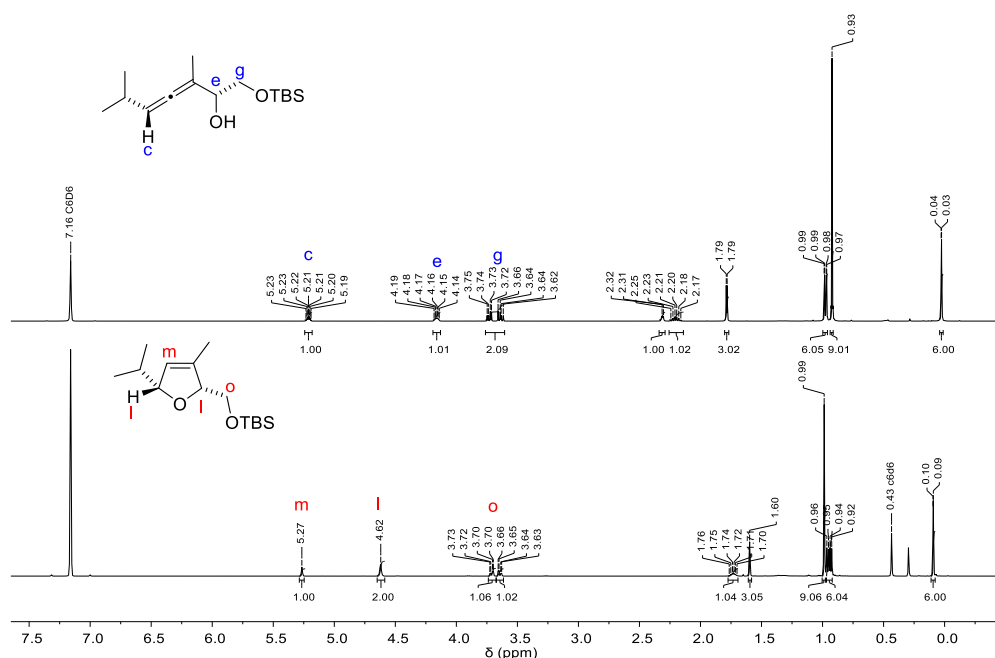
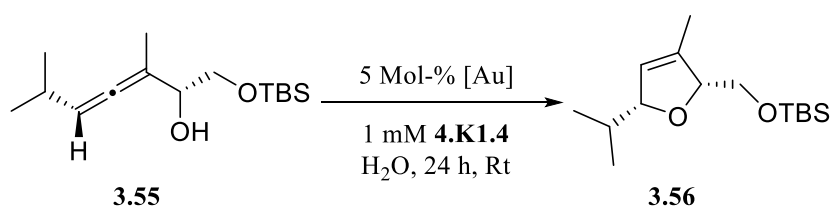


Abbildung 85: ¹H-NMR-Spektren des Allens **3.55** (oben) und des gebildeten 2,5-Dihydrofurans **3.56** (unten) und Bestimmung der zur Umsatzbestimmung herangezogenen Verschiebungen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Katalysen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Zykloisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** zu 2,5-Dihydrofuran **3.56** unter Verwendung verschiedener Silberadditive.



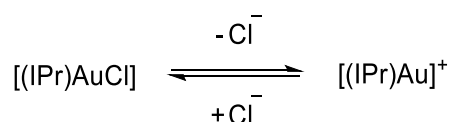
Eintrag	[Au] [mol%]	Silberadditiv 5 mol%	Umsatz ^[a] [%]
1	5	-	quant.
2	5	AgSbF ₆	71
3	5	AgOTf	80
4	5	AgBF ₄	70
5	-	AgSbF ₆	2

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Allgemein ist zu erkennen, dass der Katalysator gute bis sehr gute Umsätze des Allens ermöglicht. Bei der Reaktion ohne Anwendung eines Silberadditives konnte beobachtet

werden, dass das Polymer **4.K0a** eine sehr gute katalytische Aktivität aufweist und einen quantitativen Umsatz des Substrates in Wasser ermöglicht (Eintrag 1). Der Einsatz der Silberverbindungen in den Einträgen 2 - 4 sollte hier zu ähnlich guten Ergebnissen führen. Normalerweise kommt es durch Silbersalze zu einem quantitativen Anionenaustausch am Goldatom, wodurch sich eine katalytisch aktivere Goldspezies ausbilden sollte. Diese könnte dann zu einer kürzeren Reaktionszeit bzw. besseren Umsätzen führen. Hier ist der Trend gegenläufig. Der Einsatz der verschiedenen Silbersalze führt in allen drei Fällen sogar zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität und somit zu schlechteren Umsätzen zwischen 70 und 80 % nach 24 h Reaktionszeit. Eintrag 5 zeigt das Kontrollexperiment ohne das Polymer **4.K1.4**, nur mit einem Silbersalz. Dies zeigt, dass das Silbersalz alleine keine katalytische Aktivität aufweist und somit keinen Einfluss auf die Umsätze des Substrates hat.

Ähnliche Ergebnisse konnten bereits *Hülya Sak* und *Kathrin Belger* aus der Arbeitsgruppe *Krause* beobachten. Auch ihr Cyclodextrin-NHC-Goldkomplex und die Ammoniumsalz-funktionalisierten NHC-Goldkomplexe zeigten eine Verminderung der katalytischen Aktivität in Wasser beim Zusatz eines Silberadditives.^[130,177] Auch bei der Umsetzung anderer Substratklassen konnte dieser Effekt beobachtet werden. So zeigt *Li et al.* 2015 bei der goldkatalysierten Hydratisierung von Alkinen unter Verwendung eines (IPr)NHC-AuCl-Katalysators, dass der nicht aktivierte Goldkomplex in einem wässrigen Medium die besten Umsätze zeigte. Sie postulierten dazu einen Mechanismus, dass der neutrale (IPr)NHC-AuCl-Komplex mit der kationischen Spezies (IPr)NHCAu⁺ im Gleichgewicht steht (Schema 55).^[178]



Schema 55: Postuliertes Gleichgewicht nach *Li et al.*^[178]

Das dies zur Aktivierung des Goldkatalysators und Bildung der kationischen Goldspezies ausreicht, konnten ebenfalls *Cadierno et al.* 2013 bei der Zyklisierung von Acetylcarsbonsäuren mithilfe eines sulfonierten, wasserlöslichen NHC-Goldkomplexes zeigen.^[179]

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde zunächst eine Kinetik der Reaktion in Wasser bei Raumtemperatur ohne den Einsatz eines Additivs durchgeführt (Abbildung 86).

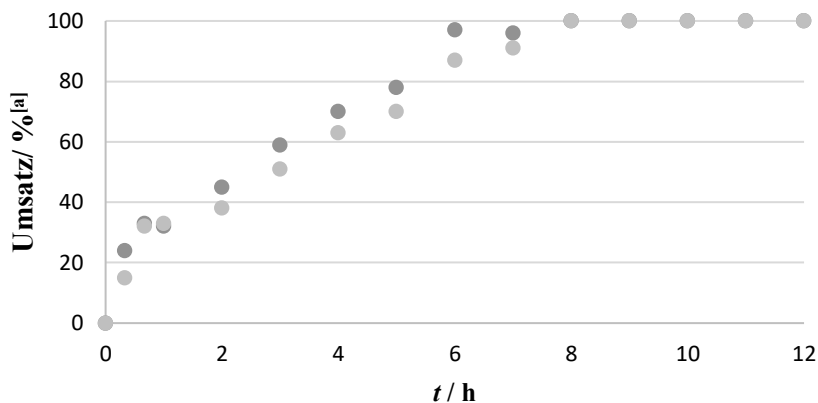


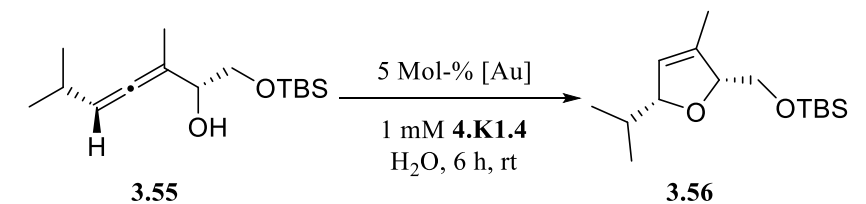
Abbildung 86: Umsatz-Zeit Untersuchung der Zyklusomerisierung von Allen **3.56** über 12 h.
(Umsatzbestimmung erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.)

Dabei zeigte sich, dass nach 8h die Reaktion bereits vollständig abgelaufen war. Für die nachfolgenden Reaktionen wurden daher eine verringerte Reaktionszeit von 6 h gewählt, um den Einfluss der einzelnen Reaktionsbedingungen besser nachvollziehen zu können.

Dennoch wurde im weiteren Verlauf eine Katalysatorkonzentration von 5 Mol-% gewählt, da mit dieser nach 6 h ein sehr guter Umsatz von 93% erzielt werden konnte. Ein ähnliches Ergebnis konnte in der Arbeitsgruppe *Krause* erzielt werden. Hier wurden verschiedene Poly(2-Oxazoline) und einfache, nicht immobilisierte Goldsalze wie AuBr_3 in der mizellaren Katalyse verwendet. Es konnte bei der Zyklusomerisierung eines nahezu identischen α -Hydroxyallens ein quantitativer Umsatz nach 6 h unter identischen Reaktionsbedingungen erzielt werden.^[45]

Im Folgenden sollte auch der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Katalyse untersucht werden. Dazu wurden verschiedene Konzentrationen des Polymers **4.K1.4** angesetzt und die Umsetzung des Substrats nach 6 h Reaktionszeit verglichen. Die erzielten Umsätze sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** zu 2,5-Dihydrofuran **3.56** unter Verwendung verschiedener Polymerkonzentrationen.



Eintrag	Amphiphil [mM]	Umsatz ^[a] [%]
1	2	88
2	1	93
3	0.5	50
4	0.125	12

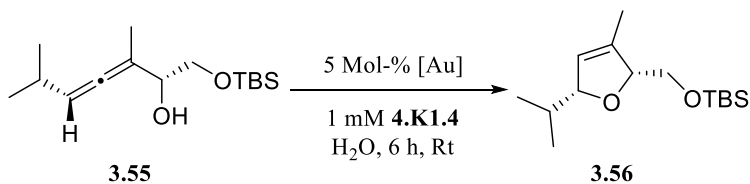
[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Mit sinkender Konzentration des NHC-Gold(I)-funktionalisierten Polymers **4.K1.4** kann hier auch eine Verschlechterung des Umsatzes verzeichnet werden (Eintrag 2, 3 und 4). Dieser Trend ist gegenläufig zu den Ergebnissen der mizellaren Katalyse mit einem nicht immobilisierten Goldsalz.^[45] Vermutlich liegt dies an der ebenfalls nicht freien Diffusionsfähigkeit des gebundenen Katalysators. Dieser ist im Mizellkern immobilisiert, so dass auch nur dort die Katalyse stattfinden kann. Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass sich das Substrat mit sinkender Polymerkonzentration deutlich schlechter lösen ließ. Eine Erhöhung der Konzentration von 1 mM auf 2 mM führt hier zu keiner deutlichen Veränderung im Umsatz des Substrates (Eintrag 1 und 2). Dies unterstützt insbesondere die Theorie, dass die Löslichkeit des Substrates in der mizellaren Reaktionslösung entscheidend ist. Deswegen wurde im Folgenden immer eine 1 mM Lösung des Polymers mit dem immobilisierten Katalysator gewählt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten.

5.3.2 Einfluss des Salzeffektes auf die mizellare Cycloisomerisierung von Hydroxyallen

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass der Einsatz von Salzen zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität führen kann. Dies wird als sogenannter Salzeffekt bezeichnet. Dieser soll auch hier untersucht werden. Dazu wurden verschiedene Konzentrationen einer Natriumchloridlösung verwendet und deren Auswirkungen auf die Umsätze betrachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Zykloisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** zu 2,5-Dihydrofuran **3.56** unter Verwendung verschiedener NaCl-Konzentrationen.



Eintrag	T [°C]	c _{NaCl} [mol/L]	Umsatz ^[a] [%]
1 ^[b]	Rt	-	0
2	Rt	-	93
3	Rt	1	52
4	Rt	3	23
5	Rt	5	21
6	40 °C	-	96
7	40 °C	5	58

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.; [b] nur mit dem Blockcopolymer **3.BP1b**.

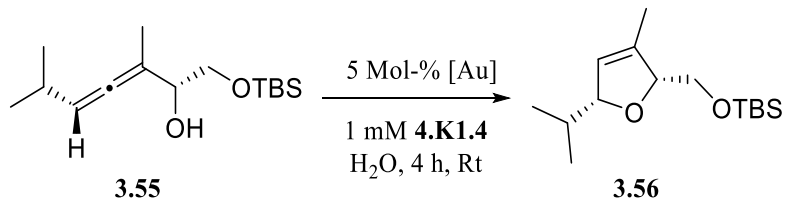
Ohne den Einsatz einer Salzlösung (Eintrag 2) konnte ein Umsatz von 93 % nach 6 h Reaktionszeit verzeichnet werden. Wird nun anstelle von Wasser eine Salzlösung als Reaktionslösung verwendet, nimmt der Umsatz des Substrates bei steigender Konzentration des Salzes deutlich ab (Eintrag 3, 4 und 5). So wird bereits bei der Verwendung einer 1 M NaCl-Lösung der Umsatz auf 52 % reduziert (Eintrag 3). Bei einer Konzentration von 5 M kann sogar nur noch ein Umsatz von 21 % nach 6 h verzeichnet werden (Eintrag 5). Der gleiche Trend ist auch bei einer Reaktionstemperatur von 40°C zu erkennen. Hier konnte ein Umsatz von 96 % ohne Salzlösung und bei einer Salzkonzentration von 5 M ein Umsatz von 58 % nach 6 h erreicht werden. Dies ist gegenläufig zu den Ergebnissen des Einflusses des Salzeffektes in der mizellaren Katalyse ohne einen immobilisierten Goldkomplex unter Verwendung von verschiedenen Goldsalzen. Bei dem Einsatz von einfachen Goldverbindungen wie AuBr₃ konnte eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Begründet wurde dies, zum einen auf Grundlage vorangegangener Arbeiten mit der zunehmenden Mizellgröße. Zum anderen aber auch durch die eventuelle Stabilisierung von ionischen Zwischenstufen oder Übergangszuständen des Reaktionsmechanismus, was letztlich zu einer Steigerung der Umsätze führen würde. ^[19,45,132] Eine verbesserte Diffusion des Substrates in die Mizelle wurde ebenfalls als möglicher Grund aufgeführt. Der gegenläufige Trend kann auch

hier mit den Ergebnissen von *Li et al.* aus dem Jahr 2015 erklärt werden.^[178] Das sich bildende Gleichgewicht zwischen der neutralen und kationischen Goldspezies (Schema 55) wird durch die Zugabe von Natriumchlorid auf die Seite der neutralen Spezies verschoben, was zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität und damit auch der Umsätze führt. Das erklärt auch, warum mit steigender Salzkonzentration die Umsätze zunehmend abnehmen (Eintrag 2-5).

5.3.3 Einfluss von Lösungsmittelgemischen auf die Zyklusomerisierung von Hydroxyallen

Auch die Verwendung von Lösungsmittelgemischen nach dem Vorbild von *Lipshutz et al.* führte zu keiner signifikanten Verbesserung der Umsätze. *Lipshutz et al.* konnte feststellen, dass in der mizellaren Katalyse die Anwendung eines 10%igen Zusatzes von verschiedenen organischen Lösungsmitteln zu einer Steigerung der Umsätze führen kann.^[180] Sie führen das zum einen auf die verbesserte Löslichkeit der Substrate und zum anderen auf die Vergrößerung der Mizellen zurück, in denen die Reaktion abläuft. Bei der Überprüfung, ob dies auch auf das immobilisierte System zutrifft, stellte sich jedoch heraus, dass eher ein gegenläufiger Effekt eintritt. Dazu wurden jeweils 10%ige Lösungsmittelgemische mit den drei Lösungsmitteln THF, Toluol und Aceton in Wasser verwendet. Nach 4 h Reaktionszeit wurde der Umsatz des Substrates ermittelt.

Tabelle 25: Einfluss organischer Lösungsmittelanteile auf die Zyklusomerisierung des Allens **3.55**.



Eintrag	Lösungsmittel	Umsatz ^[a] [%]
1	-	75
2	10% THF	77
3	10% Toluol	45
4	10% Aceton	51

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

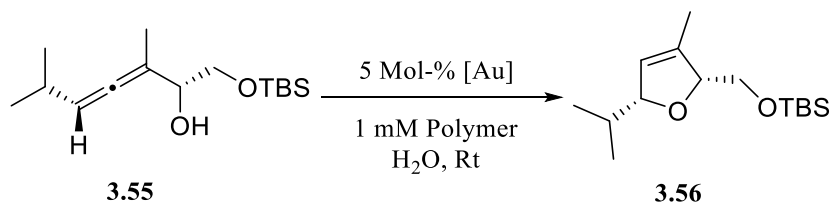
Es ist deutlich zu erkennen, dass die organischen Lösungsmittelanteile keine positiven Auswirkungen auf die katalytische Aktivität haben. Es kommt maximal zu einer

Verschlechterung der Umsätze, wie hier beim Einsatz von Toluol (Eintrag 3) und Aceton (Eintrag 4). THF (Eintrag 2) hat gar keinen nennenswerten Einfluss. Dies ist letztlich darauf zurückzuführen, dass das gewählte Substrat bereits eine ausreichende Löslichkeit im Mizellkern aufweist, da es sich hierbei um ein Öl handelt. Zusätzlich führt der Einsatz von Aceton sogar dazu, dass das Polymer teilweise schlechter gelöst vorliegt, und es somit zu Zugänglichkeitsproblemen während der Katalyse kommt.

5.3.4 Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die Zyклоisomerisierung von Hydroxyallen

Für den Fall, dass die Zusammensetzung der Blockcopolymeren einen Einfluss auf die Cycloisomerisierung hat, wurde ein Vergleichsexperiment durchgeführt. Dazu wurde das Allen **3.55** mit den verschiedenen polymeren Katalysatoren **4.K1.1**, **4.K1.3**, **4.K1.4**, **4.K1.5** und **4.K1a** in Wasser umgesetzt und zu verschiedenen Zeitpunkten (40 min, 4 h und 6 h) Proben zur Umsatzbestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie entnommen. Dabei wird deutlich, dass die chemische Zusammensetzung keinen signifikanten Einfluss auf die Zyклоisomerisierung hat. Bei allen Reaktionszeiten werden ähnliche Umsätze erhalten. Bei relativ kurzen Reaktionszeiten von 40 min lässt sich zunächst vermuten, dass ein kleinerer hydrodynamischer Durchmesser auch zu leicht schlechteren Umsätzen führt (Eintrag 2 & 5). Dieser Trend hebt sich allerdings mit steigender Reaktionszeit auf. Es ist also davon auszugehen, dass die Polymerzusammensetzung keinen nennenswerten Einfluss auf die Katalyse nimmt.

Tabelle 26: Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**.



Polymer	DMA ^[a] (theo.)	BuAc ^[a] (theo.)	AmAc- Au ^[a] (theo.)	M_n ^[a] [g/mol]	d_h ^[b] [nm]	Umsatz nach 40 min [%] ^[c]	Umsatz nach 4h [%] ^[c]	Umsatz nach 6h [%] ^[c]
4.K1.1	66 (60)	6 (8)	3 (3)	9459	98.3 ± 6.0	37*	-	-
4.K1.3	72 (70)	6 (8)	3 (3)	10146	42.9 ± 1.6	32	63	87
4.K1.4	70 (70)	7 (8)	4 (4)	10872	59.7 ± 12.6	-	75	93
4.K1a	88 (80)	10 (10)	5 (5)	13653	65.1 ± 10.3	40	59	-
4.K1.5	88 (70)	9 (9)	4 (4)	12982	53.1 ± 4.3	33	70	97

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser; [c] bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Da sich hier zeigt, dass die katalytische Aktivität unabhängig von der polymeren Zusammensetzung ist, können im Folgenden auch die Ergebnisse der Katalysen in Beziehung zueinander gesetzt und verglichen werden, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Polymere.

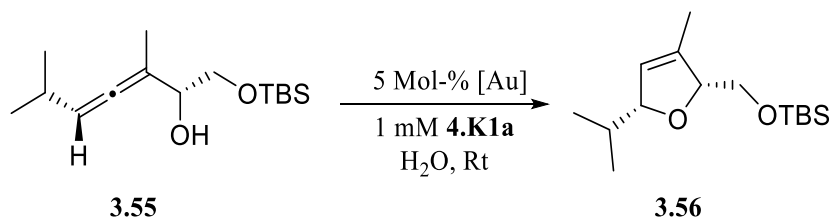
5.3.5 Einfluss von Cotensiden auf die mizellare Zyklusomerisierung

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte nun der Einfluss verschiedener Amphiphilzusätze betrachtet werden (Tabelle 27). Zunächst wird der Katalysereaktion das Präpolymer **3.BP11b** zugesetzt. Dies soll zeigen, welchen Einfluss die freien Amine auf die Katalyse haben. Eintrag 4 stellt das Kontrollexperiment dar, welches belegt, dass das Präpolymer **3.BP11b** keine katalytische Aktivität aufweist. Es werden zunächst 0.5 mM und dann 1 mM des Polymers **3.BP11b** der 1 mM Katalysatorlösung zugegeben. Dabei wird deutlich, dass mit steigendem Anteil an freien Aminen (50 % (Eintrag 2) bzw. 100 % (Eintrag 3) bezogen auf die Katalysatorbeladung) auch deutlich die katalytische Aktivität des Katalysators verringert wird. Dies liegt daran, dass die Amine an den Katalysator koordinieren und die freie Koordinationsstelle am Goldatom, welche entscheidend für die Zyklusomerisierung ist, blockieren und somit den Katalysator unwirksam machen. Es wird nochmals deutlich, dass eine

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

vollständige Umsetzung der freien Amine am Polymer während der Immobilisierung des Goldkomplexes für eine gute und reproduzierbare katalytische Aktivität unabdingbar ist.

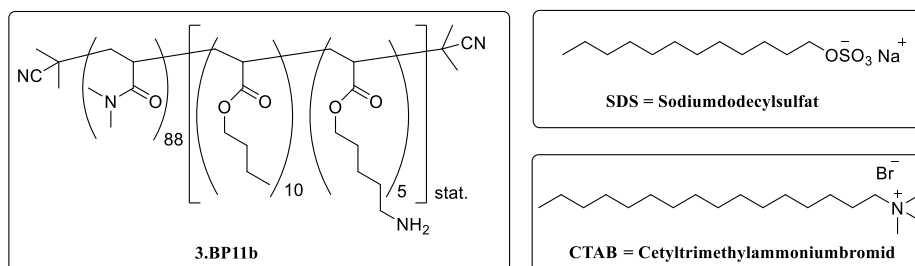
Tabelle 27: Einfluss von verschiedenen Amphiphilen auf die mizellare Zyklusomerisierung des Allens **3.55**.



Eintrag	Polymer		SDS [μM/Mol%]	CTAC [μM/ Mol-%]	Umsatz ^[a] [%]
	3.BP11b [mM]	Zeit			
1	-	4 h	-	-	75
2	0.5	4 h	-	-	15
3	1	4 h	-	-	7
4 ^b	1	24 h	-	-	0
5 ^c	-	30 min	50	-	> 99
6 ^c	-	40 min	25	-	> 99
7 ^c	-	50 min	10	-	> 99
8	-	70 min	5	-	> 99
9	-	40 min	-	-	42
10	-	40 min	5	-	78
11	-	40 min	5	-	> 99
12	-	40 min	-	5	40
13 ^b	-	24 h	50	-	3

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie; [b] ohne **4.K1a**, Kontrollexperiment;

[c] Bildung eines nicht näher identifizierten Nebenproduktes.



Glorius et al. verwendete 2015 das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) als Cotensid zur Realisierung eines Hybrid-NHC-Tensids, welches mizellare Strukturen ausbilden kann. Diese zeigten gute Ergebnisse in der mizellaren Hydratisierung von Alkinen.^[181]

Zunächst wurde **4.K1a** mit verschiedenen Konzentrationen an SDS getestet. Dies zeigte eine enorme Beschleunigung der Reaktion. Mit einer Konzentration von 10 - 50 μM bezogen auf das Substrat konnte nach 30 und 50 min ein vollständiger Umsatz des Allens erzielt werden (Eintrag 5-7). Allerdings zeigte sich hier die Bildung eines nicht näher identifizierten Nebenproduktes in unterschiedlichen Anteilen. Mit einer Konzentration von 5 Mol-% und einer Reaktionszeit von 70 min konnte ebenfalls ein vollständiger Umsatz erzielt werden und die Bildung des Nebenproduktes wurde nicht beobachtet. Ebenfalls zeigte sich eine deutlich violette Färbung der Reaktionslösung. *Glorius et al.* postulierte, dass die negative Ladung der SDS-Kopfgruppe die kationische Spezies des NHC-Au(I)-Komplexes stabilisiert, den Katalysator damit aktiviert und dies positive Auswirkungen auf die Katalyse hat.^[181] *Hammond et al.* zeigte ebenfalls 2015, dass Ladungsträger die Protodeaurierung des Zyklusisomerisierungsmechanismus beschleunigen.^[182] Da dieser meist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Zyklusisomerisierung von Allenen ist, wird auf diesem Wege auch die Katalysegeschwindigkeit heraufgesetzt. Um zu überprüfen, ob hier wirklich die negative Ladung den positiven Effekt auf die katalytische Aktivität bewirkt und es sich nicht nur um einen reinen Diffusionseffekt handelt, wurde als Kontrollexperiment das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) unter gleichen Reaktionsbedingungen verwendet (Eintrag 11). Um den Effekt besser vergleichen zu können, wurde bereits nach 40 min der Umsatz bestimmt. Es ist deutlich zu sehen, dass CTAB keine Beschleunigung der Zyklusisomerisierung hervorruft. Wie auch ohne den Einsatz eines Tensids, wird bei der Verwendung von CTAB lediglich ein Umsatz von 40% erzielt (Eintrag 9 und 11). SDS als Additiv erreicht hingegen einen Umsatz von 78%. Eintrag 13 zeigt das Kontrollexperiment nur mit SDS. Hier kann gezeigt werden, dass SDS selbst keine katalytische Aktivität aufweist. Da SDS neben einer verbesserten Zugänglichkeit der Substrate offensichtlich auch eine positive Auswirkung auf die Bildung der kationischen Goldspezies hat, wurde in den folgenden Versuchen immer ein Verhältnis von 1:1 Goldkatalysator zu SDS verwendet.

5.3.6 Einfluss der Struktur der Katalysatoreinheit am polymeren Träger

5.3.6.1 Alkyliche und arylische Linkerfragmente im Aminmonomer des Blockcopolymers

In Kapitel 2.3 wurden verschiedene Polymere mit variierenden Linkerlängen und -funktionalitäten synthetisiert. Diese sollten im weiteren Verlauf der Arbeit auf ihren Einfluss auf die Mizellare Zyklusisomerisierung des Allens **3.55** hin untersucht werden. Dazu sollten zunächst die Einflüsse der Linkerfragmente bei gleichbleibendem Imidazolfragment betrachtet werden. Die verwendeten funktionalisierten Polymere sind in Abbildung 87 dargestellt.

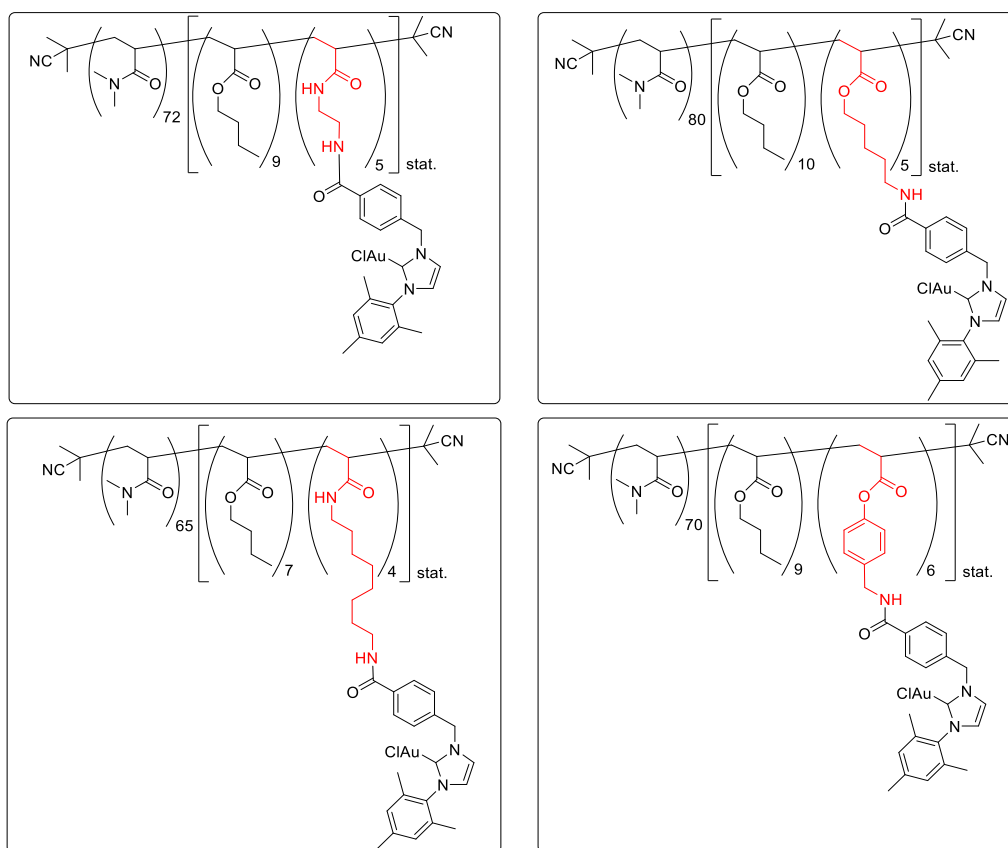
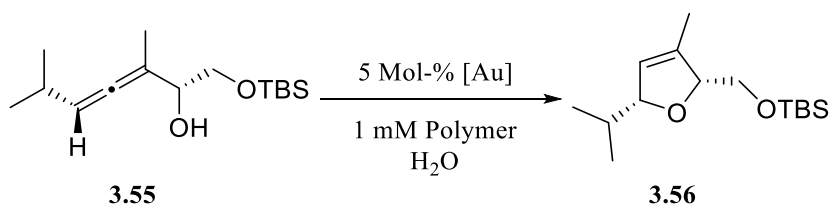


Abbildung 87: Struktur der polymeren Katalysatoren mit variierenden Linkerfragmenten (rot) im Aminmonomer.

Aufgrund der vorangegangenen Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die Katalysen bei drei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es wurde jeweils eine Versuchsreihe bei Raumtemperatur, bei 40°C und bei Raumtemperatur mit SDS betrachtet. Dazu wurde nach jeweils 40 min eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und der Umsatz mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Einfluss der alkyliischen und arylischen Linkerfragmente (Ethyl, Pentyl, Octyl und Benzyl) im Aminmonomer des Blockcopolymers bei gleichem Imidazolsubstituent (Mes) auf die Zykoisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**.



Eintrag	Polymer	Linker	R	Umsatz nach 40 min ^[a] [%]		
				Rt	40°C	Rt, 5 mol% SDS
1	4.K2a	-(C ₂ H ₄)-	Mes	34	49	67
2	4.K1a	-(C ₅ H ₁₀)-	Mes	40	56	78
3	4.K3a	-(C ₈ H ₁₆)-	Mes	5	31	54
4	4.K4a	-Benzyl-	Mes	3	17	53

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Wie in Tabelle 28 ersichtlich, erzielt der immobilisierte Katalysator mit einer Pentyl-Einheit als Linkerfragment die besten Ergebnisse bei allen Reaktionsbedingungen. Dabei nehmen, wie zu erwarten, die Umsätze mit steigender Reaktionstemperatur bzw. mit dem Zusatz von 5 Mol-% SDS zu. Dieser Trend ist für alle Linkervarianten gleich. Der Katalysator **4.K2a** mit dem Ethyllinker zeigt nur leicht schlechtere Umsätze als der Katalysator **4.K1a**. Ähnliches konnten *Zarka et al.* 2004 in der mizellaren Rh-katalysierten Hydrierung von ((*Z*)- α -Acetamidozimtsäuremethylester beobachten.^[183] Eine Verkürzung des Linkers von vier auf zwei Methyl-Einheiten nahm hier auch kaum Einfluss auf die Katalysegeschwindigkeit. Der Katalysator **4.K3a** mit dem Octyl-Linker führt hingegen wider Erwarten zu deutlich schlechteren Umsätzen. Vermutlich sorgt die Lage des Katalysators im Randbereich der Mizelle (siehe TEM-Aufnahmen Kapitel 4.3.4) für eine geringere Interaktion des Katalysators mit dem Substrat, was die verminderte katalytische Aktivität erklärt. Der Katalysator mit dem benzyliischen Linker zeigt allgemein die niedrigsten Umsätze. Auch hier spielt insbesondere die Beweglichkeit des Linkerfragments eine entscheidende Rolle.

Zur Betrachtung und Beurteilung des Effektes der Linkerlängen und -arten auf die Katalyseergebnisse wurden ebenfalls kinetische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde jeweils die Zykoisomerisierung des Allens **2.55** in Wasser mit den Katalysatoren **4.K1a**, **4.K2a**, **4.K3a** und **4.K4a** bei den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (A:

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Raumtemperatur; **B**: 40 °C; **C**: Raumtemperatur, 5 mol% SDS) über 60 Minuten hinweg betrachtet. In regelmäßigen Intervallen wurden 100 μL Reaktionslösung entnommen, aufgearbeitet und der Umsatz mittel $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

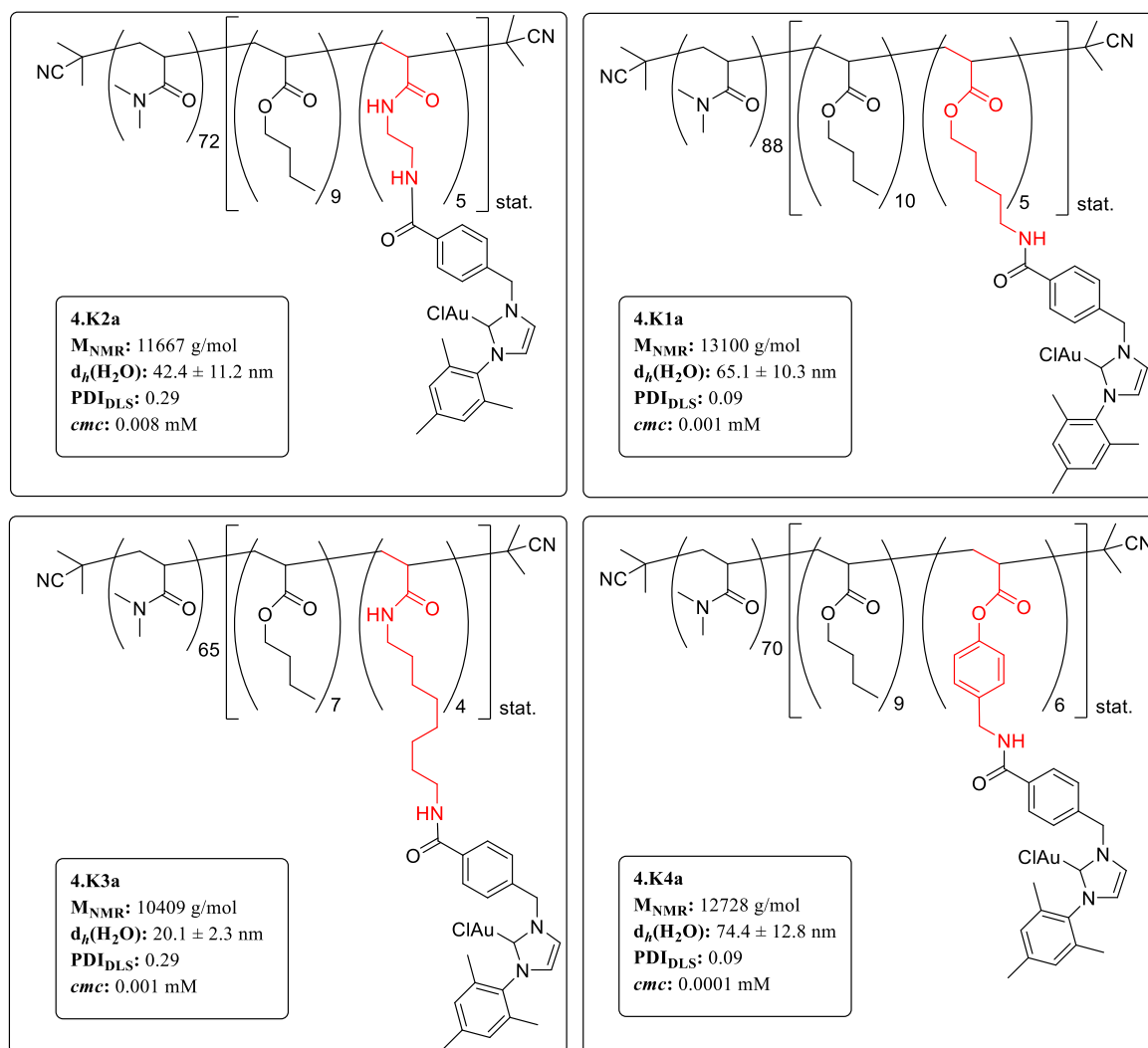


Abbildung 88: Struktur der polymeren Katalysatoren mit variierenden Linkerfragmenten (rot) im Aminmonomer.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

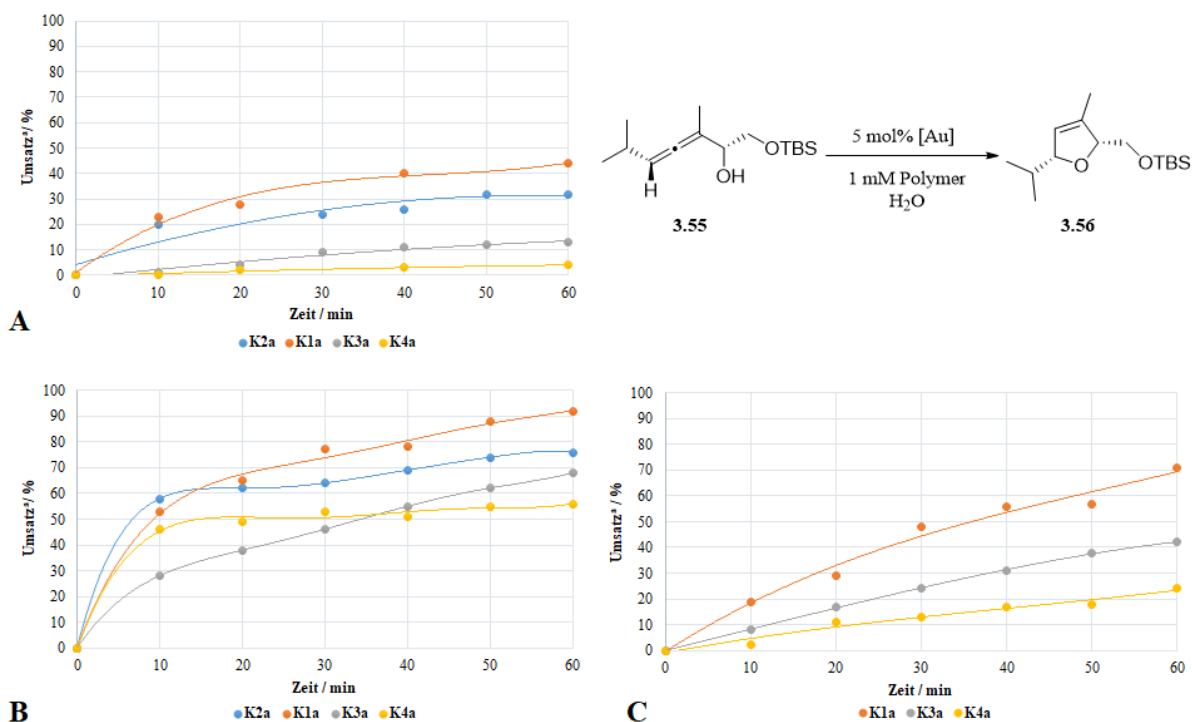


Abbildung 89: Kinetische Untersuchung der Cycloisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** bei Verwendung von Polymeren mit verschiedenen alkylischen und arylischen Linkerfragmente (Ethyl, Pentyl, Octyl und Benzyl) im Aminmonomer des Block-*co*-polymers. **A:** Reaktionsführung bei Raumtemperatur; **B:** Reaktionsführung bei Raumtemperatur mit 5 Mol-% SDS; **C:** Reaktionsführung bei 40 °C.

Es zeigt sich, dass sich der vorher abzeichnende Trend auch in diesen kinetischen Untersuchungen bestätigt. Dieser ist unabhängig von der Reaktionstemperatur und der Zugabe des SDS. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die katalytische Aktivität in folgender Reihenfolge zunimmt: Benzyl < $-(CH_2)_8-$ < $-(CH_2)_2-$ < $-(CH_2)_5-$.

5.3.6.2 Bestimmung der T_1 und T_2 -Relaxationszeiten von **4.K1a** und **4.K4a**

Zur Untersuchung der Reaktivitätsunterschied zwischen dem Pentyl- (**4.K1a**) und dem Benzyl-Linker (**4.K4a**) funktionalisierten polymeren Katalysator wurden für beide Polymere T_1 - und T_2 -Messungen durchgeführt. Dabei handelt es sich um NMR-spektroskopische Untersuchungen, die Aufschluss über die lokale Beweglichkeit von Kettensegmente bzw. einzelner funktioneller Gruppen geben. Dafür maßgeblich ist die T_1 -Zeit bzw. Spin-Gitter-Relaxationszeit, welche aus dem Relaxationsvermögen molekularer Bewegung und Flexibilität resultiert. Verantwortlich für entsprechende Kernrelaxationsprozesse sind die Diffusion von Molekülen oder die Reorientierungsbewegungen von Strukturelementen eines Polymers um

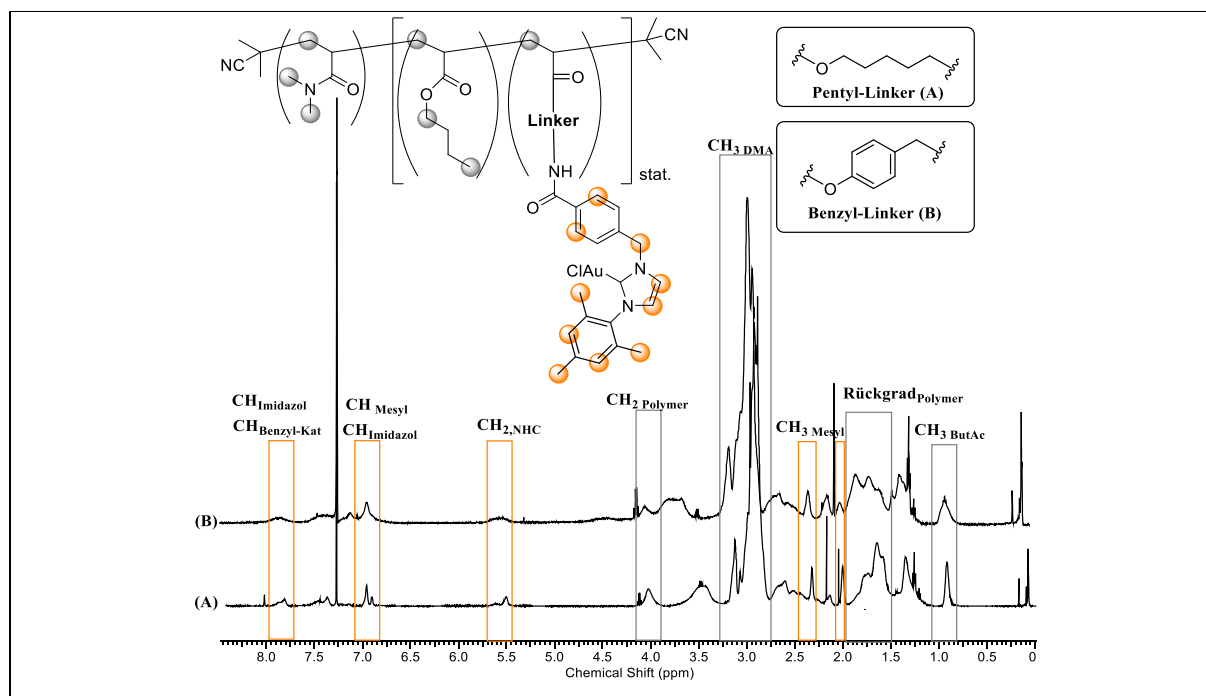
bestimmte Achsen. Außerdem müssen Kernspin und Bewegung miteinander gekoppelt sein. Es resultieren magnetische, zeitabhängige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die fluktuierende lokale Magnetfelder hervorrufen, welche letzten Endes in Spin-Gitter-Relaxation resultieren. Das Gitter ist hier die molekulare Umgebung des Spins, in dem die Bewegung und die Variation des lokalen Magnetfeldes ablaufen.^[184–186]

Zur Quantifizierung der Geschwindigkeit des Magnetisierungszerfalls wird die Spin-Spin-Relaxationszeiten (T_2 -Zeiten) angegeben und bestimmt. Die Spin-Spin-Relaxation ist dabei direkt abhängig von der Spin-Gitter-Relaxation.^[184–186]

Diese Relaxationsmechanismen können innerhalb von Sekunden, Minuten oder auch Stunden ablaufen. T_2 kann kleiner oder gleich groß, aber nie größer als T_1 sein. Sie haben einen Einfluss auf die Intensität und Linienform der Signale. Die Bestimmung der T_1 - und T_2 -Zeiten eröffnet letzten Endes die Option, die Beweglichkeit von bestimmten Polymeranteilen bzw. einzelner Funktionalitäten genauer zu betrachten und in Relation zueinander zu setzen.^[185,186] Die Messungen sowie die Bestimmung der T_1 - bzw. T_2 -Zeiten wurden dabei von *Dr. Wolf Hiller*, Leiter der NMR-Abteilung der Fakultät Chemie und Chemische Biologie, durchgeführt.

Die polymeren Katalysatoren **4.K1a** und **4.K4a** wurden für die Messungen in deuteriertem Chloroform gelöst. In diesem Lösungsmittel sind alle Polymersegmente gut solvatisiert und somit können alle funktionellen Gruppen mit einer ausreichenden Signalintensität detektiert werden. In Abbildung 90 sind die Bereiche der chemischen Verschiebungen hervorgehoben, die für die T_1 - bzw. T_2 -Messung genauer betrachtet wurden. Die orangen markierten Verschiebungen sind dem NHC-Gold(I)komplex zuzuordnen, die grauen dem jeweiligen Polymer. Wenn die Beweglichkeit der jeweiligen immobilisierten Goldkomplexe der Grund für die unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten ist, werden insbesondere für das Polymer **4.K4a** kürzere T_1 - bzw. T_2 -Zeiten erwartet. Abbildung 101 zeigt die Ergebnisse der T_1 - bzw. T_2 -Relaxationsmessungen für die Blockcopolymere **4.K1a** und **4.K4a** in deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer



	T_1 / s (A)	T_1 / s (B)	T_2 / s (A)	T_2 / s (B)
$CH_{3,BuAc}$	1.360	1.150	0.093	0.067
$CH_{2,Rückgrat}$	0.659	0.533	0.020	0.018
$o-CH_{3,Mes}$	1.061	0.871	0.090	0.043
$p-CH_{3,Mes}$	1.065	0.927	0.038	0.033
$CH_{3,DMA}$	0.899	0.513	0.079	0.037
$OCH_{2,BuAc}$	0.798	0.864	0.025	0.021
$CH_{2,NHC}$	0.492	0.377	0.032	0.022
$CH_{Mes}, CH_{Imidazol}$	1.375	1.122	0.196	0.057
$CH_{Benz,NHC}, CH_{Benz,B}$	0.675	0.249	0.053	0.011

Abbildung 90: 1H -NMR-Spektren der vermessenen Polymere **4.K1a** (A) und **4.K4a** (B) zur Bestimmung der T_1 - und T_2 -Werte. Hervorhebung der betrachteten Bereiche mittels farbiger Rahmen: Verschiebungen des immobilisierten NHC-Au(I)-Komplexes **3.21** (orange) und des jeweiligen Polymers (grau).

Insgesamt wird deutlich, dass **4.K4a** kürzere T_1/T_2 -Relaxationszeiten (in einem Größenbereich von 11-67 ms) im Gegensatz zu **4.K1a** (20- 196 ms) aufweist. Dies zeigt eindeutig die eingeschränkte Beweglichkeit des benzylichen Systems gegenüber dem alkylichen Linker an. Dabei sind besonders die T_1/T_2 -Werte der dem Goldkomplex zuzuordnenden Verschiebungen (orange hervorgehoben) zu betrachten. Die dem aromatischen Bereich zugeordneten Werte zeigen hier besonders große Unterschiede (in einem Größenbereich von 10-139 ms). Dies korreliert mit den Ergebnissen in der goldkatalysierten Zyklusomerisierung des Allens **3.55**.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Somit kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit des Linkers an dem der Katalysator gebunden ist und der katalytischen Aktivität hergestellt werden.

Auch bei den anderen Substituenten (Dipp, Me und *n*Hexyl) am NHC-Goldkomplex können die vorrangigen Ergebnisse bestätigt werden. Die Umsätze der entsprechenden Katalysen sind in Tabelle 29 dargestellt. Abbildung 91 zeigt noch einmal die allgemeine Struktur der verwendeten Polymere.

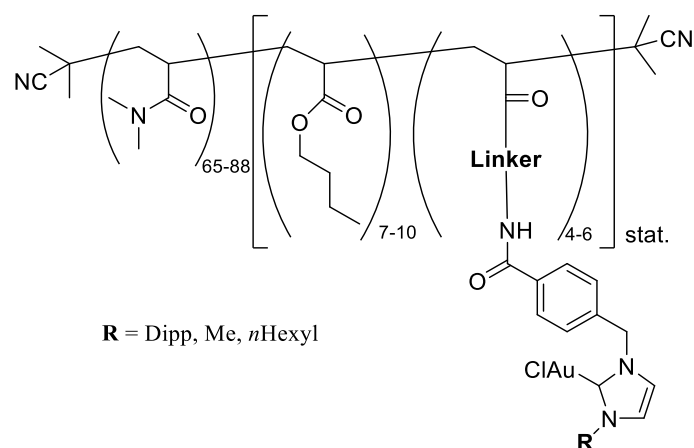
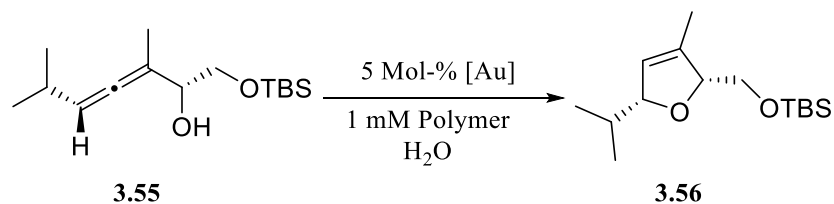


Abbildung 91: Allgemeine Struktur der verwendeten Katalysatoren.

Tabelle 29: Einfluss der alkyliischen und aryliischen Linkerfragmente im Aminmonomer des Blockcopolymers bei variierenden Imidazolsubstituenten (Mes, Dipp, Me, *n*Hexyl) auf die Zykoisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**.



Eintrag	Polymer	Linker	R	Umsatz nach 40 min ^[a] [%]		
				Rt	40°C	Rt, 5 mol% SDS
1	4.K2b	-(C ₂ H ₄)-	Dipp	11	33	79
2	4.K1b	-(C ₅ H ₁₀)-	Dipp	14	33	66
3	4.K3b	-(C ₈ H ₁₆)-	Dipp	11	22	73
4	4.K4b	-Benzyl-	Dipp	6	15	63
5	4.K2c	-(C ₂ H ₄)-	Me	34	-	42
6	4.K1c	-(C ₅ H ₁₀)-	Me	26	17	77
7	4.K3c	-(C ₈ H ₁₆)-	Me	26	52	47
8	4.K2d	-(C ₂ H ₄)-	<i>n</i> Hexyl	46	56	62
9	4.K1d	-(C ₅ H ₁₀)-	<i>n</i> Hexyl	48	70	72
10	4.K3d	-(C ₈ H ₁₆)-	<i>n</i> Hexyl	44	47	74
11	4.K4d	-Benzyl-	<i>n</i> Hexyl	17	34	64

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

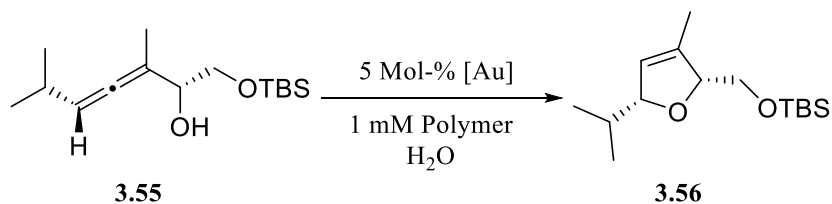
Lediglich die Katalysatoren mit dem Methyl-funktionalisierten Goldkomplex zeigen hier keinen eindeutigen Trend. Generell lagen die Umsätze aber auch dicht beieinander, wodurch hier keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Dazu sind noch weitere Studien in zukünftigen Arbeiten notwendig.

5.3.7 Einfluss des Substitutionsmusters am NHC auf die mizellare Gold-katalysierte Zykoisomerisierung von Allenen

Neben den Linkeranteilen der Polymere wurde auch der Einfluss der Imidazoliumreste bei gleichbleibenden Linkern auf die Zykoisomerisierung betrachtet. Dabei sollte insbesondere auf einen tendenziell abschirmenden Effekt des aktiven katalytischen Zentrums durch die verwendeten Substituenten am Liganden geachtet werden.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Tabelle 30: Einfluss der Imidazolsubstituenten (Mes, Dipp, Me, *n*-Hexyl) bei gleichbleibenden alkylischen und arylischen Linkerfragmente im Aminmonomer des Blockcopolymers auf die Zykloisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**.



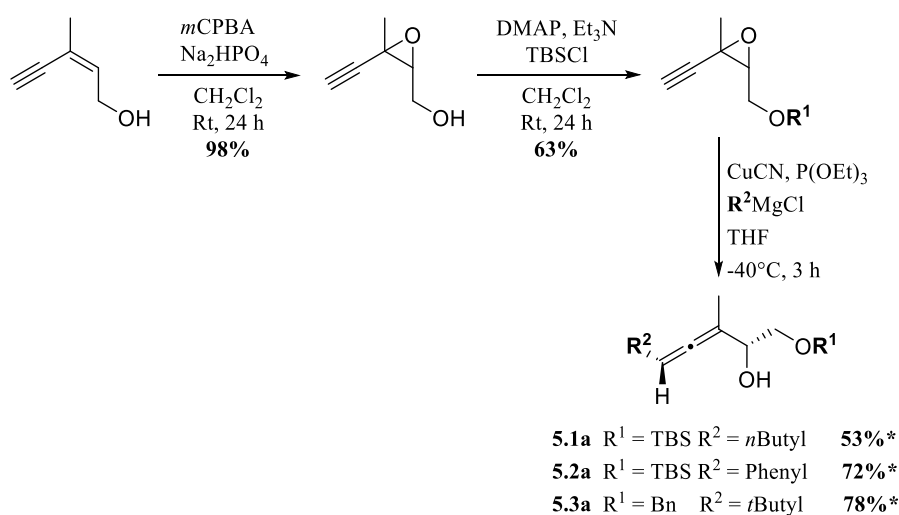
Eintrag	Polymer	Linker	R	Umsatz nach 40 min ^[a] [%]		
				Rt	40°C	Rt, 5 Mol-% SDS
1	K2a	-(C ₂ H ₄)-	Mes	34	49	67
2	K2b	-(C ₂ H ₄)-	Dipp	11	33	79
3	K2c	-(C ₂ H ₄)-	Me	34	-	42
4	K2d	-(C ₂ H ₄)-	<i>n</i> -Hexyl	46	56	62
5	K1a	-(C ₅ H ₁₀)-	Mes	40	56	78
6	K1b	-(C ₅ H ₁₀)-	Dipp	14	32	66
7	K1c	-(C ₅ H ₁₀)-	Me	26	17	77
8	K1d	-(C ₅ H ₁₀)-	<i>n</i> -Hexyl	48	70	72
9	K3a	-(C ₈ H ₁₆)-	Mes	5	31	54
10	K3b	-(C ₈ H ₁₆)-	Dipp	11	22	63
11	K3c	-(C ₈ H ₁₆)-	Me	26	52	47
12	K3d	-(C ₈ H ₁₆)-	<i>n</i> -Hexyl	44	47	74
13	K4a	-Benzyl-	Mes	3	17	53
14	K4b	-Benzyl-	Dipp	6	15	74
15	K4d	-Benzyl-	<i>n</i> -Hexyl	17	34	64

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Generell zeichnet sich hier kein klarer Trend ab. Es ist lediglich zu beobachten, dass die Umsätze der Katalysatoren mit arylischen Substituenten (Mes und Dipp) tendenziell zu geringeren Umsätzen führen, während die mit alkylischen Substitutionsmuster (Me und *n*-Hexyl) bessere Ergebnisse erzielen. Auch innerhalb der arylischen Substituenten konnte mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten Mes- im Vergleich zu dem Dipp-Substituenten bessere Umsätze erzielt werden. Vermutlich ist dies auf die Zugänglichkeit zum aktiven, katalytischen Zentrum zurückzuführen. Ähnliche Ergebnisse konnten bereits in anderen Arbeiten aus der Arbeitsgruppe *Krause* beobachtet werden.^[130]

Insgesamt wird deutlich, dass die Anbindung an das Polymerrückgrad und die damit einhergehende Flexibilität und Beweglichkeit des jeweiligen Systems, sowie die Lage des immobilisierten Goldkomplexes einen deutlich stärkeren Effekt auf die Katalyse aufweisen, als das Substituentenmuster am katalytischen Zentrum selbst.

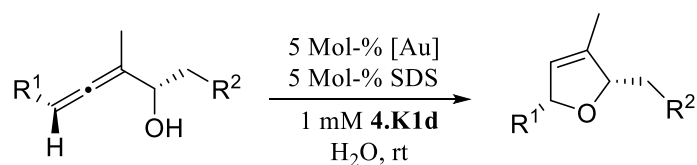
Abschließend sollte unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, 5mol% SDS) noch ein Substratscreening durchgeführt und die isolierten Ausbeuten ermittelt werden. Die verwendeten Allene **5.1a**, **5.2a** und **5.3a** wurden dabei ausgehend von dem geschützten Epoxid von Monika Ballmann hergestellt und zur Verfügung gestellt. Das Allen **5.4a** wurde aus dem bestehenden Chemikalienbestand des *Arbeitskreis Krause* zur Verfügung gestellt.



Schema 56: Synthese der eingesetzten Allene **5.1** bis **5.3**. (*Der letzte Syntheseschritt wurde von *Monica Ballmann* aus dem Arbeitsgruppe *Krause* durchgeführt.)

Zur Bestimmung der Ausbeuten wurden die Reaktionen mit dem Polymer **4.K1a** durchgeführt und der Reaktionsfortschritt bis zum vollständigen Umsatz mittels DC-Kontrolle verfolgt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit einem großen Überschuss des Extraktionsmittels, einem Gemisch aus Pentan und Diethylether extrahiert und das erhaltene Rohprodukt mithilfe einer Minisäule aufgereinigt.

Tabelle 31: Goldkatalysierte Zyklisomerisierung verschiedener α -Hydroxyallene in Gegenwart des Polymer-immobilisierten Katalysators **4.K1a** zur Bestimmung der isolierten Ausbeute.



Eintrag	Edukt	R ¹	R ²	Produkt	Zeit bis zum vollständigen Umsatz	Ausbeute ^[a] [%]
1	3.55	iPr	OTBS	3.56	80 min	77
2	5.1a	nBu	OTBS	5.1b	120 min	84
3	5.2a	Ph	OTBS	5.2b	150 min	62 ^[b]
4	5.3a	tBu	OBn	5.3b	60 min	89
5	5.4a	Et	OTBS	5.4b	40 min	- ^[c]

[a] isolierte Ausbeute; [b] Isomerenmischung; [c] Umsatz mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, Verlust des Produktes während der Aufreinigung.

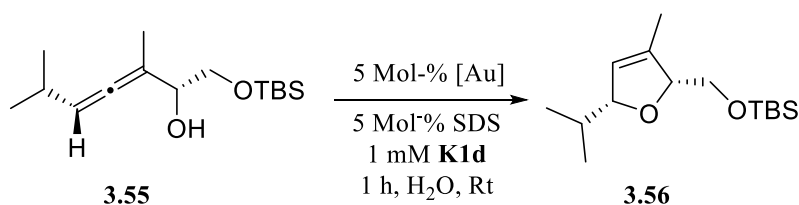
Insgesamt konnten gute bis sehr gute Ausbeuten von 62 bis 89% mit Reaktionszeiten von 60 bis 150 min erzielt werden. Ähnliche Ergebnisse konnten bereits in vorrangegangenen Arbeiten erzielt werden.^[57,187] Dabei zeigte sich ebenfalls, dass insbesondere benzyl-geschützte Allene im Gegensatz zu den TBS-geschützten Allenen kürzere Reaktionszeiten aufweisen.^[187]

5.3.8 Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit der amphiphilen, polymeren NHC-Gold(I)-Komplexe

Eine weitere, wichtige Eigenschaft ist die Rezyklierbarkeit der verschiedenen Polymersysteme. Es sollte die wässrige Polymerlösung mehrfach in der Zyklisomerisierung des α -Hydroxyallens Allen1 verwendet werden. Dazu wurde die Reaktionslösung nach jedem Rezyklierungszyklus nach 24 Stunden mit einem Gemisch aus Pentan und Diethylether mehrmals extrahiert, um das Produkt aus der Reaktionslösung zu entfernen. Um eine vollständige Entfernung des Extraktionsmittels zu gewährleisten, wurde nach jedem Rezyklierungsschritt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde wieder neues Allen zur wässrigen Reaktionslösung hinzugefügt und ein neuer Durchlauf

gestartet. Dieser Vorgang wurde jeweils vier Mal wiederholt. Wird die Rezyklierung des Systems mit SDS als aktivierendes Additiv durchgeführt, ist ein deutlicher Reaktivitätsverlust des Katalysators mit jedem Zyklus zu verzeichnen.

Tabelle 32: Rezyklierbarkeit der Katalysatoren mit SDS als Additiv in der Zyklusisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**.



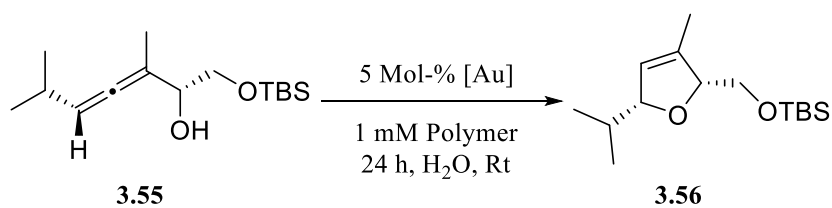
Zyklus	Umsatz ^[a] [%]
1	>99
2	68
3	54
4	32

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Dies zeigt sich auch an einer violetten Verfärbung der Reaktionslösung. Der Katalysator zeigt hier zwar eine gute Reaktivität, jedoch keine gute Wiederverwendbarkeit.

Zur Erhöhung der Stabilität des Katalysators wurde im Folgenden auf den Einsatz von SDS verzichtet. Damit ein guter Umsatz gewährleistet werden kann, wurde die Reaktionszeit bereits im ersten Rezyklierungsdurchlauf erhöht. Wie in Tabelle 33 zu sehen ist, ist eine deutliche Verbesserung der Wiederverwendbarkeit zu erkennen. So erreicht das Polymer **4.K1a** gute bis sehr gute Umsätze über vier Reaktionszyklen (Eintrag 1). Neben dem Pentyl-Linker sollen hier auch die mögliche Einflussnahme der Linkerfragmente auf die Rezyklierung betrachtet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33: Rezyklierbarkeit der Katalysatoren **4.K1a**, **4.K2a**, **4.K3a** und **4.K4a** in der Cycloisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**.



Eintrag	Polymer	Umsatz ^[a] [%]			
		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4
1	4.K1a (C₅-Mes)	> 99	> 99	91	74 ^b
2	4.K2a (C₂-Mes)	> 99	> 99	93	84
3	4.K3a (C₈-Mes)	> 99	> 99	77	35
4	4.K4a (Ph-Mes)	76	78	59	56

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie; [b] Reaktionszeit: 48 h.

Die Zykloisomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** zum 2,5-Dihydrofuran **3.56** konnte in vier Durchläufen für alle eingesetzten Polymere mit guten bis sehr guten Umsätzen durchgeführt werden. Lediglich die Umsätze des Polymers mit dem benzyliischen Linkerfragment zeigte moderate bis gute Ergebnisse im Bereich von 56 – 78 %. In allen Fällen nimmt die katalytische Aktivität nach dem dritten Durchlauf ab, was allerdings durch die Verlängerung der Reaktionszeiten wieder ausgeglichen werden könnte. Die Rezyklierungsexperimente sind in

Abbildung 92 nochmal graphisch dargestellt. Hier wird nochmal deutlich, dass insbesondere ein Verlust der katalytischen Aktivität bei dem Polymer **4.K3a** zu verzeichnen ist.

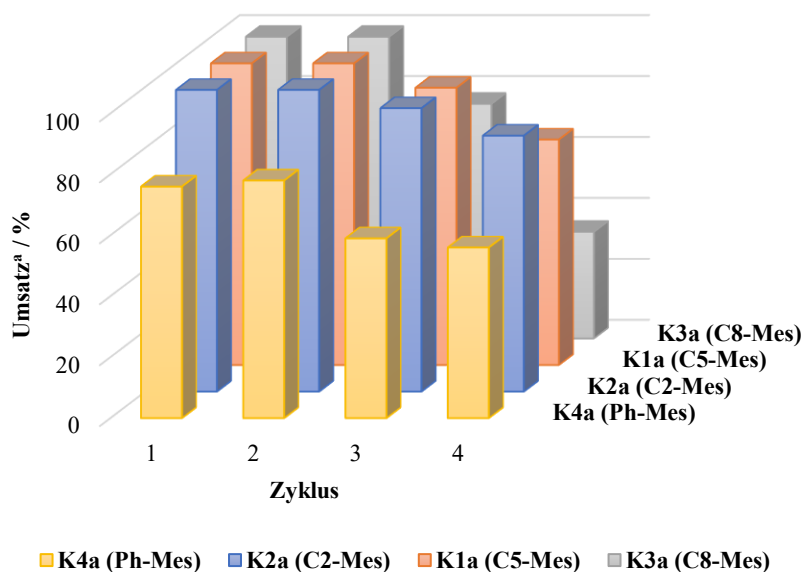
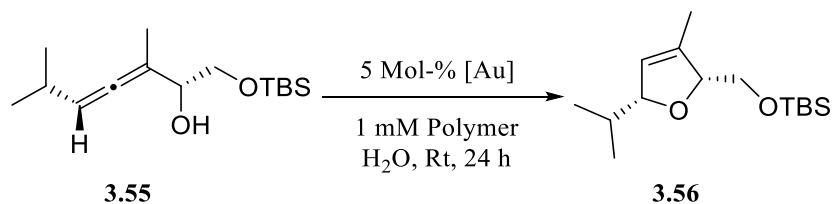


Abbildung 92: Rezyklierbarkeit der verschiedenen mizellaren Systeme (variierende Linker, **4.K4a** (Benzyl), **4.K2a** (Ethyl), **4.K1a** (Pentyl), **4.K3a** (Octyl) am Beispiel der Zyklusisomerisierung des Allens **3.55** in Wasser. Reaktionsbedingungen: 5 Mol-% [Au], 1 mM Polymer.

Zu erklären ist dies mit der exponierten Lage des NHC-Gold(I)komplexes im Randbereich des hydrophoben Mizellkerns. Dadurch ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeit gegeben, dass der Katalysator mit der wässrigen Phase in Kontakt kommt und somit dessen Zersetzung beschleunigt wird. Dies konnte auch mit einer zunehmenden violetten Verfärbung der Reaktionslösung bei fortschreitender Anzahl an Rezyklierungsdurchläufen beobachtet werden. Allgemein ist eine deutliche Abnahme der katalytischen Aktivität mit zunehmender Violettfärbung der Reaktionslösung zu verzeichnen. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Linkerfragment und der Rezyklierbarkeit ist hier nicht zu erkennen. Lediglich der Octyl-Linker zeigt eine schlechtere Rezyklierbarkeit als die anderen Linker.

Auch der Einfluss der NHC-Fragmente auf die Rezyklierbarkeit der Systeme soll genauer betrachtet werden. Es wird angenommen, dass ein sterischer Substituent in direkter Nachbarschaft zum Metallzentrum dieses besser abschirmt und so auch dessen Deaktivierung verhindert. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den vorangegangenen Rezyklierungsversuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Rezyklierbarkeit der Katalysatoren **4.K1a** (Mes), **4.K1b** (Dipp), **4.K1c** (Me) und **4.K1d** (*n*-Hexyl) mit unterschiedlichen Substituenten am NHC-Liganden.



Eintrag	Polymer	Umsatz ^[a] [%]			
		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4
1	4.K1a (C ₅ -Mes)	> 99	> 99	91	74 ^b
2	4.K1b (C ₅ -Dipp)	94	99	96	38
3	4.K1c (C ₅ -Me)	98	99	79	58
4	4.K1d (C ₅ -Hexyl)	> 99	95	52	44

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie; [b] Reaktionszeit: 48 h.

Den Daten ist zu entnehmen, dass die eingesetzten NHC-Gold(I)-funktionalisierten Polymere eine ähnliche Reaktivität in Wasser zeigen. Alle konnten über drei Durchläufe moderate bis sehr gute Umsätze erzielen. Lediglich ab dem vierten Durchlauf ist ein deutlicher Abfall der katalytischen Reaktivität zu verzeichnen. Außerdem ist zu erkennen, dass die Katalysatoren mit alkyliischen NHC-Fragmenten weniger stabil erscheinen, da hier die Umsätze bereits im dritten Durchlauf deutlich zurückgehen. Vermutlich kann dies durch die sterische Abschirmung des aktiven Zentrums begründet werden. Die arylischen Reste gewähren eine bessere Abschirmung des Metallzentrums im Vergleich zu den deutlich kleineren bzw. flexibleren Methyl- bzw. *n*-Hexylresten. Die Ergebnisse sind nochmal graphisch in Abbildung 93 dargestellt.

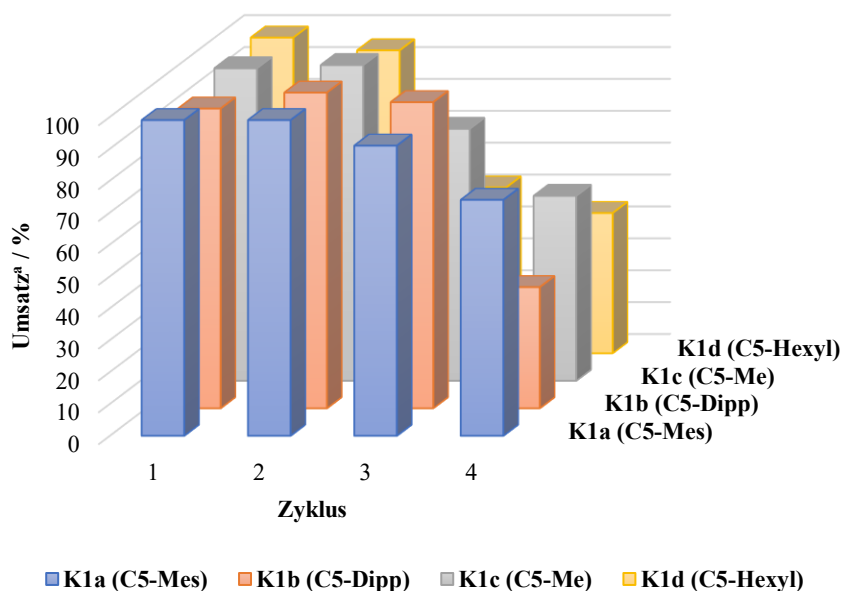


Abbildung 93: Rezyklierbarkeit der verschiedenen Mizellaren Systeme (variierende Substituenten **4.K1a** (Mes), **4.K1b** (Dipp), **4.K1c** (Me), **4.K1d** (*n*Hexyl)) am Beispiel der Cycloisomerisierung des Allens **3.55** in Wasser; Reaktionsbedingungen: 5 Mol-% [Au], 1mM Polymer.

Aus früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe *Krause* ist bekannt, dass der Einsatz verschiedener Salze eine Stabilisierung des NHC-Gold(I)-Katalysators bewirken kann. Dies sollte Gegenstand zukünftiger Studien sein, um den nachhaltigen Einsatz des polymeren Katalysators in Wasser zu verbessern.

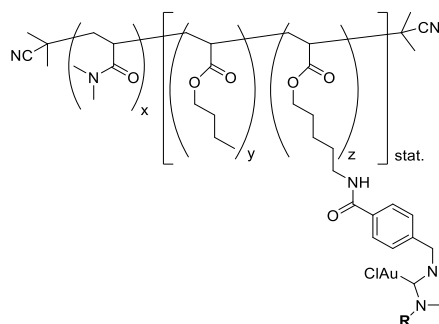
5.3.9 Gold-katalysierte Zyklisierung von acetylenischen Diolen mithilfe eines Polymer-immobilisierten NHC-Gold(I)komplexes

Neben der Zyklisierung der Allene sollte auch die Zyklisierung von acetylenischen Diolen unter Dehydratisierung näher untersucht werden. Eine Besonderheit dieser Reaktion ist die Abspaltung von Wasser während des Zyklisierungsschritts. Dies führt dazu, dass die Umsetzung in klassischen organischen Lösungsmitteln die Zuhilfenahme von Trocknungsmitteln wie Molsieb oder Magnesiumsulfat erfordert. Erst dadurch verlagert sich das Reaktionsgleichgewicht hin zur Produktbildung. Die Mizellare Katalyse bietet hier eine attraktive Alternative. Aufgrund von entropischen Effekten (hydrophober Effekt) kommt es zum größten Teil zum Ausschluss des Wassers aus dem Mizellkern. Der geringe hydrophobe Raum führt zusätzlich zu einer erhöhten lokalen Konzentration, was die Umsetzung der Substrate meist unter milden Reaktionsbedingungen erlaubt.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

Die nachfolgenden Optimierungen und katalytischen Untersuchungen zur Anwendung des polymeren Katalysators in der Zyklisierung von verschiedenen Alkin-1,2-diolen zu den entsprechenden Furanen wurde von *Monica Ballmann*, Arbeitskreis Prof. N. Krause, TU Dortmund durchgeführt. Dazu wurden folgende Amphiphile verwendet (Tabelle 35).

Tabelle 35: Verwendete Amphiphile für die Zyklisierung von Alkin-1,2-diol.



Amphiphil	x	y	z	R	M_n ^[a] [g/mol]	d_h ^[b] [nm]
4.K1a.6	60	7	3	Mes	9002	45.4 ± 3.1
4.K1.4	70	7	4	Mes	10872	59.7 ± 12.6
4.K1.7	77	10	5	Mes	12500	42.1 ± 2.1
4.K1b	88	10	5	Dipp	13364	77.2 ± 11.0
4.K1c	88	10	5	Me	11446	29.7 ± 4.5

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

In einigen vorangegangenen Studien konnte auch hier belegt werden, dass die Polymerstruktur in Hinblick auf Blocklängen keinen Einfluss auf die Katalyse nimmt. Alle folgenden Ergebnisse können also unabhängig von der Zusammensetzung des eingesetzten Amphiphil betrachtet werden.

Ausgehend von den optimierten Bedingungen der Zyklisomerisierung von α -Hydroxyallenen war es *Monika Ballmann* möglich, die Katalysatorkonzentration auf 2.5 Mol-% unter Hilfenahme von 20 Mol-% SDS herabzusetzen (Tabelle 36).

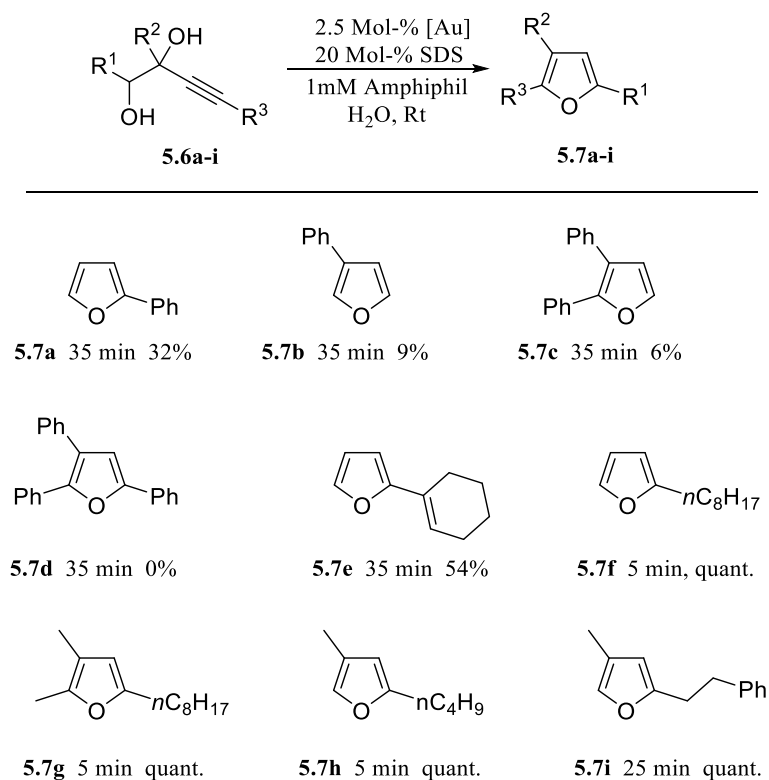
Tabelle 36: Optimierung der dehydratisierenden Zyklisierung des acetylenischen Diols **5.5a**.

$\text{5.5a } R = -nC_8H_{17} \xrightarrow[20 \text{ Mol-\% SDS, 1 mM 4.K0a, H}_2\text{O, Rt}]{2.5 \text{ Mol-\% [Au]}} \text{5.5b } R = -nC_8H_{17}$

Eintrag	t [min]	[Au] [Mol-%]	SDS [Mol-%]	Umsatz ^[a] [%]
1	35	5	-	39
2	35	5	5	quant
3	5	5	10	quant.
4	35	2.5	10	47
5	5	2.5	20	quant.

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Dadurch war es möglich, nach 5 Minuten bereits einen quantitativen Umsatz zum Furan **5.5b** zu erreichen. Anders als bei der Allenzyklisierung konnte hier keine Nebenproduktbildung mit steigender Konzentration des SDS beobachtet werden. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen (2.5 Mol-% [Au], 20 Mol-% SDS, Rt) wurden verschiedene acetylenische Diole mit den polymeren Goldkatalysatoren umgesetzt.

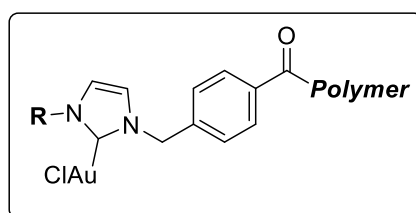
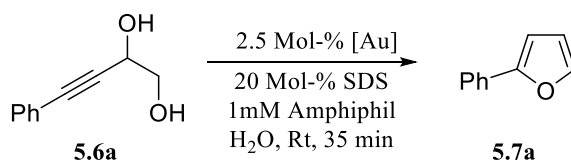


Schema 57: Goldkatalysierte Zyklisierung der Diole **5.6a-i**.

Dabei zeigte sich insbesondere, dass die ölartigen und damit gut löslichen Substrate deutlich bessere Umsätze zeigten. Die Substrate mit phenylischen Substituenten hingegen zeigten deutlich schlechtere Umsätze. Hier nimmt mit zunehmender Substitution des Ausgangssubstrates auch die Umsätze ab. Das dreifach phenylsubstituierte Diol **5.7d** zeigte sogar gar keinen Umsatz mehr. Das liegt zum einen an ihrer schlechten Löslichkeit (Feststoffe), als auch an der sterischen Hinderung an der zu aktivierenden Dreifachbindung. Insgesamt können aber gute bis sehr gute Umsätze erzielt werden und die Reaktionszeit sogar teilweise auf 5 Minuten reduziert werden.

Wie auch bei den Allenen wurde noch die Auswirkung der zum katalytisch aktiven Zentrum benachbarten Substituenten auf die Zyklisierung der Diole betrachtet. Dazu wurde das Diol **5.6a** verwendet, da dieses nur eine langsame Umsetzung in der mizellaren Katalyse gezeigt hat und sich somit die Umsätze besser vergleichen lassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: Einfluss der Substituenten am NHC-Liganden auf die dehydratisierende Zyklisierung des Diols **5.6a** in der mizellaren Katalyse.



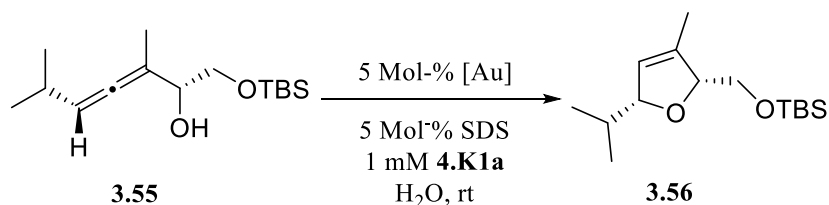
Eintrag	Amphiphil	R	Umsatz ^[a] [%]
1	4.K1	Mes	32
2	4.K1b	Dipp	12
3	4.K1c	Me	34

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Auch hier nehmen die Umsätze mit zunehmender Sterik am katalytischen Zentrum deutlich ab. Dieser Effekt konnte bereits bei der Zyklisierung der α -Hydroxyallene beobachtet werden.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die in Kapitel 4 synthetisierten polymeren NHC-Goldkomplexe eine gute katalytische Aktivität in verschiedenen mizellaren Zyklisierungsreaktionen aufweisen. Für die Optimierungsreaktionen wurde der polymere Katalysator **4.K1a** verwendet. Dabei war eine Aktivierung des polymeren Katalysators nicht zwingend erforderlich (quantitativer Umsatz nach 24 h), jedoch konnte die Reaktionszeit unter Anwendung des Cotensids SDS in der Zyklusisomerisierung des verwendeten α -Hydroxyallens **3.55** von 24 h auf 80 Minuten reduziert werden.



Schema 58: Mizellare Zyklusisomerisierung des Allens **3.55** mit dem polymeren Katalysator **4.K1a**.

Nach erfolgreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der strukturelle Einfluss der verschiedenen polymeren Katalysatoren untersucht. Hier stand insbesondere die Anbindung an das Polymerrückgrat sowie das Substitutionsmuster am NHC-Liganden im Fokus der Untersuchungen. Dabei stellte sich heraus, dass mit zunehmender Rigidität der Linker am Polymer und zunehmender Sterik am katalytischen Zentrum die katalytische Aktivität der Systeme abnahm. Nach einem kleinen Substratscreening mit isolierten Ausbeuten wurde auch die Wiederverwendbarkeit der Systeme untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass alle Systeme über drei Zyklen sehr gute Umsätze und ab dem 4. Zyklus moderate bis sehr gute Umsätze zeigten, wobei die Katalysatoren **4.K1a** (Pentyl-Linker und Mes) und **4.K2a** (Ethyllinker und Mes) die beste Wiederverwendbarkeit demonstrierten.

4. Immobilisierung eines NHC-Gold(I)komplexes an ein amphiphiles, Amin-funktionalisiertes Blockcopolymer

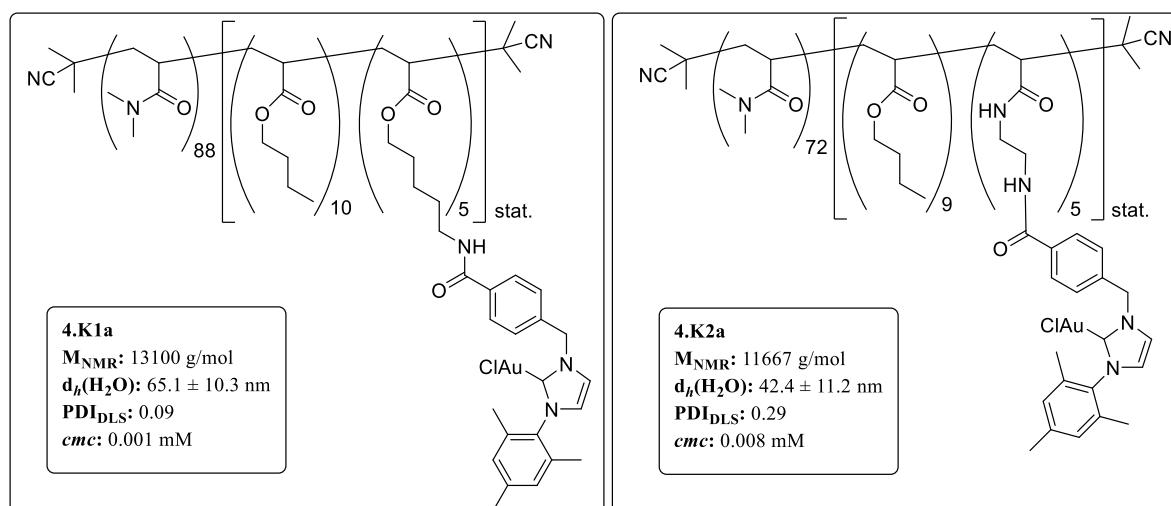


Abbildung 94: Struktur und analytische Daten der polymeren Katalysatoren **4.K1a** und **4.K2a**.

Auch die dehydratisierende Zyklisierung von acetylichen Diolen zu den entsprechenden Furanen konnte erfolgreich von *Monika Ballmann* durchgeführt werden. Hier konnten gute Umsätze insbesondere mit den alkylich-substituierten Diolen erzielt werden. Nähere Betrachtungen der Reaktionsoptimierung wurden in dieser Arbeit nicht näher diskutiert. Diese sind der Promotionsschrift von *Monika Ballmann* zu entnehmen.

6. Synthese und Charakterisierung kernvernetzter Nanopartikel mit NHC-Gold(I)-Katalysator

6.1 Einleitung

Die Stabilisierung von polymeren, mizellaren Systemen ist Bestandteil aktueller Forschungsfelder. Das spielt nicht nur in medizinischen Anwendungen eine große Rolle, sondern auch in der organischen Synthese.

Es gibt eine Vielzahl an möglichen synthetischen Verfahren zur Herstellung von polymeren Nanopartikeln. Hier soll jedoch nur näher auf die Kernvernetzung von amphiphilen Blockcopolymeren eingegangen werden, da diese Methode auch in dieser Arbeit Anwendung fand. Mizellare Aggregate erlauben die stabilisierende Vernetzung ihres Systems über den hydrophilen (Schale) oder den hydrophoben (Kern) Anteil. Dazu müssen vernetzbare funktionelle Gruppen polymeranalog mit geeigneten Vernetzern über die Ausbildung kovalenter Bindungen stabilisiert werden. Alternativ dazu kann die Vernetzungsreaktion auch während der Polymerisation stattfinden, z. Bsp. durch Zugabe von vernetzenden Monomeren. Eine der ersten erfolgreichen Vernetzungen von Blockcopolymermizellen publizierte 1989 *Prochaska et al.*, die mithilfe einer photochemischen Vernetzungsreaktion von Butadieneinheiten ihre mizellare Aggregate stabilisieren konnten.^[188] Aktuelle Beispiele wurden von *Schubert et al.*^[189] und *Weberskirch et al.*^[190] veröffentlicht, die verschiedene Poly(2-oxazoline) mit ungesättigten Bindungen wie Doppel- oder Dreifachbindungen funktionalisierten und diese über UV-induzierte Reaktionen vernetzten, wobei *Weberskirch* eine UV-induzierte Thiol-in-Vernetzung wählte. Eine weitere Möglichkeit der Kernvernetzung wurde 2015 von *Poli et al.* veröffentlicht. Ihnen gelang die Stabilisierung eines RAFT-Triblockpolymers mithilfe des Diacrylates Diethylenglykoldimethylacrylat (Abbildung 95).^[191] Dieses ermöglichte die Einführung eines dritten, vernetzenden Blocks im hydrophoben Kerns und erlaubte die Hydroformylierung von Octen mit einem Rutheniumkatalysator in einem Zwei-Phasen-System.

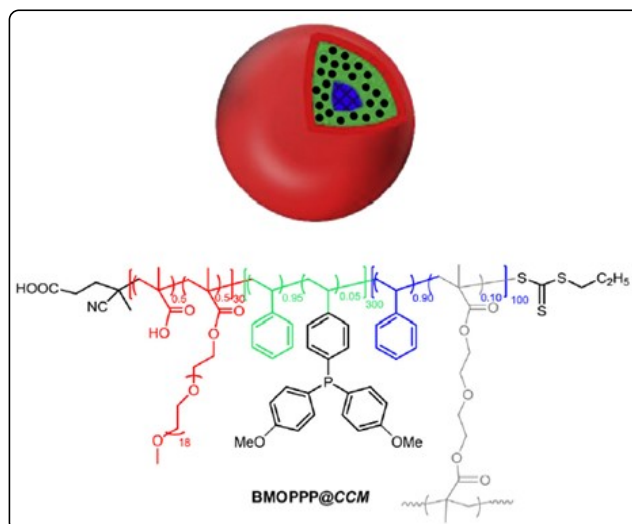


Abbildung 95: Kernvernetztes Triblockcopolymer zur Immobilisierung eines Rh-Katalysators nach *Poli et al.*^[191]

Weberskirch et al. gelang in den letzten Jahren die Synthese eine Vielzahl von stabilisierten, polymeren Nanopartikeln, die in einer großen Bandbreite an Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen angewendet werden konnten. Dazu zählen kernvernetzte, Cu(I)-funktionalisierte Nanopartikel auf Poly(2-oxazolin)-Basis für die Stahl-Oxidation von verschiedenen Alkoholen^[192] oder auch die schalenvernetzten, NHC-Pd-funktionalisierten RAFT-Polymere zur Anwendung in verschiedenen C-C-Kupplungsreaktionen.^[57]

Neben der einfachen Stabilisierung von polymeren Mizellen ist die Vernetzung ebenfalls wichtig in der Durchführung von Tandemreaktionen. Insbesondere, wenn sich die eingesetzten Katalysatorsysteme gegenseitig inhibieren können. 2015 gelang *Weck et al.* die Synthese eines amphiphilen Poly(2-oxazolins) aufgebaut aus drei Blöcken: Für den hydrophoben Anteil verwendeten sie Nonyl-2-oxazolin, ein Alken-funktionalisiertes 2-Oxazolin wurde als mittlerer Block für die spätere Vernetzung eingeführt und ein Säure-funktionalisiertes Monomer stellte den hydrophilen Block dar, über welches anschließend ein Rh-Katalysator mittels Peptidkupplung immobilisiert wurde. Die Vernetzung erfolgte mittels einer UV-induzierten Thiol-En-reaktion, wobei die zu vernetzenden Alkene ebenfalls zur Immobilisierung eines Co-Porphyrin-Komplexes genutzt wurden. Dieses System konnte erfolgreich in der Umsetzung einer Tandemreaktion eingesetzt werden, bei der zunächst eine Co-katalysierte Hydratisierung eines terminalen Alkins zum entsprechen Methylketon durchgeführt wurde, gefolgt von einer Rh-katalysierten asymmetrischen Transferhydrierung zu den entsprechenden sekundären Alkoholen (Abbildung 96).^[193]

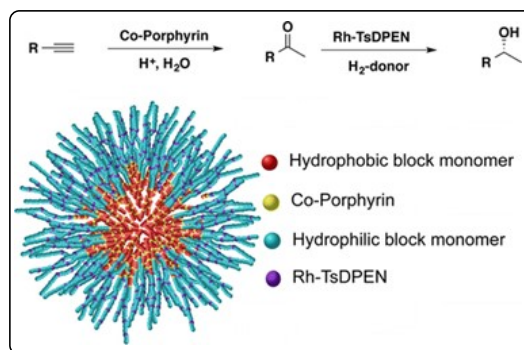


Abbildung 96: Co-katalysierte Hydratisierung von terminalen Alkinen, gefolgt von Rh-katalysierte asymmetrische Transferhydrierung in einer Tandemreaktion.

Das gleiche Prinzip verwendeten *Weck et al.* 2016. Es wurden schalenvernetzte Mizellen mit einer Säurefunktion im hydrophilen Teil und einer Base (Boc-geschützte Tris(2-aminoethyl)amin (TREN) im hydrophoben Kern enthalten, aus amphiphilen Poly(2-oxazolin)triblockcopolymeren synthetisiert. Die Materialien werden als Zweikammer-Nanoreaktoren für eine bifunktionelle Säure-Base-Tandem-Deacetalisierungs-Nitroaldol-Reaktion verwendet. Die Trennung der beiden Reaktionsräume konnte durch eine zusätzliche Vernetzung eines mittleren Blocks, aufgebaut aus einem Alken-funktionalisierten Monomer mittels UV-induzierter Thiol-En-Vernetzung gewährleistet werden.^[194] Die Entschützung von Benzaldehyddimethylacetal und die anschließende Henry-Reaktion mit Nitromethan konnte in einer Eintopf-Variante mit sehr guten Ausbeuten des Aldolproduktes von 86 % durchgeführt werden. Versuche mit unvernetzten Mizellen ergaben lediglich Ausbeuten von 32 %. Dies zeigt den Vorteil von Immobilisierung mehrerer Katalysatoren auf einem vernetzten Träger für die Anwendung in nicht-orthogonalen Eintopf-Tandem-Reaktionen.

6.2 Aufgabenstellung

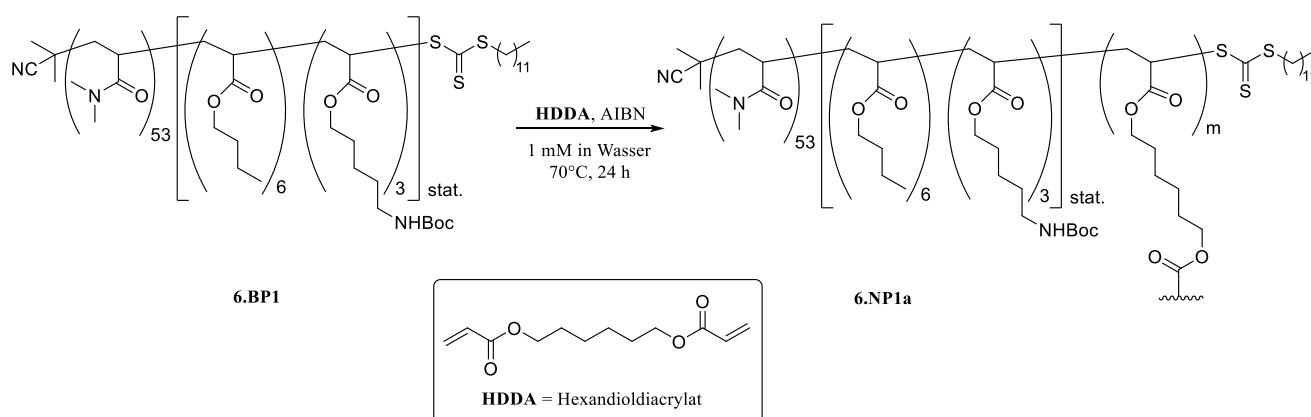
Das Ziel dieses Kapitels ist die Synthese polymerer Nanopartikel für die potentielle Anwendung in nicht-orthogonalen Tandemreaktionen unter Verwendung von NHC-Gold(I)-Katalysatoren. Dazu sollten zwei Methoden der Kernvernetzung verwendet werden, deren Ergebnisse im Folgenden vorgestellt werden sollen. Zum einen eine Vernetzung mithilfe des Diacrylates Hexandioldiacrylat, die vor der Immobilisierung des Goldkomplexes erfolgt. Die zweite Kernstabilisierung sollte mithilfe eines Diaktivesters nach der Anbindung des Goldkomplexes an das Polymer erfolgen. Beide Methoden sollen auf ihre generelle Umsetzbarkeit überprüft werden und die katalytische Aktivität der Nanopartikel überprüft werden.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Synthese und Charakterisierung kernvernetzter Nanopartikel mit NHC-Gold(I)komplexen und deren Anwendung in der Zykloisomerisierung von Allenen

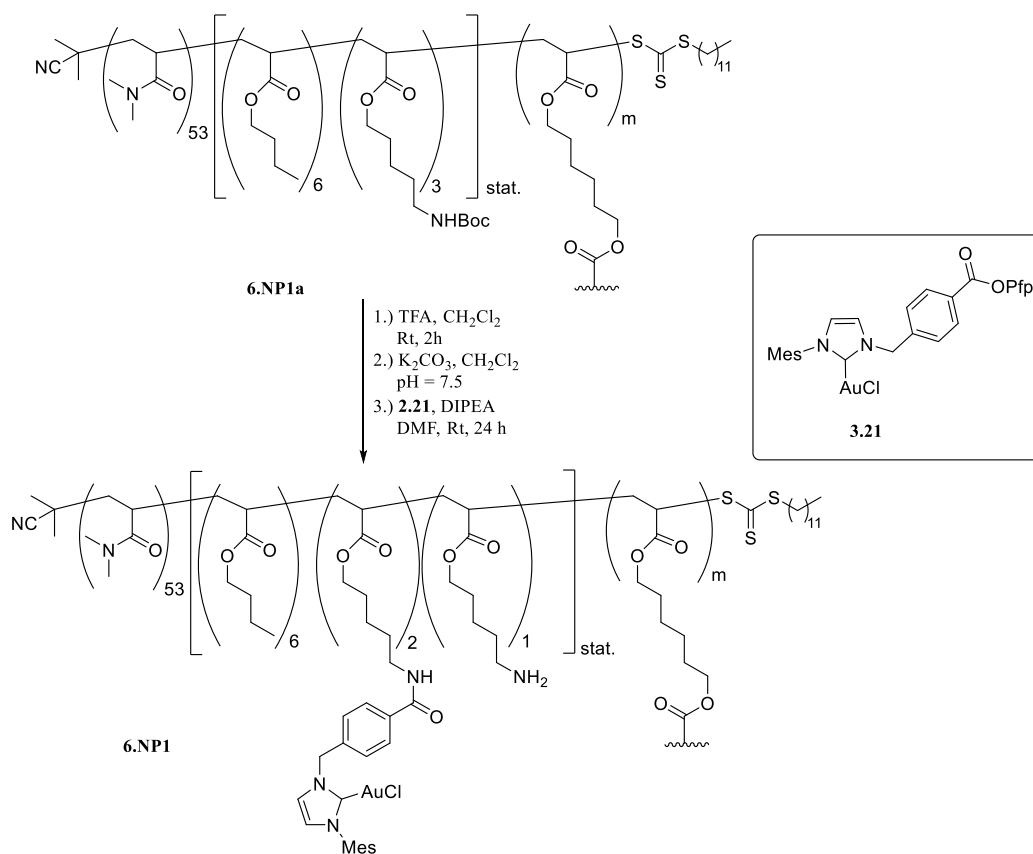
6.3.1.1 Kernstabilisierung durch die HDDA-Strategie

Zur Synthese von kernvernetzten, Mizellaren Nanopartikeln wurde zunächst die Vernetzung mithilfe von Hexandioldiacrylat (HDDA) durchgeführt.^[57] Dazu wird die gewünschte Blockstruktur des Polymers aufgebaut (**6.BP1**) und anschließend die Kernvernetzung in Wasser nach einer Synthesevorschrift von *Ernst et al.* durchgeführt.^[57] Hierbei diente AIBN als Initiator. Von dem Vernetzter HDDA wurden sechs Äquivalente verwendet. Das Polymer wurde mit einer Konzentration von 1 mM gelöst und der Initiator sowie der Vernetzter hinzugefügt. Die wässrige Reaktionslösung wurde anschließend für 24 Stunden bei 70 °C gerührt.



Schema 59: Syntheschema der radikalischen Vernetzungsreaktion mit HDDA mit dem Polymer **6.BP1** zu dem Nanopartikel **6.NP1a**.

Der Erfolg der Reaktion wurde mit DLS-Messungen in Wasser und Methanol überprüft. Da es sich bei Methanol um ein nicht selektives Lösungsmittel handelt, sollten nach erfolgreicher Vernetzung auch hier Partikel nachweisbar sein. Die Messungen wurden mit einer Konzentration von jeweils 3 mg/mL durchgeführt. Dabei konnten in Methanol für **6.NP1a** ein hydrodynamischer Durchmesser von 15.7 nm gefunden werden, was eine erfolgreiche Vernetzung belegt. Anschließend wurde der Kern-vernetzte Nanopartikel mit TFA entschützt, neutralisiert und anschließend mithilfe der Amidbindung mit dem NHC-Gold(I)-Komplex **3.21** funktionalisiert. Nach mehrfachem Ausfällen in einem Gemisch aus eiskaltem Ethylacetat und Diethylether (7:1) konnte ein leicht gräulicher Feststoff erhalten werden.



Schema 60: Funktionalisierung der Kern-vernetzten Nanopartikel **6.NP1a** mit **3.21**.

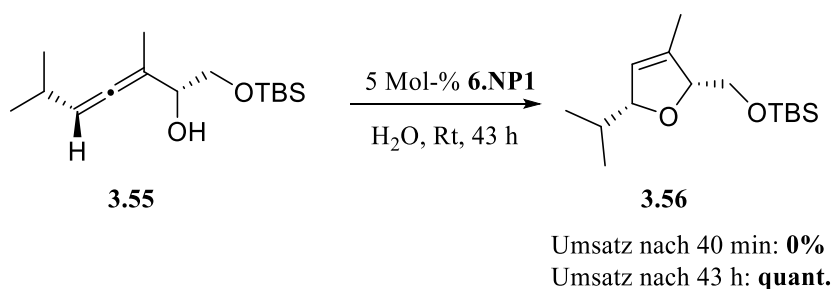
Die Ermittlung der im Mittel immobilisierten Komplexe erfolgte mittels Rückrechnung. Dazu wurde der nicht immobilisierte Komplex in der Fälllösung mit einem internen Standard (DMF) und NMR-Spektroskopie bestimmt und so die immobilisierte Menge an Goldkomplexen ermittelt. Dabei konnte die erfolgreiche Immobilisierung von im Mittel 2 von 3 NHC-Gold(I)-Komplexen erzielt werden. Auch diese Partikel wurden mittels DLS-Messungen vermessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Analytische Daten des Polymeren **6.BP1** und der Nanopartikel **6.NP1a** und **6.NP1**.

	APA ^[a] (theo.)	APA-Au ^[a] (theo.)	$M_n^{[a]}$ [g/mol]	$M_n^{[b]}$ [g/mol]	\bar{D}	$d_h(\text{H}_2\text{O})^{[c]}$ [nm]	$d_h(\text{MeOH})^{[c]}$ [nm]
6.BP1	3 (5)	-	7013	6764	1.25	18.3 ± 2.5	0.2 ± 0.1
6.NP1a	3 (5)	-	11770	-	-	39.9 ± 24.8	15.7 ± 2.4
6.NP1	1(3)	2 (3)	13432	-	-	94.1 ± 16.3	28.0 ± 1.4

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

Nach der Immobilisierung des Komplexes ist eine deutliche Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers in Wasser von 39.9 nm auf 94.1 nm zu verzeichnen. Auch in Methanol steigt der Durchmesser von 15.7 nm auf 28.0 nm. Beides belegt eine erfolgreiche Immobilisierung des Katalysators. Anschließend sollten die kernvernetzten Nanopartikel auch auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden. Dazu wurde als Testsubstrat für die Zyklusomerisierung das α -Hydroxyallen **3.55** gewählt. Das Lösen des Allens in der wässrigen Phase stellte sich hier als etwas schwieriger heraus, was mit der verminderten Dynamik des Systems zusammenhängen kann. Um eine Vergleichbarkeit mit dem mizellaren System zu gewährleisten, wurde nach 40 Minuten eine Probe zur Umsatzbestimmung aus der Reaktionslösung genommen. Dabei konnte kein Umsatz des Substrates zum entsprechenden Dihydrofuran **3.56** festgestellt werden. Erst nach 43 Stunden konnte ein quantitativer Umsatz des Allens ermittelt werden.

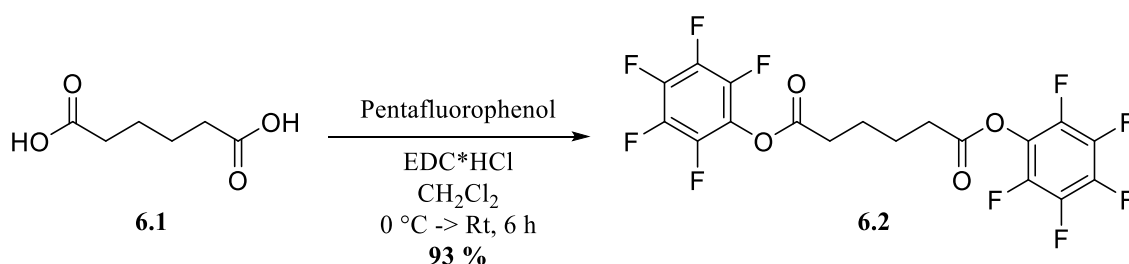


Schema 61: Zyklusomerisierung des Allens **3.55** unter Anwendung von **6.NP1**.

Eine verminderte Beweglichkeit des vernetzten Systems kann hier ausgeschlossen werden. Aus vorangegangenen Arbeiten wurde deutlich, dass eine Kernvernetzung keinen Rückgang der Umsätze in den jeweiligen Katalysen zur Folge hatte. Dies konnte bereits in vorangegangenen Arbeiten belegt werden.^[57,195,196] Vielmehr sind wahrscheinlich die noch freien primären Amine verantwortlich dafür, dass keine Aktivität zu beobachten ist. Parallel zu diesen Arbeiten konnte im Arbeitskreis mithilfe von DOSY-Messungen ermittelt werden, dass die radikalische Kernvernetzung nicht quantitativ abläuft und nur circa 30-50% der freien Polymerketten überhaupt vernetzt vorliegen.^[196] Auf dieser Grundlage wurde nach einer alternativen Möglichkeit zur Vernetzung gesucht. Dabei sollte die Immobilisierung des NHC-Gold(I)komplexes vor der Vernetzungsreaktion durchgeführt werden, um die Quantifizierung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zu erleichtern. Als mögliche Methode wurde der Einsatz eines Diaktivesters verwendet und auf ihre Tauglichkeit hin untersucht.

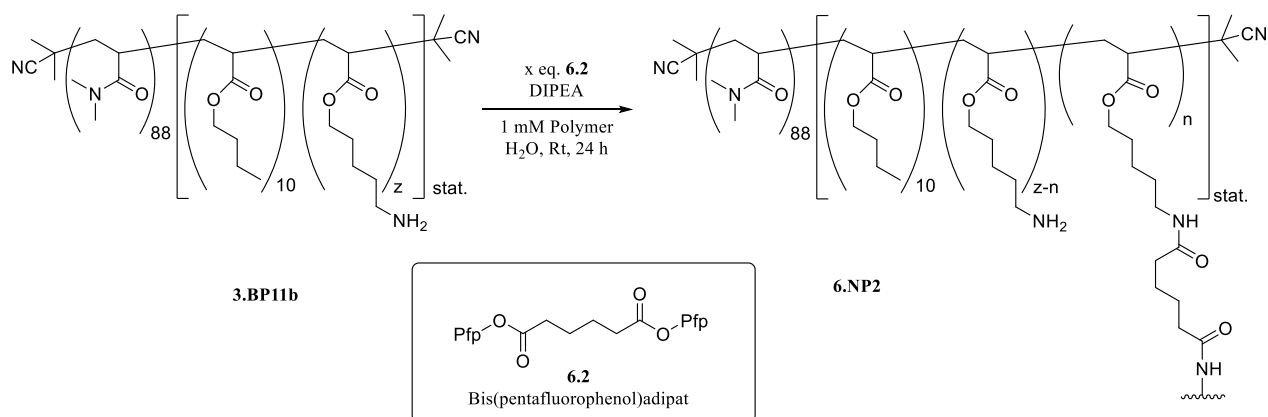
6.3.1.2 Kernstabilisierung durch die Diaktivester-Strategie

Für die Kernvernetzung mittels Amidbindungsbildung musste zunächst ein Diaktivester synthetisiert werden. Dazu wurde Adipinsäure in einer EDC-vermittelten Veresterung mit Pentafluorphenol nach Wang *et al.*^[143] zum gewünschten Diaktivester Bis(pentafluorphenol)adipat **6.2** umgesetzt. Wang *et al.* verwendeten diesen als Vernetzter für verschiedene Proteinkonjugate. Es konnte eine Ausbeute von 93 % erreicht werden.



Schema 62: Veresterung von Adipinsäure **6.1** mit Pentafluorphenol zum Diaktivester Bis(pentafluorophenol)adipat **6.2**.

Zunächst sollte die allgemeine Umsetzbarkeit der Reaktion für das Polymersystem getestet werden. Dazu wurde das Aminfunktionalisierte Polymer **3.BP11b** als Testsubstrat verwendet. Es sollte mit verschiedenen Verhältnissen von Amin zu Aktivester verwendet werden und die optimalen Reaktionsbedingungen zur Synthese von potenziellen Nanopartikeln ermittelt werden und mögliche Auswirkungen auf die Partikelgrößen ermitteln zu können.



Schema 63: Syntheschema der Vernetzungsreaktion mit dem Polymer **3.BP11b**.

Nach der Aufarbeitung der Nanopartikel mittels Ausfällung und Dialyse gegen Wasser wurden diese anschließend mithilfe DLS-Messungen in Wasser und Methanol vermessen, um eine erfolgreiche Synthese nachzuweisen. Wenn sich keine Nanopartikel gebildet haben, sollten keine Partikel in Methanol detektiert werden können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Hydrodynamische Durchmesser d_h des unvernetzten Polymers **3.BP11b** und der Nanopartikel **6.NP2a** bis **6.NP2c** in Wasser und Methanol.

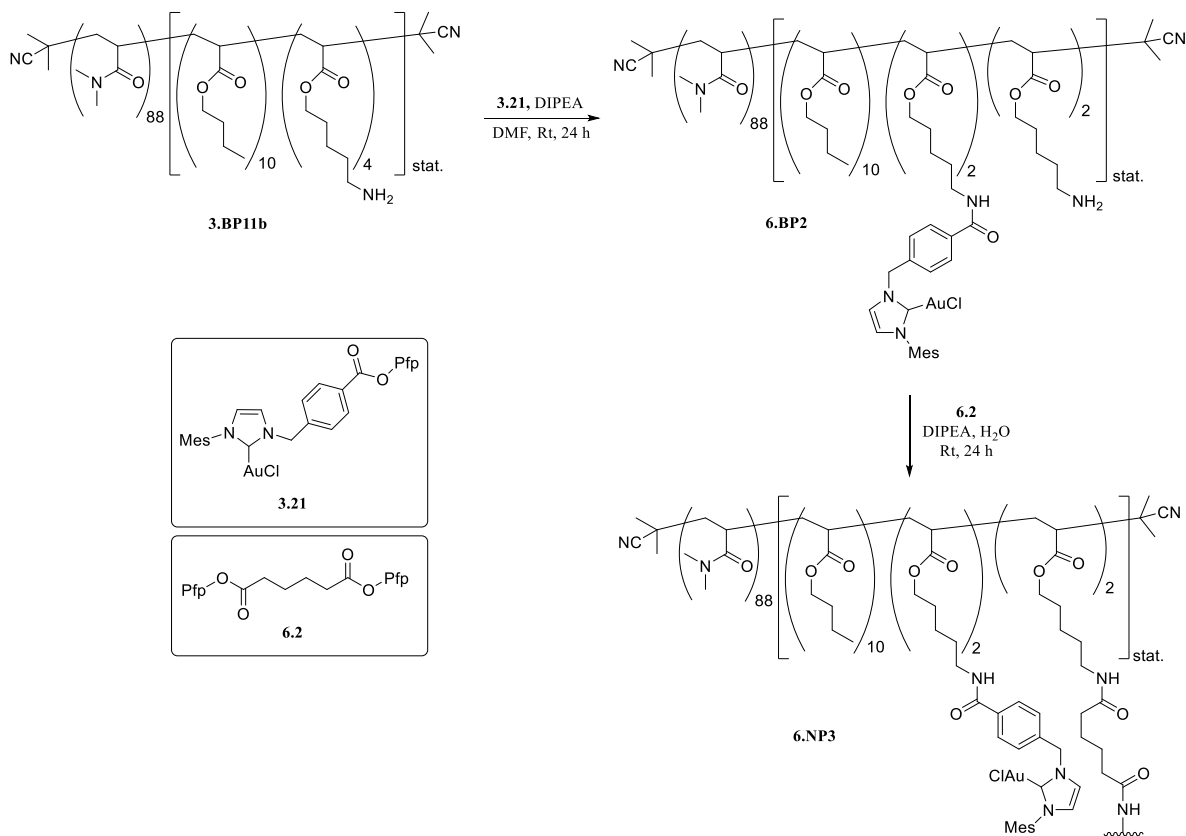
Probe	AHA (Amin) [eq.]	Aktivester [eq.]	Zusammensetzung	d_h (H ₂ O) ^[a] [nm]	d_h (MeOH) ^[a] [nm]
3.BP11b	4	0	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ AHA ₄	9.7 ± 2.0	1.7 ± 1.6
6.NP2a	4	1	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ AHA ₃ DA ₁	6.7 ± 1.2	12.9 ± 0.5
6.NP2b	4	2	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ AHA ₂ DA ₂	14.2 ± 1.3	13.0 ± 1.9
6.NP2c	4	4	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ AHA ₀ DA ₄	16.6 ± 2.7	13.6 ± 2.4

[a] Mittels DLS-Messung bestimmt, 1mM an Polymerlösung.

In Wasser konnten sowohl für die Mizellen als auch für die Nanopartikel stabile, sphärische Aggregate beobachtet werden. Ebenfalls ist mit steigendem Anteil an Vernetzter eine leichte Quellung in Wasser zu beobachten. Begründet werden kann dies mit der Unlöslichkeit des Vernetzteranteils in Wasser und dem damit steigenden hydrophoben Anteil des Polymers. Dies führt zu einer Zunahme der Durchmesser bei erhöhtem Vernetzeranteil. In Methanol bildet das Polymer **3.BP11b** keine bzw. nur sehr kleine Aggregate von 1.7 nm aus. Nach der Vernetzungsreaktion können für alle Nanopartikel stabile Aggregate um die 13 nm vermessen werden. Es kann also von einer erfolgreichen Vernetzung ausgegangen werden.

Die Vernetzung wurde anschließend mit einem Goldkomplex durchgeführt. Dazu wurde zunächst das Aminfunktionalisierte Polymer **3.BP11b** unvollständig mit zwei NHC-Gold(I)-Komplexen funktionalisiert. Die verbliebenen zwei freien Amine werden im nächsten Schritt in der Vernetzungsreaktion mit verschiedenen Äquivalenten Bis(pentafluorphenol)adipat **6.2** umgesetzt. Dies ermöglicht die direkte Quantifizierung des immobilisierten Goldkomplexes wie im mizellaren System mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

6. Synthese und Charakterisierung kernvernetzter Nanopartikel mit NHC-Gold(I)-Katalysator



Schema 64: Synthese des vernetzten Nanopartikels **6.NP3**.

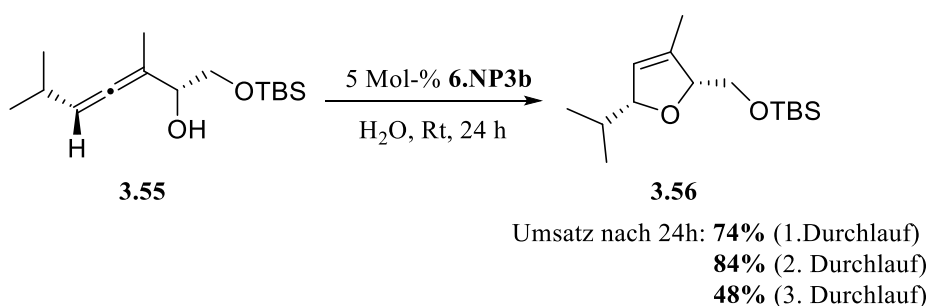
In Tabelle 40 sind die Ergebnisse der nachfolgenden DLS-Messungen in Wasser und Methanol gezeigt. Auch hier kann eine erfolgreiche Vernetzung durch das detektieren von Partikeln in Methanol belegt werden. Dabei fällt auf, dass mit steigendem Anteil an Vernetzer auch die Größe der Partikel in Wasser zunimmt. Das ist damit zu erklären, dass mit zunehmenden Vernetzer die Mizellen stärker aufquellen. In Methanol ist eine relativ konstante Größe von circa 37 bis 46 nm zu finden.

Tabelle 40: Hydrodynamische Durchmesser d_h des unvernetzten Polymers **HP-820** und der Nanopartikel **6.NP3a** bis **6.NP3c** in Wasser und Methanol.

Aktivester [eq.]	Zusammensetzung	d_h (H ₂ O) ^[a] [nm]	d_h (MeOH) ^[a] [nm]	
3.BP11b	-	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ AHA ₄	9.7 ± 2.0	1.7 ± 1.6
6.BP2	-	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ [Au] ₂ AHA ₂	36.9 ± 5.8	3.0 ± 1.3
6.NP3a	1	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ [Au] ₂ AHA ₁ DA ₁ ^b	38.9 ± 12.1	45.3 ± 5.1
6.NP3b	2	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ [Au] ₂ DA ₂ ^b	89.7 ± 7.2	36.4 ± 10.5
6.NP3c ^c	4	DMA ₈₈ BuAc ₁₀ [Au] ₂ DA ₂ ^b	151.0 ± 83.0	46.7 ± 14.9

[a] Mittels DLS-Messung bestimmt, 1 mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser bzw. HPLC-MeOH; [b] Der Anteil an Vernetzer wurde nicht näher quantifiziert; [c] zweifacher Überschuss an Diaktivester bezogen auf die freien Amine im Polymer **6.BP2**.

Auffällig ist auch, dass sich die erhaltenen Nanopartikel nach der Vernetzungsreaktion leicht lila verfärbt haben. Mit steigendem Anteil an Vernetzter nimmt auch die Verfärbung zu. Dies ist ein Hinweis auf eine mögliche Zersetzung des Katalysators, was wiederum Einfluss auf die katalytische Aktivität nehmen kann. Diese wurde im Anschluss mit **6.NP3b** getestet. Auch hier wurde als Testsubstrat das Allen1 verwendet und 5 mol% des Katalysators eingesetzt. Nach einer deutlich längeren Behandlung im Ultraschallbad konnten der Nanopartikel und Substrat hinreichend gelöst werden.

**Schema 65:** Gold-katalysierte Zyklisomerisierung unter Anwendung der Nanopartikel **6.NP3b**.

Nach 24 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Rohprodukt mittels Extraktion erhalten und über ¹H-NMR-Spektroskopie ein Umsatz von 74% bestimmt. Der schlechtere Umsatz im Vergleich zum mizellaren System (quantitativer Umsatz nach 24 h) lässt sich hier vermutlich auch mit der geringeren Dynamik des Systems durch die Vernetzung und gleichzeitig durch eine teilweise Desaktivierung des Katalysators erklären. Die Rezyklisierung des Systems war über drei Durchläufe möglich.

6.4 Zusammenfassung

Für eine potenzielle Anwendung des NHC-Gold(I)-funktionalisierten amphiphilen RAFT-Polymere in Tandemreaktionen und zur Stabilisierung des mizellaren Systems sollte in Kapitel 6 verschiedene Kernvernetzungsstrategien durchgeführt werden. Dabei stand insbesondere die generelle Durchführbarkeit im Mittelpunkt. Die Kernstabilisierung der Nanopartikel erfolgte bei **6.NP1** vor der Immobilisierung des Goldkomplexes mithilfe der RAFT-Polymerisation von Hexandioldiacrylat und bei **6.NP3b** mithilfe eines Diaktivesters an dem bereits mit den NHC-Gold(I)-funktionalisierten RAFT-Polymer.

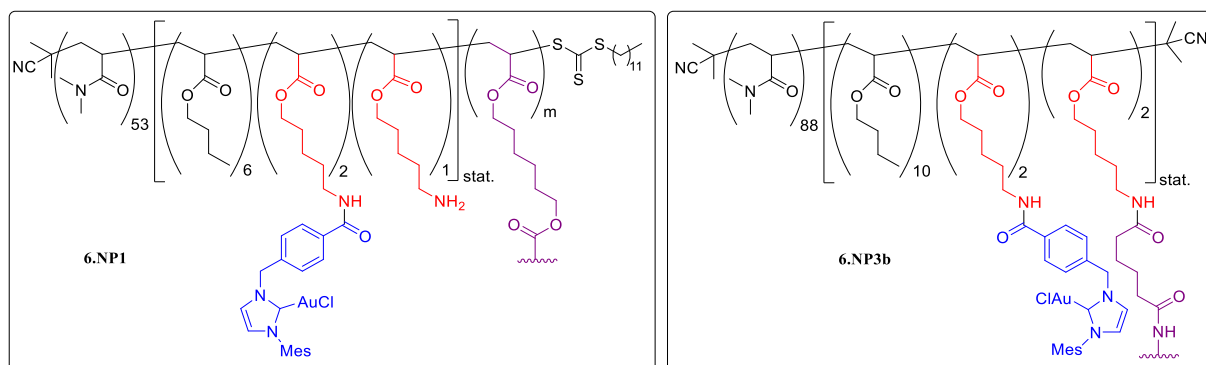
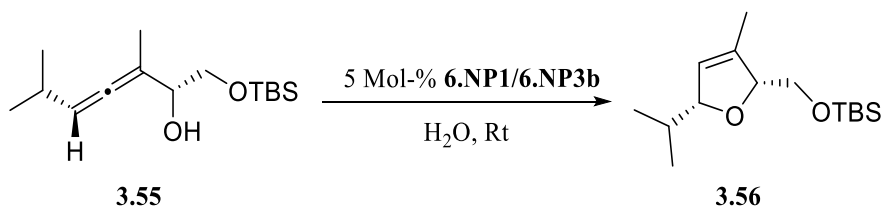


Abbildung 97: Kernstabilisierte NHC-Gold(I)-funktionalisierte Nanopartikel **6.NP1** (HDDA-Strategie) und **6.NP3b** (Diaktivester-Strategie).

Beide Vernetzungen konnten erfolgreich durchgeführt werden. Dies zeigten DLS-Messungen in dem nicht-selektiven Lösungsmittel Methanol, die stabile Partikel mit Größen von 28.0 ± 1.4 nm (**6.NP1**) und 36.4 ± 10.5 nm (**6.NP3b**) zeigten. Diese wurden anschließend in der Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** eingesetzt. Der Nanopartikel **6.NP1** zeigte lediglich einen quantitativen Umsatz nach 43 h, während der Nanopartikel **6.NP3b** nach 24 h bereits einen Umsatz von 74 % zeigte. Dabei konnte der Nanopartikel **6.NP3b** über drei Zyklen wiederverwendet werden, wobei die Reaktivität im dritten Zyklus deutlich nachließ (48 %).



6.NP1

Umsatz nach 40 min: **0%**

Umsatz nach 43 h: **quant.**

6.NP3b

Umsatz nach 24h: **74%** (1. Durchlauf)

84% (2. Durchlauf)

48% (3. Durchlauf)

Schema 66: Gold-katalysierte Zyklisomerisierung unter Anwendung der Nanopartikel **6.NP1** und **6.NP3b**.

In beiden Fällen ist die Verringerung der Umsätze durch die geringere Flexibilität der Systeme zu begründen. Außerdem zeigen beide Vernetzungsstrategien eine Zersetzung des Katalysators an, was zum einen auf die freien Amine sowie potenziellen Säurereste zurückzuführen ist. Beide Strategien sollen in zukünftigen Arbeiten weiter optimiert werden, um insbesondere eine Zersetzung des Katalysators zu unterbinden.

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

7.1 Grundlagen

Die Hydratisierung von Alkinen ist eine einfache und atomökonomische Möglichkeit, verschiedene Ketone in größere molekulare Strukturen zu integrieren. Dabei ist von Vorteil, dass es eine große Auswahl an Ausgangsverbindungen gibt, die die Integration von leicht modifizierbaren Carbonylverbindungen ermöglichen.^{[197][198][199]} Zunächst wurde die Hydratisierung von Alkinen durch hoch toxische Quecksilbersalze^{[200][201][202]} oder stöchiometrischen Mengen an konzentrierter Schwefelsäure realisiert.^[203] Um die offensichtlichen Nachteile der traditionellen Hydratisierung zu überwinden, wurde eine Reihe von Übergangsmetallen auf ihre katalytische Eignung hin untersucht.^[204] Dabei stellten sich kationische Goldkomplexe als ein effizientes Katalysatorsystem heraus. Gold(I)-Komplexe sind aufgrund ihrer Lewis-Acidität und des relativistischen Effektes in der Lage, selektiv π -Bindungen, insbesondere Dreifachbindungen zu aktivieren und für nucleophile Angriffe zugänglich zu machen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Aktivität und Regioselektivität in der regioselektiven Hydratisierung von Alkinen aus.^[205,206] Die Hydratisierung verläuft normalerweise nach einer Markovnikov-Addition ab, weshalb aus terminalen Alkinen zumeist Methylketone und aus internen Alkinen zwei Regioisomere resultieren können.^[198]

Eines der ersten Beispiele der Gold-katalysierten Hydratisierung von Alkinen wurde 2002 von *Hayashi* und *Tanaka et al.* vorgestellt.^[207] Sie verwendeten das Gold/Säure-Katalysatorsystem $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuMe}]/\text{H}^+$, welches hohe TOFs in der Hydratisierung von 1-Octin aufweist. Trotz seiner hohen Aktivität, besitzt dieses System einige Nachteile, wie eine hohe Konzentration (25 bis 50 Mol-%) an starker Säure (Schwefelsäure und Trifluormethansulfonsäure) und eine hohe Katalysatorbeladung.

Neutrale Gold(I)-Komplexe werden üblicherweise in situ mithilfe von Silbersalzen aktiviert. Diese sind meist jedoch sehr kostenintensiv und weisen eine hohe Lichtempfindlichkeit auf. 2008 entwickelten *Nolan et al.* ein hocheffizientes NHC-Gold(I)-basiertes Katalysatorsystem zur Hydratisierung von Alkinen, welches ohne den Einsatz einer Säure auskam und lediglich eine sehr geringe Katalysatorbeladung (0.001 – 0.01 Mol-%) notwendig machte.^[205]

Ein eher weniger beachtetes Forschungsfeld ist die Anwendung Silber-freier, heterogener Goldkatalysatoren. Dabei wurden verschiedene heterogene Trägermaterialien wie Graphen^[208],

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

Silica-basierte Festphasen^[162] oder Partikel^[209] oder auch poröse, polymere Netzwerke^[163] gewählt (Abbildung 98).

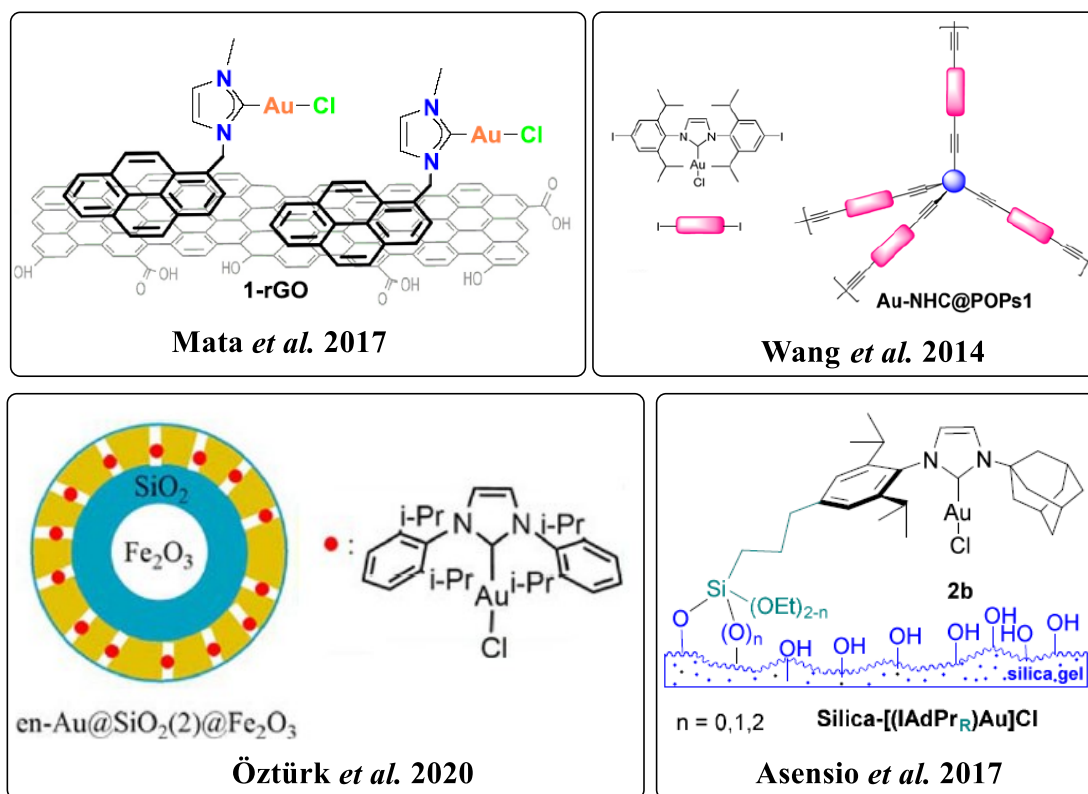


Abbildung 98: Heterogene, immobilisierte NHC-Gold(I)-Komplexe zur Anwendung in der Hydratisierung von Alkinen.

Ein Vorteil dieser Systeme ist ihre einfache Abtrennung von den Katalyseprodukten durch Filtrationsprozesse. All diesen Systemen ist gemein, dass ihre Anwendung nur bedingt ohne den Einsatz von organischen Lösungsmitteln möglich ist. Außerdem spielen Diffusionsprobleme und die Katalysatorzugänglichkeit eine Rolle. Dies kann durch den Einsatz von wasserlöslichen Systemen im Sinne der nachhaltigen Chemie gelöst werden.

7.2 Aufgabenstellung

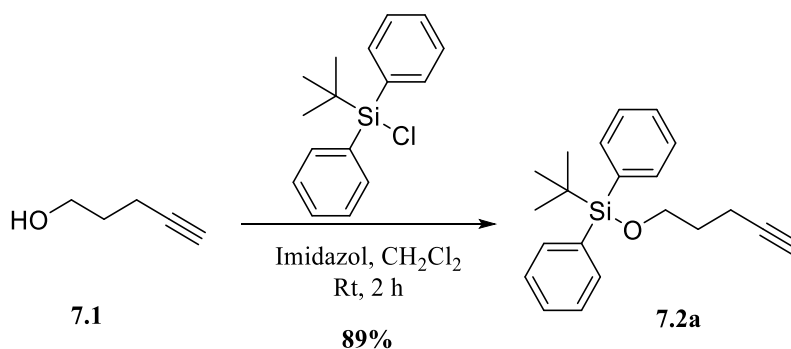
Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Mizellare System neben den Zyklisierungsreaktionen von Alkenen und acylischen Diolen auch in der Hydratisierung von Alkinen Anwendung finden. Dazu sollte zunächst die Tauglichkeit der Ausgangssysteme **4.K1a** in der Mizellaren Hydratisierung eines Testsubstrates überprüft werden. Strukturelle Variationen am NHC-Gold(I)-Komplex selbst, aber auch an der Architektur des amphiphilen Polymers sollen auf ihren Effekt hin in der Hydratisierung von Alkinen untersucht und miteinander verglichen werden. Dabei soll insbesondere auf die Position des NHC-Gold(I)-katalysators im Polymer

eingegangen werden. Nach der Reaktionsoptimierung soll mit dem geeigneten System ein Substratscreening durchgeführt werden. Dies soll diese Reaktion für mögliche Tandemanwendungen zugänglich machen. Erste Testreaktionen sollen diesbezüglich erprobt werden.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Anwendung des mizellaren System in der Hydratisierung von Alkinen

Neben den zuvor aufgeführten Zyklisierungsreaktionen, sollte der immobilisierte Katalysator auch auf seine Eignung in der Hydratisierung von Alkinen hin überprüft werden. Dazu wurde zunächst das Substrat *tert.*-Butyl(pent-4-yn-1-yloxy)diphenylsilan **7.2a** hergestellt. Dieses bietet den Vorteil, dass es gegenüber dem klassischerweise verwendeten Phenylacetylen nicht so leicht flüchtig ist und eine gute Quantifizierung des Umsatzes mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermöglicht. Die Schützung des Alkohols Pent-4-in-1-ol **7.1**, um einen intra- bzw. intermolekularen Angriff auf die Mehrfachbindung zu unterbinden, erfolgt mit *tert.*-Butylchlorodiphenylsilan als Schützungsreagenz und Imidazol als Base nach *Glorius et al.*^[181] Das geschützte Alkin **7.2a** konnte als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 89 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten werden. In der Literatur konnten lediglich 69 % erreicht werden.^[181]



Schema 67: Synthese des Testeduktes **6.2** für die Gold-katalysierte Hydratisierung von Alkinen.

Zunächst wurde das zuvor verwendete mizellare System **4.K1a** als Goldkatalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen eingesetzt (Tabelle 41). Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Dazu wurden die Integrale der chemischen Verschiebungen a und b, die dem Methylketon **7.3a** zuzuordnen sind, mit denen des Eduktes **7.2** (**a'** und **b'**) verglichen. Dabei entsprechen die Verschiebungen **b** bzw. **b'** den Protonen der benachbarten CH₂-Gruppe zum Sauerstoffatom und **a** der endständigen Methylgruppe im

Methylketon **7.3a** bzw. **a'** dem terminalen Proton der Alkingruppe im Edukt **7.2** (Abbildung 99).

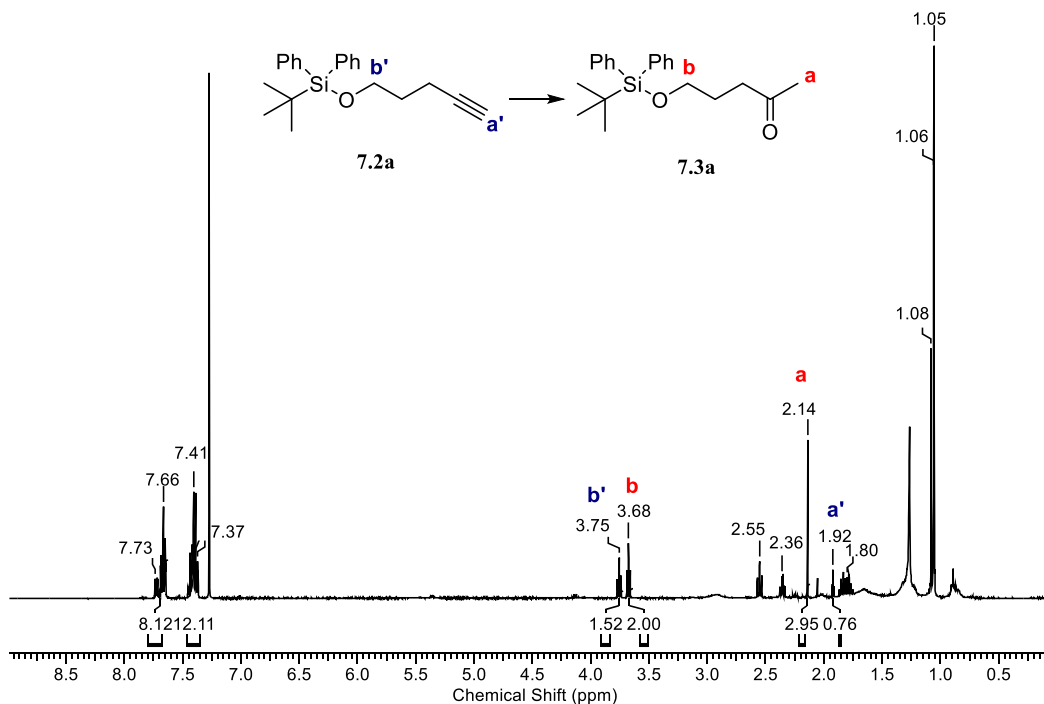
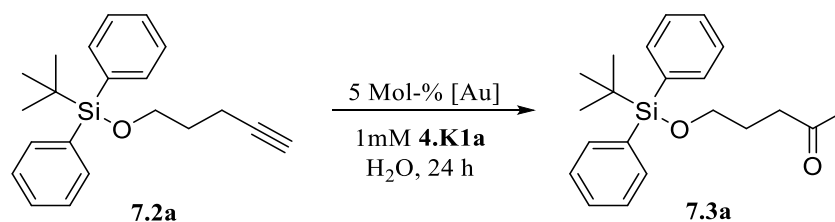


Abbildung 99: ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes **7.3a** zur Umsatzbestimmung.

Die erzielten Umsätze und die verwendeten Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle 41 aufgeführt. In allen Versuchen wurde eine 1 mM Polymerlösung, sowie eine Katalysatorkonzentration von 5 Mol-% eingesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mittels Extraktion aufgearbeitet und das Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 41: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Hydratisierung des Alkins **7.2a** mit **4.K1a** als Goldkatalysator.



Eintrag	T [°C]	[Au] [Mol-%]	SDS [Mol-%]	Umsatz ^a [%]
1	40	5	5	4
2	40	20	5	26
3	40	20	50	57
4	40	5	50	13
5	60	5	50	31
6	80	5	50	37
7	60	-	50	0

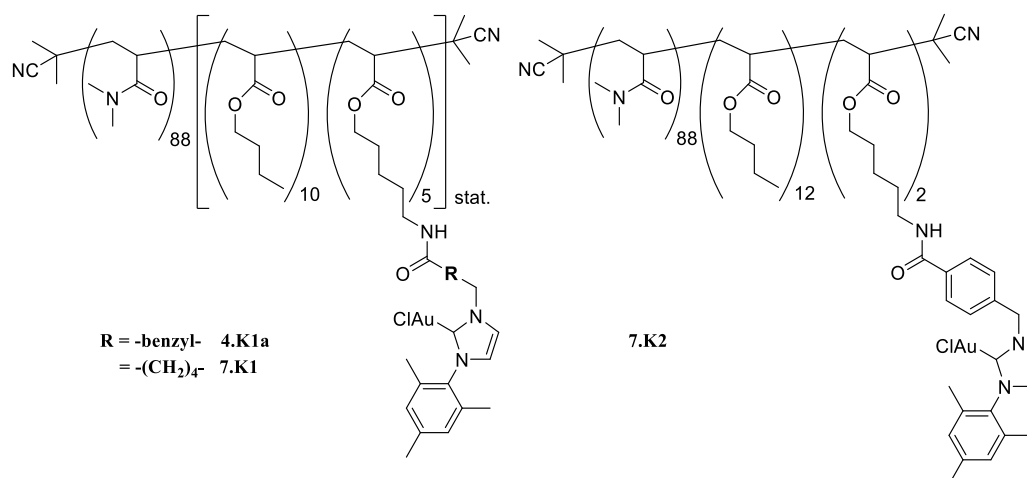
[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Bei den Standardreaktionsbedingungen und einer Reaktionstemperatur von T= 40°C konnte lediglich ein Umsatz von 4 % erzielt werden (Eintrag 1). Auch eine deutliche Erhöhung der Katalysatormenge von 5 auf 20 Mol-% und Menge an SDS von 5 Mol-% auf 50 Mol-% führten lediglich zu moderaten Umsätzen von 57 %. Dies war zu erwarten, da bereits in der Zykloisomerisierung der Allene eine Erhöhung der SDS-Menge eine Steigerung der Substratumsätze zur Folge hatte. Dies liegt vermutlich an der stabilisierenden Wirkung der negativen Ladung des SDS auf die Bildung der kationischen, katalytisch aktiven Goldspezies. Den gleichen Effekt zeigte eine Temperaturerhöhung auf 60°C. So konnte mit 5 mol% des Goldkatalysators und 50 Mol-% SDS bei 60 °C ein Umsatz von 31 % nach 24 h erreicht werden. Es wurde deutlich, dass die klassische Mizellare Struktur des polymeren Katalysators nicht gut geeignet war, um das Alkin zu dem entsprechenden Keton in hinreichender Weise umzusetzen. Im Mizellkern selbst ist zu wenig Wasser vorhanden, um als Nucleophil die aktivierte Dreifachbindung anzugreifen. Eine erhöhte Konzentration an SDS begünstigt zwar offensichtlich die Überwindung der Diffusionsbarriere, allerdings reicht dies nicht aus, um zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen. Bestätigt wird diese Vermutung durch den Einsatz eines Katalysatorsystems mit einer Triblockstruktur, bei welcher sich der immobilisierte

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

Katalysator im dritten Block des Polymers befindet und somit am weitesten von der Wasserphase entfernt.

Tabelle 42: Analytische Daten der verschiedenen Polymerarchitekturen und Katalysatoren **4.K1a**, **7.K1** und **7.K2**.

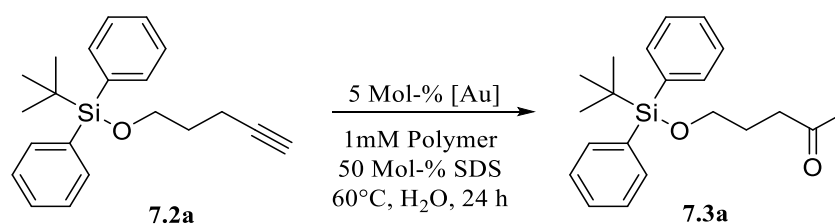


Architektur	$M_n^{[a]}$ [g/mol]	$M_n^{[b]}$ [g/mol]	$\bar{D}^{[b]}$	$d_h^{[c]}$ [nm]	PDI ^[c]	Ausbeute [%]
4.K1a (DMA) ₈₈ [(BuAc) ₁₀ (APA-Au) ₅] _{stat.}	13100	-	-	65.1 ± 10.3	-	-
7.K1 (DMA) ₈₈ [(BuAc) ₁₀ (APA-Au) ₅] _{stat.}	12741	-	-	42.6 ± 6.5	0.27	-
7.BP2 (DMA) ₈₈ (BuAc) ₁₂	10607	10700	1.15	13.1 ± 1.9	0.28	81
7.BP2a (DMA) ₈₈ (BuAc) ₁₂ (BocAPA) ₂	11121	12410	1.18	11.8 ± 1.7	0.27	86
7.BP2b (DMA) ₈₈ (BuAc) ₁₂ (APA) ₂	10708	12720	1.38	n.b.	-	53
7.K2 (DMA) ₈₈ (BuAc) ₁₂ (APA-Au) ₂	11780	-	-	21.3 ± 6.3	0.27	63

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] Bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

Mit diesem konnte bei den optimierten Bedingungen (60°C, 5 Mol-% [Au], 50 Mol-% SDS, 1mM Polymerlösung, 24 h) lediglich Spuren (2 %) des sich bildenden Ketons gefunden werden (Eintrag 6, Tabelle 43). Auch die Steigerung der Flexibilität des Katalysators durch den Austausch des benzylichen Anteils im Linkerfragment gegen eine alkyliche Kette (**7.K1**) führte zu keiner Verbesserung (30%) der Umsätze (Eintrag 5 und 6).

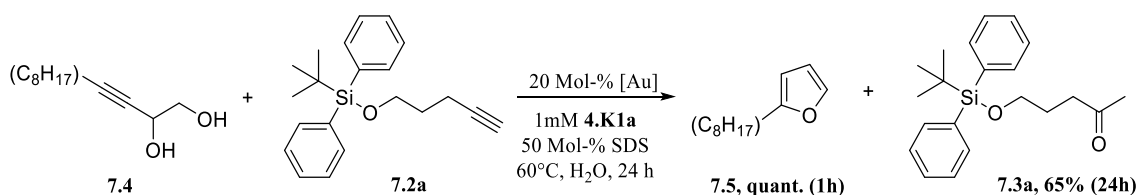
Tabelle 43: Einfluss der Katalysatorstruktur auf die Hydratisierung des Alkins **7.2a**.



Eintrag	Kat.	Architektur	SDS [Mol-%]	Umsatz ^[a] [%]
1	4.K1a	(DMA) ₈₈ [(BuAc) ₁₀ (APA-Au) ₅] _{stat.}	-	0
2	4.K1a	(DMA) ₈₈ [(BuAc) ₁₀ (APA-Au) ₅] _{stat.}	50	31
3	7.K1	(DMA) ₈₈ [(BuAc) ₁₀ (APA-Au) ₅] _{stat.}	-	0
4	7.K1	(DMA) ₈₈ [(BuAc) ₁₀ (APA-Au) ₅] _{stat.}	50	30
5	7.K2	(DMA) ₈₈ (BuAc) ₁₂ (APA-Au) ₂	-	0
6	7.K2	(DMA) ₈₈ (BuAc) ₁₂ (APA-Au) ₂	50	2

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Wird in der gleichen Reaktionslösung die Zyklisierung eines Alkindiols durchgeführt, bei der Wasser als Nebenprodukt entsteht, kann der Umsatz des Substrates deutlich gesteigert werden.

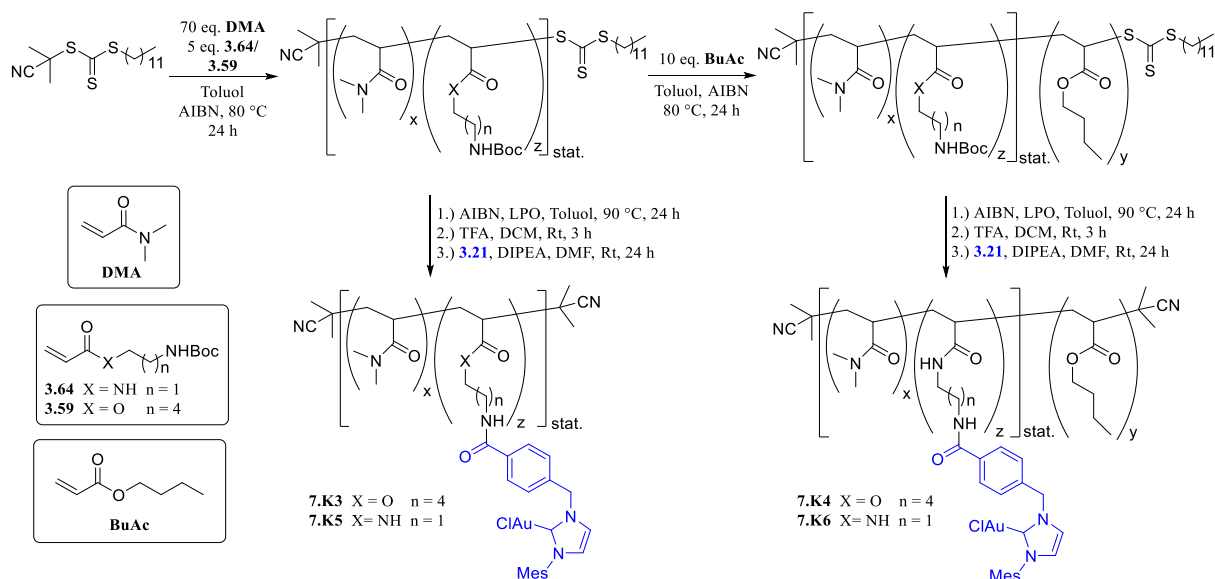


Schema 68: Simultane Durchführung der Zyklisierung des acyclischen Diols **7.4** und der Hydratisierung des Alkins **7.2a** in einer Reaktionslösung.

Dies bestätigt, dass die Verfügbarkeit von Wasser im klassischen mizellaren System nicht ausreichend ist, um die Bildung des Methylketons zu gewährleisten. Um dies zu umgehen, wurden alternative Polymerarchitekturen gewählt, die die Umsetzung des gewählten Alkins deutlich verbessern sollen. Dazu sollte der NHC-Gold(I)-komplex im hydrophilen Block des Blockcopolymers immobilisiert werden. Das sollte eine ausreichende Zugänglichkeit zu der wässrigen Phase sichern.

7.3.2 Synthese und Charakterisierung alternativer Polymerarchitekturen und deren Anwendung in der Hydratisierung von Alkinen

Zur Darstellung verschiedener Polymerarchitekturen wurde zunächst das Amin-funktionalisierte Acrylat, an dem die Immobilisierung des NHC-Gold(I)komplexes stattfindet, in dem hydrophilen Block des Blockcopolymers integriert. Die Synthese und Immobilisierung des polymeren Katalysators erfolgt dabei analog zu der Synthese in Abschnitt 4.3. Dabei wurde jeweils ein Polymer, bestehend aus einem statistischen Block aus DMA und dem jeweiligen Aminmonomer und einem Blockcopolymer, bestehend aus einem statistischen Block DMA und Aminmonomer und einem Block aus Butylacrylat synthetisiert. Nach der Endgruppenabspaltung und der Entschützung der Aminfunktion wurde der NHC-Gold(I)komplex an die jeweiligen Polymerarchitekturen mit Hilfe der Amidbindung immobilisiert. Eine allgemeine Syntheseübersicht ist in Schema 69 gezeigt.

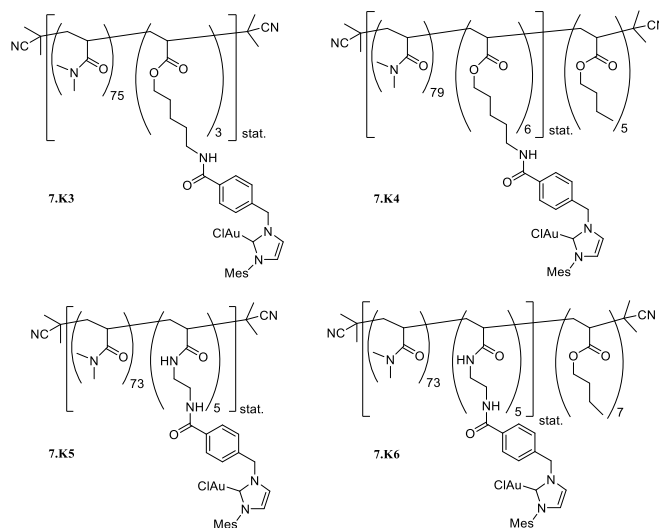


Schema 69: Allgemeine Syntheseübersicht der Katalysatoren **7.K3-7.K6**.

Die analytischen Daten, sowie eine strukturelle Übersicht der Systeme ist in Tabelle 44 dargestellt.

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

Tabelle 44: Analytische Daten der verschiedenen Polymerarchitekturen und Katalysatoren.



Kat.	Architektur	M_n ^[a]	M_n ^[b]	\mathcal{D} ^[b]	d_h ^[c]	PDI ^[c]	Ausbeute [%]
		[g/mol]	[g/mol]		[nm]		
7.BP3	$[(DMA)_{75}(BocAPA)_3]_{stat.}$ ^[d]	8551	10830	1.16	-	-	89
7.BP3b	$[(DMA)_{75}(APA)_3]_{stat.}$	7691	11390	1.23	6.5 ± 1.5	-	
7.K3	$[(DMA)_{75}(APA-Au)_3]_{stat.}$	9194	-	-	94.7 ± 16.0	0.30	46
7.BP5	$[(DMA)_{73}(BocAEA)_5]_{stat.}$ ^[d]	8653	11110	1.22	-	-	92
7.BP5b	$[(DMA)_{73}(AEA)_5]_{stat.}$	7928	11710	1.30	1.5 ± 1.3	0.60	45
7.K5	$[(DMA)_{73}(AEA-Au)_5]_{stat.}$	10612	-	-	7.2 ± 1.6	0.28	83
7.BP4	$[(DMA)_{79}(BocAPA)_6]_{stat.}$ (BuAc) ₆	9927	11780	1.16	-	-	78
7.BP4b	$[(DMA)_{79}(APA)_6]_{stat.}$ (BuAc) ₆	9533	11540	1.29	13.5 ± 1.6	0.16	91
7.K4	$[(DMA)_{79}(APA-Au)_6]_{stat.}$ (BuAc) ₆	12753	-	-	383.4 ± 67.1	0.21	26
7.BP6	$[(DMA)_{73}(BocAEA)_5]_{stat.}$ (BuAc) ₇	9550	10660	1.55	-	-	98
7.BP6b	$[(DMA)_{73}(AEA)_5]_{stat.}$ (BuAc) ₇	8825	12500	1.27	4.8 ± 1.1	0.46	69
7.K6	$[(DMA)_{73}(AEA-Au)_5]_{stat.}$ (BuAc) ₇	11509	-	-	488.5 ± 16.6	0.14	47

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt über GPC (c = 3 mg·mL⁻¹ in DMF + 0.025 Gew.% LiBr); PMMA Standard; [c] bestimmt mittels DLS, 1 mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser, [d] BocAPA = **3.59**, BocAEA = **3.64**.

Alle Polymere weisen die charakteristischen Dispersitäten einer RAFT-Polymerisation auf (1.22– 1.30). Die entschützten Polymere bilden kleine Mizellen mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 6.5 bis 13.5 nm. Dabei bilden, wie zu erwarten, die Blockcopolymer mit

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

einem Butylacrylatblock (**7.BP4b** und **7.BP6b**) etwas größere Aggregate aus, als die Polymere ohne Butylacrylat (**7.BP3b**). Das statistische Polymer **7.BP5b** zeigt sogar, dass sich gar keine Mizellen ausbilden (1.5 nm). Durch das hydrophilere Aminmonomer zeigt es vermutlich eine deutlich bessere Löslichkeit in Wasser.

Die Immobilisierung des Goldkomplexes **3.21** an die vier Polymerarchitekturen konnte erfolgreich im Anschluss durchgeführt werden. Es zeigt sich auch hier eine deutliche Vergrößerung der hydrodynamischen Durchmesser, ermittelt durch DLS-Messungen. Dabei zeigt sich insbesondere eine enorme Vergrößerung bei den Polymeren mit Butylacrylatanteilen. Vermutlich kommt es zu keiner effizienten Packung der hydrophoben Anteile mehr, was zu deutlich größeren Aggregaten führt (388-488 nm). Auch fiel bei der Vorbereitung der DLS-Proben auf, dass sich die polymeren Goldkatalysatoren erst nach Behandlung im Ultraschallbad lösen ließen. TEM-Aufnahmen der beiden Polymere **7.K4** und **7.K6** bestätigen diese Annahme, dass sich enorm große Aggregate ausbilden.

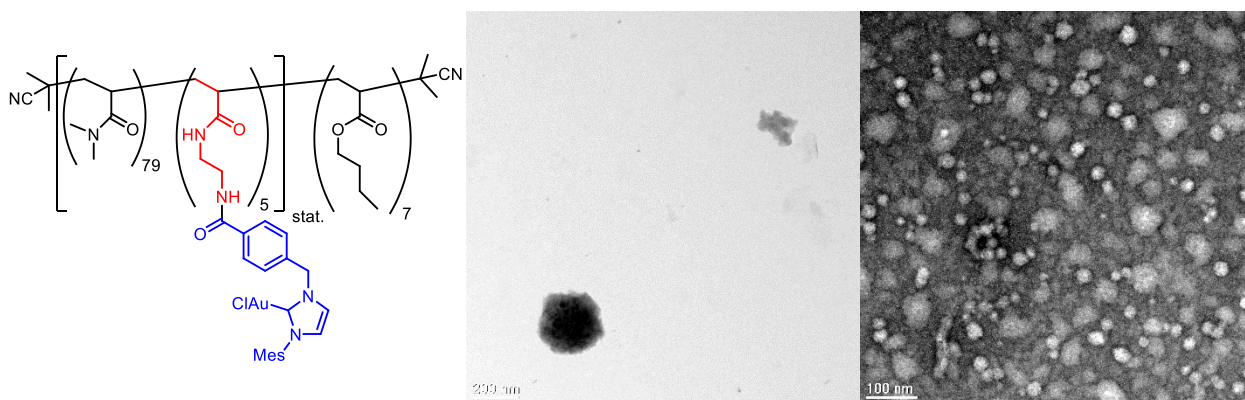


Abbildung 100: TEM-Aufnahmen von **7.K6** (links: ohne Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 200 nm; rechts: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 100nm).

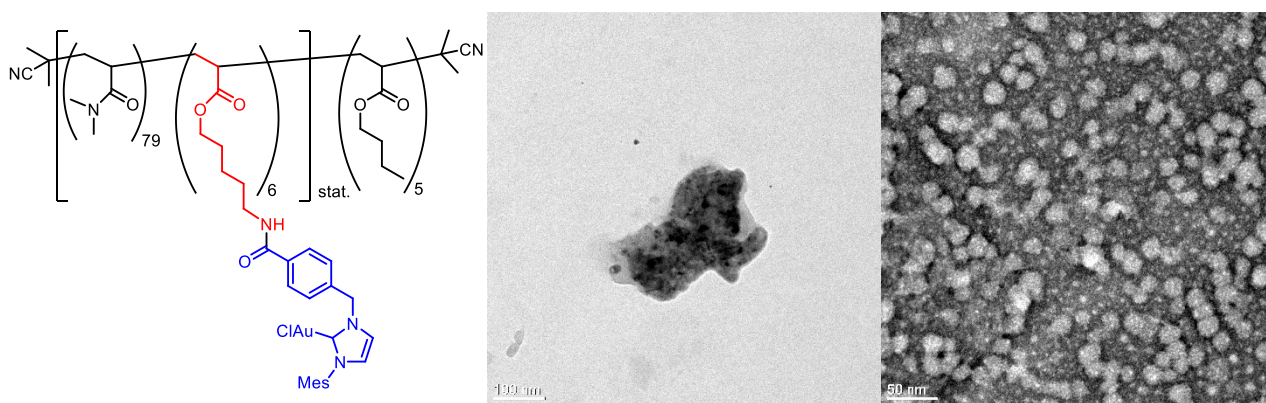


Abbildung 101: TEM-Aufnahmen von **7.K4** (links: ohne Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 100 nm; rechts: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 50nm).

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

Bei beiden Systemen ist eindeutig eine sphärische Morphologie zu erkennen. Beiden Systemen ist jedoch gemein, dass besonders große und in ihrer Größenverteilung inhomogene Aggregate zu erkennen sind. Die exponierte Lage des Katalysators im hydrophilen Block des Polymers sorgt für eine deutlich erschwerte Anordnung der Unimere zu einem mizellaren Aggregat.

Anschließend soll die Eignung der neuen Katalysatoren in der Hydratisierung des Alkins **7.2a** überprüft werden. Zunächst wird die Hydratisierung mit dem rein statistischen Polymer **7.K3** durchgeführt, wobei zunächst keine Verbesserung der Umsätze zu erkennen ist.

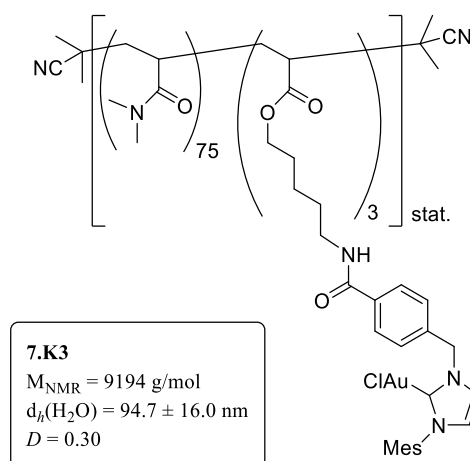
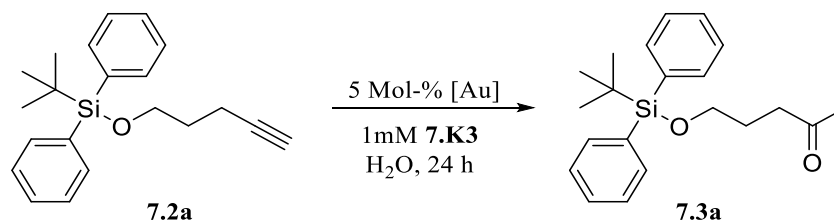


Abbildung 102: Struktur des statistische aufgebauten polymeren Katalysator **7.K3**.

Es wurden zunächst verschiedene Additive und Lösungsmittel verwendet, um eine mögliche Verbesserung der Umsätze zu erzielen. Wie bereits bei der Zyklisomerisierung der Allene zu sehen war, zeigt der Einsatz eines Silberadditives (Eintrag 2, Tabelle 45) sogar eine deutliche Herabsetzung des Umsatzes. Auch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches, um die Zugänglichkeit zum Katalysator zu erhöhen, erzielte keine Steigerung der Produktbildung. Es kommt zu einer Verschlechterung der Umsätze im Vergleich zum klassischen mizellaren System **4.K1a** (Eintrag 6, Tabelle 45).

Tabelle 45: Einfluss der Reaktionsparameter und verschiedener Additive auf die Hydratisierung des Alkins **7.2a** mit dem polymeren Katalysator **7.K3**.



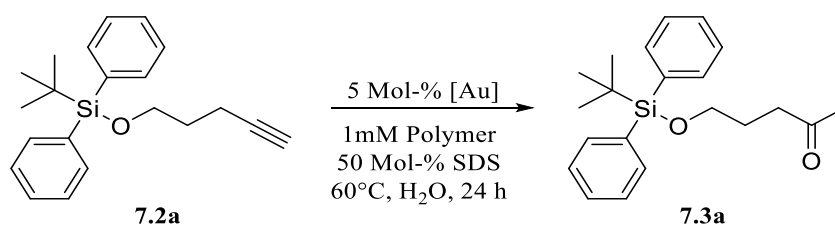
Eintrag	T / °C	Additiv	Lösungsmittel	Umsatz ^a / %
1	40	50 Mol-% SDS	H ₂ O	17
2	40	5 Mol-% AgSbF ₆	H ₂ O	5
3	40	50 Mol-% SDS	H ₂ O:MeOH (1:1)	11
4	40	5 Mol-% AgSbF ₆	H ₂ O:MeOH (1:1)	4
5	60	50 Mol-% SDS	H₂O	21
6 ^b	60	50 Mol-% SDS	H ₂ O	31

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie; [b] **4.K1a** als Katalysator.

Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit des Substrates kann dies in der Reaktionslösung mit **4.K1a** deutlich besser gelöst werden, als mit dem rein statistischen polymeren Katalysator **7.K3**. Es lässt darauf schließen, dass das Vorhandensein eines hydrophoben Reaktionsraumes zur guten Solvatisierung des Substrates von Vorteil ist.

Dies zeigt sich letztendlich in den guten Umsätzen der Hydratisierung mit den Katalysatoren **7.K4** und **7.K6**. Diese ermöglichen im Vergleich zu den rein statistischen Polymerstrukturen deutlich bessere Umsätze bei den optimierten Reaktionsbedingungen (60°C, 5 Mol-% [Au], 50 Mol-% SDS, 1 mM in H₂O, 24 h). So konnten mit dem Polymer **7.K4** (Pentyl-Aminlinker) sogar Umsätze von 82 % erzielt werden. *Glorius et al.* gelang mit ihrem System nach 24 h Reaktionszeit und einer Temperatur von 50 °C ein Umsatz von 87 %. Ohne den Einsatz von SDS konnte auch hier bei keiner der verwendeten Architekturen ein Umsatz des Substrates erzielt werden, was nochmals die aktivierenden Eigenschaften des SDS gegenüber dem Goldkatalysator bestätigt.^[181] Zusätzlich scheint der hydrophobe Block, bestehend aus *n*-Butylacrylat entscheidend für die Umsetzung des Substrates zu sein. Dieser ermöglicht vermutlich eine lokal erhöhte Konzentration des Eduktes und somit deutlich bessere Umsätze.

Tabelle 46: Einfluss der Polymerarchitektur auf die Hydratisierung des Alkins **7.2a**.



Eintrag	Katalysator	Architektur	SDS [Mol-%]	Umsatz ^[a] [%]
1	4.K1a	(DMA) ₈₈ [(BuAc) ₁₀ (APA-Au) ₅] _{stat.}	50	31
2	7.K2	(DMA) ₈₈ (BuAc) ₁₂ (APA-Au) ₂	50	2
3	7.K3	[(DMA) ₇₅ (APA-Au) ₃] _{stat.}	-	0
4	7.K3	[(DMA) ₇₅ (APA-Au) ₃] _{stat.}	50	21
5	7.K4	[(DMA) ₇₉ (APA-Au) ₆] _{stat.} (BuAc) ₆	-	0
6	7.K4	[(DMA) ₇₉ (APA-Au) ₆] _{stat.} (BuAc) ₆	50	82
7	7.K5	[(DMA) ₇₃ (AEA-Au) ₅] _{stat.}	-	0
8	7.K5	[(DMA) ₇₃ (AEA-Au) ₅] _{stat.}	50	47
9	7.K6	[(DMA) ₇₃ (AEA-Au) ₅] _{stat.} (BuAc) ₇	-	0
10	7.K6	[(DMA) ₇₃ (AEA-Au) ₅] _{stat.} (BuAc) ₇	50	57
11	-	-	50	0

[a] bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

Im Folgenden wurden weitere Alkine unter den optimierten Reaktionsbedingungen (5 Mol-% [Au], 1 mM 7.K4, 50 Mol-% SDS, H₂O, 60°C, 24 h) umgesetzt. Dabei konnten durchweg gute bis sehr gute Umsätze (71% bis quantitativ) erzielt werden.

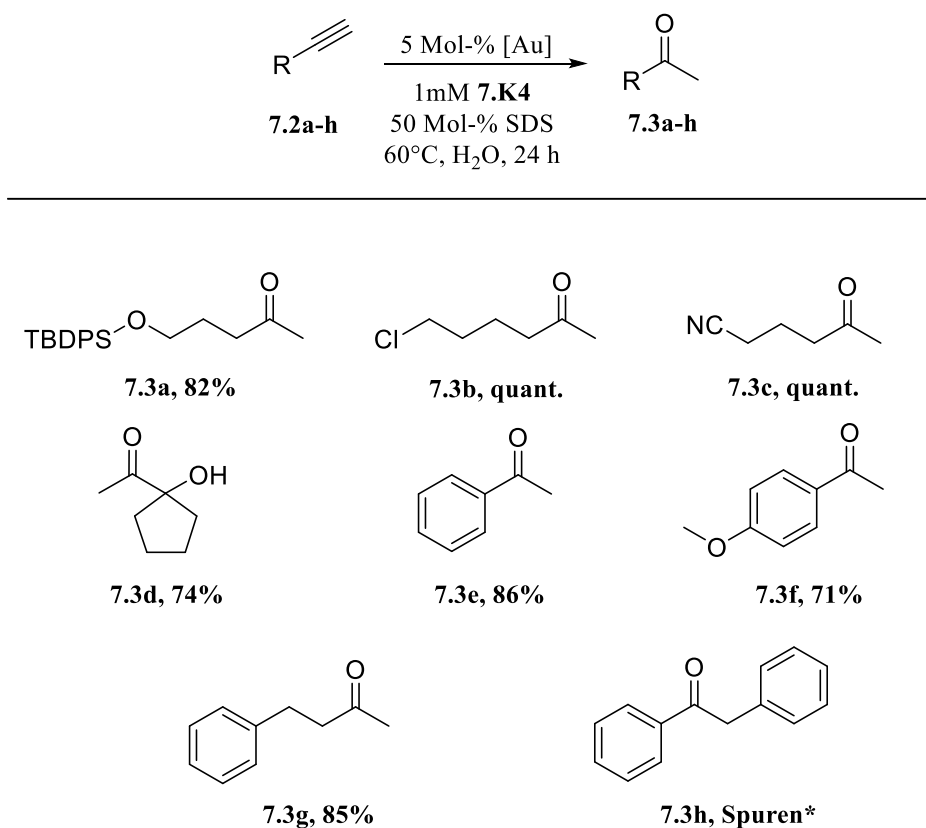


Abbildung 103: Goldkatalysierte Hydratisierung der Alkine **7.2a-h** mit **7.K4**; Umsatzbestimmung erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Anschließend an die erfolgreiche Umsetzung der verschiedenen Alkine zu Methylketonen sollten diese für eine mögliche Tandemkatalyse mit einem L-Prolin-funktionalisierten System Verwendung finden. Dazu wurde zunächst das L-Prolin-funktionalisierte Polymer **7.K7** verwendet.

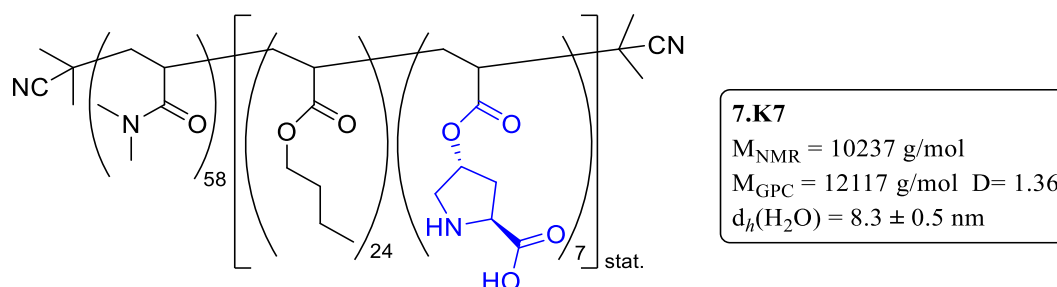
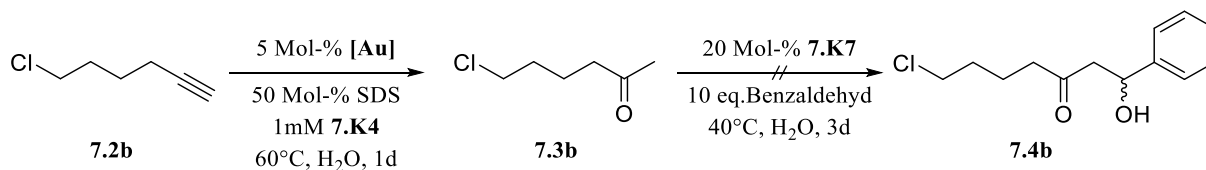


Abbildung 104: Struktur und analytische Daten des L-Prolin-funktionalisierten Polymers **7.K7**.

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

Es sollte mit der Hydratisierung des Alkins 6-Chlor-1-hexin (**7.2b**) begonnen werden und anschließend die Zugabe der Komponenten der asymmetrischen Aldolreaktion folgen. Als Aldehyd wurde Benzaldehyd verwendet.



Schema 70: Hydratisierung-Aldolreaktion-Tandemreaktion.

Die Bildung des Methylketons **7.3b** erfolgte mit quantitativem Umsatz, jedoch konnte kein Umsatz in der zweiten Reaktion hin zum Aldolprodukt **7.4b** verzeichnet werden. Auch die Variation der Reaktionsbedingungen führte nicht zum gewünschten Erfolg.

Auch konnten verschiedene Voruntersuchungen, bei denen nur die Aldolreaktion durchgeführt wurde, nicht das gewünschte Aldolprodukt hervorbringen. Vermutlich sind die Methylketone nicht reaktiv genug in der *L*-Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion. Diese wird für gewöhnlich mit Cyclohexanon als Ketonquelle durchgeführt.

7.4 Zusammenfassung

Es wurden die Effekte der Position des Katalysators im Polymer und der Aufbau der einzelnen Polymerblöcke auf die Hydratisierung von Alkinen untersucht. Dabei ergab sich, dass die Immobilisierung des katalytisch aktiven NHC-Gold(I)komplexes im hydrophoben Kern, abgeschirmt von der Wasserphase auch mit dem Gebrauch von verschiedenen Additiven nur unbefriedigende Ergebnisse in der Hydratisierung des Testalkins **7.2a** hervorbrachte. Eine Immobilisierung des Katalysators in dem hydrophilen Teil der amphiphilen Polymers hingegen konnte Abhilfe schaffen. Dazu wurden vier verschiedene Polymere erfolgreich synthetisiert und in der Hydratisierung angewendet.

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

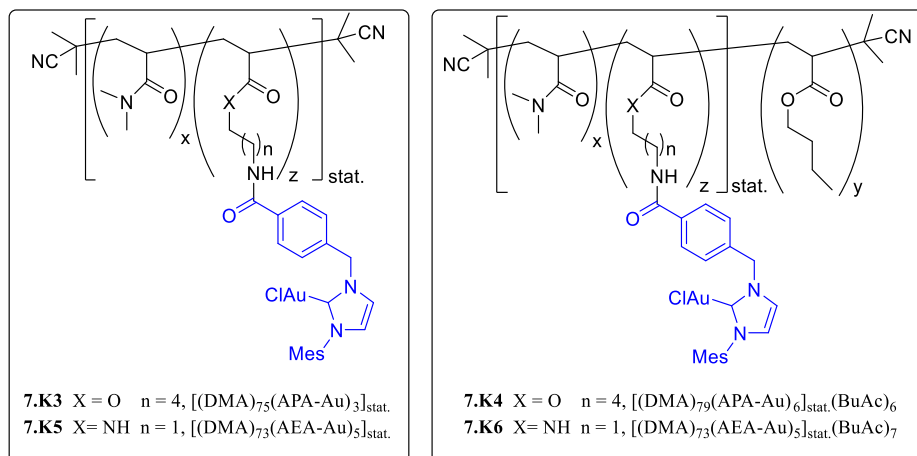


Abbildung 105: Strukturen der alternativen Polymerarchitekturen **7.K3** bis **7.K6** (Immobilisierung des NHC-Goldkomplexes im hydrophilen Teil des amphiphilen Polymers).

Dabei stellte sich heraus, dass das Vorhandensein eines hydrophoben Blocks notwendig ist für gute Umsätze in der Katalyse. Als bester polymerer Katalysator stellte sich das Polymer **7.K4** heraus. Dieser erzielte mit optimierten Reaktionsbedingungen einen guten Umsatz von 82 % des Testsubstrates **7.2a**.

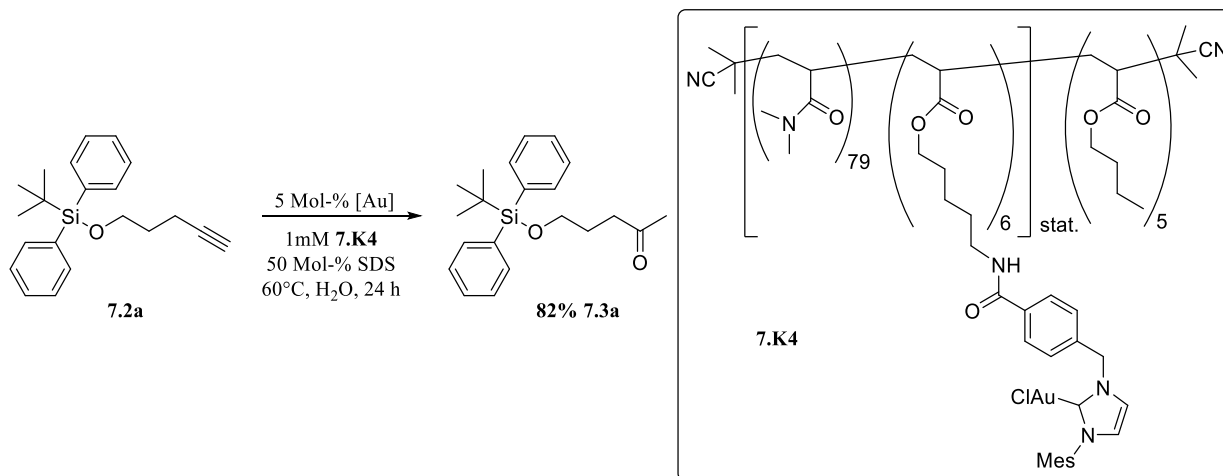


Abbildung 106: Struktur des polymeren Katalysators **7.K4** und die Ergebnisse dessen Einsatzes in der Hydratisierung des Testsubstrates **7.2a**.

Mit diesem konnten noch weitere Alkine bei optimierten Reaktionsbedingungen mit guten bis sehr guten Umsätzen zu den entsprechenden Methylketonen umgesetzt werden.

Eine Verwendung des Systems in Kombination mit einem *L*-Prolin funktionalisierten Blockcopolymer in einer Tandemreaktion konnte nicht erfolgreich umgesetzt werden. Das lag

7. Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymer in der Hydratisierung von Alkinen

insbesondere an der nicht stattfindenden asymmetrischen Aldolreaktion mit den erhaltenen Methylketonen. Diese sind vermutlich zu unreaktiv für eine Umsetzung zum Aldolprodukt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit sollte ein Goldkomplex auf einem amphiphilen polymeren Träger immobilisiert werden, um dessen Anwendung in der mizellaren Katalyse in wässrigen Medien im Sinne der nachhaltigen Chemie zu realisieren. Dieses Themengebiet gewinnt zunehmend an Bedeutung in Wissenschaft und Industrie. Eine wachsende Verknappung an fossilen Rohstoffen und eine stetige Zunahme der Umweltverschmutzung und -ausbeutung fördert das Bestreben, nachhaltige Prozesse und Produkte in der chemischen und pharmazeutischen Industrie zu etablieren. Ein erster wichtiger Schritt dahingehend konnte durch die Formulierung von industriellen Rahmenbedingungen mithilfe des Konzepts der „Grünen Chemie“ formuliert werden, die nachfolgend durch die *OECD* noch einmal konkretisiert wurden. Katalysatoren an sich können bereits einen nachhaltigen und ressourcenschonenden Ansatz liefern, da sie den Energieverbrauch und die Kosteneffizienz von chemischen Reaktionen deutlich herabsetzen können. So verlaufen gegenwärtig 90% der chemischen Prozesse unter Einsatz von verschiedensten Katalysatorsystemen.

Die Umsetzung von Gold-katalysierten Reaktionen selbst erfüllt bereits ebenfalls einige Kriterien der nachhaltigen Chemie. Gold und seine Derivate sind selbst meist nicht toxisch. In verschiedenen Reaktionen erweisen sie sich als selektiver und hoch effizienter Katalysator, der auch eine Reaktionsführung bei milden Reaktionsbedingungen erlaubt. Der Einsatz von Goldkatalysatoren in Wasser zur Erweiterung der nachhaltigen Anwendungen ist dabei ein hochaktuelles Forschungsfeld. Auch die Wiederverwendbarkeit ist ein wichtiger Meilenstein in der aktuellen Goldkatalyse. Um dieses homogene Katalysatorsystem noch nachhaltiger und ressourcenschonender zu gestalten, sollte ein polymerer Träger für die Reaktionsführung in Wasser entwickelt werden. Dabei stand die Immobilisierung des Katalysators und deren Effekte auf die Katalyse und Wiederverwendbarkeit im Fokus dieser Arbeit.

In Kapitel 3 wurden zunächst die Ausgangsverbindungen für die spätere Immobilisierung synthetisiert und charakterisiert. Es konnten erfolgreich verschiedene, Aktivester-funktionalisierte NHC-Gold(I)komplexe hergestellt werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

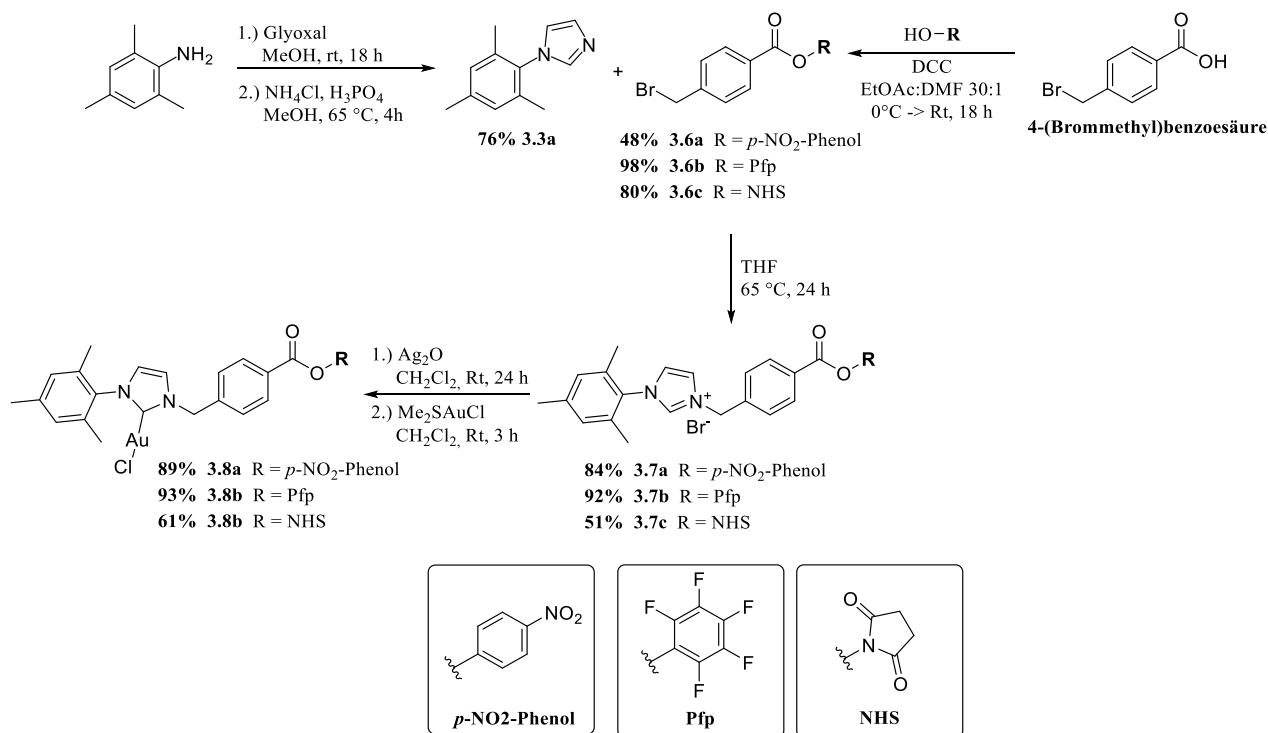
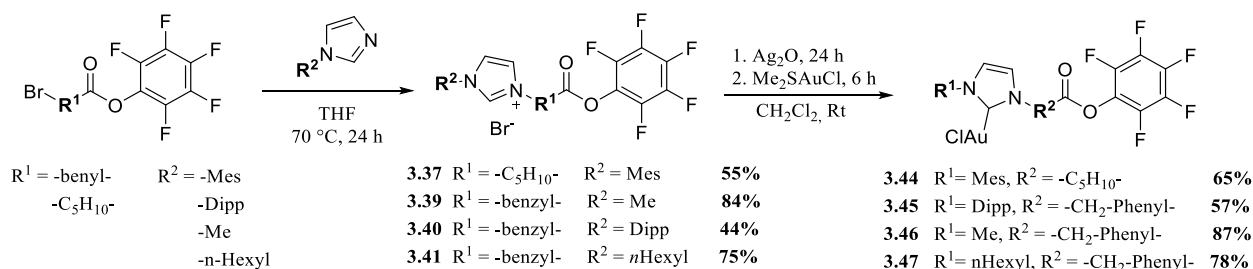


Abbildung 107: Syntheseübersicht der NHC-Gold(I)komplexe **3.8a-c** ausgehend von 4-(Bromomethyl)benzoesäure nach *Veige et al.*^[134]

Neben den Aktivesterfunktionalitäten wurden noch weitere, alternativ substituierte NHC-Gold(I)komplexe synthetisiert, um im späteren Verlauf der Arbeit eine umfangreiche Katalysatorbibliothek aufbauen zu können.



Schema 71: Imidazoliumsalzsynthese und anschließende Transmetallierungsreaktion zur Synthese der NHC-Gold(I)komplexe **3.44 – 3.47**.

Diese wurden anschließend in einer Modellreaktion mit einem Amin hin auf ihre Tauglichkeit bezüglich der gewählten Immobilisierungsreaktion untersucht. Nach erfolgreicher Umsetzung und Nachweis der katalytischen Reaktivität der niedermolekularen Katalysatoren, erfolgte anschließend die Synthese der amphiphilen, Amin-funktionalisierten Blockcopolymere. Dazu wurden zunächst verschiedene Boc-geschützte Aminacrylate synthetisiert (**3.59-3.80**). Diese

konnten unter Verwendung der RAFT-Polymerisation erfolgreich in eine Blockcopolymerstruktur integriert werden.

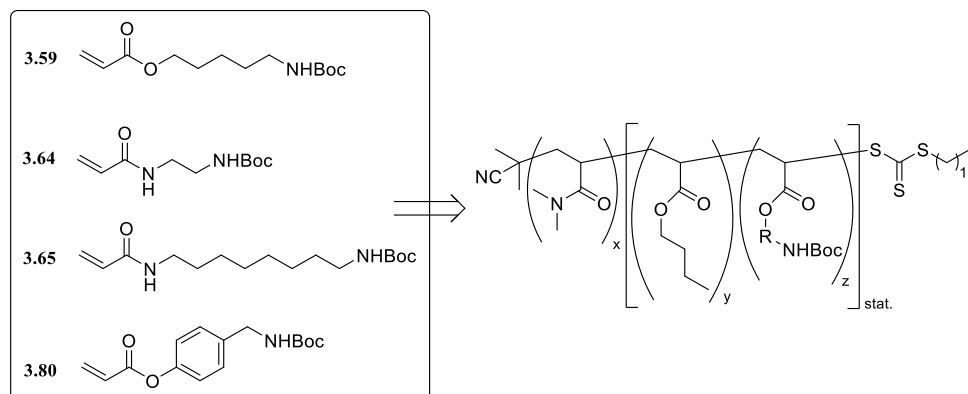


Abbildung 108: Allgemeine Struktur der amphiphilen Amin-funktionalisierten RAFT-Polymeren.

Um eine breite Strukturvarianz zu ermöglichen, wurden verschiedene Polymerzusammensetzungen realisiert. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere der Anteil der hydrophoben Monomere zu einer deutlichen Größenzunahme der detektierten Partikel in den DLS-Messungen führte. Nach erfolgreicher Endgruppenabspaltung mittels radikalischer Substitution und Entschützung der Aminfunktion wurde eine Auswahl an verschiedenen Polymerstrukturen für die im Anschluss stattfindende Immobilisierung mit dem NHC-Gold(I)komplex vorbereitet.

Das Kapitel 4 befasste sich mit der polymeranalogen Immobilisierung der NHC-Gold(I)komplexe an den amphiphilen Blockcopolymeren. Nach einer Reaktionsoptimierung konnte eine Katalysatorbibliothek aus 15 strukturell unterschiedlichen Polymeren aufgebaut werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

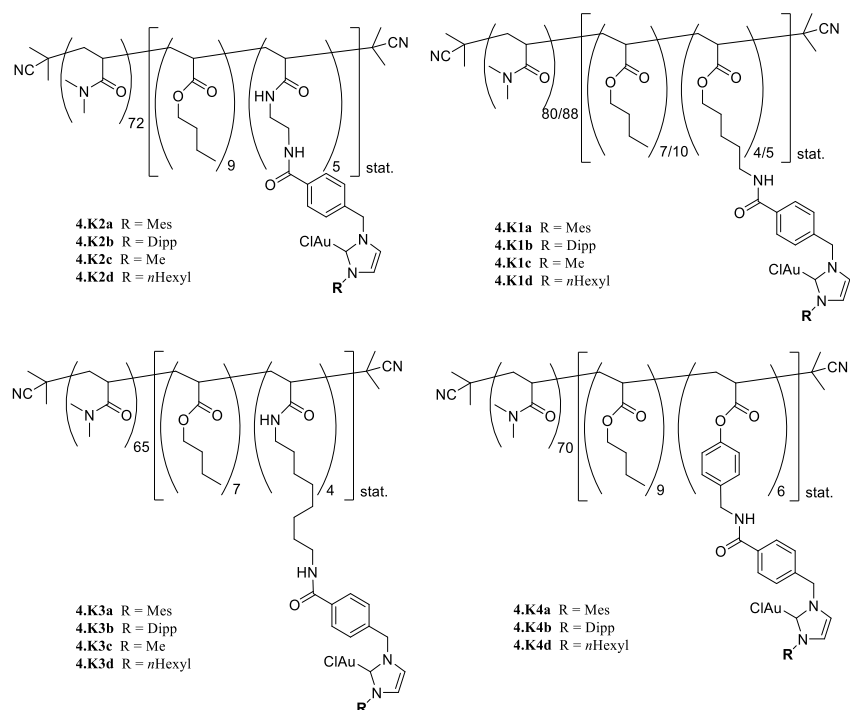


Abbildung 109: Übersicht der NHC-Gold(I)-funktionalisierten amphiphilen RAFT-Blockcopolymeren.

Tabelle 47: Zusammenfassung der analytischen Daten der polymeren Katalysatoren **4.K1a** bis **4.K4d**.

	DMA ^a (theo.)	BuAc ^a (theo.)	AmAc-Au ^a (theo.)	R	M_n^a [g/mol]	d_h^b [nm]	PDI ^b	Ausbeute [%]
4.K1a	88 (60)	10 (12)	5 (5)	Mes	13100	65.1 ± 10.3	0.09	X
4.K1b	80 (70)	7 (10)	4 (4)	Dipp	11770	77.2 ± 11.0	0.26	69
4.K1c	88 (60)	10 (12)	5 (5)	Me	12580	29.7 ± 4.5	0.30	77
4.K1d	80 (70)	7 (10)	4 (4)	<i>n</i> -Hexyl	11909	27.1 ± 13.3	0.31	61
4.K2a	72 (72)	9 (9)	5 (5)	Mes	11667	42.4 ± 11.2	0.29	86
4.K2b	72 (70)	9 (10)	5 (5)	Dipp	11877	89.9 ± 4.4	0.12	92
4.K2c	72 (70)	9 (10)	5 (5)	Me	11146	17.0 ± 2.5	0.14	58
4.K2d	72 (70)	9 (10)	5 (5)	<i>n</i> Hexyl	11497	69.0 ± 5.4	0.26	86
4.K3a	65 (65)	7 (7)	4 (4)	Mes	10409	20.1 ± 2.3	0.29	74
4.K3b	65 (60)	7 (7)	4 (4)	Dipp	10577	50.9 ± 11.9	0.26	57
4.K3c	65 (60)	7 (7)	4 (4)	Me	9992	11.9 ± 2.8	0.14	51
4.K3d	65 (60)	7 (7)	4 (4)	<i>n</i> -Hexyl	10272	32.6 ± 7.2	0.31	55
4.K4a	70 (70)	9 (9)	6 (6)	Mes	12728	74.4 ± 12.8	0.09	68
4.K4b	70 (70)	9 (9)	6 (6)	Dipp	12987	96.4 ± 13.0	0.14	50
4.K4d	70 (70)	9 (9)	6 (6)	<i>n</i> Hexyl	12501	64.2 ± 8.0	0.29	68

[a] Bestimmt mittels Endgruppenbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum; [b] bestimmt mittels DLS, 1mM Polymerlösung in MilliQ-Wasser.

In DLS-Messungen konnten Partikelgrößen von 11.9 ± 2.8 nm (**4.K3c**) bis 96.4 ± 13.0 nm (**4.K4b**) ermittelt werden. Dabei nahm der jeweilige hydrodynamische Durchmesser mit zunehmendem hydrophoben Anteil zu. Lediglich die polymeren Katalysatoren **4.K3a** bis **4.K3d** zeigten einen gegenläufigen Trend. Dabei konnten TEM-Aufnahmen eine exponierte Lage des Goldkomplexes im Randbereich zur wässrigen Phase zeigen. Dies erklärt die im Vergleich zu den anderen Systemen kleineren Durchmesser der Partikel.

TEM-Aufnahmen der verschiedenen Systeme zeigen neben sphärischen auch stäbchenartige Aggregate. Auffällig war, dass eine Zunahme des hydrophoben Anteils bzw. mit zunehmender Rigidität der Seitenketten im hydrophoben Block sich eine heterogene Morphologie der Proben mit sphärischen und stäbchenartigen Partikeln ausbildete.

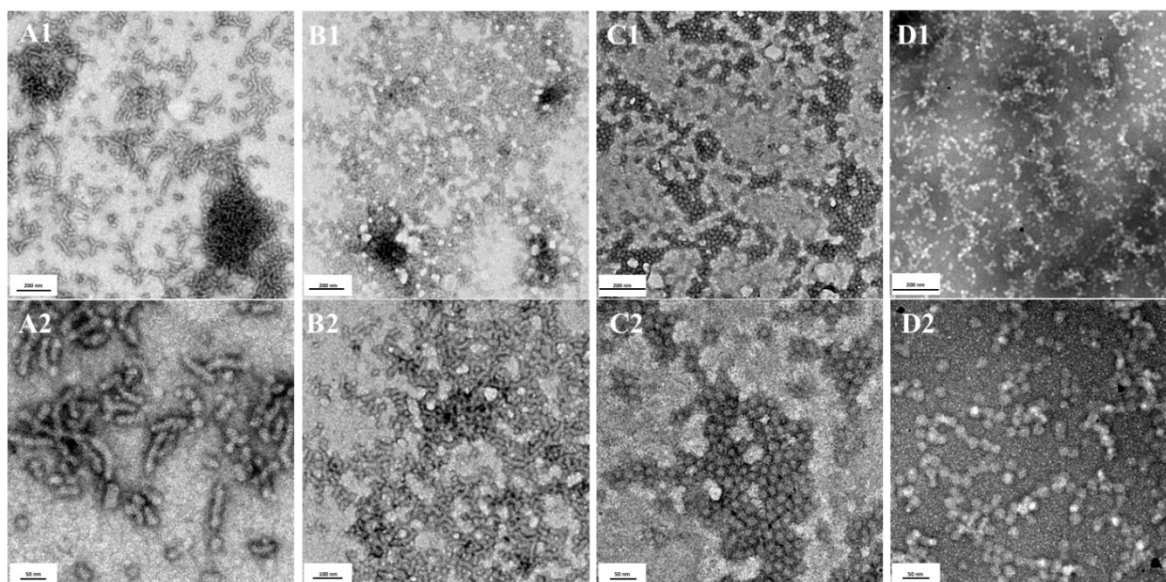


Abbildung 110: TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K1a** (A1 – A2), **4.K1b** (B1 – B2), **4.K1c** (C1 - C2) und **4.K1d** (D1 – D2). Angefertigt von *Volker Brandt* in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Tiller*.

In Kapitel 5 sollten die zuvor erhaltenen NHC-Gold(I)-funktionalisierten Blockcopolymeren zunächst in der Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallenen eingesetzt werden. Dabei konnte während der Reaktionsoptimierung gezeigt werden, dass der Einsatz von Silberadditiven eine Verringerung der Umsätze zur Folge hat. Auch der Einsatz einer Salzlösung (NaCl) erbrachte keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Verwendung des Cotensids SDS konnte schließlich ein vollständiger Umsatz in der Cycloisomerisierung des verwendeten α -Hydroxyallens **3.55** nach 80 Minuten erreicht werden.

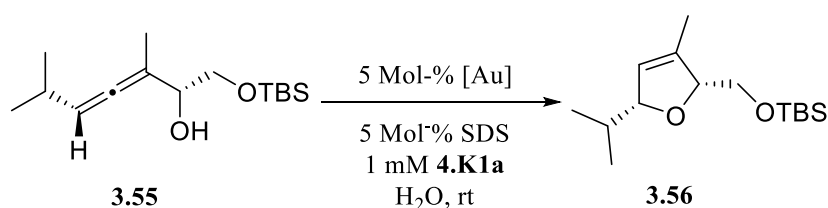


Abbildung 111: Gold-katalysierte Zyklusomerisierung des Allens **3.55** mit **4.K1a** als Katalysator.

Nach erfolgreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der strukturelle Einfluss der verschiedenen polymeren Katalysatoren (**4.K1a** bis **4.4Kd**) untersucht. Dabei stand insbesondere die Anbindung an das Polymerrückgrat sowie das Substitutionsmuster am NHC-Liganden im Fokus der Untersuchungen.

Es stellte sich heraus, dass mit zunehmender Rigidität und damit abnehmender Flexibilität der Linker auch die Umsätze in der Gold-katalysierten Cycloisomerisierung zurückgingen. Dies

konnte durch T_1 - bzw. T_2 -Messungen mithilfe der NMR-Spektroskopie untermauert werden. Mit zunehmender Sterik am katalytischen Zentrum nahm außerdem die katalytische Aktivität der Systeme ab. Eine Wiederverwendung der mizellaren Goldkatalysatoren konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden, was für eine nachhaltige Verwendung im Sinne der grünen Chemie unabdingbar ist. Es konnte beobachtet werden, dass alle Systeme über drei Zyklen sehr gute und ab dem 4. Zyklus moderate bis sehr gute Umsätze zeigten, wobei die Katalysatoren **4.K1a** (Pentyl-Linker und Mes) und **4.K2a** (Ethyllinker und Mes) die besten Wiederverwendbarkeiten demonstrierten.

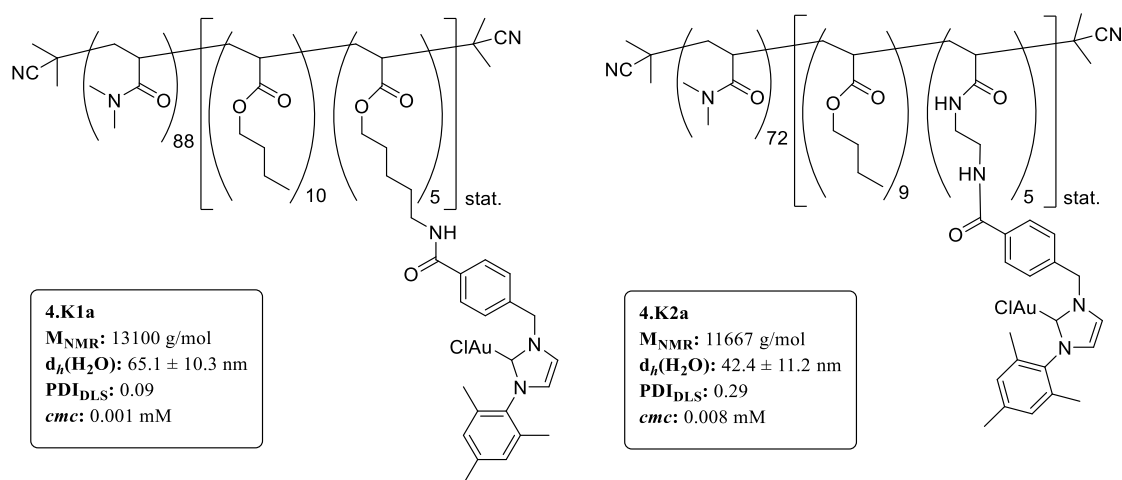
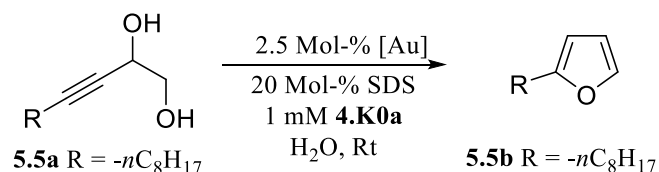


Abbildung 112: Struktur und analytische Daten der polymeren Katalysatoren **4.K1a** und **4.K2a**.

Die Umsatzabnahme kann mit einem Auswaschen des polymeren Katalysators durch Extraktion erklärt werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit sollte durch die Umsetzung der dehydratisierenden Zyklisierung von acetylichen Diolen mithilfe der mizellaren Goldkatalysatoren zugänglich gemacht werden. Die Synthese und Umsetzung zu den entsprechenden Furanen konnte erfolgreich von *Monika Ballmann* aus dem *Arbeitskreis Krause* in einem Kooperationsprojekt mit einer Auswahl an polymeren Katalysatoren durchgeführt werden. Hier konnten insbesondere gute Umsätze mit den alkylich-substituierten Diolen erzielt werden und der Anteil an Katalysator von 5 auf 2.5 Mol-% reduziert werden. Auch hier zeigte das Cotensid SDS eine deutliche Umsatzsteigerung zu den Furanen.



Schema 72: Dehydratisierenden Zyklisierung des acetylenischen Diols **5.5a**.

In zukünftigen Arbeiten sollte die Katalysatorbibliothek auf weitere Substrate angewendet werden. So ist die Umsetzung von Spiroverbindungen ebenfalls ein attraktives Anwendungsfeld. Auch sollte die Bandbreite an funktionellen Gruppen in der Zykloisomerisierung von Allenen und der Zyklisierung von acetylenischen Diolen erweitert werden, um die breite Anwendbarkeit des mizellaren Systems zu belegen. Dies ermöglicht gegebenenfalls den Zugang zu potenziellen Tandemanwendungen.

Für eine potenzielle Anwendung der NHC-Gold(I)-funktionalisierten amphiphilen RAFT-Polymere in Tandemreaktionen und zur Stabilisierung des mizellaren Systems wurden in Kapitel 6 verschiedene Kernvernetzungsstrategien untersucht. Die Stabilisierung der Mizellsysteme bietet eine Möglichkeit, inkompatible Katalysatorsysteme in Tandemreaktionen simultan einzusetzen. Es verhindert den Austausch der einzelnen Polymerketten und kann so eine gegenseitige Inhibierung unterbinden. Hier stand zunächst insbesondere die generelle Durchführbarkeit der Kernvernetzung im Mittelpunkt. Es wurden zwei verschiedene Vernetzungsstrategien angewendet. Die Kernstabilisierung des Nanopartikels **6.NP1** erfolgte vor der Immobilisierung des Goldkomplexes mithilfe der RAFT-Polymerisation von Hexandioldiacrylat. Nach einer anschließenden Entschützung der Aminfunktionen und der Immobilisierung des NHC-Gold(I)komplexes **3.21** konnten stabile Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 28.0 ± 1.4 nm in Methanol und 94.1 ± 16.3 nm in Wasser erhalten werden.

Der Partikel **6.NP3b** wurde mithilfe eines Diaktivesters synthetisiert. Dazu wurde das Ausgangspolymer zunächst unvollständig mit dem Goldkomplex **3.21** funktionalisiert und anschließend erfolgte die Vernetzung durch den Aktivester. In dem selektiven Lösungsmittel Methanol konnten stabile Partikel mit einer Größe von 36.4 ± 10.5 nm (**6.NP3b**) durch DLS-Messungen beobachtet werden.

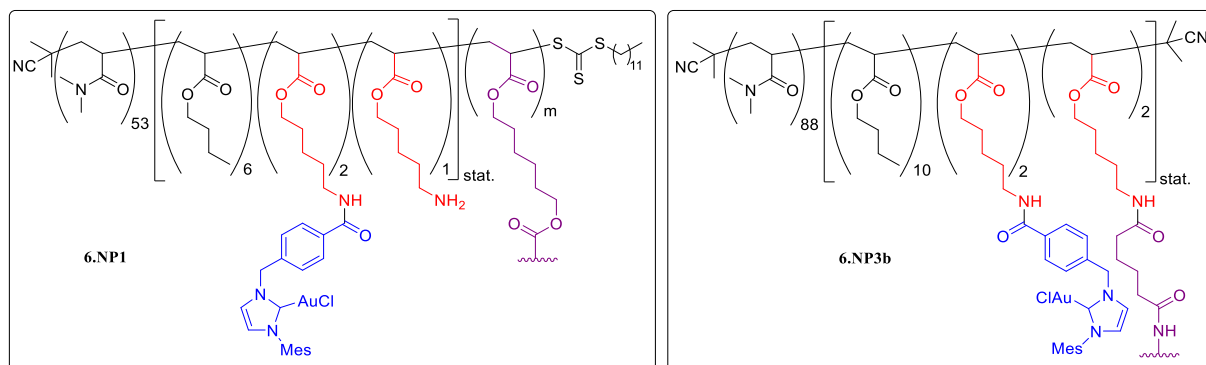


Abbildung 113: Kernstabilisierte NHC-Gold(I)-funktionalisierte Nanopartikel **6.NP1** (HDDA-Strategie) und **6.NP3b** (Diaktivester-Strategie).

Beide Vernetzungen wurden erfolgreich durchgeführt. Diese wurden anschließend in der Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** eingesetzt. Der Nanopartikel **6.NP1** zeigte lediglich einen quantitativen Umsatz nach 43 h, während der Nanopartikel **6.NP3b** nach 24 h bereits einen Umsatz von 74 % zeigte. Dabei konnte der Nanopartikel **6.NP3b** über drei Zyklen wiederverwendet werden, wobei die Reaktivität im dritten Zyklus deutlich nachließ (48 %). In beiden Fällen ist die Verringerung der Umsätze mit einer unvollständigen Vernetzung der Systeme begründen. Weiterhin deuten beide Vernetzungsstrategien auf eine Zersetzung des Katalysators hin, was zum einen auf die freien Amine sowie potenziellen Säurereste zurückzuführen ist. Beide Strategien sollen in zukünftigen Arbeiten weiter optimiert werden, um insbesondere eine Zersetzung des Katalysators zu unterbinden.

In Kapitel 7 wurden die Effekte der Position des Katalysators im Polymer und der Aufbau der einzelnen Polymerblöcke auf die Hydratisierung von Alkinen untersucht. Diese Reaktion sollte als potenzielle Reaktion in einer Tandemanwendung eingesetzt werden. Dabei ergab sich, dass die Immobilisierung des katalytisch aktiven NHC-Goldkomplexes im hydrophoben Kern, abgeschirmt von der Wasserphase, auch mit dem Gebrauch von verschiedenen Additiven nur unbefriedigende Ergebnisse in der Hydratisierung des Alkins **7.2a** zeigte. Eine Immobilisierung des Katalysators in dem hydrophilen Teil der amphiphilen Polymers hingegen konnte Abhilfe schaffen. Dazu wurden vier verschiedene Polymere erfolgreich synthetisiert und in der Hydratisierung eingesetzt.

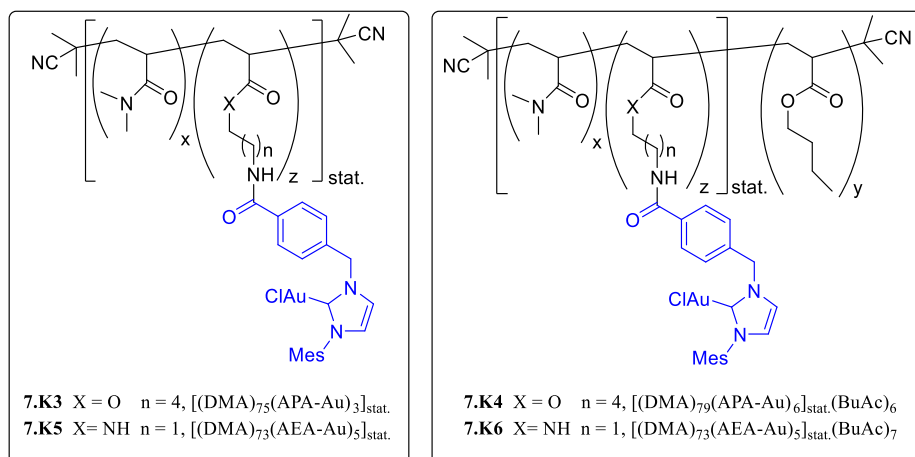


Abbildung 114: Strukturen der alternativen Polymerarchitekturen **7.K3** bis **7.K6** (Immobilisierung des NHC-Goldkomplexes im hydrophilen Teil des amphiphilen Polymers).

Es stellte sich heraus, dass das Vorhandensein eines hydrophoben Blocks unabdinglich ist für gute Umsätze in der Katalyse. Vermutlich ist das auf die bessere Löslichkeit des Substrates im hydrophoben Anteil der Polymere zurückzuführen. Als bester polymerer Katalysator stellte sich das Polymer **7.K4** heraus. Dieser erzielte mit optimierten Reaktionsbedingungen einen guten Umsatz von 82 % des Testsubstrates **7.2a** nach 24 h Reaktionszeit.

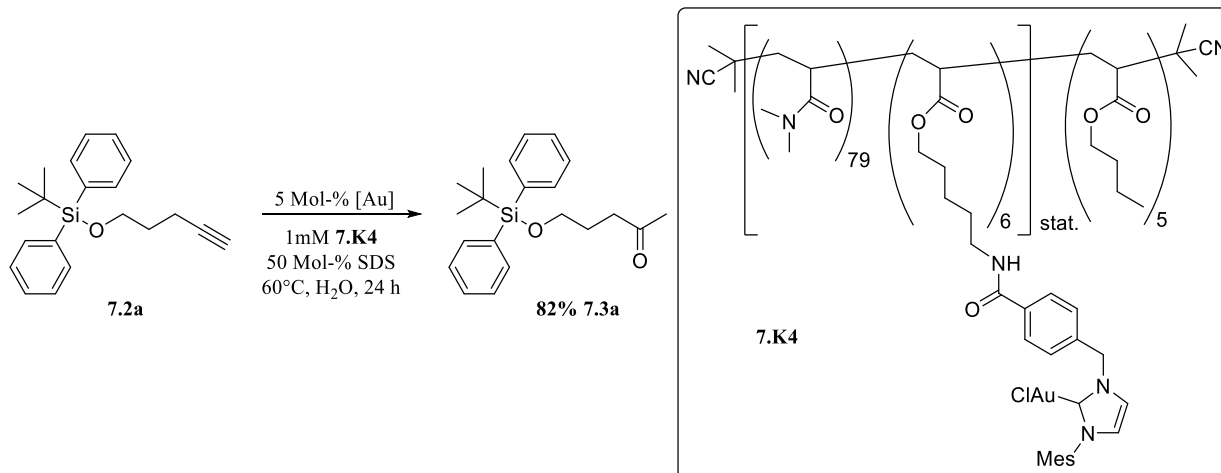


Abbildung 115: Struktur des polymeren Katalysators **7.K4** und die Ergebnisse dessen Einsatzes in der Hydratisierung des Testsubstrates **7.2a**.

Mit **7.K4** konnten noch weitere Alkine bei optimierten Reaktionsbedingungen mit guten bis sehr gute Umsätze zu den entsprechenden Methylketonen umgesetzt werden. Eine Verwendung des Systems in Kombination mit einem *L*-Prolin funktionalisierten Blockcopolymer in einer Tandemreaktion konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Das lag insbesondere an der nicht stattfindenden asymmetrischen Aldolreaktion mit den erhaltenen Methylketonen. Diese

sind vermutlich zu unreaktiv für eine Umsetzung zum Aldolprodukt. In zukünftigen Arbeiten sollte hier nochmals der Fokus auf die Optimierung der Reaktionsführung gelegt werden, um eine Rezyklierbarkeit auch in der Hydratisierung von Alkinen zu ermöglichen. Des Weiteren sollten alternative Tandemreaktionen identifiziert werden. Ein Beispiel für eine mögliche Folgereaktion wäre die asymmetrische Transferhydrierung mithilfe eines Rhodium-Katalysators. Dabei sollte es auch zu keiner gegenseitigen Inhibierung der beiden Katalysatoren kommen.

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Methoden und Gerätedaten

Allgemeine Arbeitsmethoden und Chemikalien

Alle Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *TCI Europe*, *Alfa Aesar*, *Acros Organics*, *ABCR* oder *Carl Roth* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet, sofern dies nicht im Text vermerkt wurde. Trockene Lösungsmittel, wie THF, DCM, Et₂O, Toluol und Chloroform wurden über das Lösungsmitteltrocknungssystem *MB SPS 800* der Firma *M. Braun GmbH* gereinigt und getrocknet. Die Lösungsmittel wurden hier über aktivierte Aluminiumoxidsäulen getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre (Argon) entnommen. Technische Lösungsmittel wurden zuvor am Rotationsverdampfer destilliert.

Feuchtigkeits- und Luftempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten, mit Septen verschlossenen Schlenkkolben oder Druckschlenkgefäßen unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

Chromatographische Aufreinigung

Zur Reaktionskontrolle wurden Dünnschichtchromatographie-Platten (DC-Platten) aus Kieselgel 60 F254 der Firma Merck verwendet. Säulenchromatographische Aufreinigungen wurden an Kieselgel 60 (0.040-0.063 nm) von der Firma Merck durchgeführt. Als Färbereagenzien dienten, sofern nicht anders beschrieben, eine Kaliumpermanganatlösung und Anisaldehydlösung.

Anisaldehydlösung: 12.8 mL Anisaldehyd, 4.80 mL Eisessig, 13.2 mL konz. H₂SO₄, 200 mL dest. H₂O.

Kaliumpermanganatlösung: 9.00 g KMnO₄, 12.6 g K₂CO₃, 15.0 mL aq. NaOH (5 % m/m), 900 mL dest. H₂O.

NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an FT-NMR-Geräten der Firma Bruker der Typen *AVANCE HD-III Nanobay* (400 MHz), *AVANCE HD-III* (600 MHz) und mit den FT-NMR-Geräten der Firma *Agilent* des Typs *DD2* (500 MHz) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *ACDLabs 12.0*. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in parts per million (ppm), die der Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz). Die Kalibrierung erfolgte auf die Restprotonen des verwendeten deuterierten

Lösemittels, hier deuteriertes Chloroform (CDCl_3 : δ (^1H) = 7.27, δ (^{13}C) = 77.0) oder deuteriertes Benzol (C_6D_6 : δ (^1H) = 7.16). Für die Angabe der Signalmultiplizitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, dd = Dublett von Dublett, ddd = Dublett von Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, m = Multipllett, br. = breit.

Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Messungen wurden mit dem Gerät L-5000 LC Controller, 655A-11 Liquid Chromatograph der Firma *Merck Hitachi* durchgeführt. Das Eluent war DMF (HPLC-Grade + 5 g/L LiBr). Es wurde über eine Vorsäule (PSS GRAM) und zwei Säulen (PSS GRAM analytical 1000 Å und PSS GRAM analytical 30 Å) bei einer Durchflussrate von 1 mL/min und einer Temperatur von 60 °C gemessen. Die Kalibrierung erfolgte mit einem PMMA-Kalibrierkit der Firma *PSS* verwendet. Die Detektierung erfolgte mit dem RI Detector Smartline 2300 der Firma *Knauer*. Für die Messungen wurden Proben mit einer Konzentration von 3 mg/mL hergestellt. Vor der Messung wurden die Proben mit einem 0.2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.

Hochauflösende Massenspektrometrie

Die HR-Massenspektren wurden am THERMO LTQ Orbitrap der Firma *THERMO SCIENTIFIC* mit kombiniertem Accela HPLC-System und eigeschlossener Hypersil-Goldsäule (50 mm x 1 mm Innendurchmesser, Partikelgröße 1.9 µm) aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-spektroskopische Messungen wurden am *UV-6300PC* Doppelstrahl Spektralphotometer der Firma *VWR* vorgenommen.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Messungen wurden von Herrn Volker Brandt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tiller an dem Gerät *CM200* der Firma *Philips* ausgestattet mit der Kamera *Orius SC200* der Firma *Gatan* durchgeführt. Es wurden 1 mM Lösungen der jeweiligen Polymere vermessen. Diese wurden in einem Verhältnis von 1:10 mit dest. Wasser verdünnt und anschließend 20 µL einer Probe auf einen Kupfergrid aufgetragen. Die aufgetragene Probe wurde mit einem Filterpapier vorsichtig getrocknet. Als Kontrastierungsmittel wurde Uranylacetat verwendet.

Dynamische Lichtstreuung

DLS-Messungen wurden an einem *NanoBrook ZetaPals Zeta Potential Analyzer* der Firma *Brookhaven* (He-Ne-Laser, $\lambda = 633 \text{ nm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die vermessenen Polymerlösungen wurden dabei mit einer Konzentration von 1 mM , polymere Nanopartikel bei einer Konzentration von 3 mg/mL vermessen. Zur Auswertung der Messung wurde das Programm *BIC Solutions* der Firma *Brookhaven* verwendet.

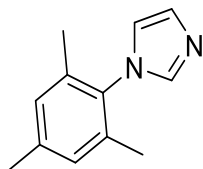
Fluoreszenz-Spektroskopie

Die fluoreszenzspektrometrischen Messungen wurden mit dem Fluoreszenzspektrometer Hitachi F-2700 in der Arbeitsgruppe von *Prof. Tiller* durchgeführt. Als Fluoreszenzsonde wurde 6-*p*-Toluidino-2-naphthalinsulfonsäure (TNS) verwendet. Dazu wurde mithilfe einer $2 \text{ } \mu\text{M}$ TNS-Lösung eine Stammlösung des Polymers (1 mM) hergestellt. Anschließend wurde eine Verdünnungsreihe ausgehend von der Stammlösung vorbereitet, wobei mit jedem Schritt die Konzentration halbiert wurde. Ein Anstieg der Emissionsintensität bei 415 nm deutete dabei auf die Bildung von mizellaren Strukturen in der Lösung hin. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm FL Solutions 4.1.

9.2 Synthesevorschriften

9.2.1 Synthesevorschriften der niedermolekularen Verbindungen

Synthese von 1-Mesityl-1*H*-Imidazol (3.12)

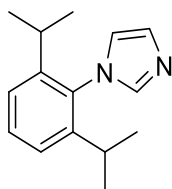


Einer Lösung von 2,4,6-Methylanilin (5.00 g, 36.90 mmol, 1.00 eq.) in 65 mL Methanol wurde einer 40 wt% wässrige Lösung Glyoxal (2.14 g, 36.90 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktionslösung Ammoniumchlorid (3.90 g, 73.90 mmol, 2.00 eq.) und Formaldehyd (2.22 g, 73.90 mmol, 2.00 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss gerührt und mittels DC kontrolliert. Nachdem ein quantitativer Umsatz festgestellt wurde, wurde dem Reaktionsgemisch Eis zugegeben und der pH-Wert mittels Natronlauge auf einen Wert von 9 eingestellt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit Wasser und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat; 2:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.21 g, 27.97 mmol, 76 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.24 (m, 1 H, NCH), 6.97 (m, 2 H, 2 x ArCH), 6.90 (m, 1 H, NCH), 2.34 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 1.99 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃). **¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) = 140.02, 138.70, 137.28, 135.23, 133.21, 128.84, 119.91, 20.85, 17.15.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[139]

Synthese von 1-(2,6-diisopropylphenyl)-1H-imidazol (3.26)

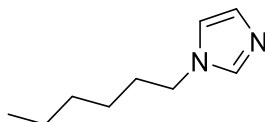
Einer Lösung von 2,6-Diisopropylanilin (5.30 mL, 28.2 mmol, 1.00 eq.) in 50 mL Methanol wurde eine 40 wt% wässrige Lösung Glyoxal (4.8 mL, 28.2 mmol, 1.00 eq.) zugegen. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktionslösung Ammoniumchlorid (3.0 g, 56.4 mmol, 2.00 eq.) und Formaldehyd (37%ig in MeOH) (4.3 mL, 56.43 mmol, 2.00 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss gerührt und mittels DC der Umsatz kontrolliert. Nachdem ein quantitativer Umsatz festgestellt wurde, wurde dem Reaktionsgemisch Eis zugegeben und der pH-Wert mittels Natronlauge auf einen Wert von 9 eingestellt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit Wasser und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Daraufhin wurde das Lösemittel am Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat; 2:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.86 g, 16.92 mmol, 60 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.49 (m, 1 H, NCHN), 7.48 (m, 1 H, ArCH), 7.25 (m, 3 H, 2 x ArCH, NCH), 6.95 (m, 1 H, NCH), 2.41 (m, 2 H CCH(CH₃)₂), 1.15 (s, 12 H, CCH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.49, 138.49, 132.81, 129.75, 129.38, 123.70, 121.56, 28.05, 24.39.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[139]

Synthese von 1-(*n*-Hexyl)imidazol (3.28)

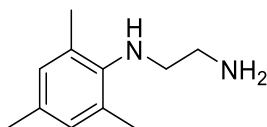
Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl, 706 mg, 17.62 mmol, 1.20 eq.) wurde in trockenem THF (20 mL) suspendiert und auf 0°C heruntergekühlt. Das Imidazol (1.00 g, 14.68 mmol, 1.00 eq.) wurde in trockenem THF (10 mL) gelöst und langsam zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde 1-Bromhexan (2.42 g, 14.68 mmol, 1.00 eq.), ebenfalls in trockenem THF (10 mL) gelöst, langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig mit destilliertem Wasser gequenchet, die organische Phase abgetrennt und Diethylether (50 mL) hinzugegeben. Die organische Phase wurde dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt konnte als leicht gelbliches Öl erhalten werden.

Ausbeute: 1.94 g, 12.77 mmol, 87 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.52 (d, 1H, J= 3.7 Hz, NCHN), 7.04 (d, 1H, J= 1.1 Hz, NCH), 6.90 (d, 1H, J= 1.1 Hz, NCH), 3.92 (dd, 2 H, J= 7.0 Hz, NCH₂CH₂), 1.76 (t, 2H, J= 7.0 Hz, NCH₂CH₂), 1.28 (m, 6 H, 3 x CH₂), 0.87 (t, 3 H, J= 7.0 Hz, CH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.68, 128.64, 118.55, 46.87, 30.93, 25.90, 22.16, 13.66.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[210]

Synthese von N-Mesitylethane-1,2-diamin (3.29)

Zu einer Lösung aus 2-Bromethylamin Hydrobromid (2.00 g, 9.76 mmol, 1.00 eq.) in Toluol (4 mL) wurde 2,4,6-Trimethylanilin (2.64 g, 19.52 mmol, 2.00 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und für 18 h gerührt. Nachdem das

Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde destilliertes Wasser (10 mL) und 2M KOH-Lösung (10 mL) hinzugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, EtOAc:MeOH:TEA 17:2:1) aufgereinigt und das Produkt als farbloses Öl erhalten.

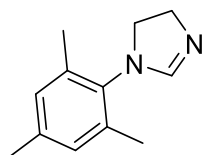
Ausbeute: 1.10 g, 6.16 mmol, 63 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.83 (s, 2 H, 2 x ArCH), 2.99 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2 H, ArNHCH₂), 2.91 (t, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 2 H, NH₂CH₂), 2.29 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃), 2.24 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 1.89 (br s, 2 H, NH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.48, 131.24, 129.75, 129.39, 51.24, 42.55, 20.52, 18.33.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten gut überein.^[211,212]

Synthese von 1-Mesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol (3.30)



N-Mesitylethane-1,2-diamine (505 mg, 3.08 mmol, 1.00 eq.) wird in Triethylorthoformiat (1.83 g, 12.33 mmol, 4.00 eq.) vorgelegt. *para*-Toluolsulfonsäure (26.6 mg, 0.16 mmol, 0.05 eq.) wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in destilliertem Wasser aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatischer Aufreinigung (SiO₂, Cyclohexan:Ethylacetat 10:1 → 0:1) wurde das Produkt als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 460 mg, 2.44 mmol, 79 %

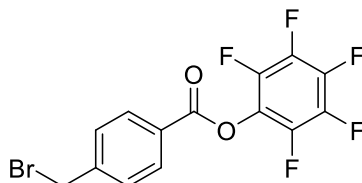
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.90 (s, 2 H, 2 x ArCH), 6.82 (t, ³J_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, NCHN), 4.04 (t, ³J_{H,H} = 10.3 Hz, 2 H, NCH₂), 3.55 (t, ³J_{H,H} = 10.3 Hz, 2 H, NCH₂), 2.28 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 2.22 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃),.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.88, 137.31, 136.83, 134.74, 129.31, 55.13, 48.79, 20.84, 18.03.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten gut überein.^[211]

9.2.2 Synthese der Aktivester

Synthese von Pentafluorphenyl 4-(bromomethyl)benzoat (3.7)



4-Bromomethylbenzoesäure (1.29 g, 6.00 mmol, 1.00 eq.) und Pentafluorphenol (1.10 g, 6.00 mmol, 1.00 eq.) werden in einem Gemisch aus Ethylacetat/DMF (30/1) vorgelegt und auf -10°C runtergekühlt. Anschließend wird Dicyclohexylcarbodiimid (1.24 g, 6.00 mmol, 1.00 eq.) portionsweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1h bei 0°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 5 h wird der weiße Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.27 g, 5.94 mmol, 99 %

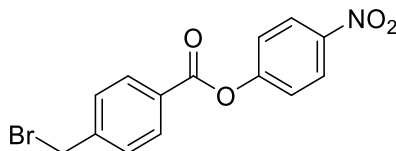
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 8.19 (d, 2 H, $J = 8.2$ Hz, 2 x ArCH), 7.72 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 4.83 (s, 2 H, BrCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.76, 162.24, 144.89, 140.63, 139.08, 131.41, 129.17, 126.96, 31.84.

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -162.20 (2 F), -157.74 (1 F), -152.45 (2 F).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[139]

Synthese von 4-Nitrophenyl 4-(bromomethyl)benzoat (3.8)



4-Bromomethylbenzoesäure (1.00 g, 4.65 mmol, 1.00 eq.) und *p*-Nitrophenol (647.00 mg, 4.65 mmol, 1.00 eq.) werden in einem Gemisch aus Ethylacetat/DMF (30/1) (15.50 mL) vorgelegt und auf -10°C runtergekühlt. Anschließend wird Dicyclohexylcarbodiimid (960.00 mg, 4.65 mmol, 1.00 eq.) portionsweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1h bei 0°C gerührt

und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 5 h wird der weiße Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

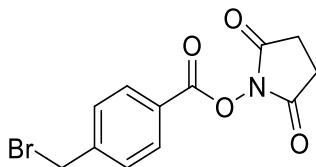
Ausbeute: 757 mg, 2.25 mmol, 48 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.36 (d, 2 H, J = 9.2 Hz, 2 x ArCH), 8.18 (d, 2 H, J = 8.5 Hz, 2 x ArCH), 7.58 (d, 2 H, J = 8.5 Hz, 2 x ArCH), 7.44 (d, 2 H, J = 9.5 Hz, 2 x ArCH), 4.55 (s, 2 H, BrCH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.7, 155.6, 145.4, 144.1, 130.8, 129.4, 128.4, 127.3, 125.3, 122.6, 31.8.

HR-MS (ESI): C₁₄H₁₀BrNO₄ (334.9793), berechnet 357.9685 [M+Na]⁺, 357.9693 gefunden.

Synthese von 2,5-Dioxopyrrolidin-1-yl 4-(bromomethyl)benzoat (3.9)



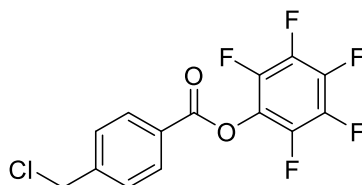
4-Bromomethylbenzoesäure (1.00 g, 4.65 mmol, 1.00 eq.) und *N*-Hydroxysuccinimid (535.00 mg, 4.65 mmol, 1.00 eq.) werden in einem Gemisch aus Ethylacetat/DMF (30/1) (15.50 mL) vorgelegt und auf -10°C runtergekühlt. Anschließend wird Dicyclohexylcarbodiimid (960.00 mg, 4.65 mmol, 1.00 eq.) portionsweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1h bei 0°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 5 h wird der weiße Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.16 g, 3.71 mmol, 80 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.11 - 8.14 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.53 - 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 4.52 (s, 2 H, BrCH₂), 2.92 ppm (br. s., 4 H, CH₂-CH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.1, 161.3, 144.8, 131.0, 129.5, 124.9, 31.6, 25.7.

HR-MS (ESI): C₁₄H₁₀BrNO₄ (310.9793), berechnet 357.9685 [M+Na]⁺, 357.9693 gefunden.

Synthese von Pentafluorphenyl-4-(Chlormethyl)benzoat (3.2)

Einer Lösung von 4-(chlormethyl)benzoylchlorid (4.00 g, 21.10 mmol, 1.00 eq.) wird bei 0 °C Pentafluorphenol (3.90 g, 21.10 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Anschließend wird der Reaktionslösung bei 0 °C Triethylamin (2.90 mL, 21.10 mmol, 1.00 eq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erhitzt und für 18 Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Wasser gewaschen und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

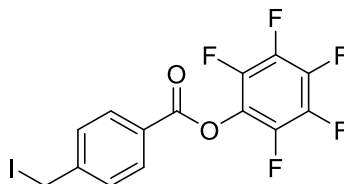
Ausbeute: 6.30 g, 18.60 mmol, 88 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.20 (d, 2, H_J=8.5 Hz, 2 x ArCH), 7.60 (d, *J*=8.5 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 4.67 (s, 2 H, ClCH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.31, 144.48, 140.73, 131.36, 129.15, 127.02, 44.24.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.23 (s, 2F), -157.76 (s, 1F), -152.44 (s, 2F).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[139]

Synthese von Pentafluorphenyl-4-(Iodmethyl)benzoat (3.4)

Einer Lösung von Pentafluorphenyl-4-(Chlormethyl)benzoat (3.00 g, 8.90 mmol, 1.00 eq.) in Aceton (89 mL) wurde Natriumiodid (2.30 g, 15.20 mmol, 1.70 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 60° C für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde daraufhin mit Diethylether extrahiert und über Mg₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel der vereinten organischen Extrakte wurde am Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

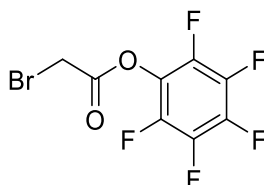
Ausbeute: 2.55 g, 5.96 mmol, 67 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.56 (d, $J=8.1$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 4.51 (s, 2 H, ICH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 161.84, 146.38, 131.04, 129.00, 125.99, 76.58, 44.82.

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -162.23 (s, 2F), -157.80 (s, 1F), -152.46 (s, 2F).

Synthese von Pentafluorphenyl-2-bromacetat (3.36)



Zunächst wird Pentafluorphenol (2.65 g, 14.42 mmol, 1.00 eq.) in DCM (15 mL) vorgelegt und Pyridin (1.36 g, 17.18 mmol, 1.20 eq.) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0°C in einem Eisbad heruntergekühlt und 2-Bromacetylbromid (3.18 g, 15.75 mmol, 1.10 eq.) langsam hinzugegeben. Die Reaktion wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Durch die vorsichtige Zugabe von Wasser wird die Reaktion gequenchet. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser und einer gesättigten NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatischer Aufreinigung (SiO_2 , $\text{EtOAc}:\text{CH}$ 1:10) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.04 g, 6.69 mmol, 46 %

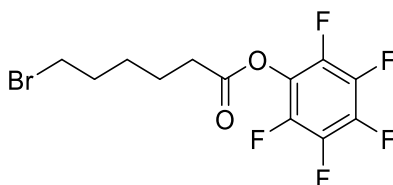
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.15 (s, 2 H, BrCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 163.14, 22.98.

$^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -161.65 (2 F), -156.74 (1 F), -152.40 (2 F).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[213]

Synthese von Pentafluorphenyl-6-bromohexanoat (3.35)



9. Experimenteller Teil

6-Bromhexansäure (1.95 g, 10.00 mmol, 1.00 eq.) und Pentafluorphenol (1.84 g, 10.00 mmol, 1.00 eq.) werden in einem Gemisch aus Ethylacetat/DMF (30 mL Ethylacetat, 1 mL DMF) vorgelegt und auf -10°C runtergekühlt. Anschließend wird Dicyclohexylcarbodiimid (2.06 g, 10.00 mmol, 1.00 eq.) portionsweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1h bei 0°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 18 h wird der weiße Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatischer Aufreinigung (SiO₂, DCM:MeOH 60:1) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.70 g, 7.49 mmol, 75 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.44 (t, *J*=6.71 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.71 (t, *J*=7.50 Hz, 2 H, CH₂-CO), 1.90 - 1.98 (m, 2 H, CH₂), 1.78 - 1.86 (m, 2 H, CH₂), 1.55 - 1.64 (m, 2 H, CH₂).

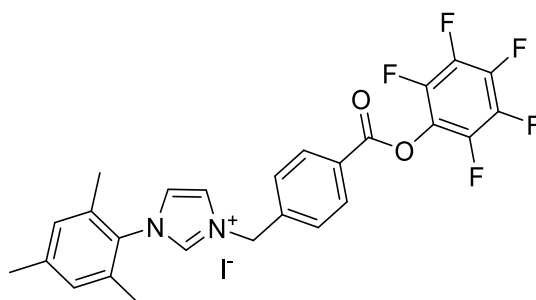
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.49, 33.46, 32.45, 27.60, 24.13.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.31 (2 F), -158.03 (1 F), -152.82 (2 F).

LR-MS (ESI): C₁₂H₁₀BrF₅O₂ (361.11), berechnet ohne Br⁻ 282.06 [M-Br]⁺, 282.06 gefunden.

9.2.3 Synthesevorschriften zur Darstellung der Imidazoliumsalze

Synthese von 1-mesityl-3-(4-(perfluorphenoxy)carbonyl)benzyl)-1*H*-imidazol-3-ium (3.13)



Einer Lösung von 1-Mesityl-1*H*-Imidazol **3.12** (323 mg, 1.70 mmol, 1.00 eq.) in Aceton wurde Pentafluorphenyl-4-(Iodmethyl)benzoat **3.4** (821 mg, 1.90 mmol, 1.10 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60° C für 24 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/MeOH, 10:1) aufgereinigt und wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 473 mg, 0.77 mmol, 45 %

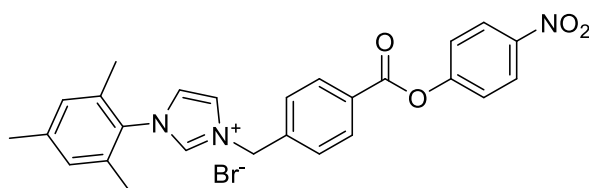
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.52 (s, 1 H, NCHN), 8.26 (m, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.83 (m, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.61 (s, 1 H, CHN), 7.18 (s, 1 H, N-CH), 7.03 (s, 2 H, 2 x ArCH), 6.14 (s, 2 H, N-CH₂), 2.36 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 2.10 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 161.82, 141.94, 140.31, 138.09, 134.42, 132.03, 130.71, 130.28, 129.96, 128.24, 123.69, 123.39, 21.12, 17.80.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -161.99 (s, 2F), -157.39 (s, 1F), -152.38 (s, 2F).

LR-MS (ESI): C₂₆H₂₀F₅N₂O₂I (614.05), berechnet ohne Gegenion 487.14 [M]⁺, 487.27 gefunden.

Synthese von 1-Mesityl-3-(4-((4-nitrophenoxy)carbonyl)benzyl)-1H-imidazol-3-iumbromid (3.16)



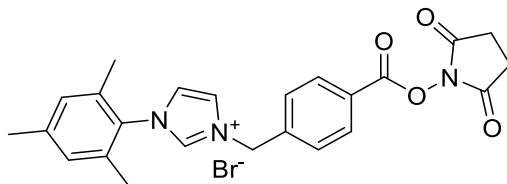
Einer Lösung von 1-Mesityl-1*H*-Imidazol **3.12** (462 mg, 2.48 mmol, 1.10 eq.) in THF wurde 4-Nitrophenyl-4-(bromomethyl)benzoat **3.8** (757 mg, 2.25 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60° C für 24 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in wenig DCM aufgenommen, in eiskaltem Diethylether gefällt und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 983 mg, 1.88 mmol, 84 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.52 (s, 1 H, NCHN), 8.24 (d, *J* = 9.2, 2 H, 2 x ArCH), 8.13 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H, CHN), 8.11 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2x ArCH), 7.35 (d, *J* = 9.2, 2 H, 2x ArCH), 7.18 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H, NCH), 6.93 (s, 2 H, 2x ArCH), 6.15 (s, 2 H, NCH₂), 2.27 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 2.01 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.63, 155.56, 145.44, 141.49, 140.24, 137, 134.13, 129.98, 129.68, 129.33, 125.34, 123, 122.71, 52.38, 21.19, 17.76.

HR-MS (ESI): C₂₆H₂₄N₃O₄Br (522.40), berechnet ohne Gegenion 442.1761 [M]⁺, 442.1807 gefunden.

Synthese von 3-(4-(((2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)oxy)carbonyl)benzyl)-1-mesityl-1H-imidazol-3-iumbromid (3.17)


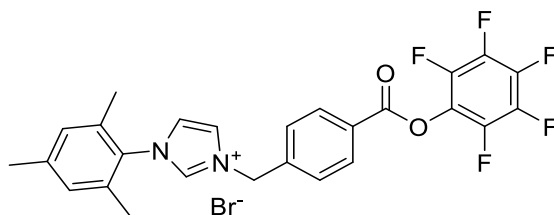
Einer Lösung von 1-Mesityl-1*H*-Imidazol **3.12** (525 mg, 2.82 mmol, 1.10 eq.) in THF wurde 2,5-Dioxopyrrolidin-1-yl-4-(bromomethyl)benzoat **3.9** (800 mg, 2.56 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60° C für 18 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in wenig DCM aufgenommen, in eiskaltem Diethylether gefällt und im Vakuum getrocknet. Anschließend erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM:MeOH 10:1, R_f= 0.15). Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 655 mg, 1.31 mmol, 51 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.35 (s, 1 H, NCHN), 8.05 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H, CHN), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.17 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H, NCH), 6.94 (s, 2 H, 2 x ArCH), 6.07 (s, 2 H, NCH₂), 2.89 (br s, 4 H, CH₂-CH₂), 2.28 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 1.99 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172.13, 168.99, 160.92, 140.58, 137.32, 133.75, 131.02, 129.36, 125.43, 123.13, 51.96, 25.39, 20.73, 17.27.

HR-MS (ESI): C₂₄H₂₄N₃O₄Br (497.0490), berechnet ohne Gegenion 418.1761 [M]⁺, 418.1761 gefunden.

Synthese von 1-Mesityl-3-(4-(((pentafluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-1H-imidazol-3-iumbromid (3.15)


Einer Lösung von 1-Mesityl-1*H*-imidazol **3.12** (477 mg, 2.56 mmol, 1.10 eq.) in THF (8 mL) wurde Pentafluorophenyl-4-(bromomethyl)benzoat **3.7** (500 mg, 2.33 mmol, 1.00 eq.)

9. Experimenteller Teil

zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60° C für 18 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/MeOH, 10:1) aufgereinigt und das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 665 mg, 1.17 mmol, 50 %

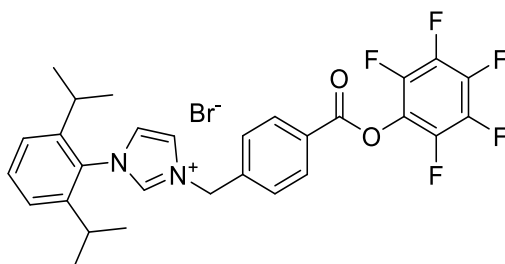
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.67 (s, 1 H, NCHN), 8.21 (d, *J*=8.4 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.91 (d, *J*=8.1 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.90 (s, 1 H, NCH), 7.16 (t, *J*=1.7 Hz, 1 H, NCH), 6.99 (s, 2 H, 2 x ArCH), 6.23 (s, 2 H, NCH₂), 2.33 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 2.07 ppm (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 161.9, 141.5, 140.4, 138.2, 134.1, 131.6, 130.5, 129.9, 129.7, 127.8, 123.3, 123.0, 52.5, 21.0, 17.7.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -152.45 (2 F), -157.74 (1 F), -162.20 (2 F).

LR-MS (ESI): C₂₆H₂₀F₅N₂O₂Br (567.35), berechnet ohne Gegenion 487.14 [M]⁺, 487.27 gefunden.

Synthese von 1-(2,6-diisopropylphenyl)-3-(4-((pentafluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-1H-imidazol-3-iumbromid (3.39)



Einer Lösung von 1-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazole **3.26** (584 mg, 2.56 mmol, 1.00 eq.) in THF (8 mL) wurde Pentafluorophenyl-4-(brommethyl)benzoat **3.7** (500.00 mg, 2.33 mmol, 1.10 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60° C für 42 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in wenig DCM aufgenommen und in eiskaltem Diethylether ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 627 mg, 1.03 mmol, 44 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.71 (s, 1 H, NCHN), 8.18 (d, *J*=8.1 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 8.16 (s, 1 H, ArCH_{Dipp}), 7.96 (d, *J*=8.1 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.53 (t, *J*=7.9 Hz, 1 H, CHN), 7.29 (d, *J*=7.7 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.17 (s, 1 H, CHN), 6.29 (s, 2 H, NCH₂), 2.23 (quin,

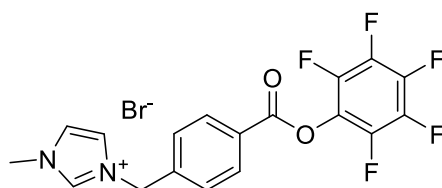
$J=6.8$ Hz, 2 H, 2 x CH_{iPr}), 1.20 (d, $J=7.0$ Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.12 ppm (d, $J=7.0$ Hz, 6 H, 2 x CH_3).

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 161.9, 145.2, 140.7, 138.3, 132.0, 131.6, 130.0, 129.7, 127.7, 124.7, 124.2, 123.3, 65.8, 52.3, 28.7, 24.4, 23.9, 15.2.

^{19}F -NMR (565 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -162.14 (2 F), -157.55 (1 F), -152.46 (2 F).

LR-MS (ESI): $C_{29}H_{26}F_5N_2O_2Br$ (609.44), berechnet ohne Gegenion 529.19 $[M]^+$, 529.29 gefunden.

Synthese von 1-Methyl-3-(4-((pentafluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-1H-imidazol-3-iumbromid (3.40)



Einer Lösung von 1-Methylimidazol (250 mg, 3.05 mmol, 1.00 eq.) in THF (20 mL) wurde Pentafluorophenyl-4-(brommethyl)benzoat **3.7** (1.14 g, 3.05 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60° C für 24 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in wenig DCM aufgenommen und in eiskaltem Diethylether ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.19 g, 2.56 mmol, 84 %

1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 10.59 (s, 1 H, $NCHN$), 8.18 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H, 2 x $ArCH$), 7.79 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H, 2 x $ArCH$), 7.59 (s, 1 H, CHN), 7.45 (s, 1 H, CHN), 5.86 (s, 2 H, NCH_2), 4.08 (s, 3 H, CH_3).

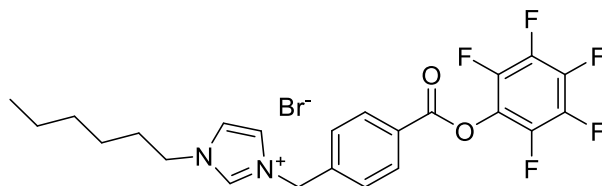
^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 161.78, 139.88, 137.80, 131.59, 129.53, 129.53, 127.80, 123.55, 122.29, 52.51, 36.88.

^{19}F -NMR (565 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -162.07 (2 H), -157.46 (1 F), -152.49 (2 F).

LR-MS (ESI): $C_{18}H_{12}F_5N_2O_2Br$ (463.20), berechnet ohne Gegenion 383.08 $[M]^+$, 383.21 gefunden.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[139]

Synthese von 1-Hexyl-3-(4-((pentafluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-1H-imidazol-3-iumbromid (3.41)



Einer Lösung von 1-Hexylimidazol **3.28** (800 mg, 5.26 mmol, 1.10 eq.) in THF (10 mL) wurde Pentafluorophenyl-4-(brommethyl)benzoat **3.7** (1.82 g, 4.78 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60° C für 22 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in wenig DCM aufgenommen und in eiskaltem Diethylether ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.92 g, 3.60 mmol, 75 %

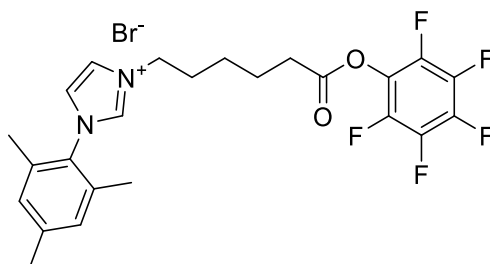
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.65 (s, 1 H, NCHN), 8.14 (d, $J=8.30$ Hz, 2 H, 2x ArCH), 7.84 (d, $J=8.30$ Hz, 2 H, 2x ArCH), 7.74 (s, 1 H, NCH), 7.41 (t, $J=2.00$ Hz, 1 H, NCH), 5.89 (s, 2 H, NCH₂), 4.26 (t, $J=7.58$ Hz, 2 H, CH₂N), 1.89 (quin, $J=6.80$ Hz, 2 H, CH₂), 1.16 - 1.36 (m, 6 H, CH₂), 0.81 (t, $J=6.80$ Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.00, 140.41, 137.12, 131.70, 127.83, 122.79, 122.30, 52.41, 50.48, 31.10, 30.22, 26.00, 22.46, 13.98.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.14 (2 F), -157.56 (1 F), -152.50 (2 F).

HR-MS (ESI): C₂₃H₂₂F₅N₂O₂Br (532.0785), berechnet ohne Gegenion 453.1596 [M]⁺, 453.1602 gefunden.

Synthese von 1-Mesityl-3-(6-oxo-6-(perfluorophenoxy)hexyl)-1H-imidazol-3-iumbromid (3.37)



Einer Lösung von 1-Mesityl-1*H*-imidazol **3.12** (500 mg, 2.68 mmol, 1.00 eq.) in THF (5 mL) wurde Pentafluorophenyl-6-bromohexanoat **3.35** (1.07 g, 2.95 mmol, 1.10 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 65° C für 24 Stunden gerührt und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/MeOH, 10:1) gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 693 mg, 1.48 mmol, 55 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.53 (s, 1 H, NCHN), 7.65 (t, *J*=1.80 Hz, 1 H, NCH), 7.16 (t, *J*=1.80 Hz, 1 H, NCH), 7.02 (s, 2 H, 2 x ArCH), 4.82 (t, *J*=7.34 Hz, 2 H, CH₂N), 2.74 (t, *J*=7.34 Hz, 2 H, CH₂CO), 2.35 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 2.09 - 2.13 (m, 2 H, CH₂), 2.08 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃), 1.88 (quin, *J*=15.22, 7.43 Hz, 2 H, CH₂), 1.55 - 1.62 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.34, 141.47, 134.13, 129.93, 123.05, 122.26, 50.08, 32.79, 30.17, 23.88, 21.07, 17.59.

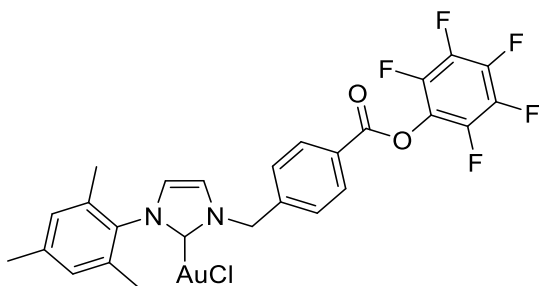
¹⁹F-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.27 (2 F), -157.91 (1 F), -152.76 (2 F).

LR-MS (ESI): C₂₄H₂₄BrF₅N₂O₂ (546.09), berechnet ohne Gegenion 467.18 [M-Br]⁺, 467.10 gefunden.

9.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift der Gold(I)-Katalysatoren

Zu einer Lösung des Imidazoliumsalzes (1.70 eq.) in Dichlormethan (240 mL/mmol Imidazoliumsalz) wird Silber(I)oxid (1.00 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung inert über Celite filtriert. Dem Filtrat wird anschließend Chloro(dimethylsulfid)gold(I) (1.60 eq.) zugegeben. Die Lösung wird für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Lösung feine Aktivkohle zugegeben und die Reaktionsmischung für zehn Minuten gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und in eiskaltem Diethylether gefällt. Nach Zentrifugation und Trocknung im Vakuum wird das Produkt als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Synthese von (1-Mesityl-3-(4-((perfluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yl)gold(I)chlorid (3.21)



3.15	150 mg, 0.26 mmol, 1.70 eq.
Ag ₂ O	36 mg, 0.16 mmol, 1.00 eq.
(Me) ₂ SAuCl	73 mg, 0.25 mmol, 1.60 eq.
DCM	63 mL

Ausbeute: 176 mg, 0.25 mmol, 93 %

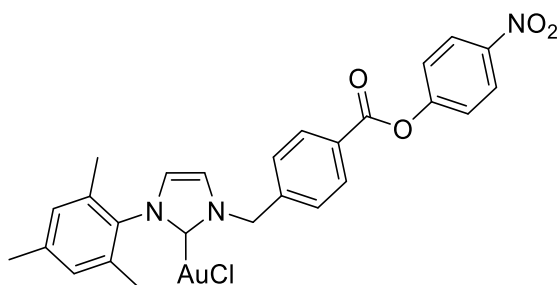
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.25 (m, *J*=8.54 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.53 (m, *J*=8.54 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.13 (s, 1 H, CH_{imidazol}), 6.99 (s, 2 H, 2 x ArCH_{Mes}), 6.96 (s, 1 H, CH_{imidazol}), 5.64 (s, 2 H, NCH₂), 2.35 (s, 3 H, *p*-ArCH₃), 2.06 (s, 6 H, 2 x *o*-ArCH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172.97, 161.70, 141.84, 139.77, 134.41, 134.19, 131.40, 129.32, 127.80, 123.00, 120.25, 20.90, 17.61.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.08 (2 F), -157.54 (1 F), -152.38 (2 F).

LC-MS (ESI): C₂₆H₁₉AuClF₅N₂O₂ (718.86), berechnet 724.13 [M-Cl+MeCN]⁺, gefunden 724.26.

Synthese von (1-Mesityl-3-(4-((4-nitrophenoxy)carbonyl)benzyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yl)gold(I)chlorid (3.23)



3.16	150 mg, 0.26 mmol, 1.70 eq.
Ag ₂ O	36 mg, 0.16 mmol, 1.00 eq.
(Me) ₂ SAuCl	73 mg, 0.25 mmol, 1.60 eq.
DCM	63 mL

Ausbeute: 116 mg, 0.17 mmol, 90 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.33 - 8.36 (m, 2 H, 2 x ArCH_{NO}), 8.24 (d, *J*=8.20 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.49 - 7.53 (m, 2 H, 2 x ArCH), 7.41 - 7.46 (m, 2 H, 2 x ArCH_{NO}), 7.15 (d,

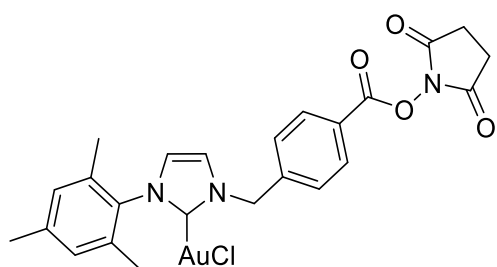
9. Experimenteller Teil

$J=2.14$ Hz, 1 H, CH_{imidazol}), 6.99 (d, $J=0.61$ Hz, 2 H, 2 x $ArCH_{\text{Mes}}$), 6.97 (d, $J=1.83$ Hz, 1 H, CH_{imidazol}), 5.63 (s, 2 H, NCH_2), 2.35 (s, 3 H, $p\text{-}ArCH_3$), 2.05 (s, 6 H, 2 x $o\text{-}ArCH_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 173.03, 163.54, 155.46, 145.47, 141.57, 139.95, 134.60, 131.19, 129.51, 127.81, 125.32, 123.13, 122.58, 120.57, 65.84, 54.51, 21.11, 17.82.

HR-MS (ESI): $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{AuClN}_3\text{O}_4$ (674.1121), berechnet 679.1620 $[\text{M-Cl+MeCN}]^+$, gefunden 679.1623.

Synthese von (1-(4-(((2,5-Dioxopyrrolidin-1-yl)oxy)carbonyl)benzyl)-3-mesityl-2,3-dihydroimidazol-2-yl)gold(I)chlorid (3.22)



3.17	100 mg, 0.20 mmol, 1.70 eq.
Ag_2O	27 mg, 0.12 mmol, 1.00 eq.
$(\text{Me})_2\text{SAuCl}$	56 mg, 0.19 mmol, 1.60 eq.
DCM	48 mL

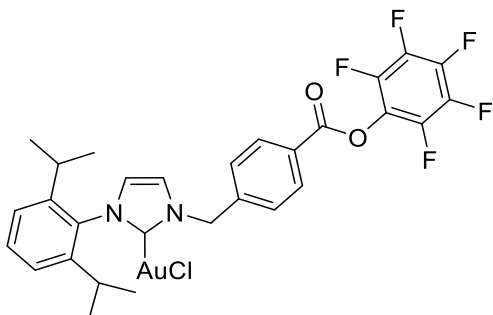
Ausbeute: 75.00 mg, 0.12 mmol, 60 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.19 (m, $J=8.54$ Hz, 2 H, 2 x $ArCH$), 7.53 (m, $J=8.54$ Hz, 2 H, 2 x $ArCH$), 7.09 (s, 1 H, CH_{imidazol}), 6.98 (s, 2 H, 2 x $ArCH_{\text{Mes}}$), 6.94 (s, 1 H, CH_{imidazol}), 5.61 (s, 2 H, NCH_2), 2.93 (br. s, 4 H, 2 x $CH_{2,\text{NHS}}$), 2.34 (s, 3 H, $p\text{-}ArCH_3$), 2.04 (s, 6 H, 2 x $o\text{-}ArCH_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): 172.95, 169.05, 161.22, 142.20, 139.91, 133.40 - 135.25, 131.45, 129.49, 128.15, 125.61, 123.21, 120.36, 65.82, 54.52, 25.66, 21.09, 17.82.

LC-MS (ESI): $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{AuClN}_3\text{O}_4$ (650.1121), berechnet 655.1614 $[\text{M-Cl+MeCN}]^+$, gefunden 655.1591.

Synthese von (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(4-((perfluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yl)gold(I)chlorid (3.45)



3.39	100 mg, 0.16 mmol, 1.70 eq.
Ag ₂ O	22 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.
(Me) ₂ SAuCl	46 mg, 0.15 mmol, 1.60 eq.
DCM	40 mL

Ausbeute: 72 mg, 0.09 mmol, 57 %

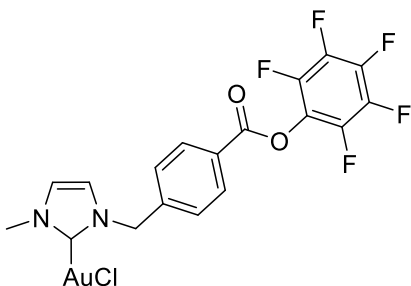
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.23 - 8.28 (m, 2 H, 2 x ArCH), 7.53 - 7.55 (m, 2 H, 2 x ArCH), 7.50 (t, *J*=7.78 Hz, 1 H, ArCH), 7.29 (d, *J*=7.93 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.14 (d, *J*=1.83 Hz, 1 H, NCH), 7.01 (d, *J*=2.14 Hz, 1 H, NCH), 5.66 (s, 2 H, NCH₂), 2.38 - 2.45 (m, 2 H, 2 x CH_{iPr}), 1.34 (d, *J*=6.71 Hz, 6 H, 2 x CH_{3,Dipp}), 1.15 (d, *J*=6.71 Hz, 6 H, 2 x CH_{3,Dipp}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 174.27, 161.11 - 163.32, 145.83, 142.25, 132.91 - 134.10, 131.86, 131.07, 128.17 - 128.48, 127.66, 124.87, 120.48, 54.78, 28.82, 24.66, 24.49.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -161.99 (2 F), -157.44 (1 F), -152.33 (2 F).

LC-MS (ESI): C₂₉H₂₅AuClF₅N₂O₂ (760,12), berechnet 766.18 [M-Cl+MeCN]⁺, gefunden 766.44.

Synthese von (1-Methyl-3-(4-((perfluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yl)gold(I)chlorid (3.46)



3.40	100 mg, 0.22 mmol, 1.70 eq.
Ag ₂ O	29 mg, 0.13 mmol, 1.00 eq.
(Me) ₂ SAuCl	60 mg, 0.20 mmol, 1.60 eq.
DCM	52 mL

Ausbeute: 134 mg, 0.22 mmol, 100 %

9. Experimenteller Teil

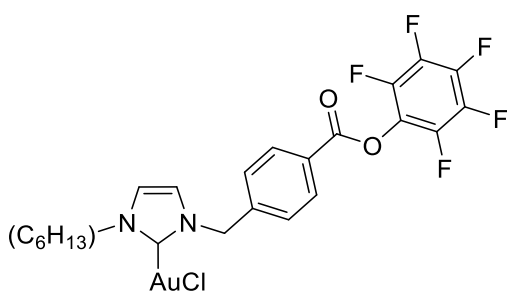
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.20 (d, *J*=8.54 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.49 (d, *J*=8.24 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.01 (d, *J*=1.83 Hz, 1 H, CH_{Imidazol}), 6.95 (d, *J*=1.83 Hz, 1 H, CH_{Imidazol}), 5.50 (s, 2 H, NCH₂), 3.90 (s, 3 H, NCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172.19, 161.91, 141.88, 131.48, 128.23, 127.27, 122.71, 120.48, 54.48, 38.42.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.05 (2 F), - 157.52 (1 F), - 152.37 (2 F).

LC-MS (ESI): C₁₈H₁₁AuClF₅N₂O₂ (614.01), berechnet 620.07 [M-Cl+MeCN]⁺, gefunden 620.34.

Synthese von (1-Hexyl-3-(4-((perfluorophenoxy)carbonyl)benzyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yl)gold(I)chlorid (3.47)



3.41	150 mg, 0.28 mmol, 1.70 eq.
Ag ₂ O	38 mg, 0.17 mmol, 1.00 eq.
(Me) ₂ SAuCl	78 mg, 0.26 mmol, 1.60 eq.
DCM	67 mL

Ausbeute: 150 mg, 0.22 mmol, 78 %

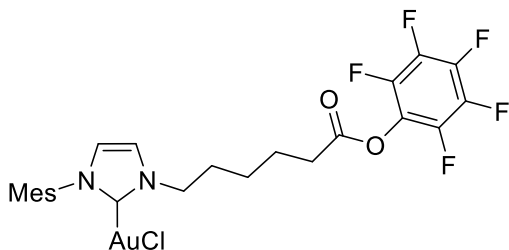
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.20 (d, *J*=8.20 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.48 (d, *J*=8.20 Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.01 (d, *J*=1.83 Hz, 1 H, CH_{Imidazol}), 6.93 (d, *J*=1.83 Hz, 1 H, CH_{Imidazol}), 5.50 (s, 2 H, NCH₂), 4.21 (t, *J*=7.30 Hz, 2 H, NCH₂), 1.88 (quin, *J*=7.25 Hz, 2 H, CH₂), 1.33 (br. s., 6 H, CH₂), 0.91 (t, *J*=7.00 Hz, 2 H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 171.51, 161.92, 141.97, 131.49, 128.19, 127.26, 121.34, 120.36, 54.59, 51.70, 30.98, 26.03, 22.42, 13.94.

¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.05 (2 F), - 157.53 (1 F), - 152.36 (2 F).

LC-MS (ESI): C₂₃H₂₁AuClF₅N₂O₂ (684.09), berechnet 690.15 [M-Cl+MeCN]⁺, gefunden 690.07.

Synthese von (1-Hexyl-3-(4-((perfluorophenoxy)hexyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yl)gold(I)chlorid (3.44)



3.37	156 mg, 0.33 mmol, 1.70 eq.
Ag ₂ O	46 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.
(Me) ₂ SAuCl	93 mg, 0.31 mmol, 1.60 eq.
DCM	78 mL

Ausbeute: 151 mg, 0.22 mmol, 65 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.16 (d, *J*=1.8 Hz, 1 H, NCH), 6.96 (s, 2 H, 2 x ArCH), 6.90 (d, *J*=1.8 Hz, 1 H, NCH), 4.34 (t, *J*=7.2 Hz, 2 H, NCH₂), 2.72 (t, *J*=7.2 Hz, 2 H, CH₂), 2.34 (s, 3 H), 2.01 (s, 6 H), 1.87 (d, *J*=7.9 Hz, 2 H, CH₂), 1.57 (s, 2 H, CH₂), 1.48 - 1.55 (m, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.5, 140.0, 135.0, 129.7, 124.0, 122.5, 120.5, 51.3, 33.2, 25.8, 24.4, 21.3, 18.0.

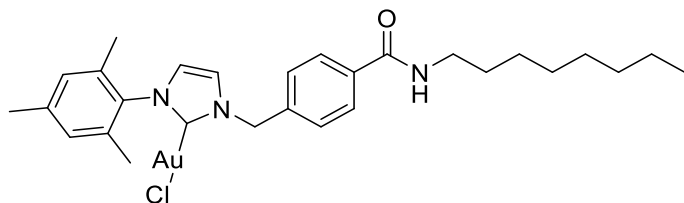
¹⁹F-NMR (565 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.27 (2 F), -157.88 (1 F), -152.74 (2 F).

LC-MS (ESI): C₂₄H₂₄AuClF₅N₂O₂ (699.11), berechnet 704.16 [M-Cl+MeCN]⁺, gefunden 704.07.

9.2.5 Allgemeine Synthesevorschrift für die niedermolekulare Immobilisierungsreaktion

Der Goldkomplex (50.00 mg (**3.47**), 52.49 mg (**3.21**), 73.00 μmol, 1.00 eq.) wurde in trockenem THF (2 mL) gelöst. Das Amin (9.40 mg Octylamin; 7.80 mg Benzylamin; 7.1 mg Furfurylamin, 73.00 μmol, 1 eq.) und DIPEA (9.40 mg, 73.00 μmol, 1 eq.) werden in trockenem THF (1.00 mL) gelöst und langsam zum gelösten Goldkomplex unter Lichtausschluss getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite gefiltert und das Lösungsmittel ohne Heizbad am Rotationsverdampfer einrotiert. Das Rohprodukt wurde in wenig DCM aufgenommen und in eiskaltem Pentan gefällt.

Synthese von 3.48



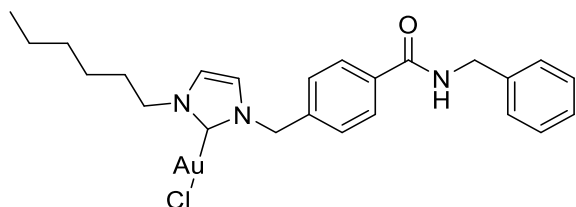
Ausbeute: 45 mg, 67.16 μmol , 92%

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = d = 7.79 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.41 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.09 (d, $J=1.8$ Hz, 1 H, NCH), 6.97 (s, 2 H, 2 x ArCH), 6.91 (d, $J=1.8$ Hz, 1 H, NCH), 6.22 (br. s., 1 H, NH), 5.53 (s, 2 H, NCH_2), 3.46 (q, $J=5.9$ Hz, 2 H, NCH_2CH_2), 2.34 (s, 3 H, $p\text{-ArCH}_3$), 2.03 (s, 6 H, 2 x $o\text{-ArCH}_3$), 1.63 (quin, $J=7.3$ Hz, 2 H, NCH_2CH_2), 1.25 - 1.35 (m, 10 H, 5 x CH_2), 0.89 (t, $J=7.0$ Hz, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.2, 166.9, 139.8, 138.4, 135.4, 134.6, 134.5, 129.5, 127.9, 127.8, 122.9, 120.5, 54.6, 40.2, 31.8, 29.6, 29.3, 29.2, 27.0, 22.6, 22.3, 21.1, 17.8, 14.1.

LC-MS (ESI): $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{AuClN}_3\text{O}$ (663.23), berechnet 628.26 $[\text{M-Cl}]^+$, gefunden 628.31.

Synthese von 3.49

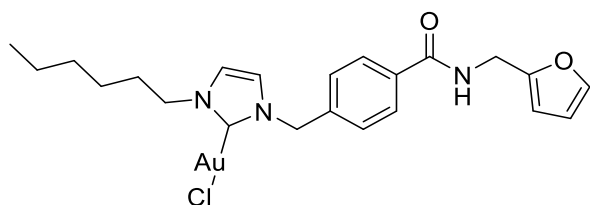


Ausbeute: 33 mg, 53.44 μmol , 73%

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.78 (d, $J=8.1$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.33 - 7.37 (m, 7 H, 7 x ArCH), 6.97 (d, $J=2.2$ Hz, 1 H, NCH), 6.88 (d, $J=1.8$ Hz, 1 H, NCH), 6.58 (s, 1 H, NH), 5.39 (s, 2 H, NCH_2C), 4.64 (d, $J=5.5$ Hz, 2 H, NHCH_2), 4.16 - 4.20 (m, 2 H, NCH_2CH_2), 1.86 (quin, $J=7.0$ Hz, 2 H, CH_2), 1.30 - 1.34 (m, 6 H, 3 x CH_2), 0.89 (t, $J=7.0$ Hz, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.2, 166.8, 138.5, 137.8, 134.7, 128.8, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 121.1, 120.4, 54.6, 53.7, 51.7, 44.2, 31.2, 31.0, 26.0, 22.4, 18.5, 17.3, 13.9.

LC-MS (ESI): $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{AuClN}_3\text{O}$ (607.17), berechnet 613.22 $[\text{M-Cl+MeCN}]^+$, gefunden 613.05; berechnet 572.20 $[\text{M-Cl}]^+$, gefunden 571.94.

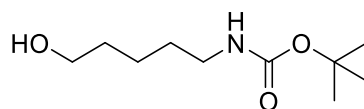
Synthese von 3.50

Ausbeute: 34 mg, 56.63 μmol , 78%

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.78 (d, $J=8.1$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 7.38 (dd, $J=1.8$, 0.7 Hz, 1 H, O-CH), 7.36 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H, 2 x ArCH), 6.97 (d, $J=1.8$ Hz, 1 H, NCH), 6.88 (d, $J=1.8$ Hz, 1 H, NCH), 6.52 (br. s., 1 H, NH), 6.35 (dd, $J=2.9$, 1.8 Hz, 1 H, CH), 6.30 - 6.33 (m, 1 H, CH), 5.40 (s, 2 H, NCH_2C), 4.64 (d, $J=5.1$ Hz, 2 H, NHCH_2), 4.18 (t, $J=7.3$ Hz, 2 H, NCH_2CH_2), 1.83 - 1.89 (m, 2 H, CH_2), 1.30 - 1.34 (m, 6 H, 3 x CH_2), 0.89 (t, $J=7.0$ Hz, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.4, 166.7, 151.1, 142.6, 138.8, 134.8, 128.3, 128.0, 121.3, 120.6, 110.7, 108.1, 54.8, 51.9, 37.3, 31.4, 31.2, 26.2, 22.6, 14.2.

LC-MS (ESI): $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{AuClN}_3\text{O}_2$ (597.15), berechnet 603.20 $[\text{M}-\text{Cl}+\text{MeCN}]^+$, gefunden 603.14; berechnet 562.18 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, gefunden 562.13.

9.2.6 Synthese der Boc-geschützten Acrylatmonomere**Darstellung von tert-Butyl-(5-hydroxypentyl)carbammat (3.58)**

Zunächst wird Boc_2O (8.25 g, 37.80 mmol, 1.00 eq.) in Dioxan (30 mL) aufgelöst. Diese Lösung wird der Lösung aus 5-Aminopentanol (3.90 g, 37.80 mmol, 1.00 eq), Natriumhydrogencarbonat (3.50 g, 41.60 mmol, 1.10 eq) und Wasser (50 mL) bei 0° vorsichtig zugetropft. Nach dem die Reaktionslösung für 14 h bei Raumtemperatur gerührt hat, wird sie mit Et_2O (3×15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (80 mL) gewaschen. Die gesammelten wässrigen Phasen wird mit Et_2O (3×15 mL) extrahiert. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL Pentan aufgenommen und mit einer Brine (3×25 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (2:3; $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$, 3×20 mL) extrahiert. Die

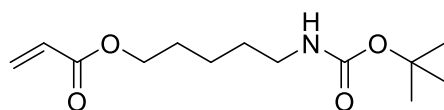
gesammelten organischen Phasen werden mit einer Brine (20 mL) gewaschen und mittels MgSO_4 getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 6.44 g, 31.70 mmol, 84%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.49-4.76 (br. s, 1 H, NH), 3.61 (t, $J=6.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.09 (t, $J=6.8$ Hz, 2 H, CH_2N), 2.13 (br.s., 1 H, OH), 1.52 - 1.60 (m, 2 H, CH_2), 1.44 - 1.51 (m, 2 H, CH_2), 1.40 - 1.44 (s, 9 H, 3 x CH_3 ,Boc), 1.32 - 1.40 (m, 2 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.17, 79.41, 62.85, 46.70, 32.51, 28.69, 23.18.

Darstellung von 5-((tert-Butoxycarbonyl)amino)pentylacrylat (3.59)

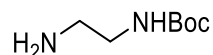


Zunächst wird tert-Butyl-(5-hydroxypentyl)carbamat **3.58** (5.42 g, 26.66 mmol, 1.00 eq.) und THF (120 mL) unter Argonatmosphäre in einen Schlenkkolben zusammengeführt. Nach der Zugabe von Triethylamin (8.55 mL, 61.32 mmol, 2.30 eq.) unter Argongegenstrom wird der Reaktionslösung bei 0° unter ständigem Rühren vorsichtig Acryloylchlorid (2.37 mL, 29.33 mmol, 1.10 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Mischung durch den Zusatz von H_2O gequencht. Sie wird mit Dichlormethan (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mittel MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatischer Aufreinigung (SiO_2 , CH:EtOAc 10:1) als gelbbraunliches Öl erhalten.

Ausbeute: 6.74 g, 26.20 mmol, 98%.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.39 (dd, $J=17.4$, 1.5 Hz, 1 H, CH), 6.07 - 6.15 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH-CO}$), 5.82 (dd, $J=10.5$, 1.4 Hz, 1 H, CH), 4.15 (t, $J=6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.12 (t, $J=7.0$ Hz, 2 H, CH_2N), 1.66 - 1.72 (m, 2 H, CH_2), 1.48 - 1.55 (m, 2 H, CH_2), 1.43 - 1.46 (m, 9 H, 3 x CH_3 ,Boc), 1.36 - 1.42 (m, 2 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.50, 156.17, 130.84, 128.70, 79.29, 64.56, 46.57, 29.93, 28.61, 23.39.

Synthese von *tert*-Butyl-*N*-(2-aminoethyl)carbammat (3.62)

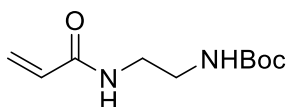
1,2-Diaminoethan (2.75 g, 45.8 mmol, 5.00 eq.) wird in Chloroform (150 mL) gelöst. Di-*tert*-butyldicarbonat (2.00 g, 9.16 mmol, 1.00 eq.) wird in Chloroform (20 mL) gelöst und mittels Tropftrichter langsam zugetropft und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein weißer Feststoff. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CHCl₃/MeOH 10/1→5/1+1 Vol% TEA) aufgereinigt und als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.37 g, 8.52 mmol, 93 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.16 (br. s., 1 H, NH), 3.12 (d, *J*=5.50 Hz, 2 H, CH₂), 2.74 (t, *J* = 6.05 Hz, 2 H, CH₂), 1.61 (s, 2 H, NH₂), 1.28 - 1.43 (s, 9 H, 3 x O-(CH₃)₃,Boc).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.96, 78.77, 42.90, 41.44, 28.05.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literatur überein.^[214]

Synthese von 8-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)ethylacrylamid (3.64)

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird *tert*-Butyl(2-aminoethyl)carbammat **3.62** (2.50 g, 15.60 mmol, 1.00 eq.) in THF (25 mL) zusammen mit Triethylamin (3.60 g, 35.89 mmol, 2.00 eq.) gelöst. In einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben wird Acryloylchlorid (562.5 mg, 6.22 mmol, 1.10 eq.) in wenig THF (5 mL) gelöst (ca. 2.5 mL). Beide Lösungen werden bei 0°C miteinander gemischt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit destilliertem Wasser (25 mL) terminiert und 6-mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

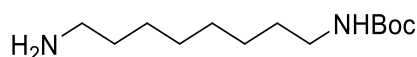
Ausbeute: 2.23 g, 10.41 mmol, 67%.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.69 (br. s, 1 H, NH), 6.25 (dd, $J = 17.06, 1.28$ Hz, 1 H, CH), 6.08 - 6.15 (m, 1 H, NH), 5.63 (dd, $J = 10.30, 8.80$ Hz, 1 H, CH), 4.89 - 5.28 (m, 1 H, CH), 3.43 (q, $J = 5.38$ Hz, 2 H, CH_2), 3.30 (t, $J = 5.50$ Hz, 2 H, CH_2), 1.43 (s, 9 H, 3 x CH_3 , Boc).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.24, 157.05, 130.82, 126.27, 79.77, 41.48, 34.40, 28.30.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literatur überein.^[214]

Synthese von 8-((tert-Butoxycarbonyl)amino)octylamine (3.63)



1,8-Diaminooctan (6.61 g, 45.8 mmol, 1.00 eq.) wird in Chloroform (200 mL) gelöst. Di-*tert*-butyldicarbonat (2.00 g, 9.16 mmol, 0.20 eq.) wird in Chloroform (20 mL) gelöst und mittels Tropftrichter langsam zu getropft und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein weisser Feststoff. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , CHCl_3 :MeOH 10:1 \rightarrow 5:1+1 Vol% TEA) aufgereinigt und als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.10 g, 8.60 mmol, 94%.

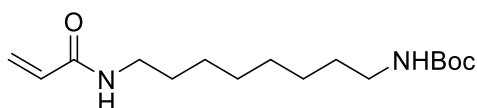
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.53 (br. s., 1 H, NH-Boc), 3.09 (q, $J=6.40$ Hz, 2 H, BocHN-CH_2), 2.70 (t, $J=7.09$ Hz, 2 H, CH_2), 1.96 (br. s., 2 H, NH_2), 1.46 - 1.49 (m, 2 H, CH_2), 1.44 (s, 9 H, 3 x CH_3 , Boc), 1.30 (s, 8 H, 4 x CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155.96, 78.93, 46.05, 41.79, 40.49, 32.94, 29.95, 29.24, 29.13, 28.35, 26.66.

LC-MS (ESI): $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (244.22), berechnet 245.22 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 245.23.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[215]

Synthese von 8-((tert-Butoxycarbonyl)amino)octylacrylamid (3.65)



In einem ausgeheiztem Schlenkkolben werden **3.63** (1.38 g, 5.65 mmol, 1.00 eq.) in Dichlormethan (15 mL) zusammen mit Triethylamin (1.143 g, 11.3 mmol, 2.00 eq.) gelöst. In

einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben wird Acryloylchlorid (562.5 mg, 6.22 mmol, 1.10 eq.) in wenig Dichlormethan gelöst (2.5 mL). Beide Lösungen werden bei 0°C miteinander gemischt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit Wasser terminiert und 6-mal mit Dichlormethan und NaCO₃-Lösung extrahiert. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.71 g, 2.37 mmol, 42%

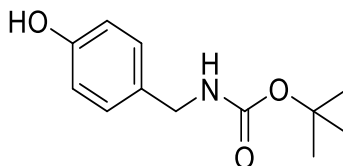
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.28 (dd, J=17.06, 1.28 Hz, 1 H, COCH), 6.09 (dd, J=17.06, 10.45 Hz, 1 H, CH_{cis}), 5.63 (dd, J=10.45, 1.28 Hz, 1 H, CH_{trans}), 5.60 (br. s, 1 H, NH), 4.51 (br. s, 1 H, NHBoc), 3.30 - 3.35 (m, 2 H, HN-CH₂), 3.10 (d, J=5.87 Hz, 2 H, BocHN-CH₂), 1.51 - 1.56 (m, 2 H, CH₂), 1.46 - 1.49 (m, 2 H, CH₂), 1.45 (s, 9 H, 3 x CH_{3,Boc}), 1.31 (d, J=4.77 Hz, 8 H, CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.45, 155.63, 154.43, 129.94, 125.17, 78.82, 52.93, 40.07, 38.53, 28.85, 28.49, 28.07, 28.06, 27.42, 25.75, 25.61.

LC-MS (ESI): C₁₆H₃₀N₂O₃ (298.23), berechnet 299.23 [M+H]⁺, gefunden 299.23.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[216]

Synthese von *tert*-Butyl(4-hydroxybenzyl)carbammat (3.79)



4-Hydroxybenzylamin (3.00 g, 24.36 mmol, 1.00 eq.), Boc₂O (5.85 g, 26.8 mmol, 1.10 eq.) und NaHCO₃ (5.12 g, 60.90 mmol, 2.50 eq.) werden in Methanol vorgelegt und aufgelöst. Die Reaktionslösung wird für 16 h refluxiert. Danach wird sie auf RT gebracht und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in H₂O/EtOAc-Lösung aufgenommen und mit EtOAc (3 × 15 mL) extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit einer Brine gewaschen (3 × 30 mL), mittels MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt wurde ein hellrot-bräunlicher Feststoff erhalten.

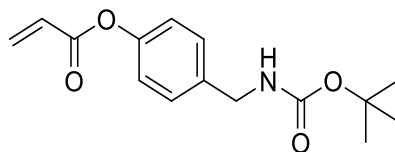
Ausbeute: 4.57 g, 20.47 mmol, 84%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.02-7.16 (d, 2H, 2 x ArCH), 6.75-6.81 (d, 2H, 2 x ArCH), 4.08-4.33 (s, 2H, NCH₂), 1.41-1.56 (s, 9H, 3 x CH_{3,Boc}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155.12, 129.91, 128.54, 115.18, 79.51, 43.87, 28.08.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[217]

Synthese von 4-(((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)methyl)phenylacrylat (3.80)



Zunächst wird *tert*-Butyl(4-hydroxybenzyl)carbammat **3.79** (4.40 g, 19.70 mmol, 1.00 eq.) und THF (120 mL) in einen Schlenkkolben zusammengeführt. Nach der Zugabe von Triethylamin (5.51 mL, 39.4 mmol, 2.00 eq.) unter Argongegenstrom wird der Reaktionslösung bei 0° unter ständigem Rühren vorsichtig Acryloylchlorid (1.75 mL, 21.70 mmol, 1.10 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei RT gerührt. Danach wird die Mischung durch den Zusatz von Wasser gequenchet. Sie wird mit Dichlormethan (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mittel MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

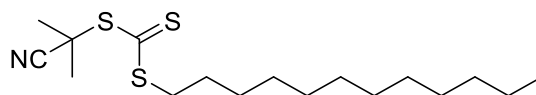
Ausbeute: 4.38 g, 15.80 mmol, 80%.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.31 (d, $J=8.3$ Hz, 2H, 2 x ArCH), 7.09 (d, $J=8.3$ Hz, 2H, 2 x ArCH), 6.60 (dd, $J=17.1, 1.0$ Hz, 1H, CH), 6.32 (dd, $J=17.4, 10.5$ Hz, 1H, CH), 6.01 (dd, $J=10.8, 1.0$ Hz, 1H, CH), 4.90 (br. s, 1H, NH), 4.31 (d, $J=5.4$ Hz, 2H, NCH_2), 1.46 ppm (s, 9H, 3 x CH_3 , Boc).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.31, 155.12, 149.40, 136.34, 132.42, 128.29, 127.53, 121.35, 79.31, 43.78, 28.09.

HR-MS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (277.13), berechnet 300.1206 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden 300.1220.

Synthese von 2-Cyano-2-propyldodecyltrithiocarbonat (3.67)



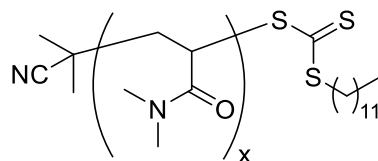
In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben wird unter Argon Bisdodecyltrithiocarbonat (2.99 g, 5.40 mmol, 1.00 eq.) und 2,2' Azobis(isobutyronitril) (1.49 g, 9.07 mmol, 1.68 eq.) in wasserfreiem Ethylacetat (20 mL) gelöst. Der gelöste Sauerstoff wird mittels der „Freeze Pump Thaw“-Methode entfernt und das Gemisch anschließend 24 h refluxiert. Das Lösemittel wird

unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, Cyclohexan/EtOAc, 10:0→1:1) aufgereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt als dunkelgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 3.60 g, 10.42 mmol, 96%.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.31 – 3.36 (m, 2H, S-CH₂-Alkyl), 1.87 (s, 6H, C-(CH₃)₂), 1.69 (dt, *J* = 15.0, 7.5, 2H, S-CH₂-CH₂-CH₂-Alkyl-CH₃), 1.39 (dt, *J* = 7.0, 2H, S-C₂H₄-CH₂-Alkyl-CH₃), 1.24 – 1.34 (m, 16H, S-C₃H₆-Alkyl-CH₃), 0.88 (t, *J* = 7.0, 3H, Alkyl-CH₃).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[226]

9.2.7 Allgemeiner Synthesevorschrift für Poly(*N,N*-dimethylacrylamid)en

N,N-Dimethylacrylamid (50.00 eq., 60.00 eq. oder 70.00 eq.) wird in wasserfreiem Toluol (5M) gelöst. Dann werden 2-Cyanoisopropyldodecyltrithiocarbonat (1.00 eq.) und AIBN (0.20 eq.) zugegeben und das Gemisch nach der Freeze-Pump-Thaw Methode entgast. Die Lösung wird in einem vorgeheizten Ölbad für 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff terminiert, die Polymerlösung in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und in eiskaltem Diethylether ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt (**3.68-3.77**) wird als gelber Feststoff erhalten.

Polymer	Ausbeute [%]	$M_{n,NMR}$ [g/mol]	$M_{n,SEC}$ [g/mol]	\bar{D}	x (theor.)
3.68	65	6888	6564	1.16	66 (60)
3.69	52	5203	7115	1.16	49 (50)
3.70	85	6788	7063	1.09	65 (60)
3.71	89	7285	7270	1.09	70 (60)
3.72	90	8276	9421	1.18	80 (60)
3.73	85	6293	6266	1.14	60 (60)
3.74	90	9168	9430	1.12	88 (70)
3.75	87	7483	7268	1.11	72 (70)
3.76	83	10457	10169	1.19	102 (100)
3.77	96	15017	15871	1.25	148 (150)

P(DMA)₆₆ (3.68)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 38H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 100H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 67H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 394H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₄₉ (3.69)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 28H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 77H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 49H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 297H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₆₅ (3.70)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 28H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 97H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 64H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 390H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₇₀ (3.71)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 52H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 105H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 70H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 420H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₈₀ (3.72)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 38H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 100H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 67H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 394H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₆₀ (3.73)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 30H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 90H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 60H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 360H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₈₈ (3.74)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 58H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 129H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 88H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 526H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₇₂ (3.75)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH_{3,RAFT}), 1.36 (br.s., 52H, CH_{2,Rückgrat}), 1.65-1.78 (m, 109H, CH_{2,Rückgrat}), 2.18-2.63 (m, 72H, CH_{Rückgrat}), 2.76-3.23 (br. s, 435H, N-(CH₃)_{2,DMA}).

P(DMA)₁₀₂ (3.76)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, $\text{CH}_{3,\text{RAFT}}$), 1.36 (br.s., 62H, $\text{CH}_{2,\text{Rückgrat}}$), 1.65-1.78 (m, 147H, $\text{CH}_{2,\text{Rückgrat}}$), 2.18-2.63 (m, 100H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 2.76-3.23 (br. s, 614H, $\text{N}-(\text{CH}_3)_2,\text{DMA}$).

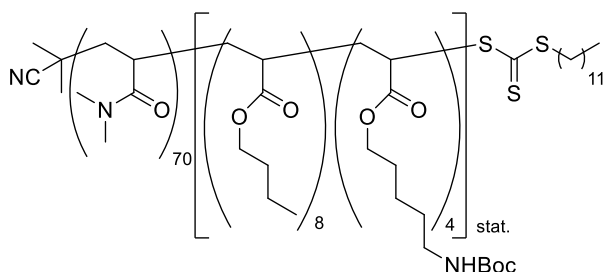
P(DMA) $_{148}$ (3.77)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, $\text{CH}_{3,\text{RAFT}}$), 1.36 (br.s., 83H, $\text{CH}_{2,\text{Rückgrat}}$), 1.65-1.78 (m, 214H, $\text{CH}_{2,\text{Rückgrat}}$), 2.18-2.63 (m, 150H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 2.76-3.23 (br. s, 890H, $\text{N}-(\text{CH}_3)_2,\text{DMA}$).

9.2.8 Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Blockcopolymeren 3.BP1 bis 3.BP13

P(DMA) $_x$ (1.00 eq.) wird in wasserfreiem 1,4-Dioxan oder Toluol aufgenommen. Dann werden *n*-Butylacrylat, *n*-Octylacrylat oder *n*-Dodecylacrylat (*x* eq.) und *tert*-Butoxycarbonyl-5-aminopentylacrylamid (*x* eq.) und AIBN (0.20 eq.) oder V70 (0.20 eq.) zugegeben und das Gemisch nach der Freeze-Pump-Thaw Methode entgast. Für die kinetischen Untersuchungen wurde noch 1,3,5-Trioxan (10.00 eq.) als interner Standard zugegeben und in regelmäßigen Abständen 100 μL der Reaktionslösung entnommen und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC vermessen. Die Lösung wird in einem vorgeheizten Ölbad bei 80°C bzw. 45°C für 24 h gerührt. Die Polymerisation wird durch die Zufuhr von Luftsauerstoff in flüssigen Stickstoff terminiert. Die Polymerlösung wird bei Bedarf in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und mehrfach in eisigem Diethylether ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Das Blockcopolymer wird im Vakuum getrocknet und als gelblicher Feststoff erhalten.

Synthese von P(DMA) $_{70}$ [(BuAc) $_8$ (BocAPA) $_4$] $_{\text{stat}}$ (3.BP1)

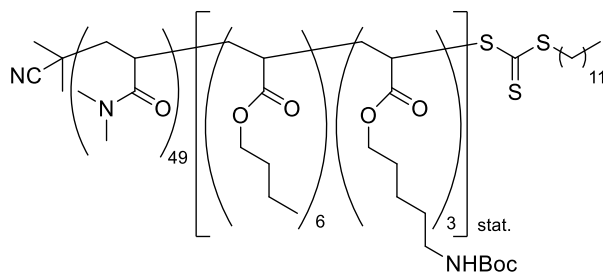


3.71	2.50 g (0.34 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	440 mg (3.43 mmol, 10.00eq.)
3.59/ BocAPA	530 mg (2.06 mmol, 6.00 eq.)
AIBN	11.30 mg (0.07 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	7 mL

Theorie	P(DMA) $_{70}$ -[(BuAc) $_{10}$ -(BocAPA) $_6$] $_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 11102$ g/mol
$^1\text{H-NMR}$	P(DMA) $_{70}$ -[(BuAc) $_8$ -(BocAPA) $_4$] $_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 9339$ g/mol
GPC		$\bar{M}_n = 9585$ g/mol

D (GPC) 1.26**Ausbeute** 2.54 g, 0.27 mmol, 79%

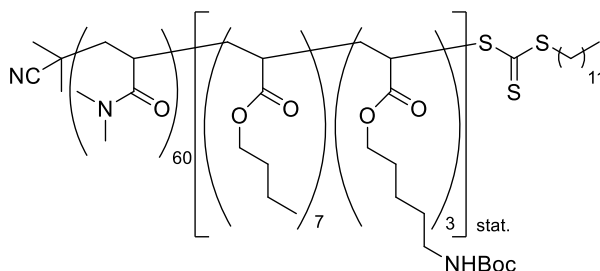
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.94 - 4.10 (m, 24 H, O-CH₂), 2.77 - 3.22 (m, 420 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.09 - 2.76 (m, 104 H, CH_{Rückgrat}), 1.47 - 1.96 (m, 160 H, CH_{2-Rückgrat}), 1.43 (s, 35 H, 3 x CH_{3,Boc}), 1.22 - 1.40 (m, 66 H, CH_{2-Rückgrat}), 0.94 (d, *J*=6.4 Hz, 24 H, CH_{3,BuAc}), 0.86 - 0.89 (m, 3 H, CH_{3,RAFT}).

Synthese von P(DMA)₄₉[(BuAc)₆(BocAPA)₃]_{stat} (3.BP2)

3.69	600 mg (0.12 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	154 mg (1.20 mmol, 10.00 eq.)
3.59/ BocAPA	185 mg (0.72 mmol, 6.00 eq.)
AIBN	3.00 mg (0.02 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	2 mL

Theorie P(DMA)₄₉-[(BuAc)₈(BocAPA)₄]_{stat} $\bar{M}_n = 8128$ g/mol**¹H-NMR** P(DMA)₄₉-[(BuAc)₆(BocAPA)₃]_{stat} $\bar{M}_n = 7001$ g/mol**GPC** $\bar{M}_n = 10151$ g/mol**D (GPC)** 1,36**Ausbeute** 671 mg, 0.10 mmol, 80%

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.03 (m, 18 H, O-CH₂), 2.77 - 3.22 (m, 294 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.09 - 2.76 (m, 61 H, CH_{Rückgrat}), 1.47 - 1.96 (m, 117 H, CH_{2-Rückgrat}), 1.43 (s, 29 H, 3 x CH_{3,Boc}), 1.22 - 1.40 (m, 47 H, CH_{2-Rückgrat}), 0.93 (d, *J*=6.4 Hz, 17 H, CH_{3,BuAc}), 0.88 (m, 1 H, CH_{3,RAFT}).

Synthese von P(DMA)₆₀[(BuAc)₇(BocAPA)₃]_{stat} (3.BP3)

3.73	1.00 g (0.16 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	204 mg (1.59 mmol, 10.00 eq.)
3.59/ BocAPA	164 mg (0.64 mmol, 4.00 eq.)
AIBN	5.22 mg (0.32 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	3.50 mL

Theorie P(DMA)₆₀-[(BuAc)₁₀(BocAPA)₄]_{stat} $\bar{M}_n = 8604$ g/mol

9. Experimenteller Teil

¹H-NMR P(DMA)₆₀-[(BuAc)₇-(BocAPA)₃]_{stat.} $\bar{M}_n = 7860$ g/mol

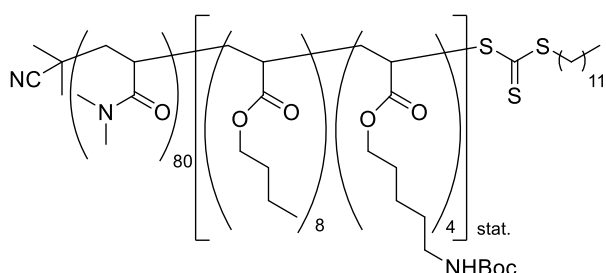
GPC $\bar{M}_n = 8050$ g/mol

D (GPC) 1.23

Ausbeute 947 mg, 0.12 mmol, 75%

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.03 (br. s, 20 H, O-CH₂), 2.74-3.23 (br. s, 360 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.08-2.73 (m, 97H, CH_{Rückgrat}), 1.47 - 1.96 (m, 133 H, CH₂-Rückgrat), 1.42 (s, 26bH, 3 x CH_{3,Boc}), 1.22 - 1.40 (m, 57 H, CH₂-Rückgrat), 0.92 (br. s, 20 H, CH_{3ButAc}), 0.89 (m, 3 H, CH_{3,RAFT}).

Synthese von P(DMA)₈₀[(BuAc)₇(BocAPA)₄]_{stat} (3.BP4)



3.72	2.43 g (0.29 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	376 mg (2.93 mmol, 10.00eq.)
3.59/ BocAPA	452 mg (1.76 mmol, 6.00 eq.)
AIBN	9.70 mg (0.06 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	7 mL

Theorie P(DMA)₈₀-[(BuAc)₁₀-(BocAPA)₆]_{stat} $\bar{M}_n = 11102$ g/mol

¹H-NMR P(DMA)₈₀-[(BuAc)₇-(BocAPA)₄]_{stat} $\bar{M}_n = 10202$ g/mol

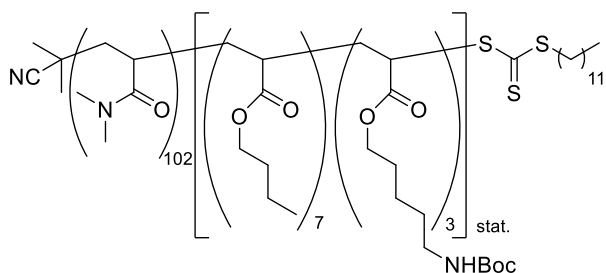
GPC $\bar{M}_n = 9570$ g/mol

D (GPC) 1.26

Ausbeute 2.52 g, 0.25 mmol, 85%

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 25 H, O-CH₂), 2.76 - 3.15 (m, 480 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.61 (m, 96 H, CH_{Rückgrat}), 1.47 - 2.00 (m, 160 H, CH₂-Rückgrat), 1.42 (s, 36 H, 3 x CH_{3,Boc}), 1.10 - 1.38 (m, 75 H, CH₂-Rückgrat), 0.92 ppm (br. s., 20 H, CH_{3,BuAc}).

Synthese von P(DMA)₁₀₂[(BuAc)₇(BocAPA)₃]_{stat} (3.BP5)



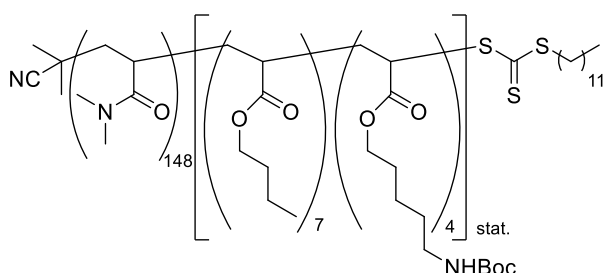
3.76	800 mg (0.08 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	98 mg (0.77 mmol, 10.00eq.)
3.59/ BocAPA	98 mg (0.38 mmol, 5.00 eq.)
V40	3.74 mg (0.02 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	3.50 mL

9. Experimenteller Teil

Theorie	$P(\text{DMA})_{102}-[(\text{BuAc})_{10}-(\text{BocAPA})_6]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 12639 \text{ g/mol}$
$^1\text{H-NMR}$	$P(\text{DMA})_{102}-[(\text{BuAc})_7-(\text{BocAPA})_3]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 11997 \text{ g/mol}$
GPC		$\bar{M}_n = 11310 \text{ g/mol}$
\bar{D} (GPC)	1.27	
Ausbeute	753 g, 0.06 mmol, 82%	

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 19 H, O- CH_2), 2.76 - 3.15 (m, 612 H, 2 x CH_3 ,DMA), 2.61 (br. s., 108 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.47 - 2.00 (m, 171 H, CH_2 -Rückgrat), 1.42 (s, 27 H, 3 x CH_3 ,Boc), 1.10 - 1.38 (m, 69 H, CH_2 -Rückgrat), 0.92 ppm (br. s., 17 H, CH_3 ,BuAc).

Synthese von $P(\text{DMA})_{148}[(\text{BuAc})_7(\text{BocAPA})_4]_{\text{stat}}$ (3.BP6)

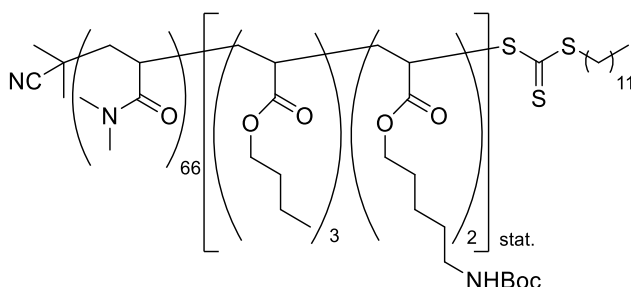


3.77	850 mg (0.06 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	72 mg (0.57 mmol, 10.00eq.)
3.59/ BocAPA	93 mg (0.36 mmol, 6.00 eq.)
V40	2.77 mg (0.01 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	3.50 mL

Theorie	$P(\text{DMA})_{148}-[(\text{BuAc})_{10}-(\text{BocAPA})_6]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 17843 \text{ g/mol}$
$^1\text{H-NMR}$	$P(\text{DMA})_{148}-[(\text{BuAc})_7-(\text{BocAPA})_4]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 17531 \text{ g/mol}$
GPC		$\bar{M}_n = 18030 \text{ g/mol}$
\bar{D} (GPC)	1.28	
Ausbeute	794 g, 0.05 mmol, 75%	

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 20 H, O- CH_2), 2.76 - 3.15 (m, 888 H, 2 x CH_3 ,DMA), 2.61 (m, 147 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.47 - 2.00 (m, 246 H, CH_2 -Rückgrat), 1.42 (s, 35 H, 3 x CH_3 ,Boc), 1.10 - 1.38 (m, 97 H, CH_2 -Rückgrat), 0.92 ppm (br. s., 21 H, CH_3 ,BuAc).

Synthese von $P(\text{DMA})_{66}[(\text{BuAc})_3(\text{BocAPA})_2]_{\text{stat}}$ (3.BP7)



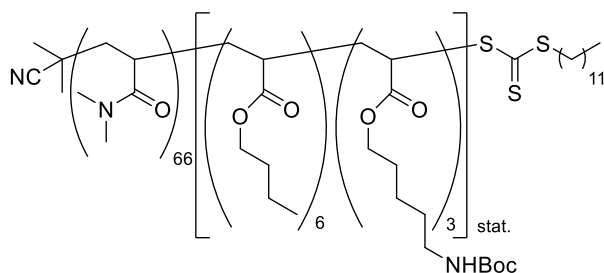
3.68	1.83 g (0.27 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	102 mg (0.79 mmol, 3.00eq.)
3.59/ BocAPA	137 mg (0.53 mmol, 2.00 eq.)
AIBN	9.00 mg (0.05 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	4.50 mL

9. Experimenteller Teil

Theorie	$P(\text{DMA})_{66}-[(\text{BuAc})_3-(\text{BocAPA})_2]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 7787 \text{ g/mol}$
$^1\text{H-NMR}$	$P(\text{DMA})_{66}-[(\text{BuAc})_3-(\text{BocAPA})_2]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 7787 \text{ g/mol}$
GPC		$\bar{M}_n = 7740 \text{ g/mol}$
\bar{D} (GPC)	1.18	
Ausbeute	1.82 g, 0.23 mmol, 85%	

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.04 (br. s, 11 H, O- CH_2), 2.74-3.23 (m, 396 H, 2 x CH_3 ,_{DMA}), 2.08-2.73 (m, 75 H, CH _{Rückgrat}), 1.47 - 2.00 (m, 124 H, CH_2 ,_{Rückgrat}), 1.43 (s, 19 H, 3 x CH_3 ,_{Boc}), 1.10 - 1.38 (m, 52 H, CH_2 ,_{Rückgrat}), 0.93 (br. s, 10 H, CH_3 ,_{ButAc}), 0.87 (br. s, 3 H, CH_3 ,_{RAFT}).

Synthese von $P(\text{DMA})_{66}[(\text{BuAc})_6(\text{BocAPA})_3]_{\text{stat}}$ (3.BP8)

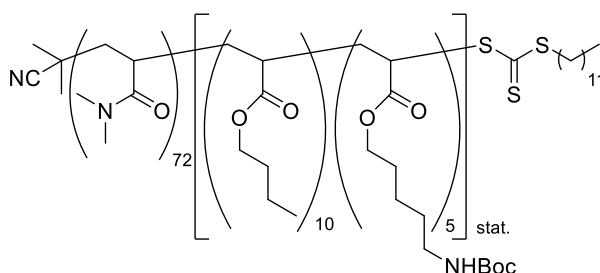


3.68	1.80 g (0.26 mmol, 1.00 eq.)
ButAc	267 mg (2.08 mmol, 8.00eq.)
3.59/ BocAPA	268 mg (1.04 mmol, 4.00 eq.)
AIBN	10.0 mg (0.06 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	4.50 mL

Theorie	$P(\text{DMA})_{66}-[(\text{BuAc})_8-(\text{BocAPA})_4]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 8598 \text{ g/mol}$
$^1\text{H-NMR}$	$P(\text{DMA})_{66}-[(\text{BuAc})_6-(\text{BocAPA})_3]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 8429 \text{ g/mol}$
GPC		$\bar{M}_n = 8410 \text{ g/mol}$
\bar{D} (GPC)	1.25	
Ausbeute	1.72 g, 0.20 mmol, 77%	

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.03 (br. s, 18 H, O- CH_2), 2.74-3.23 (m, 396 H, 2 x CH_3 ,_{DMA}), 2.08-2.73 (m, 80 H, CH _{Rückgrat}), 1.47 - 2.00 (m, 136 H, CH_2 ,_{Rückgrat}), 1.43 (s, 26 H, 3 x CH_3 ,_{Boc}), 1.10 - 1.38 (m, 63 H, CH_2 ,_{Rückgrat}), 0.93 (br. s, 18 H, CH_3 ,_{ButAc}), 0.87 (br. s, 2 H, CH_3 ,_{RAFT}).

Synthese von $P(\text{DMA})_{72}[(\text{BuAc})_{10}(\text{BocAPA})_5]_{\text{stat}}$ (3.BP9)

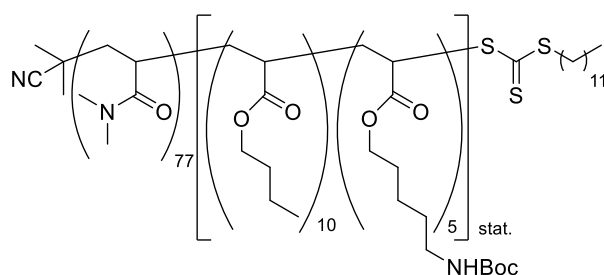


3.75	1.04 g (0.14 mmol, 1.00 eq.)
ButAc	215 mg (1.67 mmol, 12.00eq.)
3.59/ BocAPA	215 mg (0.84 mmol, 6.00 eq.)
V70	8.60 mg (0.03 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	3 mL

Theorie	P(DMA) ₇₇ -[(BuAc) ₁₂ -(BocAPA) ₆] _{stat}	$\bar{M}_n = 10565$ g/mol
¹H-NMR	P(DMA) ₇₂ -[(BuAc) ₁₀ -(BocAPA) ₅] _{stat}	$\bar{M}_n = 10051$ g/mol
GPC		$\bar{M}_n = 10560$ g/mol
D (GPC)	1.28	
Ausbeute	1.18 g, 0.12 mmol, 86%	

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.00 (br. s., 30 H, O-CH₂), 2.75 - 3.18 (m, 432 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.24 - 2.73 (m, 85 H, CH_{Rückgrat}), 1.58 (br. s., 164 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.41 (s, 44 H, 3 x CH_{3,Boc}), 1.19 - 1.37 (m, 73 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.91 (br. s., 30 H, CH_{3,BuAc}), 0.85 (s, 3 H, CH_{3,RAFT}).

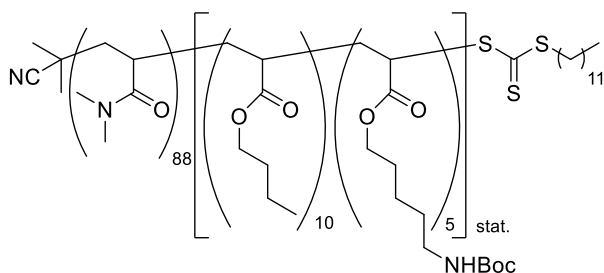
Synthese von P(DMA)₇₇[(BuAc)₁₀(BocAPA)₅]_{stat} (3.BP10)



P1	1.82 g (0.23 mmol, 1.00 eq.)
ButAc	351 mg (2.74 mmol, 12.00eq.)
3.59/ BocAPA	352 mg (1.37 mmol, 6.00 eq.)
V70	14.10 mg (0.05 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	5 mL

Theorie	P(DMA) ₇₇ -[(BuAc) ₁₂ -(BocAPA) ₆] _{stat}	$\bar{M}_n = 11061$ g/mol
¹H-NMR	P(DMA) ₇₇ -[(BuAc) ₁₀ -(BocAPA) ₅] _{stat}	$\bar{M}_n = 10547$ g/mol
GPC		$\bar{M}_n = 10380$ g/mol
D (GPC)	1.25	
Ausbeute	2.08 g, 0.20 mmol, 87%	

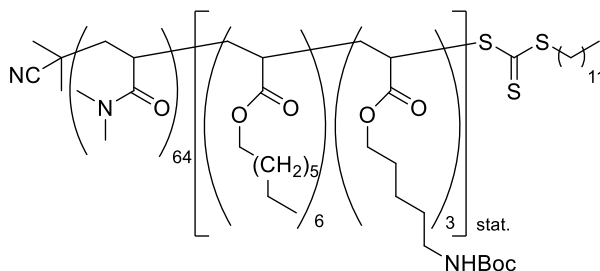
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.01 (br. s., 30 H, O-CH₂), 2.88 (br. s., 462 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.60 (br. s., 94 H, CH_{Rückgrat}), 1.60 (br. s., 176 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.41 (s, 45 H, 3 x CH_{3,Boc}), 1.16 - 1.38 (m, 87 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.91 (s, 31 H, CH_{3,BuAc}), 0.86 (t, $J=6.8$ Hz, 3 H, CH_{3,RAFT}).

Synthese von $P(\text{DMA})_{88}[(\text{BuAc})_{10}(\text{BocAPA})_5]_{\text{stat}}$ (3.BP11)

3.74	6.00 g (0.66 mmol, 1.00 eq.)
ButAc	1.02 g (7.94 mmol, 12.00eq.)
3.59/BocAPA	1.19 g (4.63 mmol, 7.00 eq.)
AIBN	21.7 mg (0.13 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	24 mL

Theorie	$P(\text{DMA})_{88}[(\text{BuAc})_{12}(\text{BocAPA})_7]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 12408 \text{ g/mol}$
$^1\text{H-NMR}$	$P(\text{DMA})_{88}[(\text{BuAc})_{10}(\text{BocAPA})_5]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 11983 \text{ g/mol}$
GPC		$\bar{M}_n = 12090 \text{ g/mol}$
\bar{D} (GPC)	1.21	
Ausbeute	6.15 g, 0.51 mmol, 75%	

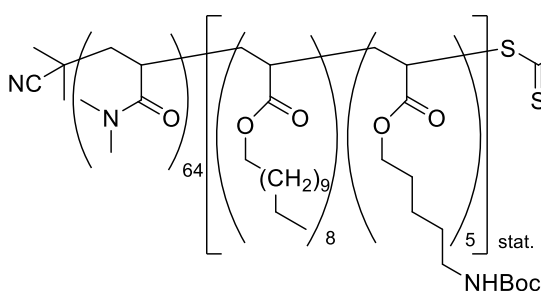
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 30 H, O-CH_2), 2.78 - 3.18 (m, 528 H, 2 x CH_3, DMA), 2.01 - 2.76 (m, 111 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.48 - 1.88 (m, 197 H, $\text{CH}_2, \text{Rückgrat}$), 1.43 (s, 47 H, 3 x CH_3, Boc), 1.35 (br. s., 83 H, $\text{CH}_2, \text{Rückgrat}$), 0.93 (m, 28 H, CH_3, BuAc), 0.89 (m, 3 H, CH_3, RAFT).

Synthese von $P(\text{DMA})_{65}[(\text{OcAc})_6(\text{BocAPA})_3]_{\text{stat}}$ (3.BP12)

3.70	780 mg (0.12 mmol, 1.00 eq.)
OcAc	153 mg (0.83 mmol, 7.00eq.)
3.59/BocAPA	107 mg (0.42 mmol, 3.60 eq.)
AIBN	3.8 mg (0.02 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	3 mL

Theorie	$P(\text{DMA})_{65}[(\text{OcAc})_7(\text{BocAPA})_4]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 9009 \text{ g/mol}$
$^1\text{H-NMR}$	$P(\text{DMA})_{65}[(\text{OcAc})_6(\text{BocAPA})_3]_{\text{stat}}$	$\bar{M}_n = 8566 \text{ g/mol}$
GPC		$\bar{M}_n = 7760 \text{ g/mol}$
\bar{D} (GPC)	1.22	
Ausbeute	501 mg, 0.06 mmol, 50%	

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.01 (br. s., 18 H, O-CH_2), 2.78 - 3.18 (m, 384 H, 2 x CH_3, DMA), 2.01 - 2.76 (m, 97 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.48 - 1.88 (m, 144 H, $\text{CH}_2, \text{OcAc}, \text{CH}_2, \text{Rückgrat}$), 1.43 (s, 26 H, 3 x CH_3, Boc), 1.35 (br. s., 98 H, $\text{CH}_2, \text{OcAc}, \text{CH}_2, \text{Rückgrat}$), 0.93 (m, 18 H, CH_3, OcAc).

Synthese von P(DMA)₆₄[(DodeAc)₈(BocAPA)₅]_{stat} (3.BP13)

3.70	780 mg (0.12 mmol, 1.00 eq.)
DodeAc	199 mg (0.83 mmol, 7.00eq.)
3.59/BocAPA	107 mg (0.42 mmol, 3.60 eq.)
AIBN	3.8 mg (0.02 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	2 mL

Theorie P(DMA)₆₄-[(DodeAc)₈-(BocAPA)₄]_{stat} $\bar{M}_n = 9643$ g/mol

¹H-NMR P(DMA)₆₄-[(DodeAc)₈-(BocAPA)₅]_{stat} $\bar{M}_n = 9900$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 7560$ g/mol

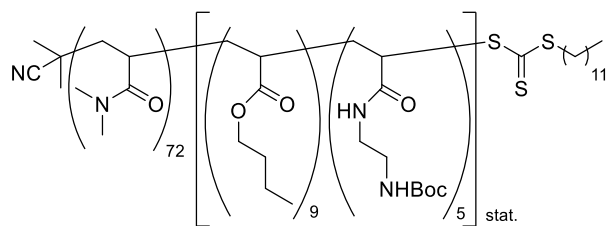
D (GPC) 1.25

Ausbeute 440 mg, 0.04 mmol, 38%

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 26 H, O-CH₂), 2.78 - 3.18 (m, 384 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.01 - 2.76 (m, 74 H, CH_{Rückgrat}), 1.48 - 1.88 (m, 147 H, CH_{2,DodeAc}, CH_{2,Rückgrat}), 1.43 (s, 48 H, 3 x CH_{3,Boc}), 1.35 (br. s., 249 H, CH_{2,DodeAc}, CH_{2,Rückgrat}), 0.93 (m, 27 H, CH_{3,DodeAc}, CH_{3,RAFT}).

9.2.9 Allgemeine Darstellung der Polymere mit variierenden Linkern (3.BP14 bis 3.BP17)

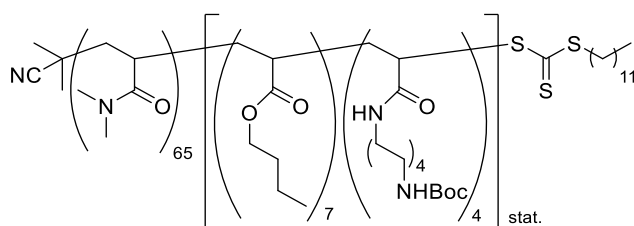
P(DMA)_x (1.00 eq.) wird in wasserfreiem Toluol aufgenommen. Dann werden n-Butylacrylat, (x eq.) und das entsprechende Monomer MX (x eq.) und AIBN (0.20 eq.) oder V70 (0.20 eq.) zugegeben und das Gemisch nach der Freeze-Pump-Thaw Methode entgast. Für die kinetischen Untersuchungen wurde noch 1,3,5-Trioxan (10.00 eq.) als interner Standard zugegeben und in regelmäßigen Abständen 100 μ L der Reaktionslösung entnommen und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und GPC vermessen. Die Lösung wird in einem vorgeheizten Ölbad bei 80°C bzw. 45°C für 24 h gerührt. Die Polymerisation wird durch die Zufuhr von Luftsauerstoff in flüssigen Stickstoff terminiert. Die Polymerlösung wird bei Bedarf in Dichlormethan aufgenommen und mehrfach in eisigem Diethylether ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Das Blockcopolymer wird im Vakuum getrocknet und als gelblicher Feststoff erhalten.

Synthese von P(DMA)₇₂[(BuAc)₁₀(BocAEA)₅]_{stat.} (3.BP14)

3.75	990 mg (0.13 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	204 mg (1.59 mmol, 12.00 eq.)
3.64/ BocAEA	170 mg (0.79 mmol, 6.00 eq.)
V70	8.0 mg (0.03 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	2.50 mL

Theorie	P(DMA) ₇₂ -[(BuAc) ₁₂ -(BocAEA) ₆] _{stat}	$\bar{M}_n = 10307$ g/mol
¹H-NMR	P(DMA) ₇₂ -[(BuAc) ₉ -(BocAEA) ₅] _{stat}	$\bar{M}_n = 9708$ g/mol
GPC		$\bar{M}_n = 11170$ g/mol
D (GPC)	1.25	

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 18 H, O-CH₂), 3.31 (br. s., 21H, NHCH₂CH₂), 2.78 - 3.18 (m, 432H, 2 x CH₃,_{DMA}), 2.01 - 2.76 (m, 96H, CH_{Rückgrat}), 1.48 - 1.88 (m, 140H, CH₂,_{Rückgrat}), 1.43 (s, 46H, (CH₃)₃,_{Boc}), 1.35 (br. s., 76H, CH₂,_{Rückgrat}), 0.90 - 0.97 (m, 27H, CH₃,_{BuAc}), 0.83 - 0.89 (m, 2H, CH₃,_{RAFT}).

Synthese von P(DMA)₆₅[(BuAc)₁₀(BocAOA)₅]_{stat.} (3.BP15)

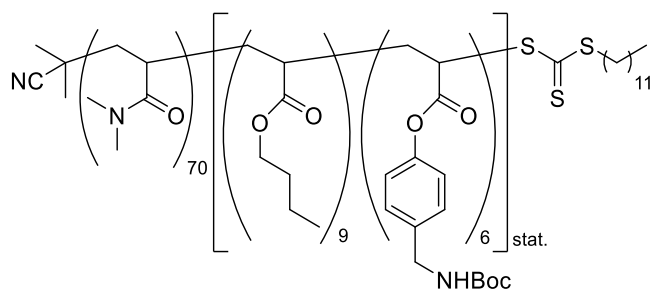
3.70	2.00 g (0.32 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	326 mg (2.54 mmol, 8.00eq.)
3.65/	379 mg (1.27 mmol, 4.00 eq.)
BocAOA	
AIBN	10.4 mg (0.06 mmol, 0.20 eq.)
Dioxan	10 mL

Theorie	P(DMA) ₆₅ -[(BuAc) ₈ -(BocAOA) ₄] _{stat}	$\bar{M}_n = 9007$ g/mol
¹H-NMR	P(DMA) ₆₅ -[(BuAc) ₇ -(BocAOA) ₄] _{stat}	$\bar{M}_n = 8879$ g/mol
GPC		$\bar{M}_n = 9690$ g/mol
D (GPC)	1.29	

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 14 H, O-CH₂), 2.78 - 3.18 (m, 391H, 2 x CH₃,_{DMA}), 2.01 - 2.76 (m, 98H, CH_{Rückgrat}), 1.48 - 1.88 (m, 151H, CH₂,_{Rückgrat}), 1.43 (s, 36H,

(CH_3)_{3,Boc}), 1.35 (br. s., 89H, CH_2 , Rückgrat), 0.90 - 0.97 (m, 21H, CH_3 , BuAc), 0.83 - 0.89 (m, 3H, CH_3 , RAFT).

Synthese von P(DMA)₇₀[(BuAc)₁₀(BocA_{PhA})₅]_{stat} (3.BP17)



3.71	1.00 g (0.14 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	141 mg (1.10 mmol, 8.00 eq.)
3.80/	267 mg (0.96 mmol, 7.00 eq.)
BocA_{PhA}	
AIBN	2.77 mg (27.5 μmol, 0.20 eq.)
Toluol	2 mL

Theorie P(DMA)₇₀-[(ButAc)₁₀-(BocA_{PhA})₄]_{stat.} $\bar{M}_n = 10251$ g/mol

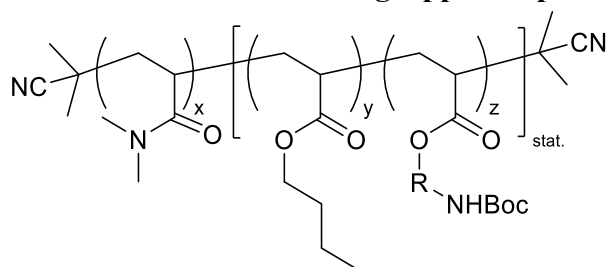
¹H-NMR P(DMA)₇₀-[(ButAc)₉-(BocA_{PhA})₆]_{stat.} $\bar{M}_n = 10185$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 10310$ g/mol

D (GPC) 1.32

¹H-NMR (500 MHz, MeOD): δ (ppm) = 7.20-7.30 (br. s, 12H, 2 x CH_{Benzyl}), 6.69-7.07 (br. s, 12H, 2 x CH_{Benzyl}), 4.27 (br. s, 12H, $Ph-CH_2$), 4.03 (br. s, 18H, $O-CH_2$), 2.79-3.28 (br. s, 420H, $N-(CH_3)_2$, DMA), 2.23-2.78 (m, 90H, CH -Rückgrat), 1.48 - 1.88 (m, 134H, CH_2 , Rückgrat), 1.41-1.50 (s, 57H, $C-(CH_3)_3$, Boc), 1.35 (br. s., 77H, CH_2 , Rückgrat), 0.87 (m, 28H, CH_3 , BuAc).

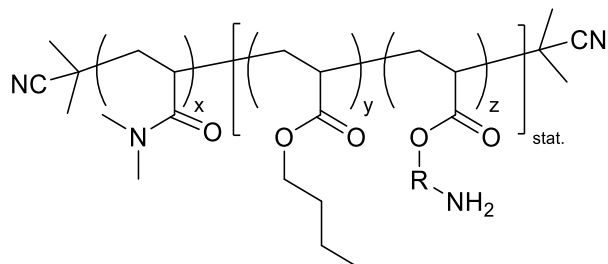
9.2.10 Allgemeiner Arbeitsvorschrift für die Endgruppenabspaltung (3.BP1a –3.BP17a)



Das Blockcopolymer wird unter Argonatmosphäre in ein vorher ausgeheiztes Druckschlenkrohr vorgelegt. Es wird in trockenem Toluol (1 mL/100 mg Polymer) gelöst. Nach der Zugabe von AIBN (20.00 eq.) und LPO (2.00 eq.) im Argongegenstrom wird 5-mal der Freeze-Pump-Thaw-Technik angewandt. Die Reaktionslösung wird mit Argon belüftet und über die Nacht im vorgeheizten Ölbad bei 90°C gerührt. Die Reaktion wird durch Sauerstoffzufuhr abgebrochen und auf Raumtemperatur herabgekühlt. Es wird gegebenenfalls mit Dichlormethan verdünnt und im eiskalten Diethylether ausgefällt. Die Polymere werden

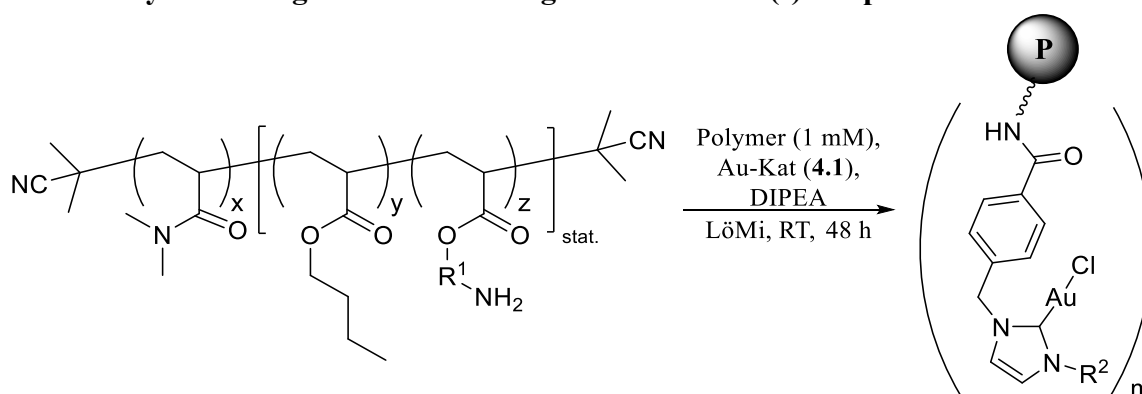
unter vermindertem Druck getrocknet und ein weißer bis beiger Feststoff wird erhalten. Der Erfolg der Reaktion wird mittels UV-Vis-Spektroskopie überprüft.

9.2.11 Allgemeine Vorschrift für die Entschützung (3.BP1b –3.BP17b)



Die Polymere werden nach der Endgruppenabspaltung in möglichst wenig Dichlormethan gelöst, ein Überschuss an TFA (150 eq.) hinzugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird in eiskaltem Diethylether mehrfach ausgefällt (mindestens 3 x), um überschüssiges TFA zu entfernen. Das Polymer wird in Dichlormethan (3-5 mL) aufgenommen und mit K₂CO₃-Kügelchen vorsichtig gerührt, bis die Lösung über pH-Wertkontrolle einen neutralen pH von 7 bis 7.5 anzeigt (pH-Papier und Gegenkontrolle mittels pH-Meter). K₂CO₃ wird abfiltriert und die Lösung erneut in eiskaltem Dietha mehrfach ausgefällt. Nach abzentrifugieren des Feststoffs wird dieser im Vakuum getrocknet. Nach Bedarf wird das Polymer noch gegen Wasser dialysiert und lyophilisiert. Das Blockcopolymer wird als weißer bzw. beiger Feststoff erhalten.

9.2.12 Polymeranaloge Immobilisierung der NHC-Gold(I)komplexe

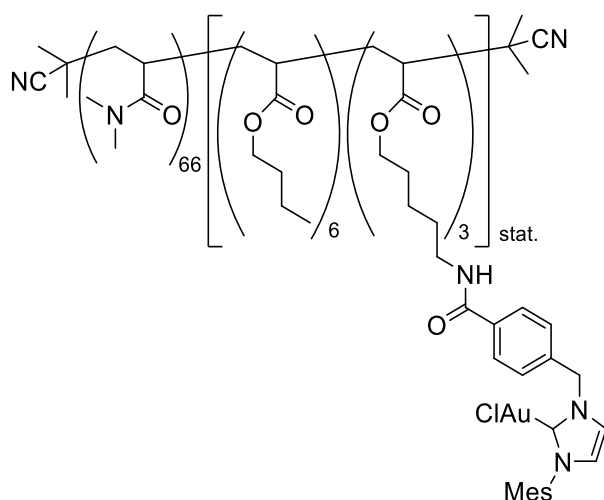


Zunächst wurde das jeweilige Polymer (1.00 eq.) und das Lösungsmittel (10 mL/ 100mg Polymer) werden unter Argonatmosphäre in einem vorher ausgeheizten Schlenkcolben vorgelegt. Nach dem das Polymer gelöst ist, wird DIPEA (5.10 eq.) dazugegeben und gerührt. In einem anderen vorher ausgeheizten und lichtgeschützten Schlenkcolben wird das Lösungsmittel (3 mL) und der Gold-Katalysator (5.10 eq.) unter Argongegenstrom vorgelegt und gerührt. Dabei ist es besonders wichtig, das Reaktionsgemisch vor Licht und Hitze zu

9. Experimenteller Teil

schützen und gegebenenfalls die Reaktionslösung mithilfe eines Wasser- oder Eisbades auf Raumtemperatur zu halten. Die Polymer-Lösung wird mit Hilfe einer Spritze und Septum zu langsam tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (Trockeneis-Rotationsverdampfer!) und unter Lichtausschluss entfernt. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen, in einem Gemisch aus eiskaltem EtOAc: Et₂O (1:7) gefällt und unter vermindertem Druck getrocknet.

Synthese von P(DMA)₆₆[(BuAc)₆(APA-Au-Mes)₃]_{stat} (4.K1.1)



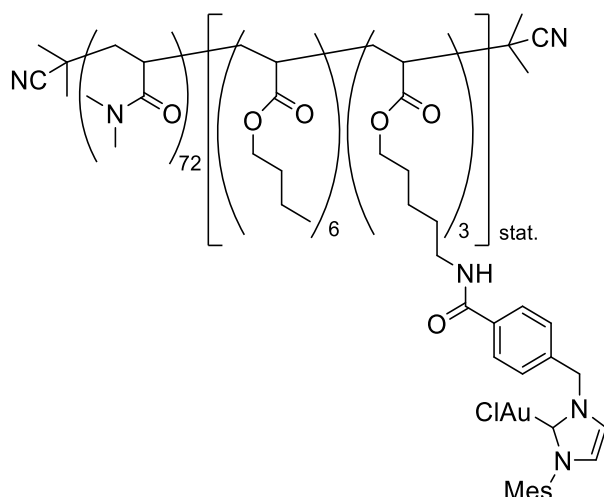
3.BP8b	400 mg (0.05 mmol, 1.00 eq.)
3.21	112 mg (0.16 mmol, 3.10 eq.)
DIPEA	20 mg (0.16 mmol, 3.10 eq.)
DMF	x: 15 mL, y: 5 mL

Ausbeute 364 mg, 0.04 mmol, 75%

Theorie $\bar{M}_n = 9730$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 9730$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.81 (m, 5 H, 2 x ArCH), 7.37 (m, 6 H, 2 x ArCH), 7.17 (m, 3 H, NCH), 6.96 (br. s., 6 H, 2 x ArCH), 6.90 (br.s., 2 H, NCH), 5.51 (br. s., 5 H, NCH₂), 4.03 (br. s., 18 H, CH₂O), 2.69 - 3.20 (m, 396 H, N-(CH₃)₂), 2.04 - 2.68 (m, 80 H, CH_{Rückgrat}), 2.33 (br. s., 9 H, *p*-ArCH₃), 2.01 (br. s., 17 H, 2 x *o*-ArCH₃), 1.42 - 1.85 (m, 143 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.35 (m, 46 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.85 (br. s., 19 H, CH₃).

Synthese von HP-841 P(DMA)₇₂[(BuAc)₆(APA-Au-Mes)₃]_{stat.} (4.K1.3)


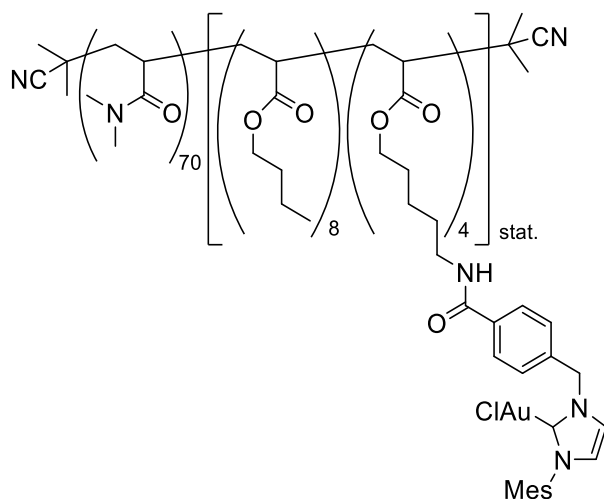
3.BP9b	500 mg (0.06 mmol, 1.00 eq.)
3.21	148 mg (0.21 mmol, 3.50 eq.)
DIPEA	27 mg (0.21 mmol, 3.50 eq.)
DMF	x: 40 mL, y: 10 mL

Ausbeute 340 mg, 0.034 mmol, 58%

Theorie $\bar{M}_n = 10146$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 10146$ g/mol

¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.81 (m, 6 H, 2 x ArCH), 7.37 (m, 6 H, 2 x ArCH), 7.17 (m, 3 H, NCH), 6.96 (br. s., 6 H, 2 x ArCH), 6.90 (br.s., 3 H, NCH), 5.51 (br. s., 6 H, NCH₂), 3.95 (br. s., 18 H, CH₂O), 3.32 - 3.38 (m, 6 H, CH₂N), 2.69 - 3.20 (m, 432 H, N-(CH₃)₂), 2.04 - 2.68 (m, 85 H, CH_{Rückgrat}), 2.33 (br. s., 10 H, *p*-ArCH₃), 2.01 (br. s., 17 H, 2 x *o*-ArCH₃), 1.42 - 1.85 (m, 142 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.35 (m, 52 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.85 (br. s., 18 H, CH₃).

Synthese von P(DMA)₇₀[(BuAc)₈(APA-Au-Mes)₄]_{stat.} (4.K1.4)


3.BP1b	296 mg (0.03 mmol, 1.00 eq.)
3.21	100 mg (0.14 mmol, 4.10 eq.)
DIPEA	18 mg (0.14 mmol, 4.10 eq.)
DMF	x: 30 mL, y: 10 mL

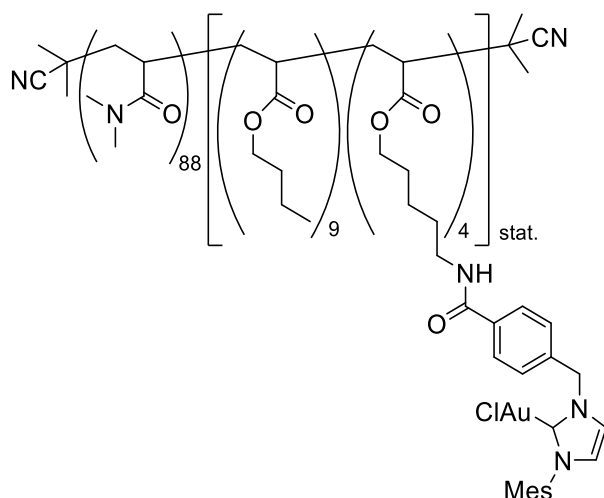
Ausbeute 255 mg, 0.023 mmol, 69%

Theorie $\bar{M}_n = 10875$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 10875$ g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.81 (m, 8 H, 2 x ArCH), 7.37 (m, 9 H, 2 x ArCH), 7.17 (m, 4 H, NCH), 6.96 (br. s., 8 H, 2 x ArCH), 6.90 (br.s., 3 H, NCH), 5.51 (br. s., 8 H, NCH₂), 4.02 (br. s., 27 H, CH₂O), 3.42 (m, 9 H, CH₂N), 2.69 - 3.20 (m, 420 H, N-(CH₃)₂), 2.04 - 2.68 (m, 95 H, CH_{Rückgrat}), 2.33 (br. s., 13 H, *p*-ArCH₃), 2.01 (br. s., 22 H, 2 x *o*-ArCH₃), 1.42 - 1.85 (m, 147 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.35 (m, 80 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.85 (br. s., 24 H, CH₃).

Synthese von P(DMA)₈₈[(BuAc)₉(APA-Au-Mes)₄]_{stat} (4.K1.5)



3.BP11b 400 mg (0.04 mmol, 1.00 eq.)

3.21 124 mg (0.17 mmol, 4.60 eq.)

DIPEA 22 mg (0.17 mmol, 4.60 eq.)

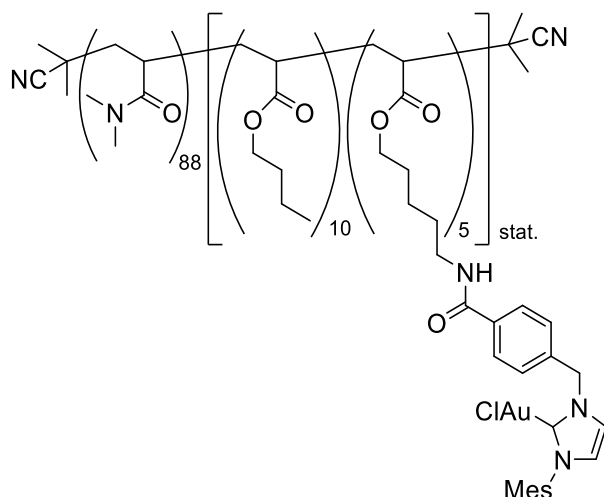
DMF x: 30 mL, y: 10 mL

Ausbeute 265 mg, 0.020 mmol, 58%

Theorie $\bar{M}_n = 12982$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 12982$ g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.81 (m, 8 H, 2 x ArCH), 7.37 (m, 13 H, 2 x ArCH), 7.17 (m, 4 H, NCH), 6.96 (br. s., 8 H, 2 x ArCH), 6.91 (br.s., 4 H, NCH), 5.51 (br. s., 8 H, NCH₂), 4.02 (br. s., 28 H, CH₂O), 3.42 (m, 9 H, CH₂N), 2.69 - 3.20 (m, 528 H, N-(CH₃)₂), 2.04 - 2.68 (m, 80 H, CH_{Rückgrat}), 2.33 (br. s., 14 H, *p*-ArCH₃), 2.01 (br. s., 26 H, 2 x *o*-ArCH₃), 1.42 - 1.85 (m, 170 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.35 (m, 87 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.85 (br. s., 27 H, CH₃).

Synthese von P(DMA)₈₈[(BuAc)₁₀(APA-Au-Mes)₅]_{stat} (4.K1a)


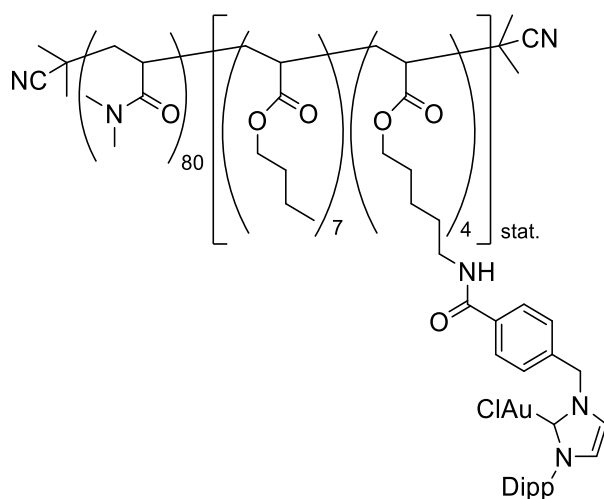
3.BP11b	300 mg (28.70 μ mol, 1.00 eq.)
3.21	105 mg (146.00 μ mol, 5.10 eq.)
DIPEA	19 mg (146.00 μ mol, 5.10 eq.)
DMF	x: 15 mL, y: 5 mL

Ausbeute 326 mg, 0.03 mmol, 87 %

Theorie $\bar{M}_n = 13148$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 13148$ g/mol

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.81 (m, 10 H, 2 x ArCH), 7.36 (m, 10 H, 2 x ArCH), 7.17 (m, 5 H, NCH), 6.96 (br. s., 10 H, 2 x ArCH), 6.90 (br.s., 5 H, NCH), 5.50 (br. s., 10 H, NCH₂), 4.02 (br. s., 27 H, CH₂O), 2.69 - 3.20 (m, 528 H, N-(CH₃)₂), 2.04 - 2.68 (m, 100 H, CH_{Rückgrat}), 2.33 (br. s., 18 H, *p*-ArCH₃), 2.01 (br. s., 30 H, 2 x *o*-ArCH₃), 1.42 - 1.85 (m, 197 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.34 (m, 98 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.92 (br. s., 30 H, CH₃).

Synthese von P(DMA)₈₀[(BuAc)₇(APA-Au-Dipp)₄]_{stat} (4.K1b)


3.BP4b	150 mg (0.02 mmol, 1.00 eq.)
3.45	50 mg (0.07 mmol, 4.10 eq.)
DIPEA	9 mg (0.07 mmol, 4.10 eq.)
DMF	x: 10 mL, y: 5 mL

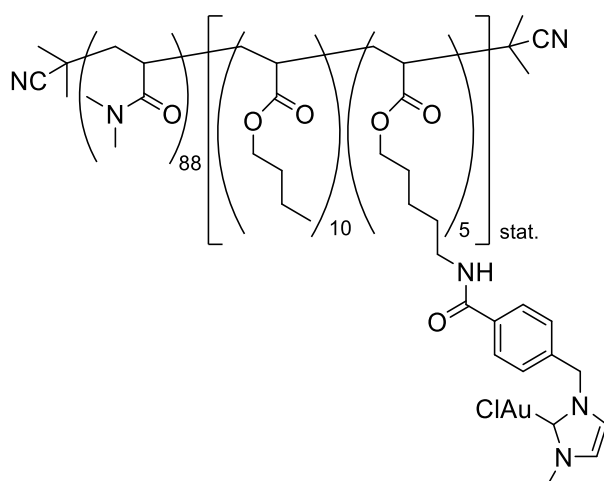
Ausbeute 129 mg, 0.01 mmol, 69%

Theorie $\bar{M}_n = 11770 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 11770 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.79-7.89 (br.s., 8 H, 2 x ArCH), 7.37-7.46 (br.s, 4 H, NCH), 7.09-7.13 (br.s, 8 H, 2 x ArCH), 7.17-7.26 (br.s, 12 H, 3 x ArCH), 6.95 (d, 4 H, NCH), 5.53 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$), 4.03 (br. s, 22 H, O- CH_2), 3.41 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 2.77-3.25 (m, 490 H, 2 x $\text{CH}_3\text{,DMA}$), 2.08-2.76 (m, 116H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.65 (m, 218 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 1.30 (m, 160H, $\text{CH}_3\text{,Dipp}$, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 0.93 (br. s, 22H, $\text{CH}_3\text{,ButAc}$).

Synthese von $\text{P(DMA)}_{88}[(\text{BuAc})_{10}(\text{APA-Au-Me})_5]_{\text{stat}}$ (4.K1c)



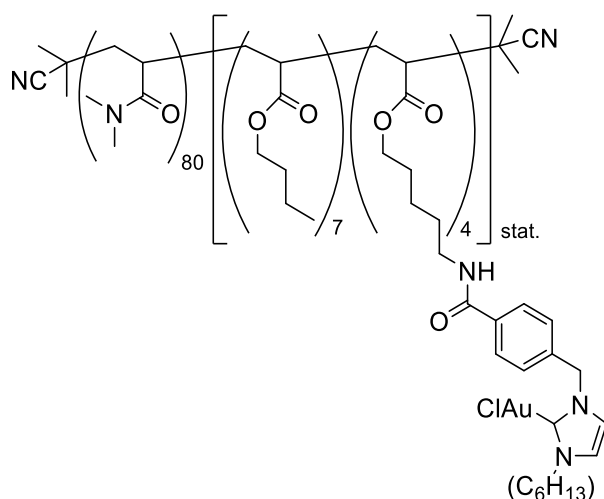
HP-520	136 mg (0.01 mmol, 1.00 eq.)
3.46	40 mg (0.07 mmol, 5.10 eq.)
DIPEA	9 mg (0.07 mmol, 5.10 eq.)
DMF	x: 10 mL, y: 5 mL

Ausbeute 127 mg, 0.01 mmol, 77%

Theorie $\bar{M}_n = 12627 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 12627 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.79-7.89 (d, 6H, $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 7.37-7.46 (quint, 6H, $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 7.09-7.13 (d, 3H, NCH), 6.96-7.00 (q, 6H, $\text{CH}_{\text{Mesitylen}}$), 6.89-6.93 (d, 3H, $\text{CH}_{\text{Imidazolium}}$), 5.51-5.59 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$), 4.03 (br. s, 22H, O- CH_2), 3.85 (br. s, 15 H, NCH_3), 3.40 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 2.77-3.25 (br. s, 529 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{P(DMA)}$), 2.62 (m, 116H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.68-1.98 (m, 189H, $\text{CH}_2\text{-Rückgrat}$), 1.37 (m, 74H, $\text{CH}_2\text{-Rückgrat}$), 0.92 (br. s, 30 H, $\text{CH}_3\text{,ButAc}$).

Synthese von P(DMA)₈₀[(BuAc)₇(APA-Au-*n*Hexyl)₄]_{stat} (4.K1d)

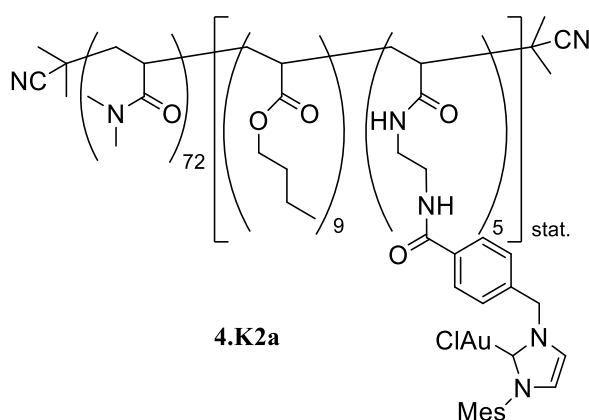
3.BP4b	153 mg (0.02 mmol, 1.00 eq.)
3.47	43 mg (0.06 mmol, 4.10 eq.)
DIPEA	8 mg (0.06 mmol, 4.10 eq.)
DMF	x: 10 mL, y: 5 mL

Ausbeute 110 mg, 0.01 mmol, 61%

Theorie $\bar{M}_n = 12085$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 12085$ g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.77 (br. s., 8 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.32 (br. s., 9 H, N-CH-CH-N), 6.84 - 7.10 (m, 8 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 5.37 (m, 8 H, CH₂-N), 4.18 (br. s., 8 H, CH₂-N_{NHC}), 4.01 (br. s., 22 H, O-CH₂), 3.39 (m, 8 H, CH₂-NHCO), 2.78 - 3.24 (m, 480 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.07 - 2.77 (m, 108 H, CH_{Rückgrat}), 1.50 - 1.94 (m, 180 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.26 - 1.46 (m, 99 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.61 - 1.08 (m, 33 H, CH_{3,BuAc}, CH_{3,nHexyl}).

Synthese von P(DMA)₇₂[(BuAc)₉(AEA-Au-Mes)₅]_{stat} (4.K2a)

3.BP14b	150 mg (0.017 mmol, 1.00 eq.)
3.21	66 mg (0.09 mmol, 5.50 eq.)
DIPEA	12 mg (0.09 mmol, 5.50 eq.)
DMF	x: 10 mL, y: 5 mL

Ausbeute 170 mg, 0.02 mmol, 86%

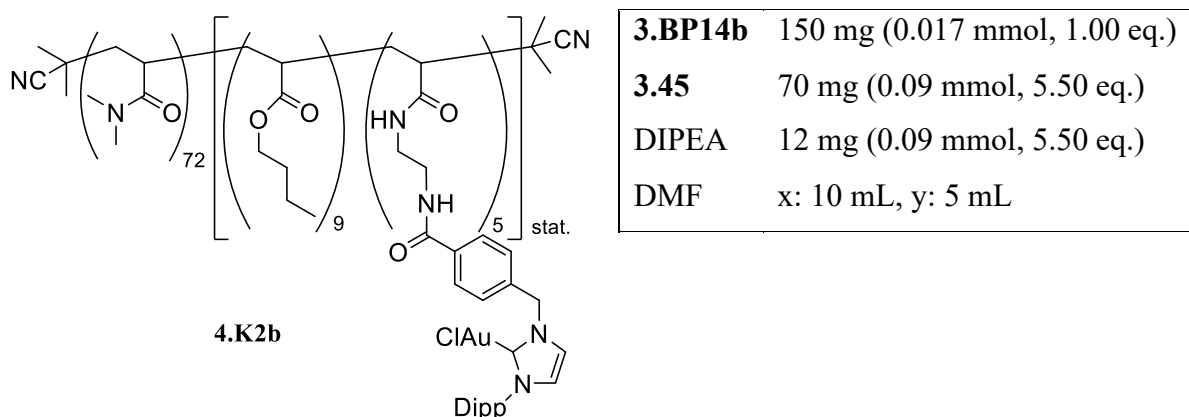
Theorie $\bar{M}_n = 11667$ g/mol

9. Experimenteller Teil

¹H-NMR $\bar{M}_n = 11667 \text{ g/mol}$

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.74 - 7.95 (m, 10 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.29 - 7.50 (m, 14 H, 2 x Ar-CH_{NHC}, N-CH), 6.84 - 6.98 (m, 15 H, 2 x Ar-CH_{NHC}, N-CH), 5.49 (br. s., 10 H, CH₂-N), 4.02 (br. s., 19 H, O-CH₂), 3.43 (br. s., 10 H, CH₂-NHCO), 2.79 - 3.18 (m, 432 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.38 - 2.76 (m, 66 H, CH_{Rückgrat}), 2.32 (br. s., 16 H, *p*-CH_{3,Mes}), 2.01 (br. s., 31 H, 2 x *o*-CH_{3,Mes}), 1.43 - 1.91 (m, 147 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.26 - 1.42 (m, 65 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.92 (br. s., 28 H).

Synthese von P(DMA)₇₂[(BuAc)₉(AEA-Au-Dipp)₅]_{stat} (4.K2b)

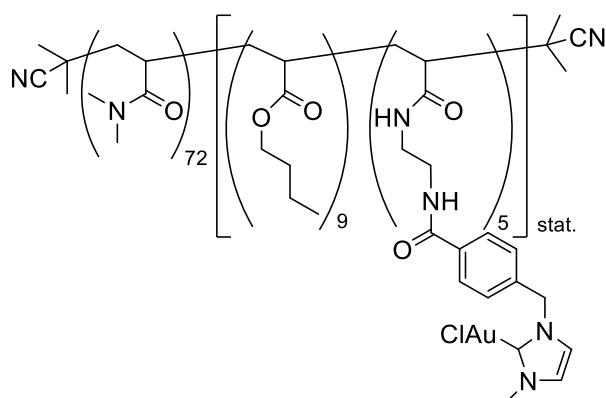


Ausbeute 186 mg, 0.02 mmol, 92%

Theorie $\bar{M}_n = 11877 \text{ g/mol}$

¹H-NMR $\bar{M}_n = 11877 \text{ g/mol}$

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.87 (br. s., 10 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.28 - 7.59 (m, 25 H, 3 x Ar-CH_{Dipp}), 7.05-7.25 (br. s, 15 H, 2 x Ar-CH_{NHC}, N-CH), 6.95 (br. s., 5 H, N-CH), 5.54 (br. s., 10 H, CH₂-N), 4.03 (br. s., 21 H, O-CH₂), 3.41 (br. s., 10 H, CH₂-NHCO), 2.79 - 3.22 (m, 432 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.06 - 2.78 (m, 117 H, CH_{Rückgrat}), 1.41 - 2.02 (m, 159 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.30 (br. s., 120 H, CH_{2,Rückgrat}, 2 x CH_{3,*i*Pr}), 1.12 (br. s., 32 H, 2 x CH_{3,*i*Pr}), 0.93 (br. s., 27 H, CH_{3,BuAc}).

Synthese von P(DMA)₇₂[(BuAc)₉(AEA-Au-Me)₅]_{stat} (4.K2c)

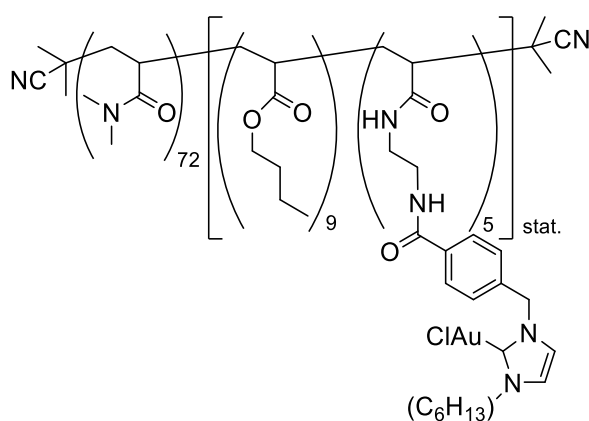
3.BP14b	150 mg (0.017 mmol, 1.00 eq.)
3.46	56 mg (0.09 mmol, 5.50 eq.)
DIPEA	12 mg (0.09 mmol, 5.50 eq.)
DMF	x: 10 mL, y: 5 mL

Ausbeute 192 mg, 0.02 mmol, 90%

Theorie $\bar{M}_n = 11146$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 11146$ g/mol

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.73 - 7.86 (m, 10 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.36 (br. s., 6 H, N-CH), 6.94 - 7.22 (m, 15 H, 2 x Ar-CH_{NHC}, N-CH), 5.35 (br. s., 10 H, CH₂-N), 3.95 - 4.08 (m, 19 H, O-CH₂), 3.83 (br. s., 15 H, CH_{3,Me}), 2.79 - 3.26 (m, 432 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.10 - 2.77 (m, 135 H, CH_{Rückgrat}), 1.44 - 1.98 (m, 138 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.34 (br. s., 58 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.94 (br. s., 28 H, CH_{3,BuAc}).

Synthese von P(DMA)₇₂[(BuAc)₉(AEA-Au-nHexyl)₅]_{stat} (4.K2d)

3.BP14b	60 mg (0.007 mmol, 1.00 eq.)
3.47	25 mg (0.04 mmol, 5.50 eq.)
DIPEA	5 mg (0.04 mmol, 5.50 eq.)
DMF	x: 4 mL, y: 2 mL

Ausbeute 69 mg, 0.01 mmol, 86%

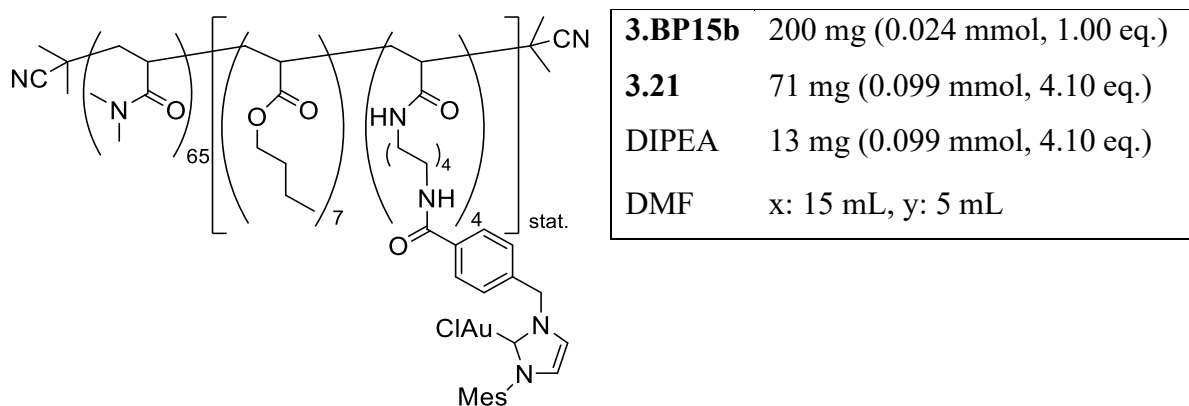
Theorie $\bar{M}_n = 11497$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 11497$ g/mol

9. Experimenteller Teil

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.81 (br. s., 10 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.30 - 7.40 (m, 5 H, N-CH), 6.96 - 7.22 (m, 16 H, 2 x Ar-CH_{NHC}, N-CH), 5.35 (br. s., 10 H, CH₂-N), 4.16 - 4.30 (m, 10 H, CH₂-N), 3.92 - 4.09 (m, 19 H, O-CH₂), 3.38 - 3.53 (m, 9 H CH₂-CH₂-N), 2.78 - 3.25 (m, 432 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.06 - 2.76 (m, 125 H, CH_{Rückgrat}), 1.44 - 2.02 (m, 198 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.32 (br. s., 141 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.87 - 0.95 ppm (m, 42 H, CH_{3,BuAc}, CH_{3,nHexyl}).

Synthese von P(DMA)₆₅[(BuAc)₇(AOA-Au-Mes)₄]_{stat} (4.K3a)

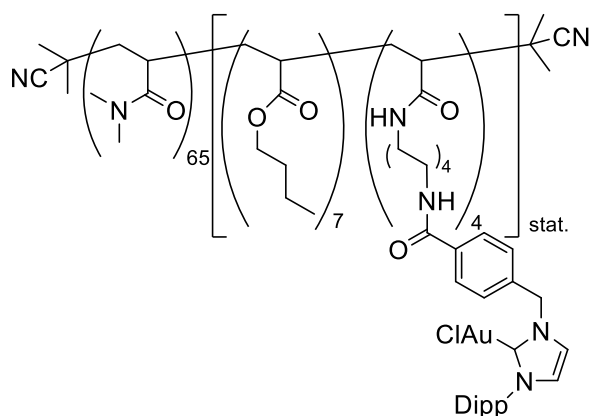


Ausbeute 184 mg, 0.018 mmol, 73%

Theorie $\bar{M}_n = 10404$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 10404$ g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.81 (br. s., 8 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.37 (br. s., 8 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.13 (br. s., 4 H, CH-N), 6.82 - 7.03 (m, 12 H, 2 x Ar-CH_{Mes}, CH-N), 5.51 (br. s., 8 H, CH_{2,NHC}), 4.03 (br. s., 15 H, CH₂-O), 3.41 (br. s., 9 H, CH₂-NHCO), 2.78 - 3.24 (m, 390 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.60 (br. s., 59 H, CH_{Rückgrat}), 2.33 (br. s., 12 H, *p*-CH_{3,Mes}), 1.97 - 2.08 (m, 24 H, *o*-CH_{3,Mes}), 1.42 - 1.94 (m, 142 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.32 (br. s., 61 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.93 ppm (br. s., 20 H, CH_{3,BuAc}).

Synthese von $P(\text{DMA})_{65}[(\text{BuAc})_7(\text{AOA-Au-Dipp})_4]_{\text{stat}}$ (4.K3b)

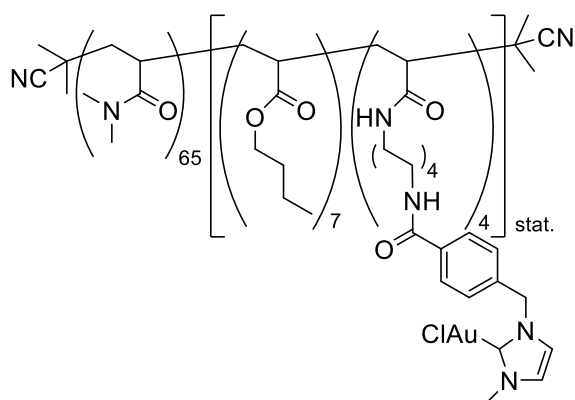
3.BP15b	150 mg (0.018 mmol, 1.00 eq.)
3.45	57 mg (0.07 mmol, 4.10 eq.)
DIPEA	10 mg (0.07 mmol, 4.10 eq.)
DMF	x: 10 mL, y: 5 mL

Ausbeute 109 mg, 0.010 mmol, 57%

Theorie $\bar{M}_n = 10573$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 10573$ g/mol

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.81 (br. s., 8 H, 2 x Ar- CH_{NHC}), 7.48 (br. s., 4 H, CH-N), 7.37 (br. s., 10 H, 2 x Ar- CH_{NHC}), 7.18 (br. s., 8 H, 2 x $m\text{Ar-CH}_{\text{Dipp}}$), 6.96 (br. s., 4 H, CH-N), 5.53 (br. s., 8 H, $\text{CH}_{2,\text{NHC}}$), 4.03 (br. s., 14 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.33 - 3.44 (m, 9 H, $\text{CH}_2\text{-NHCO}$), 2.77 - 3.22 (m, 390 H, 2 x $\text{CH}_{3,\text{DMA}}$), 2.08 - 2.77 (m, 125 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.42 - 2.02 (m, 150 H, $\text{CH}_{2,\text{Rückgrat}}$), 1.21 - 1.41 (m, 105 H, $\text{CH}_{2,\text{Rückgrat}}$, 2 x $\text{CH}_{3,\text{iPr}}$), 1.12 (br. s., 20 H, 2 x $\text{CH}_{3,\text{iPr}}$), 0.94 ppm (br. s., 21 H, $\text{CH}_{3,\text{BuAc}}$)

Synthese von $P(\text{DMA})_{65}[(\text{BuAc})_7(\text{AOA-Au-Me})_4]_{\text{stat}}$ (4.K3c)

3.BP15b	100 mg (0.012 mmol, 1.00 eq.)
3.46	30 mg (0.04 mmol, 4.10 eq.)
DIPEA	6 mg (0.04 mmol, 4.10 eq.)
DMF	x: 7 mL, y: 3 mL

Ausbeute 62 mg, 0.006 mmol, 51%

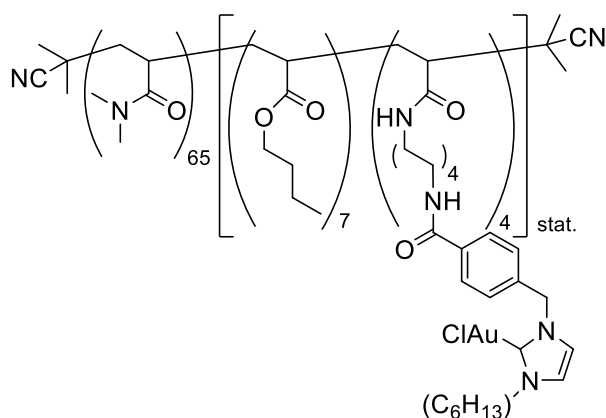
Theorie $\bar{M}_n = 9988$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 9988$ g/mol

9. Experimenteller Teil

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.78 (br. s., 8 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.29 (br. s., 12 H, CH-N, 2 x Ar-CH_{NHC}), 6.98 - 7.0 (m, 5 H, CH-N), 5.37 (br. s., 7 H, CH_{2,NHC}), 4.04 (br. s., 14 H, CH₂-O), 3.79 - 3.88 (m, 12 H, CH₃-N), 3.39 (br. s., 8 H, CH₂-NHCO), 2.91 (br. s., 390 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.08 - 2.74 (m, 129 H, CH_{Rückgrat}), 1.41 - 1.98 (m, 162 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.31 (br. s., 111 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.93 ppm (br. s., 23 H, CH_{3,BuAc}).

Synthese von P(DMA)₆₅[(BuAc)₇(AOA-Au-*n*-Hexyl)₄]_{stat} (4.K3d)



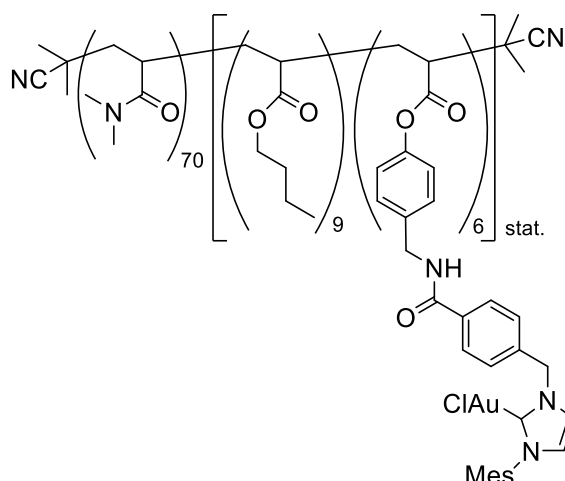
3.BP15b	100 mg (0.012 mmol, 1.00 eq.)
3.47	34 mg (0.0 mmol, 4.10 eq.)
DIPEA	6 mg (0.04 mmol, 4.10 eq.)
DMF	x: 7 mL, y: 3 mL

Ausbeute 67 mg, 0.007 mmol, 55%

Theorie $\bar{M}_n = 10268$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 10268$ g/mol

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.64 - 7.88 (m, 8 H, 2 x Ar-CH_{NHC}), 7.31 - 7.49 (m, 12 H, CH-N, 2 x Ar-CH_{NHC}, CH-N), 7.00 (br. s., 5 H, CH-N), 5.38 (br. s., 8 H, NCH₂), 4.18 (br. s., 8 H, NCH₂), 4.04 (br. s., 15 H, CH₂-O), 2.78 - 3.26 (m, 390 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.16- 2.63 (m, 150 H, CH_{Rückgrat}), 2.05 (br. s., 9 H, CH₂-CH₂N), 1.48 - 1.96 (m, 182 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.31 (br. s., 133 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.89 (br. s., 32 H, CH_{3,BuAc}, CH_{3,NHC}).

Synthese von P(DMA)₇₀[(BuAc)₉(APhA-Au-Mes)₆]_{stat} (4.K4a)

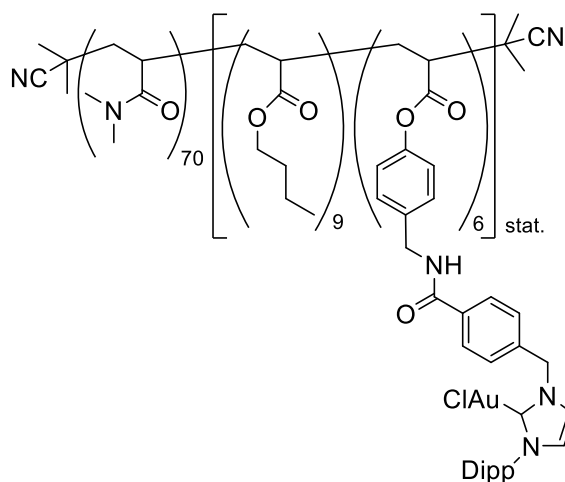
3.BP17b	170 mg (0.018 mmol, 1.00 eq.)
3.21	94 mg (0.13 mmol, 7.20 eq.)
DIPEA	17 mg (0.13 mmol, 7.20 eq.)
DMF	x: 9 mL, y: 3 mL

Ausbeute 155 mg, 0.012 mmol, 68%

Theorie $\bar{M}_n = 12728$ g/mol

¹H-NMR $\bar{M}_n = 12728$ g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.88 (br. s., 12 H, 2 x Ar-CH_{Kat}, 2 x Ar-CH_{Linker}), 7.14 - 7.56 (m, 18 H, 2x Ar-CH, CH-N), 7.14 (br. s., 18 H, CH-N, 2x Ar-CH), 6.93 - 6.97 (m, 22 H, CH), 5.58 (br. s., 11 H, CH₂-N), 4.48 (br. s., 11 H, CH₂-NHCO), 4.03 (br. s., 20 H, CH₂-O), 2.77 - 3.23 (m, 420 H, 2 x CH_{3,DMA}), 1.96 - 2.77 (m, 162 H, CH_{Rückgrat}), 1.43 - 1.93 (m, 174 H, CH_{2,Rückgrat}), 1.32 (br. s., 89 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.89 (br. s., 27 H, CH_{3,BuAc}).

Synthese von P(DMA)₇₀[(BuAc)₉(APhA-Au-Dipp)₆]_{stat} (4.K4b)

3.BP17b	100 mg (0.011 mmol, 1.00 eq.)
3.45	53 mg (0.07 mmol, 6.50 eq.)
DIPEA	9 mg (0.07 mmol, 6.50 eq.)
DMF	x: 7 mL, y: 3 mL

Ausbeute 71 mg, 0.005 mol, 50%

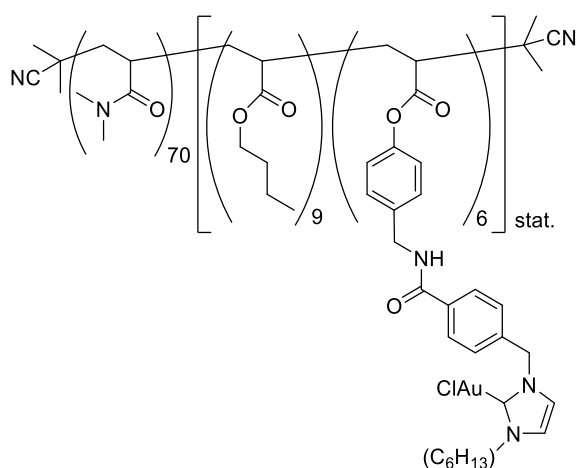
9. Experimenteller Teil

Theorie $\bar{M}_n = 12987 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 12987 \text{ g/mol}$

$^1\text{H NMR (700 MHz, CDCl}_3\text{): } \delta \text{ (ppm)}$ = 7.86 (br. s., 24 H, 2 x Ar- CH_{Kat} , 2 x Ar- $\text{CH}_{\text{Linker}}$), 7.28 - 7.56 (m, 30 H, 2 x *m*-Ar- CH_{Dipp} , 2x Ar- CH , CH-N), 7.12 (br. s., 18 H, CH-N , 2x Ar- CH), 6.93 - 6.97 (m, 7 H, *p*-Ar- CH_{Dipp}), 5.52 (br. s., 12 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.45 (br. s., 12 H, $\text{CH}_2\text{-NHCO}$), 4.03 (br. s., 18 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.77 - 3.23 (m, 420 H, 2 x $\text{CH}_3\text{,DMA}$), 1.96 - 2.77 (m, 184 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 1.43 - 1.93 (m, 171 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 1.32 (br. s., 102 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 1.11 (br. s., 35 H, 2 x $\text{CH}_3\text{,iPr}$), 0.89 (br. s., 29 H, $\text{CH}_3\text{,BuAc}$).

Synthese von $\text{P(DMA)}_{70}[(\text{BuAc})_9(\text{APhA-Au-}n\text{Hexyl})_6]_{\text{stat.}}$ (**4.K4d**)



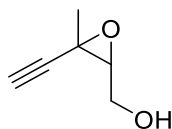
3.BP17b	60 mg (0.006 mmol, 1.00 eq.)
3.47	32 mg (0.07 mmol, 7.20 eq.)
DIPEA	6 mg (0.07 mmol, 7.20 eq.)
DMF	x: 4 mL, y: 2 mL

Ausbeute 51 mg, 0.004 mmol, 68%

Theorie $\bar{M}_n = 12501 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ $\bar{M}_n = 12501 \text{ g/mol}$

$^1\text{H NMR (700 MHz, CDCl}_3\text{): } \delta \text{ (ppm)}$ = 7.64 - 7.88 (m, 20 H, 2 x Ar- CH_{NHC}), 7.31 - 7.49 (m, 20 H, 2 x Ar- CH_{NHC}), 7.06 - 7.26 (m, 16 H, 2 x Ar- $\text{CH}_{\text{Linker}}$, CH-N), 6.94 - 7.05 (m, 12 H, 2 x Ar- $\text{CH}_{\text{Linker}}$), 6.78 - 6.93 (m, 6 H, CH-N), 5.36 (br. s., 12 H, NCH_2C), 4.27 - 4.59 (m, 13 H, N-CH_2), 4.17 (s, 14 H, $\text{CH}_2\text{-NHCO}$), 4.04 (br. s., 19 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.78 - 3.26 (m, 420 H, 2 x $\text{CH}_3\text{,DMA}$), 2.46-2.63 (m, 100 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 1.48 - 1.96 (m, 235 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 1.31 (br. s., 116 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 0.89 (br. s., 47 H, $\text{CH}_3\text{,BuAc}$, $\text{CH}_3\text{,NHC}$).

9.2.13 Synthese des α -Hydroxyallens 3.54Synthese von (2*R*,4*R*)-1-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)-3,6-dimethylhepta-3,4-dien-2-ol
cis-2,3-Epoxy-3-methylpent-4-in-1-ol (3.53)

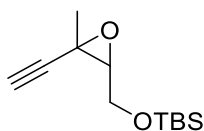
Zu dem sich in Lösung befindenden (*Z*)-3-Methylpent-2-en-4-in-1-ol **3.52** (5.00 g, 52.00 mmol, 1.00 eq.) in 80 mL Dichlormethan wurden unter Eiskühlung zunächst Na₂HPO₄ (11.10 g, 78.00 mmol, 1.50 eq.) gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von *m*CPBA (70%ig, 19.20 g, 78.00 mmol, 1.50 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Na₂CO₃-Lösung beendet, mit gesättigter Na₂CO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und schließlich über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **3.53** als leicht gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 5.83 g, 52.00 mmol, quant.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.55 (s, 3 H, CH₃), 2.34 (s, 1 H, OCH), 2.77 (br. s., 1 H, OH), 3.38 (dd, *J*=5.87, 4.40 Hz, 1 H, CCH) 3.65 - 3.86 (m, 2 H, CH₂OH).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 83.5, 70.5, 63.6, 60.4, 50.9, 18.3, 17.0.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[218]

tert-Butyl((3-ethynyl-3-methyloxiran-2-yl)methoxy)dimethylsilan (3.54)

cis-2,3-Epoxy-3-methylpent-4-in-1-ol **3.53** (6.33 g, 56.40 mmol, 1.00 eq.) wurde in Dichlormethan (110 mL) gelöst. Anschließend wurden nacheinander DMAP (345 mg, 2.82 mmol, 0.04 eq.), TEA (6.85 g, 67.71 mmol, 1.20 eq.) und TBSCl (9.36 g, 62.07 mmol, 1.10 eq.) hinzugegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde

mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingengt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , $\text{CH}:\text{EtOAc} = 10:1$) wurde das Produkt **3.54** als farbloses Öl erhalten.

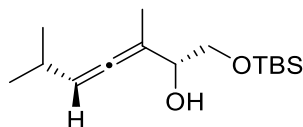
Ausbeute: 8.29 g, 36.60 mmol, 65%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.73 (d, $J = 4.89$ Hz, 2 H, CH_2OH), 3.30 (t, $J = 5.4$ Hz, 1 H, CCH), 2.31 (s, 1 H, OCH), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 0.91 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.08 (d, $J = 3.9$ Hz, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 84.20, 70.49, 64.28, 61.57, 60.69, 50.64, 26.12, 21.36, 18.62, 14.50, -5.07.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[219]

(2*R*,4*R*)-1-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)-3,6-dimethylhepta-3,4-dien-2-ol (3.55)



Zu einer Suspension aus Kupfer(I)cyanid (1.08 g, 12.09 mmol, 1.00 eq.) in THF (140 mL) wurde Triethylphosphit (2.01 g, 12.09 mmol, 1.00 eq.) zugetropft und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf -40 °C gekühlt, mit *i*-PrMgCl (2M in THF, 12.11 mL, 24.18 mmol, 2.00 eq.) versetzt und nochmals 30 Minuten gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe einer Lösung aus *tert*-Butyl((3-ethynyl-3-methyloxiran-2-yl)methoxy)dimethylsilan **3.54** (2.74 g, 12.09 mmol, 1.00 eq.) in 24 mL THF (2.00 mL/mmol) und das Reaktionsgemisch wurde bei -40 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (SiO_2 , $\text{CH}/\text{EtOAc} = 10:1$) verfolgt. Nach 2 h erfolgte die Zugabe einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (6.10 mL). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über Celite filtriert und säulenchromatographisch (SiO_2 , $\text{CH}/\text{EtOAc} = 10:1$) aufgereinigt. Das Produkt **3.55** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.64 g, 9.76 mmol, 81%

¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆): δ (ppm) = 5.21 (s, 1 H, CH), 4.16 (br. s., 1 H, CHOH), 3.62 - 3.75 (m, 2 H, CH₂O), 2.34 (br. s, 1 H, OH), 2.21 (d, $J=6.71$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 1.79 (d, $J=3.05$ Hz, 3 H, CH₃), 0.95 - 1.01 (m, 6 H, 2 x CH_{3,*i*Pr), 0.93 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0.03 (d, $J=1.53$ Hz, 6 H, Si(CH₃)₂).}

¹³C-NMR (126 MHz, Benzol-*d*₆): δ (ppm) = 200.1, 102.4, 101.1, 73.5, 67.3, 29.1, 26.6, 23.3, 19.0, 16.4, -4.7.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[220]

9.2.14 Durchführung der Zyklisomerisierung der α -Hydroxyallene (Kapitel 5)

Zyklisomerisierung des Allens **3.55** unter homogenen Reaktionsbedingungen mit **3.21** und AgSbF₆ in DCM

Zunächst wurde **3.21** (6.7 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq.) in trockenem Dichlormethan (2.00 mL) gelöst und das Schlenkröhrchen in Alufolie eingepackt. Unter Lichtausschluss wurde AgSbF₆ (3.2 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq.) zu der Reaktionslösung gegeben. Unter Argongegenstrom und Lichtausschluss wurde das Allen **3.55** (50.00 mg, 0.19 mmol, 1.00 eq.) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mithilfe der Dünnschichtchromatographie (SiO₂, EtOAc/CH: 1/10, Anisaldehydlösung) verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch über Celite gefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Umsatz wurde mithilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie in Benzol-*d*₆ bestimmt.

Zyklisomerisierung des Allens **3.55** unter mizellaren Bedingungen mit **4.K1a** in Wasser

Das Polymer **4.K1a** (13 mg, 1.00 μ mol, 0.05 eq.) wurde in 1.0 mL Wasser unter zur Hilfenahme des Ultraschallbades gelöst. Anschließend wurde das Allen **3.55** (27 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur oder 40°C gerührt. Nach 40 Minuten wurden 100 μ L der Reaktionslösung entnommen, über MgSO₄ getrocknet und in 1.00 mL deuteriertem Benzol aufgenommen und über eine kleine Celitesäule gefiltert. Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mithilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie.

Untersuchung zum Einfluss der Polymerkonzentration

Das Polymer **4.K1.4** (10.9 mg, 1.00 μmol , 0.05 eq.) wurde in 0.50 (2 mM)/ 1.00 (1 mM)/ 2.00 (0.5 mM)/ 8.00 (0.125 mM) mL Wasser unter zur Hilfenahme des Ultraschallbades gelöst. Anschließend wurde das Allen **3.55** (22 mg, 0.08 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 h wurden 100 μL der Reaktionslösung entnommen, über MgSO_4 getrocknet und in 1.00 mL deuteriertem Benzol aufgenommen und über eine kleine Celitesäule gefiltert. Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mithilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie.

Untersuchung zum Einfluss von Cosolventien

Das Polymer **4.K1.4** (10.9 mg, 1.00 μmol , 0.05 eq.) wurde in 0.90 mL Wasser und 0.10 mL Cotensid (Toluol, THF oder Aceton) gelöst. Anschließend wurde das Allen **3.55** (21.7 mg, 80.2 μmol , 1.0 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 24h gerührt. 100 μL der Reaktionslösung wurden entnommen, über MgSO_4 getrocknet und in 1.00 mL deuteriertem Benzol aufgenommen und über eine kleine Celitesäule gefiltert. Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mithilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie.

Untersuchung zum Einfluss von Silberadditiven

Das Polymer **4.K1.4** (10.9 mg, 1.00 μmol , 0.05 eq.) wurde in 1.00 mL Wasser gelöst. Unter Lichtausschluss wurde das jeweilige Silberadditiv (1.0 mg AgOTf , 1.0 mg AgBF_4 oder 1.4 mg AgSbF_6 , 4.0 μmol , 0.05 eq.) hinzugegeben. Anschließend wurde das Allen **3.55** (21.7 mg, 80.2 μmol , 1.0 eq.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach 40 Minuten wurden 100 μL der Reaktionslösung entnommen, über MgSO_4 getrocknet und in 1.00 mL deuteriertem Benzol aufgenommen und über eine kleine Celitesäule gefiltert. Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mithilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie.

Untersuchung zum Einfluss von Cotensiden am Beispiel von 5 Mol-% SDS

Das Polymer **4.K1.4** (10.9 mg, 1.00 μmol , 0.05 eq.) wurde in 1.00 mL Wasser unter zur Hilfenahme des Ultraschallbades gelöst. Unter Lichtausschluss wurde das jeweilige Cotensid

(1.2 mg SDS, 4.0 μmol , 5 mol%) hinzugegeben. Anschließend wurde das Allen **3.55** (21.7 mg, 80.2 μmol , 1.0 eq.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur oder 40°C gerührt. Nach 40 Minuten wurden 100 μL der Reaktionslösung entnommen, über MgSO_4 getrocknet und in 1.00 mL deuteriertem Benzol aufgenommen und über eine kleine Celitesäule gefiltert. Bei den kinetischen Untersuchungen wurde dieser Vorgang an verschiedenen Zeitpunkten wiederholt. Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

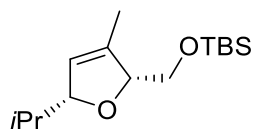
Untersuchung zum Einfluss von NaCl-Lösungen

Das Polymer **4.K1.4** (10.9 mg, 1.0 μmol , 5 mol%) wurde in 1.00 mL NaCl-Lösung (1M, 3 M und 5 M) gelöst. Anschließend wurde das Allen **3.55** (21.7 mg, 80.2 μmol , 1.0 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur oder 40 °C für 6h gerührt. 100 μL der Reaktionslösung wurden entnommen, über MgSO_4 getrocknet und in 1.00 mL deuteriertem Benzol aufgenommen und über eine kleine Celitesäule gefiltert. Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

9.2.15 Ausbeutenbestimmung verschiedener α -Hydroxyallene

Das Polymer **4.K1a** (23.2 mg, 1.8 μmol , 0.05 eq.) wurde in 1.80 mL Wasser gelöst. Unter Lichtausschluss wurde SDS (2.2 mg, 7.7 μmol , 0.05 eq.) hinzugefügt. Anschließend wurde das Allen (41.7 mg (**3.55**)/ 43.8 mg (**5.1a**)/ 46.9 mg (**5.2a**)/ 40.0 mg (**5.3a**), 154.0 μmol , 1.00 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC-Kontrolle (SiO_2 , $\text{EtOAc/CH}_2\text{Cl}_2$: 1/7, Anisaldehyd) bis zum vollständigen Umsatz verfolgt. Die wässrige Phase wurde mit einem großen Überschuss des Extraktionsmittels Pentan/Diethylether: 1/6 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , Pentan/ Et_2O 10:1) wurden die Produkte als farblose Öle erhalten.

Synthese von 3.56



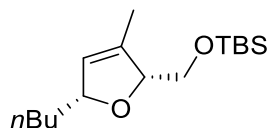
Ausbeute: 32 mg, 119.00 μmol , 77 %

^1H NMR (700 MHz, BENZENE-*d*₆): δ (ppm) = 5.27 (s, 1 H, CH), 4.61 (br. s., 2 H, 2 x CH), 3.61 - 3.74 (m, 2 H, CH₂), 1.72 (br. s., 1 H, CH_{iPr}), 1.60 (s, 3 H, CH₃), 0.98 (s, 9 H, (CH₃)₃,TBS), 0.95 (d, *J*=6.88 Hz, 3 H, CH_{3,iPr}), 0.93 (d, *J*=6.88 Hz, 3 H, CH_{3,iPr}), 0.09 (s, 6 H, 2 x CH₃,TBS).

^{13}C NMR (176 MHz, BENZENE-*d*₆): δ (ppm) = 138.28, 124.55, 91.17, 89.07, 65.90, 34.63, 26.46, 17.64 - 20.64, 13.19, 1.75, -4.85.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[221]

Synthese von 5.1b



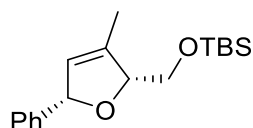
Ausbeute: 37 mg, 130.00 μmol , 84 %

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.42 - 5.47 (m, *J*=1.5 Hz, 1 H, CH), 4.71 - 4.78 (m, 1 H, CH), 4.53 - 4.62 (m, 1 H, CH), 3.69 (d, *J*=4.4 Hz, 2 H, CH₂), 1.74 (s, 3 H, CH₃), 1.47 - 1.54 (m, 2 H, CH₂), 1.28 - 1.36 (m, 4 H, CH₂), 0.84 - 0.93 (m, 3 H, CH_{3,nBu}, CH₃,TBS), 0.06 (s, 6 H, 2 x CH₃,TBS).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.4, 125.6, 87.6, 85.4, 64.8, 35.9, 27.1, 25.6, 22.5, 18.0, 13.7, 12.5, 0.7, -5.7.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[221]

Synthese von 5.2b



Ausbeute: 29 mg, 95.20 μmol , 62 %

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31 - 7.36 (m, 3 H, Ar-CH), 7.21 - 7.26 (m, 2 H, Ar-CH), 5.62 - 5.73 (m, 1 H, CH), 5.60 (s, 1 H, CH), 4.64 - 4.77 (m, 1 H, CH), 3.78 (dd, *J*=4.4, 2.0

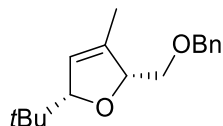
9. Experimenteller Teil

Hz, 2 H, CH_2-O), 1.77 - 1.80 (m, 3 H, CH_3), 0.85 - 0.88 (m, 9 H, $(CH_3)_3$), 0.02 (d, $J=2.9$ Hz, 6 H, 2x $CH_{3,TBS}$).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 142.1, 137.1, 128.3, 127.8, 127.3, 126.7, 125.2, 88.2, 86.5, 65.0, 25.6, 18.0, 12.3, -3.9, -5.7.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[222]

Synthese von 5.3b



Ausbeute: 36 mg, 137.00 μ mol, 89 %

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.27 - 7.31 (m, 2 H, 2 x ArCH), 7.15 - 7.27 (m, 3 H, 3 x ArCH), 5.36 (d, $J=2.0$ Hz, 1 H, CH), 4.63 - 4.71 (m, 1 H, CH), 4.52 (s, 2 H, $CH_{2,Bn}$), 4.33 (s, 1 H, CH), 3.40 - 3.56 (m, 2 H, CH_2CO), 1.60 - 1.68 (m, 3 H, CH_3), 0.90 (s, 9 H, 3 x $CH_{3,tBu}$).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 137.4, 128.3, 127.5, 127.4, 123.1, 93.9, 86.5, 73.2, 72.8, 34.3, 29.0, 25.8, 12.8.

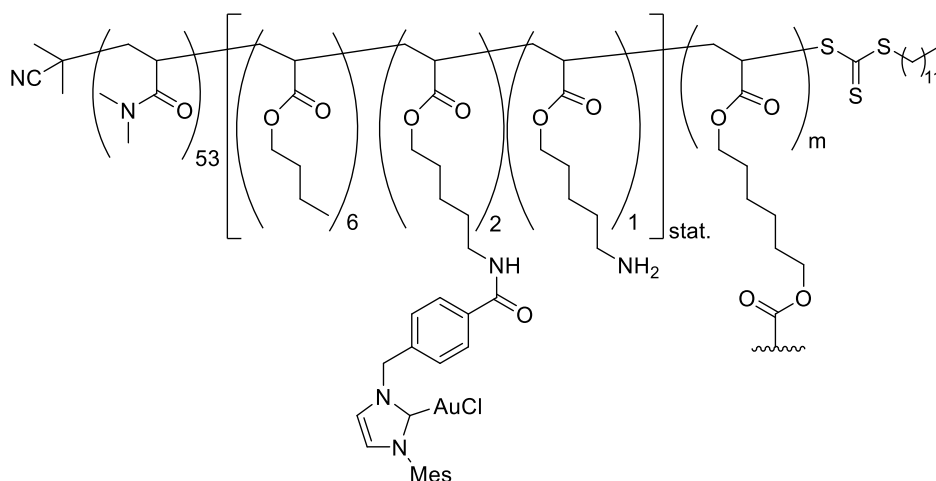
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[223]

Rezyklierungsexperimente

Das Polymer **4.K1a** (13.1 mg, 0.001 mmol, 0.05 eq.) wird in 1.00 mL Wasser unter zur Hilfenahme des Ultraschallbades gelöst. Anschließend wird das Allen **3.55** (22.5 mg, 0.08 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine ausreichende Löslichkeit des Substrates zu gewährleisten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h wird die wässrige Phase mit einem großen Überschuss des Extraktionsmittels Pentan/Diethylether (1/6) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 1.00 mL deuteriertem Benzol aufgenommen und über eine kleine Celitesäule gefiltert. Die Umsatzbestimmung erfolgte auch hier mithilfe der 1H -NMR-Spektroskopie. Die wässrige Phase wird lyophilisiert, das trockene Polymer wieder in 1.00 mL destilliertem Wasser gelöst und erneut das Allen **3.55** (22.5 mg, 0.08 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Dieser Vorgang wurde über mindestens 4 Durchläufe wiederholt.

9.2.16 Synthesevorschriften zur Synthese kernvernetzter Nanopartikel (Kapitel 6)

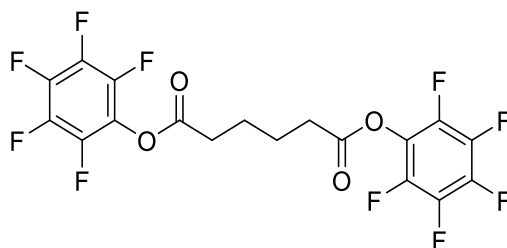
Synthese der kernvernetzten Nanopartikel mithilfe von HDDA



Zunächst wird eine 1 mM-Lösung des Polymers (350 mg, 50.00 μmol , 1.00 eq.) in Wasser (50 mL) hergestellt. Es folgt die Zugabe des Initiator AIBN (1.6 mg, 10 μmol , 0.2 eq.) in Form einer frisch angesetzten Stammlösung in Dioxan und die Zugabe des Vernetzters HDDA (68 mg, 0.30 mmol, 6.00 eq.). Die Lösung wird 30 Minuten vorsichtig mit Argon gesättigt und anschließend für 24 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Die Reaktion wird durch einfrieren in flüssigem Stickstoff terminiert und lyophilisiert. Nach nochmaligem Ausfällen in eiskaltem Diethylether werden die Nanopartikel 6.NP-1 mit einer Ausbeute von 82% (336 mg, 41.00 μmol) erhalten.

Synthese der kernvernetzten Nanopartikel mithilfe des Diaktivesters

Synthese des Diaktivesters (6.2)



Die Adipinsäure (1.00 g, 6.84 mmol, 1.00 eq.) und EDC·HCl (3.21 g, 16.80 mmol, 2.45 eq.) werden in trockenem Dichlormethan (50 mL) gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und das Pentafluorophenol (2.77 g, 15.10, 2.20 eq.) wird hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird auf

Raumtemperatur erwärmt und weitere 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, Pentan:DCM 1:1) aufgereinigt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.03 g, 6.33 mmol, 93%

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.72 - 2.81 (m, 4 H, 2 x CH₂CO), 1.91 - 1.94 (m, 4 H, CH₂CH₂).

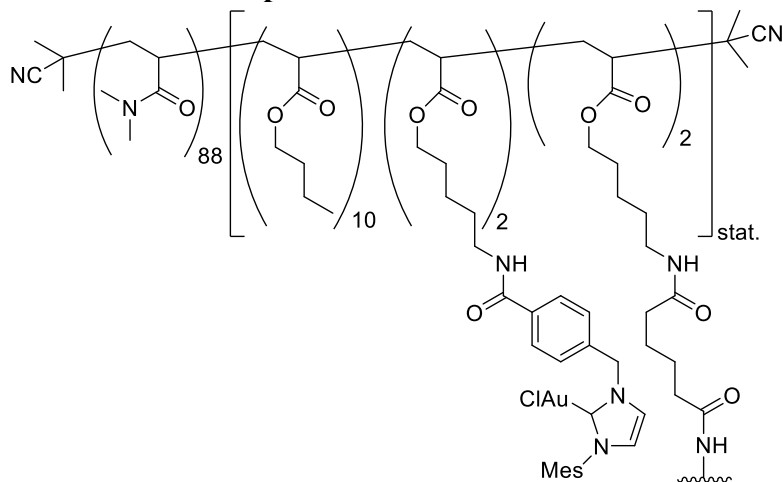
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.67, 141.83, 140.24, 139.84, 138.34, 138.22, 136.60, 32.54, 23.56.

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -162.43 (m, 4 F), -157.97 (m, 2 F) -152.98 (m, 4 F).

HR-MS (ESI): C₂₆H₂₄N₃O₄Br (478.0263), berechnet 501.0155 [M+Na]⁺, 501.0164 gefunden.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[143,224]

Synthese der kernvernetzten Nanopartikel mithilfe des Diaktivesters



Zunächst wird eine 1 mM-Lösung des Polymers **HP-820** (50 mg, 20 μmol, 1 eq.) in Wasser hergestellt. Es folgt die Zugabe von DIPEA (1.00 eq., 2.00 eq., 4.00 eq.)* und des Diaktivesters (Stammlösung in THF, 1.00 eq., 2.00 eq., 4.00 eq.). Die Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren und lyophilisiert. Nach mehrmaligen Ausfällen in eiskaltem Diethylether werden die Nanopartikel NP-1 als weißer Feststoffe erhalten.

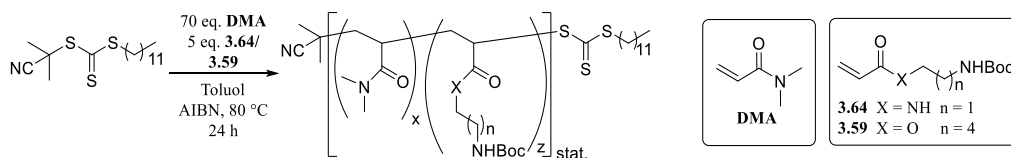
*Zur Synthese der kernvernetzten NHC-Au(I)-funktionalisierten Nanopartikel **NP2-B/HP-877A** wurden 2 eq. des Diaktivesters eingesetzt.

9.2.17 Gold-katalysierte Cycloisomerisierung mit kernvernetzten Nanopartikeln

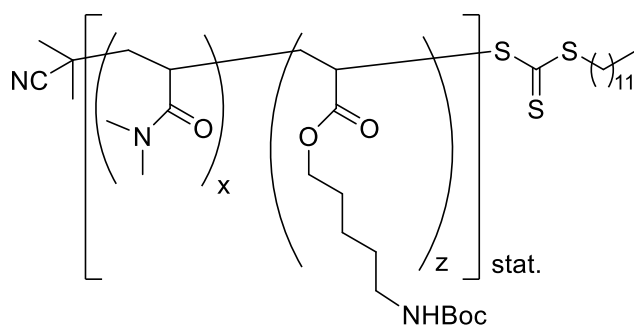
Die Nanopartikel (9.9 mg, 1.00 μmol , 5 Mol-%) werden in Wasser (1 mL) gelöst. Anschließend wird das Allen (10.9 mg, 20.00 μmol , 1 eq.) hinzugegeben und mithilfe des Ultraschallbades hinreichend in der Reaktionslösung gelöst. Anschließend wird die Reaktion im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h bzw. 43 h werden 100 μL der Reaktionslösung entnommen, in deuteriertem Benzol (0.7 mL) aufgenommen, mit MgSO_4 getrocknet und der Überstand nach Filtration in ein NMR-Röhrchen überführt. Die Umsatzbestimmung erfolgt anschließend mittel $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

9.2.18 Synthesen der Polymerstrukturen und Katalysatoren für die Hydratisierung von Alkinen (Kapitel 7)

9.2.18.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der Blockcopolymer 7.BP3, 7.BP3.2 und 7.BP5



N,N-Dimethylacrylamid (70.00 eq.) und das jeweilige Aminmonomer (5.00 eq.) werden in wasserfreiem Toluol (5 M) gelöst. Dann werden 2-Cyanoisopropyldodecyltrithiocarbonat (1 eq.) und V70 (0.2 eq.) zugegeben und das Gemisch nach der Freeze-Pump-Thaw Methode vier mal entgast. Die Lösung wird dann in einem vorgeheizten Ölbad (80°C bei AIBN, 45 °C bei V70, 24 h) gerührt. Die Reaktion wird durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff bei geöffneten Kolben terminiert, die Polymerlösung in Dichlormethan aufgenommen und in eisigem Diethylether ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Synthese von $P[(DMA)_x(BocAPA)_z]_{stat.}$ 

DMA	1.00 g (10.09 mmol, 70.00 eq.)
3.59	185 mg (0.72 mmol, 5 eq.)
RAFT	50 mg (0.14 mmol, 1.00 eq.)
V70	8.90 mg (0.03 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	1 mL

Theorie $P[(DMA)_{70}(BocAHA)_5]_{stat.}$ $\bar{M}_n = 8571$ g/mol

 $P[(DMA)_{75}(BocAHA)_3]_{stat.}$ (7.BP3)

1H -NMR $P[(DMA)_{75}(BocAHA)_3]_{stat.}$ $\bar{M}_n = 8551$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 10830$ g/mol

\bar{D} (GPC) 1.16

Ausbeute: 1.07 g, 0.12 mmol, 89 %

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.03 (m, 6 H, OCH_2), 2.76 - 3.19 (m, 450 H, $N(CH_3)_2$, DMA), 2.19 - 2.73 (m, 78 H, $CH_{Rückgrat}$), 1.46 - 1.93 (m, 127 H, CH_2 , Rückgrat), 1.41 (s, 28 H, $C(CH_3)_3$), 1.20 - 1.38 (m, 41 H, CH_2 , Rückgrat), 0.82 - 0.88 (m, 1 H, CH_3 , RAFT).

 $P[(DMA)_{79}(BocAHA)_6]_{stat.}$ (7.BP3.2)

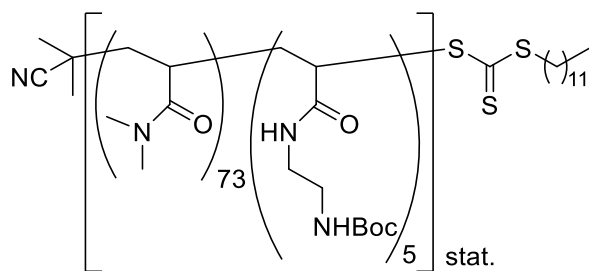
1H -NMR $P[(DMA)_{79}(BocAHA)_6]_{stat.}$ $\bar{M}_n = 9720$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 10450$ g/mol

\bar{D} (GPC) 1.16

Ausbeute: 1.14 g, 0.12 mmol, 81 %

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 4.02 (br. s., 12 H, OCH_2 , BocAPA), 2.76 - 3.26 (m, 485 H, $N(CH_3)_2$, DMA), 2.63 (br. s., 81 H, $CH_{Rückgrat}$), 1.46 - 1.95 (m, 146 H, CH_2 , Rückgrat), 1.43 (s, 56 H, $C(CH_3)_3$, Boc), 1.23 - 1.40 (m, 75 H, CH_2 , Rückgrat), 0.84 - 0.92 (m, 3 H, CH_3 , RAFT).

P[(DMA)₇₃(BocAEA)₅]_{stat.} (7.BP5)

DMA	2.00 g (20.18 mmol, 70.00 eq.)
3.64	309 mg (1.44 mmol, 5.00 eq.)
RAFT	100 mg (0.29 mmol, 1.00 eq.)
V70	17.8 mg (0.06 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	2 mL

Theorie P[(DMA)₇₀(BocAHA)₅]_{stat.} $\bar{M}_n = 8356$ g/mol

¹H-NMR P[(DMA)₇₃(BocAHA)₅]_{stat.} $\bar{M}_n = 8653$ g/mol

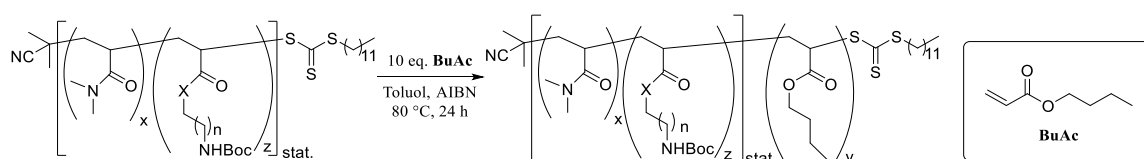
GPC $\bar{M}_n = 11110$ g/mol

D (GPC) 1.22

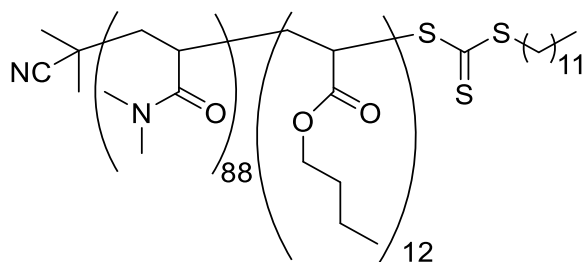
Ausbeute: 2.30 g, 0.27 mmol, 92 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.31 (br. s, 21, NCH₂CH₂N), 2.77 - 3.27 (m, 438 H, N(CH₃)₂,DMA), 2.23 - 2.77 (m, 75 H, CH_{Rückgrat}), 1.49 - 1.98 (m, 105 H, CH₂-Rückgrat), 1.42 (br. s., 47 H, C(CH₃)₃,Boc), 1.25 (s, 59 H, CH₂-Rückgrat), 0.87 (s, 3 H, CH₃,RAFT).

9.2.18.2 Allgemeine Synthesevorschrift der Blockcopolymeren 7.BP2, 7.BP2a, 7.BP4 und 7.BP6



P[(DMA)_x(BocAPA)]_{stat.}/ P[(DMA)_x(BocAEA)]_{stat.}/ P(DMA)_x (1.00 eq.) wird in möglichst wenig trockenem Toluol gelöst. Dann wird *n*-Butylacrylat, (10.00 Äq.) und AIBN oder V70 (0.20 eq.) zugegeben und das Gemisch nach der Freeze-Pump-Thaw Methode 4x entgast. Die Lösung wird in einem vorgeheizten Ölbad bei 80°C für 2 d gerührt. Die Polymerlösung wird in DCM aufgenommen und in eisigem Diethylether ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

P(DMA)₈₈(BuAc)₁₂ (7.BP2)

3.74	1.00 g (0.11 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	226 mg (1.76 mmol, 16.00 eq.)
AIBN	3.60 mg (0.02 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	3 mL

Theorie P(DMA)₈₈(BuAc)₁₆ $\bar{M}_n = 11119$ g/mol

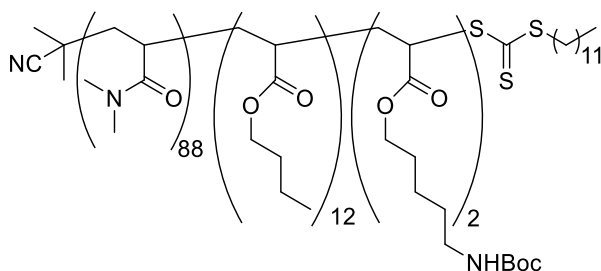
¹H-NMR P(DMA)₈₈(BuAc)₁₂ $\bar{M}_n = 10607$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 10700$ g/mol

D (GPC) 1.15

Ausbeute: 990 mg, 0.09 mmol, 81 %

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.02 (br. s., 24 H, CH₂O), 2.79 - 3.25 (m, 528 H, 2 x CH₃,DMA), 2.16 - 2.76 (m, 95 H, CH_{Rückgrat}), 1.48 - 1.99 (m, 173 H, CH₂,Rückgrat), 1.21 - 1.43 (m, 82 H, CH₂,Rückgrat), 0.92 (br. s., 40 H, CH₃,BuAc).

P(DMA)₈₈(BuAc)₁₂(BocAPA)₂ (7.BP2a)

7.BP2	500 mg (0.05 mmol, 1.00 eq.)
3.59	61 mg (0.24 mmol, 5.00 eq.)
AIBN	1.50 mg (0.001 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	2.5 mL

Theorie P(DMA)₈₈(BuAc)₁₂(BocAPA)₅ $\bar{M}_n = 11894$ g/mol

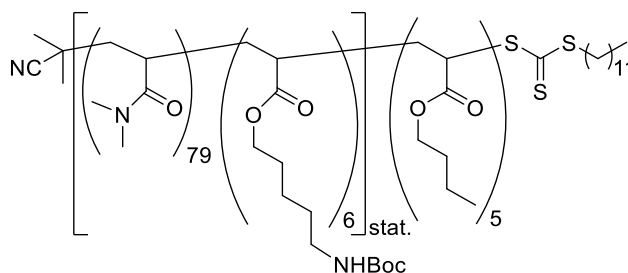
¹H-NMR P(DMA)₈₈(BuAc)₁₂(BocAPA)₂ $\bar{M}_n = 11121$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 12410$ g/mol

D (GPC) 1.18

Ausbeute: 450 mg, 0.04 mmol, 86 %

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.01 (br. s., 30 H, CH₂O_{BuAc/BocAPA}), 2.76 - 3.20 (m, 528 H, N(CH₃)₂,DMA), 2.09 - 2.74 (m, 108 H, CH_{Rückgrat}), 1.44 - 2.08 (m, 194 H, CH₂,Rückgrat), 1.41 (s, 20 H, C(CH₃)₃,Boc), 1.33 (br. s., 78 H, CH₂,Rückgrat), 0.91 (br. s., 38 H, CH₃,BuAc).

P[(DMA)₇₉(BocAPA)₆]_{stat.}(BuAc)₅ (7.BP4)

7.BP3	800 mg (0.08 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	106 mg (0.83 mmol, 10.00 eq.)
V70	5.09 mg (0.02 mmol, 0,0 eq.)
Toluol	3 mL

Theorie P[(DMA)₇₉(BocAHA)₆]_{stat.}(BuAc)₁₀ $\bar{M}_n = 11001$ g/mol

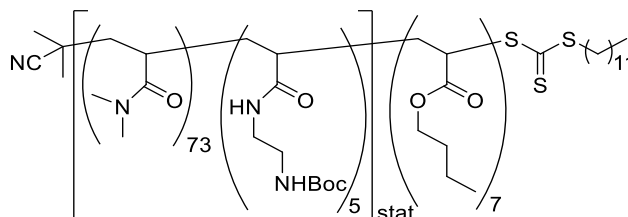
¹H-NMR P[(DMA)₇₉(BocAHA)₆]_{stat.}(BuAc)₅ $\bar{M}_n = 10361$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 11780$ g/mol

Đ (GPC) 1.16

Ausbeute: 666 mg, 0.06 mmol, 78 %

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.03 (br. s., 26 H, CH₂O), 2.75 - 3.24 (m, 485 H, N(CH₃)₂,DMA), 2.62 (br. s., 87 H, CH_{Rückgrat}), 1.45 - 1.95 (m, 84 H, CH₂,Rückgrat), 1.42 (s, 52 H, C(CH₃)₃,Boc), 1.23 - 1.40 (m, 76 H, CH₂,Rückgrat), 0.89 - 0.97 (m, 19 H, CH₃,RAFT, CH₃,BuAc)

P[(DMA)₇₃(BocAEA)₅]_{stat.}(BuAc)₇ (7.BP6)

7.BP5	1.00 g (0.12 mmol, 1.00 eq.)
BuAc	178 mg (1.39 mmol, 12.00 eq.)
V70	7.10 mg (0.02 mmol, 0.20 eq.)
Toluol	3 mL

Theorie P[(DMA)₇₃(BocAEA)₅]_{stat.}(BuAc)₁₂ $\bar{M}_n = 10191$ g/mol

¹H-NMR P[(DMA)₇₃(BocAEA)₅]_{stat.}(BuAc)₇ $\bar{M}_n = 9550$ g/mol

GPC $\bar{M}_n = 11500$ g/mol

Đ (GPC) 1.55

Ausbeute: 1.10 g, 0.11 mmol, 98 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.04 (br. s., 15 H,CH₂O), 2.76 - 3.18 (m, 438 H, N(CH₃)₂,DMA), 2.36 - 2.75 (m, 85 H, CH_{Rückgrat}), 1.51 - 1.97 (m, 125 H, CH₂,Rückgrat), 1.40 - 1.50 (m, 45 H, C(CH₃)₃,Boc), 1.23 - 1.40 (m, 59 H, CH₂,Rückgrat), 0.93 (br. s., 21 H, CH₃,BuAc), 0.88 (t, 2 H, CH₃,RAFT).

9.2.18.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die Endgruppenabspaltung

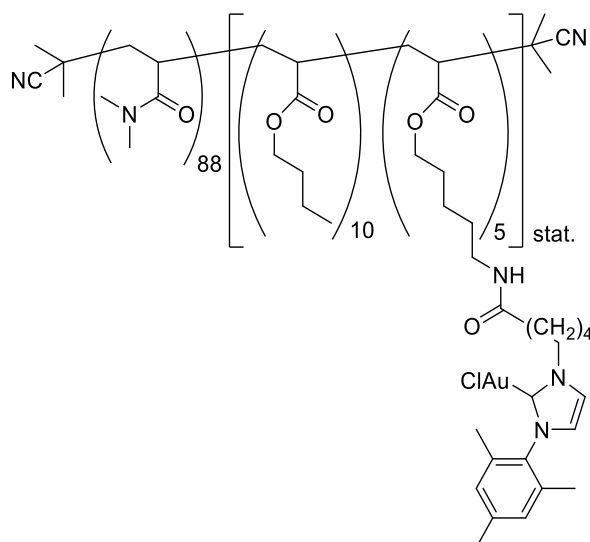
Das Blockcopolymer wird in wasserfreiem Toluol (8 mL) gelöst und AIBN (20 eq.) und LPO (2 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wird über die Freeze-Pump Thaw Methode entgast und dann unter Rückfluss (90°C, 3 d) gerührt. Toluol wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die Polymere werden durch Ausfällen in eisigem Et₂O aufgereinigt. Die Vollständigkeit der Endgruppenabspaltung wird über UV-Vis Spektroskopie nachgewiesen.

9.2.18.4 Allgemeine Synthesevorschrift für die Entschützung

Die Polymere werden nach der Endgruppenabspaltung in DCM (3-5 mL) gelöst, ein Überschuss an TFA (150 eq.) hinzugegeben und gerührt (r.t., 2 h). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig DCM aufgenommen. Das Polymer wird durch Ausfällen in eisigem Et₂O aufgereinigt. Das Polymer wird in DCM (3-5 mL) aufgenommen und mit einem Überschuss an K₂CO₃-Kügelchen gerührt (r.t., 1 d). K₂CO₃ wird abfiltriert und die Lösung erneut in eisigem Et₂O aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden die entschützten Blockcopolymere erhalten.

9.2.18.5 Allgemeine Synthesevorschrift für die Immobilisierung des Au-Katalysators

DMF wird in einem ausgeheiztem Schlenkkolben **A** für 20 min entgast. In einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben **B** werden dann das Polymer und DIPEA in zwei Drittel des entgasten DMF gelöst. Der [Au]-Katalysator **3.21** wird in dem restlichen DMF in Schlenkkolben **A** unter Ausschluss von Licht gelöst. Lösung **B** wird langsam unter Rühren zu Lösung **A** getropft und dann für 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird die zuvor eingeeengte Reaktionslösung in eisigem Et₂O:EtOAc (6:1) ausgefällt. Das Produkt wird als gräulich bis gelblicher Feststoff erhalten.

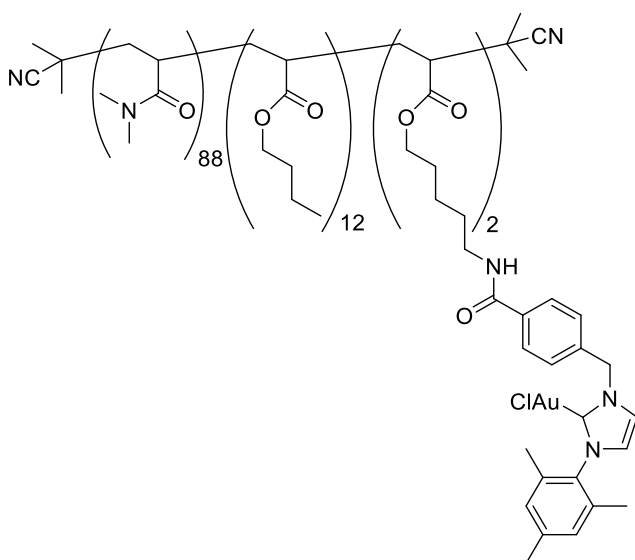
P(DMA)₈₈(BuAc)₁₀(APA-Au)₅ (7.K1)

3.BP11	100 mg (0.009 mmol, 1.00 eq.)
3.44	30 mg (0.043 mmol, 4.60 eq.)
DIPEA	5.60 mg (0.043 mmol, 4.60 eq.)
DMF	10 mL

$M_{n,NMR} = 12741$ g/mol

Ausbeute: 65.00 mg, 0.005 mmol, 56 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21 (br. s., 5 H, NCH), 6.96 (br. s, 10 H, 2 x ArCH), 6.89 (br.s, 5 H, NCH), 4.29 (s, 10 H, NCH₂CH₂), 4.03 (br. s., 31 H, CH₂O), 2.81 - 3.38 (m, 536 H, 2 x CH_{3,DMA}), 2.64 (br. s., 81 H, CH_{Rückgrat}), 2.32 - 2.37 (m, 17 H, *p*-ArCH₃), 2.27 (br. s., 17 H, *p*-(CH₃)C_{Mes}), 1.99 - 2.08 (m, 29 H, 2 x *o*-(CH₃)C_{Mes}), 1.49 - 1.95 (m, 209 H, CH_{2,Rückgrat/Kat}), 1.37 (br. s., 121 H, CH_{2,Rückgrat}), 0.94 (br. s., 30 H, CH_{3,BuAc}).

P(DMA)₈₈(BuAc)₁₂(APA-Au)₂ (7.K2)

7.BP2b	150 mg (0.014 mmol, 1.00 eq.)
3.21	22 mg (0.031 mmol, 2.20 eq.)
DIPEA	4.00 mg (0.031 mmol, 2.20 eq.)
DMF	15 mL

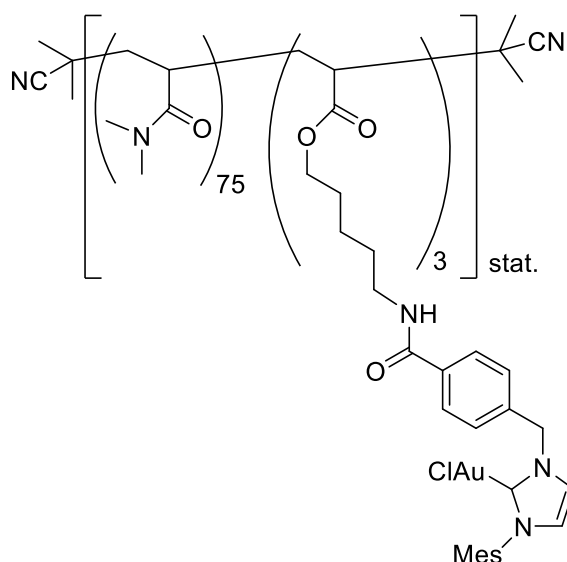
$M_{n,NMR} = 11780$ g/mol

Ausbeute: 104.00 mg, 0.009 mmol, 63 %

9. Experimenteller Teil

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.07 (s, 4 H, 2x $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 7.43 (s, 4 H, 2x $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 7.13 (s, 2 H, $\text{NCH}_{\text{Imidazol}}$), 6.98 (s, 6 H, $\text{CH}_{\text{Mes,Kat}}$, $\text{NCH}_{\text{Imidazol}}$), 5.58 (br. s., 4 H, $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Kat}}$), 4.04 (br. s., 23 H, $\text{CH}_2\text{O}_{\text{BuAc}}$), 3.47 (br. s., 4 H, CH_2NCO), 2.81 - 3.19 (m, 528 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{DMA}$), 2.40 - 2.79 (m, 99 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 2.34 (s, 6 H, $p\text{-(CH}_3\text{)C}_{\text{Mes}}$), 2.02 - 2.07 (m, 12 H, 2x $o\text{-(CH}_3\text{)C}_{\text{Mes}}$), 1.48 - 1.99 (m, 184 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 1.36 (br. s., 87 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 0.66 - 1.06 (m, 33 H, $\text{CH}_3\text{,BuAc}$).

$\text{P}[(\text{DMA})_{75}(\text{APA-Au})_3]_{\text{stat.}}$ (7.K3)

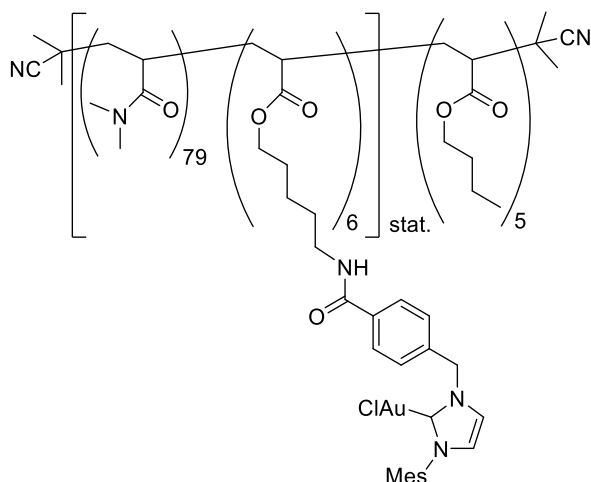


7.BP3b	100 mg (0.013 mmol, 1.00 eq.)
3.21	29 mg (0.040 mmol, 3.10 eq.)
DIPEA	5.20 mg (0.040 mmol, 3.10 eq.)
DMF	10 mL

$M_{n,\text{NMR}} = 9194 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 52.00 mg, 0.006 mmol, 46 %

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.80 (br. s., 6 H, 2x $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 7.36 (br. s., 6 H, 2x $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 7.11 - 7.25 (m, 3 H, $\text{NCH}_{\text{Imidazol}}$), 6.74 - 7.07 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Mes,Kat}}$, $\text{NCH}_{\text{Imidazol}}$), 5.50 (br. s., 6 H, $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Kat}}$), 4.03 (br. s., 11 H, $\text{CH}_2\text{O}_{\text{APA}}$), 3.40 (br. s., 6 H, CH_2NCO), 2.78 - 3.19 (m, 450 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{DMA}$), 2.37 - 2.74 (m, 80 H, $\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 2.34 (br. s., 9 H, $p\text{-(CH}_3\text{)C}_{\text{Mes}}$), 1.94 - 2.05 (m, 20 H, 2x $o\text{-(CH}_3\text{)C}_{\text{Mes}}$), 1.48 - 1.94 (m, 236 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$), 1.31 (br. s., 60 H, $\text{CH}_2\text{,Rückgrat}$).

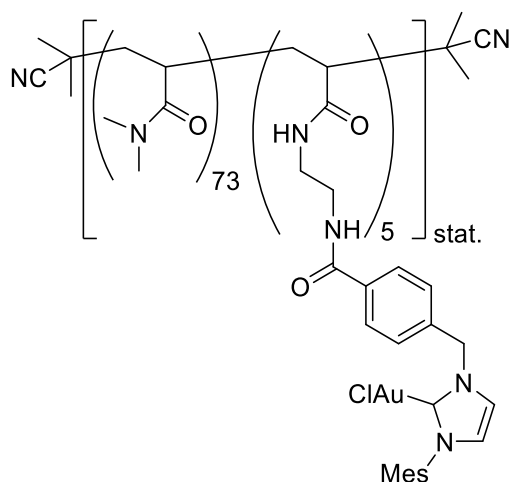
P[(DMA)₇₉(APA-Au)₆]_{stat.}(BuAc)₅ (7.K4)

7.BP4b	150 mg (0.016 mmol, 1.00 eq.)
3.21	69 mg (0.096 mmol, 6.10 eq.)
DIPEA	12.40 mg (0.096 mmol, 6.10 eq.)
DMF	15 mL

$M_{n,NMR} = 12753$ g/mol

Ausbeute: 53.00 mg, 0.004 mmol, 26 %

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.88 (br. s., 10 H, 2x CH_{Benzyl}), 7.28 - 7.51 (m, 10 H, 2x CH_{Benzyl}), 7.22 (br. s., 5 H, $NCH_{Imidazol}$), 6.73 - 7.07 (m, 15 H, $CH_{Mes,Kat}$, $NCH_{Imidazol}$), 5.54 (br. s., 12 H), 4.04 (br. s., 21 H, $CH_2O_{BuAc/APA}$), 3.43 (br. s., 11 H, CH_2NCO), 2.81 - 3.18 (m, 472 H, $N(CH_3)_2,DMA$), 2.63 (br. s., 88 H, $CH_{Rückgrat}$), 2.31 - 2.37 (m, 17 H, $p-(CH_3)C_{Mes}$), 1.98 - 2.06 (m, 34 H, 2x $o-(CH_3)C_{Mes}$), 1.66 (br. s., 149 H, $CH_2,Rückgrat$), 1.21 - 1.49 (m, 100 H, $CH_2,Rückgrat$), 0.94 (br. s., 16 H, $CH_3,BuAc$).

P[(DMA)₇₃(AEA-Au)₅]_{stat.} (7.K5)

7.BP5b	100 mg (0.013 mmol, 1.00 eq.)
3.21	47 mg (0.066 mmol, 5.20 eq.)
DIPEA	8.48 mg (0.066 mmol, 5.20 eq.)
DMF	10 mL

$M_{n,NMR} = 10612$ g/mol

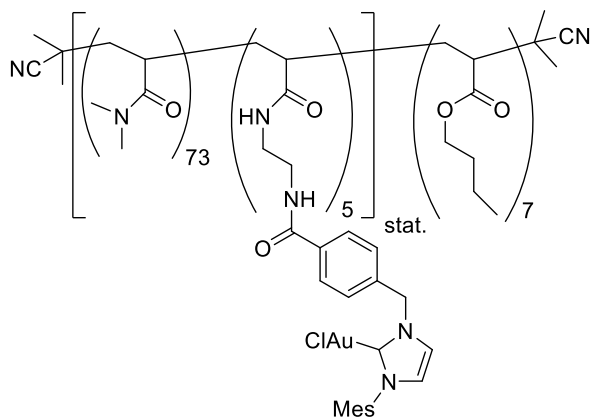
Ausbeute: 115.00 mg, 0.011 mmol, 83 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.76 - 8.10 (m, 10 H, 2x CH_{Benzyl}), 7.28 - 7.55 (m, 10 H, 2x CH_{Benzyl}), 7.12 - 7.24 (m, 5 H, $NCH_{Imidazol}$), 6.82 - 7.06 (m, 15 H, $CH_{Mes,Kat}$,

9. Experimenteller Teil

NCH_{Imidazol} , 5.54 (br. s., 10 H, NCH_2C_{Kat}), 3.30 (br. s., 35 H, NCH_2CH_2N), 2.90 (br. s., 432 H, $N(CH_3)_{2,\text{DMA}}$), 2.64 (br. s., 72 H, $CH_{\text{Rückgrat}}$), 2.31 - 2.37 (m, 15 H, , $p-(CH_3)C_{\text{Mes}}$), 1.90 - 2.14 (m, 30 H, 2x $o-(CH_3)C_{\text{Mes}}$), 1.46 - 1.90 (m, 124 H, $CH_{2,\text{Rückgrat}}$), 1.31 (br. s., 60 H, $CH_{2,\text{Rückgrat}}$).

$P[(\text{DMA})_{79}(\text{AEA-Au})_5]_{\text{stat.}}(\text{BuAc})_7$ (7.K6)



7.BP6b	150 mg (0.017 mmol, 1.00 eq.)
3.21	62 mg (0.087 mmol, 5.10 eq.)
DIPEA	11.20 mg (0.087 mmol, 5.10 eq.)
DMF	15 mL

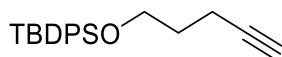
$M_{n,\text{NMR}} = 11509$ g/mol

Ausbeute: 92.00 mg, 0.008 mmol, 47 %

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.00 (br. s., 10 H, 2x CH_{Benzyl}), 7.42 (br. s., 13 H, NCH_{Imidazol} , 2x CH_{Benzyl}), 7.18 (br. s., 2 H, NCH_{Imidazol}), 6.98 (s, 14 H, $CH_{\text{Mes,Kat}}$, NCH_{Imidazol}), 5.49 - 5.72 (m, 10 H, NCH_2C_{Kat}), 4.06 (br. s., 20 H, $CH_2O_{\text{BuAc/APA}}$), 2.78 - 3.20 (m, 437 H, $N(CH_3)_{2,\text{DMA}}$), 2.38 - 2.76 (m, 125 H, $CH_{\text{Rückgrat}}$), 2.34 (br. s., 16 H, $p-(CH_3)C_{\text{Mes}}$), 2.03 (br. s., 28 H, 2x $o-(CH_3)C_{\text{Mes}}$), 1.48 - 1.96 (m, 144 H, $CH_{2,\text{Rückgrat}}$), 1.36 (br. s., 92 H, $CH_{2,\text{Rückgrat}}$), 0.91 - 0.98 (m, 21 H, $CH_{3,\text{BuAc}}$).

9.2.19 Synthese des Testsubstrates für die Hydratisierung von Alkinen

Synthese von *tert*-Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan 7.2a



Zu einer Lösung von 1-Pentanol (428 mg, 5.10 mmol, 1.00 eq.) in 10 mL Dichlormethan wurde bei 0 °C Imidazol (694 mg, 10.20 mmol, 2.00 eq.) hinzugegeben. Anschließend wurde TBDPSCl (1.6 mL, 6.10 mmol, 1.20 eq.) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 2 h gerührt. Die Reaktion wurde mit 10 mL destilliertem Wasser gequencht und die wässrige Phase

mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Mg_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , $\text{CH}/\text{EtOAc} = 50:1 \rightarrow 10:1$) wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.50 g, 4.50 mmol, 89 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.65 - 7.73 (m, 4 H, $o\text{-CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.37 - 7.47 (m, 6 H, $m/p\text{-CH}_{\text{Phenyl}}$), 3.77 (t, $J=6.11$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.37 (td, $J=7.21, 2.69$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$), 1.93 (t, $J=2.69$ Hz, 1 H), 1.80 (quin, $J=1.00$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.07 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 135.56, 133.81, 129.57, 127.62, 84.23, 68.27, 62.25, 31.42, 25.23 - 28.11, 19.23, 14.96.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -4.47 (s, 1 Si).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[225]

9.2.20 Allgemeine Vorschrift der goldkatalysierten Hydratisierung

Der Katalysator **7.K4** (0.001 mmol, 5 Mol-%) wird in Wasser (1 mL) vorgelöst. SDS (0.005 mmol, 5 Mol-% oder 0.05 mmol, 50 Mol-%) wird hinzugegeben und die Mischung für 5 min im Ultraschallbad bei Raumtemperatur gelöst. Dann wird das Alkin **7.2a** (26.0 mg, 0.02 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und im Ultraschallbad gelöst. Die milchige Reaktionslösung wird für 24 h bei 40 °C unter Lichtausschluss gerührt. Zur Umsatzbestimmung wurde die Reaktionslösung heruntergekühlt und mit einer großen Menge an Diethylether und Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in deuteriertem Chloroform aufgenommen und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Umsatz bestimmt.

Vorschrift des Substratsreenings der goldkatalysierten Hydratisierung

Der immobilisierte Gold-Katalysator (12.8 mg, 0.001 mmol, 5 Mol-%) wird in Wasser (1 mL) vorgelöst. SDS (17.3 mg, 0.05 mmol, 50 Mol-%) wird hinzugegeben und die Mischung für 5 min im Ultraschallbad bei Raumtemperatur gelöst. Dann wird das Alkin (0.12 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und im Ultraschallbad gelöst. Die milchige Reaktionslösung wird für 24 h bei 60 °C unter Lichtausschluss gerührt. Zur Umsatzbestimmung wurde die Reaktionslösung

9. Experimenteller Teil

heruntergekühlt und mit einer großen Menge an Diethylether und Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in deuteriertem Chloroform aufgenommen und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie der Umsatz bestimmt.

Kürzel	Alkin	m [mg]
7.2a	<i>tert</i> -Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan	38.7
7.2b	6-Chlor-1-hexin	14.0
7.2c	5-Hexynonitril	11.2
7.2d	1-Ethynylcyclopentan-1-ol	13.2
7.2e	Phenylacetylen	12.3
7.2f	4-Methoxyphenylacetylen	15.9
7.2g	4-Phenyl-1-butin	15.6
7.2h	Diphenylacetylen	21.4

10. Literaturverzeichnis

- [1] M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [2] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, A. J. Vorholt, *Einführung in die Technische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, **2016**.
- [3] D. von Lothar, *Chem. Unserer Zeit* **1982**, *16*, 186.
- [4] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, 4., aktualisierte. Aufl., Vieweg Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [5] <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/2014-05-22-dokumentation-chemie-und-nachhaltigkeit-nauen-tagung.pdf>, **2015**.
- [6] a) M. Baerns, A. Behr, *Technische Chemie*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2006**; b) A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [7] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry. Theory and practice*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2000**.
- [8] M. Angrick, K. Kümmerer, L. Meinzer (Eds.) *Nachhaltige Chemie. Erfahrungen und Perspektiven*, Metropolis Verlag für Ökonomie, Marburg, **2006**;
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/nachhaltige-chemie#beispiele-einer-nachhaltigen-chemie>, Stand 13.12.2020, 12:34.
- [9] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149.
- [10] M. R. Buchmeiser, *Polymeric materials in organic synthesis and catalysis*, Wiley-VCH; [John Wiley], Weinheim, [Chichester], **2003**.
- [11] Y. Uozumi, H. Danjo, T. Hayashi, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 3557.
- [12] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2010**.
- [13] A. Fluksman, O. Benny, *Anal. Methods* **2019**, *11*, 3810.
- [14] P. Alexandridis, R. J. Spontak, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, *4*, 130.; J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3. Aufl., Academic Press, Burlington, MA, **2011**.
- [15] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7174.
- [16] a) N. T. Southall, K. A. Dill, A. D. J. Haymet, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 521; b) G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.

- [17] a) Y. Lu, E. Zhang, J. Yang, Z. Cao, *Nano Res.* **2018**, *11*, 4985; b) A. Salimi, B. Sharif Makhmal Zadeh, M. Kazemi, *RPS* **2019**, *14*, 293.
- [18] B. M. Rossbach, K. Leopold, R. Weberskirch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1309.
- [19] S. R. K. Minkler, B. H. Lipshutz, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7820.
- [20] B. H. Lipshutz, S. Ghorai, M. Cortes-Clerget, *Chemistry* **2018**, *24*, 6672.
- [21] P. Cotanda, A. Lu, J. P. Patterson, N. Petzetakis, R. K. O'Reilly, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2377.
- [22] P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, *Catalysis Today* **2000**, *55*, 11.
- [23] W. Hiller, N. Engelhardt, A.-L. Kampmann, P. Degen, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4032.
- [24] a) A.-L. Kampmann, M. Luksin, I. Pretzer, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 1704; b) A.-L. Kampmann, T. Grabe, C. Jaworski, R. Weberskirch, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 99752.
- [25] B. H. Lipshutz, S. Ghorai, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3660.
- [26] J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromoleular Systems*, Elsevier Science, Oxford, **1975**.
- [27] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Hoboken, **2006**; b) H. Morawetz, *Advances in Catalysis*, Elsevier, **1969**, pp. 341–371.
- [28] a) T. Kunitake, S. Shinkai in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Elsevier, **1980**, pp. 435–487; b) C. A. Bunton, G. Savelli, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Elsevier, **1986**, pp. 213–309.
- [29] E. Paetzold, G. Oehme, C. Fischer, M. Frank, *J. Mol. Catal. Chem.* **2003**, *200*, 95.
- [30] B. H. Lipshutz, S. Ghorai, W. W. Y. Leong, B. R. Taft, D. V. Krogstad, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5061.
- [31] B. H. Lipshutz, S. Ghorai, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 705.
- [32] B. H. Lipshutz, T. B. Petersen, A. R. Abela, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1333.
- [33] P. Klumphu, B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 888.
- [34] B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1329.
- [35] B. H. Lipshutz, D. W. Chung, B. Rich, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3793.
- [36] a) S. Handa, J. C. Fennewald, B. H. Lipshutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3432; b) D. J. Lippincott, P. J. Trejo-Soto, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5094.
- [37] P. Klumphu, C. Desfeux, Y. Zhang, S. Handa, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6354.

- [38] N. R. Lee, A. A. Bikovtseva, M. Cortes-Clerget, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6518.
- [39] a) 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; b) B. H. Lipshutz, S. Ghorai, G. T. Aguinaldo, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 953.
- [40] a) C. M. Gabriel, M. Keener, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3968; b) F. Gallou, P. Guo, M. Parmentier, J. Zhou, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1388; c) M. Parmentier, M. K. Wagner, K. Magra, F. Gallou, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1104; d) M. Cortes-Clerget, N. R. Lee, B. H. Lipshutz, *Nat. Protoc.* **2019**, *14*, 1108.
- [41] M. Cortes-Clerget, S. E. Spink, G. P. Gallagher, L. Chaisemartin, E. Filaire, J.-Y. Berthon, B. H. Lipshutz, *Green Chem.* **2019**, *21*, 2610.
- [42] N. R. Lee, M. Cortes-Clerget, A. B. Wood, D. J. Lippincott, H. Pang, F. A. Moghadam, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3159.
- [43] P. P. Bora, M. Bihani, S. Plummer, F. Gallou, S. Handa, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3037.
- [44] T. Lohar, A. Kumbhar, A. Patil, S. Kamat, R. Salunkhe, *Res. Chem. Intermed.* **2019**, *45*, 1639.
- [45] L. Lempke, A. Ernst, F. Kahl, R. Weberskirch, N. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1491.
- [46] M. R. Buchmeiser, *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley, **2003**.
- [47] a) T. Kotre, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 871; b) T. Kotre, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1187.
- [48] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 858.
- [49] J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5965.
- [50] a) M. T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics* **2004**, *23*, 4817; b) M. Bortenschlager, N. Schöllhorn, A. Wittmann, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 520.
- [51] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3228.
- [52] B. Gall, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1152.
- [53] a) D. Schönfelder, K. Fischer, M. Schmidt, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2005**, *38*, 254; b) D. Schönfelder, O. Nuyken, R. Weberskirch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4648; c) D. Schönfelder, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Des. Monomers Polym.* **2005**, *8*, 117.

- [54] R. Lambert, A.-L. Wirotius, J. Vignolle, D. Taton, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 460.
- [55] H. Sand, R. Weberskirch, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 38235.
- [56] M. K. Škopić, K. Götte, C. Gramse, M. Dieter, S. Pospich, S. Raunser, R. Weberskirch, A. Brunschweiler, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10546.
- [57] A. Ernst, *Dissertation* **2016**, Technische Universität Dortmund.
- [58] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad et al., *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- [59] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 985.
- [60] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
- [61] C. L. McCormick, A. B. Lowe, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 312.
- [62] G. Moad, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 9.
- [63] E. Rizzardo, M. Chen, B. Chong, G. Moad, M. Skidmore, S. H. Thang, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 104.
- [64] D. J. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, G. Moad, R. J. Mulder, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4205.
- [65] M. Semsarilar, S. Perrier, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 811.
- [66] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
- [67] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [68] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [69] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055.
- [70] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [71] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- [72] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [73] a) A. Cowley, A. Elzatahry, El-Anizi, Elsayed, Al-Theyab, Wadaan, R. Butorac, *IJN* **2012**, 2829; b) K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859; c) W. Liu, K. Bensdorf, M. Proetto, U. Abram, A. Hagenbach, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8605; d) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1998.
- [74] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- [75] a) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151; b) S. K. Russell, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 535; c) C. Valente, S. Calimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314; d) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
- [76] a) A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182; b) D. T. Cohen, K. A. Scheidt, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 53; c) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606; d) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; e) N. T. Patil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1759.
- [77] a) M. J. Ingleson, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3579; b) E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988; c) B. Royo, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1309; d) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [78] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
- [79] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [80] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [81] a) J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4112; b) C. W. Bauschlicher, H. F. Schaefer, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106; c) J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7162; d) D. Feller, W. Thatcher Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 22.
- [82] a) R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485; b) N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1333.
- [83] F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, **2007**.
- [84] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767.
- [85] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998.
- [86] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
- [87] B. K.M. Chan, N. Chang, Grimmett, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2005.
- [88] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357.
- [89] T. Lv, Z. Wang, J. You, J. Lan, G. Gao, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5723.
- [90] S. Li, F. Yang, T. Lv, J. Lan, G. Gao, J. You, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3941.
- [91] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49.
- [92] a) A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547; b) S. Warsink, I.-H. Chang, J. J. Weigand, P. Hauwert, J.-T. Chen, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2010**, *29*, 4555.

- [93] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; b) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [94] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546.
- [95] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073.
- [96] a) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2607; b) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561.
- [97] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256.
- [98] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.
- [99] K. Öfele, C. G. Kreiter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1972**, *105*, 529.
- [100] a) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865; b) X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612.
- [101] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678.
- [102] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4082.
- [103] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [104] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411.
- [105] R. D. White, G. F. Keaney, C. D. Slown, J. L. Wood, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1123.
- [106] P. J. Zimmermann, I. Blanarikova, V. Jäger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 910.
- [107] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 444b.
- [108] R. O. C. Norman, W. J. E. Parr, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1983.
- [109] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729.
- [110] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415.
- [111] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382.
- [112] A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, D. Fischer, J. W. Bats, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006.
- [113] A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, D. Fischer, J. W. Bats, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 1387.
- [114] C. Winter, N. Krause, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1309.
- [115] a) D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852; b) X. Liu, L. He, Y.-M. Liu, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 793; c) C. H. Christensen, B. Jørgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. K. Klitgaard, S. M. Hansen, M. R. Hansen, H. C. Andersen, A. Riisager, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4764.

- [116] F. Shi, Y. Deng, *J. Catal.* **2002**, *211*, 548.
- [117] C. del Pozo, N. Debono, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 650.
- [118] W. Yang, L. Wei, F. Yi, M. Cai, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4554.
- [119] C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325.
- [120] Ö. Aksun, N. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350.
- [121] W. Keim, *Green Chem.* **2003**, *5*, 105.
- [122] a) J.-P. Goddard, M. Malacria, C. Ollivier, *Biphasic Chemistry and The Solvent Case*, Wiley, **2020**; b) M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J.-C. Hierso, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33; c) Y. Dong, H. Zhang, J. Yang, S. He, Z.-C. Shi, X.-M. Zhang, J.-Y. Wang, *ACS omega* **2019**, *4*, 21567; d) U. M. Lindström, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2751; e) C.-J. Li, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095.
- [123] a) C. Wei, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584; b) B. Yan, Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4323.
- [124] S. Sanz, L. A. Jones, F. Mohr, M. Laguna, *Organometallics* **2007**, *26*, 952.
- [125] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [126] E. A. Baquero, G. F. Silbestri, P. Gómez-Sal, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2013**, *32*, 2814.
- [127] K. Belger, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 8556.
- [128] K. Belger, N. Krause, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 220.
- [129] H. Sak, M. Mawick, N. Krause, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5821.
- [130] H. Sak, *Dissertation* **2018**, Technische Universität Dortmund.
- [131] A. Wiegand, *Dissertation* **2018**, Technische Universität Dortmund.
- [132] S. R. K. Minkler, N. A. Isley, D. J. Lippincott, N. Krause, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 724.
- [133] S. Handa, D. J. Lippincott, D. H. Aue, B. H. Lipshutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10658.
- [134] W. Niu, X. Chen, W. Tan, A. S. Veige, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8889.
- [135] J. D. Goodreid, P. A. Duspara, C. Bosch, R. A. Batey, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 943.
- [136] M. Hosseini-Sarvari, E. Sodagar, M. M. Doroodmand, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2853.
- [137] C. A.G.N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827.
- [138] J. Lemke, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 3359.
- [139] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *Synthesis* **2003**, 2661.

- [140] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301.
- [141] V. Breker, *Dissertation* **2013**, Technische Universität Dortmund.
- [142] B. Bertrand, E. Bodio, P. Richard, M. Picquet, P. Le Gendre, A. Casini, *J. Org. Chem.* **2015**, *775*, 124.
- [143] J. Wang, R.-Y. Zhang, Y.-C. Wang, X.-Z. Chen, X.-G. Yin, J.-J. Du, Z. Lei, L.-M. Xin, X.-F. Gao, Z. Liu et al., *Synlett* **2017**, *28*, 1934.
- [144] a) N. Bongers, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2178; b) N. Bongers, N. Krause, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2208.
- [145] C. Deutsch, N. Krause, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2916.
- [146] D. C. Rodrigues, R. A. Bader, J. M. Hasenwinkel, *Polymer* **2011**, *52*, 2505.
- [147] B. A. Abel, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2016**, *49*, 465.
- [148] P. R. Judzewitsch, L. Zhao, E. H. H. Wong, C. Boyer, *Macromolecules* **2019**, *52*, 3975.
- [149] C. Herfurth, P. Malo de Molina, C. Wieland, S. Rogers, M. Gradzielski, A. Laschewsky, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1606.
- [150] P. Bolduan, *Dissertation* **2018**, Technische Universität Dortmund.
- [151] A.-S. Duwez, P. Guillet, C. Colard, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2729.
- [152] Z.-L. Wang, J.-T. Xu, B.-Y. Du, Z.-Q. Fan, *J. Colloid Interf. Sci.* **2012**, *384*, 29.
- [153] B. Ebeling, P. Vana, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4862.
- [154] A. Postma, T. P. Davis, G. Moad, M. S. O'Shea, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5371.
- [155] M. Chen, G. Moad, E. Rizzardo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6704.
- [156] K. Skrabania, A. Miasnikova, A. M. Bivigou-Koumba, D. Zehm, A. Laschewsky, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2074.
- [157] K. Skrabania, A. Miasnikova, A. M. Bivigou-Koumba, D. Zehm, A. Laschewsky, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2074.
- [158] R. Nagarajan, *Langmuir* **2002**, *18*, 31.
- [159] a) D. Attwood, C. Booth, S. G. Yeates, C. Chaibundit, N. M. P. S. Ricardo, *Int. J. Pharm.* **2007**, *345*, 35; b) W. Li, M. Nakayama, J. Akimoto, T. Okano, *Polymer* **2011**, *52*, 3783; c) H. J. Lim, H. Lee, K. H. Kim, J. Huh, C.-H. Ahn, J. W. Kim, *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 1817.
- [160] K. S. Chichak, A. J. Peters, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7956.

- [161] E. de Canck, F. Nahra, K. Bevernaege, S. Vanden Broeck, J. Ouwehand, D. Maes, S. P. Nolan, P. van der Voort, *Chemphyschem* **2018**, *19*, 430.
- [162] J. T. Sarmiento, S. Suárez-Pantiga, A. Olmos, T. Varea, G. Asensio, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7146.
- [163] W. Wang, A. Zheng, P. Zhao, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 321.
- [164] S. Chessa, N. J. Clayden, M. Bochmann, J. A. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 797.
- [165] M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7974.
- [166] B. Kemper, Y. R. Hristova, S. Tacke, L. Stegemann, L. S. van Bezouwen, M. C. A. Stuart, J. Klingauf, C. A. Strassert, P. Besenius, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5253.
- [167] B. Kemper, M. von Gröning, V. Lewe, D. Spitzer, T. Otremba, N. Stergiou, D. Schollmeyer, E. Schmitt, B. J. Ravoo, P. Besenius, *Chemistry* **2017**, *23*, 6048.
- [168] V. Lewe, M. Preuss, E. A. Woźnica, D. Spitzer, R. Otter, P. Besenius, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9498.
- [169] S. J. Byard, M. Williams, B. E. McKenzie, A. Blanz, S. P. Armes, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1482.
- [170] F. D'Agosto, J. Rieger, M. Lansalot, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8444.
- [171] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285.
- [172] A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2537.
- [173] N. Krause, C. Winter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994.
- [174] F. Volz, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1519.
- [175] J. Erdsack, N. Krause, *Synthesis* **2007**, *2007*, 3741.
- [176] Y. Sawama, Y. Sawama, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3573.
- [177] K. R. Belger, *Dissertation* **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [178] F. Li, N. Wang, L. Lu, G. Zhu, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3538.
- [179] E. Tomás-Mendivil, P. Y. Toullec, J. Borge, S. Conejero, V. Michelet, V. Cadierno, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 3086.
- [180] C. M. Gabriel, N. R. Lee, F. Bigorne, P. Klumphu, M. Parmentier, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 194.
- [181] A. Rühling, H.-J. Galla, F. Glorius, *Chemistry* **2015**, *21*, 12291.
- [182] W. Wang, M. Kumar, G. B. Hammond, B. Xu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 636.
- [183] M. T. Zarka, *Dissertation* **2004**, Technische Universität München.
- [184] T. S. Curry, J. E. Dowdey, R. C. Murry, *Christensen's physics of diagnostic radiology*, **1990**.

- [185] R. Kimmich, *NMR. Tomography, diffusometry, relaxometry*, Springer, Berlin, **1997**.
- [186] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679; N. Engelhardt, *Dissertation* **2014**, Technische Universität.
- [187] L. Lempke, *Dissertation* **2016**, Technische Universität Dortmund.
- [188] K. Procházka, K. Kupková, J. Burda, Z. Tuzar, B. Bednář, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, *54*, 1648.
- [189] R. Hoogenboom, H. M. L. Thijs, M. W. M. Fijten, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5371.
- [190] N. Engelhardt, A. Ernst, A.-L. Kampmann, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2783.
- [191] S. Chen, A. F. Cardozo, C. Julcour, J.-F. Blanco, L. Barthe, F. Gayet, M. Lansalot, F. D'Agosto, H. Delmas, E. Manoury et al., *Polymer* **2015**, *72*, 327.
- [192] H. Sand, R. Weberskirch, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 33614.
- [193] J. Lu, J. Dimroth, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12984.
- [194] L.-C. Lee, J. Lu, M. Weck, C. W. Jones, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 784.
- [195] H. Sand, *Dissertation* **2017**, Technische Universität Dortmund.
- [196] D. Pelzer, *Dissertation* **2020** Technische Universität Dortmund.
- [197] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079.
- [198] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368.
- [199] L. Hintermann, A. Labonne, *Synthesis* **2007**, *2007*, 1121.
- [200] M. Kutscheroff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1881**, *14*, 1540.
- [201] R. J. Thomas, K. N. Campbell, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 718.
- [202] V. Janout, S. L. Regen, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3331.
- [203] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz, R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 207.
- [204] Y. Du, F. Yao, R. Zhang, M. Cai, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *910*, 121136.
- [205] N. Marion, R. S. Ramón, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 448.
- [206] a) A. Leyva, A. Corma, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2067; b) A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1315; c) D. Zuccaccia, A. Del Zotto, W. Baratta, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *396*, 103; d) Y. Xu, X. Hu, J. Shao, G. Yang, Y. Wu, Z. Zhang, *Green Chem.* **2015**, *17*, 532; e) R. Cai, X. Ye, Q. Sun, Q. He, Y. He, S. Ma, X. Shi, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1087.
- [207] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563.
- [208] D. Ventura-Espinosa, S. Sabater, J. A. Mata, *J. Catal.* **2017**, *352*, 498.

- [209] B. Ö. Öztürk, B. Çetinel, S. Karabulut Şehitoğlu, *Appl Organomet Chem* **2020**.
- [210] C. J. Serrpell, N. L. Kilah, P. J. Costa, V. Félix, P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5322.
- [211] M. Bessel, F. Rominger, B. Straub, *Synthesis* **2010**, *2010*, 1459.
- [212] C. Marshall, M. F. Ward, J. M. Skakle, *Synthesis* **2006**, 1040.
- [213] N. Heine, T. Ast, J. Schneider-Mergener, U. Reineke, L. Germeroth, H. Wenschuh, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9919.
- [214] P. Liu, A. J. Boyle, Y. Lu, R. M. Reilly, M. A. Winnik, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 2831.
- [215] H.-J. Jeong, K. Matsumoto, S. Itayama, K. Kodama, R. Abe, J. Dong, M. Shindo, H. Ueda, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10200.
- [216] B. Gallot, A. Douy, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1987**, *153*, 367.
- [217] E. Surmiak, C. G. Neochoritis, B. Musielak, A. Twarda-Clapa, K. Kurpiewska, G. Dubin, C. Camacho, T. A. Holak, A. Dömling, *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *126*, 384.
- [218] M. E. Piotti, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8484.
- [219] T. Miura, M. Shimada, P. de Mendoza, C. Deutsch, N. Krause, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6050.
- [220] B. Gockel, N. Krause, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 311.
- [221] Ö. Aksın, N. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1106.
- [222] C. Deutsch, A. Hoffmann-Röder, A. Domke, N. Krause, *Synlett* **2007**, *2007*, 737.
- [223] S. R. K. Minkler, *Dissertation* **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [224] Y. Liu, Y. Kang, J. Wang, Z. Wang, G. Chen, M. Jiang, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 3995.
- [225] D. J. Clausen, S. Wan, P. E. Floreancig, *Int. Ed. Angew. Chem.* **2011**, *50*, 5178.
- [226] B. A. Abel, C. L. McCormick, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 465.
- [227] H. Petersen, *Masterarbeit* **2016**, Technische Universität Dortmund.

10.1 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Ar	Aromat
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
[BMIM][PF ₆]	1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphat
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>t</i> -Butyl
BuAc	<i>n</i> -Butylacrylat
c	Konzentration
CH	Cyclohexan
<i>cmc</i>	Kritische Mizellbildungskonzentration
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
δ	chemische Verschiebung
d	Tag
Dabco	1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
<i>d_h</i>	hydrodynamischer Radius
DIPEA	Diisopropylethylamin
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylaminoacrylamid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfat
DodeAc	<i>n</i> -Dodecylacrylat
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
DPPE	Dipalmitoylphosphatidylcholin
dtbpf	1,1'-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ferrocen

EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethyl-aminopropyl)carbodiimid
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
eV	Elektronenvolt
eq.	Äquivalent
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
h ⁻¹	pro Stunde
HATU	O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'- tetramethyluronium-hexafluorphosphat
HDDA	Hexandioldiacrylat
HEMA	Hydroethylmethacrylat
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR-MS	High resolution mass spectroscopy
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	Isopropyl
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
L	Liter
LM	Lösungsmittel
LPO	Laurylperoxid
LR-MS	Low resolution mass spectroscopy
LUMO	Lower Unoccupied Molecular Orbital
M	Molar
m	Milli
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute
MMA	Methylmethacrylat

10. Literaturverzeichnis, Abkürzungsverzeichnis

NHC	N-heterozyklisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NMRP	Nitroxide Mediated Radical Polymerisation
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
Nok	β -Sitosterolmethoxyethylenglycolsuccinat
NP	Nanopartikel
Nu	Nukleophil
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
P	Polymer
<i>p</i>	Druck
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglykol
Pfp	Pentafluorophenol
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMO	mesoporöses Organosiliciumdioxid
POP	poröses organisches Polymer
ppm	parts per million
PTS	Polyoxyethanyl- α -tocopherylsebacat
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
RAFT	Reversible Atom Fragmentation Chain Transfer Radical Polymerization
Rt	Raumtemperatur
s	Sekunde
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SPGS-550-M	β -Sitosterolmethoxyethylenglycolsuccinat
T	Temperatur
t	Zeit
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEP	Tolman's Elektronische Parameter

10. Literaturverzeichnis, Abkürzungsverzeichnis

TFA	Trifluoressigsäure
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TNS	6- <i>p</i> -Toluidino-2-naphthalinsulfonsäure
TON	Turn over Number
TPP	Triphenylphosphin
TPPTS	Tri-(natrium-meta-sulfonatophenyl)-phosphan
TPGS-750M	α -Tocopherolmetoxypolythylenglykolsucinat
TREN	Tris(2-aminoethyl)amin
Vis	visible
λ	Adsorptionswellenlänge
μ	mikro
UV	Ultraviolett
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

11. Anhang

11.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energieprofil einer Reaktion mit und ohne Katalysator. ^[4]	1
Abbildung 2: Grafische Darstellung der Mizellbildung in Wasser. ^[13]	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Aggregatmorphologien ausgehend von Tensiden und der jeweils zugehörige kritischer Packungsparameter P.	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer sphärischen Mizelle zum Einsatz in der mizellaren Katalyse. ^[22]	8
Abbildung 5: Beispiele verschiedener Amphiphilklassen: Hydrophiler Anteil (blau), hydrophober Anteil (rot). ^[15]	9
Abbildung 6: Struktur der ersten Designer Surfactants PTS und TPGS-750-M nach Lipshutz et al.	10
Abbildung 7: Struktur des Tensids SPGS-550-M/Nok.....	11
Abbildung 8: Beispiele für verschiedene Tenside, die in der Katalyse und organischen Synthese Anwendung finden.....	12
Abbildung 9: Rezyklierbarer, polymergetragter Palladium(II)-NHC-Nanokatalysator zur Umsetzung von C-C-Kupplungen in Wasser durch mizellare Katalyse nach Lambert et al. ^[54]	13
Abbildung 10: Strukturen des Bipyridin-Cu(I)-funktionalisierten, Acrylat-basierter RAFT-Polymeren ^[56] , Sulfonsäure-funktionalisiertes Acrylat-basiertes Polymer ^[56] , NHC-Palladium-funktionalisiertes Acrylat- und Styrol-basiertes, amphiphiles RAFT-Polymer ^[57] , sowie Osmium-getragerten, amphiphilen RAFT-Polymers ^[57] nach Weberskirch et al.	14
Abbildung 11: Struktur und Eigenschaften der drei wichtigsten Klassen an RAFT-Reagenzien. ^[59,60]	17
Abbildung 12: Kreuzmetathese-Experiment zur Widerlegung des Wanzlink-Gleichgewichts. ^[68,69]	19
Abbildung 13: Erstes stabiles, kristallines N-Heterozyklische Carben nach Arduengo et al. ^[72]	20

Abbildung 14: Struktur eines Triplett- und Singulettcarbens. ^[80]	21
Abbildung 15: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carben-Kohlenstoffatomen. ^[80]	22
Abbildung 16: Einfluss des negativen (links) und positiven (rechts) induktiven Effektes. ^[79]	23
Abbildung 17: Resonanzstrukturen des 1,3-disubstituiertes Imidazol-2-yliden. ^[83]	24
Abbildung 18: Strukturen verschiedener N-Heterozyklischer Carbene.	25
Abbildung 19: Grundbausteine des Imidazoliumsalzes.....	25
Abbildung 20: Relevante Orbitalwechselwirkungen zwischen einem NHC und einem Übergangsmetall. ^[101]	29
Abbildung 21: Struktur des Malariawirkstoffs Kalihinol C ^[105] und des Fungizides Furanomycin ^[106]	31
Abbildung 22: Mechanismus der Gold-katalysierten nukleophilen Addition an Alkine. ^[112]	33
Abbildung 23: Wasserlöslicher TPPTS- Gold(I)komplex nach Laguna et al. und sulfonierter NHC-Gold(I)komplex nach Silbestri et al.....	36
Abbildung 24: Wasserlösliche, Kohlenhydrat-basierte NHC-Goldkomplexe zur Anwendung in der nachhaltigen Goldkatalyse nach Krause et al. ^[129–131]	38
Abbildung 25: Zielstruktur zur Immobilisierung eines NHC-Gold(I)-Komplexes.	38
Abbildung 26: Kernstabilisierte NHC-Gold(I)-funktionalisierte polymere Nanopartikel.....	39
Abbildung 27: ¹ H-NMR-Spektrum von 3.15 in CDCl ₃	45
Abbildung 28: Struktur und Massenspektrum des Bis-NHC-Goldkomplexes 3.18	46
Abbildung 29: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren in CDCl ₃ des Imidazoliumsalzes 3.15 (unten) mit dem des Goldkomplexes 3.21 (oben).....	47
Abbildung 30: ¹ H- ¹⁵ N-HMBC-Spektrum des Imidazoliumsalzes 3.15 (oben) und des Goldkomplexes 3.21 (unten).	48
Abbildung 31: Überblick der verschiedenen Substituenten.	49
Abbildung 32: Struktur von 3.42	52

Abbildung 33: Synthese des gesättigten Imidazoliumsalzes 3.43 .	53
Abbildung 34: Struktur und Ausbeuten der erhaltenen Komplexe 3.49 und 3.50 .	55
Abbildung 35: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 des Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplex 3.21 (links) und des Amid-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplexes 3.48 (rechts).	55
Abbildung 36: ^1H - ^{15}N -HMBC-Spektrum in CDCl_3 des Aktivester-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplex 3.21 (oben) und des Amid-funktionalisierten NHC-Gold(I)komplexes 3.48 (unten).	57
Abbildung 37: Ausbeute der Amidbindungsbildung zwischen 2-Phenylethylamin und den Aktivestern 1-NHS, 1-SePh, 1-PNP, 1-PFP und 1-TFP von Wang <i>et al.</i> ^[143]	58
Abbildung 38: Verwendete NHC-Gold(I)-Komplexe für die Belegung der katalytischen Reaktivität.	60
Abbildung 39: Monomerverbrauch-Zeit Diagramm der Polymerisation von 3.72 mit 3.59 (Umsätze bestimmt über in situ- ^1H -NMR-Proben; links); Entwicklung der Polydispersität mit dem Monomerumsatz (rechts). Initiatoren: AIBN (blau), V70 (orange).	67
Abbildung 40: ^1H -NMR-Spektrum von 3.BP1 in CDCl_3 .	68
Abbildung 41: Mechanismus der Endgruppenabspaltung von Thiocarbonylthioendgruppen mittels AIBN und LPO. ^[155]	70
Abbildung 42: UV/Vis-Spektren des Boc-geschützten Blockcopolymers 3.BP1 vor (blau) und nach (3.BP1a , rot) der Endgruppenabspaltung mit AIBN und LPO (1 mM in MeOH).	71
Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektrum vor (grau, 3.BP1) und nach (schwarz, 3.BP1b) der Entschützung des Amins.	72
Abbildung 44: UV/Vis-Spektrum des Ninhydrintests vor (orange) und nach (violett) der basischen Aufarbeitung.	73
Abbildung 45: Graphische Auftragung der Auswirkung der molaren Masse M des hydrophilen Blocks auf die Größe der mizellaren Aggregate.	75
Abbildung 46: Auswirkung der molaren Masse M des hydrophoben Blocks auf die Größe der mizellaren Aggregate.	77

Abbildung 47: Graphische Auftragung der Auswirkung des Verhältnisses der hydrophilen zu hydrophoben Anteilen im Polymer auf die Größe der mizellaren Aggregate.....	77
Abbildung 48: DLS-Probe von 3.BP13 in Wasser; schlechte Löslichkeit (links). DLS-Probe in Wasser nach längerer Wartezeit (rechts).....	81
Abbildung 49: Strukturen der Aminmonomere 3.64 und 3.65	82
Abbildung 50: ¹ H-NMR-Spektrum von 3.80 in CDCl ₃	86
Abbildung 51: ¹ H-NMR-Spektrum in CDCl ₃ von 3.BP16	87
Abbildung 52: Monomerverbrauch/Zeit-Diagramm der Polymerisation von 3.71 mit 3.80 (Umsätze bestimmt über <i>in situ</i> - ¹ H-NMR-Proben). Auftragung der Polydispersität gegen den Monomerumsatz.	88
Abbildung 53: ¹ H-NMR-Spektrum von 3.BP17 in CDCl ₃	89
Abbildung 54: Silica-immobilisierten NHC-Gold(I)komplex nach Asenio et al. ^[162]	94
Abbildung 55: PMO-immobilisierter Au(I)–NHC-Komplex nach Nolan et al. ^[161]	95
Abbildung 56: Wasserlöslicher, PEG-funktionalisierter NHC-Gold(I)-Komplex nach Johnson et al. ^[165]	96
Abbildung 57: Immobilisierte Phosphin- und NHC-Gold(I)-Komplexe auf Peptid-basierten Amphiphilen nach <i>Besenius et al.</i> ^[166,168]	97
Abbildung 58: ¹ H-NMR-Spektrum des Polymers 4.K1a in CDCl ₃	101
Abbildung 59: Ausschnitt des aromatischen Bereichs des ¹ H-NMR-Spektrum und ¹ H- ¹⁵ N-HMBC-Spektrum des Polymers 4.K1a in CDCl ₃	102
Abbildung 60: ¹ H-NMR-Spektrum in D ₂ O (blau) und in CDCl ₃ (grau) von 4.K1a	103
Abbildung 61: DOSY-NMR-Spektrum in CDCl ₃ von 4.K1a	103
Abbildung 62: TEM-Aufnahmen von 4.K1a (Links: Vergrößerungsskala 50 nm; rechts: Vergrößerungsskala 200 nm).....	104
Abbildung 63: TEM-Aufnahmen von 4.K1a (Links: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 50 nm; rechts: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 200 nm).	105

Abbildung 64: Struktur des Fluorenenzfarbstoffs 6-p-Toluidino-2-naphthalinsulfonsäure (TNS).....	106
Abbildung 65: <i>cmc</i> -Bestimmung des amphiphilen, polymeren Katalysators 4.K1a in Wasser.	106
Abbildung 66: Struktur des NHC-Goldkomplexes 3.22	108
Abbildung 67: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser d_h der Polymere 4.K1a-d in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.	111
Abbildung 68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers 4.K2a in CDCl_3	113
Abbildung 69: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser d_h der Polymere 4.K2a-d in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.	114
Abbildung 70: TEM-Aufnahmen von 4.K2a (links: Vergrößerungsskala 100 nm; mitte: Vergrößerungsskala: 500nm; rechts: kontrastiert mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 200nm).	116
Abbildung 71: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des amphiphilen, polymeren Katalysators 4.K3b in CDCl_3	118
Abbildung 72: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser d_h der Polymere 4.K3a-d in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.	119
Abbildung 73: TEM-Aufnahmen von 4.K3a (links: Vergrößerungsskala 100 nm; rechts: Vergrößerungsskala 200 nm).....	120
Abbildung 74: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers 4.K4a in CDCl_3	122
Abbildung 75: Größenvergleich der hydrodynamischen Durchmesser der Polymere 4.K4a-d in Abhängigkeit von den Substituenten R am NHC-Liganden.	124
Abbildung 76: TEM-Aufnahmen von 4.K4a (links: Vergrößerungsskala 50 nm; rechts: Vergrößerungsskala 200nm).....	124
Abbildung 77: Molekülstruktur der mittels TEM vermessenen Polymere 4.K1a , 4.K1b , 4.K1c und 4.K1d mit variierenden Substituenten am NHC-Liganden.....	125

Abbildung 78: TEM-Aufnahmen der Polymere 4.K1a (A1 – A2) , 4.K1b (B1 – B2) , 4.K1c (C1 – C2) und 4.K1d (D1 – D2) . Angefertigt von <i>Volker Brandt</i> in der Arbeitsgruppe von <i>Prof. Dr. Tiller</i>	126
Abbildung 79: Molekülstruktur der mittels TEM untersuchten Polymere 4.K2a (Ethyl) , 4.K1a (Pentyl) , 4.K3a (Octyl) und 4.K4a (Benzyl) mit variierenden Linkerfragmenten zum Polymerrückgrat.....	128
Abbildung 80: TEM-Aufnahmen der Polymere 4.K2a (E1– E2) , 4.K1a (F1– F2) , 4.K3a (G1– G2) und 4.K4a (H1 – H2) . Angefertigt von <i>Volker Brandt</i> in der Arbeitsgruppe von <i>Prof. Dr. Tiller</i>	128
Abbildung 81: Struktur des polymeren NHC-Gold(I)-Komplexes 4.K1a	130
Abbildung 82: Strukturen der erhaltenen amphiphilen, polymeren Katalysatoren.	131
Abbildung 83: Mechanismus der [Au]-katalysierten Cycloisomerisierung von α -Hydroxyallen.	132
Abbildung 84: Struktur von 4.K1.4	136
Abbildung 85: ^1H -NMR-Spektren des Allens 3.55 (oben) und des gebildeten 2,5-Dihydrofurans 3.56 (unten) und Bestimmung der zur Umsatzbestimmung herangezogenen Verschiebungen.....	137
Abbildung 86: Umsatz-Zeit Untersuchung der Zyklusomerisierung von Allen 3.56 über 12 h. (Umsatzbestimmung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.).....	139
Abbildung 87: Struktur der polymeren Katalysatoren mit variierenden Linkerfragmenten (rot) im Aminmonomer.	147
Abbildung 88: Struktur der polymeren Katalysatoren mit variierenden Linkerfragmenten (rot) im Aminmonomer.	149
Abbildung 89: Kinetische Untersuchung der Cycloisomerisierung des α -Hydroxyallens 3.55 bei Verwendung von Polymeren mit verschiedenen alkylischen und arylischen Linkerfragmente (Ethyl, Pentyl, Octyl und Benzyl) im Aminmonomer des Block-co-polymers. A: Reaktionsführung bei Raumtemperatur; B: Reaktionsführung bei Raumtemperatur mit 5 Mol-% SDS; C: Reaktionsführung bei 40 °C.	150

Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektren der vermessenen Polymere 4.K1a (A) und 4.K4a (B) zur Bestimmung der T_1 - und T_2 -Werte. Hervorhebung der betrachteten Bereiche mittels farbiger Rahmen: Verschiebungen des immobilisierten NHC-Au(I)-Komplexes 3.21 (orange) und des jeweiligen Polymers (grau).	152
Abbildung 91: Allgemeine Struktur der verwendeten Katalysatoren.	153
Abbildung 92: Rezyklierbarkeit der verschiedenen mizellaren Systeme (variiere Linker, 4.K4a (Benzyl), 4.K2a (Ethyl), 4.K1a (Pentyl), 4.K3a (Octyl) am Beispiel der Zyklisomerisierung des Allens 3.55 in Wasser. Reaktionsbedingungen: 5 Mol-% [Au], 1 mM Polymer.	160
Abbildung 93: Rezyklierbarkeit der verschiedenen mizellaren Systeme (variiere Substituenten 4.K1a (Mes), 4.K1b (Dipp), 4.K1c (Me), 4.K1d (<i>n</i> Hexyl)) am Beispiel der Cycloisomerisierung des Allens 3.55 in Wasser; Reaktionsbedingungen: 5 Mol-% [Au], 1mM Polymer.	162
Abbildung 94: Struktur und analytische Daten der polymeren Katalysatoren 4.K1a und 4.K2a	167
Abbildung 95: Kernvernetztes Triblockcopolymer zur Immobilisierung eines Rh-Katalysators nach <i>Poli et al.</i> ^[191]	169
Abbildung 96: Co-katalysierte Hydratisierung von terminalen Alkinen, gefolgt von Rh-katalysierte asymmetrische Transferhydrierung in einer Tandemreaktion.	170
Abbildung 97: Kernstabilisierte NHC-Gold(I)-funktionalisierte Nanopartikel 6.NP1 (HDDA-Strategie) und 6.NP3b (Diaktivester-Strategie).	178
Abbildung 98: Heterogene, immobilisierte NHC-Gold(I)-Komplexe zur Anwendung in der Hydratisierung von Alkinen.	181
Abbildung 99: ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes 7.3a zur Umsatzbestimmung.	183
Abbildung 100: TEM-Aufnahmen von 7.K6 (links: ohne Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 200 nm; rechts: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 100nm).	189
Abbildung 101: TEM-Aufnahmen von 7.K4 (links: ohne Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 100 nm; rechts: mit Uranylacetat, Vergrößerungsskala: 50nm).	189

Abbildung 102: Struktur des statistische aufgebauten polymeren Katalysator 7.K3	190
Abbildung 103: Goldkatalysierte Hydratisierung der Alkine 7.2a-h mit 7.K4 ; Umsatzbestimmung erfolgte mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	193
Abbildung 104: Struktur und analytische Daten des L-Prolin-funktionalisierten Polymers 7.K7	193
Abbildung 105: Strukturen der alternativen Polymerarchitekturen 7.K3 bis 7.K6 (Immobilisierung des NHC-Goldkomplexes im hydrophilen Teil des amphiphilen Polymers).	195
Abbildung 106: Struktur des polymeren Katalysators 7.K4 und die Ergebnisse dessen Einsatzes in der Hydratisierung des Testsubstrates 7.2a	195
Abbildung 107: Syntheseübersicht der NHC-Gold(I)komplexe 3.8a-c ausgehend von 4-(Brommethyl)benzoesäure nach <i>Veige et al.</i> ^[134]	198
Abbildung 108: Allgemeine Struktur der amphiphilen Amin-funktionalisierten RAFT-Polymere.....	199
Abbildung 109: Übersicht der NHC-Gold(I)-funktionalisierten amphiphilen RAFT-Blockcopolymere.	200
Abbildung 110: TEM-Aufnahmen der Polymere 4.K1a (A1 – A2) , 4.K1b (B1 – B2) , 4.K1c (C1 - C2) und 4.K1d (D1 – D2) . Anfertigt von <i>Volker Brandt</i> in der Arbeitsgruppe von <i>Prof. Dr. Tiller</i>	202
Abbildung 111: Gold-katalysierte Zyklisomerisierung des Allens 3.55 mit 4.K1a als Katalysator.	202
Abbildung 112: Struktur und analytische Daten der polymeren Katalysatoren 4.K1a und 4.K2a	203
Abbildung 113: Kernstabilisierte NHC-Gold(I)-funktionalisierte Nanopartikel 6.NP1 (HDDA-Strategie) und 6.NP3b (Diaktivester-Strategie).....	205
Abbildung 114: Strukturen der alternativen Polymerarchitekturen 7.K3 bis 7.K6 (Immobilisierung des NHC-Goldkomplexes im hydrophilen Teil des amphiphilen Polymers).	206

Abbildung 115: Struktur des polymeren Katalysators **7.K4** und die Ergebnisse dessen Einsatzes in der Hydratisierung des Testsubstrates **7.2a**..... 206

11.2 Schemaverzeichnis

Schema 1: Anforderungsprofil an das RAFT-Reagenz. ^[59,60]	16
Schema 2: Mechanismus der RAFT-Polymerisation nach Semsarilar et al. ^[65]	18
Schema 3: Chromkomplex nach Öfele. ^[71]	20
Schema 4: Imidazoliumsalzsynthese ausgehend vom Imidazol.	27
Schema 5: Synthese symmetrischer und unsymmetrischer Imidazoliumsalze ausgehend vom Glyoxal.	27
Schema 6: Syntheschema der NHC-Gold(I)-Komplexe nach Nolan.	31
Schema 7: Gold-katalysierte Addition verschiedener Nukleophile an Alkine nach Thomas et al. ^[108]	32
Schema 8: Gold-katalysierte Addition von Wasser oder Methanol an Alkine.	33
Schema 9: Intramolekulare Gold-katalysierte Zyklisierung von (Z)-3-Ethynylallylalkohole zu den entsprechenden Furanen.	33
Schema 10: Gold-katalysierte Zyklisomerisierung von α -Hydroxyallenen mithilfe von ionischen Flüssigkeiten.	35
Schema 11: Unsymmetrische Ammoniumsalz-funktionalisierte NHC-Gold(I)-Komplexe und ihre Anwendung in der Zyklisierung von Acetylen-carbonsäuren zu Lactonen in Wasser.	37
Schema 12: Symmetrische Ammoniumsalz-funktionalisierte NHC-Gold(I)-Komplexe und ihre Anwendung in der Cyclisierung von Acetylen-carbonsäuren zu Lactonen in Wasser. ^[128]	37
Schema 13: Enantioselektive, Gold-katalysierte Cycloisomerisation von γ - und δ -Allenen mithilfe des β -Cyclodextrin-NHC-Goldkomplexes nach Sak und Krause et al. ^[129]	39
Schema 14: Synthese der Aktivester-funktionalisierten Iodarylverbindungen 3.4 und 3.5 .	42
Schema 15: DCC-vermittelte Steglich-Veresterung zur Synthese der Aktivester-funktionalisierten Bromarylverbindungen 3.7-3.9 .	43
Schema 16: Synthese des N-Mesyylimidazols 2.12 .	43
Schema 17: Synthese der Aktivester-funktionalisierten Imidazoliumsalze 3.13 – 3.17 .	44

Schema 18: Transmetallierungsreaktion nach Nolan et al. zur Synthese der	46
Schema 19: Kondensationsreaktion des 2,6-Diisopropylphenylanilin 3.25 zum 2,6-Diisopropylphenylimidazol 3.26 .	50
Schema 20: S _N 2-Substitution von Imidazol 3.27 mit n-Bromhexan zum n-Hexylimidazol 3.28 .	50
Schema 21: Synthese des gesättigten Mesylimidazols 3.30 .	51
Schema 22: Syntheschema der verschiedenen Aktivester 3.34-3.36 mittels einer DCC vermittelten Steglich-Veresterung nach dem Vorbild von Lemke et al. ^[138]	51
Schema 23: Synthese der Imidazoliumsalze 3.37 bis 3.41 .	52
Schema 24: Transmetallierungsreaktion nach Nolan et al. zur Synthese der NHC-Gold(I)komplexe 3.44 – 3.47 .	53
Schema 25: Niedermolekulare Nachstellung der Immobilisierungsreaktion zur Synthese von 3.48 .	54
Schema 26: Niedermolekulare Nachstellung der Immobilisierungsreaktion.	58
Schema 27: Darstellung von 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3,6-dimethylhepta-3,4-dien-2-ol 3.55 .	59
Schema 28: Synthese des Monomers 5-((tert-Butoxycarbonyl)amino)pentylacrylat 3.59 .	62
Schema 29: Synthese der Monomere t-Butyl(2-acrylamidoethyl)carbammat 3.64 und t-Butyl(2-acrylamidoethyl)carbammat 3.65 . ^[148]	63
Schema 30: Reaktionsschema der Synthese von 2-Cyanoisopropyl-dodecyltrithiocarbonat 3.67 .	64
Schema 31: Synthesebedingungen der Synthese der Makro-RAFT Reagenzien und Homopolymere 3.68 bis 3.77 mithilfe der RAFT-Polymerisation.	65
Schema 32: Synthese von 3.BP1 mittels RAFT-Polymerisation.	67
Schema 33: Reaktionsschema der Endgruppenabspaltung und Entschützung von 3.BP1 .	69
Schema 34: Syntheschema der Blockcopolymere BP2 bis BP11 .	74

- Schema 35:** Syntheschema der Blockcopolymeren **3.BP12** (Octylacrylat) und **3.BP13** (Dodecylacrylat). 80
- Schema 36:** Synthese von **3.BP14b**; Reagenzien und Bedingungen: (a) n-Butylacrylat, **3.64**, AIBN, 1,4-Dioxan, 48 h, 80 °C; (b) 1.) AIBN, LPO, Toluol, 18 h, 80 °C, 2.) TFA, CH₂Cl₂, 2h rt; 59% Ausbeute über drei Syntheseschritte. 83
- Schema 37:** Synthese von **3.BP15b**; Reagenzien und Bedingungen: (a) n-Butylacrylat, **3.65**, AIBN, 1,4-Dioxan, 48 h, 80 °C; (b) 1.) AIBN, LPO, Toluol, 18 h, 80 °C, 2.) TFA, CH₂Cl₂, 2h rt; 49% Ausbeute über drei Syntheseschritte. 84
- Schema 38:** Synthese des Monomers tert-Butyl(2-acrylamidobenzyl)carbammat **3.80**.^[160] 85
- Schema 39:** Synthese von **3.BP17** mithilfe der RAFT-Polymerisation. 88
- Schema 40:** Synthese von **3.BP17b** mithilfe von polymeranalogen Reaktionen an **3.BP17**. 90
- Schema 41:** Syntheseübersicht der NHC-Gold(I)-komplexe **3.8a-c** ausgehend von 4-(Brommethyl)benzoesäure nach Veige et al. 91
- Schema 42:** Übersicht der dargestellten RAFT-Polymeren mit variierenden Aminmonomeren. 92
- Schema 43:** Au-NHC@POP und die katalytische Anwendung in der Hydratisierung von Alkinen nach Wang et al. 95
- Schema 44:** Immobilisierungsversuch des Komplexes **3.21** an dem Polymer **3.BP3b** in THF zur Darstellung von **4.K1**. 99
- Schema 45:** Immobilisierung des Komplexes **3.21** an dem Polymer **3.BP11b** in DMF zur Darstellung des Katalysators **4.K1a**. 100
- Schema 46:** Erste Testkatalyse mit dem Polymer **4.K1a**. 107
- Schema 47:** Erste Testkatalyse mit dem Polymer **4.K1a-NO₂**. 108
- Schema 48:** Synthese der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere **4.K1b**, **4.K1c** und **4.K1d**. 110
- Schema 49:** Synthese der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere **4.K2a**, **4.K2b**, **4.K2c** und **4.K2d**. 112

Schema 50: Synthese der NHC-Au(I)-funktionalisierten Polymere 4.K3a , 4.K3b , 4.K3c und 4.K3d .	117
Schema 51: Immobilisierung des Komplexes R-[Au]-Pfp an dem Polymer BP16b .	121
Schema 52: Gold-katalysierte Zyklusomerisierung von α -Hydroxyallenen zu 2,5-Dihydrofuranen.	132
Schema 53: Mizellare goldkatalysierte Cycloisomerisierung von α -funktionalisierten Allenen mit PTS als Amphiphil.	134
Schema 54: Mizellare goldkatalysierte Zyklusomerisierung von Diolen und Triolen mithilfe von TPGS-750-M als Amphiphil.	134
Schema 55: Postuliertes Gleichgewicht nach Li et al.. ^[178]	138
Schema 56: Synthese der eingesetzten Allene 5.1 bis 5.3 .(*Der letzte Syntheseschritt wurde von Monica Ballmann aus dem Arbeitsgruppe Krause durchgeführt.)	156
Schema 57: Goldkatalysierte Zyklisierung der Diole 5.6a-i .	164
Schema 58: Mizellare Zyklusomerisierung des Allens 3.55 mit dem polymeren Katalysator 4.K1a .	166
Schema 59: Syntheschema der radikalischen Vernetzungsreaktion mit HDDA mit dem Polymer 6.BP1 zu dem Nanopartikel 6.NP1a .	171
Schema 60: Funktionalisierung der Kern-vernetzten Nanopartikel 6.NP1 mit 3.21 .	172
Schema 61: Zyklusomerisierung des Allens 3.55 unter Anwendung von 6.NP1 .	173
Schema 62: Veresterung von Adipinsäure 6.1 mit Pentafluorphenol zum Diaktivester Bis(pentafluorphenol)adipat 6.2 .	174
Schema 63: Syntheschema der Vernetzungsreaktion mit dem Polymer 3.BP11b .	174
Schema 64: Synthese des vernetzten Nanopartikels 6.NP3 .	176
Schema 65: Gold-katalysierte Zyklusomerisierung unter Anwendung der Nanopartikel 6.NP3b .	177
Schema 66: Gold-katalysierte Zyklusomerisierung unter Anwendung der Nanopartikel 6.NP1 und 6.NP3b .	179

Schema 67: Synthese des Testeduktes 6.2 für die Gold-katalysierte Hydratisierung von Alkinen.	182
Schema 68: Simultane Durchführung der Zyklisierung des acylischen Diols 7.4 und der Hydratisierung des Alkins 7.2a in einer Reaktionslösung.	186
Schema 69: Allgemeine Syntheseübersicht der Katalysatoren 7.K3- 7.K6 .	187
Schema 70: Hydratisierung-Aldolreaktion-Tandemreaktion.	194
Schema 71: Imidazoliumsalzsynthese und anschließende Transmetallierungsreaktion zur Synthese der NHC-Gold(I)komplexe 3.44 – 3.47 .	198
Schema 72: Dehydratisierenden Zyklisierung des acetylenischen Diols 5.5a .	204

11.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gewählte Reaktionsbedingungen für die Optimierung der Immobilisierungsbedingungen.	54
Tabelle 2: Erhaltene Massen der Komplexe 3.48 , 3.49 und 3.50 aus der LC-MS.	58
Tabelle 3: Ergebnisse der Testung der katalytischen Reaktivität.	61
Tabelle 4: Polymerisationsgrad, mittlere Molmassen und Dispersität \bar{D} der P(DMA)-Präpolymere.	65
Tabelle 5: Analytische Daten der Polymere 3.71 , 3.BP1 , 3.BP1a und 3.BP1b .	74
Tabelle 6: Charakterisierung der Blockcopolymere 3.BP2 bis 3.BP6 .	75
Tabelle 7: Charakterisierung der Block-co-polymere 3.BP1 , 3.BP4 und 3.BP7 bis 3.BP11 .	76
Tabelle 8: Analytische Daten der Blockcopolymere 3.BP1b bis 3.BP11b .	79
Tabelle 9: Synthese und Charakterisierung der Block-co-polymere 3.BP8 , 3.BP12 und 3.BP13 .	80
Tabelle 10: Analytische Daten der Polymere 3.BP12 , 3.BP12a und 3.BP12b .	82
Tabelle 11: Analytische Daten der Polymere 3.BP14 , 3.BP14a und 3.BP14b .	83
Tabelle 12: Analytische Daten der Polymere 3.BP15 , 3.BP15a und 3.BP15b .	85
Tabelle 13: Analytische Daten der Polymere 3.BP17 , 3.BP17a und 3.BP17b .	90
Tabelle 14: Analytische Daten der Polymere 3.BP8b und 4.K1a .	107
Tabelle 15: Analytische Daten der Polymere 4.K1a , 4.K1.1 , 4.K1.2 , 4.K1.3 und 4.K1.4 .	109
Tabelle 16: Analytische Daten der Polymere 4.K1b , 4.K1c und 4.K1d .	111
Tabelle 17: Analytische Daten der Polymere 3.BP14b sowie der polymeren Katalysatoren 4.K2a – 4.K2d .	115
Tabelle 18: Analytische Daten der polymeren Katalysatoren 4.K3a , 4.K3b , 4.K3c und 4.K3d .	119
Tabelle 19: Analytische Daten der Polymere 3.BP17b , 4.K4a , 4.K4b und 4.K4d .	123

- Tabelle 20:** Vergleich der ermittelte hydrodynamische Durchmesser (d_h) der Polymer **4.K1a** bis **4.K1d** mit den ermittelten Partikelgrößen aus den TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K1a** bis **4.K1d**. 127
- Tabelle 21:** Vergleich der ermittelte hydrodynamische Durchmesser (d_h) der Polymer **4.K1a** bis **4.K4a** mit den ermittelten Partikelgrößen aus den TEM-Aufnahmen der Polymere **4.K1a** bis **4.K4a**. 129
- Tabelle 22:** Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** zu 2,5-Dihydrofuran **3.56** unter Verwendung verschiedener Silberadditive. 137
- Tabelle 23:** Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** zu 2,5-Dihydrofuran **3.56** unter Verwendung verschiedener Polymerkonzentrationen. 140
- Tabelle 24:** Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55** zu 2,5-Dihydrofuran **3.56** unter Verwendung verschiedener NaCl-Konzentrationen. 141
- Tabelle 25:** Einfluss organischer Lösungsmittelanteile auf die Zyklusomerisierung des Allens **3.55**. 142
- Tabelle 26:** Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**. 144
- Tabelle 27:** Einfluss von verschiedenen Amphiphilen auf die mizellare Zyklusomerisierung des Allens **3.55**. 145
- Tabelle 28:** Einfluss der alkylischen und arylischen Linkerfragmente (Ethyl, Pentyl, Octyl und Benzyl) im Aminmonomer des Blockcopolymers bei gleichem Imidazolsubstituent (Mes) auf die Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**. 148
- Tabelle 29:** Einfluss der alkylischen und arylischen Linkerfragmente im Aminmonomer des Blockcopolymers bei variierenden Imidazolsubstituenten (Mes, Dipp, Me, nHexyl) auf die Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**. 154
- Tabelle 30:** Einfluss der Imidazolsubstituenten (Mes, Dipp, Me, n-Hexyl) bei gleichbleibenden alkylischen und arylischen Linkerfragmente im Aminmonomer des Blockcopolymers auf die Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens **3.55**. 155

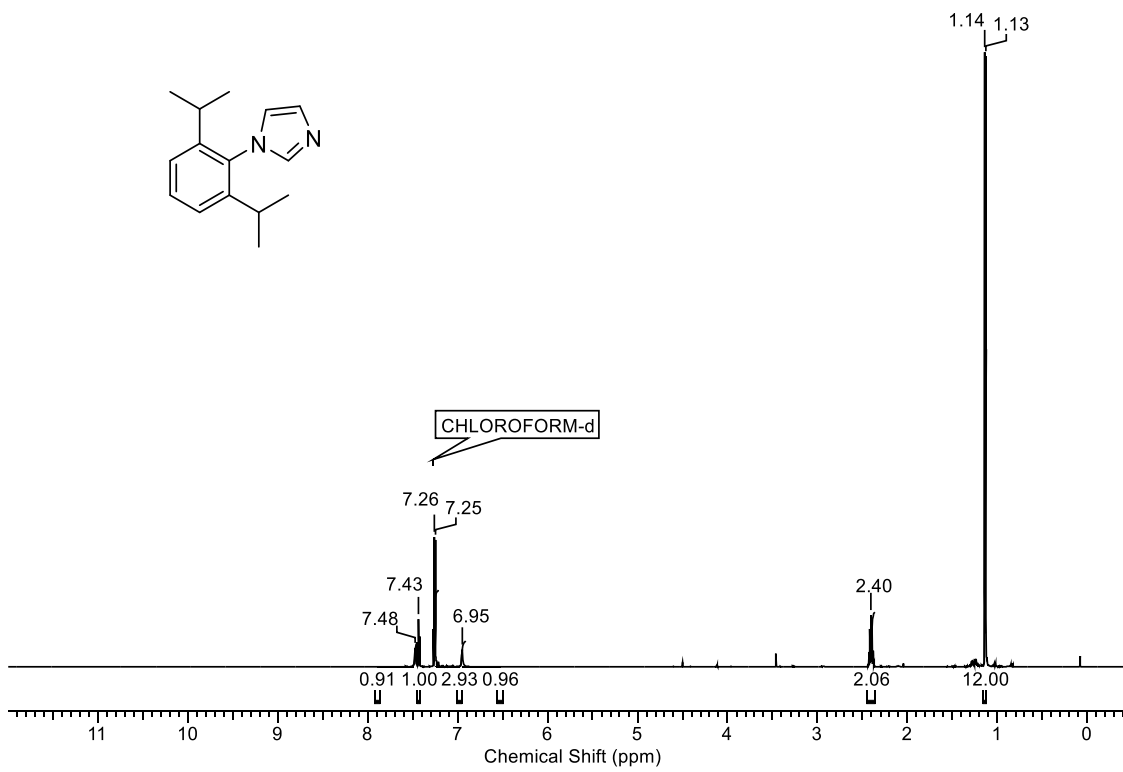
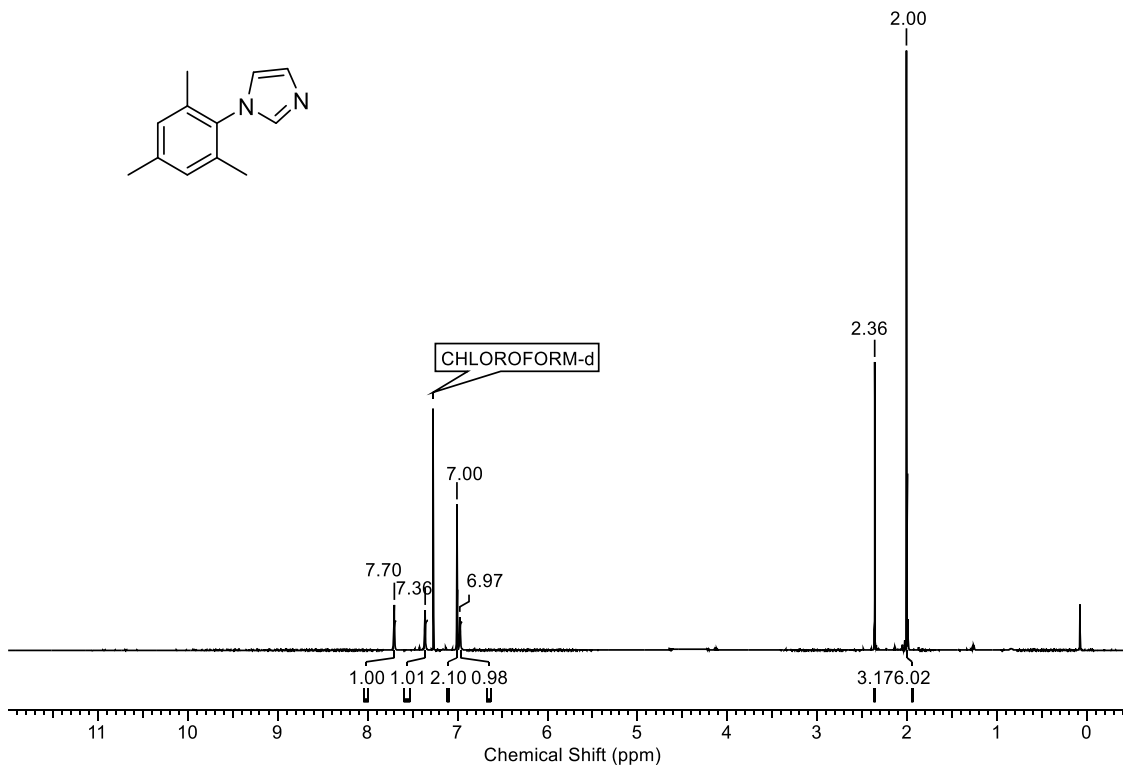
Tabelle 31: Goldkatalysierte Zyklusomerisierung verschiedener α -Hydroxyallene in Gegenwart des Polymer-immobilisierten Katalysators 4.K1a zur Bestimmung der isolierten Ausbeute.	157
Tabelle 32: Rezyklierbarkeit der Katalysatoren mit SDS als Additiv in der Zyklusomerisierung des α -Hydroxyallens 3.55 .	158
Tabelle 33: Rezyklierbarkeit der Katalysatoren 4.K1a , 4.K2a , 4.K3a und 4.K4a in der Cycloisomerisierung des α -Hydroxyallens 3.55 .	159
Tabelle 34: Rezyklierbarkeit der Katalysatoren 4.K1a (Mes), 4.K1b (Dipp), 4.K1c (Me) und 4.K1d (n-Hexyl) mit unterschiedlichen Substituenten am NHC-Liganden.	161
Tabelle 35: Verwendete Amphiphile für die Zyklisierung von Alkin-1,2-diol.	163
Tabelle 36: Optimierung der dehydratisierenden Zyklisierung des acetylenischen Diols 5.5a .	164
Tabelle 37: Einfluss der Substituenten am NHC-Liganden auf die dehydratisierende Zyklisierung des Diols 5.6a in der mizellaren Katalyse.	165
Tabelle 38: Analytische Daten des Polymers 6.BP1 und der Nanopartikel 6.NP1a und 6.NP1 .	172
Tabelle 39: Hydrodynamische Durchmesser d_h des unvernetzten Polymers 3.BP11b und der Nanopartikel 6.NP2a bis 6.NP2c in Wasser und Methanol.	175
Tabelle 40: Hydrodynamische Durchmesser d_h des unvernetzten Polymers HP-820 und der Nanopartikel 6.NP3a bis 6.NP3c in Wasser und Methanol.	177
Tabelle 41: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Hydratisierung des Alkins 7.2a mit 4.K1a als Goldkatalysator.	184
Tabelle 42: Analytische Daten der verschiedenen Polymerarchitekturen und Katalysatoren 4.K1a , 7.K1 und 7.K2 .	185
Tabelle 43: Einfluss der Katalysatorstruktur auf die Hydratisierung des Alkins 7.2a .	186
Tabelle 44: Analytische Daten der verschiedenen Polymerarchitekturen und Katalysatoren.	188

Tabelle 45: Einfluss der Reaktionsparameter und verschiedener Additive auf die Hydratisierung des Alkins **7.2a** mit dem polymeren Katalysator **7.K3**. 191

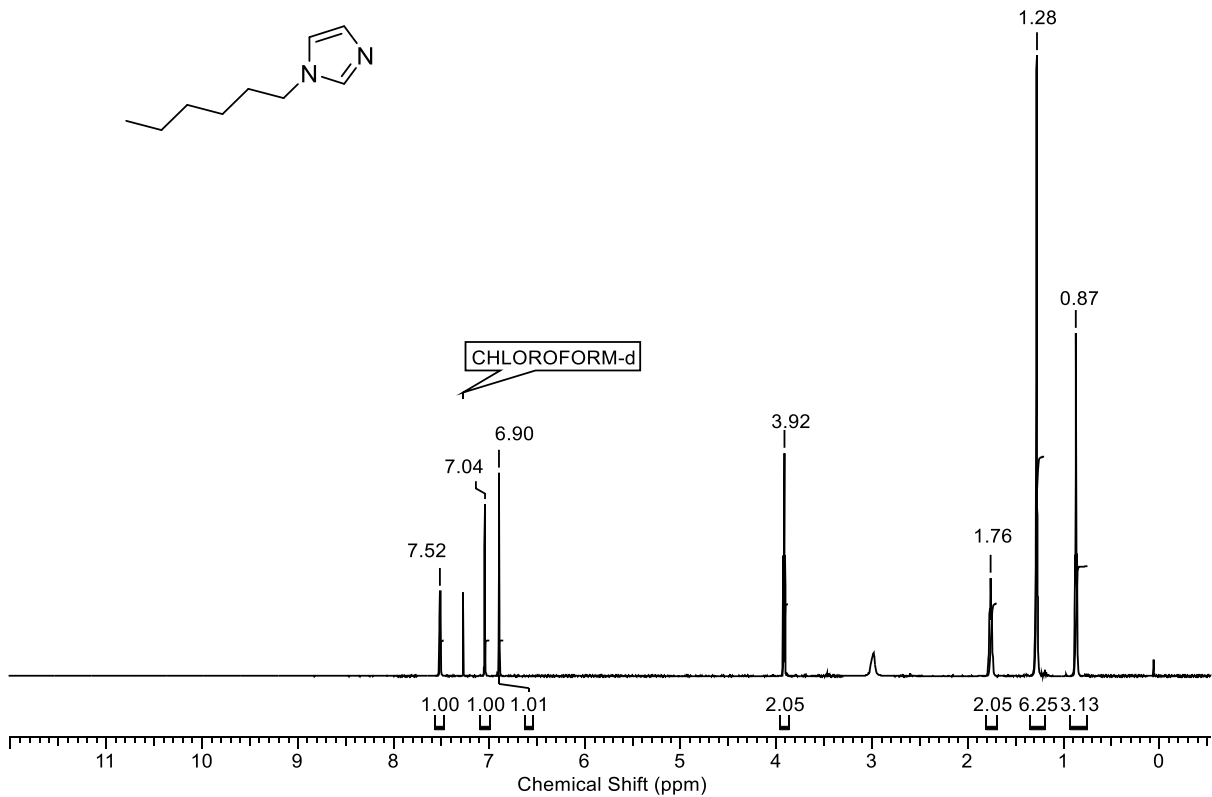
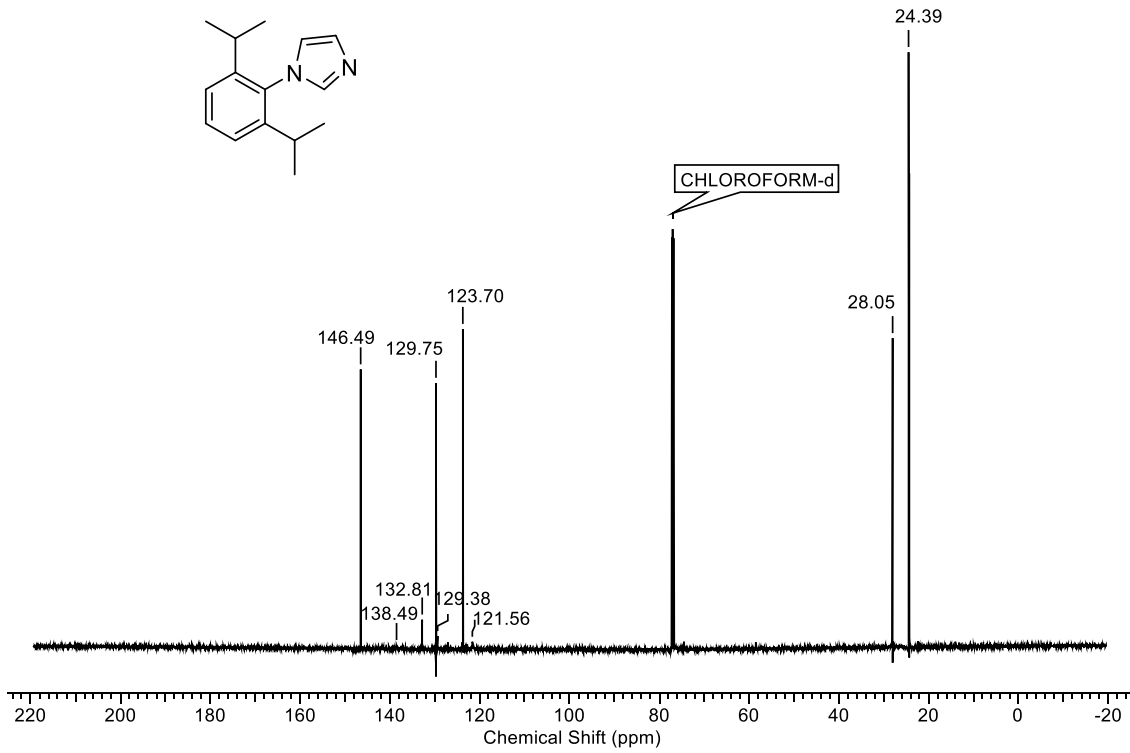
Tabelle 46: Einfluss der Polymerarchitektur auf die Hydratisierung des Alkins **7.2a**. 192

Tabelle 47: Zusammenfassung der analytischen Daten der polymeren Katalysatoren **4.K1a** bis **4.K4d**. 201

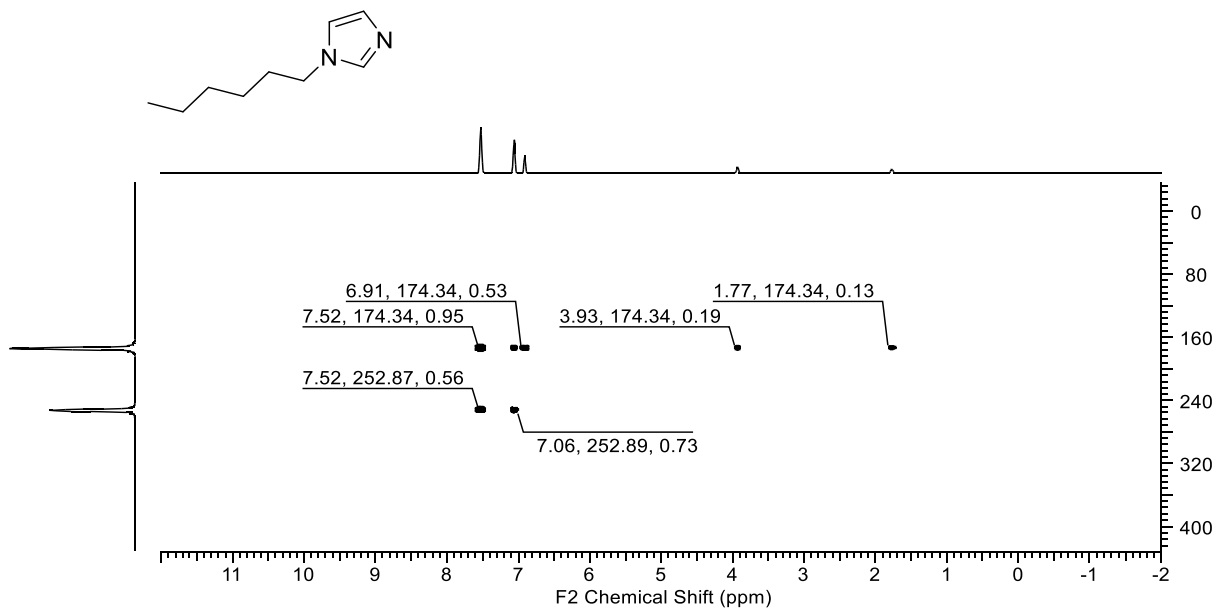
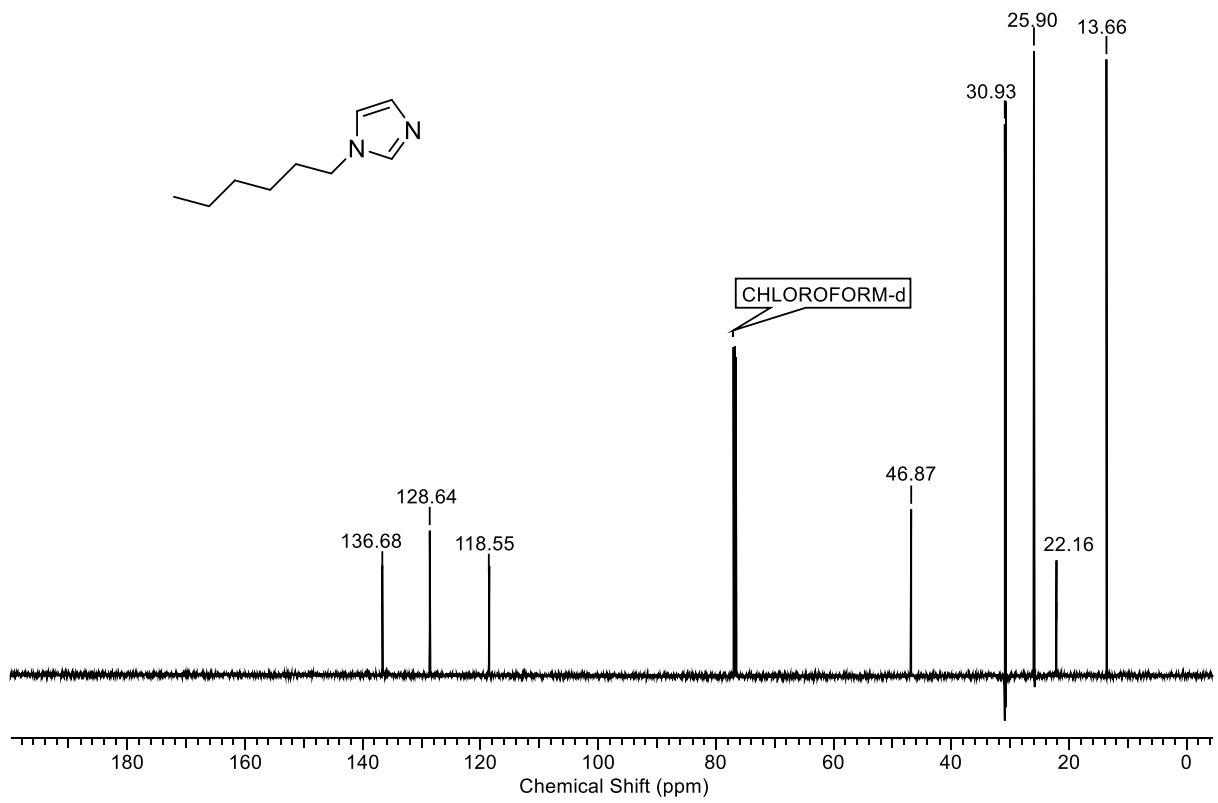
12. Spektren



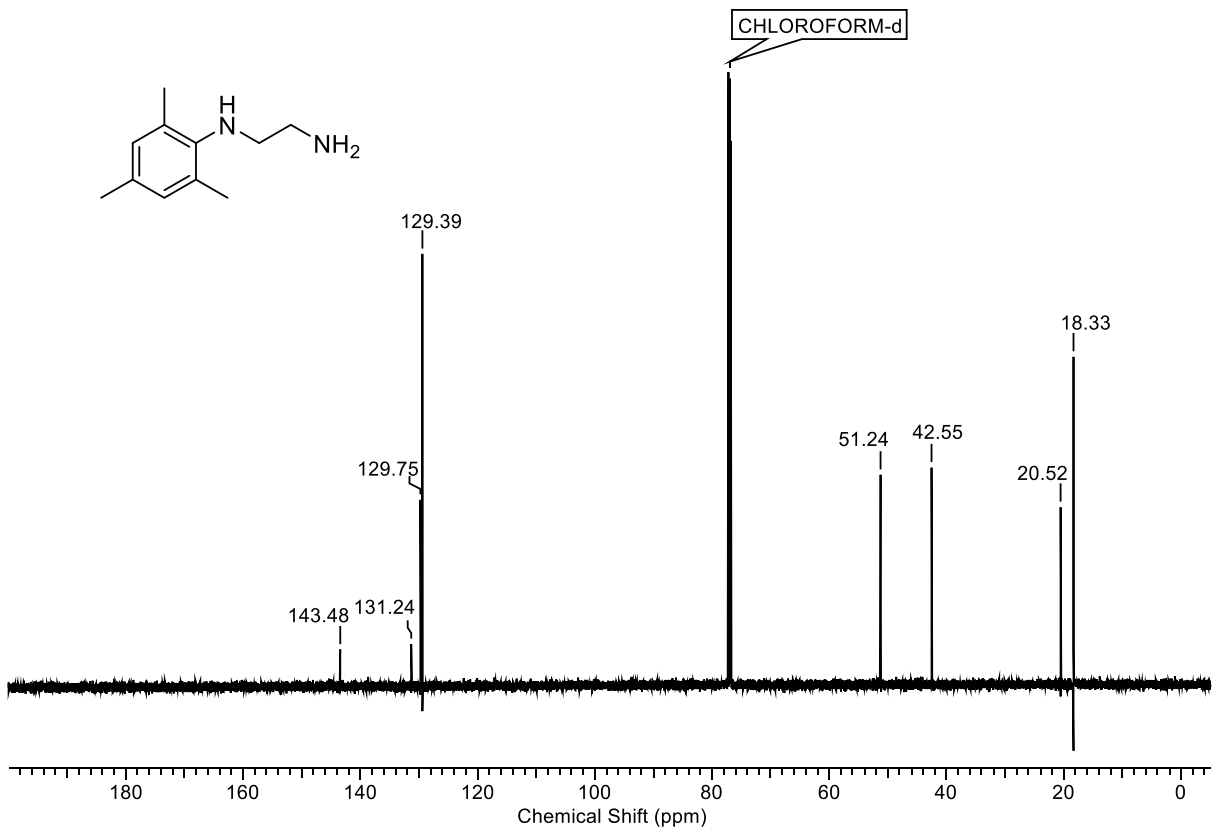
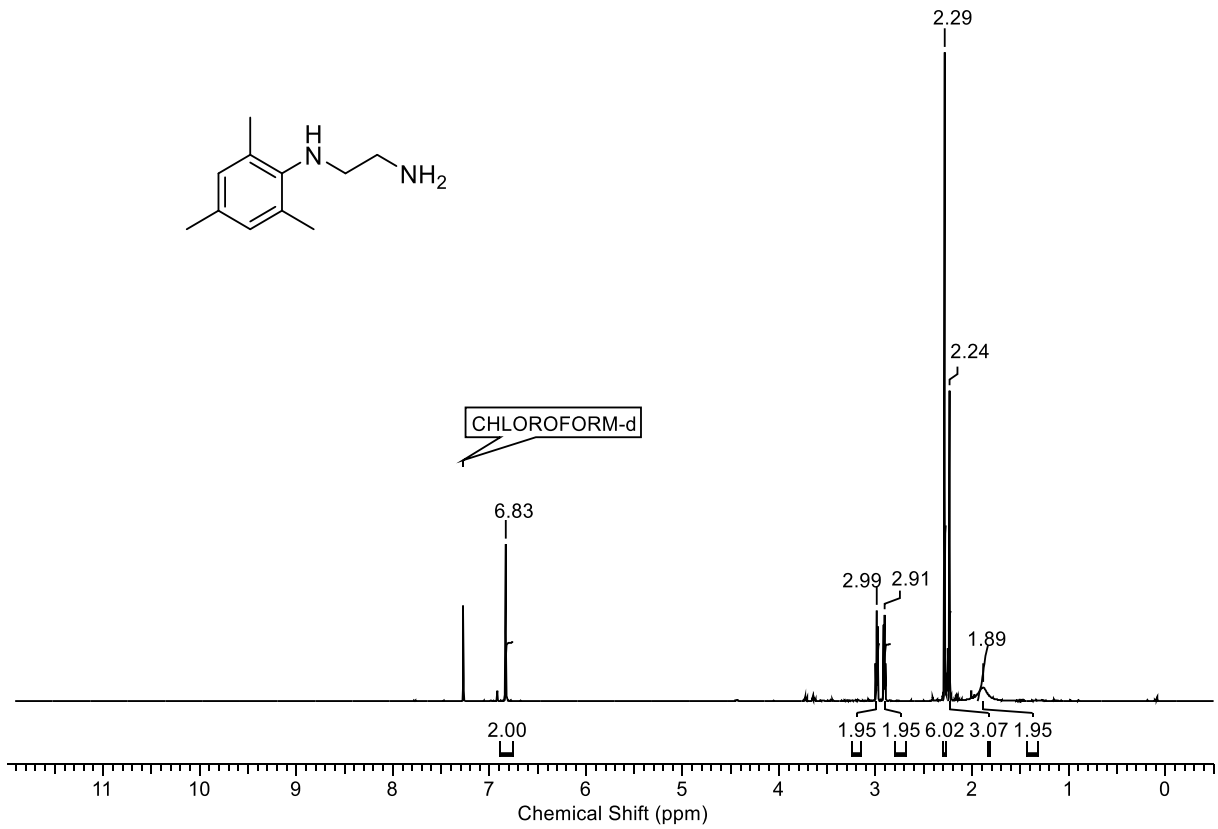
12. Spektren



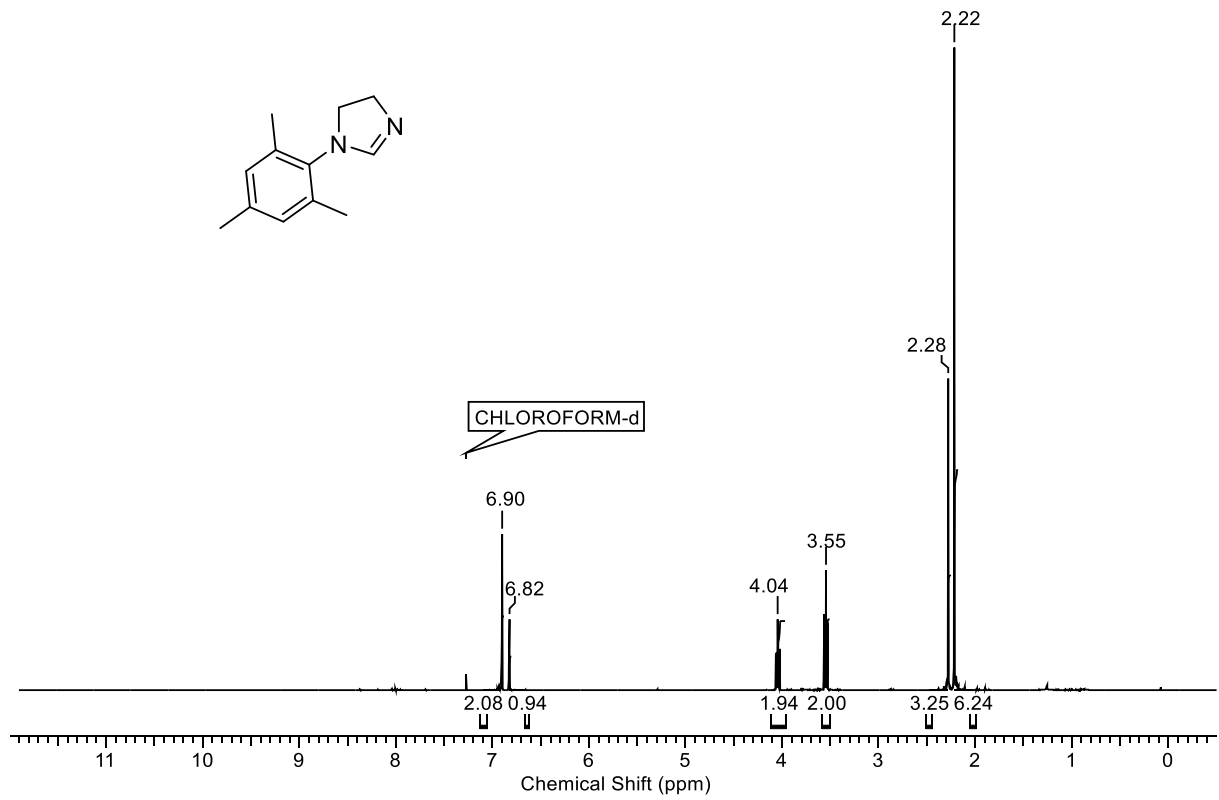
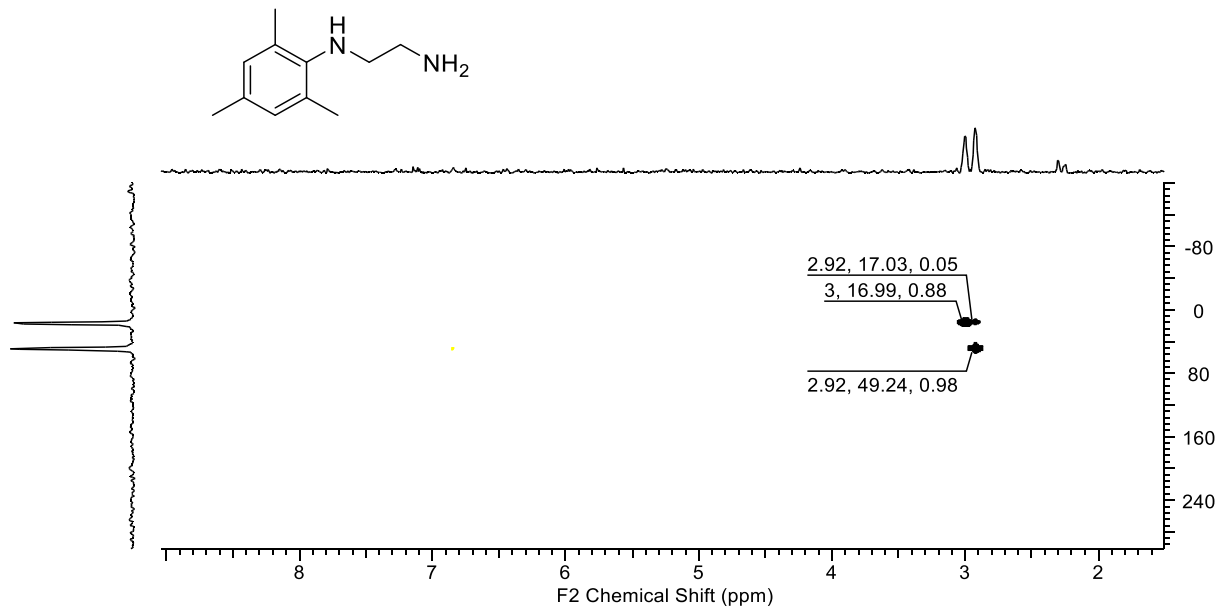
12. Spektren



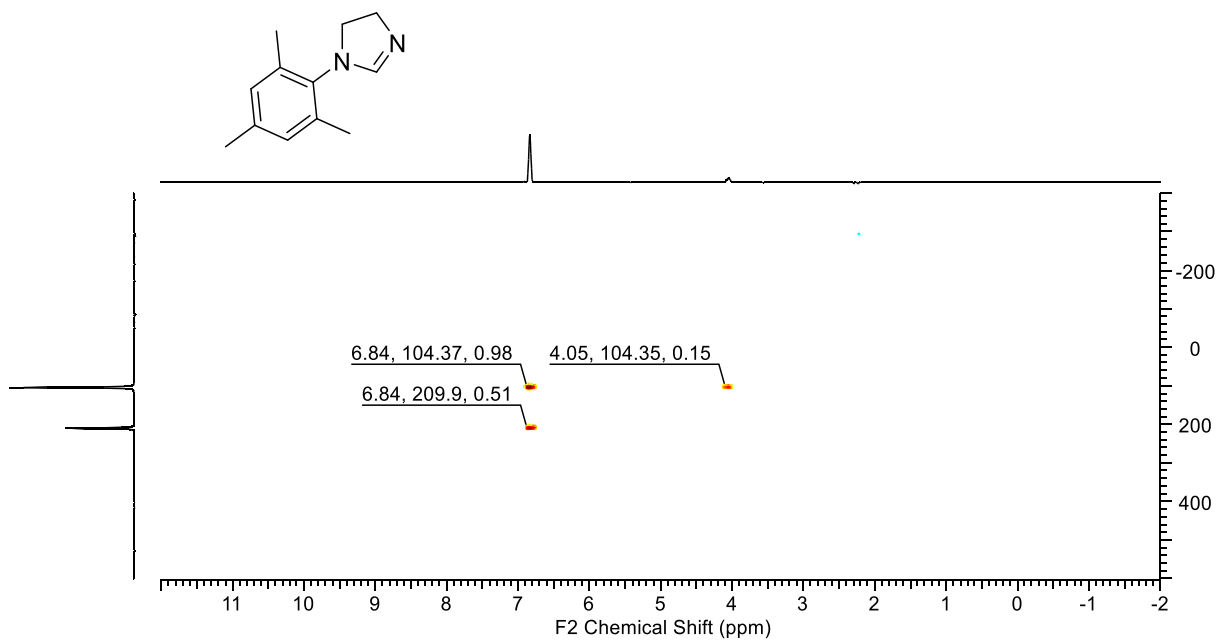
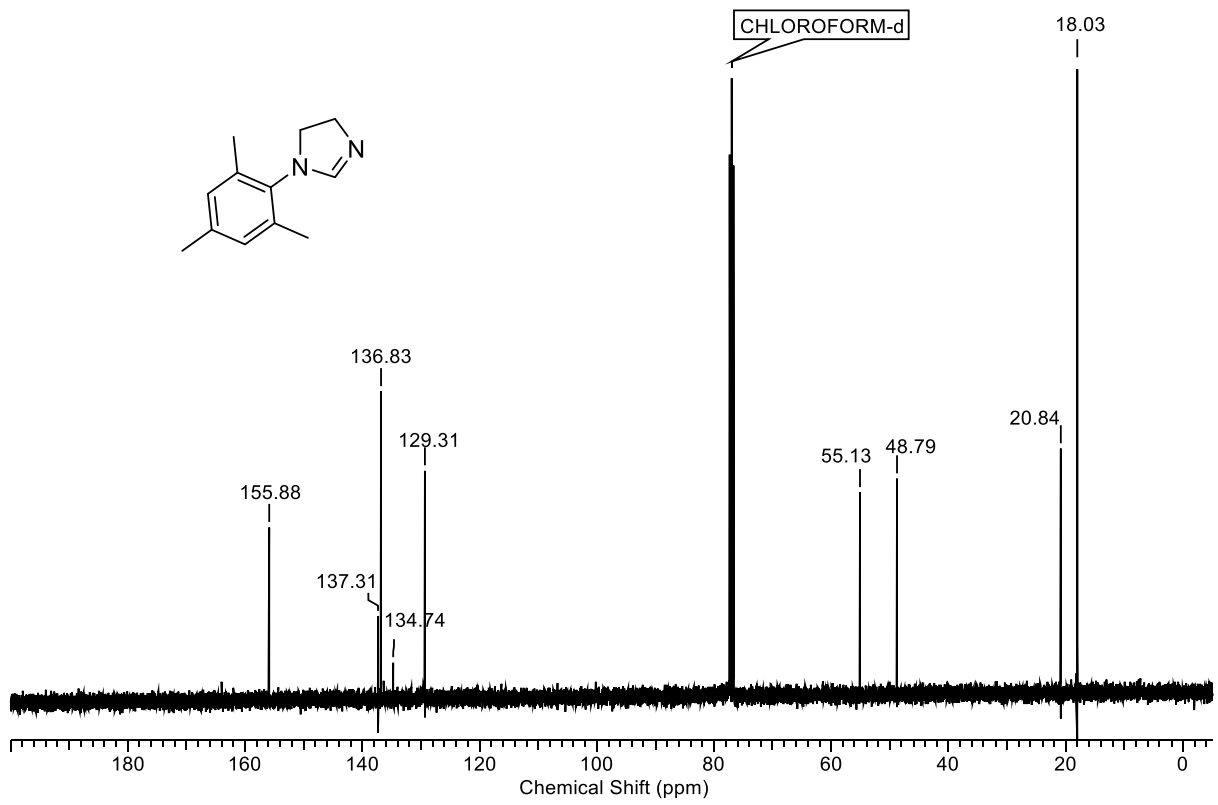
12. Spektren



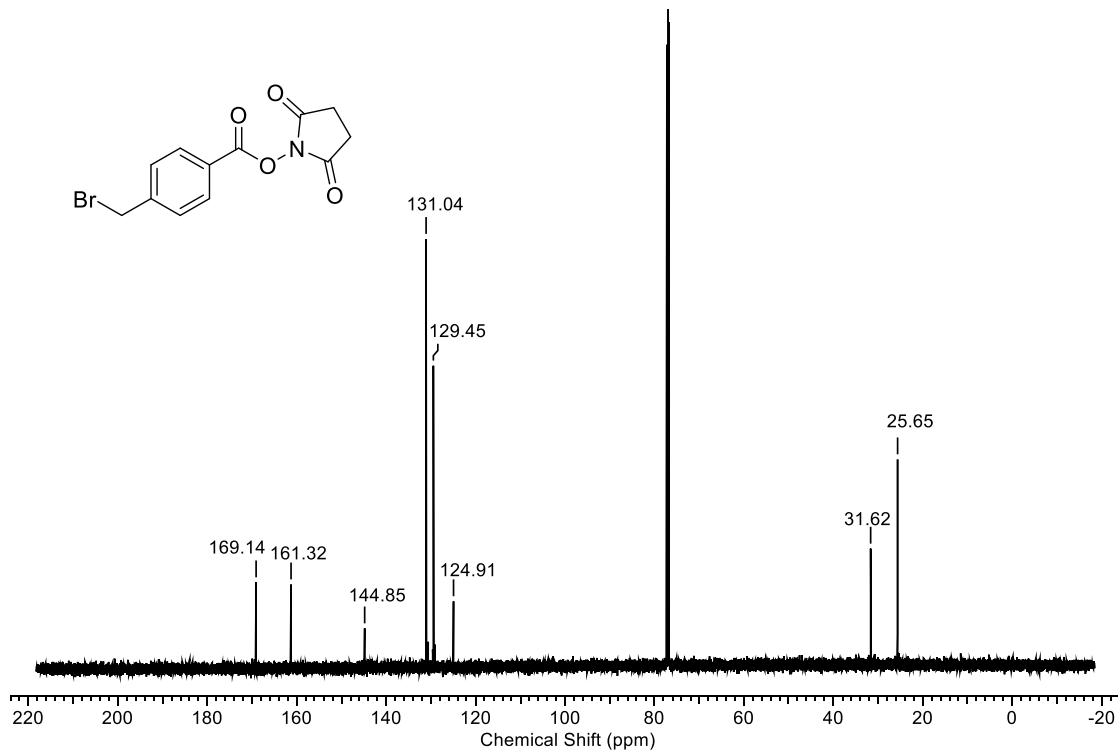
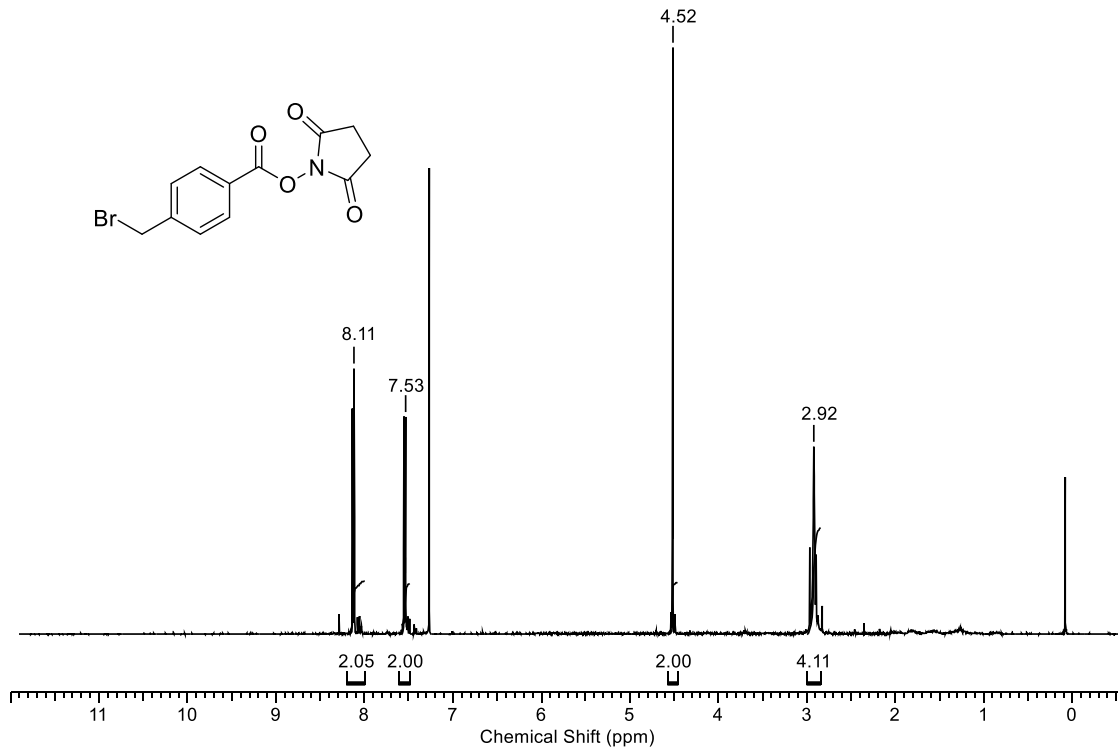
12. Spektren



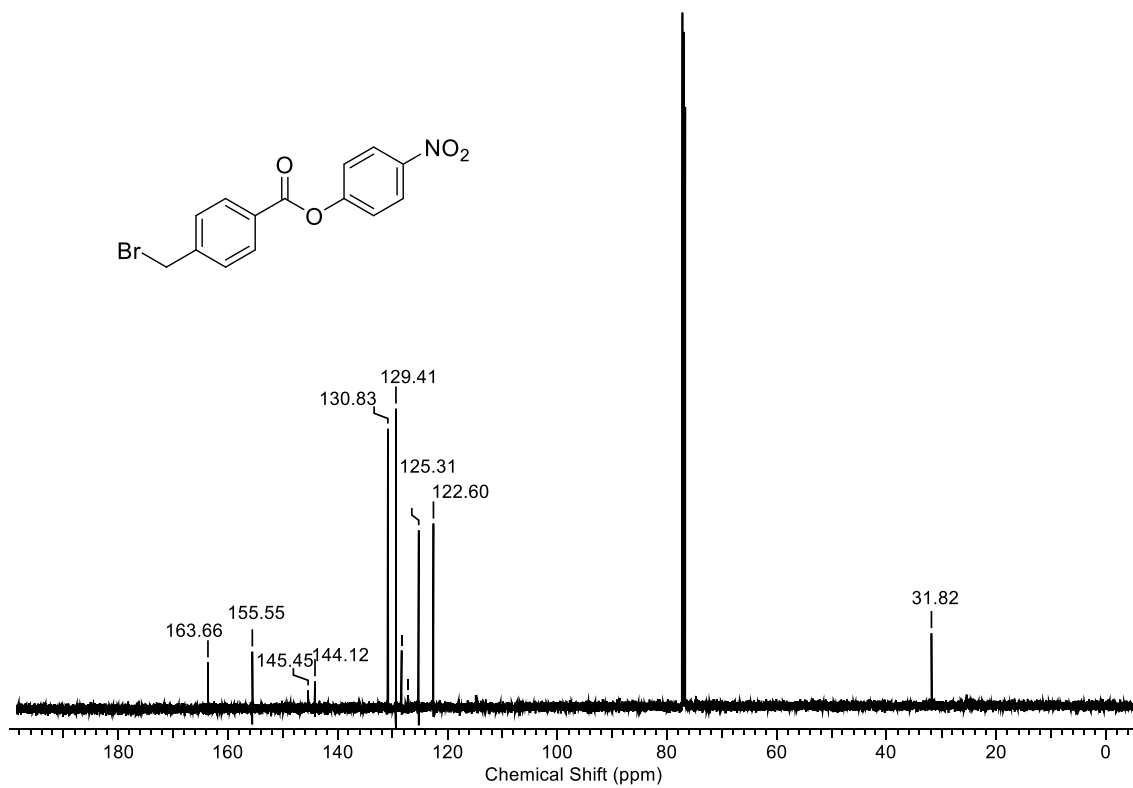
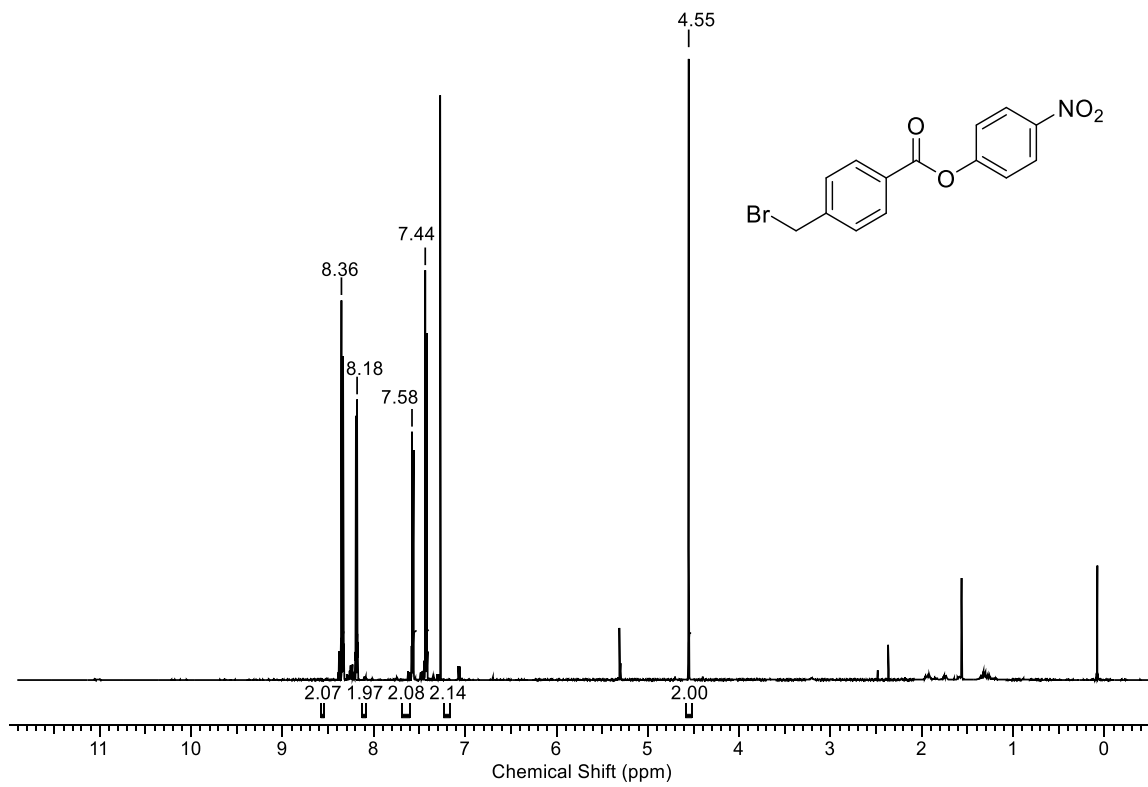
12. Spektren



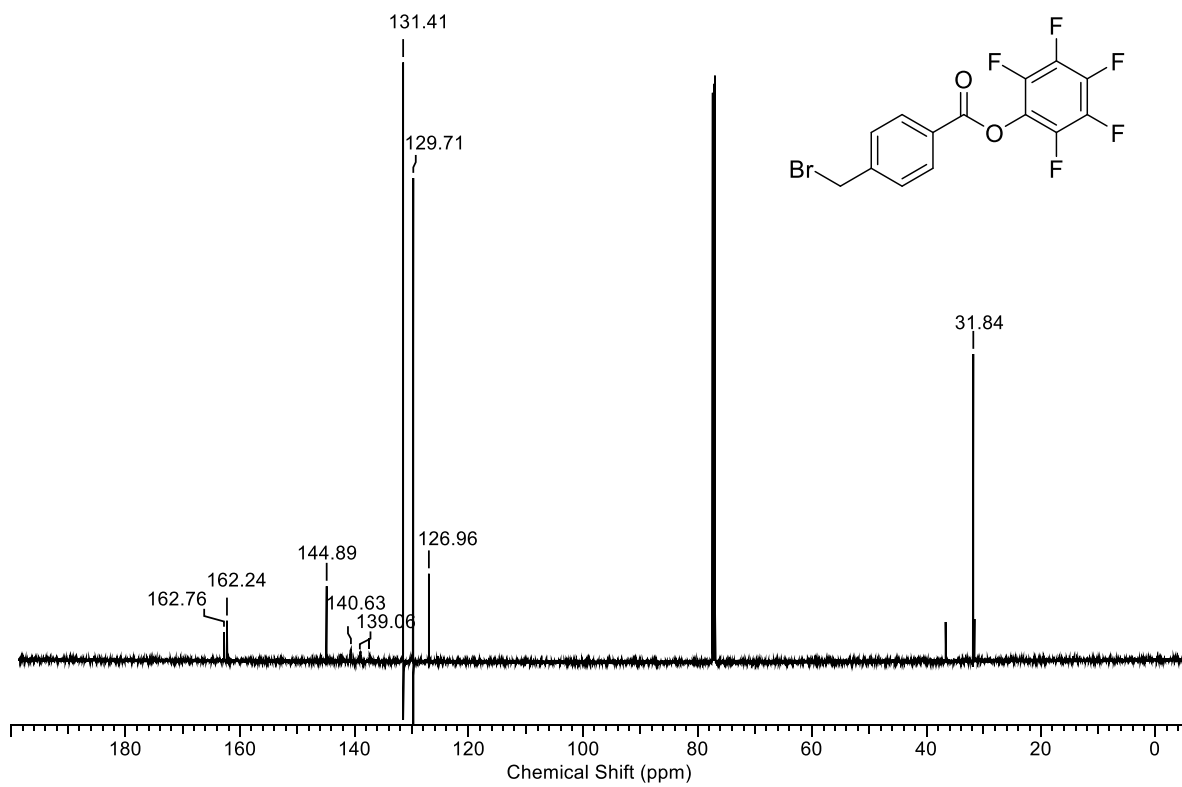
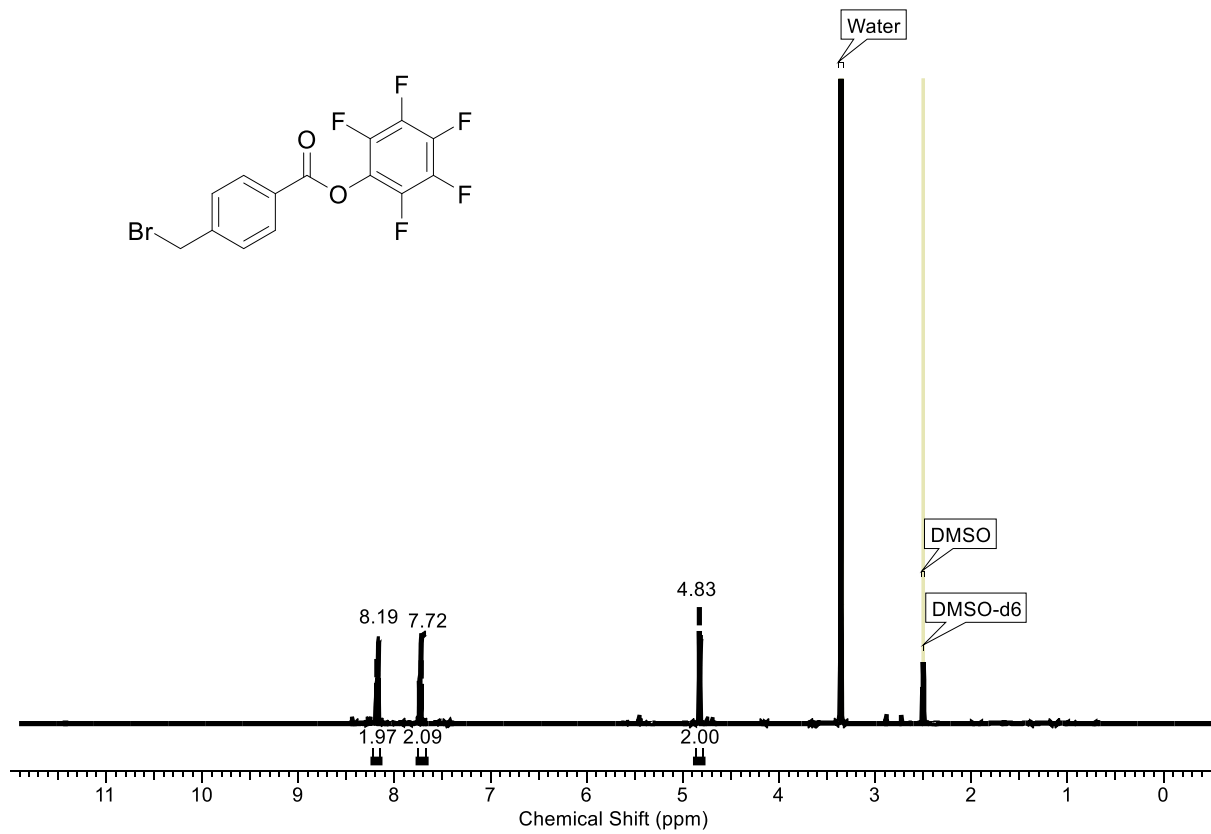
12. Spektren



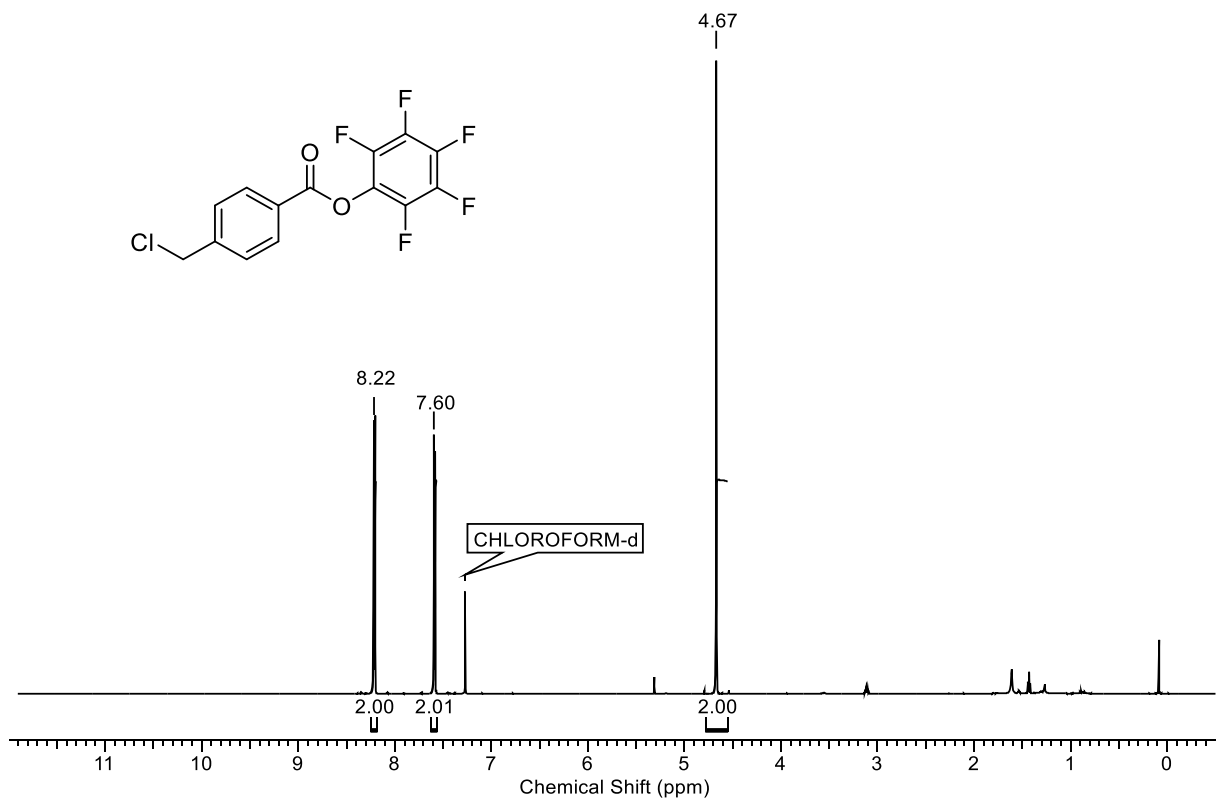
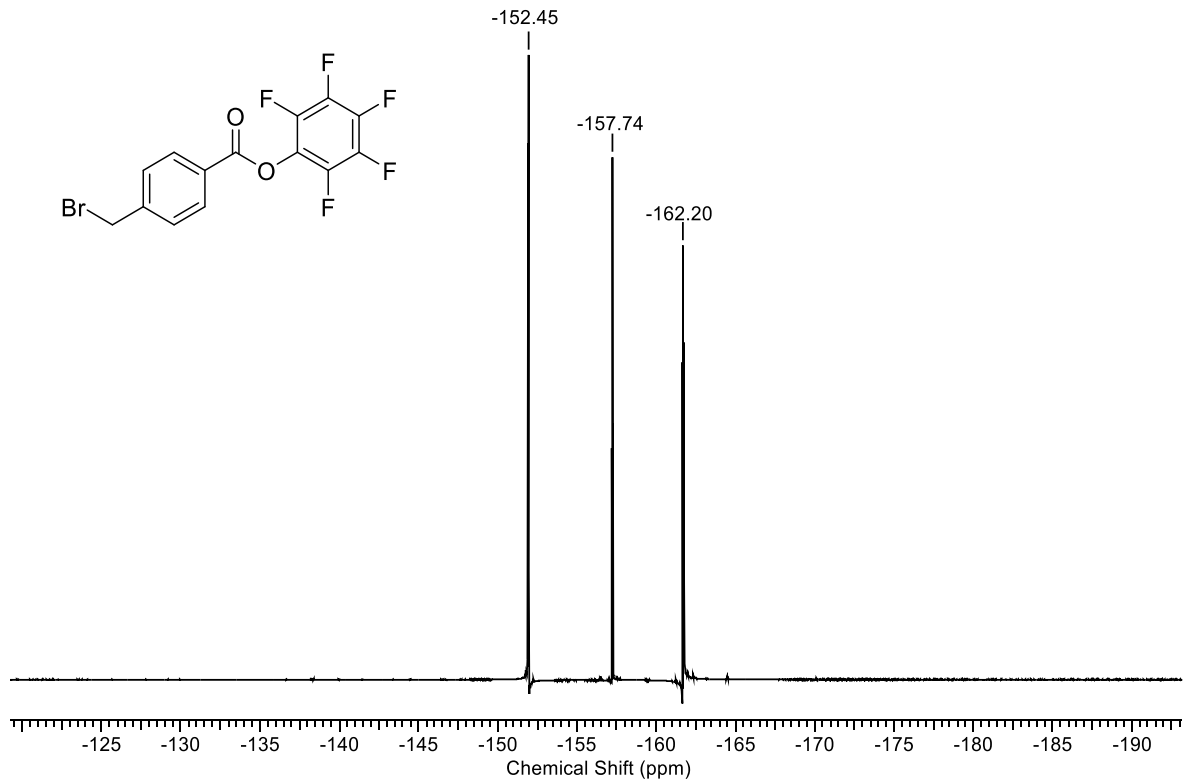
12. Spektren



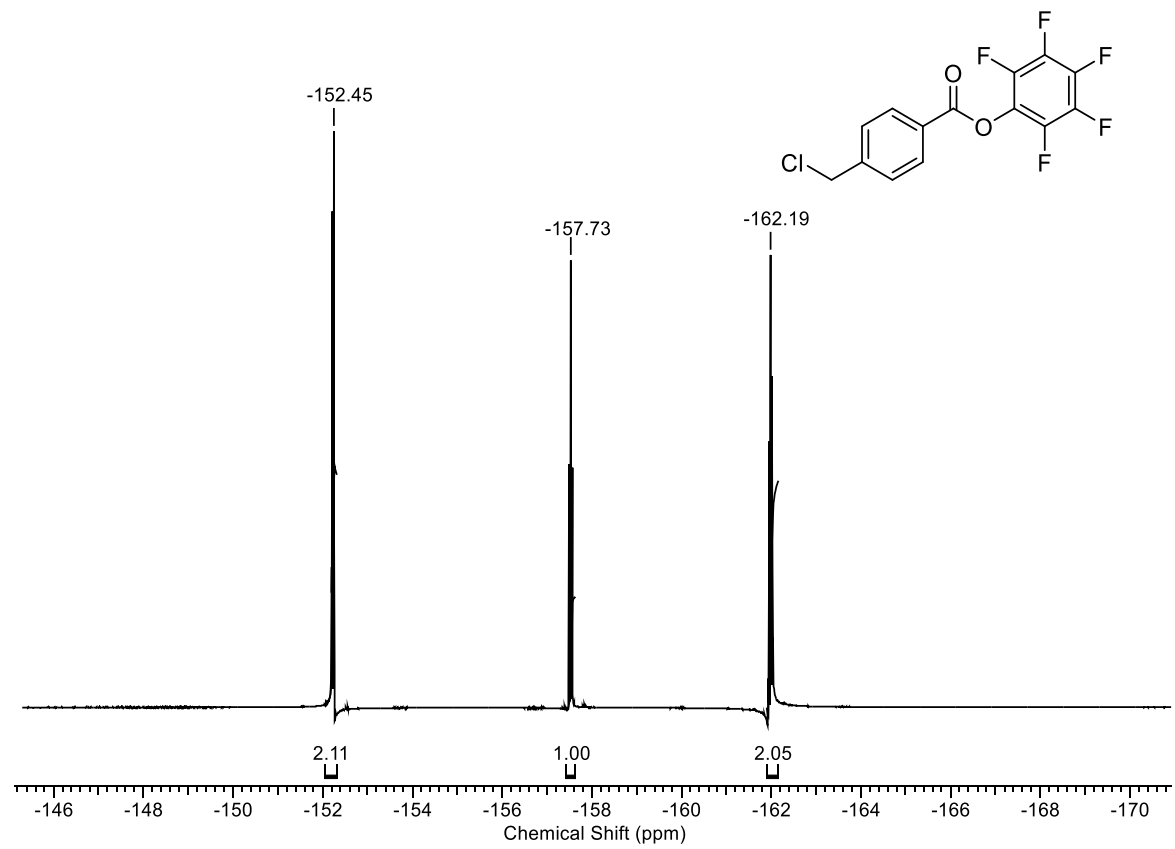
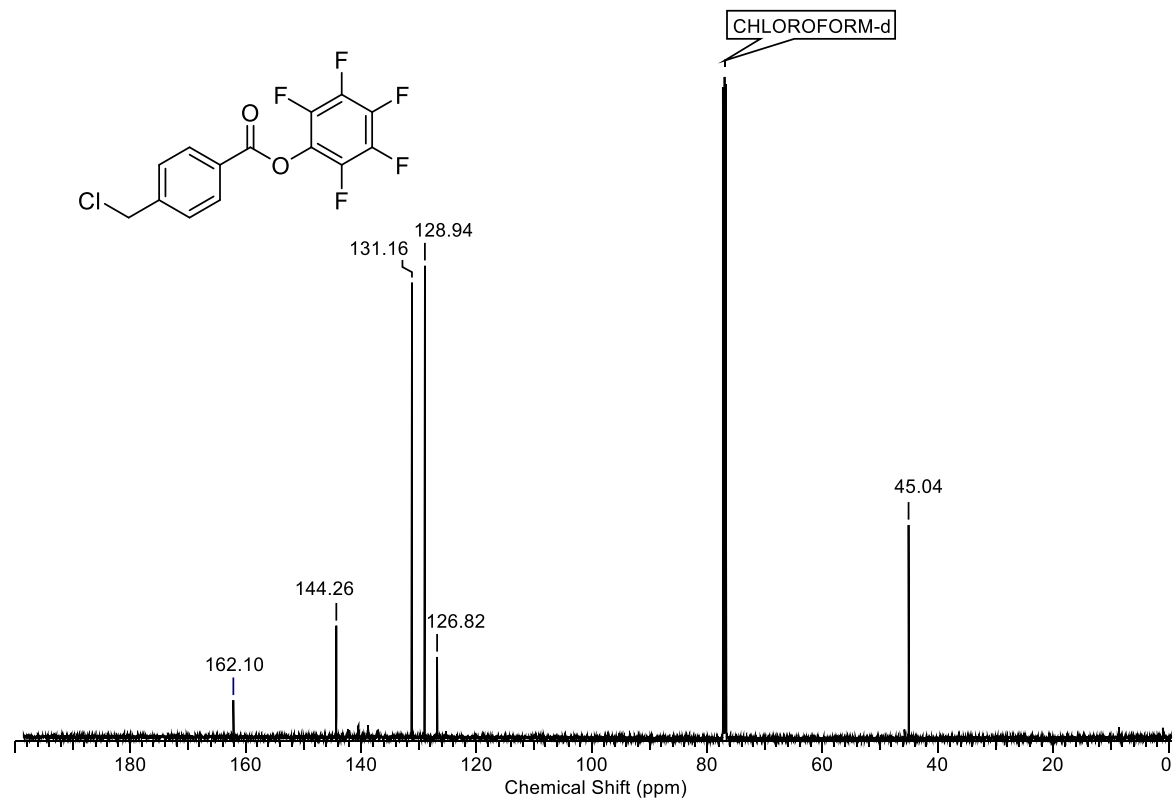
12. Spektren



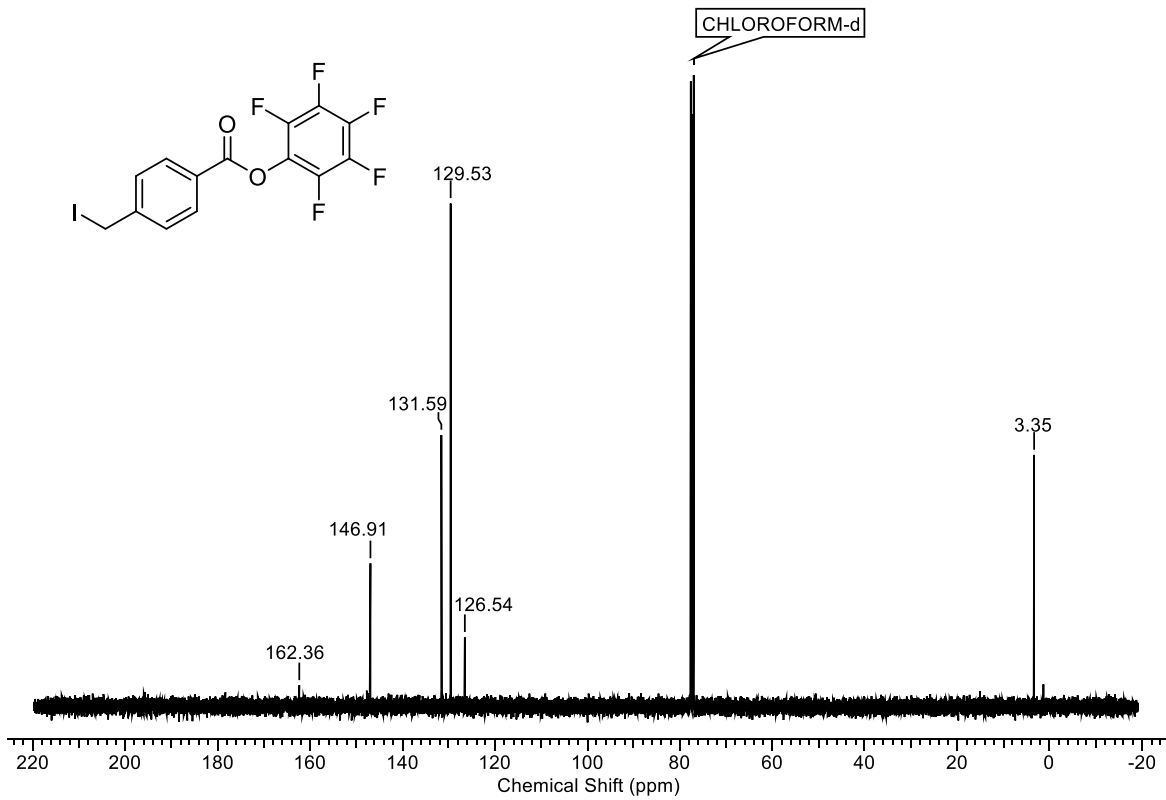
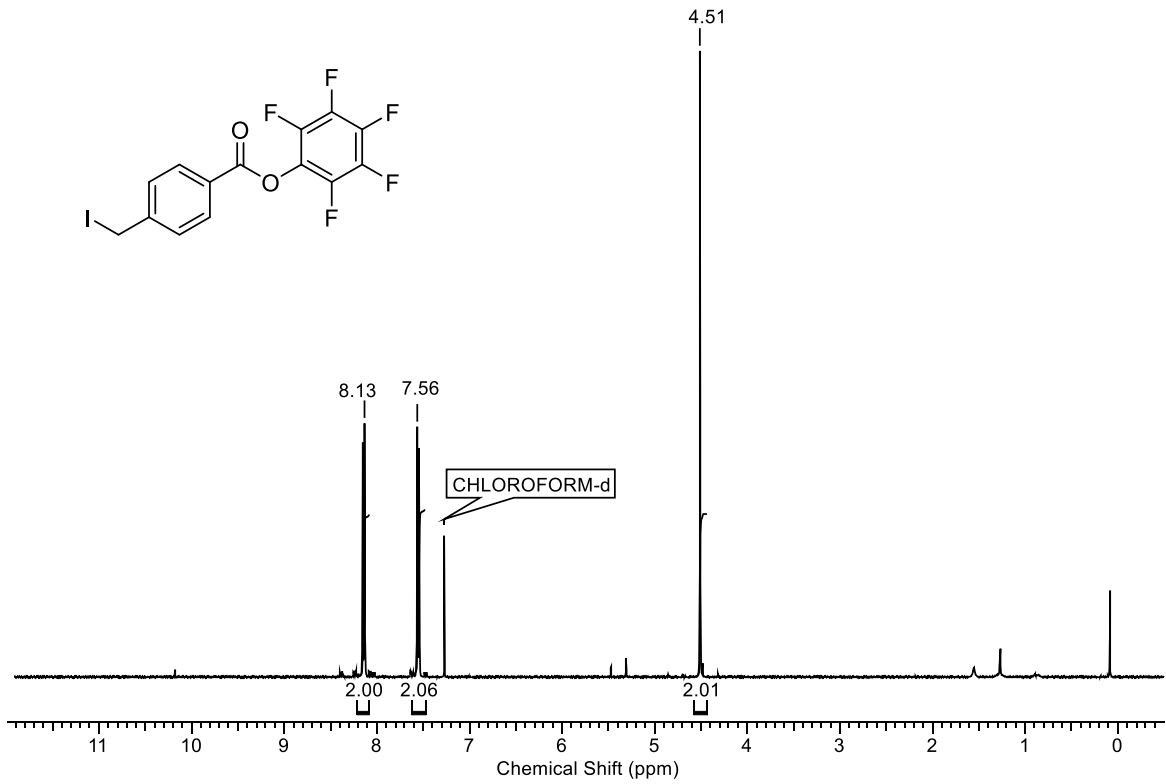
12. Spektren



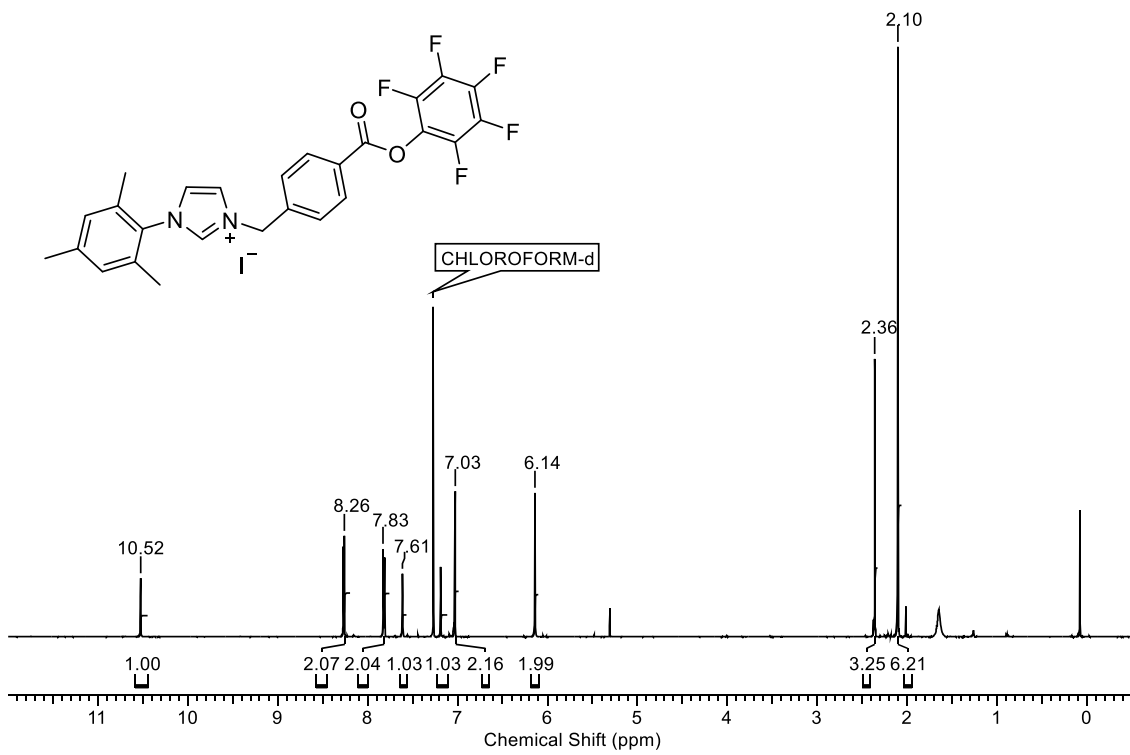
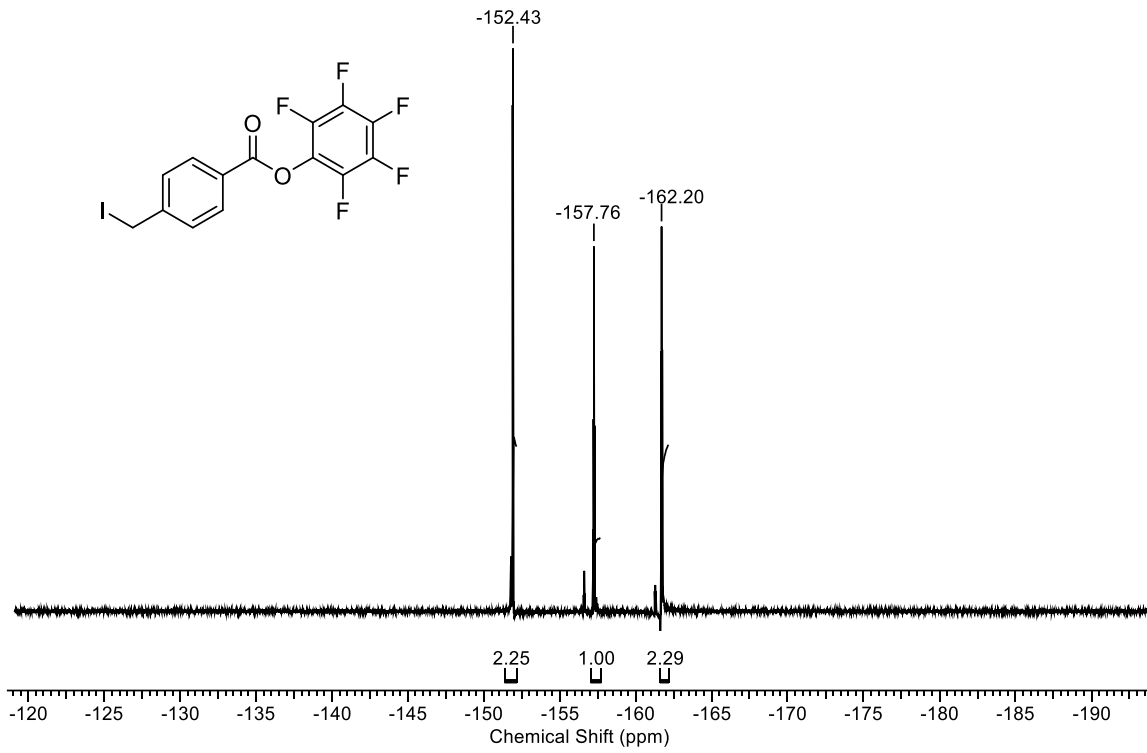
12. Spektren



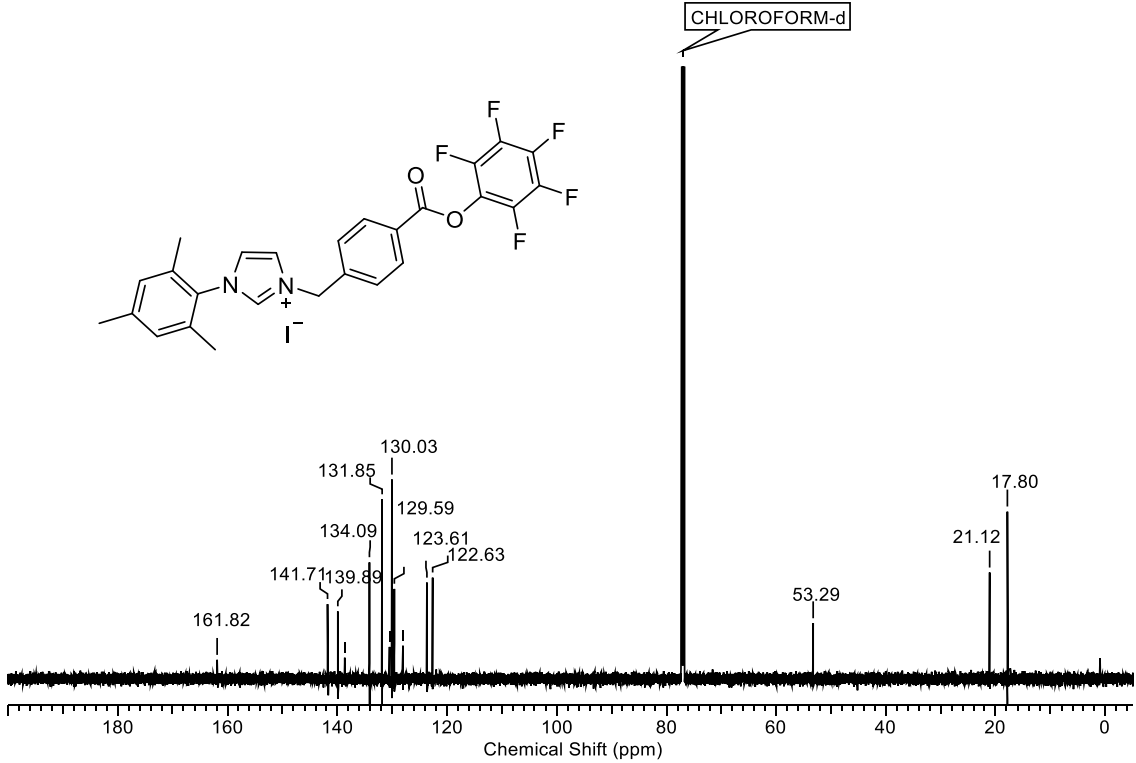
12. Spektren



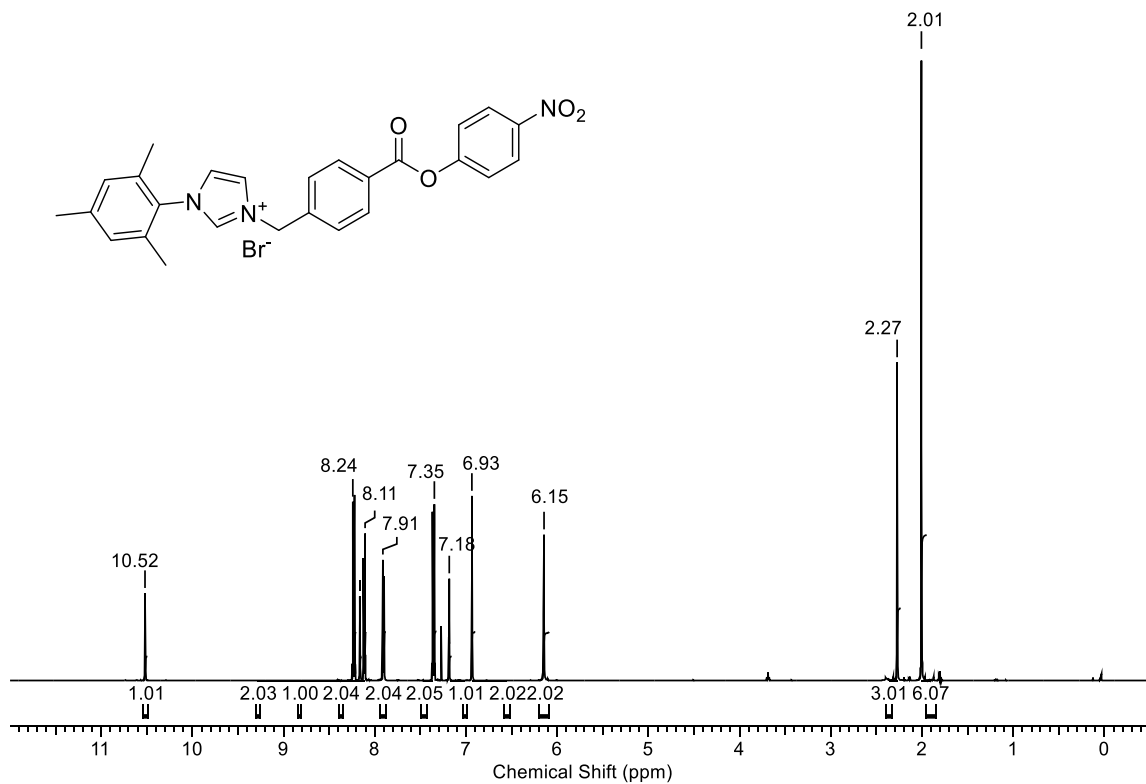
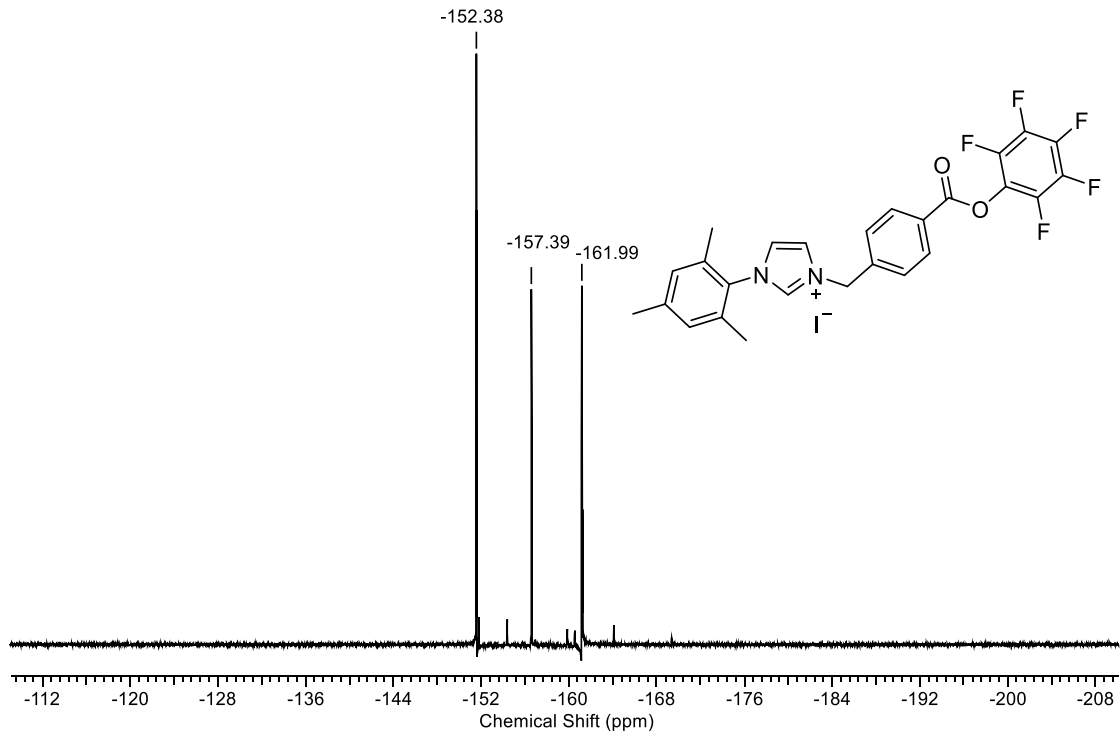
12. Spektren



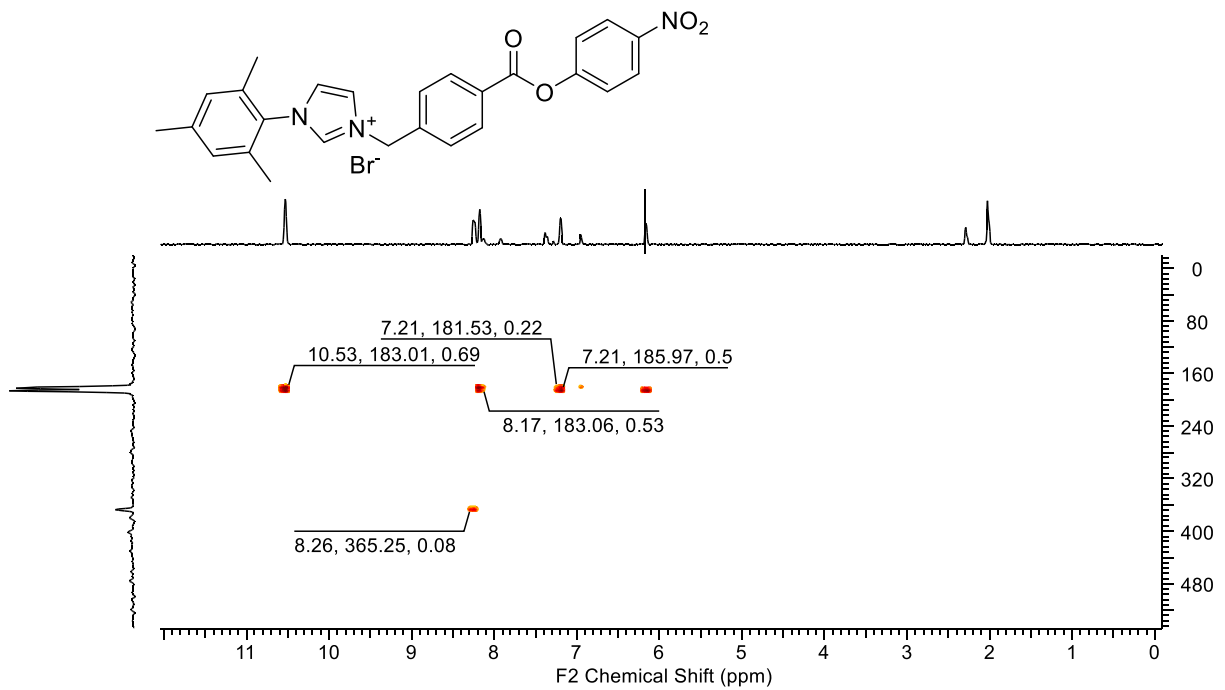
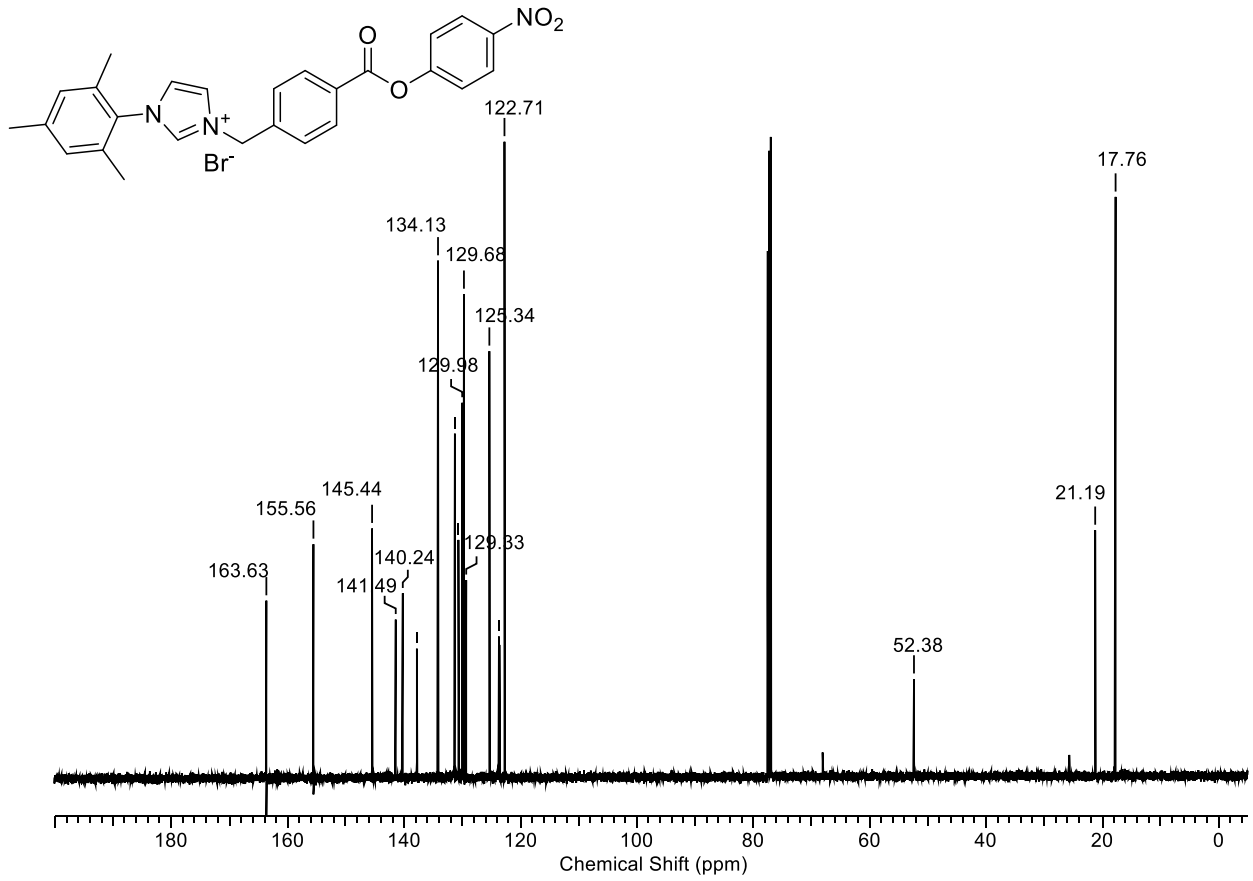
12. Spektren



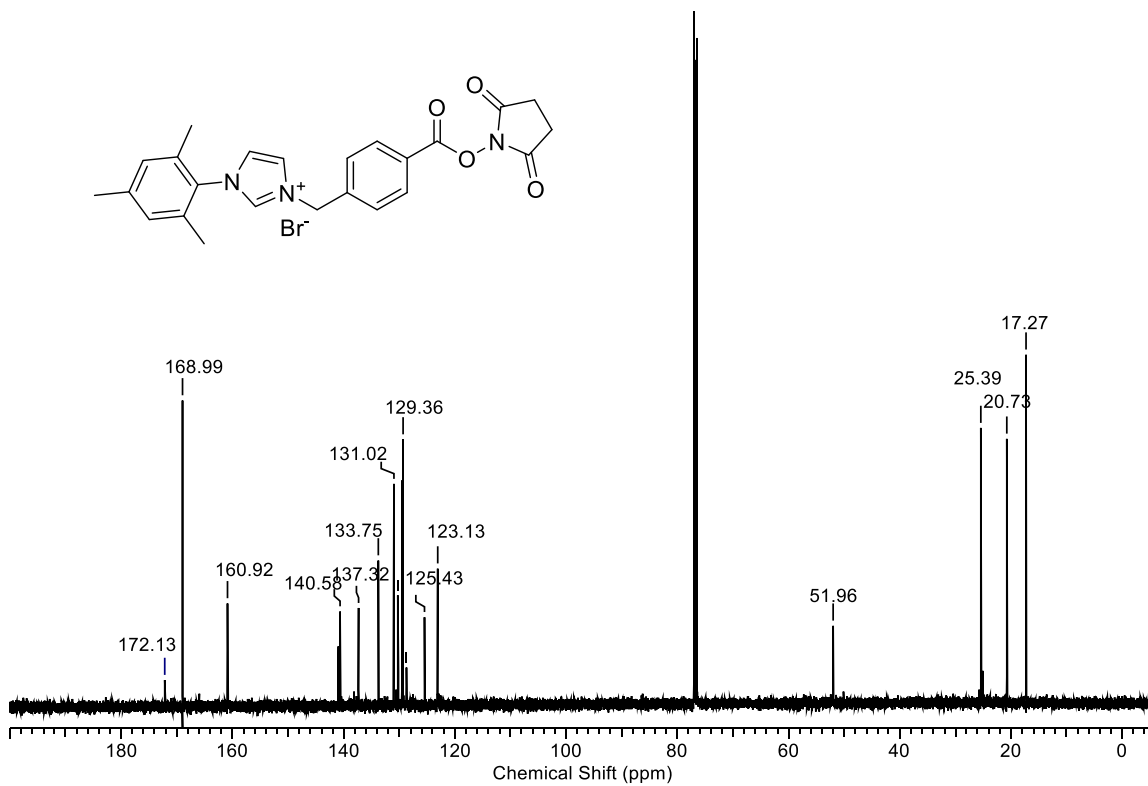
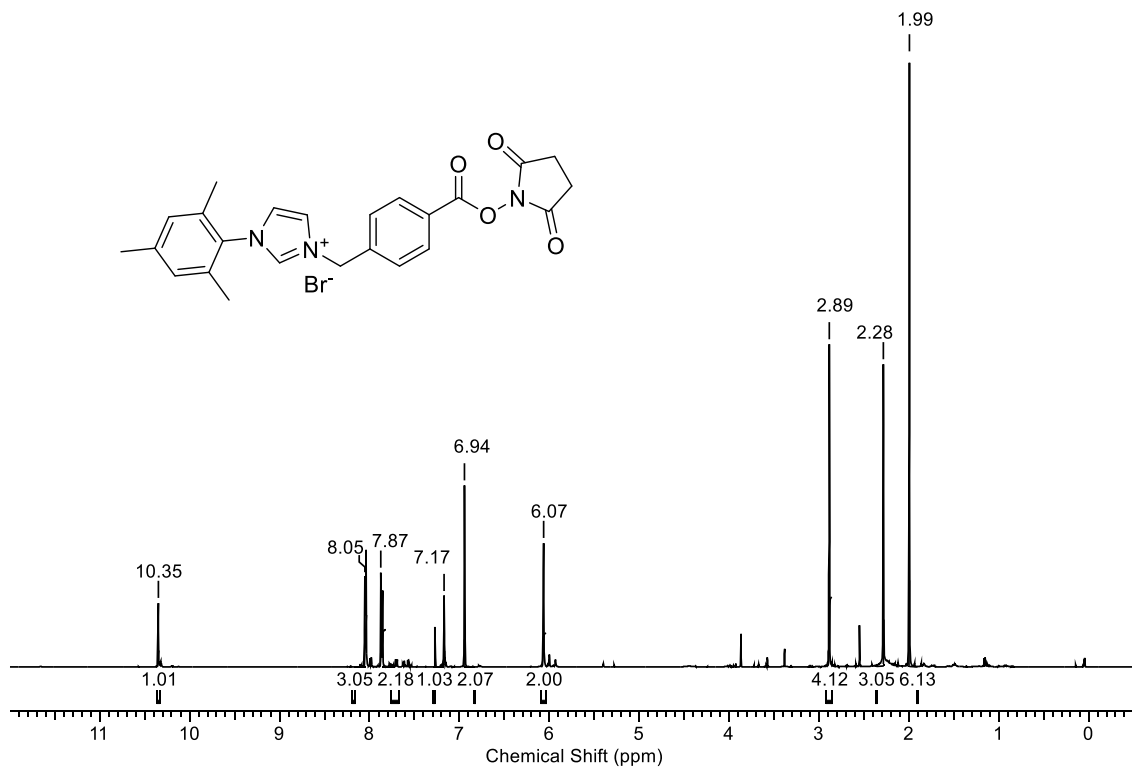
12. Spektren



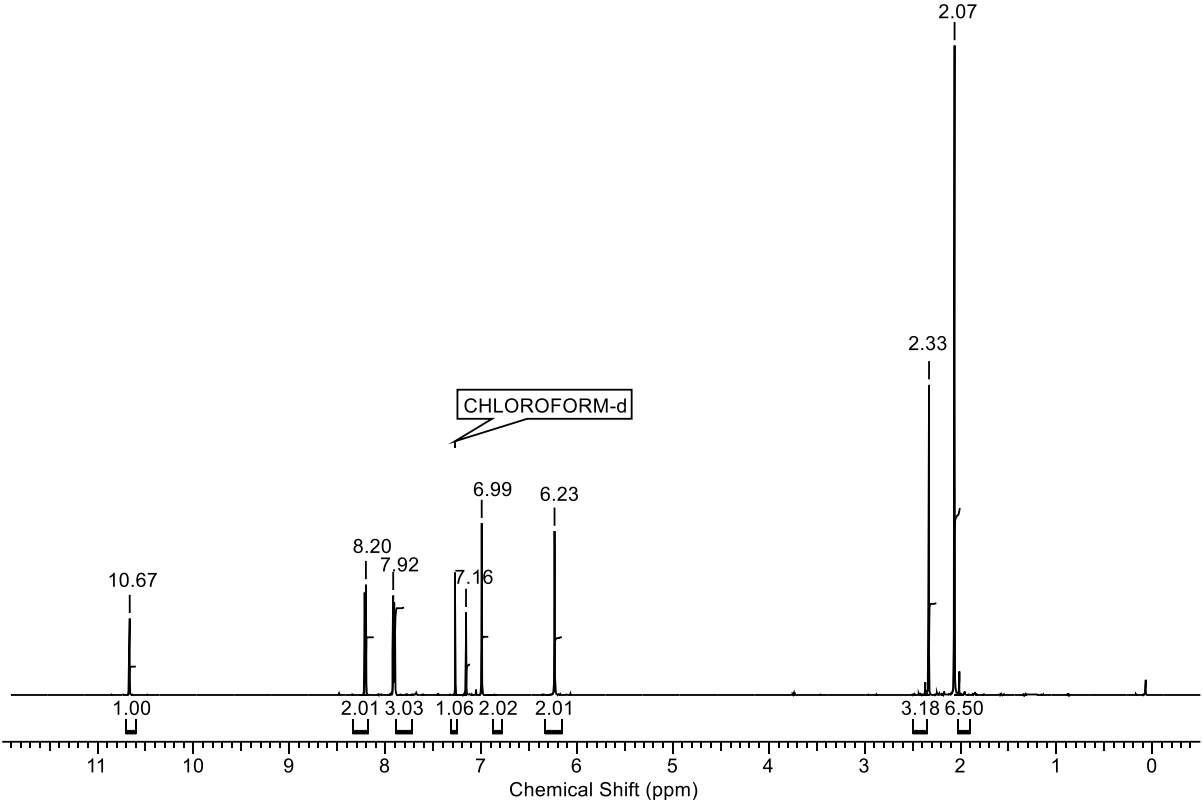
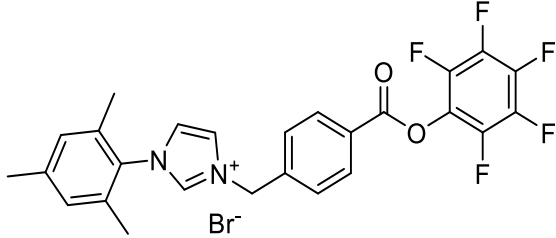
12. Spektren



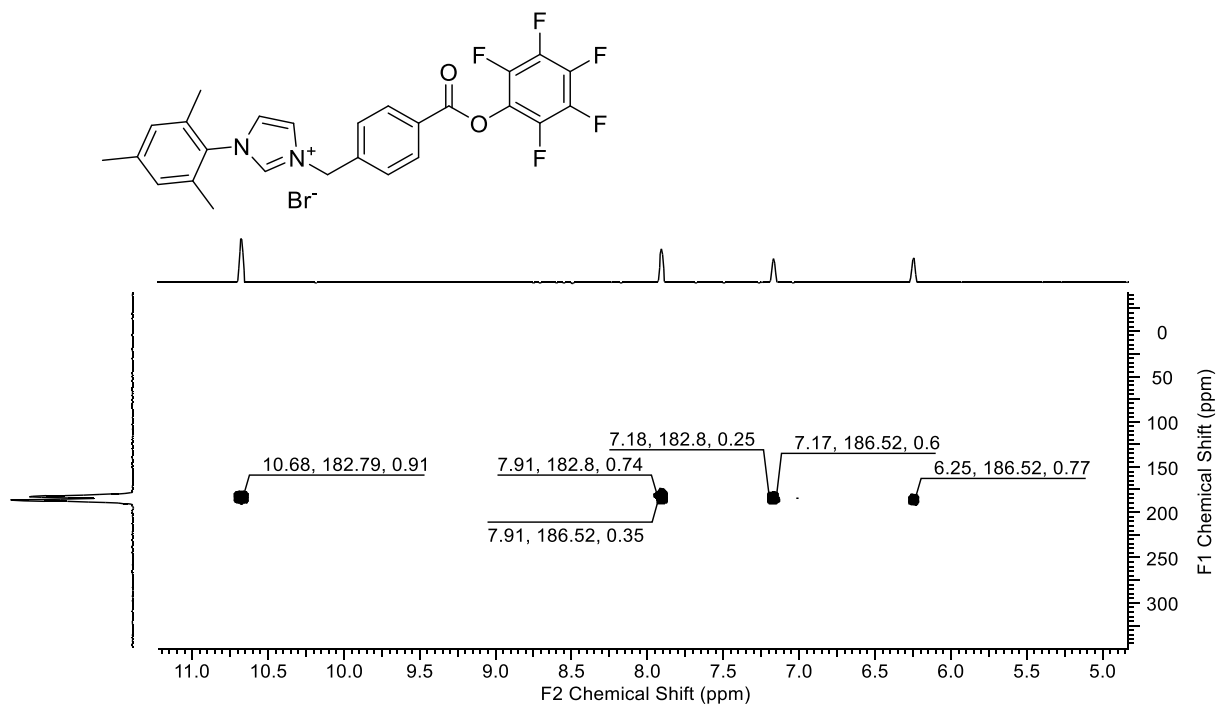
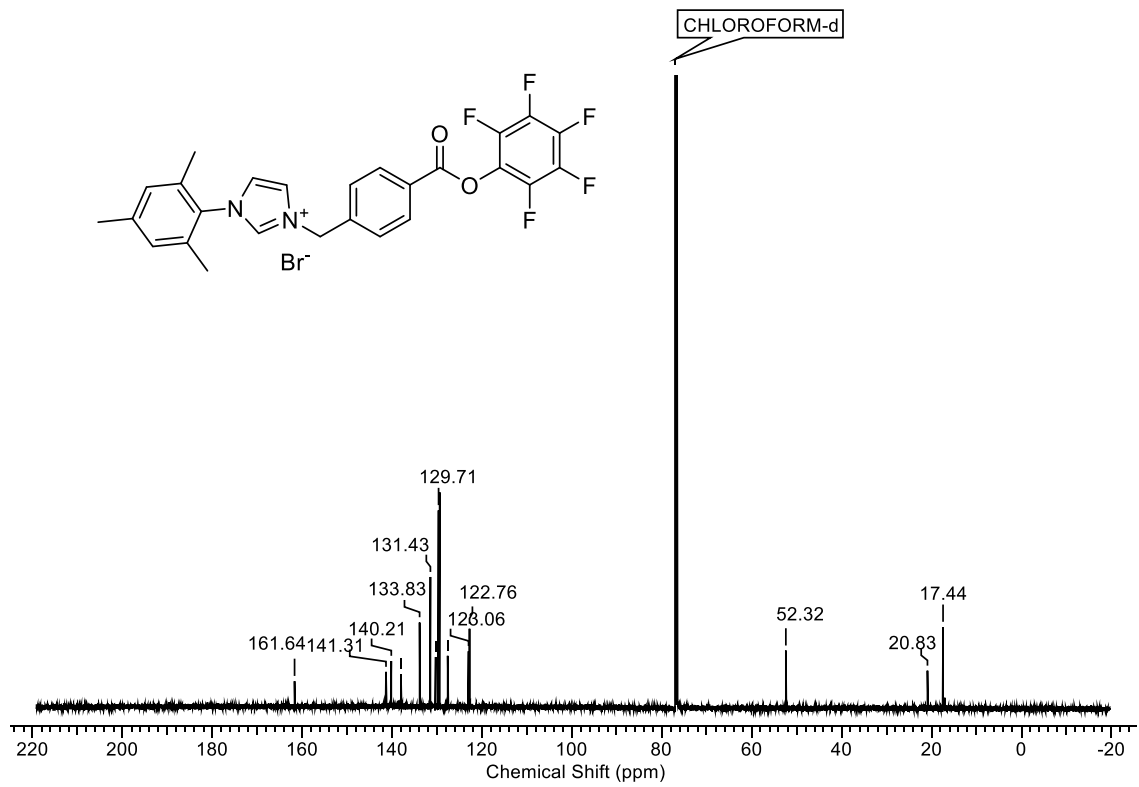
12. Spektren



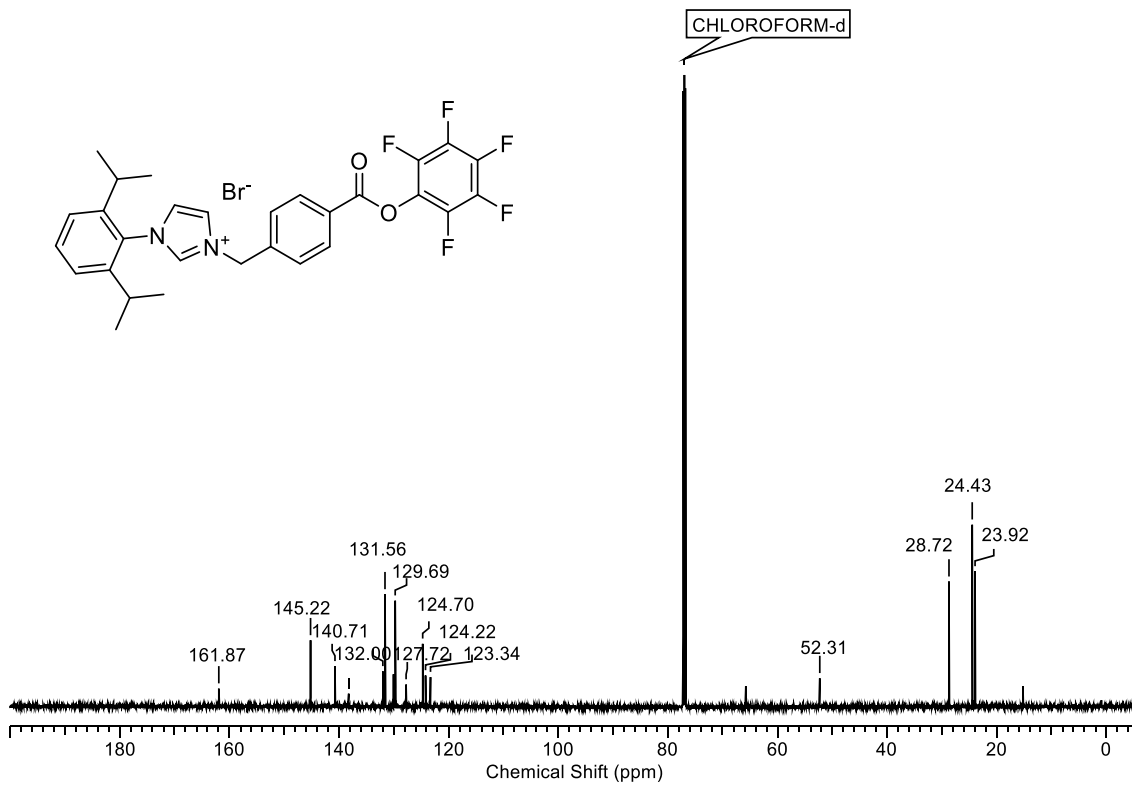
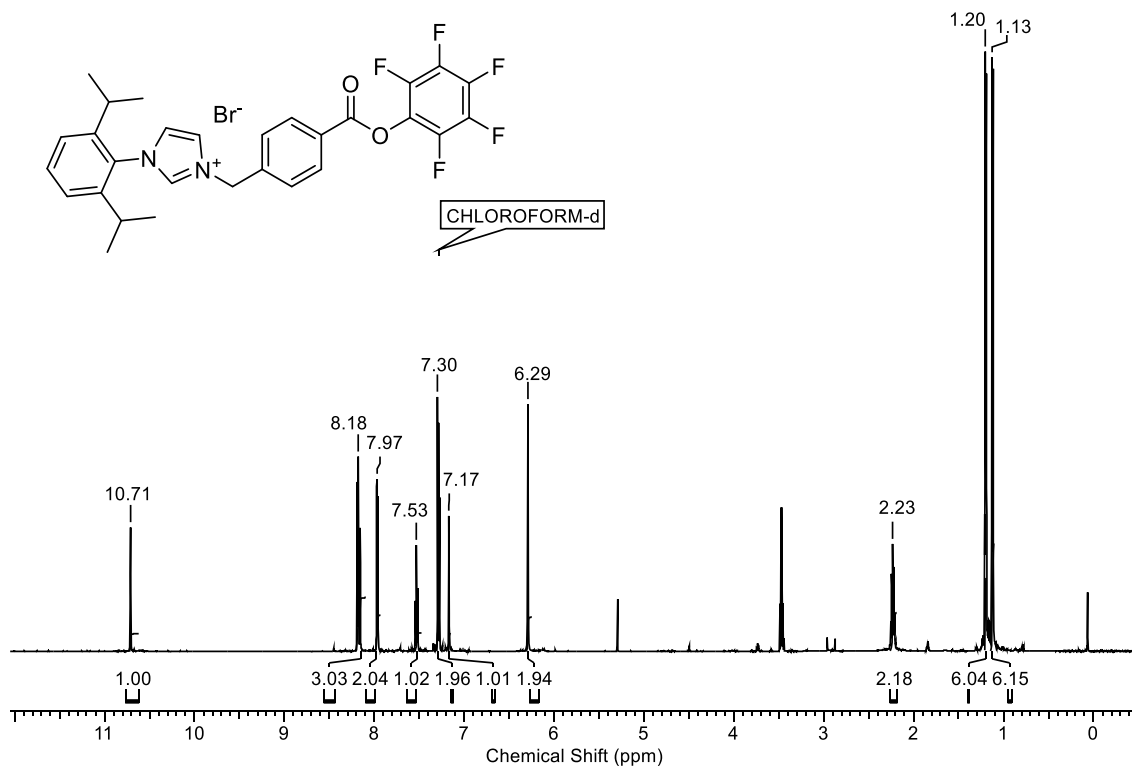
12. Spektren



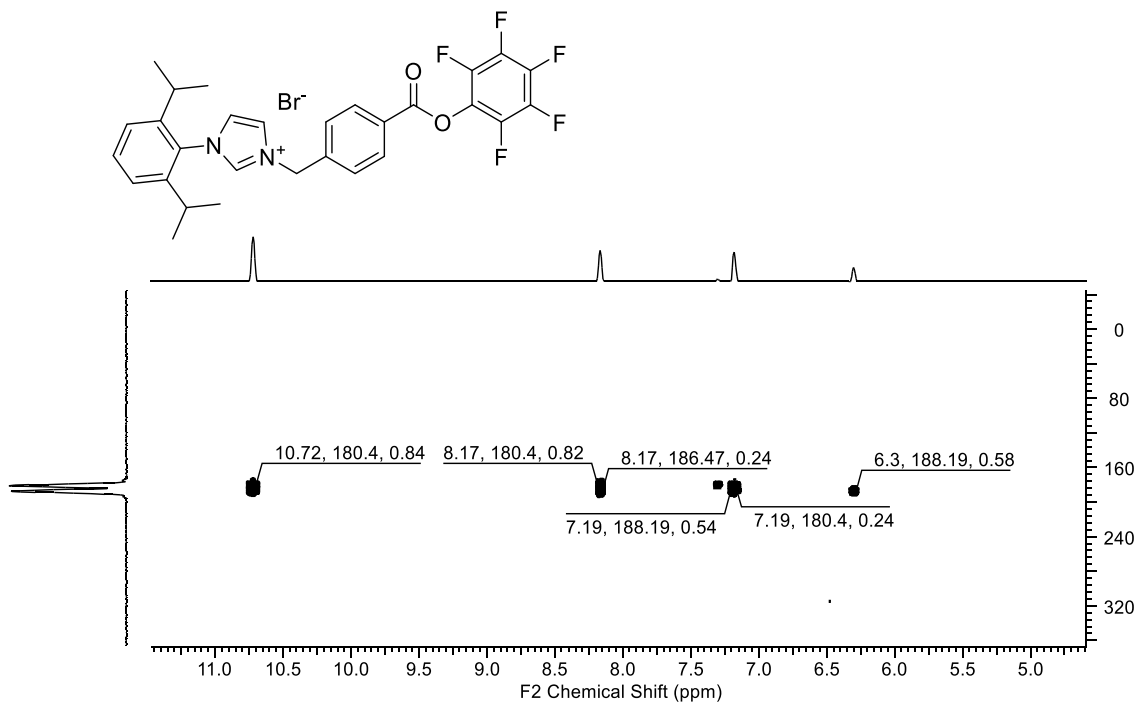
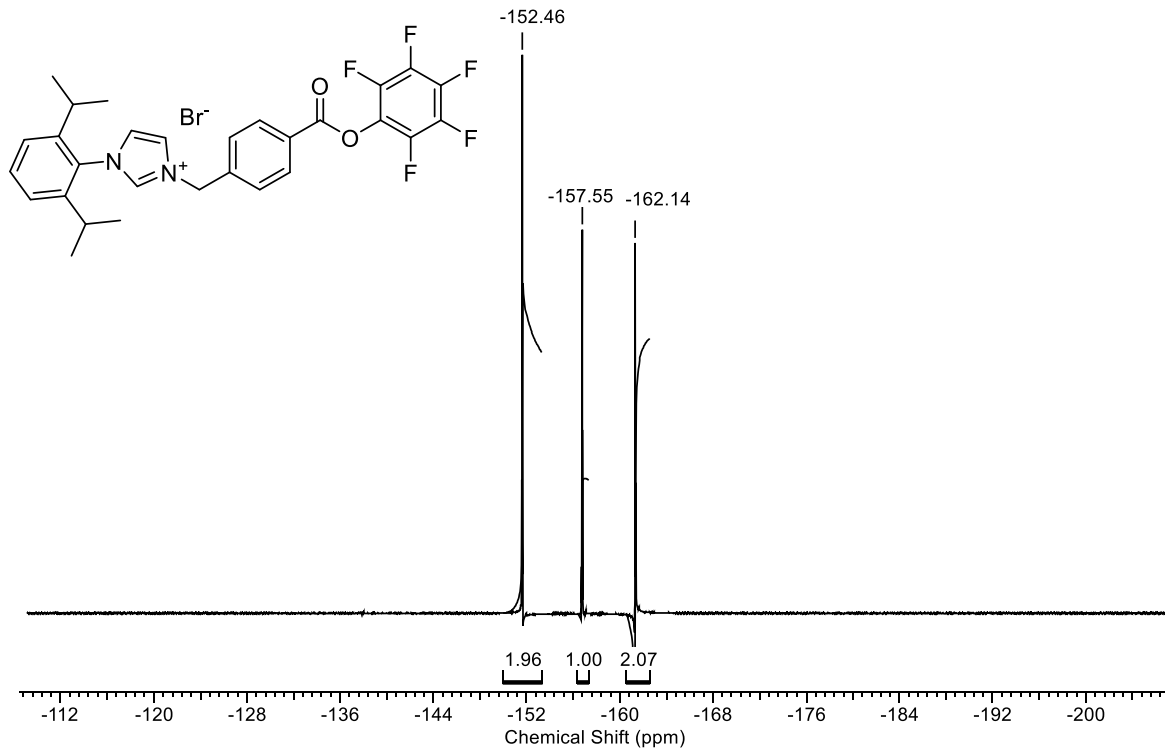
12. Spektren



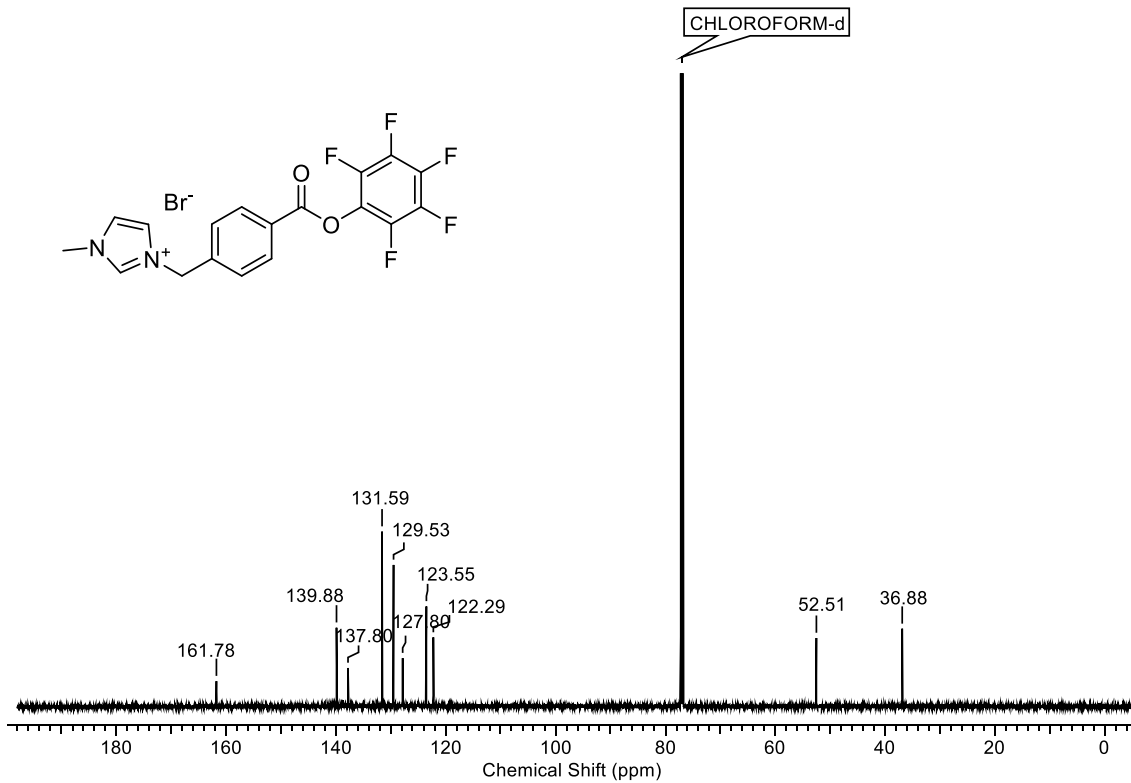
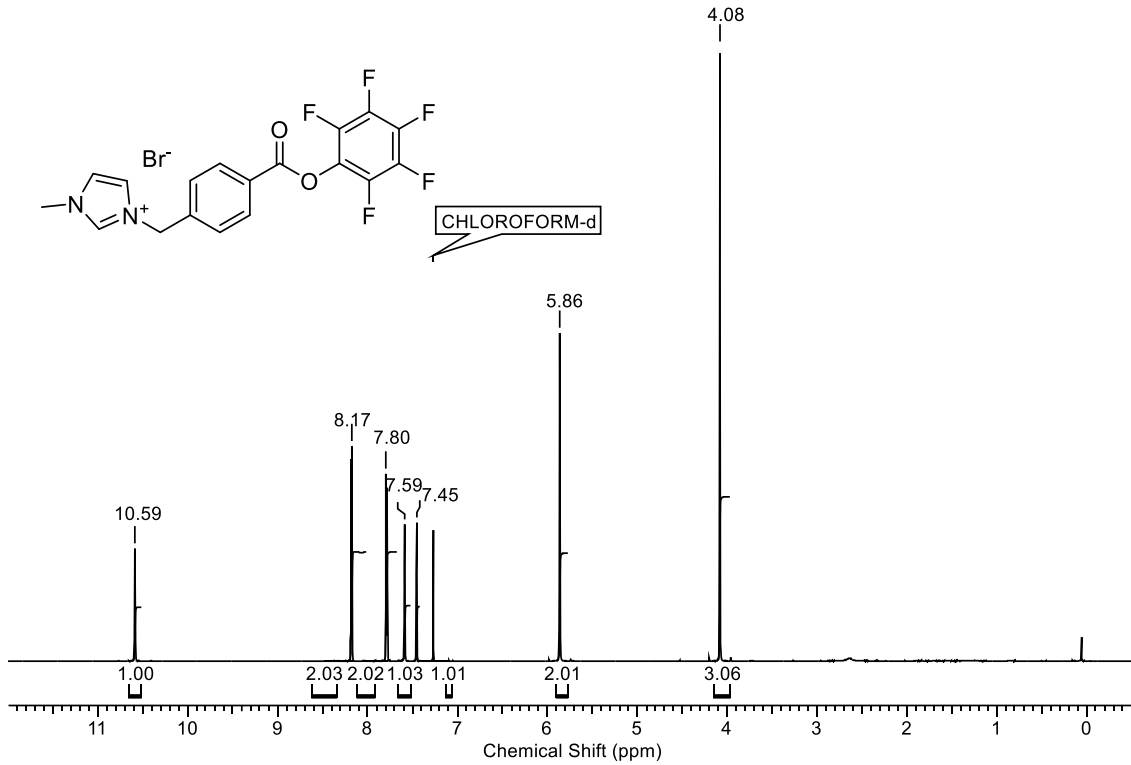
12. Spektren



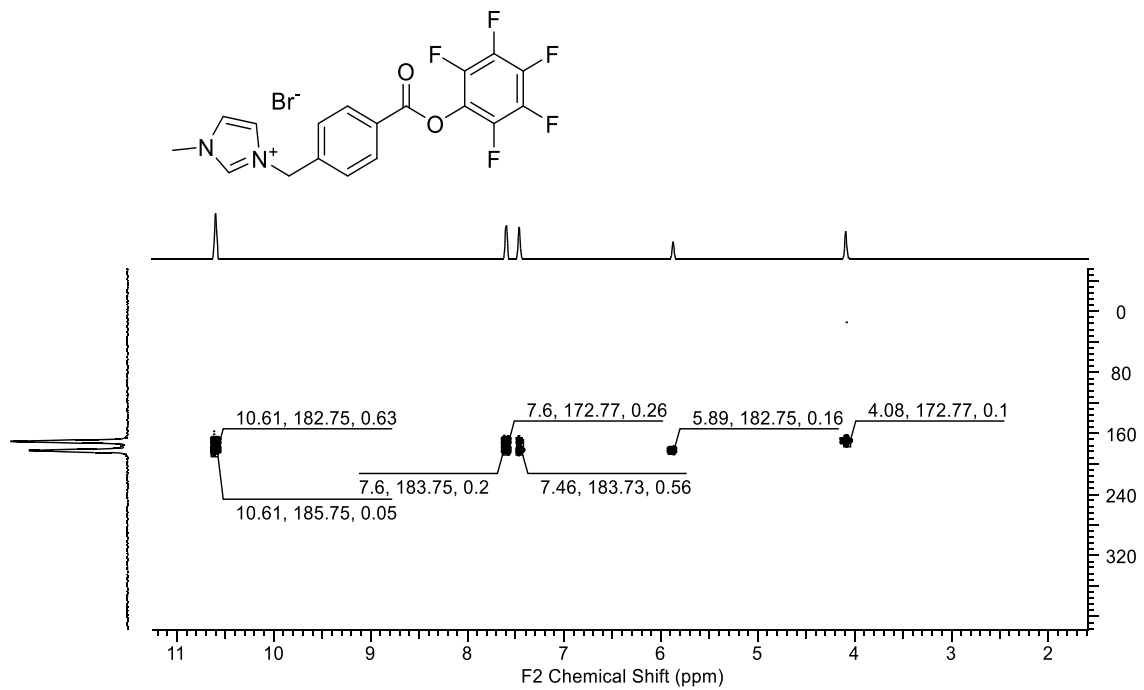
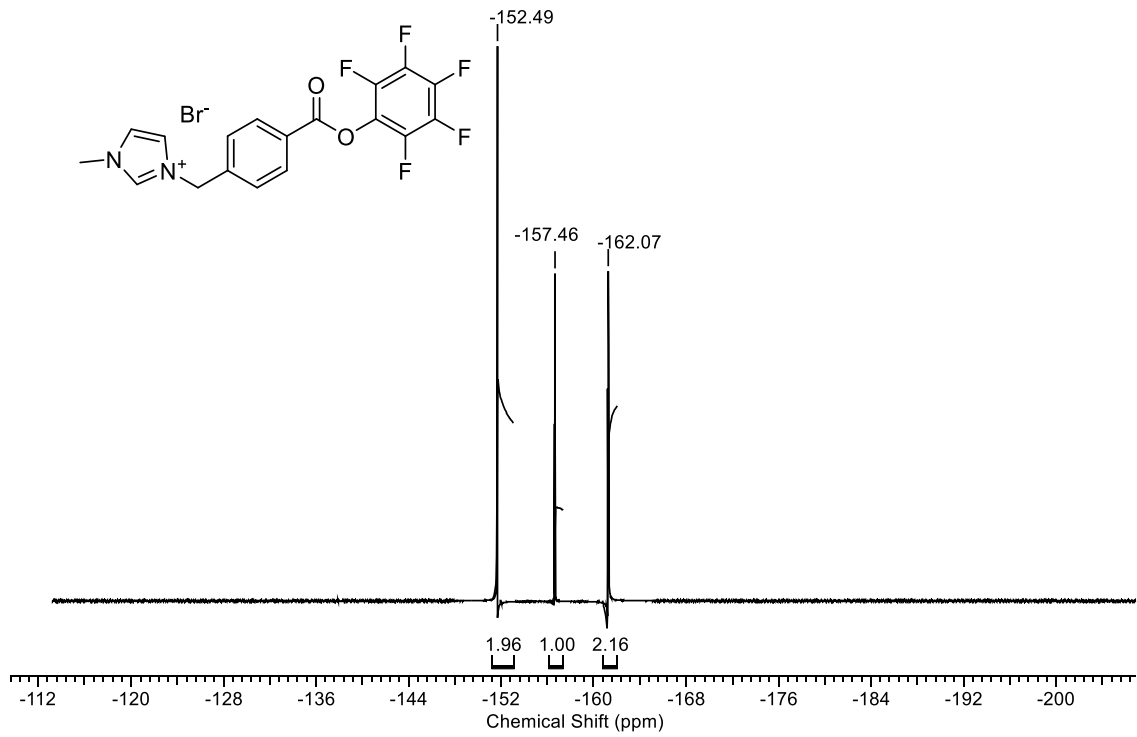
12. Spektren



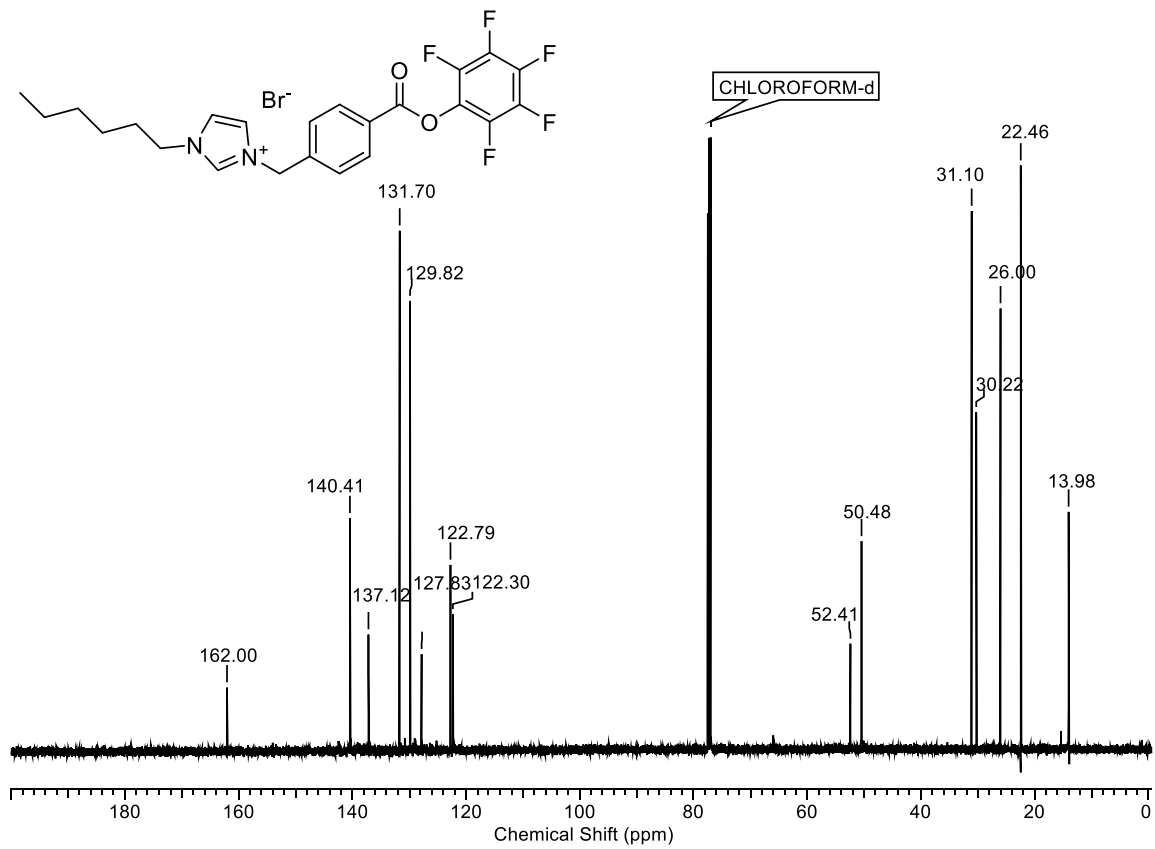
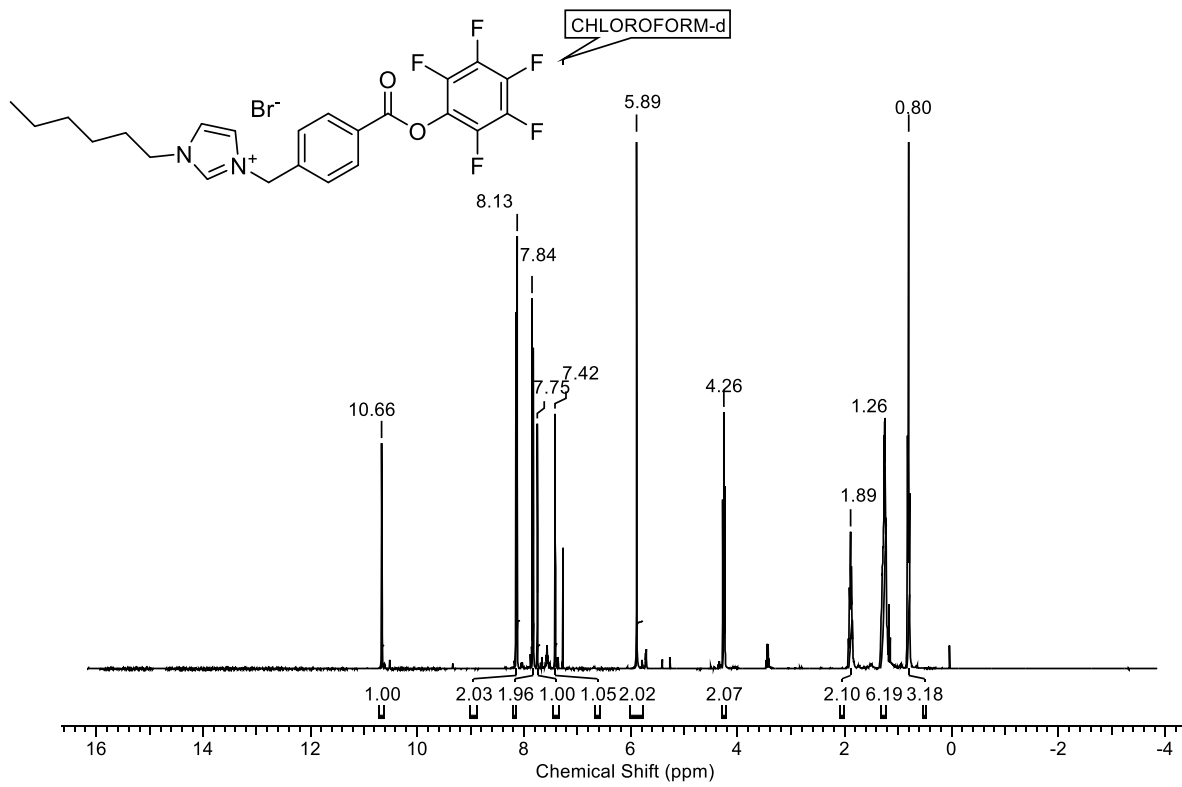
12. Spektren



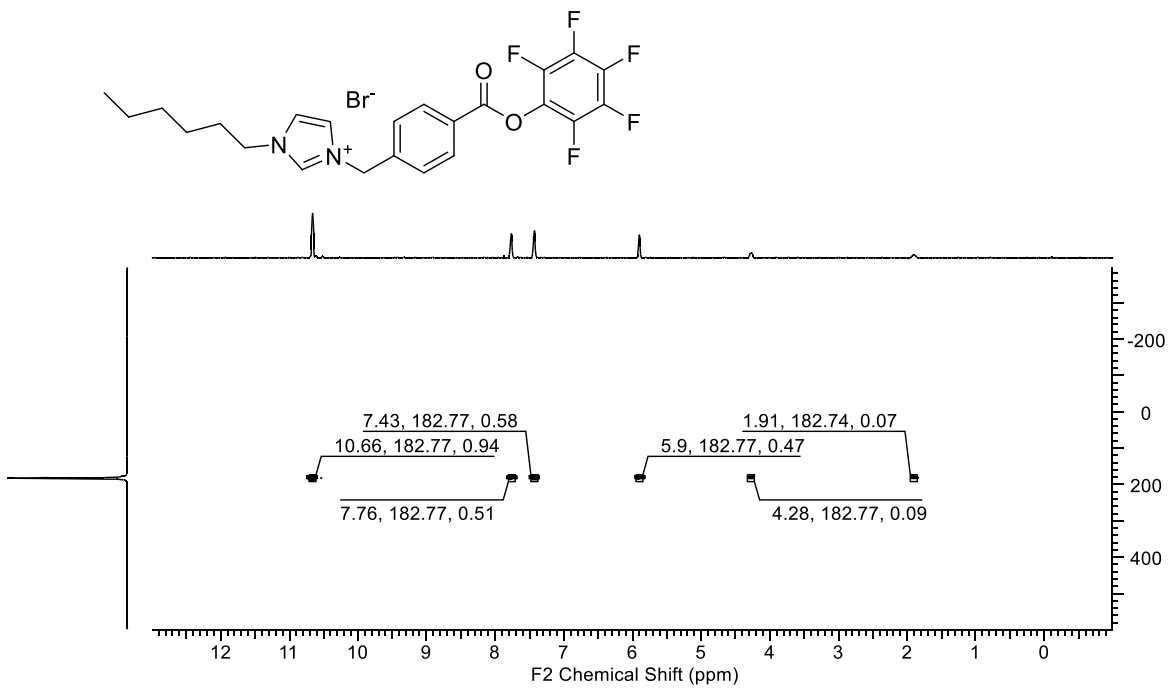
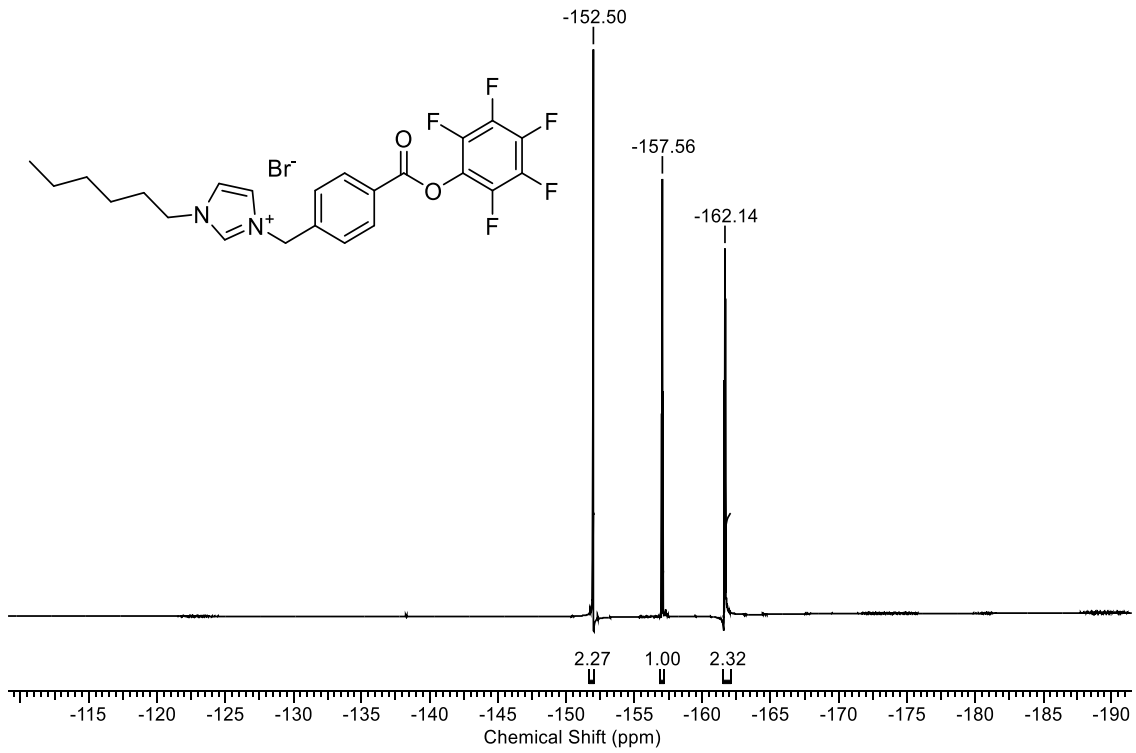
12. Spektren



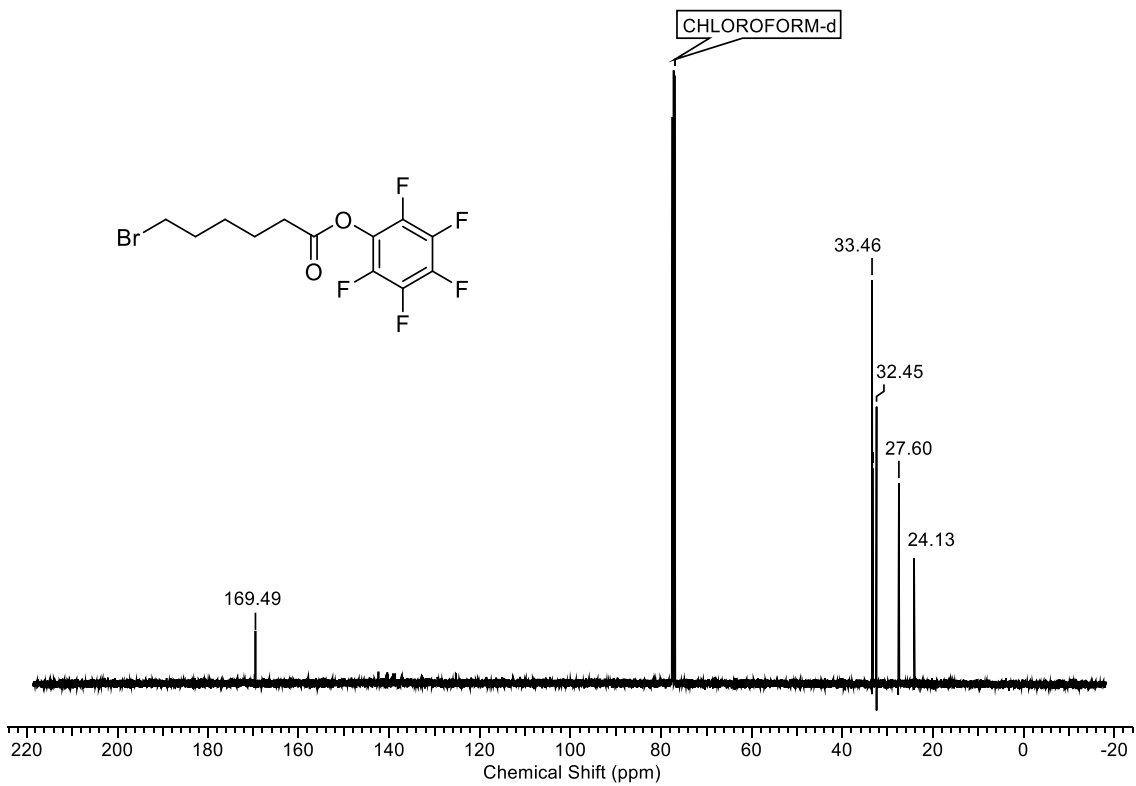
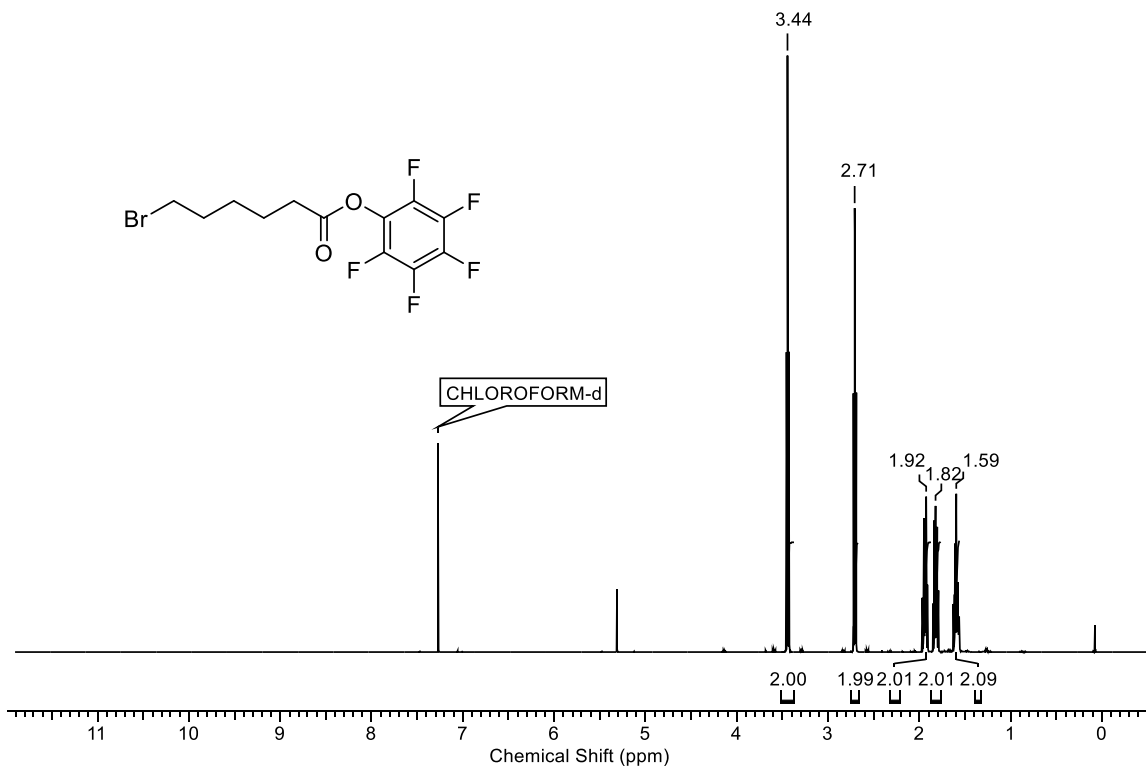
12. Spektren



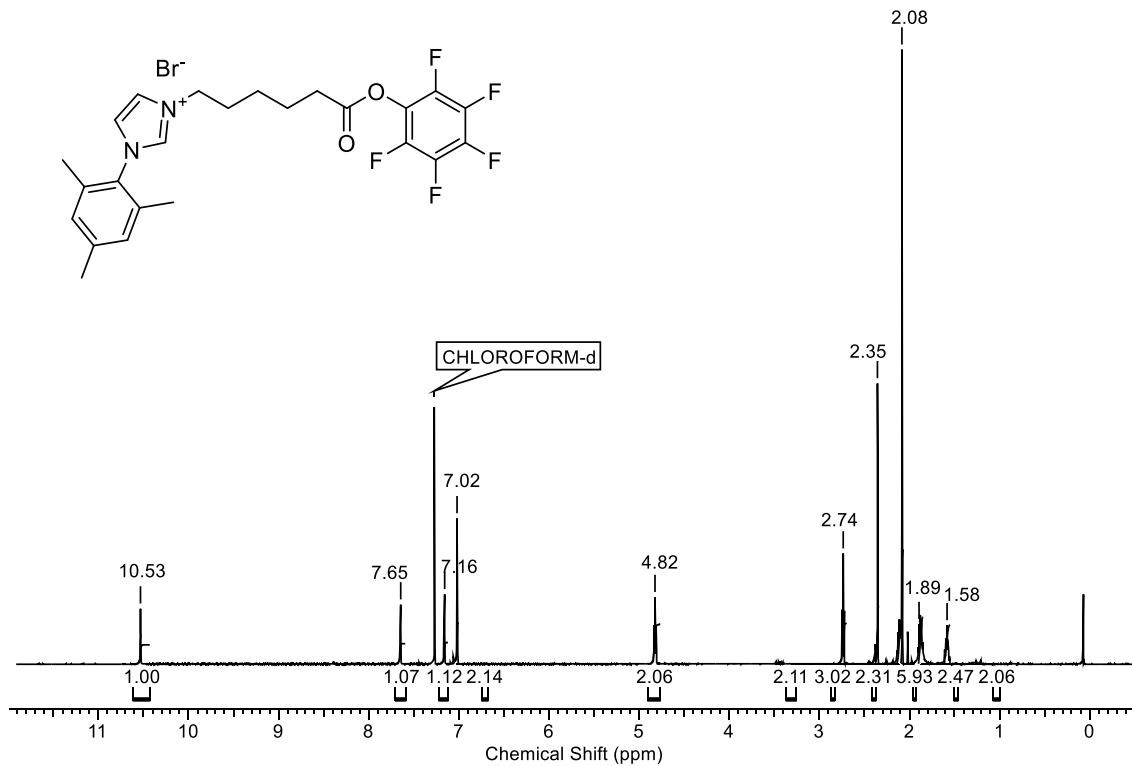
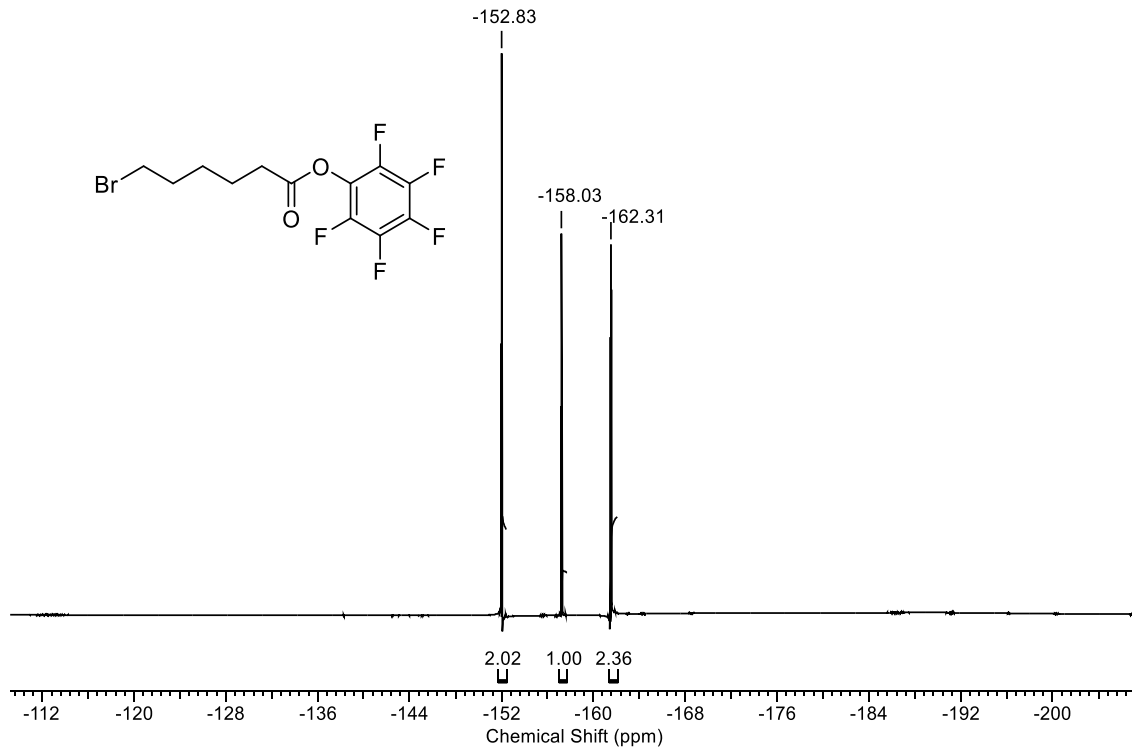
12. Spektren



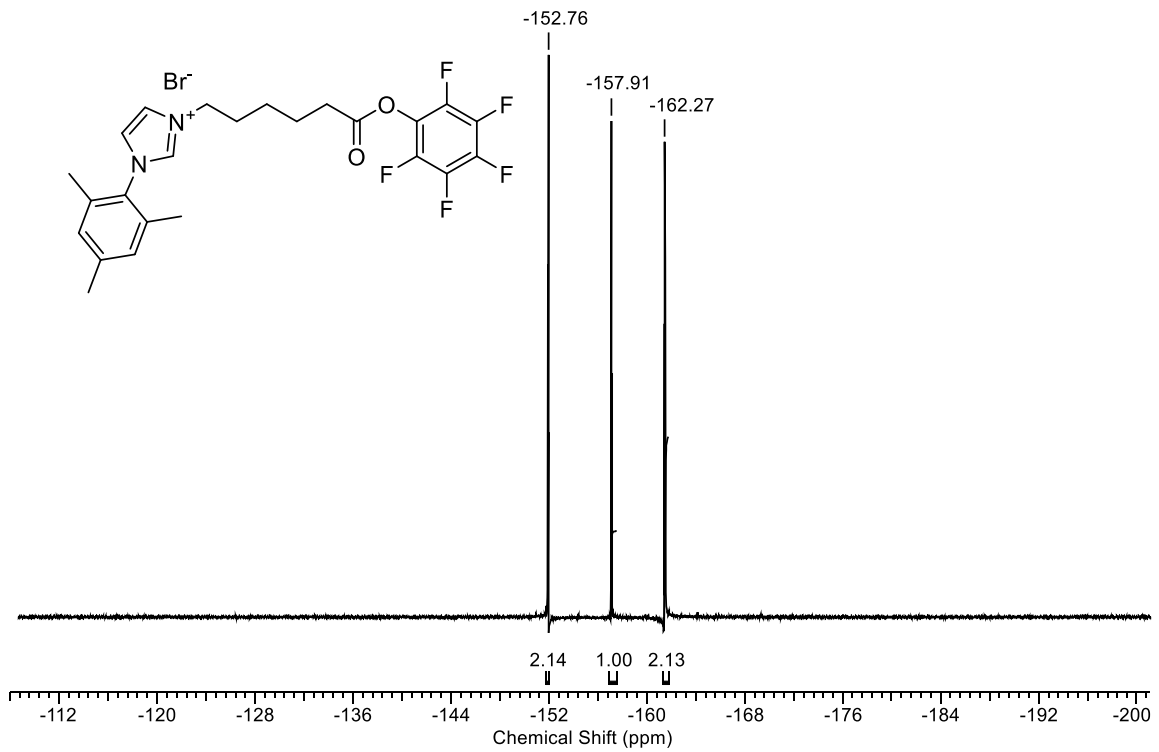
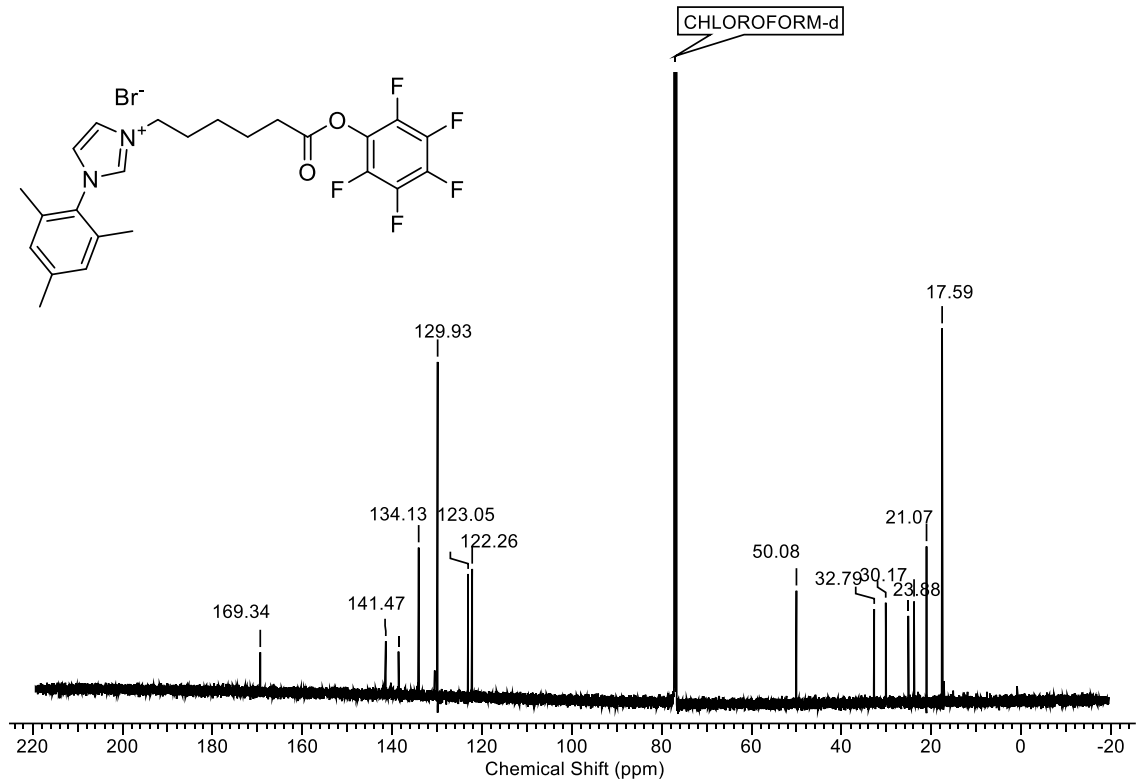
12. Spektren



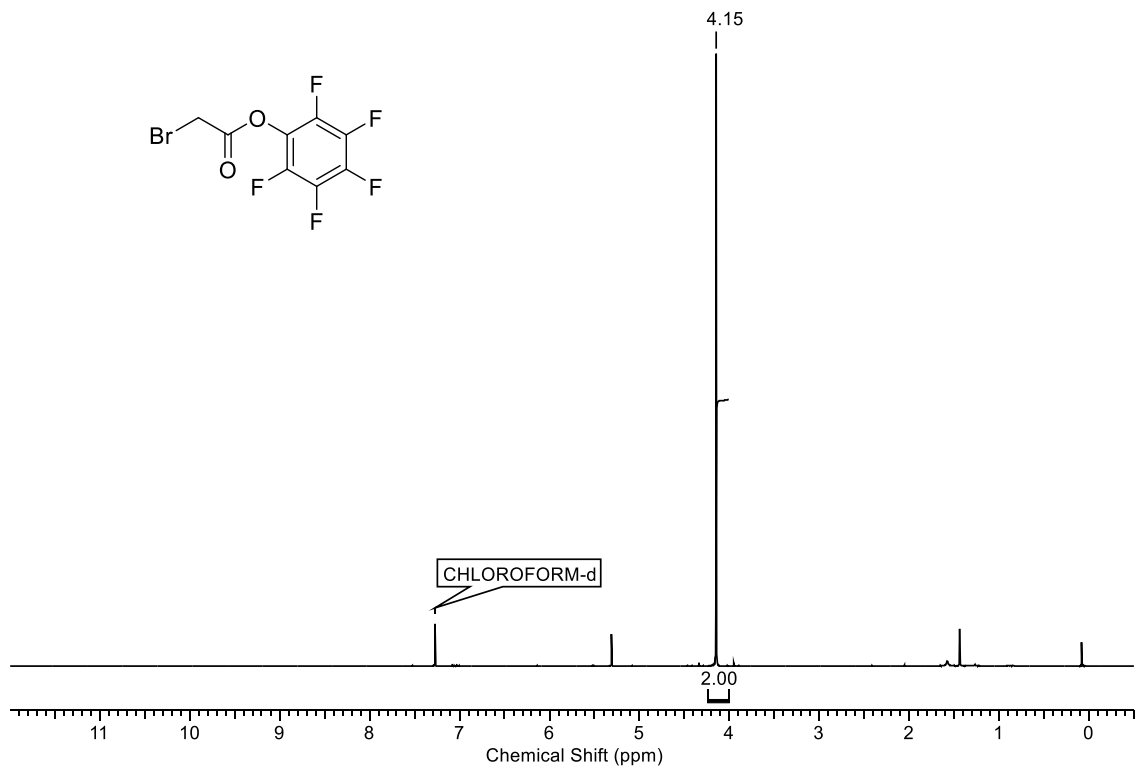
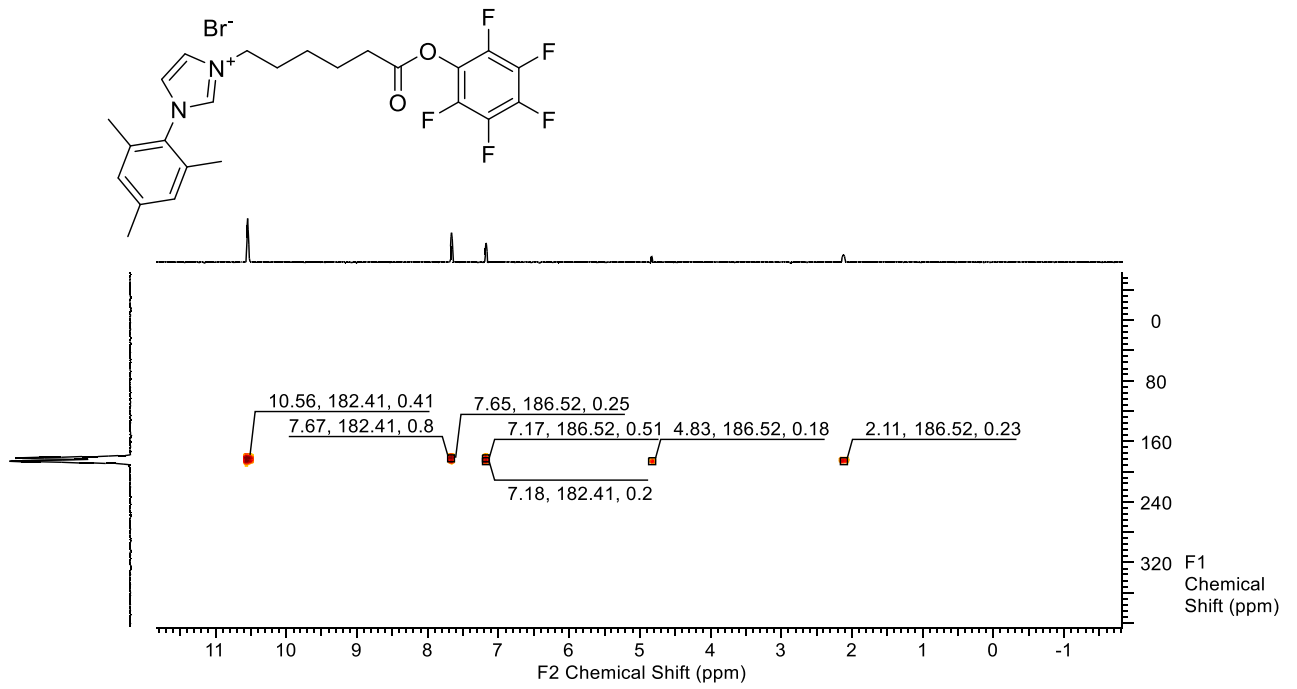
12. Spektren



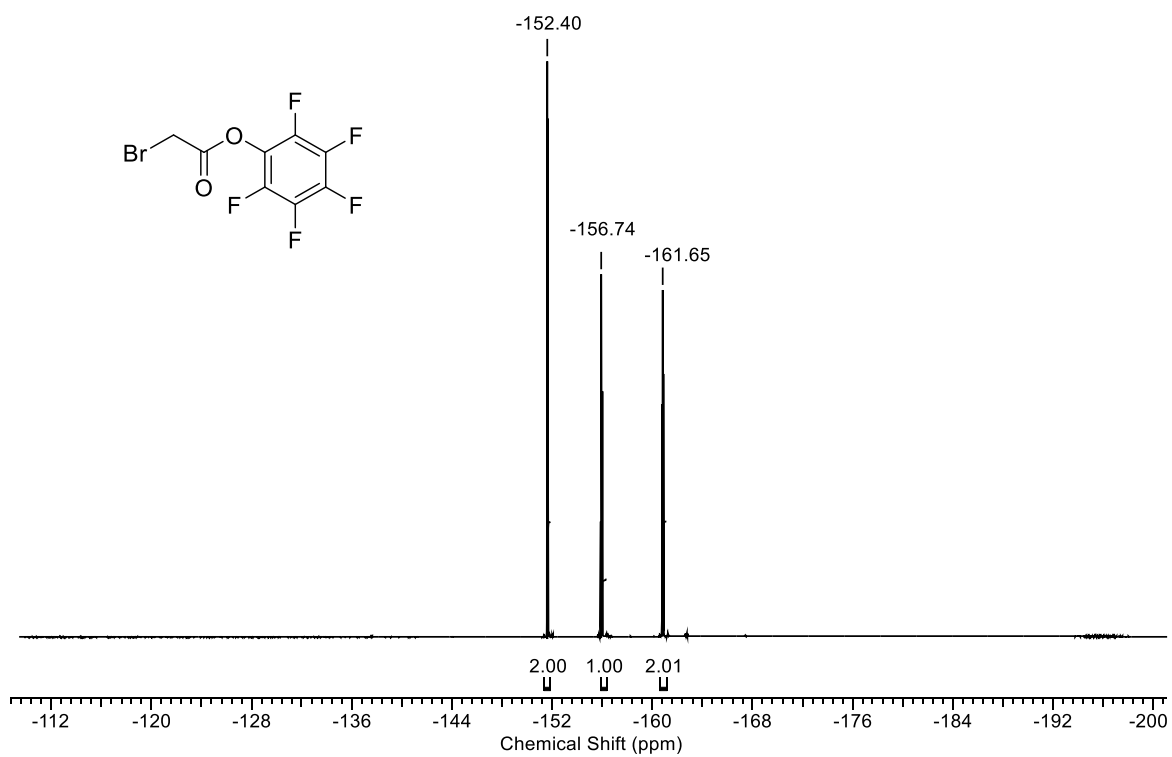
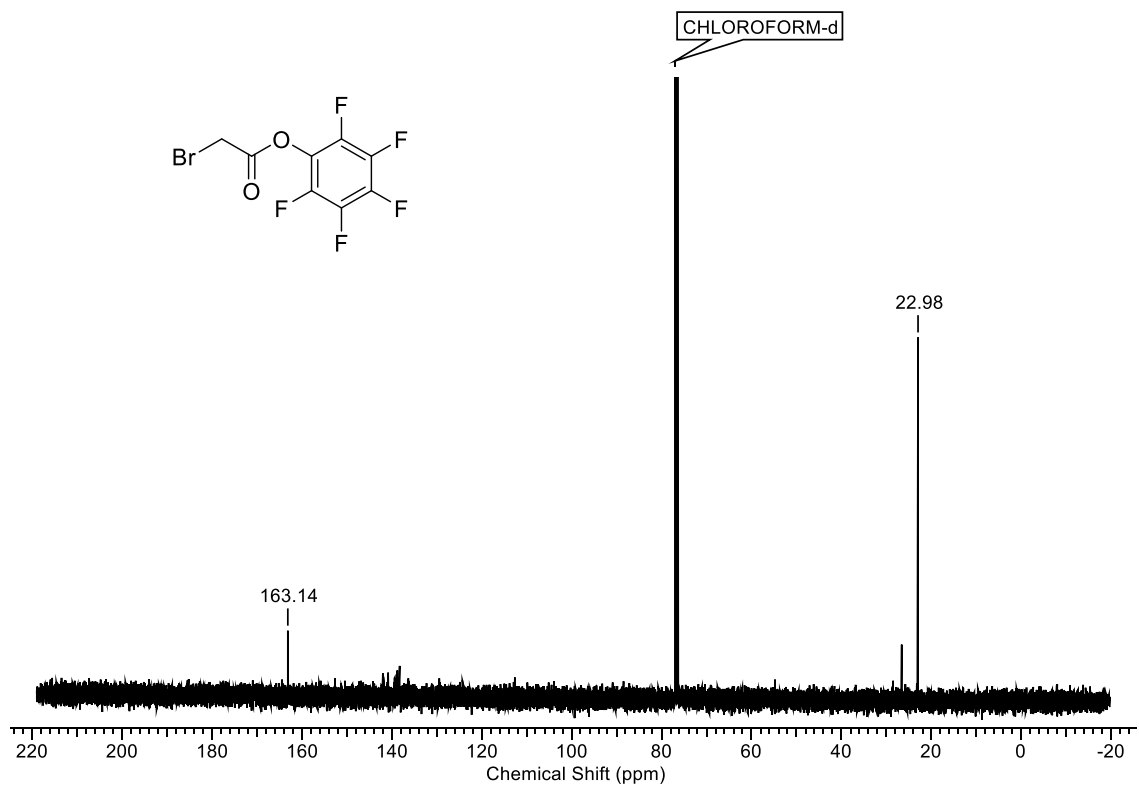
12. Spektren



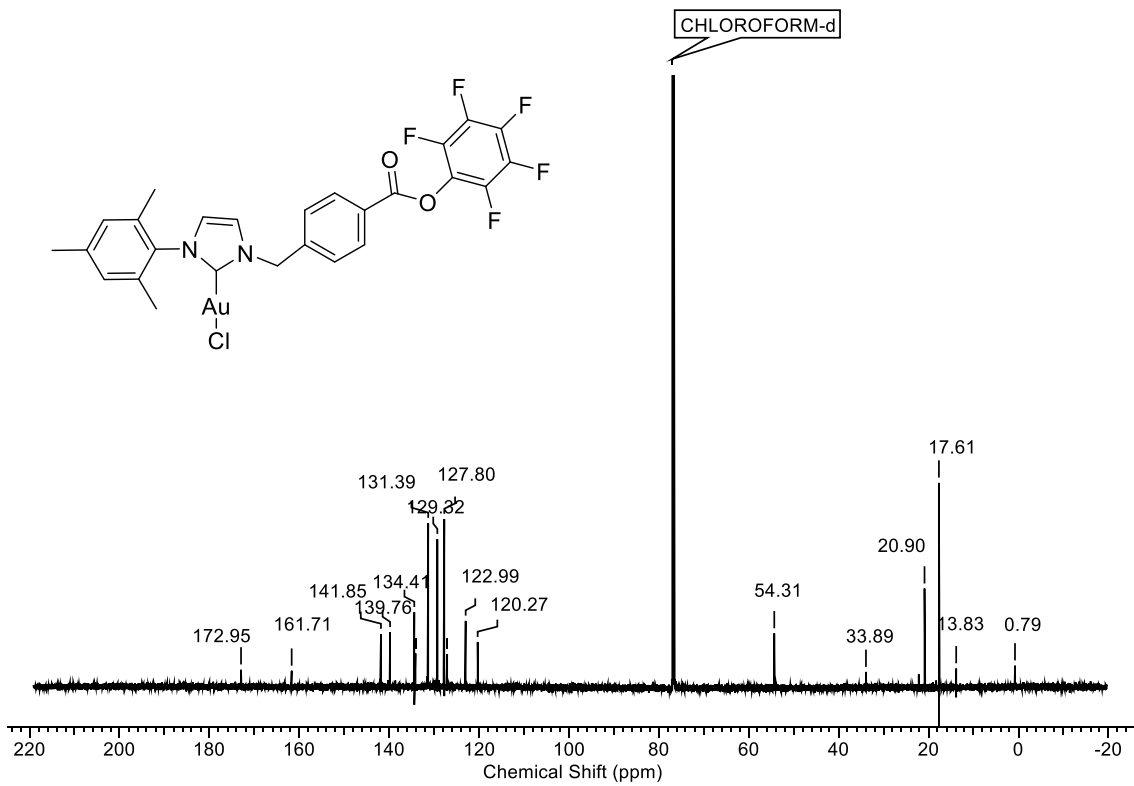
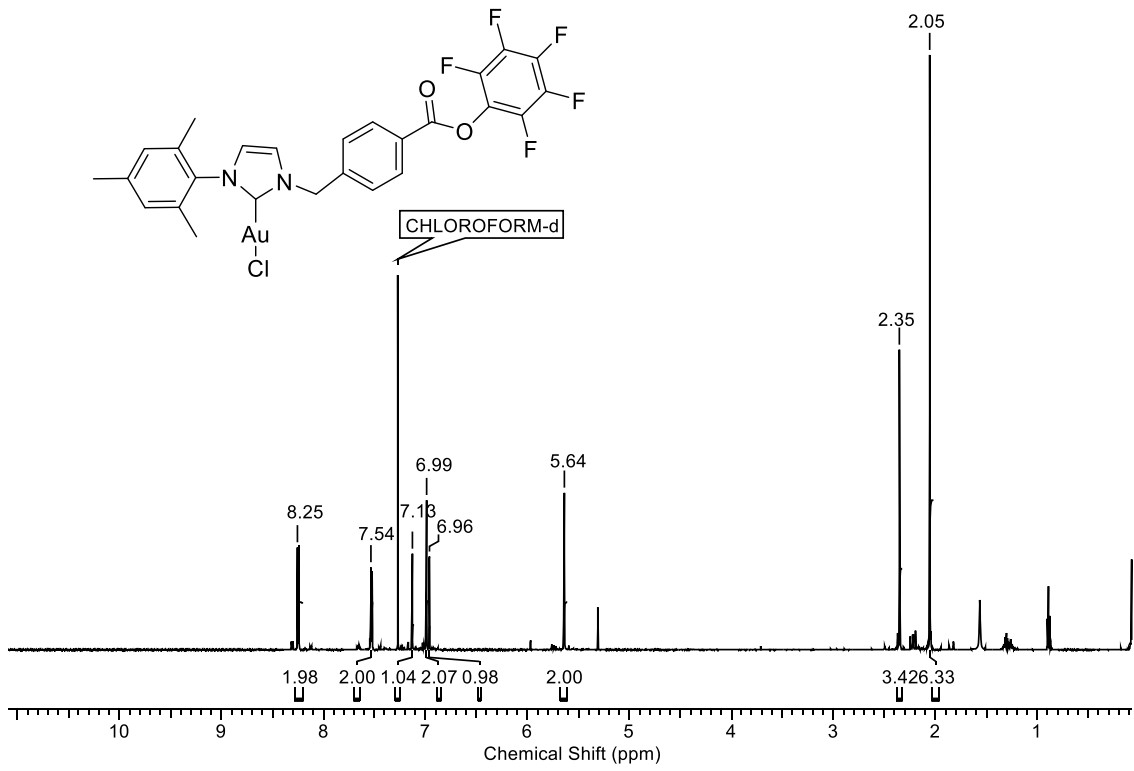
12. Spektren



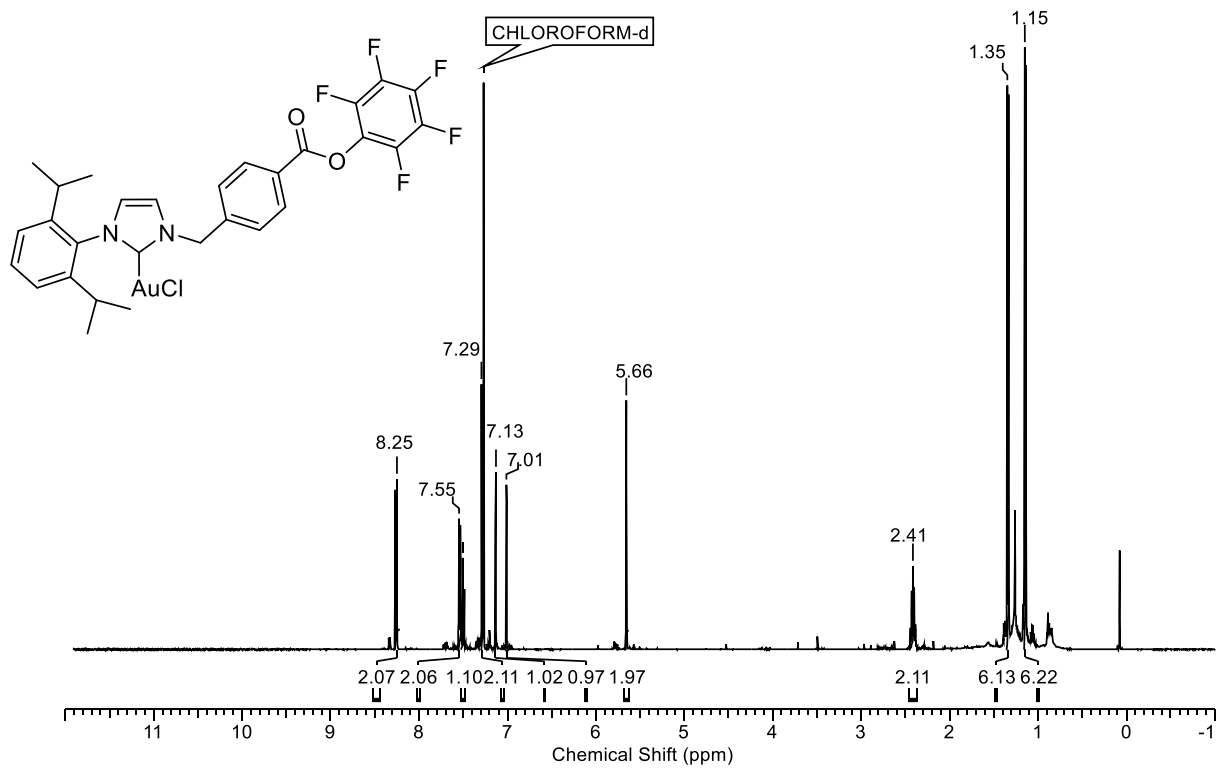
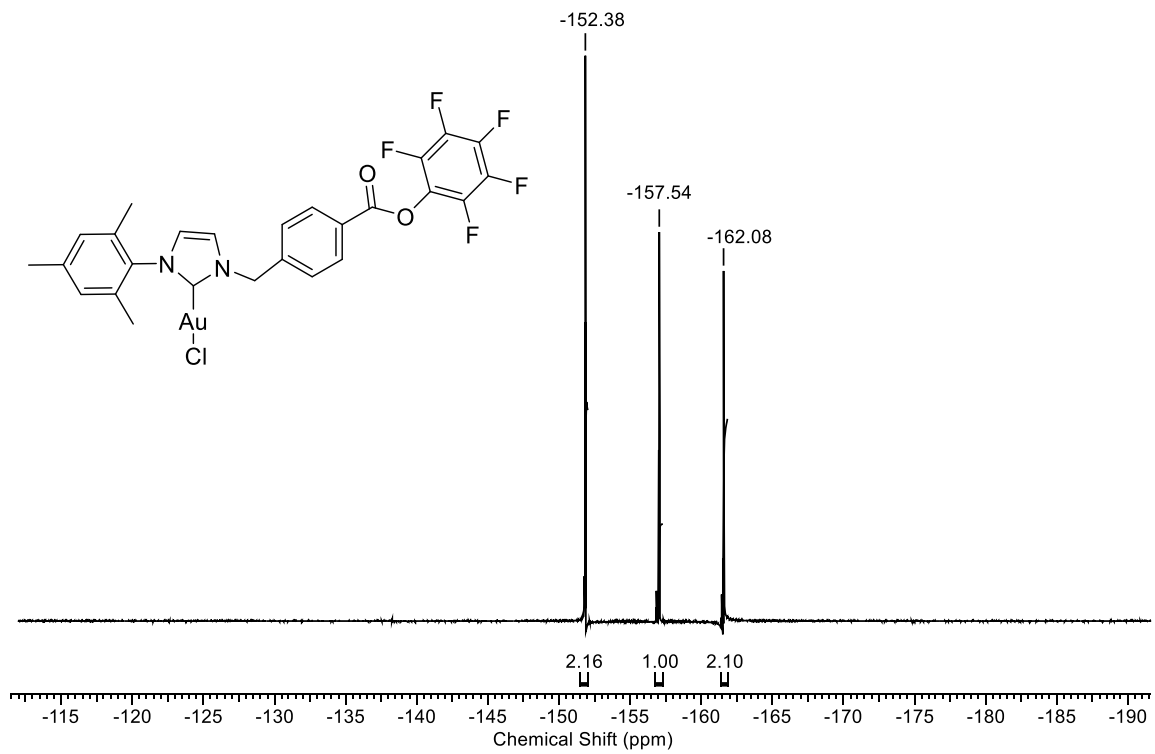
12. Spektren



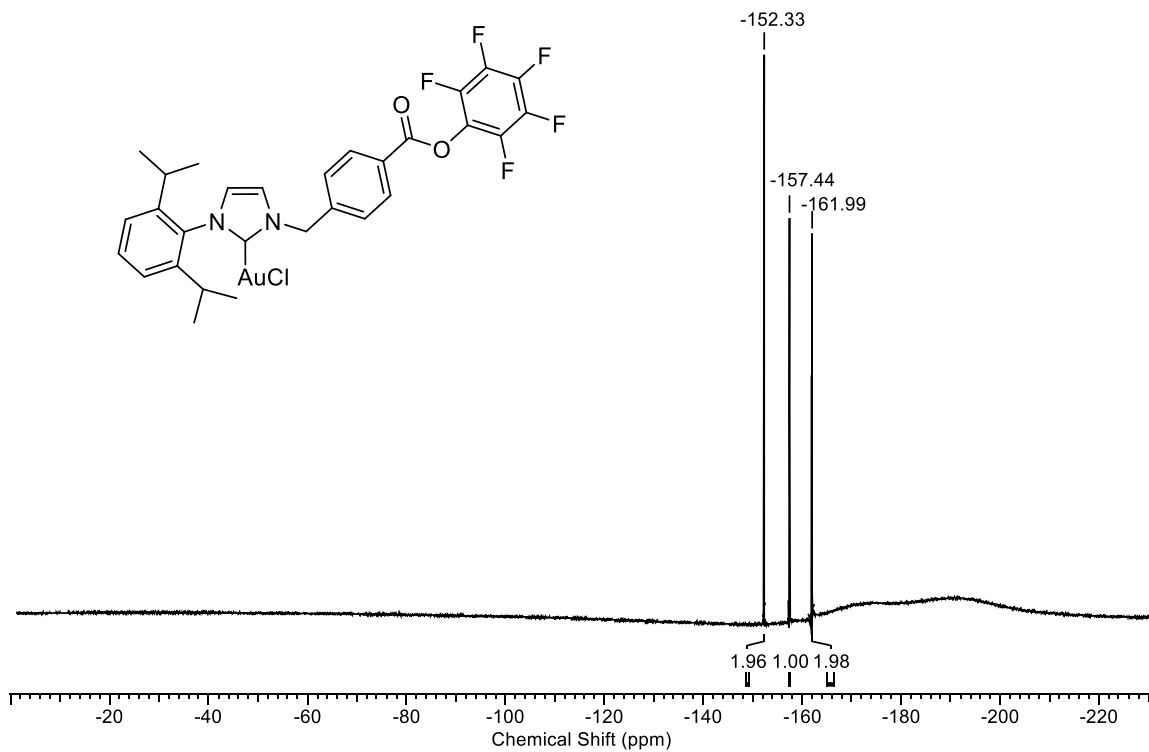
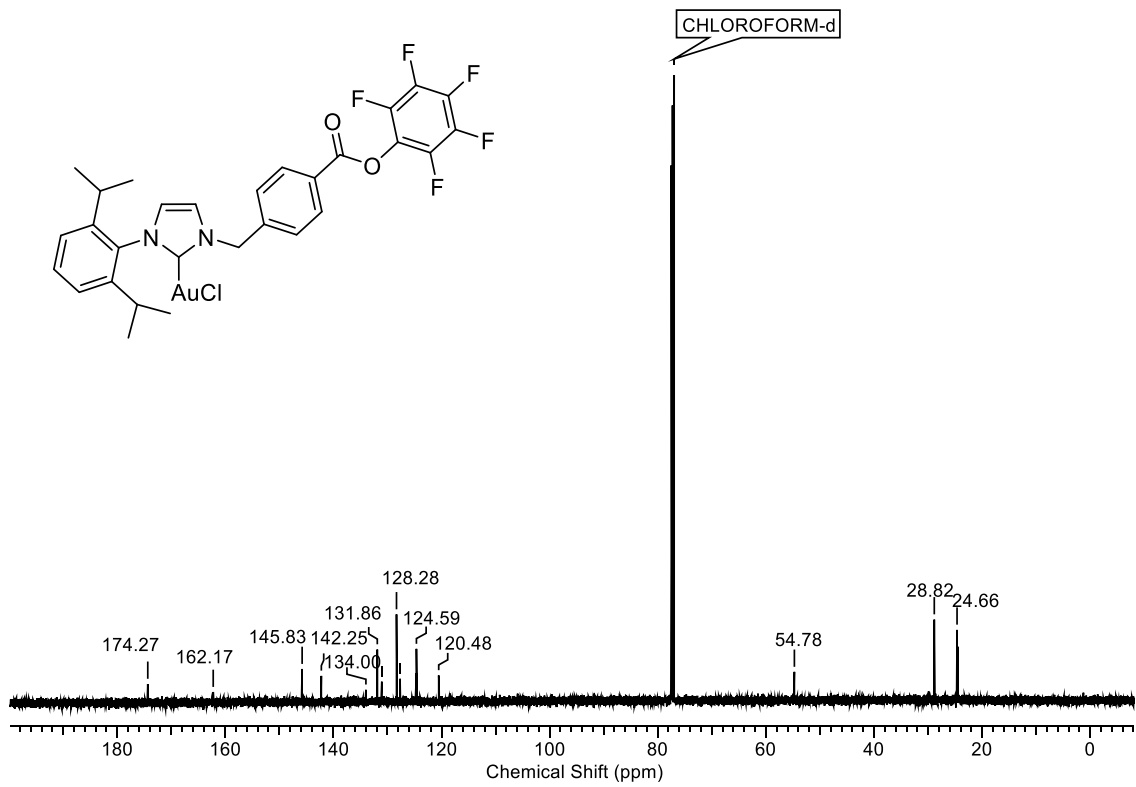
12. Spektren



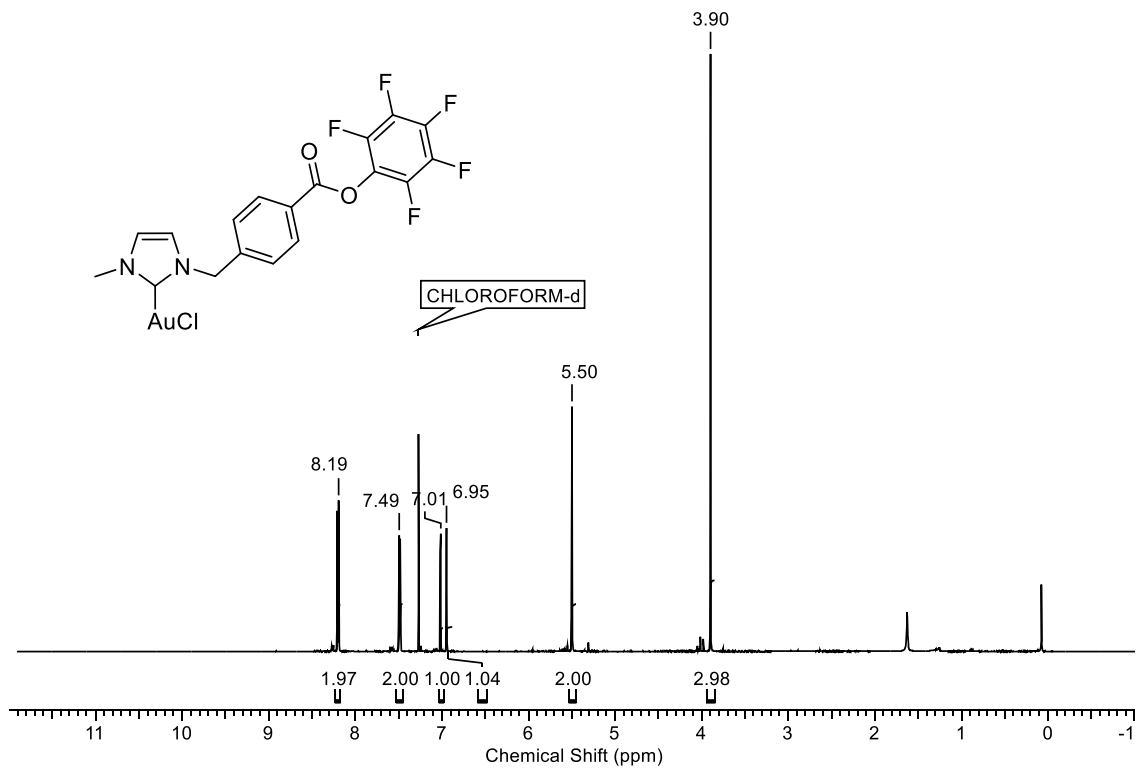
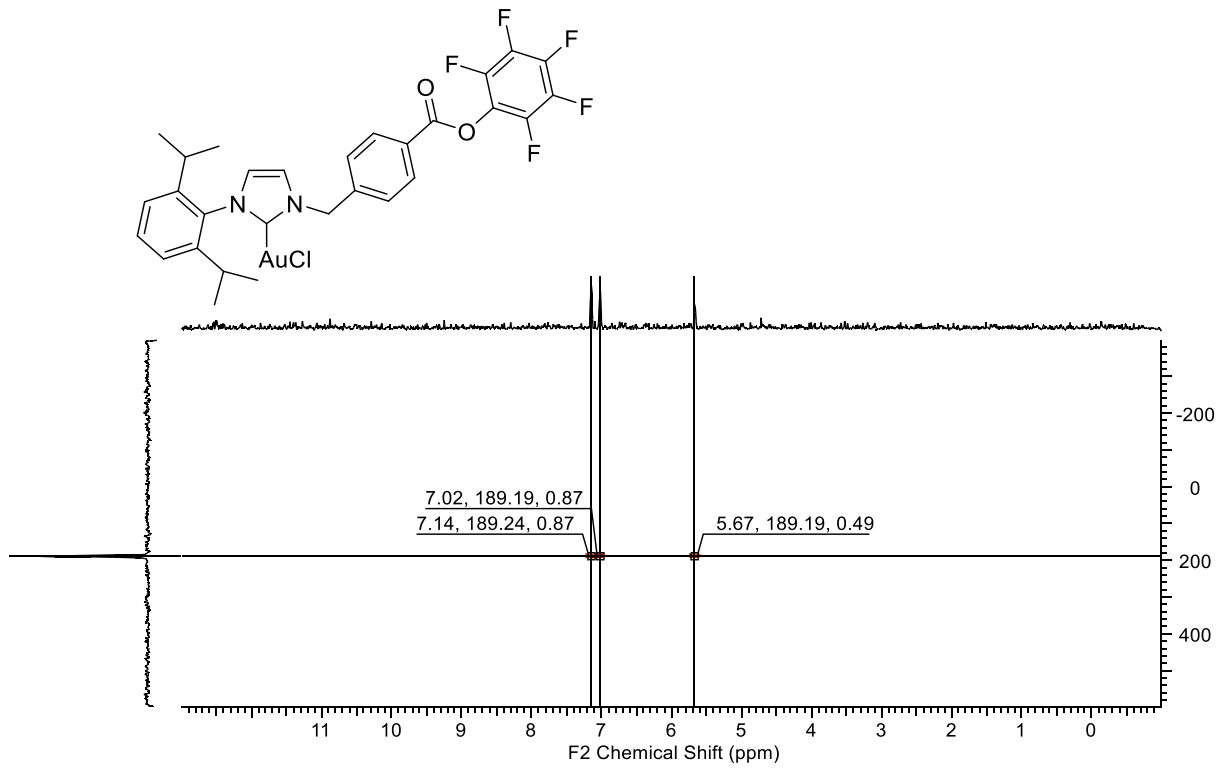
12. Spektren



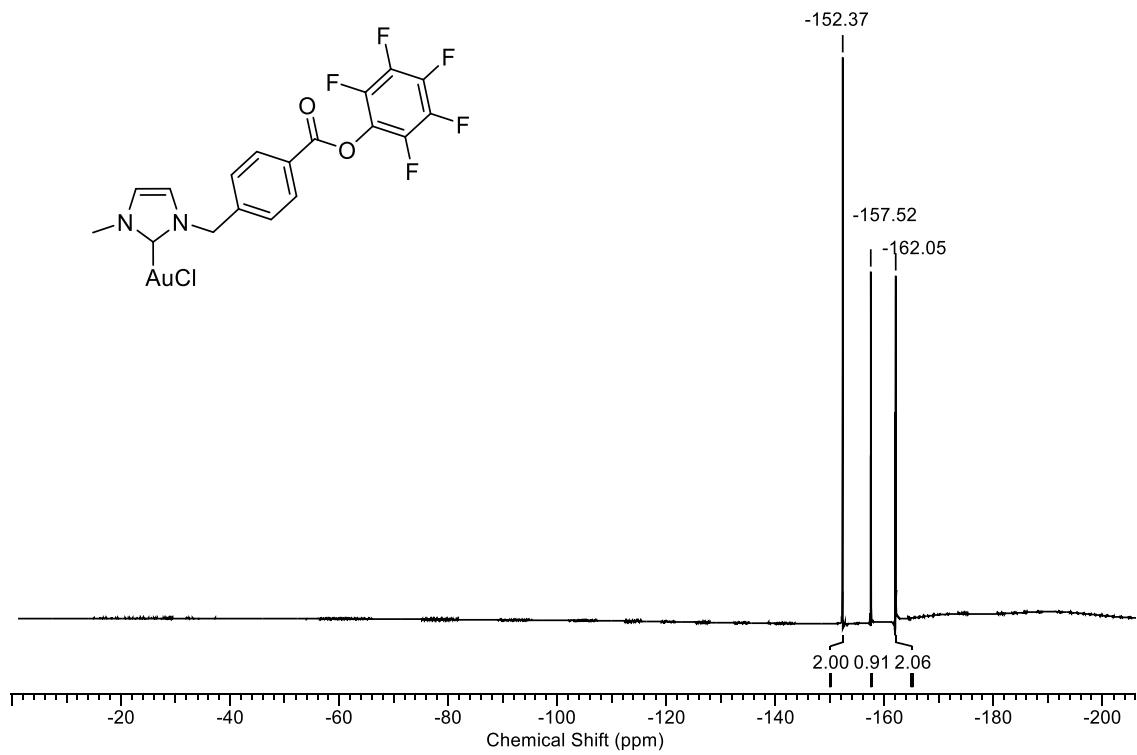
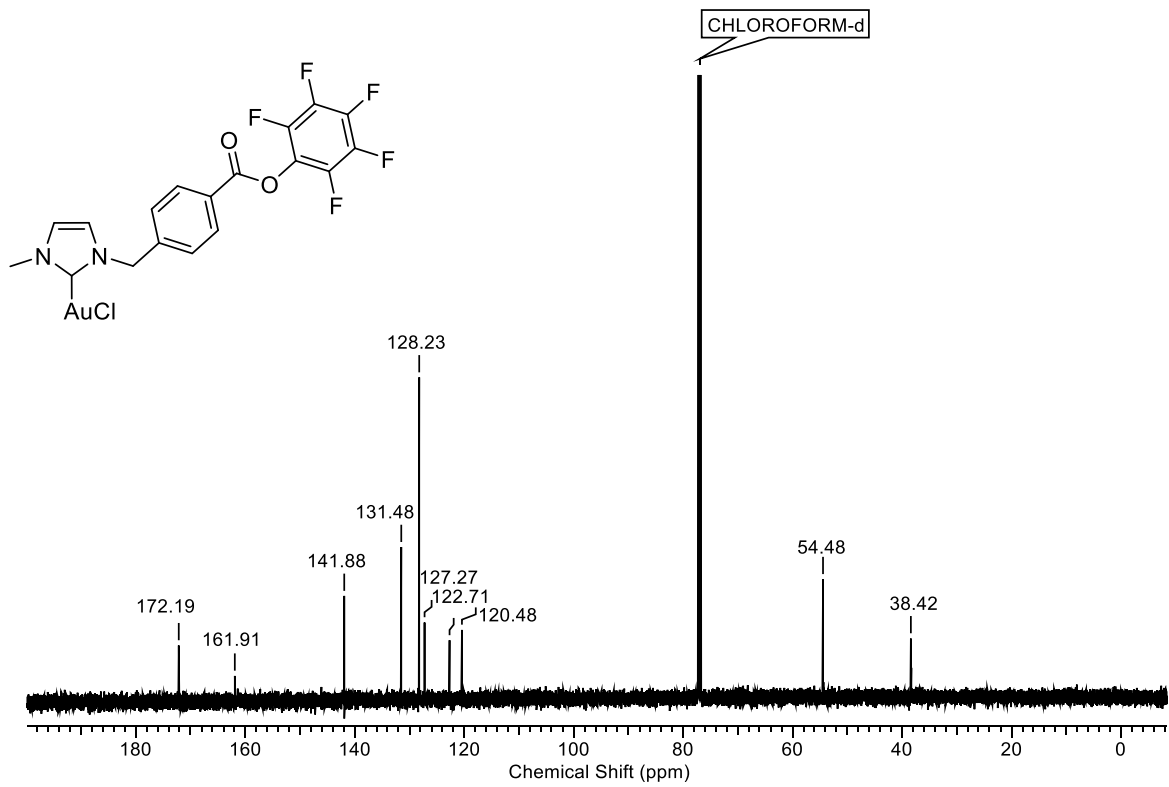
12. Spektren



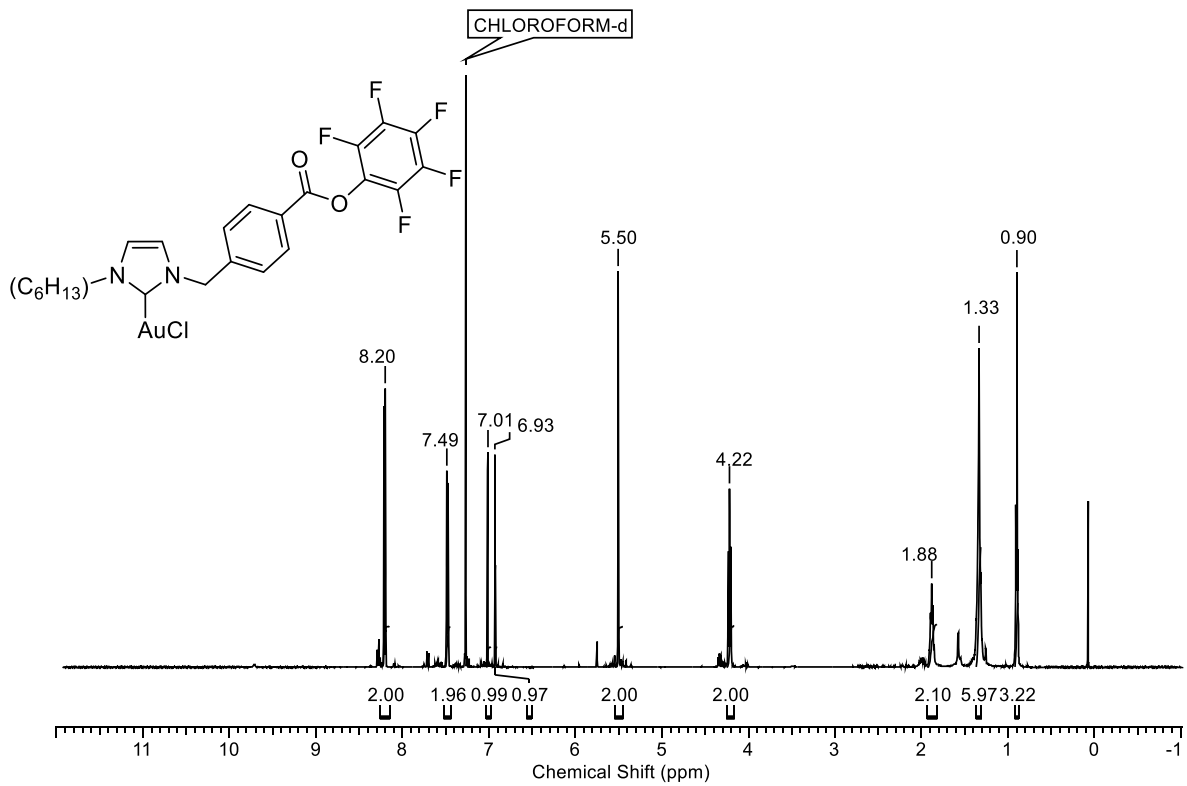
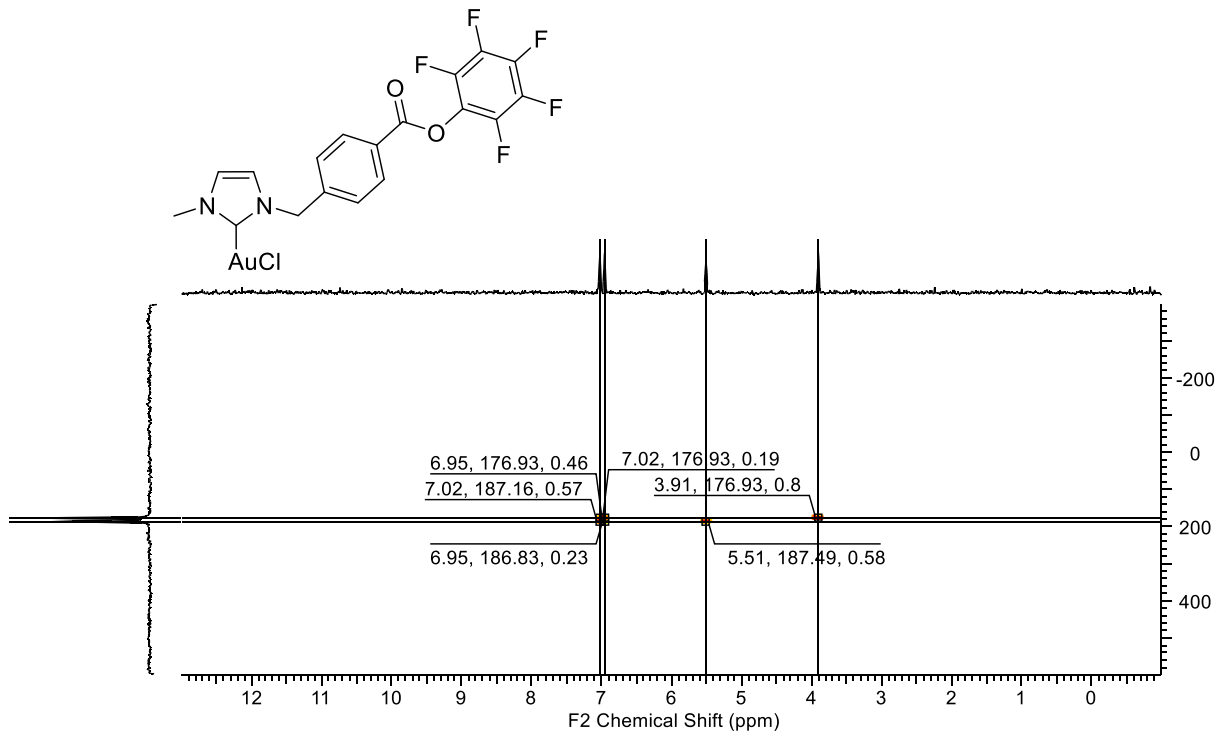
12. Spektren



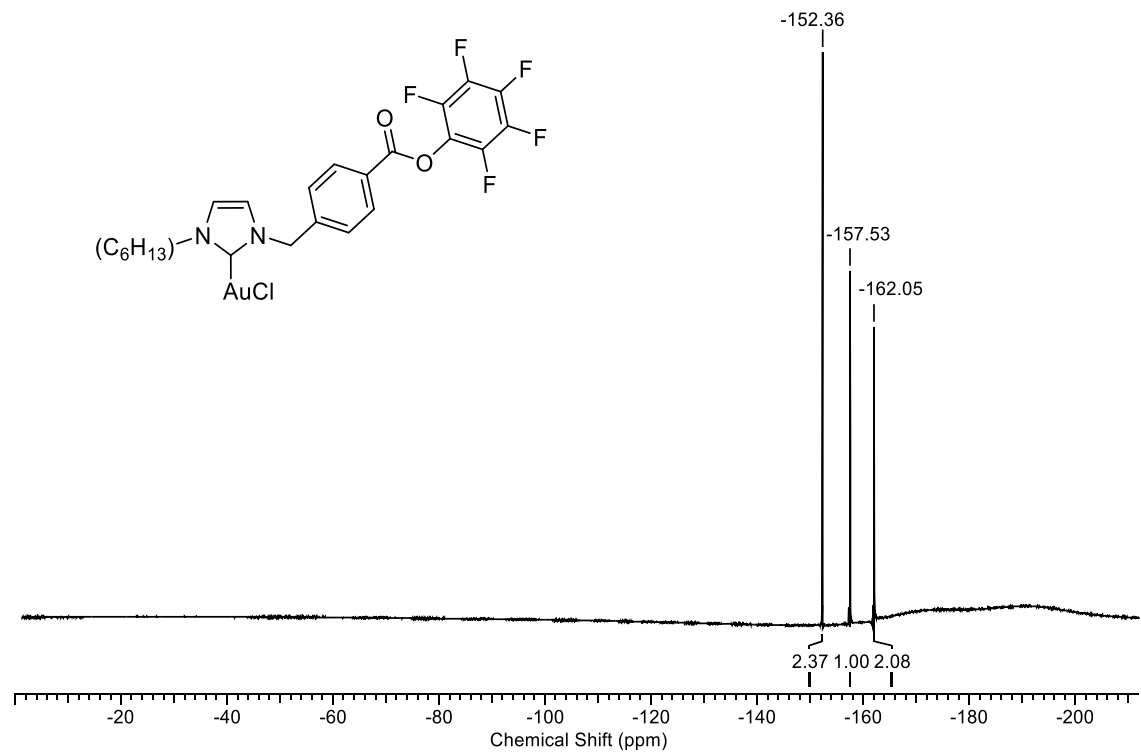
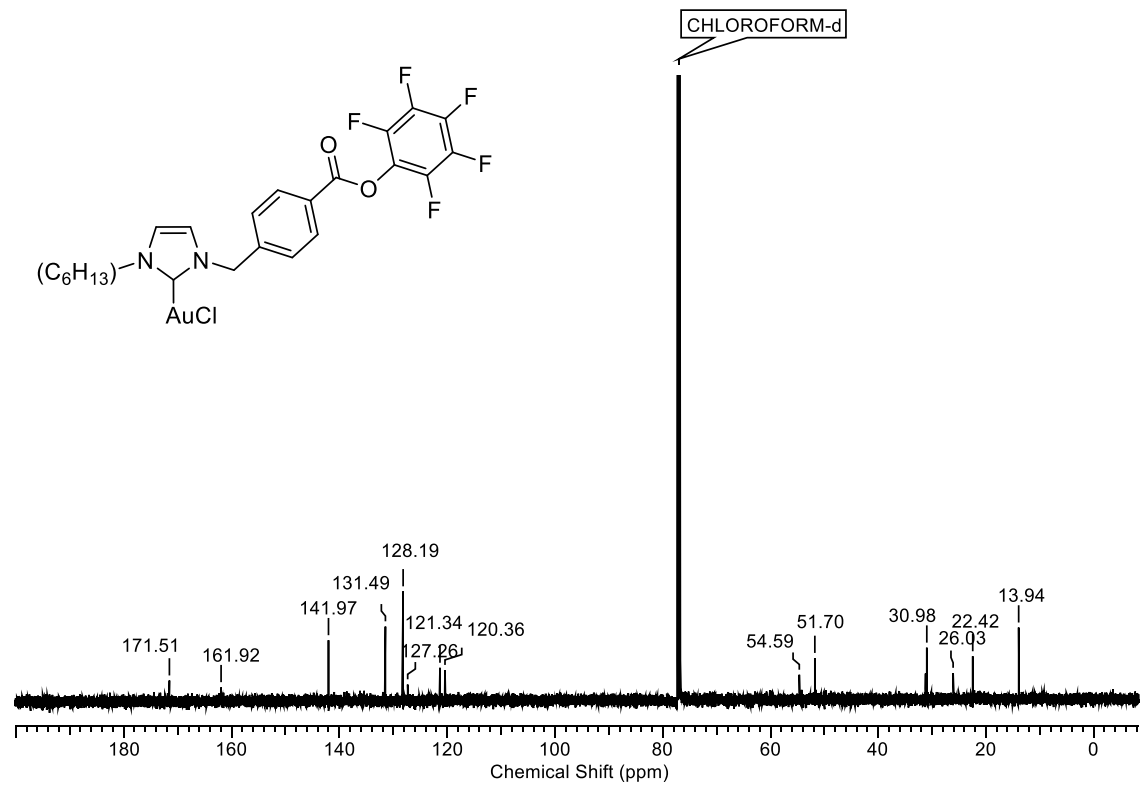
12. Spektren



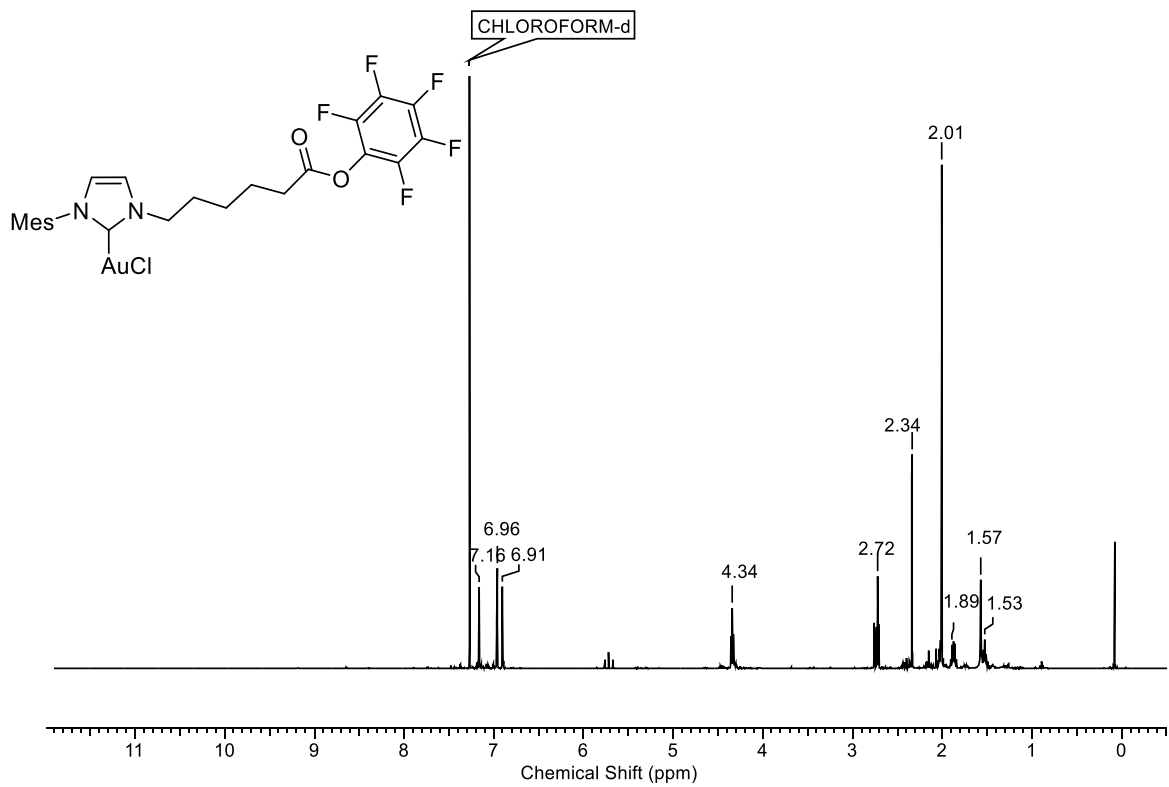
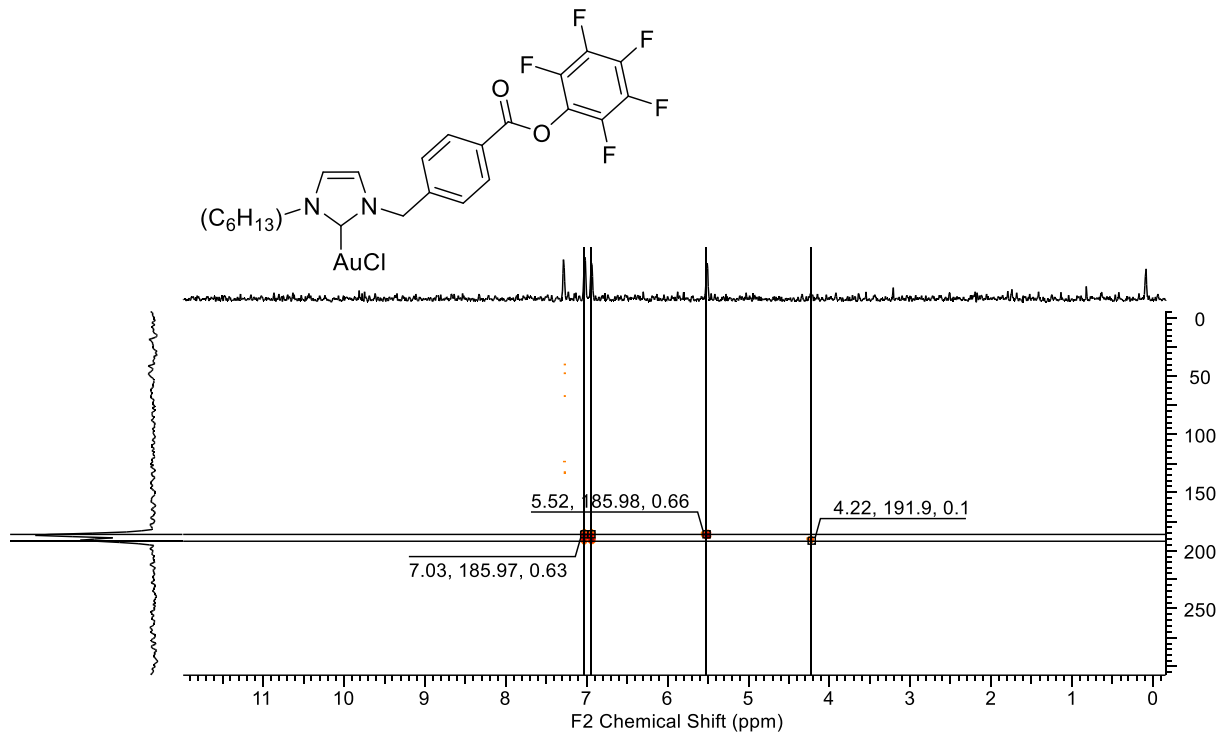
12. Spektren



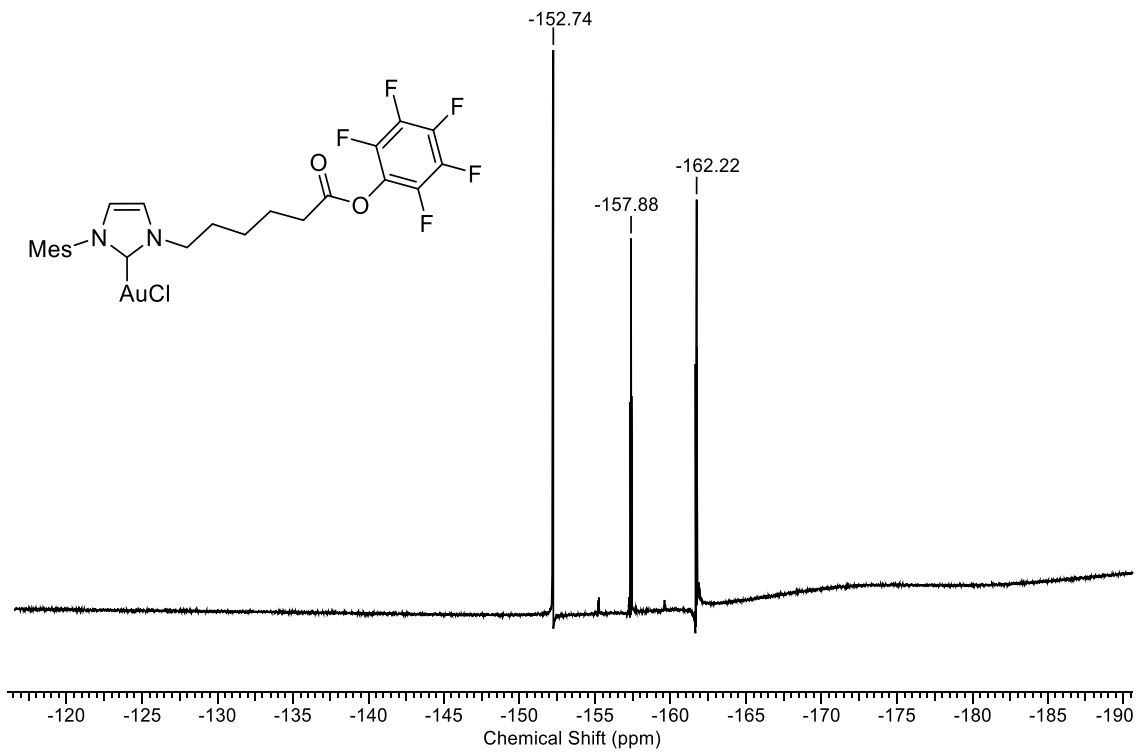
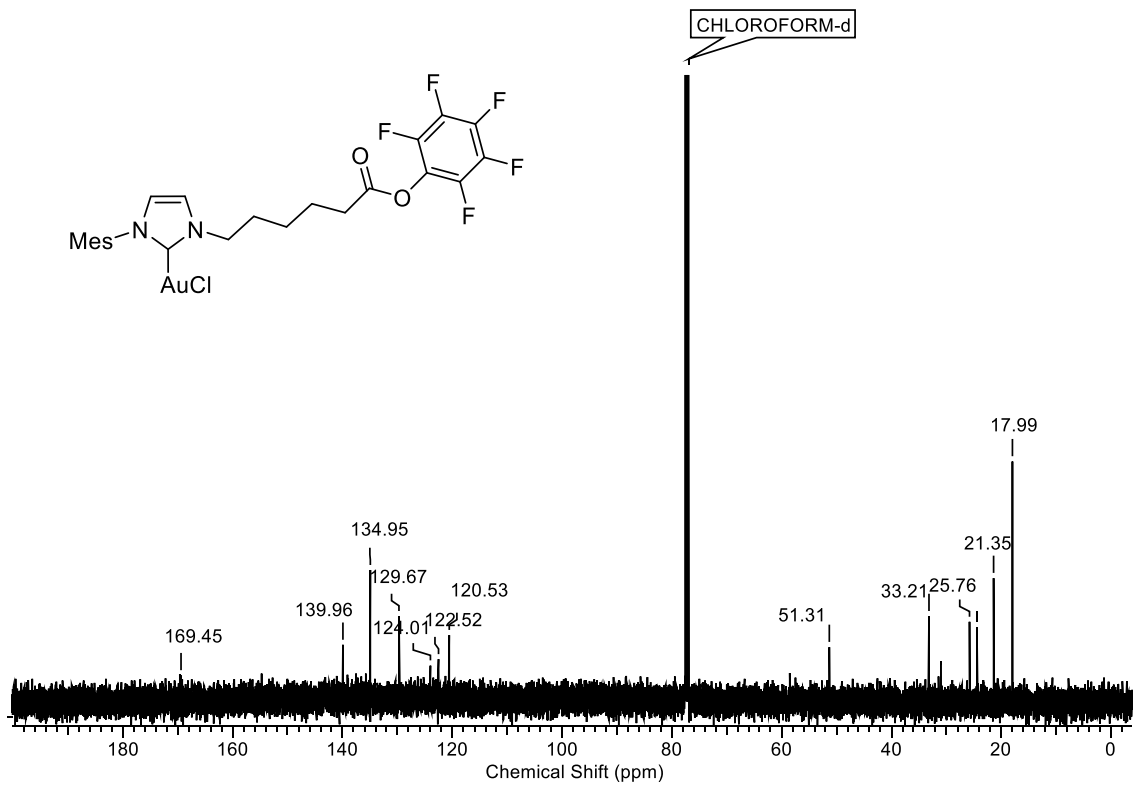
12. Spektren



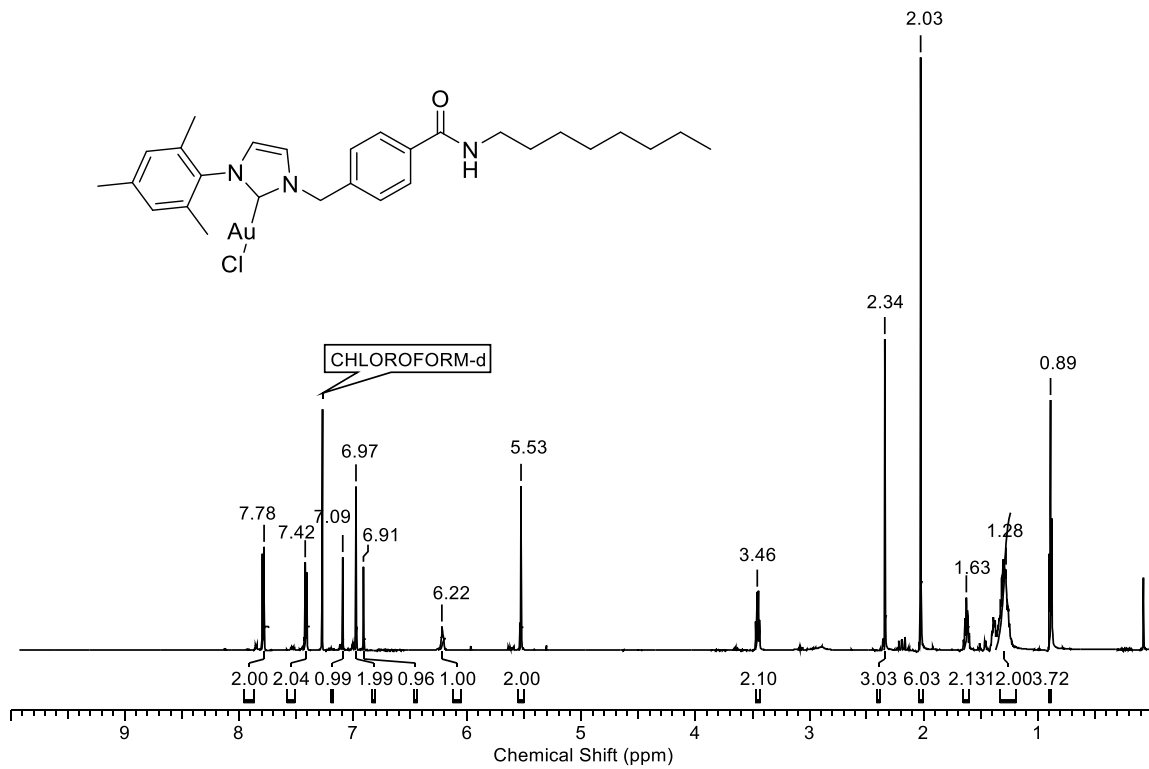
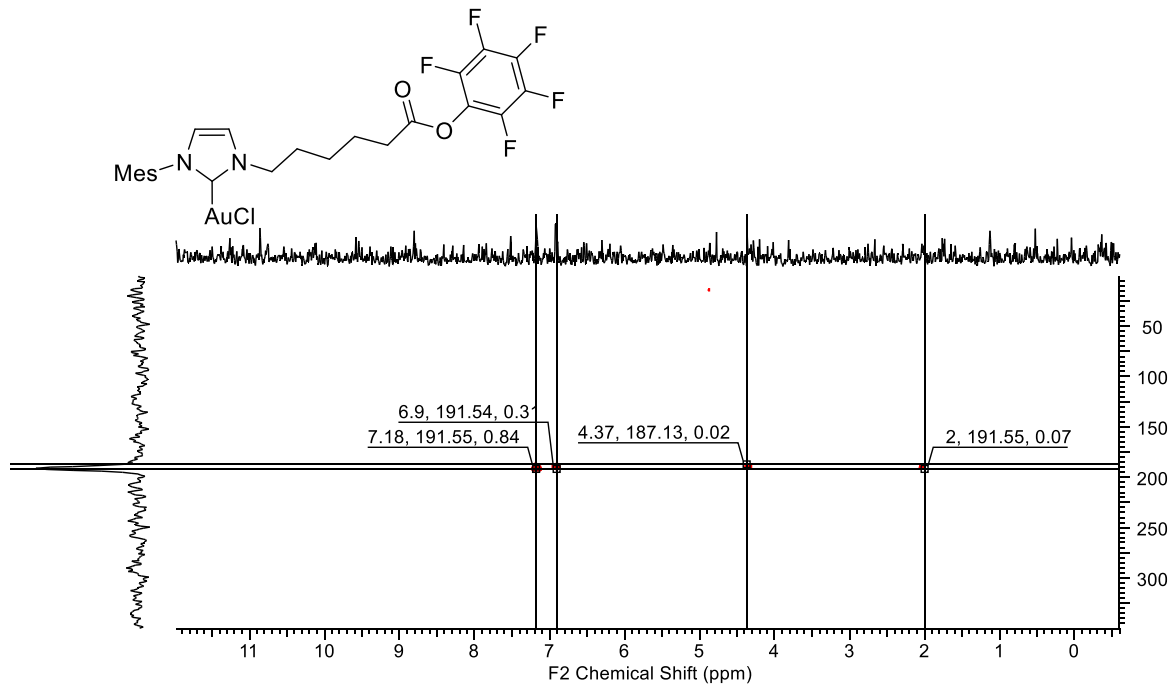
12. Spektren



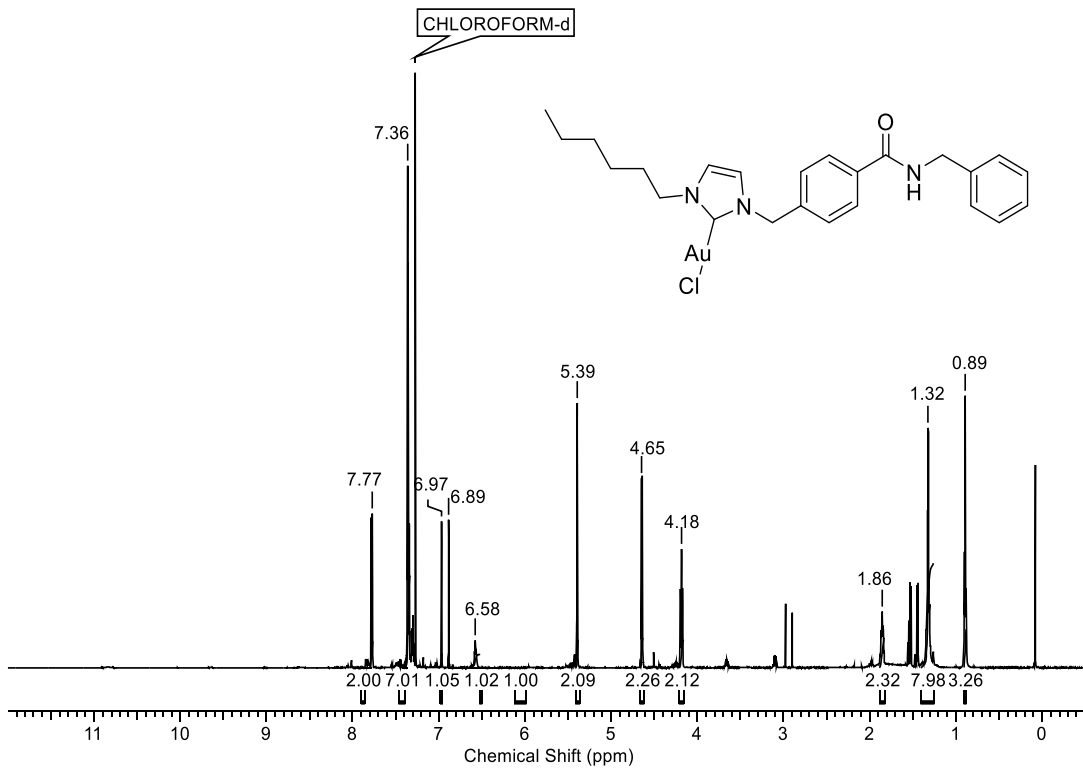
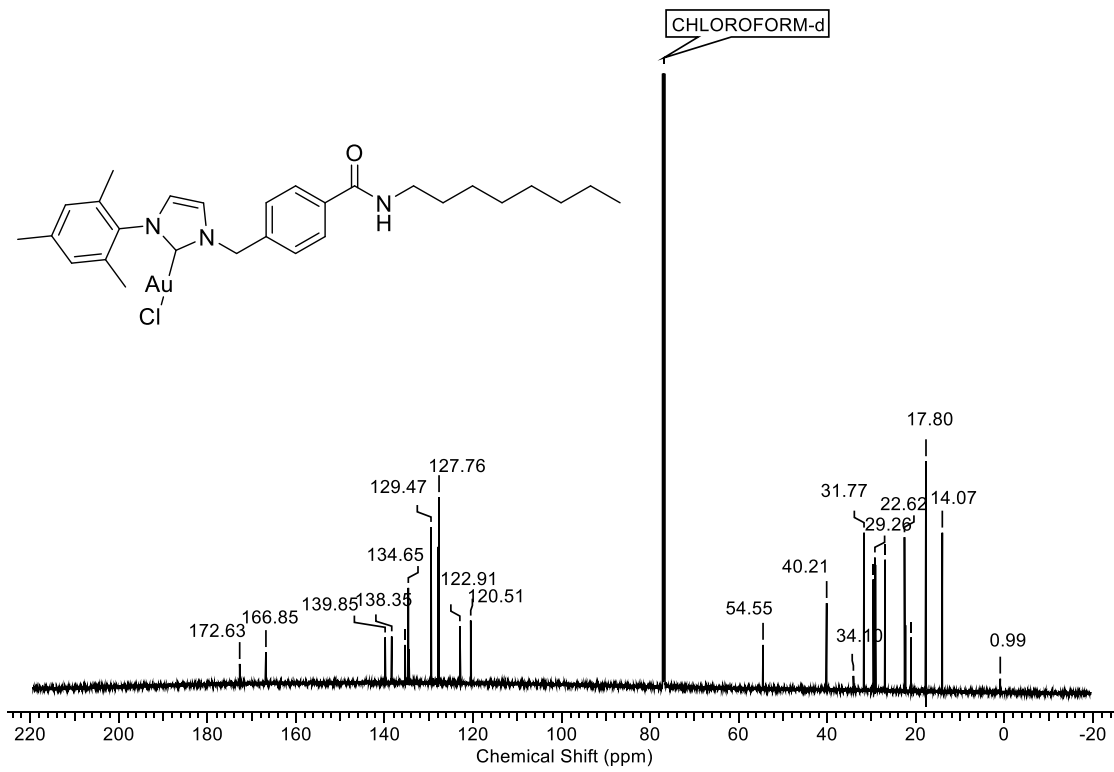
12. Spektren



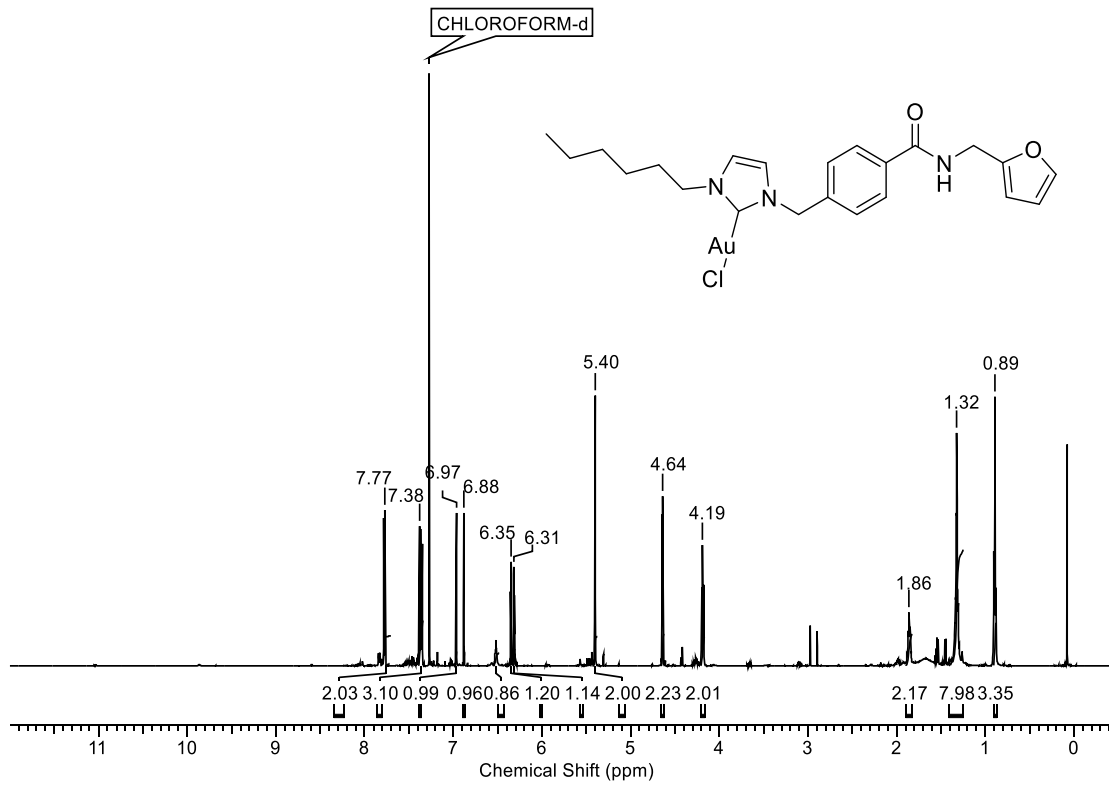
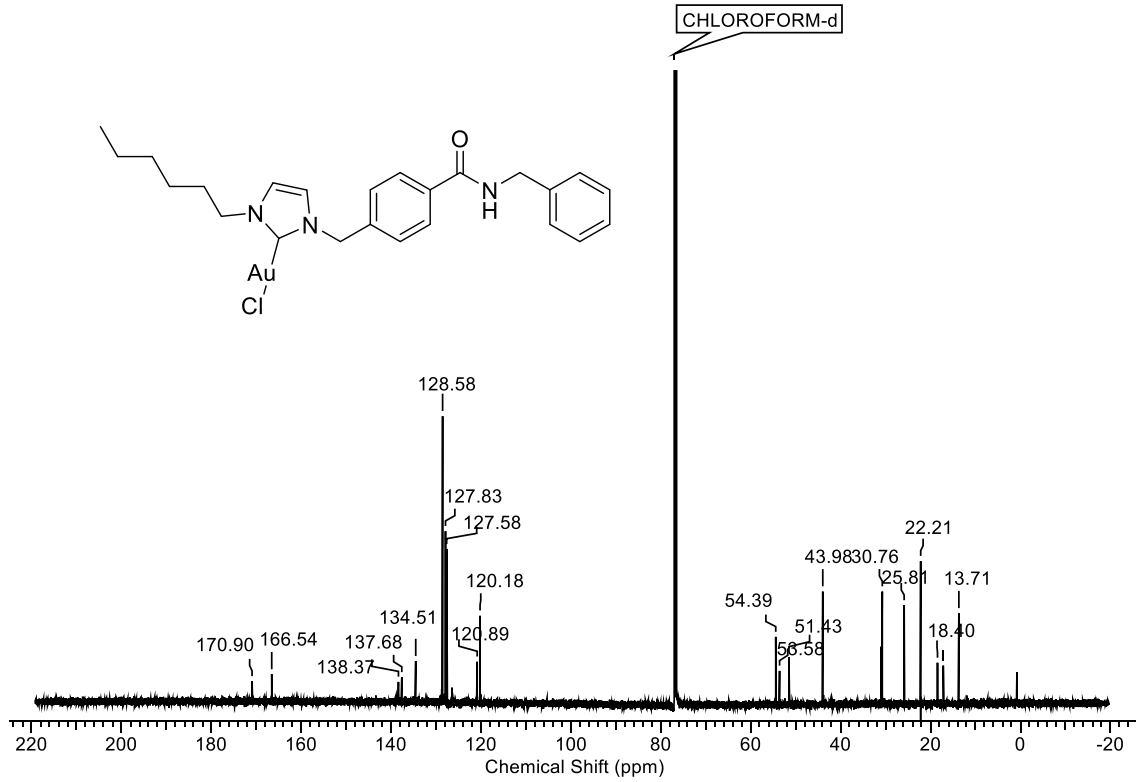
12. Spektren



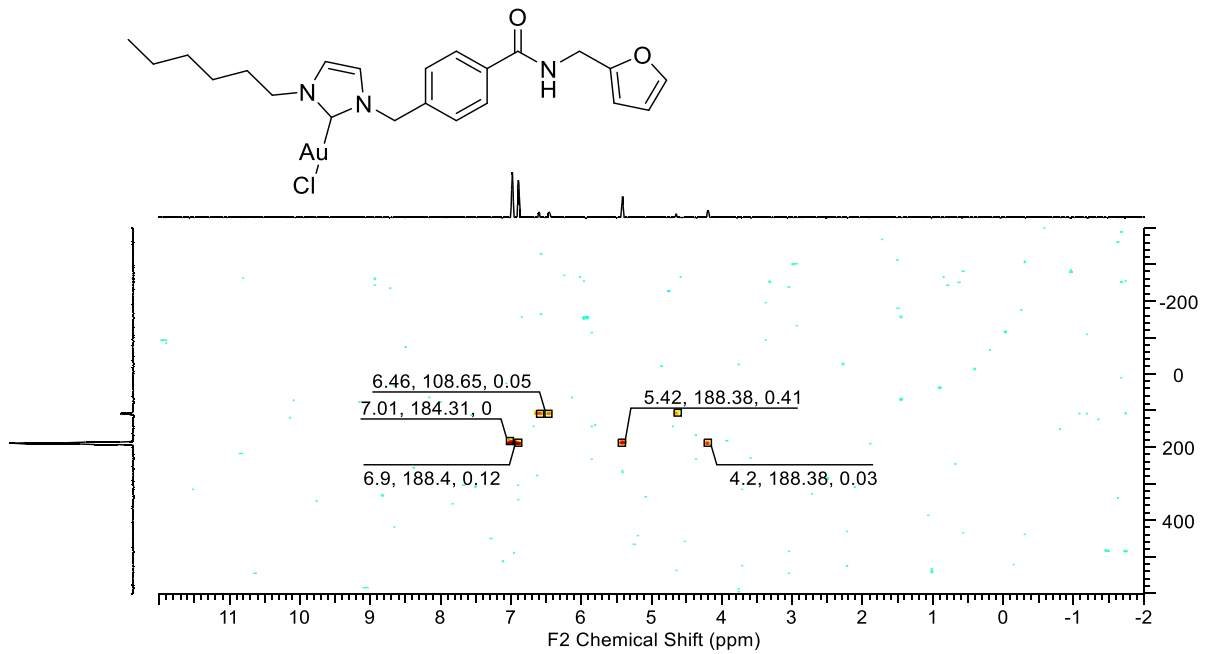
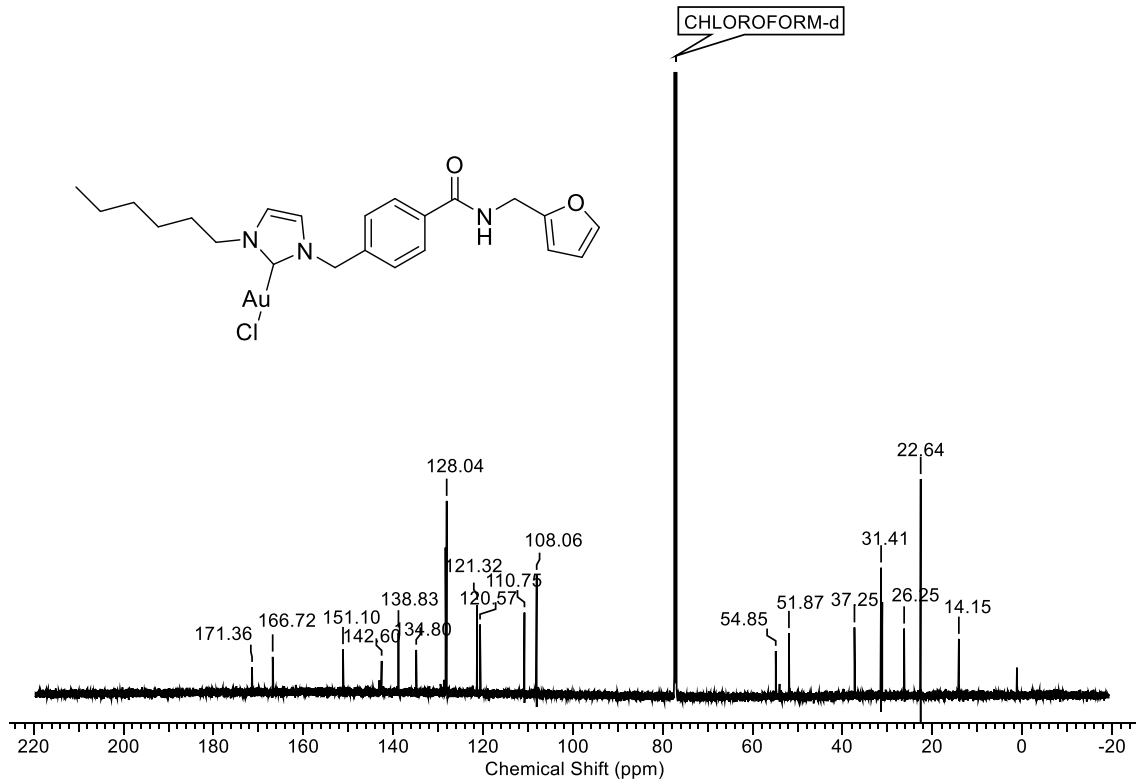
12. Spektren



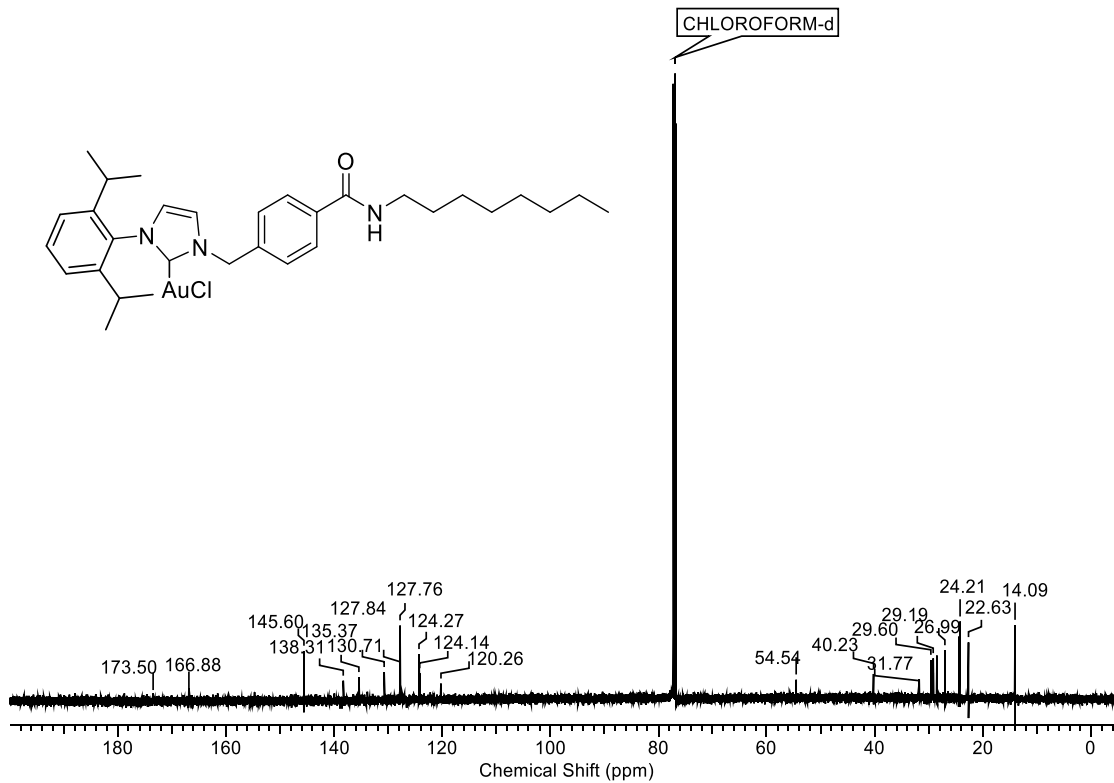
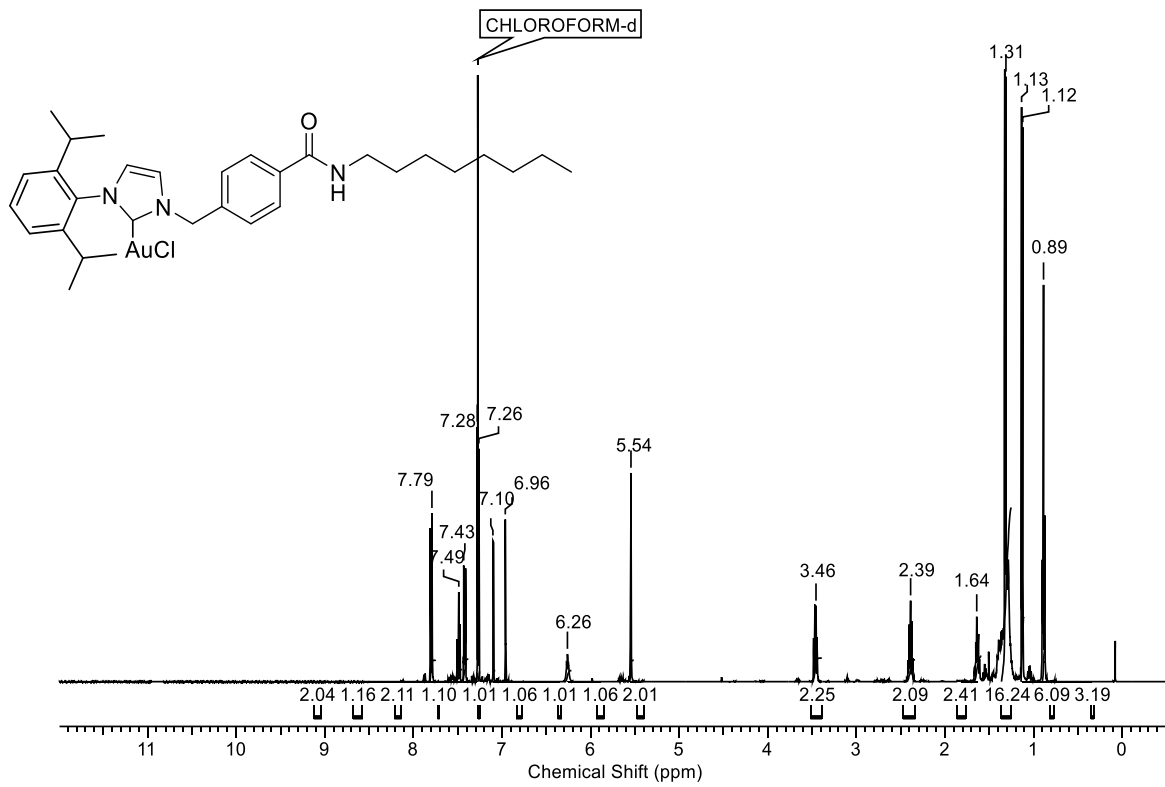
12. Spektren



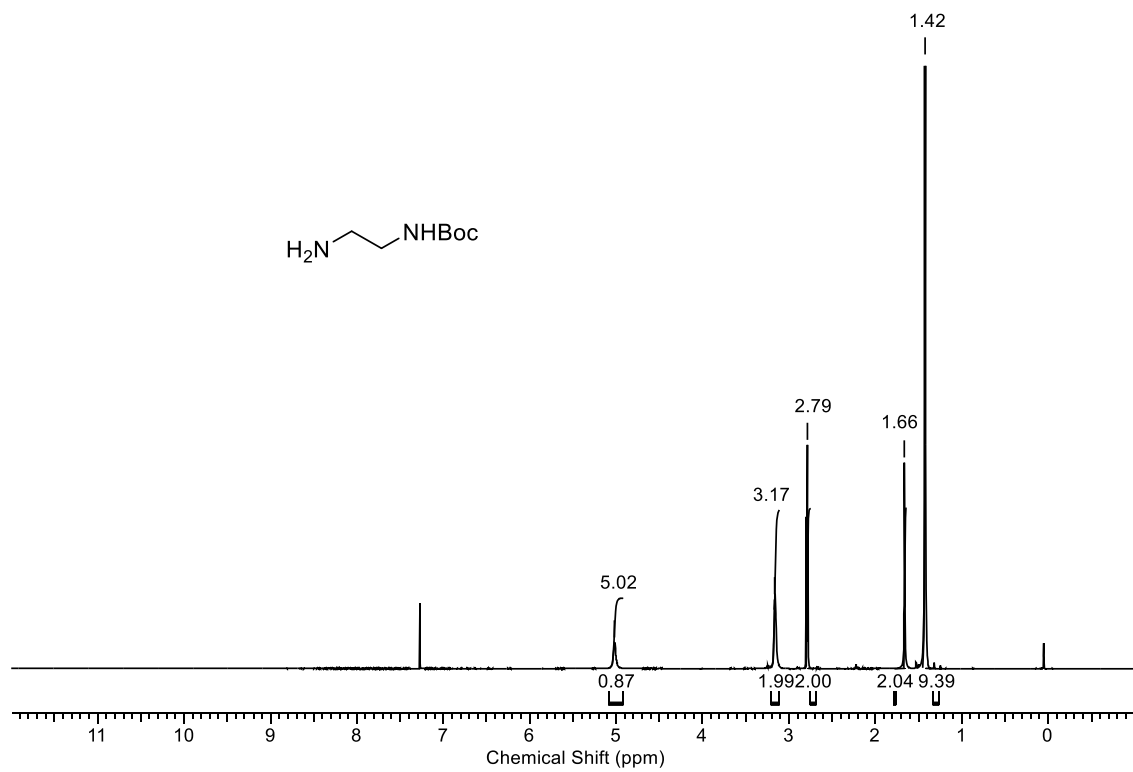
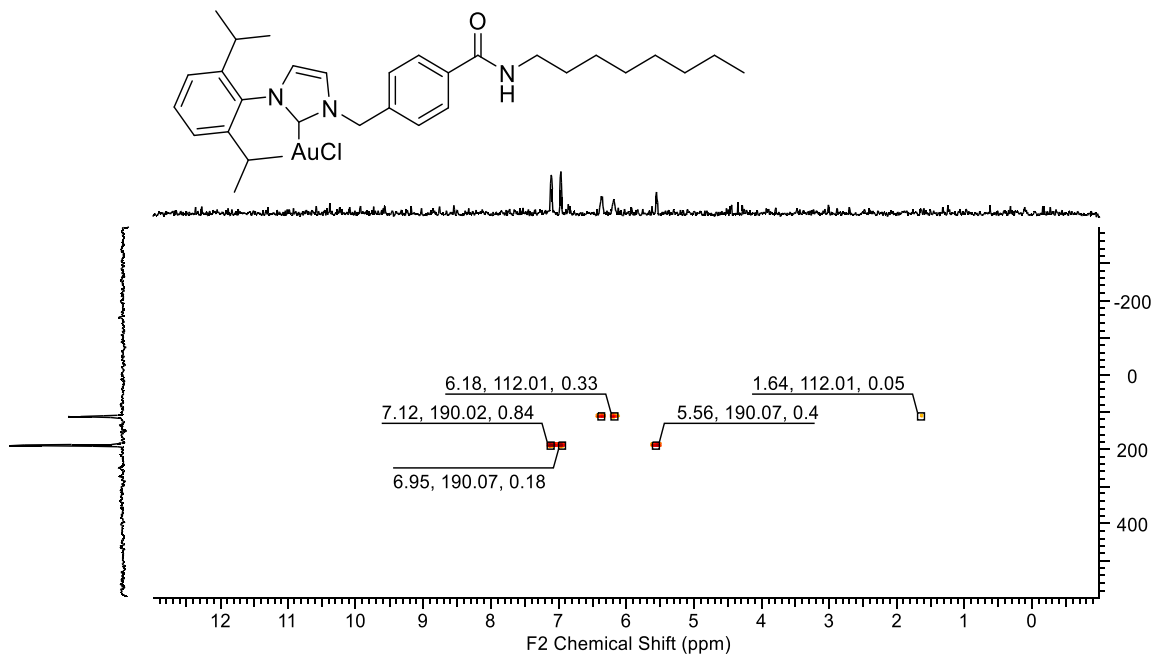
12. Spektren



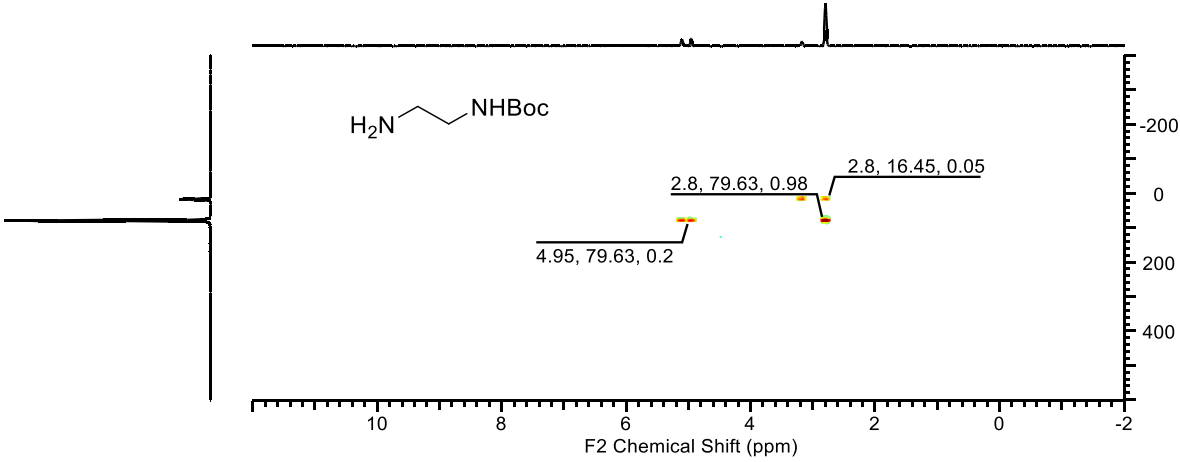
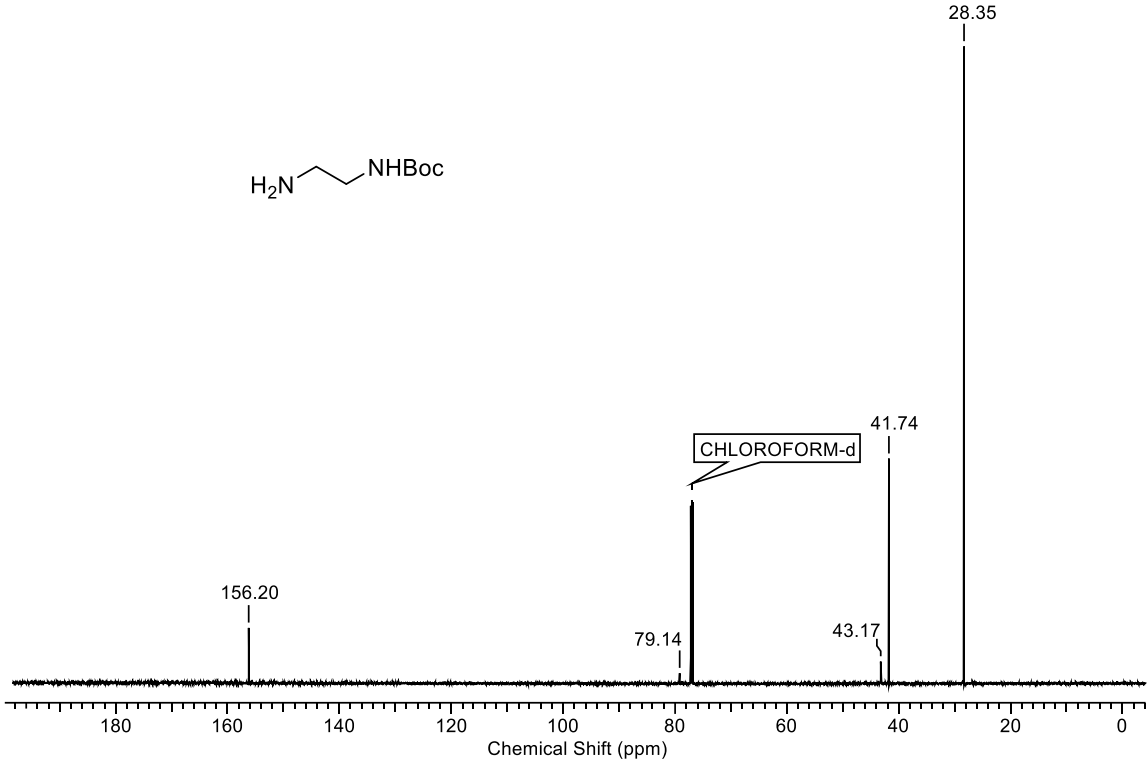
12. Spektren



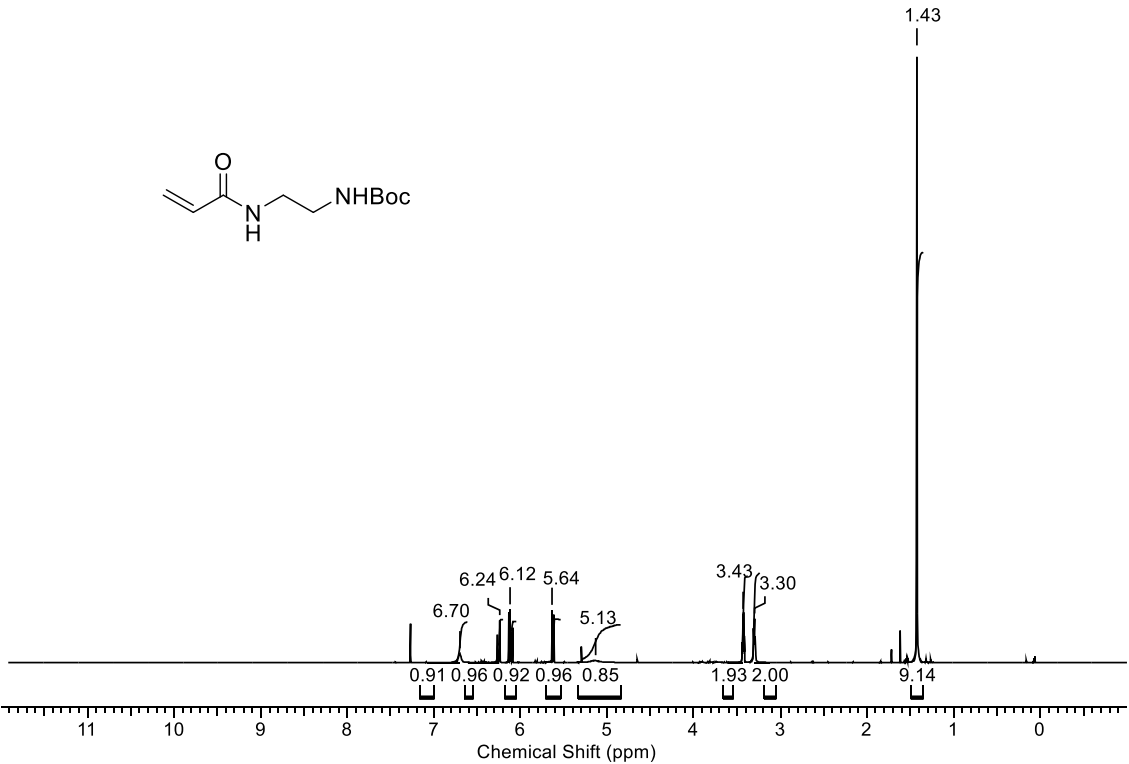
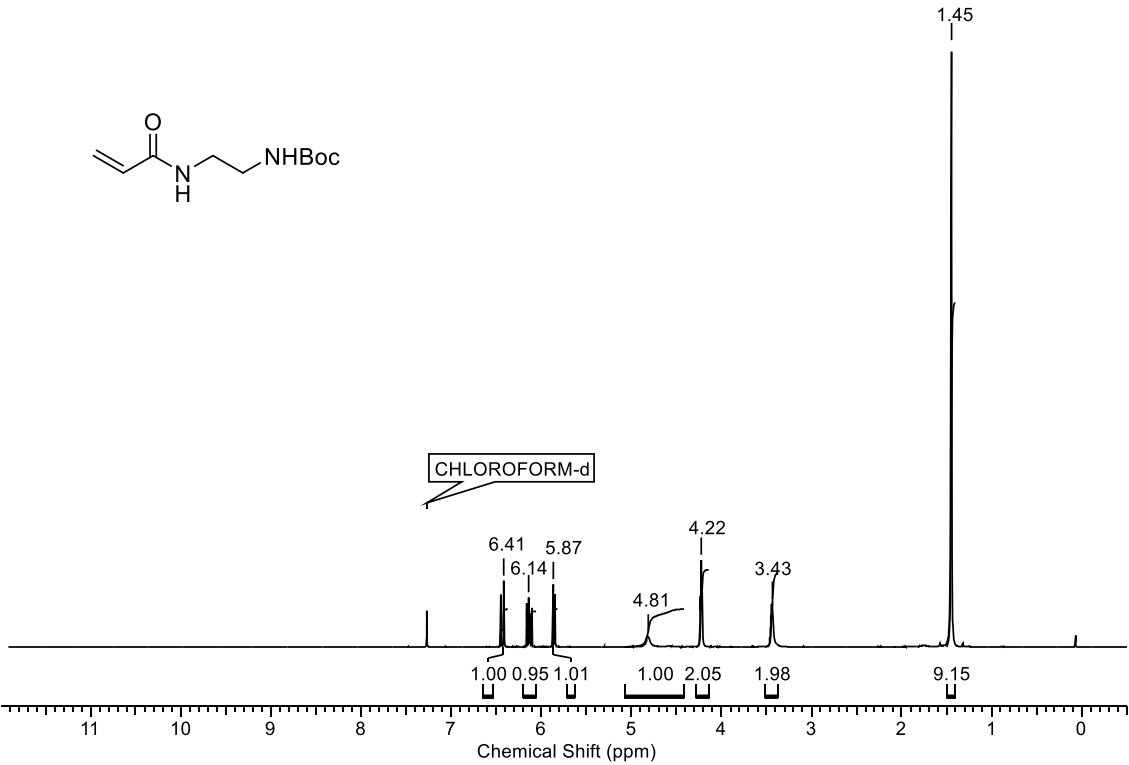
12. Spektren



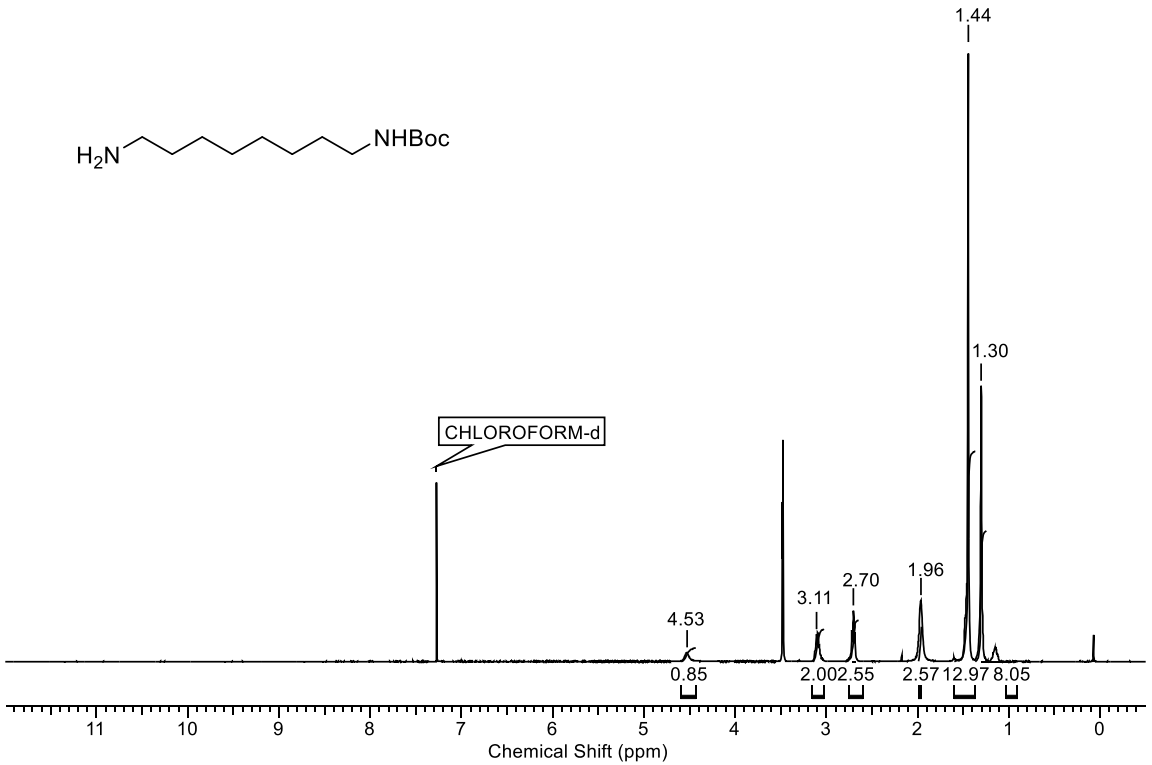
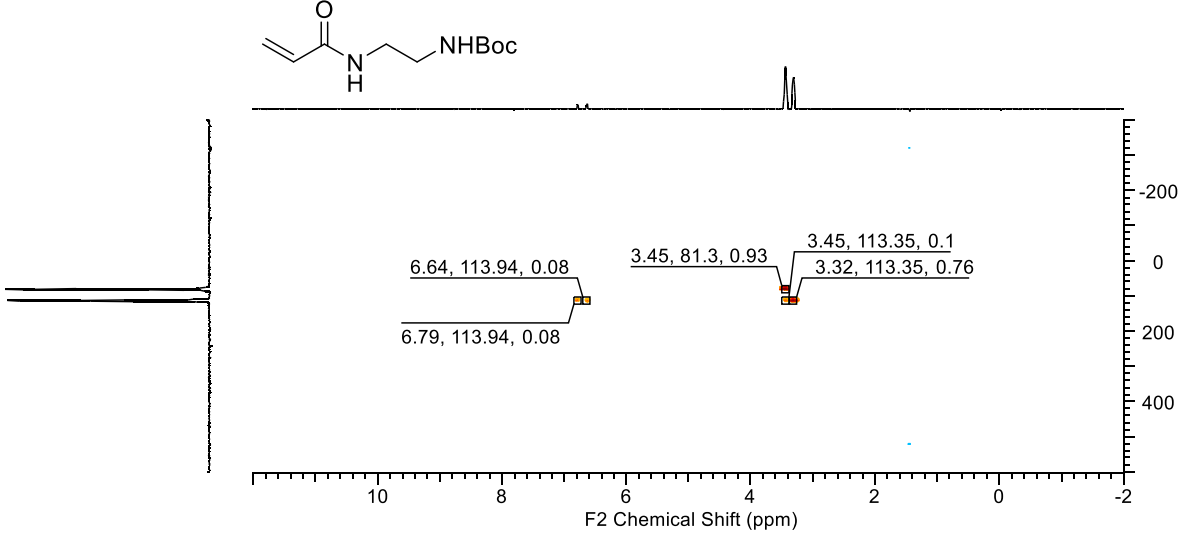
12. Spektren



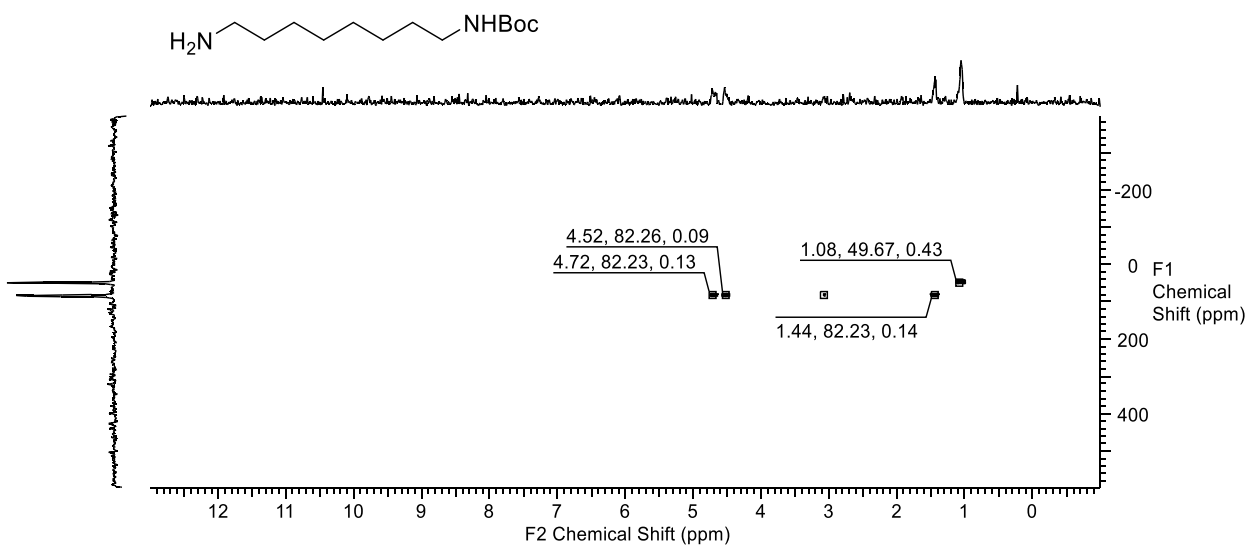
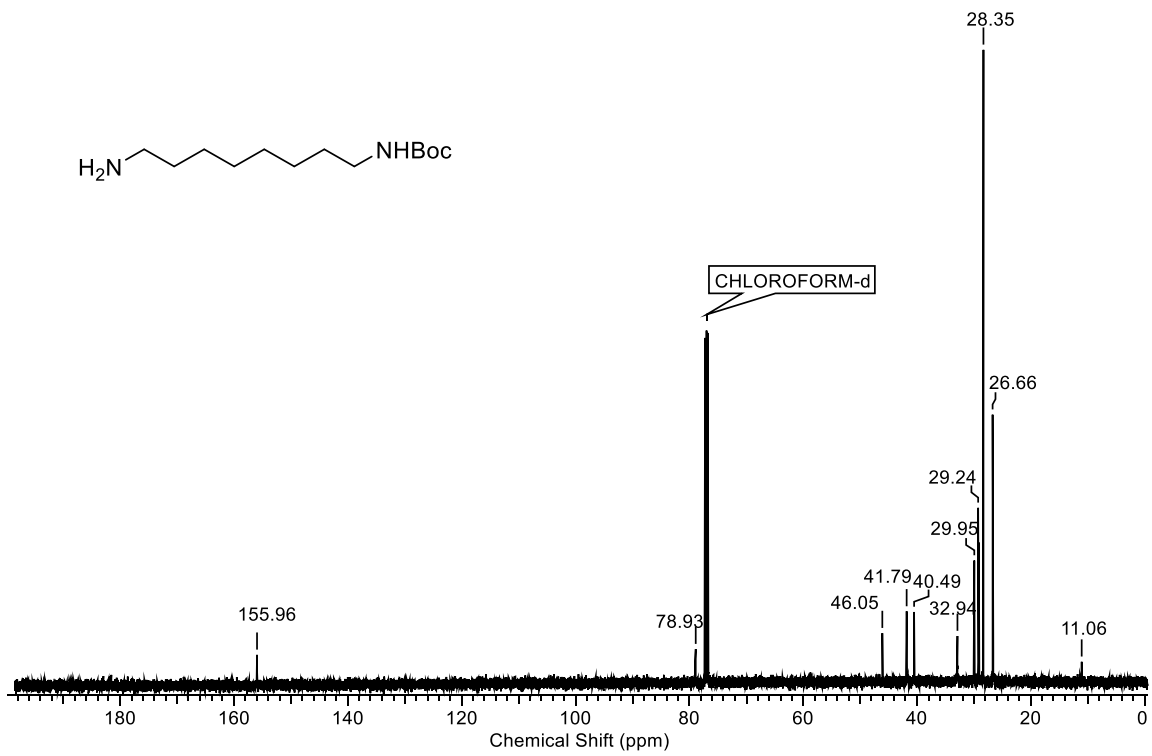
12. Spektren



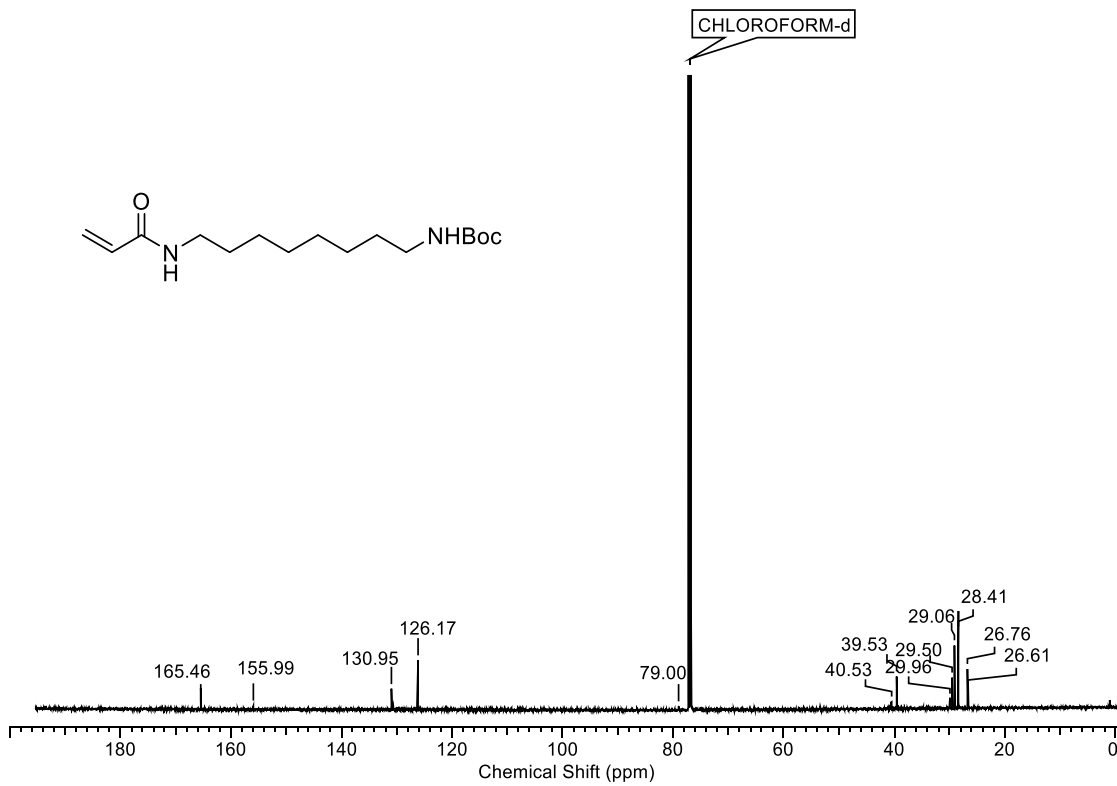
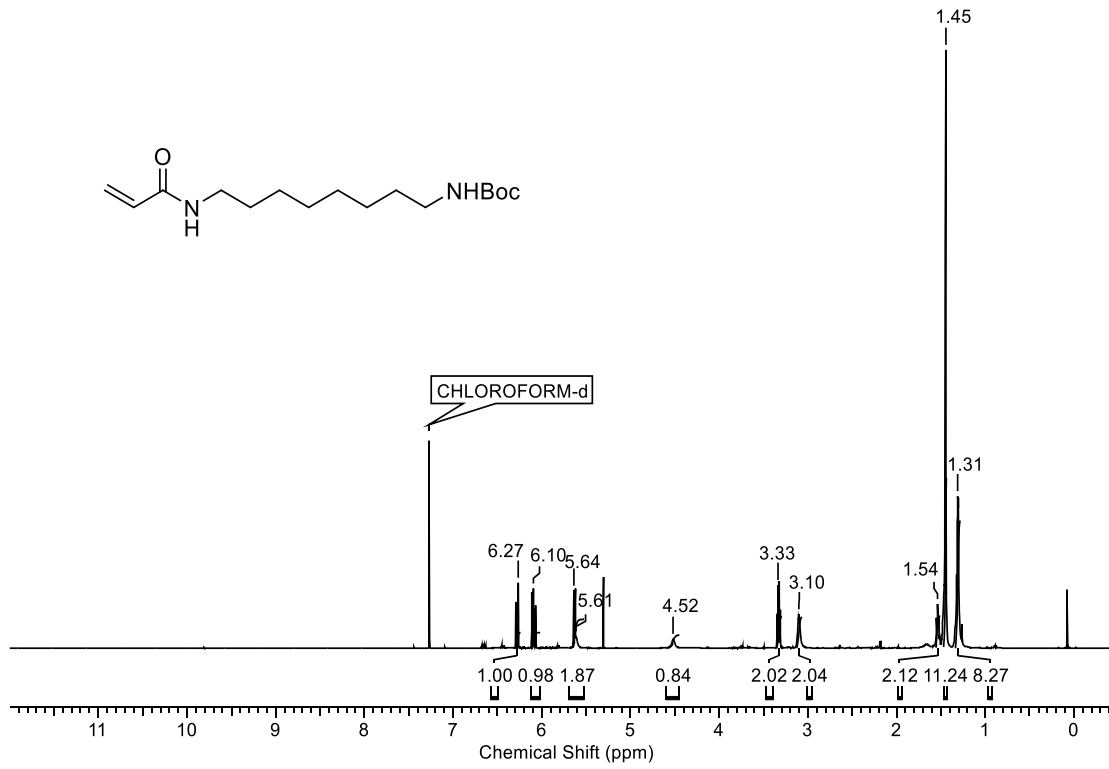
12. Spektren



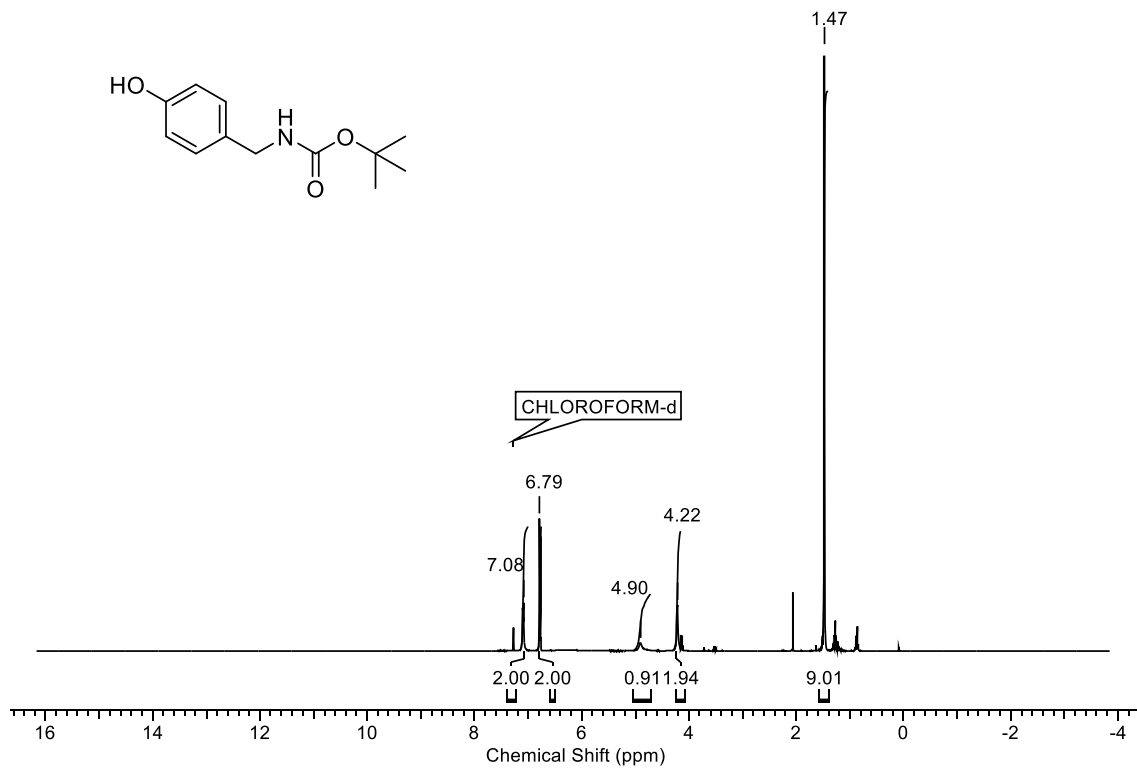
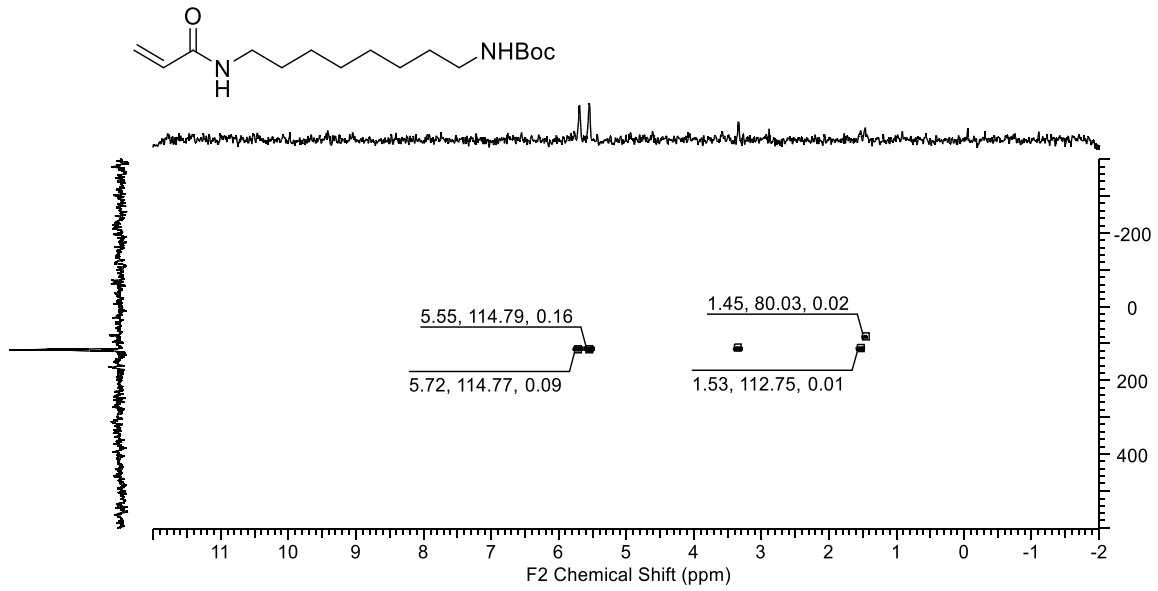
12. Spektren



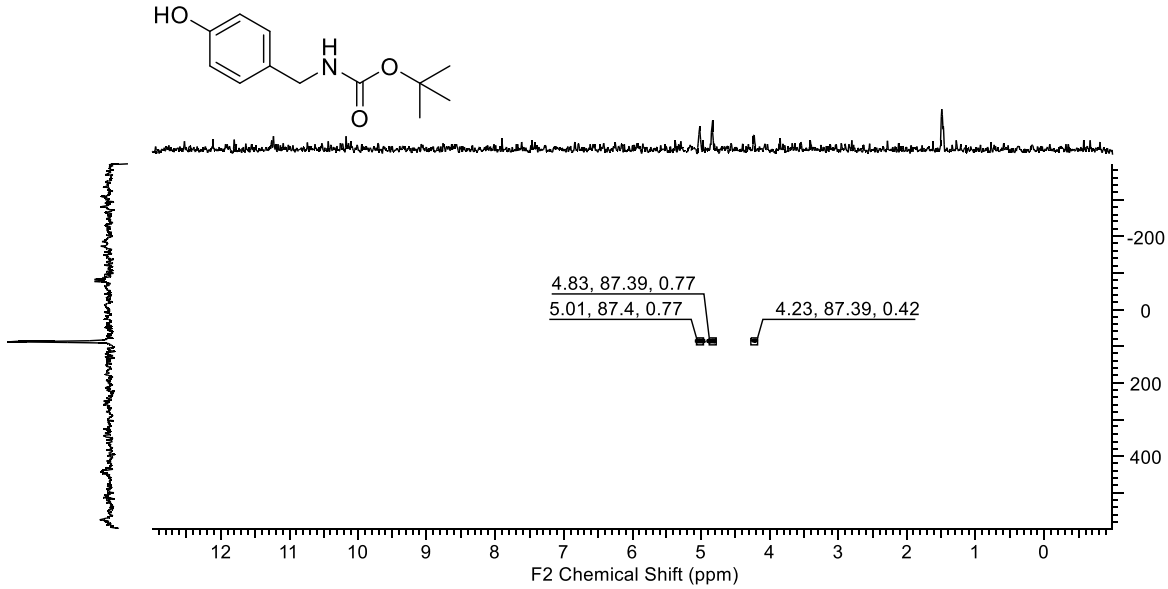
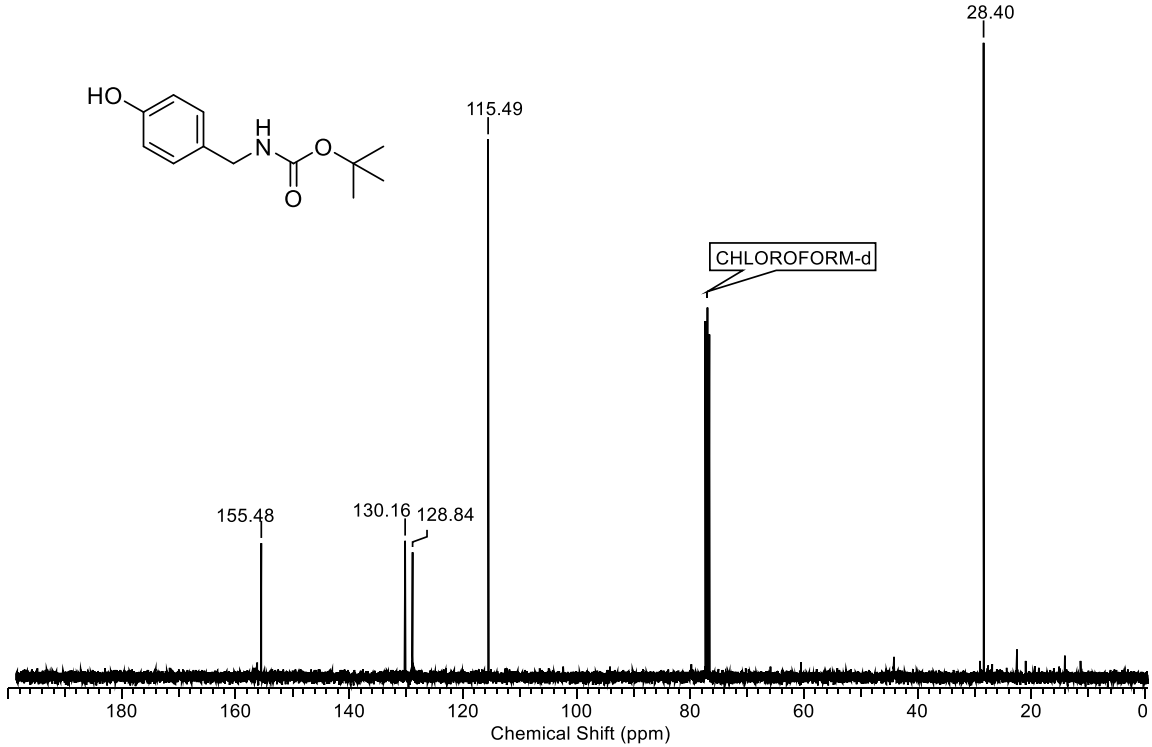
12. Spektren



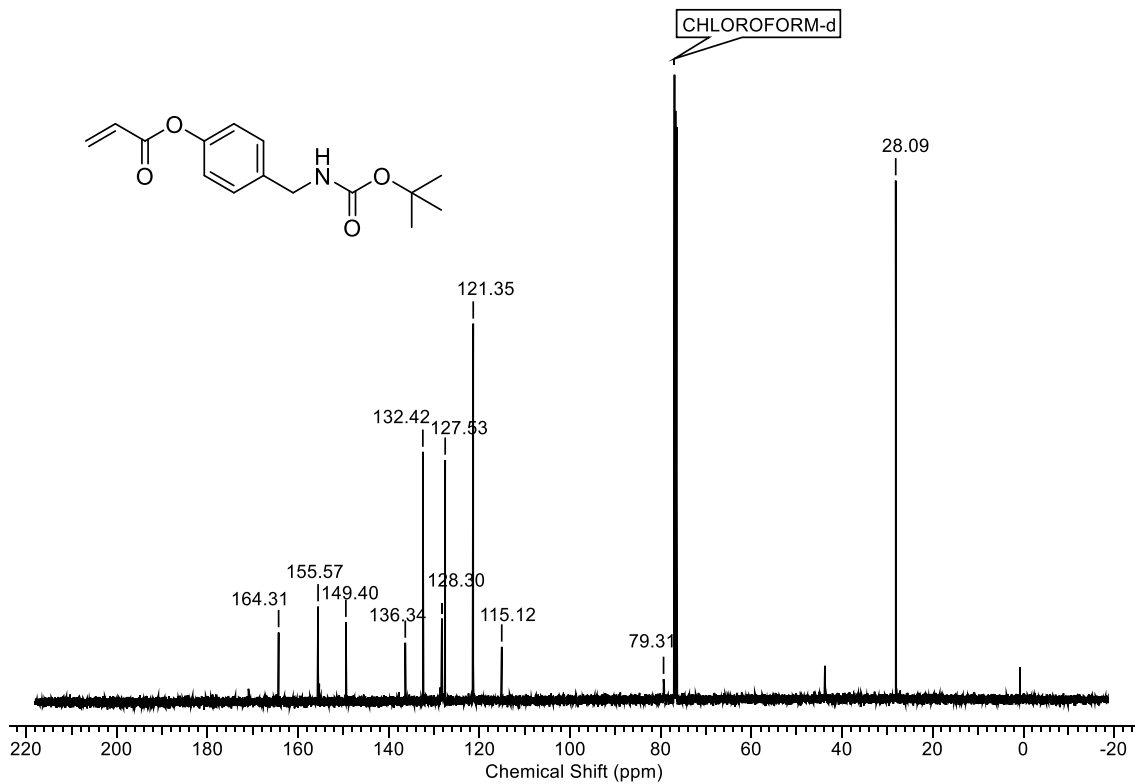
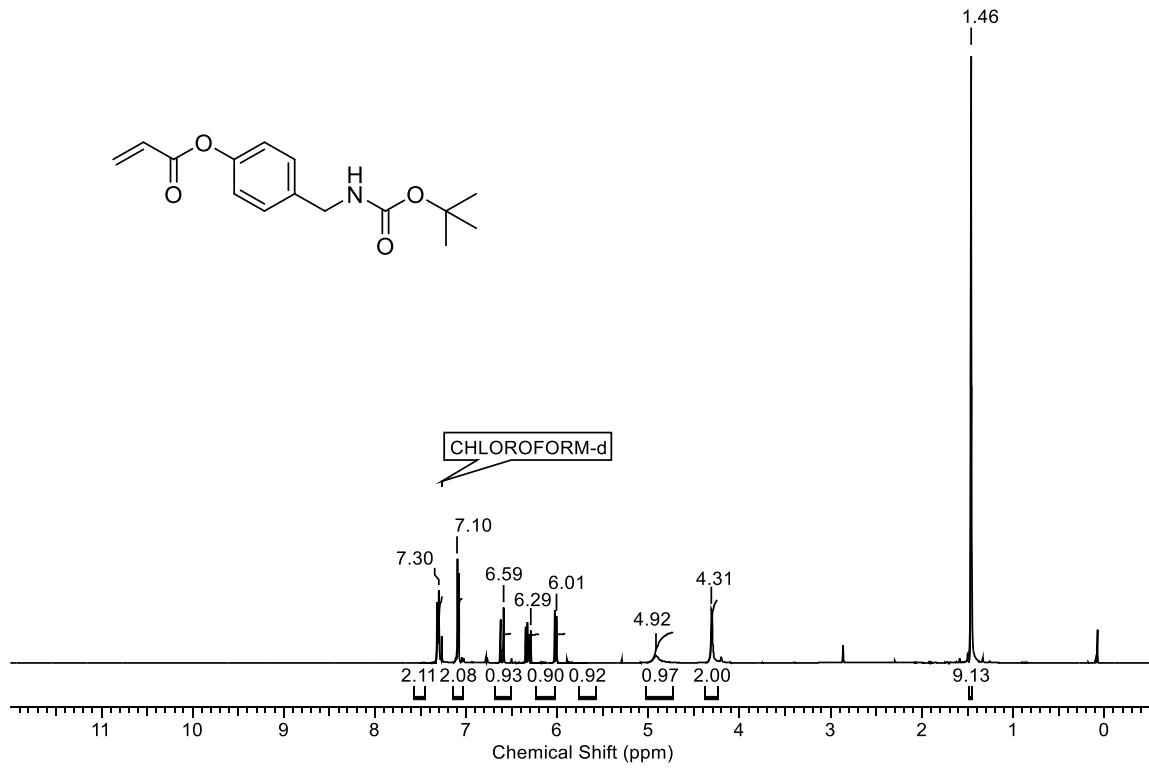
12. Spektren



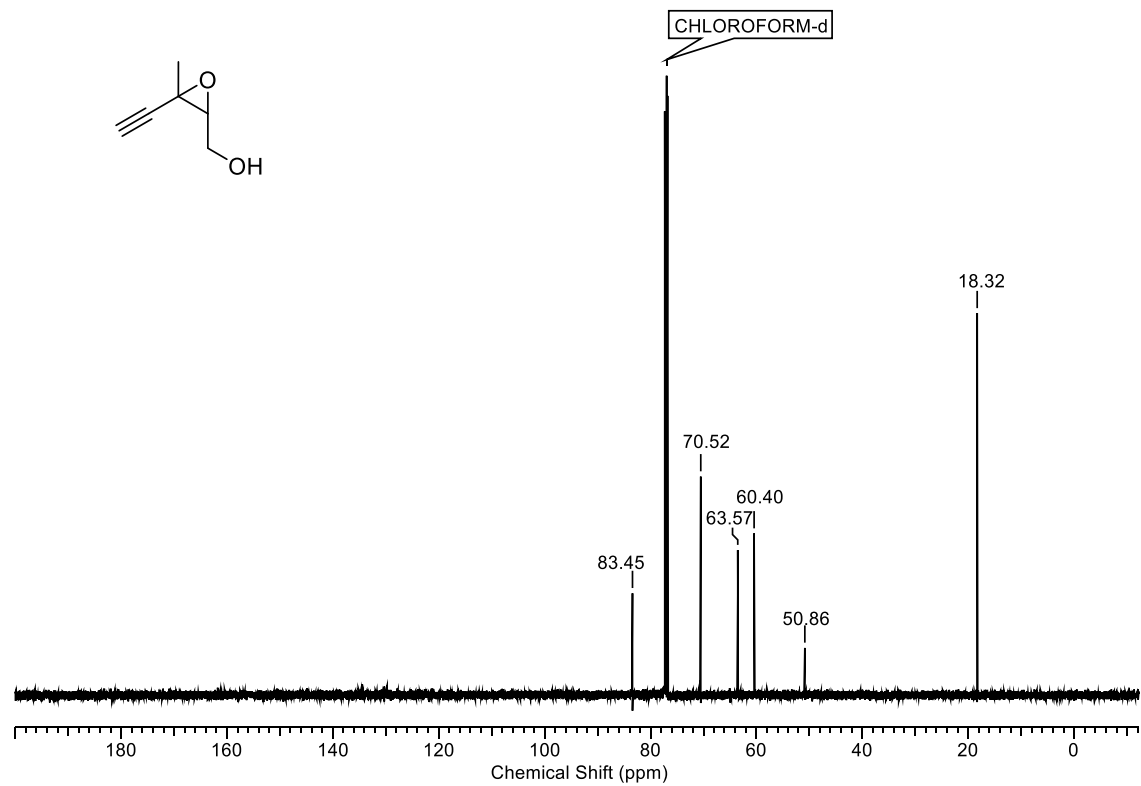
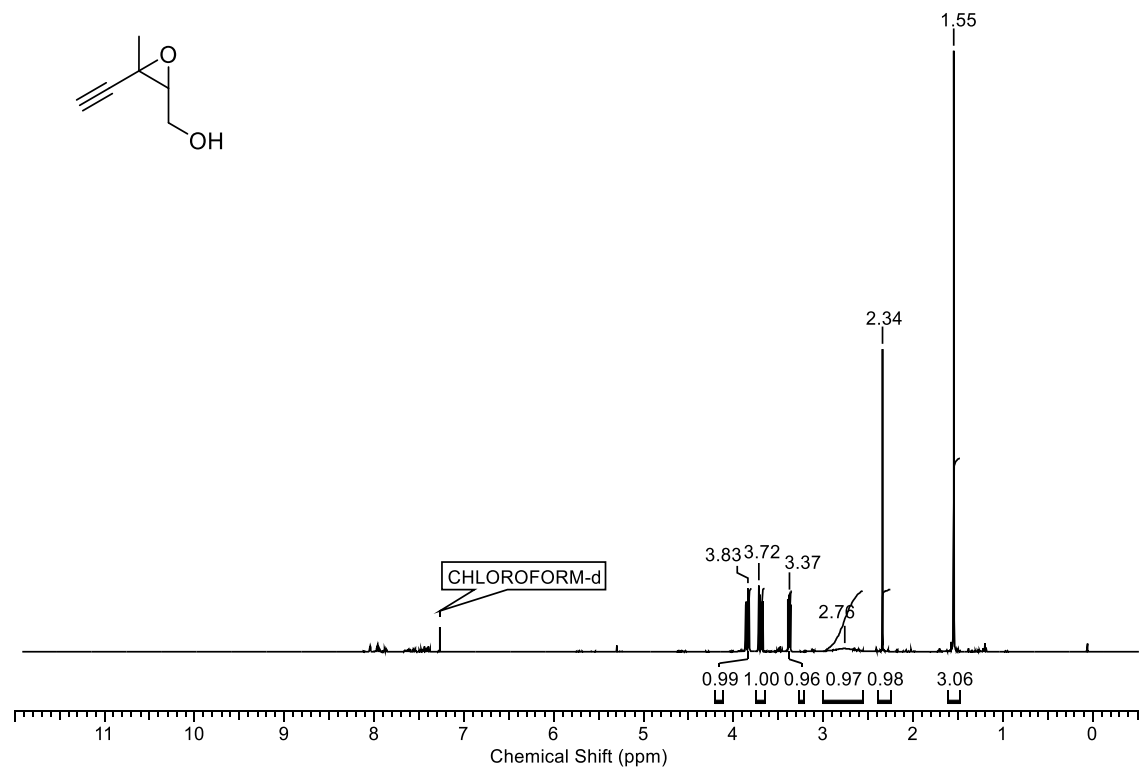
12. Spektren



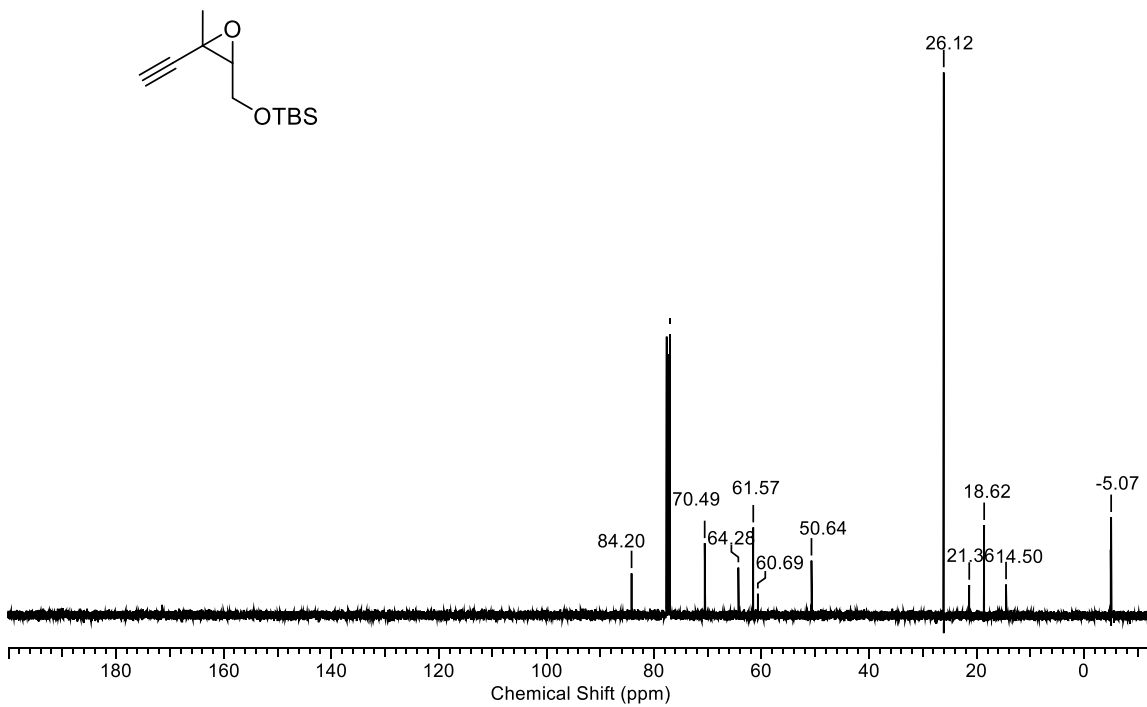
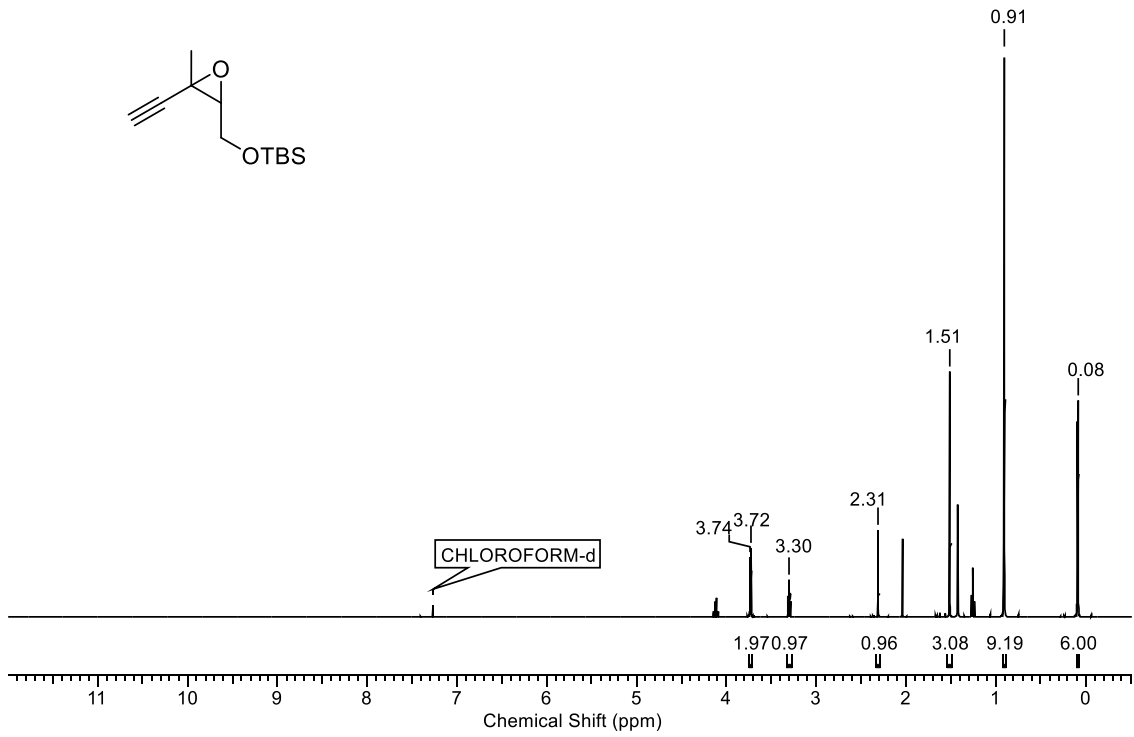
12. Spektren



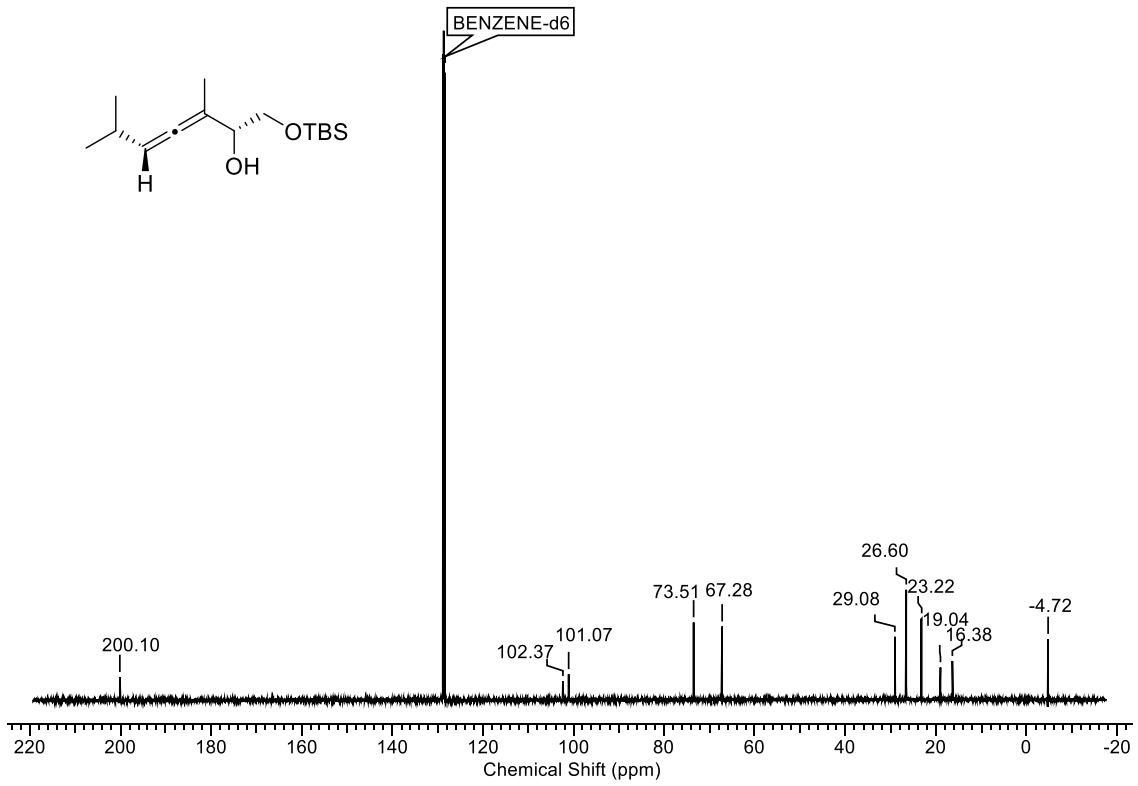
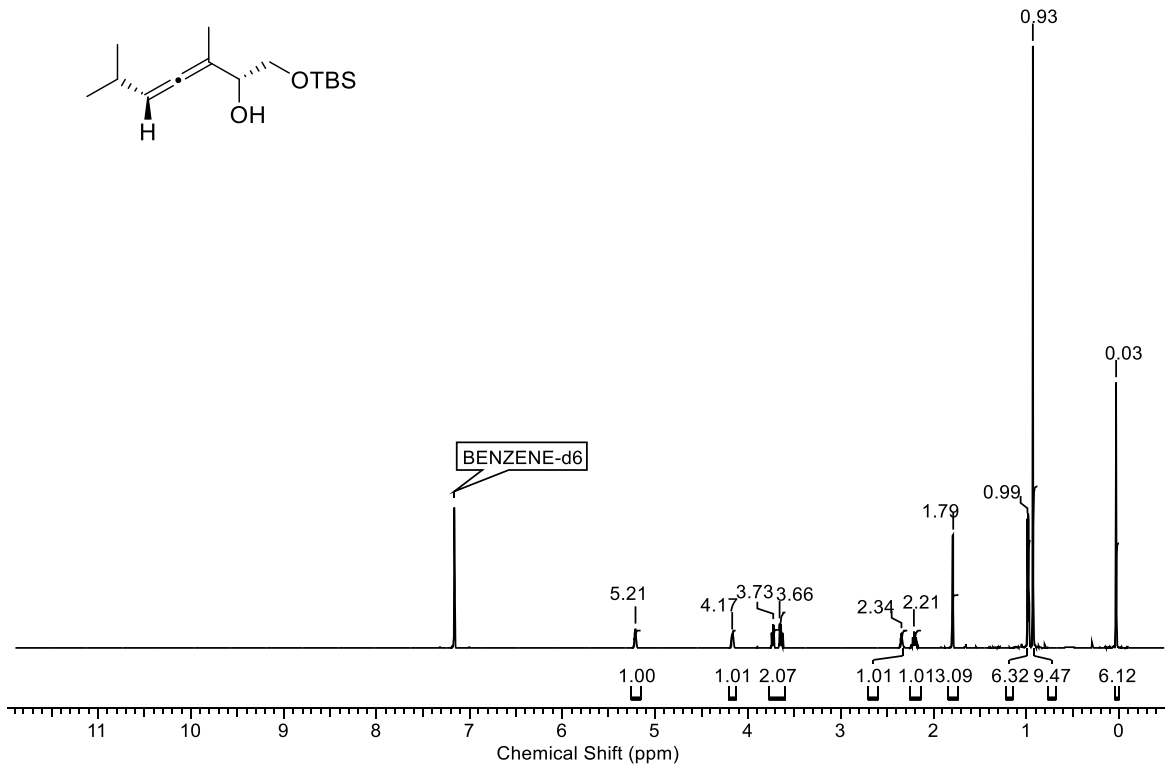
12. Spektren



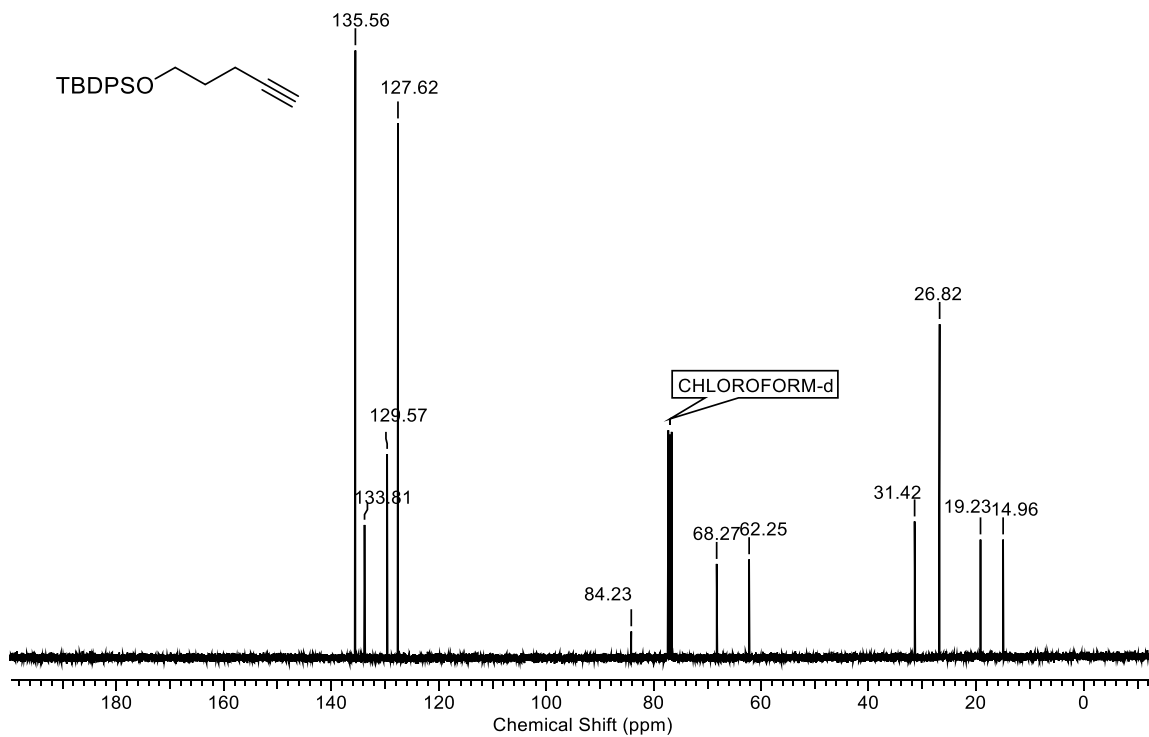
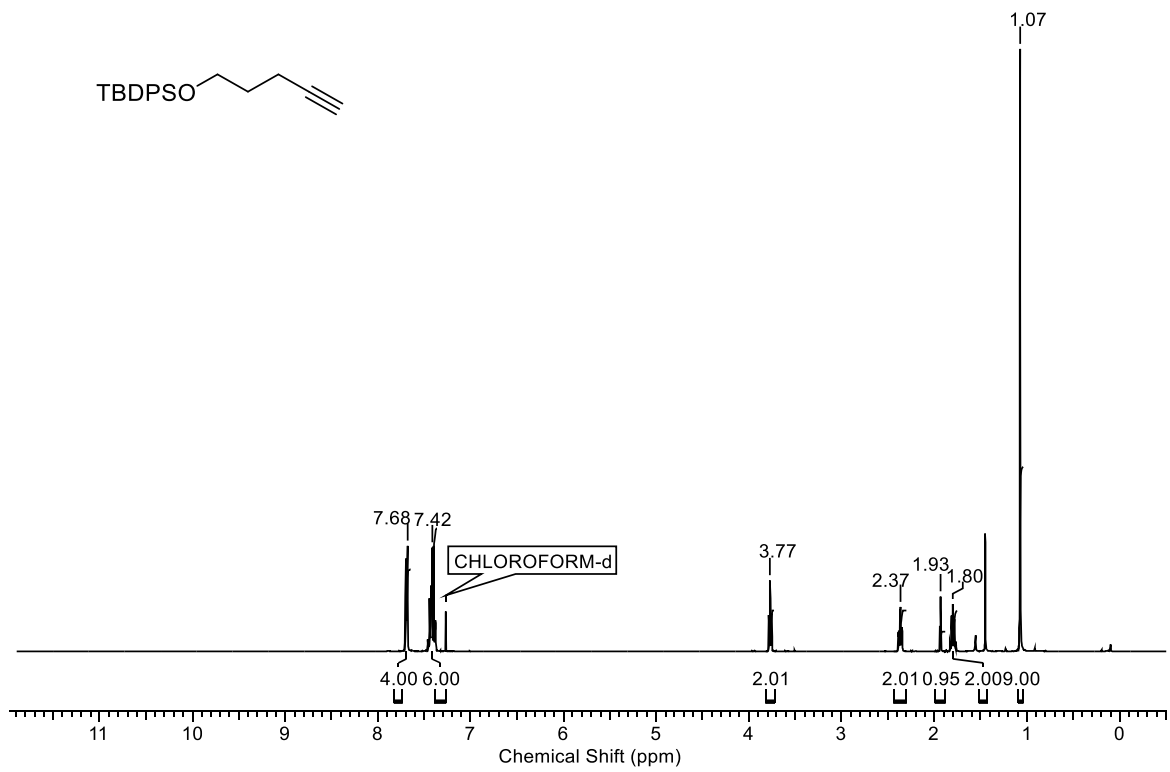
12. Spektren



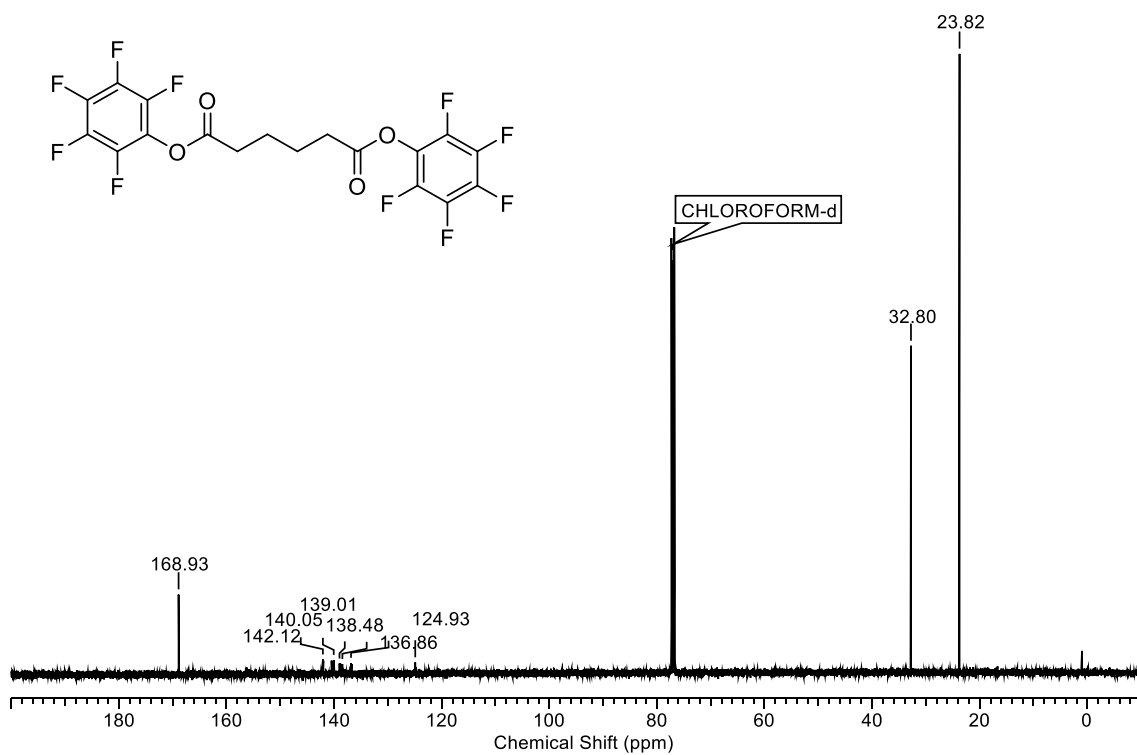
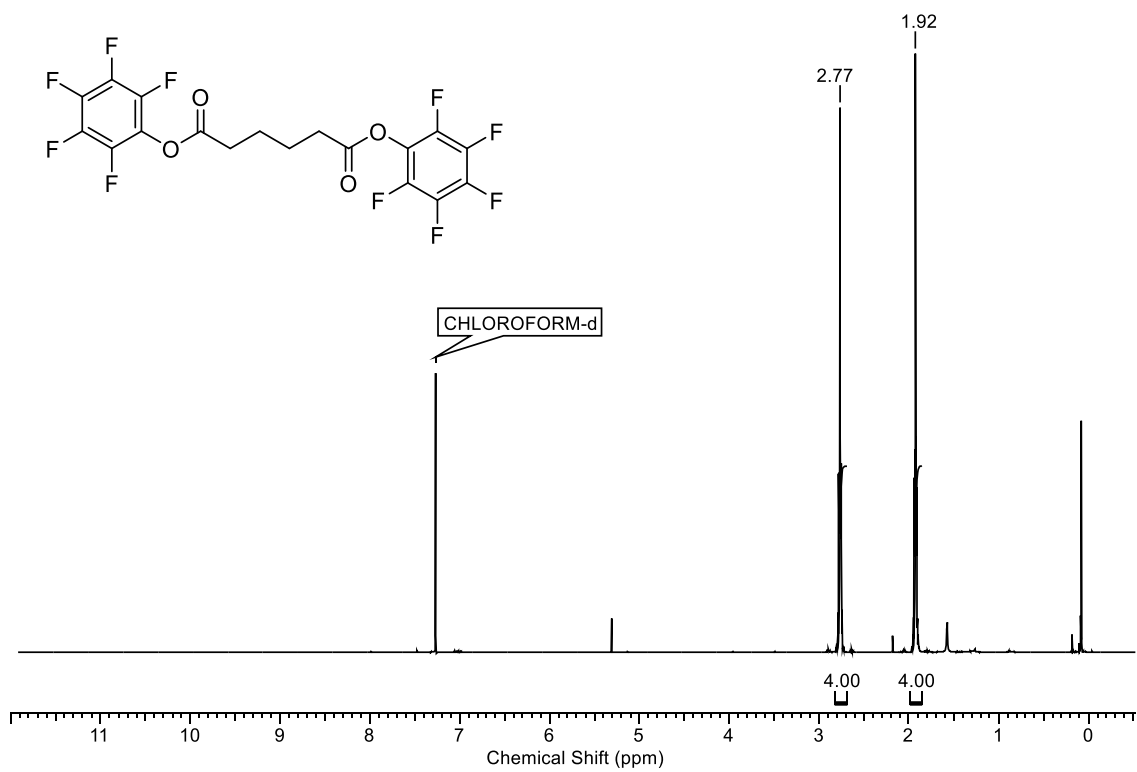
12. Spektren



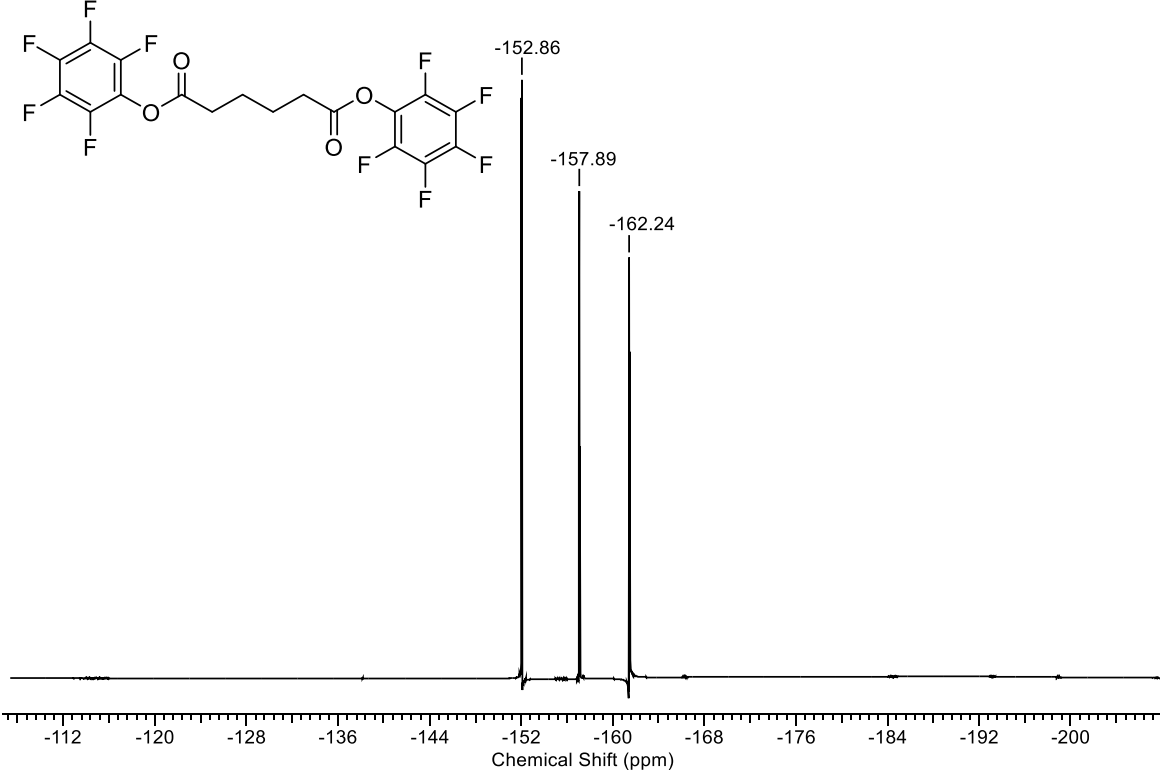
12. Spektren



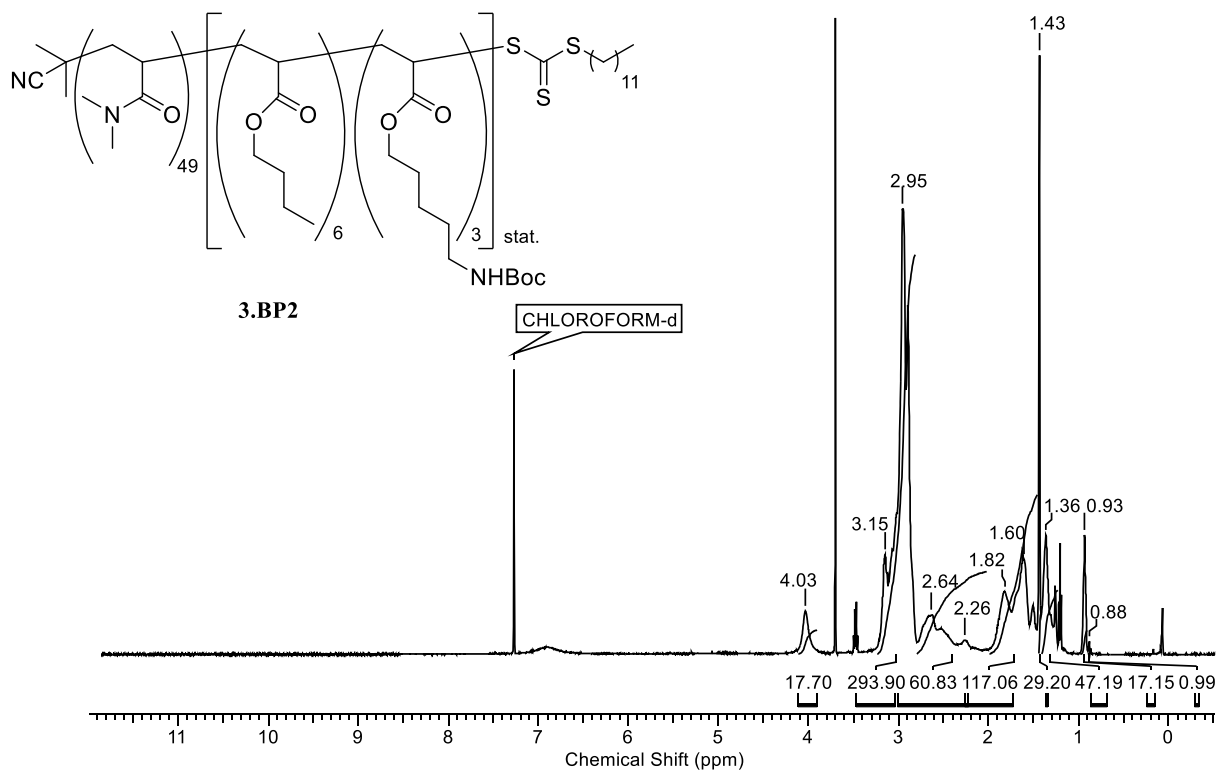
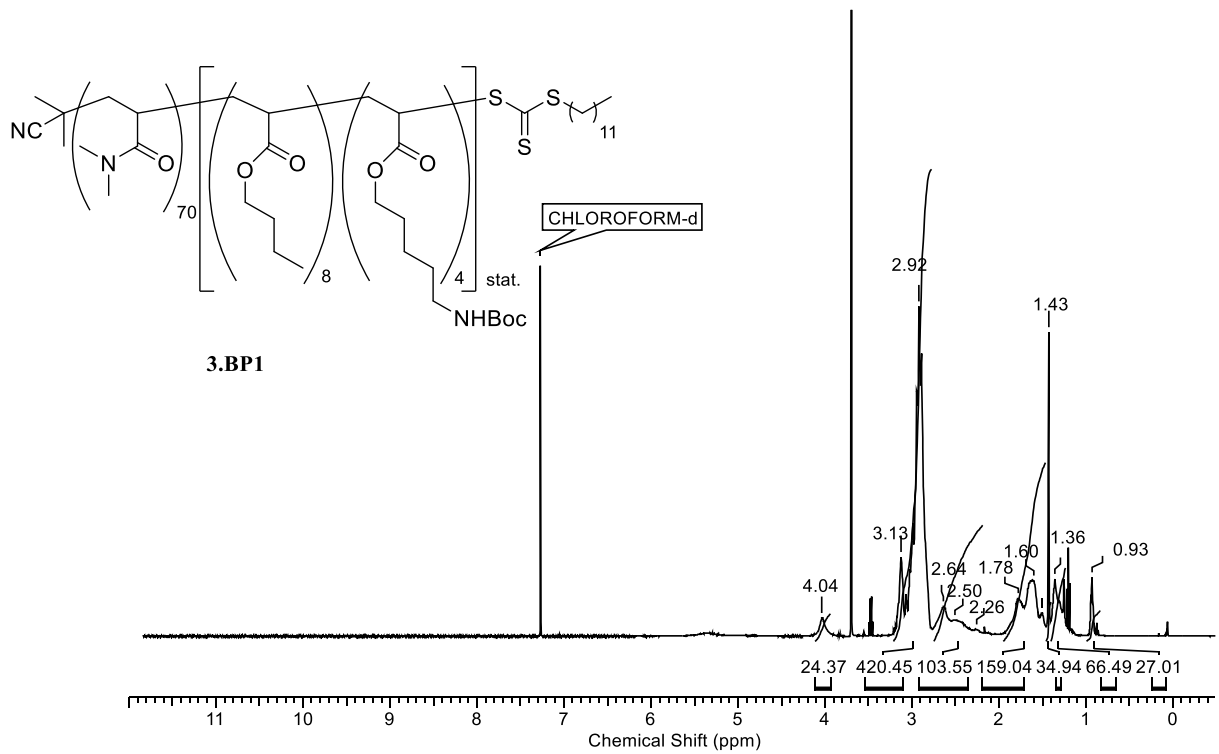
12. Spektren



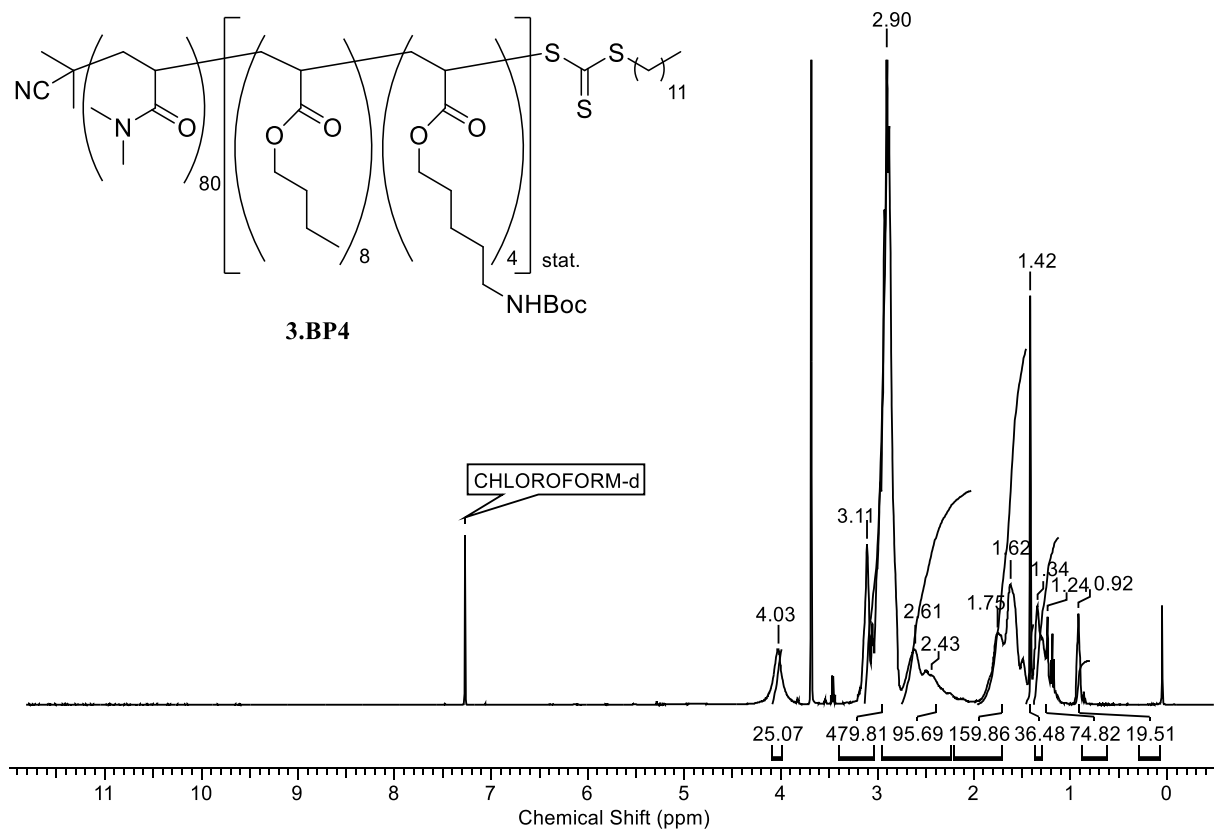
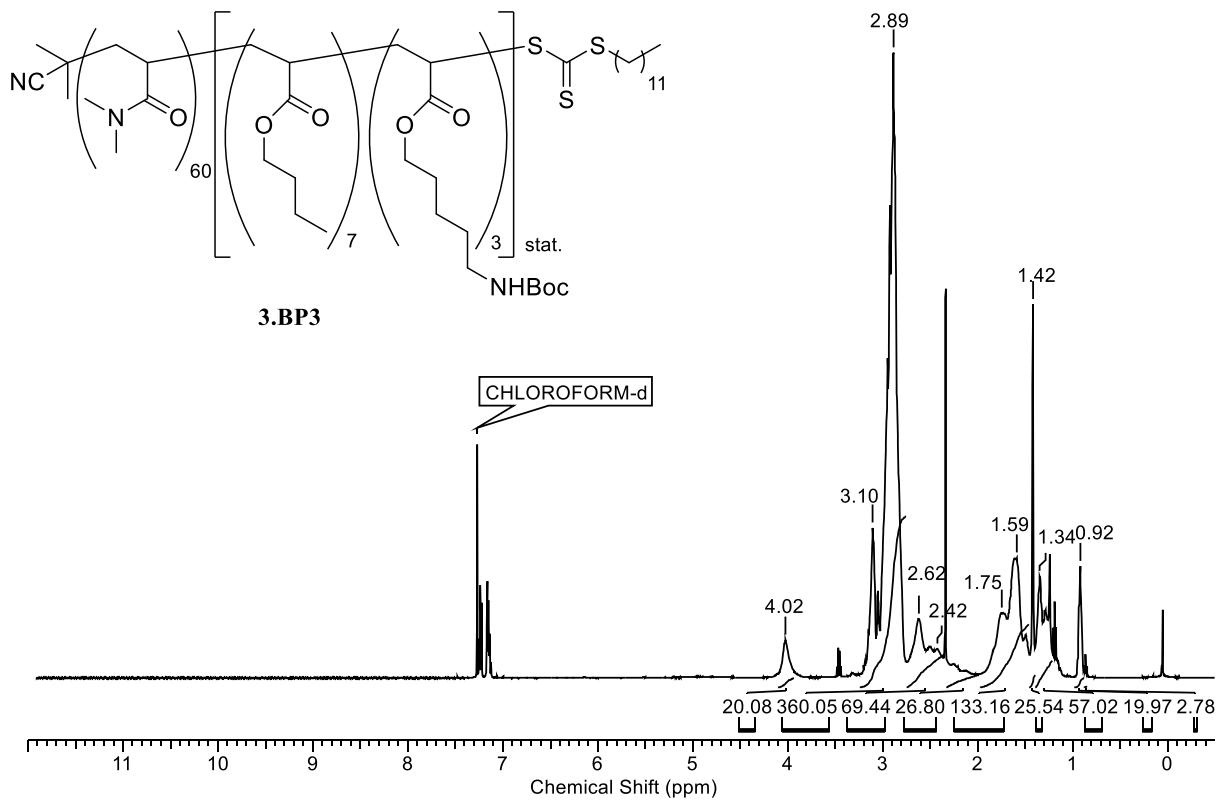
12. Spektren



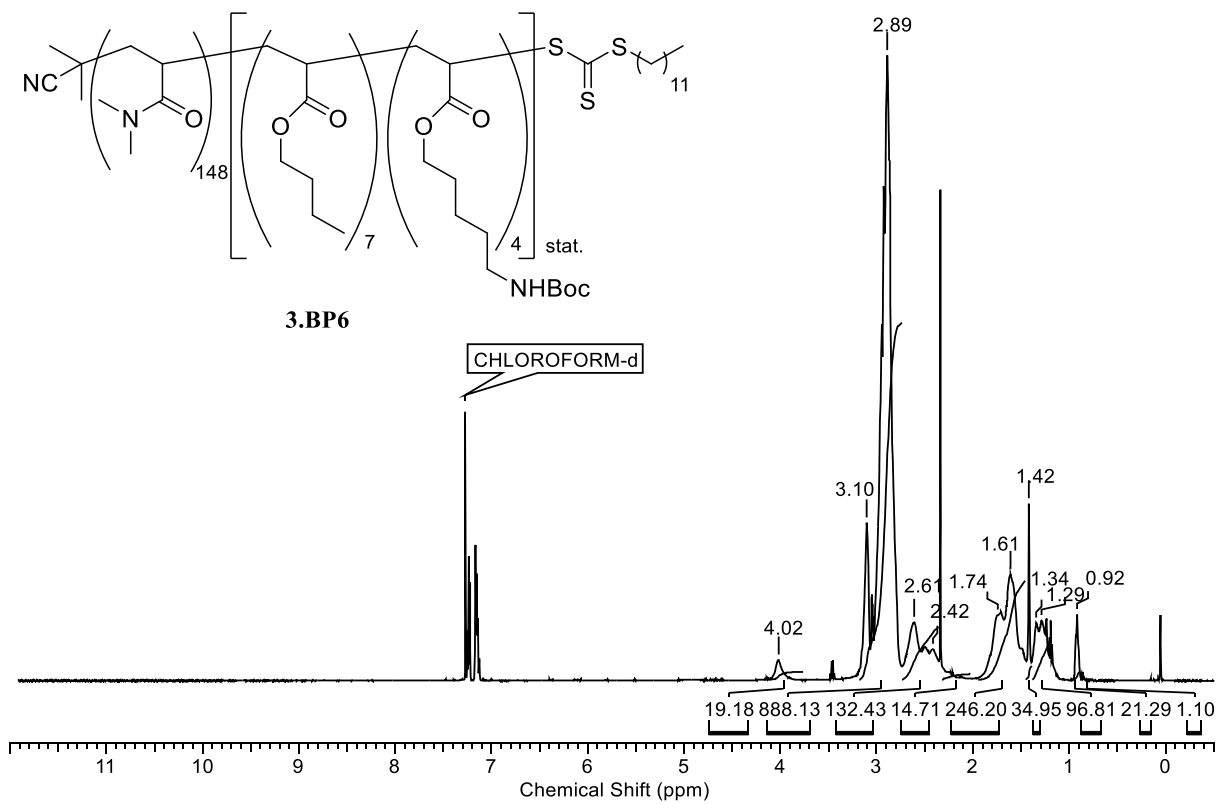
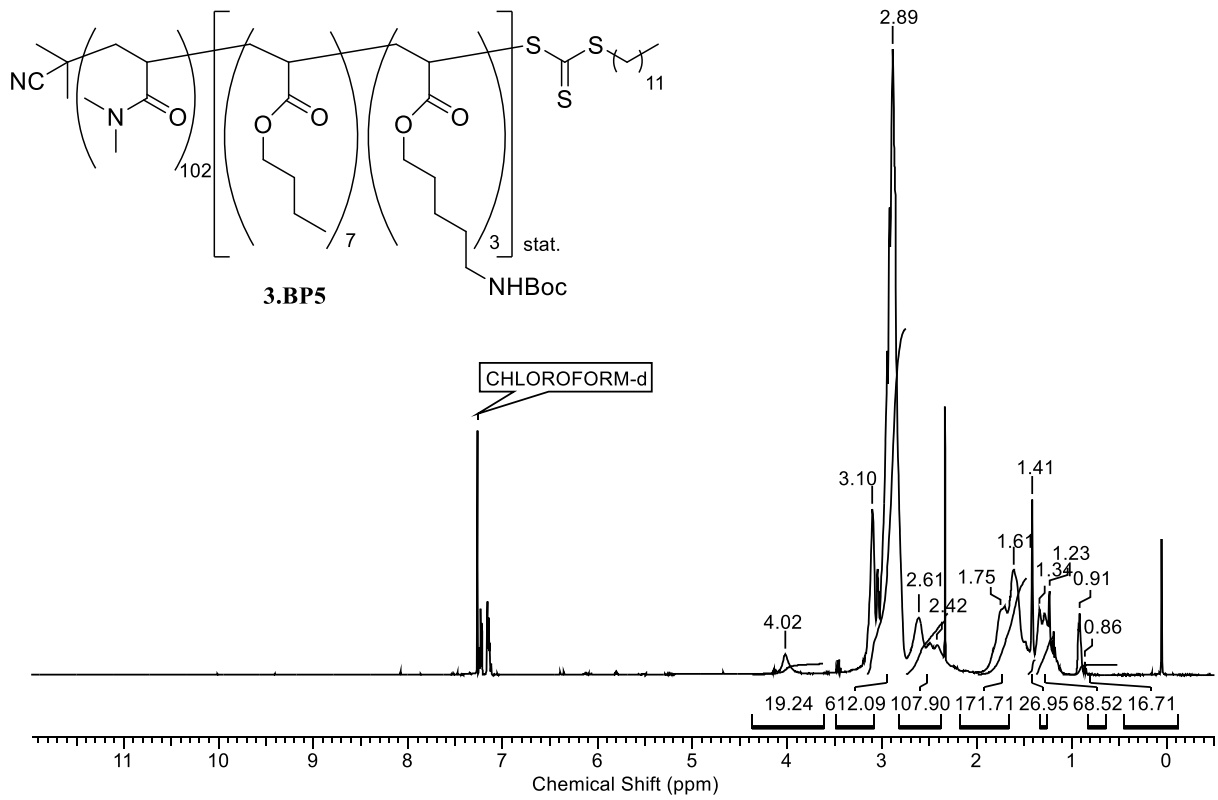
12. Spektren



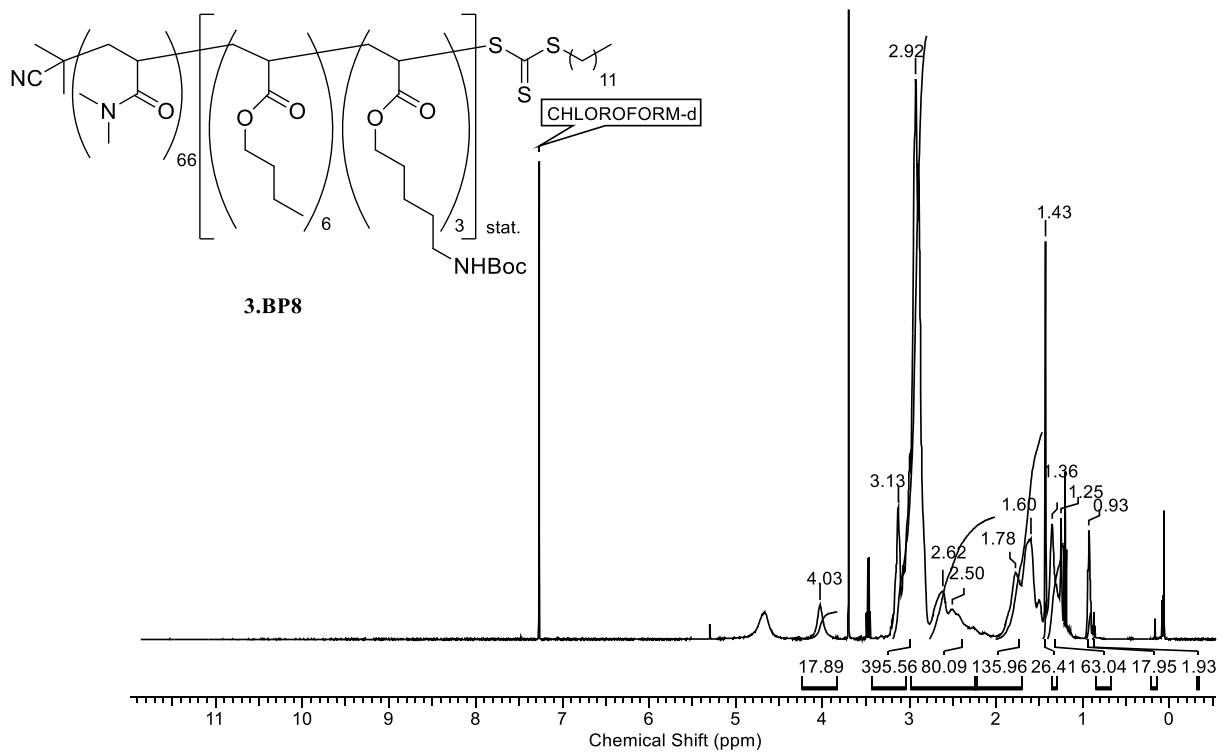
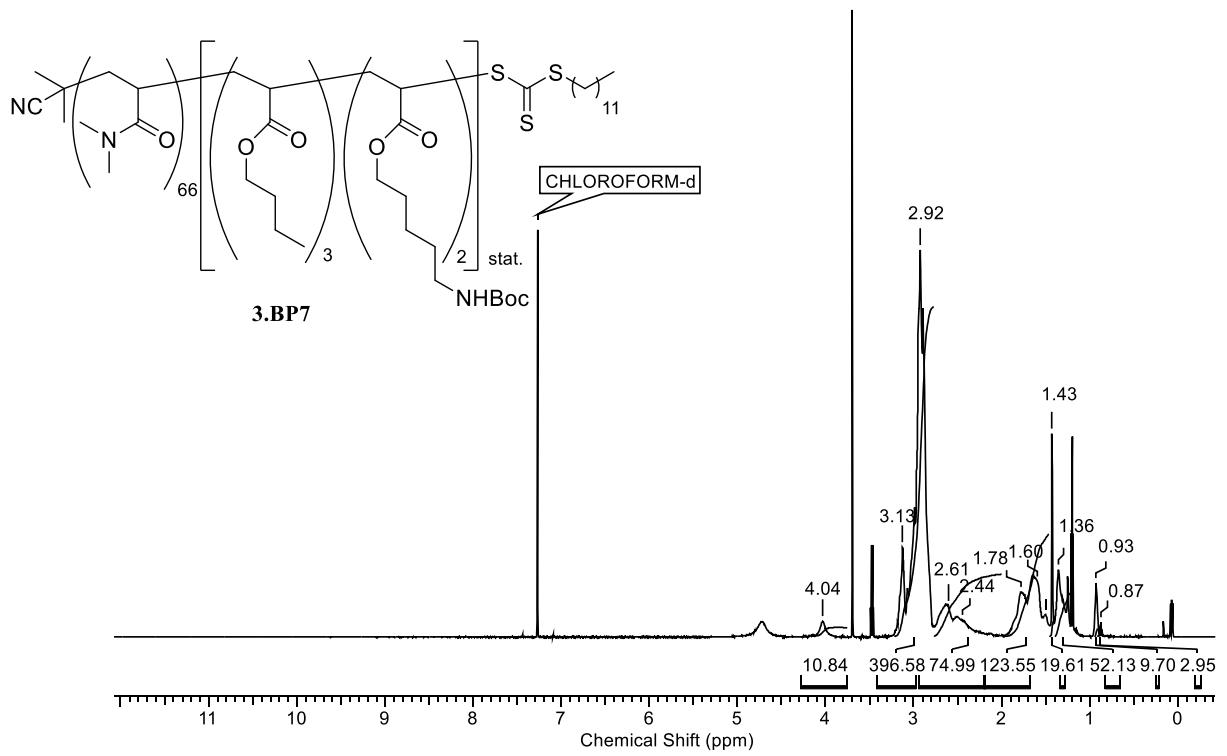
12. Spektren



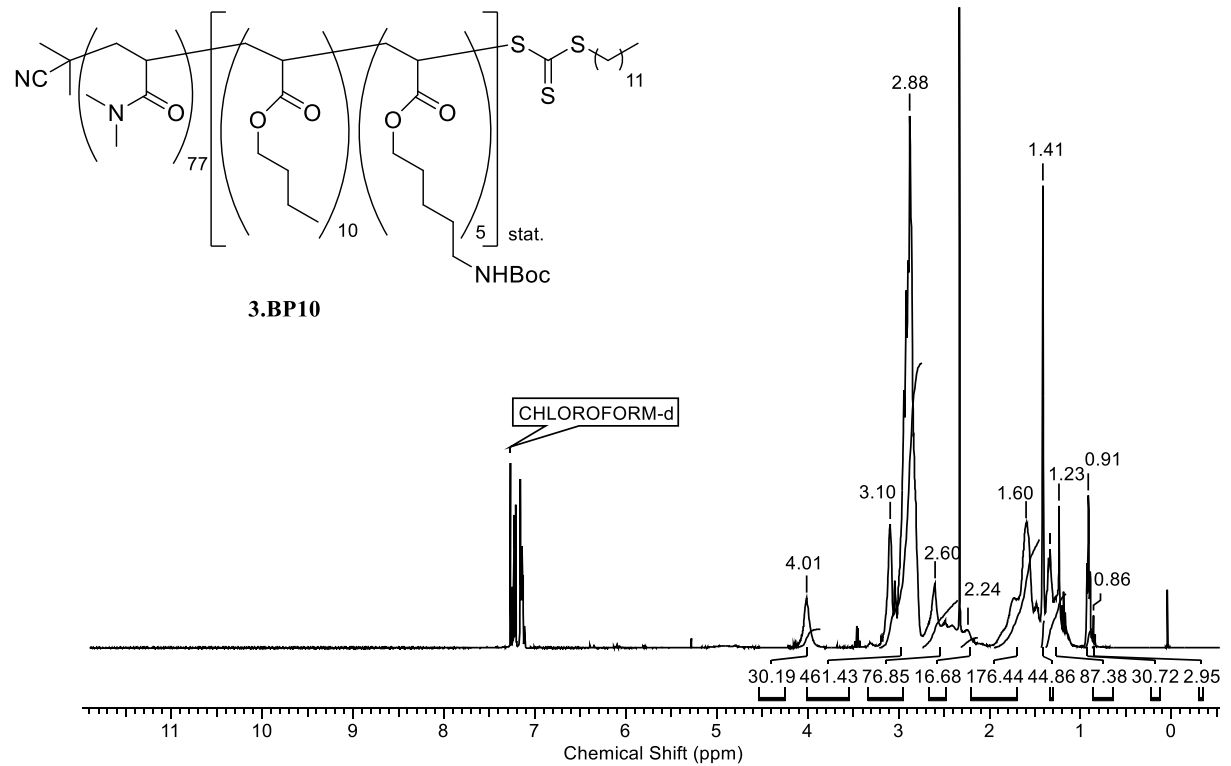
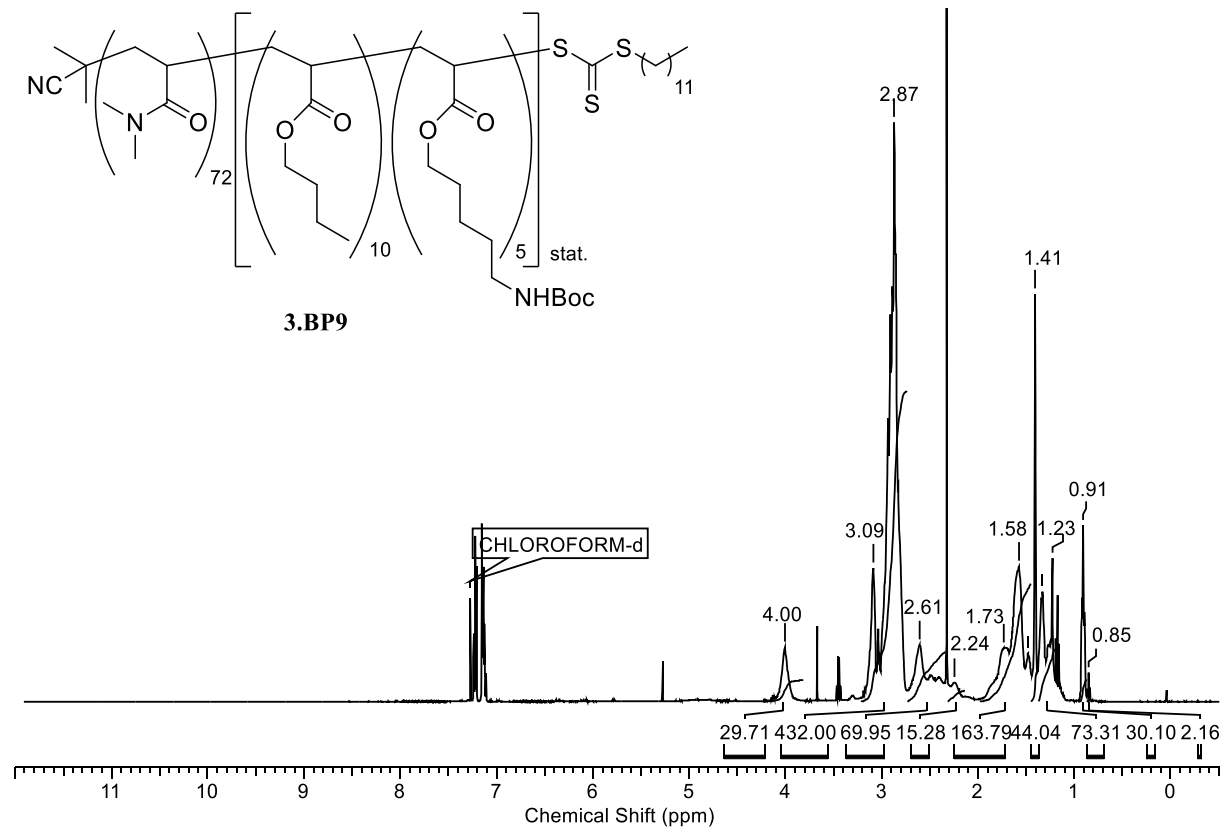
12. Spektren



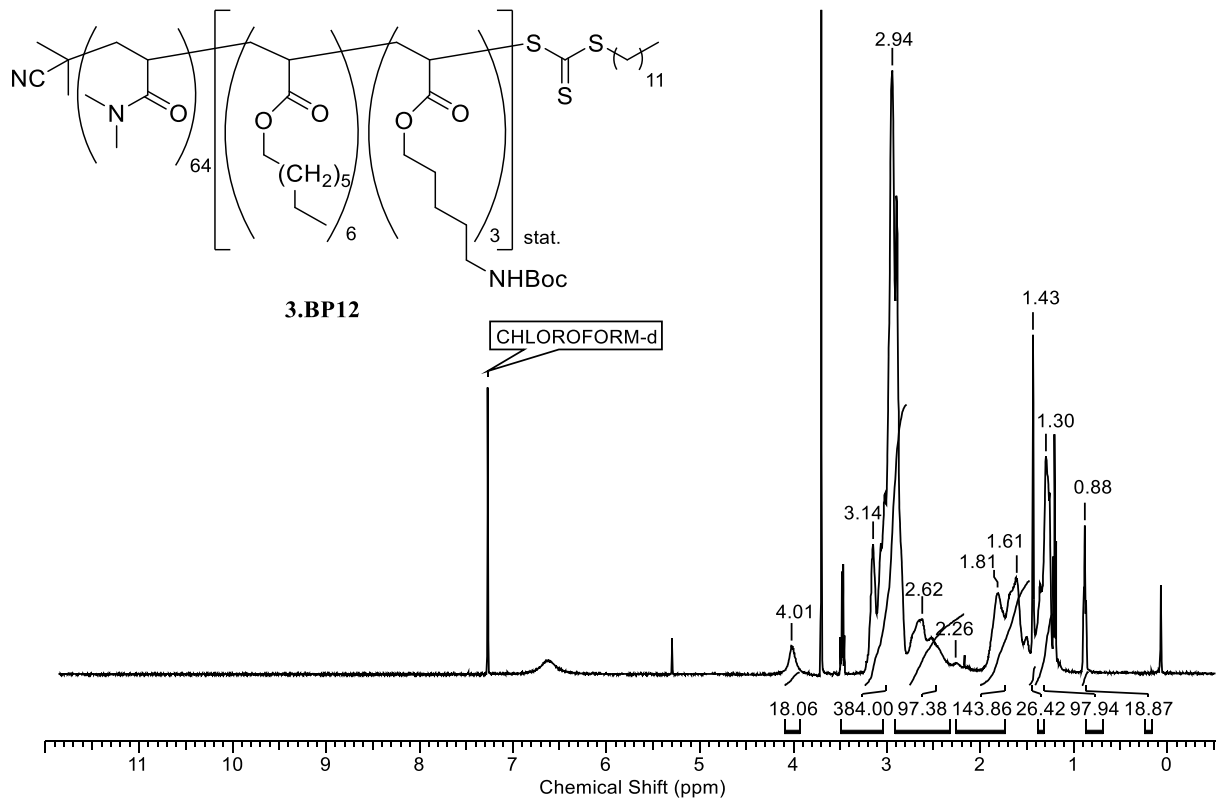
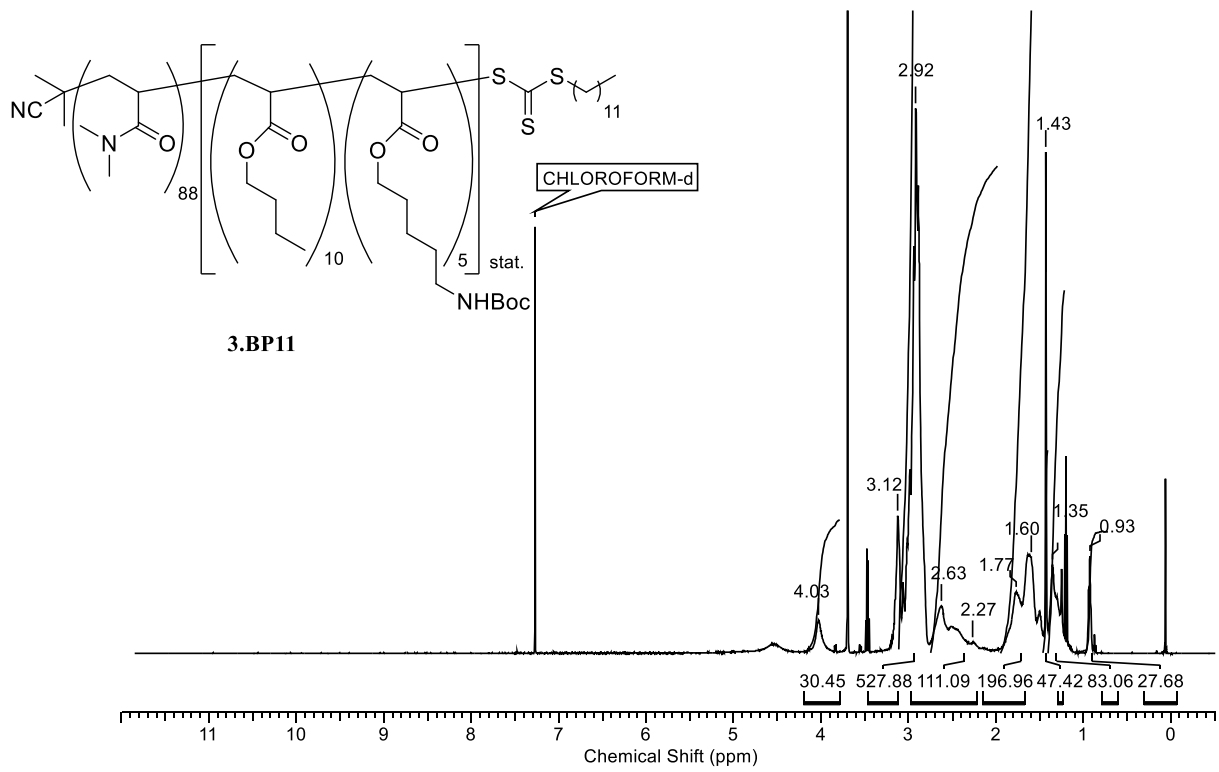
12. Spektren



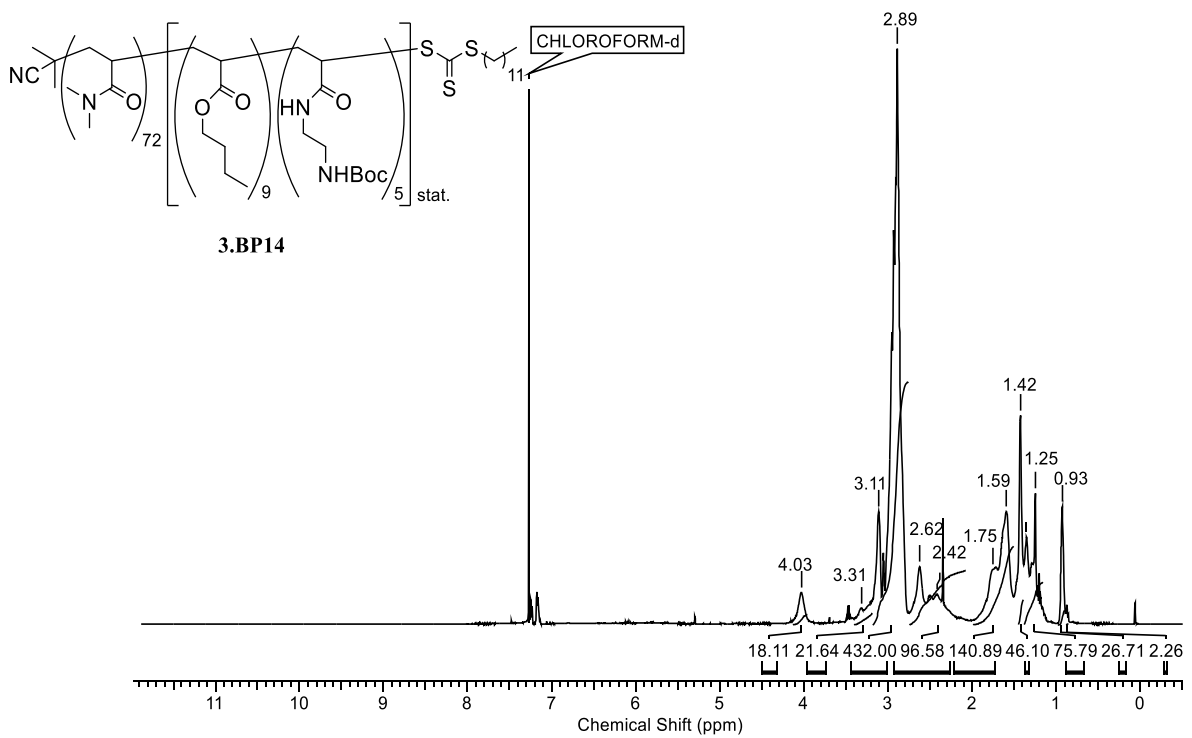
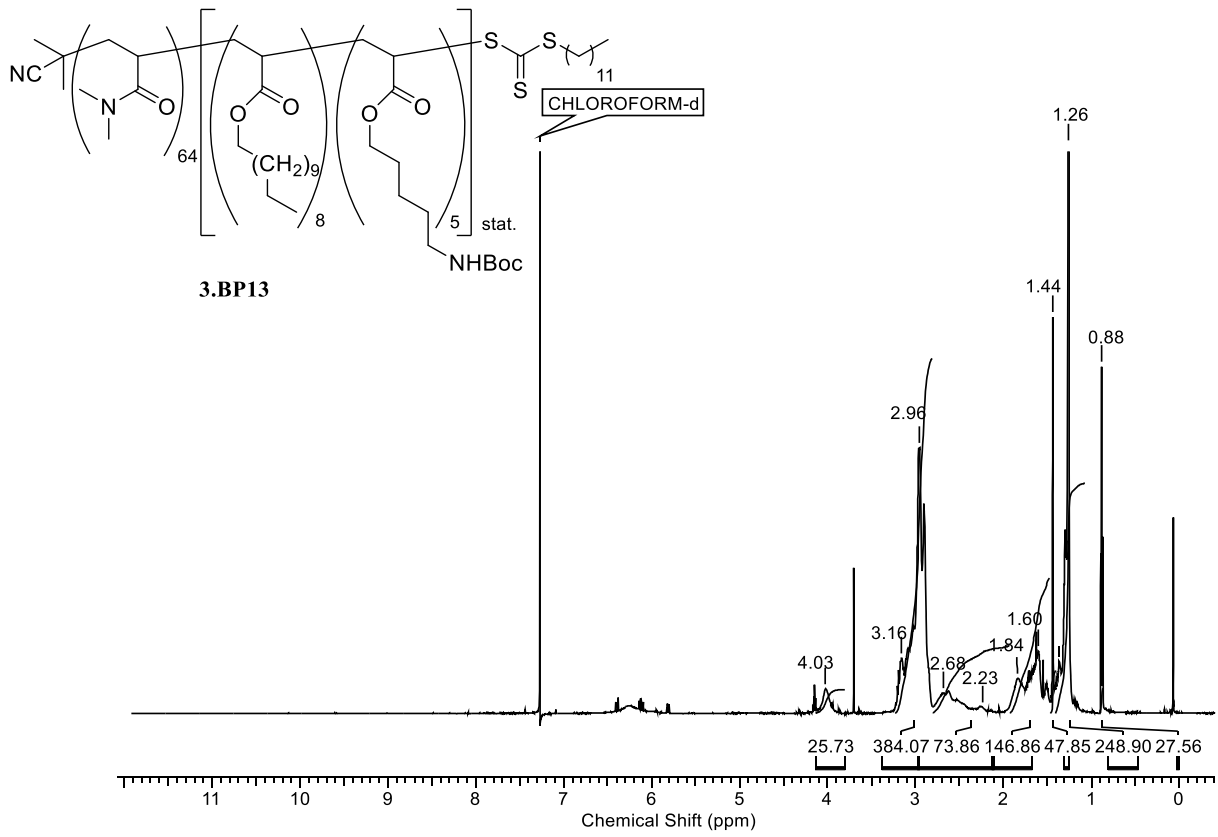
12. Spektren



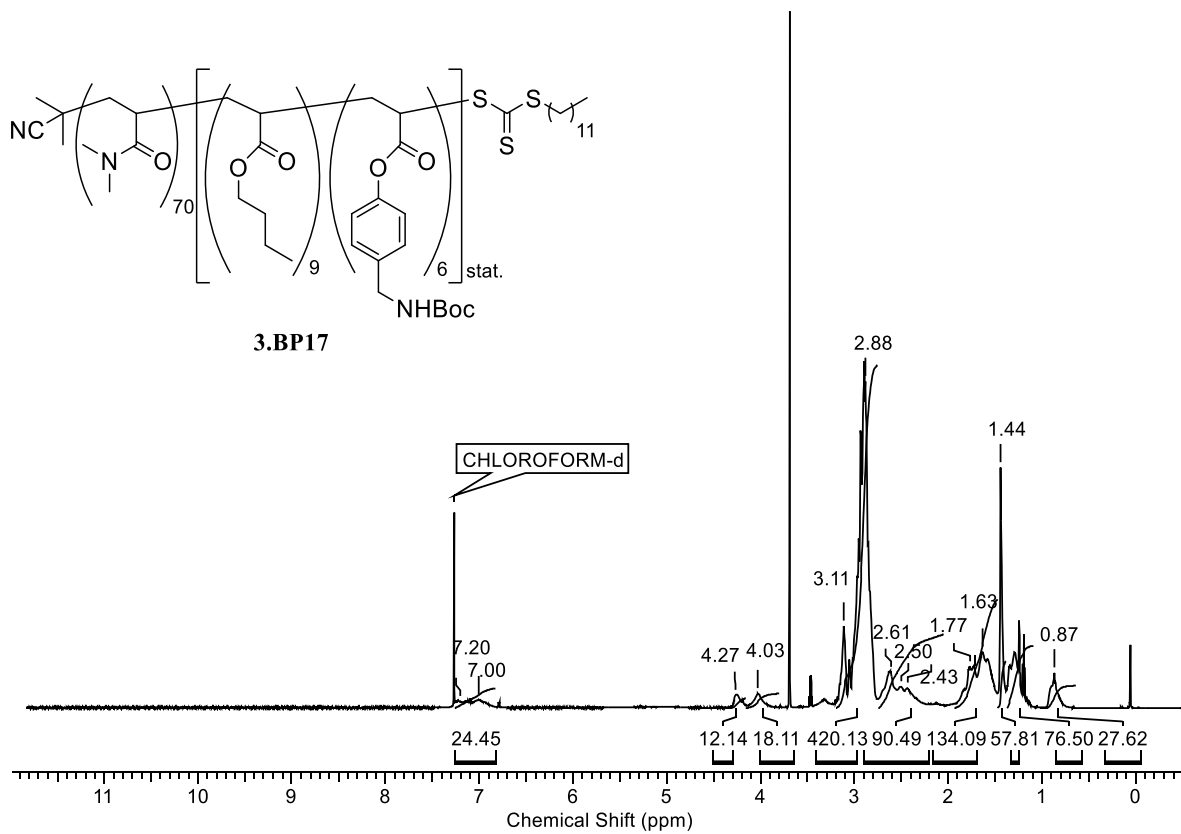
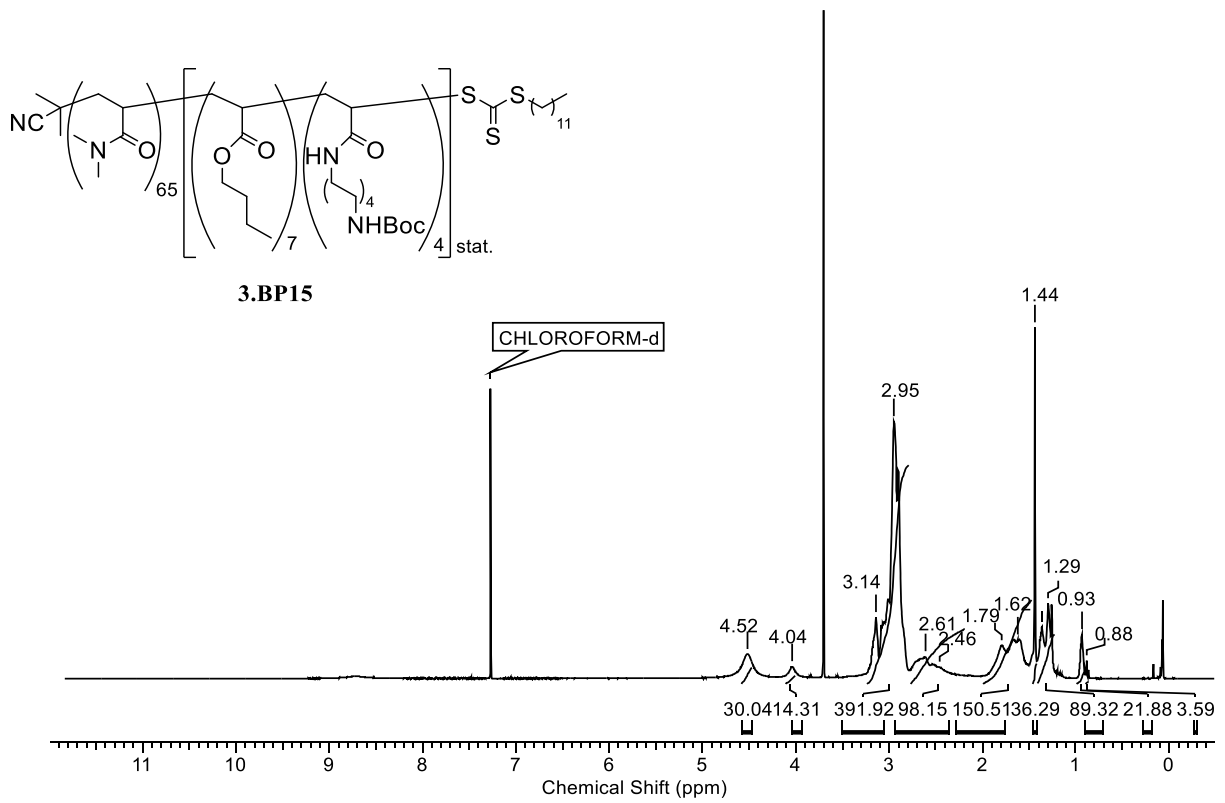
12. Spektren



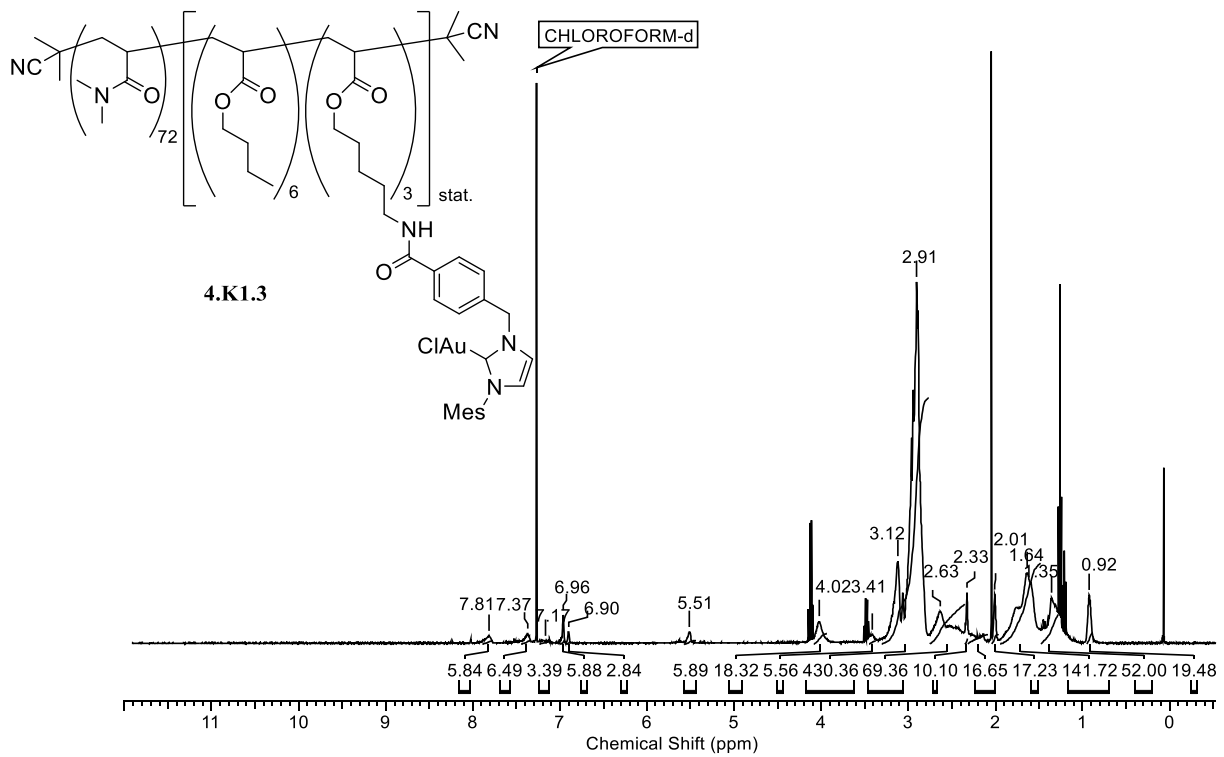
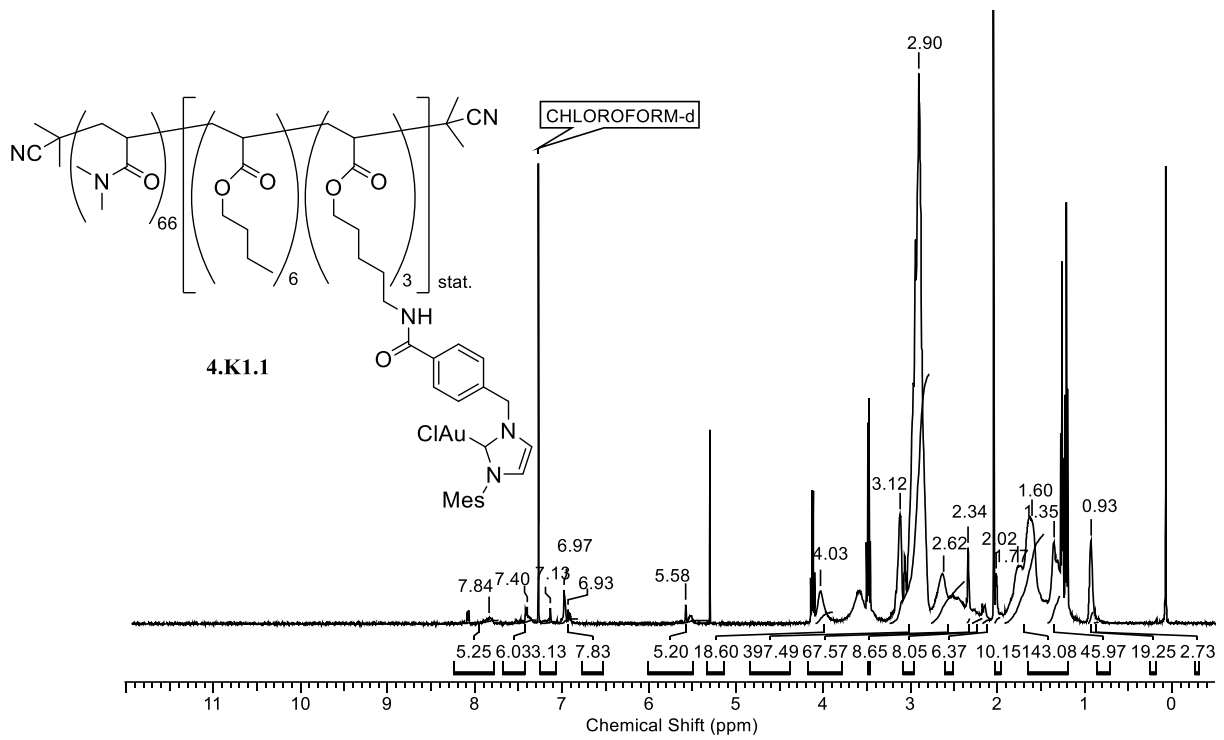
12. Spektren



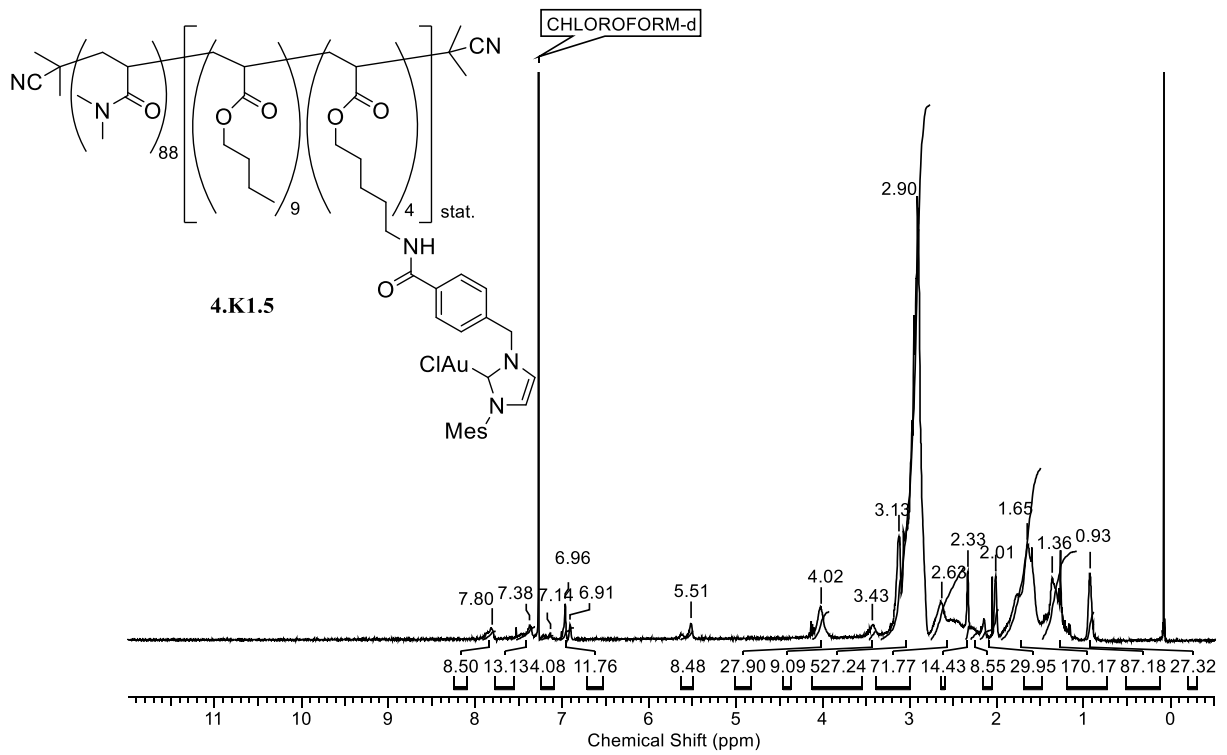
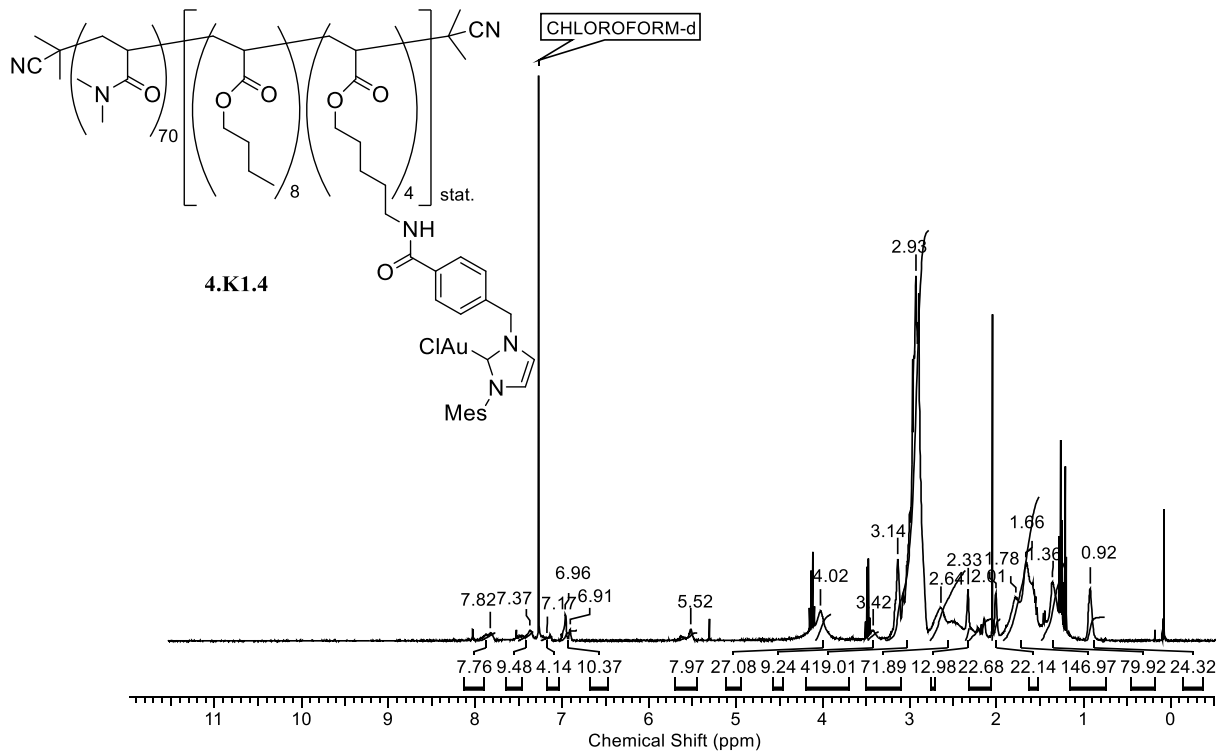
12. Spektren



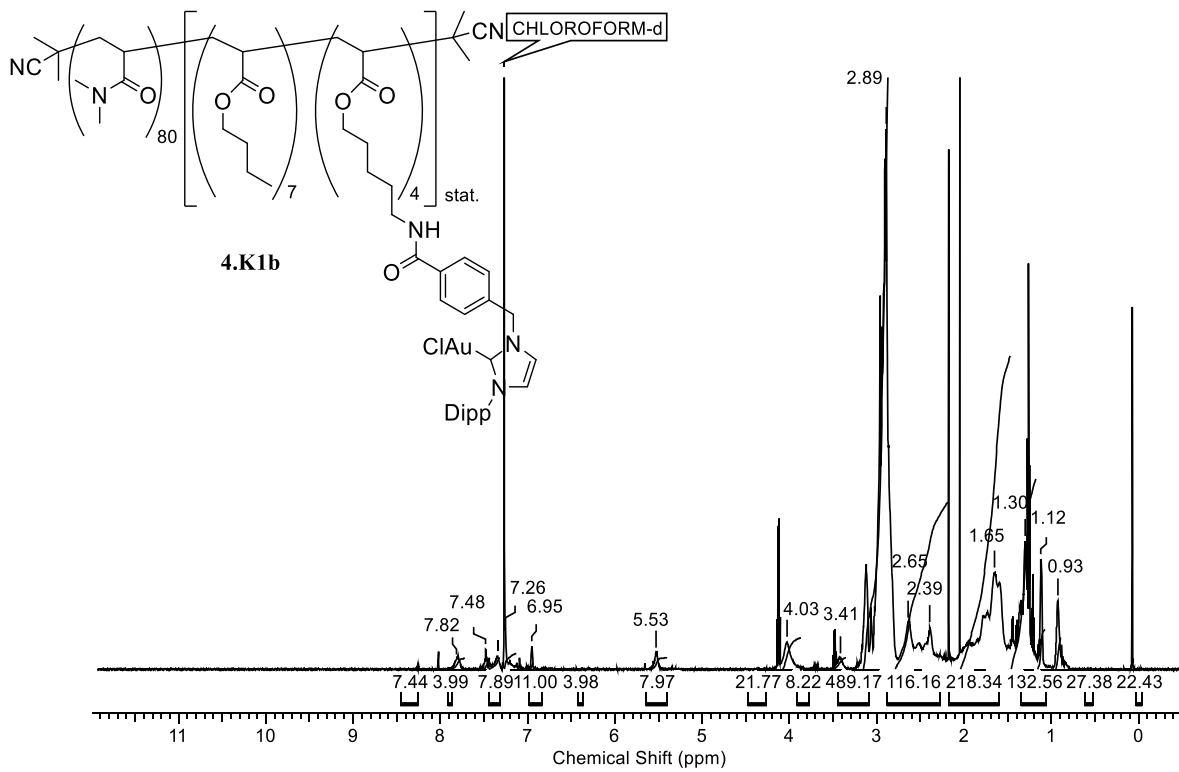
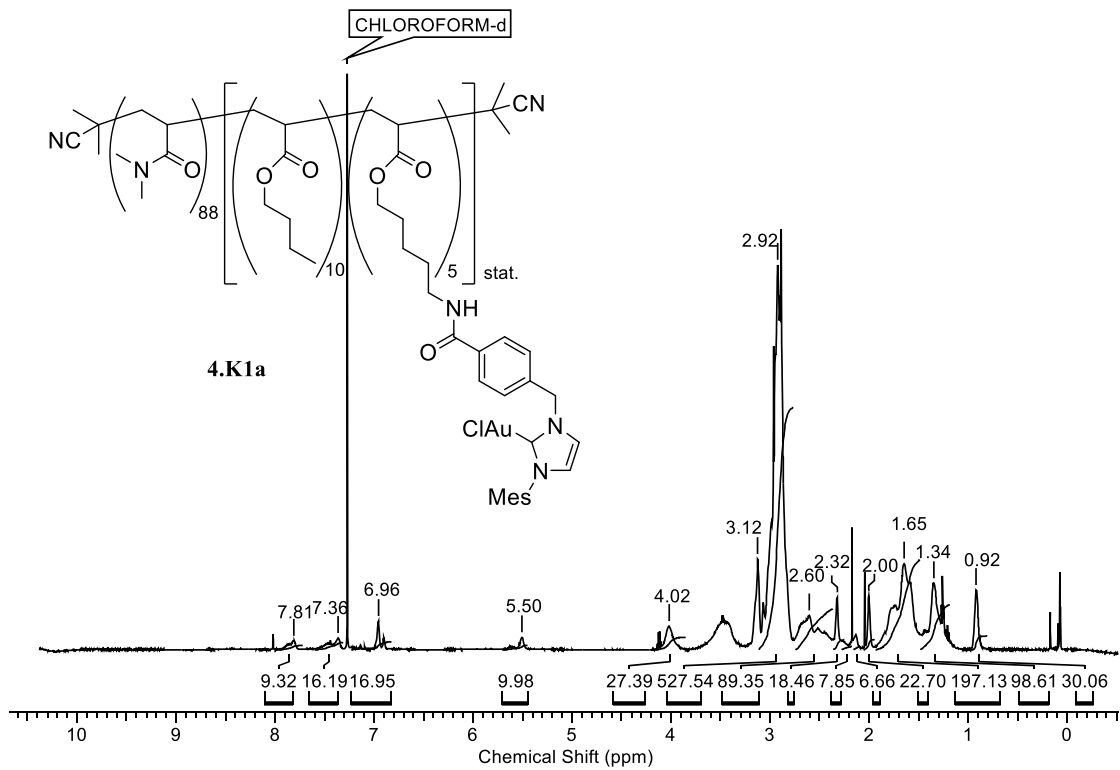
12. Spektren



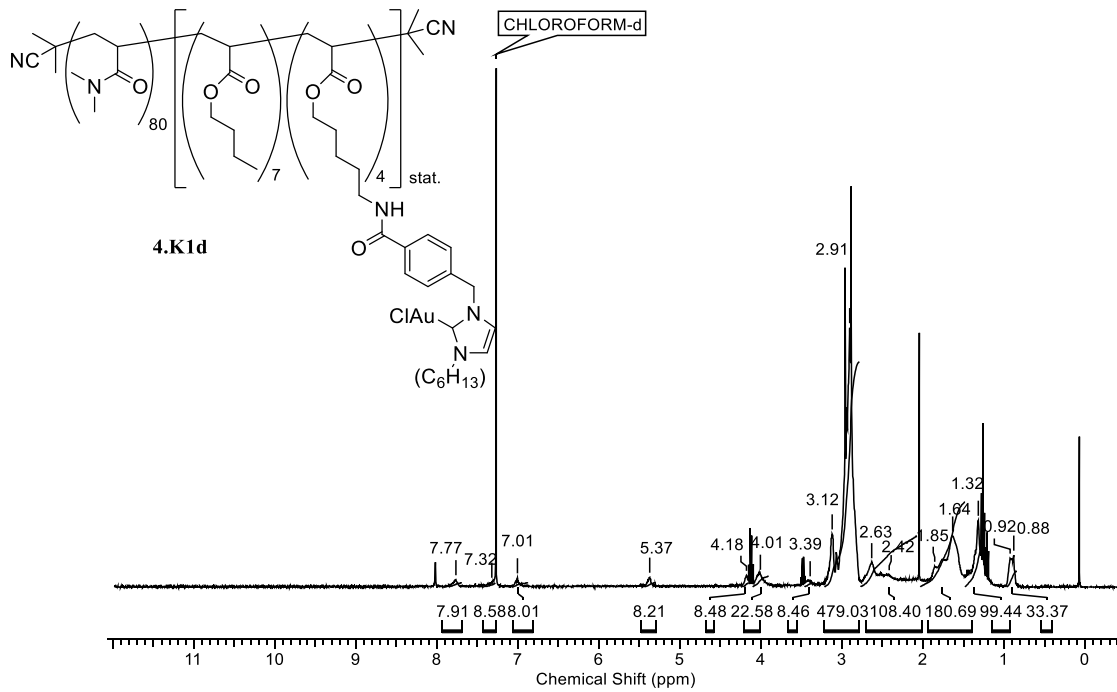
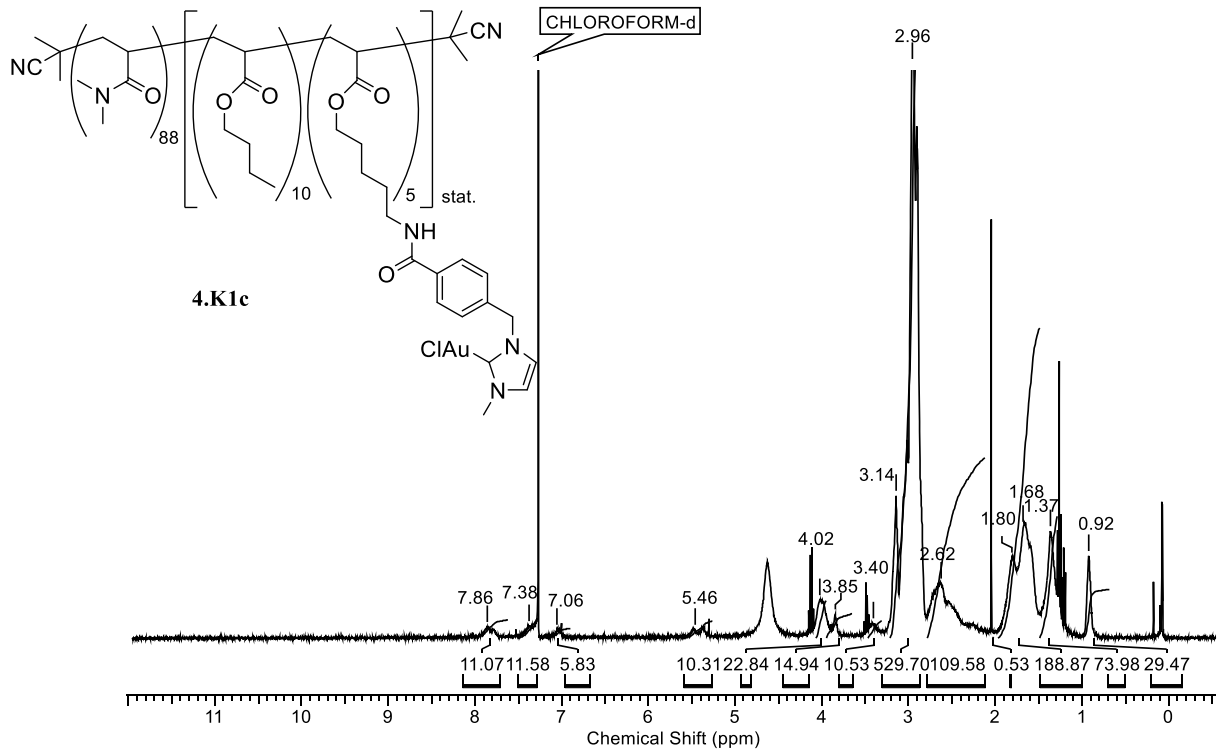
12. Spektren



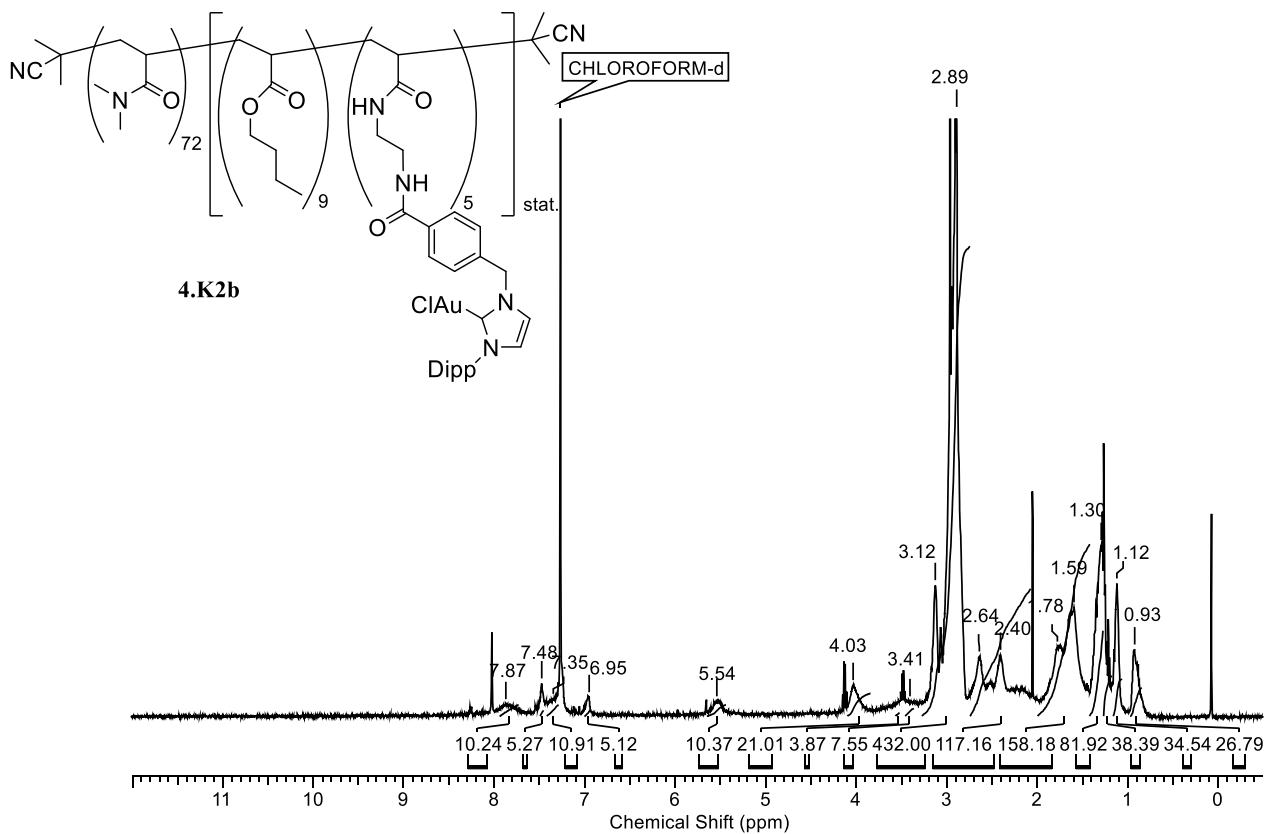
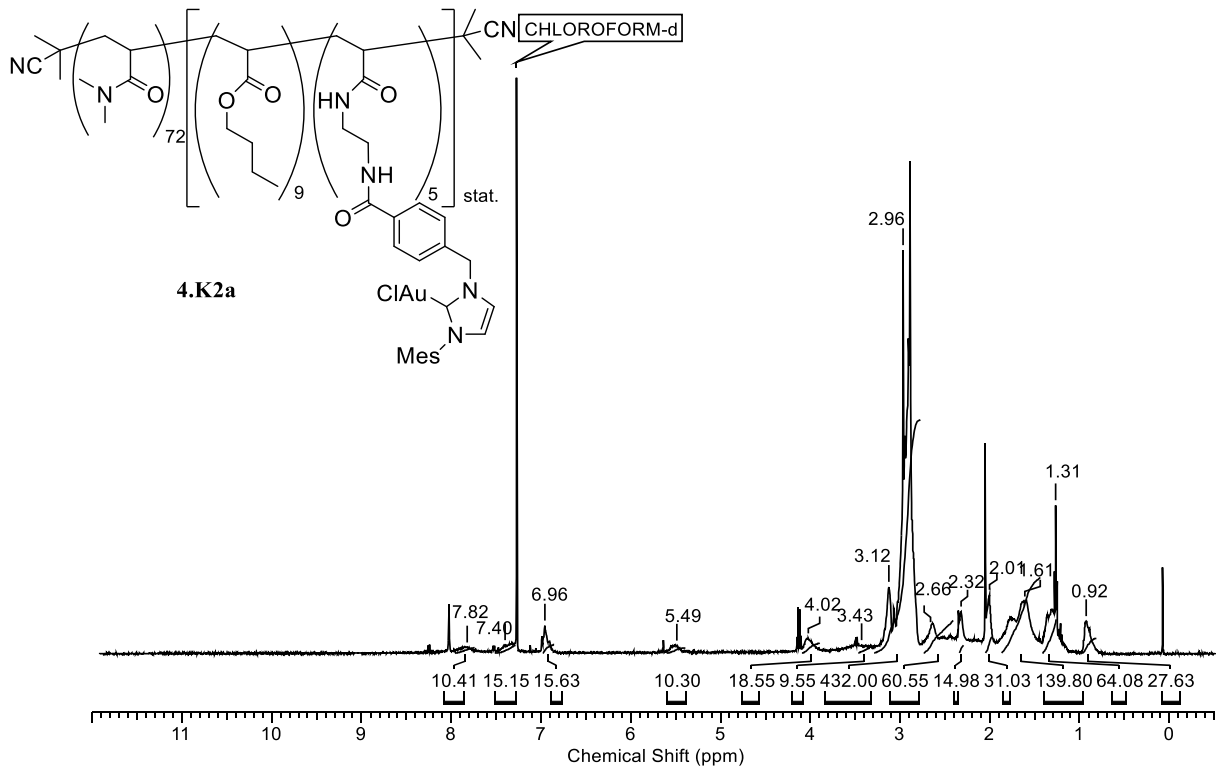
12. Spektren



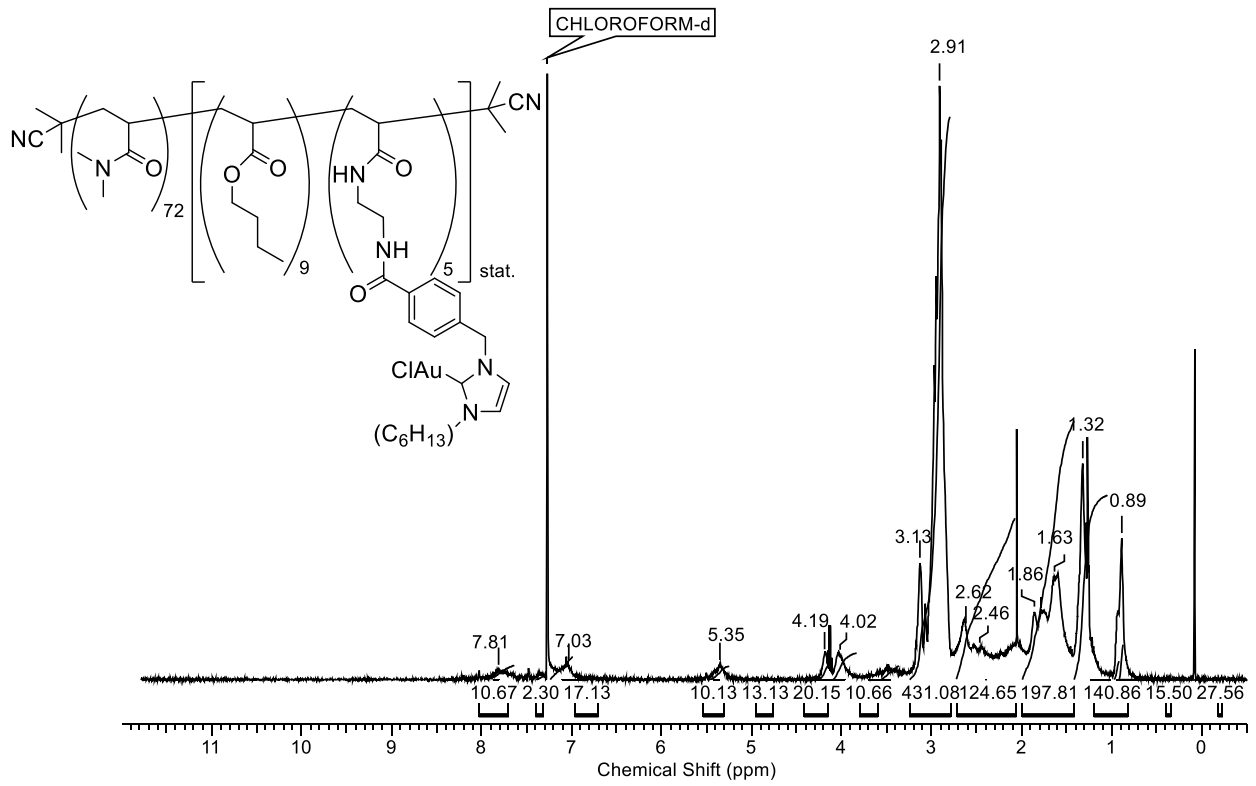
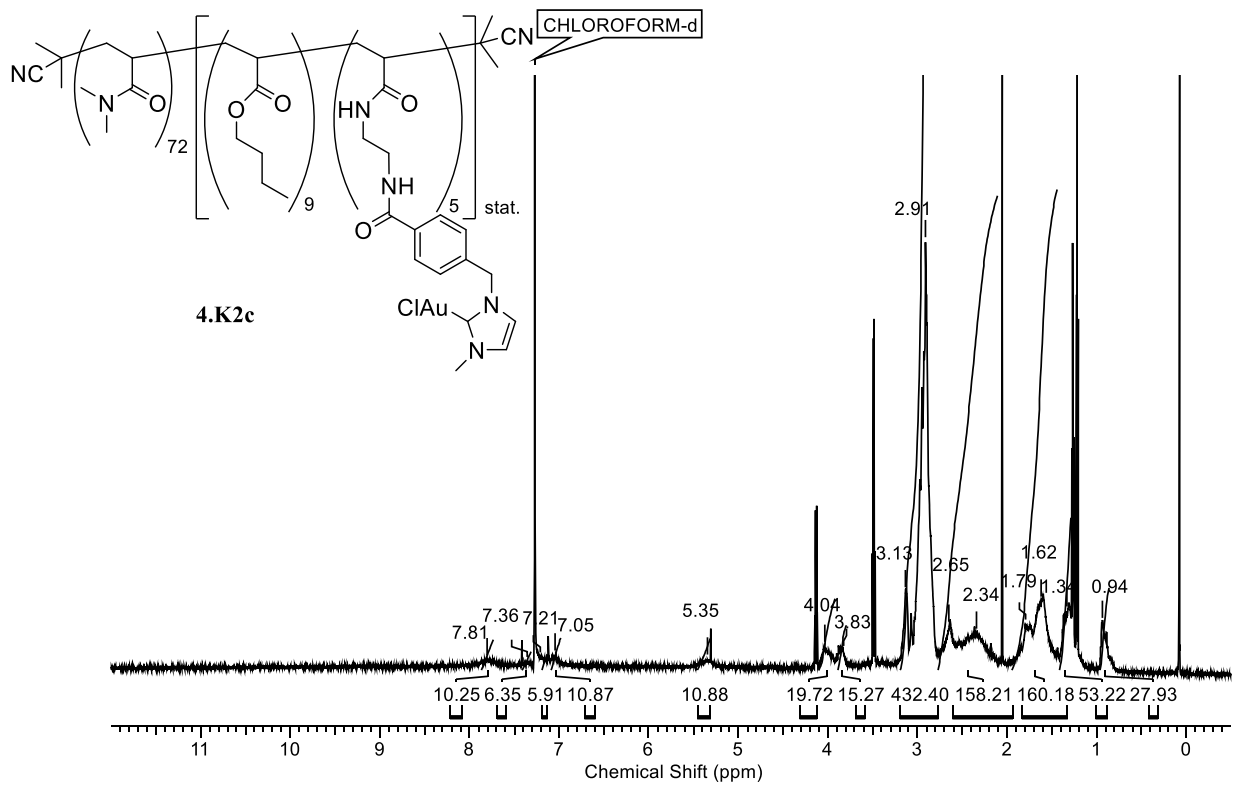
12. Spektren



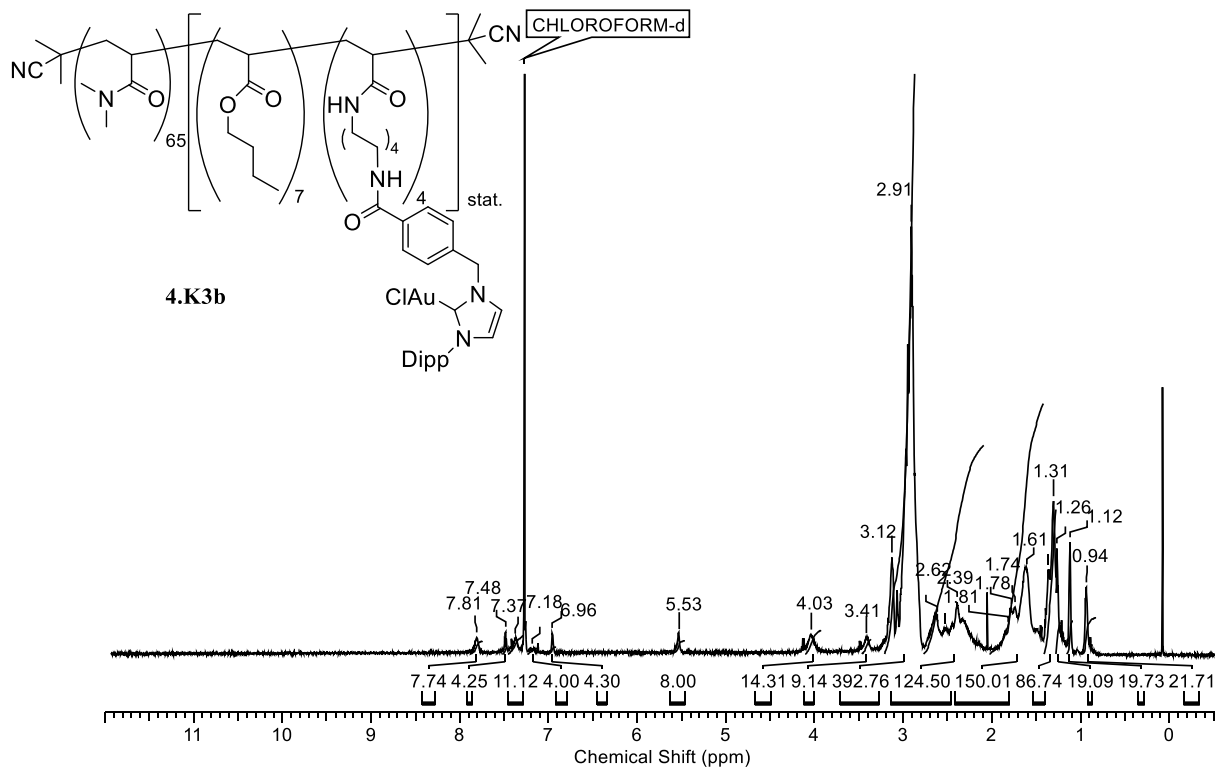
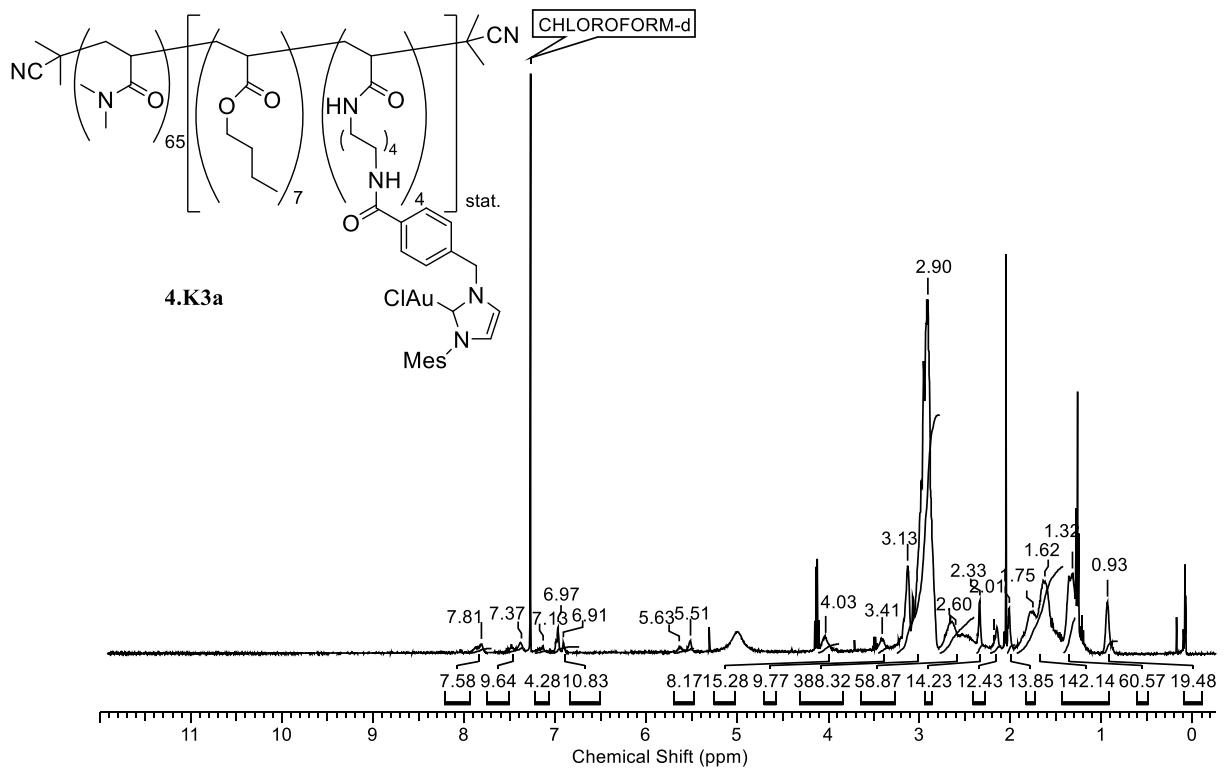
12. Spektren



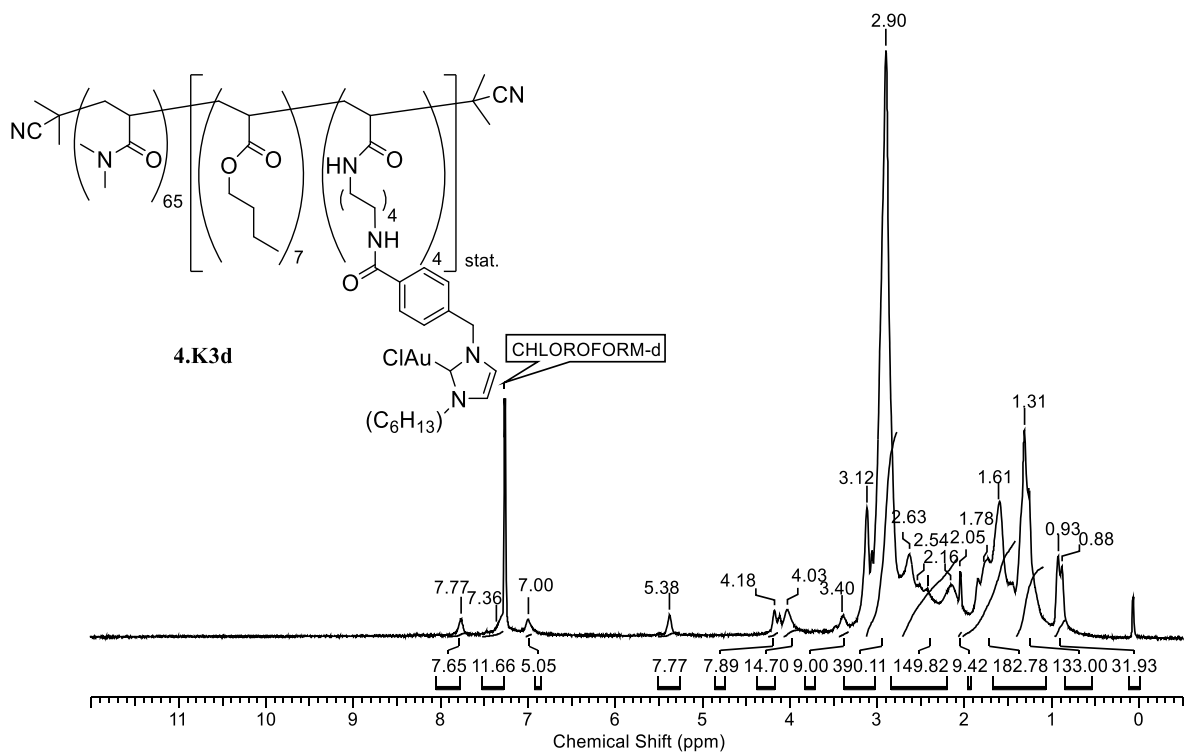
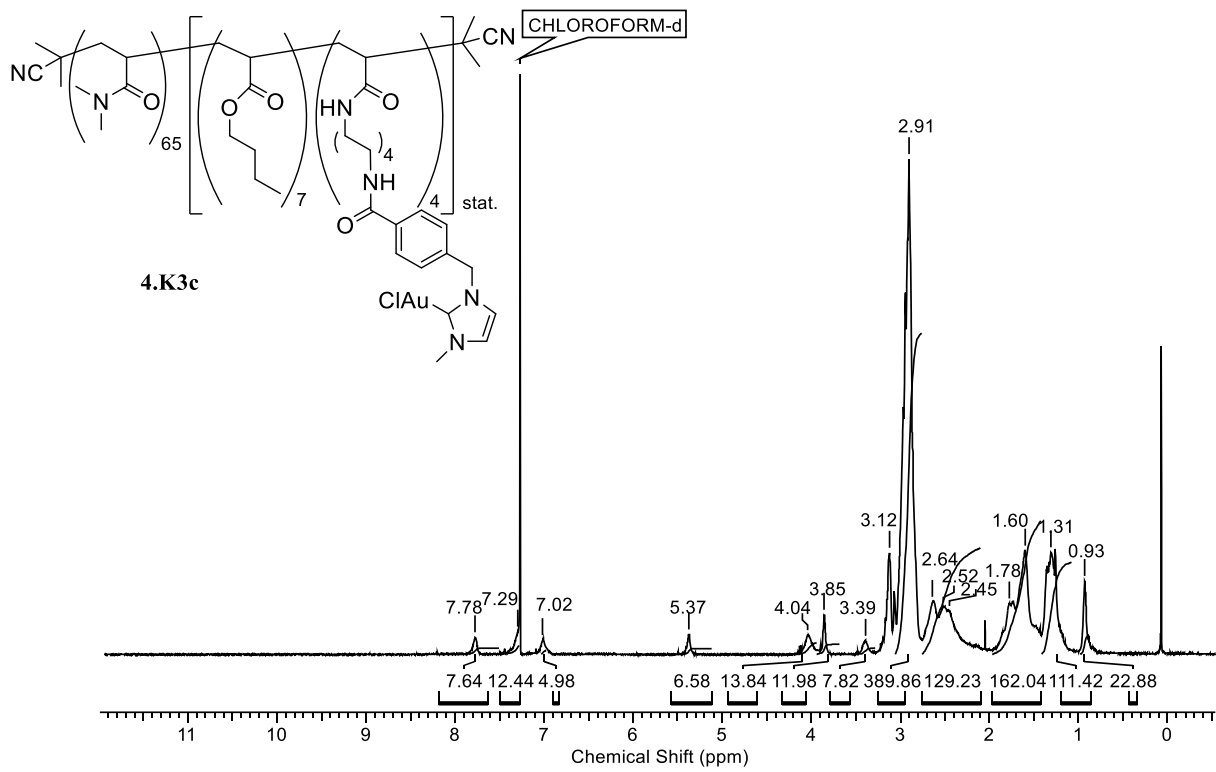
12. Spektren



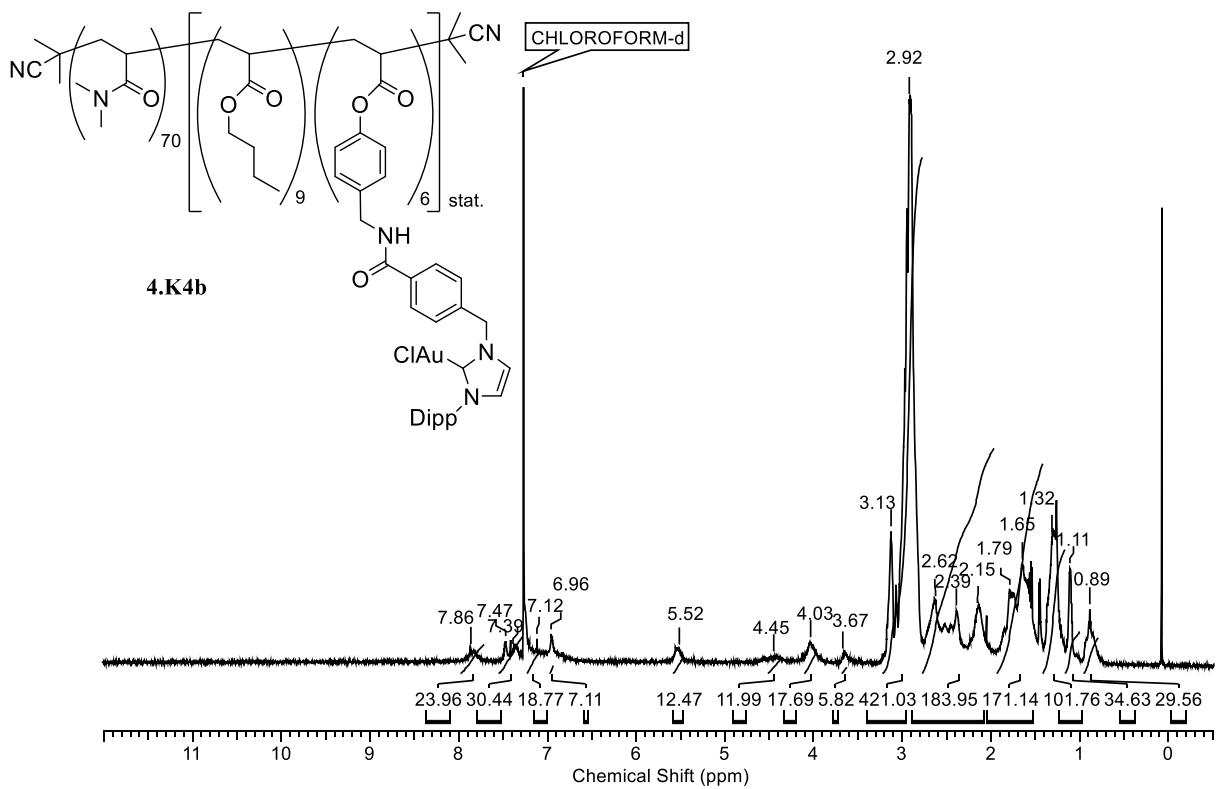
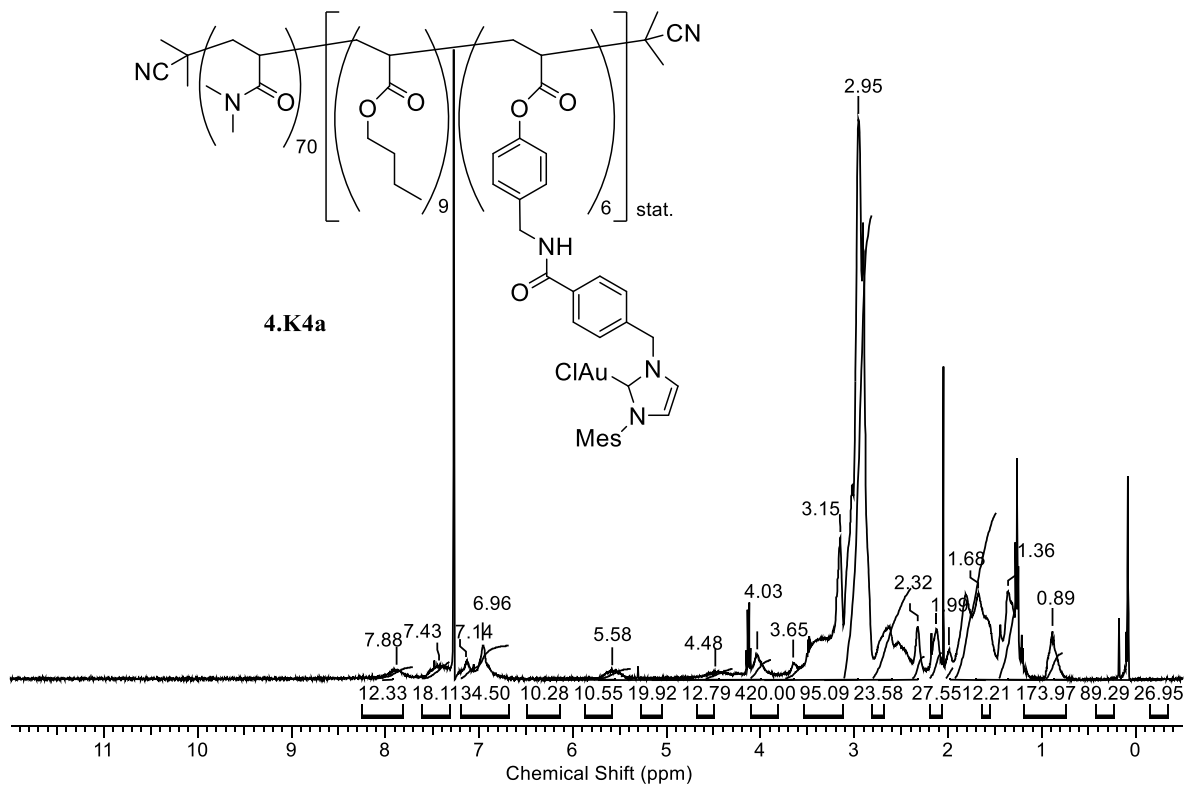
12. Spektren



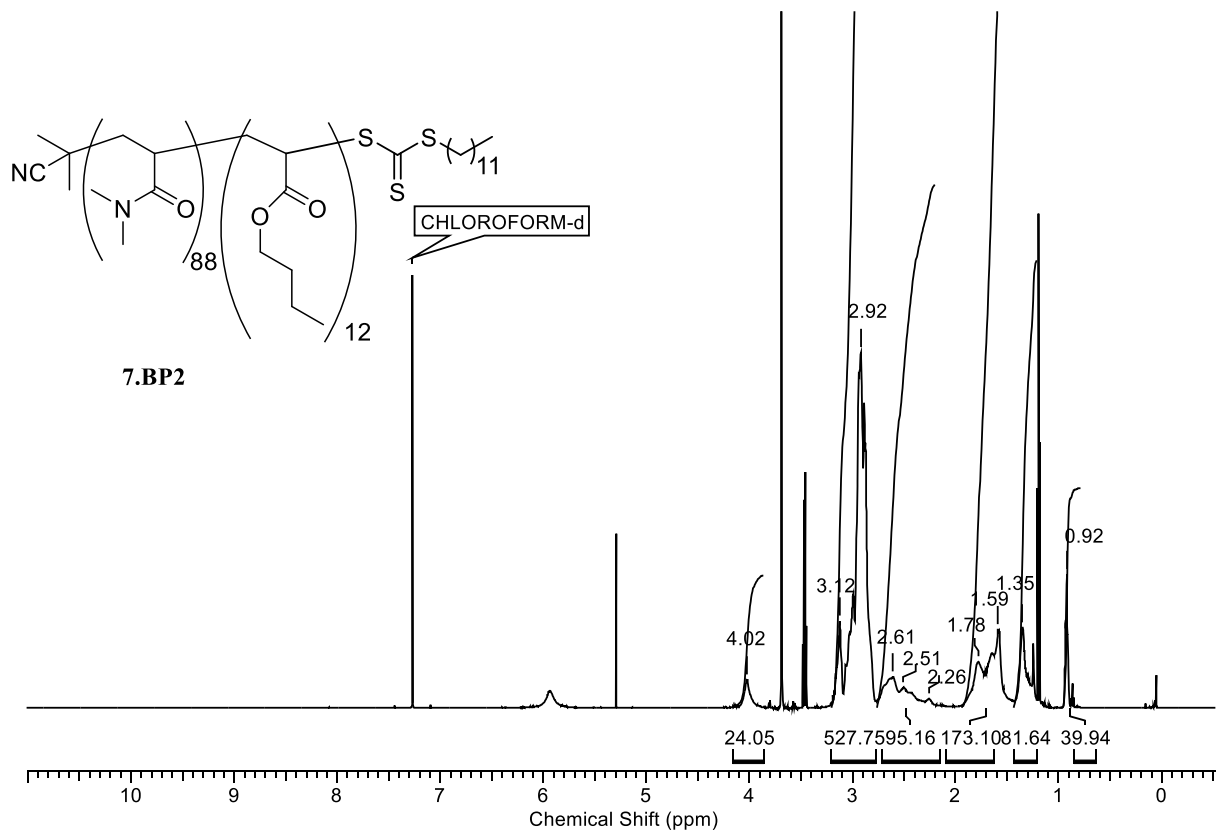
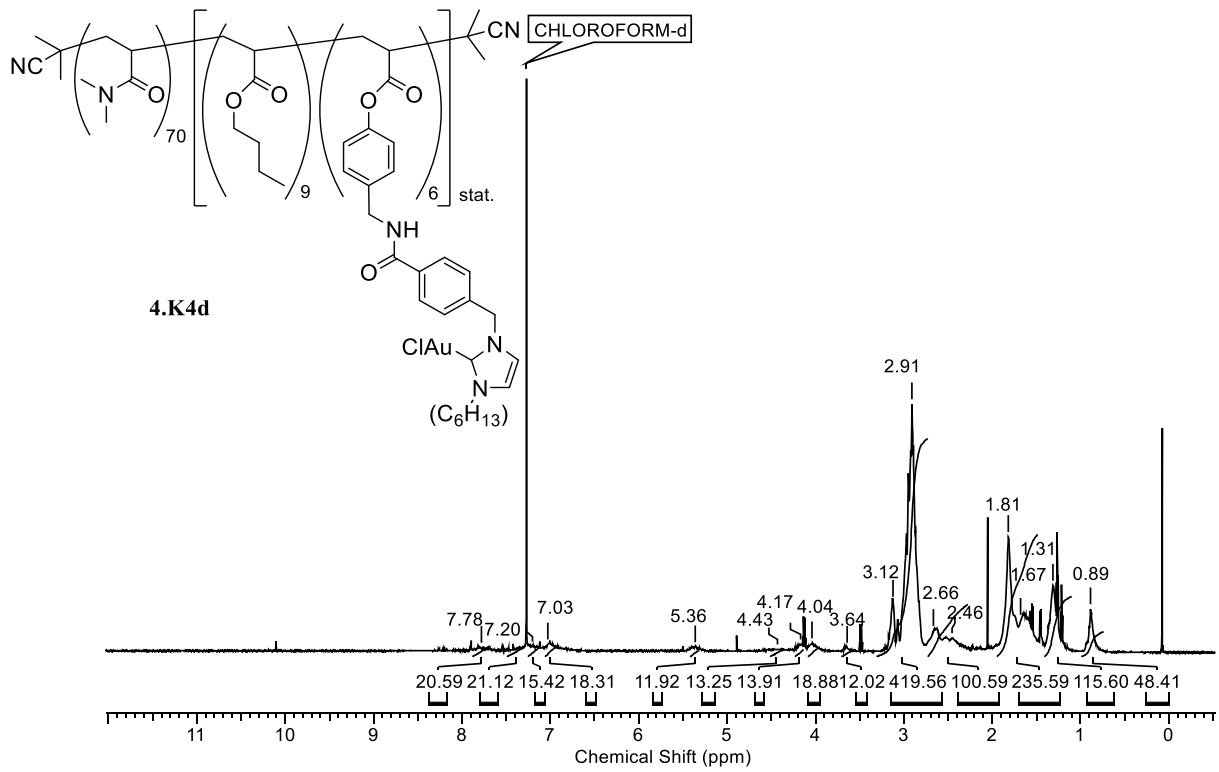
12. Spektren



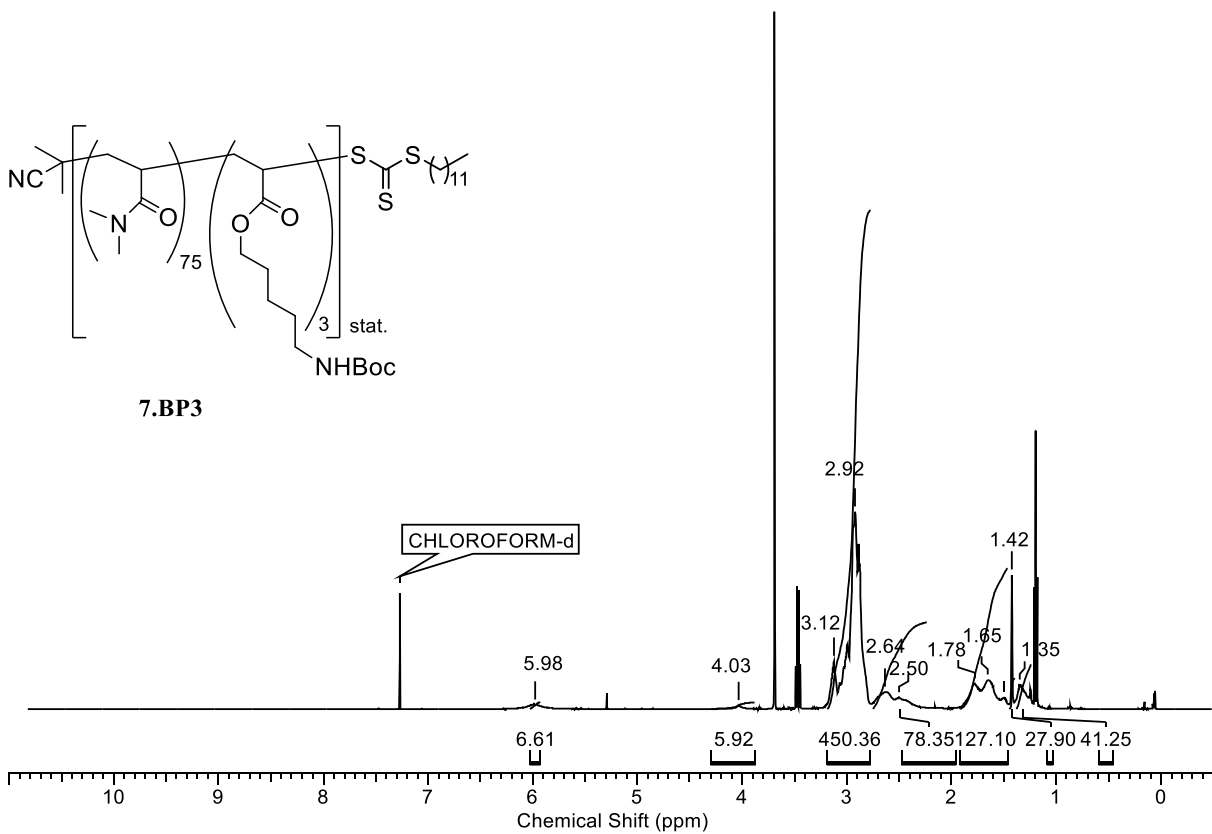
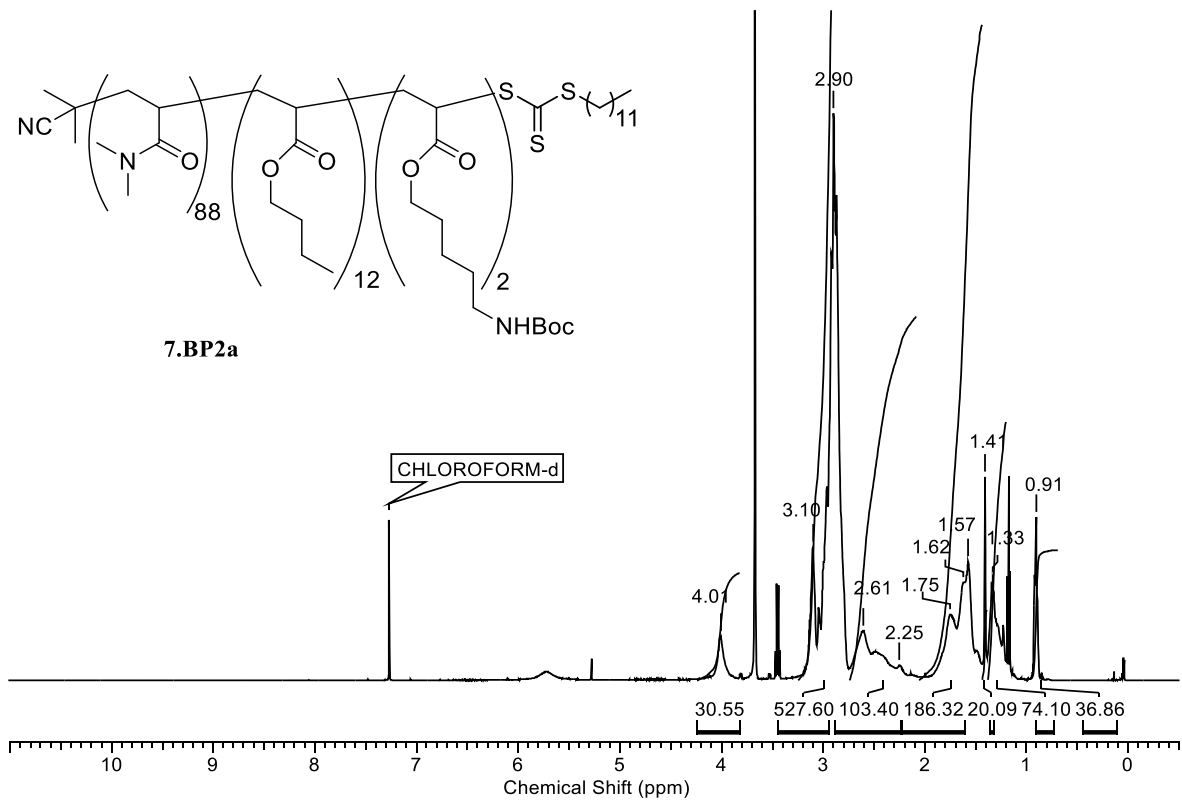
12. Spektren



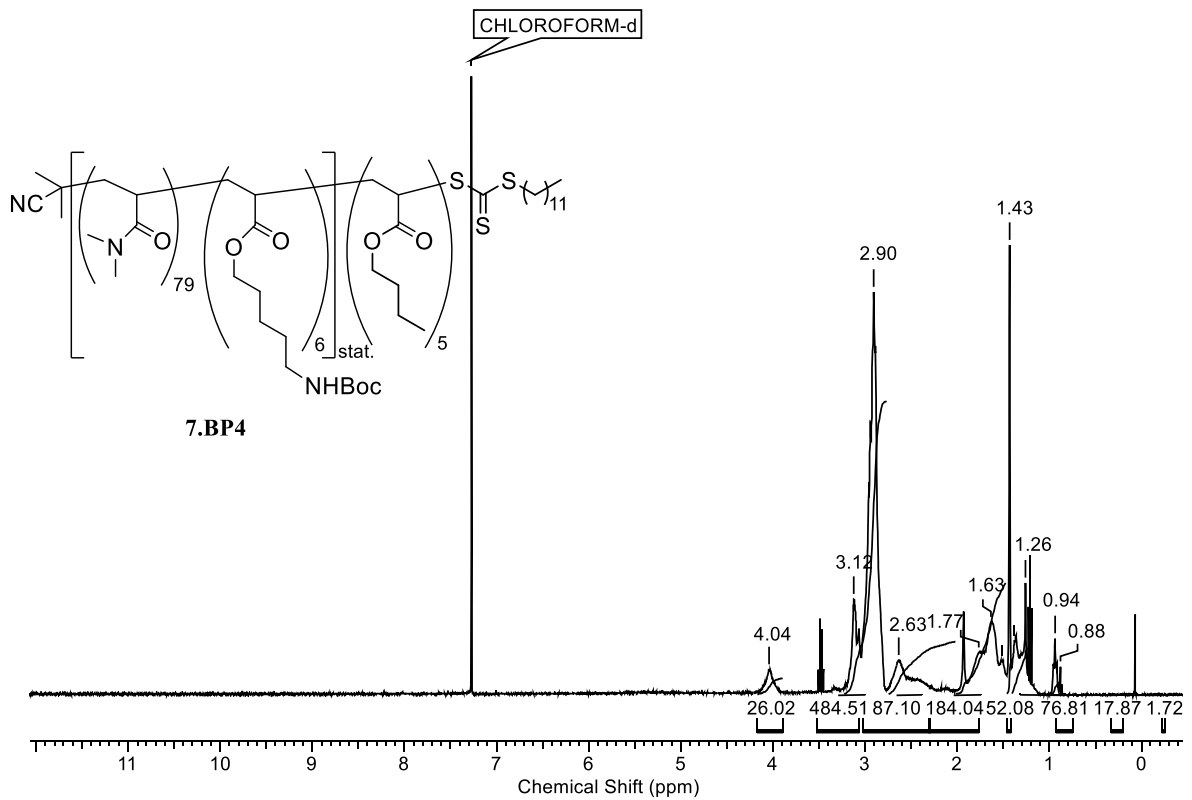
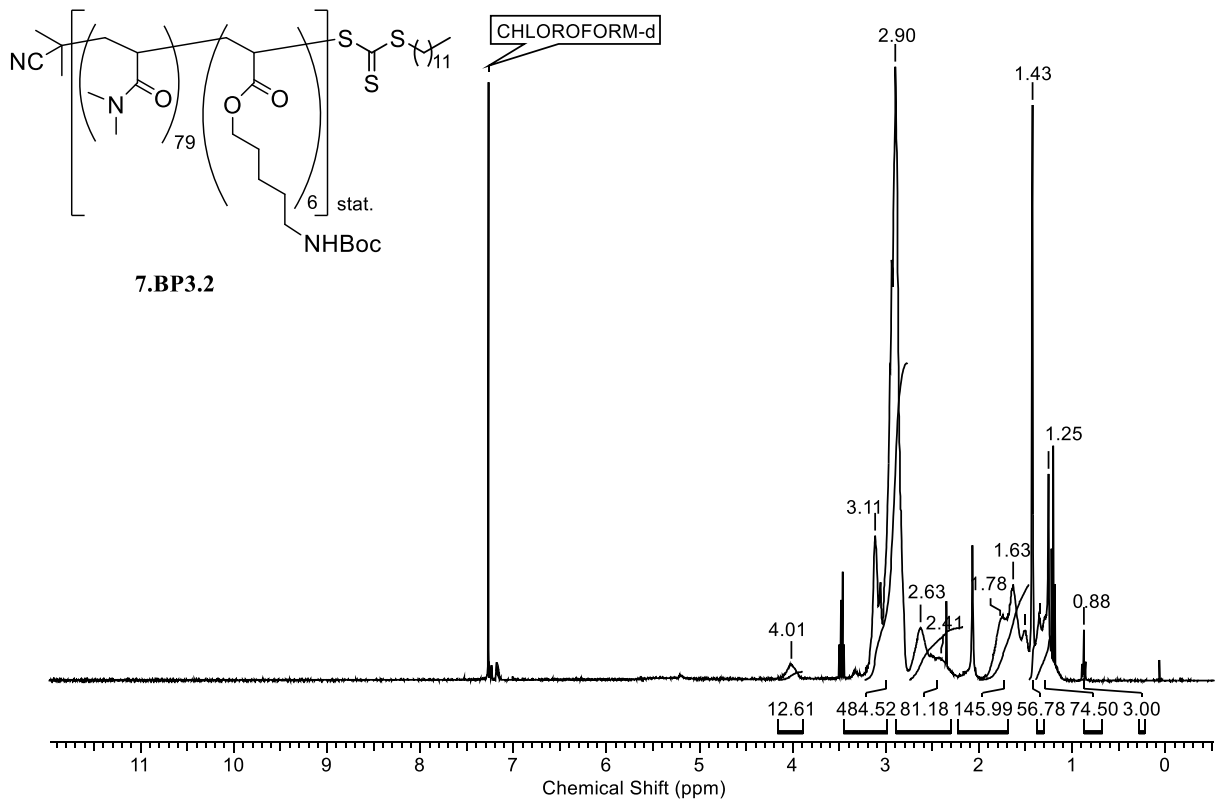
12. Spektren



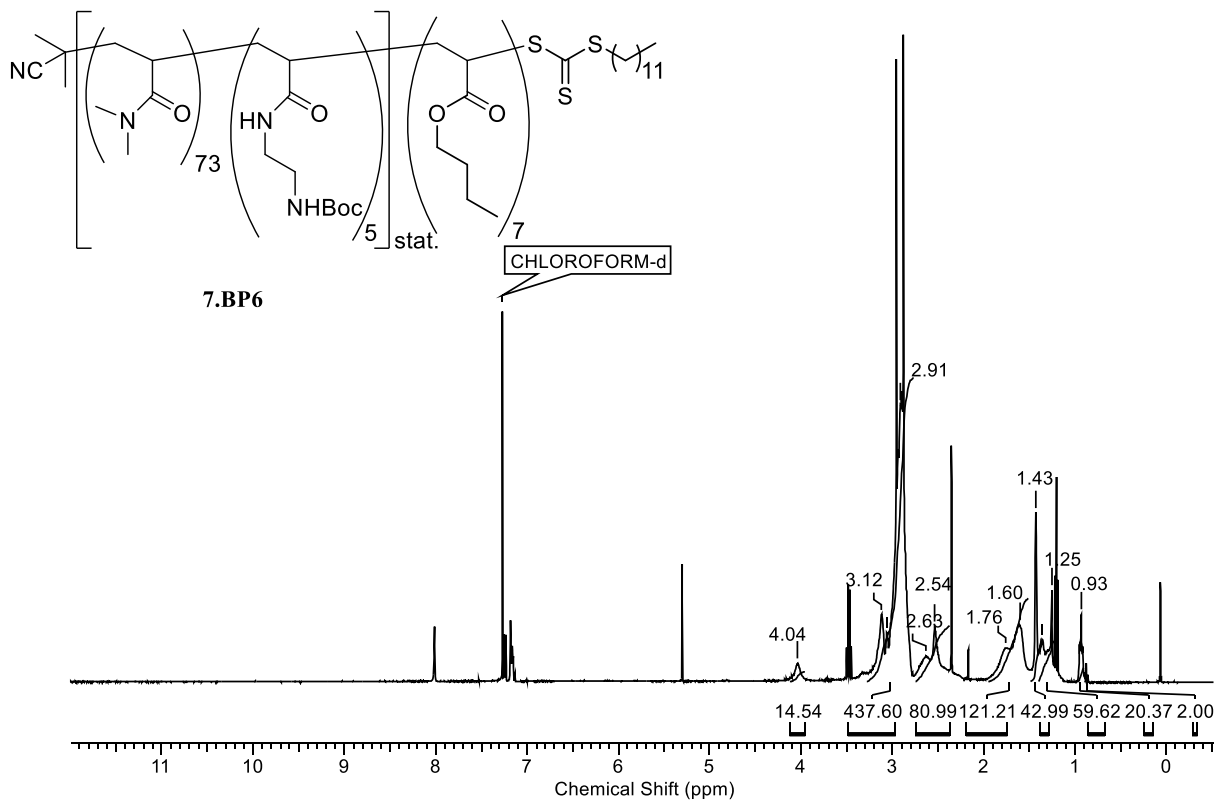
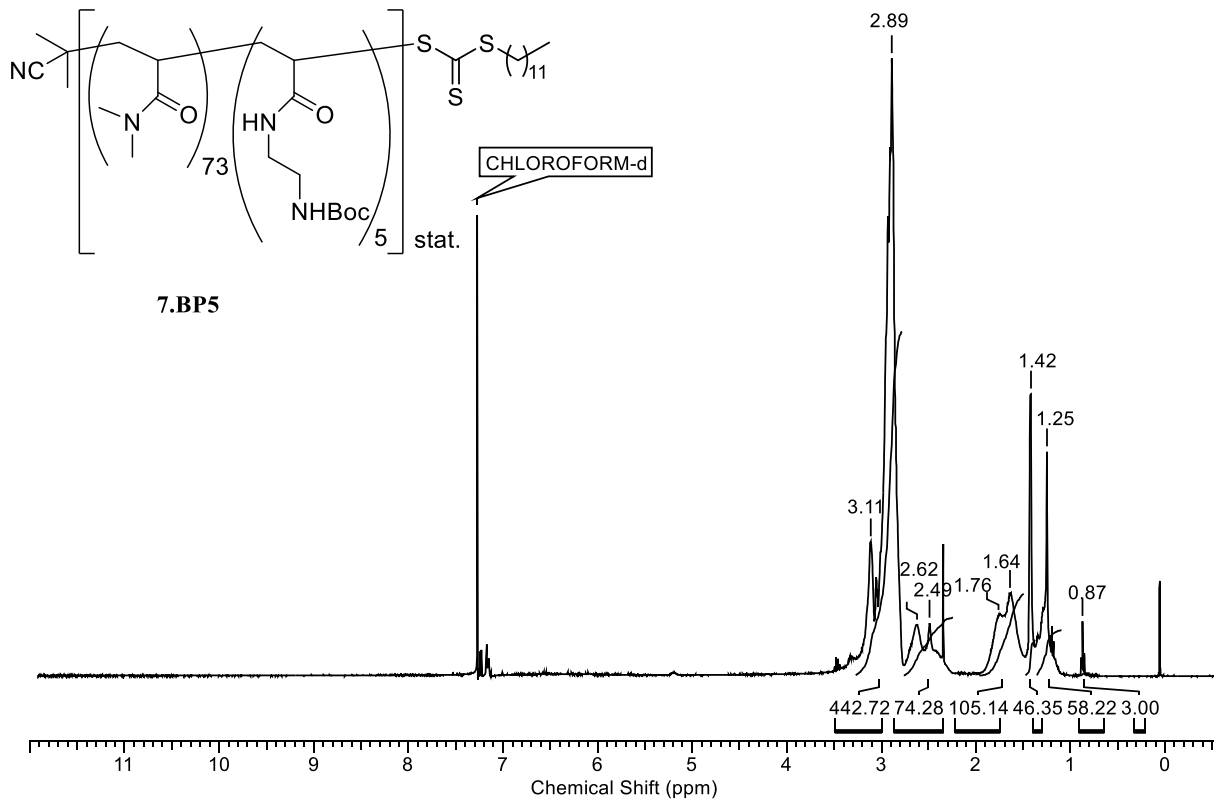
12. Spektren



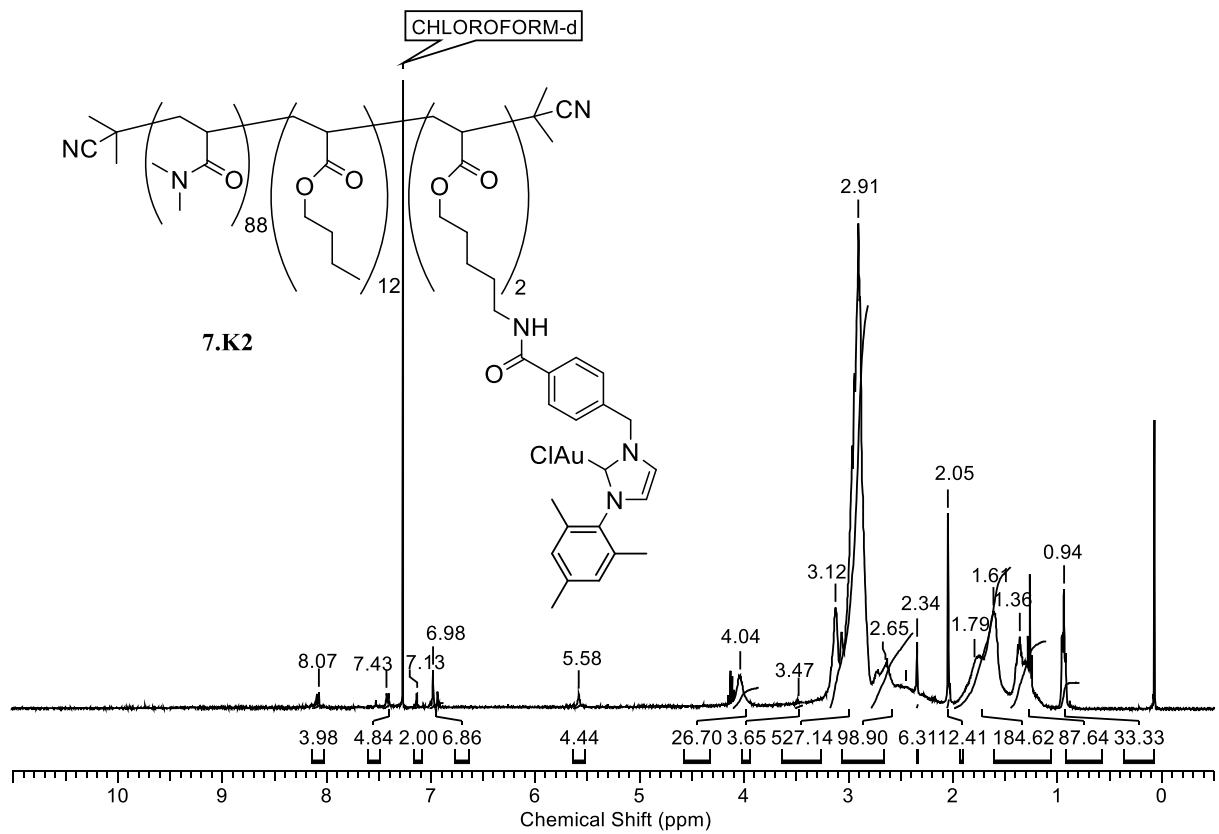
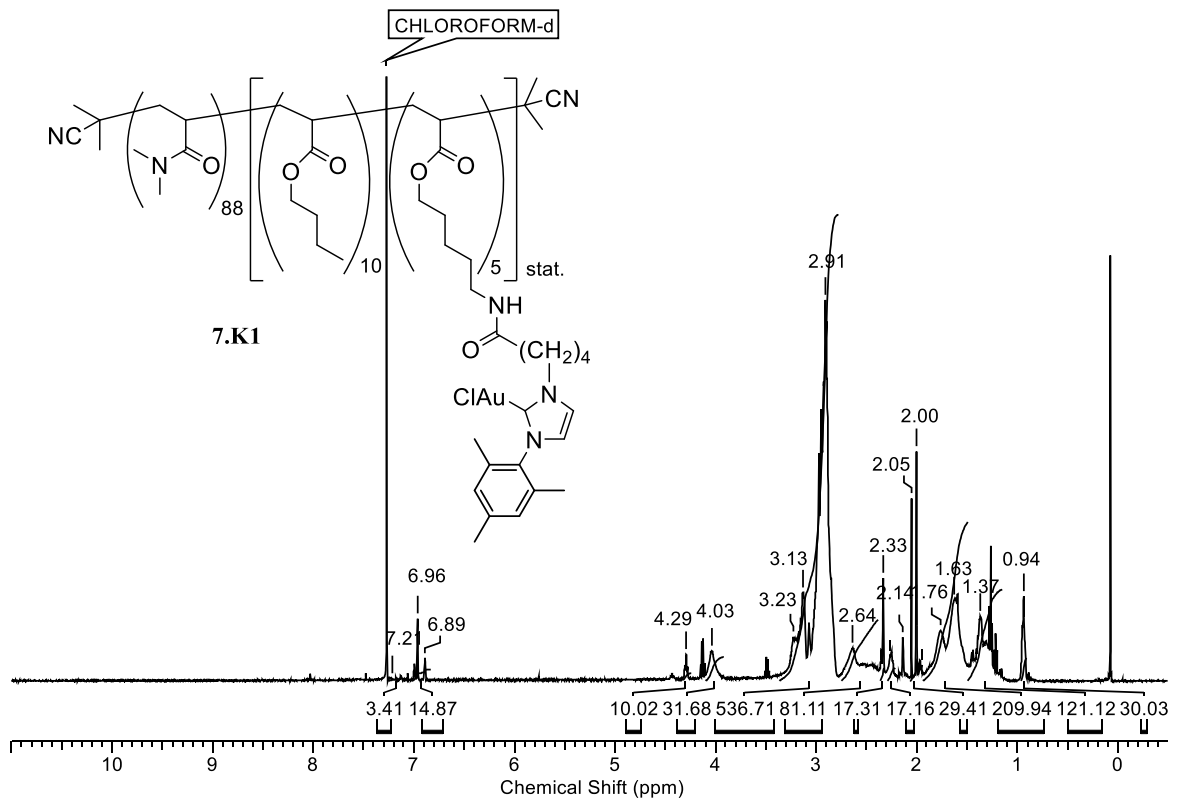
12. Spektren



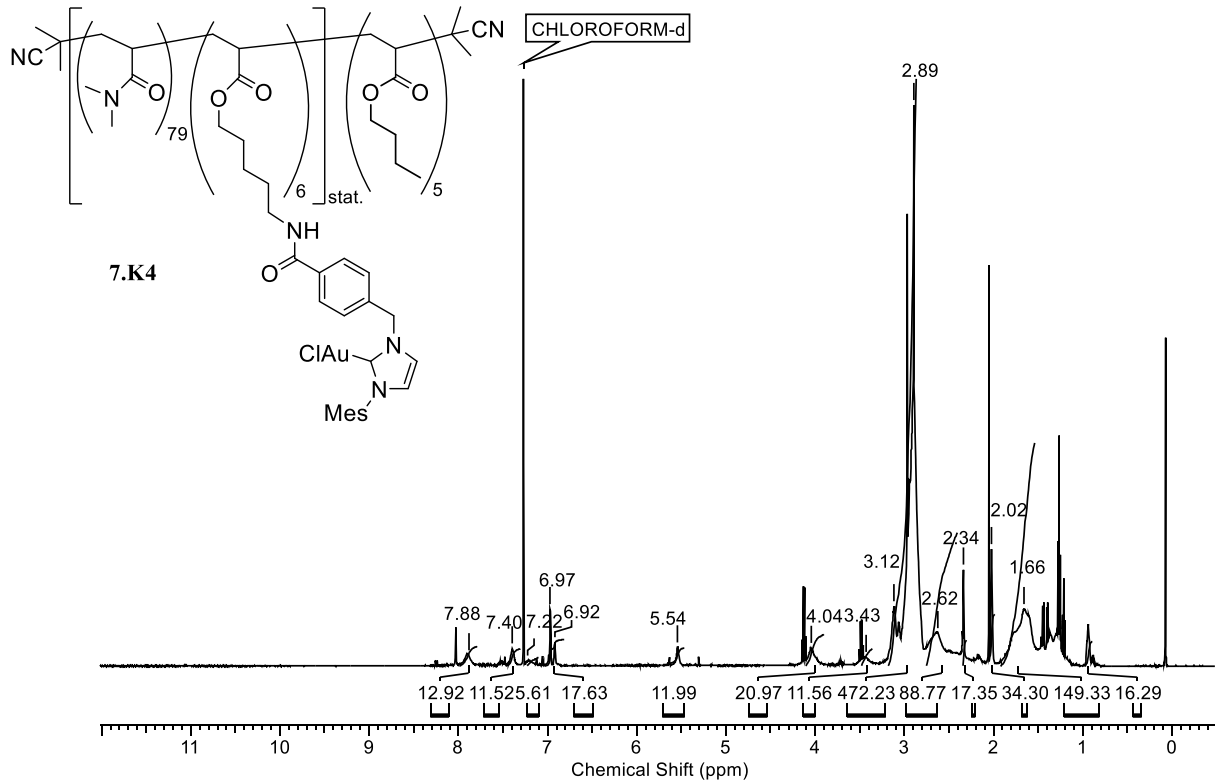
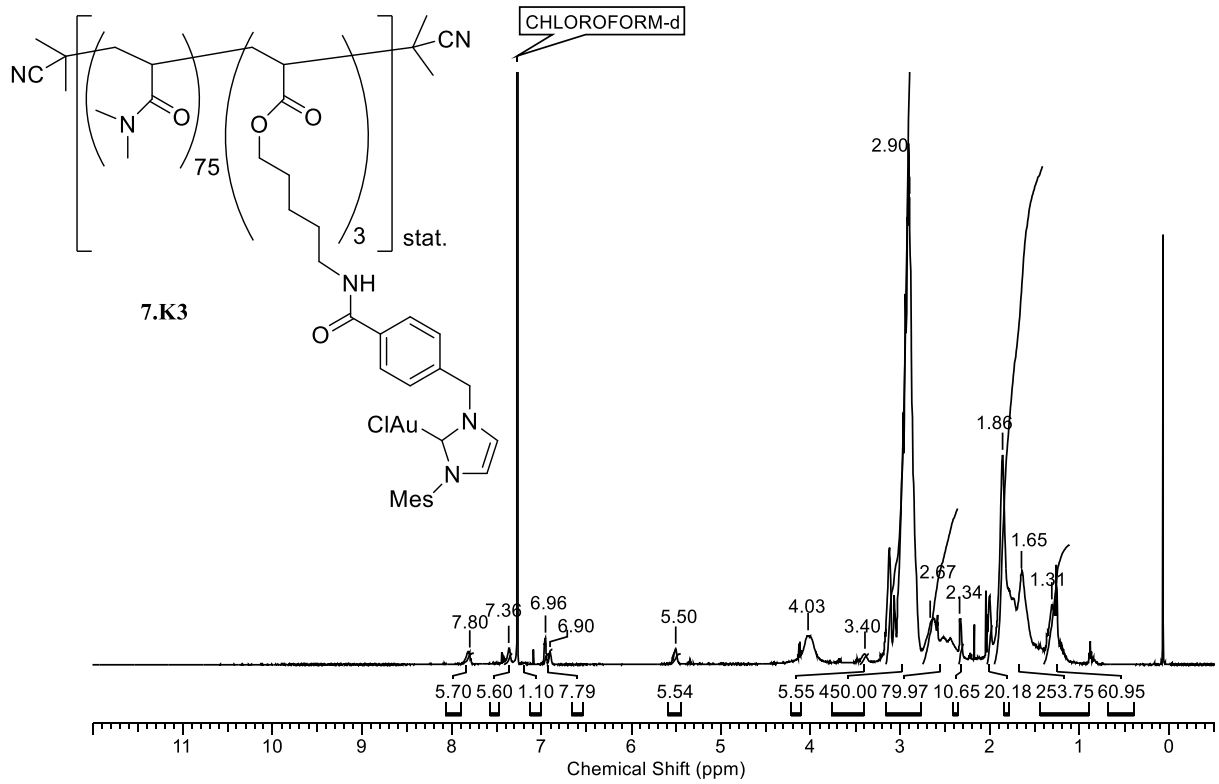
12. Spektren



12. Spektren



12. Spektren



12. Spektren

