



**Technische Universität München**

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

**Einfluss von Substituenten auf die katalytische  
Aktivität von Imidazoliumperrenaten bei  
der Epoxidierung von Olefinen**

**Christian Johann Münchmeyer**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann
2. Univ.-Prof. Dr. C. R. Hess

Die Dissertation wurde am 17.06.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 17.09.2015 angenommen.



Die vorliegende Arbeit wurde am Anorganischen-chemischen Institut der Technischen Universität München in der Zeit von September 2011 bis Mai 2015 angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

**Herrn Professor Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann**

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Möglichkeit der uneingeschränkten Forschung und der Bereitstellung der Infrastruktur des Lehrstuhls für meine Arbeit.

Weiterhin gilt mein herzlicher Dank

**Herrn Professor Dr. Fritz E. Kühn**

für die interessante Themenstellung, für die Erschaffung eines großzügigen und positiven Arbeitsfeldes und für das Vertrauen in mich und meine Arbeit.

## Danksagung

Ich bedanke mich bei unserem akademischen Rat **Dr. Mirza Cokoja** für die Betreuung und fachliche Unterstützung meiner Arbeit. Für viele fachliche und persönliche Gespräche und für die Korrektur dieser Arbeit. Ebenso bedanke ich mich bei **Dr. Alexander Pöthig** für seine Hilfe bei Fragen jeglicher Art. Auch danke ich **Dr. Markus Drees** für die Organisation von Graduate-School Angelegenheiten und die unterhaltsamen Gespräche.

Ich danke meinem Laborkollegen **Dr. Iulius Markovits** für die wunderbare Zusammenarbeit, die Unterstützung bei meiner Arbeit, die lustige und ungezwungene Arbeitsatmosphäre, für eine tolle Zeit auf Konferenzen und für seine verlässliche Freundschaft auch außerhalb des Labors, meinem Kollegen aus dem Nachbarlabor **Robert Reich** für die wertvolle Diskussion über ionische Flüssigkeiten und für seine witzige Art, mit der er mir den Laboralltag oftmals versüßte, und für seine fortwährende Unterstützung bei Publikationen, den Kollegen **Dr. Reentje Harms, Dr. Lilian Graser, Michael Wilhelm, Dr. Michael Anthofer, Dr. Andreas Raba, Korbinian Riener** für viele wissenschaftliche Diskussion und unterhaltsame Abende außerhalb des Labors, allen weiteren Kollegen für das tolle Arbeitsklima und eine reibungslose Zusammenarbeit, meinen Forschungspraktikanten für die tatkräftige Unterstützung, den technischen Angestellten **Jürgen Kudermann, Maria Weindl, Rodica Dumitrescu, Ulrike Ammari, Petra Ankenbauer** und **Bircan Dilki** für die Charakterisierung zahlreicher Verbindungen, den freundlichen Damen aus dem Sekretariat **Irmgard Grötsch, Ulla Hifinger, Roswitha Kaufmann** und **Renate Schuhbauer-Gerl** für ihre organisatorische Hilfe in allen bürokratischen Angelegenheiten.

Schließlich möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie für die Liebe und Unterstützung während meiner Promotion und meines Studiums bedanken.

## Deutscher Abstract

Äquimolare Mengen an Imidazoliumperhenaten sind in der Lage Olefine mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln zu Epoxiden zu oxidieren. Der Sauerstofftransfer des Oxidationsmittels zu dem Olefin läuft dabei über einen *outer-sphere* Mechanismus, ohne Einfluss des Rheniums, ab. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Einflüssen auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen Anion und Kation, welche einen direkten Einfluss auf die Aktivität des Perrhenat-Anions bei der Oxidation von Olefinen hat.

An den Seitenketten oder der C2-Position des Imidazoliumkations können unterschiedliche organische Substituenten eingeführt werden, welche einen erheblichen Einfluss auf die Verteilung der Ladungsdichte und die interionischen Abstände zwischen Anion und Kation haben. Darüber hinaus lassen sich dadurch auch die physiochemischen Eigenschaften der Imidazoliumperhenate wie Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit beeinflussen.

Der Hauptfokus dieser Arbeit lag in der katalytischen Umsetzung von Olefinen zu Epoxiden. Dabei werden Imidazoliumperhenate als Katalysatoren eingesetzt, welche ohne Verlust der Aktivität wiedergewonnen und rezykliert werden können. Durch Veränderung der Kationenstruktur kann zudem die Aktivität der Katalysatoren gesteigert werden. Die Ergebnisse aus der katalytischen Epoxidierung von *cis*-Cycloocten werden mit DFT-Rechnungen der Kationen sowie Daten aus der Hirshfeld-Oberflächenanalyse verglichen, um den Einfluss von Substituenten am Imidazoliumkation auf die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation genauer erklären zu können. Der Einfluss der Löslichkeit der Katalysatoren auf deren Aktivität wird ebenfalls untersucht. Neben *cis*-Cycloocten können auch industriell bedeutende Substrate wie Propylen und 1-Octen erfolgreich oxidiert werden. Dabei wird vor untersucht, wie die Selektivität für das Epoxid verbessert werden kann.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Vinylimidazoliumperhenate durch radikalische Polymerisation zu polymerisierten ionischen Flüssigkeiten umgesetzt und als Katalysatoren in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten eingesetzt. Besonders der Anteil des Quervernetzers hat einen bedeutenden Einfluss auf die katalytische Aktivität der polymerisierten ionischen Flüssigkeiten, welche auch mehrmals rezykliert werden können.

## English Abstract

Equimolar amounts of imidazolium perrhenate salts are capable of oxidizing olefins to epoxides with various oxidation agents. The oxygen-transfer from the corresponding oxidation agent to the olefin occurs via an *outer-sphere* mechanism without involvement of the Re center. This work mainly focuses on the effect of the interaction strengths between anion and cation, which has an essential influence on the activity of  $[\text{ReO}_4]^-$  in the oxidation of olefins. Introducing different organic substituents at the imidazolium side chain or C2 position can have a significant influence on the charge distribution of the imidazolium cation and the interionic distances between cation and anion. Furthermore, the physicochemical properties of the imidazolium perrhenates such as melting points or solubility can be influenced by substitution.

The main focus of this work is the catalytic conversion of olefins to epoxides using imidazolium perrhenate salts as catalysts. Recycling of these catalysts without significant loss of activation is possible. Through optimization of the cationic structure the catalytic activity of the catalysts can be enhanced. To gain a better insight into the interactions between anion and cation, the results from the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene were compared to DFT calculations of the cations and data from the Hirshfeld surface analysis. The impact of the catalyst solubility on the activity is also examined. In addition to cyclooctene industrial relevant olefins such as propylene and 1-octene can also successfully be oxidized.

Furthermore, vinylimidazolium perrhenate salts are transferred to polymerized ionic liquids (PILs) via radical polymerization and applied in the catalytic epoxidation of cyclooctene. Particularly the percentage of crosslinker has an crucial impact on the catalytic activity of the polymerized ionic liquids, which can also be successfully recycled several times.

## Abkürzungsverzeichnis

$\delta$	Chemische Verschiebung
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
Bn	Benzyl
Bn <sup>F</sup>	2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
Cp	Cyclopentadienyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EO	Ethylenoxid
EPO	1,2-Epoxyoctan
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
IL	Ionische Flüssigkeit
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	Kernspinresonanz
MES	9,10-Epoxyoctadecensäure methylester
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
MTO	Methyltrioxorhenium(VII)
RT	Raumtemperatur
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
PO	Propylenoxid
POM	Polyoxometallate
ppm	<i>Part per million</i> (10 <sup>-6</sup> )
QOH	8-Hydroxychinolin
Salen	<i>N,N'</i> -Ethylenbis(salicylimin)
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Turnover frequency (Wechselzahl)
TPPS <sub>4</sub>	<i>Meso</i> -tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphin
Äquiv	Äquivalent(e)

## Glossar ionische Flüssigkeiten

[Bpy]	<i>N</i> -Butyl-pyridinium
[Dopy]	<i>N</i> -Dodecyl-pyridinium
[emim]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[bmim]	1-Butyl-3-methylimidazolium
[bmpy]	1-Butyl-3-methylpyridinium
[hydemim]	1-(2-Hydroxy-ethyl)-3-methylimidazolium
[C <sub>1</sub> C <sub>x</sub> im]	1-alkyl-3-methylimidazolium
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> C <sub>x</sub> im]	1-Oktyl-2-alkyl-3-methylimidazolium
[VC <sub>4</sub> im]	1-Vinyl-3-butylimidazolium

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b> .....	4
<b>1. Einleitung</b> .....	5
1.1 Ionische Flüssigkeiten .....	5
1.1.1 Geschichte, Aufbau und Herstellung ionischer Flüssigkeiten .....	5
1.1.2 Eigenschaften und Anwendungen ionischer Flüssigkeiten .....	7
1.2 Epoxidierung von Olefinen .....	9
1.2.1 Industrielle Epoxidierungsprozesse .....	9
1.2.2 Molekulare Epoxidierung mit Methyltrioxorhenium .....	11
1.3 ILS in der Epoxidierung von Olefinen mit molekularen Katalysatoren.....	13
1.3.1 Vanadium, Eisen, Ruthenium .....	14
1.3.2 Molybdän .....	15
1.3.3 Wolfram.....	17
1.3.4 Mangan.....	18
1.3.5 Rhenium .....	22
<b>Aufgabenstellung</b> .....	26
<b>2. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	27
2.1 Synthese und Eigenschaften der Imidazoliumperhenate .....	27
2.2 Katalytische Epoxidierung von <i>cis</i> -Cycloocten .....	30
2.2.1 Bestimmung der optimalen Katalysatorkonzentration .....	30
2.2.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivität .....	31
2.2.3 Einfluss der C2-Position auf die Aktivität .....	33
2.2.4 Einfluss der Seitenkette und Fluorierung auf die Aktivität .....	37
2.2.5 Recycling des Katalysators .....	45
2.3 Epoxidierung weiterer olefinischer Substrate .....	46
<b>B</b> .....	53

<b>1. Einleitung</b> .....	54
1.1 Polymerisierte ionische Flüssigkeiten (PILs).....	54
1.2 Immobilisierte Rheniumkatalysatoren zur Epoxidierung von Olefinen .....	55
<b>2. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	57
2.1 Herstellung und Charakterisierung der Imidazoliumperhenat-PILs .....	57
2.2 Anwendung in der katalytischen Epoxidierung von <i>cis</i> -Cycloocten.....	59
2.2.1 Optimierung der Reaktionsparameter.....	60
2.2.2 Einfluss des Anteils an Quervernetzer auf die Aktivität.....	62
2.2.3 Recycling.....	64
<b>3. Zusammenfassung</b> .....	65
<b>4. Übersicht aller Strukturen</b> .....	67
<b>5. Experimenteller Teil</b> .....	68
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken .....	68
5.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien .....	68
5.1.2 Katalytische Epoxidierung von Olefinen .....	68
5.1.3 Katalytische Epoxidierung von Propylen.....	68
5.1.4 Katalytische Epoxidierung von 1-Octen .....	69
5.1.5 Recycling des Katalysators .....	69
5.1.6 Bestimmung der Löslichkeit von ionischen Flüssigkeiten .....	69
5.2 Analytik.....	69
5.2.1 NMR-Spektroskopie .....	69
5.2.2 IR-Spektroskopie .....	69
5.2.3 UV/Vis-Spektroskopie .....	70
5.2.4 Elementaranalysen.....	70
5.2.5 Schmelzpunktmessgerät .....	70
5.2.6 Gaschromatographie.....	70

5.3	Herstellung der ionischen Flüssigkeiten .....	70
5.3.1	Herstellung der Bromidsalze .....	70
5.3.2	Herstellung der Imidazoliumperhenate.....	76
5.3.3	Herstellung weiterer ionischen Flüssigkeiten .....	87
5.3.4	Polymerisation der ionischen Flüssigkeiten .....	89
<b>6.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>90</b>
6.1	UV/Vis-Löslichkeitsmessungen .....	90
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>95</b>
<b>8.</b>	<b>Publikationsliste und Lebenslauf</b> .....	<b>104</b>
8.1	Fachzeitschriften und Buchbeiträge .....	104
8.2	Kongressbeiträge .....	104
8.3	Lebenslauf.....	105

**A**

# 1. Einleitung

## 1.1 Ionische Flüssigkeiten

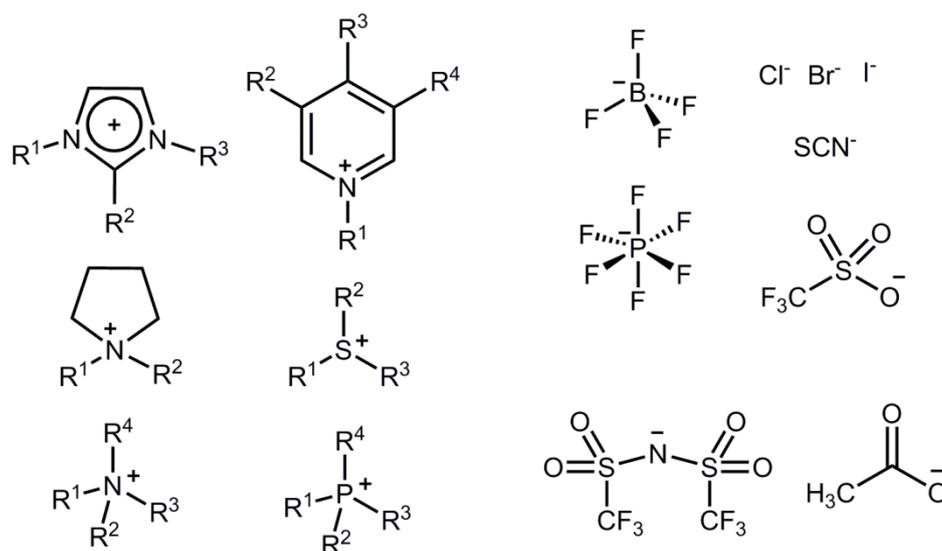
### 1.1.1 Geschichte, Aufbau und Herstellung ionischer Flüssigkeiten

Rückblickend mag es unverständlich erscheinen, weshalb nach der Entdeckung der ersten ionischen Flüssigkeit (engl. „ionic liquid, IL“) im Jahr 1914 durch Paul Walden<sup>1</sup> fast 80 Jahre vergehen mussten, bis das Potential ionischer Flüssigkeiten erkannt wurde. Doch das liegt daran, dass das Interesse an ionischen Flüssigkeiten von ihrer Anwendbarkeit abhing. Diese wiederum wurde maßgeblich von deren Stabilität gegenüber Feuchtigkeit bestimmt. Der Eroberungsfeldzug der ionischen Flüssigkeiten erfolgte daher mit zunehmender Hydrolysestabilität und kann in mehrere Generationen unterteilt werden.

Die erste Generation ionischer Flüssigkeiten entstand Anfang der 80er Jahre mit der Entwicklung von Chloraluminatschmelzen durch Wilkes<sup>2</sup> *et al.*, welche als nicht wässrige, polare Lösungsmittel für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt wurden. Sie markierten zwar den Durchbruch auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten, blieben aber aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit in ihrer Anwendung beschränkt. Erst mit der Einführung hydrolyseunempfindlicher Anionen wie  $\text{BF}_4^-$  oder  $\text{PF}_6^-$  durch Wilkes<sup>3</sup> *et al.* Anfang der 90er Jahre (zweite Generation ionischer Flüssigkeiten) erweiterte sich der Anwendungsbereich als Lösungsmittel in organischen Reaktionen massiv. Als eine Dekade später durch Davis<sup>4,5</sup> *et al.* kovalent gebundene funktionelle Gruppen an Anion und/oder Kation eingeführt wurden, vergrößerten sich sowohl die strukturelle Vielfalt als auch der Anwendungsbereich sehr stark. Diese ionischen Flüssigkeiten der dritten Generation werden daher auch als aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten (engl. „task-specific ionic liquids, TSILs“) bezeichnet und finden ihren Einsatz in der Katalyse, Synthese, Analytik, Elektrochemie und vielen weiteren.<sup>5,6,7</sup>

Ionische Flüssigkeiten werden im Allgemeinen als Salze beschrieben, welche aus (meist organischen) Kationen und anorganischen/organischen Anionen bestehen. Ihr Schmelzpunkt liegt definitionsgemäß unter  $100\text{ °C}$ .<sup>4</sup> Die Grundstruktur der Kationen basiert gewöhnlich auf quartären Stickstoffverbindungen wie Ammonium-, Imidazolium- oder Pyridinium-Ionen. Kationen ohne Stickstoffbeteiligung wie Phosphonium- und Sulfonium-

Ionen sind ebenfalls bekannt. Zu den Anionen zählen Halogenide,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ,  $\text{OTf}^-$  und zahlreiche andere (Abbildung 1).



**Abbildung 1** Übersicht gängiger Kationen (links) und Anionen (rechts) ionischer Flüssigkeiten.

Die Herstellung ionischer Flüssigkeiten verläuft in der Regel in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird durch eine Quaternisierungsreaktion einesamins mit einem Alkylierungsreagenz zunächst das Kation hergestellt.<sup>8</sup> Die gängigsten Alkylierungsreagenzien sind dabei Alkylhalogenide<sup>9</sup>, Dialkylsulfate<sup>10</sup>, Triflate<sup>11</sup> und Tosylate<sup>12</sup>. Da bei dieser nucleophilen Substitution bereits ein Anion als Abgangsgruppe gebildet wird, entsteht eine ionische Flüssigkeit. Falls nicht das gewünschte Anion gebildet werden konnte, weil es sich zum Beispiel um eine schlechte Abgangsgruppe handelt (Hydroxy-Gruppe), folgt als weiterer Schritt ein Anionenaustausch. Dieser kann entweder durch eine Metathesereaktion mit Metallsalzen<sup>3, 13</sup> oder mit Hilfe eines Ionentauschers<sup>14</sup> durchgeführt werden.

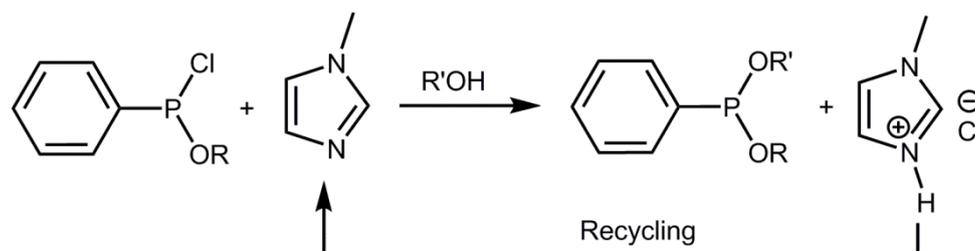
Bei der Metathesereaktion werden in der Regel Silber- oder Alkalisalze der entsprechenden Anionen verwendet. Dabei entsteht entweder ein wasserunlösliches Salz, welches durch Filtration abgetrennt werden kann oder eine hydrophobe ionische Flüssigkeit, welche sich dann aus der wässrigen Reaktionslösung entmischt. Die Verwendung von Silbersalzen ist vor allem dann von Vorteil, wenn wasserlösliche ionische Flüssigkeiten erhalten werden sollen. Die Nachteile sind zum einen jedoch die hohen Kosten der Silbersalze und zum anderen die schwierige Abtrennung von Silbersalzrückständen.<sup>4</sup> Eine Sonderform der Synthese stellt die Carbonat-Route dar. Dabei wird Dimethylcarbonat als „sauberes“ Alkylierungsreagenz verwendet, da bei der Reaktion keine Halogenide gebildet werden. Eine anschließende

Reaktion des gebildeten Imidazolium-2-carboxylats mit einer Brønsted-Säure wie  $\text{HPF}_6$  oder  $\text{HNO}_3$  führt zu den entsprechenden ionischen Flüssigkeiten.<sup>15</sup> Vor allem für spektroskopische Messungen im UV/Vis Bereich ist es nötig, die meist etwas gelblich gefärbten ionischen Flüssigkeiten zu entfärben. Dazu sind in der Literatur zahlreiche Methoden wie die Behandlung mit Aktivkohle<sup>16</sup>, Silica<sup>17</sup> oder Aluminiumoxid<sup>18</sup> beschrieben.

### 1.1.2 Eigenschaften und Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

Aufgrund ihres ionischen Aufbaus ergeben sich für die ionischen Flüssigkeiten interessante Eigenschaften. So sind sie nicht entzündlich, besitzen einen äußerst geringen Dampfdruck, und eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität. Zusätzlich zeichnen sie sich durch elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Polarität aus. Gerade die Polarität und die damit verbundenen Lösungsmitelegenschaften lassen sich gezielt steuern und machen sie für industrielle Prozesse interessant. In der Literatur gibt es bereits einen guten Überblick über zahlreiche industrielle Anwendungsmöglichkeiten von ionischen Flüssigkeiten.<sup>6, 4a, 19</sup>

Das zurzeit wohl erfolgreichste Beispiel für die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten bei einem industriellen Prozess ist der BASIL<sup>TM</sup>-Prozess (engl. „Biphasic acid scavenging utilising ionic Liquids“), welcher 2003 von BASF entwickelt wurde.<sup>20</sup> Dieser Prozess dient zur Herstellung von Alkoxyphenylphosphinen, welche als Vorstufe für die Produktion von Photoinitiatoren verwendet werden. Diese Alkoxyphenylphosphine werden im Allgemeinen durch die Reaktion von Chlorphenylphosphinen mit Alkoholen gewonnen. Da bei dieser Reaktion stöchiometrische Mengen an  $\text{HCl}$  freigesetzt werden, wird eine Base - gewöhnlich ein tertiäres Amin - zugegeben, um die Säure abzufangen. Da das dabei gebildete Produkt Triethylammoniumchlorid eine dichte Suspension darstellt, wird die weitere Aufarbeitung erschwert, was zu einer verringerten Ausbeute führt.



**Schema 1** Schematische Darstellung des BASIL<sup>TM</sup>-Prozesses von BASF.

Bei dem oben genannten BASIL<sup>TM</sup>-Prozess (Schema 1) wird das klassische Amin durch die Flüssigkeit 1-Methylimidazol ersetzt, welche nach dem Abfangen der Salzsäure zu 1-

Methylimidazoliumchlorid reagiert.<sup>21</sup> Diese gebildete ionische Flüssigkeit bleibt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen flüssig und bildet aufgrund der Mischungseigenschaften eine zusätzlich Phase aus, die sich unterhalb der Produktphase befindet. Dadurch lässt sich das Produkt durch einfaches Dekantieren abtrennen. Durch die Deprotonierung der ionischen Flüssigkeit mit Natriumhydroxid kann 1-Methylimidazol wieder regeneriert und in den Prozess rückgeführt werden. Interessanterweise fungiert die ionische Flüssigkeit auch als nucleophiler Katalysator, welche zu einer erhöhten Rate der Phosphorylierung und damit auch zu einer höheren Produktivität des Reaktors führt.

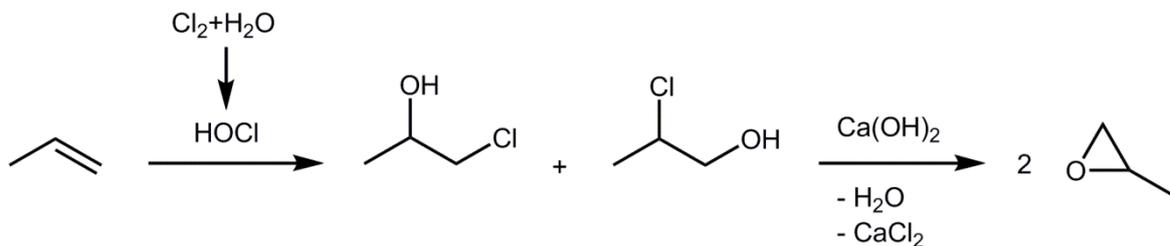
Auch bei der zweiten Anwendung spielt die Löslichkeit und Abtrennung der ionischen Flüssigkeit eine entscheidende Rolle. In dem sogenannten Difasol (Zweiphasig) bzw. Dimersol (Homogen) Prozess werden leichte Olefine wie Ethylen, Propylen und Buten zu gering verzweigten Hexen- oder Octenverbindungen dimerisiert. Als Katalysatoren werden dabei kationische Nickelkomplexe der allgemeinen Form  $[\text{LNiCH}_2\text{R}_9][\text{AlCl}_4]$  ( $\text{L} = \text{PR}_3$ ) verwendet und mit Chloralkylaluminumverbindungen wie  $\text{EtAlCl}_2$  aktiviert.<sup>22</sup> Dabei dienen Chloraluminatschmelzen sowohl als Lösungsmittel als auch als Cokatalysator.<sup>23, 24</sup> Aufgrund seines ionischen Charakters bleibt der Nickelkatalysator in der ionischen Flüssigkeit gelöst und immobilisiert. Außerdem besteht keine Mischbarkeit zwischen Produkt und ionischer Flüssigkeit. Der Reaktor kann somit im Durchfluss betrieben werden und das Produkt im Anschluss durch einfaches Dekantieren von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt werden.<sup>25, 26</sup> Diese beiden Prozesse demonstrieren anschaulich, auf welcher eleganten Weise die vielseitigen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, vor allem Mischbarkeit und Löslichkeit, auch im industriellen Maßstab genutzt werden können.

## 1.2 Epoxidierung von Olefinen

### 1.2.1 Industrielle Epoxidierungsprozesse

Die Epoxidierung von Olefinen ist für die Wissenschaft als auch für die chemische Industrie von sehr hohem Interesse.<sup>27</sup> Dies liegt vor allem an der breiten Verwendung von Epoxiden als wichtige Zwischenverbindungen zur Synthese zahlreicher Feinchemikalien aus unterschiedlichsten Bereichen wie Pharmazie, Nahrungsmittel und Kosmetika.<sup>28, 29, 30</sup> Von noch größerer Bedeutung ist die Umsetzung von Epoxiden zu den entsprechenden Glykolen, welche als Monomere zur großindustriellen Polymersynthese von Polyglykolen, Polyamiden und Polyurethanen verwendet werden.<sup>31</sup>

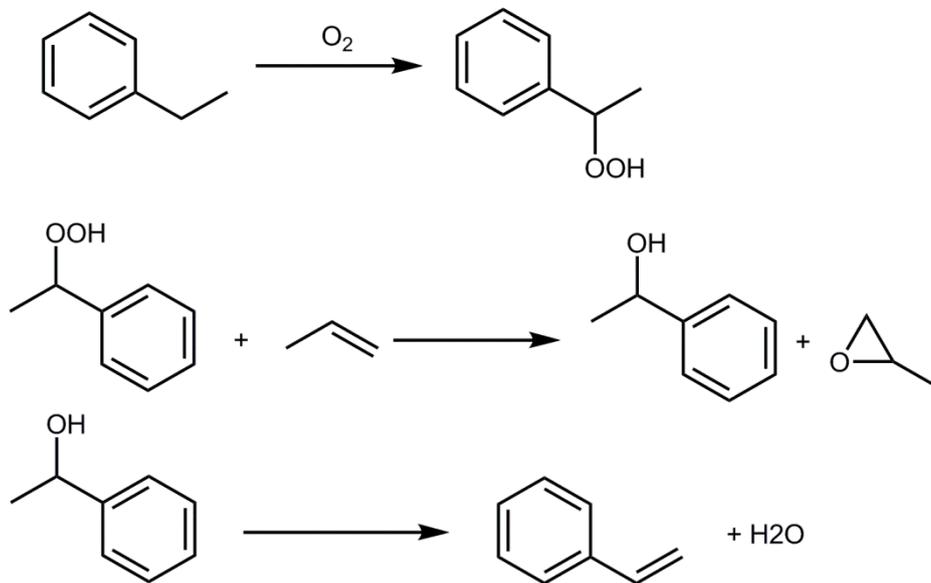
Die technische Synthese von Ethylenoxid (EO) erfolgt durch direkte Oxidation aus Ethylen mit molekularem Sauerstoff über Silbermonopartikeln auf  $\beta$ -Aluminiumoxid als Katalysator.<sup>32</sup> Für die Oxidation von Propylen zu Propylenoxid (PO) müssen Mediatoren verwendet werden, da eine Oxidation der Allylbindung zwar möglich ist, aber nur in einer geringen Selektivität zu dem gewünschten PO führt. Zunächst wurde in dem entwickelten Chlorhydrinprozess Propylen mit Hypochloriger Säure, welche intermediär aus Chlor und Wasser erzeugt wurde, zu Chlorhydrin umgesetzt (Schema 2).<sup>33</sup>



**Schema 2** Schematische Darstellung des Chlorhydrinprozesses zur Herstellung von Propylenoxid.

Da das verwendete Oxidationsmittel Chlor jedoch zu ökonomisch unbrauchbarem Calciumchlorid umgesetzt wird, ist der Prozess sehr unwirtschaftlich. Dagegen wird bei der indirekten Propenoxidation im SM/PO-Verfahren Ethylbenzol als Mediator verwendet und als Nebenprodukt monomeres Styrol (SM) erhalten (Schema 3). Der Prozess kann auch mit Isobutan als Mediator und *tert*-Butanol als Nebenprodukt geführt werden. Zunächst wird Ethylbenzol mit molekularem Sauerstoff zu Ethylbenzoylhydroperoxid oxidiert. Bei der Epoxidierung von Propylen können zwei Prozesse unterschieden werden. Bei dem Halcon/Arco-Verfahren<sup>34, 35</sup> findet die Oxidation homogen an gelöstem

Molybdännaphthenat statt, während sie bei dem Shell-Prozess<sup>36,37</sup> heterogen an festem Titanoxid/SiO<sub>2</sub> abläuft.



**Schema 3** Indirekte Propenoxidation im SM/PO-Verfahren nach Halco/Arco oder Shell.

Da auch bei diesem Verfahren eine große Menge an Abfallprodukten entsteht, wurde der HPPO-Prozess von Evonik, Dow Chemicals und BASF entwickelt, welcher der heutzutage modernste Prozess zur Propylenoxidsynthese ist (Schema 4). Bei diesem Prozess wird ein Titansilikatkatalysator (TS-1) eingesetzt, der mit Edelmetallen wie Platin oder Palladium modifiziert ist.<sup>38</sup> Damit wird das benötigte Wasserstoffperoxid *in situ* hergestellt und es fällt als einziges Nebenprodukt Wasser an.



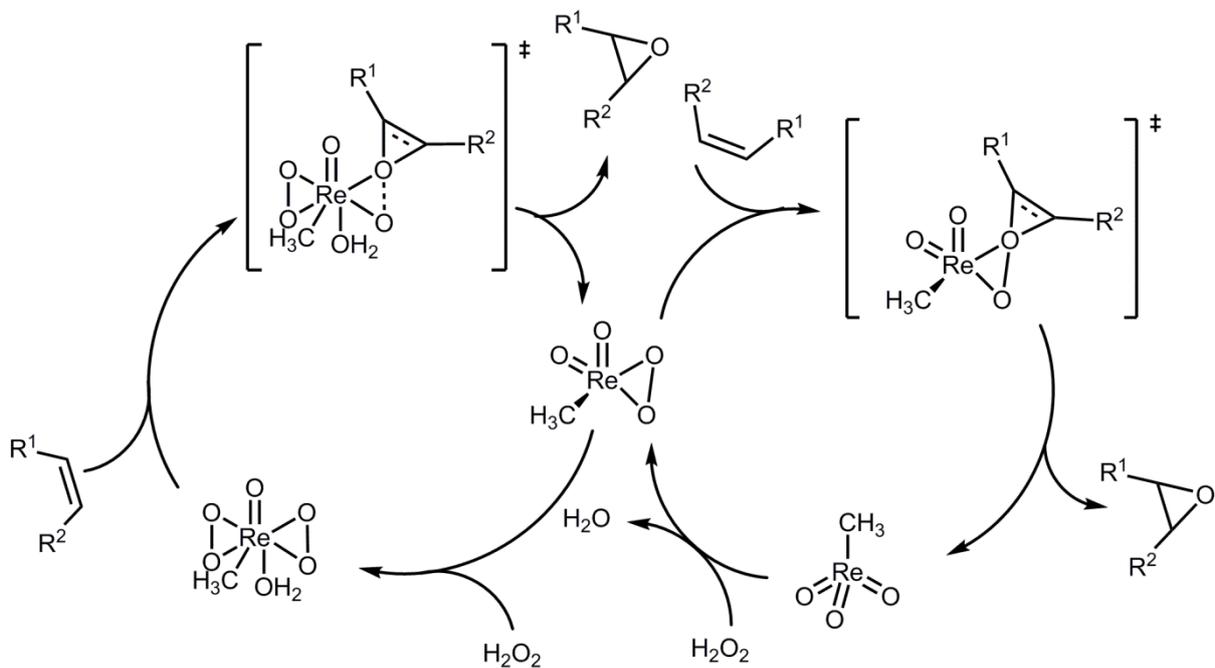
**Schema 4** Schematische Darstellung des HPPO-Verfahrens.

### 1.2.2 Molekulare Epoxidierung mit Methyltrioxorhenium

Methyltrioxorhenium (MTO) wurde zuerst 1979 von Beattie und Jones durch die Oxidation von Trimethyldioxorhenium an Luft mit großem Aufwand aber geringer Ausbeute hergestellt.<sup>39</sup> Ähnlich wie auch bei den ionischen Flüssigkeiten dauerte es Jahre, bis das Potential dieser Verbindung entdeckt wurde. Zunächst gelang es Herrmann *et al.* ausgehend von Tetramethylzinn und Dirheniumheptoxid eine effiziente Syntheseroute zu entwickeln.<sup>40</sup> Diese wurde später von Herrmann *et al.* nochmals in Sachen Effizienz, Ökologie und Kosten verbessert, indem vor allem das toxische Tetramethylzinn ausgetauscht wurde und die Stoffbilanz durch die Verwendung von  $\text{AgReO}_4$  anstelle von Dirheniumheptoxid optimiert wurde.<sup>41</sup> Das Silberperrhenat wird in einem ersten Schritt durch Essigsäurechlorid acetyliert und somit aktiviert. Dieser Schritt begünstigt eine Synthese in großem Maßstab, da zum einen kein feuchtigkeitsempfindliches Dirheniumheptoxid verwendet wird um zum anderen keine Rheniumverbindungen als Abfall anfallen. Nach der anschließenden Methylierung mit Methylzinkacetat wird MTO in hohen Ausbeuten erhalten. Diese Route ist die bis heute modernste und effizienteste zur Herstellung von MTO.

Durch die Herstellung von MTO in großem Maßstab und hoher Reinheit war es möglich, weitere Untersuchungen durchzuführen und Anwendungen zu finden. So zählt MTO zu einem der am besten untersuchten molekularen Katalysatoren mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Liganden und einer breiten Anwendung in zahlreichen katalytischen Reaktion wie Olefinmetathese<sup>42</sup>, Aldehydolefinierung<sup>43</sup>, Deoxydehydratisierung<sup>44</sup>, Dehydratisierung von Alkoholen<sup>45</sup> und C-O Bindungsspaltung von Lignin-Modellverbindungen<sup>46</sup>.

Die bekannteste von MTO katalysierte Reaktion ist jedoch die Epoxidierung von Olefinen (Schema 5). Dabei reagiert MTO zunächst mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu dem Monoperoxokomplex  $[(\text{CH}_3)\text{Re}(\eta^2\text{-O}_2)\text{O}_2]$ . Dieser steht in einem Gleichgewicht mit MTO und ist bereits katalytisch aktiv, konnte jedoch nie isoliert werden.<sup>47</sup> Es hat sich gezeigt, dass die Teilnahme des Monoperoxokomplexes im katalytischen Zyklus vor allem von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration abhängig ist. Bei einer Konzentration von 30% oder weniger nimmt auch der Monoperoxokomplex an dem katalytischen Prozess teil. Bei einer höheren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration wird der Monoperoxokomplex in den Bisperoxokomplex  $[(\text{CH}_3)\text{Re}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  überführt, welcher ab einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von 85% die einzige Spezies darstellt.<sup>48</sup> Für beide Katalysezyklen gilt ein konzertierter Mechanismus als wahrscheinlich, in welchem die elektronenreiche Doppelbindung des Olefins ein Sauerstoffatom des Peroxids angreift.<sup>49</sup>



**Schema 5** Schematische Darstellung des Katalysezyklus von MTO zur Epoxidierung von Olefinen.

Aufgrund der starken Lewis-Acidität des Rheniums kann es bei empfindlichen Substraten wie Styrol zu einer Ringöffnung und Bildung von Diolen kommen. Trotz der schnellen Reaktionszeit und der hohen Ausbeuten ist eine Rezyklisierung des Systems nur zum Teil möglich. Es wird angenommen, dass MTO zu Perrhenat zerfällt, welches für die weitere Katalyse als inaktiv gilt.

### 1.3 ILS in der Epoxidierung von Olefinen mit molekularen Katalysatoren

Molekulare Katalysatoren finden in der chemischen Industrie breite Anwendung in unterschiedlichen Bereichen wie Oxidation<sup>50</sup>, Hydroformylierung<sup>51</sup>, Transferhydrierung<sup>52</sup>, Hydrierung<sup>53</sup>, Carbonylierung<sup>54</sup> und Hydrocyanierung<sup>55</sup>. Die Vorteile der homogenen Katalyse sind dabei die Verwendung von meist milden Reaktionsbedingungen wie niedriger Druck, moderate Temperatur sowie eine erhöhte Selektivität und Aktivität im Gegensatz zu heterogenen Katalysatoren. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass molekulare Katalysatoren maßgeschneidert hergestellt werden können und strukturell weitaus anspruchsvoller sind als heterogene Systeme. Bei den für die katalytische Epoxidierung von Olefinen etablierten Systeme von Katsuki-Sharpless<sup>56</sup>, Kochi-Jacobsen<sup>57</sup>, Herrmann<sup>58</sup> basierend auf molekularen Übergangsmetallkatalysatoren der Metalle V, Mo, Mn, Re, W, Ti wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>59, 60, 61</sup> Trotz dieser Vorteile besitzen die meisten homogenen Systeme den wesentlichen Nachteil der erschwerten Abtrennung und Wiederverwendung des eingesetzten Katalysators. Dies kann zu hohen Kosten in der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sowie einer Verunreinigung der Produkte mit Katalysatorrückständen führen, wodurch die Ausbeute erniedrigt wird. Neben der Immobilisierung des Katalysators gibt es noch eine weitere Möglichkeit die Vorteile der homogenen Katalyse mit der Rückgewinnung und Rückführung des Katalysators zu verbinden. Die Anwendung eines mehrphasigen Systems unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, deren Mischungs- und Löslichkeitsverhalten durch zielgerichtete Synthese perfekt an die entsprechenden Anforderungen angepasst werden kann. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in der Katalyse ist in der Literatur bereits ausführlich beschrieben.<sup>6</sup> Auch für den Fall der katalytischen Oxidation<sup>62</sup> oder speziell der Epoxidierung<sup>63</sup> von Olefinen gibt es zahlreiche Beispiele. Neben dem verbesserten Recycling besitzen ionische Flüssigkeiten auch andere Vorteile wie die Erhöhung der Reaktivität aufgrund ihrer Säure/Base Eigenschaften. Die Performance eines Katalysators in ionischen Flüssigkeiten hängt dabei vor allem von der Löslichkeit des Katalysators in der entsprechenden ionischen Flüssigkeit ab.

### 1.3.1 Vanadium, Eisen, Ruthenium

Von molekularen Epoxidierungskatalysatoren der Metalle Vanadium, Eisen und Ruthenium sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen ionische Flüssigkeiten verwendet wurden.

2012 testeten Conte *et al.* verschiedene Vanadium(V)-Komplexe bei der Epoxidierung von Cycloocten mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel in Acetonitril und  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  als Lösungsmittel.<sup>64</sup> Die höchste Ausbeute an 1,2-Epoxycyclooctan (ECO) unter Verwendung der ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel betrug 25% nach 4 Stunden Reaktionszeit und unterlag damit Acetonitril mit 53% Ausbeute nach 5 Stunden Reaktionszeit.

Auch bei Ruthenium ist nur ein Fall in der Literatur bekannt, in dem ionische Flüssigkeiten bei der Epoxidierung von Olefinen eingesetzt wurden. Romero und Rodríguez beschrieben im Jahr 2011 die Synthese eines NHC-Ru-Komplexes, welchen sie in der Epoxidierung von aliphatischen und zyklischen Alkenen bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  als Oxidationsmittel einsetzten.<sup>65</sup> Es hat sich gezeigt, dass die Ausbeuten für Styrol, 1-Octene und 4-Vinylcyclohexen signifikant besser waren, wenn reines  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Selektivitäten jedoch wurden durch den Zusatz der ionischen Flüssigkeit bei allen verwendeten Substraten – außer 4-Vinylcyclohexen – geringfügig erhöht. Bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeit konnte der Katalysator bis zu zehnmal wiederverwendet werden, wobei der Umsatz konstant bei 98% blieb.

Bei der Epoxidierung einiger Alkene mit dem Eisenporphyrinkatalysator  $\text{Cl}_8\text{TPPS}_4\text{Fe}(\text{III})$  in einem zweiphasigen Gemisch aus IL und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten angemessene bis gute Ausbeuten erzielt werden.<sup>66</sup> Das verwendete homogene System aus einer Lösung  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (v/v 1:1) war dem zweiphasigen System IL/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der Ausbeute an Styroloxid und ECO unterlegen. Außerdem konnte der Katalysator vier- bis fünfmal rezykliert werden, mit konstanten Ausbeuten von 62% nach fünf Zyklen. Die gleiche Gruppe verwendete 2012 verschiedene Eisen(III)-Porphyrinkatalysatoren für die Epoxidierung von Guggulsteron in  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel. Bei dem Komplex  $\text{Cl}_8\text{TPPS}_4\text{Fe}(\text{III})$  zeigte sich eine höhere Ausbeute (34%) des gewünschten Produkts unter Verwendung der IL im Vergleich zu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (16%).<sup>67</sup> Es wurde auch der Einfluss unterschiedlicher Fe(III)-Katalysatoren auf elektronenarme und elektronenreiche Doppelbindungen mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln untersucht. Dabei zeigte sich ein signifikanter Anstieg der Ausbeute, wenn ionische Flüssigkeiten verwendet wurden.<sup>68</sup>

Neto *et al.* verwendeten 2012 Fe(III)-Komplexe, die mit Imidazoliumkationen verbrückt wurden, für die Epoxidierung von Alkenen in verschiedenen ILs ([bmim][X]; X= BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, NTF<sub>2</sub>) mit Luft oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel. Bei der Epoxidierung von Methyloleat konnten gute Ausbeuten des entsprechenden Epoxids mit ausgezeichneter Selektivität erzielt werden. Die Ergebnisse unterschieden sich zwar kaum von den Reaktionen ohne Verwendung ionischer Flüssigkeiten, aber dafür konnte der Katalysator bis zu zehn Mal ohne Verlust der Aktivität wiederverwendet werden, wenn Luft als Oxidationsmittel verwendet wurde.<sup>69</sup>

### 1.3.2 Molybdän

Im Jahr 2009 beschrieben Valente *et al.* einen Dioxomolybdän(VI)-katalysator mit einem anionischen *N,O*-Oxazolin-Liganden zur Epoxidierung von *Trans*- $\beta$ -Methylstyrol. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln, unter anderem die ionischen Flüssigkeiten ([bmpy][BF<sub>4</sub>] und [bmpy][PF<sub>6</sub>]), hat sich gezeigt, dass bessere Ausbeuten erzielt wurden, je höher die Polarität der IL war. Dies kann mit der erhöhten Löslichkeit des Katalysators in polarerer ILs erklärt werden. Eine entscheidende Beobachtung war, dass das gewünschte Epoxid mit einer Selektivität von 100% nur erzielt wurde, wenn ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel verwendet wurden.<sup>70</sup> Bei dem Versuch den eingesetzten Katalysator wiederzuverwenden, zeigte sich jedoch eine Zersetzung des Katalysators.

Die Gruppe um Abrantes *et al.* verwendete Cyclopentadienyl-Molybdänkomplexe, die mit einer Aminosäure funktionalisiert waren, zur Epoxidierung von *Trans*- $\beta$ -Methylstyrol in [bmim][BF<sub>4</sub>] bei Raumtemperatur und 1 mol% Katalysator mit TBHP als Oxidationsmittel.<sup>71</sup> Trotz der guten Löslichkeit des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit war der Umsatz geringer als mit aprotischen organischen Lösungsmitteln wie CH<sub>3</sub>CN.

Kühn *et al.* haben verschiedene Molybdänkomplexe zur Epoxidierung von Cycloocten in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten verwendet. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und einer Konzentration von 1 mol% Katalysator durchgeführt. Es konnten quantitative Umsätze nach einer Stunde Reaktionszeit erreicht werden.<sup>72</sup> Bedeutend war, dass bei der Verwendung eines *ansa*-verbrückten Cp-Molybdänkomplexes die Konzentration sogar auf 0.05 mol% reduziert werden konnte, was einer TOF von über 44.000 h<sup>-1</sup> entspricht. Dies stellt laut Autoren die höchste bekannte TOF für einen molekularen Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen dar. Die TOF (engl. „turn over frequency“) entspricht dabei der

Molmenge an Produkt bezogen auf die Anzahl der aktiven Zentren des Katalysators pro Zeiteinheit und wurde nach 5 Minuten Reaktionszeit bestimmt.

Die Verwendung eines fluorierten Organomolybdänkomplexes wurde von derselben Gruppe ebenfalls untersucht und ergab eine geringere Aktivität (93% Umsatz nach 24 h) aber eine erhöhte Rezyklisierbarkeit des Katalysators (8 Zyklen) ohne Verlust an Aktivität.<sup>73</sup>

Eine Reihe von Dioxomolybdän(VI)-Komplexen der allgemeinen Form  $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$  mit Halogen-, Methyl-, und Bis-methoxycarbonyl-bipyridin-Liganden wurden bei der Epoxidierung von Cyloocten mit TBHP als Oxidationsmittel eingesetzt und zeigten eine vierfach höhere Aktivität in RTILs als in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>74</sup> Die Rezyklisierung des Systems führte zu einem geringen Verlust an Aktivität (80% Umsatz nach dem dritten Zyklus bei 4 Stunden Reaktionszeit). Die Löslichkeit des Komplexes in der ionischen Flüssigkeit spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Bei der Verwendung von Thiocyanato-Dioxomolybdän(VI)-Komplexen als Katalysator bei der Epoxidierung von Cyloocten mit TBHP als Oxidationsmittel in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{Bmpy}][\text{BF}_4]$  zeigte sich eine starke Abhängigkeit der erzielten Ausbeute von der Löslichkeit der Komplexe in der ionischen Flüssigkeit.<sup>75</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Gonçalves *et al.* bei der Epoxidierung von Cyloocten mit kationischen *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplexen und schwach koordinierenden Anionen berichtet.<sup>76</sup> Interessant ist vor allem die Tatsache, dass die Autoren selbst bei der Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder wässrigem TBHP als Oxidationsmittel keine Bildung von Diolen beobachten konnten.

Bei der Epoxidierung von Methyloleat mit Diiodo-Tricarbonylmolybdän(II)-Komplexen in TBHP konnte durch die Verwendung von  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  als Cosolvent der Umsatz an 9, 10-Epoxy-stearinsäure-methylester (MES) erhöht werden. Außerdem konnte der Katalysator nach der Reaktion von der IL abgetrennt werden und zeigte bei einer weiteren Verwendung eine ähnlicher Aktivität.<sup>77</sup>

Bei der Epoxidierung einer technischen Mischung aus Methyloleat und Methyllinoleat mit dem Oxo-Diperoxokomplex  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$  (QOH= 8-Quinilinol) konnten die Umsätze, Selektivitäten und TOFs gesteigert werden, wenn  $[\text{hydemim}][\text{BF}_4]$  als Additiv zu einem organischen Lösungsmittel ( $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{EtOH}$ ) zugesetzt wurde.<sup>78</sup> Der positive Effekt wird dabei dem polaren Charakter des  $\text{BF}_4^-$  Anions zugeschrieben. Der Katalysator in der IL-Phase konnte mindestens fünfmal rezykliert werden ohne Verlust an Selektivität und mit nur einem geringen Verlust an Umsatz.

Royo *et al.* setzten Dioxomolybdän(VI)-Komplexe mit chiralen Oxazolin-Liganden bei der Epoxidierung von Olefinen ein, mit angemessenen bis gute Ausbeuten bei *cis*-Cycloocten. Bei der Epoxidierung von Limonen zeigte sich eine ausschließliche Selektivität für das *trans*-1,2-(R)-Limonenoxid, wenn der bimetalliche Katalysator in der ionischen Flüssigkeit [bmpy][NTf<sub>2</sub>] oder [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] eingesetzt wurde.<sup>79</sup> Der gleiche Katalysator konnte in dem System [bmim][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bis zu fünfmal rezykliert werden.

Galindo *et al.* testeten mehrere Molybdän(VI)-Verbindungen für die Epoxidierung von Olefinen mit der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] als Lösungsmittel.<sup>80</sup> Dabei hat sich gezeigt, dass die Ausbeute an Epoxid stark von der Löslichkeit der Katalysatoren in den IL abhängt. Darüber hinaus konnte die Bildung von Diolen sowohl durch den Zusatz von passenden *N*-Donorbasen als auch durch die Limitierung von Wasser im System verringert werden.<sup>81, 82</sup> Dabei stellten sich Pyrozole als die effizientesten Additive heraus.

Polyoxometallate (POM) der Formel [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> wurden mit verschiedenen schwach koordinierenden Kationen (engl. „weakly coordinating cations, WCC“) wie [Bmim]<sup>+</sup> oder [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>im]<sup>+</sup> kombiniert und in der Epoxidierung von Olefinen mit verschiedenen Oxidationsmitteln in unterschiedlichen Lösungsmitteln, darunter ionische Flüssigkeiten, verwendet.<sup>83</sup> Die besten Ergebnisse konnten dabei mit den IIs [Bmim][PF<sub>6</sub>] und [Bmim][NTf<sub>2</sub>] erzielt werden, waren jedoch der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel unterlegen.

### 1.3.3 Wolfram

Mit [bmim][PF<sub>6</sub>] als Lösungsmittel in der Epoxidierung von Olefinen mit Polyoxowolframaten konnte eine signifikante Erhöhung der Aktivität gegenüber organischen Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> beobachtet werden.<sup>84</sup> Bei der Untersuchung einer Reihe unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten hat sich gezeigt, dass das Gegenion einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität hat. Bonchio *et al.* setzten Mikrowellenbestrahlung zur Aktivierung des Katalysators [γ-SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>(PhPO)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> bei der Epoxidierung von Olefinen in ionischen Flüssigkeiten ein. Dabei konnten in hydrophoben ILs quantitative Umsätze und sehr hohe Selektivitäten erzielt werden. Weitere Untersuchungen des mehrphasigen Systems Substrat/IL/Oxidationsmittel haben gezeigt, dass Wasser einen negativen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat.<sup>85</sup>

Hou *et al.* kombinierten Wolfram-POMs mit Imidazoliumkationen unterschiedlicher Kettenlänge und verwendeten diese als Katalysatoren zur Epoxidierung von Cycloocten mit

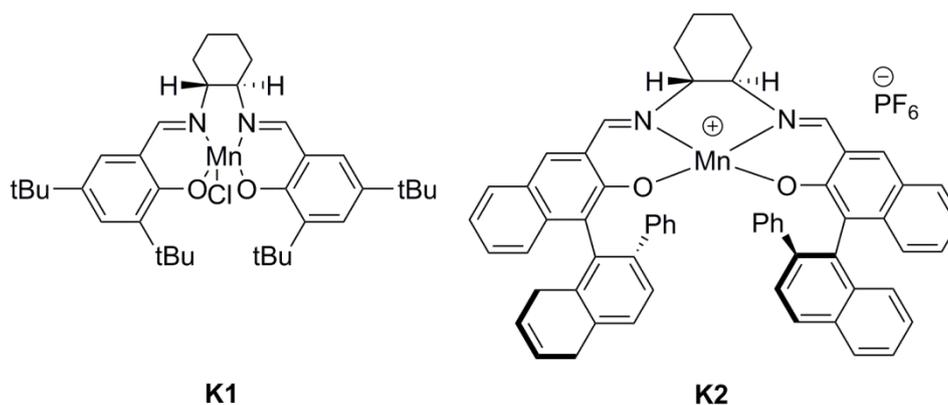
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel.<sup>86</sup> Sie konnten zeigen, dass die Länge der Alkylkette des Imidazoliumkations von entscheidender Bedeutung für die Aktivität des Katalysators ist, da durch diesen ein Phasentransfer ermöglicht werden würde.

Lui *et al.* kombinierten im Jahr 2009 Wolfram-POMs der Formel [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> mit *N*-Dodecylpyridiniumkationen (Dopy), und verwendeten diese ionische Verbindung als Katalysator bei der Epoxidierung von Alkenen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel in einer Mischung aus den amphipathischen ionischen Flüssigkeiten [Bpy][BF<sub>4</sub>] und [Dopy][BF<sub>4</sub>].<sup>87</sup> Es konnte ein Umsatz von 88% *cis*-Cycloocten mit einer Selektivität von 95% für ECO erzielt werden. Darüber hinaus konnte der Katalysator bis zu sechsmal wiederverwendet werden.

Die Gruppe von Döring *et al.* stellten verschiedene penta- und hexa-alkylierte Guanidinium-basierte ionische Flüssigkeiten her und setzten sie als Lösungsmittel bei der Epoxidierung von Cycloocten mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel und dem Venturello Komplex [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][PO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>4</sub> als Katalysator ein.<sup>88</sup> Die Ausbeuten reichten von angemessen bis gut, abhängig von dem Substituenten an dem Guanidiniumrest. Außerdem wurde die Mischbarkeit der IL mit Wasser durch die Art des Anions stark beeinflusst. Der Katalysator konnte für drei aufeinanderfolgende katalytische Reaktionen verwendet werden.

### 1.3.4 Mangan

El-Hiti *et al.* verwendeten einen Katsuki Mn-Salen-Katalysator (Abbildung 2, rechts) mit 4-Phenylpyridin-*N*-oxid als axialen Liganden und NaOCl als Oxidationsmittel bei der Epoxidierung von 1,2-Dihydronaphthalen in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten.<sup>89</sup> Die besten Ergebnisse konnten mit einer Mischung aus [bmim][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:3 v/v) erzielt werden (99% Umsatz, 99% Selektivität, 95% ee).



**Abbildung 2** Strukturen von Jacobson (**K1**, links) und Katsuki (**K2**, rechts) Mn-Salen-Katalysatoren.

In Jahr 2000 berichteten Song und Roh zum ersten Mal von dem Einsatz eines Jacobsen Mn-Salen-Katalysators (Abbildung 2, links) bei der Epoxidierung von Olefinen mit NaOCl als Oxidationsmittel bei 0°C in einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/[bmim][PF<sub>6</sub>] (4:1 v/v).<sup>90</sup> Es wurden gute bis exzellente Ausbeuten erzielt. Das System konnte bis zu fünfmal rezykliert werden. Für 2,2-Dimethylchromen jedoch wurde dabei ein signifikanter Verlust an Aktivität beobachtet. Die Ausbeute verringerte sich von anfänglich 86% auf 53% nach dem fünften Zyklus.

Bernardo-Gusmao *et al.* setzen den gleichen Katalysator bei der selektiven Epoxidierung von Limonen in [bmim][BF<sub>4</sub>] ein.<sup>91</sup> Es konnte ein angemessener Umsatz von 74% mit einem Diastereomerenüberschuss von 74% erreicht werden. Jedoch konnten vergleichbare Ergebnisse in organischen Lösungsmitteln mit geringerer Katalysatorkonzentration erreicht werden.

Dimerisierte Jacobsen-Komplexe wurden von Tang und Wu *et al.* im Jahr 2011 hergestellt und als Katalysatoren bei der Epoxidierung von 6-Chloro-2,2-Dimethylchromen in [bmim][PF<sub>6</sub>] mit NaOCl als Oxidationsmittel eingesetzt.<sup>92</sup> Bei einer Temperatur von 0 °C konnten Ausbeuten von bis zu 92% und ein Enantiomerenüberschuss von 94% erzielt werden. Darüber hinaus konnte der Katalysator bis zu sechsmal rezykliert werden.

Bei einer umfangreichen Studie zur Epoxidierung von unfunktionalisierten Olefinen mit dem Katalysator **K1** (Abbildung 2) konnten Zhang *et al.* zeigen, dass die Zugabe von organischem Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute an Epoxid hat.<sup>93</sup> Sie verwendeten elektrolytisch erzeugtes NaOCl in einer Mischung aus IL/NaCl/NaOH/H<sub>2</sub>O mit den ionischen Flüssigkeiten [bmim][X] (X= BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>). Nach Zugabe von organischem Lösungsmittel konnte eine Abnahme der Epoxidausbeute für [bmim][PF<sub>6</sub>] beobachtet werden, während die Verwendung von [bmim][BF<sub>4</sub>] sogar zu einer leichten Steigerung der Ausbeute führte. Zusätzlich zeigte sich, dass bei der Verwendung eines axialen Liganden wie NH<sub>4</sub>OAc die Aktivität in allen vier Reaktionsmedien abnahm.<sup>94</sup>

Im Jahr 2013 berichtete Abdi *et al.* vom Einsatz eines Jacobsen Komplexes **K1** (Abbildung 2, links) als Katalysator für die Epoxidierung von Olefinen in verschiedenen organischen Carbonaten als Lösungsmittel und UHP als Oxidationsmittel. Bei einem Experiment wurde auch eine Mischung aus [bmim][PF<sub>6</sub>] und Methanol als Lösungsmittel verwendet und es konnten bei Styrol als Substrat Ausbeuten von 99% erzielt werden. Bei der

Verwendung einer Mischung aus Dimethyl- oder Propylencarbonat wurde jedoch eine höhere Aktivität beobachtet.<sup>95</sup>

Im Jahr 2005 verbrückten Chen *et al.* Imidazoliumkationen über *N*-Alkyl-Seitenketten mit Mn(II)-Salen-Komplexen und setzten diese geladenen Komplexe in der Epoxidierung von Chalconen mit MCPBA als Oxidationsmittel und *N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid als Cokatalysator in CH<sub>3</sub>CN ein.<sup>96</sup> Durch das Anhängen einer ionischen Verbindung an die Salen-Einheit sollte die Löslichkeit verbessert und damit auch die Aktivität erhöht des Katalysators erhöht werden. Bei der Epoxidierung von konnten Ausbeuten von über 90% an Epoxid nach fünf Zyklen in CH<sub>3</sub>CN erzielt werden.

Den gleichen Ansatz verwendeten Yin *et al.* bei der Synthese eines Jacobsen-Katalysators, indem sie eine Amino-funktionalisierte ionische Flüssigkeit direkt an den Salen-Liganden anhängten.<sup>97</sup> Bei der Epoxidierung von Styrol konnte mit diesem System eine Ausbeute an Styroloxid von 99% erzielt werden ohne Verlust an Aktivität selbst nach zehn Zyklen. Bei der Verwendung der Amino-funktionalisierten IL als Lösungsmittel mit dem unfunktionalisierten Jacobsen-Katalysator **K1** (Abbildung 2, links) konnten nur 75% Ausbeute an Styroloxid erzielt werden und die Ausbeute nahm nach dem dritten Zyklus bereits drastisch ab (38% Ausbeute).

Freire *et al.* führten ergänzend dazu ausführliche Studien über den Einfluss von ILs als Lösungsmittel als auch den Einfluss verschiedener Oxidationsmittel bei der Epoxidierung von 6-Cyano-2,2-Dimethylchromen mit dem Jacobsen-Katalysator durch.<sup>98</sup> Dabei hat sich gezeigt, dass mit 1,3-Alkylimidazolium-ILs generell gute Ausbeuten und gute Enantiomerenüberschüsse erzielt werden konnten. Im Weiteren führte eine Verlängerung der Alkylkette an der Imidazoliumeinheit zu einer Abnahme des Enantiomerenüberschusses, wohingegen die Substitution der C2-Position zu einer Zunahme führte. Die ionische Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] zusammen mit dem Oxidationsmittel NaOCl haben sich dabei als das beste System für die Jacobsen-Epoxidierung herausgestellt.

Li und Xia berichteten über die Epoxidierung von Alkenen mit einem Mn-Porphyrinsystem in einer Mischung aus [bmim]PF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1 v/v) bei Raumtemperatur.<sup>99</sup> Sie untersuchten den Einfluss des Oxidationsmittels, der Substituenten an dem Porphyrinring und der Menge an organischem Lösungsmittel auf die katalytische Leistung des Systems. Es hat sich gezeigt, dass bei Styrol als Substrat der Umsatz um 15% gesteigert werden konnte, wenn PhI(OAc)<sub>2</sub>

anstelle von PhIO als Oxidationsmittel verwendet wurde. Eine Verringerung des Anteils an organischem Lösungsmittel führte zu einer Verbesserung der Katalyse.

Hajian *et al.* berichteten im Jahr 2010 von der Epoxidierung von Olefinen mit den Mn-Porphyrinkatalysatoren Mn(TPP)Cl und Mn(Br<sub>8</sub>TPP)Cl in [bmim][BF<sub>4</sub>] und NaIO<sub>4</sub> als Oxidationsmittel.<sup>100</sup> Die besten Ergebnisse konnten dabei erzielt werden, wenn die IL als Cosolvent zusammen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O eingesetzt wurde.

Androletti und Draye *et al.* verwendeten Pyrrolidinium-basierte ILs als Lösungsmittel für die Epoxidierung von Styrol mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel und Mn-Porphyrinkomplexe als Katalysatoren unter Verwendung von Ultraschall.<sup>101</sup> Es konnte eine Ausbeute von 72% EPO nach einer Stunde Reaktionszeit erhalten werden. Das Ergebnis lag damit weit über dem, was mit der Verwendung eines typischen organischen Lösungsmittels wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5% Ausbeute) erzielt werden konnte. Eine solide Wiederverwertbarkeit des Katalysators gelang jedoch nicht aufgrund von Verunreinigungen in der ionischen Flüssigkeit. Außerdem wurden die Ergebnisse übertroffen, wenn ionische Mn-Porphyrinkatalysatoren verwendet wurden.<sup>102</sup>

Liu und Cai *et al.* stellten im Jahr 2007 Mn-Porphyrinkatalysatoren her, an welchen eine Pyridinium-PF<sub>6</sub>-basierte ionische Flüssigkeiten angeheftet wurde.<sup>103</sup> Bei der Epoxidierung von Styrol mit PhIO als Oxidationsmittel und [bpy][BF<sub>4</sub>] als Lösungsmittel konnte eine Ausbeute von bis zu 98% Styroloxid erzielt werden. Es war zwar möglich den Katalysator wiederzuverwenden, aber nach fünf Zyklen konnte nur noch Benzaldehyd mit einer Ausbeute von 71% erhalten werden. Ähnliche Ergebnisse mit geladenen IL-verknüpften Porphyrinkatalysatoren in Mischungen aus [bmim][BF<sub>4</sub>] und [bnmim][BF<sub>4</sub>] wurden von den Gruppen um Yong, Ding und Liu berichtet.<sup>104, 105, 106</sup>

Chan *et al.* verwendeten ein einfaches System aus Tetramethylammoniumcarbonat und MnSO<sub>4</sub> in [bmim][BF<sub>4</sub>] mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel. Dabei konnten Umsätze von 99% für Styrol und 1,2-Dihydronaphthalen mit ausgezeichneten Selektivitäten erzielt werden.<sup>107</sup> Die gleiche Gruppe verwendete in einem zweistufigen System MnSO<sub>4</sub> in [bdmim][BF<sub>4</sub>] als Lösungsmittel unter einem kontinuierlichen CO<sub>2</sub>-Strom zur Epoxidierung von Alkenen. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde dabei in einem vorgeschalteten Schritt aus einer NaOH-Lösung elektrolytisch generiert.<sup>108</sup> Nach vier Stunden Reaktionszeit konnten Umsätze von bis zu 99% und Selektivitäten von 83% für 1,2-Dihydronaphthalen und Styrol erzielt werden. Eine Rezyklisierung des Katalysators gestaltete sich schwierig, da das vorhandene Mn<sup>2+</sup> die

Elektrolyse behinderte. Durch das komplette Entfernen des Mangans durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nach jedem Zyklus, konnte das System bei einem konstanten Umsatz von 85% bis zu fünfmal rezykliert werden.

Im Jahr 2008 berichteten Han *et al.* ebenfalls von der Epoxidierung von Styrol mit KOH,  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter  $\text{CO}_2$ -Druck.<sup>109</sup> Es konnte ein Umsatz von 95% mit einer Selektivität von 73% gegenüber Styroloxid erzielt werden.

Wong *et al.* nutzten  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  als Katalysator und Peroxyessigsäure als Oxidationsmittel zur Epoxidierung von linearen Alkenen in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten.<sup>110</sup> Es konnten gute bis ausgezeichnete Umsätze für aliphatische Mono- und Dialkenen erzielt werden. Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ohne Zusatz von ionischen Flüssigkeit konnte kein Umsatz von 1-Octen beobachtet werden. Das System konnte bei konstanten Umsätzen bis zu neunmal rezykliert werden. Jedoch musste das nach dem vierten Zyklus gebildete NaOAc entfernt und frisches  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  zugegeben werden.

### 1.3.5 Rhenium

Abu-Omar und Owens beschrieben im Jahr 2000 zum ersten Mal den erfolgreichen Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in der MTO-katalysierten Epoxidierung von Olefinen.<sup>111</sup> In einem homogenen System wurden dabei mehrere unterschiedliche olefinische Substrate eingesetzt und  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  als ionische Flüssigkeit verwendet. Unter Verwendung von 2.0 mol% MTO als Katalysator und 2.0 Äquivalente UHP als Oxidationsmittel konnten exzellenten Ausbeuten erzielt werden. Der Vorteil des verwendeten MTO/UHP-Systems lag vor allem darin, dass eine Diolbildung bei sensitiven Substraten wie 1-Phenylcycloocten verhindert wurde. Auch spielte die einfache Abtrennung von unreaktierten Edukten und Produkten durch Extraktion mit einem geeigneten nicht mischbaren Lösungsmittel eine große Rolle. Kinetische und thermodynamische Studien der Reaktion von MTO mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in unterschiedlichen ILs sowie die Untersuchung des Sauerstofftransfers von dem Monoperoxo- und Bisperoxokomplex von MTO auf das Olefin wurde von dieser Gruppe ebenfalls durchgeführt.<sup>112, 113</sup>

Unter den gleichen Bedingungen, aber mit nur 1.1 Äquivalenten UHP und einer Reaktionszeit von zwei Stunden mit  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  als Lösungsmittel, konnten Qiao und Yokoyama *et al.* vergleichbare Ergebnisse bei der Epoxidierung von Styrol erzielen.<sup>114</sup> Aus einer Reihe von unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten hat sich  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  als am besten

geeignet herausgestellt. Außerdem wurde beobachtet, dass Verunreinigungen mit Halogenid-Ionen in den ionischen Flüssigkeiten zu geringeren Ausbeuten an Styroloxid führten. Der negative Einfluss von Halogeniden bei der Epoxidierung von Olefinen mit MTO ist bereits in der Literatur bekannt. Es wird davon ausgegangen, dass die Halogenid-Ionen durch MTO zu den entsprechenden Sauerstoffsäuren der Halogenide oxidiert werden, welche die Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysieren können.<sup>115, 116</sup>

Die erste Epoxidierung von Olefinen mit MTO in ionischen Flüssigkeiten unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wurde von Kühn *et al.* berichtet.<sup>117</sup> In dieser Arbeit wurde COE in vier unterschiedlichen, mit Wasser ausgewogenen, ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel mit Schiff- und Lewisbase Addukten von MTO umgesetzt. Durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] konnte die höchste Aktivität bei beiden Systemen beobachtet werden.

Saladino *et al.* berichtete im Jahr 2009 von der erfolgreichen Epoxidierung von Monoterpenen mit MTO als Katalysator und UHP als Oxidationsmittel in den ionischen Flüssigkeiten [bmim][BF<sub>4</sub>] und [bmim][PF<sub>6</sub>] als Lösungsmittel.<sup>118</sup> Die Vorteile der ILs lagen vor allem in einer höheren Selektivität für das Epoxid. So konnte durch den Einsatz von ILs anstelle von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei der Epoxidierung von 1(S)-(+)-3-Caren die Selektivität für das gewünschte Produkt von 75% auf 100% gesteigert werden. Interessanterweise kam es nach dem Austausch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen die IL bei der Epoxidierung von Geraniol zu einer Umkehrung der Selektivität.

Bei der Epoxidierung von  $\alpha$ -Pinen mit MTO durch die Gruppe von Kühn zeigte sich bei der Verwendung von [bmim][PF<sub>6</sub>] gegenüber  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel kein Vorteil.<sup>119</sup> Dies wurde auf Probleme mit der Löslichkeit zurückgeführt.

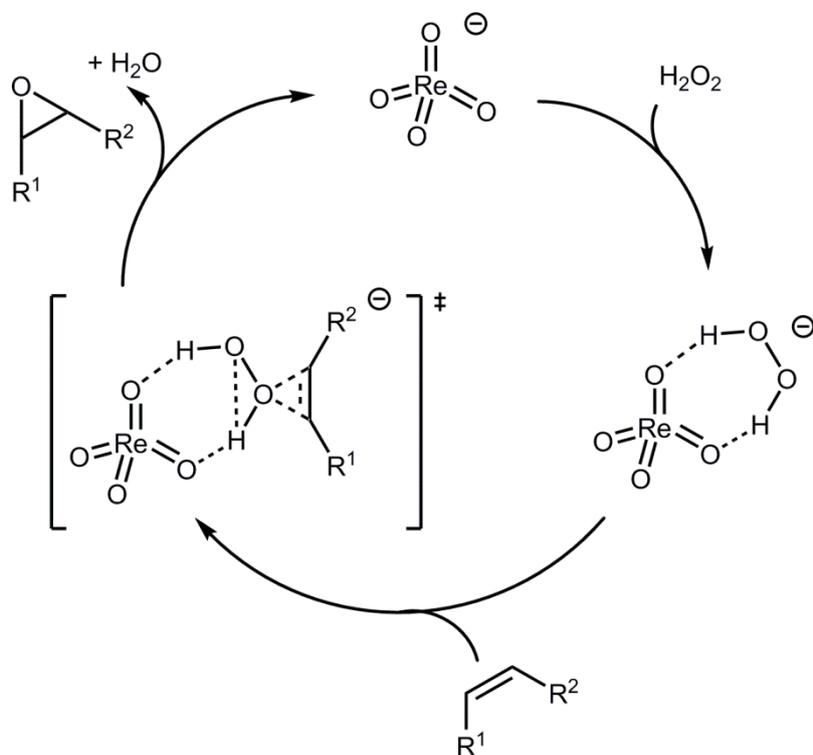
Zhang *et al.* nutzen bei der MTO-katalysierten Epoxidierung von Cyclohexen verschiedene ionische Additive im Verhältnis 10:1 zu MTO.<sup>120</sup> Es hat sich gezeigt, dass dieses System dem bestehenden MTO/Pyridin-System unterlegen war.<sup>121</sup> Jedoch ließ sich in allen Fällen eine Erhöhung der Selektivität beobachten, wenn das Additiv zugefügt wurde.

Wenig später berichtete die gleiche Gruppe von einer Verbindung aus Pyridin-*N*-Oxid, welche über einen Amid-Linker mit einer Imidazoliumeinheit verbrückt wurde.<sup>122</sup> Diese Verbindung wurde anschließend als Ligand in der MTO-katalysierten Epoxidierung von Olefinen mit MeOH als Lösungsmittel und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel verwendet. Es hat sich gezeigt, dass durch den Zusatz von Additiven die Selektivität drastisch erhöht werden

konnte. Der höchste Anstieg konnte dabei bei dem Substrat Styrol von 13% auf 83% beobachtet werden.

Yang *et al.* berichteten als erstes von der erfolgreichen Herstellung wasser- und luftstabiler *N*-Alkylpyridinium-<sup>123</sup> und 1-Methyl-3-Alkylimidazoliumpererrhenate<sup>124</sup>. Die Gruppe von Yue *et al.* beschrieben im Jahr 2013 ebenfalls die Synthese und Charakterisierung von Perrhenat-ILs.<sup>125</sup> Es wurde jedoch keine Anwendung in der Katalyse genannt.

Erst kürzlich wurde die Anwendung von 1-Methyl-3-Alkylimidazoliumpererrhenaten als Aktivator für die Epoxidierung von Olefinen in der Literatur beschrieben.<sup>126</sup> Das ist insoweit interessant, da Perrhenat, als vermutliches Zersetzungsprodukt von MTO, bisher als inaktiv galt.



**Schema 6** Postulierter Mechanismus der Epoxidierung von Olefinen mit Imidazoliumpererrhenaten.

Bei der Verwendung von äquimolaren Mengen an Imidazoliumpererrhenat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel in ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel konnte Cycloocten zu dem entsprechenden Epoxid in exzellenten Ausbeuten umgesetzt werden. Im Vergleich zur Verwendung von MTO als Katalysator liegen zwar sowohl die Temperatur ( $70^\circ\text{C}$ ) als auch die Reaktionszeit (4 Stunden) beträchtlich höher, aber das System konnte erfolgreich bis zu zehn Mal ohne Verlust an Aktivität rezykliert werden. Bei der Verwendung anderer Oxidationsmittel wie UHP oder TBHP war eine deutliche Abnahme der Aktivität zu

beobachten. Die Ergebnisse aus in-situ Raman, FTIR, NMR-Spektroskopie sowie DFT-Rechnungen zeigten eine Wechselwirkung zwischen dem  $\text{ReO}_4^-$  Anion und  $\text{H}_2\text{O}_2$  über Wasserstoffbrückenbindungen. Es wird angenommen, dass die Aktivierung über einen *outer-sphere* Mechanismus abläuft, an dem das Rhenium nicht direkt beteiligt ist. In einem ersten Schritt wird durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein *outer-sphere* Komplex mit  $\text{ReO}_4^-$  über Wasserstoffbrücken gebildet. Anschließend koordiniert das Olefin am aktivierten Wasserstoffperoxid und ein Sauerstoff-Atom wird auf das Olefin übertragen. Schließlich wird das gewünschte Epoxid erhalten und Wasser entsteht als Nebenprodukt. Aufgrund der Nichtmischbarkeit der organischen Verbindungen in der IL kann das Produkt durch Extraktion von der Reaktionsmischung abgetrennt werden und die zurückgehaltene IL in einem weiteren Reaktionszyklus wiederverwendet werden.

## Aufgabenstellung

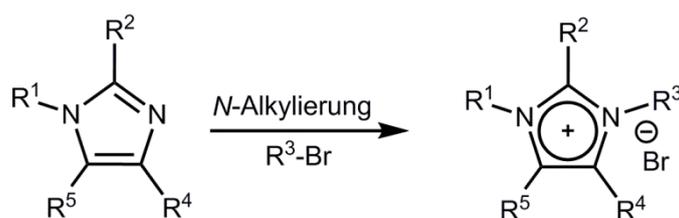
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Imidazoliumperhenate mit unterschiedlichen Substituenten an der Seitenkette sowie der C2-Position des Imidazoliumkations synthetisiert, charakterisiert und als Katalysatoren in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten eingesetzt. Dabei sollte zunächst der Einfluss unterschiedlicher Substitutionsmuster am Imidazoliumkation - wie Alkylierung der C2-Position, Länge und Art der Seitenkette – auf die katalytische Aktivität untersucht werden. Diese Ergebnisse sollen dann mit DFT-Rechnungen der Kationen sowie Daten aus der Hirshfeld-Oberflächenanalyse verglichen werden, um den Einfluss von Substituenten am Imidazoliumkation auf die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation genauer erklären zu können. Zudem soll der Einfluss der Löslichkeit der Imidazoliumperhenate auf die katalytische Aktivität untersucht werden. Ein weiteres Ziel war der Einsatz der Imidazoliumperhenate zur Epoxidierung industriell relevante Olefine wie Propylen und 1-Octen. Hier wurde vor allem auf eine Möglichkeit der Steuerung der Selektivität für das Epoxid genauer untersucht. Ein weiteres Ziel war außerdem die erfolgreiche Rückgewinnung und Wiederverwertbarkeit des Katalysators nach der Katalyse sein.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit war die Untersuchung zur Polymerisation von Vinylimidazoliumperhenaten durch radikalische Polymerisation. Hier sollte vor allem der Einfluss des Quervernetzers auf die katalytische Aktivität des erhaltenen Polymers bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten untersucht werden. Dabei stellte sich die Frage, ob eine Polymerisation von Imidazoliumperhenaten grundsätzlich möglich ist und ob sich daraus Vorteile für die katalytische Aktivität oder die Wiederverwertbarkeit des Katalysators ergeben.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

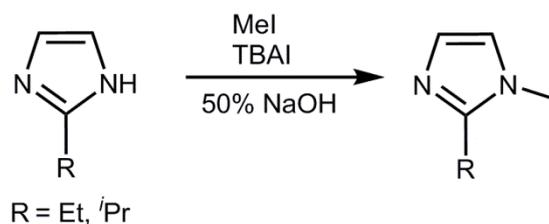
### 2.1 Synthese und Eigenschaften der Imidazoliumperhenate

Die für die Katalyse verwendeten Imidazoliumperhenate wurden in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Ausgehend von dem entsprechenden Imidazolderivat wurden zunächst durch eine *N*-Alkylierung mit dem passenden Bromalkan die Bromidsalze erhalten (Schema 7).<sup>8</sup> Bei den an der C2-Position hydrierten oder methylierten Verbindungen ( $R^2 = \text{H, Me}$ ) konnten alle Substituenten ( $R^1/R^3 = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{Bn}, \text{Bn}^{\text{F}}$ ) problemlos eingeführt werden. Die erhaltenen Verbindungen konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten (80-90%) als farblose bis leicht gelbliche Salze oder Flüssigkeiten erhalten werden. Die bei Raumtemperatur festen Verbindungen wurden in reiner Form durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOAc}$  ( $v/v = 1:2$ ) in reiner Form erhalten.



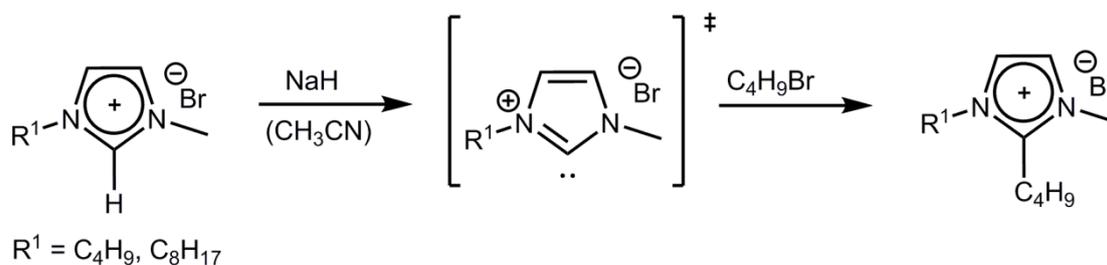
**Schema 7** Allgemeine Synthese der Imidazoliumbromide.

Für Verbindungen mit einem Ethyl-, Isopropyl- oder Butylsubstituenten an der C2-Position musste eine alternative Syntheseroute gewählt werden. Im Falle eines Ethyl- oder Isopropylsubstituenten ( $R^2 = \text{Et, } ^i\text{Pr}$ ) wurde durch eine *N*-Methylierung des C2-substituierten Imidazols das entsprechende Imidazolderivat hergestellt (Schema 8), welches dann in einem weiteren Schritt durch eine *N*-Alkylierung mit dem entsprechenden Bromalkan zu dem Imidazoliumbromid umgesetzt wurde (Schema 7).<sup>127</sup> Die Ausbeuten lagen mit 50% deutlich unter denen der Bromidsalze, die an der C2-Position ein Proton oder eine Methylgruppe besaßen.



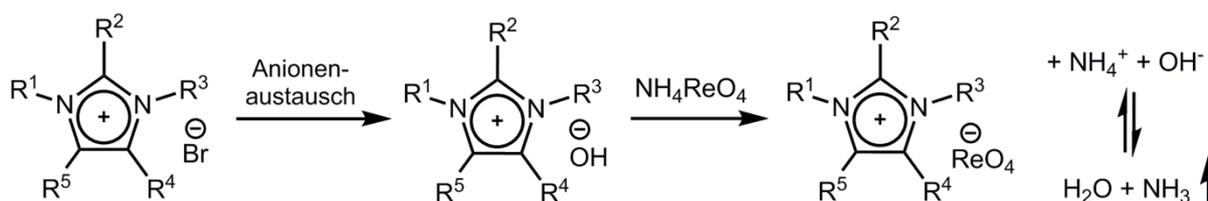
**Schema 8** Synthese der Imidazolvorstufe für die Herstellung der C2-alkylierten Imidazoliumbromide.

Zur Synthese des an der C2-Position butylierten Imidazoliumbromids musste eine weitere Syntheseroute verwendet werden. In einer ersten Reaktion wurde wie bereits beschrieben eine *N*-Alkylierung an Methylimidazol mit dem entsprechenden Bromalkan durchgeführt (Schema 7). Im Anschluss wurde aus dem Imidazoliumbromid durch Deprotonierung mit NaH ein Carben erzeugt, welches mit Butylbromid abgefangen wurde und zur gewünschten Verbindung umgesetzt wurde (Schema 9).<sup>128</sup>



**Schema 9** Synthese der C2-butylierten Imidazoliumbromide.

Alle Bromidsalze wurden im Anschluss durch einen Anionenaustausch in die entsprechenden Perrhenatsalze überführt (Schema 10).<sup>126</sup> Dabei wurde das Bromid-Anion zunächst mit Hilfe einer Anionenaustauschersäule durch ein Hydroxidion ersetzt. Da die erhaltene wässrige Lösung des Imidazoliumhydroxids nicht sehr beständig ist wurde es durch unverzügliche Zugabe von festem  $NH_4ReO_4$  in einer Metathesereaktion weiter zu dem entsprechenden Imidazoliumperrhenat umgesetzt.

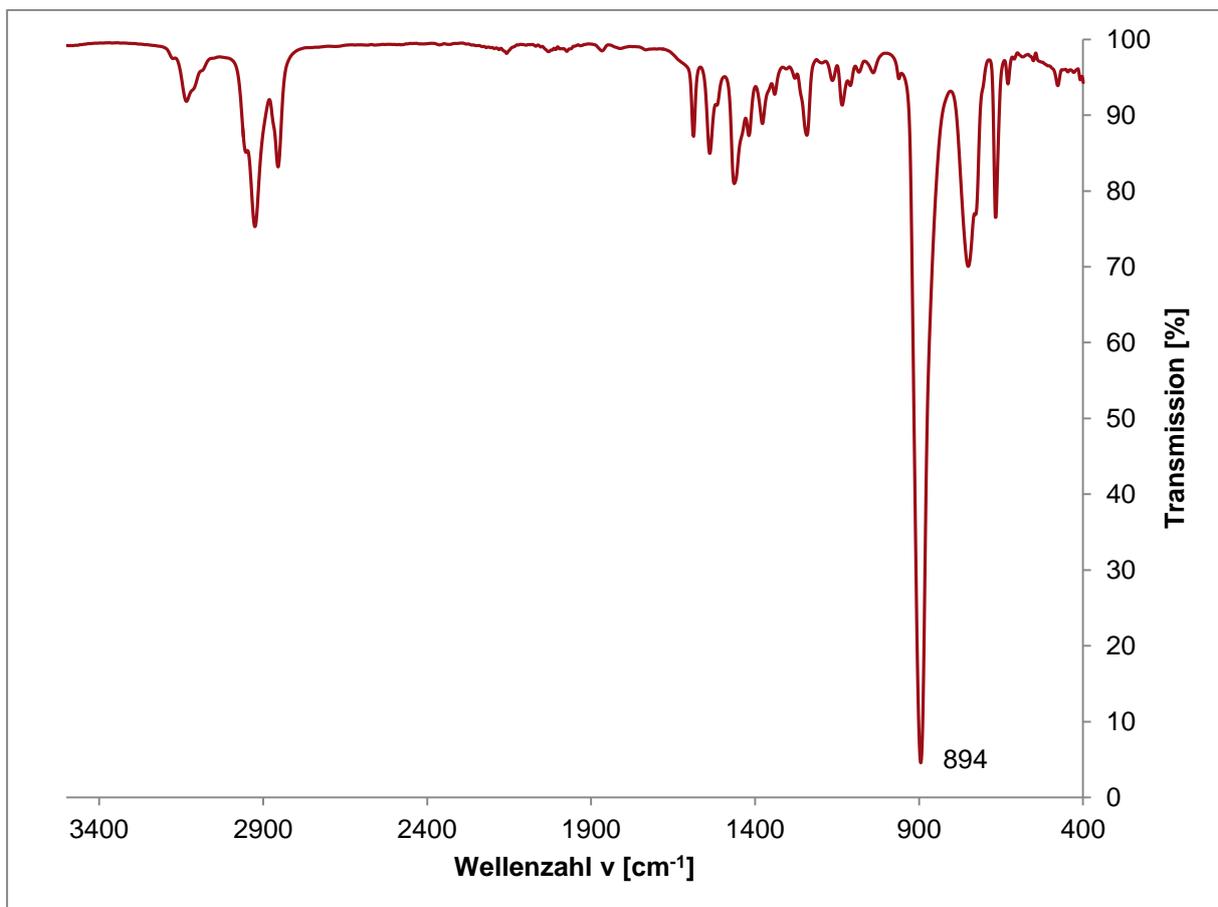


**Schema 10** Synthese der Imidazoliumperrhenate durch Ionenaustausch und anschließender Metathesereaktion mit  $NH_4ReO_4$ .

Durch Erhitzen der Lösung wird zum einen die Löslichkeit des nur mäßig in Wasser löslichen  $NH_4ReO_4$  erhöht und zum anderen die Löslichkeit von  $NH_3$  in der Lösung erniedrigt. Durch das Entweichen von Ammoniak aus der Reaktionslösung wird das Gleichgewicht stetig auf die Seite der Produkte geschoben mit Wasser als einzigem Nebenprodukt. Durch die Verwendung eines Überschusses an  $NH_4ReO_4$  konnte eine quantitative Umsetzung sichergestellt werden. Es hat sich gezeigt, dass bei der Verwendung einer äquimolaren Menge an  $NH_4ReO_4$  Rückstände von Bromidionen zurückbleiben können. Diese haben einen

negativen Einfluss auf die Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch Perrhenat-Anionen und verhindern somit den Einsatz der Perrhenatsalze als Katalysatoren in der Epoxidierung von Olefinen. Die Beladung der Säule ist dabei stark von der Wasserlöslichkeit des entsprechenden Imidazoliumbromids abhängig.

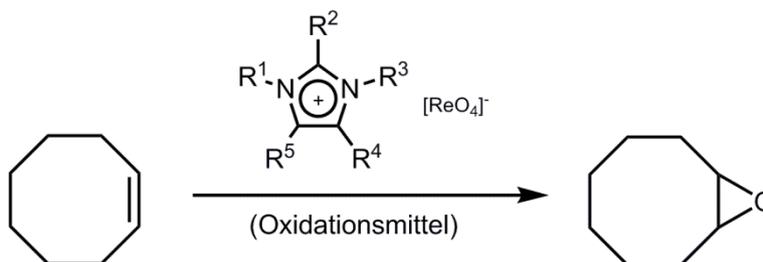
Die erhaltenen Imidazoliumperrhenate wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ -,  $^{19}\text{F-NMR}$ -, IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse eindeutig charakterisiert. Die IR-Spektren der Imidazoliumperrhenate zeigten dabei alle eine charakteristische Absorption der asymmetrischen  $\text{Re}=\text{O}$  Streckschwingung im Bereich von  $890\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 3** Infrarotspektrum von  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{mim}][\text{ReO}_4]$  mit der charakteristischen asymmetrischen  $\text{Re}=\text{O}$  Streckschwingung bei  $894\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2 Katalytische Epoxidierung von *cis*-Cycloocten

Die hergestellten Imidazoliumperhenate wurden als Katalysatoren bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten (COE) als Modellsbstrat eingesetzt. Dazu wurde der entsprechende Katalysator mit 20.0 Äquiv. COE und 50.0 Äquiv. Oxidationsmittel versetzt und auf 70 °C unter ständigem Rühren erhitzt (Schema 11). Es ergaben sich zwei oder drei Phasen, je nach eingesetztem Katalysator. Aus der obersten organischen Phase (COE und Produkt) wurden laufend Proben genommen, mit Standardlösung verdünnt und die Ausbeute an 1,2-Epoxycyclooctan (ECO) mittels Gaschromatographie bestimmt.

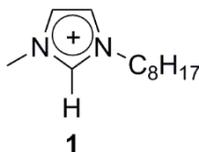


**Schema 11** Katalytische Epoxidierung von *cis*-Cycloocten mit Imidazoliumperhenaten.

In einer Reihe von Messungen wurde der Einfluss unterschiedlicher Katalysatorkonzentrationen und Lösungsmittel auf die Ausbeute von ECO untersucht und die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt. Durch die Einführung von unterschiedlichen Substituenten wie Alkyl- oder Benzylgruppen an den Seitenketten des Imidazoliumrings sowie die Substitution an der C2-Position wurde der Einfluss auf die Löslichkeit und die Aktivität des Katalysators untersucht.

### 2.2.1 Bestimmung der optimalen Katalysatorkonzentration

Zunächst wurde die optimale Katalysatorkonzentration bei der Epoxidierung von COE untersucht. Dazu wurde eine variable Menge von Katalysator **1** zwischen 10 mol% und 1 mol% verwendet (Abbildung 4). Es wurde dieser Katalysator gewählt, da sich aus vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hat, dass diese Verbindung am aktivsten bei der Aktivierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist.<sup>126</sup>



**Abbildung 4** Struktur des Katalysators [C<sub>8</sub>mim][ReO<sub>4</sub>] (1).

Bei der Verwendung von 1 mol% anstelle von 5 mol% Katalysator konnte beobachtet werden, dass die Ausbeute an ECO dramatisch von 44% auf 6% fällt (Tabelle 1, Eintrag 2 und 3). Auch nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden zeigte sich ein ähnliches Verhalten. Hier fiel die Ausbeute von 98% auf 44%. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 10 mol% führte jedoch zu keiner signifikanten Erhöhung der Ausbeute. Deshalb wurde für alle weiteren katalytischen Reaktionen 5 mol% des Katalysators verwendet.

**Tabelle 1** Ausbeute an ECO mit Verbindung 1 in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysatormenge [mol%]	Ausbeute [%]	
		4 h	24 h
1	10	48	98
2	5	44	98
3	1	6	42

[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25.0 mmol), 70 °C.

### 2.2.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivität

Wie in Kapitel 1.3 bereits diskutiert wurde, können ionische Flüssigkeiten bei der Epoxidierung von Olefinen als reines Lösungsmittel oder als Co-Lösungsmittel beziehungsweise Additiv eingesetzt werden. Daher wurde der Einfluss von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität auf den Umsatz von COE untersucht (Tabelle 2). Da die Reaktionen bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt wurden, konnten nur höher siedende Lösungsmittel verwendet werden.

**Tabelle 2** Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan (ECO) mit dem Katalysator **1** in unterschiedlichen Lösungsmitteln.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute Epoxid [%]
1	Ohne	44
2	Benzol	36
3	Acetonitril	14
4	[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	14
5	[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	23

[a] *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25.0 mmol), Katalysator (5 mol%), 0.5 mL Lösungsmittel, 70 °C, 4 h Reaktionszeit.

Das beste Ergebnis wurde dabei ohne Verwendung eines Lösungsmittels erzielt (Tabelle 2, Eintrag 1). Dies ist auf den Verdünnungseffekt des Lösungsmittels zurückzuführen. Um einen zusätzlichen Einfluss des Lösungsmittels auf die Katalyse auszuschließen, wurden ebenfalls Blindmessungen mit allen verwendeten Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei konnte in keinem der Fälle eine Umsetzung zu ECO beobachtet werden.

Bei einem Vergleich der Lösungsmittel untereinander fällt auf, dass bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie den ILs [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] und [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] sowie CH<sub>3</sub>CN gegenüber unpolaren wie Benzol eine geringere Ausbeute erzielt werden konnte. Da Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Perrhenat-Anion und Wasserstoffperoxid eine entscheidende Rolle bei der Katalyse spielen, wird angenommen, dass eine Reduzierung der Interaktionen von Kation und Anion zu einer Erhöhung der Aktivität des Katalysators führt. Polare Lösungsmittel, die im Vergleich zu unpolaren Lösungsmitteln besser mit dem Perrhenat-Anion interagieren können, führen demnach zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität der Verbindung.

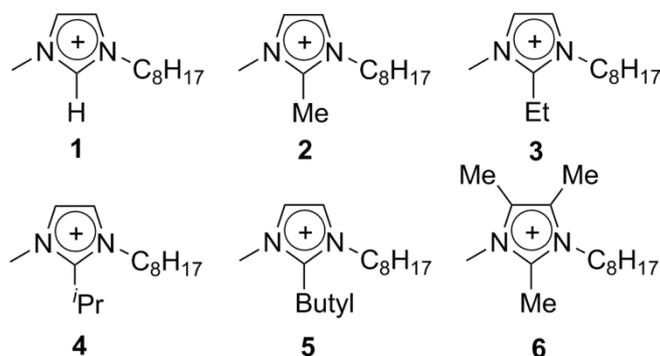
Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Verwendung von Acetonitril und [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] einen vergleichbaren Umsatz an Epoxid liefert (Tabelle 2, Eintrag 3 und 4). Wahrscheinlich liegt bei beiden Lösungsmitteln eine ähnlich starke Interaktion mit dem Perrhenat-Anion vor.

Interessanterweise zeigt sich, dass eine Methylierung der aciden C2-Position des Imidazoliumkations zu einem Anstieg der Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan von 14% auf 23% führt (Tabelle 2, Eintrag 4 und 5). Eine Methylierung der C2-Position führt somit zu einer Reduzierung der Wasserstoffbrückenbindungen und dadurch zu einer Erhöhung der Aktivität

des Perrhenat-Anions. Dies deutet auf einen wichtigen Einfluss der C2-Position auf die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation und somit auf die Aktivität des Katalysators hin.

### 2.2.3 Einfluss der C2-Position auf die Aktivität

Um den Einfluss der C2-Position auf die Aktivität des Katalysators genauer zu untersuchen, wurde ausgehend von Verbindung **1** eine Reihe weiterer Verbindungen hergestellt, welche an der C2-Position alkyliert waren (**2-6**) (Abbildung 5). Diese wurden ebenfalls in der katalytischen Epoxidierung von COE eingesetzt.



**Abbildung 5** Übersicht der hergestellten C2-alkylierten Katalysatoren mit  $[\text{ReO}_4]^-$  als Anion.

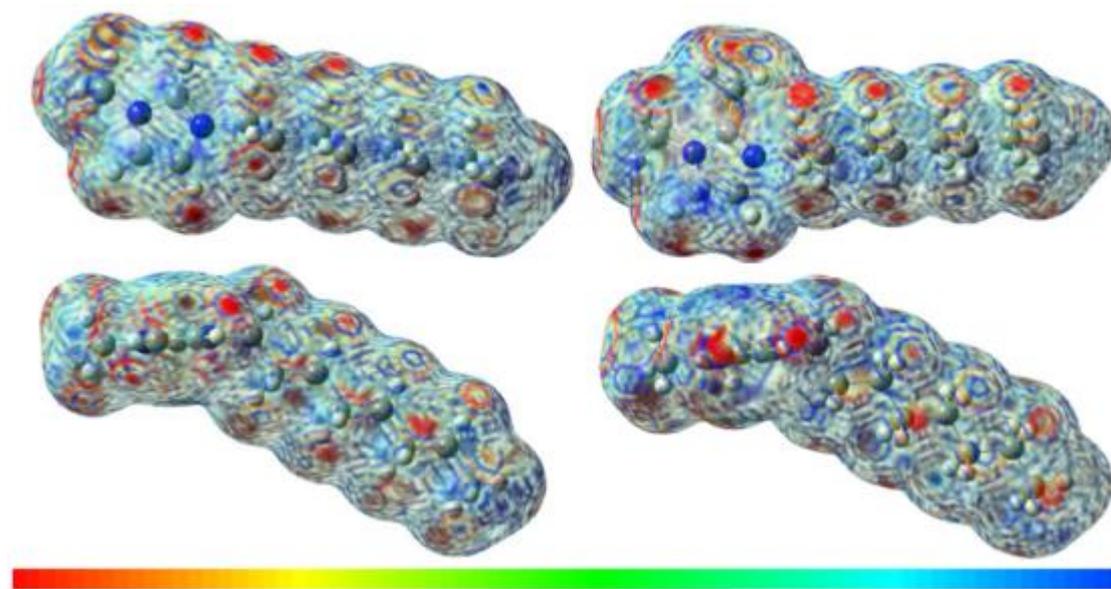
Mit nahezu allen Verbindungen konnten nach 24 Stunden Reaktionszeit quantitative Ausbeuten erzielt werden. Durch die Methylierung von Verbindung **1** an der aciden C2-Position konnte eine Verdopplung der Ausbeute an ECO von 44% auf 88% nach 4 Stunden Reaktionszeit beobachtet werden (Tabelle 3, Eintrag 1 und 2). Dieser drastische Anstieg der Aktivität ist auf eine verringerte Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zurückzuführen. Diese Beobachtung stimmt mit dem zuvor in Kapitel 1.3.5 beschriebenen *outer-sphere*-Mechanismus der Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch das Perrhenat-Anion bei der Epoxidierung von Olefinen überein (Schema 6).<sup>126</sup> Die Zerstörung der dominanten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Anion und Kation durch eine Methylierung der C2-Position wird auch von Wasserscheid<sup>129</sup> *et al.* in der Literatur beschrieben und führt makroskopisch zu einer Erhöhung der Schmelzpunkte aufgrund zunehmender Coulomb-Wechselwirkung. Der Einfluss auf die Viskosität nimmt jedoch mit zunehmender Kettenlänge des Alkylsubstituenten ab.<sup>130</sup>

**Tabelle 3** Ausbeuten an 1,2-Epoxycyclooctan (ECO) mit unterschiedlichen Katalysatoren nach 4 und 24 Stunden Reaktionszeit.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Ausbeute [%]	
		4h	24h
1	<b>1</b>	44	98
2	<b>2</b>	88	99
3	<b>3</b>	78	99
4	<b>4</b>	71	99
5	<b>5</b>	21	99
6	<b>6</b>	64	99

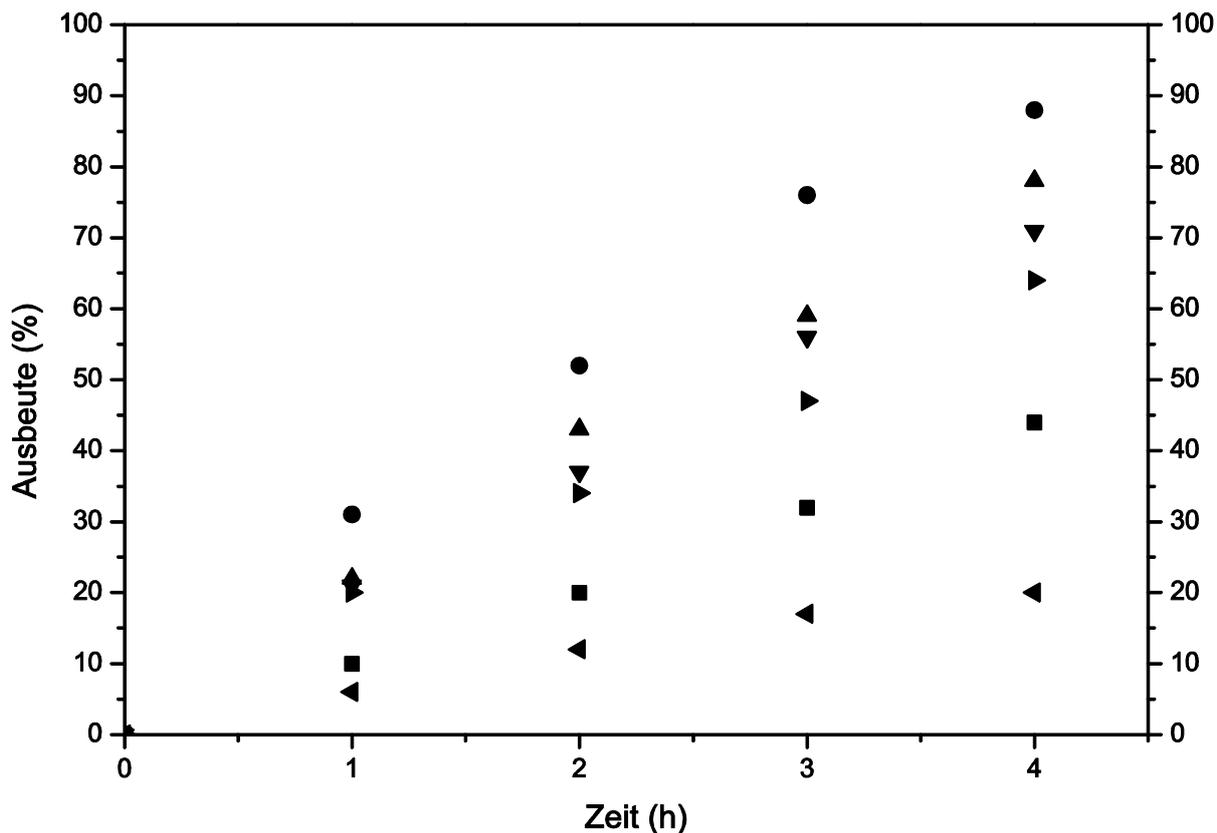
[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (5 mol%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25.0 mmol), 70 °C.

Im Rahmen der Dissertationsarbeit von Robert Reich konnte gezeigt werden, dass sich eine Veränderung der Wechselwirkung zwischen Anion und Kation durch die Methylierung der C2-Position aus DFT-Rechnungen der entsprechenden Kationen von Katalysator **1** und **2** ableiten lässt (Abbildung 6).<sup>131</sup> In dieser Arbeit führte die Methylierung der C2-Position zu einer Verlagerung der positiven Ladung am Imidazoliumkation von der C2-Position in **1** zu dem Imidazoliumrückgrat in **2**. Daraus lässt sich schließen, dass die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der C2-Position und dem Anion durch die Anwesenheit der Methylgruppe verringert werden. Zudem haben Rechnungen von Hunt *et al.* gezeigt, dass sich das Anion näher an die Protonen des Imidazoliumrückgrats bewegt.<sup>132</sup>



**Abbildung 6** Ladungsdichteverteilung der Kationen **1** (links) und **2** (rechts) in der Gasphase (B3LYP/6-311++G(d,p) Theorielevel). Die Anzeige reicht von  $3.770e^{-4}$  (rot, geringe Ladungsdichte) zu  $3.990e^{-4}$  (blau, hohe Ladungsdichte).<sup>[131]</sup>

Da eine gleichmäßigere Verteilung der positiven Ladung am Imidazoliumring, wie sie durch eine Methylierung an der C2-Position generiert wird, zu einer schwächeren Wechselwirkung zwischen Anion und Kation führt, sollte die methylierte Verbindung eine höhere Aktivität in der Oxidation von COE aufweisen. Für den bereits beschriebenen Fall der Verbindungen **1** und **2** trifft das zu. Trotzdem kann durch eine weitere Alkylierung der C2-Position die Aktivität des Katalysators nicht gesteigert werden. (Abbildung 7 und Tabelle 3, Eintrag 3-6).



**Abbildung 7** Grafische Darstellung der Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan (ECO) gegen die Zeit von unterschiedlichen C2-substituierten Katalysatoren 1 (■), 2 (●), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◄), 6 (►).

Dieses Verhalten kann durch die Wasserlöslichkeit der Katalysatoren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erklärt werden. Da unter diesen zwei Phasen vorliegen, spielt die Löslichkeit der Imidazoliumperrenate in wässriger und organischer Phase eine entscheidende Rolle bei der Aktivität des Katalysators. Um die Löslichkeit der unterschiedlichen Imidazoliumperrenate zu bestimmen, wurde eine bestimmte Menge dieser in Wasser beziehungsweise *cis*-Cycloocten gelöst und der Anteil der gelösten Menge mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie ermittelt. Dabei wurde zu den entsprechenden Katalysatoren die gleiche Menge an Wasser beziehungsweise COE gegeben, wie sie auch in der Katalyse vorliegen. Dieses Gemisch wurde anschließend bei 70 °C gerührt. Es wurden Proben entnommen, bevor sich die beiden Phasen wieder entmischten, auf eine passende Konzentration verdünnt und diese mit UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass alle Verbindungen 1-6 in COE unlöslich sind. Zudem nimmt die Wasserlöslichkeit der Verbindungen 1-6 mit zunehmender Größe des Alkylsubstituenten ab. Betrachtet man die alkylierten Verbindungen 2-5 so zeigt sich eine Abnahme der Umsätze an Epoxid von 88% auf 21% mit abnehmender Wasserlöslichkeit (Tabelle 4, Eintrag 1 bis 5). Diese korreliert

wiederum mit der Größe der Alkylgruppe an der C2-Position des Imidazoliumrestes. Eine geringere Löslichkeit führt zu einer geringeren Aktivität des Katalysators. Katalysator **6** zeigt mit einem Stoffmengenanteil von 0,25 und einer Ausbeute von 64% Epoxid eine geringere Löslichkeit und Aktivität als Katalysator **4** und passt somit ebenfalls in diese Reihe (Tabelle 4, Eintrag 4 und 5). Jedoch erzielt der nicht alkylierte Katalysator **1** mit der höchsten Löslichkeit (0.40 Stoffmengenanteil) nur eine geringe Ausbeute verglichen mit den anderen alkylierten Verbindungen **2-4** und **6**.

**Tabelle 4** Stoffmengenanteile der Imidazoliumperrenate **1-6** in Wasser unter Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Katalysator	Stoffmengenanteil	Ausbeute Epoxid [%] <sup>[c]</sup>
1	<b>1</b>	0.40	44
2	<b>2</b>	0.31	88
3	<b>3</b>	0.29	78
4	<b>4</b>	0.27	71
5	<b>5</b>	0.19	21
6	<b>6</b>	0.25	64

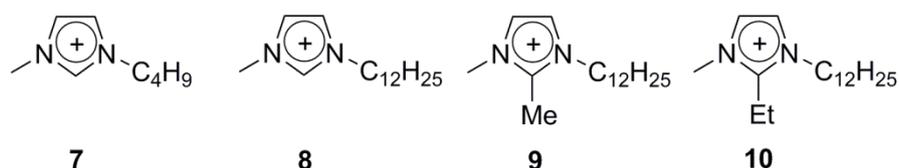
Schließt man die Ergebnisse aus der Ladungsdichteverteilung der Verbindungen **1** und **2** (Abbildung 6) in die Argumentation mit ein, so kommt man zu dem Schluss, dass für die Aktivität des Katalysators eine möglichst gleichmäßige Ladungsverteilung am Imidazoliumring und eine ausreichende Wasserlöslichkeit bei der katalytischen Epoxidierung von COE von Vorteil ist. Die Zunahme der Aktivität von Katalysator **1** auf **2** durch Methylierung an der C2-Position ist dabei maßgeblich auf die Veränderung der Ladungsverteilung im Imidazoliumkation zurückzuführen. Durch weitere Alkylierungen kann die Aktivität des Katalysators nicht mehr gesteigert werden, da die Wasserlöslichkeit der Verbindungen abnimmt.

#### **2.2.4 Einfluss der Seitenkette und Fluorierung auf die Aktivität**

Wie in Kapitel 2.2.3 bereits beschrieben, spielt die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten eine bedeutende Rolle in der katalytischen Epoxidierung von COE. Durch die Methylierung der C2-Position des Imidazoliumrings kann die Löslichkeit zwar variiert werden, es wird aber auch ein Einfluss auf die Elektrondichteverteilung ausgeübt, welche maßgeblich die Coulomb Wechselwirkung zwischen Anion und Kation beeinflusst. Eine elegante Methode, um die

Löslichkeit von ionischen Flüssigkeiten zu verändern, ist die Einführung hydrophober Alkylgruppen an den Stickstoffatomen.

Es wurde eine Reihe ionischer Flüssigkeiten mit Alkylgruppen unterschiedlicher Länge am Imidazoliumring ausgewählt und ihr Verhalten in der Epoxidierung von COE untersucht (Abbildung 8).



**Abbildung 8** Übersicht der Katalysatoren mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten am Imidazoliumring und  $[\text{ReO}_4]^-$  als Anion.

Mit COE als Modells substrat konnten mit den meisten Katalysatoren nahezu quantitative Umsätze mit 100% Selektivität für ECO nach 24 Stunden Reaktionszeit erreicht werden. Die höchste Ausbeute von 85% an ECO nach 4 Stunden Reaktionszeit konnte mit Katalysator **9** erreicht werden (Tabelle 5, Eintrag 4).

**Tabelle 5** Ausbeuten an 1,2-Epoxycyclooctan (ECO) mit verschiedenen Katalysatoren nach 4 und 24 Stunden Reaktionszeit.<sup>[a]</sup>

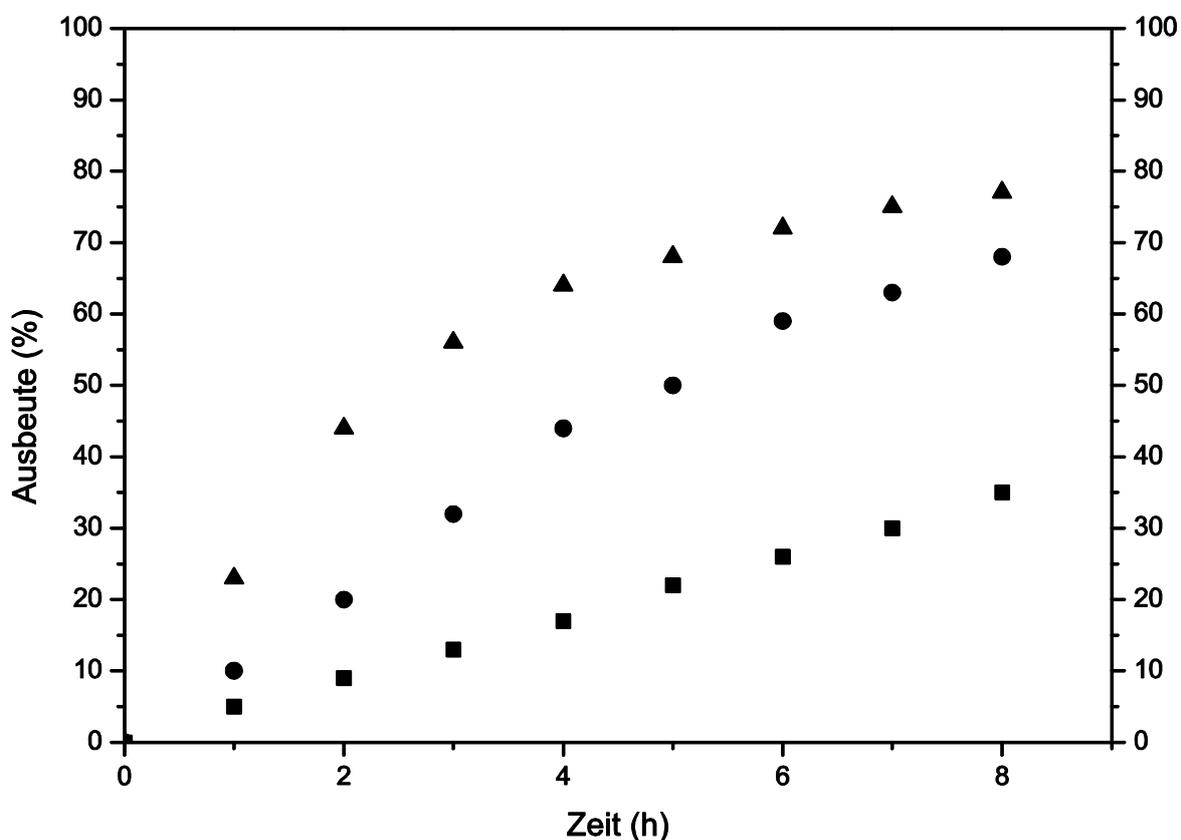
Eintrag	Katalysator	Ausbeute [%]	
		4h	24h
1	<b>7</b>	17	98
2	<b>1</b>	44	98
3	<b>8</b>	58	96
4	<b>9</b>	85	99
5	<b>10</b>	56	99

[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (5 mol%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25.0 mmol), 70 °C.

Im Vergleich mit den Katalysatoren **7** und **1** zeigte sich, dass mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppen  $\text{C}_4\text{H}_9$  (**7**) über  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  (**1**) zu  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  (**9**) die Ausbeuten an Epoxid von 17% über 44% auf 58% zunehmen. Dies kann durch zwei Effekte erklärt werden. Zum einen können ionische Flüssigkeiten mit längeren Kettenlängen als Phasentransferkatalysatoren<sup>133</sup> fungieren, und zum anderen sind ionische Flüssigkeiten mit kurzen Kettenlängen hydrophiler und können vollständig hydratisiert werden. Befindet sich die IL während der Epoxidierung

hauptsächlich in der wässrigen Phase, so wird auch das katalytisch aktive Perrhenatanion hydratisiert und ist nicht mehr in der Lage Wasserstoffperoxid ausreichend zu aktivieren. Aus diesem Grund zeigen auch anorganische Perrhenatsalze wie  $\text{KReO}_4$  in Wasser nur eine sehr geringe Fähigkeit Olefine zu oxidieren.<sup>126</sup>

Die aufgezeichneten kinetischen Kurven über einen Zeitraum von 8 Stunden für die Katalysatoren **1**, **7** und **8** zeigen, dass Katalysator **7** einen linearen Anstieg aufweist, mit nur 32% Ausbeute nach 8 Stunden Reaktionszeit. Im Gegensatz dazu erreicht Katalysator **1** 65% Ausbeute in demselben Zeitraum mit einem steileren Anstieg als Katalysator **7**. Gleichwohl erzielt Katalysator **8** eine Ausbeute von 75% und erreicht fast den Sättigungsbereich mit einer signifikant höheren Reaktionsrate.

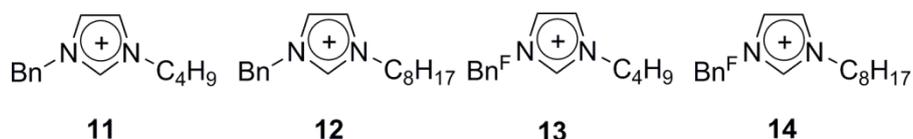


**Abbildung 9** Grafische Darstellung der Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan gegen die Zeit mit den Katalysatoren **7** (■), **1** (●) und **8** (▲).

Bei der Methylierung der C2-Position am Imidazoliumring von Katalysator **8** zeigte sich eine Erhöhung der Ausbeute von 58% auf 85% ECO nach 4 Stunden Reaktionszeit (Tabelle 5, Eintrag 3 und 4). Diese Erhöhung der Aktivität durch Methylierung der C2-Position ist vergleichbar mit dem Verhalten von **1** im vorigen Kapitel. Ebenfalls konnte auch eine Abnahme der Ausbeute von 85% auf 56% Ausbeute Epoxid durch eine weitere Alkylierung

der C2-Position des Imidazoliumrings beobachtet werden (Tabelle 5, Eintrag 4 und 5). Die Erniedrigung der Aktivität durch eine weitere Alkylierung ist vermutlich auf eine Verringerung der Wasserlöslichkeit – analog Verbindung **3** – zurückzuführen, wobei der Einfluss bei **8** im Vergleich zu **1** größer war.

Um den Einfluss der Seitenkette zu bestimmen wurde eine Reihe weiterer Verbindungen **11-14** hergestellt, welche Benzyl- und Pentafluorobenzylgruppen ( $\text{Bn}^{\text{F}}$ ) enthielten (Abbildung 10).



**Abbildung 10** Übersicht der hergestellten Katalysatoren mit Bn- und  $\text{Bn}^{\text{F}}$ -Gruppen an den Seitenketten und mit  $[\text{ReO}_4]^-$  als Anion.

Es hat sich gezeigt, dass die beiden Katalysatoren **11** und **14**, mit einer Ausbeute von 28% beziehungsweise 29% ECO nach 4 Stunden Reaktionszeit, die besten Ergebnisse erzielten (Tabelle 6, Eintrag 1 und 2). Sie waren jedoch den Katalysatoren **7** und **1** deutlich unterlegen (Tabelle 5, Eintrag 1 und 2).

**Tabelle 6** Ausbeuten an 1,2-Epoxyoctan (ECO) mit den Katalysatoren **11-14** nach 4 und 24 Stunden Reaktionszeit.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Ausbeute [%]	
		4h	24h
1	<b>11</b>	28	98
2	<b>12</b>	15	78
3	<b>13</b>	0	0
4	<b>14</b>	29	99

[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (5 mol%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25.0 mmol), 70 °C.

Es wird angenommen, dass durch die Einführung der Benzylgruppen die Hydrophobie der ionischen Flüssigkeit erhöht worden ist, was die Fähigkeit der ionischen Flüssigkeiten als Phasentransferkatalysator zu fungieren herabgesetzt hat. Dies wird im direkten Vergleich der Katalysatoren **7** und **11** beziehungsweise **1** und **12** deutlich. Wie bereits beschrieben, besitzt Katalysator **7** aufgrund seiner geringen Alkylkettenlänge kaum Eigenschaften eines

Phasentransferkatalysators und wird somit vermutlich vollständig von Wasser hydratisiert. Dies kann ein Grund für die geringe katalytische Aktivität des Perrhenatanions sein. Durch die Substitution der Methylgruppe durch eine Benzylgruppe (**7** zu **11**), wird die Hydrophobie erhöht und die Hydratisierung somit verringert, was zu einem leichten Anstieg von 17% auf 28% Ausbeute an Epoxid führt. Der Katalysator **1** jedoch zeigt bereits aufgrund seiner Struktur (lange Alkylkette) eine hohe Hydrophobie und damit gute Phasentransfereigenschaften. Eine Erhöhung der Hydrophobie durch Einführung eines Benzylsubstituenten (**1** zu **12**) führt so zu einer drastischen Abnahme der katalytischen Aktivität. Dies zeigt sich durch den Einbruch der Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan von 44% auf 15% (Tabelle 5, Eintrag 1 und Tabelle 6, Eintrag 2).

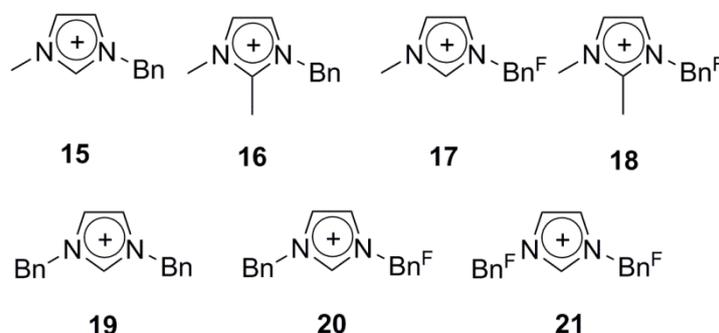
Die Wichtigkeit des Phasentransferverhaltens zeigt sich auch bei der Einführung von  $\text{Bn}^{\text{F}}$ -Gruppen am Imidazoliumring (**13-14**). Die Katalysatoren **13** und **14** zeigten nur eine geringe Aktivität in der katalytischen Epoxidation von COE, was sich anhand der geringen Ausbeuten an ECO von 0% und 29% zeigte. (Tabelle 6, Eintrag 3 und 4). Dies lässt sich auf eine vermutlich höhere Wasserlöslichkeit der  $\text{Bn}^{\text{F}}$ -substituierten Verbindungen zurückführen. Eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit des Katalysators **11** führt zu einer Erniedrigung der Aktivität. Dies zeigte sich in einer Abnahme der Ausbeute von Epoxid von 28% auf 0% von Katalysator **11** auf **13** (Tabelle 6, Eintrag 1 und 3). Von Katalysator **12** auf **14** nimmt die Aktivität wieder zu, was sich in einem Anstieg der Ausbeute von 15% auf 29% an Epoxid zeigte (Tabelle 6, Eintrag 7 und 9).

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine Balance zwischen hydrophoben und hydrophilen Gruppen an dem Imidazoliumring entscheidend für die Löslichkeit der Verbindung und somit für die Aktivität in der katalytischen Epoxidierung von COE ist. Zwei hydrophile Gruppen an dem Imidazoliumring (**13**) haben eine ähnliche Auswirkung auf die Aktivität wie zwei hydrophobe Gruppen (**12**), wobei hydrophobe Gruppen im direkten Vergleich zu aktiveren Katalysatoren führen. Die besten Ergebnisse konnten daher mit Imidazoliumringen erzielt werden, die sowohl eine hydrophobe als auch eine hydrophile Seitenkette trugen, wie das bei den Katalysator **11** und **14** der Fall ist. Diese beiden Katalysatoren zeigten auch eine ähnliche Aktivität in der Epoxidierung von COE (28% bzw. 29% Ausbeute).

Wie bereits anhand der Verbindungen **1-6** dargelegt wurde, spielt für die Aktivität der Katalysatoren nicht nur die Wasserlöslichkeit, sondern auch die Stärke der

Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation eine entscheidende Rolle. Deshalb wurde eine Reihe weiterer Verbindungen mit Bn- und Bn<sup>F</sup>-substituierten Seitenketten hergestellt und in der katalytischen Epoxidierung von COE getestet (Abbildung 11).

Aus den Kristallstrukturen<sup>131</sup> der Verbindungen **15-21** konnte eine detailliertere Einsicht in die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation gewonnen werden. Die Hauptwechselwirkung stellt dabei der Kontakt zwischen dem Sauerstoffatom des Perrhenat Anions und dem aziden Proton an der C2-Position des Imidazoliumrings dar, welche auch als Donor- (Perrhenat-Anion) Akzeptor- (acides Proton) Wechselwirkung beschrieben werden kann. Mit Hilfe der Hirshfeld-Oberflächenanalyse<sup>134</sup> konnten durch Reich die Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation quantifiziert und visualisiert werden.<sup>131</sup>



**Abbildung 11** Übersicht der hergestellten Katalysatoren **15-21** mit Bn- und Bn<sup>F</sup>-Gruppen an den Seitenketten und [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> als Anion.

Gemäß dem *outer-sphere* Mechanismus findet die Aktivierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> über Wasserstoffbrückenbindungen statt. (Schema 6).<sup>126</sup> Die Aktivität des Katalysators hängt von der Fähigkeit ab, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen (Donor). Die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und dem Imidazoliumkation ist daher für die Aktivität des Katalysators von entscheidender Bedeutung. Bei einer starken Wechselwirkung zwischen Anion und Kation wird die Donorstärke des Perrhenatanions gegenüber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduziert, was zu einer Erniedrigung der Aktivität bei der Epoxidierung von Olefinen führen sollte. Generell lässt sich die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und dem Imidazoliumkation aus der Länge des kürzesten O-H-Kontakts zwischen Anion und Kation ableiten. Eine Verlängerung der Bindungslänge deutet dabei auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen Anion und Kation hin, was letztlich zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität des Perrhenat-Anions führt. Da die Wasserstoffatome aber nicht verfeinert wurden, wird die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Perrhenat-

Anion und dem Imidazolium-Kation genauer durch einen Vergleich der kürzesten O-C-Kontakte wiedergegeben. Zusätzlich dazu wurden Ergebnisse aus DFT-Rechnungen von Reich verwendet, in welchen die Verteilung der Ladungsdichte im Kation untersucht wurde.<sup>131</sup> Zusammen mit den Daten aus der Hirshfeld-Oberflächenanalyse konnte so der Einfluss der Methylierung der C2-Position und der Einfluss der Seitenkette genauer beschreiben werden.

**Tabelle 7** Ausbeuten an 1,2-Epoxyoctan (ECO) mit den Katalysatoren **15-21** nach 4 und 24 Stunden Reaktionszeit.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Ausbeute [%]	
		4h	24h
1	<b>15</b>	8	59
2	<b>16</b>	31	99
3	<b>17</b>	13	93
4	<b>18</b>	9	90
5	<b>19</b>	45	93
6	<b>20</b>	31	99
7	<b>21</b>	7	22

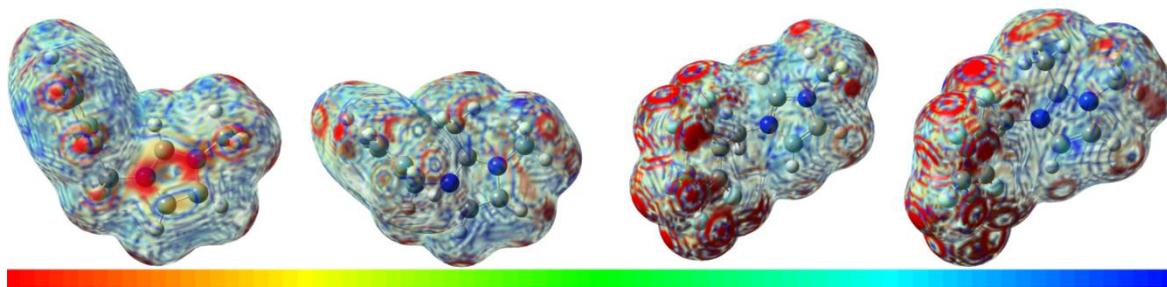
[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (5 mol%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25.0 mmol), 70 °C.

Aus den DFT-Rechnungen des Imidazoliumkations von Katalysators **15** zeigte sich, dass sich die positive Ladung hauptsächlich zwischen den beiden Stickstoffatomen befindet (Abbildung 12, ganz links), wie es auch bei den Verbindungen **1** und **2** beobachtet werden konnte (Abbildung 12). Diese hohe Partialladung resultiert in einer starken Wechselwirkung zwischen Anion und Kation, was durch die kürzesten OH-Kontakte von 2.249 Å (oder OC 3.155(4) Å) bestätigt wird (Tabelle 8, Eintrag 1). Die Methylierung der aciden C2-Position von Verbindung **15** führt zu einer erhöhten Verteilung der Ladungsdichte, was in einer Schwächung der Anion-Kation-Wechselwirkung resultiert (Abbildung 12, Mitte links). Dies passt zu einer Verlängerung des O-H- (und O-C) Abstandes in Verbindung **16** von 2.373 Å (3.174(4) Å) verglichen mit **15** von 2.249 Å (3.155(4) Å) (Tabelle 8, Eintrag 1 und 2). Dadurch kann die höhere katalytische Aktivität von Katalysator **16**, mit einer Ausbeute von 31% Epoxid gegenüber Katalysator **15** mit einer Ausbeute von 8% Epoxid, nach 4 Stunden Reaktionszeit erklärt werden (Tabelle 7, Eintrag 1 und 2).

**Tabelle 8** Übersicht der kürzesten O-H und O-C-Kontakte zwischen  $[\text{ReO}_4]^-$  und dem Imidazoliumkation der Katalysatoren **15-21**.<sup>131</sup>

Eintrag	Katalysator	Kürzeste OH-Kontakte [Å]	Kürzeste OC-Kontakte [Å]
1	<b>15</b>	2.249	3.155 (4)
2	<b>16</b>	2.373	3.174(4)
3	<b>17</b>	2.220	3.110(4)
4	<b>18</b>	2.262	3.195(5)
5	<b>19</b>	2.399	3.066(5)
6	<b>20</b>	2.372	3.273(3)
7	<b>21</b>	2.264	2.989(3)

Der Einfluss der  $\text{Bn}^{\text{F}}$ -Gruppe kann am besten an der Ladungsdichteverteilung des Kations **17** beobachtet werden (Abbildung 12, Mitte rechts). Die Elektronendichte ist größtenteils an dem Imidazoliumring konzentriert und nur eine geringe Elektronendichte liegt an dem  $\text{Bn}^{\text{F}}$ -Ring. Dies macht eine Wechselwirkung zwischen der  $\text{Bn}^{\text{F}}$ -Gruppe und dem Perrhenat-Anion möglich. Bei dem fluorierten Analoga **17** befindet sich - ähnlich zu Verbindung **15** - das Perrhenat-Anion in nahem Kontakt zu dem aciden Proton in der C2 Position mit einem Abstand von 3.110(4) Å (Tabelle 8, Eintrag 3). Die kürzere Länge des O-H beziehungsweise O-C-Abstands von Verbindung **17** im Vergleich zu **15** sowie die Möglichkeit des Kontaktes zwischen dem  $\text{Bn}^{\text{F}}$ -Ring und dem Perrhenat-Anion lässt auf eine geringe Aktivität des Katalysators **17** verglichen mit **15** schließen. In der katalytischen Epoxidierung von *cis*-Cycloocten zeigte sich jedoch eine leicht erhöhte Ausbeute an ECO nach 4 Stunden Reaktionszeit für Katalysator **17** verglichen mit Katalysator **15** von 8% auf 13% (Tabelle 8, Eintrag 1 und 3). Nach 24 Stunden Reaktionszeit war der Unterschied mit 59% für Katalysator **15** und 93% für Katalysator **17** noch größer. Dieses Verhalten kann nur schwer anhand der entsprechenden Daten erklärt werden. Er wäre denkbar, dass die Löslichkeit im Oxidans beziehungsweise Olefin hier eine größere Rolle spielt.



**Abbildung 12** Ladungsdichteverteilung der Kationen **15** (ganz links), **16** (Mitte links), **17** (Mitte rechts) und **18** (ganz rechts) in der Gasphase (B3LYP/6-311++G(d,p) Theorielevel). Die Anzeige reicht von  $3.770e^{-4}$  (rot, geringe Ladungsdichte) zu  $3.990e^{-4}$  (blau, hohe Ladungsdichte).<sup>131, 135</sup>

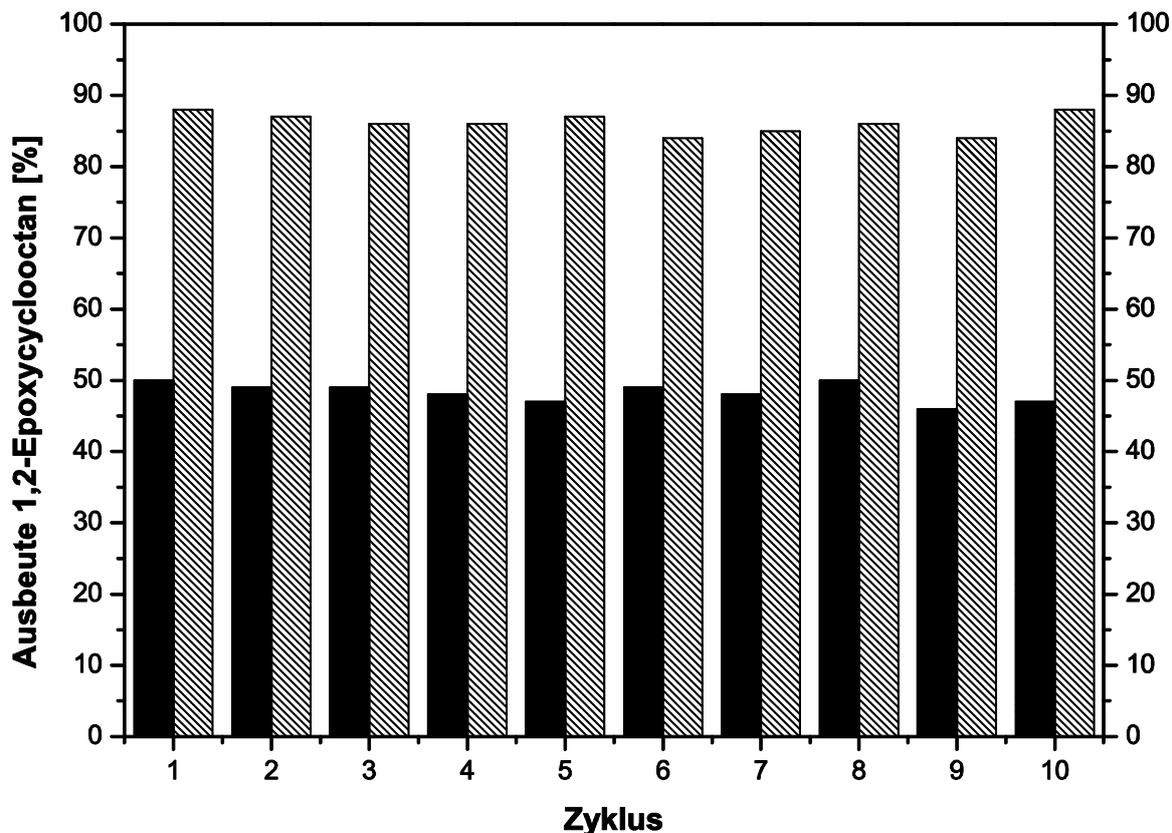
Die Methylierung der C2-Position von Verbindung **17** führt nicht zu einer signifikanten Veränderung in der Elektrondichteverteilung am Imidazoliumring verglichen mit der nicht fluorierten Verbindung **15** (Abbildung 12 Mitte rechts und ganz rechts). Dadurch lässt sich erklären, dass der Anstieg in der Aktivität durch eine Methylierung der Verbindung **17** nicht so dramatisch ist wie bei Verbindung **15**. Dies zeigt sich an einer nur geringen Veränderung der Ausbeute an Epoxid von 13% für Verbindung **17** auf 9% für Verbindung **18**, wohingegen sich diese von Verbindung **15** auf **16** verdreifacht (Tabelle 8, Eintrag 1-4). Die höhere Aktivität passt auch zu einer Verlängerung des O-H- bzw. O-C-Kontakts zwischen Anion und Kation im Abstand von 2.220 Å (3.110(4) Å) für **17** auf 2.262 Å (3.195(5) Å) für **18** (Tabelle 8, Eintrag 3 und 4).

Der Einfluss der Fluorierung auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen Anion und Kation kann ebenfalls bei den Dibenzyl-substituierten Verbindungen **19-21** beobachtet werden. Die Länge der kürzesten O-H bzw. O-C Kontakte zwischen Anion und Kation der Katalysatoren **19-21** nimmt mit zunehmender Fluorierung der Verbindungen in der Reihe **19 > 20 > 21** zu (Tabelle 8, Eintrag 5-7). In gleicher Weise nimmt die Aktivität der Verbindungen **19-21** bei der Aktivierung von Wasserstoffperoxid in der Reihe **19 < 20 < 21** ab. Dies zeigte sich durch einen Rückgang der Ausbeuten von ECO mit Verbindung **19** (45%) über Verbindung **20** (31%) zu Verbindung **21** (7%) nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden (Tabelle 7, Eintrag 5-7).

### 2.2.5 Recycling des Katalysators

Die Möglichkeit, den Katalysator nach der Katalyse wiederzuverwenden, ist ein wichtiges Konzept bei der Mehrphasenkatalyse unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten.<sup>136</sup> Daher wurden Recyclingexperimente mit den beiden Katalysatoren **1** und **2** durchgeführt. Es konnten gleichbleibende Ausbeuten an ECO zwischen 48% und 50% für Katalysator **1** und

zwischen 86% und 88% für Katalysator **2**, ohne signifikanten Verlust an Aktivität, erzielt werden (Abbildung 13).

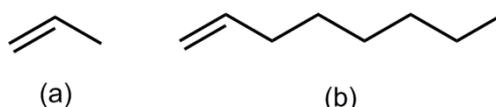


**Abbildung 13** Recyclingexperimente mit den Katalysatoren **1** (■) und **2**.

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die verwendeten Katalysatoren unter oxidativen Bedingungen nicht zersetzen oder durch eine unvollständige Extraktion verloren gehen.

### 2.3 Epoxidierung weiterer olefinischer Substrate

Wegen der guten Aktivität von Imidazoliumperhenaten bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten, wurden anspruchsvollere, industriell relevante Olefine wie Propylen und 1-Octen für die Epoxidierung mit den zwei besten Katalysatoren **8** und **9** getestet. (Abbildung 14). Von besonderem Interesse war vor allem die Selektivität für das Epoxid, da Epoxide sensibler Substrate bekannt dafür sind unter sauren Bedingungen eine Ringöffnung zu vollziehen, was zu einer Bildung von Diolen führt.



**Abbildung 14** Übersicht der beiden olefinischen Substrate Propylen (a) und 1-Octen (b).

Bei der Epoxidierung von 1-Octen konnten gute bis quantitative Umsätze mit den Katalysatoren **8** und **9** nach 24 Stunden Reaktionszeit erzielt werden (Tabelle 9, Eintrag 3 und 4). Die Epoxidierung von Propylen (im Druckrohr) mit den beiden Katalysatoren **8** und **9** lieferte nur einen Umsatz von 25% beziehungsweise 35% nach 24 Stunden Reaktionszeit (Tabelle 9, Eintrag 1 und 2).

Interessant ist, dass bei der Verwendung des Katalysators **9**, welcher an der C2-Position methyliert ist, bei beiden Substraten zwar der Umsatz anstieg, aber die Ausbeute drastisch zugunsten des Diols erhöht wurde. So betrug die Selektivität für das Epoxid bei der Verwendung von Katalysator **8** zunächst akzeptable 69%, fiel aber mit Katalysator **9** auf 1% ab (Tabelle 9, Eintrag 1 und 2). Bei 1-Octen war die Abnahme der Selektivität des Epoxids im Vergleich nicht so dramatisch. Sie fiel von anfänglich 41% unter Katalysator **8** auf 19% unter Katalysator **9** (Tabelle 9, Eintrag 3 und 4). Eine Erklärung hierfür ist vermutlich die Abnahme der Stabilisierung des Epoxids durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der Methylierung der C2-Position. Dadurch wird eine Öffnung des Epoxids möglicherweise begünstigt. Eine Methylierung der C2-Position führt zwar, wie oben bereits beschrieben, zu einer verringerten Wechselwirkung zwischen Anion und Kation und somit zu einer Steigerung der Aktivität, aber eben dadurch auch zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Ringöffnung.

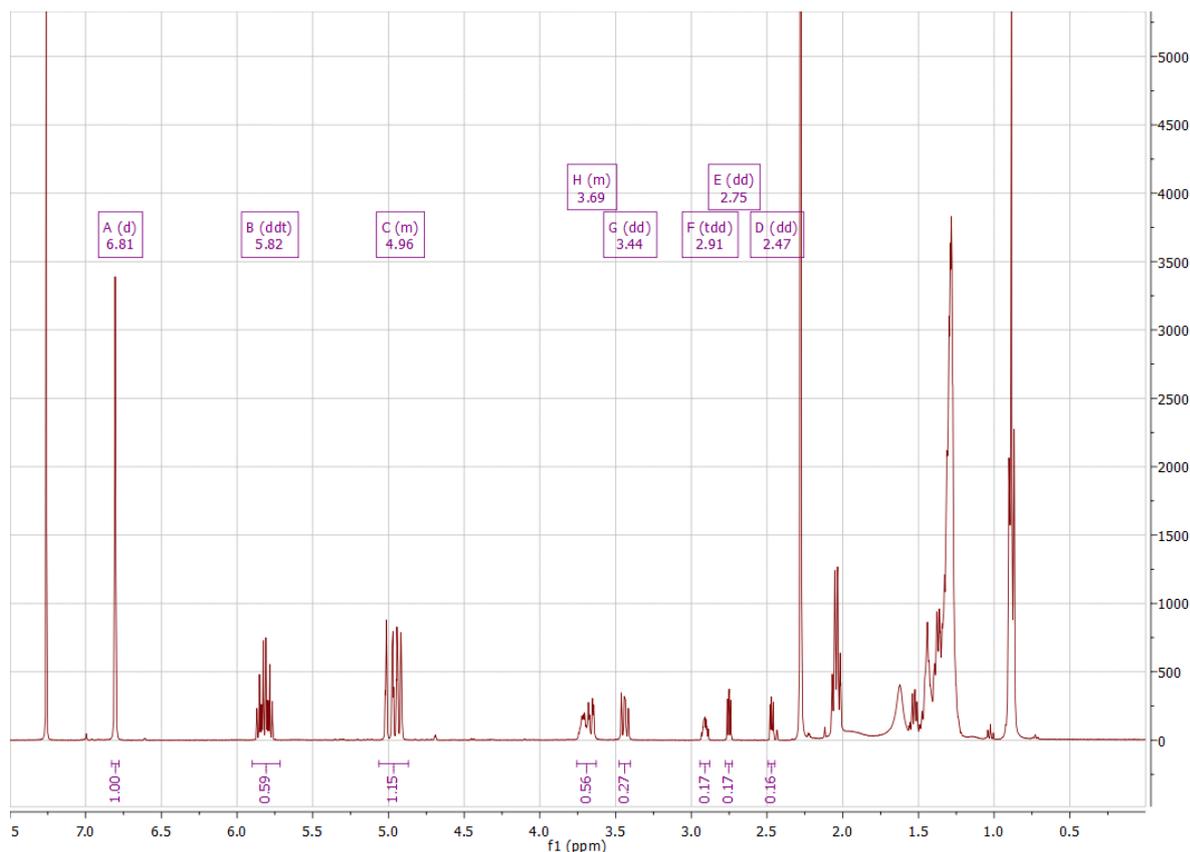
**Tabelle 9** Umsatz und Selektivität bei der Epoxidierung von 1-Octen und Propylen mit den Katalysatoren **8** und **9**.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Substrat	Umsatz [%]	Selektivität [%]	
				<i>Epoxid</i>	<i>Diol</i>
1	<b>8</b>	Propylen	25	69	31
2	<b>9</b>	Propylen	35	1	99
3	<b>8</b>	1-Octen	70	40	60
4	<b>9</b>	1-Octen	100	19	81

[a] Reaktionsbedingungen: Substrat (10.0 mmol), Katalysator (2.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25.0 mmol), 24 h, 70 °C, 2 ml CD<sub>3</sub>CN. Der Umsatz und die Selektivität wurden durch <sup>1</sup>H-NMR bestimmt.

Da die Bildung von Diolen auch durch eine hohe Konzentration an Wasser in der Reaktionsmischung begünstigt wird, wurde in weiteren Experimenten das Wasserstoffperoxid zum einen im Volumen reduziert (1.5 Äquivalente) und zum anderen

vollständig durch UHP als Oxidationsmittel ersetzt (Tabelle 10). UHP – ein Addukt aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Harnstoff – stellt ein gängiges Oxidationsmittel bei der Oxidation von sensiblen Substraten dar, da sich kein zusätzliches Wasser im System befindet als das, was während der Epoxidierung gebildet wird. Als Katalysator wurde die Verbindung **8** in einer Konzentration von 5 mol% gewählt, da dieser Katalysator eine höhere Selektivität für das Epoxid zeigte. Die Umsätze und Selektivitäten aller katalytischen Reaktionen wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ausgewertet. Als interner Standard wurde Mesitylen in einem Stoffmengenverhältnis von 1:3 gegenüber 1-Octen zugesetzt und das Integral der Signale der Benzylprotonen (3 Protonen) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf den Wert 1.0 normiert. Die Summe der Integrale der Einprotonensignale von 1-Octen (5.82 ppm), 1,2-Octandiol (3.44 ppm) und 1,2-Epoxyoctan (2.91; 2.75; 2.47 ppm) ergibt somit immer den Wert 1.0, was der Stoffmenge  $n_0$  von 1-Octen entspricht (Abbildung 15).



**Abbildung 15**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (ppm) von Mesitylen (6.81), 1-Octen (5.82, 4.96), 1,2-Octandiol (3.69, 3.44) und 1,2-Epoxyoctan (2.91, 2.75, 2.47).

Es zeigt sich, dass die Reduzierung der Stoffmengenäquivalente an  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 2.5 auf 1.5 keinen Einfluss auf den Umsatz (20%) nach 4 Stunden Reaktionszeit hatte (Tabelle 10,

Eintrag 1 und 3). Die Selektivität für das Epoxid verbesserte sich jedoch von anfangs 61% auf 88%, was vermutlich auf die geringere Konzentration von Wasser in dem System zurückzuführen ist. Bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden nahm der Umsatz von 1-Octen, nach der Verringerung der Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 2.5 auf 1.5 Äquivalente, von 83% auf 77% ab. (Tabelle 10, Eintrag 2 und 4). Das liegt wohl daran, dass bei einer geringeren Menge an Oxidationsmittel nicht alle Perrhenat-Anionen an der Aktivierung beteiligt sind und die Katalyse langsamer verläuft. Bei der Verwendung einer geringeren Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigte sich nur eine marginale Abnahme der Selektivität für das Epoxid von 41% auf 38% (Tabelle 10, Eintrag 2 und 4). Weder die Katalysatorkonzentration noch die Konzentration an wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung scheinen einen großen Einfluss auf die Selektivität bei der Epoxidierung von 1-Octen nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden zu haben.

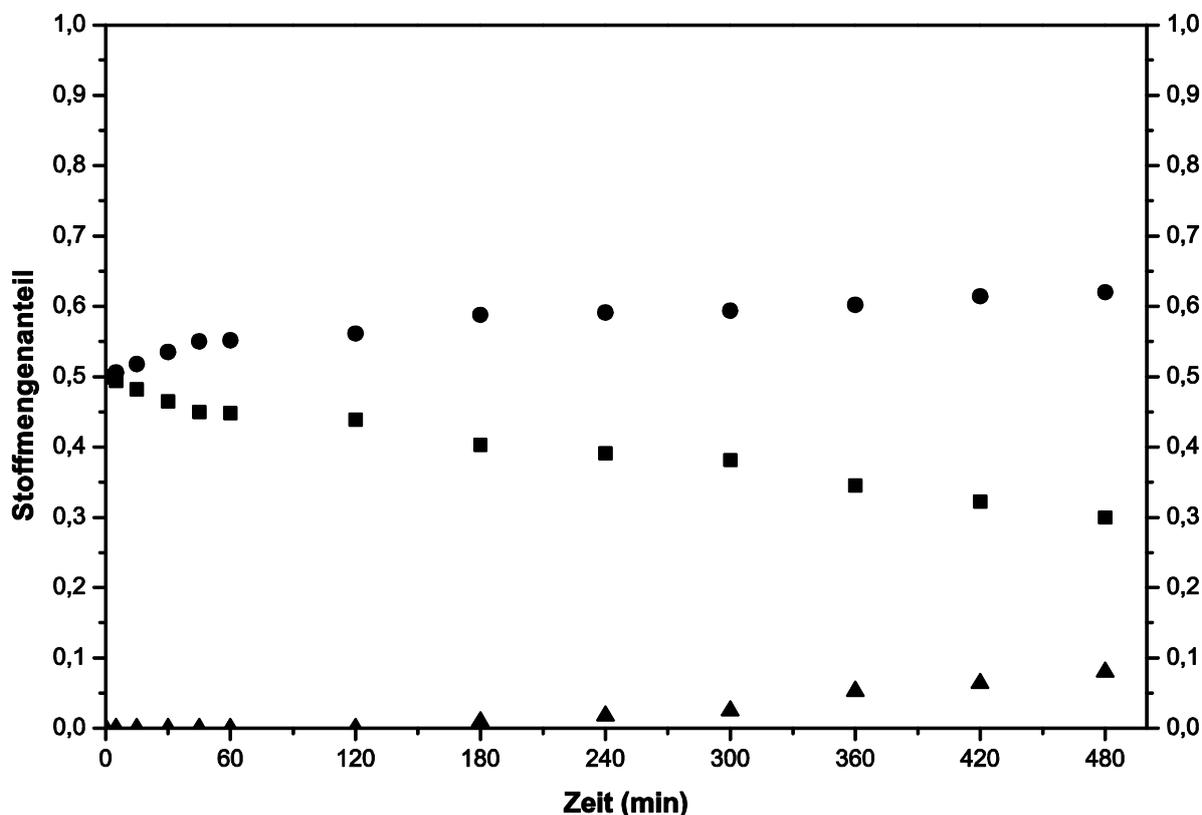
**Tabelle 10** Umsätze und Selektivitäten bei der Epoxidierung von 1-Octen.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Oxidationsmittel	Äquivalente	Umsatz [%]	Selektivität [%]	
				<i>Epoxid</i>	<i>Diol</i>
1	$\text{H}_2\text{O}_2$	1.5	20 <sup>b</sup>	88 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>
2	$\text{H}_2\text{O}_2$	1.5	77 <sup>c</sup>	38 <sup>c</sup>	61 <sup>c</sup>
3	$\text{H}_2\text{O}_2$	2.5	20 <sup>b</sup>	61 <sup>b</sup>	39 <sup>b</sup>
4	$\text{H}_2\text{O}_2$	2.5	83 <sup>c</sup>	41 <sup>c</sup>	59 <sup>c</sup>
5	UHP	1.5	2 <sup>b</sup>	53 <sup>b</sup>	57 <sup>b</sup>
6	UHP	1.5	3 <sup>c</sup>	50 <sup>c</sup>	50 <sup>c</sup>
7	UHP	2.5	1 <sup>b</sup>	47 <sup>b</sup>	53 <sup>b</sup>
8	UHP	2.5	2 <sup>c</sup>	43 <sup>c</sup>	57 <sup>c</sup>

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Octen (10.0 mmol), Katalysator **8** (0.5 mmol), 70 °C. [b] 4 h Reaktionszeit. [c] 24 h Reaktionszeit.

Bei der Verwendung von UHP als Oxidationsmittel zeigte sich ein maximaler Umsatz von 3% nach 24 Stunden Reaktionszeit (Tabelle 10, Eintrag 6). Die äußerst geringen Umsätze bei allen Reaktionen mit UHP als Oxidationsmittel sind vermutlich damit zu erklären, dass der Harnstoff in der Lage ist mit dem Perrhenat-Anion Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und dieses dann kaum noch in der Lage ist  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu aktivieren.<sup>126</sup> Die Selektivität für das Epoxid lag bei der Verwendung von 1.5 Äquivalenten UHP beziehungsweise 2.5 Äquivalenten nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei einem vergleichbaren Wert von

53% und 47%. (Tabelle 10, Eintrag 5-8). Nach 24 Stunden Reaktionszeit ging die Selektivität leicht auf einen Wert von 50% beziehungsweise 43% zurück. Bei der Verwendung von UHP anstelle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel zeigte sich somit kein entscheidender Vorteil bezüglich der Selektivität für das Epoxid.

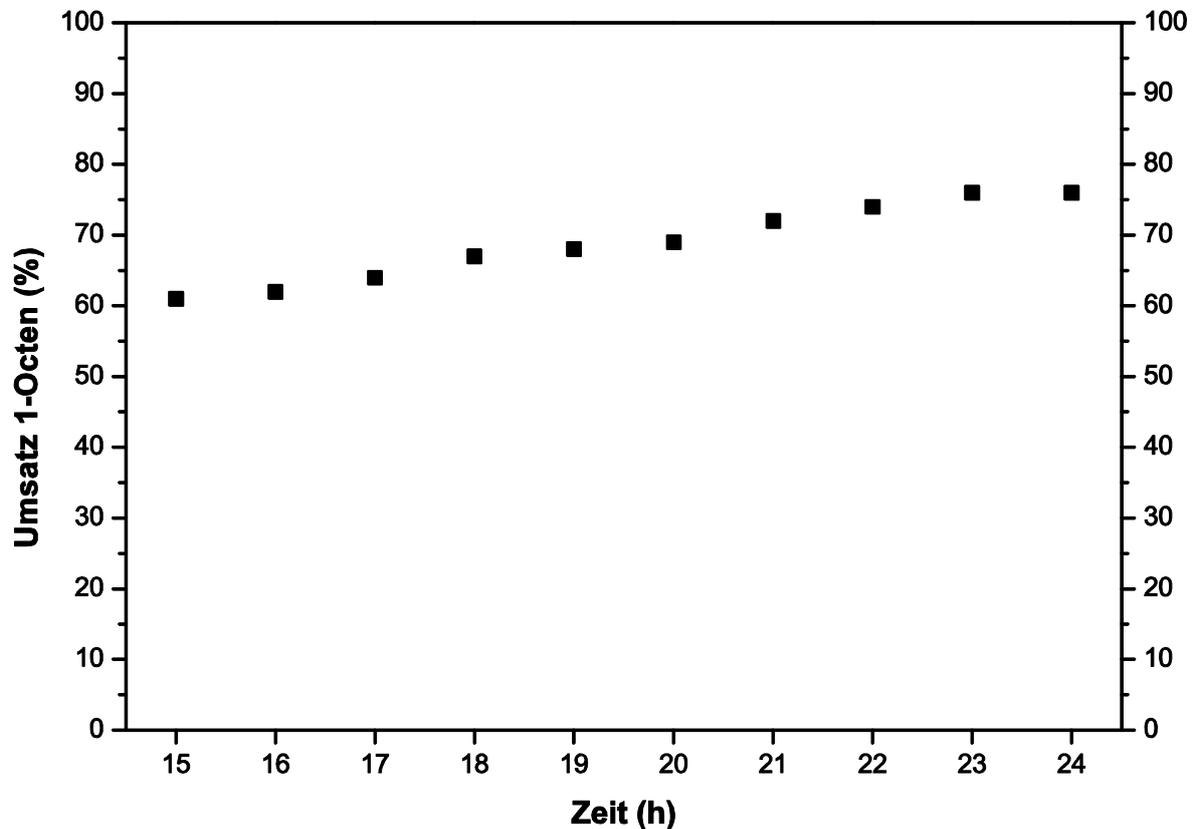


**Abbildung 16** Stoffmengenanteile von 1-Octen (■), 1,2-Epoxyoctan (●) und 1,2-Octandiol (▲) in Abhängigkeit von der Zeit.

Weitere Untersuchungen mit dem Katalysator **8** haben gezeigt, dass 1,2-Octandiol erst nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden gebildet wird (Abbildung 16). Dazu wurde eine Mischung aus gleichen Anteilen 1-Octen und 1,2-Epoxyoctan hergestellt, 5.0 mol% Katalysator **8** zugesetzt und bei 70 °C mit 2.5 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerührt. Bereits nach 15 Minuten Reaktionszeit zeigte sich ein Umsatz an 1-Octen von 1%, der auf 5% nach 2 Stunden Reaktionszeit anstieg. Im gleichen Ausmaß nahm die Bildung von Epoxid in diesem Zeitraum zu. Erst nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden (9% Umsatz) zeigte sich eine Bildung von 1,2-Octandiol, die danach stetig zunahm.

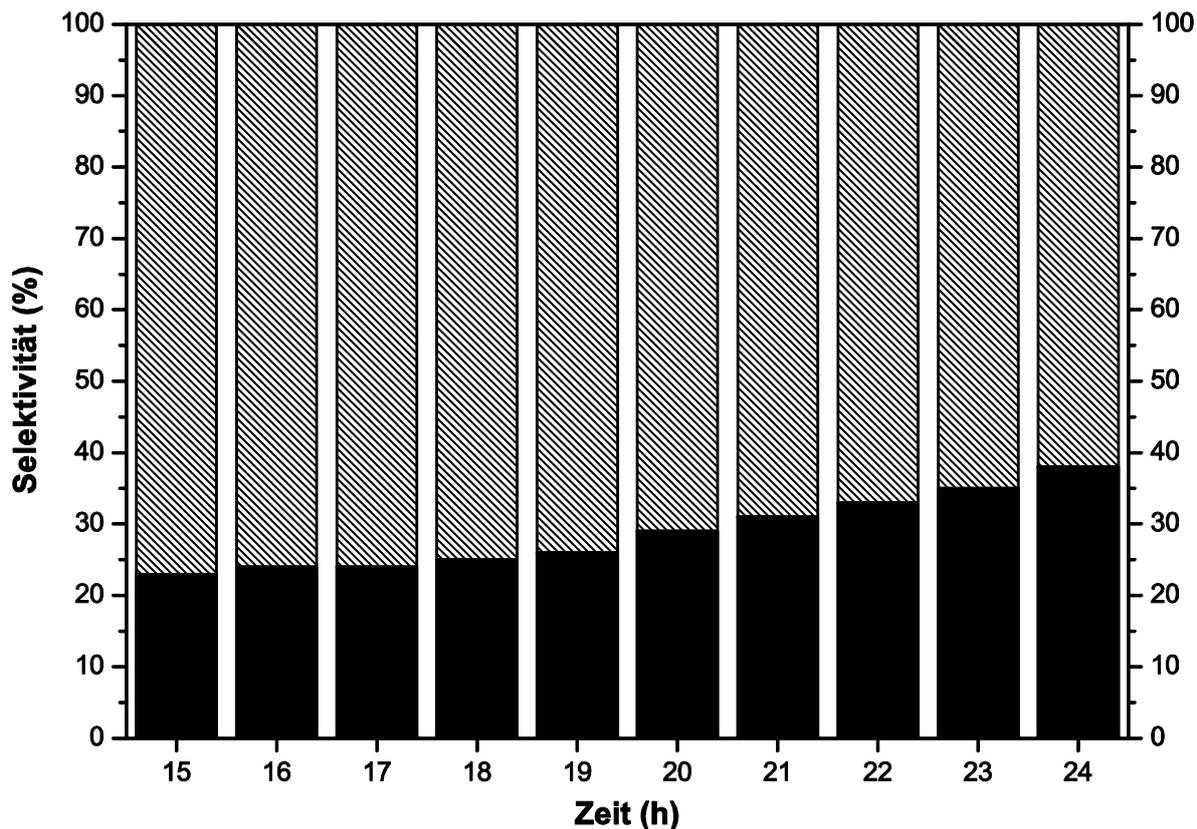
Um die zeitliche Entwicklung der Selektivität vor allem nach längeren Reaktionszeiten zu untersuchen, wurde 1-Octen mit 5 mol% des Katalysators **8** und 2.5 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}_2$  umgesetzt. Der Umsatz und die Selektivitäten wurden wieder durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen

bestimmt. Es zeigte sich, dass nach 15 Stunden Reaktionszeit 61% 1-Octen umgesetzt wurden und der Umsatz bis 22 Stunden linear auf 74% anstieg (Abbildung 17). Danach erreichte er eine Sättigungsphase mit einem finalen Umsatz von 76% nach 24 Stunden Reaktionszeit.



**Abbildung 17** Umsatz von 1-Octen gegen die Zeit mit Katalysator 8.

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Selektivität von 1,2-Octandiol, so blieb diese bei einer Reaktionszeit zwischen 15 und 17 Stunden beinahe konstant (23-24%), nahm dann aber stetig bis zu einem Wert von 38% nach 24 Stunden zu (Abbildung 18). Das Verhältnis von Diol zu Epoxid von 2:3 unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zeigte sich bereits bei vorangegangenen Versuchen (Tabelle 9, Eintrag 3 und Tabelle 10, Eintrag 2).



**Abbildung 18** Zeitlichen Entwicklung der Selektivität von 1,2-Octandiol (schwarz) und 1,2-Epoxyoctan (schraffiert) mit Katalysator 8.

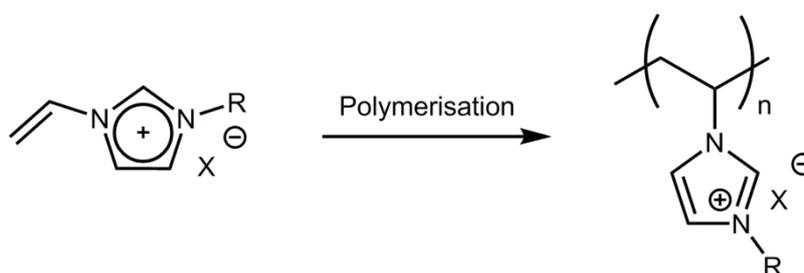
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass selbst bei einer hohen Konzentration an Epoxid (Stoffmengenanteil 0,5) die Bildung von Diol nicht begünstigt wird, sondern zunächst 1-Octen zu Epoxid umgesetzt wird (Abbildung 16). Erst nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden (Stoffmengenanteil Epoxid: 0,6) war eine Bildung von Diol zu beobachten, welche im Reaktionsverlauf stetig zunimmt und zu einer Verringerung der Selektivität für das Epoxid führt.

# B

## 1. Einleitung

### 1.1 Polymerisierte ionische Flüssigkeiten (PILs)

Ionische Flüssigkeiten, welche Vinyl- oder andere polymerisierbare Gruppen enthalten, können durch konventionelle radikalische Polymerisation zu einem neuen Typ von Polyelektrolyten polymerisiert werden (Abbildung 19). Diese werden als Poly-ILs oder polymerisierte ionische Flüssigkeiten (engl. „polymerized ionic liquids, PILs“) bezeichnet. PILs sind in der Lage, die einzigartigen Eigenschaften von ILs mit den charakteristischen Eigenschaften von Polymermaterialien zu vereinen.<sup>137</sup>



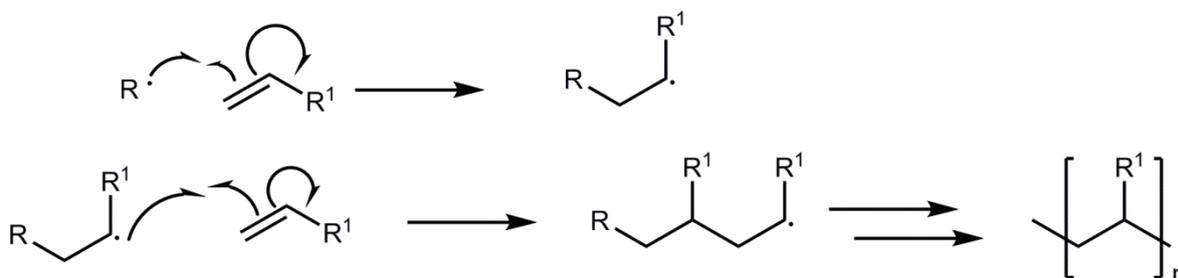
**Abbildung 19** Allgemeine Darstellung der Polymerisation von ionischen Flüssigkeiten.

Durch die einfache Steuerung der Eigenschaften von ILs als auch von Polymeren ergibt sich aus deren Synergie ein vielseitiger Werkzeugkasten von multifunktionalen PILs für einen breiten Anwendungsbereich.<sup>138</sup> Gerade die Fähigkeit zur Ausbildung von mesoporösen Strukturen sowie die Fixierung von CO<sub>2</sub><sup>139,140</sup> machen PILs für katalytische Anwendungen interessant.<sup>141,142,143,144,145</sup> Eine mögliche Anwendung von polymerisierten Imidazoliumperhenaten liegt in einer *one-pot*-Synthese von Propylencarbonat aus Propylen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>.

Die direkte Copolymerisation unter Verwendung eines quervernetzenden Comonomers ist eine einfache Methode zur Herstellung mesoporöser Polymere. Es hat sich gezeigt, dass neben der Steuerung der Porengröße eine kleine Menge an Quervernetzer die mechanischen Eigenschaften der Polymere verbessert.<sup>146</sup>

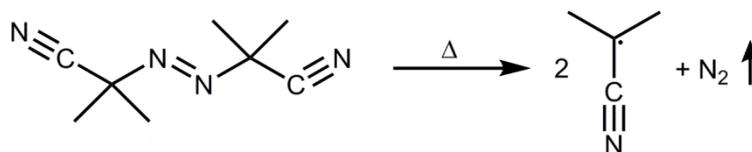
Bei der freien radikalischen Polymerisation wird aus gleichen oder unterschiedlichen Monomeren durch eine chemische Reaktion ein wachsendes Polymer gebildet, ohne Abspaltung von Nebenprodukten oder Wanderung von Molekülgruppen innerhalb der Reaktanden. Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation umfasst im Wesentlichen drei Teilschritte. Bei der Startreaktion greift ein Radikal die nukleophile Doppelbindung an

und es kommt zur Bildung eines wachstumsfähigen Primärradikals (Schema 12). In einer Wachstumsreaktion kommt es nun zur Anlagerung weitere Monomere an das Primärradikal. Ein Kettenabbruch findet dann statt, wenn zwei Radikale sich in einer Disproportionierungsreaktion irreversibel miteinander verbinden.



**Schema 12** Mechanismus der radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren.

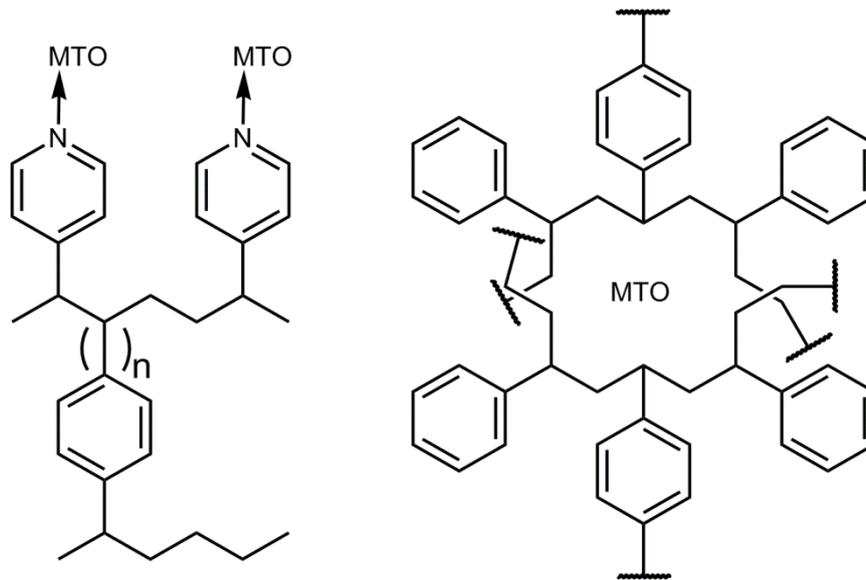
Zur Erzeugung der Radikale aus den Monomeren werden Radikalstarter (Initiatoren) wie AIBN zugesetzt. Durch eine homolytische thermische Spaltung der kovalenten Bindung werden aus den Initiatoren freie Radikale gebildet (Abbildung 20).



**Abbildung 20** Darstellung des thermischer Zerfalls von AIBN unter Bildung von Radikalen.

## 1.2 Immobilisierte Rheniumkatalysatoren zur Epoxidierung von Olefinen

Die einzigen Arbeiten, die den Einsatz von immobilisierten Rheniumkomplexen bei der Epoxidierung von Olefinen in ionischen Flüssigkeiten beschreiben, sind von Saladino *et al.*<sup>147, 118</sup> Darin wurde MTO auf einem Copolymer aus 4-Vinylpyridine und Divinylbenzol (DVB) immobilisiert und zur Epoxidierung von Monoterpenen eingesetzt (Abbildung 21, links). Zudem wurde MTO in einer Polymermatrix aus Polystyrol eingekapselt und ebenfalls zur Epoxidierung eingesetzt. Alle immobilisierten Katalysatoren waren in der Lage, die eingesetzten Substrate in den ILs [bmim][PF<sub>4</sub>] und [bmim][PF<sub>6</sub>] in quantitativen Ausbeuten zu oxidieren. Es zeigte sich eine erhöhte Selektivität und Reaktivität, wenn ionische Flüssigkeiten anstelle von organischen Lösungsmitteln verwendet wurden. Zudem konnten die Katalysatoren bis zu dreimal, ohne signifikanten Verlust der Aktivität, rezykliert werden.



**Abbildung 21** Immobilisierte MTO Komplexe auf 4-Vinylpyridine-DVB-Polymer (links) und Mikroverkapselung in Polystyrolmatrix (rechts).

## 2. Ergebnisse und Diskussion

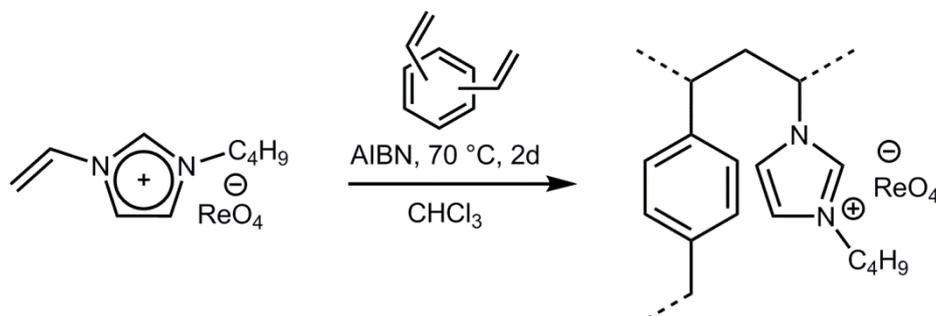
### 2.1 Herstellung und Charakterisierung der Imidazoliumperhenat-PILs

Die für die Katalyse verwendeten polymerisierten Imidazoliumperhenate wurden in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Zunächst wurden, ausgehend von Vinylimidazol durch eine *N*-Alkylierung mit dem entsprechenden Bromalkan, die Bromidsalze erhalten (Schema 13).<sup>148</sup> Die Verbindungen konnten dabei in sehr guten Ausbeuten als weiße Feststoffe erhalten werden. Die Bromidsalze wurden im Anschluss durch einen Anionenaustausch analog der Beschreibung in Kapitel 2.1 zu den entsprechenden Perhenatsalzen umgesetzt.<sup>126</sup> Die erhaltenen Imidazoliumperhenate wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-, IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.



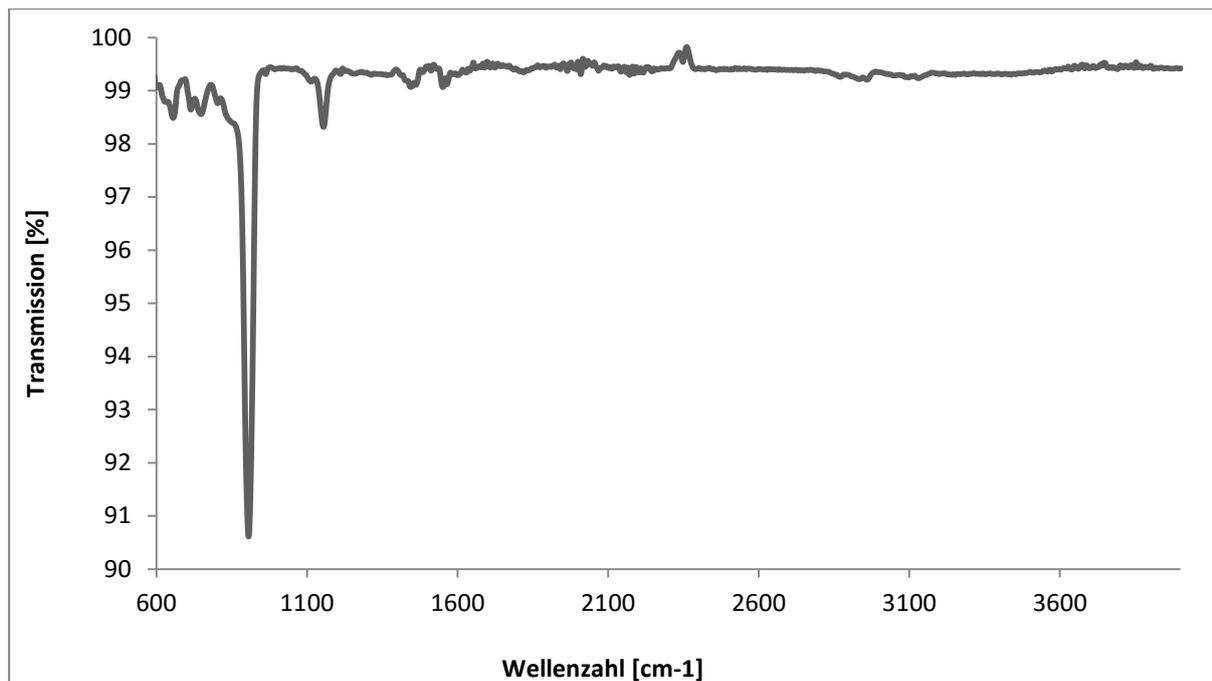
**Schema 13** Synthese des Vinylmonomers.

Anschließend wurden die entsprechenden Monomere zusammen mit Divinylbenzol (DVB) als Quervernetzer und AIBN als Radikalstarter zu den entsprechenden Polymeren umgesetzt (Schema 14). Es wurden insgesamt drei Katalysatoren hergestellt, die aufgrund ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nur mit Hilfe von Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten.



**Schema 14** Radikalische Copolymerisation des Vinylimidazoliummonomers mit Divinylbenzol.

Die IR-Spektren der Polymere zeigten dabei, wie die der Monomere, eine charakteristische Absorption der asymmetrischen Re=O Streckschwingung im Bereich von 890-900  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 22).



**Abbildung 22** IR-Spektrum mit der charakteristischen asymmetrischen Re=O Schwingung.

Bei den drei Polymeren wurde das Verhältnis zwischen IL und DVB von 1:1 (**P1**) über 1:2 (**P2**) zu 1:4 (**P3**) erhöht, um den Vernetzungsgrad zu steigern. Dabei wurde angenommen, dass sowohl das Vinylmonomer als auch DVB quantitativ in dem eingesetzten Verhältnis polymerisieren. Die molare Masse der Wiederholungseinheit ergibt sich somit aus der Summe der beiden Molmassen von IL und DVB in dem entsprechenden Verhältnis. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das reale Polymerisationsverhalten nicht diesen Erwartungen entspricht. Rückstände von Bromidionen konnten durch die Elementaranalyse jedoch ausgeschlossen werden.

**Tabelle 11** Übersicht der hergestellten PILs **P1**, **P2** und **P3** mit ihren Elementaranalysen.

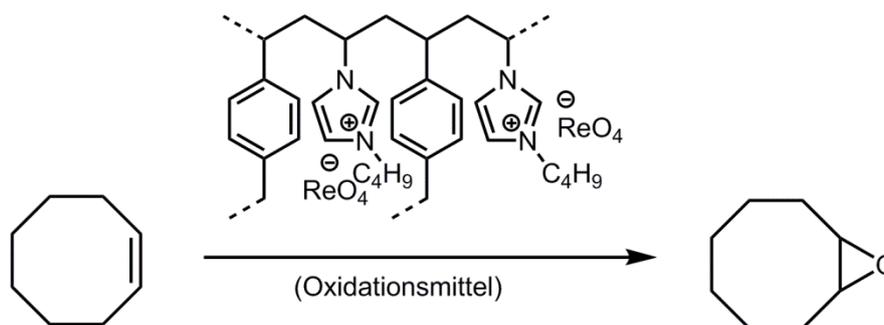
Eintrag	Verbindung		C	H	N	Re
1	<b>P1</b>	Erwartet:	42,93	4,74	5,72	35,03
2		Gefunden:	41,35	4,67	5,50	35,21
3	<b>P2</b>	Erwartet:	52,63	5,33	4,23	28,14
4		Gefunden:	42,88	4,79	5,11	33,06
5	<b>P3</b>	Erwartet:	63,82	6,01	3,04	20,19
6		Gefunden:	48,25	5,52	4,59	29,75
7		2:3 (IL/DVB)	48,31	5,07	4,69	10,72

Bei P1 stimmen die erwarteten und gefundenen Werte für die Elementaranalyse überein. Die Polymerisation zu P2 mit einem eingestellten Verhältnis von 1:2 (Monomer/DVB) entspricht jedoch einem tatsächlichen Verhältnis von 1:1. Die Polymerisation zu P3 mit einem eingestellten Verhältnis von 1:4 (Monomer/DVB) entspricht einem tatsächlichen Verhältnis von 2:3. Es wird vermutet, dass der Grund dafür in der unterschiedlichen Polarität der Monomere begründet liegt.<sup>149</sup> Der Imidazoliumring des Monomers übt, aufgrund seiner positiven Ladung, einen negativen induktiven Effekt auf die Vinylgruppe aus, während die Benzylgruppe einen positiven induktiven Effekt auf die Vinylgruppen ausübt. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte der Doppelbindung des Imidazoliummonomers, während sie bei Divenylbenzol verringert wird. Das reaktive DVB-Radikal reagiert vermutlich bevorzugt mit dem entgegengesetzt polarisierten IL-Monomer, während ein reaktives IL-Radikal bevorzugt mit einem DVB-Monomer reagiert. Die beiden Monomere polymerisieren daher vermutlich bevorzugt alternierend. Daraus ergibt sich eine vergleichbare Elementaranalyse von P1 und P2, obwohl der Anteil an DVB bei P2 doppelt so hoch ist.

Da Copolymerisationen aber auch grundsätzlich von den Konzentrationen der Monomere abhängig sind, ergibt sich in dem Fall von P3 bei einer sehr hohen Konzentrationsdifferenz der Monomere, eine höhere Wahrscheinlichkeit für den Einbau des höher konzentrierten Monomers.

## 2.2 Anwendung in der katalytischen Epoxidierung von *cis*-Cycloocten

Die hergestellten polymerisierten ionischen Flüssigkeiten wurden als Katalysatoren in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten (COE) als Modellschubstrat eingesetzt. Dazu wurde der entsprechende Katalysator mit COE und Oxidationsmittel versetzt und auf 70 °C unter ständigem Rühren erhitzt (Schema 15). Es ergaben sich drei Phasen, wobei aus der obersten organischen Phase (COE und Produkt) laufend Proben genommen wurden. Diese wurden mit Standardlösung verdünnt und die Ausbeute an (ECO) mittels Gaschromatographie bestimmt. Da das Polymer von seiner Beschaffenheit ein sehr feines Pulver war, musste vor jeder Probennahme das Rühren kurz unterbrochen und gewartet werden, bis das Polymer sich abgesetzt hat, damit kein Katalysator bei der Probennahme entnommen wurde.



**Schema 15** Katalytische Epoxidierung von COE mit polymerisierten ionischen Flüssigkeiten.

Die Katalysen wurden mit unterschiedlichen Chargen von PILs, aus gleichem Polymerisationsverhältnis von IL und DVB, durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Ergebnisse reproduzierbar waren. Außerdem wurden Blindmessungen ohne Katalysator sowie mit PILs, die aus Imidazoliumverbindungen mit katalytisch inaktiven Anionen wie Bromid oder NTf<sub>2</sub> bestanden, durchgeführt, um auszuschließen, dass das Polymer selbst katalytische Aktivität zeigt. Es wurden jeweils Selektivitäten von 100% ECO erzielt. Die Ausbeute bei der Reaktion ohne Katalysator betrug 7%.

**Tabelle 12** Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan (ECO) mit den PILs [VinC<sub>4</sub>im]X-DVU (1:1).<sup>[a]</sup>

Eintrag	Anion [X]	Ausbeute Epoxid [%]
1	Br <sup>-</sup>	12
2	NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12
3	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	96

[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (5 mol%), 2.5 Äquiv. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70 °C, 24 h Reaktionszeit.

### 2.2.1 Optimierung der Reaktionsparameter

Bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die katalytische Epoxidierung von COE mit dem Katalysator **P1** hat sich gezeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur von 50 °C auf 60 °C kaum zu einer Erhöhung der Ausbeute nach 4 Stunden Reaktionszeit führt (Abbildung 13, Eintrag 1 und 2). Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden zeigte sich jedoch eine deutliche Zunahme von 46% auf 70%. Die höchste Ausbeute an ECO von 20% nach 4 Stunden bzw. 79% nach 24 Stunden Reaktionszeit konnte bei einer Temperatur von 70 °C erzielt werden (Abbildung 13, Eintrag 3).

**Tabelle 13** Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan (ECO) mit Verbindung **P1** in Abhängigkeit von der Temperatur.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	
		4 h	24 h
1	50	3	46
2	60	4	70
3	70	20	79

[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (2 mol%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25.0 mmol), 70 °C.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Katalysatorkonzentration auf den Umsatz von COE wurde eine variable Menge von Katalysator **P1** zwischen 5 mol% und 2 mol% verwendet (Tabelle 14). Bei einem Einsatz von mehr als 5 mol% wurde aufgrund der großen Katalysatormenge die Durchmischung stark erschwert, wodurch sich die Ausbeute an Epoxid verringerte.

**Tabelle 14** Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan (ECO) mit Verbindung **P1** in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysatormenge [mol%]	Ausbeute [%]	
		4 h	24 h
1	5	34	98
2	3	28	93
3	2	20	79

[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25.0 mmol), 70 °C.

Bei der Verwendung von 2 mol% anstelle von 3 mol% Katalysator zeigte sich, dass die Ausbeute von ECO nur geringfügig von 28% auf 20% fällt (Tabelle 14, Eintrag 2 und 3). Auch nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden fiel die Ausbeute von 93% auf 79%. Durch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 5 mol% konnte die Ausbeute nur geringfügig, auf 34% nach vier Stunden beziehungsweise 98% nach 24 Stunden Reaktionszeit, gesteigert werden (Tabelle 14, Eintrag 1). Interessanterweise zeigt sich, dass der Katalysator **P1** eine höhere Aktivität aufweist als Katalysator **7**, welcher mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% nach 4 Stunden Reaktionszeit nur eine Ausbeute von 17% erzielt (Tabelle 5, Eintrag 1).

### 2.2.2 Einfluss des Anteils an Quervernetzer auf die Aktivität

Wie am Anfang des Kapitels beschrieben wurde, kann durch den Anteil eines Quervernetzers wie DVB maßgeblich die Porosität des entstandenen Polymers gesteuert werden. Die Katalysatoren **P1** und **P2** wurden mit einem Anteil an DVB von 50% bzw. 67% hergestellt, zeigten aber in der Elementaranalyse vergleichbare Ergebnisse (Tabelle 11, Eintrag 1-4). Die Verteilung der katalytisch aktiven  $[\text{ReO}_4]^-$  Anionen in dem Polymer ist bei den beiden Katalysatoren **P1** und **P2** vermutlich vergleichbar. Dies zeigt sich auch in der Ausbeute an ECO bei der Epoxidierung von COE mit den Katalysatoren **P1** und **P2** bei einer Konzentration von 3.0 mol% (Tabelle 15). Beide Katalysatoren erzielen vergleichbare Ergebnisse von 28% für **P1** und 25% für **P2** nach 4 Stunden Reaktionszeit sowie 93% für **P1** und 97% für **P2** nach 24 Stunden Reaktionszeit (Tabelle 15, Eintrag 1 und 2).

**Tabelle 15** Ausbeute an 1,2-Epoxycyclooctan (ECO) mit unterschiedlichen PILs.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Ausbeute [%]	
		4 h	24 h
1	<b>P1</b>	28	93
2	<b>P2</b>	25	97
3	<b>P3</b>	8	81

[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (3.0 mol%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25.0 mmol), 70 °C.

Der Katalysator **P3** zeigt dagegen eine geringere Ausbeute von 8% ECO nach 4 Stunden bzw. 81% nach 24 Stunden Reaktionszeit, verglichen mit den Katalysatoren **P1** und **P2** (Tabelle 15, Eintrag 3). Dies liegt vermutlich an der erschwerten Zugänglichkeit des katalytisch aktiven  $[\text{ReO}_4]^-$  Anions aufgrund des höheren Vernetzungsgrads.

Da wegen des hohen Anteils an DVB in dem Katalysator **P3** eine große Menge von diesem verwendet werden muss, um 3 mol%  $[\text{ReO}_4]^-$  zu entsprechen, war die Durchmischung bei der Reaktion nicht so gut wie bei den beiden anderen Katalysatoren. Um eine Minderleistung von **P3** aufgrund mangelnder Durchmischung auszuschließen, wurden die gleichen Reaktionen mit einer geringeren Katalysatorkonzentration von 2 mol% wiederholt (Tabelle 16).

**Tabelle 16** Ausbeute an 1,2-Epoxycyclooctan (ECO) mit unterschiedlichen PILs.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Ausbeute [%]	
		4 h	24 h
1	<b>P1</b>	20	79
2	<b>P2</b>	24	97
3	<b>P3</b>	5	82

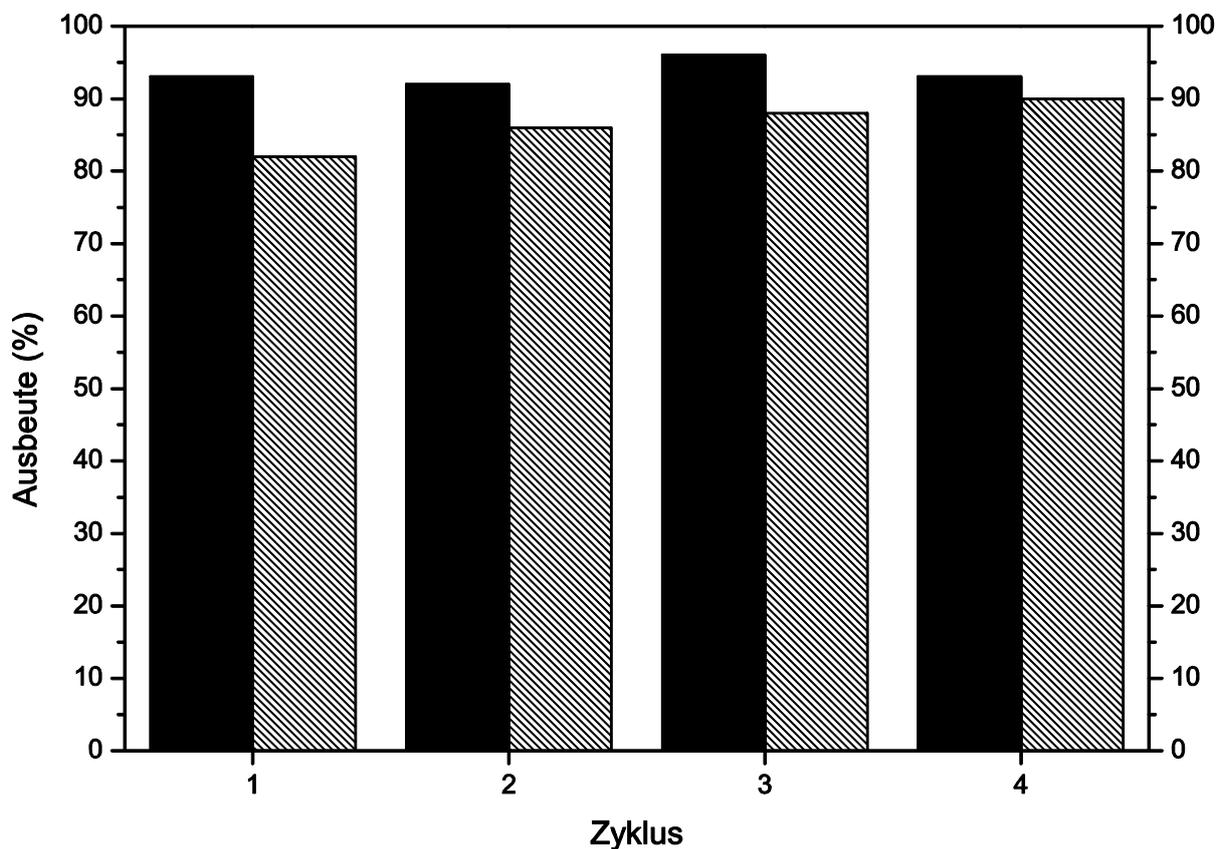
[a] Reaktionsbedingungen: *cis*-Cycloocten (10.0 mmol), Katalysator (2.0 mol%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25.0 mmol), 70 °C.

Da die Ausbeuten an ECO mit Katalysator **P3** nach Reduzierung der Katalysatorkonzentration von 3 mol% auf 2 mol% nahezu gleich bleiben, ist die Minderleistung von **P3** wahrscheinlich nicht auf eine unzureichende Durchmischung zurückzuführen (Tabelle 15, Eintrag 3 und Tabelle 16, Eintrag 3).

Interessanterweise zeigen die Katalysatoren **P1** und **P2** ein unterschiedliches Verhalten bei der Reduzierung der Katalysatorkonzentration. Die Ausbeute an ECO bleibt bei Katalysator **P2** konstant (Tabelle 15, Eintrag 2 und Tabelle 16, Eintrag 2), während sie bei **P1** auf 20% (79%) nach 4 h (24 h) Reaktionszeit abnimmt. Generell würde man erwarten, dass mit der Reduzierung der Anzahl katalytisch aktiver Zentren auch die Ausbeute verringert wird. Da dies aber nur bei dem Katalysator **P1** der Fall ist, liegt es nahe, dass bei den Katalysatoren **P2** und **P3** vermutlich eine Beschränkung aufgrund einer erschwerten Zugänglichkeit der aktiven Zentren (Stofftransport) vorliegt. Genauere Aussagen können jedoch erst nach einer detaillierteren strukturellen Untersuchung der Katalysatoren getroffen werden. Erwähnenswert ist jedoch, dass mit **P2** bei einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% eine beinahe quantitative Ausbeute an ECO erzielt werden konnte.

### 2.2.3 Recycling

Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung von 5mol% Katalysator **P1** zu einer starken Verklumpung des Katalysatorsystems bei der Aufarbeitung führt, wodurch das Recycling erschwert wurde. Daher wurden Recyclingexperimente mit dem Katalysator **P1** mit einer Konzentration von 3mol% und 2mol% durchgeführt. Es konnten Ausbeuten an ECO zwischen 93% und 96% für 3mol% und zwischen 82% und 90% für 2mol% erzielt werden (Abbildung 13). Die Ausbeuten an ECO nahmen mit jedem weiteren Zyklus zu, was vermutlich daran lag, dass nicht das komplette Produkt aus dem Katalysatorsystem extrahiert werden konnte. Ein Hauptproblem stellte die feinpulvrige Beschaffenheit des Katalysators dar, welcher nach der Extraktion unter Vakuum getrocknet werden musste.



**Abbildung 23** Recycling mit **P1**; 3mol% (schwarz), 2mol%, 70 °C, 24 h Reaktionszeit.

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die verwendeten Katalysatoren unter oxidativen Bedingungen nicht zersetzen oder durch eine unvollständige Extraktion verloren gehen.

### 3. Zusammenfassung

Es wurden verschiedene neue Imidazoliumperhenatsalze synthetisiert und vollständig charakterisiert. Die Verbindungen waren an den Seitenketten des Imidazoliumrings mit Alkyl-, Benzyl-, und Pentafluorobenzylgruppen substituiert. Zusätzlich wurde eine Reihe von Imidazoliumperhenaten hergestellt, die an der C2-Position alkyliert waren. Alle Verbindungen wurden erfolgreich als Katalysatoren in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten eingesetzt. Der Einfluss von Lösungsmitteln sowie der Einfluss der Substitution am Imidazoliumring auf die katalytische Leistung wurden untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass zwei Hauptfaktoren eine entscheidende Rolle spielen. Zum einen die Stärke der Wechselwirkung zwischen Anion und Kation und zum anderen die Löslichkeit der ionischen Verbindungen in dem Zwei-Phasen System (Oxidationsmittel/Substrat). Der Vorteil der Perrhenatsalze gegenüber der Verwendung von MTO als Katalysator lag vor allem in der besseren Abtrennbarkeit und Wiederverwertbarkeit des Katalysators.

Die besten Ergebnisse bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten konnten ohne die Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels erzielt werden. In polaren Lösungsmitteln zeigte sich eine geringere Aktivität des Perrhenat-Anions als in unpolaren Lösungsmitteln. Dies liegt vermutlich an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Lösungsmitteln und dem Perrhenat-Anion. Bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel zeigte sich eine Erhöhung der Aktivität, wenn die C2-Position des Imidazoliumrings methyliert wurde.

Eine Reihe von Katalysatoren **1-5** der allgemeinen Formel  $[C_1C_xC_8im][ReO_4]$  ( $x = 0-4$ ) und **6**  $[C_1C_1C_8C_1C_1im][ReO_4]$  zeigten, dass eine Alkylierung der aciden C2-Position des Imidazoliumrings zu einer höheren Aktivität führte, verglichen mit der unsubstituierten Verbindung **1**. Dies ist auf eine Veränderung in der Elektronendichteverteilung im Imidazoliumkation zurückzuführen. Eine gleichmäßigere Verteilung der positiven Ladung führt zu einer Reduzierung der Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation über Wasserstoffbrückenbindungen, was zu einer Erhöhung der Aktivität führt. Durch eine weitere Alkylierung nimmt die Aktivität jedoch wieder ab, was auf eine Abnahme der Wasserlöslichkeit mit zunehmender Größe des Alkylsubstituenten in C2-Position zurückzuführen ist.

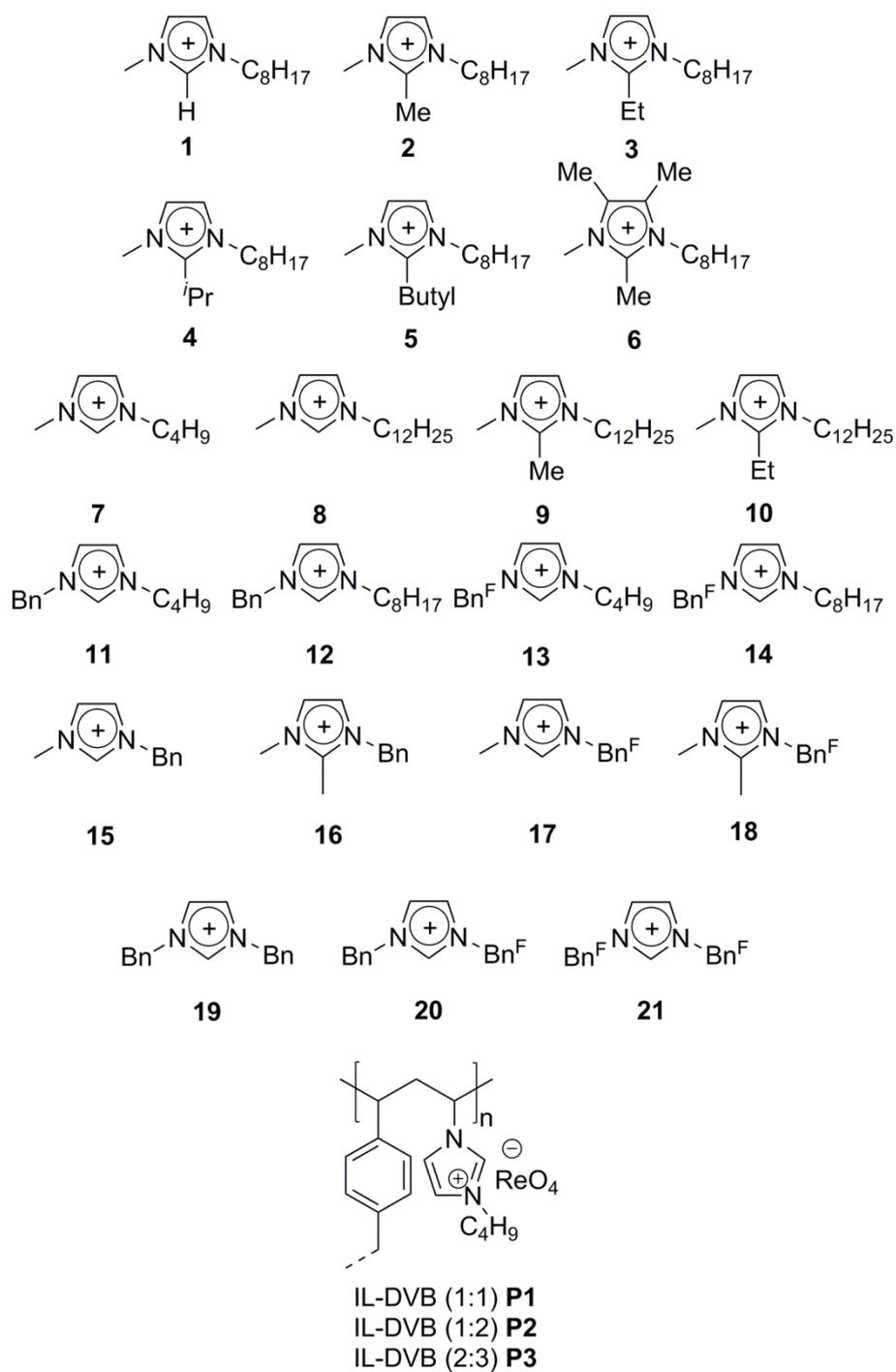
Bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten mit den Katalysatoren  $[C_1C_xim][ReO_4]$  ( $x=4, 8, 12$ ) hat sich gezeigt, dass eine Verlängerung der Kettenlänge der Alkylgruppen zu einer höheren

Aktivität führt. Zum einen weil die Verbindungen als Phasentransferkatalysatoren fungieren können und zum anderen weil ILs mit kurzer Kettenlänge vollständig hydratisiert werden können. Die Einführung von Benzyl- und Pentafluorobenzylgruppen an dem Imidazoliumring (**11-14**) hat gezeigt, dass Katalysatoren die beste Aktivität zeigen, wenn sie sowohl hydrophobe Gruppen als auch hydrophile Gruppen als Substituenten verwendet wurden.

Die Substitution an dem Imidazoliumring hat auch Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Kation und Perrhenat-Anion. An den Verbindungen **15** und **16** zeigt sich, dass eine Methylierung der C2-Position zu einer Verlängerung des O-H bzw. O-C Abstands zwischen Anion und Kation führt und zu einer Veränderung der Ladungsdichte über den Imidazoliumring. Dies führt zu einer schwächeren Wechselwirkung zwischen Anion und Kation und resultiert in einer Erhöhung der Aktivität. Die Hirshfeld-Oberflächenanalyse zeigt, dass eine Fluorierung zu einer stärkeren Anion-Kation-Wechselwirkung führt aufgrund zunehmender OH bzw. OC Kontakte zwischen Anion und Kation. Die Aktivität dieser Verbindungen nimmt daher mit zunehmender Fluorierung ab. Es zeigte sich zudem, dass die Katalysatoren **1** und **2** bis zu 10 Mal rezykliert werden konnten, ohne signifikanten Verlust der Ausbeute. Es war möglich industriell relevante Olefine wie Propylen und 1-Octen zu oxidieren. Die Verringerung der Menge an Wasserstoffperoxid bzw. die Substitution mit UHP hatten dabei kaum einen Einfluss auf die Selektivität gegenüber dem Epoxid nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden.

Vinylimidazoliumperrhenate konnten zusammen mit Divenylbenzol als Quervernetzer zu polymerisierten ionischen Flüssigkeiten umgesetzt werden und erfolgreich in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten eingesetzt werden. PILs die mit einem Verhältnis IL-DVB von 1:2 polymerisiert wurden zeigten die höchste Aktivität bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten. Weiterführende detaillierte Untersuchungen des Anteils an Quervernetzer auf die Struktur und die Porengröße der PILs können dazu beitragen, die Aktivität zu weiter steigern. Eine Abtrennung und Wiederverwertbarkeit des Katalysators war ebenfalls möglich.

## 4. Übersicht aller Strukturen



**Abbildung 24** Übersicht der Strukturen aller hergestellter Katalysatoren mit  $[\text{ReO}_4]^-$  als Anion.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

#### 5.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Falls nicht anders beschrieben, wurden alle synthetischen und katalytischen Reaktionen an Luft durchgeführt. 1,2-Dimethylimidazol, Wasserstoffperoxid (50%ige wässrige Lösung), *n*-Hexan, Acetonitril, Essigester wurden von Acros Organics erhalten. Natriumhydroxid wurde von J. T. Baker erhalten. 1-Brombutan, 1-Bromoctan, 1-Bromdodecan wurden von Merck erhalten. *Cis*-Cycloocten (95 %), Aceton, Amberlite IRA-400 (OH) Harz, 2-Ethylimidazol, 2-Isopropylimidazol und 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1-Vinylimidazol und Divinylbenzol wurden bei Sigma Aldrich gekauft. 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzylbromid und 1-Benzylbromid wurden von abcr gekauft. Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

#### 5.1.2 Katalytische Epoxidierung von Olefinen

Die katalytischen Reaktionen wurden in einem Katalysekarussell der Marke „Carousel 12 plus“ der Firma *Radleys* durchgeführt und mit Hilfe von gaschromatographischen Methoden ausgewertet. Der entsprechende Katalysator (0.5 mmol) wurde zusammen mit einem Magnetrührer in ein Glasrohr gegeben. Anschließend wurde das Substrat (10.0 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung auf 70 °C erhitzt. Zuletzt wurde das Oxidationsmittel (25.0 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 70 °C für 4 oder 24 Stunden gerührt. Aus der oberen Phase (Substrat+Produkt) wurden laufend Proben (0.1 mL) genommen mit Standardlösung verdünnt (1.0 mL) und der Anteil an Epoxid mit GC-Methoden bestimmt. Der Fehlerbereich liegt bei ±5%.

#### 5.1.3 Katalytische Epoxidierung von Propylen

Die Epoxidierung von Propylen wurde in einem Druckbehälter mit einem Druckmesser und Druckventil durchgeführt. Der Druckbehälter wurde mit 2.0 mmol Katalysator und der entsprechenden Menge an Oxidationsmittel beladen, geschlossen, einmal evakuiert und mit Argon geflutet. Anschließend wurde Propylen mit einem Druck von 3 Bar zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 24 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach dem

Abkühlen wurden 0.1 mL Toluol als Standard zu der Reaktionslösung hinzugefügt. Es wurden 0.5 mL dieser Lösung entnommen und der Anteil an Produkt mit  $^1\text{H}$ -NMR bestimmt.

#### 5.1.4 Katalytische Epoxidierung von 1-Octen

Die Reaktion wurde wie unter Punkt 5.1.2 durchgeführt. Zusätzlich wurden 0.33 Äquivalente Mesitylen bezogen auf 1-Octen als interner Standard hinzugefügt. Die Ausbeuten und Selektivitäten wurden mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

#### 5.1.5 Recycling des Katalysators

Die Rezyklisierung des Katalysators wurden in einem Rundkolben mit einem magnetischen Rührer unter den gleichen Bedingungen wie unter Punkt 5.1.2 durchgeführt. Nach jedem Zyklus wurden COE und ECO bei 70 °C mit *n*-Hexan (2 x 2.5 mL) extrahiert. Die übrig gebliebene Lösung aus Wasser und  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde anschließend unter vermindertem Druck bei 70 °C für 4 Stunden entfernt.

#### 5.1.6 Bestimmung der Löslichkeit von ionischen Flüssigkeiten

Die Bestimmung der Löslichkeit fand unter den gleichen Bedingungen wie unter Punkt 5.1.2 statt. Das Volumen an Wasserstoffperoxid wurde dabei vollständig durch Wasser ersetzt. Es wurden Proben (0.1 mL) entnommen, bevor sich die beiden Phasen wieder entmischen konnten, auf eine passende Konzentration verdünnt und die Konzentration mit UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Der Faktor der Verdünnung wurde dann in die spätere Berechnung miteinbezogen.

### 5.2 Analytik

#### 5.2.1 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren wurden auf einem 400 MHz Bruker Advance DPX-400 Spektrometer aufgenommen.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden auf das jeweilige Lösungsmittelsignal kalibriert ( $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm für  $^1\text{H}$ , 77.16 ppm für  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{DMSO-d}_6$ : 2.50 ppm für  $^1\text{H}$ , 39.52 ppm für  $^{13}\text{C}$ ). Die  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren wurden mit Hilfe einer internen Methode des NMR kalibriert.

#### 5.2.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden auf einem 670-IR FT-IR Spektrometer der Firma *Varian* mittels GladiATR-Technik aufgenommen (im Bereich von 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Die festen bzw. flüssigen Proben direkt auf dem ATR Kristall aufgetragen und gemessen.

### 5.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden auf einem Jasco VT-550 Spektrometer aufgenommen.

### 5.2.4 Elementaranalysen

Alle Elementaranalysen wurden durch das "Mikroanalytische Labor" der Technischen Universität in Garching durchgeführt.

### 5.2.5 Schmelzpunktmessgerät

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde das Schmelzpunktmessgerät der Marke MPH-H2 der Firma Schorpp Gerätetechnik verwendet.

### 5.2.6 Gaschromatographie

Der Gaschromatograph war ein Model „HP 5890 Series 2“ der Firma *Hewlett-Packard* mit einem FID, einer Supelco Säule „Alphadex 120“ und einer Hewlett-Packard Integrationseinheit des Models „HP 3396 Series II“.

## 5.3 Herstellung der ionischen Flüssigkeiten

### 5.3.1 Herstellung der Bromidsalze

#### [C<sub>1</sub>C<sub>n</sub>im][Br]

Die Imidazoliumbromide wurden entsprechend der Literatur hergestellt.<sup>[4-12]</sup> Dabei wurden zu einer Lösung des entsprechenden Imidazoliumderivats in THF 1.1 Äquiv. des entsprechenden 1-Alkyl- bzw. 1-Benzylbromids gegeben und zunächst für zwei Stunden bei 40 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 90 °C refluxiert. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt – falls es sich um eine Flüssigkeit handelte – aus einem Gemisch aus Ethylacetat/Acetonitril (v/v = 2/1) umkristallisiert.

#### [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>im][Br]

Ausbeute: 81% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 7.68$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $7.49$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $4.14$  (t,  $^3J = 7.40$  Hz, 2H),  $3.93$  (s, 3H),  $2.73$  (s, 3H),  $1.70$  (m, 2H),  $1.29$  (m, 2H),  $0.85$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 143.5, 123.0, 121.2, 48.7, 36.1, 31.7, 19.5, 13.5, 10.9.$

### **[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>im][Br]**

Ausbeute: 90% eines weißen kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 7.68$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $7.49$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $4.14$  (t,  $^3J = 7.40$  Hz, 2H),  $3.93$  (s, 3H),  $2.73$  (s, 3H),  $1.70$  (m, 2H),  $1.29$  (m, 2H),  $0.85$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 143.5, 123.0, 121.2, 48.7, 36.1, 31.7, 19.5, 13.5, 10.9.$

### **[C<sub>1</sub>C<sub>8</sub>im][Br]**

Ausbeute: 95% eines gelben, viskosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 9.89$  (s, 1H),  $7.52$  (s, 1H),  $7.39$  (s, 1H),  $4.03$  (t,  $^3J = 7.40$  Hz, 2H),  $3.82$  (s, 3H),  $1.59$  (m, 2H),  $1.05$ - $0.87$  (m, 10H),  $0.52$  (t,  $^3J = 6.80$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 136.0, 123.1, 121.5, 49.1, 35.8, 30.7, 29.4, 28.1, 28.0, 25.3, 21.6, 13.2.$

### **[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>8</sub>im][Br]**

Ausbeute: 65% eines weißen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 7.65$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $7.37$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $4.17$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $4.03$  (s, 3H),  $2.82$  (s, 3H),  $1.83$  (m, 2H),  $1.40$ - $1.20$  (m, 10H),  $0.86$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 143.8, 122.8, 120.9, 48.0, 35.9, 31.3, 29.6, 28.7, 26.0, 22.2, 13.8, 10.7.$

### **[C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>8</sub>im][Br]**

Ausbeute: 79% eines weißen kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 7.83$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $7.53$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $4.14$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $4.00$  (s, 3H),  $3.12$  (q,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $1.81$ - $1.73$  (m, 2H),  $1.27$ - $1.17$  (m, 13H),  $0.78$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 147.3, 123.5, 121.2, 48.7, 36.0, 31.6, 30.4, 29.0, 28.9, 26.3, 22.5, 17.5, 14.0, 11.7.$

### **[C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>C<sub>8</sub>im][Br]**

Ausbeute: 30% eines weißen kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 7.91$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $7.59$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $4.23$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $4.05$  (s, 3H),  $3.60$  (q,  $^3J = 7.20$  Hz, 1H),  $1.75$  (m, 2H),  $1.44$  (d,  $^3J = 7.60$  Hz, 6H),  $1.20$ - $1.10$  (m, 10H),  $0.78$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 148.6, 124.4, 121.7, 49.2, 37.0, 31.6, 30.7, 29.0, 28.9, 26.3, 25.0, 22.5, 19.3, 14.0.$

### **[C<sub>4</sub>Bnim][Br]**

Ausbeute: 90% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 10.56$  (s, 1H),  $7.50$ - $7.40$  (m, 4H),  $7.29$  (m, 3H),  $5.57$  (s, 2H),  $4.24$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $1.83$  (m, 2H),  $1.30$  (m, 2H),  $0.87$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 136.7, 133.2, 129.4, 129.4, 129.0, 122.4, 122.1, 53.1, 49.9, 32.1, 19.5, 13.4.$

### **$[\text{C}_1\text{Bn}^{\text{F}}\text{im}][\text{Br}]$**

Ausbeute: 63% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 10.55$  (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 5.84 (s, 2H), 4.12 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 138.3, 124.3, 122.1, 37.2, 13.4.$

$^{19}\text{F}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = -140.6, -149.9, -159.5.$

### **$[\text{C}_4\text{Bn}^{\text{F}}\text{im}][\text{Br}]$**

Ausbeute: 80% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 10.69$  (s, 1H), 7.60-7.48 (m, 2H), 5.89 (s, 2H), 4.35 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 0.95 (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 137.2, 123.2, 122.4, 50.1, 40.9, 32.0, 19.4, 13.3.$

$^{19}\text{F}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = -140.7, -149.8, -159.4.$

### **$[\text{C}_1\text{C}_{12}\text{im}][\text{Br}]$**

Ausbeute: 90% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 8.85$  (s, 1 H), 7.40 (m, 1 H), 7.34 (m, 1 H), 4.21 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2 H), 4.01 (s, 3 H), 1.89 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2 H), 1.33–1.24 (m, 18 H), 0.86 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 3 H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta = 136.4, 123.9, 122.4, 50.6, 36.7, 32.0, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 26.4, 22.8, 14.2$ .

### **[BnBnim][Br] und [BnBn<sup>F</sup>][Br]**

Zu einer Lösung von 1-Benzylimidazol in Toluol werden 1.2 Äquivalente des entsprechenden Benzylbromids (BnBr oder Bn<sup>F</sup>Br) hinzugefügt. Es bildet sich rasch ein weißer Niederschlag welcher nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur durch Filtration abgetrennt werden konnte. Nach Waschen mit THF (3 × 10 ml) und Trocknung unter Vakuum wurde das Produkt als weißer Niederschlag erhalten.

### **[BnBnim][Br]**

Ausbeute: 69 % eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 10.89$  (s, 1H), 7.46 (m, 4H), 7.37 (m, 6H), 7.19 (s, 2H), 5.55 (s, 4H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta = 137.5, 132.9, 129.8, 129.7, 129.3, 121.9, 53.73$ .

### **[BnBn<sup>F</sup>im][Br]**

Ausbeute: 75% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 9.47$  (s, 1H), 7.87 (dd,  $^3J = 1.8$  Hz, 1H), 7.83 (dd,  $^3J = 1.8$  Hz, 1H), 7.44 (m, 5H), 5.68 (s, 2H), 5.45 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ , 100.28 MHz, RT, ppm)

$\delta = 136.9, 134.6, 129.0, 128.8, 128.3, 123.1, 122.8, 52.1$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376.46 MHz, RT, ppm)

$\delta = -161.23, -152.4, -140.90.$

### **[Bn<sup>F</sup>Bn<sup>F</sup>im][Br]**

Zu einer Lösung von TMS-Imidazol in Toluol wurden 2.2 Äquivalente 2, 3, 4, 5, 6-Pentafluorobenzylbromid zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des Niederschlags, Waschen mit THF und Trocknung unter Vakuum wurde das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 46% eines weißen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 9.26$  (s, 1H),  $7.58$  (s, 2H),  $5.62$  (s, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, 100.28 MHz, RT, ppm)

$\delta = 122.0, 120.4, 40.0.$

<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 376.46 MHz, RT, ppm):

$\delta = -161.6, -151.9, -142.7.$

### **[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>C<sub>8</sub>im][Br]**

Eine Lösung von 1-Butyl-3-oktylimidazoliumbromid in Acetonitril wurde mit 1.1 Äquivalenten Natriumhydrid versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 4 Äquivalente 1-Brombutan zugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Das Acetonitril wurde unter Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff mit Ethylacetat gewaschen.

Ausbeute: 48% eines beigefarbenen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, ppm)

$\delta = 7.90$  (d, <sup>3</sup>J = 2.00 Hz, 1H),  $7.57$  (d, <sup>3</sup>J = 2.00 Hz, 1H),  $4.14$  (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 2H),  $4.02$  (s, 3H),  $3.07$  (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 2H),  $1.81$  (m, 2H),  $1.58$  (m, 2H),  $1.44$  (m, 2H),  $1.30-1.20$  (m, 10H),  $0.94$  (t, <sup>3</sup>J = 7.20 Hz, 3H),  $0.83$  (t, <sup>3</sup>J = 7.20 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.28 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, ppm)

$\delta = 146.5, 123.7, 121.1, 48.7, 36.1, 31.7, 30.3, 29.4, 26.5, 23.8, 22.6, 22.5, 14.1, 13.7.$

### 5.3.2 Herstellung der Imidazoliumperhenate

Die Perrhenatsalze wurden wie in der Literatur beschrieben hergestellt.<sup>[13]</sup> Zunächst wurde das Anionenaustauscharz so lange mit Wasser gewaschen, bis sich ein neutraler pH-Wert eingestellt hat. Ein Äquivalent des jeweiligen Bromidsalzes wurde in 10 mL Wasser gelöst und die Lösung anschließend auf das pH-neutrale Ionenaustauschermaterial aufgetragen. Die Ionenaustauschsäule wurde dann so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert am Auslauf wieder neutral war. Zu der wässrigen Lösung des so erhaltenen Imidazoliumhydroxids wurden 1.1 Äquiv. Ammoniumperhenat zugegeben. Die weiße Suspension wurde bei ca. 70 °C so lange gerührt, bis das Wasser verdampft war. Anschließend wurde mit Dichlormethan extrahiert, filtriert, das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und das erhaltene Produkt getrocknet.

#### **[C<sub>1</sub>C<sub>8</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (1)**

Ausbeute: 90% einer blass gelben Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT, ppm)

δ = 8.85 (s, 1 H), 7.41 (s, 1 H), 7.36 (s, 1 H), 4.20 (t, 3J = 7.60 Hz, 2 H), 4.00 (s, 3 H), 1.87 (m, 2 H), 1.35-1.20 (m, 10 H), 0.84 (t, 3J = 7.60 Hz, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, RT, ppm)

δ = 136.2, 124.0, 122.5, 50.5, 36.6, 31.7, 30.2, 29.0, 28.9, 26.3, 22.6, 14.1.

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

ν = 895 (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 32.35, H 5.20, N 6.29, O 14.36, Re 41.79; gefunden: C 32.60, H 5.30, N 6.31, Re 42.53.

#### **[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>8</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (2)**

Ausbeute: 87% eines blass gelben Öls

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 7.33$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $7.25$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $4.09$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $3.87$  (s, 3H),  $2.67$  (s, 3H),  $1.81$  (m, 2H),  $1.40$ - $1.20$  (m, 10H),  $0.86$  (t,  $^3J = 6.80$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 143.7, 122.7, 120.9, 48.8, 35.3, 31.6, 29.6, 28.9, 26.3, 22.5, 14.0, 9.5$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 895$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 33.98, H 5.48, N 6.10, O 13.93, Re 40.52; gefunden: C 34.00, H 5.42, N 6.05, Re 40.50.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>8</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (3)**

Ausbeute: 90% eines blass-gelben Öls.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 7.30$  (s, 1H),  $7.24$  (s, 1H),  $4.02$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $3.81$  (s, 3H),  $3.00$  (q,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $1.75$  (m, 2H),  $1.27$ - $1.16$  (m, 13H),  $0.77$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 143.7, 122.9, 120.9, 48.4, 34.9, 31.5, 30.0, 28.8, 26.2, 22.4, 16.7, 13.9, 11.2$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 895$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 35.51, H 5.75, N 5.92, O 13.51, Re 39.32; gefunden: C 35.42, H 5.74, N 5.92, Re 39.06.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>C<sub>8</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (4)**

Ausbeute: 83% eines weißen Feststoffs

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 7.30$  (d,  $^3J = 2.00$ , 1H),  $7.26$  (d,  $^3J = 2.00$ , 1H),  $4.12$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $3.91$  (s, 3H),  $3.55$  (s,  $^3J = 7.20$  Hz, 1H),  $1.81$ - $1.74$  (m, 2H),  $1.46$  (d,  $^3J = 7.20$  Hz, 6H),  $1.30$ - $1.20$  (m, 10H),  $0.81$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 149.0$ ,  $123.7$ ,  $121.3$ ,  $49.0$ ,  $36.2$ ,  $31.5$ ,  $30.4$ ,  $28.9$ ,  $26.3$ ,  $25.0$ ,  $22.4$ ,  $18.9$ ,  $14.0$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 895$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 36.95, H 5.99, N 5.75, O 13.12, Re 38.19; gefunden: C 36.81, H 6.17, N 5.71, Re 38.28.

#### **[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>C<sub>8</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (5)**

Ausbeute: 85% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 7.33$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $7.28$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H),  $4.04$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H),  $3.84$  (s, 3H),  $2.96$  (t,  $^3J = 8.00$  Hz, 2H),  $1.80$ - $1.75$  (m, 2H),  $1.63$ - $1.55$  (m, 2H),  $1.47$ - $1.37$  (m, 2H),  $1.31$ - $1.21$  (m, 10H),  $0.93$  (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H),  $0.81$  (t,  $^3J = 6.80$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR(100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 146.6$ ,  $123.1$ ,  $120.9$ ,  $48.6$ ,  $35.2$ ,  $31.6$ ,  $30.0$ ,  $29.1$ ,  $28.9$ ,  $28.9$ ,  $26.4$ ,  $23.0$ ,  $22.5$ ,  $22.4$ ,  $14.0$ ,  $13.5$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 894$  (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 38.31, H 6.23, N 5.58, O 12.76, Re 37.12; gefunden: C 38.43, H 6.71, N 5.64, Re 36.41.

#### **[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>8</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (6)**

Ausbeute: 95% eines blass-braunen Öls

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 3.96$  (t,  $3J = 8.00$  Hz, 2H),  $3.66$  (s, 3H),  $2.22$  (m, 6H),  $2.06$  (m, 2H),  $1.31$ - $1.21$  (m, 10H),  $0.85$  (t,  $3J = 7.20$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR(100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 141.9, 126.3, 125.2, 45.7, 32.0, 31.7, 29.6, 29.1, 29.1, 26.6, 22.6, 14.1, 10.2, 8.8.$

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 895$  (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 36.95, H 5.99, N 5.75, O 13.12, Re 38.19; gefunden: C 36.47, H 5.79, N 5.68, Re 38.32.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (7)**

Ausbeute: 86 % einer klaren gelben Flüssigkeit.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 8.92$  (s, 1 H),  $7.39$  (s, 1 H),  $7.36$  (s, 1 H),  $4.24$  (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2 H),  $4.02$  (s, 3 H),  $1.89$  (m, 2 H),  $1.39$  (m, 2 H),  $0.97$  (t,  $^3J = 7.40$  Hz, 3 H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta = 136.5, 123.9, 122.5, 50.3, 36.7, 32.1, 19.6, 13.5.$

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 892$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 24.67, H 3.88, N 7.19, O 16.43, Re 47.82; gefunden: C 24.98, H 3.81, N 7.06, Re 43.38.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>12</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (8)**

Ausbeute: 95% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta$  = 8.85 (s, 1 H), 7.40 (m, 1 H), 7.34 (m, 1 H), 4.21 (t,  $^3J$  = 7.60 Hz, 2 H), 4.01 (s, 3 H), 1.89 (t,  $^3J$  = 7.60 Hz, 2 H), 1.33–1.24 (m, 18 H), 0.86 (t,  $^3J$  = 7.60 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta$  = 136.4, 123.9, 122.4, 50.6, 36.7, 32.0, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 26.4, 22.8, 14.2.

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu$  = 900 (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet: C 38.31, H 6.23, N 5.58, O 12.76, Re 37.12; gefunden: C 38.52, H 6.31, N 5.57, Re 37.14.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>12</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (9)**

Ausbeute: 90% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta$  = 7.31 (d,  $^3J$  = 2.00 Hz, 1H), 7.23 (d,  $^3J$  = 2.00 Hz, 1H), 4.06 (t,  $^3J$  = 7.60 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.64 (s, 3H), 1.79 (m, 2H), 1.30-1.20 (m, 18H), 0.84 (t,  $^3J$  = 6.80 Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR(100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta$  = 143.8, 122.8, 121.0, 48.9, 35.3, 31.9, 29.8, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 26.4, 22.7, 14.2, 9.5.

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu$  = 895 (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet: C 39.60, H 6.45, N 5.43, O 12.41, Re 36.11; gefunden: C 39.91, H 6.47, N 5.33, Re 36.44.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>12</sub>im][ReO<sub>4</sub>] (10)**

Ausbeute: 80% eines weißen Feststoffs.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT, ppm)

δ = 7.36 (d, 3J = 2.00 Hz, 1H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J = 2.00 Hz, 1H), 4.10 (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.08 (q, <sup>3</sup>J = 8.00 Hz, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.37-1.27 (m, 21H), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.80 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR(100.28 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, ppm)

δ = 147.7, 123.2, 121.1, 48.8, 35.3, 32.0, 30.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.2, 26.6, 22.8, 17.1, 14.3, 11.5.

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

ν = 896 (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%) for C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Re: C 40.82, H 6.66, N 5.29, O 12.08, Re 35.15; gefunden: C 40.80, H 6.42, N 5.33, Re 35.42.

### **[C<sub>4</sub>Bnim][ReO<sub>4</sub>] (11)**

Ausbeute: 90% einer gelben Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT, ppm)

δ = 8.91 (s, 1 H), 7.40-7.30 (m, 7 H), 5.33 (s, 2 H), 4.16 (t, 3J = 7.60 Hz, 2 H), 1.82 (m, 2 H), 1.31 (m, 2 H), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, RT, ppm)

δ = 135.4, 132.7, 129.6, 129.5, 128.9, 122.7, 122.4, 53.7, 50.2, 31.9, 19.5, 13.4.

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

ν = 893 (Re=O asymmetrisch)

## Elementaranalyse

Berechnet: C 36.12, H 4.11, N 6.02, O 13.75, Re 40.00; gefunden: C 36.14, H 4.12, N 6.03, Re 40.06.

**[C<sub>8</sub>Bnim][ReO<sub>4</sub>] (12)**

Ausbeute: 88% eines roten Öls.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT, ppm)

δ = 9.00 (s, 1 H), 7.39 (m, 5 H), 7.32 (m, 2 H), 5.37 (s, 2 H), 4.18 (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 2 H), 1.85 (m, 2 H), 1.40-1.20 (m, 10 H), 0.84 (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, RT, ppm)

δ = 135.7, 132.6, 129.8, 129.7, 129.1, 122.6, 122.5, 53.9, 50.6, 31.7, 30.1, 29.1, 28.9, 26.3, 22.6, 14.2.

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

ν = 895 (Re=O asymmetrisch).

## Elementaranalyse

Berechnet (%): C 41.45, H 5.22, N 5.37, O 12.27, Re 35.70; gefunden: C 42.13, H 5.39, N 5.41, Re 35.59.

**[C<sub>4</sub>Bn<sup>F</sup>im][ReO<sub>4</sub>] (13)**

Ausbeute: 91% eines blass-gelben Öls.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT, ppm)

δ = 9.08 (s, 1 H), 7.43 (m, 2 H), 5.64 (s, 2 H), 4.26 (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 2 H), 1.90 (m, 2 H), 1.38 (m, 2 H), 0.97 (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 3 H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, RT, ppm)

δ = 136.6, 123.3, 122.6, 50.7, 40.8, 32.0, 19.6, 13.5.

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta = -141.2, -149.25, -159.20.$

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 895$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 30.27, H 2.54, F 17.10, N 5.04, O 11.52, Re 33.52; gefunden: C 30.19, H 2.50, F 17.30, N 5.02, Re 33.55.

### **$[\text{C}_8\text{Bn}^{\text{Fim}}][\text{ReO}_4]$ (14)**

Ausbeute: 90% eines roten Öls.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 9.27$  (s, 1 H), 7.83 (s, 1 H), 7.80 (s, 1 H), 5.64 (s, 2 H), 4.16 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2 H), 3.82 (s, 3 H), 1.78 (m, 2 H), 1.25 (m, 8 H), 0.85 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 3 H).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta = 136.7, 122.8, 49.1, 31.1, 29.2, 28.5, 28.3, 25.4, 22.0, 13.86.$

$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta = -141.43, -152.97, -161.79.$

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 894$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 35.35, H 3.63, F 15.53, N 4.58, O 10.46, Re 30.45; gefunden: C 35.50, H 3.68, F 14.80, N 4.59, Re 29.09.

### **$[\text{C}_1\text{Bnim}][\text{ReO}_4]$ (15)**

Ausbeute: 85% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, RT, ppm):

$\delta = 9.17$  (s, 1 H), 7.76 (s, 1 H), 7.69 (s, 1 H), 7.41 (m, 5 H), 5.40 (s, 2 H), 3.85 (s, 3 H).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100.28 MHz, RT, ppm)

$\delta = 136.7, 134.9, 129.2, 128.4, 124.1, 122.5, 52.1, 36.0$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 899$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 31.20, H 3.09, N 6.62, O 15.11, Re 43.97; gefunden: C 31.73, H 3.11, N 6.60, Re 44.03.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Bn][ReO<sub>4</sub>] (16)**

Ausbeute: 76% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, ppm)

$\delta = 7.43$  (m, 3H), 7.28 (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 2H), 7.25 (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H), 7.12 (d, 1H,  $^3J = 2.00$  Hz), 5.32 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 2.70 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz, DMSO- $d_6$ , RT, ppm)

$\delta = 144.7, 134.7, 129.2, 128.7, 127.8, 122.8, 121.3, 50.7, 35.0, 9.5$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 897\text{ cm}^{-1}$  (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 32.9, H 3.5, N 6.4, Re 42.6; gefunden: C 33.1, H 3.5, N 6.4, Re 42.8.

### **[C<sub>1</sub>Bn<sup>F</sup>im][ReO<sub>4</sub>] (17)**

Ausbeute: 95% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, RT, ppm):

$\delta = 9.18$  (s, 1 H), 7.77-7.69 (m, 2 H), 5.62 (s, 2 H), 3.85 (s, 3 H).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100.28 MHz, RT, ppm)

$\delta = 137.3, 124.1, 122.7, 36.1$ .

$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 376.46 MHz, RT, ppm)

$\delta = -141.3, -152.9, -161.7$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 895$  (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet. (%): C 25.73, H 1.57, F 18.50, N 5.46, O 12.47, Re 36.27; gefunden: C 26.70, H 1.70, F 18.00, N 5.58, Re 35.21.

### **[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Bn<sup>F</sup>im][ReO<sub>4</sub>] (18)**

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, ppm)

$\delta = 7.31$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H), 7.28 (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H), 5.49 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.81 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.28 MHz, DMSO- $d_6$ , RT, ppm)

$\delta = 145.44, 122.8, 121.4, 39.2, 35.0, 9.36$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR (100.28 MHz, DMSO- $d_6$ , RT, ppm)

$\delta = -140.4, -149.0, -158.7$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 904$  cm<sup>-1</sup> (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 27.3, H 1.9, N 5.3, F 18.0, Re 35.3; gefunden: C 27.3, H 1.8, N 5.3, F 18.1, Re 35.8.

### **[BnBnim][ReO<sub>4</sub>] (19)**

Ausbeute: 80% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 10.89$  (s, 1H), 7.46 (m, 4H), 7.37 (m, 6H), 7.19 (s, 2H), 5.55 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, RT, ppm)

$\delta = 137.5, 132.9, 129.8, 129.7, 129.3, 121.9, 53.73$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 904$  (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet (%): C 40.87, H 3.43, N 5.61, O 12.81, Re 37.28; gefunden: C 41.18, H 3.36, N 5.56, Re 37.28.

### **[BnBn<sup>F</sup>im][ReO<sub>4</sub>] (20)**

Ausbeute: 91% eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz, RT, ppm)

$\delta = 9.47$  (s, 1H), 7.87 (dd,  $^3J = 1.8$  Hz, 1H), 7.83 (dd,  $^3J = 1.8$  Hz, 1H), 7.44 (m, 5H), 5.68 (s, 2H), 5.45 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 100.28 MHz, RT, ppm)

$\delta = 136.9, 134.6, 129.0, 128.8, 128.3, 123.1, 122.8, 52.1$ .

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376.46 MHz, RT, ppm)

$\delta = -161.23, -152.4, -140.90$ .

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

$\nu = 905$  (Re=O asymmetrisch)

Elementaranalyse

Berechnet. (%): C 34.64, H 2.05, F 16.11, N 4.75, O 10.86, Re 31.59; gefunden: C 34.49, H 2.05, N 4.78, 31.11.

### **[Bn<sup>F</sup>Bn<sup>F</sup>im][ReO<sub>4</sub>] (21)**

Ausbeute: 92% eines weißen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 400 MHz, RT, ppm)

δ = 9.26 (s, 1H), 7.58 (s, 2H), 5.62 (s, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, 100.28 MHz, RT, ppm)

δ = 122.0, 120.4, 40.0.

<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 376.46 MHz, RT, ppm):

δ = -161.6, -151.9, -142.7.

IR (ATR, Diamantkristall, neat)

ν = 904 (Re=O asymmetrisch).

Elementaranalyse

Berechnet. (%): C 30.05, H 1.04, F 27.96, N 4.12, O 9.42, Re 27.41; gefunden: C 28.17, H 0.92, N 3.97.

### **5.3.3 Herstellung weiterer ionischen Flüssigkeiten**

Bei der Synthese der NTf<sub>2</sub>-Salze wurden je 1.0 Äquivalente des entsprechenden Imidazoliumbromids in Wasser gelöst und mit 1.2 Äquivalenten LiNTf<sub>2</sub> versetzt. Die Lösung wurde anschließend über Nacht gerührt. Die Wasserphase wurde abgetrennt und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die erhaltende ionische Flüssigkeit wurde mit Dichlormethan extrahiert und unter Vakuum getrocknet.

**[C<sub>1</sub>C<sub>8</sub>im][NTf<sub>2</sub>]**

Ausbeute: 75% eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 8.74$  (s, 1H), 7.31 (t,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H), 7.29 (t,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H), 4.15 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.40-1.20 (m, 10H), 0.85 (t,  $^3J = 7.2$ , 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 135.7, 123.8, 122.4, 121.4, 118.2, 50.1, 36.1, 31.6, 30.0, 28.9, 28.7, 26.0, 22.5, 13.9$ .

$^{19}\text{F-NMR}$  (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = -79.1$ .

### **[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>8</sub>im][NTf<sub>2</sub>]**

Ausbeute: 72% als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 7.20$  (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H, b), 7.16 (d,  $^3J = 2.00$  Hz, 1H, a), 4.03 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H, c), 3.80 (s, 3H, e), 2.59 (s, 3H, d), 1.78 (m, 2H, f), 1.40-1.20 (m, 10 H, g), 0.86 (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 3H, h).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = 143.6, 122.4, 121.3, 120.7, 118.1, 48.65, 35.1, 31.5, 29.4, 28.9, 28.8, 26.1, 22.4, 13.9, 9.3$ .

$^{19}\text{F-NMR}$  (100.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT, ppm)

$\delta = -79.0$ .

### **[VC<sub>4</sub>im][ReO<sub>4</sub>]**

Die Herstellung erfolgte aus Vinylimidazol und Butylbromid wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Der Anionenaustausch von Bromid zu Perrhenat erfolgte über eine Anionenaustauschersäule wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , RT, 400 MHz)

$\delta = 9.04$  (s, 1 H), 7.78 (s, 1 H), 7.59 (s, 1 H); 7.15 (dd, 1 H), 5.80 (dd, 1 H); 5.44 (dd, 1 H), 4.25 (t, 2 H), 1.89 (m, 2 H), 1.35 (m, 2 H), 0.94 (t, 3H).

## Elementaranalyse

Berechnet (%): C 26.93, H 3.77, N 6.98, Re 46.39; gefunden: C 27.69, H 4.12, N 6.96, Re 42.77

### 5.3.4 Polymerisation der ionischen Flüssigkeiten

Unter Schutzgas (Argon) wurden  $[\text{VC}_4\text{im}][\text{ReO}_4]$  in 150 mL trockenem  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Divinylbenzol zugegeben und die Lösung fünf Mal entgast (Freeze-Pump-Thaw). Nach Zugabe von 0.06 Äquivalenten AIBN wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss für 48 Stunden bei 70 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abfiltriert und das erhaltene Polymer mit  $\text{CHCl}_3$ , THF, Wasser und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach dem Homogenisieren wurde das Polymer unter Vakuum getrocknet.

#### $[\text{VC}_4\text{im}][\text{ReO}_4]$ -DVB (1:1) (P1)

## Elementaranalyse

Berechnet (%): C 42.93, H 4.74, N 5.72, Re 35.03; gefunden: C 41.35, H 4.67, N 5.50, Re 35.21

#### $[\text{VC}_4\text{im}][\text{ReO}_4]$ -DVB (1:2) (P2)

## Elementaranalyse

Berechnet (%): C 52.63, H 5.33, N 4.23, Re 28.14; gefunden: C 42.88, H 4.79, N 5.11, Re 33.06

#### $[\text{VC}_4\text{im}][\text{ReO}_4]$ -DVB (1:4) (P3)

## Elementaranalyse

Berechnet (%): C 63.82, H 6.01, N 3.04, Re 20.19; gefunden: C 48.25, H 5.52, N 4.59, Re 29.75

## 6. Anhang

### 6.1 UV/Vis-Löslichkeitsmessungen

**Tabelle 17** UV/Vis Messungen zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit der Katalysatoren **1-6**.

IL <sup>[a]</sup>	Reaktionsbedingungen					Probenvolumen [ml]			Messung					Ergebnis		
	Masse [mg]	Menge [mmol]	Wasser [mL]	Zeit [min]	Temp [°C]	Aliquot	Summe	Verdünnung	Absorption				Wasserlöslichkeit			
									Run1	Run2	Run3	Durchschnitt	y	[mM]	Relativ	Molenbruch $\chi$
<b>1</b>	223.6	0.50	1.4	30	70	0.25	50	1/200	2.60386	2.58958	2.58732	2.59359	52.72	1.00	<b>0.404</b>	
									2.52990	2.52308	2.52225	2.52508				2.57024
									2.60203	2.58840	2.58575	2.59206				
<b>2</b>	230.1	0.50	1.4	30	70	0.25	25	1/100	3.67805	3.67744	3.66053	3.67201	34.51	0.65	<b>0.307</b>	
									3.70071	3.69490	3.70058	3.69873				3.68201
									3.67719	3.68289	3.66577	3.67528				
<b>3</b>	236.6	0.50	1.4	30	70	0.25	25	1/100	3.46054	3.45727	3.47106	3.46296	32.07	0.61	<b>0.292</b>	
									3.46415	3.45727	3.45379	3.45840				3.46103
									3.45712	3.46062	3.46748	3.46174				
<b>4</b>	244.1	0.50	1.4	30	70	0.25	25	1/100	3.14050	3.13563	3.13531	3.13715	28.67	0.54	<b>0.269</b>	
									3.06087	3.05446	3.05575	3.05703				3.10097
									3.10722	3.11491	3.10408	3.10874				
<b>5</b>	251.1	0.50	1.4	30	70	0.25	50	1/200	-	-	-	-	18.16	0.34	<b>0.189</b>	
									1.06060	1.05434	1.05197	1.05564				1.04534
									1.03958	1.03461	1.03091	1.03503				
<b>6</b>	243.8	0.50	1.4	30	70	0.25	25	1/100	2.29089	2.27566	2.27467	2.28041	25.20	0.48	<b>0.245</b>	
									2.20771	2.20322	2.20046	2.20380				2.27247

		2.33761	2.32567	2.33634	2.33321			
--	--	---------	---------	---------	---------	--	--	--

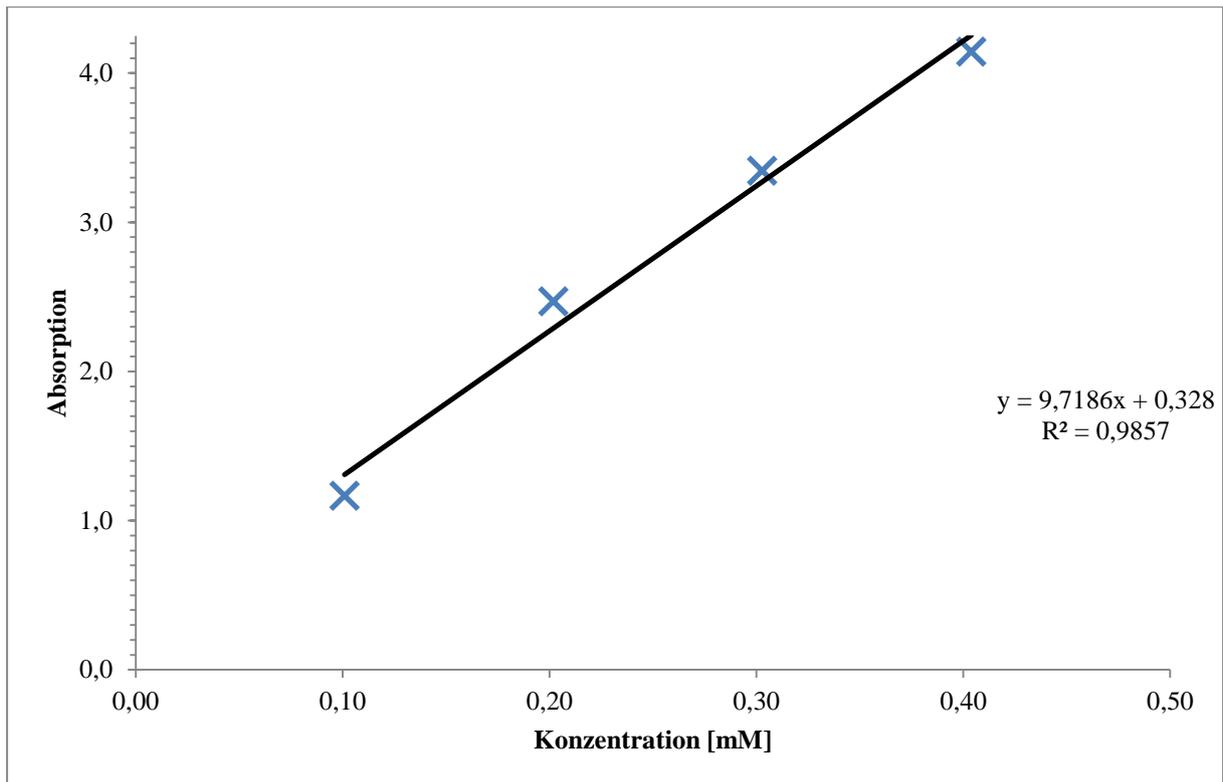


Abbildung 25 Kalibriergerade für Katalysator 2  $[C_1C_1C_8im][ReO_4]$ .

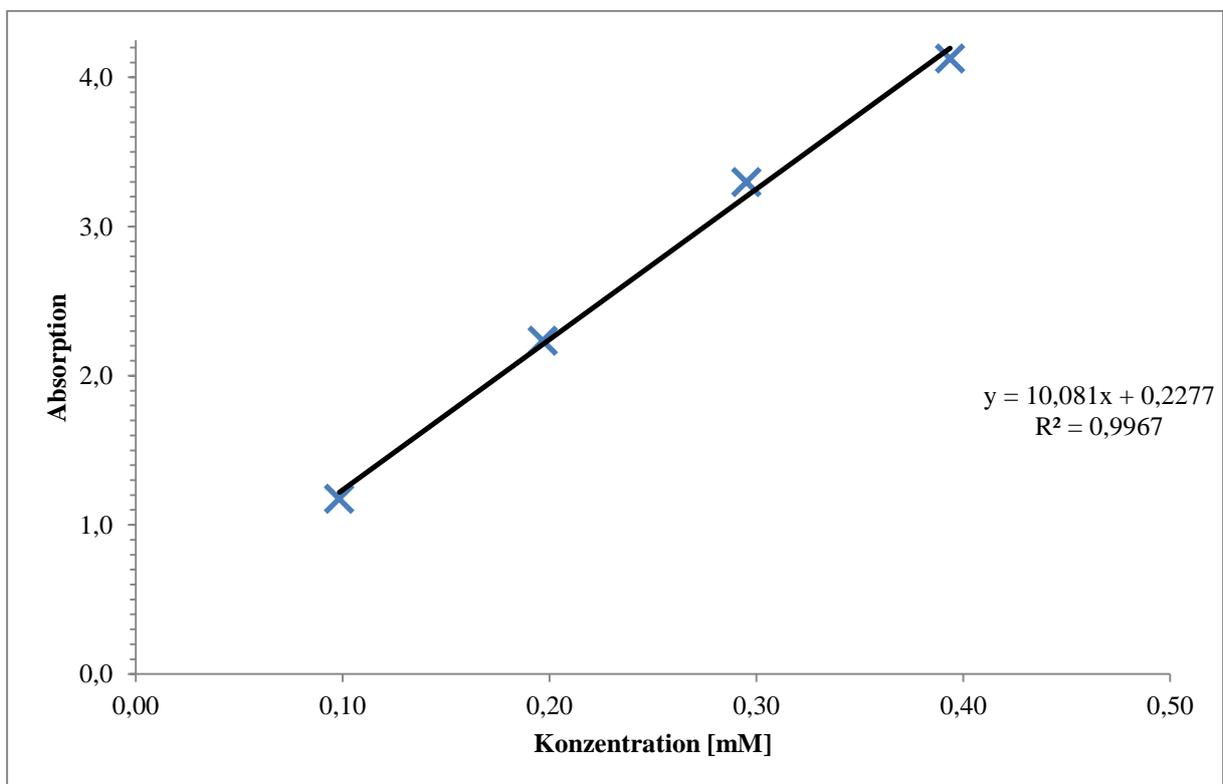


Abbildung 26 Kalibriergerade für Katalysator 3  $[C_1C_2C_8im][ReO_4]$ .

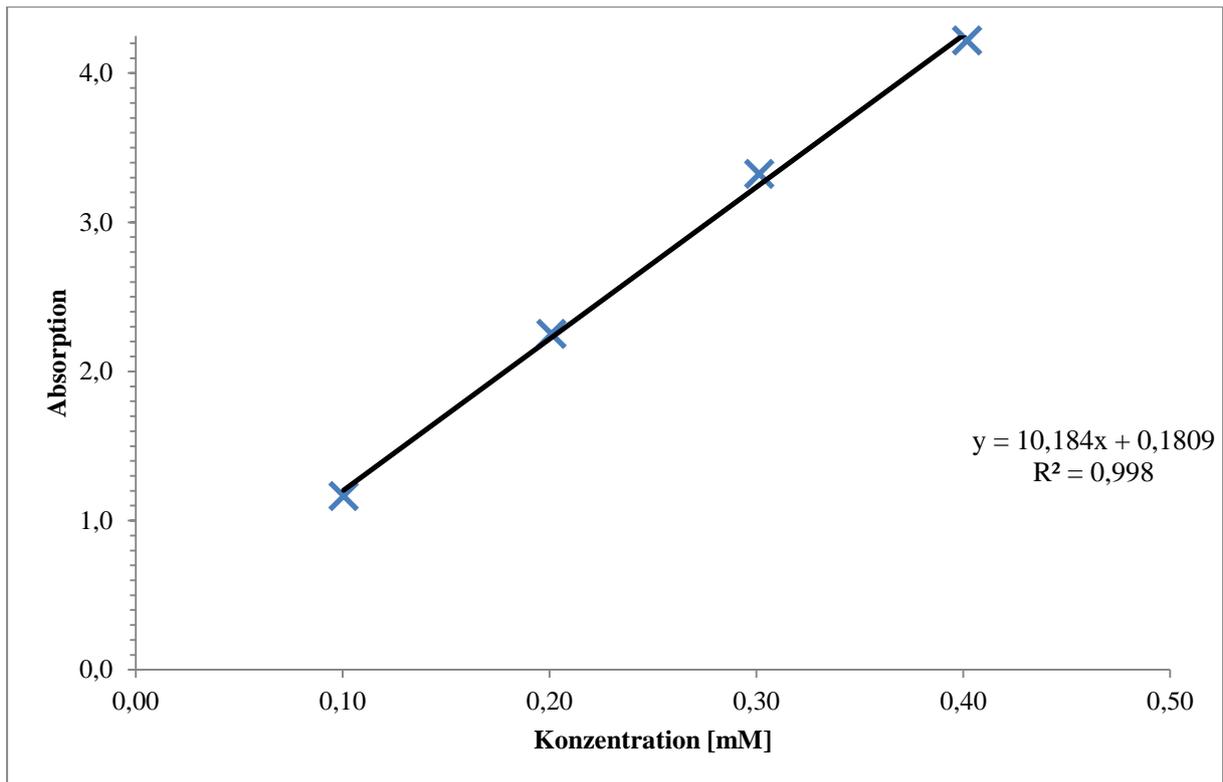


Abbildung 27 Kalibriergerade für Katalysator 4  $[C_1C_3C_8im][ReO_4]$ .

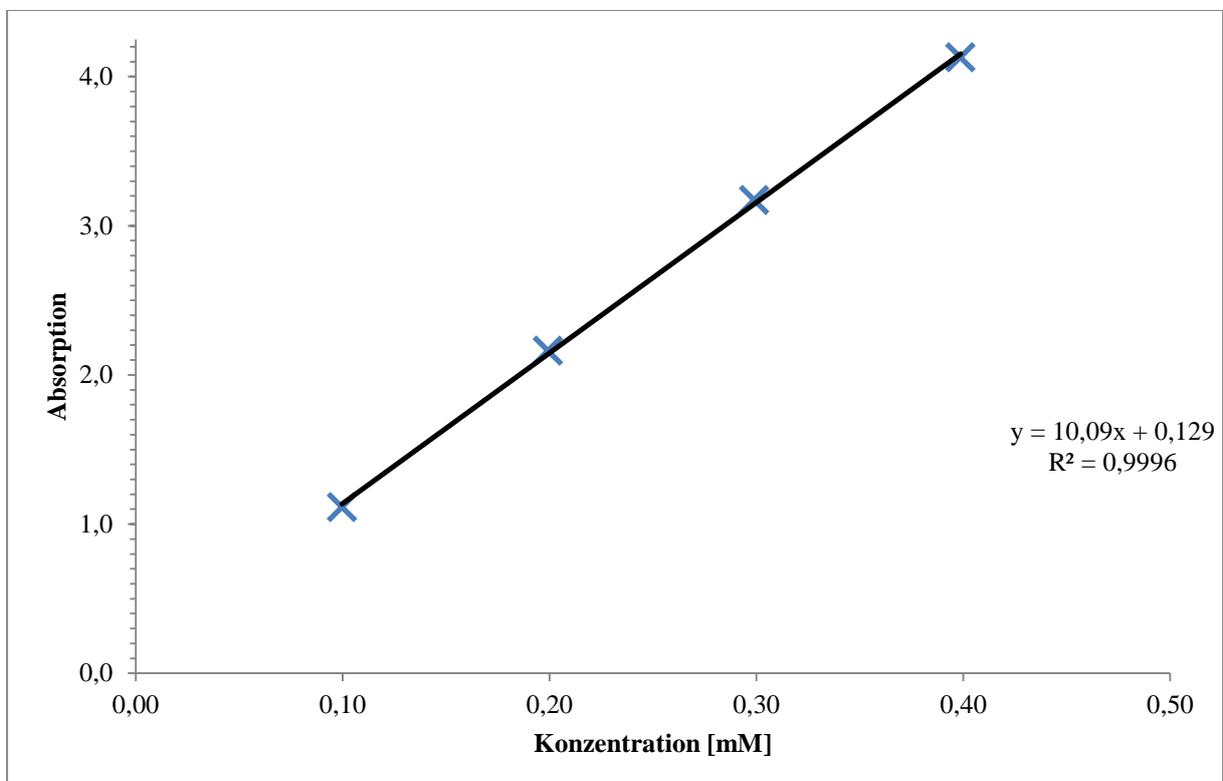
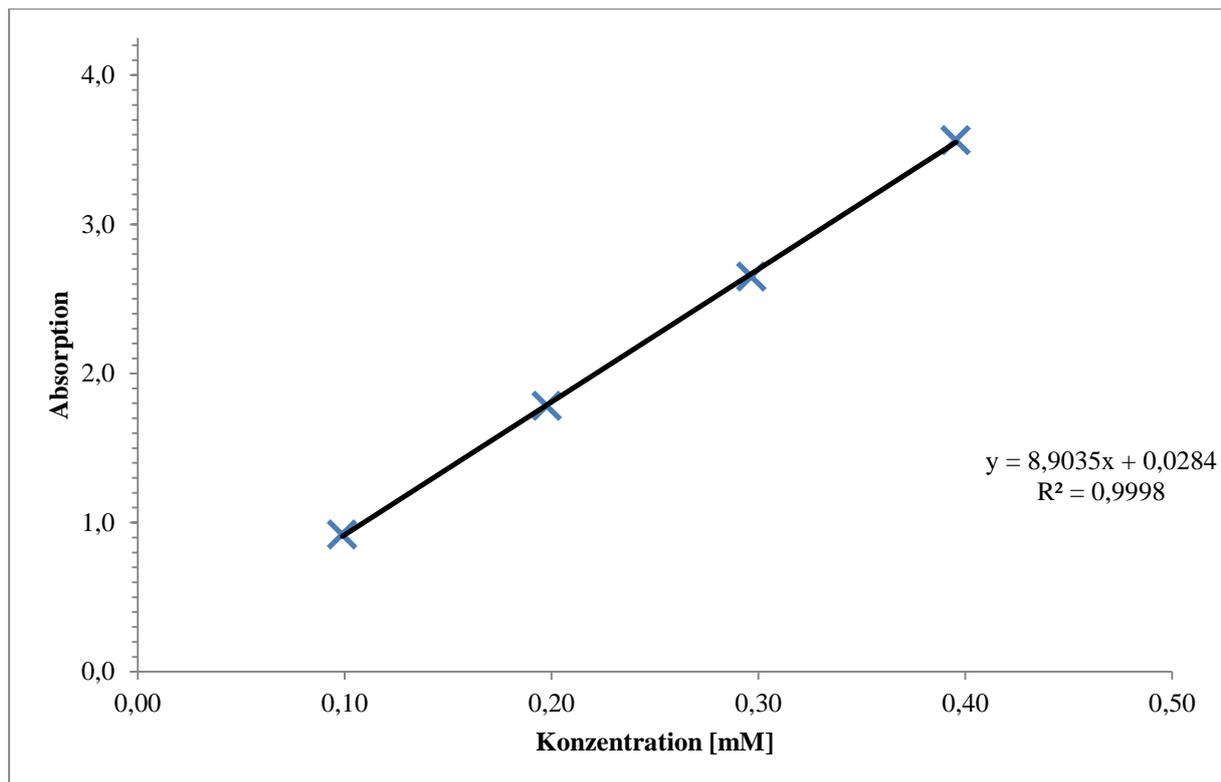


Abbildung 28 Kalibriergerade für Katalysator 5  $[C_1C_4C_8im][ReO_4]$ .



**Abbildung 29** Kalibriergerade für Katalysator 6  $[C_1C_1C_8C_1C_1im][ReO_4]$ .

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 405–422.
- [2] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- [3] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- [4] a) N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123; b) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071; c) T. Welton, P. Wasserscheid in *Ionic Liquids in synthesis*, WILEY-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2002**.
- [5] J. H. Davis, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.
- [6] (a) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A.* **2010**, *373*, 1; (b) V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615; (c) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459; (d) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667; (e) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3772.
- [7] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, 135.
- [8] J. C. Schleicher, A. M. Scurto, *Green Chem.* **2009**, *11*, 694–703.
- [9] A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes, *Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2609.
- [10] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2002**, *4*, 407.
- [11] P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Pageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [12] a) H. Waffenschmidt, Dissertation, RWTH, Aachen, Germany, **2000**; b) N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J-A. Anderson, *Chem. Commun.* **1998**, 2341.
- [13] a) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192; b) J. Fuller, R. T. Carlin, *Proc. Electrochem. Soc.*, **1999**, *98*, 227; c) K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275; d) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156.
- [14] a) G.-N. Ou, M.-X. Zhu, J.-R. She, Y.-Z. Yuan, *Chem. Commun.* **2006**, 4626; b) K. Fukumoto, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2006**, 3081; c) P. S. Wheatley, P. K. Allan, S. J. Teat, S. E. Ashbrook, R. E. Morris, *Chem. Sci.*, **2010**, *1*, 483.
- [15] M. Smiglak, J. D. Holbrey, S. T. Griffi, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, A.R. Katritzky,

- H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2007**, *9*, 90.
- [16] A. Burell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.* **2007**, *9*, 449.
- [17] M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 758.
- [18] G. B. Appetecchi, S. Scaccia, S. Tizzani, F. Alessandrini, S. Paserini, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, 1685.
- [19] M. Maase, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, pp. 663–687.
- [20] a) M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker, BASF (**2003**), WO 2003 062171; b) M. Volland, V. Seitz, M. Maase, M. Flores, R. Papp, K. Massonne, V. Stegmann, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, M. Becker, O. Huttenloch, BASF (**2003**), WO 03/062251; c) M. Maase, O. Huttenloch, BASF (**2005**), WO 2005/061416A1.
- [21] a) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792–793; b) K. R. Seddon, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 363–365.
- [22] Y. Chauvin, H. Olivier, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, 258–268.
- [23] B. Gilbert, H. Olivier-Bourbigou, F. Favre, *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, *62*, 745.
- [24] B. Gilbert, Y. Chauvin, I. Guibard, *Vibr. Spectrosc.* **1991**, 299.
- [25] F. Favre, F. Hugues, H. Olivier-Bourbigou, J. A. Chodorge, *Petrole Eng. Tech.* **2003**, *441*, 104.
- [26] H. Olivier-Bourbigou, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, 464–488.
- [27] F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 508–534.
- [28] J. T. Jankowiak, M. A. Barteau, *J. Catal.* **2005**, *236*, 379–386.
- [29] Y. Ch. Kim, N. C. Park, J. S. Shin, S. R. Lee, Y. J. Lee, D. J. Moon, *Catal. Today* **2003**, *87*, 153–162.
- [30] J. Lacson, *Chemical Economics Handbook*, SRI International, Menlo Park, CA, **2003**.

- [31] T. A. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, B. M. Weckhuysen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 3447-3459.
- [32] D. Swern, *Organic Peroxides* **1971**, *2*, 355.
- [33] W. Richey, K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology: Chlorohydrins* **1994**, *6*, 140-145.
- [34] a) Halcon (J. Kollar), US 3.350.422, US 3.351.635, **1967**; b) ARCO (M. N. Sheng, J. G. Zajacek), GB 1.136.923, **1968**.
- [35] M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *ACS Advan. Chem. Ser.* **1968**, *76*, 418.
- [36] Shell Oil (H. P. Wulff), GB 1.249.079; DE69906980T2 (06.11.2003), Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Den Haag, NL.
- [37] R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 107.
- [38] P. Bassler, H.-G. Göbbel, M. Weidenbach, *Chemical Engineering Transactions* **2011**, *21*, 571.
- [39] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318-2319.
- [40] a) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431-4432; b) W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, R. W. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2652; c) W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 110.
- [41] W. A. Herrmann, A. M. J. Rost, J. K. M. Mitterpleininger, N. Szesni, S. Sturm, R. W. Fischer, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7301-7303.
- [42] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1636-1638.
- [43] a) A. M. Santos, C. C. Romão, F. E. Kühn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2414-2415; b) F. E. Kühn, A. M. Santos, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, *1*, 55-64.
- [44] Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 324-328.
- [45] a) I. Ahmad, G. Chapman, K. M. Nicholas, *Organomet.* **2011**, *30*, 2810-2818; b) P. Liu, K. M. Nicholas, *Organomet.* **2013**, *32*, 1821-1831; c) S. Vkuturi, G. Chapman, I. Ahmad, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4744-4746.
- [46] R. G. Harms, I. I. E. Markovits, M. Drees, W. A. Herrmann, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 429-434.

- [47] a) A. Al-Ajlouni, H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *117*, 9234; b) J. H. Espenson, *J. Chem. Soc. Commun.* **1999**, 479; c) W. Adam, C. R. Saha-Möllner, O. Weichold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5001.
- [48] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157-1160.
- [49] a) P. Gisdakis, N. Rösch, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *4*, 719; b) P. Gisdakis, I. V. Yudanov, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3755; c) P. Gisdakis, W. Antonczak, S. Köstlmeier, W. A. Herrmann, N. Rösch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2211; d) O. Pestovski, R. V. Eldik, P. Huston, J. H. Espenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 133.
- [50] a) R. Jira, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9196–9199; b) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176–182; c) W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1575–1581; d) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 80–88.
- [51] a) I. Ojima, C.-Y. Tsai, M. Tzamarioudaki, D. Bonafoux, *Org. React.* **2000**, *56*, 1; b) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144–2163; c) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *33*, 3133–3142.
- [52] T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393-406.
- [53] a) R. E. Ireland, P. Bey, *Org. Synth.* **1988**, *6*, 459; b) B. R. James in *Homogeneous Hydrogenation*. John Wiley & Sons, New York, **1973**.
- [54] a) H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2002**, Wiley-VCH, Weinheim; b) J. F. Hartwig in *Organotransition Metal Chemistry, from Bonding to Catalysis*; University Science Books, New York, **2010**; c) J. H. Jones, *Plat. Met. Rev.* **2000**, *44*, 94–105; d) G. J. Sunley, D. J. Watson, *Cat. Today* **2000**, *58*, 293–307.
- [55] a) B. Saha, T. V. R. Babu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4657–4659; b) L. Bini, C. Müller, J. Wilting, L. v. Chrzanowski, A. L. Spek, D. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12622–3.
- [56] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- [57] (a) K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309; (b) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.

- [58] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638; (b) C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197; (c) F. E. Kühn, A. Scherbaum, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4149.
- [59] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431.
- [60] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457.
- [61] S. A. Hauser, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 552-561.
- [62] J. Muzart, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 275.
- [63] C. J. Münchmeyer, L. R. Graser, I. I. I. E. Markovits, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, Springer Berlin Heidelberg.
- [64] V. Conte, F. Fabbianesi, B. Floris, P. Galloni, D. Sordi, I. W. C. E. Arends, M. Bonchio, D. Rehder, D. Bogdal, *Pure. Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1265–1277.
- [65] M. Dakkach, X. Fontrodona, T. Parella, A. Atlamsani, I. Romero, M. Rodríguez, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 231–238.
- [66] K. A. Srinivas, A. Kumar, S. M. S. Chauhan, *Chem. Commun.* **2002**, *20*, 2456–2457.
- [67] A. Singhal, S. M. S. Chauhan, *Catal. Commun.* **2011**, *25*, 28–31.
- [68] P. P. Singh, C. S. M. S. Ambika, *New. J. Chem.* **2012**, *36*, 650–655.
- [69] M. R. Dos Santos, J. R. Diniz, A. M. Arouca, A. F. Gomes, F. C. Gozzo, S. M. Tamborim, A. L. Parize, P. A. Z. Suarez, B. A. D. Neto, *ChemSusChem.* **2012**, *5*, 716–726.
- [70] P. Neves, S. Gago, C. C. L. Pereira, S. Figueiredo, A. Lemos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, C. M. Silva, A. A. Valente, *Catal. Lett.* **2009**, *132*, 94–103.
- [71] M. Abrantes, F. A. A. Paz, A. A. Valente, C. C. L. Pereira, S. Gago, A. E. Rodrigues, J. Klinowski, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1826–1833.
- [72] D. Betz, A. Raith, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemSusChem.* **2010**, *3*, 559–562.
- [73] S. A. Hauser, M. Cokoja, M. Drees, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2012**, *363*, 237–244.
- [74] A. Günyar, D. Betz, M. Drees, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2010**, *331*, 117–124.
- [75] B. Monteiro, S. Gago, P. Neves, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, C. C. L. Pereira, C. M. Silva, M. Pillinger, *Catal. Lett.* **2009**, *129*, 350–357.
- [76] S. Gago, S. S. Balula, S. Figueiredo, A. D. Lopes, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Appl. Catal. A. Gen.* **2010**, *372*, 67–72.

- [77] C. Gamelas, P. Neves, A. Gomes, A. A. Valente, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 1218–1224.
- [78] S-F. Cai, L-S- Wang, C-L. Fan, *Molecules* **2009**, *14*, 2935–2946.
- [79] J. A. Brito, S. Ladeira, E. Teuma, B. Royo, M. Gómez, *Appl. Catal. A. Gen.* **2011**, *398*, 88–95.
- [80] M. Herbert, F. Montilla, R. Moyano, A. Pastora, E. Álvarezb, A. Galindo, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3929–3934.
- [81] M. Herbert, E. Alvarez, D. J. Cole-Hamilton, F. Montilla, A. Galindo, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5933–5935.
- [82] M. Herbert, F. Montilla, A. Galindo, R. Moyano, A. Pastora, E. Álvarez, *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 5210–5219.
- [83] B. Zhang, S. Li, A. Pöthig, M. Cokoja, S.-L. Zang, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **2013**, *68*, 587-597.
- [84] L. Liu, C. Chen, X. Hu, T. Mohamood, W. Ma, J. Lin, J. Zhao, *New. J. Chem.* **2008**, *32*, 283.
- [85] S. Berardi, M. Bonchio, M. Carraro, V. Conte, A. Sartorel, G. Scorrano, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8954–8957.
- [86] Y. Qiao, Z. Hou, H. Li, Y. Hu, B. Feng, X. Wang, L. Hua, Q. Huang, *Green. Chem.* **2009**, *11*, 1955.
- [87] S-S. Wang, W. Liu, Q-X Wan, Y. Liu, *Green. Chem.* **2009**, *11*, 1589.
- [88] L. Gharnati, O. Walter, U. Arnold, M. Doering, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2756–2762.
- [89] K. Smith, S. Liu, G. A. El-Hiti, *Catal. Lett.* **2004**, *98*, 95–101.
- [90] C. E. Song, E. J. Roh, *Chem. Commun.* **2000**, *10*, 837–838.
- [91] L. D. Pinto, J. Dupont, R. F. De Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 135–139.
- [92] L. Chen, F. Cheng, L. Jia, A. Zhang, J. Wu, Ning Tang, *Chirality* **2011**, *23*, 69–75.
- [93] Z. Zhang, F. Guan, X. Huang, Y. Wang, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2012**, *363*, 343–353.
- [94] R. Zhao, Y. Tang, S. Wei, X. Xu, X. Shi, G. Zhang, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2012**, *106*, 37–47.

- [95] N. C. Maity, G. V. S. Rao, K. J. Prathap, S. H.R. Abdi, R. I. Kureshy, N.-u. H. Khan, H. C. Bajaj, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *366*, 380–389.
- [96] Y. Peng, Y. Cai, G. Song, J. Chen, *Synlett* **2005**, 2147–2150.
- [97] R. Tan, D. Yin, N. Yu, Y. Jin, H. Zhao, D. Yin, *J. Catal.* **2008**, *255*, 287–295.
- [98] J. Teixeira, A. R. Silva, L. C. Branco, C. A. M. Afonso, C. Freire, *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, *363*, 3321–3329.
- [99] Z. Li, C-G. Xia, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2069–2071.
- [100] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, R. Hajian, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1501–1503.
- [101] G. Chatel, C. Goux-Henry, A. Mirabaud, T. Rossi, N. Kardos, B. Andrioletti, M. Draye, *J. Catal.* **2012**, *291*, 127–132.
- [102] G. Chatel, C. Goux-Henry, N. Kardos, J. Suptil, B. Andrioletti, M. Draye, *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19*, 390–394.
- [103] Y. Liu, H-J. Zhang, Y. Lu, *Green. Chem.* **2007**, *9*, 1114.
- [104] Y. Liu, H-J. Zhang, H-H. Wu, X-L. Liu, Y-Q. Cai, Y. Lu, *Chem. J. Chin. Univ.-Chin* **2007**, *28*, 1523–1527.
- [105] H-J. Zhang, Y. Liu, Y. Lu, X.-S. He, X. Wang, X. Ding, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2008**, *287*, 80–86.
- [106] H. Mang, Y. Liu, Y. Cai, *Chin. J. Catal.* **2008**, *29*, 127–133.
- [107] K-H. Tong, K-Y. Wong, T. H. Chan, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3423–3425.
- [108] K-P. Ho, K-Y. Wong, T. H. Chan, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6650–6658.
- [109] J. Song, Z. Zhang, T. Jiang, S. Hu, W. Li, Y. Xie, B. Han, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2008**, *279*, 235–238.
- [110] K-P. Ho, W-L. Wong, L. Y. S. Lee, K.-M. Lam, T. H. Chan, K.-Y. Wong, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1970–1973.
- [111] G. S. Owens, M. M. Abu-Omar, *Chem. Commun.* **2000**, *13*, 1165–1166.
- [112] G. S. Owens, M. M. Abu-Omar, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2002**, *187*, 215–225.
- [113] G. S. Owens, A. Durazo, M. M. Abu-Omar, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3053–3059.
- [114] F. Ono, K. Qiao, D. Tomida, C. Yokoyama, *Appl. Catal. A. Gen.* **2007**, *333*, 107–113.
- [115] J. H. Espenson, O. Pestovsky, P. Huston, S. Staudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2869–2877.

- [116] P. J. Hansen, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5839–5844.
- [117] D. Betz, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3320–3324.
- [118] R. Saladino, R. Bernini, V. Neri, C. Crestini, *Appl. Catal. A. Gen.* **2009**, *360*, 171–176
- [119] T. Michel, D. Betz, M. Cokoja, V. Sieber, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2011**, *340*, 9–14.
- [120] R. Yang, Y. Zhang, J. Zhao, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 923–926.
- [121] P. Altmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4032–4035.
- [122] Y. Zhang, Z. Li, X. Cao, J. Zhao, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2013**, *366*, 149–155.
- [123] D-W. Fang, S-L. Zang, W. Guan, J. Tong, J.-Z. Yang, *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 860–863.
- [124] D. W. Fang, H. Wang, S. Yue, Y. Xiong, J.-Z. Yang, S.-L. Zang, *J. Phys. Chem. B.* **2012**, *116*, 2513–2519.
- [125] Y. Shuang, D.-W. Fang, J. Li, S.-L. Zang, M.-D. Zhou., B. Zhang, I. I. E. Markovits, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68*, 598–604.
- [126] I. I. E. Markovits, W. A. Eger, S. Yue, M. Cokoja, C. J. Münchmeyer, B. Zhang, M.-D. Zhou, A. Genest, J. Mink, S.-L. Zang, N. Rösch, F. E. Kühn, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5972–5979.
- [127] M. Debdab, J. P. Bazureau, *Synthesis* **2006**, *23*, 4046–4052.
- [128] E. Ennis, S. T. Handy, *Molecules*, **2009**, *14*, 2235–2245.
- [129] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14153–14161.
- [130] J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5384–5388.
- [131] R. M. Reich, Dissertation, Technische Universität München
- [132] a) P. A. Hunt, I. R. Gould, B. Kirchner, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 9–14; b) P. A. Hunt, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4844–4853.
- [133] H. F. D. Almeida, M. G. Freire, A. M. Fernandes, J. A. Lopes-da-Silva, P. Morgado, K. Shimizu, E. J. M. Filipe, J. N. Canongia Lopes, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *Langmuir* **2014**, *30*, 6408–6418.
- [134] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.

- [135] R. M. Reich, M. Cokoja, I. I. E. Markovits, C. J. Münchmeyer, M. Kaposi, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8669-8677.
- [136] P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 52-63.
- [137] P. Dimitrov-Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51*, 34-38.
- [138] a) O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 339-360; b) D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629-1648; c) J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469-1482; d) J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009-1036.
- [139] S. Soll, P. Zhang, Q. Zhao, Y. Wang, J. Yuan, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5048-5051.
- [140] A. Wilke, J. Yuan, M. Antonietti, J. Weber, *ACS Macro. Lett.* **2012**, *1*, 1028-1031.
- [141] Y-L- Zhang, S. Liu, S. Liu, F. Liu, H. Zhang, Y. He, F-S Xiao, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1212-1217.
- [142] F. Liu, W. Kong, C. Qi, L. Zhu, F-S. Xiao, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 565-572.
- [143] J. Yang, L. Qiu, B. Liu, Y. Peng, F. Yan, S. Shang, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4531-4538.
- [144] J. Wang, Y. Zong, R. Fu, Y. Niu, G. Yue, Z. Quan, X. Wang, Y. Pan, *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 29-34.
- [145] D. Kuzmicz, P. Coupillaud, Y. Men, J. Vignolle, G. Vendraminetto, M. Ambroggi, D. Taton, J. Yuan, *Polymer* **2014**, *55*, 3423-3430.
- [146] S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer* **2004**, *45*, 1577.
- [147] R. Saladino, V. Neri, A. R. Pelliccia, R. Caminiti, C. Sadun, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1323-1332.
- [148] Y. Xie, Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7255-7258.
- [149] A. Turner, C. Price, *J. Polymer Sci.* **1946**, *2*, 101-106.

## 8. Publikationsliste und Lebenslauf

### 8.1 Fachzeitschriften und Buchbeiträge

- 1) „*Influence of substituents on cation–anion contacts in imidazolium perrhenates*“  
Robert M. Reich, Mirza Cokoja, Iulius I. E. Markovits, **Christian J. Münchmeyer**, Marlene Kaposi, Alexander Pöthig, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8669-8677.
- 2) “*Epoxidation of Olefins with Molecular Catalysts in Ionic Liquids*”  
**Christian J. Münchmeyer**, Lilian R. Graser, Iulius I. E. Markovits, Mirza Cokoja, Fritz E. Kühn, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, Springer Berlin Heidelberg.
- 3) „*Activation of Hydrogen Peroxide by Ionic Liquids: Mechanistic Studies and Application in the Epoxidation of Olefins*“  
Iulius I. E. Markovits, Wilhelm A. Eger, Shuang Yue, Mirza Cokoja, **Christian J. Münchmeyer**, Bo Zhang, Ming-Dong Zhou, Alexander Genest, János Mink, Shu-Liang Zang, Notker Rösch, Fritz E. Kühn, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5972—5979.

### 8.2 Kongressbeiträge

- |         |   |
|---------|---|
| 03/2013 | 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker<br>Weimar, Deutschland<br><b>Posterbeitrag</b> „ <i>Catalytic epoxidation of olefins with perrhenate-containing Ionic Liquids: Investigation of the influence of the cation</i> “ |
| 07/2012 | 15th International Congress on Catalysis<br>München, Deutschland<br><b>Posterbeitrag</b> „ <i>Perrhenate mediated epoxidation of prochiral olefins with Ionic Liquids</i> “   |
| 04/2012 | Chemical Engineering Days<br>Vesprém, Ungarn<br><b>Posterbeitrag</b> „ <i>Perrhenate mediated epoxidation of prochiral olefins with Ionic Liquids</i> “   |

## 8.3 Lebenslauf

### PERSÖNLICHE DATEN

---

Name: Christian Münchmeyer  
Geburtsdatum: 07. April 1985  
Geburtsort: Weißenburg i. Bay.  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
E-Mail: c.muenchmeyer@mytum.de

### AKADEMISCHE AUSBILDUNG

---

#### Technische Universität München, Garching

09/2011 – gegenwärtig

#### Dissertation

am Lehrstuhl für Anorganische Chemie  
bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W.A. Herrmann  
Thema: „Einfluss von Substituenten auf die katalytische  
Aktivität von Imidazoliumperrenaten bei der  
Epoxidierung von Olefinen“  
Abschluss: Dr. rer. nat.

10/2008 – 07/2011

#### Masterstudium Chemie

Hauptfach: Organische Chemie  
Nebenfach: Katalyse und Reaktionstechnik  
MA-Thema: "Rhenium-based ionic liquids for the  
epoxidation of olefins: Synthesis and Characterization"  
Abschluss: Master of Science (M. Sc.)

10/2005 – 09/2008

#### Bachelorstudium Chemie

Abschluss: Bachelor of Science (B. Sc.)

### PRAKTIKA

---

06/2011 – 07/2011

#### Süd-Chemie AG (heute: Clariant), Heufeld

- Hydrothermale Synthese von Zeolithen
- Herstellung von Katalysatoreträgern durch Strangverpressen
- Evaluierung und Dokumentation von Analyseergebnissen
- Anpassung von Rezepturen

## **SCHULISCHE AUSBILDUNG**

---

2001 – 2004	Werner-von-Siemens-Gymnasium in Weißenburg i. Bay., Abschluss: Abitur
1995 – 2001	Senefelder-Schule (Gymnasium) in Treuchtlingen

## **KENNTNISSE UND FÄHIGKEITEN**

---

Sprachen	Deutsch (Muttersprache) Englisch (Verhandlungssicher)
Analysenmethoden	NMR, IR, GC
EDV	MS Windows 7, MS Office 2010 (Word, Excel, PowerPoint, Outlook), ChemDraw, MestreNova, Origin

## **PERSÖNLICHE INTERESSEN**

---

Ausdauersport, Squash, Kochen