

Michael Tobias Zarka

Neue amphiphile Blockcopolymere
für die mizellare Katalyse

Technische Universität München
Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Neue amphiphile Blockcopolymere für die mizellare Katalyse

Michael Tobias Zarka

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Domcke

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken
2. Univ.-Prof. Dr. Thorsten Bach
3. Priv.-Doz. Fritz E. Kühn

Die Dissertation wurde am 10.8.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 13.9.2004 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2002 bis August 2004 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken für die überaus spannende Themenstellung und die Betreuung meiner Dissertation. Mit seiner vertrauensvollen Förderung, seiner in Zeiten knapper Kassen alles andere als selbstverständlichen Großzügigkeit beim Bereitstellen teurer Chemikalien und der mir gewährten Freiheit beim wissenschaftlichen Arbeiten schuf er optimale Voraussetzungen für den Erfolg dieser Arbeit.

Sehr bedanken möchte ich mich bei Dr. Ralf Weberskirch für die Betreuung meiner Arbeit und die fruchtbare Zusammenarbeit der letzten zwei Jahre. Seine Tür stand stets offen, wenn es darum ging neue aufregende Ideen und Ergebnisse der Katalysegruppe zu diskutieren und in veröffentlichbare Form zu bringen.

Sehr herzlich danke ich dem neuen Herrn der Ringe, Jens Krause dessen Freundschaft für mich eine solide und verlässliche Basis für eine unvergesslich schöne Promotions- und Studienzeit bildete. Im fachlichen Bereich danke ihm für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Metathese und die herrlich-chaotische gemeinsame Laborzeit.

Mein besonderer Dank gilt ferner meinem Kooperationspartner Martin Bortenschlager für die Durchführung der Hydroformylierungsexperimente.

Zu großem Dank bin ich Alexander Wörndle verpflichtet für die Hilfe beim Umgang mit der Wasserstoffdruckflasche und für herrlich verspulte Diskussionen z. B. über französische Liebeslyrik des 19. Jahrhunderts oder so.

Herzlich danken möchte ich außerdem Monika Mayr für ICP-Messungen und die Überlassung eines Imidazoliumsalzes, Sebastian Brandes und Birte Basler vom OC I Lehrstuhl der TUM für die Bestimmung von ϵ -Werten, Denise v. Preysing vom AC I Lehrstuhl für Massenspektren. Für die Messung meiner NMR-Spektren danke ich Annalisa Giro, Thomas Kotre, Bernhard Lerche und Benjamin Roßbach, für GPC-Spektren Martin Mayerhofer und Jens Krause.

Meinen Laborkollegen Karin Lüdtker, Anton Förtig und Daniel Käsmayr möchte ich für die angenehme Laboratmosphäre und die praktische Hilfe zu Beginn meiner Tätigkeit am Lehrstuhl danken.

Für die Mitarbeit im Labor danke ich Dennis Gurzi und Martin Pfanner.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Dissertation danke ich der Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie und dem BMBF.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
ATRP	A tom T ransfer R adical P olymerization
ber.	berechnet
BMI·PF ₆	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat
br	breit
Bu	Butyl
CI	Chemische Ionisation
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
COD	1,5-Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung in ppm
d	Duplett
dd	Duplett von Dupletts
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
DEDPM	Diethyldipropargylmalonat
DMAP	N,N-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie
EA	Elementaranalyse
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde

Abkürzungsverzeichnis

HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
Hz	Hertz
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
iPr	Iso-Propyl
nJ	skalare Kopplungskonstante in Hz
K	Katalysator
L	Ligand
L-DOPA	L-3,4-Dihydroxyphenylalanin
m	Multipllett
Me	Methyl
min	Minuten
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl-tert-butylether
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Kernresonanz Spektroskopie
Non	Nonyl
Nu	Nukleophil
OTf	Triflat
P	Produkt
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl
PPM	(2S,4S)-4-Diphenylphosphino-(2-diphenylphosphinomethyl)pyrrolidin
ppm	Parts per million
PS	Polystyrol
q	Quartett
RCM	Ring-closing metathesis = Ringschlußmetathese
ROMP	Ring-opening metathesis polymerization = Ringöffnungs-Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SDS	Sodium-dodecylsulfate = Natriumdodecylsulfat
SIMES	1,3-Bis-Mes-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
stat.	statistisch
t	Triplett
TBAI	Tetrabutylammoniumjodid
TEM	Transmissions Elektronenmikroskopie
Ter	Terminationsgruppe
THF	Tetrahydrofuran

Abkürzungsverzeichnis

TMS	Tetramethylsilan
TNS	6-p-Toluidino-2-naphthalinsulfonsäure
TOF	Turnover frequency = Umsatzfrequenz = TON/Zeit
TON	Turnover number = Umsatzzahl = (mol Produkt)/(mol Katalysator)
TPP	Triphenylphosphan
TPPMS	Triphenylphosphanmonosulfonat
TPPTS	Triphenylphosphantrisulfonat

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einführung</i>	1
1.1	Zweiphasenkatalyse	2
1.2	Mizellare Katalyse.....	4
1.3	Trägerung von Metallkatalysatoren an Polymeren	6
1.4	N-Heterocyclische Carbene	8
1.5	Amphiphile Poly(2-oxazoline) als Katalysatorträger	11
1.6	Aufgabenstellung.....	14
2	<i>Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger</i>	15
2.1	Überlegungen zur Zielstruktur der Polymerträger	15
2.2	Mechanismus der Polymerisation von 2-Oxazolin ⁵¹	17
2.3	Monomersynthesen	19
2.4	Einführung von Carbonsäure- und Hydroxyfunktionen via Esterroute	21
2.5	Anwendungsbeispiele des Carbonsäure-funktionalisierten-Trägers.....	25
2.5.1	Trägerung von 1-(2'-Hydoxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid	25
2.5.2	Trägerung von 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol	26
2.6	Einführung von Vinyl- und Epoxidgruppen.....	29
2.7	Einführung von Aminofunktionen.....	31
3	<i>Rhodium-katalysierte Reaktionen</i>	34
3.1	PPM-Makroliganden.....	34
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von PPM-Makroliganden	34
3.1.2	Enantioselektive Hydrierung von Enamiden	36
3.1.3	Konjugate Addition von Boronsäuren an Enone	40
3.2	NHC-Rhodiumkomplexe in der mizellaren Katalyse	41
3.2.1	Synthese einfach funktionalisierter NHC-Rhodiumkomplexe.....	41
3.2.2	Trägerung an amphiphilen Poly(2-oxazolin)en	48
3.2.3	Hydroformylierung von 1-Octen mit NHC-Rhodiumkomplexen	50
3.2.3.1	Literaturüberblick und Motivation	50
3.2.3.2	Katalyseexperimente	51

3.2.4	Weitere C-C-knüpfende Reaktionen.....	57
3.2.4.1	Konjugate Rh-katalysierte 1,4-Addition von Boronsäuren an elektronenarme Alkene	57
3.2.4.2	Grignardartige Reaktionen	62
3.2.4.3	Polymerisation von Phenylacetylenen.....	63
4	<i>Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse</i>	65
4.1	Überlegungen zur Synthesestrategie	65
4.2	Fixierung von Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren über den Isopropoxystyrolliganden .	69
4.2.1	Synthese der polymeren Katalysatoren.....	69
4.2.2	Ringschlußmetathesen in wässrig-mizellarem Medium	74
4.2.2.1	Ringschlussmetathesen in protischen Medien- ein Literaturüberblick.....	74
4.2.2.2	Katalyseexperimente	75
4.2.3	Polymerisation von Diethyldipropargylmalonat (DEDPM)	79
4.2.3.1	Allgemeines zur Cycloalkinpolymerisation	79
4.2.3.2	Polymerisation von DEDPM mit dem polymeren Katalysator 4	80
4.3	Fixierung von Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren via Chloraustausch	84
4.3.1	Synthese der polymeren Katalysatoren.....	84
4.3.2	Ringschlußmetathesen in wässrig-mizellarem Medium	87
4.3.3	Wässrig-mizellare Cycloalkinpolymerisation.....	88
4.3.3.1	Motivation.....	88
4.3.3.2	Ergebnisse der Cycloalkinpolymerisation.....	89
5	<i>Zusammenfassung</i>	91
6	<i>Experimenteller Teil</i>	97
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte	97
6.2	Synthesen von Monomeren und Vorstufen	98
6.2.1	N-(2-chlorethyl)-5-methoxycarbonylpentanamid.....	98
6.2.2	2-(4-Methoxycarbonylbutyl)-2-oxazolin	98
6.2.3	6-Hydroxyhexansäure.....	99
6.2.4	6-Acetoxyhexansäure	99
6.2.5	Essigsäure-5-chlorocarbonyl-pentylester.....	100
6.2.6	N-(2-chloroethyl)-6-acetoxyhexanamid	100
6.2.7	2-(5-Acetoxypentyl)-2-oxazolin	101
6.3	2-Oxazolinpolymerisation	101
6.3.1	Allgemeine Anweisung für AB-Blockcopolymere.....	101
6.3.2	Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOMe) ₄ Pip	102

Inhaltsverzeichnis

6.3.3	Me ₃₀ Non ₆ (PenOAc) ₂ Pip	102
6.3.4	Me ₃₀ Non ₄ (PenOAc) ₄ Pip	103
6.3.5	Me ₃₀ (Dec) ₆ Pip.....	103
6.3.6	Me ₃₀ Non ₄ (PenNHBOC) ₄ Pip	103
6.4	Polymeranaloge Modifizierungsreaktionen	104
6.4.1	Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	104
6.4.2	Me ₃₀ Non ₆ (PenOH) ₂ Pip	104
6.4.3	Me ₃₀ Non ₄ (PenOH) ₄ Pip	105
6.4.4	Me ₃₀ Non ₆ (PenOCO(CF ₂) ₃ COOH) ₂ Pip	105
6.4.5	Me ₃₀ Non ₆ (PenOCO(CF ₂) ₃ COOAg) ₂ Pip	106
6.4.6	Me ₃₀ (OcEpoxy) ₆ Pip.....	106
6.4.7	Me ₃₀ Non ₄ (PenNH ₂) ₄ Pip.....	107
6.5	Imidazoliumsalze	107
6.5.1	1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid.....	107
6.5.2	1-(Ethoxycarbonylmethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid.....	107
6.5.3	1-(2'-Acetoxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid	108
6.6	NHC-Rhodium- und Rutheniumkomplexe	108
6.6.1	Bromo(η ⁴ -1,5-cyclooctadiene)[1-(2'-hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolin-2-yliden]rhodium(I) 108	
6.6.2	Chloro(η ⁴ -1,5-cyclooctadiene)-(1,3-dimesityl-4-hydroxymethyl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene)rhodium(I).....	109
6.6.3	Bromo(η ⁴ -1,5-cyclooctadiene)[1-(methoxycarbonylmethyl)-3-methyl-imidazolin-2-ylidene]rhodium(I).....	110
6.6.4	Chloro(η ⁴ -1,5-cyclooctadiene)[1,3-diadamantyl-imidazolin-2-ylidene]rhodium(I).....	110
6.6.5	(4,5-DihydroIMes)Cl ₂ Ru=CH- <i>o</i> -OiPrC ₆ H ₃ OH	111
6.6.6	(4,5-DihydroIMes)(CF ₃ COO) ₂ Ru=CH- <i>o</i> -OiPrC ₆ H ₃ OH.....	112
6.7	Trägerung von Liganden und Metallkomplexen an Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip	112
6.7.1	(PPM) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	112
6.7.2	(NHEtPPh ₂) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	113
6.7.3	(Imid) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	114
6.7.4	(MesImid) ₃ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip.....	114
6.7.5	(NHC-Rh) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip.....	115
6.7.6	(MesNHC-Rh) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip.....	116
6.7.7	(IS) ₃ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	116
6.8	Poly(2-oxazolin)-getragerte Hoveyda-Grubbs Katalysatoren.....	117
6.8.1	[(Cl) ₂ SiMesRu-IS] _{0,75} (IS) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	117
6.8.2	[(CF ₃ COO) ₂ SiMesRu-IS] _{0,75} (IS) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	118
6.8.3	[(C ₆ F ₅ O) ₂ SiMesRu-IS] _{0,75} (IS) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip	118
6.8.4	Me ₃₀ Non ₆ ((PenOCO(CF ₂) ₃ COO)(CF ₃ COO)SiMesRu=CH- <i>o</i> -OiPrC ₆ H ₄) _{0,8} (PenOCO(CF ₂) ₃ COOAg) _{1,4} Pip	119

6.9	Katalyseexperimente	120
6.9.1	Enantioselektive Hydrierung von Enamiden	120
6.9.2	Konjugate Addition mit PPM-Makroligand	120
6.9.3	Wiederfindungsversuch von (NHC-Rh) ₂ Me ₃₀ Non ₄ (BuCOOH) ₄ Pip nach Hydroformylierungsexperiment	121
6.9.4	Konjugate Addition mit NHC-Rhodiumkomplexen	121
6.9.5	Rhodium-katalysierte Addition von Trimethylphenylstannan an Benzaldehyd	122
6.9.6	Rhodiumkatalysierte Polymerisation von Phenylacetylen	122
6.9.7	Ringschlußmetathesen mit Poly(2-oxazolin)-getragerten Hoveyda-Grubbs Katalysatoren	123
6.9.8	Grafting von Poly(DEDPM) auf Poly(2-oxazolin)	123
7	<i>Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen</i>	124
8	<i>Publikationen aus der Doktorarbeit</i>	132
9	<i>Literaturverzeichnis</i>	134

1 Einführung

Die Entwicklung effizienterer, d.h. energie-, kosten- und rohstoffsparender katalytischer Prozesse zählt heute ohne Zweifel zu den bedeutendsten Zukunftsaufgaben der Chemie. Rasante Fortschritte besonders in der homogenen Katalyse haben zu der Entdeckung einer großen Zahl von hochselektiven und -aktiven Katalysatoren geführt.¹ Die exakt definierte Ligandensphäre niedermolekularer Metallkomplexe erleichtert es z. B. über moderne, kombinatorische Ansätze^{2,3} zu maßgeschneiderten, optimierten Systemen zu gelangen. In der industriellen Praxis dominieren dennoch bis heute heterogene Katalysatoren alter Bauart, d.h. uneinheitliche Systeme mit verschiedenen aktiven Zentren, über deren genaue Natur zumeist, trotz der Fortschritte bei den physikalischen Methoden der Oberflächenwissenschaften, nur wenig bekannt ist. Der Grund hierfür ist vor allem der dominierende Nachteil der homogenen Katalyse, die erschwerte Abtrennung des löslichen Katalysators von den Produkten, der vor allem im großtechnischen Maßstab ins Gewicht fällt. Die Suche nach Ansätzen, die Vorteile der klassischen homogenen und heterogenen Katalyse, hohe Aktivität und Selektivität auf der einen, problemloses Katalysatorrecycling auf der anderen Seite, erfolgreich zu kombinieren, hat sich daher in den letzten Jahren zu einem äußerst aktiven und spannenden Forschungsgebiet entwickelt.⁴

Ein Schlüssel zum Erfolg scheint dabei in der Überwindung der traditionellen Trennung der beiden Disziplinen zu liegen. Durch die Reaktion molekular-definierter Organometallprecursor mit verschiedenen oxidischen Trägern konnten beispielsweise heterogene single-site Katalysatoren erhalten werden, bei denen Verbesserungen durch das Aufstellen von Struktur-Aktivitätsbeziehungen erzielt werden können - ähnlich wie bei den löslichen, niedermolekularen Bausteinen. Ein kürzlich in der Angewandten Chemie erschienener Übersichtsartikel titelte hierzu: „Homogene und heterogene Katalyse- Brückenschlag durch Oberflächen-Organometallchemie“.⁵

Der kommerziell bis jetzt mit Abstand erfolgreichste Weg zur Kombination homogener und heterogener Reaktionsführung ist allerdings in der Zweiphasen-Katalyse^{6,7} zu sehen, bei der der homogene Katalysator in einer mit der Produktphase nicht mischbaren zweiten Phase gelöst und dadurch gewissermaßen immobilisiert ist. Die Produkte lassen sich durch simples

Dekantieren abtrennen. Auf dieses elegante Verfahren soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

1.1 Zweiphasenkatalyse

Das Grundprinzip der Zweiphasenkatalyse basiert auf der Verwendung eines Katalysatorsystems, das nur in einer Phase eines Zweiphasengemisches löslich ist. Die Produkte können nach der Reaktion in einfacher Weise über die zweite Phase abgetrennt werden, während die Katalysatorphase mit dem idealerweise unverändert vorliegenden, definierten Katalysatorkomplex erneut verwendet werden kann.^{6,7}

Nach der Reaktionsführung lassen sich drei grundsätzliche Fälle unterscheiden:

- a) Die Produkte bilden während der Reaktion die zweite Phase.
- b) Die Reaktion erfolgt in homogener Phase. Ein nach der Reaktion zugegebenes Lösemittel extrahiert selektiv Edukte und Produkte, nicht jedoch das Katalysatorsystem.
- c) Es werden zwei Lösemittel mit Mischungslücke verwendet, wobei der Katalysator in der einen, die Produkte in der anderen Phase löslich sind.

Obwohl in der Literatur als Katalysatorphase eine große Zahl unterschiedlicher Lösemittel erprobt wurden, u.a. fluorierte Phasen⁸, ionische Flüssigkeiten⁹ und superkritische Fluide¹⁰, bleibt die wässrige Zweiphasenkatalyse^{6,7} zweifellos die kommerziell attraktivste Variante. Durch den Einsatz wasserlöslicher Liganden, in der Praxis vor allem sulfonierter Phosphane, werden organometallische Katalysatoren in der Wasserphase permanent immobilisiert. Die organischen Produkte können durch simple Phasenseparation abgetrennt werden und ohne kostenaufwendige zusätzliche Trennverfahren praktisch metallfrei erhalten werden. Wasser als Reaktionsmedium zeichnet sich dabei durch einen konkurrenzlos niedrigen Preis, Umweltverträglichkeit und durch eine Reihe von verfahrenstechnischen Vorteilen aus.

Einführung

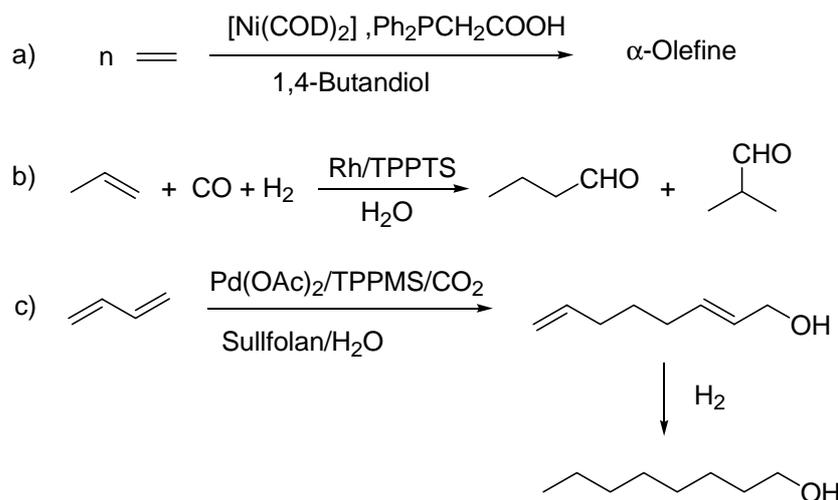


Abb. 1.1: Industriell wichtige Prozesse der Zweiphasenkatalyse: a) SHOP-Prozeß, b) Ruhrchemie-Rhone-Poulenc-Verfahren, c) Kuraray-Verfahren.

Das Konzept der Zweiphasenkatalyse wurde erstmals 1968 im „Shell Higher Olefins Process“ (SHOP) industriell realisiert (vgl. Abbildung 1.1).¹¹ Unter Verwendung eines aus $[\text{Ni}(1,5\text{-cod})_2]$ und dem polaren Liganden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{COOH}$ gebildeten Organonickelkatalysts wird hierbei Ethen in 1,4-Butandiol zu hauptsächlich linearen α -Olefinen oligomerisiert. Die gebildeten Produkte scheiden sich als zweite Flüssigphase über der alkoholischen Katalysatorphase ab und können problemlos in einem Phasenabscheider abgetrennt werden. In Kombination mit einer Olefinmetathese als Folgeschritt (zur Erhöhung des Produktanteils im gewünschten C10-C18 Bereich) hat sich dieser Prozeß, der in einer Größenordnung von mehreren hunderttausend Jahrestonnen betrieben wird, zu einem Schlüsselschritt der industriellen Olefinchemie entwickelt.

Der wohl beeindruckendste Durchbruch gelang 1984 mit der Einführung des Ruhrchemie/Rhone-Polenc-Verfahrens, mit dem derzeit rund $5 \cdot 10^5$ Jahrestonnen Butyraldehyd durch wässrige Zweiphasenhydroformylierung von Propen mit wasserlöslichen Rhodiumphosphancomplexen gewonnen werden.¹² Beim Palladium-katalysierten Kuraray-Verfahren ermöglicht das Zweiphasenprinzip eine selektive Butadienelomerisation zu 1-Octanol.¹³

An ihre Grenzen stößt die wässrige Zweiphasenkatalyse, wenn die Wasserlöslichkeit der Edukte zu gering wird. Exemplarisch lässt sich dies anhand der Hydroformylierung verschiedener 1-Alkene aufzeigen. Mit steigender Kettenlänge sinkt die Wasserlöslichkeit (vgl. Tabelle 1), so dass bei länger-kettigen Vertretern Stofftransportlimitierung auftritt und die mit einfachen hydrophilen Katalysatoren erreichbaren Aktivitäten für industrielle Anwendungen zu gering werden.¹⁴

Tabelle 1: Wasserlöslichkeit verschiedener α -Olefine ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1013 \text{ hPa}$).¹⁴

α - Olefin	Wasserlöslichkeit in ppm
1-Propen	28000
1-Buten	8400
1-Hexen	50
1-Octen	2.7

In den letzten Jahren wurden verschiedene Strategien zur Lösung dieses Problems vorgestellt, die allerdings bis jetzt noch nicht kommerzialisiert werden konnten. Beispiele umfassen den Einsatz von Löslichkeitsvermittlern¹⁵ (Tenside, Cosolvenzien), und die Entwicklung amphiphiler Liganden¹⁶ sowie sogenannter „smart ligands“, die ein temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten aufweisen.^{17,18}

Ein vielversprechendes neues Konzept zur Weiterentwicklung der Zweiphasenkatalyse ist die mizellare Katalyse unter Verwendung löslicher, amphiphiler Makroliganden, das in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden soll.

1.2 Mizellare Katalyse

In einem frühen Übersichtsartikel unterschied *Morawetz* bereits 1969 drei Grundformen der mizellaren Katalyse.²⁰

- a) Das Tensid bildet die Mizelle und wird in der Reaktion umgesetzt.
- b) Wechselwirkungen zwischen der Mizelle und den Reaktanden beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit.
- c) Die Mizelle trägt katalytisch aktive Gruppen und fungiert als Katalysator.

Die in vielen Fällen beobachtete Beeinflussung der Geschwindigkeit organischer Reaktionen durch die Anwesenheit von Mizellen, wird in der Literatur mit der Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante im Vergleich zu reinem Wasser, mit der Stabilisierung des Übergangszustands durch die polare Kopfgruppe der Tensidmoleküle sowie durch den Konzentrationseffekt erklärt.²¹ Die oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) durch Selbstorganisation gebildeten Aggregate stellen gewissermaßen Nanoreaktoren für den effizienteren Ablauf organischer Reaktionen in der wässrigen Bulkphase dar. Hydrophobe

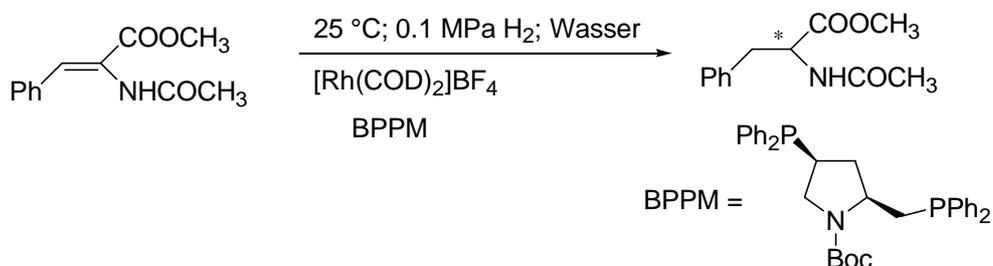
Einführung

Substrate werden dabei schon von kleinen Tensidmengen (sofern nur die cmc überschritten ist) wirkungsvoll solubilisiert.

Während sich die Mehrzahl der in der Vergangenheit publizierten Arbeiten auf den oben dargestellten Fall b) beziehen, entspricht Fall c) der herkömmlichen metallorganischen Katalyse unter Tensidzusatz.

Ein anschauliches Beispiel für eine positive Beeinflussung von Aktivität und Selektivität einer Übergangsmetall-katalysierten Reaktion durch mizellare Effekte bietet die von *Oehme* intensiv untersuchte rhodiumkatalysierte, enantioselektive Hydrierung verschiedener Enamidsubstrate (vgl. Tabelle 2). In reinem Wasser verläuft die Reaktion mit geringen Aktivitäten und mittelmäßigen optischen Reinheiten. Der Zusatz niedermolekularer oder polymerer Tenside führt dank der Substratsolubilisierung in den Mizellkernen zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung. Darüber hinaus werden deutlich verbesserte ee-Werte erzielt, die in manchen Fällen sogar über den in Methanol erreichten liegen (Tabelle 2, Einträge 1,3,4).²¹⁻²⁵

Tabelle 2: Hydrierung von (Z)-Acetamidozimtsäuremethylester in Anwesenheit verschiedener Tenside.²³



Lösemittel	Tensid	t/2 in min [*]	ee-Wert in %
Methanol	-	2	90
Wasser	-	90	78
Wasser	Natriumdodecylsulfat (SDS)	6	94
Wasser	Polyoxyethylen(10)hexadecylether (Brij 56)	7	95

^{*} Halbwertszeit (Die Hälfte der theoretisch benötigten Wasserstoffmenge ist verbraucht).

1.3 Trägerung von Metallkatalysatoren an Polymeren

Neben der in Abschnitt 1.1 beschriebenen Zweiphasenkatalyse stellt die Heterogenisierung von Übergangsmetallkatalysatoren auf anorganischen oder organischen Trägern den zweiten, grundlegenden Gedankenansatz zur Überwindung des Separationsproblems der homogenen Katalyse dar.⁴

Nach dem durchschlagenden Erfolg der von *Merrifield* bereits ab 1960 entwickelten Festphasensynthese von Peptiden²⁶ rückten Polymere als Trägermaterialien in den Blickpunkt des Interesses, zunächst vor allem unlösliche Harze, wie das einfach funktionalisierbare vernetzte Merrifield-Polystyrol.²⁷ Einer bequemen Abtrennung des geträgerten Katalysators durch Filtration standen dabei jedoch häufig erhebliche Aktivitätsverluste durch Diffusionsprobleme und Metallaustrag gegenüber. Moderne Ansätze diesen Problemen zu begegnen umfassen den Einsatz neuer, stärker-bindender Liganden z. B. aus der Klasse der N-heterocyclischen Carbene (NHCs)^{28,29} (vgl. auch Abschnitt 1.4) und das Design mikroporositätsfreier Träger, wie der von *Buchmeiser* entwickelten ROMP-basierten Monolithen^{30,31}.

Aus der großen Zahl an literaturbekannten Beispielen soll hier kurz auf eine aktuelle Anwendung aus der Metathesechemie eingegangen werden. Im Jahr 2000 gelang *Blechert* über den NHC-Liganden die erste permanente Fixierung des Grubbs-Katalysators 2. Generation an Merrifield-Polystyrol.³² Verglichen mit der Aktivität des homogenen Komplexes wurde zwar eine deutliche Diffusionshemmung in der Ringschlussmetathese (RCM) verschiedener Diene festgestellt, dank der starken Metall-Ligandbindung der NHC-Liganden konnten jedoch farblose, Ruthenium-freie Produkte gewonnen werden und der durch Filtration zurückgewonnene, polymere Katalysator konnte in immerhin vier aufeinanderfolgenden Zyklen eingesetzt werden.

Einführung

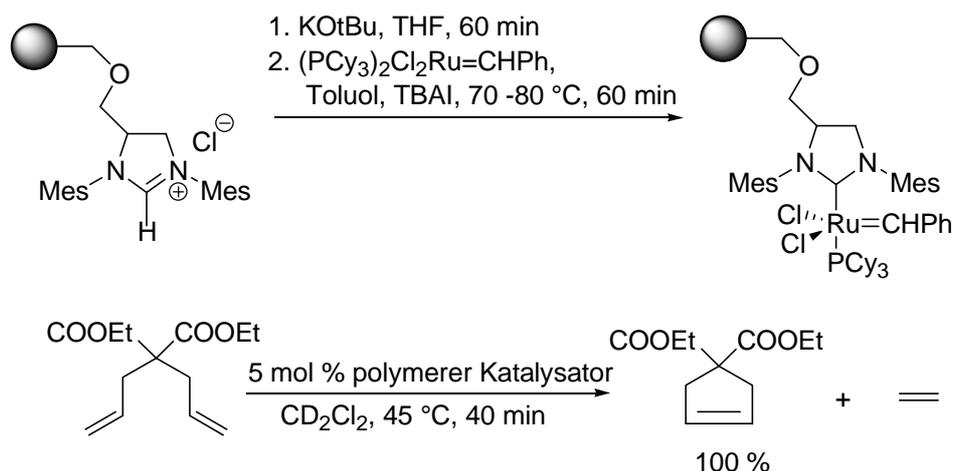


Abb. 1.2: Permanente Fixierung des Grubbs-Katalysators zweiter Generation an Merrifield-Polystyrol und Testkatalyse mit dem System.²⁷

Eine interessante Alternative zu unlöslichen Trägern stellen lösliche Polymerträger dar.^{33, 34} Die erreichten Aktivitäten entsprechen auf Grund der besseren Zugänglichkeit der aktiven Zentren oft denen der niedermolekularen Katalysatoren. Analytische Informationen, z. B. über Veränderungen der Ligandensphäre des Metallzentrums im Verlauf der katalytischen Reaktion sind dank der besser entwickelten lösungsspektroskopischen Methoden leichter zugänglich als im Fall der traditionellen heterogenen Katalyse, was die entsprechenden Systeme zu idealen Modellsystemen macht. Die gebräuchlichsten löslichen Polymerträger (neben linearen Polystyrolen) sind Polyethylenglycol (PEG) basierte Systeme, die kommerziell mit verschiedenen funktionellen Endgruppen und Molmassen verfügbar sind.³⁴ PEG-geträgerte Katalysatoren lösen sich in polaren organischen Lösemitteln und können mit unpolaren Solvenzien wie Diethylether oder n-Pentan gefällt und dadurch abgetrennt werden. In der folgenden Abbildung 1.3 ist als Beispiel die Synthese eines von Yao beschriebenen löslichen, PEG-geträgerten Grubbs-Hoveyda-Katalysators dargestellt.³⁵ Mit diesem System sind effiziente Metathesereaktionen in Dichlormethan möglich, durch Zugabe von Ether kann der Katalysator gefällt werden und so von den Produkten abgetrennt werden. Der Katalysator konnte in 8 aufeinander folgenden Katalysezyklen mit nur leicht abnehmender Aktivität eingesetzt werden.

Einführung

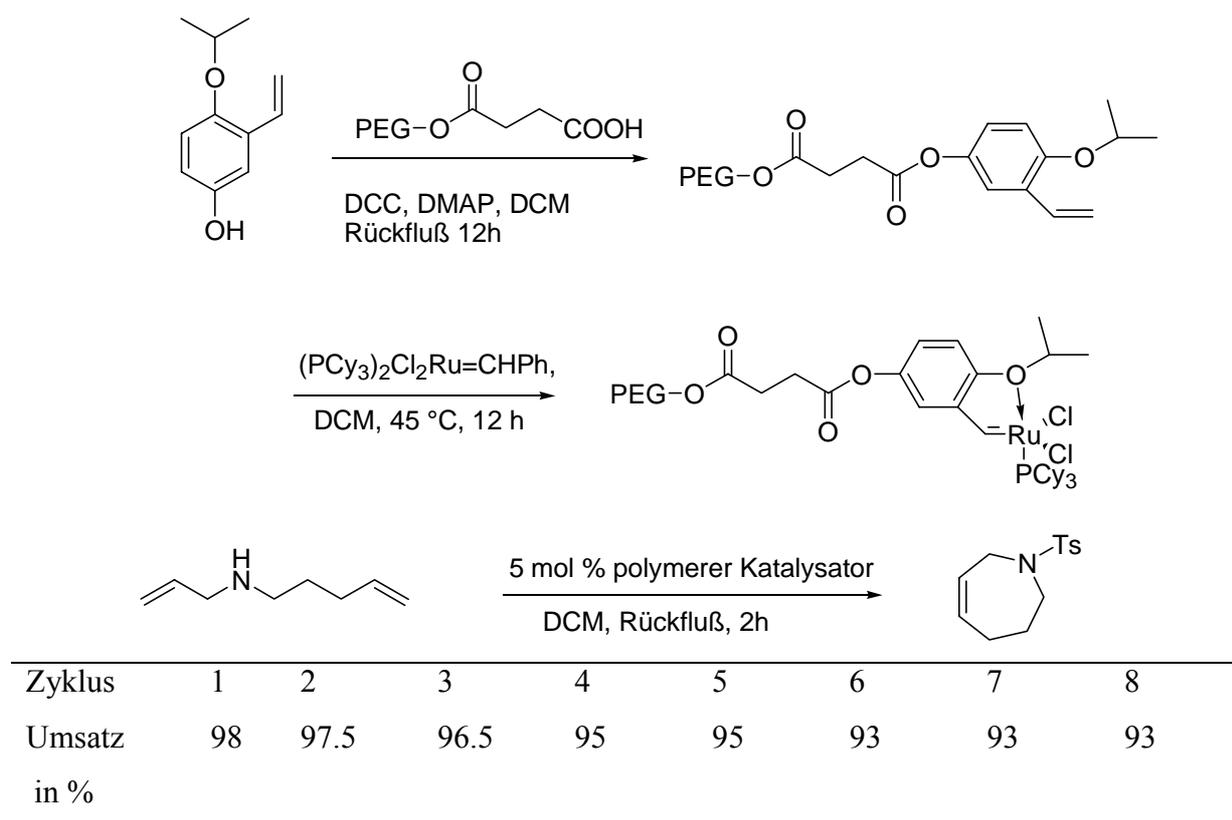


Abb. 1.3: Synthese und Recyclingverhalten eines PEG-geträgerten Grubbs-Hoveyda Katalysators.³⁵

1.4 N-Heterocyclische Carbene

Seit den frühen 90er Jahren des 20. Jahrhunderts hat die faszinierende „neue“ Ligandklasse der N-Heterocyclischen Carbene (NHCs) in verstärktem Maße Eingang in die homogene Katalyse gefunden.^{28,29} Als elektronenreiche 2-e σ -Donoren ähneln sie in ihren Eigenschaften basischen Phosphanliganden.³⁶ Die Bindung zum Metall weist nur einen geringen π -Rückbindungsanteil auf und wird daher im Gegensatz zu den Schrock³⁸- und Fischer-carbenen³⁷ am besten als Einfachbindung beschrieben. Einzigartig ist ihre Fähigkeit Metallzentren quer durch das Periodensystem sowohl in niedrigen als auch hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren und gleichzeitig für katalytische Schlüsselschritte zu aktivieren.

Einführung

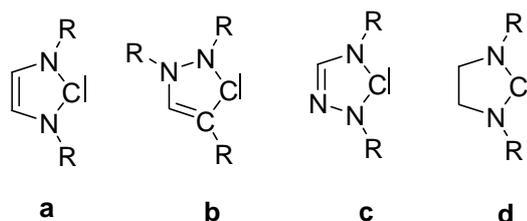


Abb. 1.4: N-Heterocyclische Carbene vom Imidazolyliden- (a), Pyrazolyliden- (b), Triazolyliden- (c) und Dihydroimidazolylidentyp (d).

Während die ersten NHC-Metallkomplexe bereits 1968 von *Öfele*³⁹ und *Wanzlick*⁴⁰ beschrieben wurden, gelang die Isolierung eines stabilen, kristallinen Carbens erst 1991⁴¹.

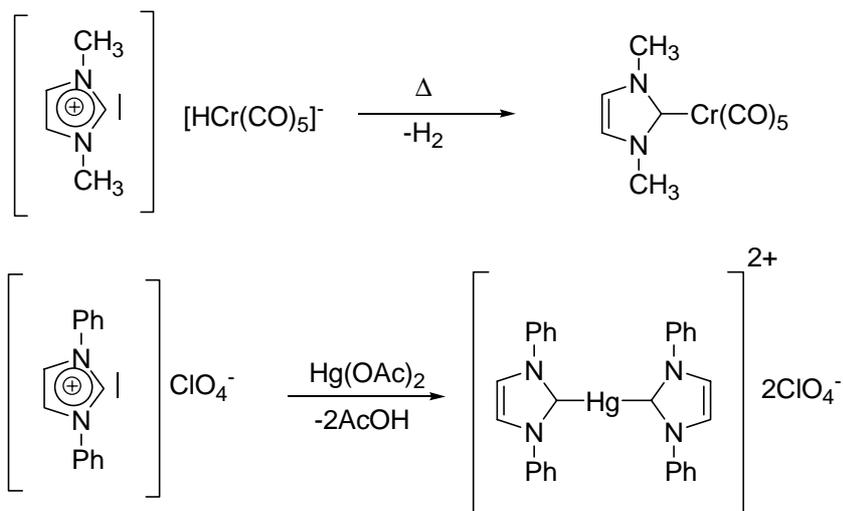


Abb. 1.5: Synthese der ersten NHC-Komplexe durch *Öfele* (oberes Beispiel) und *Wanzlick* (unteres Beispiel).^{39,40}

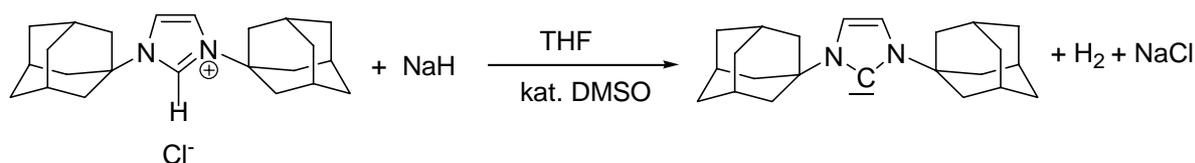


Abb. 1.6: Darstellung des ersten, stabilen Carbens durch *Arduengo*.⁴¹

Die systematische Untersuchung des katalytischen Potentials erfolgte zunächst vor allem durch die *Herrmann*-Gruppe in einer Reihe von Patenten und Publikationen.⁴²⁻⁴⁴ Die bisher vielleicht überzeugendste Anwendung gelang mit der Entwicklung gemischter Metathesekatalysatoren, bei denen der Ersatz eines der beiden Phosphane im ursprünglichen Grubbs-Katalysator zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung führte.⁴⁵⁻⁴⁷ Als inzwischen kommerziell verfügbarer Standardkatalysator für die Alkenmetathese hat sich in diesem Zusammenhang der Grubbs-Katalysator zweiter Generation durchgesetzt (vgl. Abbildung 1.7).⁴⁸

Einführung

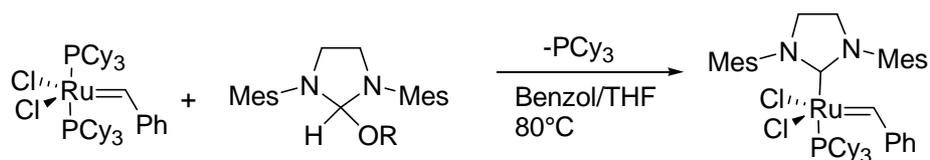


Abb. 1.7: Synthese des Grubbs-Katalysators 2. Generation.⁴⁸

Die außerordentlich stabile Metall-Ligand Bindung prädestiniert NHC-Metallkomplexe für die Immobilisierung auf Polymeren und anderen Trägern. Im Jahr 2000 berichteten mehrere Gruppen unabhängig voneinander über die erfolgreiche Fixierung von Katalysatoren über NHC-Liganden. Die Trägerung des Grubbs-Katalysators zweiter Generation an Merrifield-Polystyrol durch *Blechert* wurde bereits in Abschnitt 1.3 und Abbildung 1.2 dargestellt.³² Während hier ein polymer-geträgertes Imidazoliumsalz nachträglich in den aktiven NHC-Komplex überführt wurde, wählte *Herrmann* die umgekehrte Reihenfolge. Es wurde zunächst ein OH-funktionalisierter NHC-Palladiumkomplex synthetisiert, der dann kovalent an ein funktionalisiertes Polystyrol-Harz (Wang-Harz) angebunden wurde.⁴⁹

Das erhaltene System zeichnet sich, wie von den Ligandeneigenschaften zu erwarten war, durch geringes Leaching und hohe Aktivitäten in der Heckreaktion aus.

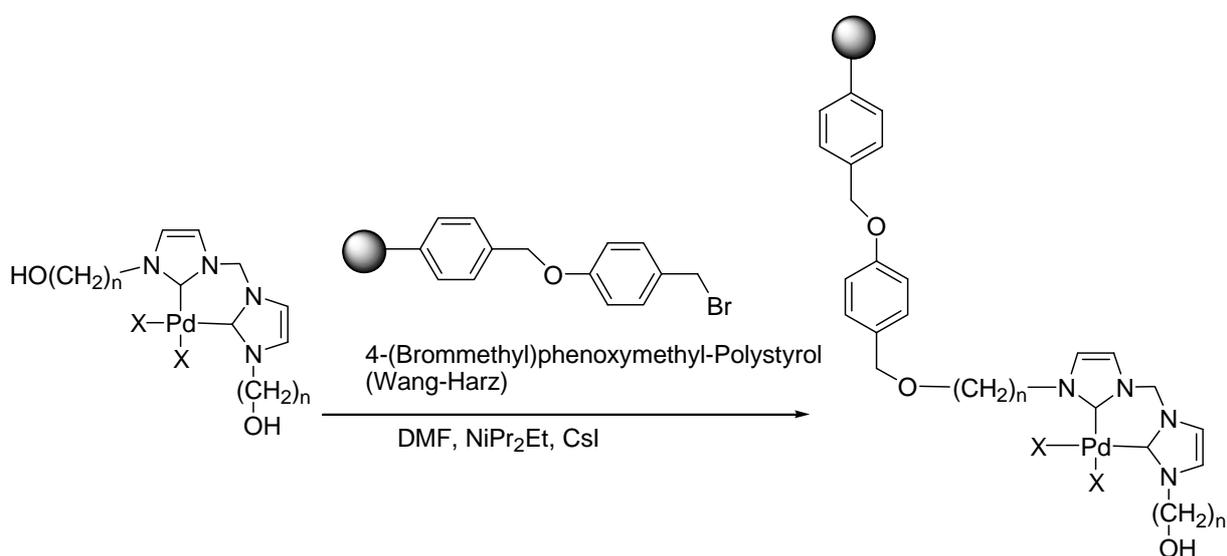


Abb. 1.8: Immobilisierung eines NHC-Palladium-Komplexes nach *Herrmann* et. al.⁴⁹

1.5 Amphiphile Poly(2-oxazoline) als Katalysatorträger

Wie bereits in Kapitel 1.2 dargestellt, können Mizellen und andere durch Selbstorganisation gebildete Aggregate als Nanoreaktoren für Metallkomplex-katalysierte Reaktionen in Wasser dienen, wobei in einigen Fällen sowohl interessante Aktivitäts- als auch Selektivitätssteigerungen beobachtet werden. Das Hauptproblem dieser Grundform der mizellaren Katalyse bleibt jedoch die schwierige Trennung von Tensid, Produkten der Reaktion und nicht fixiertem Katalysator.²¹

Ein möglicher Lösungsansatz ist die Immobilisierung der Katalysatorkomplexe auf amphiphilen Trägerpolymeren.⁵⁰

Die lebend-kationische Polymerisation von 2-Alkyl-2-oxazolinen⁵¹ unterschiedlicher Polarität (bedingt durch die Länge des Alkylrestes in 2-Position) eröffnet einen besonders flexiblen Zugang zu hochdefinierten, amphiphilen Copolymeren unterschiedlicher Architektur (vgl. Abbildung 1.2). Beispielsweise sind durch sequentielle Polymerisation amphiphile AB-Blockcopolymere mit in beiden Blöcken einstellbaren Polymerisationsgraden zugänglich, so dass für Anwendungen in der mizellaren Katalyse die hydrophil-lipophile Balance genau angepasst werden kann.⁵²

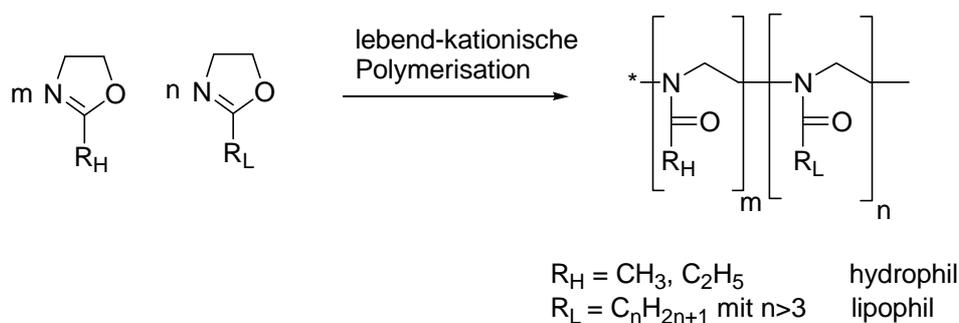


Abb. 1.9: Lebend-kationische Polymerisation von 2-Oxazolinen.

Die für eine kovalente Anbindung von Metallkomplexen benötigten funktionellen Gruppen können prinzipiell über geeignete Initiatoren⁵³⁻⁵⁵ und Abbruchreagenzien⁵⁶⁻⁶⁰ oder über funktionalisierte Monomere^{61-62,75} in die Polymere eingeführt werden, wobei jedoch beachtet werden muß, dass Nukleophile die lebende Polymerisation durch Reaktion mit dem kationischen Kettenende stören können.

Einführung

Die Eignung amphiphiler Poly(2-oxazolin)e als maßgeschneiderte Trägermaterialien für die Mizellkatalyse konnte erstmals in Pionierarbeiten von *Persigehl* gezeigt werden.⁶³ Mit Hilfe einer Palladium-katalysierten, Phosphor-Kohlenstoff Kupplung⁶⁴ wurden wie in Abbildung 1.10 gezeigt, Jodaryl-funktionalisierte Precursorpolymere polymeranalog in Makroliganden mit im hydrophoben Block kovalent angebundenen Triphenylphosphan-funktionen überführt. Der relative hohe Restpalladiumgehalt der Polymere von 29 ppm und die aufwendigen Synthesen der benötigten Monomere stellen gewisse Nachteile dieser ansonsten eleganten Reaktion dar. Die direkte Einführung des Liganden durch Polymerisation phosphan-funktionalisierter Oxazoline schlug ebenso wie die Einführung via Initiation oder Termination auf Grund der störenden Nukleophilie des Phosphors fehl.

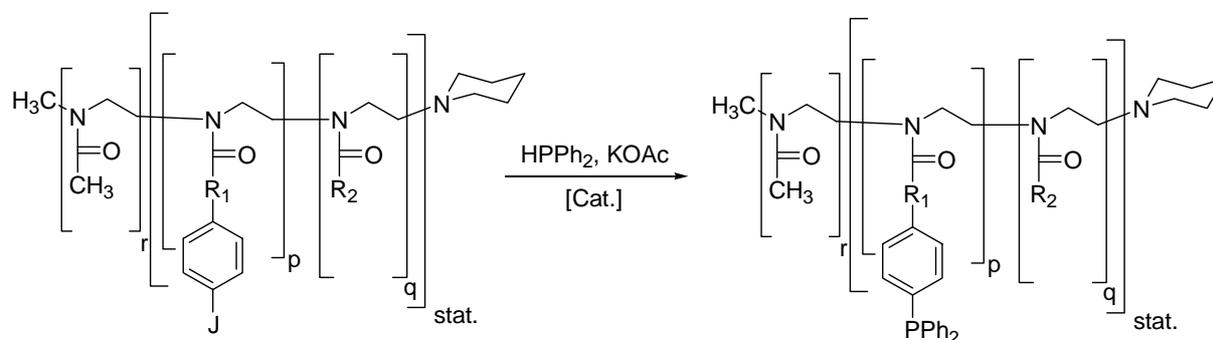


Abb.1.10: Polymer-analoge Einführung von Triphenylphosphanfunktion in amphiphile Poly(2-oxazoline).⁶³

Die so erhaltenen, in ihrer Grundstruktur sehr variablen Makroliganden wurden erfolgreich in der Mizellkatalytischen, wässrigen Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt, wobei hohe Aktivitäten und Selektivitäten erzielt wurden. Nach der Extraktion der Produkte mit MTBE oder Toluol aus der resultierenden Emulsion konnte die wässrige Katalysatorlösung für weitere Läufe verwendet werden, so dass im Vergleich zur „herkömmlichen Mizellkatalyse“ mit unfixierten Katalysatorsystemen der Vorteil der synthetisch aufwendigeren, kovalenten Anbindung an das amphiphile Blockcopolymer klar erkennbar ist. Allerdings bereitete die durch das Tensid verursachte unzulängliche Phasentrennung auch hier bei den Recyclingexperimenten Probleme.^{65,66}

Abb. 1.11 zeigt in einer idealisierten Darstellung die prinzipiellen Vorstellungen zur Bildung eines katalytisch aktiven „Nanoreaktors“ durch Selbstorganisation amphiphiler, Katalysator-funktionalisierter Poly(2-oxazolin)e in wässriger Lösung. Dieses anschauliche Modell konnte durch physikalische Messungen für die Phosphan-Makroliganden verfeinert werden. Für die Mizellen wurden mittels dynamischen Lichtstreuung je nach Länge der Seitenketten im

Einführung

hydrophoben Block, hydrodynamische Radien zwischen 5 und 10 nm bestimmt. Mittels statischer Lichtstreuung wurden Aggregationszahlen zwischen 25 und 50 gefunden.⁶⁶ Die Polymermizellen stehen dabei im dynamischen Gleichgewicht mit Unimeren, wie eine aktuelle Studie an Fluoreszenz-markierten amphiphilen Poly(2-oxazolin)n bestätigt.⁶⁷

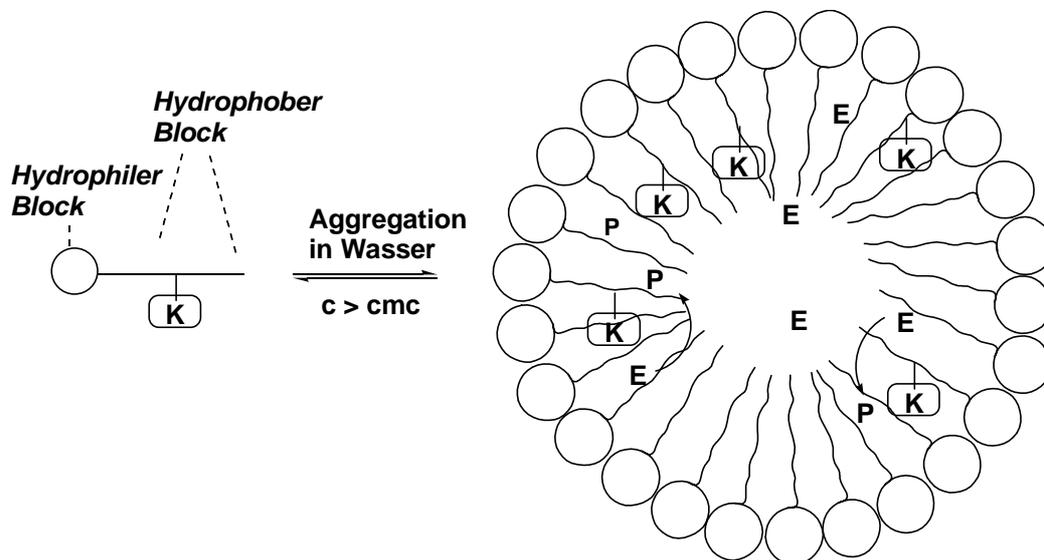


Abb. 1.11: Aggregation Katalysator-funktionalisierter, amphiphiler Polymere (K = Katalysator, E = Edukt, P = Produkt).

Durch die direkte Polymerisation Bipyridin-funktionalisierter 2-Oxazoline gelang *Kotre* die Synthese von amphiphilen Makroliganden für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Acrylatmonomeren in wässriger Lösung nach der ATRP-Methode.⁶⁸

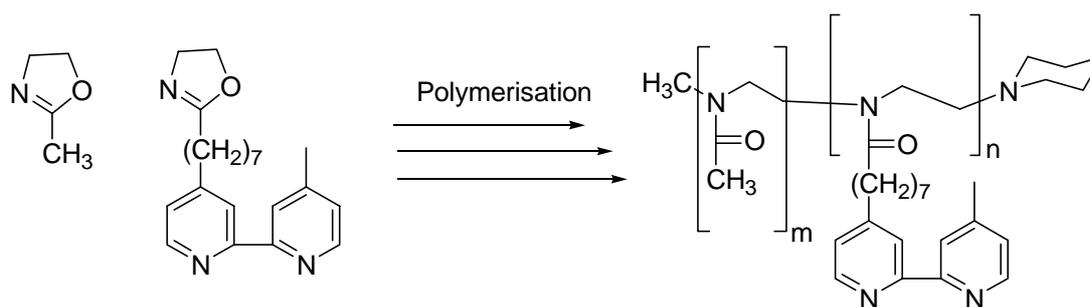


Abb. 1.12: Einführung von Bipyridin-Funktionen in amphiphile Poly(2-oxazolin)e.⁶⁸

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der in der ATRP von Methylmethacrylat erhaltenen Polymerlatices ergaben Hinweise auf den Reaktionsort. Im Fall der direkten ATRP wurden große neben kleineren Teilchen beobachtet, was auf eine Kombination aus Suspensions- und Emulsionspolymerisation und damit auf Monomertropfen und Mizellkerne als Reaktions-

orte hinweist. Im Gegensatz hierzu waren die Latexteilchen bei der reversen ATRP einheitlich und im 50 nm-Bereich, so dass hier (entsprechend der vereinfachten Vorstellung aus Abbildung 1.11) die Mizellkerne alleiniger Reaktionsort zu sein scheinen. Genauere kinetische Untersuchungen der beiden Fälle stützen diese Hypothese.⁶⁹

1.6 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten einfachere und möglichst breit anwendbare Methoden zur polymeranalogen Trägerung auch empfindlicher Liganden und Metallkomplexe an amphiphilen Poly(2-oxazolin)en entwickelt werden, um diese als polymere Standardträger in der mizellaren Katalyse zu etablieren. In diesem Zusammenhang sollte auch auf Resultate der Diplomarbeit, insbesondere auf die hier eingeführten Carbonsäure-funktionalisierten Blockcopolymeren aufgebaut werden (vgl. hierzu Abschnitt 2.2).⁷⁰

Die in der Diplomarbeit entwickelten Makroliganden für die enantioselektive Hydrierung von Enamiden sollten eingehender untersucht werden, unter anderem hinsichtlich Leachingverhalten, Spacereinfluß und Kinetik der Hydrierungsreaktion.

Neben der enantioselektiven Hydrierung sollten weitere Rh-katalysierte Reaktionen untersucht werden. Der Ersatz der sauerstoffempfindlichen Phosphane durch NHC-Komplexe, die sich u.a. durch eine sehr stabile Metall-Ligand Bindung und Toleranz gegenüber Wasser und Luft auszeichnen, erschien potentiell interessant. Während sich eine Reihe von Arbeiten mit der Synthese und den strukturellen Eigenschaften von NHC-Rhodiumkomplexe beschäftigten^{103,104,108} gibt es vergleichsweise wenig Untersuchungen zu den katalytischen Eigenschaften, besonders in wässrigen Medien.

Ein weiterer Schwerpunkt der Doktorarbeit sollte die Fixierung von Ruthenium-basierten Metathesekatalysatoren sein, um mit der Alkenmetathese eines der derzeit aktivsten Forschungsgebiete für die trägerfixierte, mizellare Katalyse zu erschließen. Obwohl Rutheniumkatalysatoren bedeutend feuchtigkeitsstabiler als frühere Katalysatortypen sind, sind mit Ausnahme der schnellen ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP)^{71,72} Metathesereaktionen in Wasser als Reaktionsmedium immer noch problematisch auf Grund von Zersetzungsreaktionen der aktiven Rutheniumalkylidene. Eine mögliche Stabilisierung durch Fixierung im hydrophoben Kern von Polymermizellen erschien hier aussichtsreich.

2 Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

2.1 Überlegungen zur Zielstruktur der Polymerträger

In diesem Kapitel wird die Synthese verschiedener neuer Träger für die mizellare Katalyse beschrieben, die die einfache polymeranaloge Fixierung von Liganden oder Metallkomplexen ermöglichen. Zunächst soll die gewählte Zielstruktur begründet werden, die sich im Wesentlichen an früheren Arbeiten orientiert.^{63, 65, 66, 68}

Die in Abschnitt 1.4 vorgestellten Poly(2-oxazolin)-Makroliganden *Persigehls* und *Kotres* besitzen die gleiche Grundstruktur. Es handelt sich in beiden Fällen um amphiphile AB-Blockcopolymeren mit hydrophilen A- und hydrophoben B-Block, wobei die katalytisch relevanten Ligandfunktionen kovalent an die Seitenketten des hydrophoben Blocks gebunden sind (Fall b in Abbildung 2.1). Im Gegensatz zu Polymeren mit Endfunktionalisierung gestattet dieser Aufbau eine größere Flexibilität bei der Zahl, Dichte und Verteilung der einzubauenden Ligandfunktionen.

Es handelt sich dabei um einen der entscheidenden Vorteile der Poly(2-oxazolin)e etwa gegenüber den endfunktionalisierten, kommerziell erhältlichen, PEG-basierten Trägersystemen.³⁴

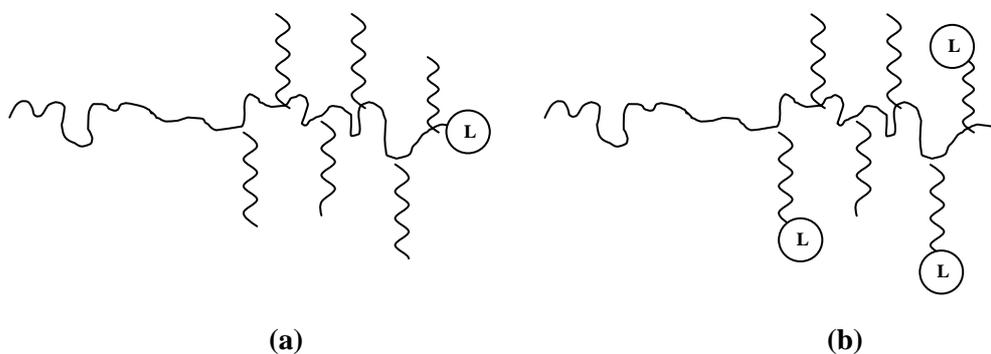


Abb. 2.1: Möglichkeiten zur kovalenten Anbindung von Liganden an amphiphile Blockcopolymeren über **a)** das Kettenende oder **b)** die Seitenketten im hydrophoben Block.

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

Auf Grund der kommerziellen Verfügbarkeit werden als Standardmonomere 2-Methyl-2-oxazolin zum Aufbau des hydrophilen Blocks und 2-Nonyl-2-oxazolin⁷³ zum Aufbau des hydrophoben Blocks verwendet. Durch statistische Copolymerisation von 2-Nonyl-2-oxazolin mit weiteren Monomeren werden Funktionalitäten in den hydrophoben Block eingeführt. Aus früheren Arbeiten war bekannt, dass bei einem Polymerisationsgrad von 4-8 im hydrophoben Block, ca. 30 Einheiten 2-Methyl-2-oxazolin ausreichen, um die Wasserlöslichkeit der amphiphilen Makroliganden zu gewährleisten.⁶⁶ Basierend auf den Ergebnissen von *Groß* wird Piperidin als schnelles, selektives Terminationsreagenz eingesetzt.^{57,74} Es ergibt sich damit für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polymerträger die in Abbildung 2.2 dargestellte Grundstruktur.

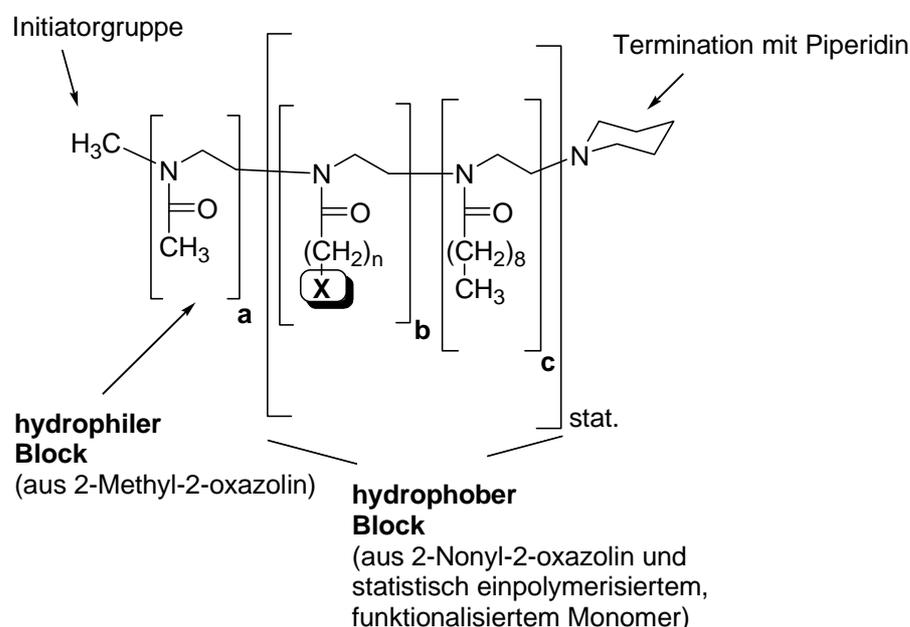


Abb. 2.2: Grundstruktur der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polymerträger (X = funktionelle Gruppe geeignet für die polymeranaloge Einführung katalytisch aktiver Zentren).

Besondere Bedeutung kommt der Gruppe X in Abbildung 2.2 zu. Diese soll im Anschluß an den Aufbau des Trägers durch die lebend-kationische Oxazolinpolymerisation eine effiziente Anbindung von Liganden und Metallkomplexen ermöglichen. Stand X in den Vorarbeiten *Persigehls* für Jodarylfunktionen, sollen im Folgenden vielseitiger einsetzbare Funktionalitäten Verwendung finden.

Vorraussetzung dafür ist, dass der lebend-kationische Mechanismus der Polymerisation nicht gestört wird, da nur so hochdefinierte Trägermaterialien (gekennzeichnet u.a. durch enge Molmassenverteilungen) erhalten werden können. Aus der Literatur ist bekannt, dass viele

Standardfunktionen wie Hydroxy-, Carboxyl- oder Aminogruppen auf Grund ihrer Nukleophilie mit dem kationischen Kettenende reagieren.^{66,63,75} Die Einführung solcher Gruppen erfordert somit die Verwendung geeigneter Schutzgruppen während der Polymerisation, deren Auswahl ein Verständnis des Polymerisationsmechanismus notwendig macht, der daher im folgenden Abschnitt kurz dargestellt werden soll.

2.2 Mechanismus der Polymerisation von 2-Oxazolin⁵¹

Die Initiation erfolgt durch Alkylierung oder Protonierung des nukleophilen Ring-Stickstoffs des 2-Oxazolins. Als Initiatoren kommen eine Vielzahl von Lewis- und Protonensäuren oder Alkylierungsmitteln in Betracht. Das entstehende Oxazoliniumkation steht im Gleichgewicht mit einer offenkettig-kovalenten Form, die durch Angriff des Gegenions in 5-Stellung entsteht. Beide Spezies können unter Kettenwachstum Monomer anlagern. Dabei entsteht zunächst wieder ein Oxazoliniumkation, das sich erneut mit der entsprechenden offenkettigen Form ins Gleichgewicht setzt. Die Lage dieses Gleichgewichts, die von der Nukleophilie des Gegenions, dem Lösemittel sowie der Seitenkette des Monomers abhängt, bestimmt ob bei der Polymerisation der kovalente oder der ionische Mechanismus dominiert. Da sowohl die Oxazoliniumkationen als auch die kovalenten 2-X-Ethylamid-Strukturen sehr stabil sind, zeigt die Polymerisation in beiden Fällen ausgeprägt lebenden Charakter. Die Reaktion schreitet bis zum vollständigen Verbrauch des Monomers voran, wobei eine gute Kontrolle des resultierenden Polymerisationsgrades gegeben ist. Durch sequentielle Zugabe weiterer Monomere können Blockpolymerstrukturen realisiert werden. Der Einsatz geeignet funktionalisierter Initiatoren und Abbruchreagenzien ermöglicht es funktionelle Gruppen am Kettenbeginn oder -ende einzuführen. Bei den Polymerisationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird stets das sehr reaktive Alkylierungsmittel Methyltriflat verwendet, das eine rasche Initiation bewirkt. Wegen der geringen Nukleophilie des Triflatanions liegt das Gleichgewicht auf der Seite der kationischen Spezies.⁷⁶ Das als Lösemittel verwendete Acetonitril stabilisiert dank seiner Donoreigenschaften zusätzlich die Oxazoliniumkationen. Verglichen mit dem kovalenten Wachstum, das z. B. mit dem relativ nukleophilen Chlorid als Gegenion beobachtet wird, erhält man eine deutlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeit ($k_{p,i} \gg k_{p,k}$ in Abbildung 3.13). Gleichzeitig gilt $k_I > k_{p,i}$, d. h. die Initiation erfolgt schneller als das Kettenwachstum, so dass eine enge Molmassenverteilung erreicht wird. Als schnelle und

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

selektive Terminationsreagenzien haben sich besonders sekundäre Amine, wie Piperidin bewährt.⁷⁴

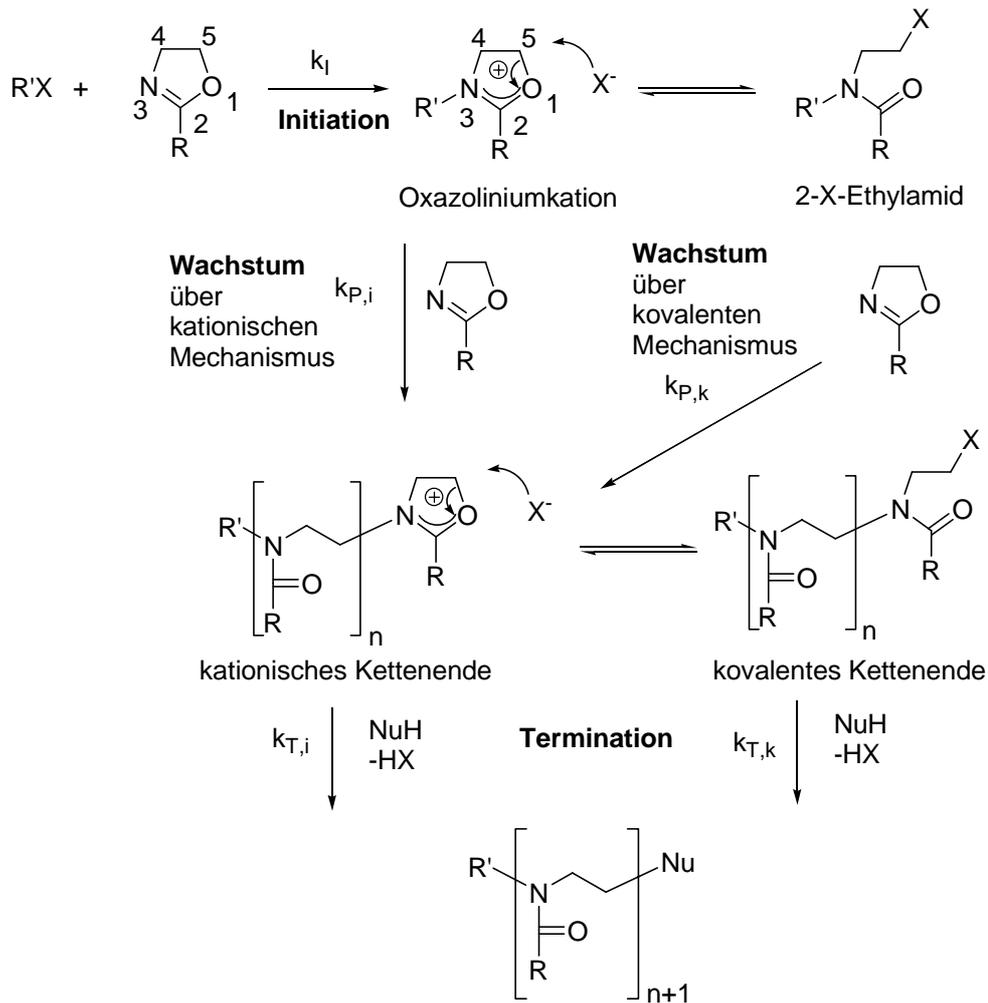


Abb. 2.3: Mechanismus der Polymerisation von 2-Oxazolinen.

2.3 Monomersynthesen

Die benötigten funktionalisierten Monomere wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift nach *Levy und Litt*⁷⁵ synthetisiert (vgl. Abbildung 2.4). Anstelle des potentiell krebserregenden Aziridins wurde 2-Chlorethylammoniumchlorid, ein in der Handhabung angenehmes Hydrochlorid in die Synthese eingeführt. Die Reaktionssequenz überführt Säurechloride zweistufig in die entsprechenden Oxazolinmonomere. Die Ausbeuten über beide Stufen liegen zwar nur bei ca. 50 %, die Synthese ist dafür jedoch mit geringem Zeitaufwand verbunden und kann, da sie ohne säulenchromatographische Schritte auskommt, leicht im Labor zur Synthese von 20 g und mehr Monomer dienen. Die Monomere werden nach lediglich einem Destillationsschritt elementaranalysenrein erhalten.⁷⁷

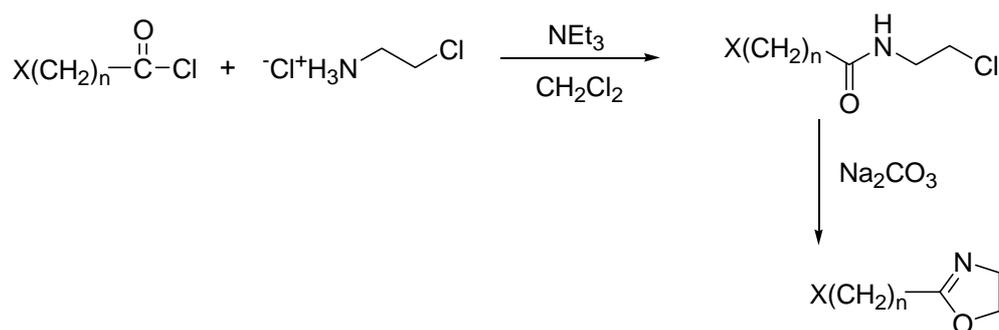


Abb. 2.4: Allgemein anwendbare zweistufige Synthesevariante zum Aufbau von 2-Oxazolinen aus Säurechloriden (X = COOMe, COOEt, OAc, CH=CH₂).⁷⁷

Als Beispiel ist in Abbildung 2.5 die Synthese eines Acetyl-geschützten Monomers gezeigt, das (da das benötigte Säurechlorid nicht kommerziell verfügbar ist) ausgehend von ϵ -Caprolacton in 5 Stufen synthetisiert wurde.⁷⁸ Stufen 4 und 5 entsprechen der in Abbildung 2.4 dargestellten Synthesevariante mit X = OAc und n = 5. Abbildung 2.6 zeigt ¹H und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindung, die in Abschnitt 2.4 zur Einführung von Hydroxy-Funktionen in amphiphile Poly(2-oxazolin)e genützt wird.

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

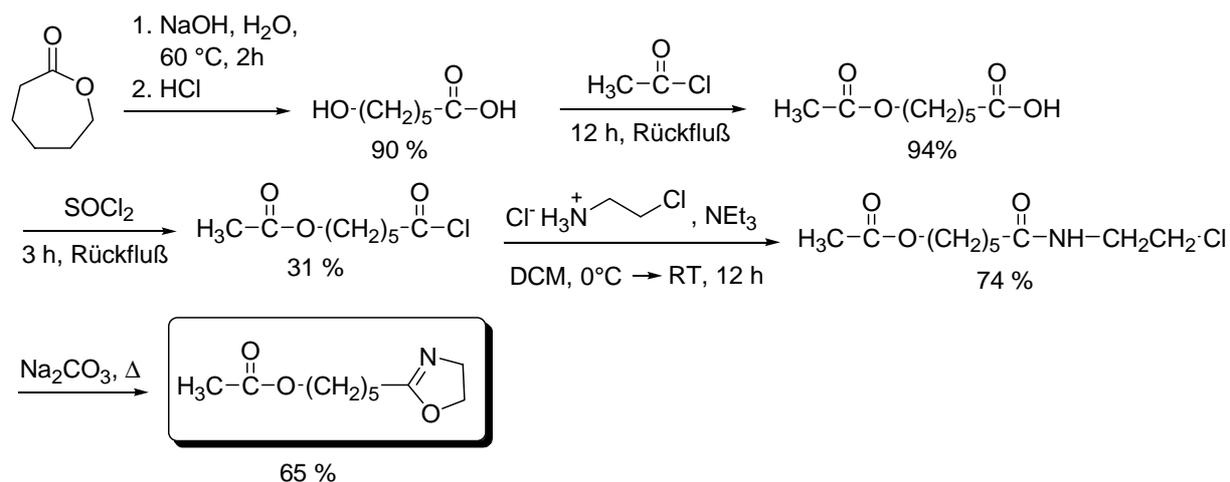


Abb. 2.5: Synthese von 2-(5-Acetoxy-pentyl)-2-oxazolin ausgehend von ε-Caprolacton.⁷⁸

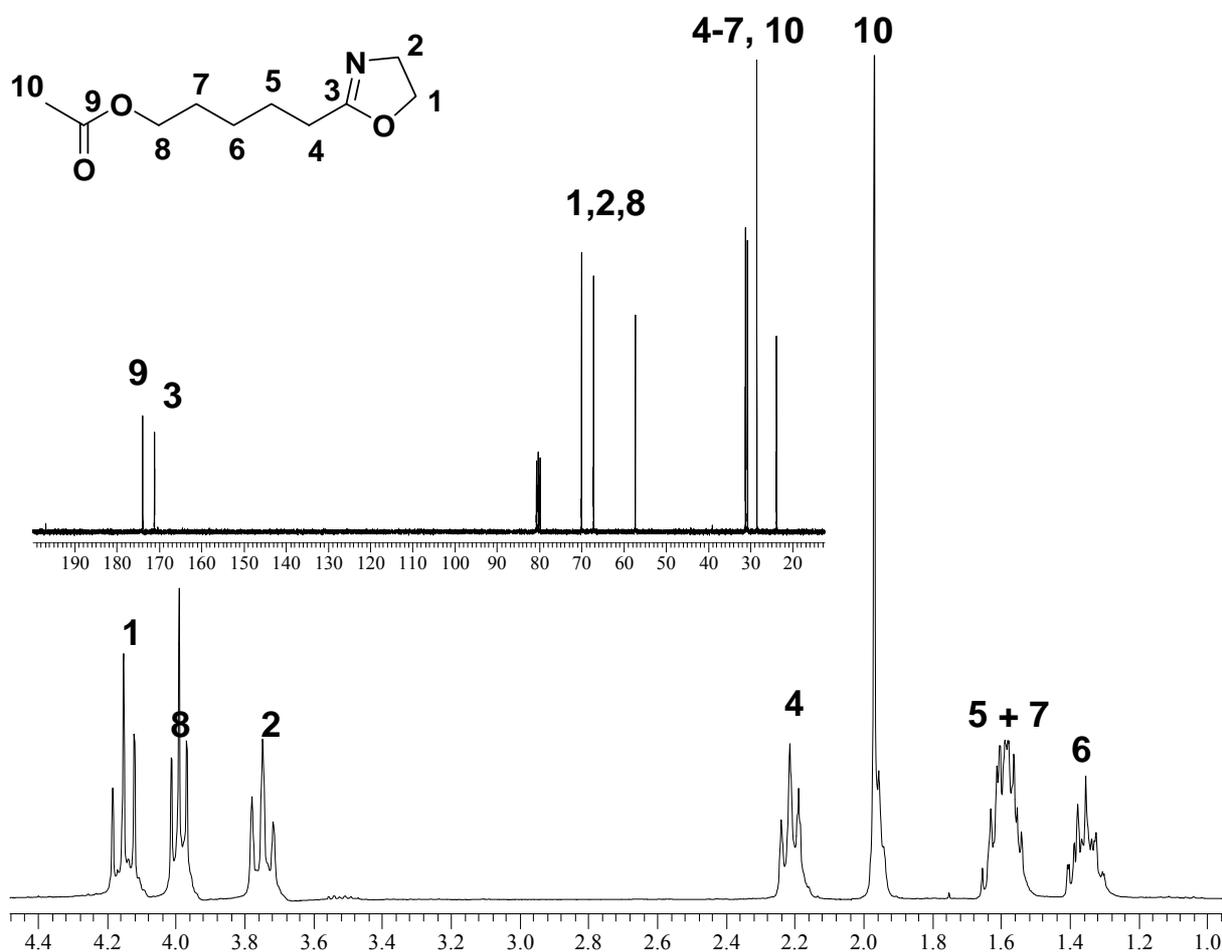


Abb. 2.6: $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) sowie $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von 2-(5-Acetoxy-pentyl)-2-oxazolin mit Signalzuordnung.

2.4 Einführung von Carbonsäure- und Hydroxyfunktionen via Esterroute

Bereits 1968 untersuchten *Levy und Litt* die Substanzpolymerisation zweier Ester-substituierter Oxazoline und beobachteten im Gegensatz zu Carbonsäure- und Hydroxy-funktionalisierten Monomeren keine Vernetzungsreaktionen. Durch alkalische Verseifung der gebildeten Polymere konnten sie außerdem die Estergruppen entfernen.⁷⁵

Es fehlten jedoch Berichte in der Literatur über eine Lösungspolymerisation entsprechender Monomere unter lebenden Bedingungen.

Bereits im Rahmen der Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass Esterfunktionen die kationisch-lebende Oxazolinpolymerisation nicht stören und Homo- und Copolymere mit engen Molmassenverteilungen (PDIs im Bereich 1.1- 1.3) zugänglich sind.⁷⁰ Durch die Polymerisation Methylester-funktionalisierter 2-Oxazoline gefolgt von einer polymeranalogen Verseifung gelang es insbesondere Carbonsäurefunktionen in amphiphile Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymere einzuführen.

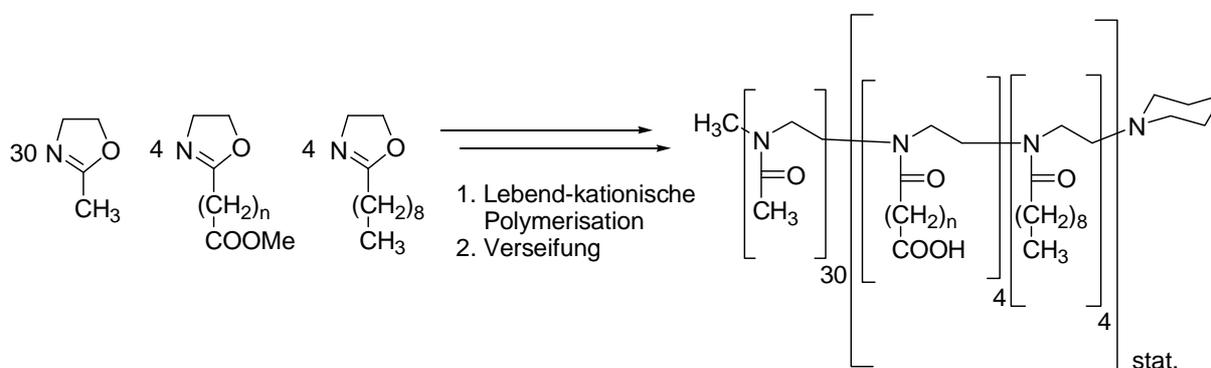


Abb. 2.7: Einführung von Carbonsäuregruppen in amphiphile Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymere via Esterroute ($n = 2, 4$).

Die so erhaltenen Polymere sind vielseitig verwendbare Träger für die mizellare Katalyse. Mit dem aus der Peptidchemie bekannten Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)⁷⁹ lassen sich in Dichlormethan als Lösemittel unter schonenden Bedingungen amin-funktionalisierte Liganden über Amidbindungen fixieren.⁷⁷ Durch den Zusatz des nukleophilen Katalysators DMAP können OH-funktionalisierte Liganden oder auch ganze Metallkomplexe über Ester-

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

bindungen geträgert werden.^{81,82} Abbildung 2.8 zeigt sieben auf diese Weise geträgerte Liganden.

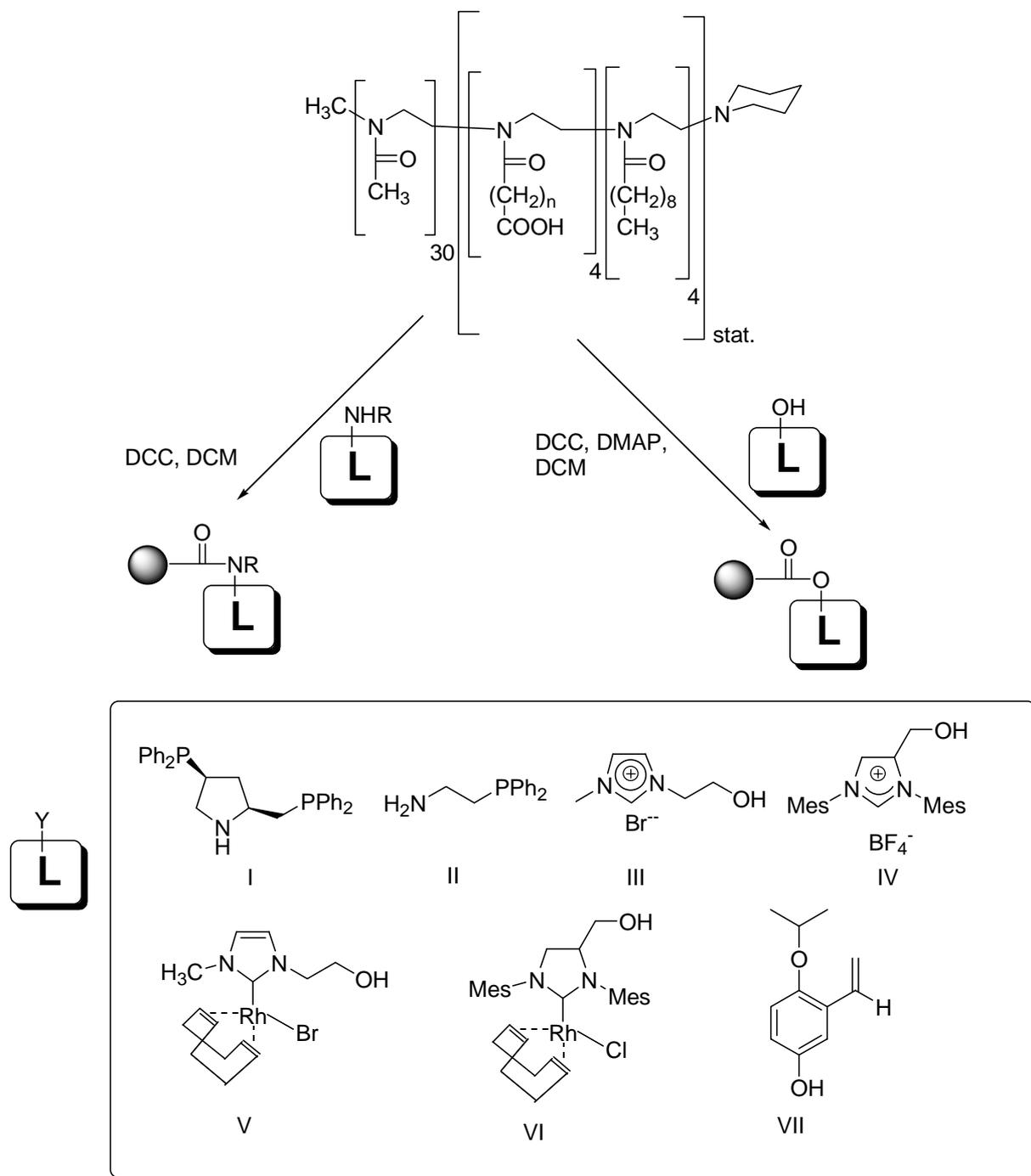


Abb. 2.8: Effiziente Trägung von Liganden und Metallkomplexen an Carbonsäure-funktionalisierte Poly(2-oxazolin)e (n = 2, 4).^{77, 80-82}

Im folgenden Abschnitt 2.5 soll exemplarisch näher auf die Trägung der Liganden III und VII eingegangen werden.

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

Das unter 2.4 ausführlicher besprochene Monomer 2-(5-Acetoxy-pentyl)-2-oxazolin trägt eine Acetyl-geschützte Hydroxyfunktion und eröffnet die Möglichkeit auf ähnliche Weise wie oben für Carbonsäurefunktionen gezeigt auch Hydroxygruppen in die Polymere einzuführen (vgl. Abbildung 2.9).^{78, 87}

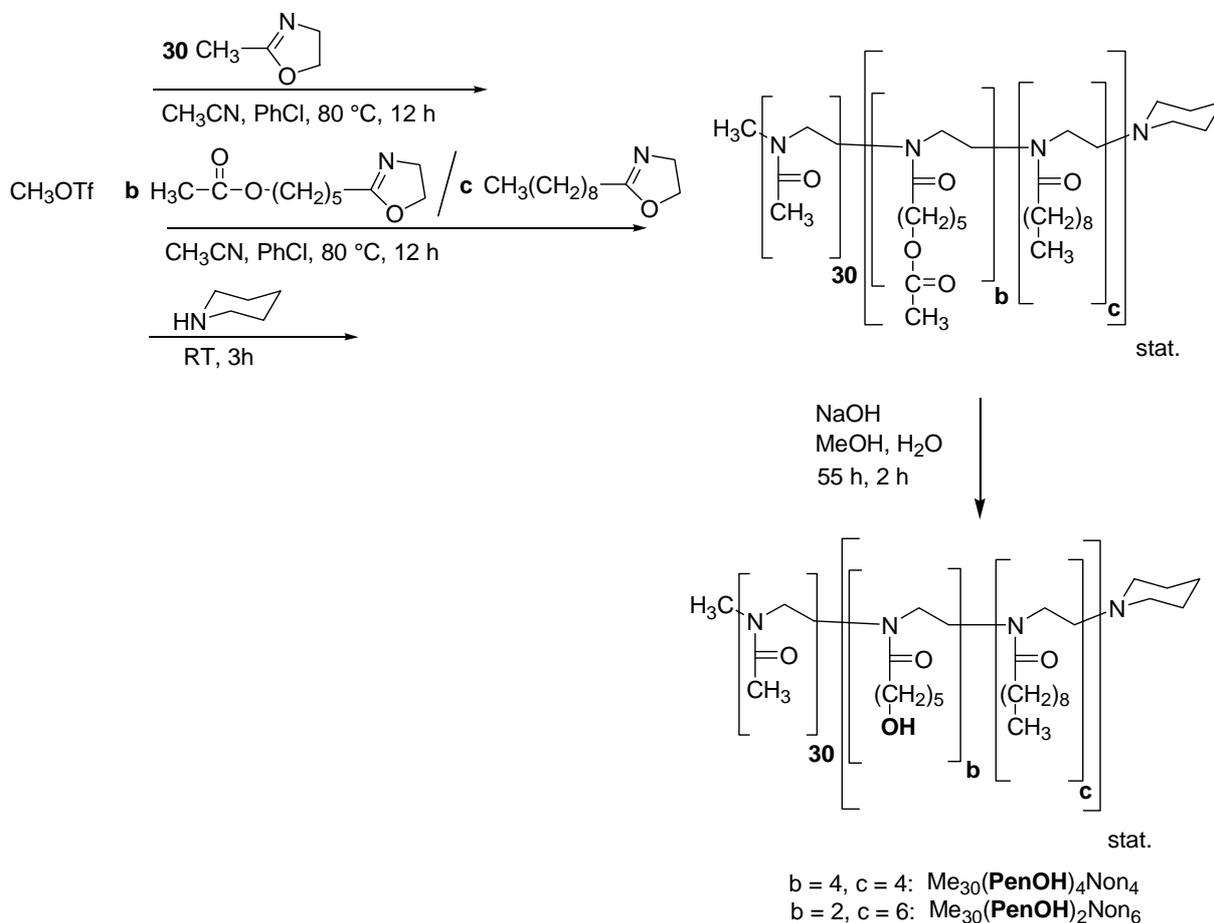


Abb. 2.9: Synthese der OH-funktionalisierten Träger $\text{Me}_{30}(\text{PenOH})_4\text{Non}_4$ und $\text{Me}_{30}(\text{PenOH})_2\text{Non}_6$ via Esterroute.⁷⁸

Die in Abbildung 2.9 im Detail dargestellte Synthese der Polymere $\text{Me}_{30}(\text{PenOH})_4\text{Non}_4$ und $\text{Me}_{30}(\text{PenOH})_2\text{Non}_6$ steht dabei für die Synthese aller in der vorliegenden Arbeit verwendeten Träger. Durch sequentielle Polymerisation der Oxazolinmonomere wird zunächst die Blockarchitektur aufgebaut, ein polymeranaloger Entschützungsprozess legt die aktiven Funktionalitäten frei.

Die Polymerisation in Chlorbenzol/Acetonitril-Mischungen gewährleistet homogene Bedingungen (beide Blöcke bleiben gelöst), was enge PDIs zwischen 1.1 und 1.3 ermöglicht. Für die anschließende Verseifung haben sich Methanol/Wasser-Mischungen bewährt. Der Zusatz von Methanol unterdrückt dabei die Mizellbildung.⁸³ Unter den schonenden Bedingungen (Natronlauge stöchiometrisch oder im geringen Überschuss, $55\text{ }^\circ\text{C}$, kurze

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

Verseifungszeit) werden selektiv die Esterbindungen hydrolysiert, die stabileren Amidbindungen des Polymerrückgrades bleiben intakt, wie der in Abbildung 2.10 dargestellte Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{Me}_{30}(\text{PenOAc})_2\text{Non}_6$ und $\text{Me}_{30}(\text{PenOH})_2\text{Non}_6$ vor und nach der Verseifung zeigt.

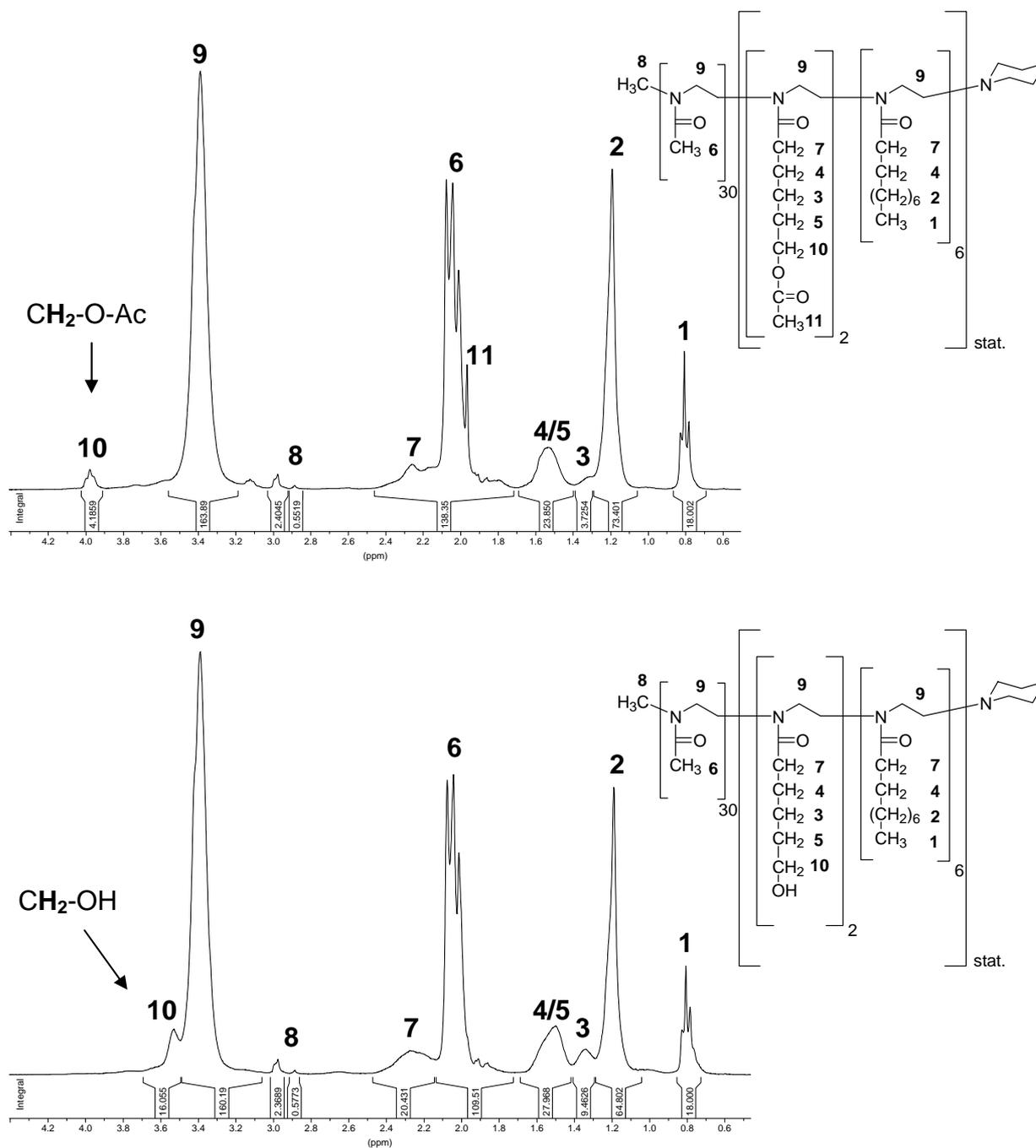


Abb. 2.10: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{Me}_{30}(\text{PenOAc})_2\text{Non}_6$ und $\text{Me}_{30}(\text{PenOH})_2\text{Non}_6$.

Die Anwendung der OH-funktionalisierten Polymerträger für die Fixierung von Grubbs-Hoveyda Katalysatoren via Choraustausch wird in Kapitel 4.3 vorgestellt.

2.5 Anwendungsbeispiele des Carbonsäure-funktionalisierten-Trägers

Kupplungsreaktionen zwischen hydroxy- oder amin-funktionalisierten Liganden und dem Carbonsäureträger aus Abschnitt 2.4 ermöglichen die effiziente Einführung katalytisch aktiver Zentren in amphiphile Poly(2-oxazolin)e (vgl. auch Abbildung 2.8).

Die Methode soll an dieser Stelle anhand von zwei Beispielen näher erläutert werden.

2.5.1 Trägerung von 1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid

Geträgerte Imidazoliumsalze sind als potentielle Ligandvorstufen für polymere NHC-Metallkomplexe interessant (vgl. hierzu Abbildung 1.2).³² Durch Alkylierung von N-Methylimidazol wurde 1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid synthetisiert. Verschiedene Methoden wurden erprobt, um eine Kupplung der Hydroxygruppe des Imidazoliumsalzes mit den Säurefunktionen des Carbonsäureträgers zu erreichen. Aktivierungsversuche via Säurechlorid mittels Thionylchlorid oder Oxalylchlorid führten stets zu Zersetzungsreaktionen des polymeren Trägers. Die schonendere Aktivierung durch eine stöchiometrische Menge DCC (1-1.2 Äquivalente) in Kombination mit katalytischen Mengen an DMAP (6-40 mol %) führte dagegen zum Erfolg. Für Vergleichszwecke wurde die Modellverbindung 1-(2'-Acetoxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid durch Umsetzung mit Acetylchlorid synthetisiert. Die nahezu identischen und im Vergleich zum Edukt deutlich veränderten Verschiebungen von Makroligand und Modellverbindung im ¹H-NMR bestätigen die Immobilisierung (Abb. 2.11).

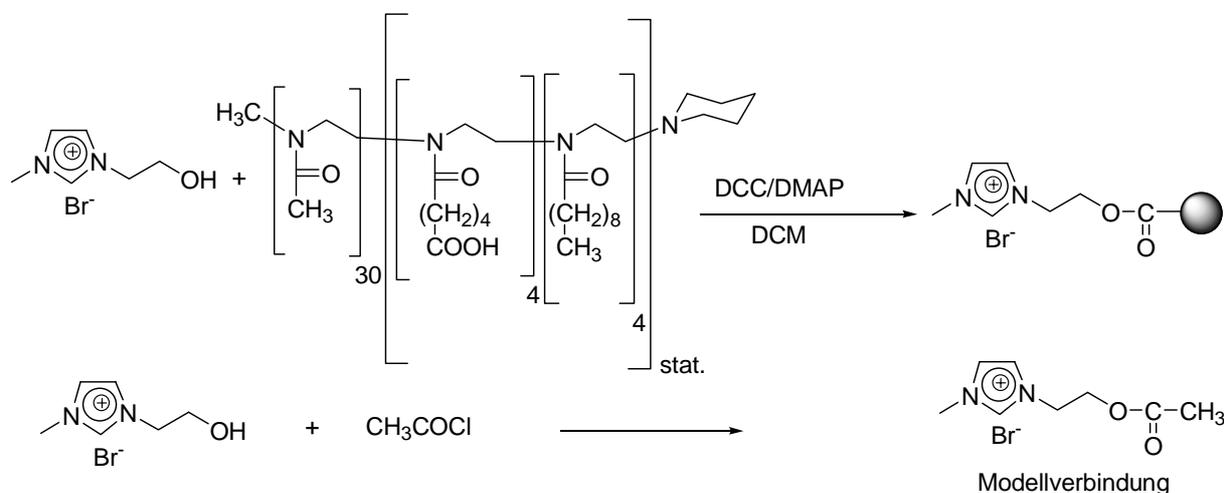


Abb. 2.11: Trägerung von 1-Methyl-3-(2-hydroxyethyl)imidazoliumbromid und Synthese einer Modellverbindung.

2.5.2 Trägerung von 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol

Isopropoxystyrole finden als chelatisierende Liganden in Metathesekatalysatoren vom Grubbs-Hoveyda Typ (näheres hierzu ist in Kapitel 4.1 dargestellt) Verwendung.⁸⁴⁻⁸⁶ Die Immobilisierung des in der Literatur bereits erfolgreich an PEG geträgerten Vertreters 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol³⁵ (vgl. Abb. 1.3) an dem carbonsäure-funktionalisierten Träger erschien aussichtsreich.

2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol wurde wie in Abbildung 2.12 dargestellt nach einer von *Yao* beschriebenen Synthese in 4 Stufen ausgehend vom 1,5-Dihydroxybenzaldehyd erhalten.³⁵

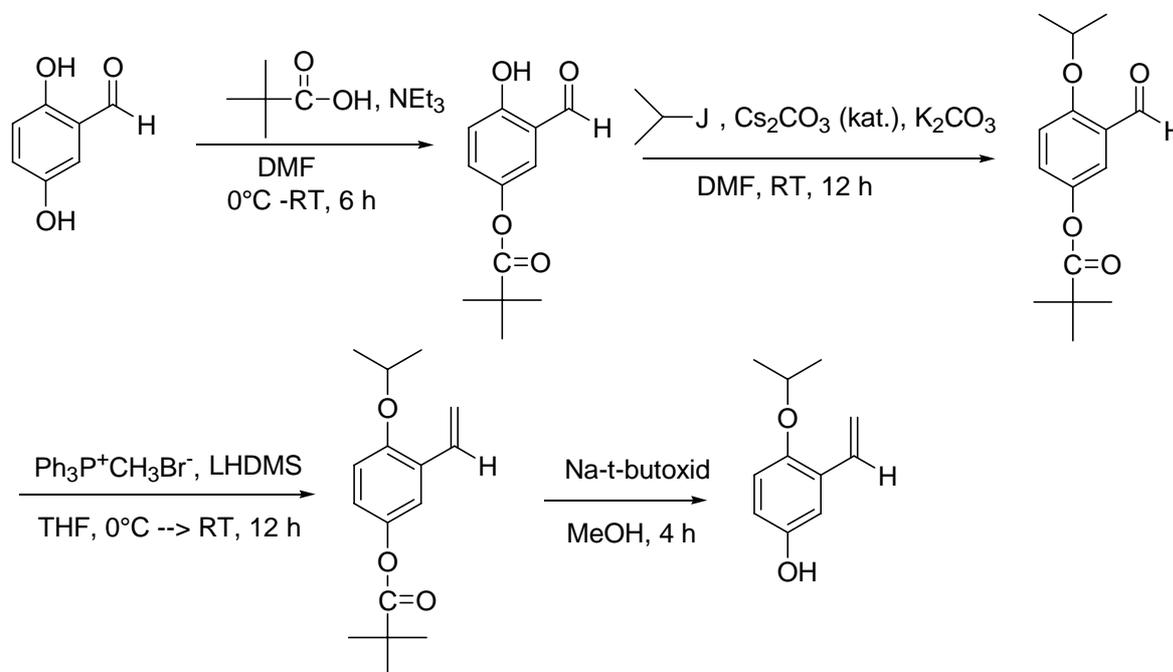


Abb. 2.12: Synthese von 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol.³⁵

Bereits relativ geringe Mengen an DMAP (6 mol%) reichten in Kombination mit einem leichten Überschuss an DCC, um eine effiziente Trägerung des Liganden zu erreichen. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts sind polymer-gebundener und nicht reagierter, freier Ligand nebeneinander zu sehen (vgl. Abbildung 2.14, oberes Spektrum). Insbesondere verschiebt sich das Methin-Proton der Isopropylgruppe des Liganden im Zuge der Ausbildung der Esterbindung um 0.15 ppm hin zu tieferem Feld, was für eine Trennung der beiden Signale ausreicht. Im Fall des ungebundenen, niedermolekularen Liganden beobachtet man durch die Kopplung zu den beiden Methylgruppen ein Septett, das beim polymergebundenen Liganden zu einem Singulett verbreitert ist. Der Reaktionsfortschritt kann somit bequem

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Unter Einsatz von 4 Äquivalenten Ligand auf 1 Äquivalent Polymer, entsprechend 4 Äquivalenten Carbonsäure, wurde nach 48 h bei Raumtemperatur eine Beladung von 3 Ligandeneinheiten pro Polymerkette erzielt. Ein Überschuss des Liganden (5-6 Äquivalente) führte zu keiner weiteren Erhöhung der erreichten Beladung.⁸¹

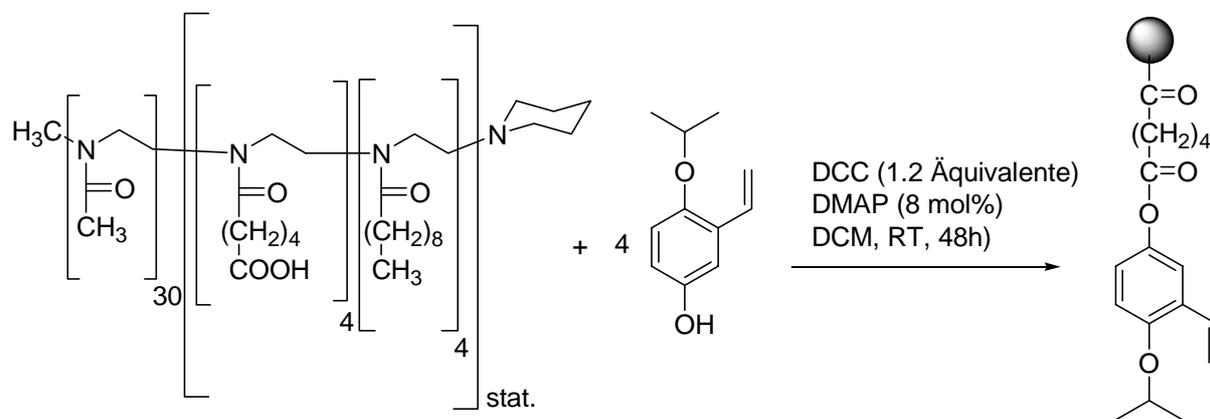


Abb. 2.13: Trägerung von 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol.⁸¹

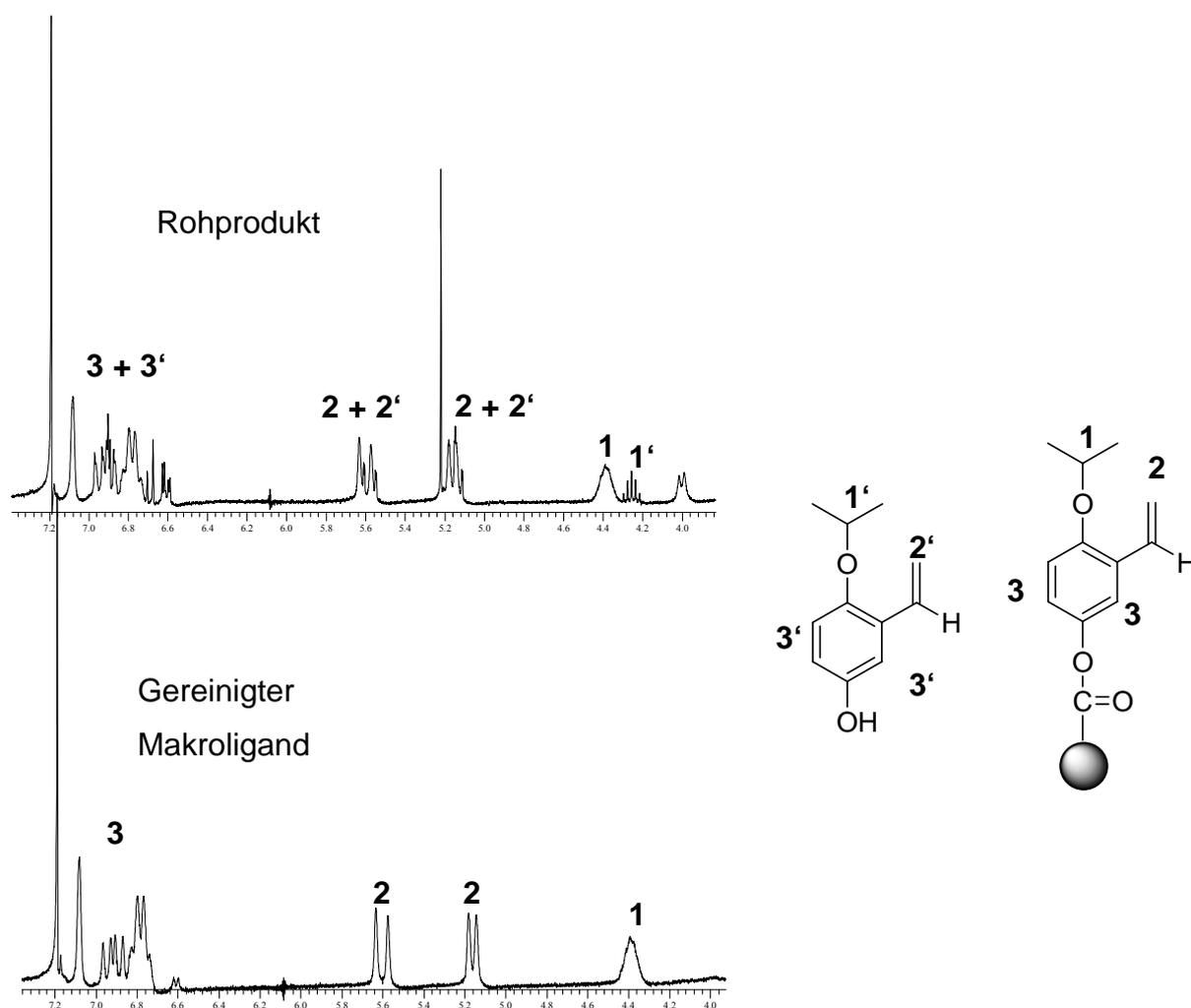


Abb. 2.14: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren vor und nach der Reinigung des Makroliganden.

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

Die Reinigung des Makroliganden erfolgte durch Aufnehmen in Wasser und Extraktion der organischen Verunreinigungen mit Ethylacetat und Chloroform. Auf Grund der Tenseideigenschaften war ein 4-5 facher Überschuss an organischem Lösemittel zweckmäßig, um eine gute Phasentrennung zu erreichen. Die Mizellkerne nehmen dabei bis zur Sättigung organisches Lösemittel auf, unter Bildung einer milchigen Emulsion. Setzt man ausreichende Mengen an Lösemittel zu, wird eine Phasentrennung mit einer klaren organischen Phase beobachtet. Wie ein Vergleich der in Abbildung 2.14 dargestellten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vor und nach dieser Prozedur zeigt, ist diese Reinigungsmethode geeignet, um Verunreinigungen mit Dicyclohexylharnstoff und freiem Liganden zu entfernen.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren des nach Einengen im Vakuum erhaltenen Rückstandes der organischen Phasen zeigten, dass der Makroligand trotz des großen Überschusses an Extraktionsmittel quantitativ in der Wasserphase verbleibt. Dies ist insofern bemerkenswert, als der getrocknete Makroligand sich hervorragend in Chloroform löst. Vermutlich wird das Polymer durch Wasserstoffbrückenbindungen zum amidischen Rückgrat in der Wasserphase immobilisiert, eine Eigenschaft des Trägers, die wie in den Kapiteln 3 und 4 gezeigt, für katalytische Anwendungen einen entscheidenden Vorteil darstellt.⁸⁷

In der folgenden Abbildung 2.15 ist das vollständige $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Makroliganden mit einer Zuordnung der Signale dargestellt. Für eine Bestimmung der Beladung bieten sich die Signalintensitäten der Initiatorgruppe (3 H, Signal 8) und der Methylprotonen des Nonyloxazolins (12 H, Signal 1) als Bezugsintegrale an.

Die Initiator-methylgruppe erscheint dabei wegen des Vorliegens von syn-/anti-Rotameren charakteristisch aufgespalten (eingeschränkte Rotation um die N-CO Bindung des Amids wegen partiellem Doppelbindungscharakter). Man beobachtet zwei Signale mit einem Integral-Verhältnis von etwa 3:1 bei den gewählten Messbedingungen.

Die Signalintensitäten von 10, 11 und 11' zeigen bezogen auf 1 und 8 übereinstimmend eine Beladung von ca. 3 Einheiten Ligand pro Polymerkette.

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

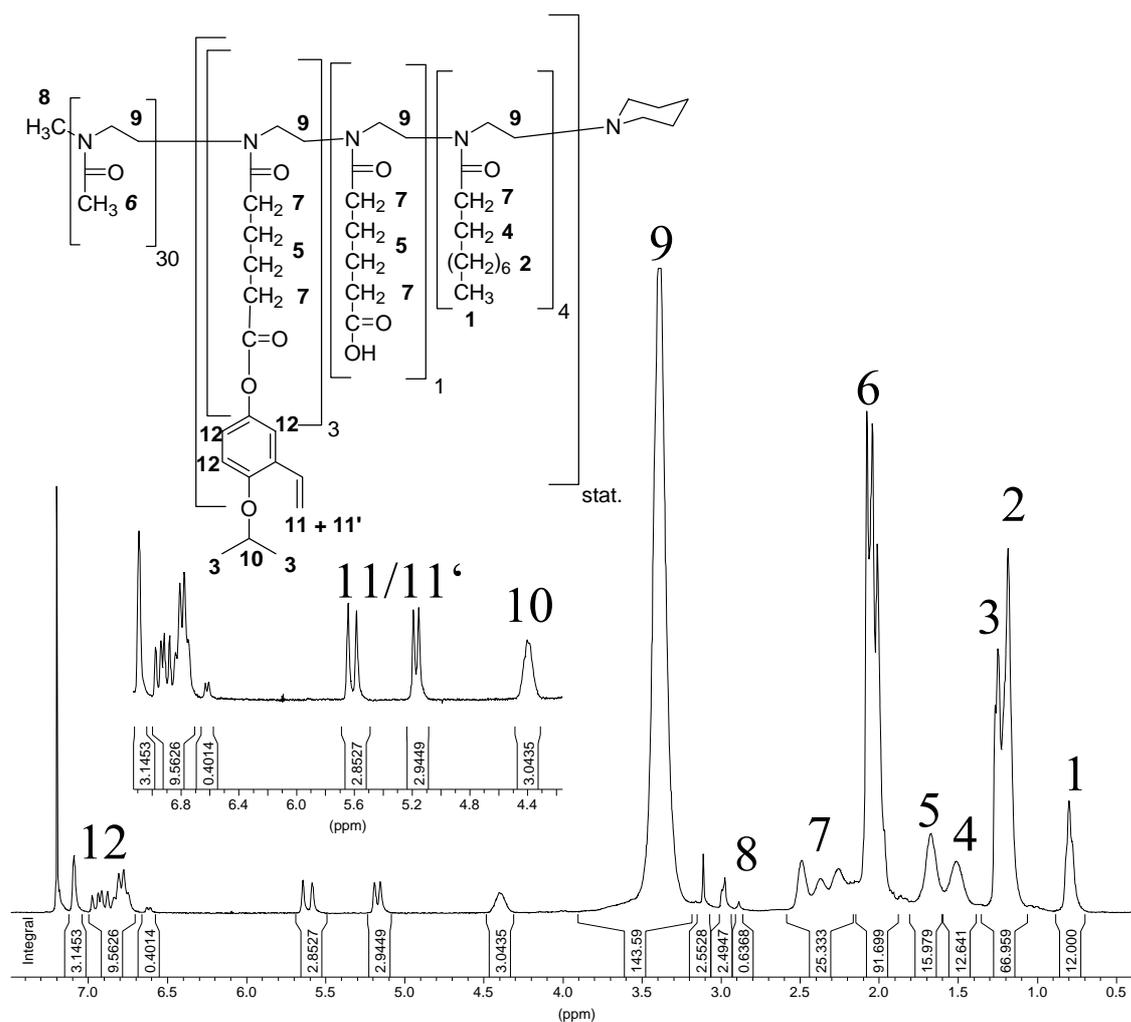


Abb. 2.15: ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) des Isopropoxy-Makro-oliganden mit Signalzuordnung.

2.6 Einführung von Vinyl- und Epoxidgruppen

1996 beschrieben *Cai und Litt* die statistische Copolymerisation von 10-Decenyl-2-oxazolin und 2-Heptyl-2-oxazolin mit 4-Nitrobenzolsulfonat als Initiator und Dichlorbenzol als Lösemittel. Sie erhielten dabei enge Molmassenverteilungen, die Vinylgruppen der gebildeten Polymere konnten in verschiedene Funktionalitäten überführt werden. Beispielsweise konnten durch Reaktion mit Metachlorbenzoesäure (MCPBA) reaktive Epoxidgruppen eingeführt werden.⁸⁸

Diese elegante Strategie zur Funktionalisierung von Poly(2-oxazolin)en wurde im folgenden auf amphiphile Systeme übertragen. Durch sequentielle Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin und 2-(10-Decenyl-2-oxazolin) wurde ein amphiphiles, wasserlösliches

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

Blockcopolymer mit Vinylgruppen synthetisiert. Durch Reaktion mit einem Überschuss an MCPBA in DCM wurde eine vollständige Epoxidierung erreicht, wie der in Abbildung 2.17 dargestellte Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vor und nach der Reaktion demonstriert. Die Reinigung erfolgte durch einfaches Umfällen aus DCM/Ether.

Das so erhaltene Epoxid-funktionalisierte Blockcopolymer erscheint angesichts der vielseitigen Chemie der Epoxid-Gruppe als interessante Alternative zu dem in der vorliegenden Arbeit vorwiegend verwendeten Carbonsäureträger. Ein besonderer Vorteil sind hierbei wiederum die einfach zugänglichen Monomere. 2-(10-Decenyl)-2-oxazolin wurde in zwei Stufen nach der in 2.3 dargestellten Methode aus kommerziell erhältlichen Undecenoylchlorid synthetisiert.

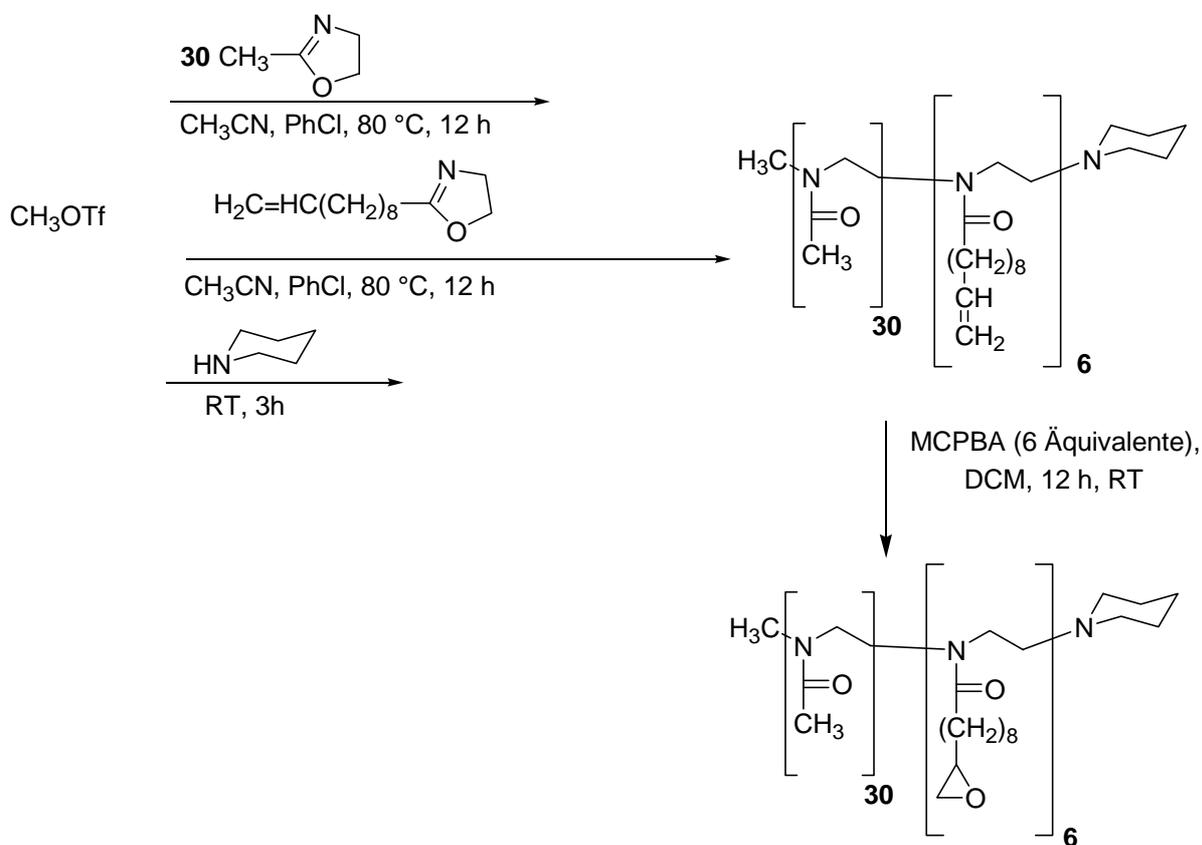


Abb. 2.16: Synthese eines Epoxid-funktionalisierten, amphiphilen Blockcopolymer.

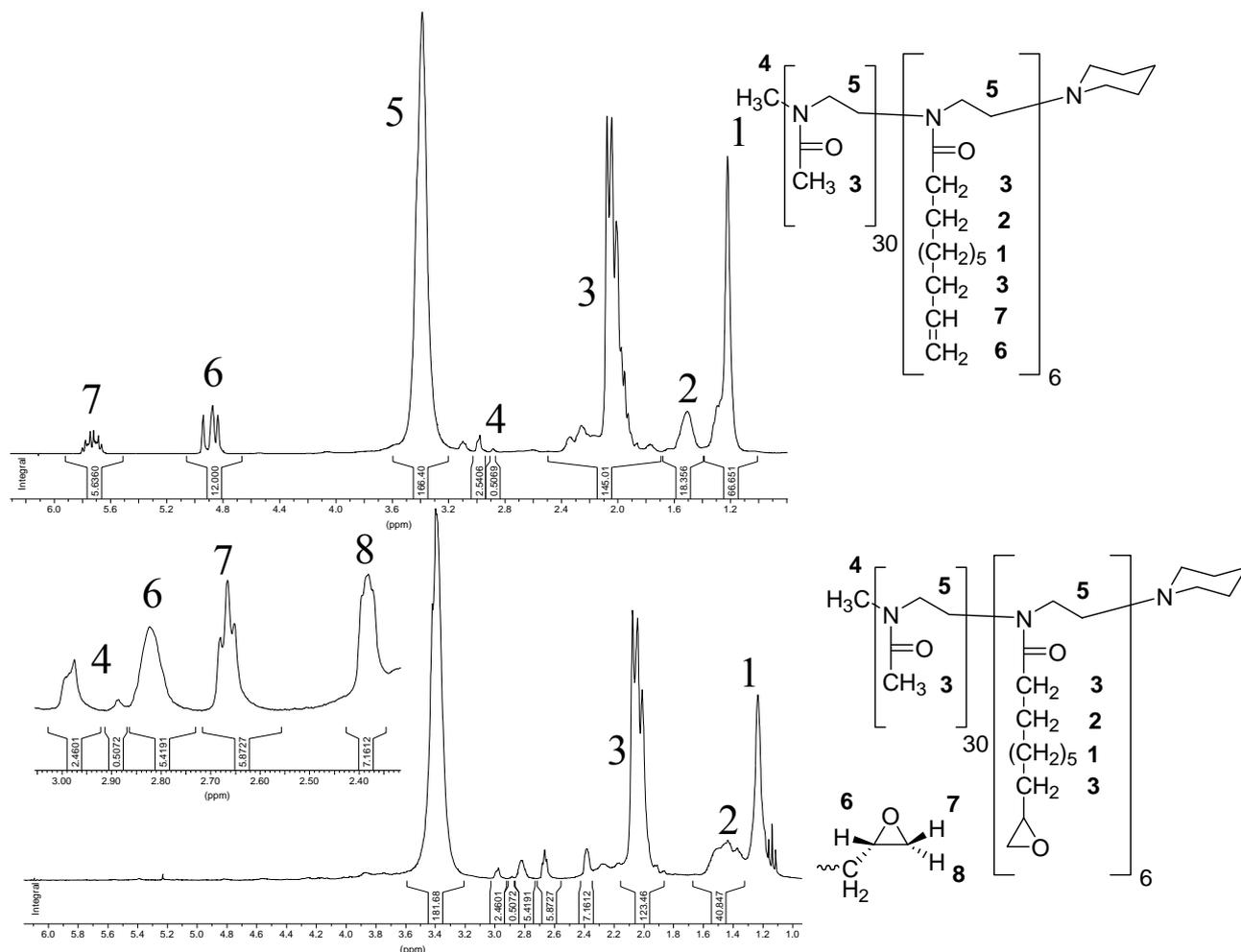


Abb. 2.17 ¹H-NMR-Spektren (300.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) vor und nach der polymeranalogen Epoxidierung.

2.7 Einführung von Aminofunktionen

Eine geeignete Schutzgruppe zur Einführung der Aminogruppe in Poly(2-oxazolin)e ist, wie von *Cesana* kürzlich gezeigt, die BOC-Gruppe.⁸⁹ Auch in diesem Fall war die Übertragung auf die Synthese amphiphiler Trägerpolymere erfolgreich, wie die in Abbildung 2.17 dargestellte Blockcopolymersynthese verdeutlicht. Das durch Polymerisation eines BOC-geschützten Oxazolinmonomers⁹⁰ erhaltene Precursorpolymer wurde in einer Salzsäure/Methanol-Mischung entschützt (vgl. Abb.2.19).

Die auf diese Weise zugänglichen Amino-funktionalisierten Blockcopolymere besitzen eine komplementäre Reaktivität zum Carbonsäureträger aus Abschnitt 2.4, d. h. sie ermöglichen die Trägerung Carbonsäurefunktionalisierter Liganden. Entsprechende Kupplungsreaktionen werden zurzeit untersucht.⁹¹

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

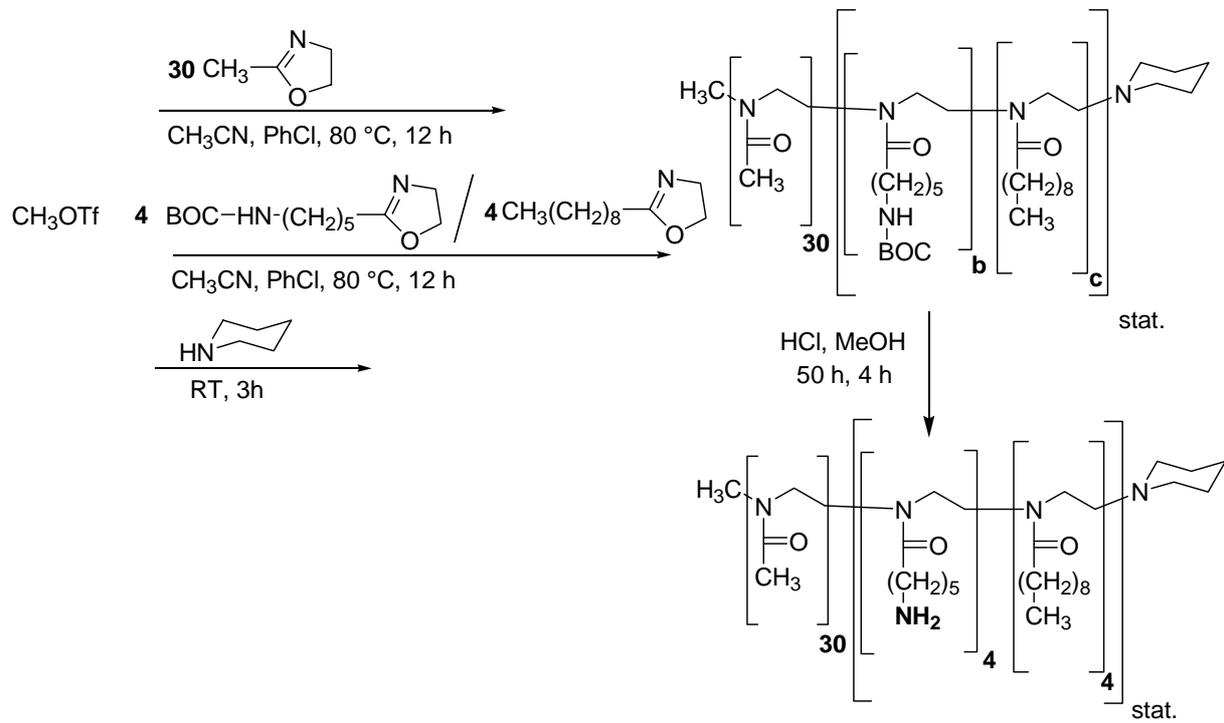


Abb.2.18: Einführung der Aminofunktion in amphiphile Poly(2-oxazolin)e.

Synthese amphiphiler Poly(2-oxazolin)träger

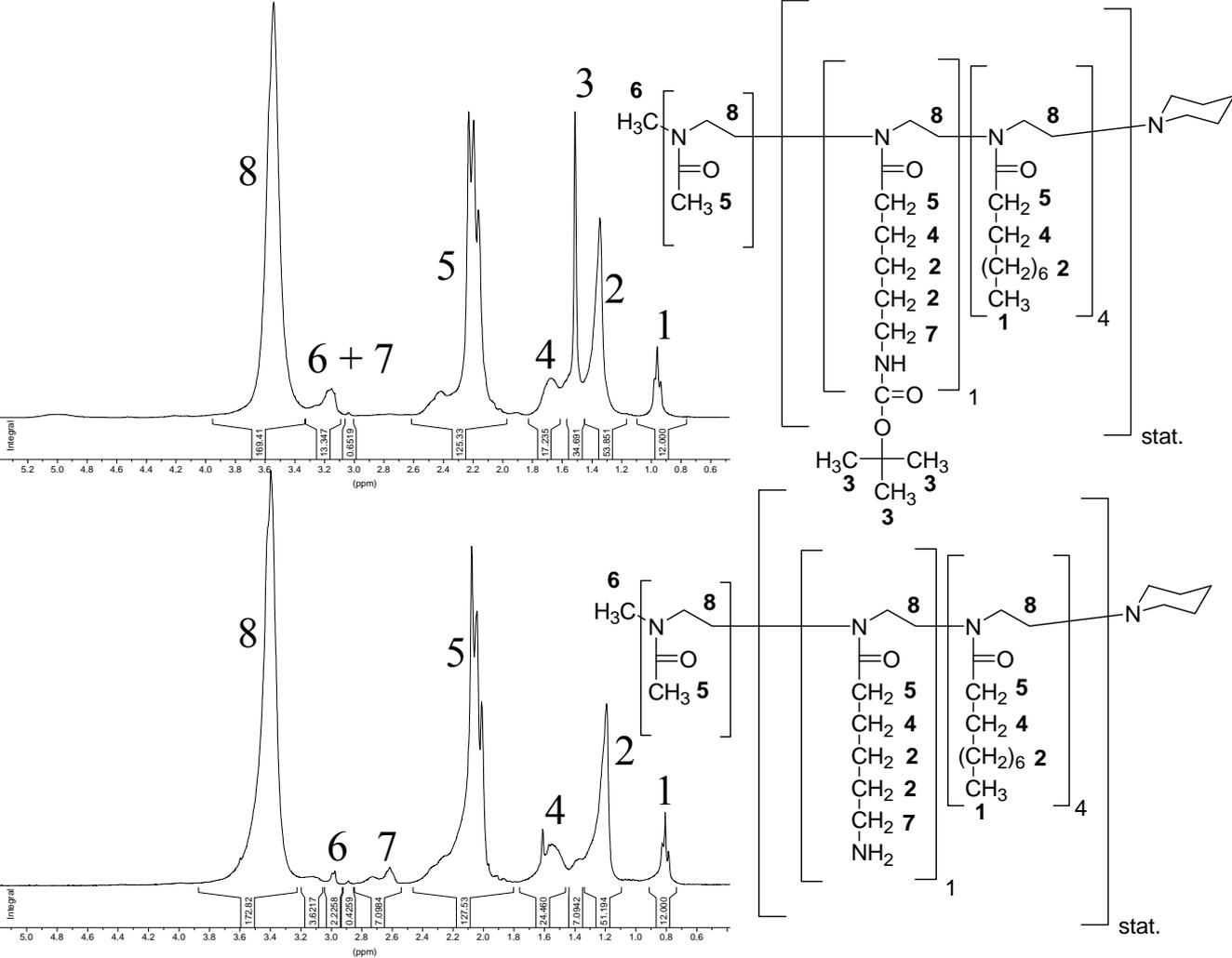


Abb. 2.19: Polymeranaloge Abspaltung der BOC-Gruppe.

3 Rhodium-katalysierte Reaktionen

3.1 PPM-Makroliganden

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von PPM-Makroliganden

Durch Trägerung des kommerziell erhältlichen Diphosphans (2S,4S)-PPM⁹² an Carbonsäurefunktionalisierten Poly(2-oxazolin)en wurde bereits in der Diplomarbeit ein einfacher Zugang zu chiralen, amphiphilen Makroliganden für Anwendungen in der enantioselektiven Synthese eröffnet (vgl. hierzu Abbildung 3.1).⁷⁰

Ein zweifacher Überschuss der Carbonsäuregruppen am Polymer relativ zum Liganden ermöglichte dabei eine quantitative, in Hinblick auf das teure PPM verlustfreie Umsetzung. ¹H-NMR-Spektren und elementaranalytische Phosphorbestimmung der gereinigten Polymere zeigten übereinstimmend eine Beladung von 2 Einheiten Ligand pro Polymerkette an.

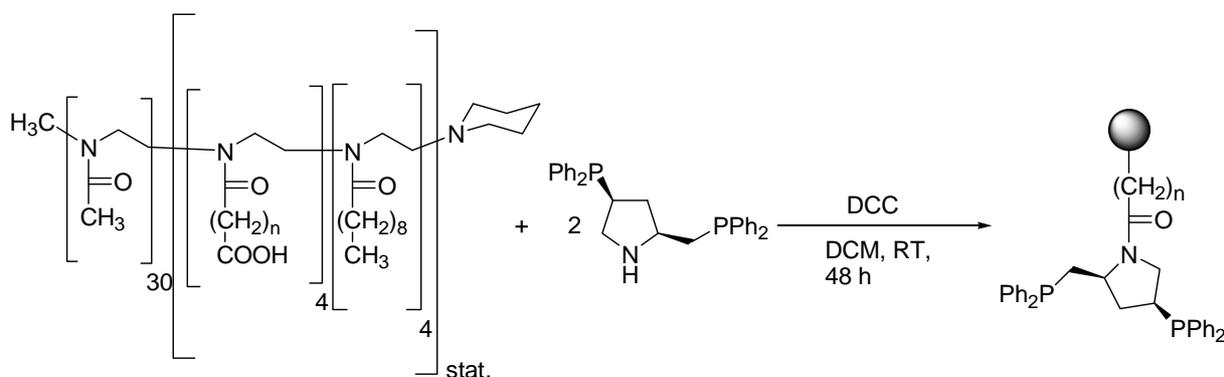


Abb. 3.1: Synthese chiraler Makroliganden durch Trägerung von (2S,4S)-PPM ($n=2, 4$).^{70, 77}

In Hinblick auf Anwendungen in der mizellaren Katalyse ist die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) der Makroliganden von Interesse. Die von *Persigehl* für eine größere Zahl von Phosphan-funktionalisierten Poly(2-oxazolin)en (vom in Abbildung 1.5 dargestellten Typ) mit der Fluoreszenzmethode⁹³ bestimmten Werte lagen in der Größenordnung 10^{-6} mol/L.⁶⁶ Diese Messergebnisse wurden für das PPM-funktionalisierte Polymer $\text{Me}_{30}\text{S}_4\text{Non}_4\text{PPM}_2$ ebenfalls mit der Fluoreszenzmethode unter Verwendung des Fluoreszenzfarbstoffs 6-*p*-Toluidino-2-naphthalinsulfonsäure (TNS) bestätigt. Durch lineare

Extrapolation wurde wie in Abbildung 3.2 dargestellt, ein cmc-Wert von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L bestimmt.

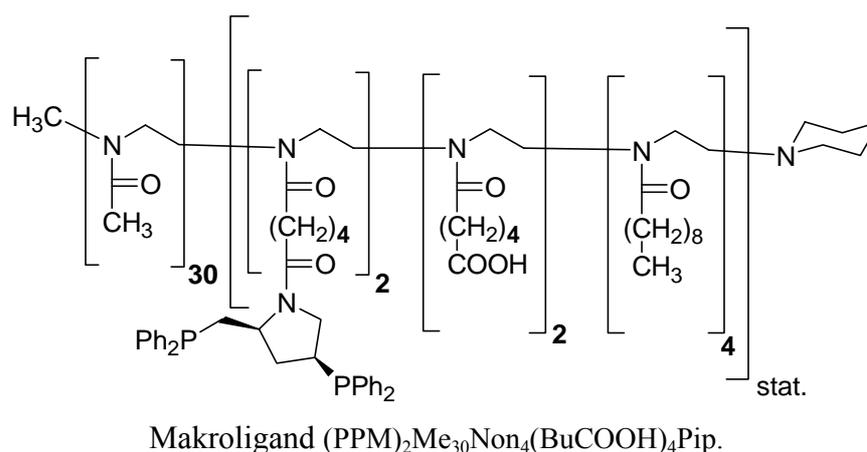
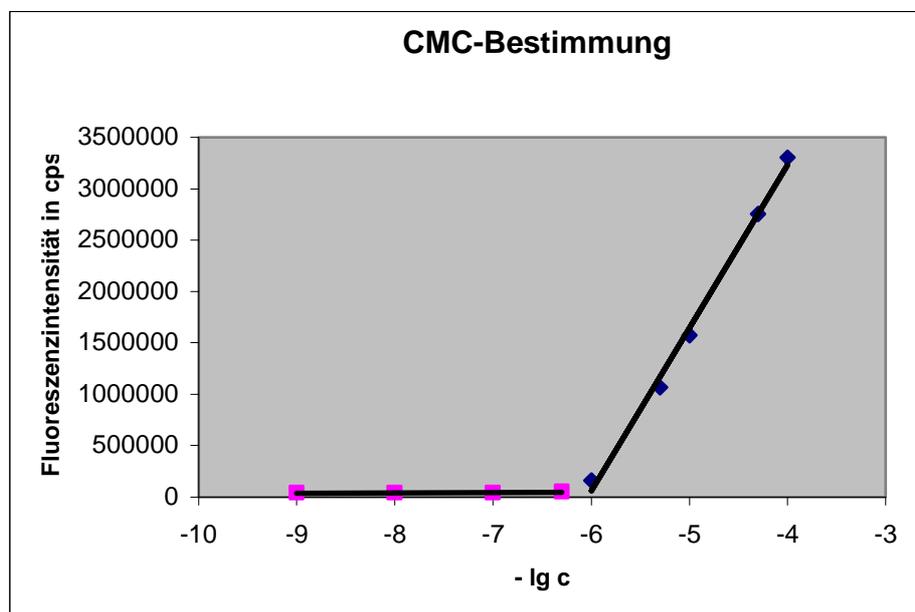


Abb. 3.2 CMC-Bestimmung für den Makroliganden $(PPM)_2Me_{30}Non_4(BuCOOH)_4Pip$ mit der Fluoreszenzmethode (Fluoreszenzfarbstoff TNS, $T = 298$ K).

Chemische Modifizierungen an den Seitenketten der hydrophoben Blöcke spiegeln sich in einer deutlichen Veränderung der cmc-Werte wider. So erhöht sich bei der Verseifung des Polymers $Me_{30}Non_4(BuCOOCH_3)_4Pip$ zu $Me_{30}Non_4(BuCOOH)_4Pip$ (vgl. Abbildung 3.3) der cmc-Wert um mehr als eine Größenordnung von $0,8 \cdot 10^{-6}$ mol/L auf $1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Diese Veränderung ist mit der erhöhten Polarität der Carbonsäuregruppen zu erklären. Die Trägerung des PPM-Liganden erniedrigt dann wieder den cmc-Wert auf $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

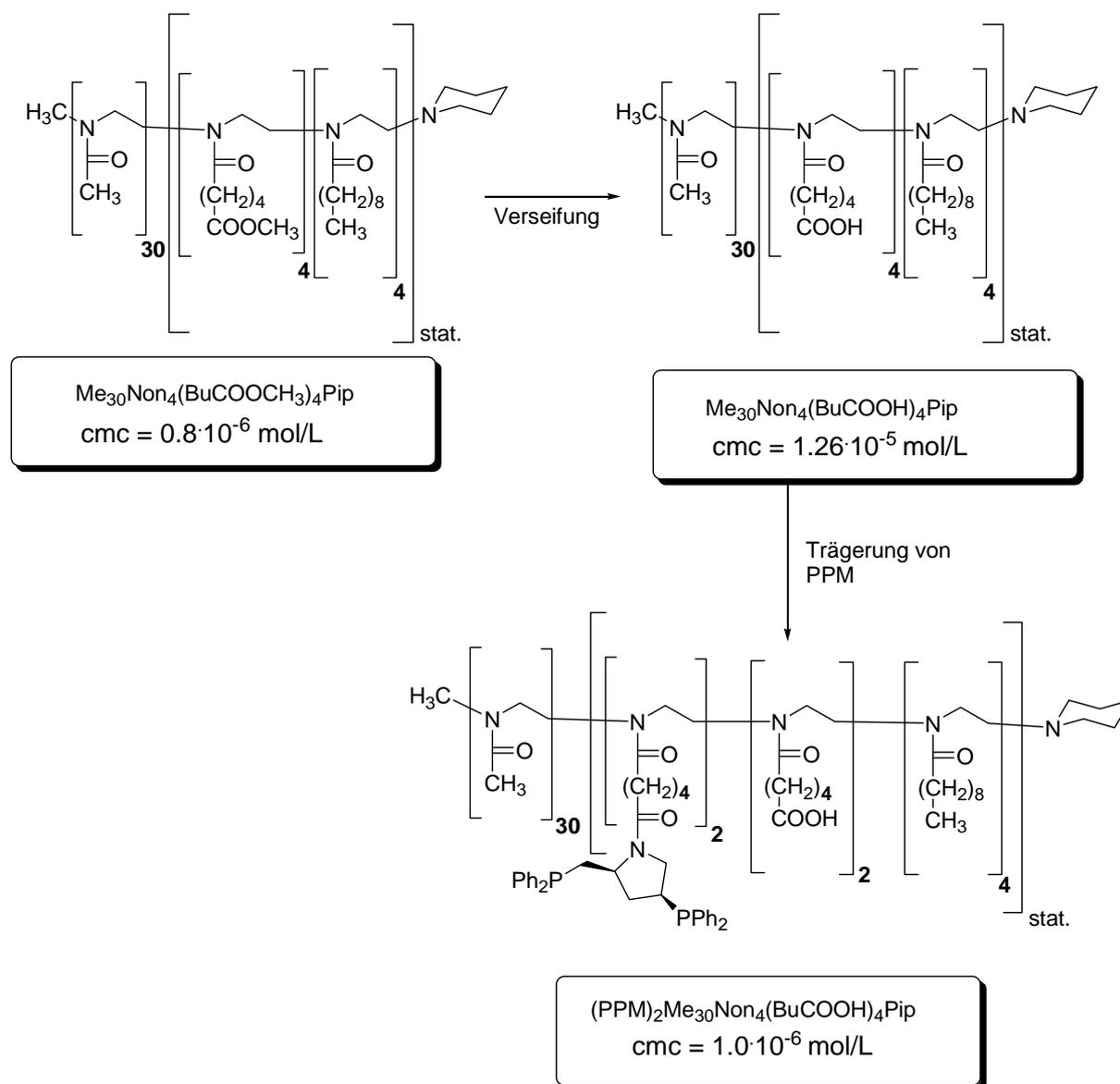


Abb. 3.3: Einfluss chemischer Modifizierungen an den Seitenketten des hydrophoben Blocks auf die cmc-Werte an Hand der Polymere $\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOCH}_3)_4\text{Pip}$, $\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$, $(\text{PPM})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$.

3.1.2 Enantioselektive Hydrierung von Enamiden

Die Rhodium-katalysierte, enantioselektive Hydrierung von Enamiden⁹⁴ in reinem Wasser verläuft in der Regel mit mäßigen Enantiomerenüberschüssen und schlechten Aktivitäten. Wie in Kapitel 1.3 dargestellt, führt die Zugabe von niedermolekularen oder polymeren Tensiden infolge der Substratsolubilisierung zu einer deutlichen Aktivitäts- und Selektivitätsverbesserung. Ein Problem bereitet dabei jedoch die Wiedergewinnung des niedermolekularen, unfixierten Katalysators.²¹

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Vor diesem Hintergrund erschien es interessant, die oben beschriebenen, amphiphilen Makroliganden in der Hydrierung verschiedener ungesättigter Aminosäurederivate einzusetzen. Die Konzentration des Makroliganden wurde in den Hydrierungsexperimenten auf $0.9 \cdot 10^{-3}$ mol/L rund 3 Größenordnungen über der cmc festgesetzt (vgl. Abschnitt 3.1.1).

Der aktive Katalysator kann direkt in Wasser gebildet werden. Die Zugabe einer wässrigen Lösung des Makroliganden zu einer Suspension von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ führt zur Bildung einer klaren tiefgelben Lösung mit dem polymeren Hydrierkatalysator (vgl. Abbildung 3.4). Die Komplexbildung kann im ^{31}P -NMR anhand einer deutlichen Signalverschiebung verfolgt werden (von -8.11 und -21.77 ppm im Makroliganden auf 17 und 44 ppm im entstehenden polymergebundenen Rhodiumdiphosphankomplex).

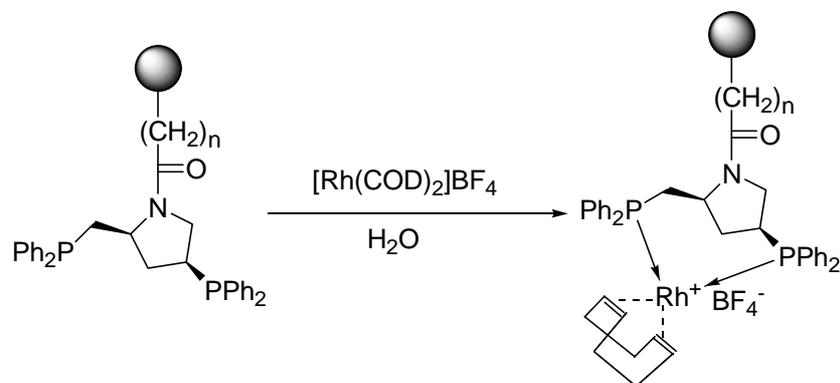


Abb. 3.4: Bildung des Hydrierkatalysators in Wasser.

Für (Z)- α -Acetamidozimtsäuremethylester als Substrat wurde unter den in Abbildung 3.5 dargestellten Reaktionsbedingungen nach 40 min quantitativer Umsatz erreicht. Das Produkt wurde durch Extraktion mit Ethylacetat und Eindampfen der farblosen organischen Phase im Vakuum isoliert und NMR-spektroskopisch sowie mit chiraler HPLC untersucht. Mit ICP-OES Messungen wurde ein Rhodiumaustrag von 3-4 % ermittelt, der vermutlich auf die unvollständige Phasentrennung zurückzuführen ist.

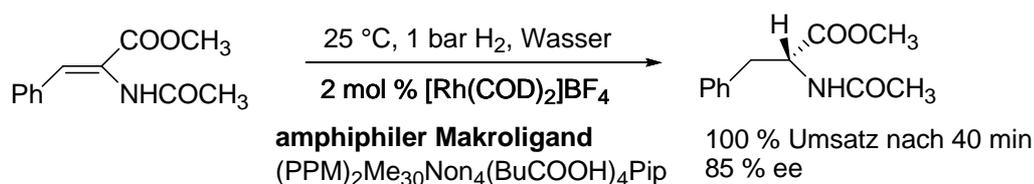


Abb. 3.5: Hydrierung von (Z)- α -Acetamidozimtsäuremethylester.⁷⁷

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Die wässrige Katalysatorphase konnte in weiteren Zyklen eingesetzt werden. Dabei wurde im zweiten Zyklus eine praktisch unveränderte optische Reinheit von 86 % ee bei einer auf etwa 90% reduzierten Aktivität beobachtet.

Wie der in Abbildung 3.6 dargestellte Vergleich verschiedener Substrate zeigt, sind die Aktivitäten in der Hydrierung stark von der Polarität des Enamids abhängig. Im Falle der relativ polaren Substrate **a** ((Z)- α -Acetamidozimtsäure) und **b** (α -Acetamidoacrylsäuremethylester) wird eine geringe Aktivität beobachtet (TOF im Bereich 1 h^{-1}).

Substrat **c** ((Z)- α -Acetamidozimtsäuremethylester) wird dagegen mit einer um 2 Größenordnungen höheren Aktivität umgesetzt (TOF im Bereich 130 h^{-1}).

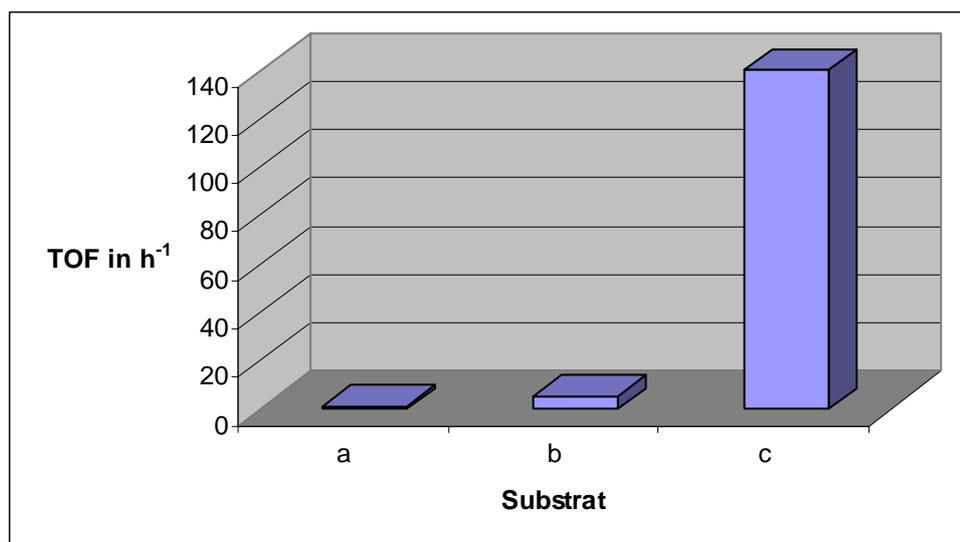
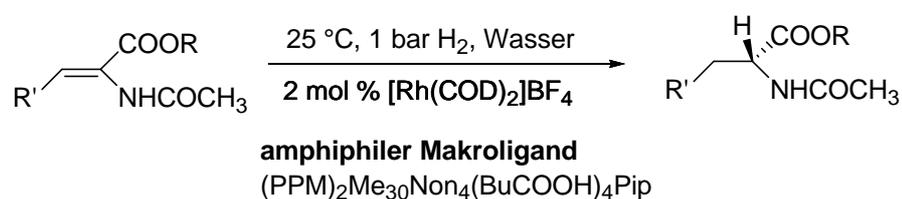


Abb. 3.6: Aktivitätsvergleich unterschiedlicher Enamidsubstrate (Substrat a: $R' = \text{Ph}$, $R = \text{H}$, Substrat b, $R' = \text{H}$, $R = \text{CH}_3$, Substrat c: $R' = \text{Ph}$, $R = \text{CH}_3$).

Grund für die geringe Aktivität der Substrate **a** und **b** ist vermutlich eine ungenügende Solubilisierung der relativ polaren Verbindungen in den hydrophoben Mizellkernen.

Eine Untersuchung der Kinetik der Hydrierung von Substrat **c** zeigte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Halperns⁹⁵ (für die homogenkatalytische Reaktion in Methanol) eine Reaktionsordnung pseudo-nullter Ordnung. Eine Verkürzung der Spacerlänge von 4 auf 2 Methylengruppen hatte, wie Abbildung 3.7 zeigt, nur geringen Einfluß auf die Hydriergeschwindigkeit.

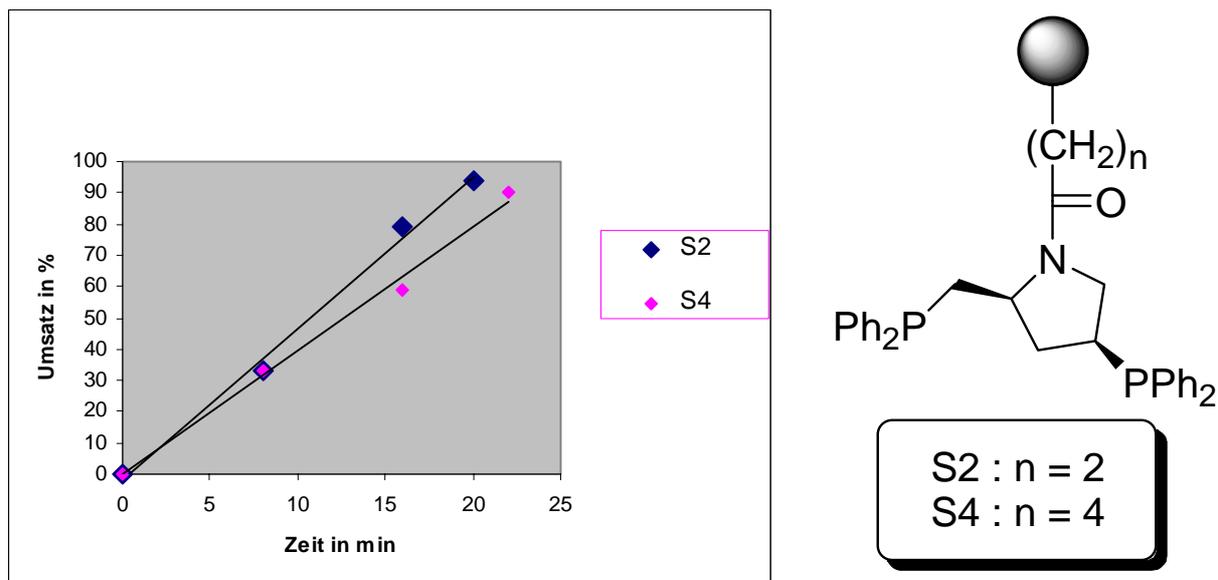


Abb.3.7: Kinetik und Spacereinfluß der Hydrierung von ((Z)- α -Acetamidozimtsäuremethylester. ⁷⁷

Aufschlussreich ist an dieser Stelle ein Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Systemen. Durch Trägerung von PPM an Polyacrylsäure erhielten *Malmström* und *Andersson* wasserlösliche Makroliganden.⁹⁶ Wie Abbildung 3.8 zeigt, wurden dabei in der enantioselektiven Hydrierung von (Z)- α -Acetamidozimtsäuremethylester nur mäßige Aktivitäten und Enantioselektivitäten erzielt (maximaler ee-Wert 67 %, TOF = 2.8 h⁻¹), wobei für dieses Substrat zweiphasige Bedingungen (Wasser/EtOAc) nötig waren. Die Verwendung amphiphiler Block(copolymere) als Katalysatorträger führt demnach für die Umsetzung dieses hydrophoben Substrates zu einer deutlichen Verbesserung (85% ee, TOF 130 h⁻¹, vgl. Abbildungen 3.5-3.7). Interessanterweise erweist sich das Literatursystem, was die Substratabhängigkeit betrifft als komplementär. Die besten Ergebnisse werden hier für die polarere (Z)- α -Acetamidozimtsäure, Substrat a in Abbildung 3.6, erzielt (89 % ee, TOF = 20 h⁻¹, reines Wasser bei pH 8).

Dieser Vergleich spricht für die wässrige Bulkphase (oder die Phasengrenzfläche) als Reaktionsort im Falle des Systems von *Malmström* und *Andersson*⁶⁶, während wie in vereinfachter Weise in Abbildung 1.4 gezeigt, im Falle der amphiphilen Poly(2-oxazolin)träger die Mizellkerne eine entscheidende Rolle als hydrophobe Reaktionskompartimente zu spielen scheinen.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

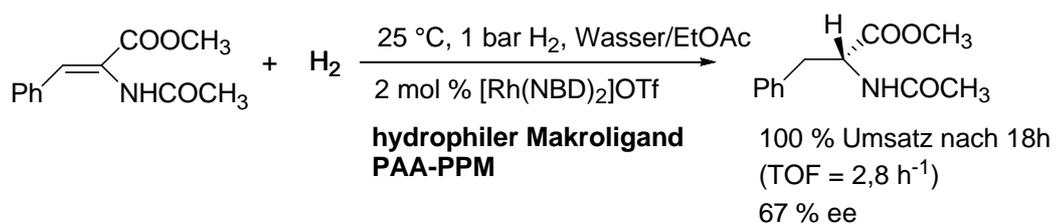


Abb. 3.8: Vergleichssystem aus der Literatur: hydrophile Polyacrylsäure-geträgerte PPM-Liganden in der enantioselektiven Hydrierung.⁹⁶

3.1.3 Konjugate Addition von Boronsäuren an Enone

Die 1997 entdeckte Rhodium-katalysierte, konjugate Addition von Aryl- und Alkenylboronsäuren an Enone und andere elektronenarme Alkene hat sich in den letzten Jahren zu einer wichtigen, neuen Reaktion entwickelt.⁹⁷ Insbesondere ermöglichen chirale Rhodiumbinapkomplexe^{98,99} und neuerdings auch chirale Dicyclophan-Imidazoliumsalze¹⁰⁰ eine effiziente enantioselektive Reaktionsführung. Standardmäßig wird die Reaktion in Mischungen aus organischem Lösemittel und Wasser durchgeführt (typischerweise Dioxan/Wasser 6:1). Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 3.8 dargestellt. In der konjugaten Addition von Phenylboronsäure an Cyclohexenon wird dabei ein sehr hoher ee-Wert von 97% erreicht

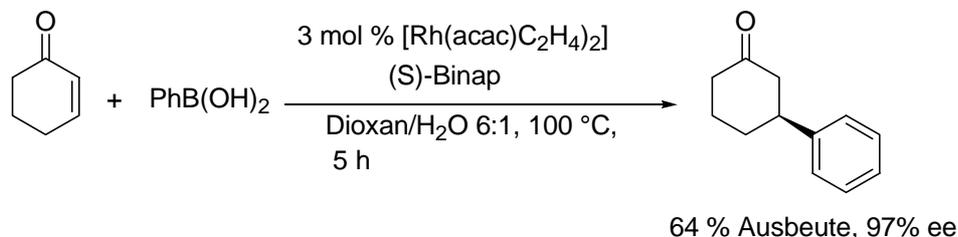


Abb. 3.9: Literaturvergleich: konjugate Addition mit BINAP-Komplex.⁹⁸

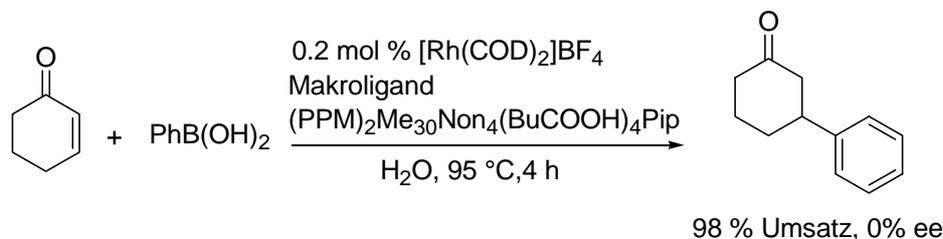


Abb. 3.10: Konjugate Rh-katalysierte Addition mit PPM-Makroliganden.

Das Katalysatorsystem bestehend aus $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ und dem chiralen Makroliganden $\text{Me}_{30}\text{S}_{44}\text{Non}_4\text{PPM}_2$ (vgl. Abschnitt 3.1.2) zeigte in der gleichen Reaktion in reinem Wasser

zwar höhere Aktivität als das Literatursystem in Abbildung 3.9, aber keinerlei optische Induktion. Vermutlich ist das geträgerte Diphosphan PPM für diese Reaktion prinzipiell nicht geeignet. Vielversprechend erscheint für diese Anwendung die Anbindung eines funktionalisierten BINAP-Liganden.

3.2 NHC-Rhodiumkomplexe in der mizellaren Katalyse

Mono-NHC-Rhodiumkomplexe vom Typ (L)Rh(COD)X, wobei L für einen gesättigten oder ungesättigten NHC-Liganden und X für Halogen steht, zeichnen sich durch hohe Toleranz gegenüber Luft und Wasser aus, was sie für Anwendungen in der wässrigen Zweiphasenkatalyse und in der mizellaren Katalyse besonders geeignet erscheinen lässt.²⁹ Während sich eine Reihe von Veröffentlichungen mit Synthese und strukturellen Merkmalen dieser Komplexklasse beschäftigen¹⁰¹⁻¹⁰⁴, gibt es von einigen Ausnahmen^{43,105-107} abgesehen kaum detaillierte Untersuchungen zu den katalytischen Eigenschaften, insbesondere unter wässrigen Bedingungen.

3.2.1 Synthese einfach funktionalisierter NHC-Rhodiumkomplexe

In Hinblick auf die angestrebte Fixierung an amphiphilen Polymerträgern waren insbesondere Verbindungen des in Abbildung 3.11 dargestellten Typs interessant. Y steht dabei für eine aktive Funktionalität, die für die Trägerung benutzt werden kann. Damit eine unkontrollierte Vernetzung bei der späteren Kupplung ausgeschlossen werden kann, sollten einfach funktionalisierte Komplexe synthetisiert werden.

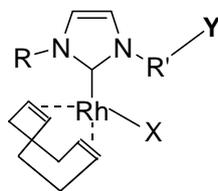


Abb. 3.11: Monofunktionalisierter NHC-Rhodiumkomplex.

Für die Synthese von Komplexen des Typs (L)Rh(COD)X stehen drei etablierte Syntheserouten zur Verfügung, die in Abbildung 3.12 dargestellt sind. Der Weg a über das freie Carben setzt dabei voraus, dass dieses, wenn nicht isolierbar, zumindest vorübergehend

Rhodium-katalysierte Reaktionen

stabil und somit in situ einsetzbar ist.¹⁰¹ Die Anwesenheit schwach acider funktioneller Gruppen, wie Hydroxy- oder auch schon Estergruppen in der Imidazoliumvorstufe, führen zum Scheitern dieser Synthese. Eine Alternative bieten die Methoden b und c. Durch besondere Robustheit und Einfachheit zeichnet sich die Alkoxidroute c aus.¹⁰² Dabei wird zunächst der Chloroverbrückte, zweikernige Komplex $[\text{Rh}(\text{Cl})\text{COD}]_2$ in alkoholischem Reaktionsmedium durch Zugabe von Basen in die entsprechende Alkoxid-verbrückte Spezies überführt, die in der Regel ohne Isolierung weiter umgesetzt werden kann. Zugesezte Imidazoliumsalze werden durch Metall-gebundenes Alkoxid konzertiert deprotoniert und in die Monocarbenkomplexe überführt, ohne dass das freie Carben durchlaufen wird. Auf diese Weise gelingt die Einführung von Funktionalitäten wie Hydroxy- oder Estergruppen.

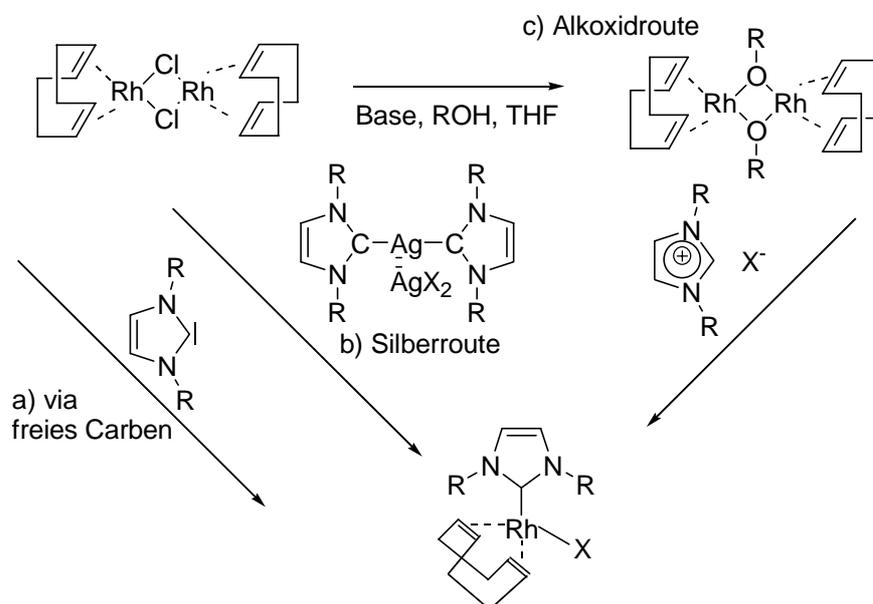


Abb. 3.12: Etablierte Syntheserouten zu Komplexen des Typs $(\text{L})\text{Rh}(\text{COD})\text{X}$.^{101, 102, 104}

Nach der Alkoxidroute konnte, wie in Abbildung 3.13 dargestellt, der bisher in der Literatur nicht beschriebene, unsymmetrische Komplex $\text{Bromo}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})[1\text{-}(2'\text{-hydroxyethyl})\text{-3-methylimidazolin-2-yliden}]\text{rhodium(I)}$ in einer einfachen Zweistufensynthese dargestellt werden. Durch Übersichten einer Lösung in Dichlormethan mit Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (vgl. Abbildung 3.14).^{82, 111} Die Kristallstruktur zeigt eine nahezu quadratisch-planare Koordination um das Rhodiumzentrum. Der Fünfring des Carbenliganden steht angenähert senkrecht zur quadratisch planaren Fläche. Durch den größeren trans-Einfluss des Carben-Liganden sind die Rhodium-Kohlenstoffabstände der zum Carben transständigen Doppelbindung des COD-Liganden signifikant länger (ca. 10 ppm). Im Kristallgitter liegt eine 5:1 Fehlordnung der

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Hydroxyl-Gruppe vor. Dabei liegt die schwächer besetzte OH-Gruppe in Richtung des H-Atoms, das in der Abbildung auf das Rh-Atom zeigt (Fehlordnung der OH-Gruppe durch Drehung um 120° der C-C-Bindung). Es gibt eine Br—HO-Brücke mit Abstand Br—H von 241 pm, die sich kettenförmig entlang der kristallographischen [101]-Achse fortsetzt.

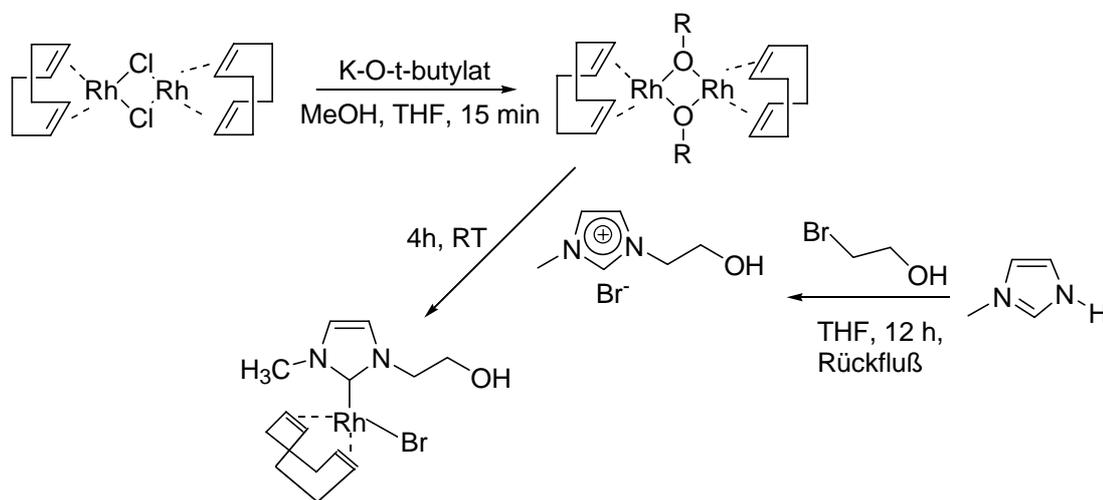


Abb. 3.13: Synthese von Bromo(η^4 -1,5-cyclooctadien)[1-(2'-hydroxyethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden]rhodium(I).

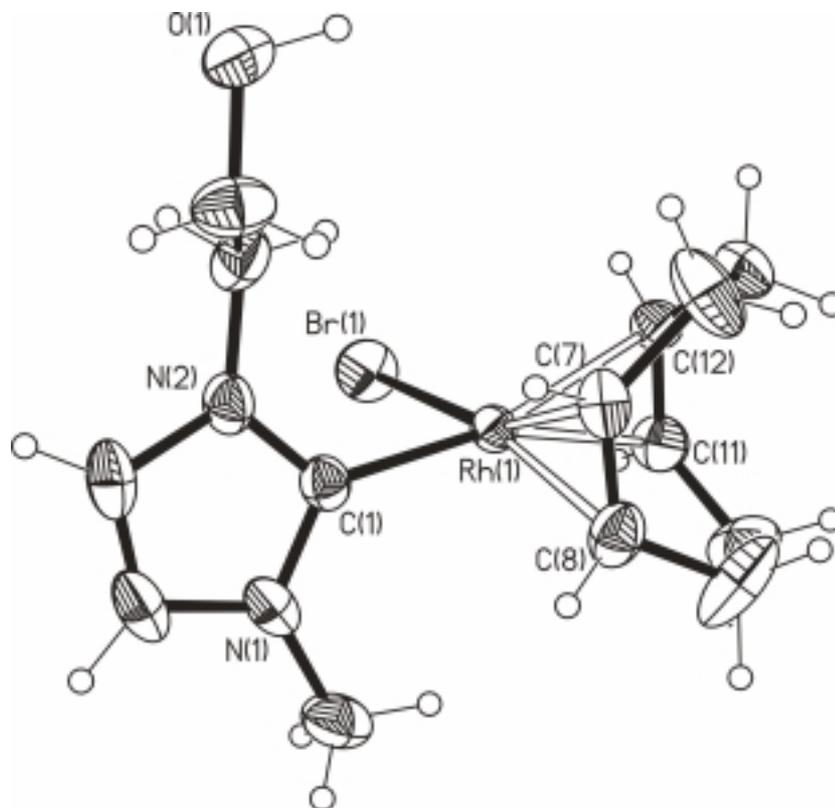


Abb. 3.14: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von Bromo-(η^4 -1,5-cyclooctadien)[1-(2'-hydroxyethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden]rhodium(I). Die thermischen Schwingungs-ellipsoide entsprechen 40%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Tabelle 3: Röntgenstrukturdaten und Verfeinerungsparameter für Bromo-(η^4 -1,5-cyclooctadien)[1-(2'-hydroxyethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden]rhodium(I).

Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ BrN ₂ ORh
Molmasse in g/mol	417.16
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (No.14)
a in pm	1012.50 (3)
b in pm	1194.20 (3)
c in pm	1281.80 (6)
α in grad	90
β in grad	100.28
γ in grad	90
Vol in nm ³	1.52499 (9)
Z	4
Temperatur in K	233 (2)
Dichte (ber.) in mg/m ³	1.817
Abs.Koeff. in mm ⁻¹	3.734
Farbe, Aussehen	flache, gelbe Kristalle
Kristallgröße	0.24 · 0.21 · 0.02 mm
Anzahl der Ref. mit I > 2 σ (I)	2216
Goodness-of-fit bzgl. F ²	1.048
R Indizes I > 2 σ (I)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0739

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Bromo-(η^4 -1,5-cyclooctadien)[1-(2'-hydroxyethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden]rhodium(I).*

Bindungslänge in pm			
Rh(1) - C(1)	202.4 (4)	Rh(1) - C(8)	210.7 (5)
Rh(1) - C(7)	211.0 (4)	Rh(1) - C(11)	219.5 (4)
Rh(1) - C(12)	221.4 (4)	Rh(1) - Br(1)	252.2 (6)
N(1) - C(1)	136.5 (5)	N(2) - C(1)	134.7 (6)
Bindungswinkel in grad			
C(1) - Rh(1) - C(8)	92.68 (18)	C(1) - Rh(1) - C(7)	93.50 (17)
C(8) - Rh(1) - C(7)	38.34 (19)	C(1) - Rh(1) - C(11)	159.22 (18)
C(8) - Rh(1) - C(11)	81.52 (19)	C(7) - Rh(1) - C(11)	94.12 (19)
C(1) - Rh(1) - C(12)	164.73 (17)	C(8) - Rh(1) - C(12)	91.53 (18)
C(7) - Rh(1) - C(12)	80.81 (17)	C(11) - Rh(1) - C(12)	36.05 (17)
C(1) - Rh(1) - Br(1)	88.19 (12)	C(8) - Rh(1) - Br(1)	163.73 (15)
N(1) - C(1) - Rh(1)	127.6 (3)	N(2) - C(1) - Rh(1)	127.4 (3)

* Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Mit dem Ziel, die sterischen und elektronischen Eigenschaften des NHC-Liganden zu variieren, wurde auf ähnliche Weise (Abbildung 3.15) der ebenfalls hydroxy-funktionalisierte Komplex Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[4-(hydroxymethyl)-1,3-dimesitylimidazolidin-2-yliden]rhodium(I) synthetisiert. Der NHC-Ligand ist in diesem Fall als gesättigter Vertreter elektronenreicher und sterisch anspruchsvoller. Bemerkenswert ist, dass die von der *Herrmann*-Gruppe für ungesättigte Imidazoliumsalze mit Halogenid als Gegenion konzipierte Alkoxidroute auch für das hier eingesetzte gesättigte Imidazoliumsalz mit Tetrafluoroborat als Gegenion funktioniert. In der Literatur ist bisher nur der unfunktionalisierte Komplex bekannt, der über das Alkoholat-Addukt des entsprechenden Imidazoliumsalzes erhalten wurde.¹⁰⁸ Bei dieser Reaktion würde die OH-Gruppe am Imidazoliumsalz sicherlich stören.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

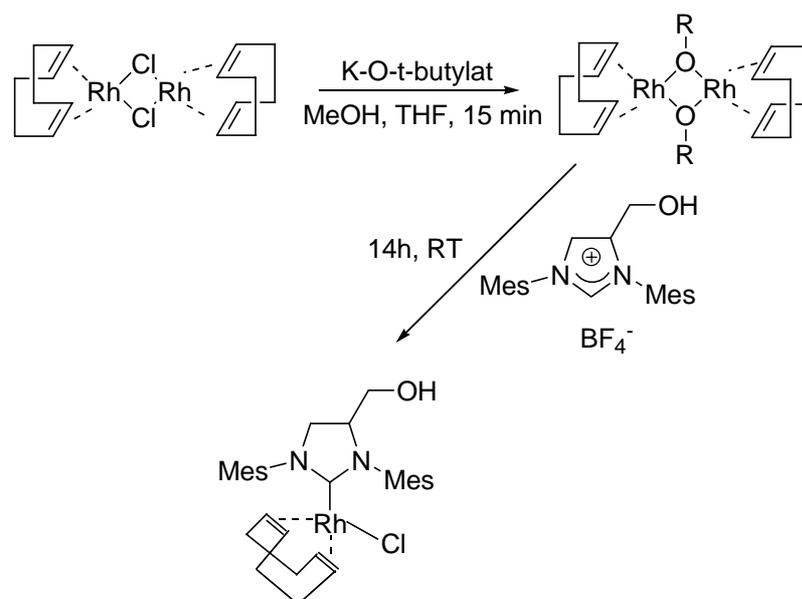


Abb. 3.15: Synthese von Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadiene)-(1,3-dimesityl-4-hydroxymethyl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene)rhodium(I).¹⁰⁹

Um den sterischen Anspruch des NHC-Liganden noch weiter zu erhöhen, wurde auch versucht die in Abbildung 3.16 dargestellten Adamantyl-substituierten Imidazoliumsalze via Alkoxidroute zu den Komplexen umzusetzen, was jedoch in beiden Fällen nicht gelang.

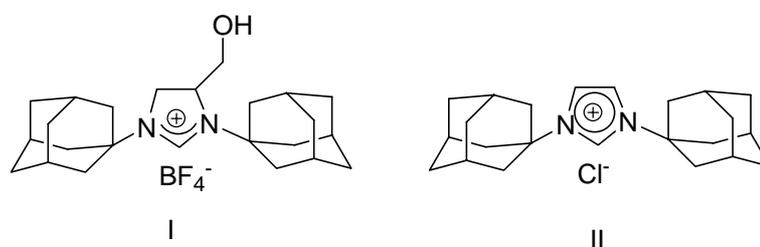


Abb. 3.16: Eingesetzte Adamantyl-substituierte Imidazoliumsalze.

Das unfunktionalisierte Imidazoliumsalz II konnte jedoch durch Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butylat in THF über das freie Carben zu dem entsprechenden Mono-NHC-Komplex, umgesetzt werden. Obwohl diese Synthese über das erste stabile Carben verläuft, dessen Synthese von Arduengo bereits 1991 veröffentlicht wurde, ist der Rhodiumkomplex erstaunlicherweise in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

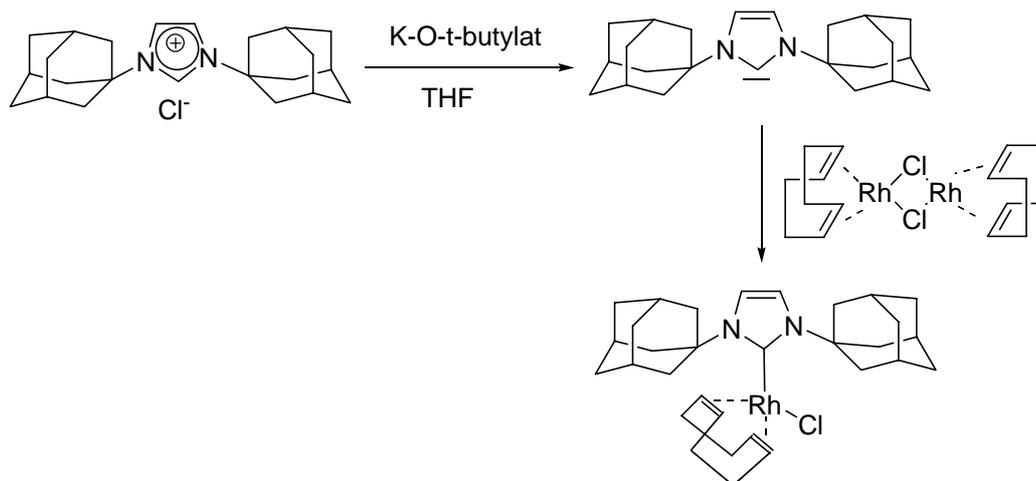


Abb. 3.17: Synthese eines Adamantyl-substituierten NHC-Komplexes via freies Carben.

Zur Variation der funktionellen Gruppe wurde, wie in Abbildung 3.16 dargestellt, der Ester-substituierte Komplex $\text{Bromo}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})[1\text{-}(\text{methoxycarbonylmethyl})\text{-3-methylimidazolin-2-yliden}]\text{rhodium(I)}$ synthetisiert. Unter den gewählten Bedingungen (Base und MeOH) kam es neben der Komplexbildung zu einer quantitativen Umesterung des reaktiven Ethylesters am Imidazoliumsalz (elektronenziehender Effekt des Heterozyklus), so dass der Komplex in Form des Methylrests isoliert wurde.

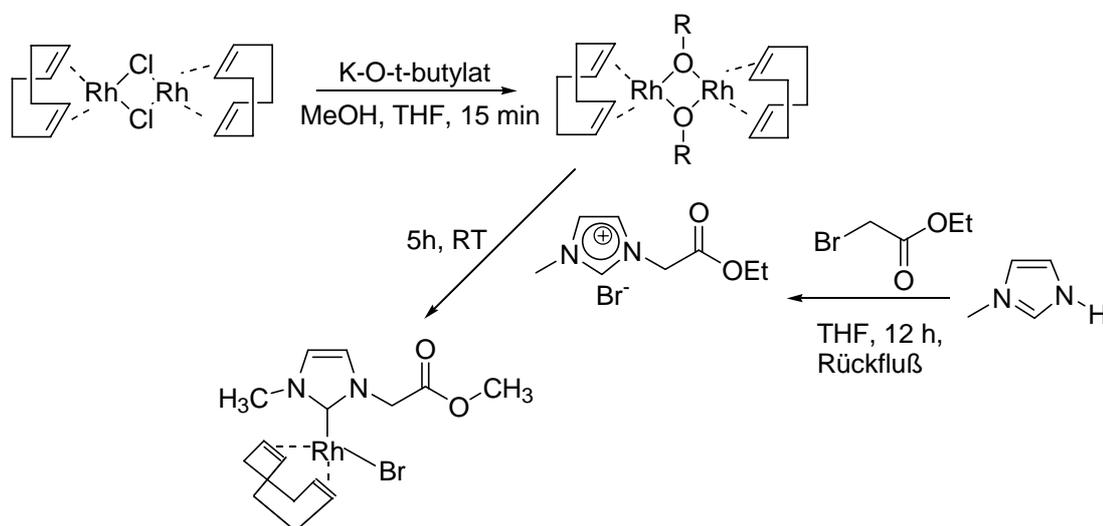


Abb. 3.18 Synthese von $\text{Bromo}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})[1\text{-}(\text{methoxycarbonylmethyl})\text{-3-methylimidazolin-2-yliden}]\text{rhodium(I)}$.

3.2.2 Trägerung an amphiphilen Poly(2-oxazolin)en

Mit der in den Abschnitten 2.4 und 2.5 ausführlich dargestellten Kupplungsmethode gelang die erfolgreiche Immobilisierung der beiden in 3.2.1 beschriebenen Hydroxyfunktionalisierten NHC-Rhodiumkomplexe an dem Carbonsäureträger. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigt wie in Tabelle 3 dargestellt ist, eine deutliche Molmassenzunahme. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und elementaranalytische Bestimmung des Rhodiumgehalts zeigten übereinstimmend eine Beladung von rund 2 Einheiten pro Polymerkette.^{82, 111}

Die erhaltenen polymeren Komplexe sind dank der Löslichkeitseigenschaften des Trägers hervorragend löslich in Wasser und polaren organischen Lösemitteln (z. B. DMF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 etc.), unlöslich dagegen in Ether und Pentan.

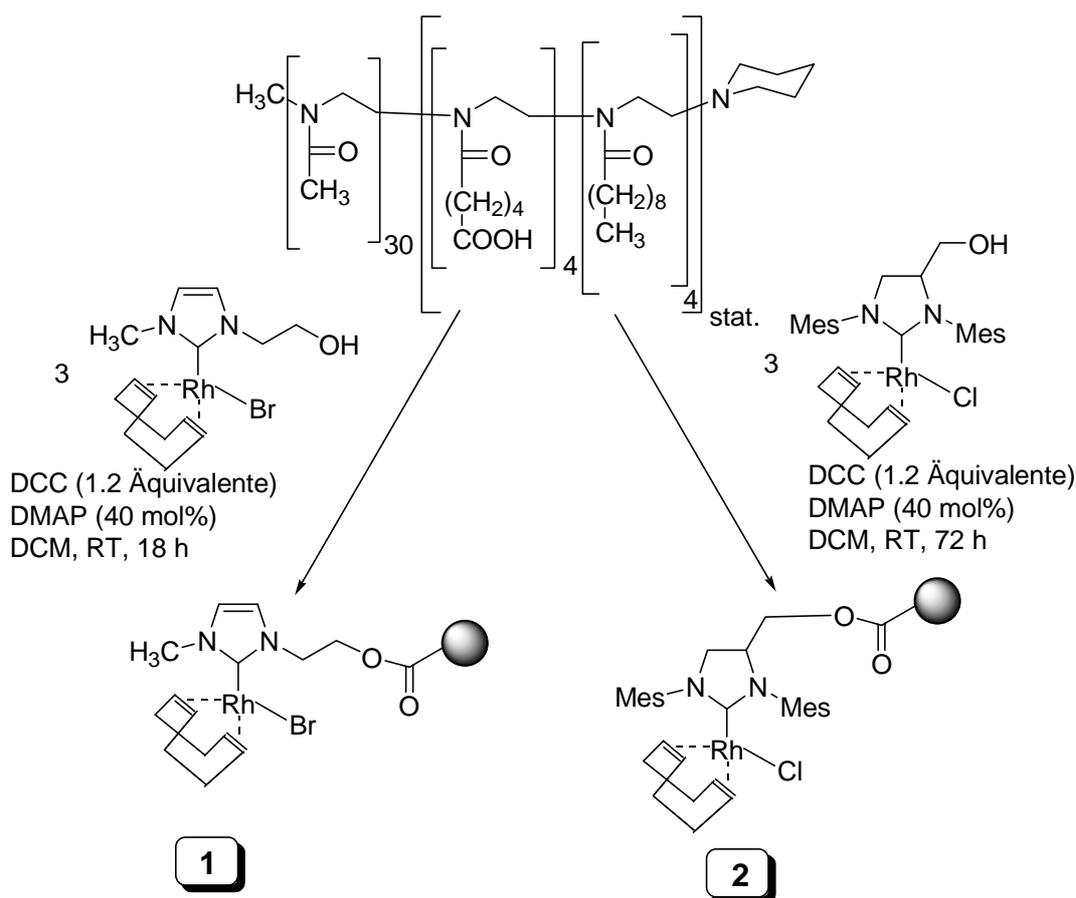


Abb. 3.19: Effiziente, polymeranalogue Trägerung von NHC-Rhodiumkomplexen an amphiphilen Poly(2-oxazolin)en.^{82,111}

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Tabelle 5: GPC-Daten (RI-Detektor) der polymeren Katalysatoren und der Precursorpolymere.

	M_n in g/mol	M_w in g/mol	PDI
$\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOMe})_4\text{Pip}$	3880	5030	1.30
$\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$	2870	3460	1.21
Polymerer Katalysator 1	4190	5220	1.25
Polymerer Katalysator 2	5100	6000	1.18

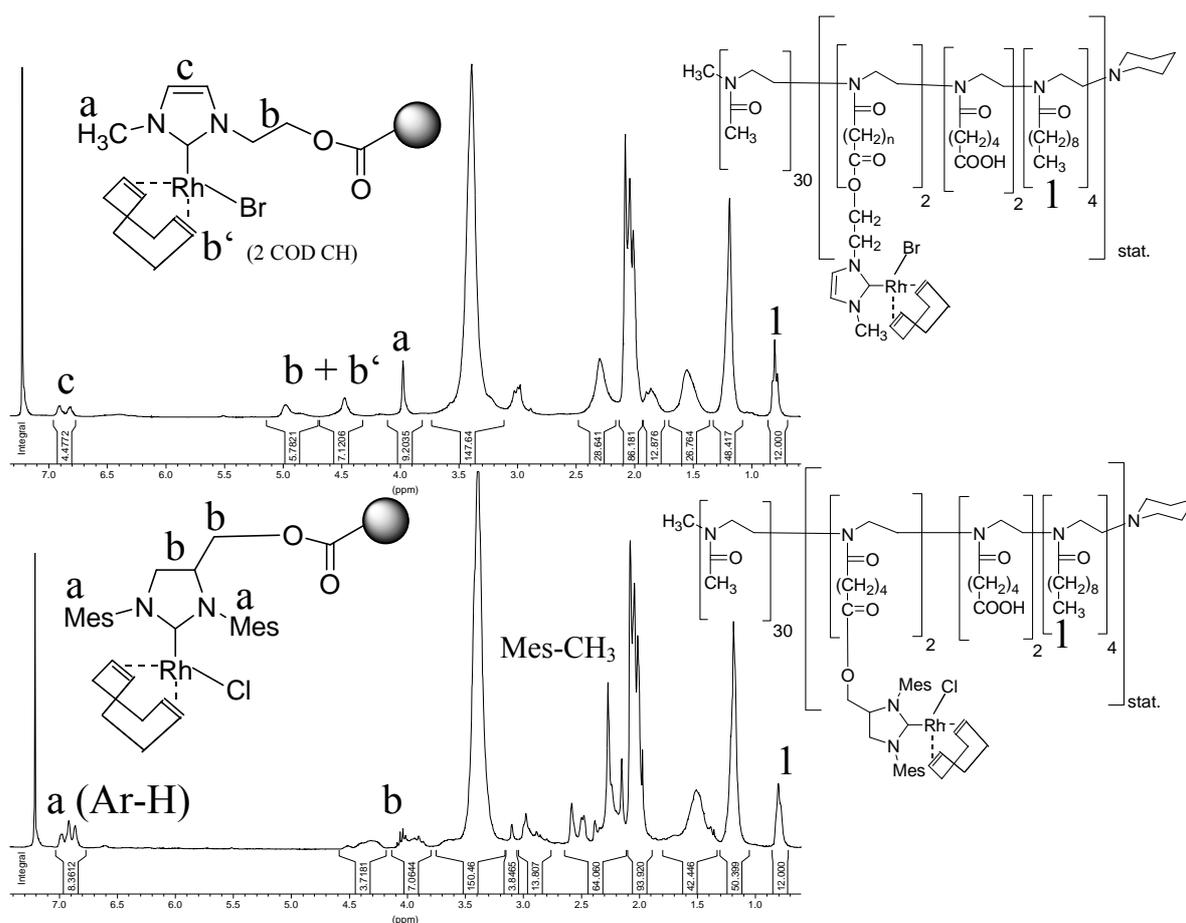


Abb. 3.20: ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) Spektrum der getragenen NHC-Rhodiumkatalysatoren.

Die gewählte Reihenfolge (1. Komplexsynthese, 2. Trägerung) erwies sich als Methode der Wahl. Der Versuch, ein Poly(2-oxazolin)-geträgertes Imidazoliumsalz polymeranalog via Alkoxidroute in den NHC-Komplex umzuwandeln, führte nicht zum Erfolg. Vermutlich ist das polymere Imidazoliumsalz sterisch zu unzugänglich, um die konzertierte Reaktion einzugehen. Die amidische Grundstruktur des Trägers sollte diese Reaktion nicht beeinträchtigen.

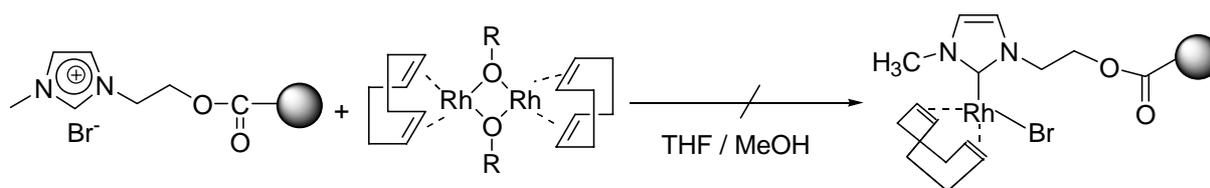


Abb. 3.21: Gescheiterter Versuch der Immobilisierung durch Reaktion eines polymer-geträgerten Imidazoliumsalzes.

3.2.3 Hydroformylierung von 1-Octen mit NHC-Rhodiumkomplexen

3.2.3.1 Literaturüberblick und Motivation

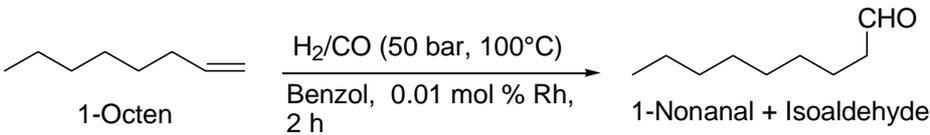
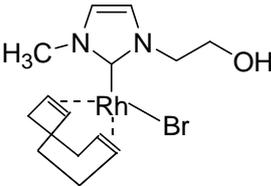
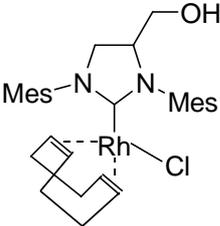
Obwohl *Herrmann* das katalytische Potential von NHC-Rhodiumkomplexen für die Hydroformylierung von Alkenen bereits in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts aufzeigte^{28,29,44,105}, gibt es bisher (Stand Anfang 2004) erstaunlich wenig Veröffentlichungen zu diesem Thema^{112,113}. In den Arbeiten von *Crudden*¹¹² und *Peris*¹¹³ wird eine selektive Hydroformylierung von Styrol beschrieben. Die erreichten Aktivitäten waren jedoch bei den gewählten Reaktionsbedingungen, insbesondere einer Temperatur von maximal 80 °C marginal (TOFs < 30 h⁻¹). Im Falle langkettiger Alkene wie 1-Octen waren sowohl Aktivität als auch Selektivität unbefriedigend. Hochdruck-NMR-Experimente belegten jedoch die hohe Stabilität der NHC-Komplexe unter Hydroformylierungsbedingungen.¹¹³

In Hinblick auf das von der *Nuyken*-Gruppe verfolgte Konzept amphiphiler Polymerträger⁶³ sollte in der vorliegenden Arbeit vor allem eine Anwendung in der wässrigen Zweiphasenkatalyse langkettiger Alkene untersucht werden. Die (bei den bisher untersuchten Systemen) dissoziationsfreie NHC-Metallbindung²⁹ läßt die unter 3.2.2 beschriebenen Poly(2-oxazolin)-geträgerten NHC-Rhodiumkomplexe besonders attraktiv erscheinen. Die hohe Wasser- und Luftstabilität der NHC-basierten Systeme und die Möglichkeit im Gegensatz zu den etablierten phosphorhaltigen Katalysatoren ohne Ligandüberschüsse zu arbeiten⁴², sind weitere potentielle Vorteile für die geplante katalytische Anwendung.

3.2.3.2 Katalyseexperimente

Die im Folgenden beschriebenen Hydroformylierexperimente im Autoklaven wurden vom Kooperationspartner Dipl.-Chem. Martin Bortenschlager mit den in 3.2.1 und 3.2.2 synthetisierten Komplexen durchgeführt.

Im Hinblick auf die für Phosphansysteme üblichen Reaktionsbedingungen wurde eine Standardtemperatur von 100 °C bei einem Druck von 50 bar gewählt. Zunächst wurden unter diesen Bedingungen, wie in Abbildung 3.22 dargestellt, die Hydroxy-funktionalisierten niedermolekularen Komplexe in Benzol getestet. Mit den NHC-basierten Systemen konnte dabei eine vergleichsweise hohe Aktivität erreicht werden (TOF in der Größenordnung von 2000 h⁻¹) bei allerdings schlechter Selektivität. Der erhöhte sterische Anspruch des NHC-Liganden beim zweiten Komplex verbesserte dabei das n/iso-Verhältniss geringfügig, was sich allerdings auch in einer etwas erniedrigten Aktivität bemerkbar machte.

 <p style="text-align: center;">1-Octen 1-Nonanal + Isoaldehyde</p>		
	n/iso	TOF* in h ⁻¹
	0.7	2400
	1.0	1900

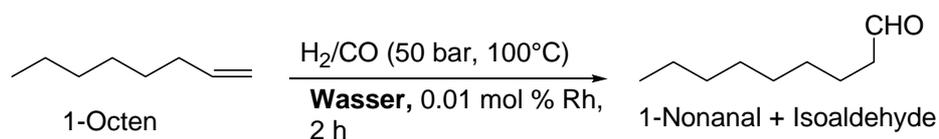
* bezogen auf die Summe der gebildeten Aldehyde

Abb. 3.22: Ergebnisse der Hydroformylierung in Benzol.^{82, 111}

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Unser Hauptinteresse galt dem Einsatz der amphiphilen, Polymer-geträgerten Systeme **1** und **2** aus Abbildung 3.19 in der wässrigen Zweiphasenhydroformylierung von 1-Octen. Wie bereits in Abschnitt 1.2 dargestellt, führt die geringe Wasserlöslichkeit langkettiger Alkene zu einer massiven Stofftransportlimitierung im Falle einfacher, wasserlöslicher Katalysatoren.

Wie die Ergebnisse in Abbildung 3.23 demonstrieren, ermöglichen die amphiphilen Poly(2-oxazolin)träger eine effiziente Hydroformylierung von 1-Octen in reinem Wasser. Die erreichten TOF-Werte betragen im Fall des Polymers **1** etwa 50 % der in Benzol mit dem ungeträgerten System erreichten Werte. Bemerkenswert ist die deutliche Verbesserung des n/iso Verhältnisses von 0.7 auf 2.6 (nach in beiden Fällen 2 h Reaktionszeit). Dieser Selektivitätsanstieg könnte mit der durch das Blockcopolymer erhöhten Sterik am Metallzentrum zusammenhängen und wurde auch für Phosphan-haltige Systeme beobachtet.¹¹⁰



	n / iso	TOF* in h ⁻¹
	2.6	1100
	2.7	590

* bezogen auf die Summe der gebildeten Aldehyde

Abb. 3.23: Wässrige Zweiphasenhydroformylierung mit den polymeren Katalysatoren **1** und **2**.^{82,111}

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Die geringe Menge an zugesetztem amphiphilen Katalysator (typischerweise 18 mg auf 50 mL Wasser und 8 g 1-Octen) ermöglicht nach der Reaktion eine mühelose Phasentrennung. Die gebildeten Aldehyde und nicht umgesetztes Edukt können ähnlich wie im Rhone-Poulenc-Prozess einfach abgeschöpft werden, die wässrige Katalysatorlösung kann nach der Zugabe von frischem 1-Octen in weiteren Zyklen eingesetzt werden. ICP-Messungen ergaben einen Rh-Gehalt von weniger als 0.4 ppm in der Produktphase. Abb. 3.24 zeigt Ergebnisse eines Recyclingexperiments.

Die Katalysatorlösung wurde dabei bewusst an der Luft gehandhabt. Die zum vierten Zyklus hin ansteigenden Aktivitäten sind vermutlich auf eine anfängliche Inhibierung durch das Halogen zurückzuführen, das zunächst durch Hydrid ersetzt werden muß (vgl. Abbildung 3.26). Bei den relativ kurzen Reaktionszeiten von 2 h pro Zyklus wirkt sich dieser Effekt deutlich aus. Interessanterweise gelang *Persigehl* mit seinem Phosphansystem (vgl. Abschnitt 1.6) keine derart einfache Separation.⁶⁶ Er erhielt in allen Fällen stabile Emulsionen, die mit einem zusätzlichen Extraktionsmittel aufgebrochen werden mussten, was in Hinblick auf großtechnische Anwendungen einen Nachteil darstellt. Grund dafür ist die zu große Menge an eingesetztem Tensid, die ausreicht um das gesamte Substrat zu solubilisieren, was zwar hohe Aktivitäten ermöglicht, jedoch ein einfaches Katalysatorrecycling verhindert.

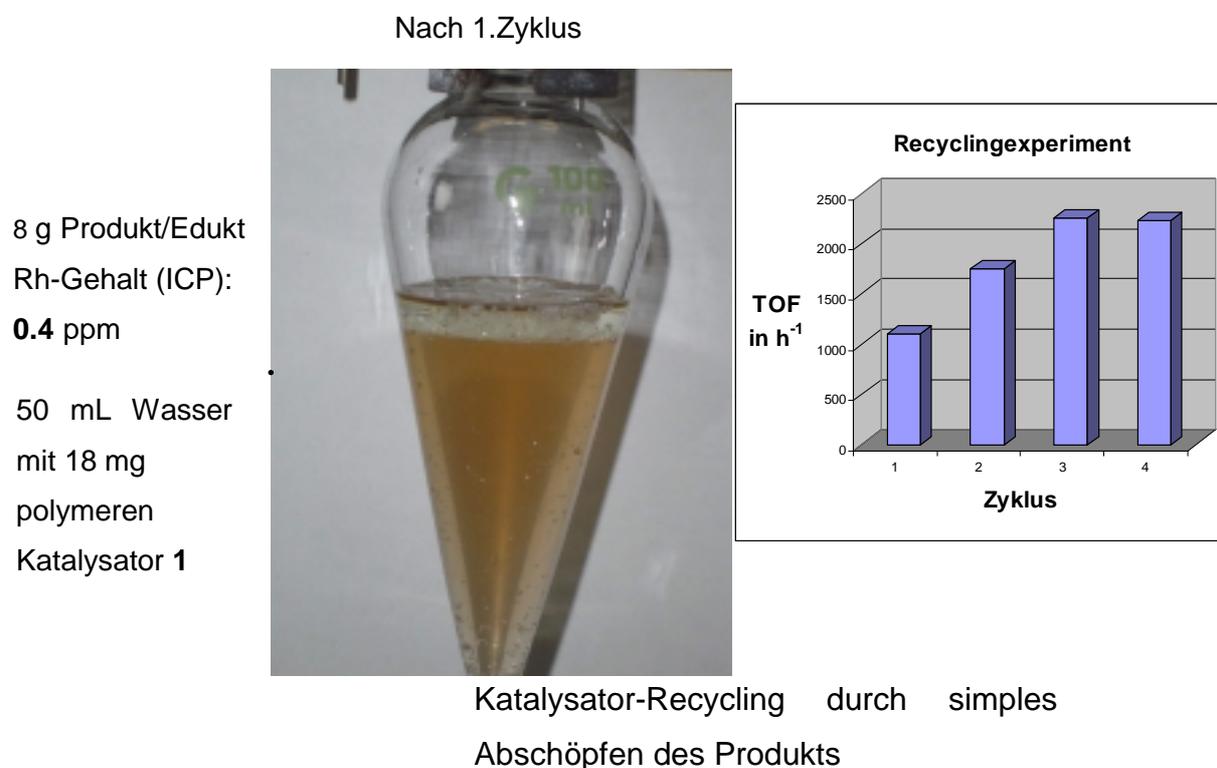


Abb. 3.24: Einfaches Katalysatorrecycling in der „mizellaren“ Zweiphasenhydroformylierung (Octen/Kat = 10000, t = 2 h).^{82,111}

Rhodium-katalysierte Reaktionen

In einem ersten Wiederfindungsexperiment wurde die Katalysatormenge auf 80 mg funktionalisiertes Polymer **1** pro 50 mL Wasserphase erhöht, um die NMR-spektroskopische Analyse nach der Hydroformylierung zu erleichtern. Nach 18 h Reaktionszeit bei einem Octen/Rh-Verhältniss von 5000 unter sonst gleichen Bedingungen (100 °C, 50 bar Synthesegasdruck) wurde die Wasserphase mit der zweifachen Menge Hexan extrahiert, um die gebildeten Aldehyde möglichst vollständig abzutrennen. Das nach Trocknen der Wasserphase im Vakuum zurückgewonne Poly(2-oxazolin) wurde zur Reinigung zweimal aus Ether umgefällt und NMR-spektroskopisch untersucht. Der in Abbildung 3.25 dargestellte Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des polymeren Katalysators **1** vor dem Hydroformylierungsexperiment und des zurückgewonnen Polymerträgers nach der Katalyse zeigt, dass die Immobilisierung über den NHC-Liganden (zumindest teilweise) den Reaktionsbedingungen standhält.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

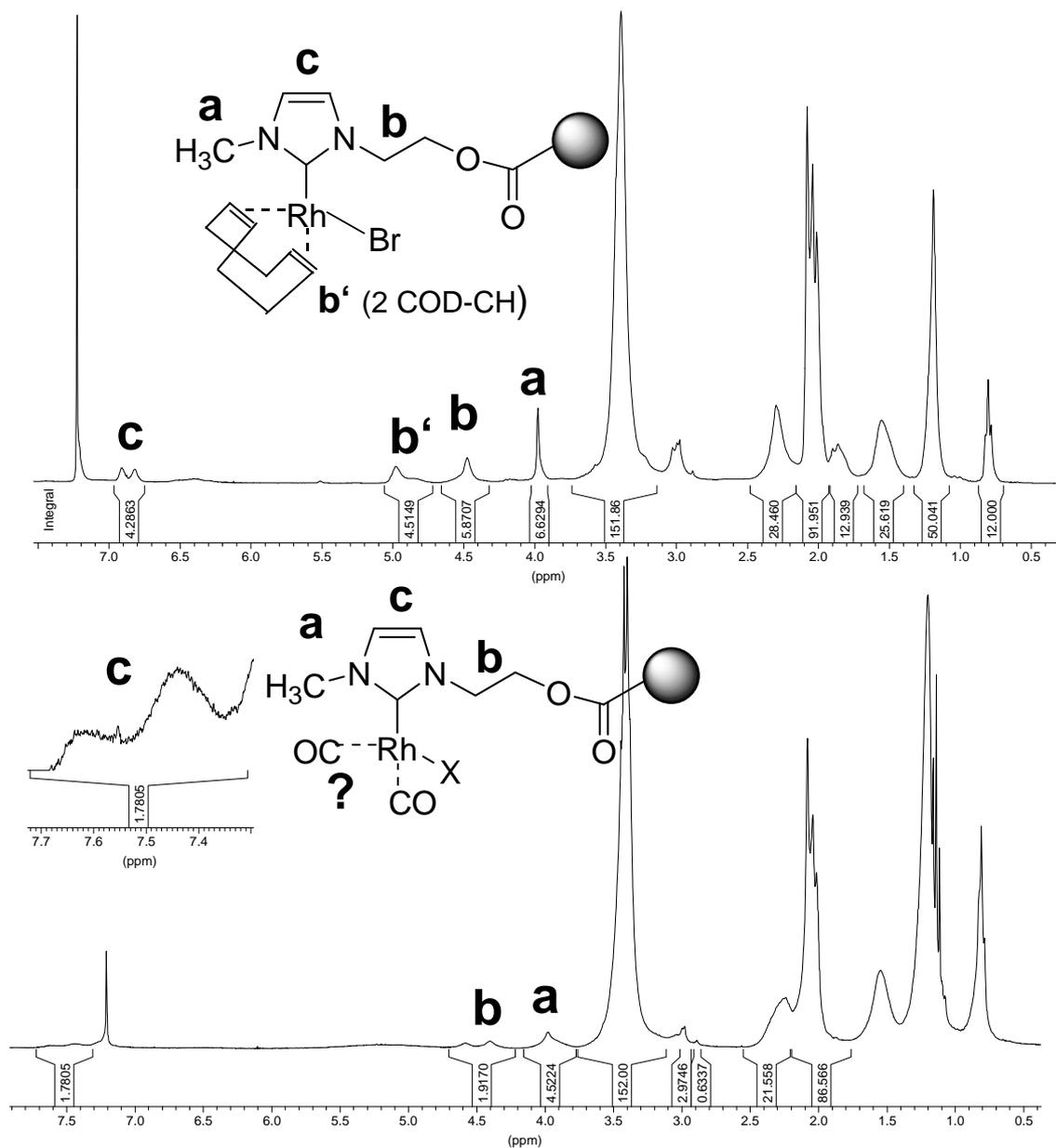
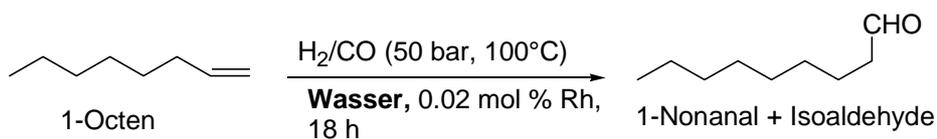


Abb. 3.25: ¹H-NMR-Spektren des polymeren Katalysators **1** vor und nach der Hydroformylierung.

Komplexe des Typs (L)Rh(COD)X (L = NHC) reagieren in organischen Lösemitteln wie THF oder Toluol bereits bei Raumtemperatur rasch mit Kohlenmonoxid unter Bildung der Dicarbonyl-Komplexe (L)Rh(CO)₂X. Da die Hydroformylierung außerdem die Bildung von

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Metallhydridspezies voraussetzt, erscheint daher $(L)Rh(CO)_2H$ als wahrscheinlichste aktive Spezies auch unter wässrigen Bedingungen.¹⁰⁵ Die bisher mit Mono-NHC-Komplexen beobachtete mäßige Selektivität dürfte in erster Linie auf den ungenügenden sterischen Anspruch der beiden Carbonylliganden zurückzuführen sein. In Phosphan-basierten Systemen wird dagegen durch den üblichen, großen Ligandüberschuß die Bildung von $L_2Rh(CO)H$ mit $L =$ Phosphan als hauptsächlich aktiver und selektiver Spezies erreicht.¹

Das Vorliegen von Hydridspezies kann optisch gut beobachtet werden. Unmittelbar nach Öffnen des Autoklaven weist die wässrige Phase eine tiefrote Farbe auf, die allerdings nach einigen Minuten nach gelb verblasst, weil der Rhodium-Hydridkomplex nur unter Wasserstoffdruck stabil ist.

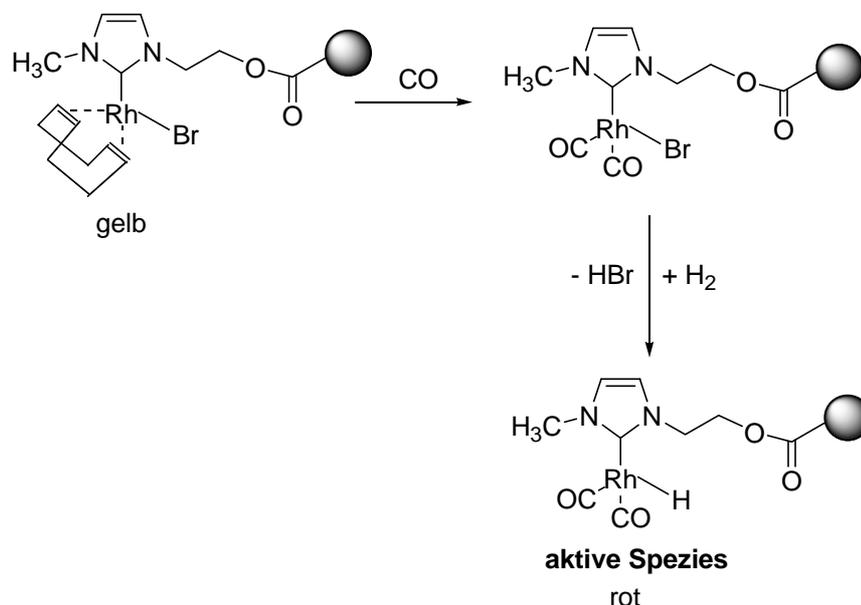


Abb. 3.26 Mechanismusvorschlag zur Bildung einer aktiven Rhodiumhydridspezies aus dem polymeren Präkatalysator **1**.

Die genaue Ligandensphäre des Rhodiumszentrums nach der Katalyse kann mit den zur Verfügung stehenden analytischen Daten nicht angegeben werden. Die erwartete Verdrängung des COD-Liganden wird durch das Verschwinden von Signal b' (2 COD-CH Protonen) in Abbildung 3.25 bestätigt. Auffallend ist die starke Verbreiterung der Signale a und c, sowie die deutliche Tieffeldverschiebung der olefinischen Protonen des NHC-Liganden, was auf eine weitergehende Veränderung in der Ligandensphäre hinweist.

Carbonylliganden konnten IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, so dass die in Abbildung 3.25 dargestellte Struktur nur als Arbeitshypothese anzusehen ist.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbare Verringerung der Beladung auf ca. 50-75 % der Ausgangsbeladung dürfte in erster Linie auf die relative Schwäche der Esterbindung zurückzuführen sein, die bei diesem Experiment bei der längeren Reaktionszeit von 18 h (verglichen mit 2 h pro Zyklus bei dem Recyclingexperiment in Abbildung 3.24) vermutlich teilweise hydrolysiert. Abhilfe sollte hier beispielsweise die stabilere Anbindung über eine Amidbindung schaffen, die für die Zukunft geplant ist.

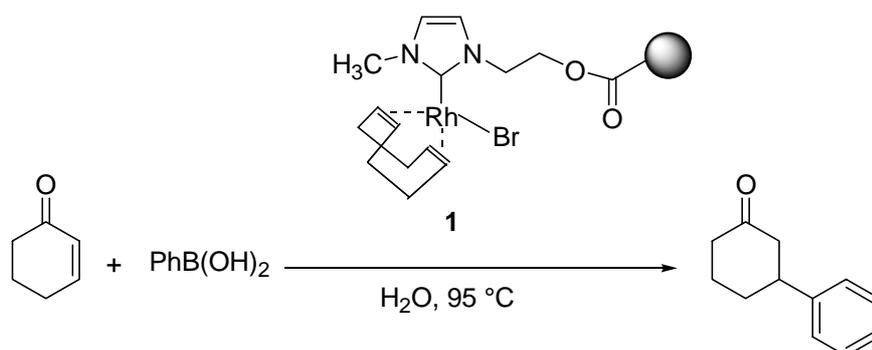
3.2.4 Weitere C-C-knüpfende Reaktionen

Mit dem Ziel die breite Anwendbarkeit der im Abschnitt 3.2.2 synthetisierten polymeren NHC-Rhodiumkomplexe für die wässrige Katalyse aufzuzeigen, wurden weitere Rh-katalysierte C-C Knüpfungsreaktionen untersucht.

3.2.4.1 Konjugate Rh-katalysierte 1,4-Addition von Boronsäuren an elektronenarme Alkene

Grundlagen der Rh-katalysierten 1,4-Addition von Boronsäuren an elektronenarme Alkene wurden bereits in Abschnitt 3.1.3 besprochen. Im Folgenden wurden die Poly(2-oxazolin)-geträgerten NHC-Rhodiumkomplexe in dieser neuen Reaktion getestet. In der Benchmarkreaktion von Phenylboronsäure und Cyclohexenon in Wasser als Reaktionsmedium wurden, wie in Abbildung 3.27 gezeigt, bemerkenswert hohe Aktivitäten beobachtet (TOF-Werten um 800 h^{-1}), die deutlich über den bis dato in der Literatur berichteten Werten liegen⁹⁷⁻¹⁰⁰. Eine kinetische Untersuchung (vgl. Diagramm in Abbildung 3.27) zeigt, dass der polymere NHC-Rhodiumkomplex ohne nennenswerte Induktionsperiode aktiv ist.

Rhodium-katalysierte Reaktionen



Eintrag	Katalysatorbeladung	Zeit in h	Umsatz in %	TOF in h ⁻¹	TON
	in mol %				
1	0.2	1.5	100	330	500
2	0.05	0.25	8	640	160
3	0.05	0.42	15	720	300
4	0.05	0.75	30	800	600
5	0.05	1	44	880	880
6	0.05	2	65	650	1300
7	0.05	5	100	400	2000
8	0.01	20	73	365	7300

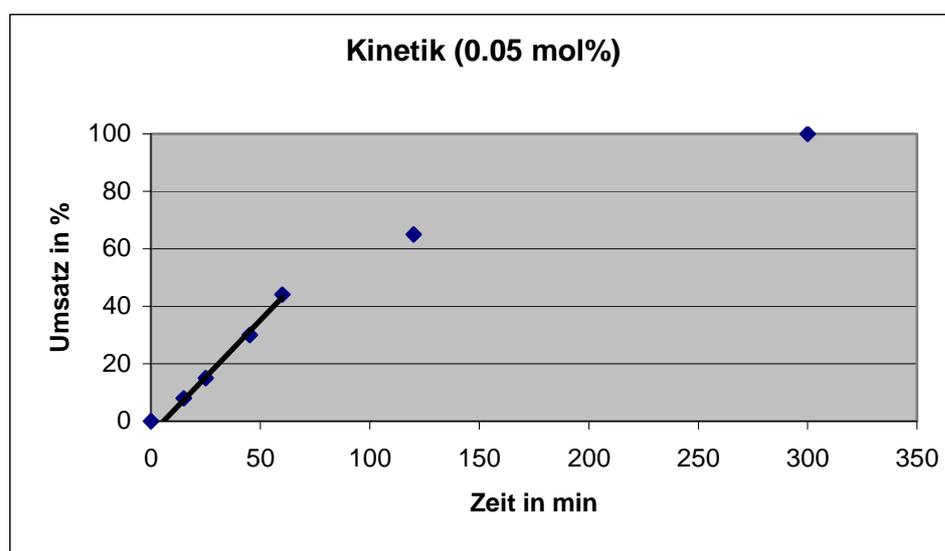
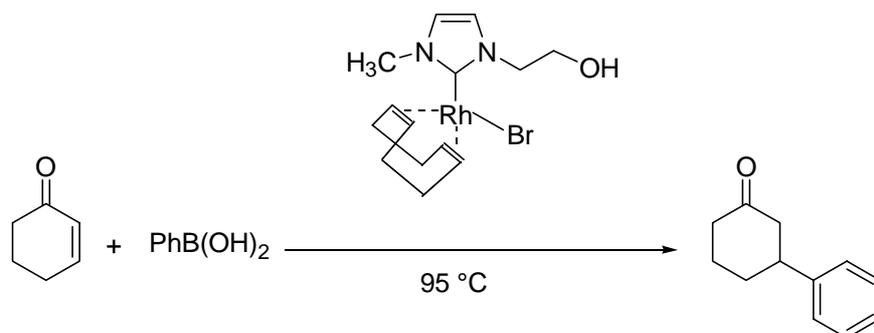


Abb. 3.27: Untersuchung der konjugaten Addition von Phenylboronsäure an Cyclohexenon, katalysiert durch den polymeren NHC-Rhodiumkomplex **1**.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Um die Ursache dieser Aktivitätssteigerung verglichen mit den Literaturergebnissen zu untersuchen, wurden Vergleichsexperimente mit dem unfixierten, niedermolekularen Katalysatorkomplex angestellt (vgl. Abbildung 3.28). Interessanterweise waren dabei die Aktivitäten in Mischungen aus organisches Lösemittel und Wasser (z. B. DMF /Wasser 6:1), wie sie bisher überwiegend für diese Reaktion verwendet wurden, um 2 Größenordnungen geringer als in reinem Wasser. In Dioxan/Wasser Mischungen wurde zudem Rhodiumabscheidung beobachtet, was ansonsten mit den NHC- Rhodiumkomplexen auch nach langen Reaktionszeiten nicht beobachtet wurde. Der entscheidende Einflussfaktor ist damit im verwendeten Lösemittel zu sehen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit in reinem Wasser am höchsten ist. Ein Vergleich von Eintrag 5 in Abbildung 3.27 und Eintrag 4 in Abbildung 3.28 zeigt, dass die Trägerung am Poly(2-oxazolin) nur einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion hat (mittlere TOFs von 880 h^{-1} für den polymergeträgerten versus 1240 h^{-1} für das niedermolekulare Analogon unter sonst gleichen Bedingungen). Angesichts der Wasserlöslichkeit der Substrate (Cyclohexenon ist bereits bei Raumtemperatur hervorragend wasserlöslich, Phenylboronsäure zumindest bei der Reaktionstemperatur von nahe 100 °C löslich) dürfte die Reaktion eher in der wässrigen Bulkphase als in den Mizellkernen ablaufen, so dass die löslichkeitsvermittelnde Wirkung der Polymermizellen in diesem Fall keine nennenswerte Rolle spielt



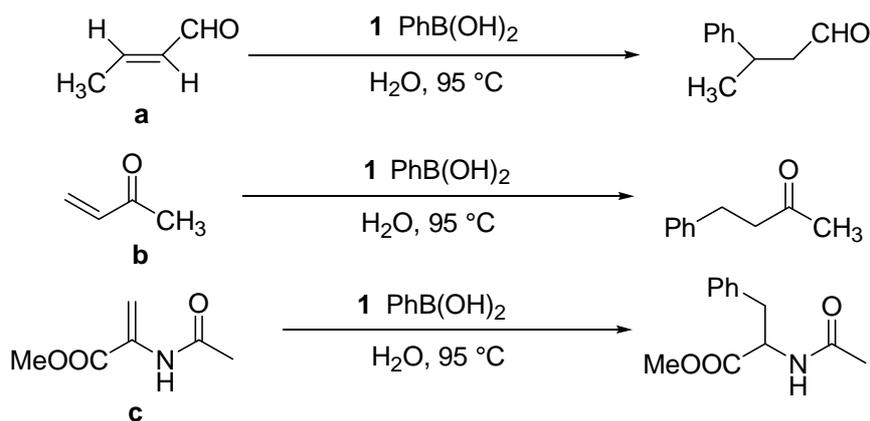
Eintrag	Katalysatorbeladung in mol%	Lösemittel	Zeit in h	Umsatz in %	TOF in h^{-1}	TON
1	2	DMF/H ₂ O 6:1	6	31	2.6	16
2*	0.2	Dioxan/H ₂ O 10:1	3.5	6	8.6	30
3	0.2	H ₂ O	1.5	100	330	500
4	0,05	H ₂ O	1	62	1240	1240

*Abscheidung von metallischen Rhodium

Abb. 3.28 Vergleichsexperimente mit dem niedermolekularen Katalysator.

Andererseits verdeutlicht dieses Beispiel, dass die Verwendung löslicher Poly(2-oxazolin)-Träger auch im Falle schneller Reaktionen zumindest nicht zu den bei heterogenen Systemen häufigen, ausgeprägten Diffusionshemmungen führt. Mit ähnlich hoher Aktivität wie Cyclohexenon lassen sich auch Methylvinylketon und Crotonaldehyd umsetzen, vgl. Abbildung 3.29, während das elektronenreichere Enamid Acetamidoacrylsäuremethylester¹¹⁴ nur sehr träge reagiert.

Der polymere Katalysator **2** mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC-Liganden weist ähnlich wie in der Hydroformylierung von 1-Octen auch in der konjugaten Addition von Phenylboronsäure an Cyclohexenon eine deutlich geringere Aktivität auf (vgl. Abbildung 3.27 Eintrag 8 und Abbildung 3.30).



Substrat	Katalysatorbeladung	Zeit	Umsatz	TOF	TON
	in mol%	in h	in %	in h ⁻¹	
a	0.1 mol %	3	66	220	660
b	0.2 mol %	1.5	100	333	500
c	0.2 mol %	1.5	4	13	20

Abbildung 3.29: Variation des Alkensubstrats.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

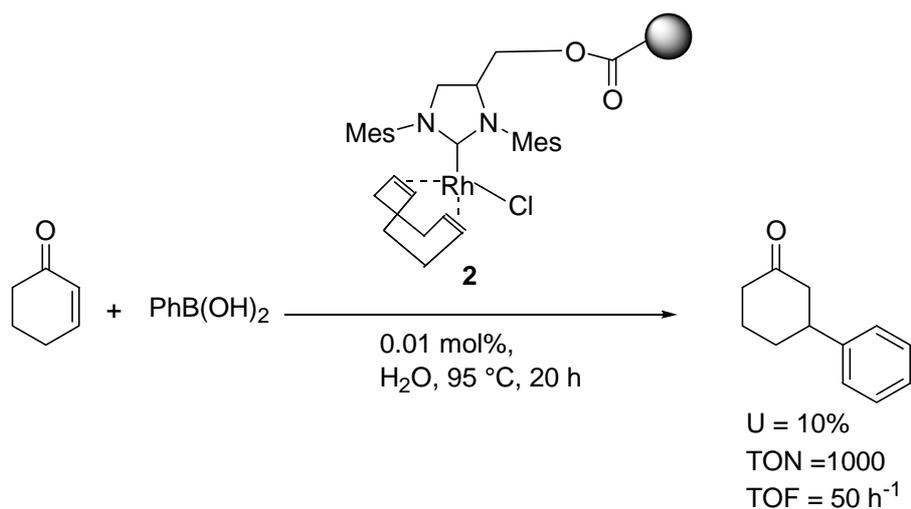


Abbildung 3.30: Variation des Katalysators.

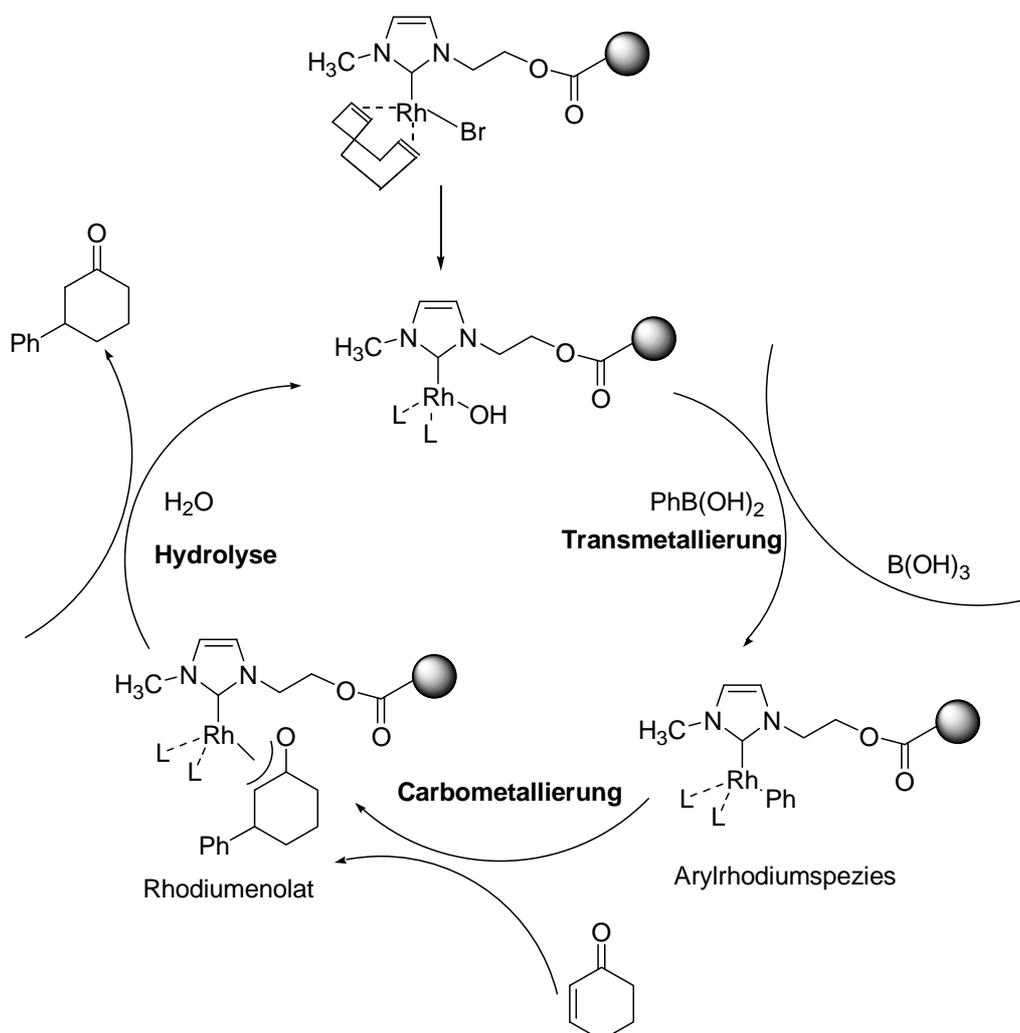


Abb. 3.31: Mechanismvorschlag für die Rhodiumkatalysierte, konjugate Addition am Beispiel der Reaktion von Cyclohexenon mit Phenylboronsäure, katalysiert durch den polymeren Katalysator **1**.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

Obwohl der exakte Mechanismus der Rhodium-katalysierten, konjugaten Addition noch Gegenstand der aktuellen Forschung ist, scheint die Transmetallierungsreaktion der Arylboronsäure mit einer Hydroxy-Rhodiumspezies unter Bildung einer Arylrhodiumspezies ein plausibler Schlüsselschritt zu sein. Als Folgeschritte schließen sich eine Carbo-metallierungsreaktion unter Bildung eines Rhodiumenolats und dessen Hydrolyse logisch an. Abbildung 3.31 zeigt diesen aus der Literatur übernommenen Mechanismuskandidat¹¹⁵ an Hand der Reaktion von Phenylboronsäure und Cyclohexanon katalysiert wiederum durch den Poly(2-oxazolin)-getragerten NHC-Rhodiumkomplex **1**.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundene, sehr ausgeprägte Beschleunigung der Reaktion in reinem Wasser als Reaktionsmedium könnte neben der erleichterten Hydrolyse des Rhodiumenolats in der begünstigten Bildung von Hydroxy-Rhodiumspezies begründet liegen, die durch potentiell koordinierende Lösemittel wie DMF möglicherweise unterdrückt wird.

3.2.4.2 Grignardartige Reaktionen

Eine neue grignardartige Reaktion in Wasser als Reaktionsmedium wurde 2000 von *Li* und *Meng* beschrieben. Mit dem einfachen Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ als Katalysator werden dabei Trimethylarylstannane mit Aldehyden zu den nukleophilen Additionsprodukten umgesetzt.^{116, 117}

Der polymere Komplex **1** katalysiert die Addition von Phenyltrimethylstannan an Benzaldehyd unter Bildung von Diphenylmethanol (vgl. Abbildung 3.32). Ein Vergleich mit den Literaturdaten für diese Reaktion aus Abbildung 3.31 zeigt Geschwindigkeitsvorteile für den polymergetragenen, amphiphilen NHC-Rhodiumkomplex im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$.

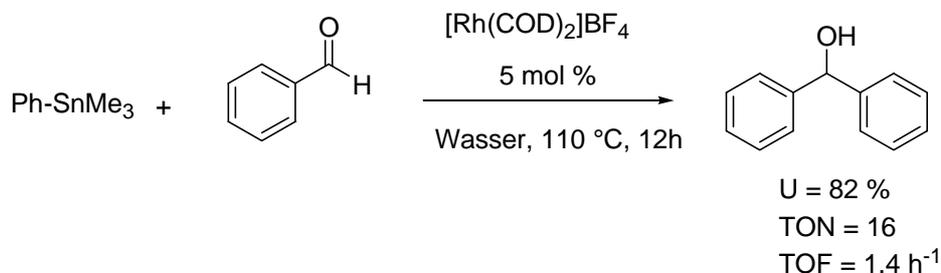


Abb. 3.32: Grignardartige Reaktion – Literaturdaten.¹¹⁶

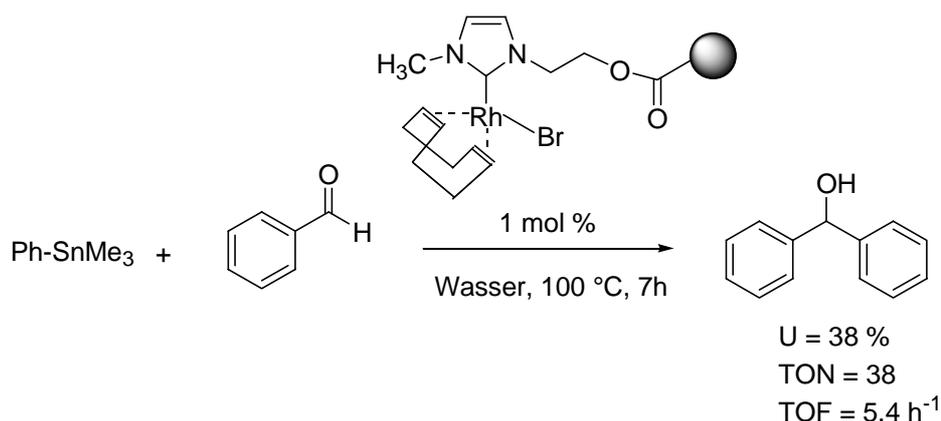


Abb. 3.33: Grignardartige Reaktion katalysiert durch **1**.

3.2.4.3 Polymerisation von Phenylacetylenen

Die durch einfache Rhodium-Alkenkomplexe wie z. B. $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ katalysierte wässrige Polymerisation von Phenylacetylenen ist seit 1997 bekannt. Interessanterweise verläuft die Reaktion in Wasser mit verbesserter Aktivität und Stereoselektivität, so dass Polyacetylene mit hohen cis-Anteilen gewonnen werden können. Das gebildete Polymer fällt dabei während der Reaktion aus und kann durch Filtration abgetrennt werden.¹¹⁸

Als aktives System für diese Reaktionsklasse erwies sich der wasserlösliche Poly(2-oxazolin) geträgerte Komplex **1**, wie die in Abbildung 3.34 dargestellten Ergebnisse zeigen.

Anders als bei den literaturbekannten Systemen entsteht das Produkt dabei in Form eines tieforangenen Latex. Der amphiphile Polyoxazolin-Träger eröffnet somit einen prinzipiellen Zugang zu wässrigen Polyphenylacetylenlatices (vgl. auch Kapitel 4.3.3.3), wenngleich die Stabilität des Latex unter den gewählten Bedingungen, insbesondere der großen Monomermenge, noch beschränkt war. Im Falle des polymeren Katalysators **2** mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC-Liganden wurde eine gebremste Aktivität bei unverändertem cis-Anteil von rund 80 % beobachtet.

Der Phenylsubstituent im Monomer ist entscheidend für den Reaktionserfolg. Versuche mit den aliphatischen Alkinen 1-Octin, 3,3-Dimethyl-1-butin, Acetyldicarbonsäuremethylester und 3-Butin-1-ol führten zu keiner Polymerbildung.

Rhodium-katalysierte Reaktionen

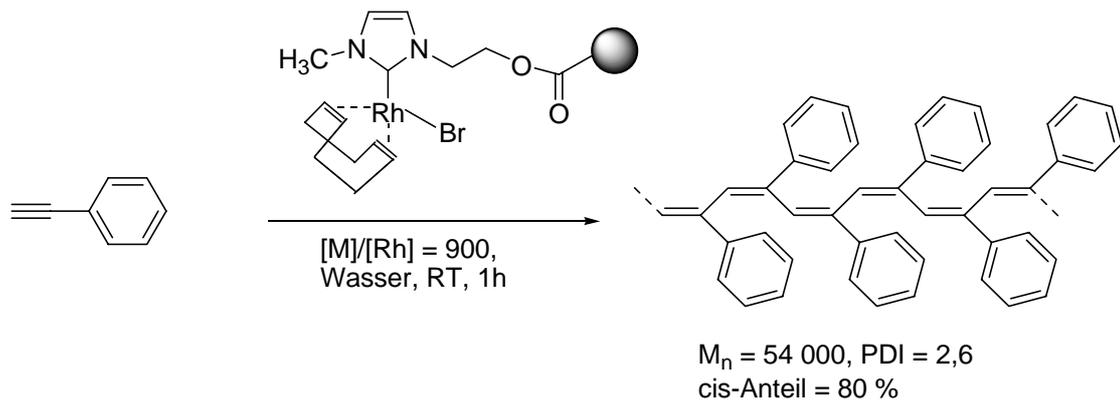


Abb. 3.34: Wässrige Polymerisation von Phenylacetylen.

4 Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse

4.1 Überlegungen zur Synthesestrategie

Die Alkenmetathese gilt heutzutage als eine der mächtigsten C-C verknüpfenden Reaktionen der modernen organischen Chemie.¹¹⁹⁻¹²¹ Wesentlicher Anstoß für die stürmische Entwicklung der letzten Jahre war dabei die Entdeckung molekular-definierter Rutheniumkatalysatoren^{122,123}, die eine hohe Toleranz gegenüber Feuchtigkeit, Luft und funktionellen Gruppen aufweisen und damit wesentlich angenehmer in der Handhabung sind als die auf frühen Übergangsmetallen basierenden Systeme, wie die bekannten Schrock-Katalysatoren^{124,125}. Während die Aktivität des Grubbs-Katalysators erster Generation für viele anspruchsvollere Anwendungen noch zu gering war, brachte die Einführung von NHC-Liganden (vgl. hierzu Abschnitt 1.4) einen entscheidenden Durchbruch.⁴⁵⁻⁴⁷

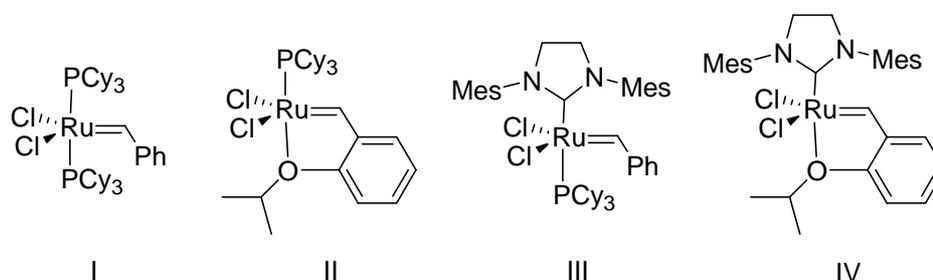


Abb. 4.1: Moderne Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren (I Grubbs Katalysator erster Generation, II Hoveyda-Grubbs Katalysator erster Generation, III Grubbs Katalysator zweiter Generation, IV Hoveyda-Grubbs Katalysator zweiter Generation).

Für die angestrebte Trägerung an amphiphilen Poly(2-oxazolin)en erschien der phosphanfreie Hoveyda-Grubbs Katalysator zweiter Generation⁸⁶ (vgl. Abbildung 4.1, IV) besonders attraktiv. Abbildung 4.2 zeigt die prinzipiellen Möglichkeiten zur Trägerfixierung für dieses System.

Trägerung des Grubbs-Hoveyda Katalysators 2. Generation

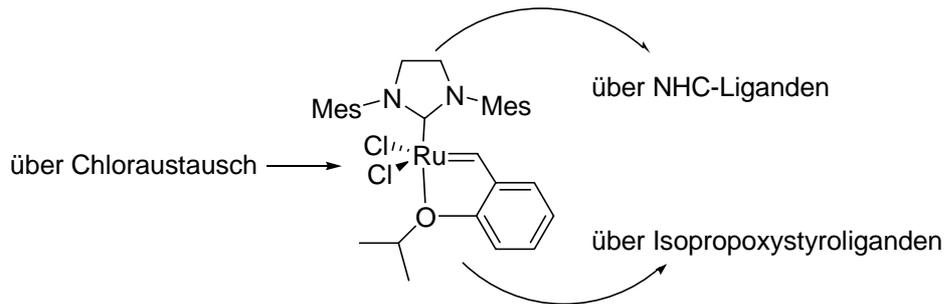


Abb. 4.2: Trägerungsmöglichkeiten des Hoveyda-Grubbs Katalysators zweiter Generation.

*Yao*³⁵ (vgl. Abbildung 1.5) und *Blechert et al.*¹²⁶ nutzten erfolgreich den Isopropoxystyrolliganden für die Trägerung an löslichen Polymeren. Diese Systeme sind mechanistisch als Boomerangsysteme anzusehen. Die aktive Rutheniumalkylidenspezies verlässt während der katalytischen Reaktion den Träger, was auf Grund der homogenen Bedingungen hohe Aktivitäten sicherstellt. Die Chelateigenschaften des Liganden gewährleisten nach der Katalyse einen effizienten Wiedereinfang des Metalls, so dass der Katalysator wiedergewonnen werden kann und metallfreie Produkte erhalten werden (vgl. Abb. 4.3).

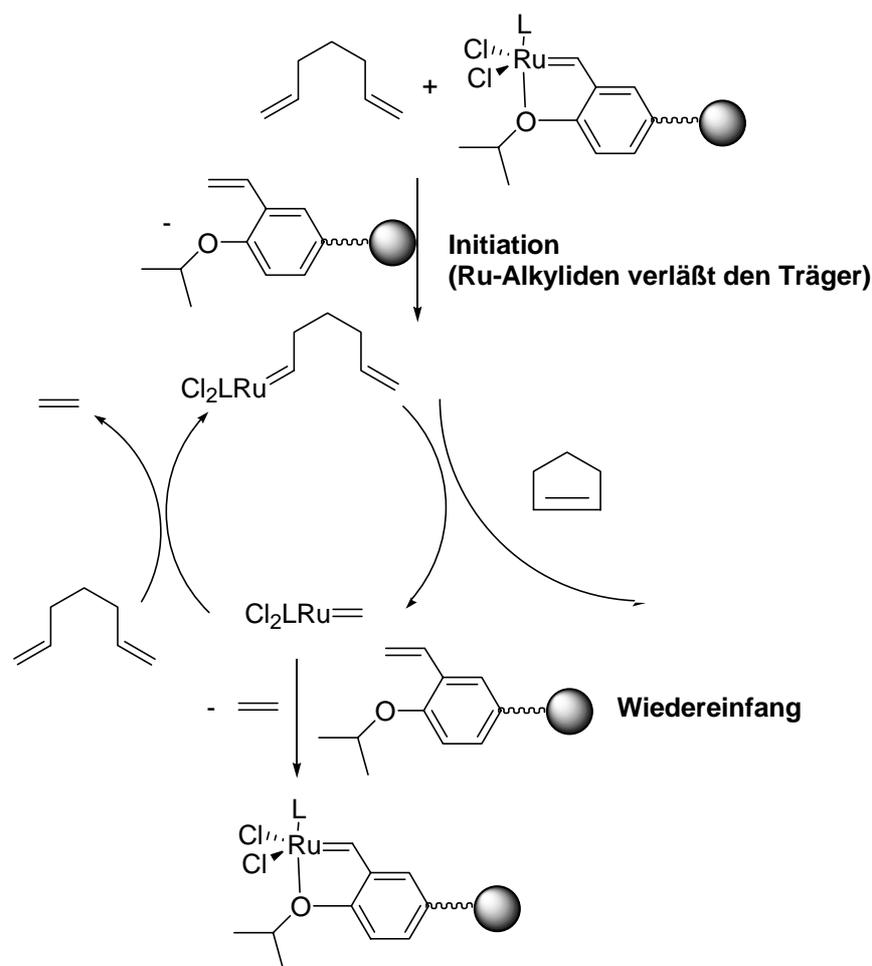


Abb. 4.3: Mechanistische Vorstellungen zu Isopropoxystyrol-basierten Boomerangsystemen am Beispiel der Ringschlussmetathese von 1,6-Heptadien ($\text{L} = \text{PCy}_3$ oder NHC).^{35, 126, 127}

Die erfolgreiche Übertragung dieses Konzepts auf amphiphile Poly(2-oxazolin)träger wird im folgenden Abschnitt 4.2 dargestellt.

Eine permanente Fixierung von Ruthenium-basierten Metathesekatalysatoren wurde erstmals über den NHC-Liganden erreicht (vgl. Abbildung 1.2).³² Das von *Blechert* für die Trägerung an Polystyrol entwickelte Syntheseprotokoll lies sich jedoch nicht auf Poly(2-oxazolin)e übertragen. Das an Poly(2-oxazolin) gekuppelte Imidazoliumsalz liess sich weder mit dem Grubbs-Katalysator noch mit dem Grubbs-Hoveyda-Katalysator erster Generation in gewünschter Weise zur Reaktion bringen. Aufgrund der großen Zahl amidischer Strukturen im Träger kommt es zu nicht kontrollierbaren Nebenreaktionen der Carbenzwischenstufe.

Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse

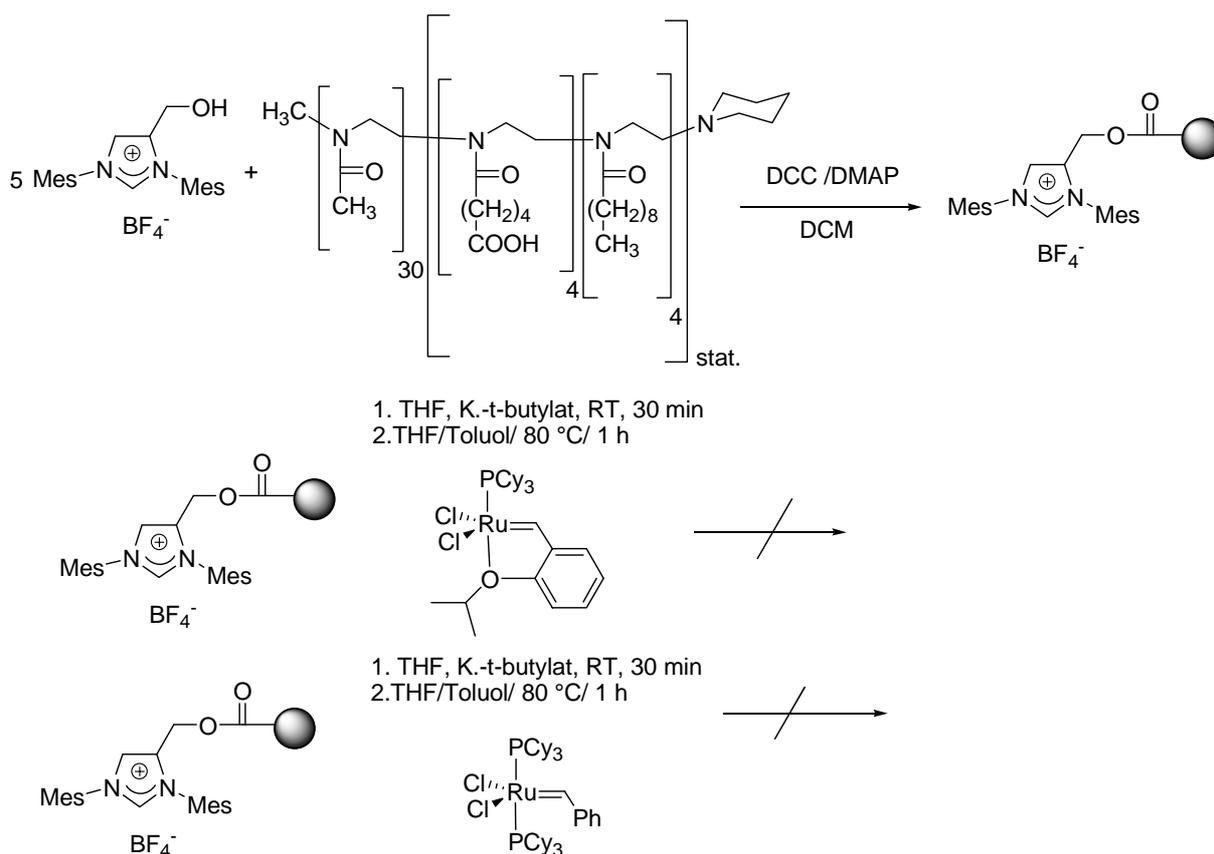


Abb. 4.4: Gescheiterte Trägerungsversuche über den NHC-Liganden.

Ein erfolgreiches neues Konzept zur Aktivitätssteigerung und einfachen Trägerung von Grubbs-Hoveyda-Systemen beruht auf dem Austausch der Chloroliganden durch elektronenziehende Gruppen, insbesondere fluorierte Carboxylate.¹²⁸⁻¹³⁰ In Kooperation mit *Krause* und *Buchmeiser* konnte, wie in Abschnitt 4.3 dargestellt wird, diese Chemie erfolgreich auf amphiphile Poly(2-oxazolin)e als Trägermaterialien übertragen werden und auf diese Weise auch ein Zugang zu permanent-fixierten Systemen erschlossen werden.⁷⁸

4.2 Fixierung von Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren über den Isopropoxystyrolliganden

4.2.1 Synthese der polymeren Katalysatoren

Der in Abschnitt 2.5.2 beschriebene Isopropoxystyrol-Makroligand wurde durch Reaktion mit einem Äquivalent des Grubbs Katalysators zweiter Generation in den polymer-gebundenen Katalysator **3** überführt (vgl. Abbildung 4.5). Nach Umfällen aus Diethylether wurde der polymer-geträgerte Katalysator in Form eines tiefgrünen Feststoffs erhalten, der sich in Wasser und polaren organischen Lösemitteln wie DCM, Chloroform oder DMF hervorragend löst.⁸¹

Bei Ruthenium-basierten Metathesekatalysatoren stellt das Signal des Benzylidenprotons im ¹H-NMR-Spektrum eine äußerst empfindliche Sonde dar. Bereits geringfügige Veränderungen in der Ligandensphäre des Rutheniums führen zu deutlichen Veränderungen der chemischen Verschiebung. Das Spektrum von **3** zeigt ein einziges, polymer-bedingt verbreitertes Benzylidensignal bei 16.3 ppm, das typisch für den Hoveyda-Grubbs Katalysator 2.Generation ist (Eduktkomplex bei 19.2 ppm!). Die selektive Reaktion liefert somit eine einzige wohldefinierte polymer-gebundene Alkylidenspezies. Die analytischen Vorteile der löslichen Poly(2-oxazolin)träger als ideale Modellsysteme etwa im Vergleich zu unlöslichem Merrifield-Polystyrol werden an diesem Beispiel deutlich.

¹H-NMR und ICP-OES zeigen eine Beladung von 0.75-0.80 Einheiten, was einer Effizienz von rund 75%-80% für den letzten Schritt der Synthese entspricht. Die Metallbeladung wurde bewusst niedrig gehalten, um überschüssige Ligandfunktionen für den effizienten Wiedereinfang des Rutheniums nach den Katalysen zu erhalten (vgl. Abbildung 4.3 und Abschnitt 4.2.2). Abbildung 4.6 zeigt das vollständige ¹H-NMR-Spektrum von **3** mit Signalzuordnung. Für die Bestimmung der Beladung bieten sich die Signale **8**, **10** und **13** des geträgerten Komplexes relativ zu Signal **1** des Polymers an.

Eine Modifizierung der elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums von Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren ist durch nachträglichen Austausch der Chloroliganden durch elektronenziehende Gruppen möglich.¹²⁸ Durch Reaktion mit Silbertrifluoracetat und Thalliumpentafluorphenolat konnten auf diese Weise die in Abbildung 4.5 dargestellten polymeren Katalysatoren **4** und **5** erhalten werden. Die Substitution der Chloroliganden lässt sich dabei auf einfache Weise anhand der veränderten Signallage des Benzyliden-Protons

Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse

verfolgen, wie Abbildung 4.7 zeigt. Die Reaktion von **3** mit vier Äquivalenten Silbertrifluoracetat führte zunächst zu einer Mischung von einfach und zweifach „gebissenen“ Produkt (Abbildung 4.7 **b**). Nach der Zugabe von weiteren 6 Äquivalenten Silbersalz verschwand das Signal der einfach-reagierten Spezies (Abbildung 4.7. **c**). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den (sehr ähnlichen) Verschiebungen der analogen, niedermolekularen Komplexe.^{128,131}

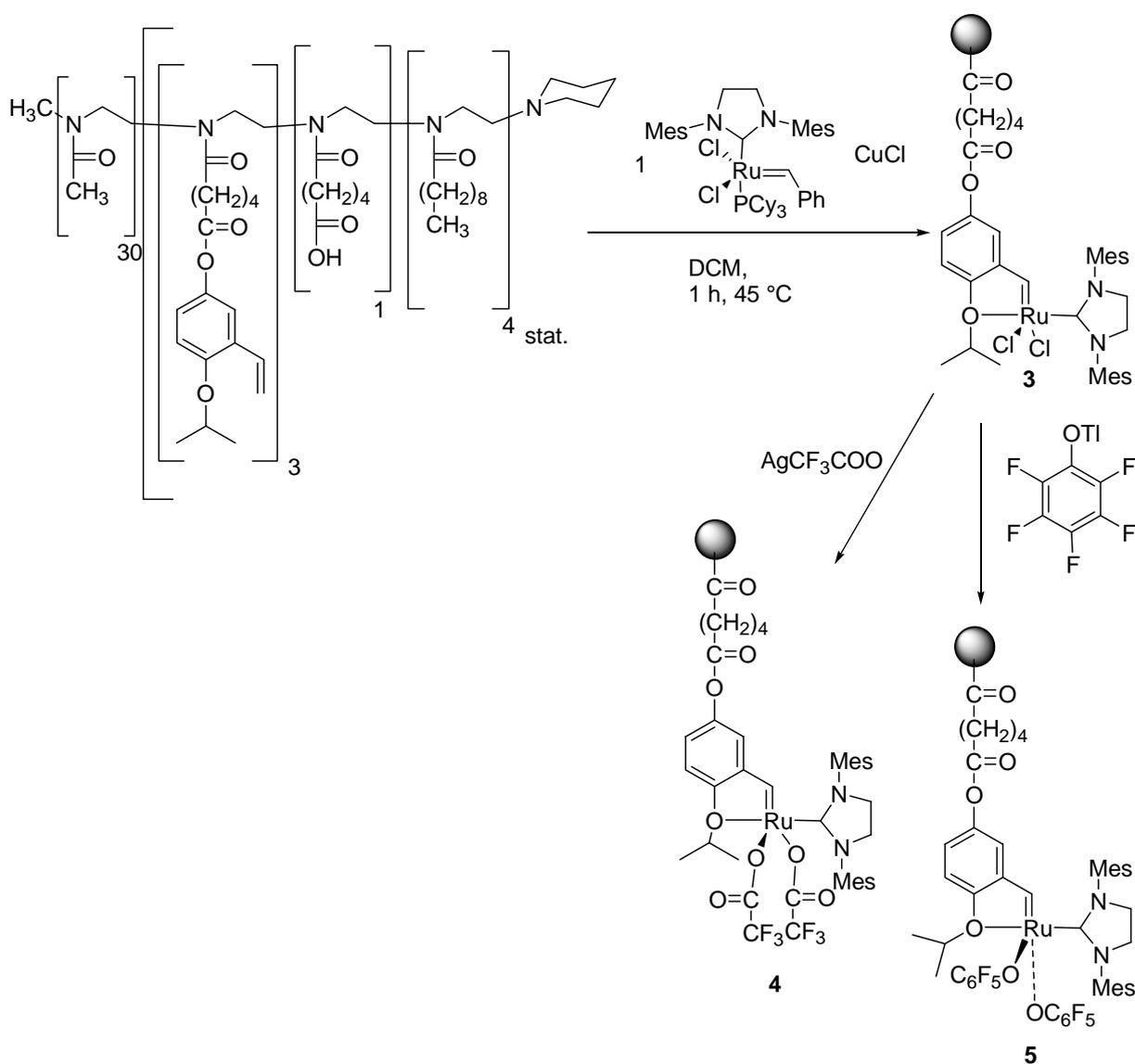


Abb. 4.5: Trägerung des Grubbs-Hoveyda Katalysators zweiter Generation über den Isopropoxy-styrolliganden und Modifizierung durch Chloraustausch.

Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse

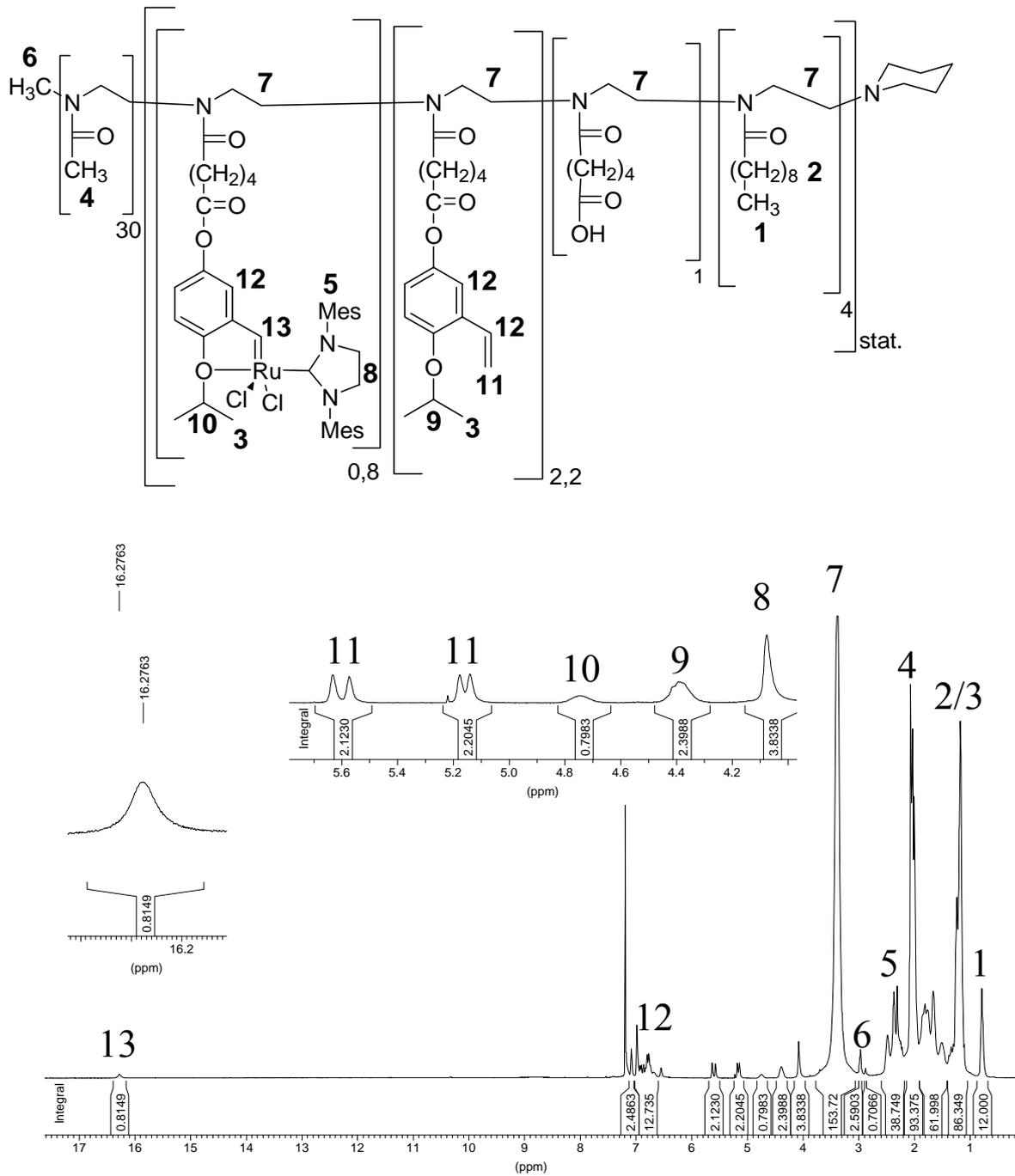


Abb. 4.6: ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) Spektrum des geträgerten Grubbs-Hoveyda-Katalysators **3** mit Signalzuordnung.⁸¹

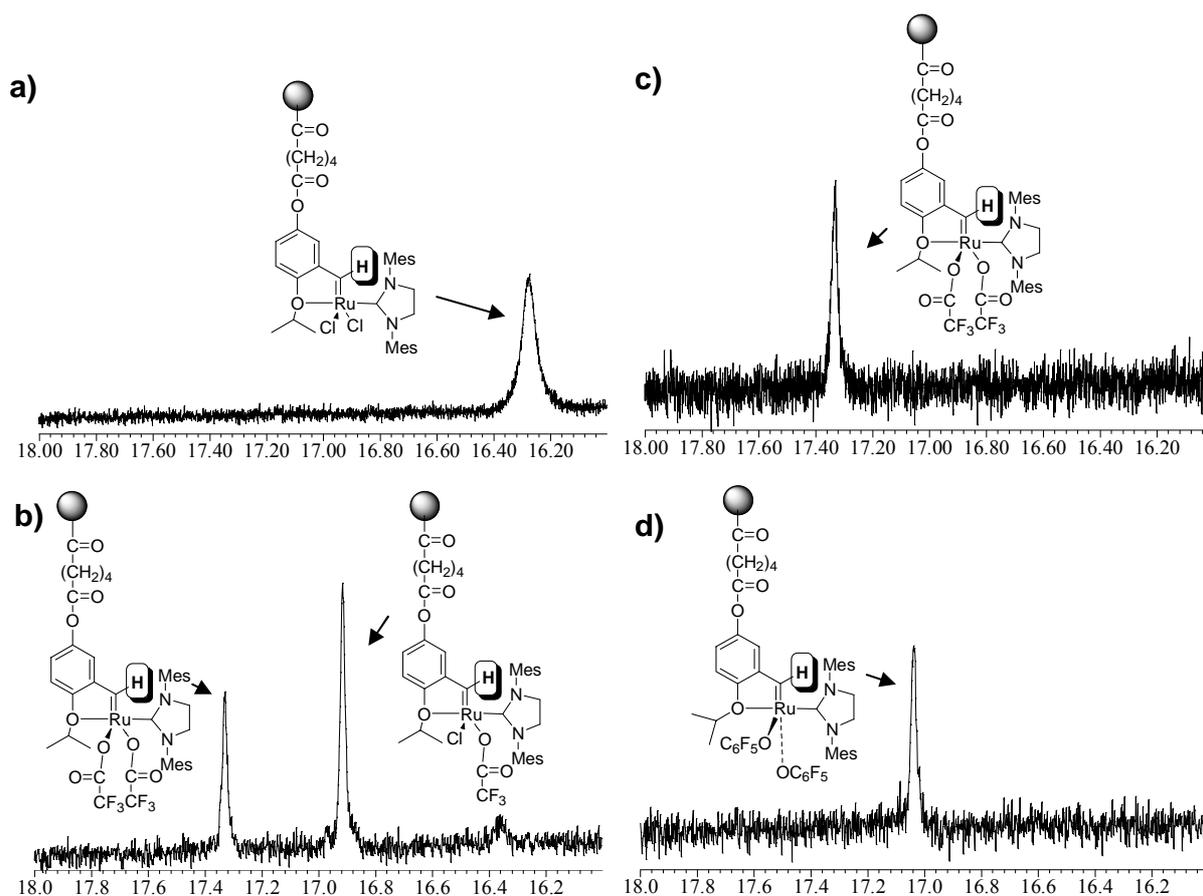


Abb. 4.7: Benzyliden-Bereich des ^1H -NMR-Spektrums der polymeren Katalysatoren **3**, **4** und **5** (a, c und d).

Die erfolgreiche Trägerung lässt sich auch an den ansteigenden Molmassen in der GPC ablesen (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: GPC-Daten für den Isopropoxystyrol-Makroliganden, die daraus synthetisierten polymeren Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren **1** und **2** und die Precursorpolymere.

	M_n	M_w	PDI
	in g/mol	in g/mol	
$\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOMe})_4\text{Pip}$	3880	5030	1.30
$\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$	2870	3460	1.21
Isopropoxystyrolmakroligand	4920	5640	1.15
Polymerer Katalysator 3	5510	6230	1.13
Polymerer Katalysator 4	5600	6170	1.10

Für Vergleichszwecke wurden, wie in Abbildung 4.8 dargestellt ist, ausgehend vom freien 5-Hydroxy-2-Isopropoxystyrol die Komplexe **3'** und **4'**, als niedermolekulare Analoga zu **3** und **4** synthetisiert. Der Versuch Komplex **3'** an den Carbonsäure-funktionalisierten Träger zu koppeln, führte unter den für den Liganden erfolgreichen Standardbedingungen zur Zersetzung des Rutheniumalkylidens.

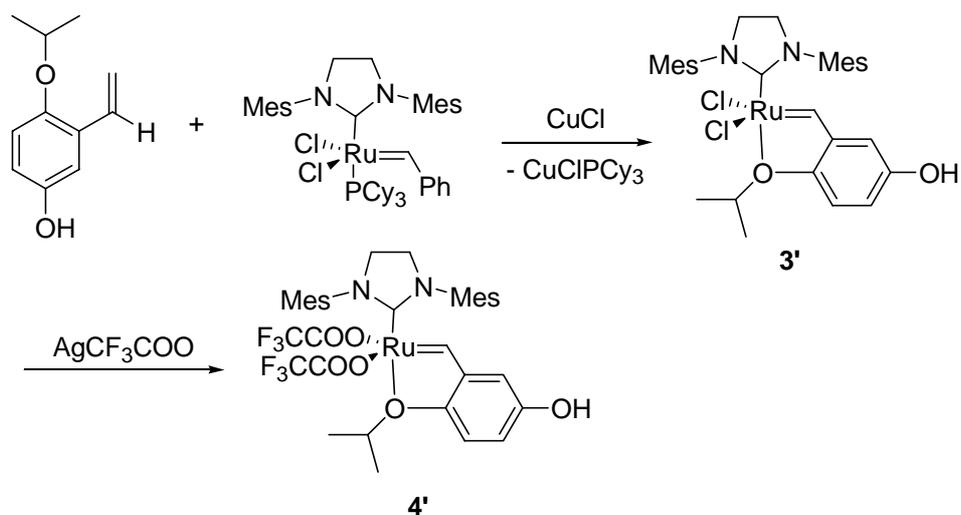


Abb. 4.8: Synthese niedermolekulare Vergleichskomplexe ausgehend von 5-Hydroxy-2-Isopropoxystyrol.

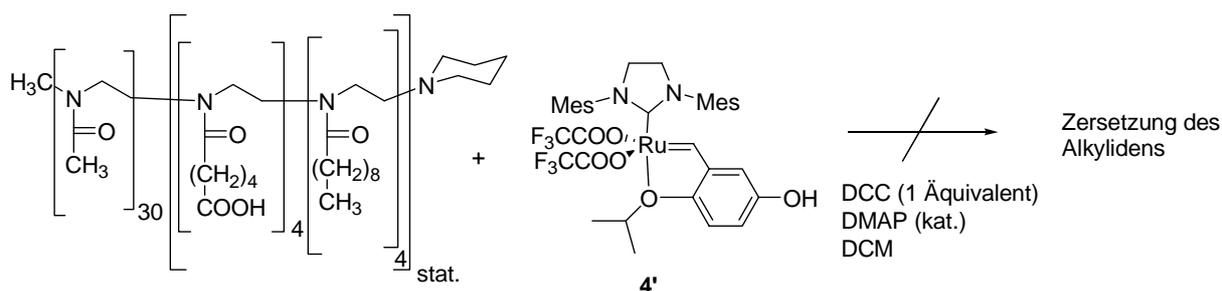


Abb. 4.9: Fehlgeschlagener Syntheserversuch von **4** durch Trägerung von **4'**.

4.2.2 Ringschlußmetathesen in wässrig-mizellarem Medium

4.2.2.1 Ringschlussmetathesen in protischen Medien- ein Literaturüberblick

Die Ringschlussmetathese (RCM) hat sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Werkzeug der modernen organischen Chemie entwickelt.¹³² Besonders im Bereich der Naturstoffsynthese wird diese leistungsfähige Reaktion heutzutage oft als entscheidender Schlüsselschritt eingesetzt. Trotz der erhöhten Stabilität der Ruthenium-basierten Homogenkatalysatoren bleiben Ringschlussreaktionen in Wasser bzw. allgemeiner in protischen Medien, die besonders in Hinblick auf wasserlösliche, biologisch interessante Substrate wünschenswert sind, jedoch problematisch.

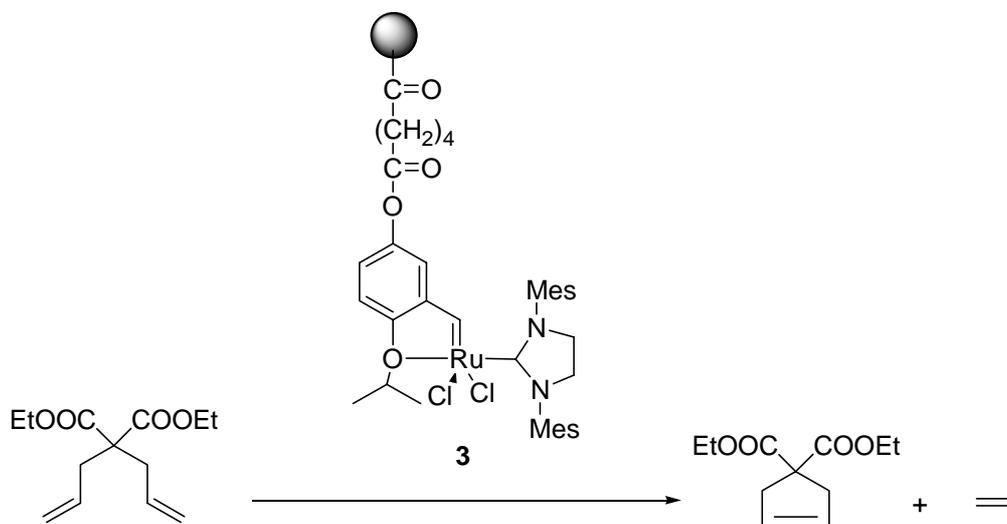
Pionierarbeit auf dem Gebiet wurde von *Grubbs* geleistet, der durch Modifizierung des Phosphanliganden zwei wasserlösliche Analoga des Grubbs-Katalysators erster Generation synthetisierte.¹³³ Mit diesen hochgradig luftempfindlichen Komplexen wurden die ersten Ringschlussmetathesen in Methanol und Wasser durchgeführt. Einfache α,ω -Diene konnten dabei jedoch nicht umgesetzt werden, da die unter Katalysebedingungen gebildete, aktive Rutheniummethyliden-Spezies in protischen Medien nicht stabil ist. Lediglich Monomere mit einer internen Doppelbindung, bei denen die aktive Spezies stabilisiert ist, konnten mit allerdings geringen Aktivitäten und TON-Zahlen < 20 umgesetzt werden. Etwas bessere Ergebnisse erzielte *Sinou*.¹³⁴ Mit dem herkömmlichen wasserunlöslichen Grubbs-Katalysator wurden TON-Werte bis 55 in der Ringschlussmetathese von Diethyldiallylmallonat (DEDAM) und anderen Dienen erreicht. Da dabei jedoch das flüssige Substrat und der Katalysator in Wasser unlöslich sind, erscheint es wahrscheinlich, dass die Reaktion in den Monomertröpfchen abläuft, nicht in der wässrigen Bulkphase, was die im Vergleich zu *Grubbs* besseren Ergebnisse erklärt.

Die erhöhte Stabilität und Aktivität von NHC-basierten Systemen wurde von *Blechert* in zwei aktuellen Arbeiten genutzt. Durch Immobilisierung eines Hoveyda-Grubbs-Katalysators an einem hydrophilen PEGA-NH₂ Harz wurde das erste heterogene System für wässrige RCM-Reaktionen erhalten. Die Aktivitäten blieben jedoch auch in diesem Fall gering (maximale TON-Zahlen um 20 bei langen Reaktionszeiten von 12 Stunden) und erneut konnten nur bestimmte Diene in Wasser umgesetzt werden. Über Recycling-Versuche des Katalysators wurde in diesem Zusammenhang nicht berichtet.¹³⁵ In Ringschlussreaktionen mit dem Hoveyda-Grubbs Katalysator 2.Generation oder modifizierten Systemen in verschiedenen protischen Medien wurden maximale TON-Werte von kleiner 30 erzielt.¹³⁶

4.2.2.2 Katalyseexperimente

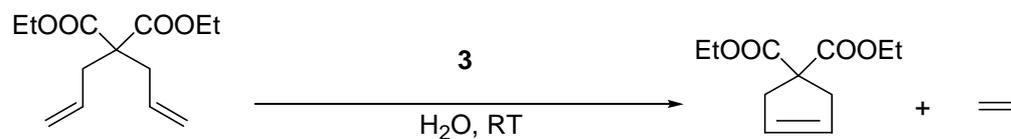
Der amphiphile, polymer-geträgerte Katalysator **1** wurde zunächst in der Ringschlussmetathese des Standardsubstrats DEDAM bei Raumtemperatur eingesetzt (vgl. Tabelle 7). Ein Vergleich verschiedener polarer Lösemittel (Tabelle 7, Einträge 1-5) zeigte, dass die Reaktion in Wasser am schnellsten verläuft. Bei einer mittleren Katalysatorbeladung von 1 mol % wurde in Wasser nach einer Stunde ein Umsatz von 90% erreicht, während in Dichlormethan, dem üblichen Lösemittel für RCM-Reaktionen, nur ein Umsatz von 81 % erreicht wurde. Die Reaktion konnte auch erfolgreich in DMF (Eintrag 1) mit gebremster Aktivität durchgeführt werden. Völlig inaktiv war das Katalysatorsystem in der ionischen Flüssigkeit BMI·PF₆. In diesem Medium wurde auch bei 50 °C nur ein minimaler Umsatz von 0.15 % beobachtet. Angesichts der Resultate von *Guillemin* war dies ein überraschendes Ergebnis.¹³⁷ Katalysen bei 45 °C und 0°C in Wasser zeigten, dass die Reaktion bei Raumtemperatur am besten abläuft. Temperaturerhöhung führt zu einer starken Beschleunigung der Zersetzungsreaktion der Alkyldenspezies, die sich stärker auswirkt als die Beschleunigung der gewünschten Reaktion, so dass bei gleicher Katalysatorbeladung und Reaktionszeit niedrigere Umsätze erreicht werden. Eine Absenkung der Reaktionstemperatur führt zwar zu einer Verlangsamung der Katalysatordeaktivierung. Die produktbildende Metathesereaktion wird jedoch in gleichem Maße gebremst, so dass keine Verbesserung erzielt wird. Bei einer niedrigen Katalysatorbeladung von 0.1 mol % wurde ein Umsatz von 39% entsprechend einer maximalen TON von 390 erreicht, der bisher höchste erreichte Wert in einer wässrigen Ringschlussmetathese (Tabelle 7, Eintrag 10). Obwohl sich der Katalysator danach völlig zersetzt hatte, konnte durch Extraktion mit Pentan und Eindampfen der organischen Phase ein farbloses Öl (Gemisch aus Edukt/Produkt) gewonnen werden. ICP-Messungen ergaben einen Metallaustrag von weniger als 0.2 % der ursprünglich eingesetzten Rutheniummenge. Als nächstes wurde die Recyclingfähigkeit des Systems bei einer mittleren Katalysatorbeladung von 1 mol % und einer Reaktionszeit von 1 h pro Zyklus untersucht (vgl. Tabelle 8). Die Produkte und nicht reagiertes Edukt wurden dazu mit einem dreifachen Überschuss an organischem Extraktionsmittel, bezogen auf die eingesetzte Wassermenge, extrahiert. Neues Substrat wurde nach jedem Zyklus nachdosiert. Die Farbe der wässrigen Katalysatorlösung änderte sich im Verlauf einiger Stunden von grün nach schwach orange, was eine allmähliche Zersetzung des Katalysatorsystems anzeigte. Als entscheidende Einflussgröße erwies sich das verwendete Extraktionsmittel. Mit Pentan wurden wesentlich bessere Aktivitäten und geringeres Leaching als mit Ethylacetat erzielt.

Tabelle 7: RCM von Diethyldiallylmalonat (DEDAM) mit dem amphiphilen, polymergeträgerten Katalysator **3**.

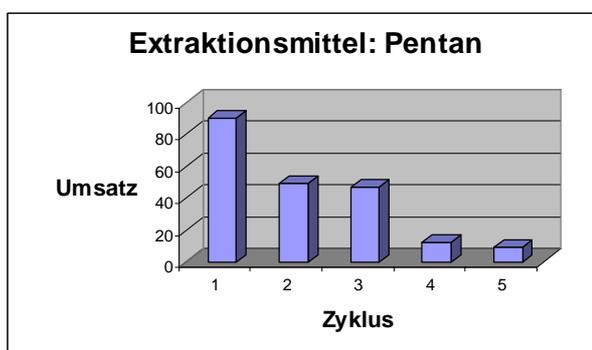
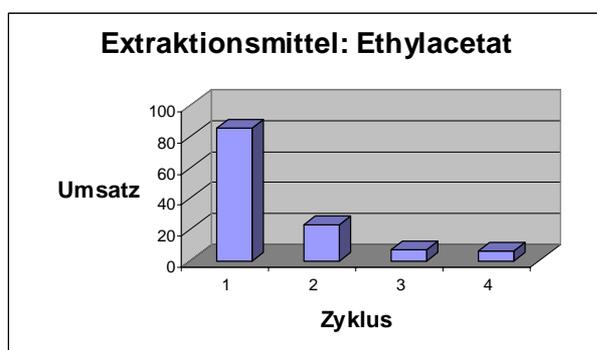


Eintrag	Katalysatorbeladung in mol%	Lösemittel	Temperatur in °C	Zeit in h	Umsatz in %
1	1	DCM	25	1	81
2	1	DMF	25	1	48
3	1	BMI·PF ₆	25	1	0
4	1	BMI·PF ₆	50	1	0.15
5	1	H ₂ O	25	1	90
6	2	H ₂ O	25	1	95
7	1	H ₂ O	45	1	49
8	0.15	H ₂ O	45	2.5	20
9	1	H ₂ O	0	1	42
10	0.1	H ₂ O	25	20	39

Tabelle 8: Recycling-Experimente.



Eintrag	Katalysatorbeladung in mol%	Zyklus	Extraktions- mittel	Zeit in h	Umsatz in %
1	1	1	EtOAc	1	85
2	1	2	EtOAc	1	23
3	1	3	EtOAc	1	7
4	0.1	4	EtOAc	72	6
5	1	1	Pentan	1	90
6	1	2	Pentan	1	49
7	1	3	Pentan	1	47
8	1	4	Pentan	1	12
9	1	5	Pentan	12	9



Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse

Um das „Schicksal“ des Katalysators mit analytischen Methoden zu verfolgen, wurde nach einem analog zu Eintrag 5, Tabelle 8 durchgeführte Experiment (H_2O , 1 mol % Ru, RT, 1h, Pentan als Extraktionsmittel) die wässrige Katalysatorphase zur Trockene eingeeengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Im Einklang mit dem beobachteten Abfall der Aktivität im 2. Zyklus (Eintrag 6) zeigt das ^1H -NMR einen etwa 50%igen Wiedereinfang des Alkylidens (vgl. Mechanismus Abbildung 4.3) durch den polymeren Träger. Die Phenylesterbindung zum Liganden ist unter den Katalysebedingungen stabil.

Zur Variation des Alkensubstrats wurden abschließend die beiden in Abbildung 4.10 dargestellten Diene eingesetzt. Die Reaktion von N,N-Diallyl-4-methylbenzolsulfonamid verlief dabei nur schleppend. Nach 1 h wurden mit 2 mol % polymeren Katalysator **1** lediglich 20 % Umsatz erreicht, obwohl das Substrat unter Standard-RCM Bedingungen ähnlich leicht reagiert wie DEDAM. Im Gegensatz dazu reagierte das unfunktionalisierte 1,7-Octadien unter den mizell-katalytischen Bedingungen am besten. Nach 2 h wurde bei einer niedrigen Katalysatorbeladung von 0.1 mol % ein Umsatz von 69 % entsprechend einer TON von fast 700 erreicht. Möglicherweise spielt hier ähnlich wie im Fall der enantioselektiven Hydrierung die Substratpolarität eine entscheidende Rolle. Jedenfalls wird auch im Fall der Ringschlussmetathese die höchste Aktivität für das unpolarste Monomer gefunden, das nach der einfachen Modellvorstellung am besten in den hydrophoben Mizellkern vordringen kann.

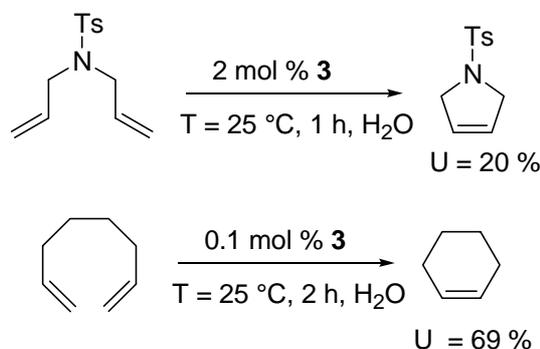


Abb. 4.10: Variation des Substrats.

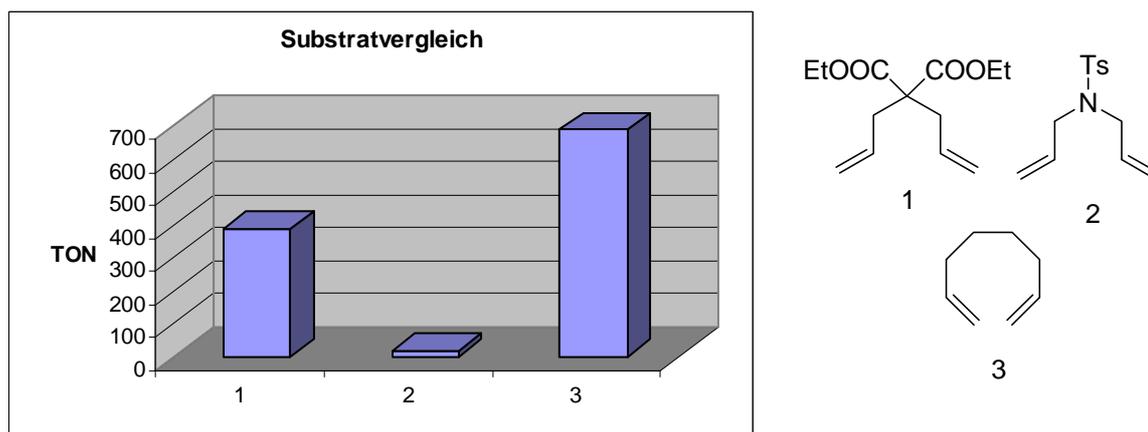


Abb. 4.11: Erreichte maximale TON-Werte in Abhängigkeit vom Substrat.

4.2.3 Polymerisation von Diethyldipropargylmalonat (DEDPM)

4.2.3.1 Allgemeines zur Cycloalkinpolymerisation

Die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen bietet einen attraktiven Zugang zu Polyacetylenen mit zyklischen Repetiereinheiten, die sich durch interessante physikalische Eigenschaften auszeichnen.^{138,139} Im Gegensatz zu herkömmlichen 1-Alkinen werden dabei ungünstige 1,3-Wechselwirkungen der Substituenten, die zu niedrigen effektiven Konjugationslängen führen, vermieden. Die Reaktion war bisher eine Domäne der extrem feuchtigkeits- und luftempfindlichen Molybdän-basierten Schrockkatalysatoren, die als bis dato einzige Systeme eine lebend-kontrollierte und hoch stereoselektive Polymerisation, gekennzeichnet insbesondere durch exklusive 6- oder 5-Ringbildung ermöglichen.¹⁴⁰⁻¹⁴⁴

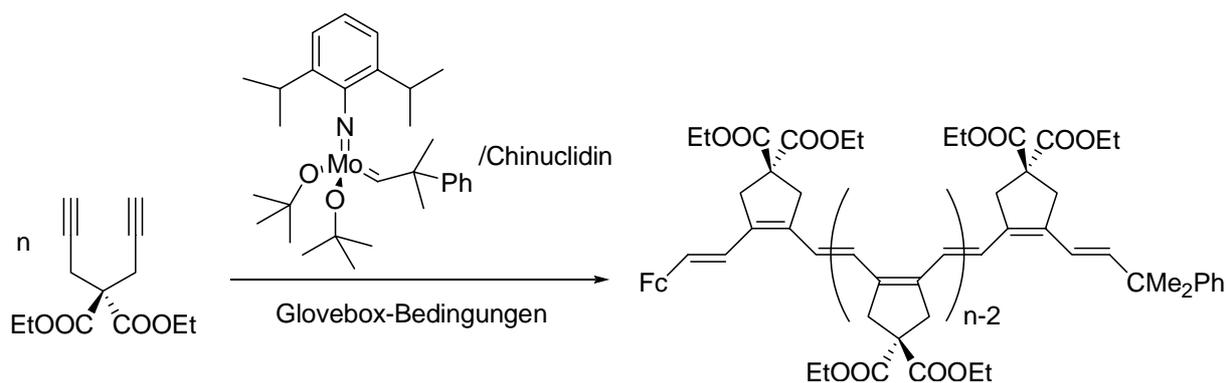


Abb. 4.12: Stereoselektive Polymerisation von DEDPM mit Schrockkatalysator.¹⁴²⁻¹⁴⁴

Kürzlich gelang in unserem Arbeitskreis über den Austausch der Chloroliganden in Grubbs-Hoveyda Systemen durch fluoridierte Carboxylate erstmals die Synthese von homogenen Rutheniumkatalysatoren, die ausreichende Aktivität für diese Reaktion zeigen. Durch systematisches Liganddesign wurde ähnlich wie bei den Schrocksystemen eine kontrollierte,

lebende Polymerisation und die selektive Bildung von 5 Ringen ermöglicht.^{78, 145} Als in Hinblick auf praktische Anwendungen entscheidender Vorteil kommt bei diesen neuen Systemen die hohe Toleranz gegenüber Feuchtigkeit und Luft hinzu.

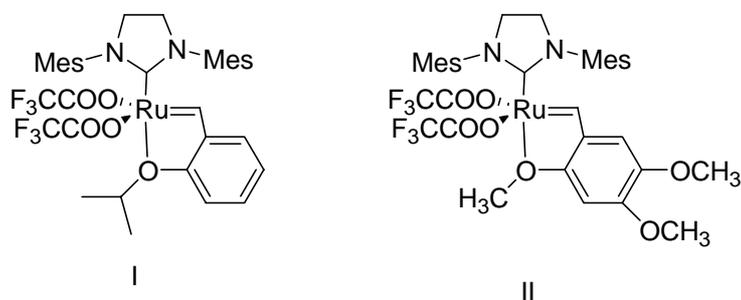


Abb. 4.13 Erste Rutheniumkatalysatoren für die Cycloalkinpolymerisation.⁷⁸

In Abbildung 4.13 sind die beiden ersten Rutheniumkatalysatoren für die Cycloalkinpolymerisation von 1,6-Heptadiinen dargestellt. Während beide Komplexe DEDPM stereoselektiv unter ausschließlicher Fünfringbildung polymerisieren, ermöglicht nur Katalysator II auch eine lebende Polymerisation und damit Kontrolle über die resultierenden Molmassen.

In Kooperation mit *Krause* und *Buchmeiser* wurden, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben wird, amphiphile, Poly(2-oxazolin)-geträgerte Analoga zu I und II (in Abbildung 4.13) durch Reaktion von niedermolekularen Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren mit polymeren, fluorierten Silbercarboxylaten erhalten.⁷⁸

Ein alternatives, sich in der Art der Anbindung an den Poly(2-oxazolin)-Träger unterscheidendes System, wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 mit dem polymeren Katalysator **4** beschrieben. Die Anwendung von **4** (ein geträgertes Analogon zu Katalysator II!) in der Polymerisation von DEDPM beschreibt der folgende Abschnitt.

4.2.3.2 Polymerisation von DEDPM mit dem polymeren Katalysator **4**

Bei der DEDPM-Polymerisation mit modifizierten Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren wird die Isopropoxybenzyliden-Einheit als Initiatorgruppe auf das gebildete Polymer übertragen, wie durch MALDI-TOF-Messungen eindeutig gezeigt werden konnte.⁷⁸ Der polymere Komplex **4** fungiert daher als Makroinitiator für die DEDPM-Polymerisation, sollte also zur Pfropfung von DEDPM auf das Poly(2-oxazolin) führen.

Der Poly(2-oxazolin)-geträgerte Komplex **4** wurde zunächst in der Polymerisation von DEDPM in Dichlormethan unter den in Abbildung 4.14 dargestellten Bedingungen eingesetzt. Bereits nach 20 min wurde eine rot-violette, nach 2 Stunden eine tief-violette Farbe

beobachtet. Die Polymerisation wurde nach 12 Stunden mit Ethylvinylether terminiert. Das Polymer wurde durch Fällern in Methanol isoliert und durch GPC, UV-VIS, ^1H - und ^{13}C -NMR charakterisiert. Wie auch ein Vergleich der Molmassen des Poly(2-oxazolins) und des resultierenden Polymers verdeutlicht (6000 versus 29000 g/mol), wird das Löslichkeitsverhalten des Produkts im wesentlichen durch das Poly(DEDPM) bestimmt.

Trotz der vergleichsweise langen Reaktionszeit wurde das Monomer jedoch nur unvollständig umgesetzt und konnte auch durch mehrmaliges Umfällen aus DCM/MeOH nicht vollständig aus dem Polymer entfernt werden. Das in Abbildung 4.15 dargestellte UV-Vis-Spektrum ist typisch für ein einheitlich aus Fünfringen aufgebautes, hochreguläres Poly-DEDPM. Man beobachtet zwei aufgelöste Absorptionsmaxima bei rund 540 und 585 nm. Mit der in der Literatur abgeleiteten Beziehung $E = 1,9356 + 8,4391/N_{\text{eff}}$ kann aus der Lage des längerwelligen Absorptionsmaximums auf eine effektive Konjugationslänge von rund 49 Einheiten geschlossen werden.¹⁵⁷ Von *Schrock* erstmals dargestelltes, einheitlich aus Sechsringen bestehendes Poly-DEDPM besitzt vermutlich auf Grund der geringeren Coplanarität des Polymers ein signifikant kurzwelligeres Absorptionsmaximum bei 511 nm.^{140,}
¹⁴¹ Die reine Fünfringstruktur wird durch das ^{13}C -NMR bestätigt (Carbonyl-C bei 171.5 ppm).

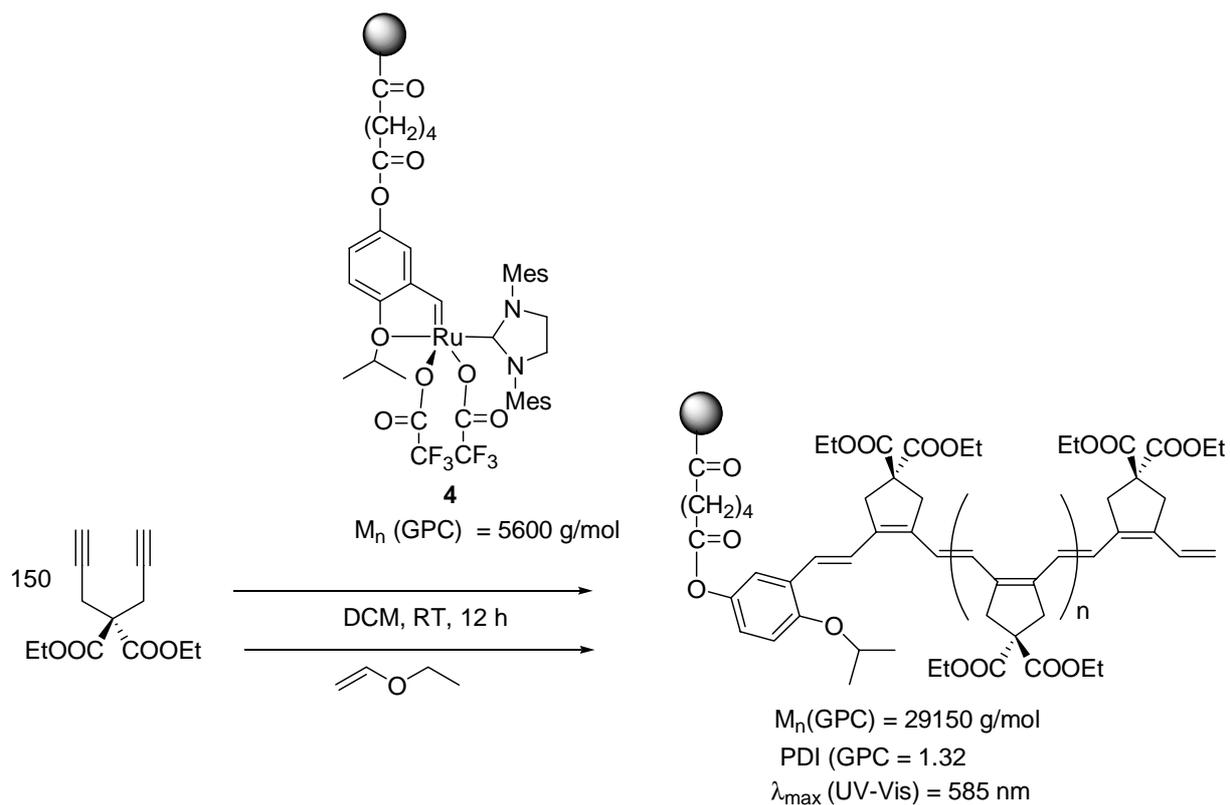


Abb. 4.14: Ein Poly(2-oxazolin)-Makroinitiator für die Polymerisation von DEDPM.

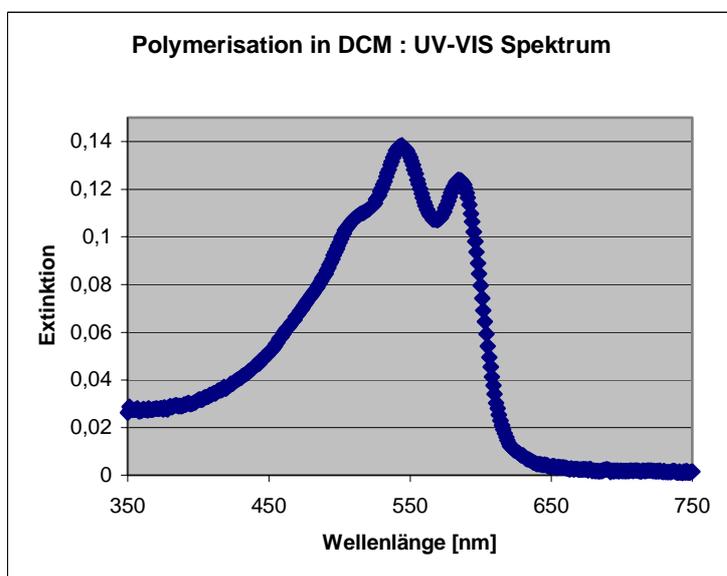


Abb. 4.15: UV-Vis-Spektrum des in Dichlormethan erhaltenen Poly-DEDPM.

An amphiphilen Poly(2-oxazolin)en geträgerte Metathesekatalysatoren sind vor allem in Hinblick auf eine wässrig-mizellare Polymerisation von Heptadiinen von Interesse, eine Reaktionsklasse die bisher wegen der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Schrocksysteme nicht möglich war.

4.3 Fixierung von Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren via Chloraustausch

4.3.1 Synthese der polymeren Katalysatoren

Die Trägerung von Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren über den Austausch der Chloroliganden durch polymer-gebundene, perfluorierte Silbercarboxylate stellt eine neue, leistungsfähige Methode zur Permanentfixierung von Metathesekatalysatoren dar. Eine freie Carbenzwischenstufe wird hier nicht durchlaufen, so dass Nebenreaktionen minimiert werden können.¹²⁸⁻¹³⁰

In enger Zusammenarbeit mit *Krause* konnte ein effizientes und reproduzierbares Syntheseprotokoll ausgehend von den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Hydroxy-funktionalisierten Trägern erarbeitet werden, das dieses Konzept auf die Chemie der amphiphilen Poly(2-oxazoline) überträgt.⁷⁸

Zunächst wurden, wie in Abbildung 4.17 dargestellt, durch quantitative Umsetzung der OH-funktionalisierten Precursorpolymere mit Perfluorglutarsäureanhydrid perfluorierte Carbonsäuregruppen in die Blockcopolymere eingeführt, die in die entsprechenden Silbersalze überführt wurden. Das so erhaltene polymere Silbersalz **6** stellt eine universale Vorstufe für die Fixierung von Ruthenium-basierten Metathesekatalysatoren dar. Die erhöhte Polarität führt dazu, dass sich diese Zwischenstufe nicht mehr in CDCl_3 , dem üblichen Standard-NMR-Lösemittel für die in dieser Arbeit synthetisierten Poly(2-oxazolin)e löst. Ein ^1H -NMR-Spektrum guter Qualität konnte jedoch in Methanol aufgenommen werden, wie Abbildung 4.16 zeigt (D_2O ist auf Grund der Mizellbildung ungeeignet).

Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse

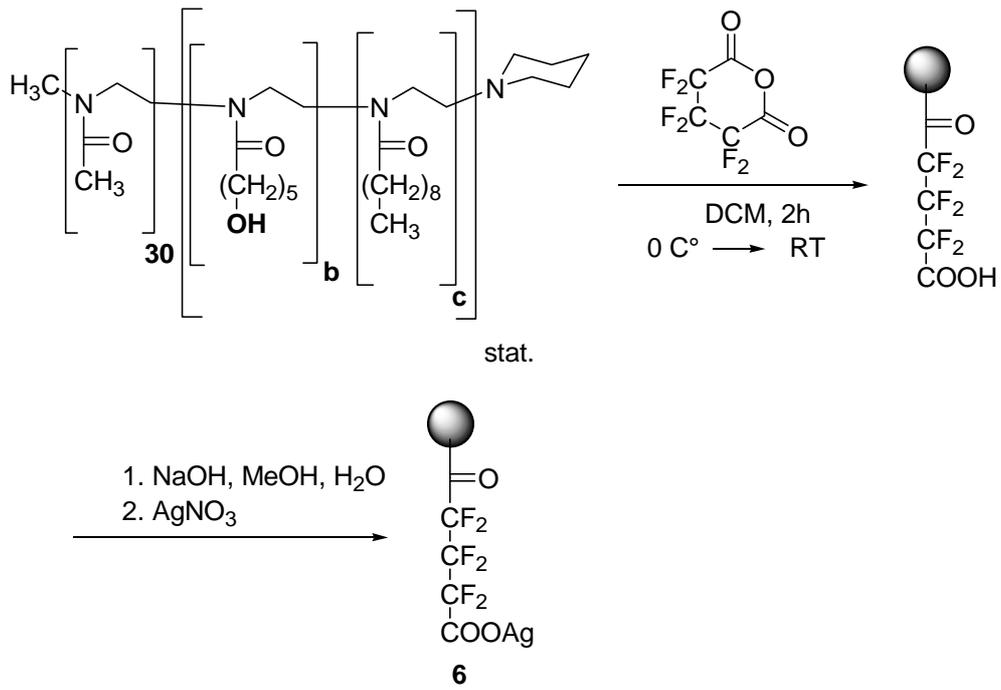


Abb. 4.17: Synthese Poly(2-oxazolin)-geträgerter, perfluorierter Silbercarboxylate.⁷⁸

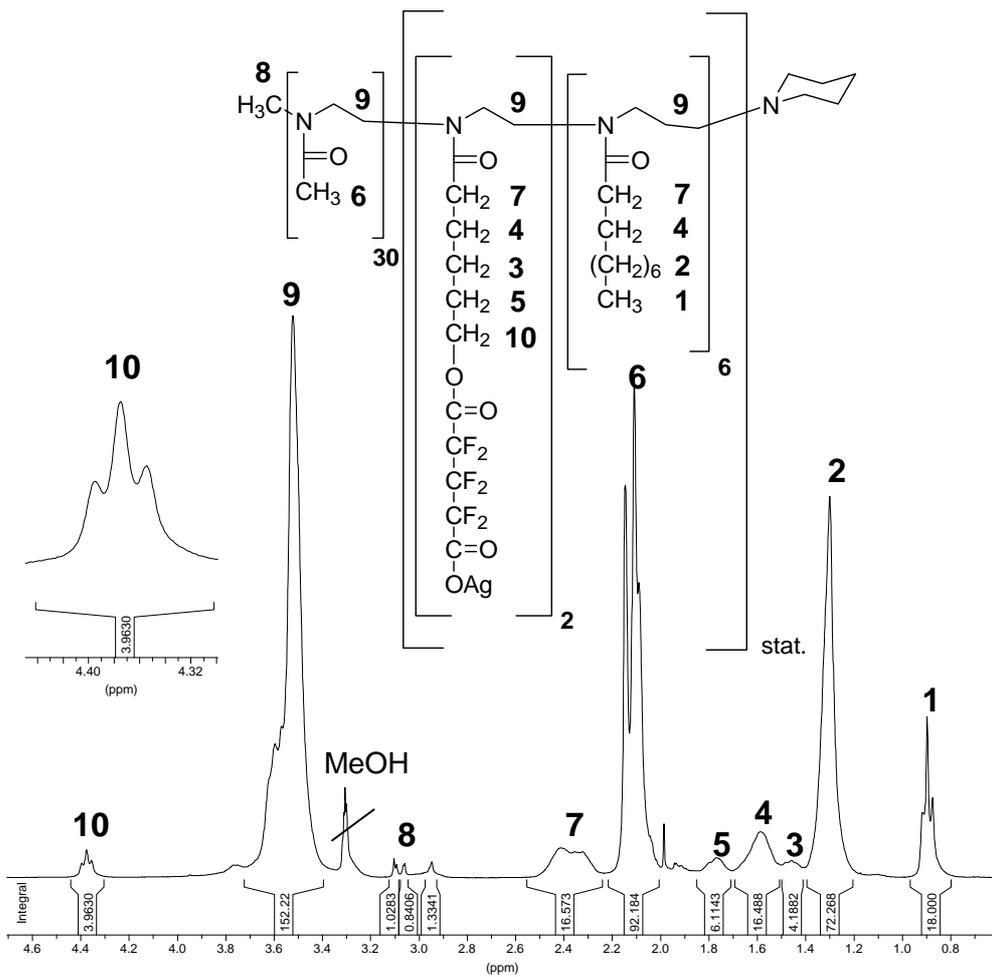


Abb. 4.18: ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃OD, 20 °C) Spektrum des polymeren Silbersalzes **6**.⁷⁸

Abbildung 4.19 zeigt die Synthese der ersten amphiphilen, permanent-immobilisierten Katalysatoren **7** und **8**, die als geträgerte Analoga zu den in Abbildung 4.13 dargestellten Komplexen I und II aufzufassen sind. Als entscheidend für den Erfolg der Reaktionssequenz erwies sich dabei ein sorgfältiges Design der Blocklängen im Poly(2-oxazolin). Erste Versuche mit $b = 4$ und $c = 4$ in Abbildung 4.17 führten zu einer zu hohen Katalysatorbeladung, so dass eine Reinigung (durch Umfällen in Ether) unmöglich wurde und eine Wasserlöslichkeit der Systeme nicht mehr gegeben war. Mit $b = 2$ und $c = 6$ wurden dagegen Systeme erhalten, die in Diethylether unlöslich sind, was eine Abtrennung von nicht gebundenem niedermolekularem Katalysator durch simples Umfällen in Diethylether ermöglichte. Vor allem sind diese polymeren Katalysatoren, ein in Hinblick auf die geplanten katalytischen Anwendungen entscheidender Aspekt, hervorragend wasserlöslich.

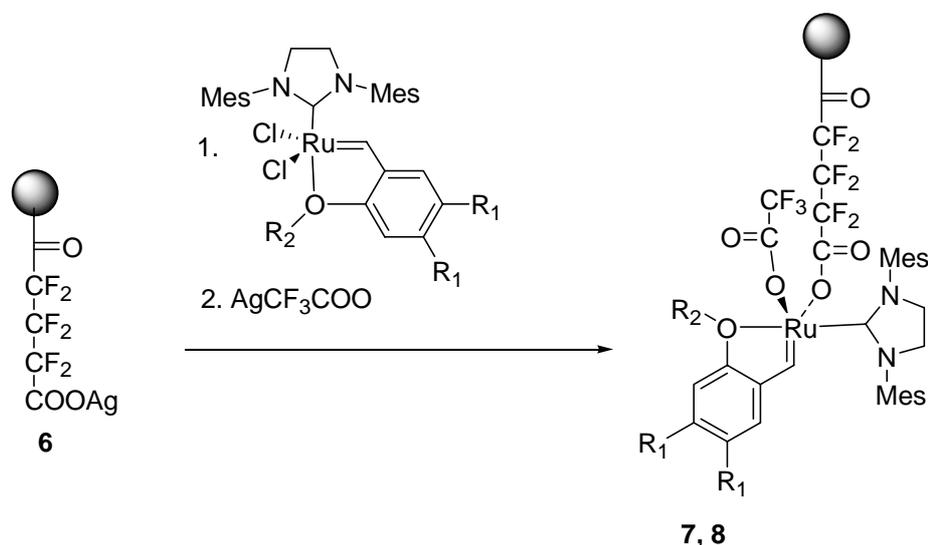


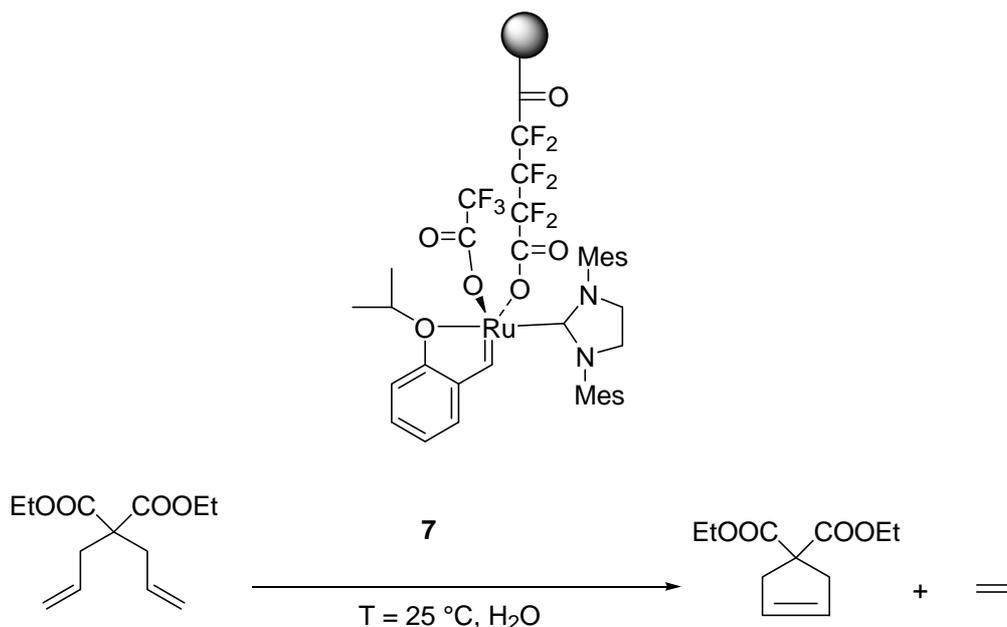
Abb. 4.19: Reaktion der polymeren Silbervorstufe **6** mit Grubbs-Hoveyda Katalysatoren (**7**: $R_1 = H$, $R_2 = \text{iso-Propyl}$; **8**: $R_1 = OCH_3$, $R_2 = OCH_3$).⁷⁸

Die Bestimmung der Beladung erfolgte wiederum durch 1H -NMR und ICP-OES und zeigte eine Effizienz von 40 % für den letzten Schritt (d.h. im Mittel ca. 0.8 Einheiten Katalysator pro Polymerkette). Der Benzylidenbereich des 1H -NMR zeigt jeweils ein einziges Signal, was die selektive Trägerung und die hochdefinierte Ligandensphäre des Rutheniums bestätigt (vgl. hierzu auch Abschnitt 4.2).

4.3.2 Ringschlußmetathesen in wässrig-mizellarem Medium

Als erste Testreaktion wurde wiederum die Ringschlussmetathese von DEDAM in Wasser untersucht. Tabelle 9 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 9: RCM von Diethyldiallylmalonat (DEDAM) mit dem amphiphilen, polymergeträgerten Katalysator **7**.



Eintrag	Katalysatorbeladung in mol%	Zyklus	Extraktions- mittel	Zeit in h	Umsatz in %
1	1	1	EtOAc	1	27
2	1	2	EtOAc	1	53
3	1	3	EtOAc	1	27
4	0.1	4	EtOAc	12	0
5	1	1	Pentan	1	25
6	1	2	Pentan	1	18
7	1	3	Pentan	1	4
8	0.1	1	Pentan	20	5
9	2	1	Pentan	2	56

Verglichen mit den Daten für das Boomerangsystem aus den Tabellen 7 und 8 fallen die deutlich geringeren Aktivitäten (bei gleichen Reaktionsbedingungen) ins Auge. Hoffnungen auf eine verbesserte Stabilisierung der aktiven Spezies durch die permanente Fixierung am Trägerpolymer, haben sich für diese Modellreaktion nicht erfüllt.

4.3.3 Wässrig-mizellare Cycloalkinpolymerisation

4.3.3.1 Motivation

Auf Grund ihrer faszinierenden elektronischen und optischen Eigenschaften spielen konjugierte Polymere in den Materialwissenschaften seit mehreren Jahrzehnten eine bedeutende Rolle.¹⁴⁶⁻¹⁵¹ Polyene, die direkt in Wasser unter Bildung stabiler Dispersionen polymerisiert werden können, sind dabei besonders attraktiv für eine Vielzahl industrieller Anwendungen, da sie direkt auf entsprechende Oberflächen aufgebracht werden können.

Die Entwicklung neuer Rutheniumkatalysatoren, die erstmals Toleranz gegenüber Wasser mit ausreichender Aktivität verbinden, lässt die wässrige Cycloalkinpolymerisation von Heptadiinen (vgl. Abschnitt 4.2.3) unter Bildung, leicht verarbeitbarer Latices prinzipiell möglich erscheinen. Erste Versuche mit den Katalysatoren I und II, DEDPM in Wasser zu polymerisieren, führten jedoch nur zu oligomeren Niederschlägen. Auch der Zusatz von verschiedenen, niedermolekularen und polymeren Tensiden (vgl. Abbildung 4.20) erwies sich als ungeeignet die wachsende Polymerkette in Lösung zu halten.

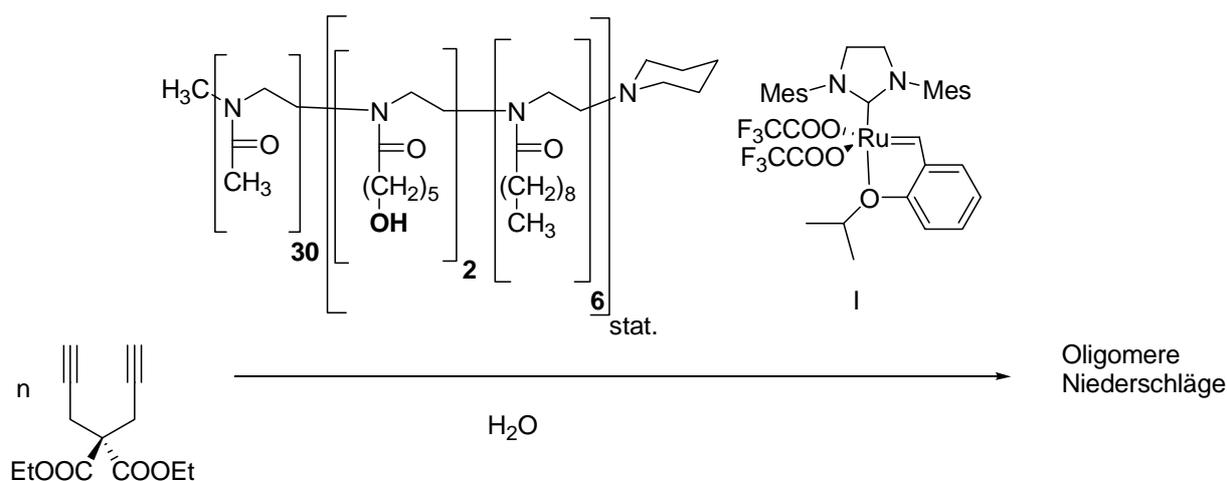


Abb. 4.20: Polymerisationsversuch mit unfixiertem Katalysator.

Erst mit den amphiphilen, polymeren Analoga zu I und II, **7** und **8** konnte die angestrebte mizellar-katalytische, wässrige Polymerisation von DEDPM unter Bildung stabiler Latices realisiert werden. Diese Reaktion setzt wie Abb. 4.17 verdeutlicht eine kovalente Fixierung des Katalysators im hydrophoben Kern der Poly(2-oxazolin)mizellen voraus. Wie die Ergebnisse mit dem polymeren Katalysator **4** zeigten (vgl. Abschnitt 4.2.3) spielt dabei auch die Art der Anbindung eine wichtige Rolle.

4.3.3.2 Ergebnisse der Cycloalkinpolymerisation

Die Polymerisation von DEDPM mit den polymeren Katalysatoren **7** und **8** wurde gemeinsam mit *Krause* untersucht und wird in dessen Doktorarbeit und verschiedenen Veröffentlichungen ausführlicher beschrieben.^{78,152,155} An dieser Stelle soll daher nur eine kurze Zusammenfassung der Resultate gegeben werden.

Abbildung 4.21 zeigt die optimierten Bedingungen für die mizellar-katalytische Polymerisation von DEDPM anhand eines typischen Experiments.

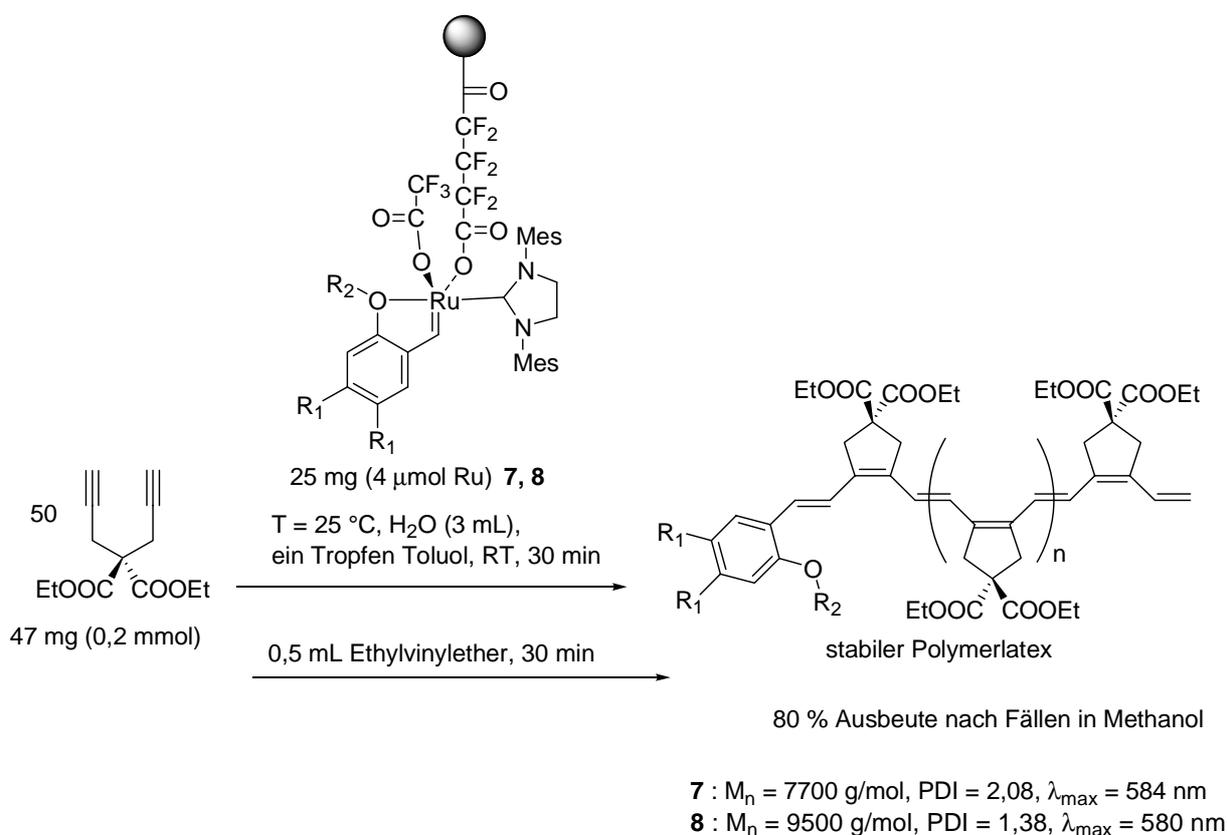


Abb. 4.21: Wässrig-mizellare Polymerisation von DEDPM mit den polymeren Katalysatoren **7** und **8**.

78, 152, 155

Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren in der mizellaren Katalyse

Die erhöhte Konzentration von DEDPM innerhalb der Mizellen führt zu einer markanten Beschleunigung der Reaktion. Während im Falle der niedermolekularen Katalysatoren in DCM bei sonst vergleichbaren Bedingungen 2 Stunden bis zum Erreichen eines quantitativen Umsatzes notwendig waren, verkürzte sich diese Reaktionszeit dank des „Nanoreaktoreffekts“ auf 30 min. Obwohl die Polymerisation in Wasser nicht als lebend bezeichnet werden kann, ermöglicht Katalysator **8** über das eingestellte Monomer-Katalysator Verhältnis zumindest eine gewisse Kontrolle über die Molmasse. ^{13}C -NMR und UV-VIS-Spektroskopie bestätigen die hochreguläre cis-trans-Poly(1,2-(cyclopent-1-eylen)vinylen-Struktur.

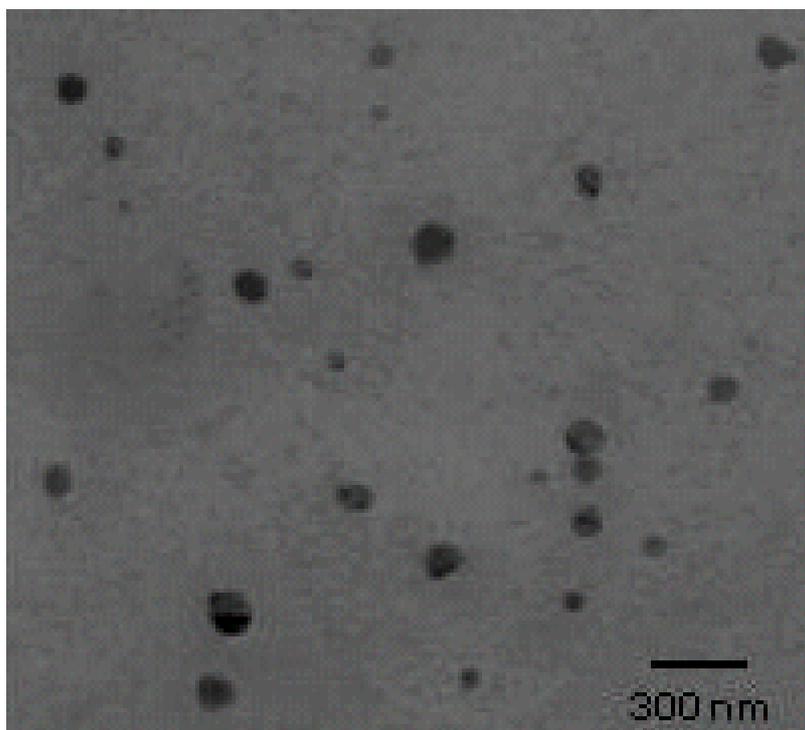


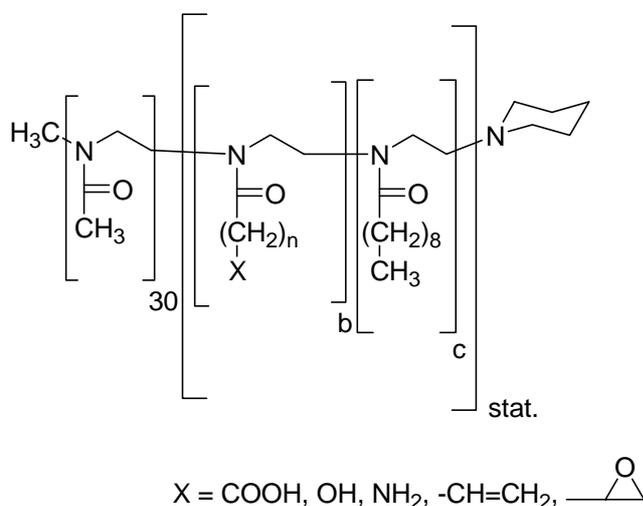
Abb. 4.22 TEM-Bild der stabilen Poly(DEDPM)-Latices.⁷⁸

Die TEM-Analyse der resultierenden Polymerlatices (Abbildung 4.22) ergab Durchmesser zwischen 100 und 200 nm, die typisch für Emulsionsprozesse sind. Da diese Latices durch die amphiphile Struktur des Blockcopolymers stabilisiert wurden, konnten sie über 2 Wochen ohne Änderung des Durchmessers, Molekulargewichts oder UV/Vis-Absorptionsmaximums aufbewahrt werden. Erste Untersuchungen befreundeter Arbeitskreise bestätigen die einfache und effiziente Abscheidung des Polymers auf diverse Träger direkt aus wässriger Lösung.¹⁵⁶ Die Immobilisierung des Katalysators eröffnet außerdem einen Zugang zu praktisch metallfreien Polyacetylenen (Ru-Gehalt < 0,4 ppm), durch Fällen des Polyheptadiins in Methanol.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erschließung eines einfacheren Zugangs zu funktionalisierten amphiphilen Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren und ihre Anwendung als lösliche Polymerträger in der rhodium- und rutheniumkatalysierten mizellaren Katalyse. Insbesondere wurden allgemein anwendbare Trägerungsmethoden auch für empfindliche Liganden und Metallkomplexe entwickelt.

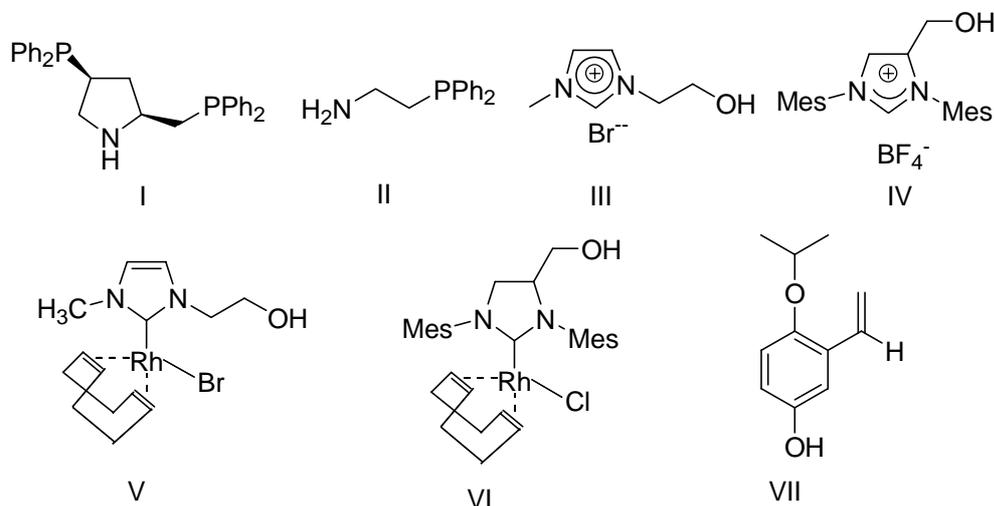
Durch die Verwendung geeigneter Schutzgruppen konnten auch nukleophile Funktionen wie Carbonsäure- oder Hydroxygruppen ohne Störung der zum Aufbau der Blockcopolymeren eingesetzten lebend-kationischen Polymerisation in die Seitenketten eingebaut werden. Die so erhaltenen Systeme zeichnen sich durch ihre hohe Definiiertheit (PDIs zwischen 1,1 und 1,3) und die Einfachheit der benötigten Oxazolinmonomere aus, die entweder kommerziell verfügbar sind oder in einfachen Synthesen ohne säulechromatographische Schritte erhalten wurden.



Als besonders attraktiv und breit anwendbar hat sich dabei der Carbonsäureträger erwiesen (X = COOH in obiger Abbildung). Mit aus der Peptidchemie übernommenen Standardkupplungsmethoden wurden unter schonenden Bedingungen amin-funktionalisierte Phosphane, alkohol-funktionalisierte Imidazoliumsalze und NHC-Rhodiumkomplexe sowie ein phenolischer Isopropoxystyrolligand fixiert. Die Reinigung der Makroliganden erfolgte am vorteilhaftesten mit der „Extraktionsmethode“. Dabei wurde die wässrige Lösung mit Chloroform oder Ethylacetat im Überschuß gewaschen. Bemerkenswerterweise bleibt das Poly(2-oxazolin) wie

Zusammenfassung

NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, quantitativ in der Wasserphase, obwohl sich die getrockneten Polymere hervorragend in Chloroform und anderen nicht zu unpolaren Solvenzien lösen.



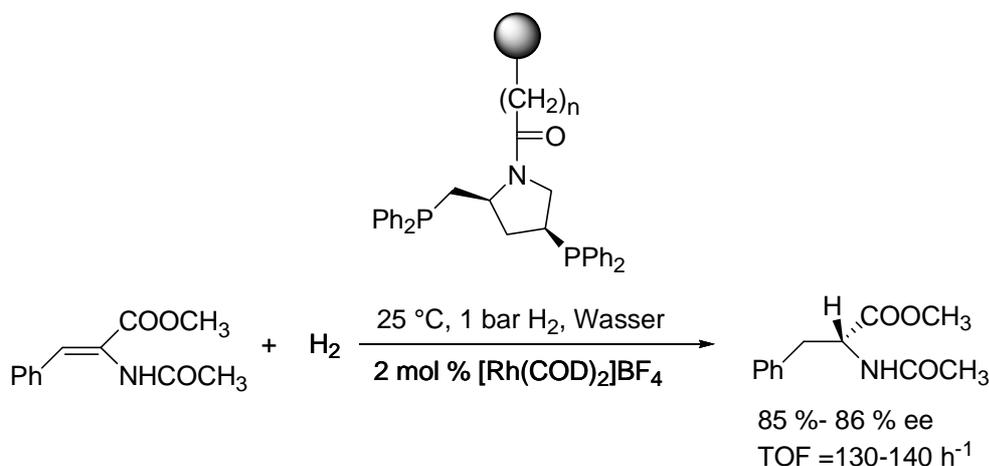
Diese vermutlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zum Amidrückgrat zurückzuführende, ausgeprägte Präferenz für Wasser, stellt für die Wiedergewinnung in der wässrigen Katalyse einen entscheidenden Vorteil der Poly(2-oxazolin)träger etwa im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen PEG-basierten Systemen dar, die ein Polyetherrückgrat aufweisen. Hinzu kommt die mit käuflichen Systemen nicht erreichbare Flexibilität bei der Zahl, Dichte und Verteilung der Ligandfunktionen.

Auf Grund der Löslichkeitseigenschaften der Poly(2-oxazolin)blockcopolymeren können die hier vorgestellten geträgerten Katalysatorsysteme in einer Reihe von polaren Lösemitteln eingesetzt werden, darunter Wasser, Dichlormethan, Dimethylformamid oder ionischen Flüssigkeiten. Die Abtrennung der polymeren Katalysatoren von den Produkten konnte durch Extraktion der Produkte aus der polaren Katalysatorphase oder durch Fällung des polymeren Katalysatorsystems mit Diethylether erreicht werden.

Der Schwerpunkt galt jedoch der Erschließung neuer mizellarkatalytischer Anwendungen in wässrigen Medien. Fluoreszenzmessungen bestätigten die für ähnliche Systeme in der Literatur bekannten, niedrigen cmc-Werte, die in der Größenordnung von 1 μM lagen. Die Bedeutung der Mizellbildung zeigte sich deutlich in der rhodiumkatalysierten, enantioselektiven Hydrierung ungesättigter Aminosäurederivate mit dem Poly(2-oxazolin) geträgerten Liganden I. Verglichen mit herkömmlichen hydrophilen Polymerträgern wurden durch die Substratsolubilisierung in den Mizellkernen deutlich höhere Aktivitäten und verbesserte Enantioselektivitäten beobachtet. Die durch die Extraktion der Produkte mit

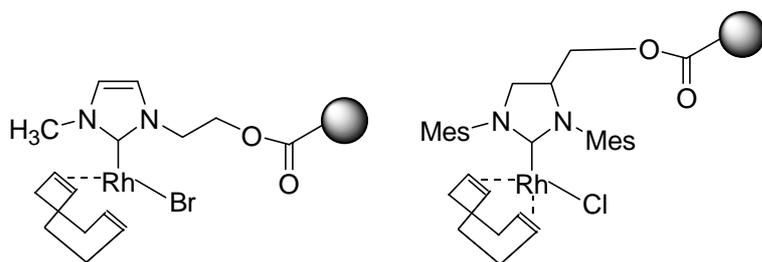
Zusammenfassung

Ethylacetat wiedergewonnene Katalysatorphase zeigte in einem zweiten Zyklus eine unveränderte Enantioselektivität bei leicht verringerter Aktivität, was die Intaktheit des katalytisch, aktiven Zentrums belegt.



Die Trägerung des Liganden II eröffnete einen einfachen Zugang zu phosphanfunktionalisierten Makroliganden, die derzeit in der Hydroformylierung¹⁵³ getestet werden. Verglichen mit dem von *Persigehl* beschriebenen System hat man hier, neben einer einfacheren Synthese (II ist kommerziell erhältlich) den Vorteil Palladium-freier Polymere.

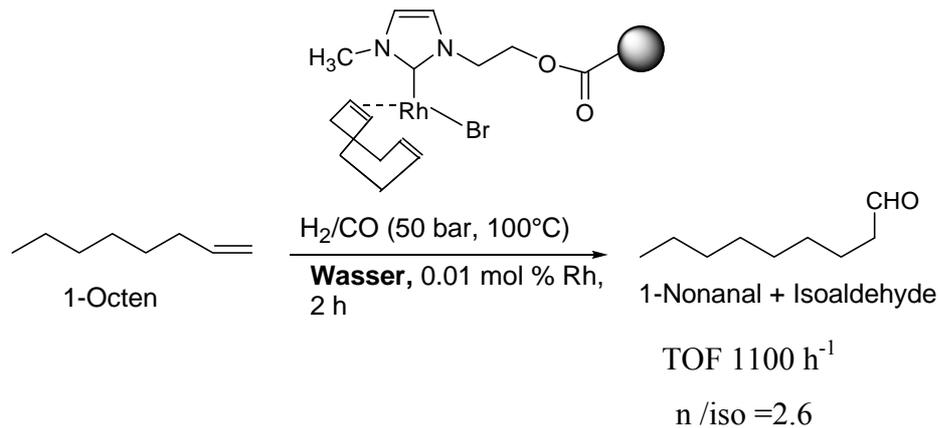
Mit dem Ziel die sauerstoffempfindlichen Phosphane zu ersetzen, wurden luft- und wasserstabile, einfach-funktionalisierte Mono-NHC-Rhodiumkomplexe synthetisiert und über eine OH-Gruppe des NHC-Liganden geträgert. Die katalytische Vielseitigkeit der polymeren Komplexe wurde in der Hydroformylierung, der Polymerisation von Phenylacetylen und diversen anderen C-C knüpfenden Reaktionen in wässriger Lösung ausgenutzt.



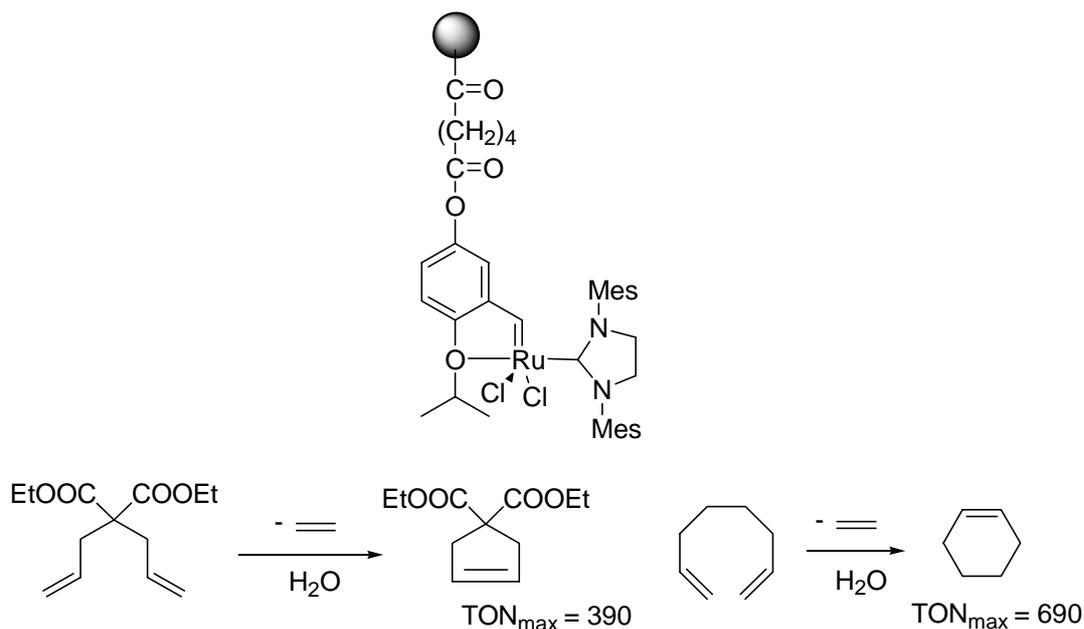
Das Hauptinteresse galt dabei der wässrigen Zweiphasen-Hydroformylierung von 1-Octen. In homogenen Vergleichsexperimenten mit den niedermolekularen Katalysatoren wurden in Benzol als Lösemittel bei 100 °C und 50 bar Synthesegasdruck die bis dato höchsten Aktivitäten von NHC-Rhodiumsystemen, bei allerdings geringer Selektivität beobachtet. Die Übertragung der Reaktion unter Verwendung der Poly(2-oxazolin)-geträgerten Katalysatoren in ein mizellar-wässriges Medium führte zu einer merklichen Verbesserung des n/iso Verhältnisses auf 2.7. Eine geringe Menge an polymeren Katalysator-funktionalisiertem

Zusammenfassung

Tensid (typischerweise 18 mg auf 50 mL Wasserphase) reicht aus um eine effiziente Hydroformylierung des hydrophoben Alkens zu ermöglichen (TOFs um 1000 h^{-1}). Der attraktivste Aspekt des Systems ist das dadurch ermöglichte simple Katalysatorrecycling durch Abschöpfen der organischen Phase ähnlich wie im Rhone-Poulenc-Prozeß. Leachingmessungen zeigten einen Rhodiumgehalt von weniger als 0.4 ppm in den Produkten, was für die Stabilität der NHC-Metallbindung unter den Reaktionsbedingungen spricht.

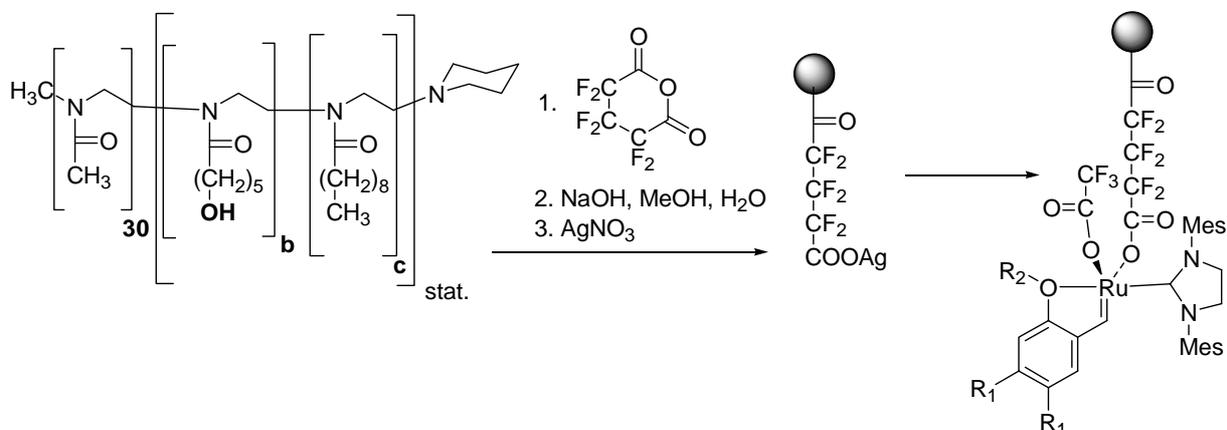


Neben der Solubilisierung hydrophober Substrate sind Polymermizellen auch für die Stabilisierung sensitiver Katalysatorspezies von Interesse. Mit dem unten dargestellten, Poly(2-oxazolin)-geträgerten Boomerangsystem konnten die bisher höchsten TON-Werte in der wässrigen Ringschlussmetathese von Dienen erzielt werden. Trotz allmählicher Zersetzung des Katalysators konnten durch Extraktion der Wasserphase mit Pentan praktisch metallfreie Produkte gewonnen werden.

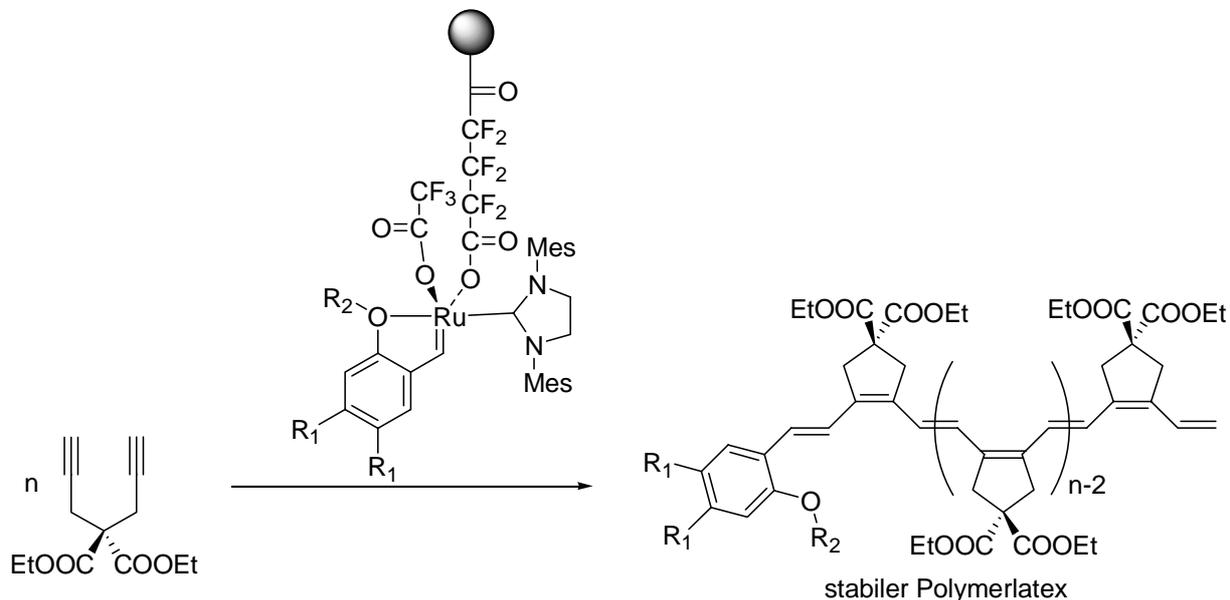


Zusammenfassung

Eine erfolgreiche Permantfixierung von Ruthenium-basierten Metathesekatalysatoren gelang über den Austausch der Chloroliganden durch Reaktion mit Poly(2-oxazolin)-gebundenen, perfluorierten Silbercarboxylaten.



Mit den so erhaltenen Systemen konnte die erste wässrige Cycloalkinpolymerisation unter Bildung stabiler Latices erreicht werden. Die geträgerten Katalysatoren führen ebenso wie ihre niedermolekularen Analoga zur Bildung eines hochregulären cis-trans-Poly(1,2-(cyclopent-1-enylen)vinylen mit potentiell interessanten physikalischen Eigenschaften.



Versuche mit unfixiertem Katalysator und Tensid führten nur zu oligomeren Niederschlägen, was die Bedeutung der Fixierung des Katalysators im hydrophoben Kern der Polymermizelle unterstreicht. Neben einer Stabilisierung des sensitiven Rutheniumalkylidens während der Reaktion hält das Blockcopolymer das gebildete Polyacetylen in Lösung, so dass die Latices über längere Zeit stabil sind. Das Potential dieses neuen Verfahrens zur einfachen

Zusammenfassung

Abscheidung von Polyacetylen-Filmen direkt aus wässriger Dispersion wird zurzeit von befreundeten Arbeitskreisen untersucht.¹⁵⁶

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte

Die Grundchemikalien wurden von den Firmen Aldrich und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nach Literaturvorschriften wurden 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid¹⁵⁴, 1,3-Diadamantyl-4,5-dihydro-4-hydroxymethyl-imidazolium-terafluoroborat³⁰, 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol³⁵ und N-Tosyl-diallylamin¹²⁷ synthetisiert. 2-(9-Decenyl)-2-oxazolin, (PPM)₂Me₃₀Non₄(EtCOOH)₄Pip und (Z)-Acetamidozimtsäuremethylester wurden wie in der Diplomarbeit beschrieben synthetisiert.⁷⁰ 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-4-hydroxymethyl-imidazolium-terafluoroborat¹⁰⁹ wurde von *Monika Mayr*, 2-(N-Boc-5-aminopentyl)-2-oxazolin⁹⁰ von *Daniel Käsmayr* zur Verfügung gestellt.

Die für die Polymerisationen benötigten Lösemittel wurden über Calciumhydrid getrocknet. Reaktionen und Arbeitsschritte mit luft- bzw. hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgas und mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde mittels BTS-Katalysator (Firma BASF) nachgereinigter und über Molekularsieb (4Å) getrockneter Stickstoff verwendet. Die Polymerisationen wurden in Druckschlenkkolben durchgeführt.

NMR-Spektren wurden an einem Bruker-ARX-300 Spektrometer (300,1 MHz) gemessen, die Auswertung erfolgte mit dem Programm 1D-WinNMR. Die Kalibrierung erfolgte auf die Restprotonen- und ¹³C-Signale des verwendeten deuterierten Lösemittels bzw. für die ³¹P-NMR-Spektren auf 85% Phosphorsäure als externem Standard. FT-IR-Spektren wurden auf einem Bruker-IFS 55 aufgenommen. Die Gelpermeationschromatographie wurde an einem Gerät der Firma Waters durchgeführt (HPLC-Pumpe Mod. 510, UV-Detektor Mod. 486, RI-Detektor Mod. 410, Säulen Shodex Ultrastyrigel 10, 50 nm). Als Eluent diente Chloroform. Die Kalibrierung erfolgte anhand von Polystyrolstandards.

Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen zur cmc-Bestimmung wurden auf einem Spex FluorLog-Spektrometer durchgeführt. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die ee-Werte von N-Acetyl-phenylalaninmethylester und 3-Phenylcyclohexanon wurden mittels HPLC am Lehrstuhl für Organische Chemie I der TUM bestimmt (verwendete Säule: Daicel, Chiralpak AD, 150 *2,1, 10 µ; Laufmittel Heptan/Isopropanol). Rhodium- und Rutheniumleaching der Poly(2-oxazolin)-geträgerten

Katalysatoren wurde mittels ICP-OES (Gerät: Jobin Yvon JY 38 plus) am Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität Innsbruck bestimmt.

6.2 Synthesen von Monomeren und Vorstufen

6.2.1 N-(2-chlorethyl)-5-methoxycarbonylpentanamid

Adipinsäuremonomethylesterchlorid (20.6 g, 0.115 mol) und 2-Chlor-ethylammoniumchlorid (13.36 g, 0.115 mol) werden in 150 mL trockenem Methylenchlorid suspendiert. Unter Eiskühlung wird Triethylamin (26.0 g, 0.26 mol) in 1 h zugetropft. Es wird noch 30 min bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Es werden 40 mL Wasser zugesetzt und die organische Phase wird mit zweimal 15 mL Wasser und 15 mL Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdestillieren des Lösemittels im Grobvakuum liefert ein hellgelbes Öl.

Ausbeute: 19.3 g (0.087 mol, 76%)

Summenformel: $C_9H_{16}ClNO_3 \rightarrow M = 221.68 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6.58 (s, 1H, NH), 3.60 (s, 3H, COOCH_3), 3.55 (m, 4H, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$), 2.28 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.87 \text{ Hz}$, CH_2COOMe), 2.18 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.90 \text{ Hz}$, CH_2CONH), 1.60 (m, 4H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 174.2, 173.4, 51.8, 44.0, 41.6, 36.2, 34.0, 25.3, 24.7.

6.2.2 2-(4-Methoxycarbonylbutyl)-2-oxazolin

N-(2-chlorethyl)-5-methoxycarbonylpentanamid (17.6 g, 0.079 mol) und wasserfreies Soda (6.3 g; 0.059 mol) werden vorsichtig im Feinvakuum (starkes Schäumen!) zunächst gelinde erwärmt. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, wird das entstandene Oxazolin über eine kurze Vigreuxkolonne abdestilliert (Ölbad ca. 160-200 °C). Der Vorlauf bis zum Erreichen eines konstanten Siedepunktes wird verworfen.

Ausbeute: 9.2 g (0.050 mol, 63%)

Summenformel: $C_9H_{15}NO_3 \rightarrow M = 185.22 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 4.15 (t, 2H, $^3\text{J} = 9.35 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.74 (t, 2H, $^3\text{J} = 9.16 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 3.59 (s, 3H, COOCH_3), 2.24 (m, 4H, $\text{Ox-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 1.61 (m, 4H, $\text{Ox-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 174.0, 168.3, 67.4, 54.6, 51.7, 33.9, 27.8, 25.7/24.7;

Experimenteller Teil

Elementaranalyse für $C_9H_{15}NO_3$ ($M = 185.22 \text{ g/mol}$):

Ber.: C = 58.36, H = 8.16, N = 7.56;

Gef.: C = 58.15, H = 8.00, N = 7.66.

6.2.3 6-Hydroxyhexansäure

Eine Lösung von ϵ -Caprolacton (76.0 g, 0.666 mol) und Natriumhydroxid (27.0 g, 0.670 mol) in Wasser (120 mL) wird zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird konzentrierte Salzsäure (90 mL einer 32 % Lösung) zugegeben und das Produkt wird durch Zugabe von Natriumsulfat ausgesalzt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute 79.0 g (0.597 mol, 90 %) eines farblosen Öls

Summenformel: $C_6H_{12}O_3 \rightarrow M = 132.158 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3.58 (t, 2H, HO- CH_2 , $^3J = 6.49 \text{ Hz}$), 2.29 (t, 2H, CH_2 -COOH, $^3J = 7.44 \text{ Hz}$), 1.57 (m, 4H, HO- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1.35 (m, 2H, HO- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 177.7, 61.4, 32.9, 31.0, 24.2, 23.7.

6.2.4 6-Acetoxyhexansäure

Eine Mischung von 6-Hydroxyhexansäure (73.3 g, 0.555 mol) und Acetylchlorid (87.0 g, 1.11 mol) wird über Nacht refluxiert. Die nach der Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids im Vakuum erhaltene gelbe Flüssigkeit (90.8 g, 94 %, 0.521 mol) wird ohne weitere Reinigung für die folgenden Stufen verwendet.

Summenformel: $C_8H_{14}O_4 \rightarrow M = 174.19 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 4.00 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$, $^3J = 6.58 \text{ Hz}$), 2.25 (m, 2H, CH_2 -COOH), 2.02 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$), 1.58 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$ - CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1.32 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$ - CH_2 - CH_2 - CH_2);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 177.7, 171.7, 64.5, 34.5, 28.6, 25.8, 24.9, 21.1.

6.2.5 Essigsäure-5-chlorocarbonyl-pentylester

Thionylchlorid (108.0 g, 0.908 mol) wird tropfenweise zu 6-Acetoxyhexansäure (78.9 g; 0.453 mol) zugegeben. Die Mischung wird drei Stunden refluxiert. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Grobvakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert
Ausbeute: 27.3 g (31 %, 0.142 mol) einer farblosen Flüssigkeit

Summenformel: $C_8H_{13}ClO_3 \rightarrow M = 192.64 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3.99 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$, $^3\text{J} = 6.58 \text{ Hz}$), 2.84 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-COCl}$, $^3\text{J} = 7.24 \text{ Hz}$), 1.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$), 1.64 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.36 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 173.9, 171.4, 64.3, 47.2, 28.5, 25.2, 25.0, 21.3;

Elementaranalyse für $C_8H_{13}ClO_3$ ($M = 192.64 \text{ g/mol}$):

Ber.: C = 49.88, H = 6.80, Cl = 18.40;

Gef.: C = 50.02, H = 6.83, Cl = 18.04.

6.2.6 N-(2-chloroethyl)-6-acetoxyhexanamid

Essigsäure-5-chlorocarbonyl-pentylester (25.18 g, 0.131 mol) und 2-Chlorethylammoniumchlorid (15,17 g; 0,131 mol) wird in 150 mL wasserfreien Dichlormethan suspendiert. Bei 0°C wird Triethylamin (29,0 g; 0,287 mol) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 50 mL Wasser wurden zugegeben. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Grobvakuum zur Trockene eingeeengt.

Ausbeute: 22.8 g (74%, 0.097 mol) eines gelben Öls

Summenformel: $C_{10}H_{18}ClNO_3 \rightarrow M = 235.71 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6.12 (br s, 1H, NH), 3.99 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$, $^3\text{J} = 6.49 \text{ Hz}$), 3.54 (m, 4H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.16 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CONH}$, $^3\text{J} = 7.44 \text{ Hz}$), 1.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2$), 1.59 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.33 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 173.4, 171.5, 64.6, 44.2, 41.5, 36.6, 28.7, 25.9, 25.6, 21.3.

6.2.7 2-(5-Acetoxypropyl)-2-oxazolin

Eine Mischung aus N-(2-chloroethyl)-6-acetoxyhexanamid (20.2 g, 0.0857 mol) und wasserfreiem Natriumcarbonat (6.8 g, 0.064 mol) wird im Feinvakuum zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die anfänglich starke Gasentwicklung nachgelassen hat, wird mit dem Heizen begonnen (Ölbadtemperatur 150 -180 °C) und das gebildete Oxazolin über eine kurze Vigreuxkolonne abdestilliert.

Ausbeute: 11.1 g (65 %, 0.0557 mol) einer farblosen Flüssigkeit

Summenformel: $C_{10}H_{17}NO_3 \rightarrow M = 199.25 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 4.15 (t, 2H, =N-CH₂-CH₂-O-, $^3\text{J} = 9.53 \text{ Hz}$), 3.99 (t, 2H, CH₃COO-CH₂, $^3\text{J} = 6.49 \text{ Hz}$), 3.75 (t, 2H, =N-CH₂-CH₂-O-, $^3\text{J} = 9.53 \text{ Hz}$), 2.21 (t, 2H, CH₂-C_{Ox}, $^3\text{J} = 7.06 \text{ Hz}$), 1.97 (s, 3H, CH₃COO-CH₂),

1.58 (m, 4H, CH₃COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.35 (m, 2H, CH₃COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 171.4, 168.6, 67.5, 64.6, 54.7, 28.6, 28.1, 25.9 (2 C), 21.3;

Elementaranalyse für $C_{10}H_{17}NO_3$ ($M = 199.25 \text{ g/mol}$):

Ber.: C = 60.28, H = 8.60, N = 7.03;

Gef.: C = 60.25, H = 8.61, N = 7.43.

6.3 2-Oxazolinpolymerisation

6.3.1 Allgemeine Anweisung für AB-Blockcopolymere

Der Polymerisationsdruckkolben wird im Feinvakuum zweimal ausgeheizt und während des Abkühlens mit Stickstoff befüllt. Unter Schutzgasgegenstrom wird die für eine 25-50 mM Lösung des Initiators benötigte Menge an trockenem Acetonitril und Chlorbenzol im Verhältnis 2:1 eingefüllt (z. B. 15 mL Acetonitril und 7.5 mL Chlorbenzol für die 1mmol Ansätze). Man gibt dann unter Eiskühlung die berechneten Mengen an Methyltriflat und 2-Methyl-2-oxazolin für den ersten Block zu. Der Ansatz wird für mindestens 12 h bei 80°C gerührt. Man gibt dann unter Eiskühlung das Monomer bzw. die Monomere des zweiten Blocks zu und lässt nochmals für mindestens 14 h bei 80 °C polymerisieren. Die Termination erfolgt durch Zugabe der dreifachen Stoffmenge an trockenem Piperidin bei 0° C und vierstündigen Rühren bei Raumtemperatur. Das Lösemittel wird im Feinvakuum abgezogen, der Rückstand mit dem gleichen Volumen Chloroform aufgenommen und mit einigen Spatelspitzen wasserfreiem Kaliumcarbonat über Nacht gerührt. Das Polymer wird durch

Experimenteller Teil

Einspritzen des Filtrats in die zehnfache Menge Diethylether gefällt. Man lässt eine Stunde bei -10 °C absetzen, zentrifugiert ab ($U = 4000 \text{ rpm}$) und trocknet im Feinvakuum.

6.3.2 $\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOMe})_4\text{Pip}$

Ansatz: 0.656 g (4 mmol) Methyltriflat, 10.212 g (120 mmol) 2-Methyl-2-oxazolin, 3.157 g (16 mmol) 2-Nonyl-2-oxazolin, 2.960 g (16 mmol) 2-(4-Methoxycarbonylbutyl)-2-oxazolin, 1.0 g (12 mmol) Piperidin

Ausbeute: 11.5 g (2.75 mmol, 69 %) eines weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4180 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.86 (t, 12H, $^3J = 6.49 \text{ Hz}$), 1.24 (m, 48H), 1.62 (m, 24H), 2.10 (m, 30H), 2.33 (m, 24H), 3.03 / 2.94 (3H), 3.45 (s, 152H), 3.63 (s, 12H);

FT-IR (Film in CHCl_3): 1729 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}_{\text{Ester}}$), 1636 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}_{\text{Amid}}$);

GPC: PDI (RI): 1.30, $M_n = 3880 \text{ g/mol}$.

6.3.3 $\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOAc})_2\text{Pip}$

Ansatz: 0.656 g (4 mmol) Methyltriflat, 10.212 g (120 mmol) 2-Methyl-2-oxazolin, 4.736 g (24 mmol) 2-Nonyl-2-oxazolin, 1.594 g (8 mmol) 2-(5-Acetoxy)-2-oxazolin, 1.0 g (12 mmol) Piperidin

Ausbeute: 10.0 g (2.36 mmol, 59 %) eines weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4230 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.81 (t, 18H, $^3J = 6.67 \text{ Hz}$), 1.19 (m, 72H), 1.31(m,4H), 1.54 (m, 20H), 1.97 (s, 6H), 2.08 (m, 90H), 2.30 (m, 16H), 2.98 / 2.89 (m, 3H), 3.39 (s, 152H), 3.98 (t, 4H, $^3J = 5.72 \text{ Hz}$);

GPC: PDI (RI): 1.16, $M_n = 4580 \text{ g/mol}$.

Experimenteller Teil

6.3.4 Me₃₀Non₄(PenOAc)₄Pip

Ansatz: 0.164 g (1 mmol) Methyltriflat, 2.553 g (30 mmol) 2-Methyl-2-oxazolin, 0.789 g (4 mmol) 2-Nonyl-2-oxazolin, 0.797 g (4 mmol) 2-(5-Acetoxy)-2-oxazolin, 0.25 g (3 mmol) Piperidin

Ausbeute: 2.8 g (0.66 mmol, 66 %) eines weißen Feststoffs

M_n(theo) = 4240 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.81 (t, 12H, ³J = 6.86 Hz), 1.19 (m, 48H), 1.31(m, 8H), 1.56 (m, 24H), 1.97 (s, 12H), 2.08 (m, 90H), 2.30 (m, 16H), 2.99 / 2.89 (m, 3H), 3.40 (s, 152H), 3.98 (t, 8H, ³J = 6.3 Hz);

GPC: PDI (RI): 1.26, M_n = 2966 g/mol.

6.3.5 Me₃₀(Dec)₆Pip

Ansatz: 0.131 g (0.8 mmol) Methyltriflat, 2.043 g (24 mmol) 2-Methyl-2-oxazolin, 1.003 g (4.8 mmol), 2-(9-Decenyl)-2-oxazolin, 0.25 g (3 mmol) Piperidin

Ausbeute: 1.8 g (0.66 mmol, 58 %) eines weißen Feststoffs

M_n(theo) = 3910 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.22 (m, 60H), 1.50 (m, 12H), 1.8-2.3 (m, 114 H), 2.98/ 2.89 (m, 3H), 3.40 (s, 152H), 4.87 (m, 12H), 5.73 (m, 6H);

GPC: PDI (RI): 1.21, M_n = 2450 g/mol.

6.3.6 Me₃₀Non₄(PenNHBOC)₄Pip

Ansatz: 0.164 g (1 mmol) Methyltriflat, 2.553 g (30 mmol) 2-Methyl-2-oxazolin, 0.789 g (4 mmol) 2-Nonyl-2-oxazolin, 1.03 g (4 mmol) 2-(N-Boc-5-aminopentyl)-2-oxazolin, 0.25 g (3 mmol) Piperidin

Ausbeute: 2.5 g (0.56 mmol, 56 %) eines weißen Feststoffs

M_n(theo) = 4470 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.81 (t, 12H, ³J = 6.49 Hz), 1.19 (m, 48H), 1.36 (m, 36H), 1.52 (m, 16H), 1.9-2.4(m, 106 H), 3.00 (11H), 3.39 (s, 152H);

GPC(RI): PDI (RI) = 1.55, M_n = 3354 g/mol

6.4 Polymeranaloge Modifizierungsreaktionen

6.4.1 $\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$

3.0 g (0.72 mmol, 2.9 mmol Estergruppen) $\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOMe})_4\text{Pip}$ werden in 30 mL Methanol gelöst und mit 40 mL 0.1 N NaOH (4 mmol Hydroxid, 1.4 Äquivalente) versetzt. Man rührt 2 h bei 55°C. Dann werden 40 mL 0.1 N HCl (4 mmol Säure) zugesetzt, wodurch sich ein pH-Wert von etwa 5 einstellt. Man dampft vorsichtig zur Trockene ein (starke Schaumbildung). Der Rückstand löst sich zunächst schlecht in Chloroform (das noch wasserhaltige Polymer quillt). Nach 2-3 maligen Aufnahmen in Chloroform und Eindampfen wird schließlich ein in chlorierten Lösemitteln hervorragend lösliches Produkt erhalten. Man nimmt in etwa 30 mL Chloroform auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösemittel im Grobvakuum ab.

Ausbeute: 2.8 g (94 %) eines weißen Pulvers.

$M_n(\text{theo}) = 4120 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.88 (t, 12H, $^3J = 6,49 \text{ Hz}$), 1.25 (m, 48H); 1.64 (m, 2H); 2.11 (m, 90 H), 2.33 (m, 24H), 3,06 / 2,95 (3H), 3.47 (s, 152 H);

FT-IR (Film in CHCl_3): 1636 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}_{\text{Amid}}$);

GPC(RI): PDI = 1.21, $M_n = 2870 \text{ g/mol}$.

6.4.2 $\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOH})_2\text{Pip}$

$\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOAc})_2\text{Pip}$ (5.7 g, 1.35 mmol, 2.7 mmol Ester) wird in 50 mL Methanol gelöst und mit 30 mL 0.1 N NaOH (3 mmol, 1.1 Äquivalente) versetzt. Es wird 2 h bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf 7 eingestellt und die Mischung wird im Vakuum zur Trockene eingengt. Der glassige Rückstand wird mehrmals in Chloroform aufgenommen (und zur Trockene eingengt) um die Löslichkeit zu erhöhen. Schließlich wird die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, zur Entfernung von Salzen über einen Teflonfilter (0.2 μm) filtriert und im Vakuum zur Trockene eingengt.

Ausbeute: 4.50 g (80 %, 1.08 mmol) eines weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4150 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.81 (t, 18H, $^3J = 6.87 \text{ Hz}$), 1.19 (m, 72H), 1.35 (m, 4H), 1.52 (m, 20H), 2.09 (m, 98H), 3.00/2.89 (m, 3H), 3.41 (m, 152H), 3.54 (m, 4H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 14.5, 21.2, 23.8, 44.5, 45.9, 62.8, 173.7, 173.9, 176.2;

Experimenteller Teil

FT-IR (ATR-mode): 2924 (br), 2854 (br), 1629 (s), 1417 (m), 1364 (w), 1254 (br), 1200 (w), 1022 (br), 926 (w) and 870 (w);

GPC (RI): PDI 1.25, $M_n = 3371$.

6.4.3 $\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{PenOH})_4\text{Pip}$

Der Verseifung wurde entsprechend 6.4.2 wie für $\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOH})_2\text{Pip}$ beschrieben durchgeführt.

Ansatz: 1.0 g (0.236 mmol) $\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{PenOAc})_4\text{Pip}$

Ausbeute: 0.78 g (0.188 mmol, 78 %) eines weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4120 \text{ g/mol}$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 3.53 (m, 8H), 3.39 (m, 152H), 2.98/2.89 (m, 3H), 2.08 (m, 98H), 1.50 (m, 24H), 1.34 (m, 8H), 1.19 (m, 48H), 0.81 (t, 12H, $^3\text{J} = 6.87 \text{ Hz}$);

GPC (UV): PDI 1.15, $M_n = 2378 \text{ g/mol}$.

6.4.4 $\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOCO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH})_2\text{Pip}$

$\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOH})_2\text{Pip}$ (1.5 g, 0.36 mmol) wird in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst. 1 Äquivalent Perfluorglutarsäureanhydrid (158 mg, 0.71 mmol, 0.1 mL) wird bei 0°C unter Rühren zugetropft. Nach 2 h wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das gelbe Rohprodukt wird zweimal mit trockenem Diethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.6 g (0.35 mmol, 97 %) eines lockeren weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4600 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (MeOH): δ (ppm) = 0.80 (t, 18H, $^3\text{J} = 6.87 \text{ Hz}$), 1.36 (m, 4H), 1.20 (m, 72H), 1.49 (m, 16H), 1.67 (m, 4H), 2.01 (m, 98H), 3.01/2.96 (m, 3H), 3.43 (m, 152H), 4.28 (t, 4H, $^3\text{J} = 6.0 \text{ Hz}$);

FT-IR (ATR-mode): 2925 (br), 2854 (br), 1772 (m, $\text{CF}_2\text{-C=O}$), 1633 (s), 1415 (s), 1359 (w), 1314 (br), 1235 (w), 1150 (br), 938 (br) and 729 (br);

GPC (RI): PDI 1.22, $M_n = 3570 \text{ g/mol}$.

6.4.5 $\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOCO}(\text{CF}_2)_3\text{COOAg})_2\text{Pip}$

$\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOCO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH})_2\text{Pip}$ (1.5 g, 0.326 mmol) wird in 20 mL MeOH/H₂O (1:1) gelöst und tropfenweise mit 0.2 N Natronlauge (3.6 mL, 0.72 mmol) auf pH 7 gebracht. Nach 1 h wird Silbernitrat (150 mg, 0.88 mmol) in 2 mL Wasser gelöst zugetropft. Man rührt noch 2 h unter Lichtausschluß und engt dann zur Trockene ein (Wasserbad 60°C), wobei ein rötliches Rohprodukt erhalten wird. Durch Aufnehmen in 5 mL MeOH, dreimaligen Filtern über einen Teflonfilter (0.2 µm) und Trocknen im Feinvakuum erhält man ein reinweißes, kristallin erscheinendes Polymer.

Ausbeute: 1.32 g (0.28 mmol, 86 %)

$M_n(\text{theo}) = 4800 \text{ g/mol}$

¹H NMR (MeOH) 0.80 (t, 18H, ³J = 6.87 Hz), 1.20 (m, 72H), 1.37 (m, 4H), 1.49 (m, 16H), 1.67(m, 4H), 2.06 (m, 98H), 3.02/2.95 (m, 3H), 3.43 (m, 152H), 4.27 (m, 4H);

FT-IR (ATR-mode): 2925 (br), 2855 (br), 1772 (m), 1624 (s), 1417 (s), 1364 (w), 1320 (br), 1253 (w), 1154 (br), 1029 (br), 938 (w) and 816 (w);

GPC (UV): PDI 1.14, $M_n = 3979 \text{ g/mol}$.

6.4.6 $\text{Me}_{30}(\text{OcEpoxy})_6\text{Pip}$

$\text{Me}_{30}(\text{Dec})_6\text{Pip}$ (100 mg, 0.026 mmol, 0.15 mmol Vinylgruppen) wird in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung wird m-Chlorperbenzoesäure (150 mg, 0.89 mmol, 6 Äquivalente) zugegeben. Es wird 3h bei 0°C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das epoxidierte Polymer wird durch Einspritzen der Lösung in 150 mL Diethylether gefällt, abzentrifugiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 88 mg (0.022 mmol, 85 %) eines weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4000 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.23 (m, 60H), 1.44 (m, 24H), 1.8-2.3 (m, 102 H), 2.38 (m, 6H), 2.67 (m, 6H), 2.82 (m, 6H), 2.98/ 2.89 (m, 3H), 3.42 (s, 152H);

GPC (RI): PDI 1.30, $M_n = 2412 \text{ g/mol}$.

6.4.7 Me₃₀Non₄(PenNH₂)₄Pip

Me₃₀Non₄(PenNHBOC)₄Pip (1.0 g, 0.220 mmol) wird in 20 mL Methanol gelöst und es werden 2 mL 37 % Salzsäure zugegeben. Man rührt 4 h bei 50 °C, engt auf ca. 5 mL ein und gibt 50 mL Chloroform und einige Spatelspitzen Kalumcarbonat zu. Es wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingeengt.

Ausbeute: 0.6 g (0.150 mmol, 67 %)

M_n(theo) = 4070 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.81 (t, 12H, ³J = 6.49 Hz), 1.19 (m, 48H), 1.55 (m, 16H), 1.9-2.4 (m, 106 H), 2.62 (m, 8H), 2.99/ 2.89 (m, 3H) 3.39 (s, 152H);

GPC (RI): PDI 1.81, M_n = 1682 g/mol.

6.5 Imidazoliumsalze

6.5.1 1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid

N-Methylimidazol (3.2 g, 39 mmol) und 2-Bromethanol (5.6 g, 45 mmol) werden in THF (50 mL) über Nacht refluxiert. Nach Kühlen der Reaktionsmischung auf -20 °C fällt ein weißer Feststoff aus, der mehrmals mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 6.5 g (31 mmol, 79 %) eines weißen Feststoffs

Summenformel: C₆H₁₁BrN₂O → 207.07 g/mol

¹H NMR (DMSO): δ = 3.70 (m, 2H, CH₂-OH), 3.86 (s, 3H, N-CH₃), 4.21 (t, ³J(¹H, ¹H) = 4.96 Hz, 2H, N-CH₂-CH₂OH), 5.16 (br s, 1H, OH), 7.73/ 7.69 (2 s, 2H, N-CH=CH-N'), 9.12 (s, 1H, N-CH⁺-N);

¹³C NMR (DMSO): δ = 35.9, 51.8, 59.5, 122.9, 123.6, 137.0

6.5.2 1-(Ethoxycarbonylmethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid

N-Methylimidazol (3.2 g, 39 mmol) und Bromessigsäureethylester (7.5 g, 45 mmol) werden in THF (50 mL) über Nacht refluxiert. Die sich absetzende ölige Produktphase wird mehrmals mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.0 g (32 mmol, 82 %) eines leicht grünlichen Öls.

Summenformel: C₈H₁₃BrN₂O₂ → 249.11 g/mol

Experimenteller Teil

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.25$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) 3.98 (s, 3H, N- CH_3), 4.15 (q, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.25$ Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5.38 (s, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-COOEt}$), 7.65/ 7.52 (2 s, 2H, N- $\text{CH}=\text{CH-N}'$), 9.97 (s, 1H, N- $\text{CH}^+\text{-N}$);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 14.4, 37.3, 50.7, 63.3, 123.5, 124.3, 138.6, 166.5$.

6.5.3 1-(2'-Acetoxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid

1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid (1.0 g, 4.83 mmol) wird in 10 mL Acetylchlorid gelöst und 2 h refluxiert. Überschüssiges Säurechlorid wird im Grobvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.2 g (4.83 mmol, 100%) eines farblosen Öls.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2 \rightarrow 249.11$ g/mol

^1H NMR (DMSO): $\delta = 2.00$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.88 (s, 3H, N- CH_3), 4.36 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 4.40$ Hz, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OAc}$), 4.47 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 4.40$ Hz, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OAc}$), 7.83/ 7.76 (2 s, 2H, N- $\text{CH}=\text{CH-N}'$), 9.29 (s, 1H, N- $\text{CH}^+\text{-N}$);

^{13}C NMR (DMSO): $\delta = 20.9, 36.2, 48.4, 62.4, 123.0, 124.0, 137.4, 170.4$.

6.6 NHC-Rhodium- und Rutheniumkomplexe

6.6.1 Bromo(η^4 -1,5-cyclooctadiene)[1-(2'-hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolin-2-yliden]rhodium(I)

Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (200 mg, 0.406 mmol) in THF (12 mL) und Methanol (4 mL) wird unter Rühren KOTBu (120 mg, 1.07 mmol) zugegeben. Ein sofortiger Farbumschlag von orange nach gelb zeigt die Bildung des verbrückten Alkoxidkomplexes an. Nach 15 min wird 1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid (184 mg, 0.89 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 4%, $R_F = 0.29$). Durch Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Ausbeute: 180 mg (0.432 mmol, 53 %) eines gelben Feststoffs

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{ORh} \rightarrow 417.15$ g/mol

Experimenteller Teil

^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.86 (m, 4H, COD-**CH₂**), 2.30 (m, 4H, COD-**CH₂**), 3.0 (br s, 1H, **OH**), 3.30 (m, 2H, COD-**CH**), 3.8-4.1 (m, 2H, **CH₂-OH**), 4.00 (s, 3H, N-**CH₃**), 4.60 (m, 2H, N-**CH₂-CH₂-OH**), 5.01 (m, 2H, COD-**CH**), 6.87/ 6.79 (2 s, 2H, N-**CH=CH-N'**);

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 27.9, 28.3, 31.5, 32.0 (COD-**CH₂**), 37.1 (N-**CH₃**), 52.0 (N-**CH₂**), 60.4 (**CH₂OH**), 67.5/67.7 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 14.09$ Hz, COD-**CH**), 68.5/68.6 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 13.50$ Hz, COD-**CH**), 96.8/96.7 (m, COD-**CH**), 121.1/121.3 (2s, N-**C'H-CH-N**), 180.7/ 180.0 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 49.88$ Hz, Carben-C);

MS (CI) : m / z = 417 ($[\text{M}^+]$, korrektes Isotopenmuster), 337 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$).

6.6.2 Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadiene)-(1,3-dimesityl-4-hydroxymethyl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene)rhodium(I)

Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (200 mg, 0.406 mmol) in THF (12 mL) und Methanol (4 mL) wird unter Rühren KOtBu (120 mg, 1.07 mmol) zugegeben. Nach 15 min wird 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-4-hydroxymethyl-1H-imidazol-3-ium-tetrafluoroborate (378 mg, 0.89 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 4%, $R_F = 0.35$) und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ umkristallisiert.

Ausbeute: 300 mg (0.515 mmol, 63 %) eines gelben Feststoffs

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{ORh} \rightarrow 583.01$ g/mol

^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.3-1.7 (m, 8H, COD-**CH₂**), 2.17/2.21/2.28/2.29/2.54/2.77 (6s, 18 H, Mes-**CH₃**), 2.96 (br s, 1H, **OH**), 3.41 (m, 2H, COD-**CH**), 3.6-4.2 (m, 5H), 4.33 (m, 1H, COD-**CH**), 4.48 (m, 1H, COD-**CH**), 6.8 - 7.0 (m, 4H, Ar-**H**);

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 19.3, 20.5, 21.3, 21.4, 21.6 (Mes-**CH₃**), 28.2, 28.6, 32.6, 33.1 (COD-**CH₂**), 54.2, 64.9, 66.2, 67.3/67.4 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 14.08$ Hz, COD-**CH**), 68.1/68.3 (d, $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C}) = 14.09$ Hz, COD-**CH**), 97.0/ 97.1 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 7.04$ Hz, COD-**CH**), 97.5/ 97.6 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 7.04$ Hz, COD-**CH**), 128.8, 129.5, 130.6, 130.9, 135.3, 135.9, 136.3, 136.9, 138.3, 139.2, 139.4 (Ar-**C**), 216.8/216.2 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 46.70$ Hz, Carben-C);

MS (CI) : m / z = 583 ($[\text{M}^+]$, korrektes Isotopenmuster), 547 ($[\text{M}^+ - \text{Cl}]$);

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (M = 583.01 g / mol):

Ber.: C = 61.80, H = 6.92, N = 4.80;

Gef.: C = 61.12, H = 6.93, N = 4.58.

6.6.3 Bromo(η^4 -1,5-cyclooctadiene)[1-(methoxycarbonylmethyl)-3-methyl-imidazolin-2-ylidene]rhodium(I)

Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (100 mg, 0.203 mmol) in THF (6 mL) und Methanol (2 mL) wird unter Rühren K₂OtBu (60 mg, 0.53 mmol) zugegeben. Nach 15 min wird 1-(Ethoxycarbonylmethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid (110 mg, 45 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 4%, $R_F = 0.53$) und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ umkristallisiert.

Ausbeute: 100 mg (0.225 mmol, 55 %) eines gelben Feststoffs

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Rh} \rightarrow 445.16 \text{ g/mol}$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.80$ (m, 4H, COD-**CH**₂), 2.30 (m, 4H, COD-**CH**₂), 3.30 (m, 2H, COD-**CH**), 3.78 (s, 3H, COO**CH**₃), 3.97 (s, 3H, N-**CH**₃), 4.74 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17.74 \text{ Hz}$, 1H, N-**CHH'**-COO**CH**₃), 5.03 (m, 2H, COD-**CH**), 6.03 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17.74 \text{ Hz}$, 1H, N-**CHH'**-COO**CH**₃), 6.80 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.91 \text{ Hz}$, 1H, N-**CH=CH-N'**), 6.86 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.91 \text{ Hz}$, 1H, N-**CH=CH-N'**);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 27.9, 28.0, 31.6, 31.8$ (COD-**CH**₂), 36.7 (N-**CH**₃), 50.7, 51.7, 68.2 (m, COD-**CH**), 97.4 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 6.46 \text{ Hz}$, COD-**CH**), 97.8 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 6.46 \text{ Hz}$, COD-**CH**), 121.0/121.6 (2s, N-**C'H-CH-N**), 168.3 (COOMe), 183.5/182.9 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 50.47 \text{ Hz}$, Carben-C);

MS (CI) : $m/z = 445$ ($[\text{M}^+]$, korrektes Isotopenmuster), 365 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$);

Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Rh}$ ($M = 445.16 \text{ g/mol}$):

Ber.: C = 40.47, H = 4.98, N = 6.29, Rh = 23.12;

Gef.: C = 40.34, H = 4.74, N = 6.13, Rh = 23.30.

6.6.4 Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadiene)[1,3-diadamantyl-imidazolin-2-ylidene]rhodium(I)

1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid (76 mg, 0.204 mmol) wird unter Gloveboxbedingungen in 5 mL THF suspendiert und durch Zugabe von K₂OtBu (23 mg, 0.21 mmol) zum freien Carben deprotoniert (Bildung einer klaren Lösung innerhalb einiger Minuten). Die so erhaltene Lösung des NHCs wird zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (50 mg, 0.101 mmol) in 5 mL THF zugetropft und es wird noch 45 min bei RT gerührt, wobei man einen allmählichen

Experimenteller Teil

Farbumschlag nach dunkelgelb beobachtet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 4%, $R_F = 0.58$) und aus DCM/Pentan umgefällt.

Ausbeute: 63 mg (0.108 mmol, 53 %) eines gelben Feststoffes.

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{Rh} \rightarrow 583.05 \text{ g/mol}$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.75$ (m, 18H, Ad-**CH₂**), 2.28 (m, 12 H, Ad-**CH**), 2.60 (m, 4H, COD-**CH₂**), 2.95 (m, 4H, COD-**CH₂**), 3.13 (m, 2H, COD-**CH**), 4.84 (m, 2H, COD-**CH**), 7.11 (s, 2H, N-**CH=CH-N**);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 29.1$ (COD-**CH₂**), 30.6 (Ad-C), 32.7 (COD-**CH₂**), 36.5, 45.3 (Ad-C), 60.3 (Ad-C^{tert}), 68.1/67.9 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 15.26 \text{ Hz}$, COD-**CH**), 92.2/92.1 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 8.22 \text{ Hz}$, COD-**CH**), 179.3/178.6 (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 49.89 \text{ Hz}$, Carben-C);

MS (FAB) : $m/z = 583$ ($[\text{M}^+]$, korrektes Isotopenmuster), 548 ($[\text{M}^+ - \text{Cl}]$).

6.6.5 (4,5-DihydroIMes) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-o\text{-OiPrC}_6\text{H}_3\text{OH}$

Der Grubbs Katalysator zweiter Generation (170 mg, 0.200 mmol) und CuCl (20.5 mg, 0.207 mmol) werden unter Argon in 10 mL trockenem DCM gelöst. 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol (35 mg, 0.196 mmol) wird in 2 mL DCM zugetropft. Man rührt 1 h bei 50 °C, wobei nach einigen Minuten ein Farbumschlag von pink nach grün beobachtet wird. Nach dem Abkühlen wird über einen Teflonfilter (2 μm) filtriert und das Filtrat im Feinvakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 4%, $R_F = 0.42$) und aus DCM/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 110 mg (0.17 mmol, 85 %) eines grünen Feststoffes

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru} \rightarrow 643.63 \text{ g/mol}$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (d, 6H, -**CH(CH₃)₂**), $^3\text{J} = 6.0 \text{ Hz}$), 2.35 (2 s, 18 H, Mes-**CH₃**), 4.09 (s, 4H, N-**CH₂-CH₂-N**), 4.68 (septett, 1H, -**CH(CH₃)₂**), $^3\text{J} = 6.0 \text{ Hz}$), 5.25 (s, 1H, Ar-**OH**), 6.00 (m, 1H, Ar_{Styr}-**H**), 6.27 (m, 1H, Ar_{Styr}-**H**), 6.54 (m, 1H, Ar_{Styr}-**H**), 7.0 (s, 4H, Ar_{Mes}-**H**), 16.42 (s, 1H, Ru=**CH-Ar**);

^{13}C NMR (CDCl_3): 21.5, 51.9, 75.0, 109.3, 113.0, 116.6, 129.7, 139.2, 146.3, 151.5, 211.6, 302.5;

MS (CI) : $m/z = 643$ ($[\text{M}^+]$, korrektes Isotopenmuster).

6.6.6 (4,5-DihydroIMes)(CF₃COO)₂Ru=CH-*o*-OiPrC₆H₃OH

(4,5-DihydroIMes)Cl₂Ru=CH-*o*-OiPrC₆H₃OH (30 mg, 0.047 mmol) wird unter Stickstoff in 2 mL trockenem THF gelöst. Unter Rühren tropft man AgCF₃COO (21 mg, 0.094 mmol) in 2 mL THF langsam zu. Es wird noch 20 min bei RT gerührt, dann wird über einen Teflonfilter filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedunstet. Das Rohprodukt wird zur Entfernung von Silbersalzen in DCM/MeOH (96/4) gelöst und über ein kurzes Silikabett filtriert ($R_f = 0.79$, teilweise Zersetzung auf Silica!).

Ausbeute: 36 mg (0.045 mmol, 96 %) eines grün-braunen Feststoffs.

Summenformel: C₃₅H₃₉F₆N₂O₆Ru → 798.75 g/mol

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 0.84$ (d, 6H, -CH(CH₃)₂, ³J = 6.0 Hz), 2.20 (s, 12 H, Mes-CH₃), 2.36 (s, 6 H, Mes-CH₃), 4.05 (s, 4H, N-CH₂-CH₂-N), 4.45 (septett, 1H, -CH(CH₃)₂, ³J = 6.0 Hz), 5.65 (s, 1H, Ar-OH), 6.30 (m, 2H, Ar_{Styr}-H), 6.50 (m, 1H, Ar_{Styr}-H), 7.07 (s, 4H, Ar_{Mes}-H), 17.30 (s, 1H, Ru=CH-Ar);

¹³C NMR (CDCl₃): 16.8, 19.1, 20.1, 28.2, 50.3, 72.8, 109.3, 109.8, 115.4, 128.7, 133.4, 137.8, 142.7, 145.9, 150.6, 176.0, 209.0.

6.7 Trägerung von Liganden und Metallkomplexen an Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip

6.7.1 (PPM)₂Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip

Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip (815 mg, 0.195 mmol, 0.78 mmol Säuregruppen) und (2S,4S)-PPM (177 mg, 0.390 mmol) werden unter Stickstoff in 15 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Man gibt DCC (97 mg, 0.47 mmol, 1.2 Äquivalente) zu und läßt bei Raumtemperatur 2 Tage rühren. Ausgefallener Dicyclohexylharnstoff wird durch Filtration über einen Teflonfilter (0.2 µm) entfernt. Das nach Einengen des Filtrats im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird zur Reinigung in 15 mL entgastem Wasser gelöst und es wird mit zweimal 15 mL entgastem Ethylacetat gewaschen. Die Wasserphase wird im Feinvakuum getrocknet und der Rückstand mit trockenem Ether gewaschen.

Ausbeute: 700 mg (0.14 mmol, 72 %) eines weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4990$ g/mol (für die elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch bestimmte Beladung von 2 Einheiten Ligand pro Polymerkette)

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.84$ (t, $J = 6.49$ Hz, 12 H), 1.23 (m, 48 H), 1.55 (m, 24 H), 2.08 (m, 30 H), 2.30 (m, 24 H), 3.05/2.94 (m, 3H, Initiator-Methyl), 3.44 (m, 152 H, Backboneprotonen), 7.1-7.5 (m, 40 H, $-\text{PPh}_2$);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -8.11, -21.77$;

FT-IR (Film in CHCl_3): 1635 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}_{\text{Amid}}$);

GPC(RI-Detektor): $M_n = 3060\text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.19$;

Elementaranalyse (in Gew.-%) ber.: P = 2.44 (für eine Beladung von 2 Einheiten PPM pro Polymerkette) gef.: P = 2.29.

6.7.2 $(\text{NHetPPh}_2)_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$

$\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$ (500 mg, 0.120 mmol, 0.480 mmol Säuregruppen) und 2-Diphenylphosphino-ethylamin (138 mg, 0.60 mmol) werden unter Argon in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Man gibt DCC (136 mg, 0.66 mmol) zu und rührt zwei Tage bei Raumtemperatur. Ausgefallener Dicyclohexylharnstoff wird durch Filtration über einen Teflonfilter (0.2 μm) entfernt. Das nach Einengen des Filtrats im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird zur Reinigung in 15 mL entgastem Wasser gelöst und es wird mit zweimal 20 mL entgastem Ethylacetat gewaschen. Die Wasserphase wird im Feinvakuum getrocknet und der Rückstand zweimal aus Ether umgefällt.

Ausbeute: 300 mg (0.066 mmol, 55%) eines weißen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 4580\text{ g/mol}$ (für die elementaranalytisch bestimmte Beladung von 2 Liganden pro Polymerkette)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.84$ (m, 12 H), 1.23 (m, 48 H), 1.55 (m, 24 H), 2.08 (m, 30 H), 2.30 (m, 24 H), 3.05/2.94 (m, 3H, Initiator-Methyl), 3.44 (m, 152 H, Backboneprotonen), 7.1-7.5 (m, 30 H, $-\text{PPh}_2$);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -19.88$;

GPC(RI-Detektor): $M_n = 3550\text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.19$;

Elementaranalyse (in Gew.-%) ber.: P = 1.35 (für eine Beladung von 2 Einheiten Phosphan pro Polymerkette) gef.: P = 1.30.

6.7.3 (Imid)₂Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip

Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip (400 mg, 0.097 mmol, 0.388 mmol Säuregruppen) und 1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium-bromid (30 mg, 0.145 mmol) werden unter Argon in 10 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. Man gibt DCC (60 mg, 0.29 mmol, 2 Äquivalente) und DMAP (7 mg, 0.06 mmol, 40 mol %) zu und läßt bei Raumtemperatur 7 Tage rühren. Ausgefallener Dicyclohexylharnstoff wird durch Filtration über einen Teflonfilter (0.2 µm) entfernt. Das nach Einengen des Filtrats im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird zur Reinigung in 15 mL Wasser gelöst und es wird mit zweimal 25 mL Ethylacetat und 50 mL Chloroform gewaschen. Die Wasserphase wird im Feinvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt.

Ausbeute: 300 mg eines weißen, kristallinen Feststoffs

¹H-NMR (DMSO): δ = 0.91 (m, 12 H), 1.29 (m, 48 H), 1.53 (m, 24 H), 2.08 (m, 30 H), 2.38 (m, 24 H), 3.42 (m, Backboneprotonen), 3.95 (s, 3H, Imid.: N-CH₃), 4.44/4.54 (m, 4H, Imid.: N-CH₂-CH₂-O-CO-Polymer), 7.79/7.85 (2s, 2H, Imid.: N-CH'-CH-N), 9.27 (br s, 1 H, Imid.: N-CH⁺-N);

GPC(RI-Detektor): M_n = 1438 g/mol, PDI = 1.27 ;

Elementaranalyse (in Gew.-%) ber.: Br = 3.63 % (für eine Beladung von 2 Einheiten Imidazoliumbromid pro Polymerkette) gef.: Br = 3.97 % .

6.7.4 (MesImid)₃Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip

Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip (400 mg, 0.097 mmol, 0.388 mmol Säuregruppen) und Dimesityl-4,5-dihydro-4-hydroxymethyl-1H-imidazol-3-ium-tetrafluoroborate (200 mg, 0.470 mmol) werden unter Stickstoff in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Man gibt DCC (97 mg, 0.470 mmol) und DMAP (3 mg, 0.025 mmol, 6 mol % bezogen auf Säuregruppen) zu und rührt 4 Tage bei Raumtemperatur. Ausgefallener Dicyclohexylharnstoff wird durch Filtration über einen Teflonfilter (0.2 µm) entfernt. Das nach Einengen des Filtrats im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird in 25 mL Wasser aufgenommen und mit zweimal 40 mL Ethylacetat und 50 mL Chloroform gewaschen. Die Wasserphase wird im Grobvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt.

Ausbeute: 400 mg (0.075 mmol, 77 %) eines weißen Feststoffs

Experimenteller Teil

$M_n(\text{theo}) = 5340 \text{ g/mol}$ (für eine NMR-spektroskopisch bestimmte Beladung von 3 Einheiten)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.80$ (m, 12 H), 1.19 (m, 48 H), 1.52 (m, 24 H), 2.03 (m, 30 H), 2.23 (m, 24 H-Polymer + Mes- CH_3), 3.05 (m, 3H, Initiator-Methyl), 3.37 (m, 152 H, Backboneprotonen), 3.97 (m, Imi.), 4.26 (m, Imi.), 4.60 (m, Imi.), 5.17 (m, Imi.), 6.9 (br s, 12 H, Ar-H);

GPC(RI-Detektor): $M_n = 2590 \text{ g/mol}$, PDI = 1.23.

6.7.5 (NHC-Rh) $_2$ Me $_{30}$ Non $_4$ (BuCOOH) $_4$ Pip

Me $_{30}$ Non $_4$ (BuCOOH) $_4$ Pip (100 mg, 0.0243 mmol, 0.097 mmol Säuregruppen) und Bromo(η^4 -1,5-cyclooctadiene)[1-(2'-hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolin-2-yliden]rhodium(I) (30 mg, 0.072 mol) werden in 4 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Bei 0 °C werden DCC (20 mg, 0.097 mmol) and DMAP (4 mg, 0.033 mmol, 40 mol %) zugegeben und es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff wird durch Filtration über einen Teflonfilter (0.2 μm) abgetrennt. Das klare Filtrat wird zur Trockene eingengt und das so erhaltene Rohprodukt in 7 mL Wasser aufgenommen. Die tiefgelbe Wasserphase wird mit zweimal 10 mL Ethylacetat und einmal 5 mL Chloroform gewaschen (organische Phasen nahezu farblos) und im Feinvakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Filtrat wird im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 94 mg (0.019 mmol, 78 %) eines gelben Feststoffs.

$M_n(\text{theo}) = 4920 \text{ g/mol}$ (für die elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch bestimmte Beladung von 2 Einheiten Komplex pro Polymerkette);

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.80$ (t, $J = 6.48 \text{ Hz}$, 12 H), 1.19 (m, 48 H), 1.56 (m, 24 H), 2.07 (m, 90 H), 2.30 (m, 24 H), 3.39 (m, 152 H), 3.98 (s, Rh-Komplex: N- CH_3), 4.4 - 4.9 (m, Rh-Komplex: N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 4.98 (br s, Rh-Komplex: COD- CH) 6.82/ 6.91 (2 s, Rh-Komplex: N- $\text{CH}=\text{CH}\text{-N}'$);

FT-IR (ATR-mode): 2999(s), 2929 (br), 2855 (br), 1736 (w), 1629 (br), 1418 (s), 1364 (w), 1258 (w), 1216 (w), 1030 (w);

GPC (RI): PDI = 1.25, $M_n = 4186 \text{ g/mol}$;

Elementaranalyse (in Gew.-%) ber.: Rh = 4.2 (für eine Beladung von 2 Einheiten NHC-Rhodiumkomplex pro Polymerkette) gef.: Rh = 4.5.

6.7.6 (MesNHC-Rh)₂Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip

Die Trägerung wurde ähnlich zu 6.7.5 durchgeführt. Auf Grund der langsameren Bildung von Dicyclohexylharnstoff wurde die Reaktionszeit auf drei Tage verlängert.

Ansatz: Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip (100 mg, 0.0243 mmol, 0.097 mmol Säuregruppen), Chloro(η⁴-1,5-cyclooctadiene)-(1,3-dimesityl-4-hydroxymethyl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene)rhodium(I) (41 mg, 0.072 mol), DCC (20 mg, 0.097 mmol), DMAP (4 mg, 0.033 mmol, 40 mol %).

Ausbeute: 112 mg (0.021 mmol, 88 %) eines gelben Feststoffs.

M_n(theo) = 5250 g /mol (für die elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch bestimmte Beladung von ca. 2 Einheiten Komplex pro Polymerkette)

¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (t, J = 6.48 Hz, 12 H), 1.19 (m, 48 H), 1.56 (m, Polyoxazolin: 24 H + Rh-Komplex: COD-CH₂), 1.9- 2.9 (m, Polyoxaolin: 114 H + Rh-complex: Mes-CH₃), 3.39 (m, 152 H), 3.8 - 4.5 (m, Rh-Komplex: COD-CH, CH₂-O-, N- CH₂-CH-N), 6.8 - 7.0 (m, Rh-Komplex: **Ar-H**);

GPC (RI-detector): M_n = 5098, PDI = 1.18;

Elementaranalyse (in Gew.-%) ber.: Rh = 3.9 (für eine Beladung von 2 Einheiten NHC-Rhodiumkomplex pro Polymerkette) gef.: Rh = 3.5.

6.7.7 (IS)₃Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip

Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip (500 mg, 0.120 mmol, 0.48 mmol Säuregruppen), 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol (87 mg, 0.49 mmol), DCC (120 mg, 0.58 mmol) und DMAP (3.6 mg, 0.035 mmol, 6 mol %) werden in 12 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff wird durch Filtration abgetrennt. Das klare Filtrat wird zur Trockene eingengt und das so erhaltene Rohprodukt in 25 mL Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung des Makroliganden wird mit zweimal 25 mL Ethylacetat und einmal 50 mL Chloroform gewaschen und im Grobvakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Filtrat wird im Feinvakuum zur Trockene eingengt.

M_n(theo) = 4600 g /mol (für die NMR-spektroskopisch bestimmte Beladung von 3 Einheiten Ligand pro Polymerkette)

Ausbeute: 400 mg (0.081 mmol, 68 %) eines weißen Feststoffs

Experimenteller Teil

^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.80 (m, 12 H), 1.19 (m, 48 H), 1.25 (m, 18H, Styrolligand: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.5-1.7 (m, 24H), 2.08 (m, 90 H), 2.1-2.5 (m, 24 H), 2.89/2.97(m, 3H), 3.45 (m, 152 H), 4.40 (br s, 3H, Styrolligand: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.17 (d, 3H, Styrolligand: $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHH}'$), 5.61 (d, 3H, Styrolligand : $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHH}'$), 6.7-7.1 (m, 12H, Styrolligand: $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHH}' + \text{Ph}-\text{H}$);

GPC (RI): PDI = 1.15, M_n = 4917 g/mol.

6.8 Poly(2-oxazolin)-geträgerte Hoveyda-Grubbs Katalysatoren

6.8.1 $[(\text{Cl})_2\text{SiMesRu-IS}]_{0.75}(\text{IS})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$

$(\text{IS})_3\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$ (260 mg, 0.056 mmol), Grubbs Katalysator zweiter Generation (47.5 mg, 0.056 mmol) und CuCl (8.5 mg, 0.086 mmol) werden in 10 mL Dichlormethan 1h unter Stickstoff refluxiert. Ein Farbumschlag von pink nach tiefgrün wird nach 10 min beobachtet. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung im Vakuum auf ca. 4 mL eingengt und zur Abtrennung von Kupferchlorophosphanen über einen Teflonfilter (0.2 μm) filtriert. Das klare Filtrat wird zur Trockene eingengt und der Rückstand wird dreimal mit 5 mL Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 280 mg (0.056 mmol, 96%) eines tiefgrünen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 5000$ g/mol (für die mittels ICP-OES und ^1H -NMR bestimmte Beladung von 0.75 Komplexeinheiten pro Polymerkette)

^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.80 (m, 12 H), 1.18 (m, 48 H), 1.24 (m, 18H, Styrol: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.08 (m, 90 H), 2.1-2.5 (m, 24 H + NHC: Mes- CH_3), 2.89/2.97(m, 3H), 3.45 (m, 152 H), 4.09 (4H, NHC: N- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) 4.39 (br s, 2H, Styrol: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.75 (br s, 1H, benzylden: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.17 (d, 2H, Styrol, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHH}'$), 5.61 (d, 2H, Styrol: $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHH}'$), 6.5-7.1 (m, 16H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHH}' + \text{Ph}-\text{H} + \text{Mes}-\text{H}$); 16.28 (br s, 1H, $\text{Ru}=\text{CHAr}$);

GPC (RI): PDI = 1.13, M_n = 5509;

ICP-OES ber.: $15.2 \cdot 10^{-3}$ g Ru pro g Polymer (für eine Beladung von 0.75 Einheiten Rutheniumkomplex pro Polymerkette) gef.: $14.8 \cdot 10^{-3}$ g Ru pro g Polymer.

6.8.2 $[(CF_3COO)_2SiMesRu-IS]_{0,75}(IS)_2Me_{30}Non_4(BuCOOH)_4Pip$

$[(Cl)_2SiMesRu-IS]_{0,75}(IS)_2Me_{30}Non_4(BuCOOH)_4Pip$ (130 mg, 0.026 mmol) wurde in 7 mL trockenem Methanol gelöst. Unter Stickstoff wurde $AgCF_3COO$ (22 mg, 0.1 mmol) gelöst in 4 mL THF zugetropft. Es wurde ein sofortiger Farbumschlag von grün nach bräunlich-violett beobachtet. Nach 20 min wurde die Reaktionsmischung im Vakuum trockengezogen und der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Der Benzylidenbereich des 1H -NMR-Spektrums zeigte eine Mischung aus dem einfach und dem doppelt „gebissenen“ Produkt ($(CF_3COO)_2SiMesRu-IS$ -Polymer neben $((CF_3COO)ClSiMesRu-IS$ -Polymer). Das Polymer wurde in 4 mL Chloroform aufgenommen und es wurden weitere 32 mg $AgCF_3COO$ (0.145 mmol) gelöst in 4 mL THF zugetropft. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung im Vakuum zur Trockene eingengt, der Rückstand in 8 mL Dichlormethan aufgenommen und zur Abtrennung von Silbersalzen bei 9000 Umdrehungen zentrifugiert sowie über einen Teflonfilter (0.2 μm) filtriert.

Ausbeute: 114 mg (0.022 mmol, 85 %) eines bräunlich-violetten Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 5100 \text{ g/mol}$

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.80$ (m, 12 H), 1.18 (m, 48 H), 1.24 (m, 18H, Styrol: $-CH(CH_3)_2$), 2.08 (m, 90 H), 2.1-2.5 (m, 24 H + NHC: Mes- CH_3), 2.89/2.97(m, 3H), 3.45 (m, 152 H), 4.09 (4H, NHC: N- CH_2-CH_2-N) 4.39 (br s, 2H, Styrol: $-CH(CH_3)_2$), 4.75 (br s, 1H, benzyliden: $CH(CH_3)_2$), 5.17 (d, 2H, Styrol, Ph- $CH=CHH'$), 5.61 (d, 2H, Styrol: Ph- $CH=CHH'$), 6.5-7.1 (m, 16H, Ph- $CH=CHH'$ + Ph- H + Mes- H); 17.33 (br s, 1H, Ru= $CHAr$);

GPC (RI): PDI = 1.10, $M_n = 5601 \text{ g/mol}$.

6.8.3 $[(C_6F_5O)_2SiMesRu-IS]_{0,75}(IS)_2Me_{30}Non_4(BuCOOH)_4Pip$

$[(Cl)_2SiMesRu-IS]_{0,75}(IS)_2Me_{30}Non_4(BuCOOH)_4Pip$ (130 mg, 0.026 mmol) wird unter Glovebox-Bedingungen in 10 mL Dichlormethan gelöst. Thalliumpentafluorphenoxid (50 mg, 0.13 mmol) wird in 4 mL THF gelöst zugetropft. Man beobachtet einen sofortigen Farbumschlag nach olivgrün. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Argon gerührt. Weißlich ausgefallenes Thalliumchlorid wird durch Filtration über einen Teflonfilter entfernt. Man engt zur Trockene ein, nimmt in Chloroform auf, filtert nochmals über einen Teflonfilter und trocknet im Feinvakuum.

Ausbeute: 140 mg (0.026 mmol, 100 %) eines olivgrünen Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 5200 \text{ g/mol}$

Experimenteller Teil

^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.80 (m, 12 H), 1.19 (m, 48 H), 1.25 (m, 18H, Styrol: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.05 (m, 90 H), 2.1-2.5 (m, 24 H + NHC: Mes- CH_3), 2.89/2.97(m, 3H), 3.42 (m, 152 H), 4.10 (4H, NHC: N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$) 4.40 (br s, 2H, Styrol: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.17 (d, 2H, Styrol, Ph- $\text{CH}=\text{CHH}'$), 5.60 (d, 2H, Styrol: Ph- $\text{CH}=\text{CHH}'$), 6.0 (br s, 1H, benzyliden: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.5-7.1 (m, 16H, Ph- $\text{CH}=\text{CHH}'$ + Ph- H + Mes- H); 17.04 (br s, 1H, Ru= CHAr).

6.8.4 $\text{Me}_{30}\text{Non}_6((\text{PenOCO}(\text{CF}_2)_3\text{COO})(\text{CF}_3\text{COO})\text{SiMesRu}=\text{CH-o-OiPrC}_6\text{H}_4)_{0.8}(\text{PenOCO}(\text{CF}_2)_3\text{COOAg})_{1.4}\text{Pip}$

Unter Schlenkbedingungen wird der Hoveyda.Grubbs-Katalysator zweiter Generation (80 mg, 0.127 mmol) in 10 mL trockenem THF gelöst. $\text{Me}_{30}\text{Non}_6(\text{PenOCO}(\text{CF}_2)_3\text{COOAg})_2\text{Pip}$ (100 mg, 0.02 mmol) wird gelöst in 10 mL trockenem MeOH unter Rühren zugetropft. Nach 15 min wird CF_3COOAg (84 mg, 0.768 mmol) zugegeben. Man rührt weitere 15 min und engt dann zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird solange mit trockenem Diethylether gewaschen bis die Etherphase farblos ist. Man nimmt in Methanol auf und filtriert zur Abtrennung der Silbersalze dreimal über einen Teflonfilter (0.2 μm). Die methanolische Lösung wird im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 80 mg (0.015 mmol, 75 %) eines gelben Feststoffs

$M_n(\text{theo}) = 5350 \text{ g/mol}$

FT-IR (ATR-mode): 2926 (br), 2856 (br), 1884 (w), 1773 (w), 1625 (br), 1419 (s), 1367 (w), 1318 (w), 1254 (w), 1183 (s), 1134 (s), 1030 (w), 833 (w), 794 (w), 757 (w) and 721 (w);

^1H NMR (CD_3OD): δ = 0.80 (m, 18H), 1.20 (m, 72H), 1.37 (m, 4H), 1.49 (m, 16H), 1.67 (m, 4H), 2.06 (m, 98H), 3.02/2.95 (m, 3H), 3.43 (m, 152 H), 4.27 (m, 4H), 6.6-7.1 (m, 4H), 17.51 (s, 0.8 H, Ru= CHAr);

GPC (UV-Detektor): $M_n = 11045 \text{ g/mol}$, PDI 1.20, GPC (RI-Detektor): $M_n = 1862 \text{ g/mol}$, PDI 1.03;

ICP-OES: 0.16 mmol Ruthenium pro g Polymer (entsprechend ca. 0.85 Komplexeinheiten pro Polymerkette).

6.9 Katalyseexperimente

6.9.1 Enantioselektive Hydrierung von Enamiden

Allgemeine Anweisung für die Hydrierexperimente: Unter Schutzgasatmosphäre wird $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (typischerweise 3 mg) in entgastem Wasser (2 mL) in einem 250 mL Schlenkkolben mit Dreiwegehahn suspendiert. Der jeweilige Makroligand ($(\text{PPM})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$ oder $(\text{PPM})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{EtCOOH})_4\text{Pip}$) wird in entgastem Wasser (3 mL) gelöst und zu der Suspension des Rhodiumprecursors zugeben. Es wird 50 min gerührt, wobei sich eine tiefgelbe Lösung des polymeren Rhodium-Diphosphankomplexes bildet. Das jeweilige Substrat wird zugegeben, die Rührergeschwindigkeit wird auf 1200 rpm erhöht und das Inertgas durch eine Wasserstoffatmosphäre (1 bar) ersetzt. Die Hydrierung wird durch Befüllen des Schlenkkolbens mit Stickstoff beendet. Die Reaktionsmischung wird zweimal mit 10 mL entgastem Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Trockene eingengt und der Rückstand wird zur Umsatzbestimmung mit $^1\text{H-NMR}$, zur ee-Bestimmung mit chiraler HPLC und zur Bestimmung des Rhodiumaustrags mit ICP-OES untersucht. Die wässrige Katalysatorlösung kann für weitere Läufe eingesetzt werden.

6.9.2 Konjugate Addition mit PPM-Makroligand

$[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (3.25 mg, 0.008 mmol) und $(\text{PPM})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$ (20 mg, 0.004 mmol) werden in 5 mL entgastem Wasser vorgelegt. Man lässt 25 min bei RT rühren, wobei sich eine tiefgelbe Lösung bildet. Sodann werden die Substrate Cyclohexenon und Phenylboronsäure (1.5 Äquivalente bezogen auf Enon) zugegeben und die Reaktionsmischung wird bei 95 °C gerührt. Die Extraktion von Edukten und Produkt erfolgt mit zweimal 10 mL Pentan als Extraktionsmittel. Der nach dem Eindampfen im Grobvakuum (Temperatur < 30 °C, Siedepunkt Cyclohexenon!) zurückbleibende Rückstand wird NMR-spektroskopisch und mit chiraler HPLC untersucht. Die Ausbeute wird gravimetrisch kontrolliert (hinsichtlich Vollständigkeit der Extraktion und etwaigen Verlusten an flüchtigen Edukt).

3-Phenylcyclohexanon

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.74$ (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.30-2.50 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2$), 2.92 (m, 1H, CH-Ph), 7.10-7.25 (m, 5H, Ph-H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 25.9, 33.2, 41.6, 45.1, 49.3, 127.0, 127.1, 129.1, 144.8, 211.3.

6.9.3 Wiederfindungsversuch von $(\text{NHC-Rh})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$ nach Hydroformylierungsexperiment

Der in der wässrigen Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzte Polyoxazolin-geträgerte Komplex $(\text{NHC-Rh})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$ sollte nach durchgeführter Katalyse zurückgewonnen werden und analytisch untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde die (vom Kooperationspartner übergebene) Reaktionsmischung aus dem Autoklaven in einen Scheidetrichter überführt. Die erhöhte Katalysatormenge bei diesem Experiment machte die Zugabe von Hexan (40 mL) zur Unterstützung der Phasentrennung erforderlich. Die wässrige Katalysatorlösung wurde zur möglichst vollständigen Entfernung der Aldehyde nochmals mit zweimal 40 mL Hexan gewaschen, und im Feinvakuum eingeengt. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde zweimal aus Diethylether (15 mL) umgefällt, wobei das Polymer jeweils durch Zentrifugation (9000 rpm) abgetrennt wurde und schließlich als gelber Feststoff isoliert wurde.

Zurückgewonnenes Katalysatorpolymer

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (m, 12 H), 1.20 (m, 48 H), 1.55 (m, 24 H), 2.08 (m, 90 H), 2.23 (m, 24 H), 2.89/2.98 (m, 3H), 3.42 (m, 152 H), 3.98 (br s, Rh-Komplex: N- CH_3), 4.3 – 4.6 (m, Rh-Komplex: N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, 7.44/ 7.65 (2 s, Rh-Komplex: N- $\text{CH}=\text{CH-N}$);
FT-IR (ATR-mode): 2927 (br), 2856 (br), 1717 (s), 1625 (br), 1419 (s), 1364 (w), 1257 (w), 1214 (w), 1030 (w).

6.9.4 Konjugate Addition mit NHC-Rhodiumkomplexen

Typisches Beispiel: $(\text{NHC-Rh})_2\text{Me}_{30}\text{Non}_4(\text{BuCOOH})_4\text{Pip}$ (5.0 mg, 0.002 mmol Rh) wird in 5 mL entgastem Wasser gelöst. Cyclohexenon (385 mg, 4 mmol) und Phenylboronsäure (733 mg, 6 mmol) werden zugeben und es wird unter Stickstoff bei 95 °C gerührt. Es wurden jedoch bewusst keine Anstrengungen unternommen die Substrate zu entgasen. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben der Reaktionsmischung entnommen (jeweils 0.3-0.4 mL) und mit der fünfachen Menge Pentan extrahiert. Die nach dem Eindampfen der Pentanphase erhaltenen Rückstände wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

6.9.5 Rhodium-katalysierte Addition von Trimethylphenylstannan an Benzaldehyd

(NHC-Rh)₂Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip (7.0 mg, 0.0028 mmol Rh) wird in 3 mL Wasser gelöst. Benzaldehyd (30 mg, 0.28 mmol) und Trimethylphenylstannan (67.5 mg, 0.28 mmol) werden zugegeben und die Reaktionsmischung wird 7 h bei 100 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit dreimal 9 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum getrocknet. Der Umsatz wird NMR-spektroskopisch bestimmt (Aldehydsignal des Edukts bei 10.18 ppm im ¹H-NMR, Ph₂CHOH des Produkts bei 6.00 ppm).

Ausbeute: 65 mg eines Öls

Diphenylmethanol

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.60 (br s, 1H, OH), 6.00 (s, 1H, Ph₂CHOH), 7.50 (m, 10H, Ph-H).

6.9.6 Rhodiumkatalysierte Polymerisation von Phenylacetylen

Typisches Experiment:

(NHC-Rh)₂Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip (6.25 mg, 0.0025 mmol Rh) wird in 2.5 mL Wasser gelöst. Unter starkem Rühren werden 0.25 mL Phenylacetylen (230 mg, 2.25 mmol) zugegeben. Bereits nach 2 min wird eine gelb-orange, nach 15 min eine orange-rote Farbe beobachtet. Man lässt eine Stunde rühren, wobei ein Gemisch aus Latex und ausgefallenem Polymer entsteht. Die Reaktionsmischung wird in 100 mL Chloroform eingetragen. Die orange Chloroformphase wird abgetrennt und im Grobvakuum getrocknet. (Dabei verbleibt allerdings ein Teil des Polymers in der Wasserphase, da der Latex recht stabil ist.) Der Rückstand wird in 0.5 mL Toluol aufgenommen und durch Einspritzen in 50 mL Methanol gefällt. Das Polymer wird bei 9000 Umdrehungen/min abzentrifugiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 160 mg (70 %)

Polyphenylacetylen

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.77 (s, 1H, cis-Olefinproton), 6.58 (s, 2H, ortho-Phenylprotonen), 6.75 (m, 1H, trans-Olefinproton), 6.88 (s, 3H, meta/para-Phenylprotonen);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 125.6, 125.7, 126.5, 126.8, 127.7, 130.8, 138.3, 141.9;

GPC (RI-Detektor): M_n = 53590 g/mol, PDI 2.56.

6.9.7 Ringschlußmetathesen mit Poly(2-oxazolin)-geträgerten Hoveyda-Grubbs Katalysatoren

Allgemeine Anweisung für die RCM-Experimente:

Der jeweilige Polymer-geträgerte Hoveyda-Grubbs Katalysator (typischerweise 13 mg für die Ansätze mit 1 mol % Ru) wird in 3 mL entgastem Lösemittel unter Stickstoff gelöst. Diethyldiallylmalonat oder ein anderes Dien wird über eine Spritze zugegeben und es wird bei der jeweiligen Reaktionstemperatur gerührt. Dabei werden bewußt keine Anstrengungen unternommen die Substrate zu entgasen. Das Produkt und nicht umgesetztes Edukt werden mit Ethylacetat oder besser mit Pentan extrahiert (zwei- bis dreimal mit jeweils 7 mL). Im Falle von Dichlormethan als Reaktionsmedium wird der polymere Katalysator durch Einspritzen in Diethylether gefällt und durch Zentrifugation abgetrennt. Die farblosen organischen Phasen werden zur Trockene eingengt. Die Vollständigkeit der Extraktion wird im Rahmen der Wäagegenauigkeit gravimetrisch überprüft. Der Rückstand wird zur Umsatzbestimmung NMR-spektroskopisch, und zur Bestimmung des Metallaustrags mit ICP-OES untersucht. Die Katalysatorphase wird in den Recyclingversuchen für weitere Zyklen verwendet.

6.9.8 Grafting von Poly(DEDPM) auf Poly(2-oxazolin)

$[(CF_3COO)_2SiMesRu-IS]_{0,75}(IS)_2Me_{30}Non_4(BuCOOH)_4Pip$ (12.5 mg, 0.00245 mmol) wird unter Stickstoff in 2 mL trockenem Dichlormethan gelöst. DEDPM (63 mg, 0.267 mmol) wird zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 mL Ethylvinylether gequencht. Man lässt noch eine halbe Stunde rühren, engt im Vakuum zur Trockene ein und nimmt in 1 mL Chloroform auf. Das Polyheptadiin wird durch Einspritzen in 10 mL MeOH gefällt und durch Zentrifugation abgetrennt. Das Polymer wird ein weiteres Mal umgefällt.

Ausbeute: 48 mg (64 %)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.5-6.8 (br m, H_{Olef}), 4.18 (br m, $COOCH_2$), 3.37 (m, CH_{2Allyl} + Polyoxazolin-Backbone?);

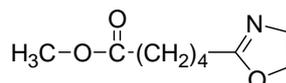
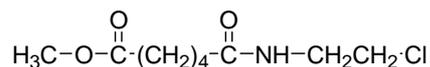
^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 171.5 (Fünfring-Carbonyl-C);

UV-Vis-Spektrum siehe Abbildung 4.12 in Kapitel 4;

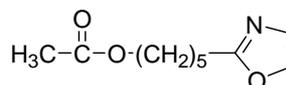
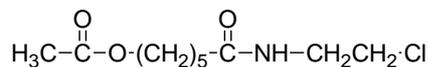
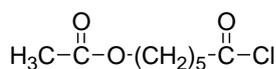
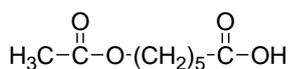
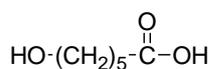
GPC (RI-Detektor): M_n = 29150 g/mol, PDI 1.32.

7 Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen

Monomere und Vorstufen (vgl. 6.2.1-6.2.7)

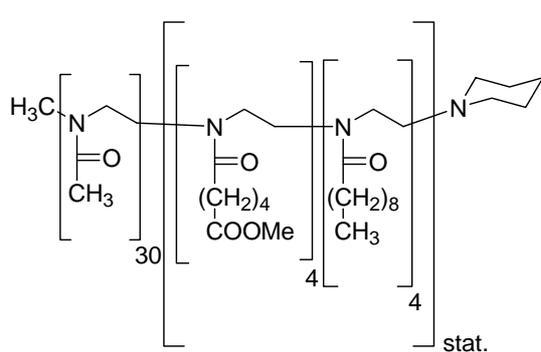


BuCOOMe

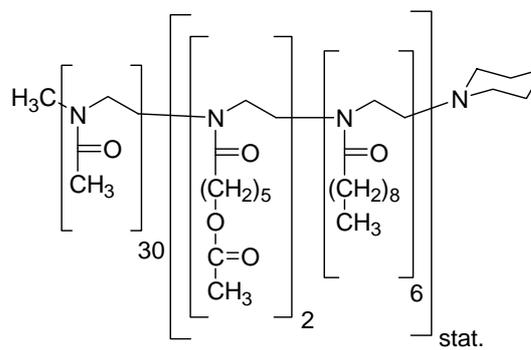


PenOAc

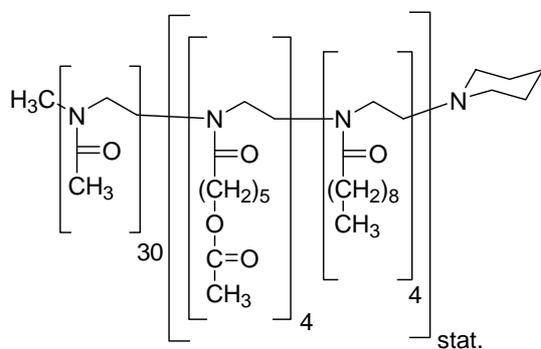
Poly(2-oxazolin)e (vgl. 6.3.2-6.3.6)



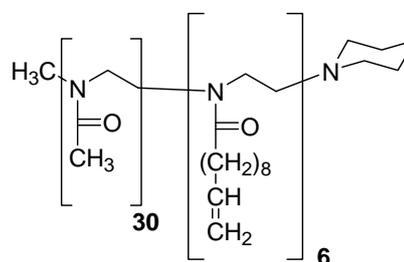
Me₃₀Non₄(BuCOOMe)₄Pip



Me₃₀Non₆(PenOAc)₂Pip

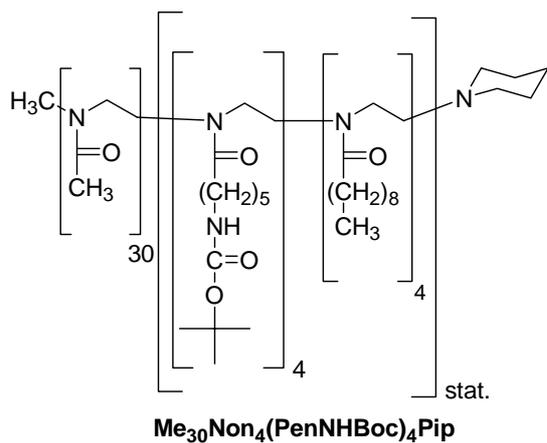


Me₃₀Non₄(PenOAc)₄Pip

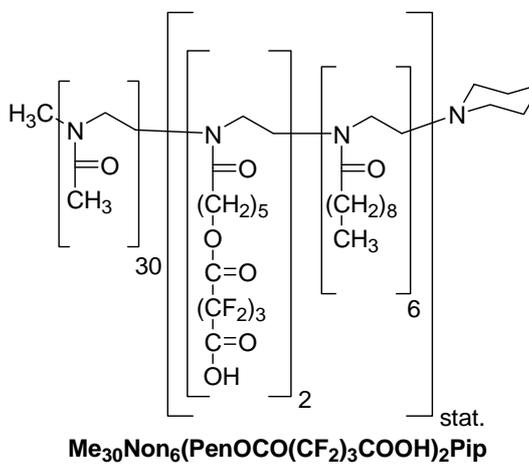
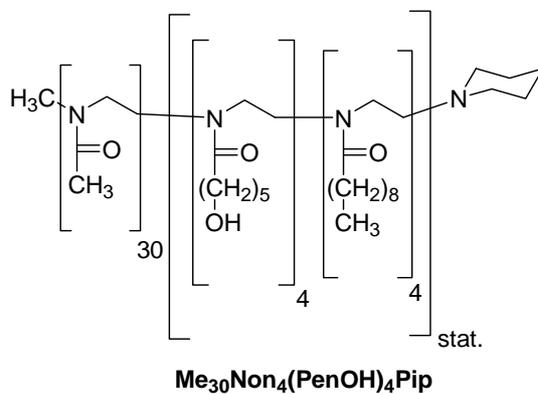
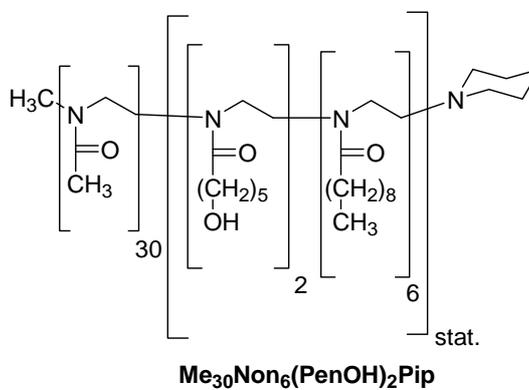
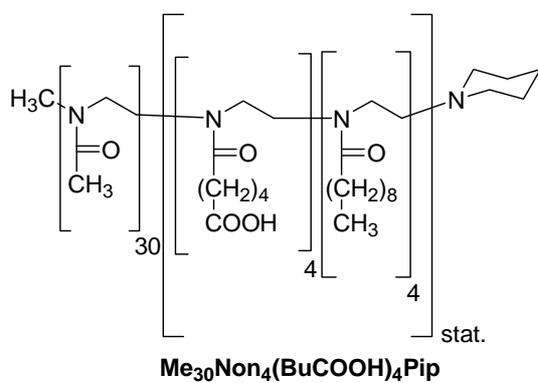


Me₃₀Dec₆Pip

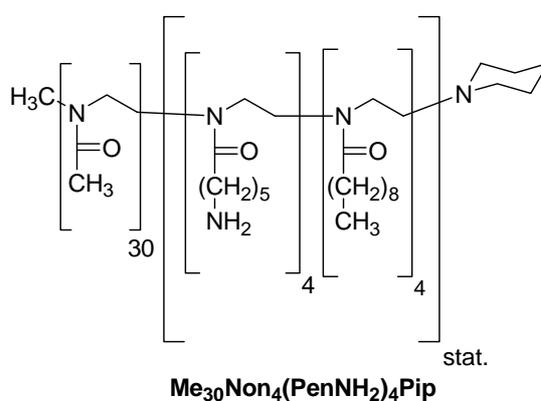
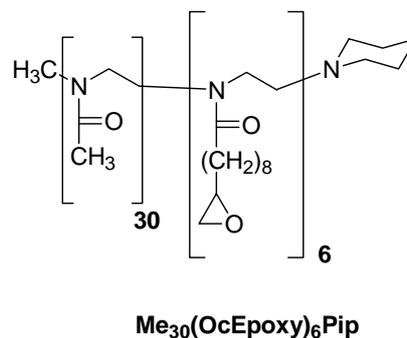
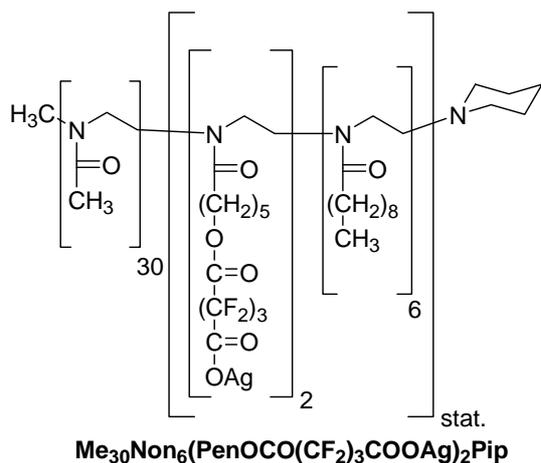
7 Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen



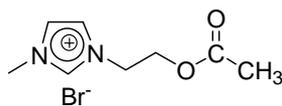
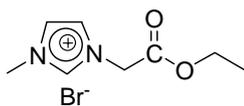
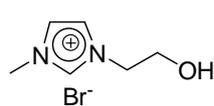
Modifizierte Poly(2-oxazolin)e (vgl. 6.4.1-6.4.7)



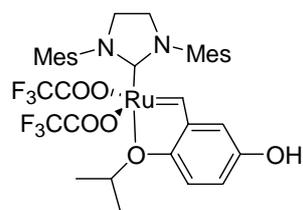
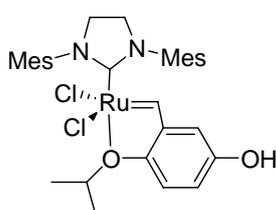
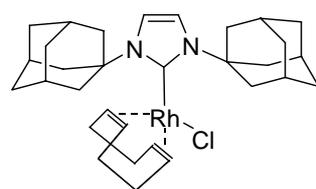
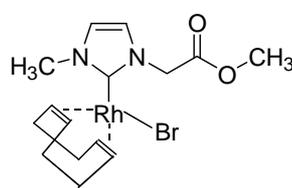
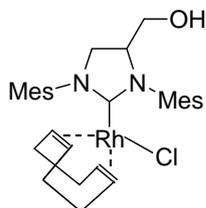
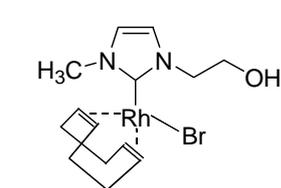
7 Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen



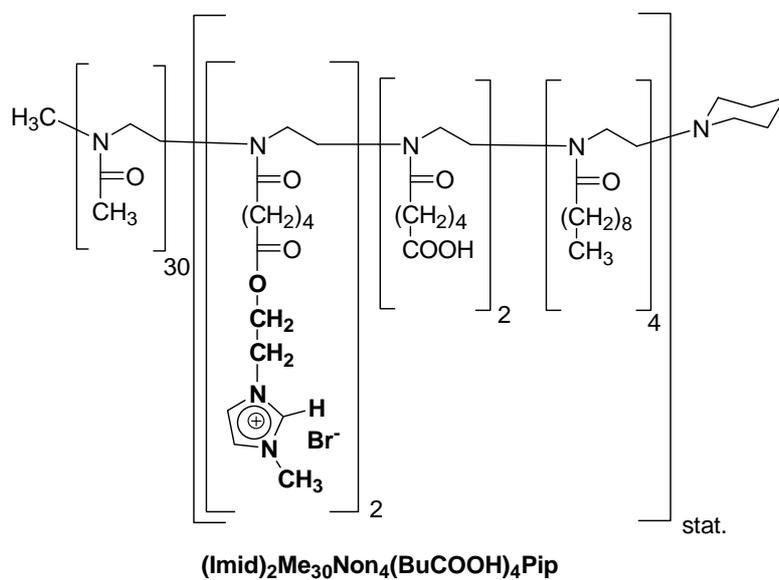
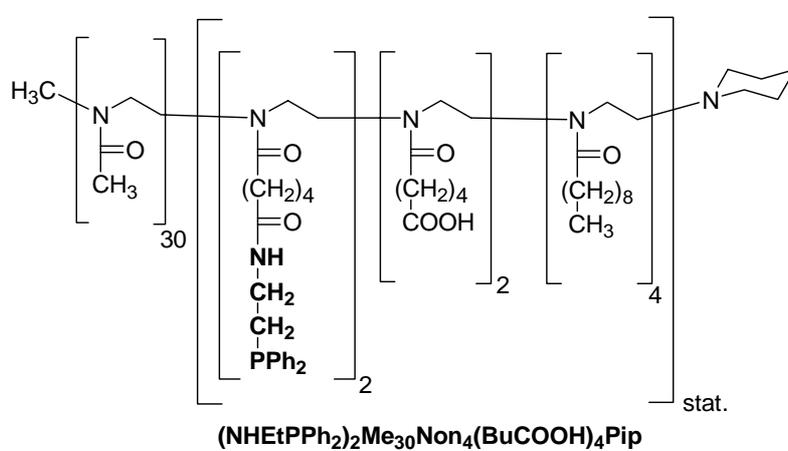
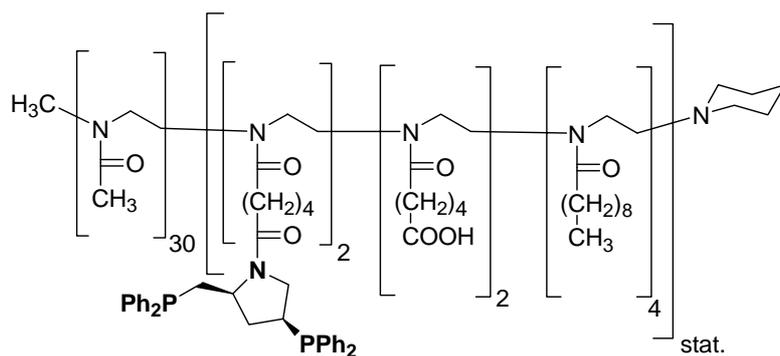
Imidazoliumsalze (vgl. 6.5.1-6.5.3)



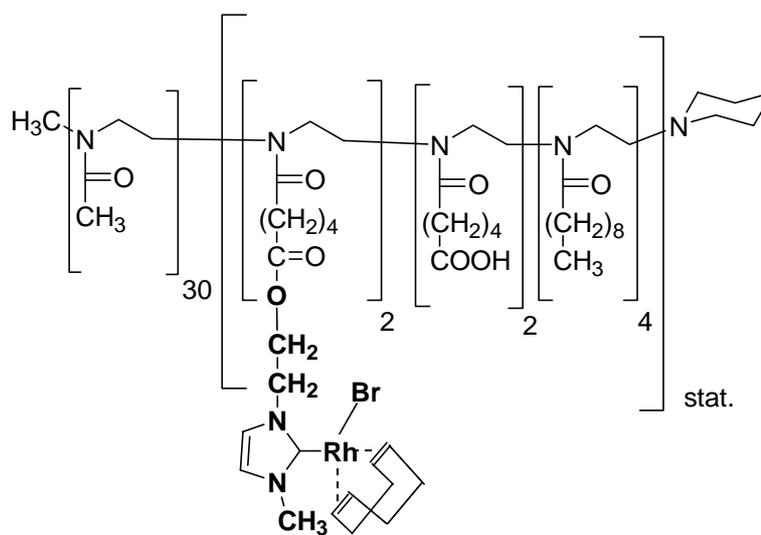
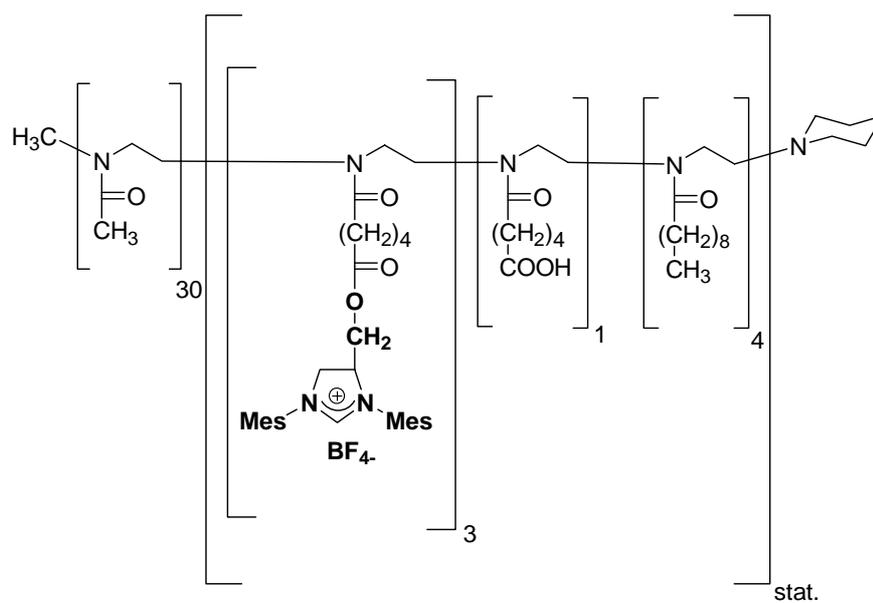
NHC-Rhodium- und Rutheniumkomplexe (vgl. 6.6.1-6.6.6)



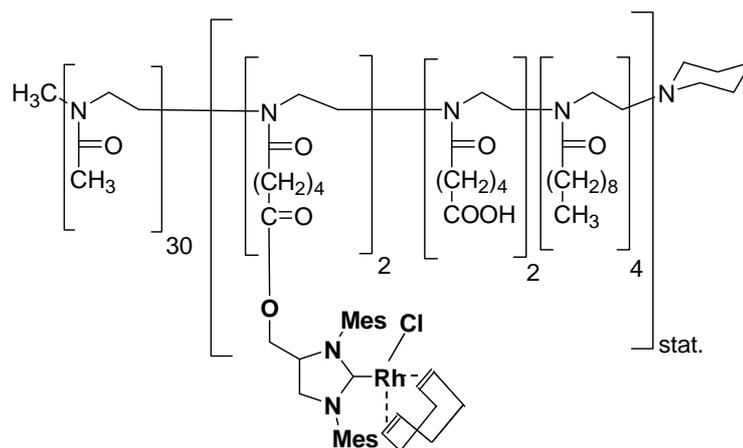
Geträgerte Liganden und Metallkomplexe (vgl. 6.7.1-6.7.7)



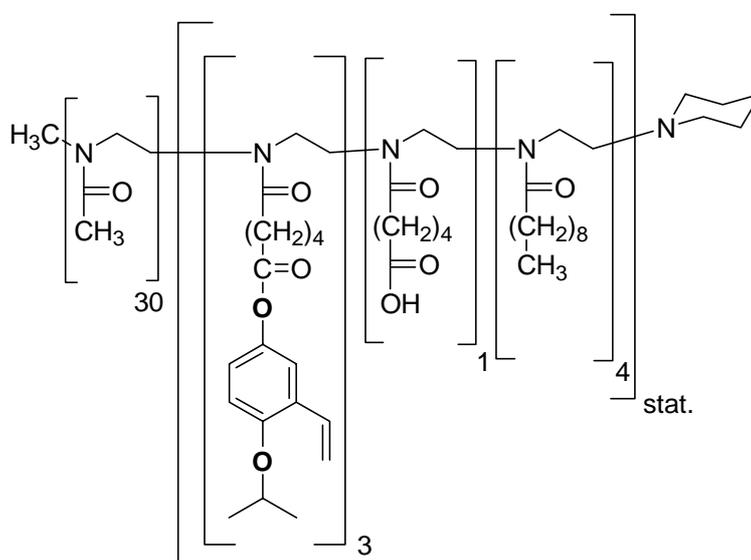
7 Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen



7 Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen

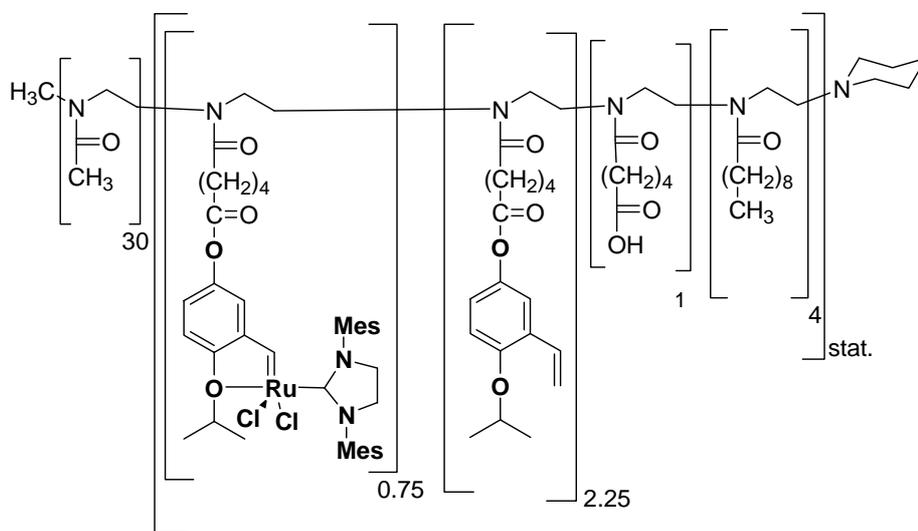


(MesNHC-Rh)₂Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip
Polymerer Katalysator 2



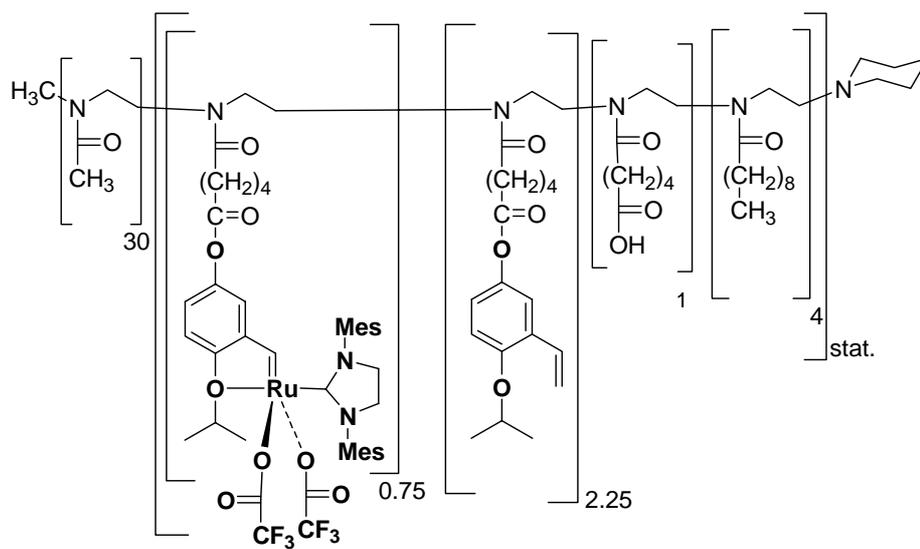
(IS)₃Me₃₀Non₄(BuCOOH)₄Pip

Geträgerte Hoveyda-Grubbs Katalysatoren (vgl. 6.8.1-6.8.4)

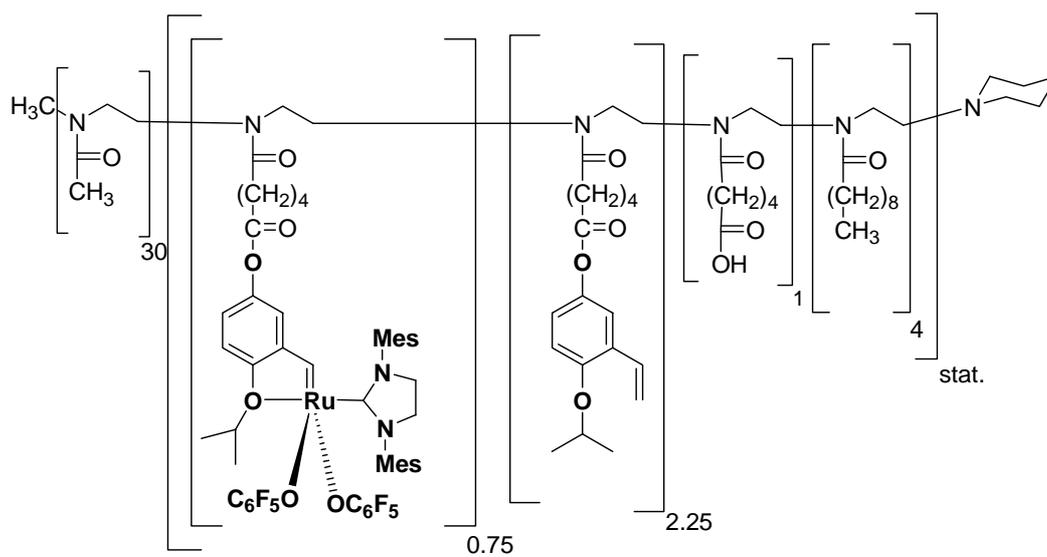


Polymerer Katalysator 3

7 Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen

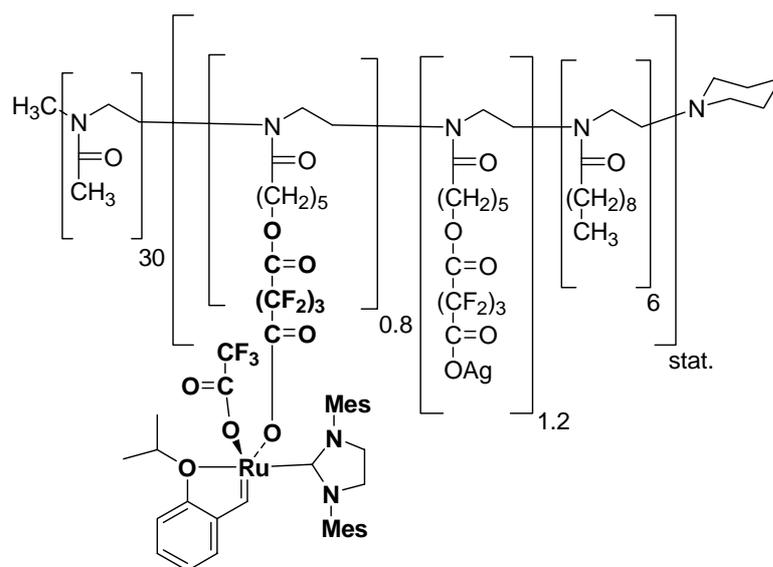


Polymerer Katalysator 4



Polymerer Katalysator 5

7 Verzeichniss der synthetisierten Verbindungen



Polymerer Katalysator 7

8 Publikationen aus der Doktorarbeit

1. M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, „Amphiphilic Polymer Supports for the Asymmetric Hydrogenation of Amino Acid Precursors in Water”, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3228.
2. J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, „Eine einfache Synthese von Polyacetylen-Latices in wässrigem Medium”, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6147. J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, „Simple Synthesis of Poly(acetylene) Latex Particles in Aqueous Media”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5965.
3. T. Kotre, M. T. Zarka, J. O. Krause, M. R. Buchmeiser, R. Weberskirch, O. Nuyken, „Design and Application of Amphiphilic Polymeric Supports for Micellar Catalysis”, *Macromol. Symp.* **2004**, in press.
4. J. O. Krause, D. Wang, U. Anders, R. Weberskirch, M. T. Zarka, O. Nuyken, C. Jäger, D. Haarer, M. R. Buchmeiser, „Stereoselective Cyclopolymerization of Diynes: Smart Materials for Electronics and Sensors“, *Macromol. Symp.* **2004**, in press.
5. R. Weberskirch, T. Kotre, M. T. Zarka, „Amphiphilic macroligands as versatile support materials in organic chemistry and polymer synthesis“, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2004**, 45, 393.
6. M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, „Polymer-bound, Amphiphilic Hoveyda-Grubbs-Type Catalyst for Ring-Closing Metathesis in Water”, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 858.
7. M. T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, „Immobilization of a Rhodium Carbene Complex to an Amphiphilic Block Copolymer for Hydroformylation of 1-Octene under Aqueous Two-Phase Conditions”, *Organometallics* **2004**, 23, 4817.

Posterpräsentationen

1. M. T. Zarka, J. O. Krause, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch, 6th Austrian Polymer Meeting, XXIst Int. H. F. Mark Symposium Vienna 2003, „New amphiphilic polymer supports for transition metal catalyzed reactions in water“, 15.-17.9.2003, Wien, Österreich.
2. M. T. Zarka, J. O. Krause, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch, Industrietage 2003, „New amphiphilic polymer supports for transition metal catalyzed reactions in water“, 17.10. 2003, München.
3. M. T. Zarka, J. O. Krause, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch, GdCh Jahrestagung Chemie 2003, „Vielseitig funktionalisierbare Träger für die mizellare Katalyse“, 6.-11.10.2003, München.
4. M. T. Zarka, J. O. Krause, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch, GdCh Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie 2004, „New amphiphilic polymer supports for transition metal catalyzed reactions in water“, 15.3.2004, Düsseldorf.

9 Literaturverzeichnis

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann (Herausg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] M. T. Reetz, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, 9, 509.
- [3] J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 5, 799.
- [4] D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, 299, 1702.
- [5] C. Coperet, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 156.
- [6] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 5, 306.
- [7] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588.
- [8] L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 587.
- [9] P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37, 52.
- [10] M. F. Sellin, I. Bach, J. M. Webster, F. Montilla, V. Rosa, T. Aviles, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 24, 4569.
- [11] W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **1984**, 56, 850.
- [12] B. Cornils, E. G. Kuntz, *Development of Commercial Biphase Oxo Synthesis*, in Ref.¹⁴
- [13] Y. Tokitoh, N. Yoshimura, T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa (Kurara Co.), EP, 436226, **1991**.
- [14] B. Cornils, W. A. Herrmann (Herausg.), *Aqueous Phase Organometallic Catalysis and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [15] E. Montflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Montreux, *Angew. Chem.* **1997**, 107, 2450.
- [16] G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, *Tenside Ligands*, in Ref¹⁴
- [17] D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. M. Marignanam, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9295.
- [18] X. L. Zheng, J. Y. Jiang, X. Z. Liu, Z. L. Jin, *Catal. Today* **1998**, 44, 175.
- [19] J. H. Fendler, E. J. Fendler (Herausg.), *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, London, **1975**.

- [20] H. Morawetz, *Adv. Catal.* **1969**, 20, 341.
- [21] G. Oehme, *Micellar Systems* in Ref.¹⁴
- [22] G. Oehme, I. Grassert, S. Ziegler, R. Meisel, H. Fuhrmann, *Catalysis Today* **1998**, 185, 459
- [23] G. Oehme, I. Grassert, E. Paetzold, R. Meisel, K. Drexler, H. Fuhrmann, *Cord. Chem. Rev.* **1999**, 185, 585.
- [24] G. Oehme, E. Paetzold, R. Selke, *J. Mol. Catal. A*, **1992**, 71, L1.
- [25] T. Dwars, J. Haberland, I. Grassert, G. Oehme, U. Kragl, *J. Mol. Cat. A*, **2001**, 168, 81.
- [26] R. B. Merrifield, J. M. Stewart, *Nature* **1965**, 207, 522.
- [27] C. A. McNamara, M. J. Duxon, M. Bradley, *Chem. Reviews*, **2002**, 102, 3275.
- [28] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162.
- [29] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- [30] M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3839.
- [31] F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1491.
- [32] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4062.
- [33] D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3345
- [34] T. J. Dickerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3325.
- [35] Q. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3896.
- [36] K. Öfele, W. A. Herrmann, F. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177.
- [37] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.
- [38] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98.
- [39] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
- [40] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154.
- [41] A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9704.
- [42] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2602.
- [43] W.A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2980.
- [44] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, DE4447068 (Hoechst), **1994**;

- EP0719758, **1996**; DE4447067 (Hoechst), **1994**; EP0719753, **1996**; DE4447066 (Hoechst), **1994**; EP0721953, **1996**.
- [45] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787.
- [46] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [47] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolin, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [48] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [49] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773.
- [50] Y. Uozumi, T. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6921.
- [51] S. Kobayashi, H. Uyama, *J. Polym. Sci. A* **2002**, *40*, 192.
- [52] S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, T. Saegusa, *Macromolecules* **1982**, *15*, 703.
- [53] S. Kobayashi, S. Iijima, T. Igarashi, T. Saegusa, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1729.
- [54] G. Hochschwimmer, O. Nuyken, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun* **1998**, *19*, 309.
- [55] R. Jordan, K. Graf, K. Unger, *Chem. Commun.* **1996**, *9*, 1025.
- [56] S. Kobayashi, H. Uyama, H. Higuchi, T. Saegusa, *Macromolecules* **1990**, *23*, 54
- [57] O. Nuyken, G. Maier, A. Groß, H. Fischer, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 83.
- [58] R. Weberskirch, O. Nuyken, *J. Macromol. Sci.* **1999**, *A36*, 843.
- [59] R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 245.
- [60] R. Weberskirch, Dissertation, TU München, **1999**.
- [61] J. M. Rodriguez-Parada, V. Percec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1987**, *25*, 2269.
- [62] G. Cai, M. H. Litt, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1992**, *30*, 671.
- [63] P. Persigehl, R. Jordan, O. Nuyken, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6977.
- [64] O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 69.
- [65] O. Nuyken, P. Persigehl, R. Weberskirch, *Macromol. Symp.* **2002**, *177*, 163.
- [66] Peter Persigehl, Dissertation, TU München, **2000**.

- [67] T. B. Bonn , K. Lüdtke, R. Jordan, P. Stepanek, C. M. Papadakis, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 833.
- [68] T. Kotre, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 871.
- [69] T. Kotre, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1187.
- [70] M. T. Zarka, Diplomarbeit, TU München **2002**.
- [71] B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7542.
- [72] D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1627.
- [73] 2-Nonyl-2-oxazolin wurde von der Firma Henkel zur Verfügung gestellt
- [74] Aurelia Groß, Dissertation, Bayreuth **1994**.
- [75] A. Levy, M. Litt, *J. Polym. Sci. (A)*, **1968**, 6, 1883.
- [76] T. Saegusa, S. Kobaysahi, A. Yamada, *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 2271.
- [77] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3228.
- [78] a) J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6147. b) J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5965.
- [79] Y. S. Klausner, M. Bodansky, *Synthesis* **1972**, 453.
- [80] T. Kotre, M. T. Zarka, J. O. Krause, M. R. Buchmeiser, R. Weberskirch, O. Nuyken, *Macromol. Symp.* **2004**, in press.
- [81] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 858.
- [82] M. T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch
Veröffentlichung eingereicht.
- [83] F. Robert, G. Oehme, I. Grassert, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 156, 127.
- [84] J. P. A. Harrity, M. S. Visser, J. D. Gleason, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1488.
- [85] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791.
- [86] S. B. Barber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168.
- [87] T. Kotre, M. T. Zarka, J. O. Krause, M. R. Buchmeiser, R. Weberskirch, O. Nuyken, *Macromol. Symp.* **2004**, in press.
- [88] G. Cai, M. H. Litt, *J. Polym. Sci. A* **1996**, 34, 2679.

- [89] Sonia Cesana, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [90] Das Boc-geschützte Oxazolin wurde von Daniel Käsmayr zur Verfügung gestellt.
- [91] Martin Bortenschlager, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] W. Dumont, J. - C. Poulin, T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8265.
- [93] T. Nivaggidi, P. Alexandridis, T. A. Hatton, A. Yekta, M. A. Winnik, *Langmuir* **1994**, *11*, 730.
- [94] W.S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1998.
- [95] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746.
- [96] T. Malmström, C. Andersson, *J. Mol. Cat A*, **139**, 259 (1999).
- [97] M. Sakai, H. Hayashi, N. Miyaura, *Organometallics* **1997**, *16*, 4229.
- [98] Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. J. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579.
- [99] T. Haysahi, T. Senda, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10716
- [100] Y. Ma, C. Song, C. Ma, Z. Sun, Q. Chai, M. B. Andrus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5871.
- [101] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [102] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organom. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [103] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organom. Chem.* **1997**, *532*, 261.
Chianese et al., *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
- [104] C. Köcher, Dissertation, TU München **1997**.
- [105] J. Fischer, Dissertation, TU München **1996**.
- [106] M. Steinbeck, Dissertation, TU München **1997**.
- [107] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organom. Chem.* **2002**, *649*, 219.
- [108] Das eingesetzte OH-funktionalisierte, Mesitylsubstituierte Imidazoliumsalz wurde
- [109] von Monika Mayr zur Verfügung gestellt. Die Synthese ist beschrieben in: M. Mayr, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 712.
- [110] Martin Bortenschlager, Nicole Schöllhorn unveröffentlichte Ergebnisse.
- [111] R. Weberskirch, T. Kotre, M. T. Zarka, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2004**, *45*, 393.
- [112] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics* **2000**, *19*, 3459.
- [113] M. Poyatos, P. Uriz, L. A. Mata, C. Claver, E. Fernandez, E. Peris,

- Organometallics* **2003**, 22, 440.
- [114] C. J. Chapman, C. G. Frost, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 353.
- [115] S. Sakuma, M. Sakai, R. Itooka, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5951.
- [116] C. – J. Li, Y. Meng, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9538.
- [117] C. – J. Li, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 533.
- [118] B. Z. Tang, W. H. Poon, S. M. Leung, W. H. Leung, H. Peng, *Macromolecules* **1997**, 30, 2209.
- [119] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413.
- [120] A. Fürstner, *Angew. Chemie.* **2000**, 112, 3140.
- [121] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1944.
- [122] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974.
- [123] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- [124] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- [125] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4740.
- [126] S. J. Connon, A. M. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3835.
- [127] S. Varray, R. Lazaro, J. Martinez, F. Lamaty, *Organometallics* **2003**, 22, 2426.
- [128] J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 777.
- [129] J. O. Krause, S. H. Lubbad, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 875.
- [130] J. O. Krause, S. Lubbad, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 996.
- [131] J. O. Krause, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [132] M. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2073.
- [133] T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9904.
- [134] K. J. Davis, D. Sinou, *J. of Mol. Cat. A* **2002**, 177, 173.
- [135] S. J. Connon, S. Blechert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, 12, 1873.
- [136] S. J. Connon, M. Rivard, M. Zaja, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 572.
- [137] N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9248.
- [138] H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, 11, 2763.
- [139] H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827
- [140] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, N. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3295.
- [141] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8990.
- [142] U. Anders, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9029.
- [143] U. Anders, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4226
- [144] Udo Anders, Dissertation, TU München **2003**.
- [145] J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2029.
- [146] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649.
- [147] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660.
- [148] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642.
- [149] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2. Aufl., Dekker, New York, **1997**.
- [150] J. L. Bredas, R. J. Silbey, *Conjugated Polymers*, Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [151] T. Masuda, S. M. Abdul Karim, R. Nomura, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 125.
- [152] J. O. Krause, D. Wang, U. Anders, R. Weberskirch, M. T. Zarka, O. Nuyken, C. Jäger, D. Haarer, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Symp.* **2004**, in press
- [153] M. Bortenschlager, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [154] C. W. K. Gstöttmayr, Dissertation, TU München **2002**.
- [155] J. O. Krause, Dissertation eingereicht, TU München **2004**.
- [156] M. R. Buchmeiser, mündliche Mitteilung.
- [157] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7989.

