

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fachgebiet für Molekulare Katalyse

(Öko-)Toxizität und technische Einsetzbarkeit  
von Methyltrioxorhenium  
mit Rhenium-Rückgewinnung

**Valentina Alexandra Korinth**

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

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. C. R. Hess

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

2. Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 10.09.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 14.10.2014 angenommen.



Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von September 2011 bis August 2014 im Fachgebiet für Molekulare Katalyse der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

**Herrn Professor Dr. Fritz E. Kühn**

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Unterstützung, sein Interesse und seine Hilfe bei Anliegen und Fragen jeglicher Art sowie das Vertrauen, das er mir und meiner Arbeit entgegenbrachte.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU gefördert.



## Danksagungen

Ich bedanke mich bei **Dr. Mirza Cokoja** für die Unterstützung während der letzten 3 Jahre und die zahlreichen fachlichen sowie privaten Gespräche. Ebenso bedanke ich mich bei **Dr. Alexander Pöthig** für seine Hilfe bei Fragen jeglicher Art.

Ein ganz großer Dank geht an meine Projektpartner **Dr. Christoph Hartmann** und **Dr. Stefan Stolte** für die wunderbare Zusammenarbeit, Ihr Engagement und Ihre Unterstützung moralischer und fachlicher Art. Ebenso bedanke ich mich bei **Dr. Stephanie Steudte** für die Durchführung der Experimente zur (Öko-)Toxizität.

Des Weiteren danke ich **Dr. Jason Love** für die wertvolle und interessante Zeit in Edinburgh sowie den zahlreichen wissenschaftlichen Gesprächen. Ein weiterer Dank geht an **Charlotte Stevens** für die Hilfe in der Anfangszeit und die Messung der Kristallstruktur.

Ich danke **Dr. Markus Dress** für die Organisation der Graduate School Angelegenheiten und seinen Humor, der mich des Öfteren erheitert hat.

Ein Dank geht ebenso an **Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber** für die zahlreichen Gespräche und ihre aufmunternde Art.

Ein besonderer Dank geht an **Jürgen Kudermann** für die Hilfe und Unterstützung nicht nur bei Angelegenheiten des NMRs sowie den interessanten Gesprächen während der Mittagspause. Ein weiterer Dank geht auch an **Maria Weindl** für ihren Einsatz am NMR.

Ebenso bedanke ich mich bei **Richard Wetzel** und **Juliane Bock** für die Hilfsbereitschaft bei der Entwicklung der Titration.

Ich danke **Thomas Pavlitschek** für die Einführung in die DLS und die zahlreichen Diskussionen.

Ich bedanke mich auch sehr bei dem Team der Elementaranalyse **Ulli Ammari**, **Petra Ankenbauer** und **Bircan Dilki** für die Elementaranalysen. Ich bin immer wieder gerne zu euch ins Labor gekommen!

Ebenso danke ich **Martin Schellerer** für die Versorgung mit Chemikalien und **Rodica Dumitrescu** für die Messung der Massenspektren.

Ich bedanke mich auch bei **Elke Herrmann** für die Mitarbeit an meinem Thema.

Ein ganz herzlicher Dank geht an **Dr. Daniel Betz** für die Korrektur dieser Arbeit. Auch danke ich meinem restlichen Semester für die tollen Jahre während des Studiums.

Vielen Dank an meine Laborkollegen **Sara Abbassi, Michael Anthofer, Xumin Cai, Eva Hahn, Dominik Höhne** und **Michael Wilhelm** für die gute Zusammenarbeit und die heitere Atmosphäre im Labor.

Ein ganz großer Dank geht an die Kollegen der Arbeitskreise Kühn und Herrmann für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit sowie die nette Atmosphäre, ganz besonders der Mittagsrunde!

**Esther Bayon** und **Nidhi Grover** danke ich, dass ihr diese Zeit mit mir durchgestanden habt und für eure Freundschaft.

Ich möchte mich bei meiner Familie für die Liebe und die Unterstützung der letzten Jahre bedanken. Ohne euch wäre ich nicht hier! Ein ganz besonderer Dank geht an Domi, Du hast diese Arbeit erst möglich gemacht! Danke für alles!

## Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
AChE	Acetylcholinesterase
Äq.	Äquivalente
BASC	Brønsted acid surfactant-combined catalyst
Boc-Asn-OH	<i>N</i> -( <i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-L-Asparagin
Boc-His-OH	<i>N</i> -( <i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-L-Histidin
CMC	Critical micelle concentration (kritische Mizellbildungskonzentration)
Cp	Cyclopentadienyl
CTAB	Cetytrimethylammoniumbromid
d	Tag
DABCO	Triethylendiamin
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Dest.	Destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamic Light Scattering
DMF	Dimehtylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Deoxyribonucleic acid (Desoxyribonucleinsäure)
EC <sub>50</sub>	Half maximal effectiv concentration (Mittlere effektive Konzentration)
EPA	United States Environmental Protection Agency
EU	Europäische Union
Fmoc-Met-OH	<i>N</i> -(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-L-Methionin
Fmoc-Trp-OH	<i>N</i> -(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-L-Tryptophan
h	Stunde
H <sub>4</sub> L	Schiffbase-Pyrrol-Makrozyklus
HepG2	Hepatocellular carcinoma
HPLC	High-performance liquid chromatography
IC	Ionenchromatographie
IC <sub>50</sub>	Half maximal inhibitory concentration (Mittlere inhibitorische Konzentration)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

IL	Ionic Liquid (Ionische Flüssigkeit)
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LASC	Lewis acid surfactant-combined catalyst
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
Me	Methyl
min	Minute
Mg	Milligramm
mL	Milliliter
MTO	Methyltrioxorhenium
MTO-TBP	Methyltrioxorhenium- <i>tert</i> -Butylpyridin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
PDI	Polydispersitätsindex
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien)
TBP	<i>Tert</i> -Butylpyridin
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover frequency (Umsatzfrequenz)
UFT	Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien der Universität Bremen
UpM	Umdrehung pro Minute
UV-Vis	Ultraviolettes-sichtbares Licht
V	Volumen

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>3</b>
1.1 Emulsionen .....	4
1.1.1 Grundlagen .....	4
1.1.2 Stabilität von Emulsionen.....	7
1.1.3 Reaktionen in Emulsion.....	8
1.2 Methyltrioxorhenium .....	10
1.2.1 Darstellung .....	10
1.2.2 MTO-Basenaddukte.....	12
1.2.3 Methyltrioxorhenium als Katalysator .....	13
1.3 Aufgabenstellung .....	17
<b>2 (Öko-)Toxizität von Rhenium- und Molybdänverbindungen</b> .....	<b>18</b>
2.1 Hintergrund .....	18
2.2 Testmedien.....	19
2.3 (Öko-)Toxizität von Rheniumverbindungen .....	20
2.3.1 Ausgewählte Substrate .....	20
2.3.2 Stabilität von Methyltrioxorhenium in den Testmedien .....	22
2.3.3 (Bio-)Verfügbarkeit der Testverbindungen .....	23
2.3.4 (Öko-)Toxizitätsuntersuchungen.....	24
2.3.5 MTO-Addukte mit Biomolekülen .....	29
2.4 (Öko-)Toxizität von Molybdänverbindungen .....	32
<b>3 Holl'scher Scherfilmreaktor und Emulsionen</b> .....	<b>34</b>
3.1 Aufbau und Funktionsweise des Holl'schen Scherfilmreaktors <sup>[99]</sup> .....	34
3.1.1 Olefinepoxidation mit Methyltrioxorhenium im Holl'schen Scherfilmreaktor ...	35
3.1.2 Charakterisierung der Emulsion .....	36
<b>4 Katalyse mit Methyltrioxorhenium und der Emulsion als Reaktionsmedium</b> .....	<b>41</b>
4.1 Emulsionskatalyse mit MTO .....	41
4.1.1 Vorbereitung für die Probennahme - Zersetzung von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
4.1.2 Epoxidation von 1-Octen in Wasser .....	44
4.1.3 Epoxidation in Emulsion - Variation der Parameter .....	46
4.1.4 Wechselzahl (Turnover frequency: TOF).....	55
4.2 Mechanismus der Katalyse in Emulsion .....	56

4.2.1	Konzentrationsverteilung von MTO und MTO-Bisperoxo in den Systemen 1-Octen / H <sub>2</sub> O und 1,2-Epoxyoctan / H <sub>2</sub> O .....	56
4.2.2	Mechanismus .....	60
4.3	Ringöffnung .....	63
4.4	Emulsion, Zweiphasensystem und Prileschajew Reaktion - ein Vergleich .....	63
<b>5</b>	<b>Rückgewinnung von Rhenium als AgReO<sub>4</sub> .....</b>	<b>65</b>
5.1	Strategie .....	65
5.2	Vorversuche mit NaReO <sub>4</sub> .....	67
5.3	Rückgewinnung von Rhenium aus der Emulsion .....	68
5.4	Rückgewinnung von Rhenium unter Zusatz der Aminbase Pyridin .....	69
5.5	Rückgewinnung von Rhenium aus Epoxidation mit Cycloocten .....	70
5.6	Bewertung des Systems nach den Prinzipien der „Grünen Chemie“ .....	71
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>74</b>
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	74
7.1.1	Schutzgastechik.....	74
7.1.2	Lösungsmittel und Reagenzien .....	74
7.2	Analytik und Charakterisierung der Verbindungen .....	75
7.2.1	NMR Spektroskopie.....	75
7.2.2	UV-Vis Spektroskopie .....	75
7.2.3	Elementaranalyse .....	75
7.2.4	Dynamische Lichtstreuung .....	75
7.2.5	Potentiometrische Titration.....	75
7.2.6	Ultraschall.....	75
7.3	(Öko-)Toxizität von Rhenium- und Molybdänverbindungen .....	76
7.3.1	Testkit 1 .....	76
7.3.2	Testkit 3 .....	76
7.3.3	Synthese der MTO-Addukte mit Biomolekülen .....	76
7.3.4	Wasserlöslichkeit der Molybdänverbindungen .....	77
7.4	Emulsionen und Scherfilmreaktortechnologie .....	77
7.4.1	Bestimmung der Partikelgröße .....	77
7.4.2	Titration der Emulsion.....	79
7.5	Emulsionskatalyse .....	80
7.5.1	Emulsionskatalyse mit Methyltrioxorhenium .....	80
7.5.2	Konzentrationsverteilung von MTO und MTO-Bisperoxo in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen.....	83
7.6	Rückgewinnung von Rhenium.....	88
7.6.1	Vorversuche mit NaReO <sub>4</sub> .....	88

7.6.2	Rückgewinnung von Rhenium aus der Emulsion .....	89
7.6.3	Rückgewinnung von Rhenium mit Zusatz der Aminbase Pyridin.....	90
7.6.4	Rückgewinnung von Rhenium aus Epoxidation von Cycloocten .....	90
<b>B</b>	.....	<b>91</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>93</b>
<b>2</b>	<b>Molybdänkomplexe mit Pacman-Liganden</b> .....	<b>96</b>
2.1	Reaktion mit $\text{Mo}_2(\text{NCCH}_3)_8 + [\alpha\text{-CH}_3\text{CN}] * 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	97
2.2	Reaktionen mit $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ .....	97
2.2.1	Mo-Pacman 1 .....	97
2.2.2	Mo-Pacman 2 .....	101
2.2.3	Mo-Pacman 3 .....	102
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>105</b>
3.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	105
3.1.1	Schutzgastechnik.....	105
3.1.2	Lösungsmittel und Reagenzien .....	105
3.2	Analytik.....	106
3.2.1	Röntgenstrukturanalyse .....	106
3.2.2	NMR Spektroskopie.....	106
3.3	Darstellung von Tetrakisacetatodimolybdän $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ .....	106
3.4	Darstellung von Decakis(acetonitril)dimolybdän(II) tetrafluoroborat $\text{Mo}_2(\text{NCCH}_3)_8 + [\alpha\text{-CH}_3\text{CN}] * 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	106
3.5	Reaktion von $\text{H}_4\text{L}$ mit Molybdän-Vorstufen .....	107
3.6	Radikalischer Mechanismus .....	109
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>110</b>



**A**



# 1 Einleitung

Gerade die chemische Industrie trägt eine wichtige Verantwortung für unsere heutige und auch zukünftige Welt. Ressourcenschonende, energieeffiziente und umweltverträgliche Produkte und Produktionsverfahren sind ein ausschlaggebender Faktor. Die EPA (Environmental Protection Agency USA) erarbeitete die 12 Prinzipien der „Grünen Chemie“ um einen Leitfaden zur Verbesserung der Nachhaltigkeit bei chemischen Stoffen und Prozessen zu schaffen.

Die Prinzipien der „Grünen Chemie“<sup>[1]</sup>:

1. Vermeidung von Abfall
2. Steigerung der Atomökonomie
3. Entwicklung ungefährlicherer Synthesen
4. Entwicklung sicherer Chemikalien und Produkte – geringere Toxizität
5. Einsatz sicherer Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen
6. Effiziente Energienutzung – Reaktion bei Raumdruck und Raumtemperatur
7. Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen
8. Vermeidung von Derivaten bei chemischen Verbindungen
9. Verwendung von Katalysatoren, kein Einsatz stöchiometrischer Reagenzien
10. Biologische Abbaubarkeit der Reagenzien
11. Echtzeitanalysen zur Reduktion von Schadstoffemission
12. Minimierung der Unfallgefahr bei chemischen Prozessen – Freisetzung von Chemikalien, Feuer, Explosionen

Bei der Entwicklung neuer oder bei Verbesserung bestehender Synthesen und Verfahren sollten diese Prinzipien stets berücksichtigt werden. Ein entscheidender Bestandteil von chemischen Prozessen ist die Wahl des richtigen Lösungsmittels. Da das Lösungsmittel meist die Hauptkomponente (ca. 90%) des Reaktionsgemisches ist, werden seit einigen Jahren gezielt Reaktionen in Wasser als Reaktionsmedium untersucht.<sup>[2,3]</sup> Wasser ist ein leicht verfügbares, kostengünstiges und nicht toxisches Lösungsmittel, das den Prinzipien der „Grünen Chemie“ entspricht. Eines der ersten kommerzialisierten Zwei-Phasen-Systeme ist das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren.<sup>[4-7]</sup> Ein Homogenkatalysator wird hierbei durch wasserlösliche Liganden in der Wasserphase immobilisiert und besitzt keine Löslichkeit in der entstehenden Produktphase. Somit werden die Vorteile der Homogenkatalyse (hohe Selektivität und Aktivität) mit der Heterogenkatalyse (einfaches Katalysatorrecycling) verbunden. Jedoch sind viele organische Stoffe in der Wasserphase gering bzw. unlöslich, was sich auf die Reaktivität auswirkt. Um die Reaktion in Wasser zu begünstigen, kann die Verwendung von Emulsionen sehr hilfreich sein.

## **1.1 Emulsionen**

### **1.1.1 Grundlagen**

Emulsionen sind disperse Systeme zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten. Die innere, disperse Phase bildet kleine Tröpfchen fein verteilt in der äußeren, kontinuierlichen Phase. Zur Herstellung und Stabilisierung der Emulsion muss ein oberflächenaktiver Stoff zugesetzt werden, ein sogenannter Emulgator (Tensid). Ein Tensid ist ein amphiphiles Molekül und setzt sich aus einem hydrophilen und einem lipophilen Teil zusammen. Sie lassen sich in anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside unterteilen.

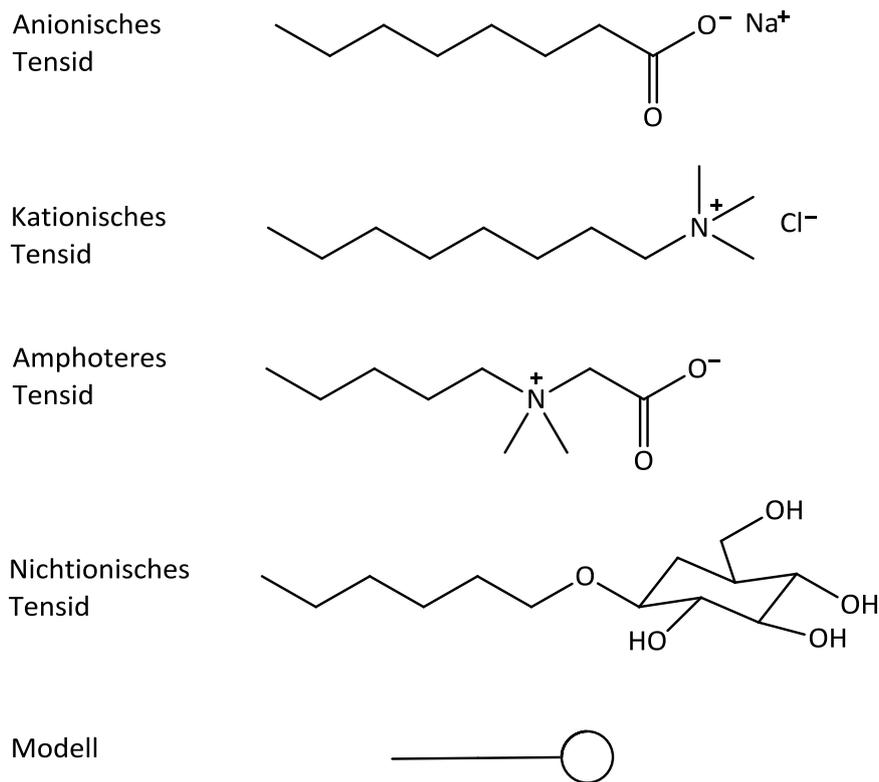


Abbildung 1-1: Unterschiedliche Arten von Tensiden.

Hydrophile Substanzen bilden hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen aus, während lipophile Substanzen vorwiegend Van-der-Waals-Kräfte ausbilden. Da sich zwischen den verschiedenen Substanzen keine dieser Kräfte ausbilden können, kommt es zur Grenzflächenspannung. Sie ist der Antrieb eine möglichst kleine Grenzfläche zu bilden und verhindert somit die Entstehung einer Emulsion unter natürlichen Bedingungen. Das System versucht durch Reduktion der Grenzfläche seinen Energieinhalt so gering wie möglich zu halten. Bei einer Emulsion verhindert der Emulgator eine Entmischung der Emulsion durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung. Das Tensid fungiert hier als Vermittler zwischen hydrophilen und lipophilen Substanzen durch Adsorption des Tensids an der Grenzfläche und bewirkt eine elektrostatische und/oder sterische Stabilisierung. Die Tenside lagern sich im Partikel so an, dass die lipophilen Teile des Tensids in die organische Phase und die hydrophilen Teile des Tensids in die wässrige Phase ragen.

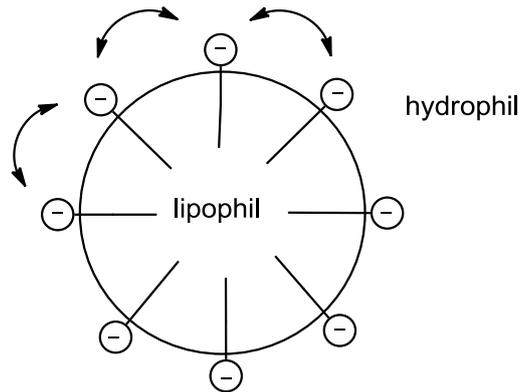


Abbildung 1-2: Adsorption des Tensids an Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase und Abstoßung der hydrophilen Bereiche.

Die Tensidmoleküle auf der Partikeloberfläche stoßen sich durch elektrostatische (ionisches Tensid) und sterische Wechselwirkungen ab und bestimmen somit die Krümmung des Partikels.<sup>[8]</sup> Innerhalb einer Emulsion verhindert eine elektrostatische bzw. repulsive Wechselwirkung zwischen den Partikeln die Koagulation.

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Arten von Emulsionen, eine Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O) oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W). Hierbei liegen kleine Tröpfchen Wasser in der Ölphase vor und umgekehrt. Es werden polare Stoffe als wasserähnlicher und unpolare Stoffe als ölähnlich angesehen. Durch die Tröpfchengröße und die Herstellungsweise können Emulsionen weiter unterschieden werden:

- Makroemulsionen : Tröpfchengröße von 0,1 - 100  $\mu\text{m}$ , milchig trüb
- Mikroemulsionen: Tröpfchengröße von 5 - 200 nm, transparent

Makroemulsionen werden mit einem Tensid und über einen Energieeintrag in das System hergestellt. Sie sind thermodynamisch instabile Systeme, besitzen aber eine gewisse kinetische Stabilität, d.h. sie sind über einen bestimmten Zeitraum stabil. Zur Herstellung kommen zahlreiche Methoden zur Anwendung: Rotator-Stator-Systeme wie Emulgierzentrifugen und Schüttler, strömungsmechanische Mittel wie Wirbelkammern und Hochdruckhomogenisatoren sowie Ultraschallgeneratoren. Mikroemulsionen werden mit einem Tensid sowie einem Co-Emulgator hergestellt. Mikroemulsionen bilden sich spontan und von selbst, d.h. sie sind thermodynamisch und oft auch kinetisch stabile Systeme. Ihre

Partikelgröße ist geringer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts wodurch Mikroemulsionen transparent erscheinen. Sie werden vor allem für die Bildung von Nanomaterialien und für die Mikroemulsionspolymerisation eingesetzt. Mikroemulsionen können auch als „geschwollene Mizellen“ betrachtet werden. Mizellen bilden sich ab einer bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC), des Tensids.

### 1.1.2 Stabilität von Emulsionen

Der Zerfall von Emulsionen läuft in verschiedenen Stufen ab<sup>[9]</sup>:

1. Stabile Emulsion
2. Aufrahmung oder Sedimentation (reversibel)
3. Ostwald-Reifung
4. Aggregation (reversibel)
5. Koaleszenz

Zu Beginn liegen die Tröpfchen fein verteilt in der kontinuierlichen Phase vor. Es machen sich Gravitationskräfte bemerkbar und abhängig der unterschiedlichen Dichte der inneren und äußeren Phase sammeln sich die Partikel an der Oberfläche oder setzen sich ab. Besitzt die innere Phase eine spezifisch geringere Dichte als die äußere Phase bewirkt dies eine Aufrahmung, eine höhere Dichte der inneren Phase im Vergleich zur äußeren Phase hat ein Absetzen der Partikel zur Folge. Die Ostwald-Reifung lässt kleinere Teilchen schrumpfen bis hin zur Auflösung und größere Teilchen wachsen, wodurch das System eine geringere Oberflächenergie erreicht. Schließlich aggregieren die Teilchen zu immer größeren Teilchendurchmessern, bis sich die Tröpfchen vereinigen und ein Bruch der Emulsion stattfindet.

### 1.1.3 Reaktionen in Emulsion

Heutzutage sind Emulsionen in den unterschiedlichsten Bereichen zu finden. Sie werden in der Kosmetik-, Pharma-, Lebensmittel- und Textilindustrie z.B. als Cremes, Magen-Darmmedikamente, Mayonnaise oder Drucke aber auch als Lackfarben, bei Verpackungen und in der Bauchemiebranche verwendet. In den letzten Jahren fanden auch Reaktionen in Emulsionen immer mehr Beachtung. Sie wurden erfolgreich in der Alkenepoxidierung<sup>[10]</sup>, Hydrierung von Aldehyden<sup>[11]</sup>, oxidativen Entschwefelung<sup>[12-14]</sup>, Oxidation von Alkoholen<sup>[15,16]</sup>, Biobrennstoff-Reaktion<sup>[17]</sup> und C-C-Kupplungsreaktionen<sup>[18-20]</sup> eingesetzt. Emulsionen werden auch zur Emulsionspolymerisation<sup>[21-23]</sup> genutzt um Polymerdispersionen, d.h. eine Dispersion aus Monomeren gebildeten Polymerpartikel, in Wasser herzustellen. So werden unter anderem Acrylate, Styrol/Butadien, Vinylester und Vinylacetate produziert. Hierzu werden Monomere mit geringer Wasserlöslichkeit, ein Initiator und Wasser gemischt. Nach der Reaktion liegen die Polymere, in der Regel feste Stoffe, fein verteilt in wässriger Lösung vor und können sofort weiter verwendet werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die geringe Viskosität, die gute Kontrollmöglichkeit der Reaktionswärme über die Wasserphase sowie die Reaktion ohne Einsatz organischer Lösungsmittel.

Tenside können nicht nur zur Stabilisierung der Emulsion beitragen, sondern gleichzeitig als Katalysatoren dienen. Lewis<sup>[24]</sup>- und Brønsted<sup>[25]</sup>-saure Verbindungen oder Übergangsmetallkomplexe<sup>[12]</sup> kommen als katalytisch aktive Zentren zum Einsatz. Abbildung 1-3 zeigt die Kombination von einem Tensid mit einer Lewis-Säure (Lewis acid surfactant-combined catalyst, LASC) bzw. einer Brønsted-Säure (Brønsted acid surfactant-combined catalyst, BASC).

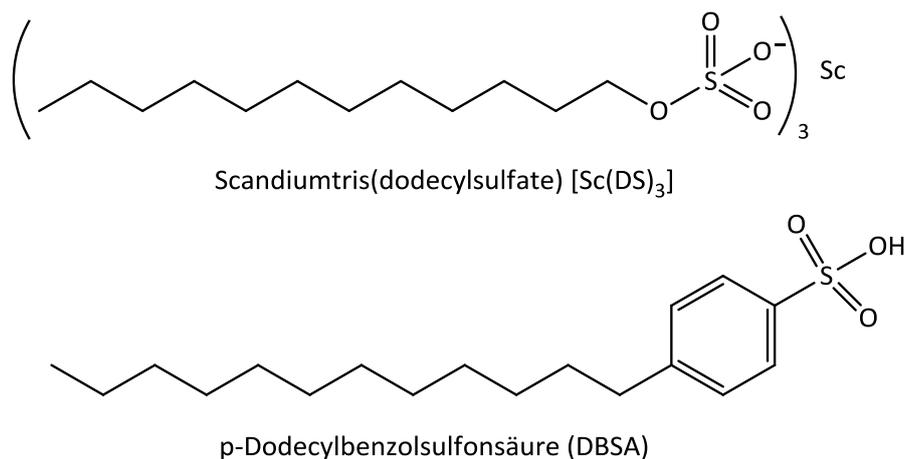


Abbildung 1-3: Beispiel eines LASC und eines BASC.

Auch Nanopartikel können als Emulgatoren (feststoffstabilisierte Emulsionen) und Katalysatoren verwendet werden.<sup>[26–28]</sup>

Eine weitere Möglichkeit für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen in Emulsion besteht in der Löslichkeit der Übergangsmetallkomplexe in der organischen oder wässrigen Phase. So kann z.B. ein Grubbs-Katalysator (gelöst in der organischen Phase), eine Metathese-Reaktion katalysieren indem olefinische Reste eines in der wässrigen Phase gelösten Substrates (z.B. Peptid) in die organische Phase ragen und hier reagieren.<sup>[29]</sup> Ein Beispiel für eine Emulsionsreaktion mit wasserlöslichen Katalysatoren ist die Hydroformulierung von 1-Dodencene mit  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})$  [TPPTS:  $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ ] und CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) als Tensid. Hierbei bildet das Tensid eine positiv geladene Grenzfläche auf dem Partikel aus (Abbildung 1-4). Die Gegenionen bilden eine negativ geladene Doppelschicht. Sie setzt sich aus einer über mehrere Moleküllagen ausgedehnten, diffusen (Gouy-Chapman-Schicht) und einer starren Schicht (Stern-Schicht) zusammen.<sup>[30]</sup>

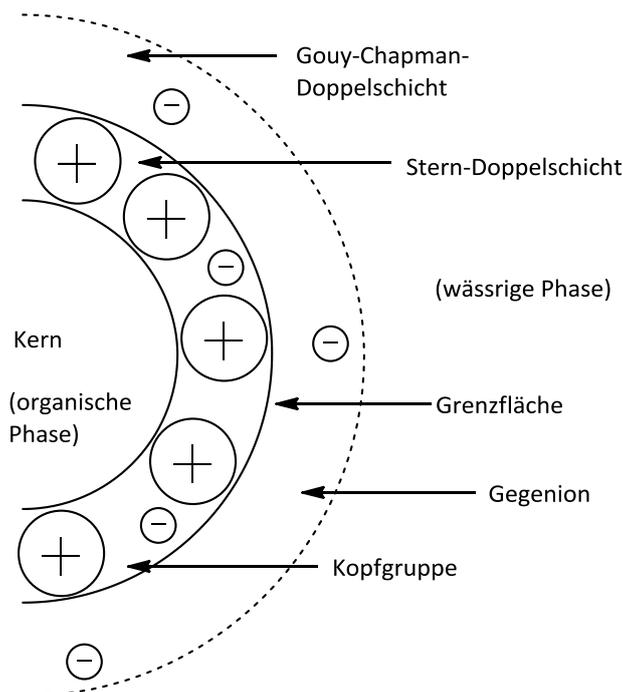


Abbildung 1-4: Schematische Darstellung der Grenzfläche eines Partikels mit anionischem Tensid. <sup>[31]</sup>

Durch elektrostatische Wechselwirkung des negativ geladenen aktiven Katalysators  $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3]^-$  mit der positiv geladenen Grenzschicht findet eine Erhöhung der Konzentration des Katalysators an der Grenzfläche statt. An der Grenzfläche reagiert der Katalysator mit dem Substrat. Die erhöhte Konzentration des Katalysators durch elektrostatische Anziehung bewirkt eine starke Reaktionsbeschleunigung im Vergleich zur Verwendung von kationischen oder nichtionischen Tensiden und der dadurch fehlenden elektrostatischen Anziehung.

## 1.2 Methyltrioxorhenium

### 1.2.1 Darstellung

Methyltrioxorhenium (MTO) ist eine seit 1979 bekannte Verbindung.<sup>[32]</sup> Rückstände aus der Synthese von  $(\text{CH}_3)_3\text{ReO}_2$  wurden für 4 Wochen Luft ausgesetzt, wodurch sich Methyltrioxorhenium im mg Maßstab als lange Kristallnadeln abscheiden konnte.

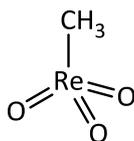
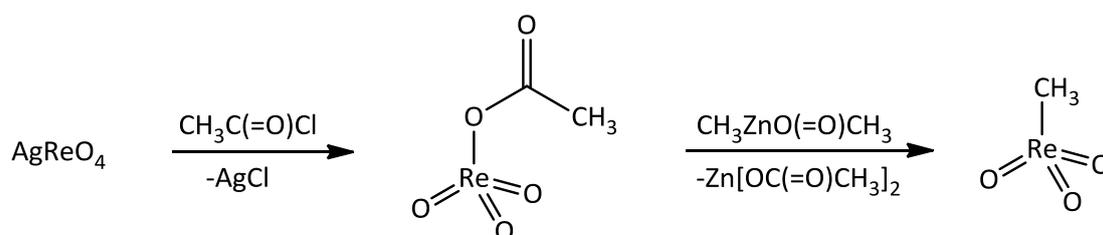
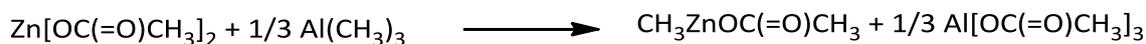


Abbildung 1-5: Methyltrioxorhenium.

1988 entdeckte W. A. Herrmann *et al.* einen Weg zur Herstellung von MTO durch Sieden von Dirheniumheptoxid mit Tetramethylzinn in THF.<sup>[33]</sup> Bei dieser Synthese gehen jedoch 50% des Rheniums als Trimethylstannylperrhenat verloren. Nicht nur die geringe Ausbeute, auch die Giftigkeit der Zinnverbindungen veranlasste nach weiteren Synthesewegen zu suchen. 2007 gelang W. A. Herrmann *et al.* eine kostengünstige, effiziente und umweltfreundliche Synthese von Methyltrioxorhenium.<sup>[34]</sup>

Schema 1-1: Synthese von Methyltrioxorhenium mit Silberperrhenat.<sup>[34]</sup>

In Acetonitril werden Silberperrhenat und Acetylchlorid quantitativ zu Acetylperhenat unter Ausfällung von Silberchlorid umgesetzt. Acetylperhenat reagiert anschließend mit Methylzinkacetat zu Methyltrioxorhenium mit einer Ausbeute von 90%.



Schema 1-2: Synthese und Rückgewinnung des Zinkreagens.

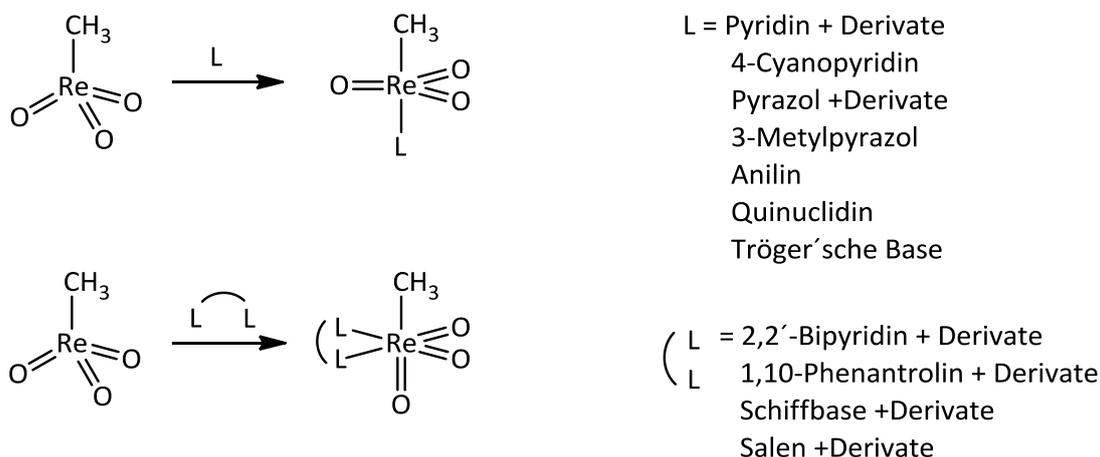
Methylzinkacetat kann kostengünstig und sehr einfach aus Trimethylaluminium und Zinkacetat hergestellt werden. Die Synthese von MTO produziert Zinkacetat, das wieder für die Herstellung der Ausgangsverbindung verwendet werden kann.

Weitere Perrhenate, anorganische und Carboxylperrhenate, wurden für die Herstellung von MTO getestet, jedoch führte Silberperrhenat zu den besten Ausbeuten (90%).<sup>[35,36]</sup>

Dirheniumheptoxid wurde ebenfalls erfolgreich als Vorstufe für Acetylperhenat eingesetzt besitzt jedoch den Nachteil der geringen Stabilität gegenüber Luft und somit einer aufwendigeren Handhabung.<sup>[37]</sup>

### 1.2.2 MTO-Basenaddukte

Methyltrioxorhenium besitzt ein stark Lewis-saures Zentrum, da Rhenium in der Oxidationsstufe + VII vorliegt. Bei Zugabe von Lewis-basischen Verbindungen, können diese an das Rheniumzentrum koordinieren. MTO bildet mit N-Basen<sup>[38,39]</sup>, O-Basen<sup>[40,41]</sup>, N-Oxiden<sup>[40,41]</sup> sowie Carbenen<sup>[42]</sup> Addukte aus und kann mono-<sup>[43,44]</sup> und bidentate<sup>[45-49]</sup> Basenaddukte formen.



Schema 1-3: Mono- und bidentate MTO-Basenaddukte.

Monodentate Addukte bilden eine trigonal bipyramidale<sup>[50]</sup>, bidentate Addukte eine verzerrt oktaedrische Struktur<sup>[48]</sup>. Die Bindungsstärke der Re-N-Bindung ist stark vom  $pK_b$ -Wert der Base abhängig. Generell gilt, je geringer der  $pK_b$ -Wert umso stärker ist die Bindung an das Metallzentrum, wenn sterische Effekte keine Rolle spielen.<sup>[43,51,52]</sup> In Lösung können an Methyltrioxorhenium koordinierte Aminbasen durch Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht werden. Liegen Quinuclidin und Methyltrioxorhenium in einer THF-Lösung vor, kann das koordinierte Quinuclidin durch ein THF Molekül ersetzt werden.<sup>[53]</sup> Jedoch liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf Seite des Quinuclidin-Addukts. Dies liegt an der besseren  $\sigma$ -Donoreigenschaft des Stickstoffatoms des Quinuclidins im Vergleich zum Sauerstoffatom des

THF. In einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung liegt das Gleichgewicht ebenfalls auf Seite der Koordinationsverbindung, da Methyltrioxorhenium durch Adduktbildung sein Elektronendefizit versucht auszugleichen. Pyridin-*N*-oxid ( $K = 210 \text{ L mol}^{-1}$ ) hingegen bindet mit vergleichbarer Stärke an MTO wie Pyridin ( $K = 200 \text{ L mol}^{-1}$ ). Dies ist auf die geringere sterische Hinderung von Pyridin-*N*-oxid und auf den oxophilen Charakter von  $\text{Re(VII)}$  zurückzuführen.<sup>[54]</sup>

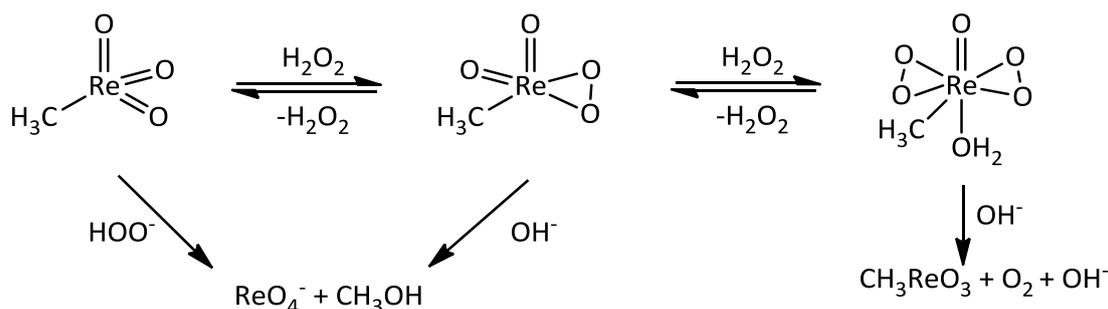
### 1.2.3 Methyltrioxorhenium als Katalysator

Methyltrioxorhenium ist ein sehr effektiver und vor allem breit einsetzbarer Katalysator, der unter milden Bedingungen katalysiert. Heutzutage wird MTO im Besonderen für die Epoxidation von Olefinen verwendet.<sup>[55]</sup> Aber auch weitere Oxidationsreaktionen wie die Oxidation von Dienen<sup>[56]</sup> zu Epoxiden, von Allylalkoholen<sup>[57]</sup> zu Diolen, von Alkoholen zu Aldehyden<sup>[58]</sup>, Ketonen<sup>[59]</sup> und Carbonsäuren<sup>[60]</sup>, von Aminen zu Nitroverbindungen, Hydroxylaminen und *N*-Oxiden<sup>[61]</sup>, von Sulfiden zu Sulfidoxiden<sup>[62]</sup> sowie die Oxidation von Aromaten<sup>[63]</sup> kann Methyltrioxorhenium katalysieren. Selbst für die Olefinierung von Aldehyden und für Metathese-Reaktionen kann MTO eingesetzt werden.<sup>[51]</sup>

Methyltrioxorhenium epoxidiert eine Vielzahl von Substraten, unter anderem terminale, interne, cyclische und substituierte (Alkohole, Ester) Alkene.<sup>[64][65]</sup> Üblicherweise werden Epoxidationen in Dichlormethan durchgeführt, da hier eine hohe Reaktivität erkennbar ist.<sup>[66]</sup>

#### 1.2.3.1 Aktive Katalysatorspezies

MTO bildet mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dem Oxidationsmittel der Reaktion, einen Monoperoxokomplex und einen gelben Bisperoxokomplex, die aktiven Spezies der Katalyse.<sup>[67-70]</sup> Bei einer hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Bisperoxokomplexes.<sup>[71]</sup> Die Bildung der Peroxo-Spezies von MTO kann in Wasser aber auch in anderen organischen Lösungsmitteln stattfinden.<sup>[69]</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  gilt als besonders umweltfreundliches Reagenz, da nur Wasser als Abfallprodukt entsteht.

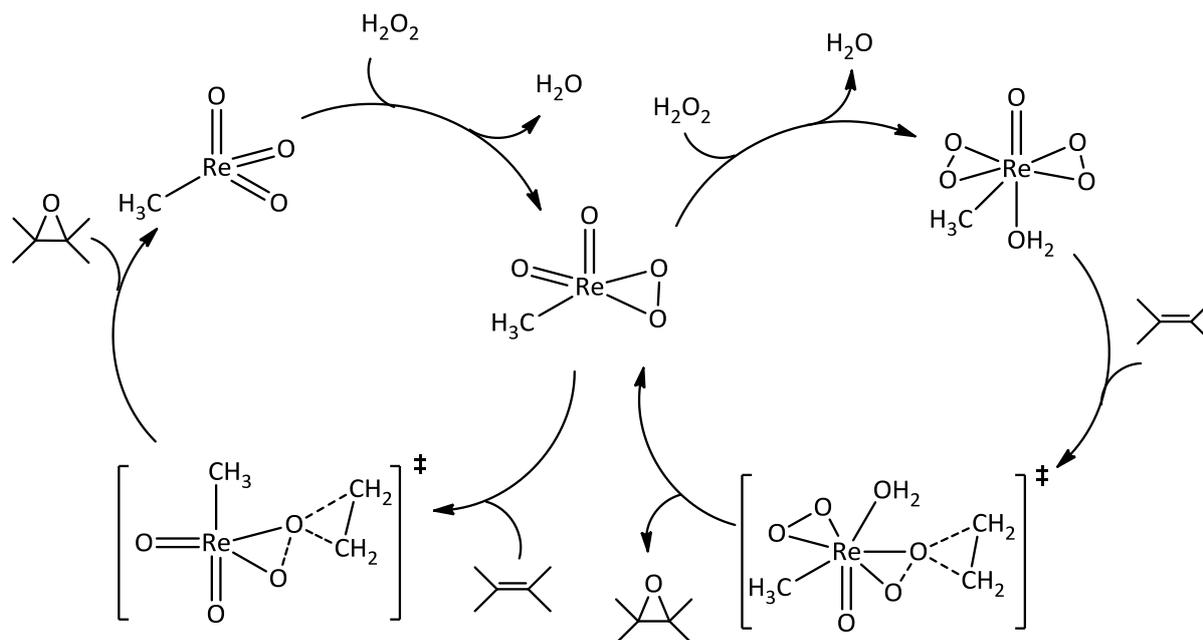


Schema 1-4: Mono- und Bisperoxokomplex von Methyltrioxorhenium. <sup>[71]</sup>

Methyltrioxorhenium bzw. der Monoperoxo-Komplex wird durch Angriff von  $\text{HOO}^-$  bzw.  $\text{OH}^-$  in Perrhenat  $\text{ReO}_4^-$  und MeOH zersetzt. Der Bisperoxokomplex wird zu MTO, molekularem Sauerstoff und Base umgewandelt. Ein basischer pH-Wert begünstigt die Zersetzung der einzelnen Spezies.<sup>[66,71,72]</sup> Ein saurer pH-Wert kann MTO und seine Peroxo-Spezies vor Zersetzung schützen. MTO ist in organischen Lösungsmitteln und in wässrigen Lösungsmitteln bei einem pH-Wert von 1 oder bei 0°C für einige Wochen stabil.<sup>[70]</sup> In wässriger und basischer Lösung wird MTO zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}^+\text{ReO}_4^-$  abgebaut.

### 1.2.3.2 Mechanismus der Katalyse

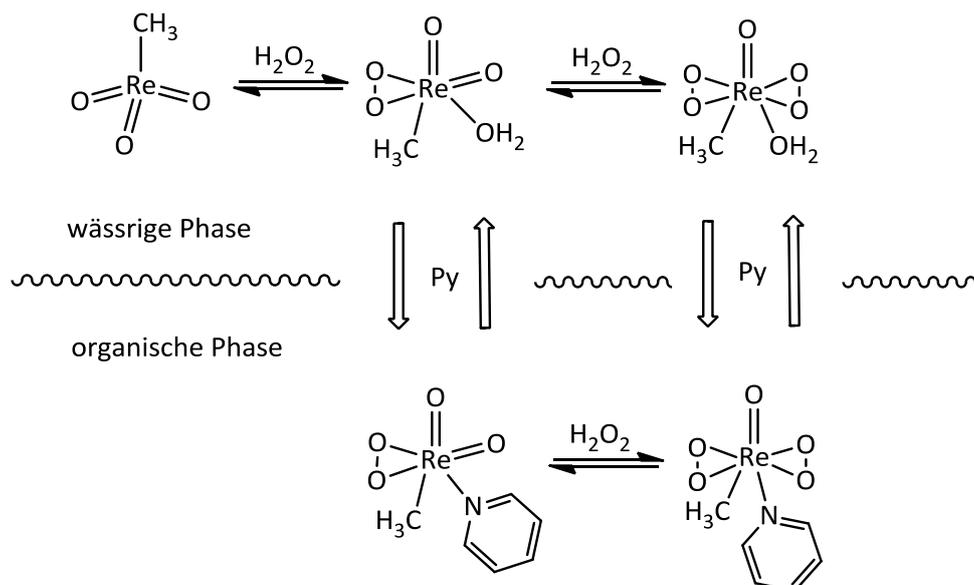
Der Bisperoxokomplex koordiniert ein zusätzliches Wassermolekül, dass durch DFT-Rechnungen und experimentelle Untersuchungen gezeigt werden konnte.<sup>[71]</sup> Sowohl der Mono- als auch der Bisperoxokomplex katalysieren die Epoxidation von Olefinen mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[73,74]</sup> Hierzu attackiert eine elektronenreiche Doppelbindung des Olefins ein Sauerstoff der Peroxogruppe unter Bildung eines Epoxids. Die Bildung der neuen Bindung verläuft in einem konzertierten Mechanismus.<sup>[66,68]</sup>



Schema 1-5: Mechanismus der Epoxidbildung.<sup>[66,68]</sup>

### 1.2.3.3 Zusatz von Additiven

Einige sensitive Substrate unterliegen einer Ringöffnung des Epoxides zum Diol durch das Lewis-saure Rheniumzentrum.<sup>[75,76]</sup> Dies kann durch Zugabe von Aminbasen, durch Koordination an das Rheniumzentrum und einer daraus resultierenden sinkenden Lewis-Acidität, verhindert werden.<sup>[77–82]</sup> Je basischer die Aminbase ist umso höher ist die Selektivität der Reaktion durch stärkere Bindung an MTO.<sup>[81]</sup> Die Zugabe von Aminbasen hat nicht nur eine Steigerung der Selektivität zur Folge, sondern auch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wirkung als Phasentransferkatalysator.<sup>[64,79]</sup> Die Aminbase koordiniert den Mono- oder Bisperoxokomplex in der wässrigen Phase und transferiert diesen in die organische Phase, in der die Reaktion stattfindet.<sup>[54,80,83]</sup> Der Phasentransfer basiert auf der guten Löslichkeit der Aminbasen in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Jedoch ist der genaue Mechanismus der Beschleunigung bis heute nicht vollständig geklärt.



Schema 1-6: Phasentransfer am Beispiel von Pyridin.<sup>[80]</sup>

Die Brönsted-Basizität von Aminbasen hat eine erhöhte Konzentration von  $\text{OH}^-$  und  $\text{HOO}^-$  zur Folge. Kinetische Untersuchungen mit Pyridin zeigten, dass eine höhere Konzentration an  $\text{HOO}^-$  die Bildung der Peroxorhenium-Spezies, durch die höhere Nucleophilie von  $\text{HOO}^-$  im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , beschleunigt.<sup>[54]</sup> Andererseits führt eine erhöhte  $\text{HOO}^-$ -Konzentration zu einer schnelleren Zersetzung von MTO auf dem basischen Abbauweg. Die Koordination von Pyridin an MTO schützt aber gleichzeitig vor der Zersetzung durch  $\text{OH}^-$  und  $\text{HOO}^-$ . Für Pyridinderivate gilt, je höher die Basizität umso stärker ist die Bindung an MTO aber umso schneller findet auch die Zersetzung von MTO statt. Desweiteren erhöht Pyridin die Geschwindigkeit der Epoxidationsreaktion. Dies hängt vermutlich mit einer Schwächung der Re-O-Bindung zusammen und einer damit einhergehenden Senkung der Energiebarriere zur Epoxidbildung. MTO und  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysieren nicht nur die Epoxidationsreaktion sondern auch die Oxidation von Aminbasen zu ihren *N*-Oxiden.<sup>[84,85]</sup>

### 1.3 Aufgabenstellung

Die industrielle Anwendbarkeit von Methyltrioxorhenium als Katalysator hat sich bislang, trotz seiner hohen Aktivität und der breiten Einsatzfähigkeit, nicht durchgesetzt. Dies liegt zum einen an der Wahl des Lösungsmittels. In Dichlormethan zeigt MTO die höchste Aktivität, kann aber auf Grund seiner Toxizität nicht verwendet werden. Zum anderen ist Methyltrioxorhenium sehr teuer, da Rhenium eines der seltensten Elemente auf unserer Erde und in unserem Universum ist. Es wurden Versuche unternommen, MTO zu immobilisieren und somit mehrere Katalysezyklen und eine Abtrennung vom Produkt bzw. eine Rückgewinnung zu ermöglichen, bislang jedoch ohne Erfolg. Es soll ein umfassendes Bild von MTO, unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit, gezeichnet werden. Hierzu gehört die Bestimmung der (Öko-)Toxizität des Katalysators, um seine Wirkung und somit die Gefahr auf Mensch und Umwelt bei eventueller Exposition abschätzen zu können. Des Weiteren soll die Katalyse mit MTO unter umweltfreundlichen Reaktionsbedingungen getestet werden. Zu diesem Zweck kommen Emulsionen als Reaktionsmedium zum Einsatz. Die Epoxidation von 1-Octen zu 1,2-Epoxyoctan, der Vorstufe von 1,2-Octandiol, dient als Beispielreaktion. 1,2-Octandiol ist ein wichtiges industrielles Produkt und findet hauptsächlich in der Kosmetikindustrie Anwendung. Großtechnisch wird 1,2-Octandiol über eine Prileschajew-Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ameisensäure hergestellt. Abschließend soll eine Möglichkeit gefunden werden, den Katalysator MTO zurückzugewinnen und somit Kosten und Ressourcen zu sparen.

## 2 (Öko-)Toxizität von Rhenium- und Molybdänverbindungen

Zur Bestimmung der (Öko-)Toxizität verschiedener Rhenium- und Molybdänverbindungen fand eine Kooperation zwischen dem Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien (UFT) der Universität Bremen, dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie und dem Fachgebiet Molekulare Katalyse der Technischen Universität München statt. Die folgenden Ergebnisse wurden von Dr. Stephanie Steudte und Ha Bui Thi Thu unter Leitung von Dr. Stefan Stolte und Dr. Jürgen Arning am UFT der Universität Bremen durchgeführt. Die Molybdänverbindungen wurden von Dr. Lilian Graser und die ionischen Flüssigkeiten von Robert Reich und Dr. Julius Markovits zur Verfügung gestellt. Die Synthese der restlichen Verbindungen sowie NMR-Spektroskopische Untersuchungen wurden an der Technischen Universität München von Valentina Korinth durchgeführt.

### 2.1 Hintergrund

Die europäische Chemikalienverordnung REACH (**R**egistration, **E**valuation, **A**uthorization and **R**estriction of Chemicals) stellt ein hohes Schutz- und Sicherheitsniveau für Mensch und Umwelt sicher. Alle in der EU produzierten, vertriebenen, importierten und verwendeten Chemikalien müssen in der REACH-Datenbank registriert werden. Eine umfassende (öko-)toxikologische Untersuchung ist erst ab einer Produktions- bzw. Importmenge von > 1 t/a vorgeschrieben. Besitzen Chemikalien jedoch einen speziellen toxischen Effekt wie beispielsweise Genotoxizität, so kann REACH eine Zulassung verhindern bzw. eine Beschränkung, ungeachtet der jährlichen Produktionsmenge, erlassen. Organometallische Katalysatoren, darunter auch Methyltrioxorhenium, werden nur in geringen Mengen produziert und verwendet. Um jedoch ein ganzheitliches und umfassendes Bild von MTO als Katalysator und seine Wirkung auf Mensch und Umwelt zu erhalten, wurde hier seine (Öko-)Toxizität untersucht. Menschen könnten durch ihre Arbeit oder durch Reste des Katalysators in synthetischen Lebensmittelzusätzen und anderen Produkten mit MTO in

Berührung kommen. Durch Abwässer oder sonstige Kontamination kann ein Einwirken auf die Umwelt nicht ausgeschlossen werden.

## 2.2 Testmedien

Zur Bestimmung der Ökotoxizität kamen Lebewesen verschiedener trophischer Ordnung zum Einsatz. Es wurde mit Meeresbakterien *Vibrio fischeri* (ISO 11348-3), der limnischen Grünalge *Raphidocelis subcapitata* (OECD 201), einer höheren Wasserpflanze *Lemna minor* (OECD 221) sowie dem Wasserfloh *Daphnia magna* (ISO 6341) und *S. vacuolatus* für ionische Flüssigkeiten gearbeitet. Tests mit diesen Lebewesen sind standardisierte Verfahren zur Bestimmung der Kurzzeittoxizität. Untersuchungen zur Toxizität wurden mittels Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase (AChE) durchgeführt. Der Enzymhemmungstest mit AChE ist ein wichtiger biologischer Marker für die toxikologische Bestimmung des Einflusses von Chemikalien auf das Zentrale Nervensystem. Zytotoxische Bestimmungen wurden mit leukämischen Zellen von Ratten (IPC-81) und menschlichen Hepatozellkarzinomen (Leberzellkarzinom, HepG2) ermittelt. Hierbei wurde die Überlebensfähigkeit der Zelle bestimmt. Für die Genotoxizität von MTO und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  kamen isolierte menschlichen Epithelzellen (HeLa) zum Einsatz. Diese Testsysteme haben sich bereits als sehr nützlich in der Ermittlung des Gefahrenpotentials zahlreicher industriell verwendeter Chemikalien erwiesen.<sup>[86–89]</sup>

Die Ergebnisse sind als  $\text{EC}_{50}$  und  $\text{IC}_{50}$  Wert in  $\mu\text{M}$  angegeben. Die mittlere akute effektive (Wirk-)Konzentration  $\text{EC}_{50}$  ist die statistisch errechnete Konzentration einer Substanz, die bei 50% der untersuchten Lebewesen eine andere definierte Wirkung als den Tod hervorruft. Bei Daphnien beispielsweise hat dies eine Schwimmunfähigkeit zur Folge. Die mittlere Hemmkonzentration (Inhibitionskonzentration)  $\text{IC}_{50}$  ist die Konzentration bei der eine halbmaximale Inhibition z.B. bei Enzymen beobachtet wird.

## 2.3 (Öko-)Toxizität von Rheniumverbindungen

### 2.3.1 Ausgewählte Substrate

Für die Bestimmung der (Öko-)toxizität wurden verschiedene Testkits zusammengestellt.

**Testkit 1** bestand aus Methyltrioxorhenium, verschiedenen MTO-Addukten und den korrespondierenden freien Liganden sowie einem Analogon zum Abbauprodukt von MTO,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ .

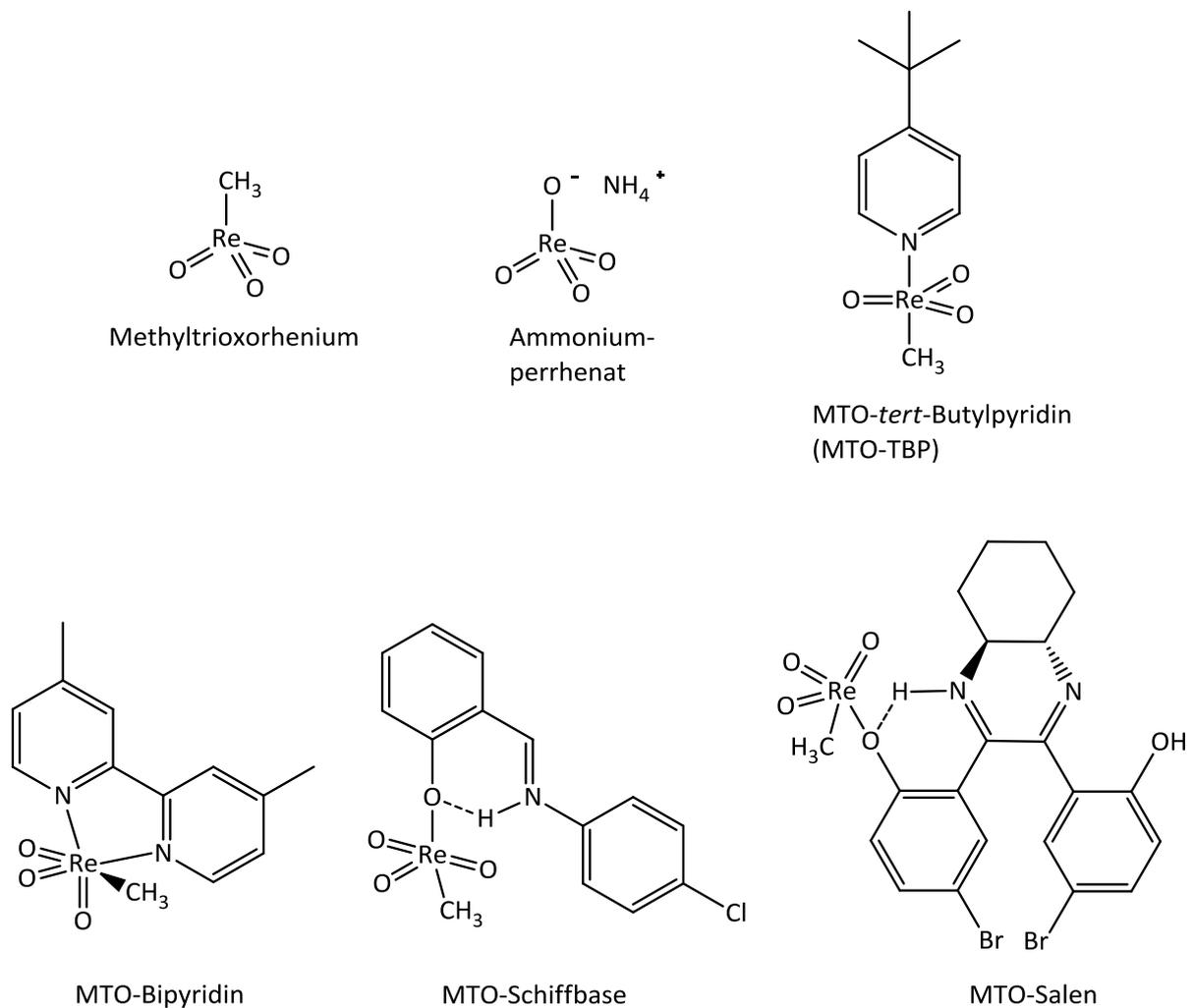


Abbildung 2-1: Struktur von MTO und MTO – Addukten sowie Ammoniumperrhenat.

**Testkit 2** enthält ein Ammonium- und drei Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten (ILs) mit  $\text{ReO}_4^-$  als Gegenion sowie den korrespondierenden Kationen mit Bromid oder Chlorid als Gegenionen.

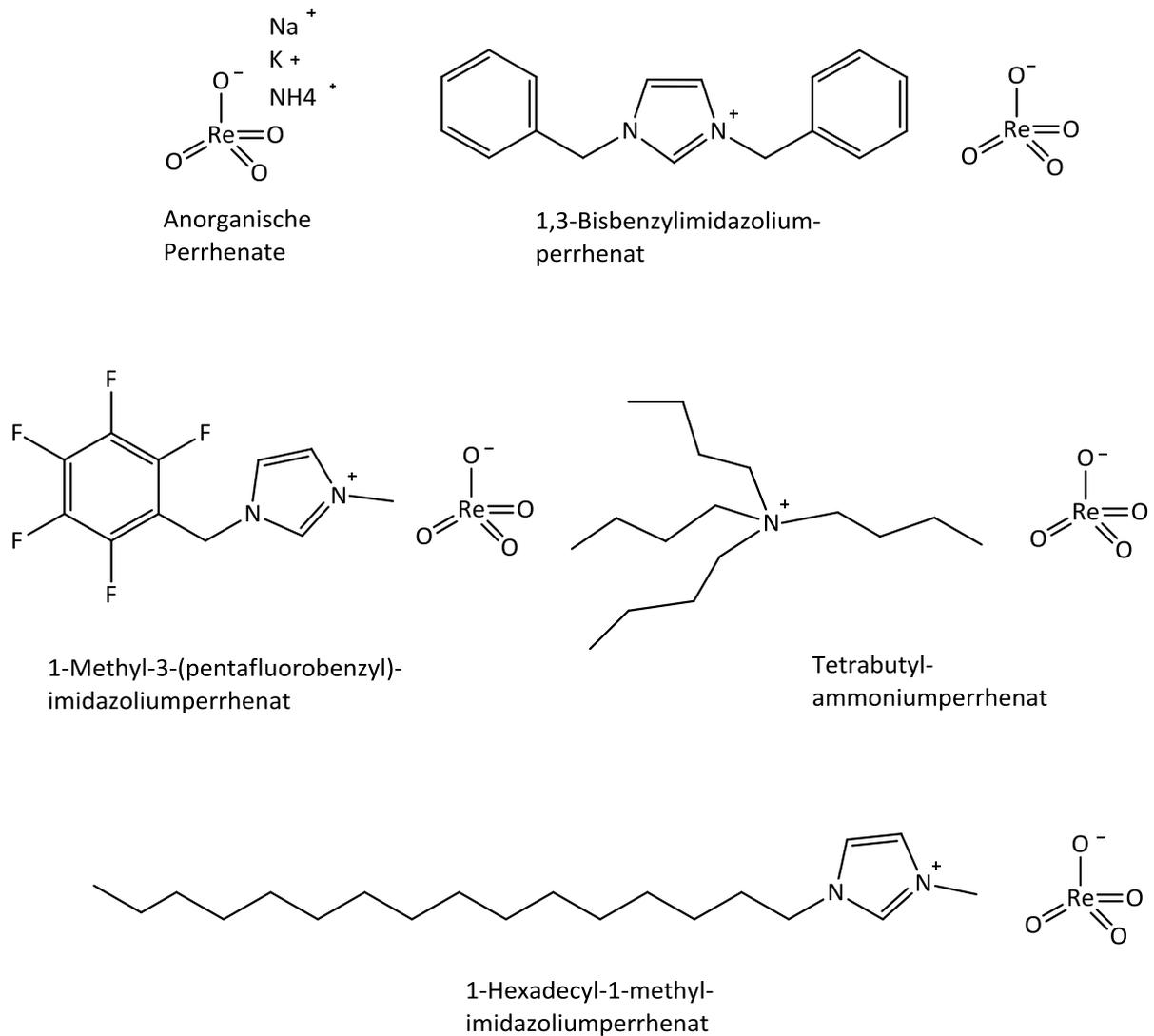


Abbildung 2-2: Perrhenat basierte ionische Flüssigkeiten.

**Testkit 3** sollte die Wirkung anderer Rheniumverbindungen sowie den Einfluss der Oxidationsstufe des Rheniumzentrums auf die Toxizität zeigen.

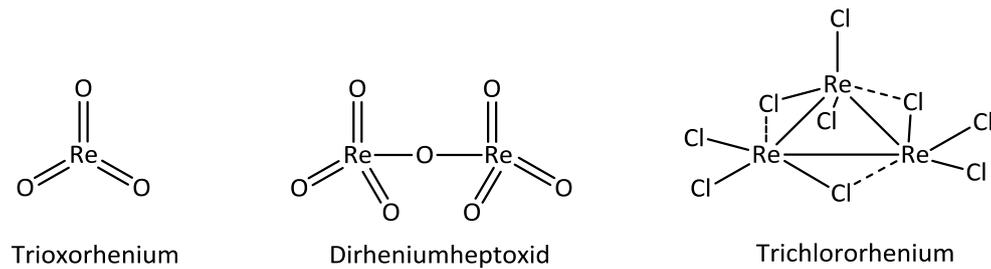


Abbildung 2-3: Rheniumverbindungen verschiedener Oxidationsstufen.

### 2.3.2 Stabilität von Methyltrioxorhenium in den Testmedien

MTO wird in wässrigen Lösungsmitteln in sein Abbauprodukt, das Perrhenat, zersetzt. MTO-TBP unterliegt in Wasser vermutlich dissoziativen Prozessen, da Wassermoleküle an das Rheniumzentrum von MTO koordinieren können und somit in Konkurrenz zu TBP stehen. Untersuchungen hierzu, wurden mittels direkter Einspritzung einer wässrigen MTO-TBP Lösung in die HPLC gemacht. Es konnte kein Signal für MTO-TBP, nur für freies TBP (in einer Konzentration die der Einspritzkonzentration entspricht) gefunden werden. Es konnte nicht geklärt werden, ob die Dissoziation erst auf der Säule oder bereits zuvor geschieht.

Zusätzlich wurde die Stabilität von MTO und MTO-TBP unter den Bedingungen untersucht, die später für die (öko-)toxikologischen Versuche nötig waren. Es wurden folgende Testbedingungen berücksichtigt: pH-Wert, Temperatur, Beleuchtung, Testdauer (Tabelle 2-1). Durch Ionenchromatographie IC wurde die Menge an  $\text{ReO}_4^-$  nachverfolgt. Der Zerfall von MTO reicht von 20% in einem Kurzzeittest mit Acetylcholinesterase (30min) bis zu 92% in einem 72 h Test mit Algen.

Tabelle 2-1: Stabilität von Methyltrioxorhenium unter Testbedingungen, <sup>[a]</sup> berechnet via PHREEQCi (v 2.18), <sup>[b]</sup> ist gleichzeitig die höchste getestete Konzentration, <sup>[c]</sup> inklusive Probenvorbereitung, <sup>[d]</sup> basierend auf der Freisetzung von  $\text{ReO}_4^-$ .

Testsystem	pH	T [°C]	Beleuchtung	Ionenstärke [mM] <sup>[a]</sup>	Anfangs-MTO-Konzentration <sup>[b]</sup> [μM]	Testdauer <sup>[c]</sup>	hydrolysiertes MTO [%] am Ende des Experiments <sup>[d]</sup>
AChE	8.0	20	no	51	600	30 min	22
V. fischeri	7.0	15	no	378	550	1 h	30
HepG2	6.8	37	no	144	500	48 h	32
IPC-81	6.8	37	no	144	500	48 h	32
D. magna	7.5	20	no	8.3	500	48 h	53
R. subcapitata	8.1	21	yes	1.7	520	72 h	92
L. minor	5.5	21	yes	9.3	510	7 d	80

### 2.3.3 (Bio-)Verfügbarkeit der Testverbindungen

Für die Verbindungen aus Testkit 1 wurde ein Wasserlöslichkeitsscreening durchgeführt. Tabelle 2-2 zeigt die Differenz der Nominal- und Ist-Konzentration für die jeweilig höchste Testkonzentration. Die Löslichkeiten wurden mittels ICP-OES, HPLC und IC bestimmt.

Tabelle 2-2: Bioverfügbarkeit der Testverbindungen, <sup>[a]</sup> bestimmt mit ICP-OES, <sup>[b]</sup> bestimmt mit HPLC-UV, <sup>[c]</sup> bestimmt mit IC, <sup>[d]</sup> nicht bestimmt aufgrund spontaner Zersetzung.

Testsystem	MTO <sup>[a]</sup>	MTO-TBP <sup>[a]</sup>	TBP <sup>[b]</sup>	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> <sup>[c]</sup>
	Abweichung [%]			
AChE	-25	n.d. <sup>[d]</sup>	-3.3	-7.7
IPC-81	-3	n.d. <sup>[d]</sup>	-7.4	-4.5
HepG2	-3	n.d. <sup>[d]</sup>	-7.4	-4.5
V. fischeri	-20	n.d. <sup>[d]</sup>	-10.4	-2.6
R. subcapitata	-13	n.d. <sup>[d]</sup>	-15.0	-1.5
L. minor	+1	n.d. <sup>[d]</sup>	-2.5	-2.3
D. magna	-14	n.d. <sup>[d]</sup>	-9.4	-2.2

## 2.3.4 (Öko-)Toxizitätsuntersuchungen

### 2.3.4.1 Testkit 1

Die EC<sub>50</sub> und IC<sub>50</sub> Werte liegen üblicherweise, abhängig vom Testmedium und dem getesteten Substrat, in einem Bereich zwischen < 1µM und > 10mM. Ökotoxikologische Tests sind generell sensitiver als toxikologische Untersuchungen mit Enzymen und Zelllinien.

MTO und MTO-TBP zeigen im Test mit *Vibrio Fischeri*, *Raphidocelis subcapitata*, *Daphnia magna*, *Lemna minor* einen ausgeprägten toxischen Effekt, was auf ein hohes ökotoxikologisches Gefahrenpotential schließen lässt (Tabelle 2-3). *Vibrio fischeri* reagiert sehr stark auf MTO und MTO-TBP, mit einem EC<sub>50</sub> Wert von 0.25 µM. Hoch reaktive Biozide und das fäulnisverhindernde Reagenz 4,5-Dichloro-*N*-octylisothiazol-3-on (EC<sub>50</sub>=0.43 µM)<sup>[90]</sup> besitzen vergleichbare EC<sub>50</sub> Werte. Ebenfalls eine hohe Effektkonzentration wurde mit *Daphnia magna* (1.5 und 2.3 µM) beobachtet. Dieser Wert ist sehr ähnlich zu dem verwendeten Kaliumdichromat (3-9 µM)<sup>[91]</sup>, welches als positiver Test dient. Der toxische Effekt bei Daphnien wird durch Immobilisierung ausgelöst und zeigt sich bei MTO und MTO-TBP innerhalb von Sekunden bis Minuten nach Zugabe der Daphnien. Diese vorläufigen Tests können keinen Aufschluss über den Mechanismus der Toxizität geben. Denkbar wäre eine

Koordination des Lewis-sauren Rheniumzentrums an Lewis-basische Seitengruppen der Aminosäuren von Peptiden, Proteinen und der DNA.

Tabelle 2-3: Ergebnisse der Ökotoxizitätstests, <sup>[a]</sup> für AChE.

Testsystem	MTO	MTO-TBP	TBP	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>
	IC <sub>50</sub> <sup>[a]</sup> und EC <sub>50</sub> Werte [μM] (Vertrauensbereich)			
V. fischeri	0.275 (0.252-0.300)	0.217 (0.203-0.231)	2.34 (1.87-2.91)	> 11 000
R. subcapitata	19.0 (13.1-27.8)	23.8 (15.9-35.8)	115 (87-135)	> 1500
L. minor	8.04 (6.27-10.28)	16.4 (NA-NA)	1.81 (0.83-3.10)	420 (350-502)
D. magna	1.58 (1.53- NA)	2.34 (NA-NA)	402 (357-473)	> 2500

Bei nahezu allen Ökotoxizitätstests zeigt TBP einen um mindestens eine Größenordnung geringeren EC<sub>50</sub> Wert als MTO, womit der toxische Effekt von TBP vergleichbar gering ist im Gegensatz zu MTO. Betrachtet man die Wirkkonzentration von MTO und MTO-TBP, so liegen sie in einem ähnlichen Bereich. Zum einen unterstützt dies die Vermutung, dass MTO-TBP in Wasser sehr schnell dissoziiert, zum anderen zeigt sich hier die hohe Toxizität von MTO im Vergleich zu TBP. Für das Abbauprodukt von MTO, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, wurde ebenfalls die Toxizität bestimmt. Als Testsubstanz diente hier NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>. Um die toxische Wirkung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zu ermitteln, wurde NH<sub>4</sub>Cl in den Medien getestet. Hierbei zeigte sich keinerlei toxischer Effekt, womit Untersuchungen zu NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> nur die Toxizität von ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> offenbaren. NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> zeigt einen EC<sub>50</sub> Wert von 1mM oder höher, welches eine sehr geringe Toxizität aufweist (Hemmungspotential). Selbst der höchste EC<sub>50</sub> Wert mit 420 μM (*Lemna minor*) ist immer noch um 1-2 Größenordnungen geringer als die Werte der anderen Testsubstrate. Generell ist ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> für seine hohe Mobilität in Wasser sowie Böden bekannt und wird sehr effektiv von Pflanzen aufgenommen (Braunalge<sup>[92]</sup>, Weißklee<sup>[93]</sup>, Rettich<sup>[94]</sup>). Toxische Daten hierzu sind nicht bekannt.

Um die potentielle Zerstörung der DNA und der genetischen Information durch Bildung von DNA-Addukten mit MTO zu untersuchen, wurden Tests mit menschlichen Krebszellen durchgeführt. Wird in menschlichen Krebszellen eine DNA Schädigung hervorgerufen, so folgt ein Anstieg des Proteins  $\gamma$ -H2AX. Dies geschieht durch Phosphorylierung der Histonvariante H2AX zu  $\gamma$ -H2AX, welches sich an der geschädigten Stelle anhäuft, mit anschließender steigender Konzentration von Reparaturproteinen.<sup>[92,95,96]</sup> Werden HeLa Zellen einer 0.1 - 1 mM MTO-Lösung ausgesetzt, zeigt sich ein Anstieg von  $\gamma$ -H2AX, aber keinerlei Effekt für eine 0.1 - 1mM  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ -Lösung (Abbildung 2-4). Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, dass MTO mit Biomolekülen interagiert. Zudem beeinflussen hohe Konzentrationen an MTO (100  $\mu\text{M}$ ) signifikant die Zellvitalität von Epithelzellen. Die Genotoxizität bzw. Mutagenizität von MTO muss weiter untersucht werden.

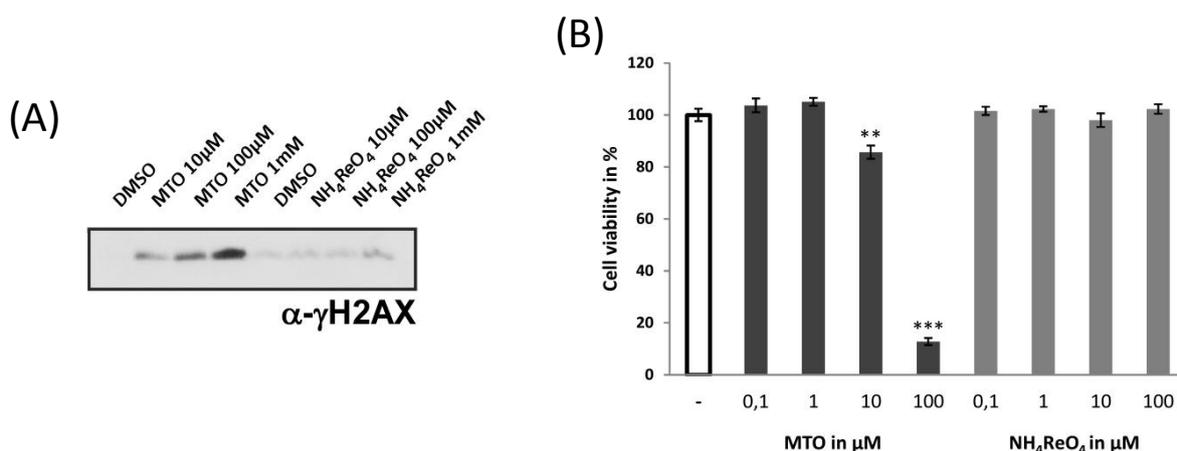


Abbildung 2-4: Ergebnisse für (A)  $\gamma$ -H2AX-Gehalt in HeLa-Zellen nach Zugabe von MTO oder Ammoniumperhenat nach 48 h (analysiert mit Western-Blotting mit  $\gamma$ -H2AX-Antikörpern) und (B) Zytotoxizität von MTO oder Ammoniumperhenat gegenüber HeLa-Zellen im alamarBlue® Test (\* = P-Value <0,05; \*\* = P-Value <0,01; \*\*\* = P-Value <0,005).

MTO und MTO-TBP besitzen einen  $\text{IC}_{50}$  Wert von 92 und 227  $\mu\text{M}$  (Tabelle 2-4), also ein gewisses Hemmungspotential, jedoch wesentlich geringer als der effektive Inhibitor Aldicarb ( $\text{IC}_{50} = 4.9 \mu\text{M}$ ).<sup>[97]</sup> TBP, eine ähnliche Verbindungen wie z.B. 4-*tert*-Butyl-bispyridin, ist ein ausgezeichneter AChE Hemmer. Durch die Pyridineinheit können starke  $\pi$ -Wechselwirkungen ausgebildet werden und der *tert*-Butyl-Rest erhöht die Lipophilie, was zusätzlich die Bindung an das katalytische Zentrum unterstützt.<sup>[98]</sup> Wie genau MTO und

MTO-TBP toxisch auf AChE wirken kann nicht gesagt werden, aber auch hier liegt die Vermutung der Bildung von MTO-Addukten mit Aminosäuren nahe. Untersuchungen zur Hemmung von AChE zeigten bei Zugabe von  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  keinerlei Einfluss. Dies war zu erwarten, da AChE am Eingang zum katalytischen Zentrum ein negatives Oberflächenpotential besitzt.

Um Effekte auf die Basalzellfunktion und die Zellstruktur zu untersuchen, wurden in vitro Tests mit IPC-81 leukämischen Ratenzellen und menschlichen hepatozellulären Karzinomen durchgeführt (Tabelle 2-4). Für TBP und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  konnten hohe  $\text{EC}_{50}$  Werte bestimmt werden. MTO und MTO-TBP weisen jedoch  $\text{EC}_{50}$  Werte um 2 Größenordnungen niedriger auf. Die Toxizität von MTO und MTO-TBP ist vergleichbar mit der Toxizität von N-methylisothiazol-3-on ( $\text{EC}_{50} = 45 - 100 \mu\text{M}$ ).<sup>[90]</sup> Eine Verbindung, die beträchtliche Toxizität zeigt und überwiegend als zytotoxischer Zusatz in Kosmetika verwendet wird.

Tabelle 2-4: Ergebnisse der Toxizitätstests.

Testsystem	MTO	MTO-TBP	TBP	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$
	$\text{IC}_{50}^{[a]}$ und $\text{EC}_{50}$ Werte [ $\mu\text{M}$ ] (Vertrauensbereich)			
AChE	92.3 (84.6-100.7)	227 (208-248)	5600 (5400-6200)	> 2360
IPC-81	100 (94-108)	44.9 (38.1-53.9)	5000 (4600-5400)	> 5150
HepG2	45.3 (46.0-48.3)	47.3 (42.6-52.7)	> 6200	> 5150

#### 2.3.4.2 Testkit 2

Zur Bestimmung der (Öko-)Toxizität der ionischen Flüssigkeiten wurden die Perrhenate der Verbindungen sowie deren korrespondierenden Bromide und Chloride getestet (

Tabelle 2-5). Es wurden sehr ähnliche  $\text{IC}_{50}$  und  $\text{EC}_{50}$  Werte für die Perrhenate und die Bromide bestimmt. Dies zeigt einen geringen Einfluss des Perrhenatanions auf die Toxizität der ionischen Flüssigkeiten, was durch die vorherigen Untersuchungen vermutet werden

konnte. Tests basierend auf Zelllinien sind vergleichbar in ihrer Toxizität mit der von MTO. Untersuchungen zur Ökotoxizität weisen geringere bis viel geringere Toxizität als MTO auf.

Tabelle 2-5: (Öko-)Toxikologische Ergebnisse der ionischen Flüssigkeiten.

	AChE	IPC-81	S. vaculatus	D. magna
IL	IC <sub>50</sub> und EC <sub>50</sub> Werte [ $\mu$ M] (Vertrauensintervall)			
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	>2360	>5150	7400 (5100-12000)	>2550
1,3-Bisbenzyl imidazoliumpererrhenat	37.7 (36.0- 39.4)	112 (101-129)	6.27 (3.60-11.2)	21.1 (18.7-23.6)
1,3-Bisbenzyl imidazoliumbromid	31.2 (30.0- 32.5)	95.3 (88.2-103)	17.5 (6.57-51.1)	27.3 (24.1-30.1)
1-Methyl-3- (pentafluorobenzyl)- imidazoliumpererrhenat	135 (127-143)	834 (557-1640)	146 (77.4-317)	118 (159-221)
1-Methyl-3- (pentafluorobenzyl)- Imidazoliumbromid	128 (124-132)	5800 (5160-6560)	1490 (871-2940)	254 (233-276)
Tetrabutyl- ammoniumpererrhenat	124 (119-129)	172 (153-195)	59.0 (28.2-145)	41.0 (33.4-NA)
Tetrabutyl- ammoniumbromid	197 (176-221)	178 (156-206)	68.8 (35.1-152)	22.7 (NA-25.5)
1-Hexadecyl-1-methyl- imidazoliumpererrhenat	9.54 (8.97- 10.2)	2.33 (2.12-2.56)	0.096 (0.055-0.167)	>0.017
1-Hexadecyl-1-methyl- imidazoliumchlorid	4.81 (4.54- 5.09)	0.58 (0.50-0.66)	0.098 (0.050-0.197)	0.029

### 2.3.4.3 Testkit 3

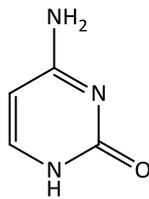
Aufgrund der sehr geringen Stabilität und Wasserlöslichkeit der Verbindungen konnten keine Toxizitätstests durchgeführt werden.

### 2.3.5 MTO-Addukte mit Biomolekülen

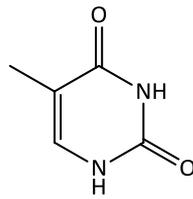
Aus den vorhergehenden (Öko-)Toxizitätstests entstand die Vermutung, dass der toxische Effekt durch Koordination von MTO an die Aminofunktion von Biomolekülen wie Nucleobasen und Aminosäuren geschieht. Biomoleküle weisen oft mehr als eine Aminofunktion in ihrer Struktur auf, was sie zu guten Koordinationspartnern für MTO macht. Durch die Reaktion von MTO mit den einzelnen Biomolekülen, hatte man sich einen genaueren Einblick in den Mechanismus erhofft.

#### 2.3.5.1 Auswahl der Verbindungen

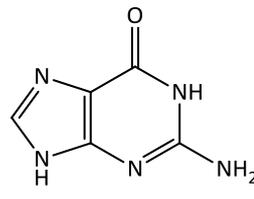
Es wurden verschiedene Biomoleküle mit Aminofunktionen für die Koordination mit MTO ausgewählt. In den Biomolekülen sind oft primäre, sekundäre und tertiäre Amine gleichzeitig vorhanden. MTO sollte bevorzugt an tertiäre Amine, auf Grund der höheren Basizität im Vergleich zu sekundären und primären Aminen, koordinieren.<sup>[43]</sup> Eine N-Koordination wird einer O-Koordination und einer S-Koordination bevorzugt.

**Nucleobasen**

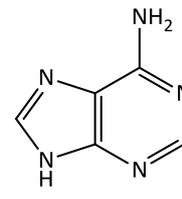
Cytosin



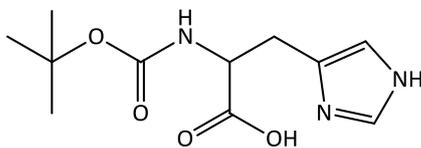
Thymin



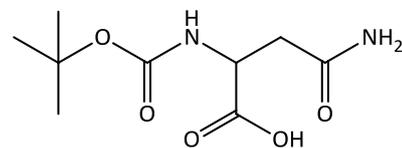
Guanin



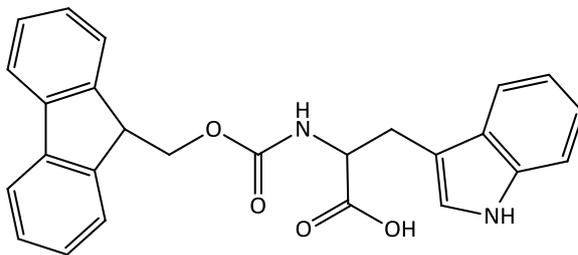
Adenin

**Aminosäuren**

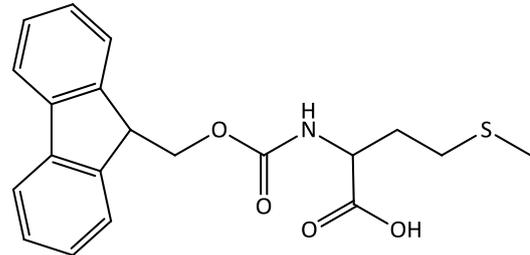
Boc-His-OH



Boc-Asn-OH



Fmoc-Trp-OH



Fmoc-Met-OH

Abbildung 2-5: Ausgewählte Biomoleküle.

**2.3.5.2 Ergebnisse der Reaktion von MTO mit Biomolekülen**

Tabelle 2-6 zeigt die Beobachtungen der Reaktion von MTO mit den unterschiedlichen Biomolekülen. Das Biomolekül und MTO wurden separat in dem entsprechenden trockenen Lösungsmittel gelöst und zueinander gefügt. Die Lösung bzw. Suspension wurde für eine bestimmte Zeit gerührt, bevor eine Reaktion durch Farbänderung sichtbar wurde. Eine Gelbfärbung der Lösung oder des Feststoffes deutet auf eine Koordination von MTO an das Biomolekül hin. MTO und jedes der Biomoleküle sind farblose Feststoffe.

Tabelle 2-6: Beobachtungen der Reaktion von MTO mit verschiedenen Biomolekülen.

Biomolekül	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Beobachtung
Cytosin	CHCl <sub>3</sub>	2 d	gelbe Lösung
Thymin	DMSO	sofort	gelbe Lösung
Guanin	Unlöslich		
Adenin	DMF	2d	Gelbes Pulver
Tryptophan	CH <sub>3</sub> OH	2 h	gelbe Lösung
Boc-His-OH	DMF	1 min / 10 min	gelbe Lösung dann braun
Boc-Asn-OH	DMF	5 min / 1 h	gelbe Lösung dann violett
Fmoc-Trp-OH	Aceton	2 h	gelbe Lösung
Fmoc-Met-OH	Aceton	Über Nacht	Keine Gelbfärbung

### Nucleobasen

Ein großes Problem stellte die Löslichkeit der Nucleobasen dar. Sie sind unlöslich in nahezu allen organischen Lösungsmitteln. Cytosin und Thymin besitzen eine gewisse Löslichkeit in siedendem Wasser, Guanin und Adenin hingegen sind schlecht löslich in Wasser. Wasser aber eignet sich nicht zur Reaktion mit MTO, da MTO in diesem Lösungsmittel zersetzt wird. Für die Reaktion der Nucleobasen mit MTO wurden unterschiedlichste Lösungsmittel getestet, bis eine Reaktion sichtbar wurde. Nicht immer war eine vollständige Lösung der Verbindung nötig, um eine Gelbfärbung beobachten zu können. Mit den löslichen Nucleobasen wurden <sup>1</sup>H-NMR Untersuchungen durchgeführt. Für die Reaktion von Thymin mit MTO zeigte sich eine sehr geringe Hochfeldverschiebung von 0.1 ppm der Methylgruppe des MTO im Vergleich zu freiem MTO. Dieser Wert ist jedoch nicht sehr aussagekräftig genug. Allerdings weist die Gelbfärbung der Lösung auf einen MTO-Komplex hin. Möglicherweise ist die Menge an Komplex, der die Gelbfärbung hervorruft, zu gering um mit <sup>1</sup>H-NMR nachweisen zu können. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Reaktion von MTO mit Cytosin zeigt keine Verschiebung der MTO Methylprotonen. Die Massenspektren der Reaktion aller drei Nucleobasen mit MTO zeigen kein Signal für eine Koordinationsverbindung. Eventuell ist auch hier die Konzentration von gebildetem Komplex zu gering, um analytisch erfasst zu werden.

## Aminosäuren

Die Löslichkeit der Aminosäuren kann durch verschiedene Schutzgruppen gesteuert werden. Die Lösungen von Boc-His-OH und Boc-Asn-OH färben sich sehr schnell nach Zugabe von MTO gelb und schließlich braun bzw. violett. Dies deutet auf einen Abbau von MTO hin. Es wurde vermutet, dass die Zersetzung von MTO durch die Carboxygruppe injiziert wurde. Eine Schützung der Carboxyfunktion mit einer Methylgruppe durch Reaktion mit DMAP und EDC in MeOH gelang nicht. Die Lösung der Reaktion von Fmoc-Trp-OH und MTO färbte sich nach 2 h gelb und blieb unter Luftausschluss über mehrere Wochen stabil. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum weist eine deutliche Hochfeldverschiebung für die MTO-Methylgruppe des Komplexes auf. Die Integrale zeigen einen geringen Anteil an nicht koordiniertem Fmoc-Trp-OH.

Tabelle 2-7: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Verschiebungen für CH<sub>3</sub>-MTO von MTO und Fmoc-Trp-OH-MTO in Aceton -d<sub>6</sub>.

Verbindung	<sup>1</sup> H (δ =)	<sup>13</sup> C (δ =)
MTO	2.82 ppm	20.56 ppm
Fmoc-Trp-OH-MTO	2.64 ppm	20.59 ppm

## 2.4 (Öko-)Toxizität von Molybdänverbindungen

Zusätzlich wurden (Öko-)Toxizitätstests mit zwei Molybdänverbindungen, Tricarbonylchloro(η<sup>5</sup>-2,4-cyclopentadienyl-1-yl)molybdenum (Mo-Cp 1) und Tricarbonyl-(η<sup>5</sup>-2,4-cyclopentadienyl-1-yl)-(2-ethoxy-2-oxoethyl)molybdenum (Mo-Cp 2) durchgeführt. Diese Übergangsmetallkomplexe sind gute Alternativen zu Methyltrioxorhenium in der Epoxidation von Olefinen.



## 3 Holl´scher Scherfilmreaktor und Emulsionen

### 3.1 Aufbau und Funktionsweise des Holl´schen Scherfilmreaktors<sup>[99]</sup>

Eine komplette Scherfilmreaktoranlage besteht aus einer kontinuierlichen Pumpe, Gefäße für die Reaktanden, dem eigentlichen Scherfilmreaktor sowie dem Motor und einem Auffanggefäß für das Produkt. Die Reaktanden werden mit einem Teflonkörper und Einlässen über Teflonschläuche zum Reaktor zu- und abgeführt. Eine kontinuierliche Pumpe ist nötig, um einen gleichmäßigen Zu- und Durchfluss der Reaktanden zu gewährleisten und ein Totvolumen zu vermeiden. Somit kann eine Durchmischung mit stets gleicher Zusammensetzung der Reaktanden vorausgesetzt werden. Der eigentliche Holl´sche Scherfilmreaktor besteht aus einem Stator aus chemisch sehr beständigem Hastelloy-Material und einem in dem Stator frei hängenden, selbstzentrierenden Rotor aus Borsilikat. Der Rotor dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 5.000 - 20.000 UpM (angetrieben durch den Motor) mit einem Abstand Rotor zum Stator von 100 µm. Hierbei wirken enorme Scherkräfte auf die Reaktanden wodurch eine optimale Durchmischung in der gesamten Reaktorzone (Zwischenraum Stator-Rotor) erreicht wird – dem Prinzip der Scherfilmreaktortechnologie.<sup>[99]</sup> Die Reaktanden treffen an einer exakt definierten Stelle aufeinander und erfahren eine schlagartige und perfekte Durchmischung. Die Statorwand kann mit Hilfe eines entsprechenden Wärmetauschers gekühlt oder geheizt werden je nach Reaktionsführung. Mit Hilfe dieses Scherfilmreaktors können monodisperse Emulsionen mit einer Partikelgröße > 500 nm hergestellt werden. Der Scherfilmreaktor erlaubt, durch eine extrem schnelle und präzise kontrollierbare Durchmischung von Reaktanden, eine ressourcen- und energieeffiziente Prozessführung bei gleichzeitiger Minimierung von Risiken durch Reaktionen in Nanometer dünnen Fluidfilmen.

### 3.1.1 Olefinepoxidation mit Methyltrioxorhenium im Holl'schen Scherfilmreaktor

Die Versuche des folgenden Abschnitts wurden von Dr. Christoph Hartmann der Atlantichem GmbH im Industriecenter Obernburg durchgeführt.

Die Epoxidationsreaktion von 1-Octen zu 1,2-Epoxyoctan mit MTO sollte direkt im Scherfilmreaktor durchgeführt werden, da durch die starken Scherkräfte im Reaktor eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit vermutet wurde. Hierzu wurde MTO in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) gelöst und neben 1-Octen dem Scherfilmreaktor zugeführt (1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / MTO = 1 / 1.5 / 0.01). Mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 UpM und einer Scherfilmdicke von 100 µm wurden die Reaktanden durch den Reaktor geführt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug lediglich wenige Sekunden. Eine Nachreaktionszone, aus temperierten Glaswendeln, wurde auf verschiedene Temperaturen erhitzt um die Reaktionszeit zu erhöhen und die Reaktion zu beschleunigen. Die Ausbeuten der einzelnen Komponenten wurden mittels GC-MS bestimmt. Tabelle 3-1 zeigt die Ergebnisse der Epoxidation im Scherfilmreaktor.

Tabelle 3-1: Ausbeuten der Epoxidation im Scherfilmreaktor.

T [°C] Nachreaktionszone	1-Octen (%)	Ausbeute 1,2-Epoxyoctan (%)	Ausbeute Nebenprodukt (%)
50	67	29	4
60	76	21	3
70	81	15	4

Die maximale Ausbeute beträgt 29% an 1,2-Epoxyoctan mit 4% Nebenprodukt (1,2-Octandiol + Nebenprodukte). Mit steigender Temperatur der Nachreaktionszeit wurde eine Verringerung der Ausbeute, auf Grund der Zersetzung des Katalysators bei hohen Temperaturen, beobachtet. Wird keine Nachreaktionszone eingeschaltet so beträgt die Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan nie mehr als 10%. Somit kann gesagt werden, dass die Nachreaktionszone einen gewissen Vorteil besitzt, aber mit moderaten Temperaturen. Ebenfalls scheint die Verweilzeit im Reaktor zu kurz, um eine ausreichende Ausbeute zu erhalten. Die Epoxidation von 1-Octen führt direkt im Scherfilmreaktor nicht zu

zufriedenstellenden Ergebnissen. Angesichts dieser Resultate wurden mit dem Scherfilmreaktor Emulsionen hergestellt, die als Reaktionsmedium für die Epoxidation von 1-Octen verwendet werden konnten. Der Scherfilmreaktor hat sich bereits in früheren Versuchen als sehr effizienter „Homogenisator“ zur Herstellung spezieller Dispersionen für chemische Umsetzungen unter Beweis gestellt.

### 3.1.2 Charakterisierung der Emulsion

#### 3.1.2.1 Herstellung

Mit der Holl'schen Scherfilmtechnologie ist es möglich, Emulsionen aus 1-Octen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% in  $\text{H}_2\text{O}$ ) in einem definierten Mengenverhältnis unter Zusatz eines Tensids herzustellen. Hierfür wird einer der Zuflüsse mit 1-Octen, der andere Zufluss mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (+Tensid) gespeist und in den Reaktor geführt. Durch die starken Scherfilmkräfte entsteht eine Emulsion, die nach ca. 5 minütiger Verweilzeit den Scherfilmreaktor über den Abfluss verlässt und aufgefangen wird. Man erhält eine milchig trübe, viskose Emulsion.

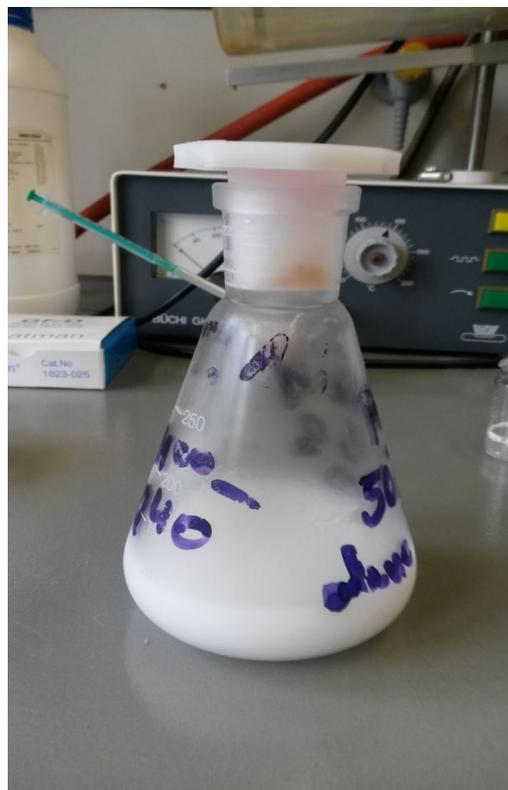


Abbildung 3-1: Mit Holl'schen Scherfilmreaktor hergestellte Emulsion 1-Octen /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%).

1-Octen besitzt lipophilen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) in  $\text{H}_2\text{O}$  besitzt hydrophilen Charakter. Der verwendete Emulgator zur Stabilisierung der Emulsion ist MARLON ARL von Sasol, ein n- $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$ -Alkylbenzylsulfonat in Pulverform (anionisches Tensid).

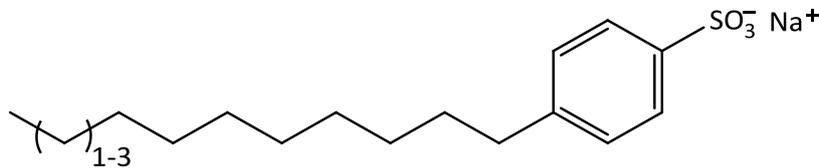


Abbildung 3-2: Marlon ARL (n- $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$ -Alkylbenzylsulfonat) von SASOL.

1-Octen bildet die innere Phase,  $\text{H}_2\text{O}_2$  die äußere Phase d.h. Partikel aus 1-Octen liegen fein verteilt in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor. Die Emulsion ist für ca. 1 h stabil bevor eine Aufrahmung geschieht. Da 1-Octen ( $\rho = 0,715 \text{ g/mL}$ ) eine geringere Dichte als  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\rho = 1,195 \text{ g/mL}$ ) besitzt, sammeln sich die Partikel aus 1-Octen an der Oberfläche an. Durch einfaches Schütteln lässt sich die ursprüngliche Emulsion wieder herstellen und für die Katalysen dosieren.

Mit Hilfe der Holl'schen Scherfilmtechnologie wurden verschiedene Emulsionen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 UpM hergestellt. Tabelle 3-2 zeigt die Zusammensetzung der einzelnen Emulsionen. Allen Gemischen wurden 3 Gew-% Tensid (Marlon ARL) sowie den Emulsionen 2, 3, 4 und 5 zusätzlichen  $1/3$  Äquivalente Mesitylen vor Herstellung der Emulsion hinzugefügt. Das Tensid wurde in  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. **Emulsion 1** wurde vor Verwendung für längere Zeit gelagert, wodurch sich seine Zusammensetzung veränderte (siehe Abschnitt 3.1.2.3). Alle restlichen Emulsionen wurden sofort verwendet.

Tabelle 3-2: Zusammensetzung der unterschiedlichen Emulsionen mit jeweils 3 Gew-% Tensid.

Bezeichnung	Äquivalente 1-Octen / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Mesitylen
Emulsion 1	1 / 1.5
Emulsion 2	1 / 1 / 0.33
Emulsion 3	1 / 1.5 / 0.33
Emulsion 4	1 / 2 / 0.33
Emulsion 5	1 / 5 / 0.33

### 3.1.2.2 Bestimmung der Partikelgröße

Mit der dynamischen Lichtstreuung (dynamic light scattering, DLS) konnte die Partikelgröße der Emulsion bestimmt werden. Hierbei wird die Intensität des Streulichts (Rayleigh-Streuung), das beim Auftreffen eines Laserstrahls auf einen Partikel entsteht, gemessen. Die DLS nutzt die Bewegung (Brown'sche Molekularbewegung) der Partikel in einer Emulsion zur Bestimmung der Tröpfchengröße. Üblicherweise wird die Intensitätsverteilung dazu genutzt, die Größe jedes Peaks anzugeben und die Volumenverteilung, zur Angabe der relativen Menge jedes Peaks in der Verteilung. Der Polydispersitätsindex (PDI) ist eine dimensionslose Größe, die die Größenverteilung der Partikel widerspiegelt. Ein PDI < 0,1 zeigt, dass nahezu alle Teilchen die gleiche Größe besitzen, also monodispers sind. Ein PDI > 0,1 zeigt Partikel unterschiedlicher Größen an, also Polydispersität. Ein PDI >1 kann vom Gerät nicht verwertet werden.

Es wurden jeweils 3 Messungen durchgeführt. Der größte Anteil (97,1-98,1%) der Partikel der **Emulsion 1** (Charge1) besitzt einen sehr großen Teilchendurchmesser (3377-4548 nm) und ein kleiner Teil (2-3%) besitzt einen kleineren Teilchendurchmesser (ca. 130 bzw. 270 nm). Dies ist auch im PDI = 1 wiederzufinden, was auf einen polydisperse Größenverteilung hindeutet. Wurde die Emulsion (Probe 2) für 6,5 min im Ultraschallbad (45kHz) bestrahlt, verringerte sich die Partikelgröße auf ca. 508 nm mit einer monodispersen Größenverteilung (ca. 0,097). Eine Bestrahlung für 13 min (Probe 3) verringerte die Teilchengröße weiter auf ca. 432 nm und der PDI wurde ebenfalls geringer (0,079). Somit kann mit Hilfe des

Ultraschalls die Partikelgröße um etwa  $1/9$  reduziert und eine gleichmäßige Größenverteilung erreicht werden.

**Emulsion 3** wurde ebenfalls mit DLS vermessen (Probe 4). Im Vergleich zu **Emulsion 1** ist eine geringe Partikelgröße zu erkennen. Der Grund könnte das zugesetzte Mesitylen sein. Es ist bekannt, dass bei Zusatz eines Hydrophobs, wie beispielsweise Hexadecan, eine geringere Partikelgröße erreicht werden kann. Die Größenverteilung ist nicht monodispers, da Partikel verschiedener Größen vorliegen (ca. 2265 und 486 nm). Der Anteil der kleineren Partikel ist jedoch sehr gering (1.9 Volumen-%). Wurde Probe 4 für 10 min mit Ultraschall (45kHz) behandelt (Probe 5), so verringerte sich die Partikelgröße um ca.  $1/4$  und eine monodisperse Emulsion entstand. Eine Behandlung der Emulsion mit Ultraschall für 20 und 30 min, hatte keine weitere Verringerung des Partikeldurchmessers zur Folge. Der Durchmesser stieg im Mittel eher wieder an.

Wurde Probe 5 für 10, 50 und 105 min (Probe 6, 7, 8) stehen gelassen, so war eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers von im Mittel 541 nm auf 650 nm, 755 nm zu 838 nm zu erkennen. Ob die Vergrößerung des Partikels auf Ostwald-Reifung oder Koaleszenz zurückzuführen ist, kann nicht gesagt werden. Dies bedeutet, je länger eine Emulsion steht umso größer wird der Partikeldurchmesser nach Behandlung mit Ultraschall.

Es wurden weitere Versuche zur Verkleinerung der Partikelgröße durch Ultraschall mit einem Sonifier B12 der Fa. Branson durchgeführt. Man erhoffte sich Partikel einer definierten Größe herstellen zu können und anschließend einen direkten Einfluss der Partikelgröße auf die Epoxidationsreaktion zu sehen. Jedoch führt weder die Variation der Amplitude der Ultraschallstrahlung, noch die Variation der Beschallungszeit zu Partikeln gewünschter Größe. Die Verkleinerung bewegte sich stets in Größenordnungen von 500 nm.

### 3.1.2.3 Titration der Emulsion

**Emulsion 1** wurde für einige Zeit gelagert, bevor Katalysen durchgeführt wurden. Deshalb wurde die Menge an  $H_2O_2$  in der Emulsion mit potentiometrischer Titration bestimmt. 1 mL Emulsion wurde auf 60 mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt, mit 2 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit  $Ce(SO_4)_2$  (0.1M) titriert. Abbildung 3-3 zeigt den

Spannungsverlauf (gepunktete Kurve) während der Titration und die 2te Ableitung (Stern-Kurve). Der Wendepunkt (Maximum der 2ten Ableitung) zeigt den vollständigen Umsatz an  $\text{H}_2\text{O}_2$  an.

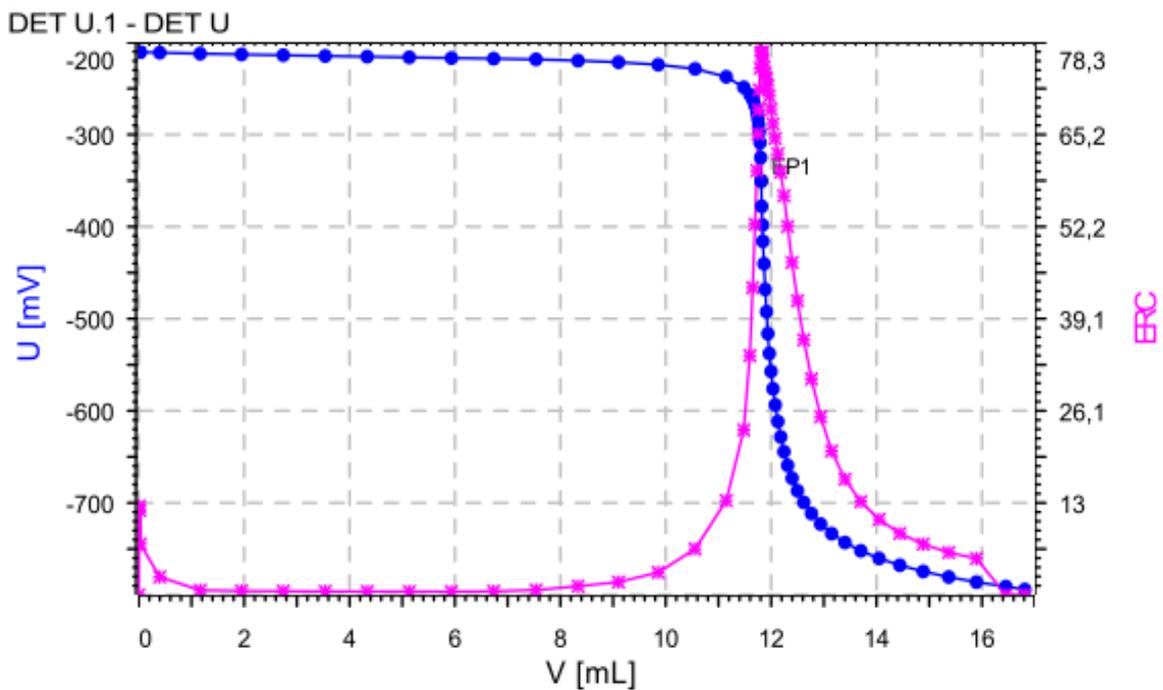


Abbildung 3-3: Messdaten der potentiometrischen Titration.

Nach 4 Monaten Lagerung der Emulsion konnte das Verhältnis 1-Octen /  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 / 1,17 bestimmt werden. Das bedeutet, dass innerhalb von 4 Monaten sich der Anteil  $\text{H}_2\text{O}_2$  um 22% von 1,5 auf 1,17 verringert hat.

## 4 Katalyse mit Methyltrioxorhenium und der Emulsion als Reaktionsmedium

Der folgende Abschnitt zeigt die Ergebnisse der Katalysen mit MTO und der mit dem Scherfilmreaktor hergestellten Emulsionen als Reaktionsmedium. Durch Variation verschiedener Parameter wurden die besten Reaktionsbedingungen gefunden und durch weitere Untersuchungen Einblicke in den Reaktionsmechanismus erhalten.

### 4.1 Emulsionskatalyse mit MTO

#### 4.1.1 Vorbereitung für die Probennahme - Zersetzung von $\text{H}_2\text{O}_2$

Um den Reaktionsverlauf nachverfolgen zu können, muss zu festgelegten Zeiten Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie analysiert werden. Das in den Proben enthaltene  $\text{H}_2\text{O}_2$  muss zersetzt werden, um eine Weiterreaktion zu verhindern und dadurch exakte Ergebnisse zu erhalten. Üblicherweise wird  $\text{MnO}_2$  als Katalysator für die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwendet. Hier sollen die Nachteile der Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{MnO}_2$  aufgezeigt werden.

##### 4.1.1.1 Ohne Kühlung des Reaktionsgemisches

Ein Gemisch aus 1-Octen /  $\text{H}_2\text{O}_2$  / MTO = 1 / 1.5 / 0.01 in Dichlormethan reagiert über Nacht und wird anschließend im Reaktionskolben mit  $\text{MnO}_2$  versetzt. Es ist ein Aufsteigen von  $\text{O}_2$  und eine starke Wärmeentwicklung zu erkennen, da die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  exotherm ist. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Reaktion (Abbildung 4-1) zeigt geringe Mengen an restlichem Edukt und die Bildung von 1,2-Epoxyoctan und Diol im Verhältnis von 1 zu 1. Das Integral von Diol ist nicht exakt, da die Ringöffnung durch Wärme nicht nur 1,2-Octandiol bildet sondern auch zu Polymerisationsprodukten, wie Di-, Tri- und Tetrameren etc., führt. Somit bildet die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{MnO}_2$  einen großen Anteil Diol durch die entstehende Wärme.

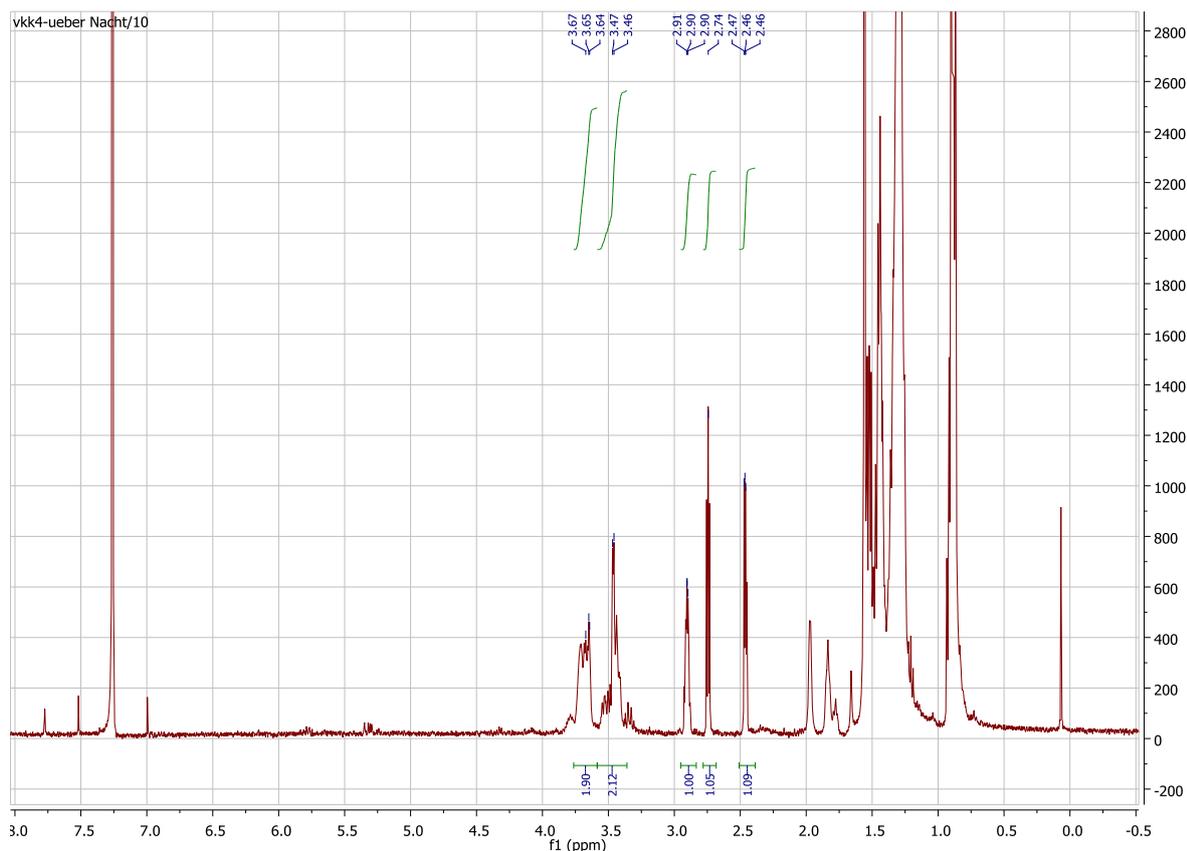


Abbildung 4-1:  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) der Reaktion 1-Octen /  $\text{H}_2\text{O}_2$  / MTO = 1 / 1.5 / 0.01 über Nacht und mit  $\text{MnO}_2$  versetzt (ca. 4% Edukt, 49% Epoxid, 47% Diol).

Tabelle 4-1 zeigt die Verschiebungen der Protonen an der funktionellen Gruppe (Doppelbindung, Epoxid, Diol) der verschiedenen Substrate.

Tabelle 4-1:  $^1\text{H-NMR}$  Verschiebung von 1-Octen, 1,2-Epoxyoctan und 1,2-Octandiol in  $\text{CDCl}_3$ .

Substrat	$\delta$ [ppm], (Integral)	$\delta$ [ppm], (Integral)	$\delta$ [ppm], (Integral)
1-Octen	5.81 (1)	4.96 (2)	
1,2-Epoxyoctan	2.91 (1)	2.75 (1)	2.46 (1)
1,2-Octandiol	3.7(1)	3.65 (1)	3.42 (1)

#### 4.1.1.2 Mit Kühlung des Reaktionsgemisches

Ein Kühlen des Reaktionskolbens im Eisbad vor dem Versetzen mit  $\text{MnO}_2$ , kann eine Ringöffnung des Epoxids durch Wärme verhindern. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (Abbildung 4-2)



### 4.1.2 Epoxidation von 1-Octen in Wasser

MTO wurde bereits für Oxidationsreaktionen in Wasser verwendet.<sup>[100][101]</sup> So führte S. Yamazaki erstmals die Epoxidation von Olefinen mit MTO als Katalysator ohne organische Lösungsmittel und unter Zusatz von 3-Methylpyrazol durch.<sup>[102]</sup> Generell sind die Ausbeuten der Epoxide für verschiedene Substrate in Wasser vergleichbar mit den Ausbeuten der Katalyse in Dichlormethan. Jedoch verläuft die Reaktion für einfache Alkene in Wasser langsamer. Unter den Bedingungen 1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 3-Methylpyrazol = 1 / 2 / 0.1 mit 0.1 mol-% MTO konnte nach 8h ein Umsatz von 74% und eine Ausbeute an Epoxid von 62% erreicht werden.<sup>[102]</sup> Im Vergleich zeigt die Reaktion in Dichlormethan und 3-Methylpyrazol unter gleichen Bedingungen nach 8 h einen Umsatz von 98 % mit einer Ausbeute an Epoxid von 91%.<sup>[81]</sup> Wird die Epoxidationsreaktion in Dichlormethan, mit 1 mol-% MTO, ohne Zusatz einer Aminbase durchgeführt, so ist ein Umsatz von 82% nach 24 h zu verzeichnen.

#### 4.1.2.1 Zweiphasensystem

Ein Zweiphasensystem bestehend aus 1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 / 1.5 mit 1 mol-% MTO und ohne weiteres Lösungsmittel zeigt nach 24h ein Umsatz von 1% zum Epoxid. Die Reaktion wurde ohne Abbau von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d.h. ohne Zugabe von MnO<sub>2</sub> oder PPh<sub>3</sub> mit <sup>1</sup>H-NMR gemessen.

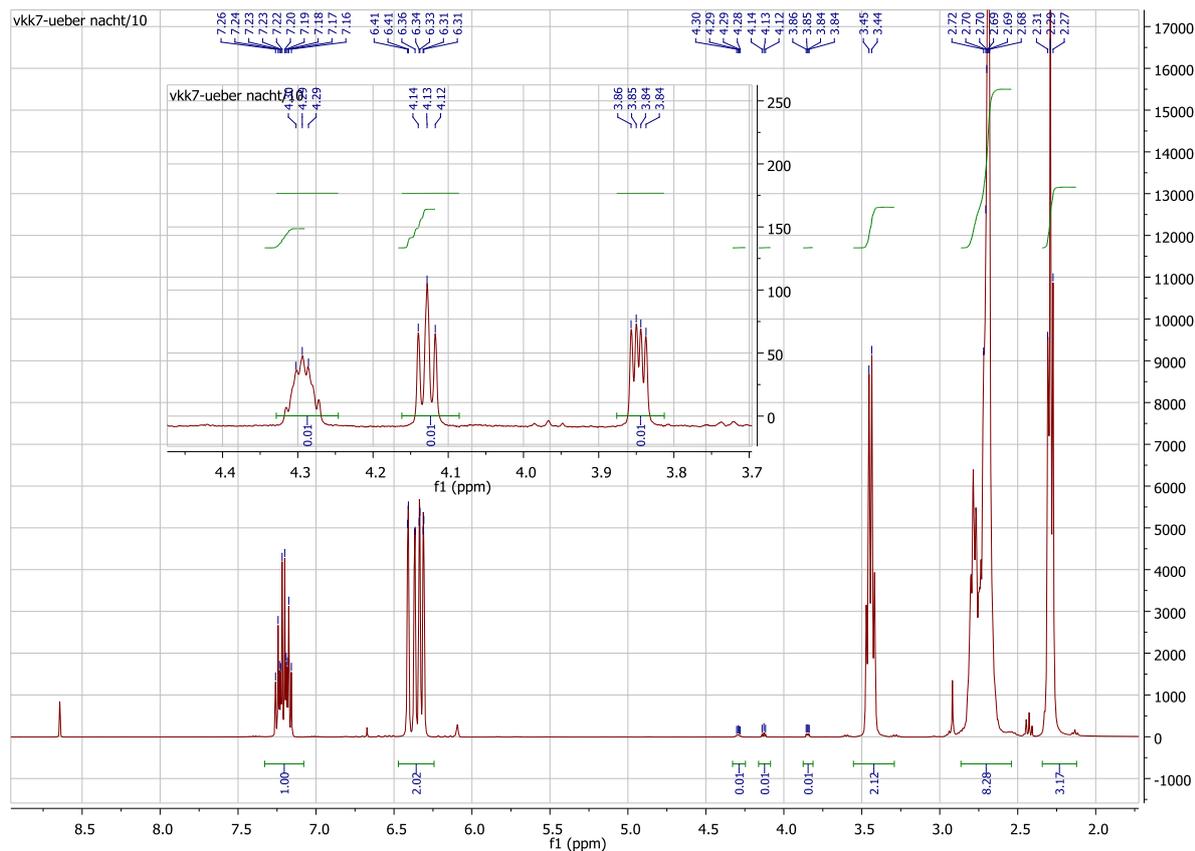


Abbildung 4-3: <sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>) der Reaktion 1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / MTO = 1 / 1.5 / 0.1 nach 24h.

#### 4.1.2.2 Emulsion

Wird die Reaktion mit der im Scherfilmreaktor hergestellten Emulsion (1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 / 1.5) mit 2 mol-% MTO durchgeführt, zeigt sich nach 8h ein Umsatz von 99%. Die Reaktion wurde ohne Abbau von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d.h. ohne Zugabe von MnO<sub>2</sub> oder PPh<sub>3</sub> im <sup>1</sup>H-NMR gemessen (Abbildung 4-4). 1-Octen wird vollständig in 1,2-Epoxyoctan und Diol im Verhältnis 97 / 3 umgewandelt. Das entstandene Diol muss ein Nebenprodukt der Reaktion sein, da keine Wärme auf das System durch Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingewirkt hat. Im Vergleich zur Reaktion in Dichlormethan ohne Aufarbeitung kann etwa die gleiche Menge an Diol festgestellt werden. Somit entstehen ca. 3% Diol bei der Reaktion von 1-Octen zu 1,2-Epoxyoctan mit MTO als Katalysator.

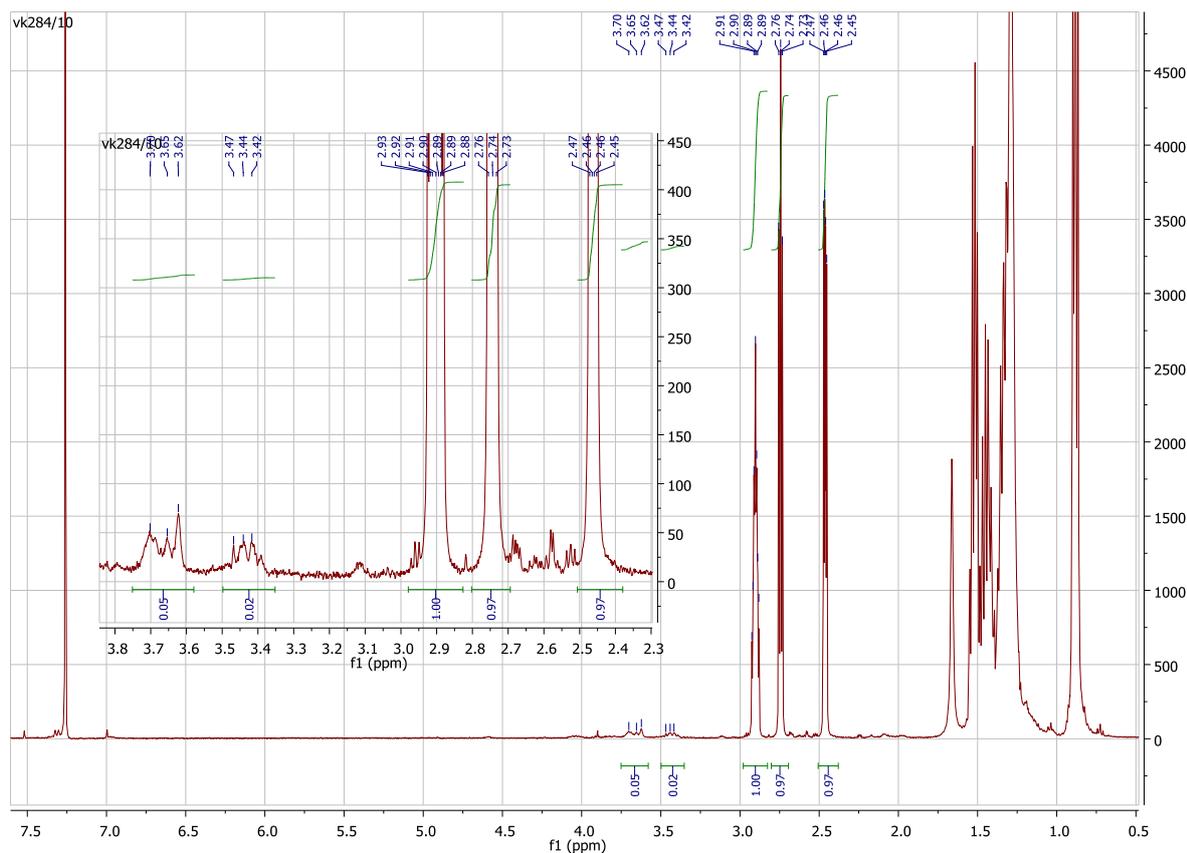


Abbildung 4-4:  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) der Reaktion Emulsion mit 2 mol-% MTO ohne Aufarbeitung.

### 4.1.3 Epoxidation in Emulsion - Variation der Parameter

Die folgenden Versuche zeigen die Epoxidation von 1-Octen zu 1,2-Epoxyoctan. Alle Tests wurden mit  $^1\text{H-NMR}$  dokumentiert und zeigen den zeitlichen Verlauf des entstandenen 1,2-Epoxyoctans als Stoffmengenanteil (Molfraktion). Durch Zusatz von Mesitylen (1-Octen / Mesitylen = 3 / 1) als Standard konnte der Anteil des Diols bestimmt und in den Stoffmengenanteil des Epoxid einberechnet werden.

#### 4.1.3.1 Variation der Katalysatorkonzentration

Es wurden Kinetiken bei Raumtemperatur mit Katalysatorkonzentrationen von 0.5, 1 und 2 mol-% durchgeführt. Erwartungsgemäß erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion mit steigender Konzentration des Katalysators (Diagramm 4-1). Nach 24 h kann mit 0.5 mol-% MTO ein Umsatz von 93% und mit 1 mol-% MTO ein Umsatz von 97% erreicht werden. Nach bereits 8 h wird mit 2 mol-% Katalysator ein Umsatz von 99% (Ausbeute Epoxid = 96%) erreicht. Am Ende der Reaktion tritt ein Bruch der Emulsion auf. Die wässrige Phase enthält

restliches  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die organische Phase 1,2-Epoxyoctan sowie noch aktiven Katalysator MTO-Bisperoxo (zu Erkennen an der Gelbfärbung).

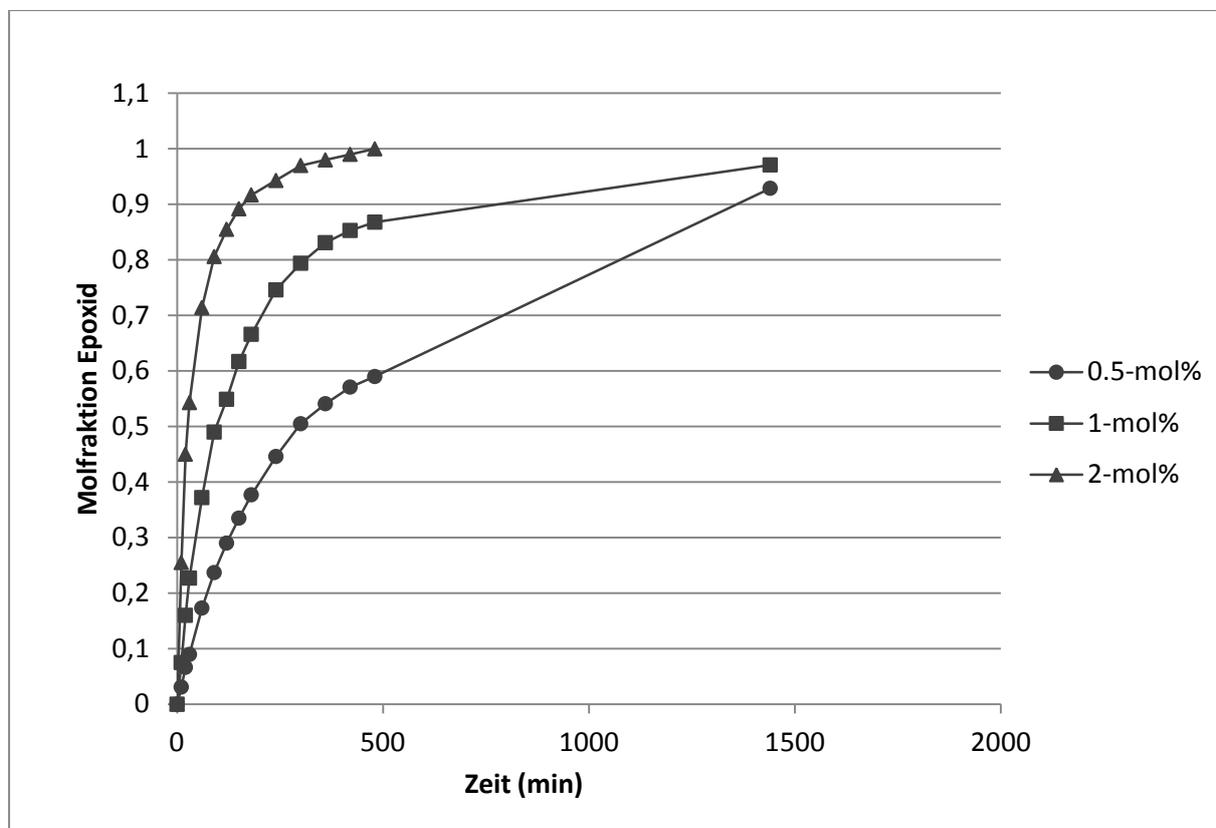


Diagramm 4-1: Stoffmengenanteil an 1,2-Epoxyoctan mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration bei 25 °C.

#### 4.1.3.2 Variation der Temperatur

Mit steigender Temperatur (0 °C, 35 °C und 50 °C) und 1 mol-% Katalysator zeigt sich die zu erwartende Reaktionsbeschleunigung. Bei 35 °C und 50 °C ist zu erkennen, dass auch nach 8 h der volle Umsatz noch nicht erreicht wurde. Dies hängt mit der Instabilität des Katalysators gegenüber höheren Temperaturen zusammen. Die Katalyse bei 0 °C hingegen verläuft sehr langsam. Nach 6 h wird ein Umsatz von 17% erreicht.

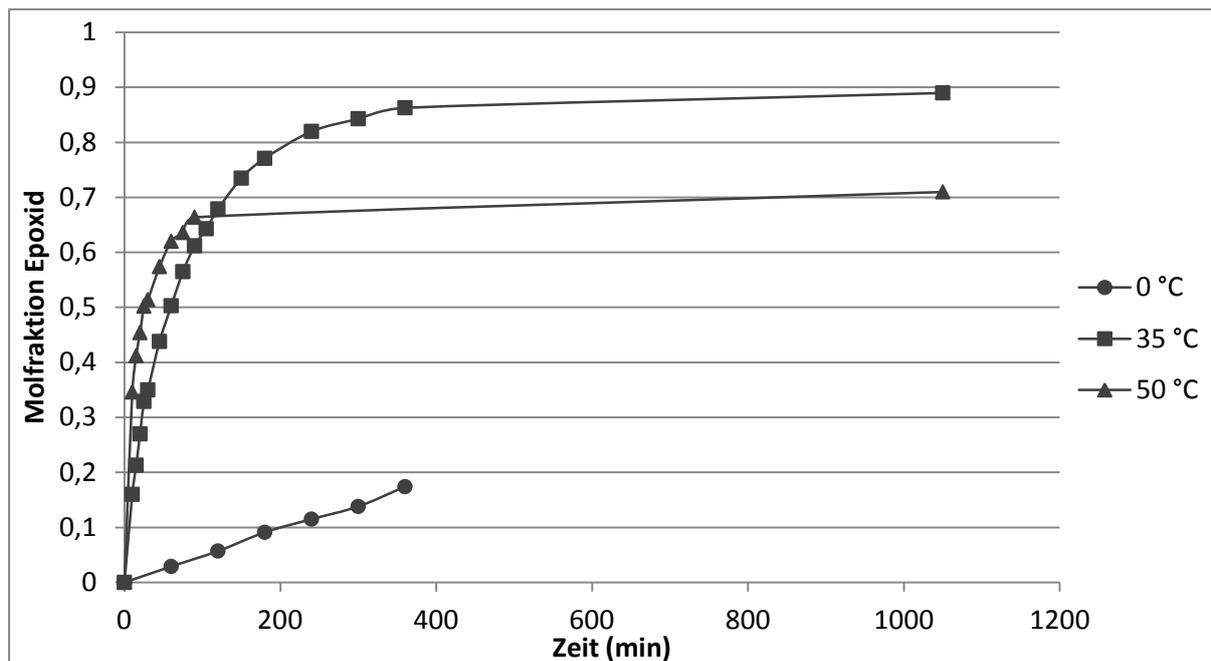


Diagramm 4-2: Stoffmengenanteil an 1,2-Epoxyoctan bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur und 1 mol-% MTO.

#### 4.1.3.3 Zusatz von Aminbasen

Der Zusatz von Aminbasen erhöht zum einen die Geschwindigkeit der Reaktion und zum anderen verhindern sie die Ringöffnung zum Diol bei instabilen Epoxiden.<sup>[79][80]</sup> Da die Ringöffnung mit MTO für 1,2-Epoxyoctan nur sehr gering (ca. 3%) geschieht, wird hier die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Aminbasen untersucht.

Für die ersten 2h wurde die Emulsion auf 0 °C gekühlt, da bei Zugabe des Katalysators eine starke Wärmeentwicklung beobachtet werden konnte. Eine Kühlung ist wegen der geringen Stabilität des Katalysators aber auch der Emulsion gegenüber hohen Temperaturen notwendig. Wird die Emulsion zu stark erhitzt, bricht diese. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Diagramm 4-3 zeigt den Reaktionsverlauf der Katalysen mit Pyridin, 4-Cyanopyridin und Pyrazol als Additive.

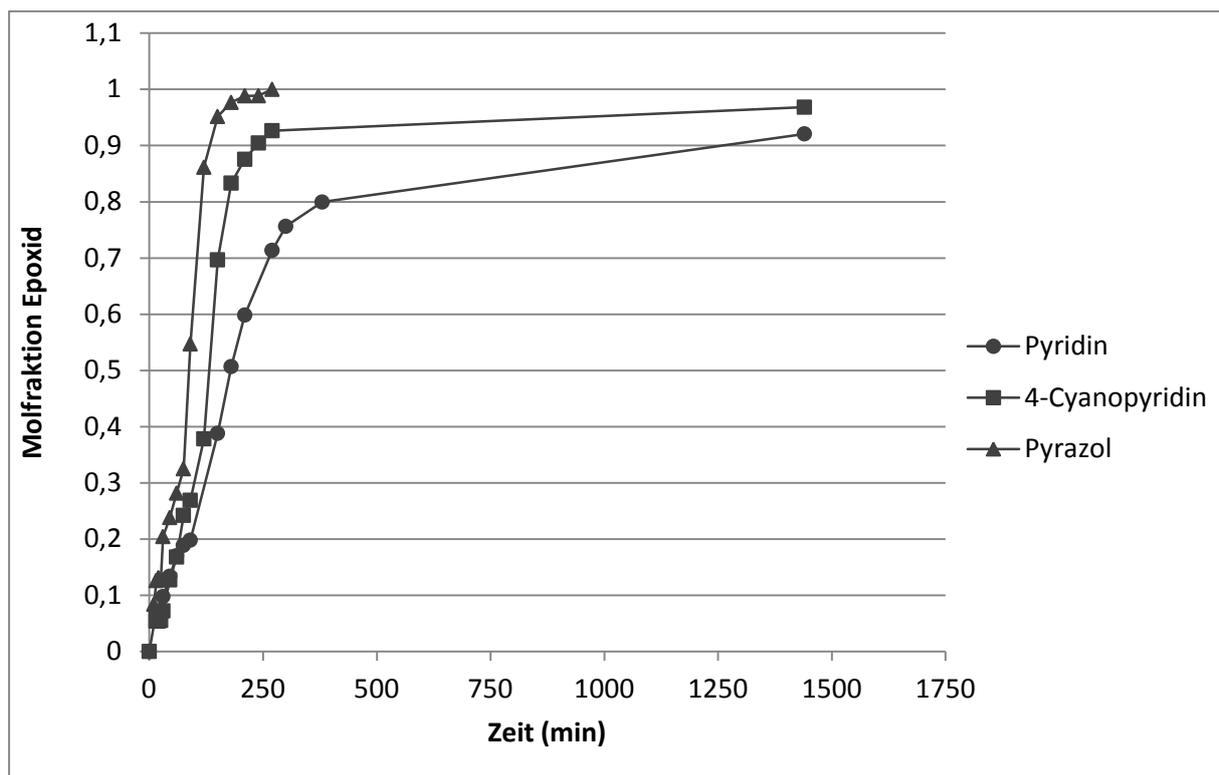


Diagramm 4-3: Stoffmengenanteil an 1,2-Epoxyoctan unter Zusatz verschiedener Aminbasen bei 25 °C.

Da der Anteil an Diol zum Stoffmengenanteil des 1,2-Epoxyoctans mit einbezogen wurde, ist die Ausbeute gleich dem Umsatz der Reaktion. Nach 120 min haben sich mit Pyrazol bereits 86% 1-Octen umgesetzt, für Pyridin und 4-Cyanopyridin ein wesentlich geringerer Teil (Tabelle 4-2). Nach 270 min ist 1-Octen mit Pyrazol als Additiv vollständig umgesetzt. Pyridin und 4-Cyanopyridin erreichen dies selbst nach 24 h noch nicht. Im Vergleich zeigt die Katalyse bei 0 °C ohne Aminbase eine wesentlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit (13% Umsatz nach 270 min). Somit bewirken Aminbasen eine deutliche Reaktionsbeschleunigung auch bei Verwendung von Emulsionen als Reaktionsmedium. Trotz Kühlung zu Beginn der Reaktion sollte ein vollständiger Umsatz nach 24 h erreicht werden, da die Katalyse bei RT und 2 mol-% Katalysator bereits nach 8 h einen Umsatz von 99% erreicht.

Tabelle 4-2: Umsatz von 1-Octen mit unterschiedlichen Additiven.

Additiv	Umsatz (120 min)	Umsatz (270 min)	Umsatz (24 h)
Pyridin	29%	71%	92%
4-Cyanopyridin	38%	93%	97%
Pyrazol	86%	99%	99%
ohne Aminbase (bei 0 °C)	6%	13%	

Die verschiedenen Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten der Additive können auf unterschiedlichen Ursachen basieren. Zwischen 240 und 270 min ist für Pyridin und 4-Cyanopyridin ein Bruch der Emulsion zu erkennen. Dies dürfte die Aktivität allerdings nicht beeinträchtigen, da Aminbasen als Phasentransferkatalysatoren den aktiven Katalysator in die Substratphase bringen. Jedoch können Pyridin und 4-Cyanopyridin von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MTO zu ihrem *N*-Oxid oxidiert werden.<sup>[78][85]</sup> Diese Konkurrenzreaktion kann für Pyrazol nicht auftreten. Sollten Pyridin und 4-Cyanopyridin oxidiert sein, dienen sie nicht mehr so effizient als Phasentransferkatalysator, da Aminoxide schlecht in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Die Wärmeentwicklung zu Beginn der Reaktion kann zum einen auf die beschleunigte Reaktion, aber auch auf die Bildung der *N*-Oxide zurückzuführen sein. Ein weiterer Faktor ist die Bindung von *N*-Oxiden an MTO, was keine Beschleunigung der Epoxidationsreaktion bewirkt und die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Aminbase hemmt.<sup>[85]</sup>

Zum einen ist mit höherer Basizität der Aminbasen die Bildung der Peroxorhenium-Spezies beschleunigt, andererseits wird die Zersetzung von MTO stärker vorangetrieben, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Tabelle 4-3 zeigt die  $\text{pK}_\text{B}$ -Werte der verschiedenen Aminbasen.

Tabelle 4-3:  $\text{pK}_\text{B}$ -Werte von Pyridin, 4-Cyanopyridin und Pyrazol.

Additiv	Pyridin	4-Cyanopyridin	Pyrazol
$\text{pK}_\text{B}$	8.77	12.08	11.5

Pyridin besitzt die höchste Basizität gefolgt von Pyrazol und schließlich 4-Cyanopyridin. Somit ist die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit auf die Konkurrenzreaktion zu den Aminoxiden und gleichzeitig der Zersetzung von MTO zurückzuführen. Pyrazol fungiert nur als Brønsted-Base und kann nicht zum *N*-Oxid oxidiert werden. Hier sind die Reaktionsbeschleunigung und der Umsatz am größten. Pyridin sowie 4-Cyanopyridin können zu ihren *N*-Oxiden oxidiert werden, jedoch ist Pyridin stärker basisch als 4-Cyanopyridin und zeigt somit die geringste Reaktionsbeschleunigung sowie den niedrigsten Umsatz durch verstärkte Zersetzung des Katalysators. Nach 24 h ist keine Gelbfärbung der Lösung bei der Reaktion mit Pyridin oder 4-Cyanopyridin zu erkennen, was ebenfalls für die Zersetzung des MTO-Bisperoxo-Komplexes spricht.

#### 4.1.3.4 Vergleich zwischen Zweiphasensystem und Emulsion mit Pyrazol als Additiv

Diagramm 4-4 zeigt den Reaktionsverlauf des Zweiphasensystems (1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 / 1.5) und der **Emulsion 1** mit jeweils Pyrazol (10 mol-%) als Additiv. Es wurde 1 mol-% Katalysator verwendet wodurch eine Kühlung des Reaktionsgemisches nicht notwendig war. Es zeigt sich, dass Emulsionen bei Zusatz einer Aminbase keinen Vorteil im Bezug auf Ausbeute und Geschwindigkeit gegenüber herkömmlichen Reaktionen ohne Emulsion besitzen.

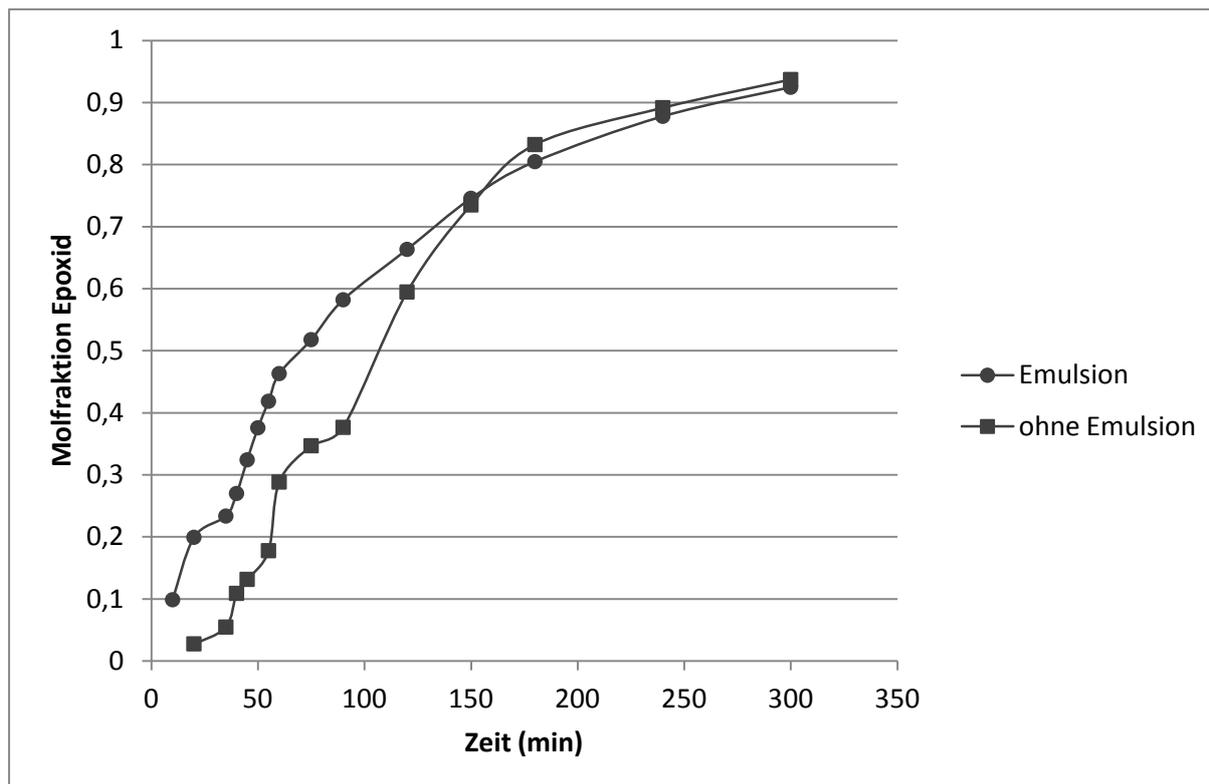


Diagramm 4-4: Stoffmengenanteil an 1,2-Epoxyoctan im Zweiphasensystem und Emulsion mit 1 mol-% Katalysator bei RT.

#### 4.1.3.5 Vergleich zwischen Emulsion 1 und Emulsion 3

Diagramm 4-5 zeigt im Vergleich den Reaktionsverlauf von **Emulsion 1** und **Emulsion 3** (siehe Abschnitt 3.1.2.1). **Emulsion 1** reagiert schneller als **Emulsion 3** wobei sich nach 160 min die Kurven langsam annähern und schließlich ab 360 min nahezu den gleichen Umsatz hervorbringen. Diese Ergebnisse sind überraschend, da **Emulsion 1** eine Partikelgröße von 3780 nm und **Emulsion 3** eine Partikelgröße von 2265 nm besitzt. Es wäre eine schnellere Reaktion mit kleinerer Partikelgröße zu vermuten. Eventuell könnte das zugesetzte Mesitylen bei **Emulsion 3** eine Rolle spielen.

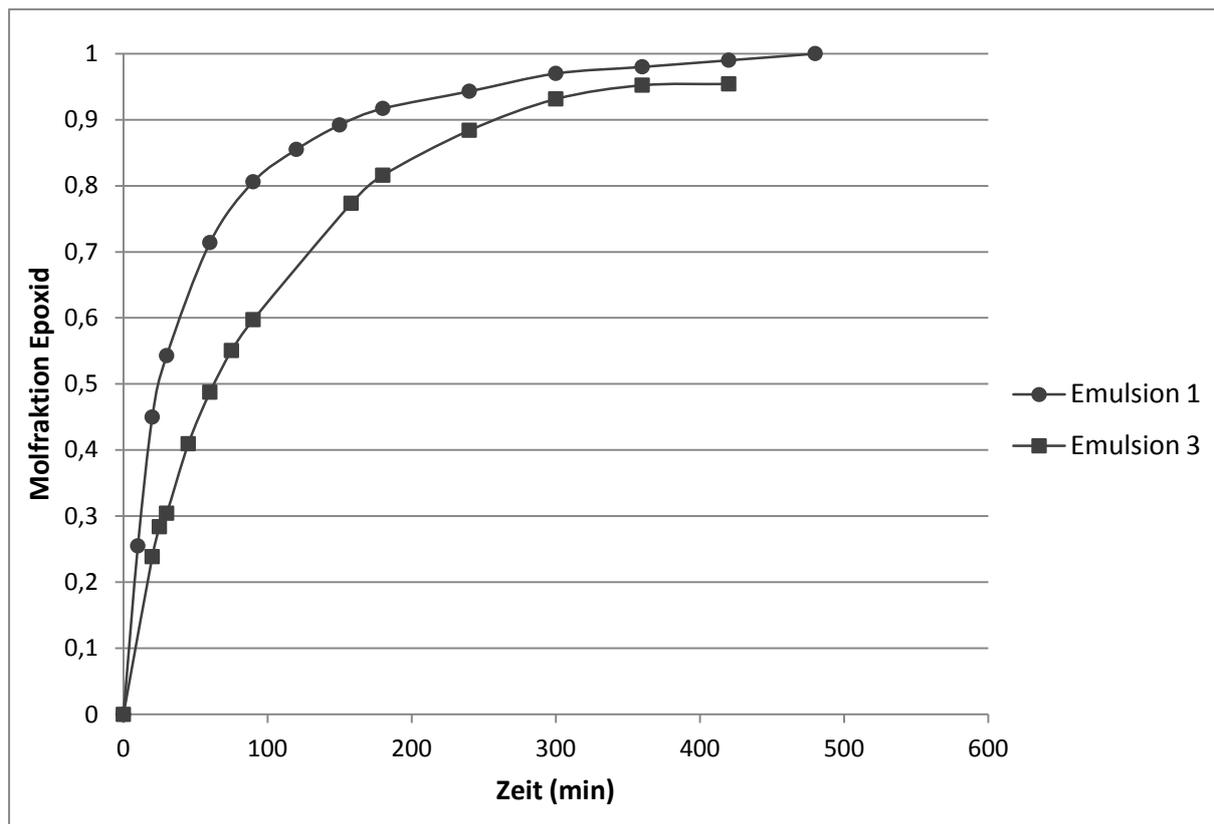


Diagramm 4-5: Stoffmengenanteil von 1,2-Epoxyoctan der Emulsion 1 und Emulsion 3.

#### 4.1.3.6 Variation der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration

Emulsionen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen von 1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/1, 1/1.5, 1/2, 1/5 (**Emulsion 2, 3, 4** und **5**) zeigen nur eine sehr minimale Reaktionsbeschleunigung mit höherer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konzentration (Diagramm 4-6). Die Reaktion mit **Emulsion 2** konnte nicht nachverfolgt werden, da sich die Phasen nach Zugabe von MTO schnell trennen, auf Grund der starken Wärmeentwicklung. Dies könnte an dem geringeren Anteil der wässrigen Phase liegen, wodurch die entstehende Wärme weit weniger abgeleitet bzw. verteilt wird als Emulsionen mit einem höheren Anteil an wässriger Phase. Für alle weiteren Emulsionen konnte keine Wärmeentwicklung beobachtet werden. Die **Emulsionen 3, 4** und **5** führen nicht zu vollständigem Umsatz, da sich die Phasen zuvor trennten. Diese vorzeitige Trennung der Phasen könnte durch die Art der Herstellung der Emulsion bzw. der veränderten Zusammensetzung im Vergleich zu **Emulsion 1** hervorgerufen werden.

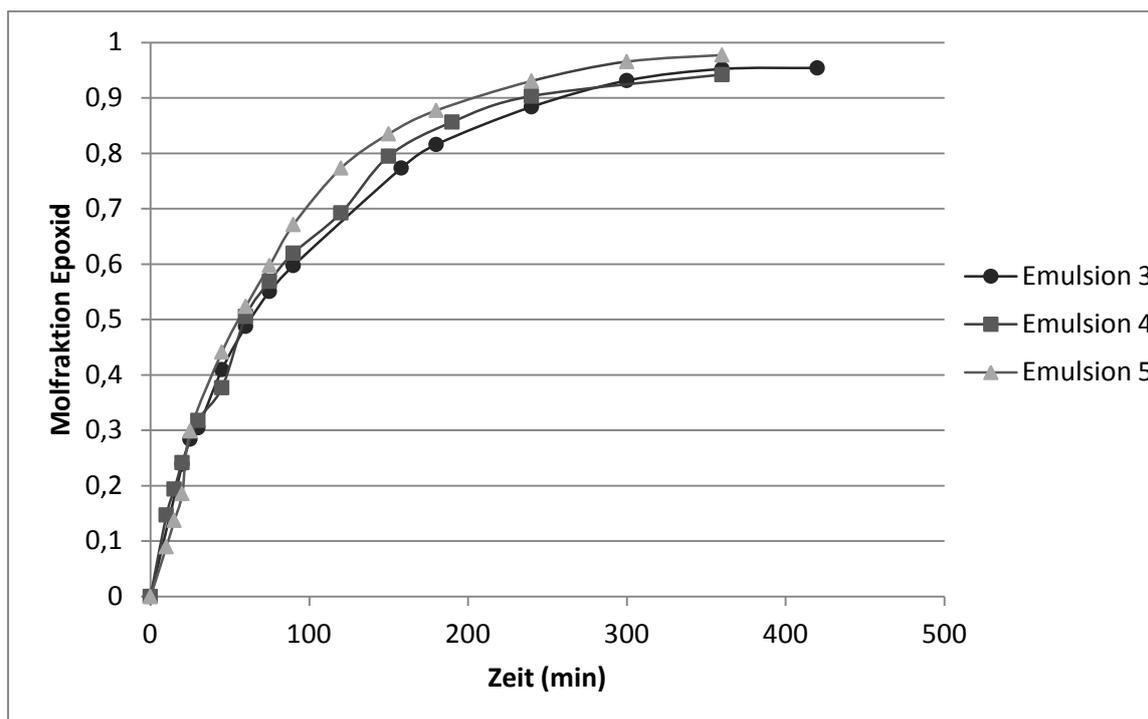


Diagramm 4-6: Stoffmengenanteil von 1,2-Epoxyoctan der Emulsionen 3, 4 und 5.

#### 4.1.3.7 Variation der Partikelgröße

Es werden zwei Emulsionen (**Emulsion 3**) mit unterschiedlicher Partikelgröße verglichen (Diagramm 4-7). Die Emulsion, die direkt aus dem Scherfilmreaktor kommt, besitzt eine Partikelgröße von 2265 nm. Mit Hilfe eines Ultraschallreinigungsbades (45 kHz) und 10 minütiger Bestrahlungszeit der Emulsion konnte die Partikelgröße auf 500 nm reduziert werden. Wie erwartet, zeigt die Vergrößerung der Grenzfläche durch Verkleinern der Partikel eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Nach 210 min kommt es zu einem Bruch der Emulsion und die Reaktion ist beendet. Zum Ende der Reaktion hin scheinen sich die Kurven anzunähern.

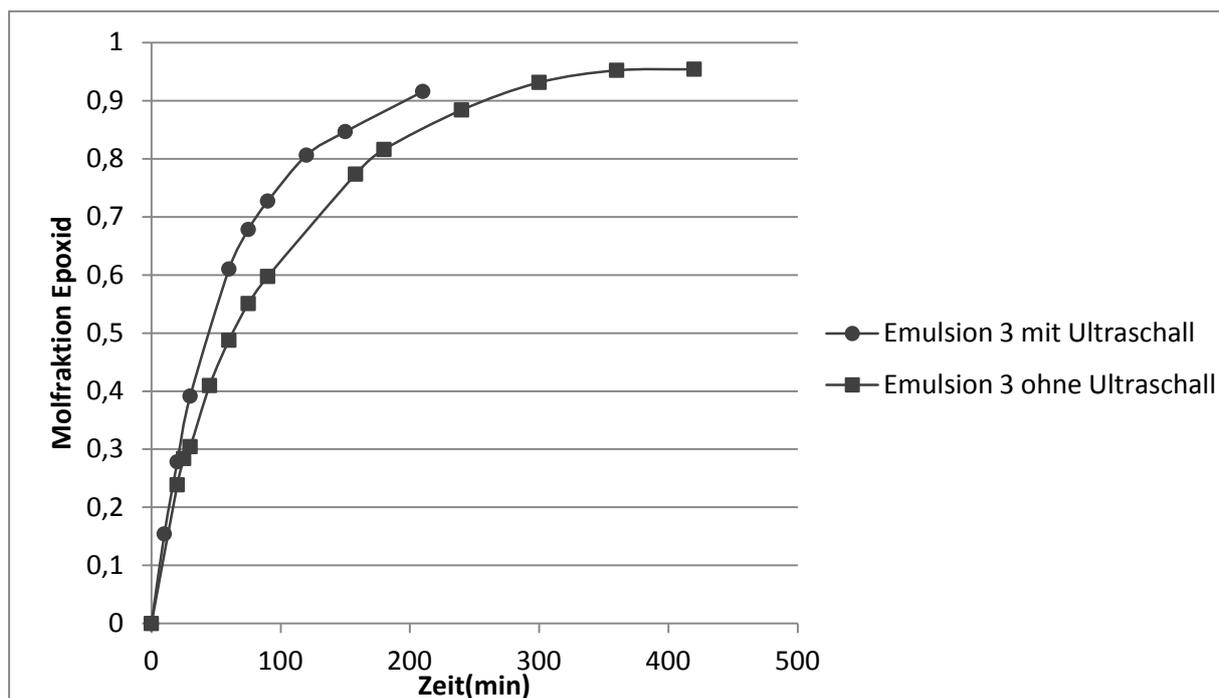


Diagramm 4-7: Stoffmengenanteil an 1,2-Epoxyoctan bei unterschiedlicher Partikelgröße.

#### 4.1.4 Wechselzahl (Turnover frequency: TOF)

Die Wechselzahl ist ein Maß für die Effizienz des Katalysators unter bestimmten Bedingungen. Es ist die Anzahl der Zyklen die ein Edukt pro Zeiteinheit und katalytisch aktivem Zentrum durchläuft.

Tabelle 4-4: TOF-Werte  $[\text{mol}(\text{Epoxid}) \text{ mol}(\text{Katalysator})^{-1} \text{ h}^{-1}]$  von MTO unter unterschiedlichen Bedingungen nach 10 min, <sup>[a]</sup> nach 60 min, <sup>[b]</sup> nach 15 min Reaktionszeit.

Emulsion	Kat.-Menge (mol-%)	T [°C]	Partikelgröße [nm]	Additiv	TOF [h <sup>-1</sup> ]
1	0.5	25			56
1	1	25			67
1	2	25			114
1	1	0			4 <sup>[a]</sup>
1	1	35			143
1	1	50			310
1	2	25		Pyridin	24 <sup>[b]</sup>
1	2	25		4-Cyanopyridin	24 <sup>[b]</sup>

1	2	25		Pyrazol	27 <sup>[b]</sup>
3	2	25	2265		49
4	2	25			66
5	2	25			60
3	2	25	500		83

Die Aktivität des Katalysators steigt mit zunehmender Katalysatorkonzentration und steigender Temperatur. Bei Zusatz von Additiven ist die Aktivität zu Anfang sehr gering, da auf 0 °C gekühlt wurde jedoch höher als ohne Zusätze bei 0 °C. Die Aktivität des Katalysator bei unterschiedlichen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen ist geringer als bei Emulsion 1, da vermutlich der Zusatz von Mesitylen und dadurch eine Verdünnung des Edukts eine Rolle spielen dürfte. Bei Verringerung der Partikelgröße zeigt sich ebenfalls eine Steigerung der Aktivität durch eine größere Reaktionsfläche.

## 4.2 Mechanismus der Katalyse in Emulsion

### 4.2.1 Konzentrationsverteilung von MTO und MTO-Bisperoxo in den Systemen 1-Octen / H<sub>2</sub>O und 1,2-Epoxyoctan / H<sub>2</sub>O

Die Konzentrationsverteilung von MTO und dem aktiven Katalysator MTO-Bisperoxo in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen gibt einen Einblick in die Löslichkeit der einzelnen Spezies in den Phasen. Die Konzentrationsverteilung von MTO und MTO-Bisperoxo wurde mittels UV-Vis Spektroskopie bestimmt. Jedoch sind Lösungen von MTO sensibel gegenüber UV-Licht. In wässriger Lösung zerfällt MTO in CH<sub>4</sub> und H<sup>+</sup>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> durch Bestrahlung mit UV-Licht.<sup>[103]</sup> Bereits nach 1 min Bestrahlung zeigt sich eine Bildung von ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> besitzt eine eigene Absorptionsbande, wodurch eine Bildung nachverfolgt werden kann). NMR Spektroskopie konnte zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung nicht verwendet werden, da die Verschiebungen der Signale von 1-Octen bzw. 1,2-Epoxyoctan die Signale der Methylgruppe von MTO und MTO-Bisperoxo überlagern. Dies gilt ebenfalls für IR-Spektroskopie, da die Signale von MTO mit dem Signal für H<sub>2</sub>O überlappen.

Zu Beginn der Reaktion besteht die Emulsion aus 1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%), während der Reaktion nimmt der Anteil an 1,2-Epoxyoctan zu und am Ende besteht das Gemisch aus 1,2-Epoxyoctan / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In Tabelle 4-5 sind die Absorptionsmaxima von MTO, MTO-Bisperoxo und NaReO<sub>4</sub> in 1-Octen, 1,2-Epoxyoctan und H<sub>2</sub>O aufgelistet. Es wurden die Maxima der jeweiligen Kurven zur Auswertung der Kalibriergeraden und der Konzentrationsverteilung verwendet.

Tabelle 4-5: Absorptionsmaxima von MTO, MTO-Bisperoxo und NaReO<sub>4</sub> in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

	1-Octen v [nm]	1,2-Epoxyoctan v [nm]	H <sub>2</sub> O v [nm]
MTO	260	263	233
MTO-Bisperoxo	unlöslich	350	358
NaReO <sub>4</sub>	277	248	226

#### 4.2.1.1 Kalibriergeraden

Zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung müssen zuerst Kalibriergeraden erstellt werden. Hierfür wurden Proben mit unterschiedlichen, aber bekannten Konzentrationen für das jeweilige Substrat in den verschiedenen Lösungsmitteln mit UV-Vis Spektroskopie gemessen (Diagramm 4-8, Diagramm 4-9). Die Konzentration  $c$  (mg/mL) wurde anschließend gegen die Absorption aufgetragen. Statt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) in Wasser wurde für die Untersuchungen H<sub>2</sub>O verwendet, da H<sub>2</sub>O in seiner Zusammensetzung stabiler als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegenüber äußeren Einflüssen ist und auch bei längerer Handhabung seine Zusammensetzung nicht ändert. Für die Kalibriergerade von MTO bzw. MTO-Bisperoxo in H<sub>2</sub>O wurde zum Verdünnen der Probe eine Pufferlösung aus LiClO<sub>4</sub> und HClO<sub>4</sub> bzw. LiClO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verwendet.<sup>[71]</sup> Die starke Verdünnung der Lösung, die zur Messung der Proben nötig ist, hat eine Zersetzung von MTO zu Perrhenat zur Folge. Die Pufferlösung verhindert den Abbau von MTO.

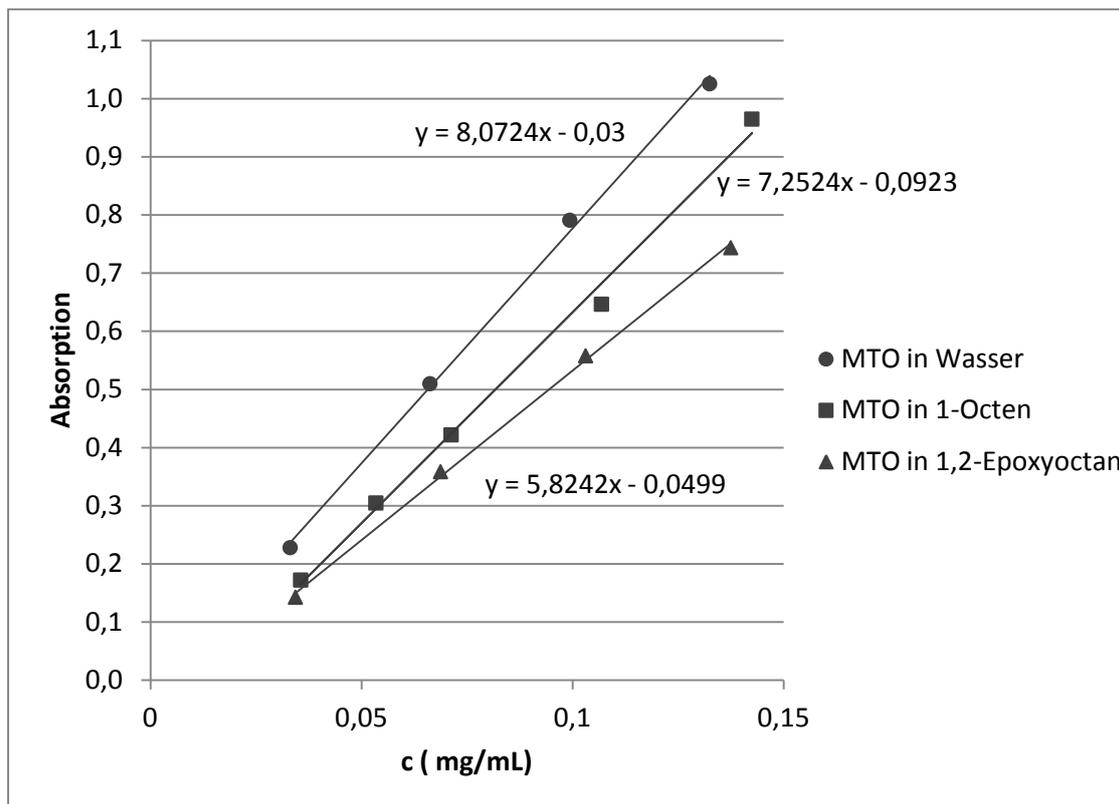


Diagramm 4-8: Kalibriergeraden von MTO in Wasser, 1-Octen und 1,2-Epoxyoctan mit den jeweiligen Geradengleichungen.

Für MTO-Bisperoxo in 1-Octen konnte keine Kalibriergerade erstellt werden, da MTO-Bisperoxo unlöslich in 1-Octen ist. Bei der Messung von MTO-Bisperoxo in 1,2-Epoxyoctan, zeigt sich eine rasche Zersetzung des aktiven Katalysators zu Perrhenat. Der Anteil des entstandenen Perrhenats ist variabel, wodurch keine Kalibriergerade ermittelt werden konnte.

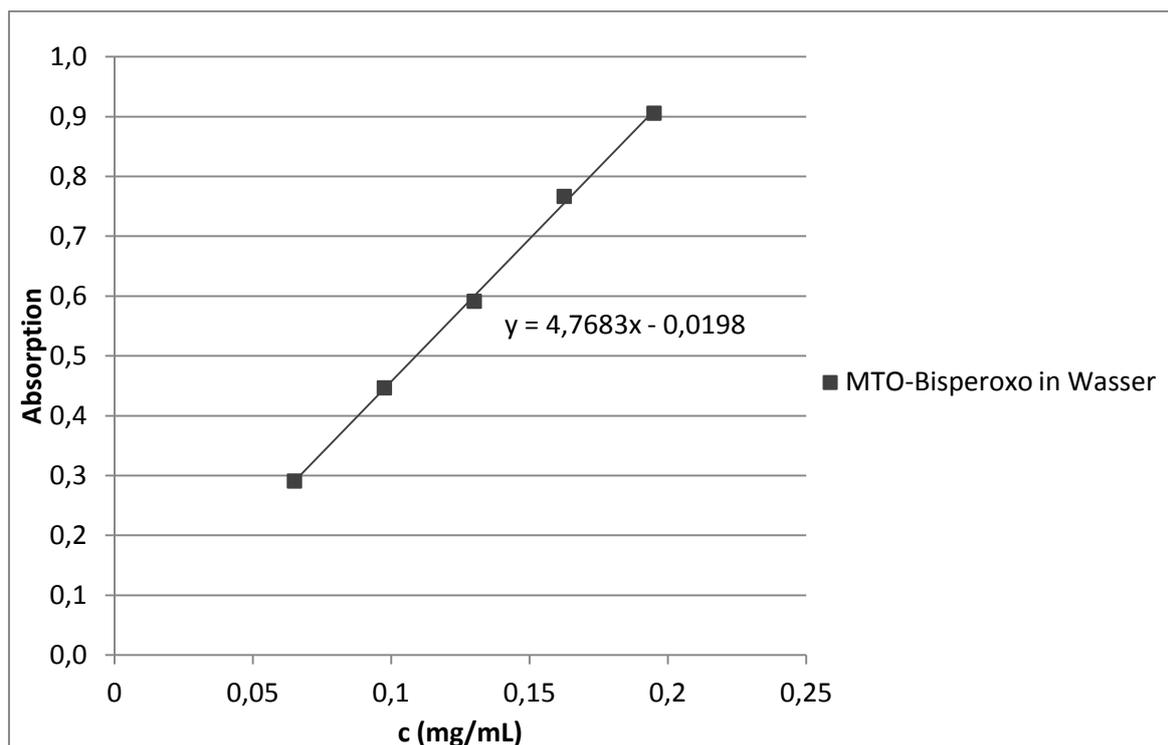


Diagramm 4-9: Kalibriergerade von MTO-Bisperoxo-Komplex in Wasser mit Gradengleichung.

#### 4.2.1.2 Konzentrationsverteilung

Zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung wurde in einem Gemisch aus 1-Octen / H<sub>2</sub>O und 1,2-Epoxyoctan / H<sub>2</sub>O eine bekannte Menge MTO bzw. MTO und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelöst und für einige Zeit gerührt. Aus jeder Phase wurde eine Probe entnommen, entsprechend verdünnt und analysiert. Aus der Absorption und mit Hilfe der Geradengleichung aus den Kalibriergeraden konnte die Konzentration bestimmt werden. Tabelle 4-6 zeigt die Konzentrationsverteilung der Substanzen in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen.

Tabelle 4-6: Konzentrationsverteilung des Katalysators in den unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Lösungsmittelgemisch	MTO	MTO-Bisperoxo
1-Octen / H <sub>2</sub> O	1 / 9.3	0 / 1
1,2-Epoxyoctan / H <sub>2</sub> O	4.5 / 1	

MTO ist besser in H<sub>2</sub>O als in 1-Octen löslich, durch den polaren Charakter und die Koordinationsfähigkeit von Wasser an MTO. MTO-Bisperoxo ist vollständig unlöslich in 1-

Octen, wodurch das gesamte MTO-Bisperoxo in der wässrigen Phase vorliegt. Betrachtet man das Lösungsmittelgemisch 1-Octen / H<sub>2</sub>O mit MTO-Bisperoxo, so ist eine gelbe Färbung nur in der wässrigen Phase zu erkennen. Somit ist der aktive Katalysator MTO-Bisperoxo nicht in der Edukt-Phase löslich.

In 1,2-Epoxyoctan löst sich MTO wesentlich besser als in H<sub>2</sub>O. Da MTO in Lösung farblos ist, wurde ein weiterer Beweis für die bessere Löslichkeit von MTO in 1,2-Epoxyoctan gesucht. Mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie wurde die Verschiebung der Methylgruppe von MTO bei Zusatz von 1 Äq. Wasser bzw. 1 Äq. 1,2-Epoxyoctan bestimmt (Tabelle 4-7). Es zeigt sich, dass 1,2-Epoxyoctan stärker an MTO als H<sub>2</sub>O an MTO koordiniert, erkennbar an der höheren Hochfeldverschiebung der Methylgruppe von MTO. Hiermit lässt sich die bessere Löslichkeit von MTO in 1,2-Epoxyoctan im Vergleich zu Wasser erklären.

Tabelle 4-7: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Verschiebung von MTO mit 1,2-Epoxyoctan und H<sub>2</sub>O in CDCl<sub>3</sub>.

	MTO	MTO + H <sub>2</sub> O	MTO + 1,2-Epoxyoctan
<sup>1</sup> H [ppm]	2.67 ppm	2.63 ppm	2.5 ppm
<sup>13</sup> C [ppm]	19.03 ppm	19.36 ppm	19.5 ppm

Die Konzentrationsverteilung von MTO-Bisperoxo in dem Gemisch 1,2-Epoxyoctan / H<sub>2</sub>O konnte mittels UV-Vis Spektroskopie nicht bestimmt werden, da sich MTO-Bisperoxo sehr schnell zu Perrhenat zersetzt. Betrachtet man das Gemisch, so ist die Gelbfärbung hauptsächlich in der organischen Phase zu erkennen. Dies lässt auf eine sehr gute Löslichkeit von MTO-Bisperoxo in 1,2-Epoxyoctan schließen.

## 4.2.2 Mechanismus

### 4.2.2.1 Epoxidation in Emulsion

Wird eine Katalyse im Zweiphasensystem (keine Emulsion) mit 1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 / 1.5 und 1 mol-% MTO durchgeführt, wird nach 24 h ein Umsatz von 1% erreicht. Eine Vergrößerung der Grenzfläche, durch Herstellung einer Emulsion und Verkleinerung der Partikelgröße durch Ultraschall, führt zu einer drastischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. So

kann mit 2 mol-% MTO ein vollständiger Umsatz nach 8 h erzielt werden. Diese Ergebnisse deuten auf eine Reaktion an der Grenzfläche der beiden Phasen hin. Dies konnte mittels UV-Vis Untersuchungen bestätigt werden. Der aktive Katalysator MTO-Bisperoxo ist unlöslich in 1-Octen, ebenfalls erkennbar an der Gelbfärbung der wässrigen Phase im System 1-Octen / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%). Somit muss die Reaktion an der Phasengrenze ablaufen. Mit fortschreitender Reaktion löst sich ein immer größer werdender Teil MTO-Bisperoxo in der organischen Phase und treibt so die Reaktion voran. Der Grund liegt in der sehr guten Löslichkeit von MTO-Bisperoxo in 1,2-Epoxyoctan. Nach dem ersten Viertel bzw. Drittel der Reaktionszeit, zeigt sich ein Zusammenlaufen der Kurven bei Emulsionen mit verschiedenen Partikelgrößen. Somit spielt nach dem ersten Viertel der Reaktion, nicht mehr die Katalyse an der Phasengrenze die entscheidende Rolle sondern die Reaktion im Partikel durch vermehrte Löslichkeit des aktiven Katalysators. Wäre dem nicht so, sollte die Katalyse mit kleinerer Partikelgröße schneller einen vollständigen Umsatz erreichen. Folglich ist eine größere Phasengrenze zum Ankurbeln der Reaktion von großem Nutzen, bis ein genügend großer Anteil an 1,2-Epoxyoctan gebildet wurde und der aktive Katalysator MTO-Bisperoxo in der organischen Phase ausreichend löslich ist. Bei Variation der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration ist kein beträchtlicher Unterschied zwischen 1.17 und 5 Äquivalenten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu erkennen. Somit hat die Rückbildungsgeschwindigkeit des MTO-Bisperoxo-Komplexes bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Äquivalenten von 1.17 schon nahezu sein Maximum erreicht.

#### **4.2.2.2 Epoxidation in Emulsion unter Zusatz einer Aminbase**

Bei Zusatz einer Aminbase zum Reaktionsgemisch zeigt sich keinerlei Unterschied zwischen einer Reaktion mit Emulsion oder im Zweiphasensystem. Dies liegt, wie unter Abschnitt 1.2.3.3 beschrieben, an der Wirkung der Aminbase als Phasentransferkatalysators. Gleichgültig der Größe des Partikels löst sich die Aminbase in der organischen Phase und transferiert durch Koordination den aktiven Katalysator in die Eduktphase, wo er schließlich reagiert. MTO geht anschließend wieder in die wässrige Phase oder reagiert an der Phasengrenze und bildet den aktiven Katalysator MTO-Bisperoxo zurück. Folglich scheint keiner dieser Reaktionsschritte durch Verringerung der Partikelgröße oder überhaupt durch Verwendung einer Emulsion beeinflusst zu werden.

### 4.2.2.3 Einfluss des Tensids

Durch  $^1\text{H-NMR}$  Untersuchungen kann auf eine Koordination von MTO bzw. MTO-Bisperoxo an das Tensid geschlossen werden.

Tabelle 4-8:  $^1\text{H-NMR}$  Verschiebungen in  $\text{D}_2\text{O}$  der Methylgruppe von MTO.

Substrat / Gemisch	$\delta$ [ppm]
MTO	2.44
MTO + Tensid	2.33
MTO + $\text{H}_2\text{O}_2$	2.85
MTO + $\text{H}_2\text{O}_2$ + Tensid	2.65

Wird zu einer Lösung aus MTO bzw. MTO /  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  Tensid hinzugegeben, ist eine Hochfeldverschiebung der Methylprotonen von MTO zu erkennen. Die Koordination kann nur über die Sulfonatgruppe des Tensids an MTO stattfinden. Somit könnte die Anwesenheit des Tensids durch die Koordination von MTO-Bisperoxo zu einer erhöhten Konzentration des aktiven Katalysators an der Grenzfläche führen und ebenfalls zu einer Beschleunigung der Reaktion beitragen. Ob wirklich eine erhöhte Konzentration des Katalysators, durch Koordination, an der Grenzfläche besteht, könnte durch Verwendung von kationischen und nichtionischen Tensiden herausgefunden werden. Die katalytische Aktivität sollte hierbei geringer als bei Verwendung von anionischen Tensiden sein. Welchen Einfluss die elektrische Doppelschicht auf die Ansammlung von MTO-Bisperoxo an der Grenzfläche hat, könnte somit ebenfalls geklärt werden, da elektrophile Verbindungen sich bevorzugt in einer negativ geladenen Umgebung aufhalten.

Es kann abschließend gesagt werden, dass die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Emulsion durch die Vergrößerung der Grenzfläche und einer möglichen erhöhten Konzentration des Katalysators durch Koordination an das Tensid an der Reaktionsfläche entsteht.

### 4.3 Ringöffnung

Mit Methyltrioxorhenium kann 1-Octen zu 1,2-Epoxyoctan oxidiert werden. Um 1,2-Octandiol zu erhalten, muss anschließend der Ring des Epoxids geöffnet werden. In der Literatur sind Ringöffnungen von 1,2-Epoxyoctan zu 1,2-Octandiol mit Zinn(IV)porphyrin<sup>[104]</sup>, Vanadium(IV)tetraphenylporphyrin<sup>[105]</sup> und BiCl<sub>3</sub><sup>[106]</sup> mit Ausbeuten von 99%, 92% und 98% zu finden. Hier wurde versucht, eine einfachere und billigere Methode zur Öffnung des Epoxidrings zu finden. Ein Zweiphasensystem aus 1,2-Epoxyoctan und Wasser wurde mit 0.5 Äquivalenten konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach 1 h ist eine vollständige Ringöffnung des Epoxids zu erkennen. Allerdings bildet sich nicht nur 1,2-Octandiol (1H-NMR, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm] = 3.70, 3.65, 3.42 ppm), sondern auch Nebenprodukte wie Di-, Tri- und Tetramere (1H-NMR, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm] = 3.79, 3.52, 3.33). Die Ausbeute wurde mittels Destillation auf 55% 1,2-Octandiol bestimmt.

Es wurden Versuche gemacht, bei denen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> direkt zur Emulsion noch vor Zugabe von MTO gegeben wurden. Man erhoffte sich hiervon einerseits eine höhere Stabilität des Katalysators, andererseits eine direkt nachfolgende Ringöffnung des gebildeten Epoxids während der Katalyse. Allerdings zeigte sich die Emulsion wenig stabil gegenüber dem Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 4.4 Emulsion, Zweiphasensystem und Prileschajew Reaktion - ein Vergleich

Die Epoxidation von 1-Octen zu 1,2-Epoxyoctan mit MTO verläuft in einer Emulsion als Reaktionsmedium (2 mol-% MTO, 99% Umsatz nach 8h) deutlich schneller ab als in einem lösungsmittelfreien Zweiphasensystem (1 mol-% MTO, 1% Umsatz nach 24 h) oder einem Zweiphasensystem mit Dichlormethan (1 mol-% MTO, 82% Umsatz nach 24 h). Bei Zusatz von Aminbasen kann keine Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit für Emulsionen (1 mol-% MTO, 94% Umsatz nach 5 h) im Vergleich zu einem lösungsmittelfreien Zweiphasensystem (1 mol-% MTO, 94% Umsatz nach 5 h) verzeichnet werden. Wird die Reaktion in Emulsion mit (2 mol-% MTO, 99% Umsatz nach 4 h) und ohne (2 mol-% MTO, 99% Umsatz nach 8h) Aminbase verglichen, so zeigt sich auch hier eine Beschleunigung der

Reaktion bei Zusatz der Aminbasen. Somit bewirken Emulsionen im Bezug auf Reaktivität keine Verbesserung im Vergleich zu lösungsmittelfreien Zweiphasensystemen sobald Aminbasen zugesetzt werden. Betrachtet man jedoch die wirtschaftliche Seite, so kann mit der Verwendung von Emulsionen Reaktanden und somit Kosten eingespart werden. Auch bieten Emulsionen die Möglichkeit Reaktionen ohne toxische Lösungsmittel wie Dichlormethan durchführen zu können. Unter Abschnitt 5 wird ein weiterer Vorteil von Emulsionen gegenüber Zweiphasensystemen gezeigt.

Industriell wird 1,2-Octandiol über eine Prileschajew-Reaktion aus 1-Octen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ca. 1.1 Äq.) und Ameisensäure (ca. 4 Äq.) hergestellt. Die Gesamtreaktionszeit beträgt ca. 12 h und 1,2-Octandiol wird mit einer Ausbeute von 65 - 70% erhalten. Ein großes Sicherheitsrisiko stellt hier, die sogenannte "Runaway-Reaktion" dar. Ein sich einmal zersetzendes Wasserstoffperoxid reagiert in einer Kettenreaktion bis zur kompletten exothermen Zersetzung. Dies kann jedoch auch in Batch-Reaktion mit Emulsion als Reaktionsmedium geschehen. Die vorgestellten Versuche wurden in einem viel kleineren Maßstab durchgeführt als es für industrielle Zwecke nötig wäre. Größere Ansätze würden vermutlich eine stärkere Kühlung des Reaktionsgefäßes benötigen, woraus eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Somit kann im Vergleich einer Batch-Reaktion mit Emulsion zur Prileschajew-Reaktion gesagt werden, dass die Reaktionszeiten vermutlich nahezu identisch sind und die Gesamtausbeute mit Emulsion (88 - 95%) höher sind als für die Prileschajew-Reaktion (65 - 70%). Hierbei wurde von einer Ausbeute bei der Ringöffnung des Epoxids von 92 - 99% ausgegangen. Zusätzlich muss für Emulsionen kein weiteres Lösungsmittel eingesetzt oder entsorgt werden, da nur  $\text{H}_2\text{O}$  als Nebenprodukt entsteht. Jedoch stellt der Einsatz des Katalysator Methyltrioxorhenium einen hohen Kostenfaktor dar.

## 5 Rückgewinnung von Rhenium als AgReO<sub>4</sub>

Momentan findet Methyltrioxorhenium hauptsächlich Anwendung in Forschungslaboren. Die großtechnische Verwendung von MTO scheiterte bislang am hohen Preis für Rhenium (2 g MTO für 440 Euro bei Sigma-Aldrich) und der nicht möglichen Rückgewinnung des Katalysators, trotz der hohen Aktivität und breiten Einsetzbarkeit. Erste Ansätze zur Rückgewinnung von MTO und einer besseren Abtrennbarkeit vom Produkt, wurde durch die Immobilisierung von MTO an Trägermaterialien unternommen.<sup>[107]</sup> Ein effizientes System wurde von Montilla *et al.* entdeckt, welches MTO durch (bei Raumtemperatur flüssige) Polymere immobilisiert.<sup>[108]</sup>

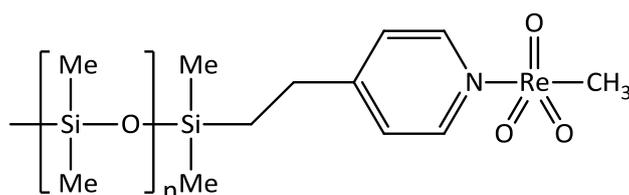


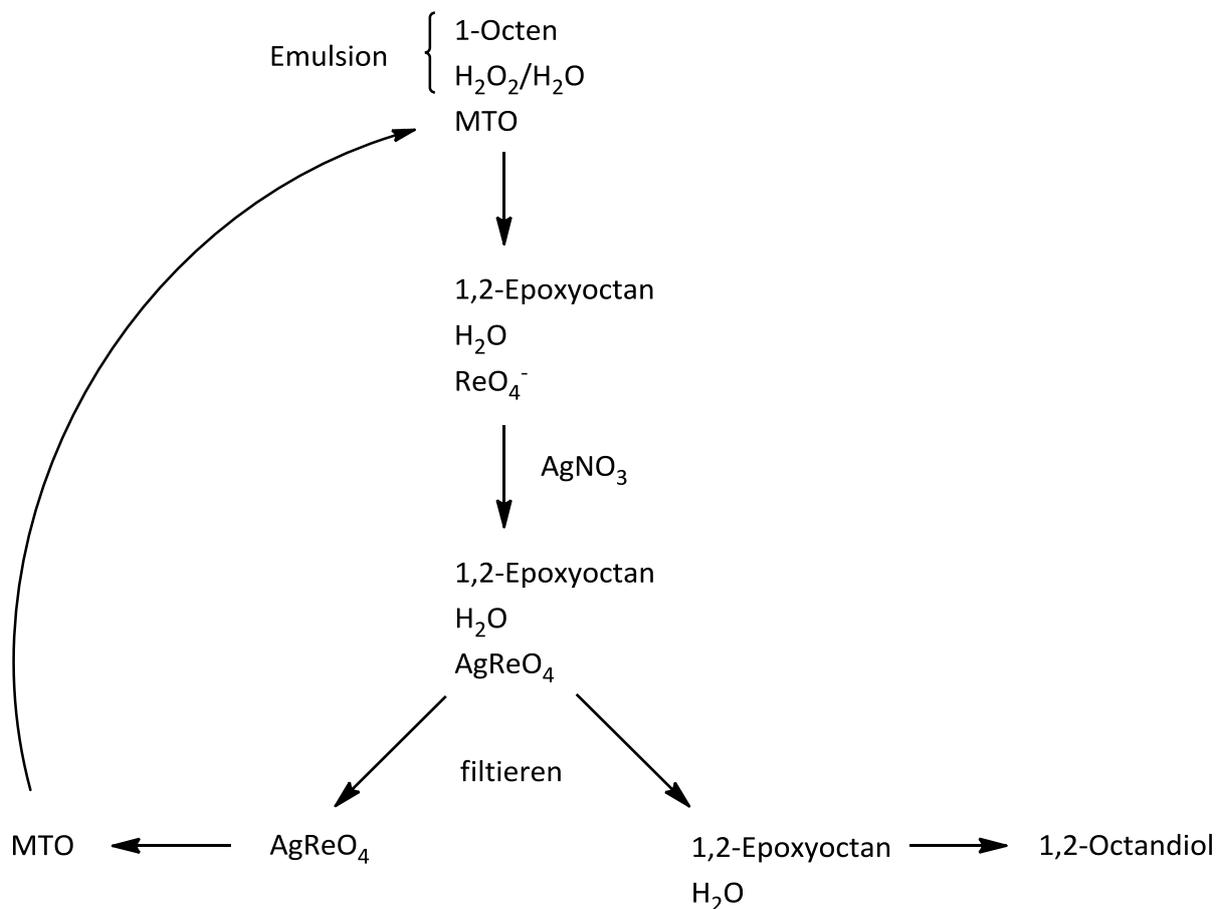
Abbildung 5-1: MTO-Komplex mit einem Pyridin funktionalisierten Poly(dimethylsiloxan) (PDMSpy).<sup>[108]</sup>

Hier zeigt die lösungsmittelfreie Epoxidation mit *cis*-Cycloocten, einen hohen Umsatz und vollständige Selektivität zum Epoxid mit 0.7 mol-% MTO (Polymerbeladung 25%) innerhalb von 18h. Durch die eher schwache Bindung zwischen MTO und Pyridin ist ein Verlust von MTO durch Auswaschung und eine Zersetzung zum Perrhenat nicht zu verhindern. Auch für alle anderen untersuchten Systeme konnte weder die Auswaschung noch die Zersetzung von MTO ausgeschlossen werden.

### 5.1 Strategie

Da die Stabilität von MTO während der Katalyse nicht gewährleistet werden kann, muss ein anderer Weg zur Rückgewinnung von MTO gefunden werden. Das Konzept ist die

Rückgewinnung von MTO über sein Abbauprodukt, das Perrhenat  $\text{ReO}_4^-$ . Der ergiebigste Syntheseweg für MTO führt von Silberperrhenat  $\text{AgReO}_4$  über Acetylperhenat zu MTO mit einer Ausbeute von 90%. Andere anorganische Perrhenate wurden ebenfalls getestet, führten aber zu wesentlich geringeren Ausbeuten. Somit soll  $\text{ReO}_4^-$  mit  $\text{AgNO}_3$  als  $\text{AgReO}_4$  gefällt werden. Schema 5-1 zeigt den möglichen Zyklus der Rückgewinnung von MTO für die Epoxidation von 1-Octen mit der Emulsion als Reaktionsmedium.



Schema 5-1: Zyklus von MTO in der Katalyse.

Nach dem Ende der Reaktion und nach Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  soll  $\text{AgReO}_4$  abgetrennt und für die Synthese von MTO verwendet werden. Anschließend kann das hergestellte MTO wieder in einen neuen Katalysezyklus eingesetzt werden.

## 5.2 Vorversuche mit NaReO<sub>4</sub>

Bevor das Recycling unter realen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde, wurde ein Testmedium herangezogen. Dies bestand aus 1,2-Epoxyoctan und H<sub>2</sub>O. Die organische Phase (1,2-Epoxyoctan) ist notwendig, da die Löslichkeit von ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> in 1,2-Epoxyoctan nicht bestimmt wurde und ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> möglicherweise eine geringe Löslichkeit in 1,2-Epoxyoctan besitzt. Als ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> Quelle wurde Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und NaReO<sub>4</sub> getestet.

Wird Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Wasser gelöst bildet sich die starke Säure HReO<sub>4</sub>. Wird diesem Gemisch 1,2-Epoxyoctan zugesetzt, entsteht Wärme und die organische Phase verfärbt sich über braun zu gelb. Hierbei entsteht 1,2-Octandiol. Folglich ist Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> als Testsubstrat ungeeignet.

Tabelle 5-1 zeigt die Einwaagen von NaReO<sub>4</sub> sowie die Ausbeuten an AgReO<sub>4</sub> durch Fällung mit AgNO<sub>3</sub>. NaReO<sub>4</sub> ist in H<sub>2</sub>O (145g/L bei 30°C) gut löslich. AgReO<sub>4</sub> ist wiederum schlecht löslich in Wasser (1.39 g/L bei 30°C). Es wurden 3 unterschiedliche Versuche durchgeführt. Test 1 bestand aus der Fällung von AgReO<sub>4</sub> aus Wasser. Für Test 2 und 3 wurde NaReO<sub>4</sub> in einem Gemisch aus H<sub>2</sub>O und 1,2-Epoxyoctan gelöst. Bei Test 2 wurde direkt zum Zweiphasensystem AgNO<sub>3</sub> gegeben. Für Test 3 wurden die wässrige und die organische Phase getrennt und AgNO<sub>3</sub> anschließend zur wässrigen Phase hinzugefügt. Hierbei wird ersichtlich, dass ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> eine gewisse Löslichkeit in 1,2-Epoxyoctan besitzt (5% Differenz). Allgemein kann gesagt werden, dass AgReO<sub>4</sub> mit sehr guten Ausbeuten aus den jeweiligen Lösungsmitteln bzw. Gemischen gewonnen werden kann.

Tabelle 5-1: Ausbeuten an AgReO<sub>4</sub>.

Test	Lösung	NaReO <sub>4</sub> m [mg]	AgNO <sub>3</sub> (1.1 Äq) m [mg]	Waschvorgang H <sub>2</sub> O [mL] / Aceton[mL]	AgReO <sub>4</sub> Ausbeute m [mg]	AgReO <sub>4</sub> Ausbeute (%)
1	H <sub>2</sub> O	200	137		259	99
2	H <sub>2</sub> O / Epoxid	200	137	2 / 2	244	93
3	H <sub>2</sub> O / Epoxid	200	137	2 / 2	231	88

## 5.3 Rückgewinnung von Rhenium aus der Emulsion

### Zersetzung von MTO und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

In der Emulsion liegt am Ende der Reaktion ein Gemisch aus 1,2-Epoxyoctan, kleine Mengen an 1,2-Octandiol, H<sub>2</sub>O sowie restliches H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Tensid und noch aktiver Katalysator MTO-Bisperoxo vor. Da der aktive Katalysator am Ende der Reaktion nicht abgetrennt und neue Emulsion zugeführt werden kann, muss MTO-Bisperoxo vollständig in sein Perrhenat umgewandelt werden. Hierbei wird die geringe Stabilität des Katalysators gegenüber einem hohen pH-Wert genutzt. Durch Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> wurde MTO bzw. MTO-Bisperoxo in ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> sowie überschüssiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O umgewandelt. Die vollständige Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird durch eine kleine Probe aus der Lösung und durch Zusatz von MnO<sub>2</sub> getestet. War keine O<sub>2</sub>-Entwicklung zu erkennen, ist die Reaktion abgeschlossen.

### Ansäuern der Lösung

Da ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> mit AgNO<sub>3</sub> gefällt werden soll, muss der pH-Wert anschließend neutralisiert oder angesäuert werden. AgNO<sub>3</sub> reagiert bei basischem pH zu AgO<sub>2</sub> und NaNO<sub>3</sub> bevor es zu einer Fällung von AgReO<sub>4</sub> kommt. Zum Ansäuern der Lösung wurde verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet und ein pH von 1 eingestellt. In der Reaktionslösung liegen nun ebenfalls H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> vor.

### Zugabe von AgNO<sub>3</sub>

#### a. Fällung aus der wässrigen Phase

Mit Hilfe einer Spritze wurde die wässrige von der organischen Phase getrennt. Ein Phasenseparationsfilter wurde getestet, führte aber nicht zu erhofften Erfolg, vermutlich durch die Anwesenheit des Tensids. Zur wässrigen Phase wurden 1.1 Äquivalente AgNO<sub>3</sub> gegeben. Sofort bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Lösung wurde gekühlt, anschließend filtriert und mit kaltem destilliertem Wasser und Aceton gewaschen. Das Aceton diente zum Entfernen von möglichen organischen Rückständen. Mit dieser Methode wird eine Ausbeute von 68 % erzielt. Die elementaranalytische Untersuchung zeigt keinerlei C, H oder N in der Probe, jedoch einen sehr geringen Anteil S (0.22%). Der Anteil S könnte möglicherweise durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Probe herrühren. Silber und Rhenium können

elementaranalytisch nicht bestimmt werden, da die Analyse vom jeweiligen vorhanden sein des anderen Elements gestört wird.

#### **b. Fällung aus dem Reaktionsgemisch**

Das Reaktionsgemisch, welches wie zuvor beschrieben behandelt wurde, wurde mit AgNO<sub>3</sub> versetzt. Die Reaktionslösung wurde gekühlt, filtriert und mit kaltem destilliertem Wasser und Aceton gewaschen. AgReO<sub>4</sub> kann mit einer Ausbeute von 76 % erhalten werden. Die elementaranalytischen Untersuchungen zeigen eine nahezu reine Probe (CHN = 0%, S = 0,18%).

#### **Fazit**

Die Fällung aus dem gesamten Reaktionsgemisch führt zu einer wesentlich höheren Ausbeute im Vergleich zur Fällung aus der wässrigen Phase. Dies lässt den Schluss zu, dass sich 8% ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> (2,6 mg / mL 1,2-Epoxyoctan) in der organischen Phase lösen. Wo sich die restlichen 24 % ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> befinden, wurde nicht geklärt. Durch 1H-NMR Untersuchungen konnte das Tensid in der wässrigen Phase und auch sehr geringe Mengen in der organischen Phase gefunden werden.

## **5.4 Rückgewinnung von Rhenium unter Zusatz der Aminbase Pyridin**

Bei Zugabe von Aminbasen zur Epoxidation mit MTO muss bei der Rückgewinnung von Rhenium eine weitere Verbindung bedacht werden. Hier liegen zum Ende der Reaktion 1,2-Epoxyoctan, H<sub>2</sub>O mit restlichem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> sowie Pyridin und Pyridin-N-oxid in der Lösung vor. Es ist bekannt, dass AgNO<sub>3</sub> mit Pyridin oder auch anderen Aminbasen wie Pyrazol ein Komplex der Form [Ag(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bilden kann.<sup>[109][110]</sup>

Als vereinfachtes Testsystem wurden H<sub>2</sub>O, 10 Äquivalente Pyridin und NaReO<sub>4</sub> gewählt. Dazu wurden 11 Äquivalente AgNO<sub>3</sub> gegeben, wodurch AgReO<sub>4</sub> und [Ag(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nebeneinander gefällt werden konnten. Es bildete sich sofort ein gallertartiger farbloser Feststoff, der jegliche Flüssigkeit adsorbierte. AgReO<sub>4</sub> ist unlöslich in O-Donor-Lösungsmitteln und aromatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich in N-Donor-Lösungsmitteln. [Ag(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

hingegen ist löslich in Alkoholen, Acetonitril sowie sauren Lösungen und unlöslich in Wasser. Durch Zugabe von Ethanol konnte  $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+ \text{NO}_3^-$  und  $\text{AgReO}_4$  voneinander getrennt werden, da sich  $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+ \text{NO}_3^-$  vollständig in Ethanol löst (bewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR: keine Pyridin Signale im Filtrat von  $\text{AgReO}_4$ ).  $\text{AgReO}_4$  konnte mit einer Ausbeute von 89% gewonnen werden.

Ein weiterer Versuch wurde durch Ansäuern des Reaktionsgemisches durchgeführt. Dies sollte eine Protonierung des Pyridins und dadurch eine erhoffte geringere Koordinationsfähigkeit an Silber bewirken. Trotz Ansäuern fiel ein gallertartiger Feststoff aus, welcher sich in Ethanol auflöste.

Diese Methode ist für die Rückgewinnung von  $\text{ReO}_4^-$  aus einem Reaktionsgemisch mit Aminbasen nicht sehr effektiv, auf Grund der großen Menge von notwendigem  $\text{AgNO}_3$  und den damit verbundenen hohen Kosten. Für die Epoxidation von 1-Octen in Emulsion stellt dies keinen großen Rückschlag dar, da Aminbasen nicht zwingend eingesetzt werden müssen. Sie erhöhen lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit, besitzen aber keinen Einfluss auf das Produkt.

## 5.5 Rückgewinnung von Rhenium aus Epoxidation mit Cycloocten

Auch für die Epoxidation von Cycloocten sollte die Rückgewinnung von Rhenium getestet werden. Dem Reaktionsgemisch Cycloocten /  $\text{H}_2\text{O}_2$  / MTO = 1 / 1.5 / 0.1 in DCM, welches über Nacht reagiert hatte, wurde  $\text{NaHCO}_3$  und anschließend  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt. Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer entfernt und  $\text{AgNO}_3$  zugegeben. Nach Kühlung, Filtration und Waschung konnte  $\text{AgReO}_4$  mit einer Ausbeute von 12% (9 mg) erhalten werden. Hier zeigt sich eine wesentlich schlechtere Ausbeute im Vergleich zu der Rückgewinnung aus der Emulsion. Entweder besitzt  $\text{AgReO}_4$  eine weitaus bessere Löslichkeit in Cycloocten als in 1-Octen oder die Anwesenheit des Tensids beeinflusst die Fällung von  $\text{AgReO}_4$ .

## 5.6 Bewertung des Systems nach den Prinzipien der „Grünen Chemie“

Die Atomökonomie kann durch Verwendung des Katalysators Methyltrioxorhenium im Vergleich z.B. zu einer Prileschajew-Reaktion gesteigert werden. Aus 1-Octen und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht 1,2-Epoxoctan und H<sub>2</sub>O, wobei Wasser vernachlässigt werden kann. Zusätzlich ist die Reaktion sehr selektiv, da etwa 3% Nebenprodukt entsteht.

Bei der Katalyse mit Emulsionen fällt nur H<sub>2</sub>O und ein wenig Tensid als Abfall an, wobei diese gegebenenfalls wiederverwendbar wären. Dies ist im Vergleich zur Prileschajew-Reaktion und zu Reaktionen in Dichlormethan ein Fortschritt. Ebenfalls kann bei Verwendung von Emulsionen auf Zusatz von Aminbasen und somit auf weiteren Abfall verzichtet werden. Der Katalysator kann zu einem großen Teil (76%) zurückgewonnen werden. Jedoch sollte die Rückgewinnung noch weiter verbessert werden. Bei der Synthese von MTO anfallendes AgCl und Zinkacetat können beide in die Ausgangsstoffe umgewandelt und wiederverwendet werden. Nur das entstandene Aluminiumtriacetat fällt als Abfall an. Die Prileschajew-Reaktion verwendet einen beträchtlichen Überschuss an Ameisensäure.

Die hohe Toxizität des Katalysators Methyltrioxorhenium, lässt sich durch sein Abbauprodukt Perrhenat relativieren. Auch wenn Rückstände von MTO in Produkten zurückbleiben, wird dieses nach einiger Zeit in das wesentlich ungefährlichere Perrhenat zersetzt. Im Hinblick auf ungefährlichere Synthesen kann kein Unterschied zwischen der Prileschajew-Reaktion und der Reaktion in Emulsionen festgestellt werden, da bei beiden eine „Runaway-Reaktion“ möglich ist. Wäre der Scherfilmreaktor als Reaktionsgefäß in Frage gekommen, so wäre der Sicherheitsfaktor beträchtlich gestiegen. Bei beiden Verfahren ist eine Kühlung des Reaktionsgemisches unumgänglich, wodurch höhere Produktionskosten als bei Reaktionen bei Raumtemperatur anfallen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde versucht, ein umfassendes und nachhaltiges Bild für den Katalysator Methyltrioxorhenium zu zeichnen. Die (Öko-)Toxizität von MTO wurde mit Organismen unterschiedlicher trophischer Ordnung, verschiedenen Zelllinien und Enzymen bestimmt. Hierbei konnte eine beträchtliche (Öko-)Toxizität für MTO festgestellt werden. Das Abbauprodukt von MTO, das Perrhenat, besitzt hingegen eine wesentlich geringere Toxizität. Methyltrioxorhenium wurde als Katalysator für die Emulsionskatalyse eingesetzt. Hierfür wurden Emulsionen aus 1-Octen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen sowie einer geringen Menge Tensid mit Hilfe des Holl'schen Scherfilmreaktors hergestellt. Bei Variation der Reaktionsbedingungen zeigte sich der Katalysator gegenüber hohen Temperaturen (35 und 50 °C) als gering stabil. Ein vollständiger Umsatz konnte nicht erreicht werden. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration, auf bis zu 2 mol-%, hatte eine Beschleunigung der Reaktion zur Folge mit einem nahezu vollständigen Umsatz innerhalb von 8 h. Ein Zusatz von Aminbasen (Pyridin, 4-Cyanopyridin und Pyrazol) bewirkte, trotz nötiger anfänglicher Kühlung, eine deutliche Beschleunigung der Reaktion. Mit Pyrazol konnte nach 4 h ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht werden. Pyridin und 4-Cyanopyridin sind, auf Grund ihrer Oxidierbarkeit zum N-Oxid, wesentlich ineffizienter als Pyrazol. Zum Mechanismus der Reaktion kann gesagt werden, dass die Reaktion an der Phasengrenze ablaufen muss, da der aktive Katalysator MTO-Bisperoxo unlöslich in 1-Octen ist. Im Verlauf der Reaktion löst sich der aktive Katalysator zunehmend besser im Produkt/Edukt Gemisch. Dies konnte mit Konzentrationsverteilungen aus UV-Vis Untersuchungen geschlossen werden. Durch Verkleinerung der Partikel der Emulsion von 2265 nm auf ca. 500 nm mittels Ultraschall, konnte eine Beschleunigung der Reaktion durch Vergrößerung der Oberfläche erreicht werden. Somit ist es nützlich die Herstellung der Emulsion mit dem Scherfilmreaktor weiter zu optimieren. Bei der Katalyse mit Emulsionen fällt nur Wasser als Abfall an. 1-Octen wird nahezu vollständig in 1,2-Epoxyoctan umgewandelt und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerfällt in  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Abbauprodukt des Katalysators, Perrhenat  $\text{ReO}_4^-$ ,

konnte aus dem Emulsionsgemisch zu 76% als  $\text{AgReO}_4$  (der Vorstufe für die MTO Synthese) gewonnen werden. In Anbetracht zu früheren Synthesen mit Dichlormethan als Lösungsmittel und dem vollständigen Verlust von MTO nach jedem Katalysezyklus ist dies ein nicht zu missachtender Fortschritt. Um eine breitere Anwendbarkeit dieses Systems zu gewährleisten ist es notwendig Aminbasen hinzuzufügen. Aminbasen verhindern bei sensitiven Olefinen eine Ringöffnung zum Diol. Die Recyclierbarkeit des Katalysators funktioniert mit  $\text{AgNO}_3$  nicht zufriedenstellend, da  $\text{AgNO}_3$  mit Aminbasen einen Komplex der Form  $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+ \text{NO}_3^-$  bildet. Um dennoch sensitive Substrate zu epoxidieren und mit Hilfe von  $\text{AgNO}_3$  MTO zurückzugewinnen, wäre eventuell der Einsatz von immobilisierten Aminbasen eine Lösung. Die immobilisierte Aminbase könnte nach erfolgter Reaktion und vor Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  abgetrennt werden. Damit wäre die reaktionsbeschleunigende und schützende Funktion der Aminbase gewährleistet, gleichzeitig die Rückgewinnung von MTO möglich und somit die Reaktion effizienter und ressourcenschonend. Auch ein gezieltes Emulgatordesign, welches Tensid und Aminbase vereint und fähig ist Mikroemulsionen zu bilden, wäre denkbar.

## **7 Experimenteller Teil**

### **7.1 Allgemeine Arbeitstechniken**

#### **7.1.1 Schutzgastechnik**

Umsetzungen mit Luft- und Feuchtigkeitssensiblen Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre in standardisierten, geschlossenen Glasapparaturen ausgeführt. Als Schutzgas diente Schweißargon 4.6 der Firma Messer-Griesheim. Dieses wurde mit ca. 0.1 bar Überdruck in die Apparaturen geleitet. Die Arbeiten erfolgten an einer Vakuumanlage, welche über zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen an eine Öldrehschieberpumpe der Fa. Edwards (Endvakuum:  $10^{-3}$  mbar) angeschlossen war.

#### **7.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien**

Trockene Lösungsmittel wurden aus einer Grubbs-Anlage bezogen und unter Schutzgas gelagert. Die Kontrolle des Restwassergehaltes erfolgte durch coulometrische Karl-Fischer-Titration in einem Titrierstand DL39 der Fa Mettler-Toledo.

Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangssubstanzen wurden bezogen von den Firmen Merck, Sigma-Aldrich, Acros Organics, Fluka und ABCR. Sie wurden, wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

## **7.2 Analytik und Charakterisierung der Verbindungen**

### **7.2.1 NMR Spektroskopie**

NMR Spektren wurden auf einem Bruker Avance DPX 400 bei folgenden Messfrequenzen aufgenommen:  $^1\text{H}$  bei 400.13 MHz und  $^{13}\text{C}$  bei 100.61 MHz. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und wurden auf das verbleibende Lösungsmittelsignal im  $^1\text{H}$  NMR oder den natürlichen im Lösungsmittel vorhandenen  $^{13}\text{C}$  im  $^{13}\text{C}$  NMR referenziert. Signalmultiplizitäten sind angegeben als s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett).

### **7.2.2 UV-Vis Spektroskopie**

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

### **7.2.3 Elementaranalyse**

Elementaranalysen wurden von dem Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt.

### **7.2.4 Dynamische Lichtstreuung**

Die Partikelgröße der Emulsion wurde mit einem Zetasizer Nano Range der Fa. Malvern gemessen.

### **7.2.5 Potentiometrische Titration**

Die Titrationsen wurden mit einem potentiometrischen Titrator 907 Titrando der Fa. Metrohm AG durchgeführt.

### **7.2.6 Ultraschall**

Zur Verkleinerung der Partikelgröße wurde ein Ultraschallreinigungsbad von Merck (45kHz) und der Sonifier B12 der Fa. Branson verwendet.

## 7.3 (Öko-)Toxizität von Rhenium- und Molybdänverbindungen

### 7.3.1 Testkit 1

Eine Lösung von MTO (2 mmol) in 6 mL Diethylether wurde langsam zu einer Lösung des Liganden (2 mmol) in 6 mL Diethylether unter Schlenkbedingungen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und anschließend bis ca. 1.5 mL im Vakuum eingengt. Die Lösung wurde filtriert und der zurückgehaltene Feststoff mit Hexan gewaschen. Das entstandene Produkt wurde im Vakuum getrocknet und die Reinheit mittels NMR Spektroskopie bestimmt.

**MTO-TBP:** gelbes Pulver, Ausbeute = 77%, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 8.19 (2H, d, J = 8 Hz, Ph), 7.36 (2H, d, J = 8 Hz, Ph), 1.89 (s, 3H, MTO-CH<sub>3</sub>), 1.30 ppm (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

**MTO-Bipyridin:** gelbes Pulver, Ausbeute = 85%, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 8.94 (2H, d, PyH), 8.32 (2H, d, PyH), 8.01 (2H, q, PyH), 7.48 (2H, t, PyH), 1.63 (3H, s, MTO-CH<sub>3</sub>).

**MTO-Schiffbase:** gelbes Pulver, Ausbeute = 80%, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 13.00 (1H, s, NH), 8.59 (1H, s, CH=N), 7.41-7.37 (4H, m, Ph), 7.23-7.20 (2H, m, Ph), 7.04-6.92 (2H, m, Ph), 2.62 ppm (3H, s, MTO-CH<sub>3</sub>).

**MTO-Salen:** gelbes Pulver, Ausbeute = 74%, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ = 13.22 (2H, s, OH), 8.17 (2H, s, CH=N), 7.33 (d, 2H, J = 2.5, Ph), 7.31 (2H, d, J = 2.4, Ph), 6.81-8.78 (2H, d, J = 8.8, Ph), 3.33 (2H, m, CHN), 2.60 (3H, s, MTO-CH<sub>3</sub>), 1.95-1.88 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 1.75-1.67 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.45 ppm (2H, m, CH<sub>2</sub>).

### 7.3.2 Testkit 3

ReO<sub>3</sub>, ReCl<sub>3</sub> und Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wurden von Sigma Aldrich bezogen.

### 7.3.3 Synthese der MTO-Addukte mit Biomolekülen

MTO (0.2 mmol) und die Nucleobase bzw. die Aminosäure (0.2 mmol) wurden separat unter Schlenkbedingungen in dem entsprechenden Lösungsmittel (siehe Tabelle 2-6) gelöst,

zueinander gefügt und für eine definierte Zeit gerührt. Lösliche Produkte wurden mittels NMR Spektroskopie vermessen.

**Fmoc-Trp-OH-MTO:** gelbes Pulver, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ = 10.06 (1H, s, OH), 7.80 (2H, d, J = 8 Hz, Ph), 7.63 (3H, m, Ph), 7.35 (3H, m, Ph), 7.25 (1H, m, Ph), 7.21 (1H, m, Ph), 7.04 (2H, m, Ph), 6.59 (1H, d, J = 8 Hz, Py), 4.58 (1H, m, CH), 4.22 (3H, m, CH<sub>2</sub>, CH), 3.29 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.64 ppm (3H, s, MTO-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ = 173.76, 156.86, 145.06, 145.03, 142.07, 138.03, 128.66, 128.51, 127.95, 126.23, 126.19, 124.49, 122.23, 120.79, 119.72, 119.26, 112.26, 111.20, 67.19, 55.67, 47.99, 28.39, 20.59.

### 7.3.4 Wasserlöslichkeit der Molybdänverbindungen

Durch Zugabe einer definierten Menge trockenes DMSO zu einer definierten Menge D<sub>2</sub>O, konnte durch Vergleich der Integrale im <sup>1</sup>H-NMR die enthaltene Konzentration an H<sub>2</sub>O-Protonen berechnet werden. Anschließend wurden die einzelnen Molybdänverbindungen für ca. 30 min in D<sub>2</sub>O gerührt und mit <sup>1</sup>H-NMR vermessen. Durch Vergleich der Integrale des H<sub>2</sub>O-Peaks in D<sub>2</sub>O und der Protonen der Molybdänverbindung konnte die Löslichkeit in Wasser bestimmt werden.

## 7.4 Emulsionen und Scherfilmreaktortechnologie

### 7.4.1 Bestimmung der Partikelgröße

Generelles Vorgehen:

1 Tropfen der Emulsion wurde in 2 mL Wasser gelöst und in eine Glasküvette mit runder Öffnung gefüllt. Die Glasküvette wurde in das DSL Messgerät gestellt und die Messung gestartet. Mit dieser Methode wurden die Partikelgrößen der Emulsionen 1 und 3 vermessen.

Tabelle 7-1: Ergebnisse der DLS, mit Wasser (Viskosität = 0,8872; RI = 1,330) und 1-Octen (RI = 1,409) und T = 25 C. Probe 1 = Emulsion 1; Probe 2 = Emulsion 1, 6,5 min mit Ultraschall (45kHz) behandelt; Probe 3 = Emulsion 1, 13 min mit Ultraschall (45kHz) behandelt.

Probe	Messung	PDI	Z-Average	Peak	Größe (d.nm)	Intensität %	Volumen %	
1	1	1	628,8	1	3377	7,1	98,0	
				2	127,2	14,3	1,2	
				3	277,4	11,7	0,8	
	2	1	592,1		1	3463	75,2	98,7
					2	163,2	24,8	1,3
					3	0	0	0
	3	1	551,2		1	4548	67,4	97,1
					2	268	21,5	1,6
					3	102,5	11,1	1,3
2	1	0,108	484,7	1	477,4	100	100	
	2	0,049	508	1	519,4	100	100	
	3	0,134	532,5	1	514,9	100	100	
3	1	0,077	409,4	1	448,8	100	100	
	2	0,094	434,8	1	483,5	100	100	
	3	0,068	453,8	1	478,9	100	100	

Tabelle 7-2: Probe 4 = Emulsion 3; Probe 5 = Emulsion 3 + 10 min Ultraschall (45kHz); Probe 6 = Probe 5 für 10 min stehen lassen; Probe 7 = Probe 5 für 50 min stehen lassen; Probe 8 = Probe 5 für 105 min stehen lassen.

Probe	Messung	PDI	Z-Average	Peak	Größe (d.nm)	Intensität %	Volumen %	
4	1	0,491	2114	1	2054		98,1	
				2	414,9		1,9	
	2	0,476	2118		1	2208		93,3
					2	665,5		6,7
	3	0,311	2256	1	2533		99,1	

				2	380,1		0,9
5	1	0,083	519,1		523,3		100
	2	0,037	538,5		539,7		100
	3	0,095	566,7		565,3		100
6	1	0,012	649		656,6		100
	2	0,037	642,9		664,2		100
	3	0,013	659		667,3		100
7	1	0,051	754,6		802,2		100
	2	0,053	757,6		815,4		100
	3	0,085	754,8		823,6		100
8	1	0,09	851,1		931,6		100
	2	0,086	832,5		911,4		100
	3	0,103	833,7		937,6		100

### 7.4.2 Titration der Emulsion

Zur Bestimmung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehaltes der Emulsion wurden 60 mL Wasser mit 2 mL konz. Schwefelsäure versetzt und eine definierte Menge Emulsion (ca. 100 mg) darin gelöst. Anschließend wurde das Gemisch mit 0.1 M  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  Lösung in Wasser titriert. Mit Hilfe eines Potentiometers wurde der Endpunkt der Titration bestimmt. Durch das verbrauchte Volumen an  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  konnte die Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Emulsion berechnet werden.

Tabelle 7-3: Ergebnisse der potentiometrischen Titration von Emulsion 1.

Probe	Einwaage Emulsion [mg]	V [mL] $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	n( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [mmol]	n(1-Octen)	Verhältnis
1	107	12.60	0.630	0.539	1.17
2	101	11.81	0.590	0.513	1.18
3	102	12.09	0.605	0.514	1.15

## 7.5 Emulsionskatalyse

### 7.5.1 Emulsionskatalyse mit Methyltrioxorhenium

#### 7.5.1.1 Variation der Katalysatorkonzentration

In einem 10 mL Rundkolben wurden bei Raumtemperatur 0.75 g Emulsion 1 mit 0.5, 1 oder 2 mol-% MTO versetzt, um die Reaktion zu starten (Rührgeschwindigkeit 1000UpM). Nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, und 420 min wurden ca. 25  $\mu$ L Probe mit einer Eppendorfpipette entnommen und in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  mit 30 mg  $\text{PPh}_3$  gegeben. Nach ca. einer halben Stunde wurde das Gemisch über ein Wateman-Filter filtriert und ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen. Über die Integrale der Protonen an der funktionellen Gruppe konnte die Menge an gebildetem 1,2-Epoxyoctan und 1,2-Octandiol bestimmt werden.

Tabelle 7-4: Einwaagen für die Katalysen mit unterschiedlichen MTO-Konzentrationen.

Emulsion	Masse [g]	1-Octen [g]	1-Octen [mmol]	$\text{H}_2\text{O}_2(40\%)$ [g]	$\text{H}_2\text{O}_2$ [mol]	MTO [mg]	MTO [mmol]	MTO (mol-%)
1	0.75	0.3825	3.4	0.345	4	3.75	0.015	0.5
1	0.75	0.3825	3.4	0.345	4	7.5	0.03	1
1	0.75	0.3825	3.4	0.345	4	15	0.06	2

#### 7.5.1.2 Variation der Temperatur

In einem 10 mL Rundkolben wurden 0.75 g (0.3825 g 1-Octen / 0.345 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40%) = 1 / 1.17) Emulsion 1 mit 157  $\mu$ L (1.12 mmol, 1/3 Äq.) Mesitylen versetzt und stark geschüttelt, um den Standard gleichmäßig in der Emulsion zu verteilen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0, 35 oder 50°C gekühlt bzw. erwärmt und bei dieser Temperatur konstant gehalten. Die Reaktion wurde mit 1 mol-% (7.5 mg, 0.03 mmol) MTO gestartet (Rührgeschwindigkeit 1000UpM). Nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, und 420 min wurden ca. 25  $\mu$ L Probe mit einer Eppendorfpipette entnommen und in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  mit 30 mg  $\text{PPh}_3$  gegeben. Nach ca. einer halben Stunde wurde das Gemisch über ein Wateman-

Filter filtriert und ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen. Durch Vergleich der Integrale von Standard und Substrate konnte die Menge der einzelnen Komponente bestimmt werden.

### 7.5.1.3 Zusatz von Aminbasen

In einem 10 mL Rundkolben wurden 0.75 g (0.3825 g 1-Octen / 0.345 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40%) = 1 / 1.17) Emulsion 1 mit 157  $\mu\text{L}$  (1.12 mmol, 1/3 Äq.) Mesitylen sowie 10 mol-% der entsprechenden Aminbase versetzt und kräftig geschüttelt um beide Substrate gleichmäßig zu verteilen. Die Emulsion wurde auf 0 °C gekühlt und zum Starten der Reaktion wurden 2 mol-% (15 mg, 0.06 mmol) MTO zugesetzt (Rührgeschwindigkeit 1000UpM). Für die ersten 2h wurde die Emulsion bei 0 °C belassen, da bei Zugabe des Katalysators eine starke Wärmeentwicklung beobachtet werden konnte. Anschließend wurde auf RT erwärmt. Nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, und 420 min wurden ca. 25  $\mu\text{L}$  Probe mit einer Eppendorfpipette entnommen und in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  mit 30 mg  $\text{PPh}_3$  gegeben. Nach ca. einer halben Stunde wurde das Gemisch über ein Wateman-Filter filtriert und ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen. Durch Vergleich der Integrale von Standard und Substrate konnte die Menge der einzelnen Komponente bestimmt werden.

Tabelle 7-5: Einwaagen der Aminbasen mit Emulsion 1 und 2 mol-% MTO.

Additiv	Masse [mg]	Stoffmenge [mmol]	Volumen [ $\mu\text{L}$ ]
Pyridin	26.9	0.34	27
4-Cyanopyridin	35	0.34	
Pyrazol	23	0.34	

### 7.5.1.4 Vergleich zwischen Zweiphasensystem und Emulsion mit Pyrazol als Additiv

#### Emulsion

In einem 10 mL Rundkolben wurden 0.75 g (0.3825 g 1-Octen / 0.345 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40%) = 1 / 1.17) Emulsion 1 mit 157  $\mu\text{L}$  (1.12 mmol, 1/3 Äq.) Mesitylen und 10 mol-% (23mg, 0.34mmol) Pyrazol versetzt und kräftig geschüttelt. Mit 1 mol-% (7.5 mg, 0.03 mmol) MTO wurde die Reaktion gestartet (Rührgeschwindigkeit 1000 UpM). Nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75,

90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, und 420 min wurden ca. 25  $\mu\text{L}$  Probe mit einer Eppendorfpipette entnommen und in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  mit 30 mg  $\text{PPh}_3$  gegeben. Nach ca. einer halben Stunde wurde das Gemisch über ein Wateman-Filter filtriert und ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen. Durch Vergleich der Integrale von Standard und Substrate konnte die Menge der einzelnen Komponente bestimmt werden.

### **Zweiphasensystem**

In einem 10 mL Rundkolben wurden 0.531 mL (377 mg, 3.3 mmol) 1-Octen, 0.387 mL (230 mg, 6.7 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% in  $\text{H}_2\text{O}$ ), 157  $\mu\text{L}$  (1.12 mmol, 1/3 Äq.) Mesitylen und 10 mol-% (23mg, 0.34mmol) Pyrazol gegeben. Durch Zugabe von 1 mol-% (8.46 mg, 0.034 mmol) MTO wurde die Reaktion gestartet. Nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, und 420 min wurden ca. 25  $\mu\text{L}$  Probe mit einer Eppendorfpipette entnommen und in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  mit 30 mg  $\text{PPh}_3$  gegeben. Nach ca. einer halben Stunde wurde das Gemisch über ein Wateman-Filter filtriert und ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen. Durch Vergleich der Integrale von Standard und Substrate konnte die Menge der einzelnen Komponente bestimmt werden.

#### **7.5.1.5 Verschiedene Äquivalente an $\text{H}_2\text{O}_2$ in Emulsion**

Die entsprechende Menge der Emulsion 2, 3, 4 oder 5 wurde in einen 10 mL Rundkolben gegeben. Durch Zugabe von jeweils 2 mol-% (17 mg, 0.068 mmol) MTO wurde die Reaktion gestartet (Rührgeschwindigkeit 1000 UpM). Nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, und 420 min wurden ca. 25  $\mu\text{L}$  Probe mit einer Eppendorfpipette entnommen und in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  mit 30, 40 oder 70 mg  $\text{PPh}_3$  gegeben. Nach ca. einer halben Stunde wurde das Gemisch über ein Wateman-Filter filtriert und ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen. Durch Vergleich der Integrale von Standard und Substrate konnte die Menge der einzelnen Komponente bestimmt werden.

Tabelle 7-6: Einwaagen der Emulsion mit verschiedenen Äquivalenten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Emulsion	Masse [g]	1-Octen [g]	1-Octen [mmol]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50%) [g]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mmol]	Mesitylen [mmol]
2	0.77	0.38	0.0034	0.237	0.0034	0.0011
3	0.89	0.38	0.0034	0.357	0.0052	0.0011
4	1.01	0.38	0.0034	0.472	0.0069	0.0011
5	1.72	0.38	0.0034	1.185	0.017	0.0011

### 7.5.1.6 Variation der Partikelgröße

In einem 10 mL Rundkolben wurden 1.78 g (0.0068 mmol 1-Octen, 0.0104 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Emulsion 3 gegeben und in einem Ultraschallbad (45kHz) für 10 min mit Ultraschall behandelt. Das Gefäß wurde aus dem Bad entfernt und durch Zugabe von 2 mol-% MTO die Reaktion gestartet (Rührgeschwindigkeit 1000 UpM). Nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 und 240 min wurden ca. 25 µL Probe mit einer Eppendorfpipette entnommen und in 0.5 mL CDCl<sub>3</sub> mit 30, 40 oder 70 mg PPh<sub>3</sub> gegeben. Nach ca. einer halben Stunde wurde das Gemisch über ein Wateman-Filter filtriert und ein 1H-NMR Spektrum aufgenommen. Durch Vergleich der Integrale von Standard und Substrate konnte die Menge der einzelnen Komponente bestimmt werden.

## 7.5.2 Konzentrationsverteilung von MTO und MTO-Bisperoxo in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen

### 7.5.2.1 Kalibriergeraden

#### MTO in Wasser

Es wurde eine Stammlösung aus 5.3 mg MTO und 2 mL dest. Wasser hergestellt. Aus dieser Stammlösung wurden definierte Mengen entnommen und jeweils auf 2 mL mit Pufferlösung (3.18 g LiClO<sub>4</sub>, 2.85 mL HClO<sub>4</sub>, 27.15 mL dest. Wasser) aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben mit UV-Vis Spektroskopie vermessen und die Absorption gegen die Konzentration aufgetragen. Aus der Geradengleichung konnte die Konzentrationsverteilung berechnet werden.

Tabelle 7-7: Werte zur Kalibriergeraden von MTO in Wasser.

Verdünnung	Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]	Pufferlösung [mL]	Konzentration [mg/mL]	Absorption
1	100	1.9	0.133	1.025
2	75	1.925	0.099	0.791
3	50	1.950	0.066	0.510
4	25	1.925	0.033	0.228

**MTO in 1-Octen**

Es wurde eine Stammlösung aus 5.7 mg MTO und 2 mL 1-Octen hergestellt. Aus dieser Stammlösung wurden definierte Mengen entnommen und jeweils auf 2 mL mit 1-Octen aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben mit UV-Vis Spektroskopie vermessen und die Absorption gegen die Konzentration aufgetragen. Aus der Geradengleichung konnte die Konzentrationsverteilung berechnet werden.

Tabelle 7-8: Werte zur Kalibriergeraden von MTO in 1-Octen.

Verdünnung	Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]	1-Octen [mL]	Konzentration [mg/mL]	Absorption
1	200	3.8	0.143	0.965
2	150	3.85	0.107	0.646
3	100	3.9	0.071	0.422
4	75	3.925	0.053	0.305
5	50	3.95	0.036	0.172

**MTO in 1,2-Epoxyoctan**

Es wurde eine Stammlösung aus 5.5 mg MTO und 2 mL 1,2-Epoxyoctan hergestellt. Aus dieser Stammlösung wurden definierte Mengen entnommen und jeweils auf 2 mL mit 1,2-Epoxyoctan aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben mit UV-Vis Spektroskopie vermessen und die Absorption gegen die Konzentration aufgetragen. Aus der Geradengleichung konnte die Konzentrationsverteilung berechnet werden.

Tabelle 7-9: Werte zur Kalibriergeraden von MTO in 1,2-Epoxyoctan.

Verdünnung	Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]	1-Octen [mL]	Konzentration [mg/mL]	Absorption
1	100	1.9	0.138	0.744
2	75	1.925	0.103	0.558
3	50	1.95	0.069	0.358
4	25	1.975	0.034	0.143

### MTO-Bisperoxo in Wasser

Es wurde eine Stammlösung aus 5.2 mg MTO und 2 mL Pufferlösung (2.85 mL  $\text{HClO}_4$ , 3.18 g  $\text{LiClO}_4$ , 2.85 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 24.3 mL dest. Wasser) hergestellt. Aus dieser Stammlösung wurden definierte Mengen entnommen und jeweils auf 2 mL mit Pufferlösung aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben mit UV-Vis Spektroskopie vermessen und die Absorption gegen die Konzentration aufgetragen. Aus der Geradengleichung konnte die Konzentrationsverteilung berechnet werden.

Tabelle 7-10: Werte zur Kalibriergeraden von MTO-Bisperoxo in Wasser.

Verdünnung	Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]	1-Octen [mL]	Konzentration [mg/mL]	Absorption
1	150	1.85	0.195	0.906
2	125	1.875	0.163	0.767
3	100	1.9	0.13	0.591
4	75	1.925	0.098	0.447
5	50	1.95	0.049	0.291

### MTO-Bisperoxo in 1-Octen

Es wurde eine Stammlösung aus 5.6 mg MTO und 2 mL 1-Octen hergestellt sowie 170  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugegeben um den MTO-Bisperoxo-Komplex zu bilden. Aus dieser Stammlösung wurden definierte Mengen aus der organischen Phase entnommen und jeweils auf 2 mL mit 1-Octen aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben mit UV-Vis Spektroskopie vermessen.

### MTO-Bisperoxo in 1,2-Epoxyoctan

Es wurde eine Stammlösung aus 6.1 mg MTO und 2 mL 1,2-Epoxyoctan hergestellt sowie 170  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugegeben, um den MTO-Bisperoxo-Komplex zu bilden. Aus dieser Stammlösung wurden definierte Mengen entnommen und jeweils auf 2 mL mit 1,2-Epoxyoctan aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben mit UV-Vis Spektroskopie vermessen. Der MTO-Bisperoxo-Komplex zersetzte sich sehr rasch in das Perrhenat, wodurch die Daten für eine Kalibriergerade nicht verwertbar waren.

Tabelle 7-11: Werte zur Kalibriergeraden von MTO-Bisperoxo in 1,2-Epoxyoctan.

Verdünnung	Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]	1-Octen [mL]	Konzentration [mg/mL]
1	100	1.9	0.153
2	75	1.925	0.114
3	25	1.975	0.038
4	10	1.990	0.015

#### 7.5.2.2 Konzentrationsverteilung

##### MTO in Wasser / 1-Octen

5.7 mg MTO wurden in einem Gemisch aus 2 mL dest. Wasser und 2 mL 1-Octen gelöst. Aus der wässrigen bzw. der organische Phase wurde jeweils eine definierte Menge entnommen und mit Pufferlösung bzw. 1-Octen auf 2 mL verdünnt. Mittels UV-Vis Spektroskopie wurde die Absorption bestimmt. Aus der Geradengleichung der Kalibriergeraden konnte die in der Probe enthaltene Menge MTO bestimmt werden und durch Hochrechnung die theoretische Menge der hergestellten Lösung. Die Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert wurde in der Spalte Fehler berechnet.

Tabelle 7-12: Konzentrationsverteilung von MTO in Wasser und 1-Octen.

Phase	Probe [ $\mu\text{L}$ ]	Verdünnung [mL]	Abs.	ber. Wert aus Geradengleichung	Menge MTO m[mg]/2mL	Fehler
wässrige	50	1.95	0.385	0.051	4.08	
organische	500	1.5	0.307	0.055	0.44	
						20%

### MTO in Wasser / 1,2-Epoxyoctan

5.4 mg MTO wurden in einem Gemisch aus 2 mL dest. Wasser und 2 mL 1,2-Epoxyoctan gelöst. Aus der wässrigen bzw. der organische Phase wurde jeweils eine definierte Menge entnommen und mit Pufferlösung bzw. 1,2-Epoxyoctan auf 2 mL verdünnt. Mittels UV-Vis Spektroskopie wurde die Absorption bestimmt. Aus der Geradengleichung der Kalibriergeraden konnte die in der Probe enthaltene Menge MTO bestimmt werden und durch Hochrechnung die theoretische Menge der hergestellten Lösung. Die Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert wurde in der Spalte Fehler berechnet.

Tabelle 7-13: Konzentrationsverteilung von MTO in Wasser und 1,2-Epoxyoctan.

Phase	Probe [ $\mu\text{L}$ ]	Verdünnung [mL]	Abs.	ber. Wert aus Geradengleichung	Menge MTO m[mg]/2mL	Fehler
wässrige	500	1.5	0.971	0.124	0.99	
organische	100	1.9	0.601	0.112	4.47	
						1%

### MTO-Bisperoxo in Wasser / 1-Octen

4.9 mg MTO wurden in einem Gemisch aus 1.83 mL dest. Wasser, 0.17 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 2 mL 1-Octen gelöst. Aus der wässrigen bzw. der organische Phase wurde jeweils eine definierte Menge entnommen und mit Pufferlösung bzw. 1-Octen auf 2 mL verdünnt. Mittels UV-Vis Spektroskopie wurde die Absorption bestimmt. Aus der Geradengleichung der Kalibrierungsgeraden konnte die in der Probe enthaltene Menge MTO bestimmt werden und

durch Hochrechnung die theoretische Menge der hergestellten Lösung. Die Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert wurde in der Spalte Fehler berechnet.

Tabelle 7-14: Konzentrationsverteilung von MTO-Bisperoxo in Wasser und 1-Octen.

Phase	Probe [ $\mu\text{L}$ ]	Verdünnung [mL]	Abs.	ber. Wert aus Geradengleichung	Menge MTO m[mg]/2mL	Fehler
wässrige	50	1.95	0.453	0.099	3.96	
organische	500	1.5	keine			
						19%

## 7.6 Rückgewinnung von Rhenium

### 7.6.1 Vorversuche mit $\text{NaReO}_4$

#### Fällung aus $\text{H}_2\text{O}$

Es wurden 200 mg (0.73 mmol)  $\text{NaReO}_4$  in 4mL dest. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 137 mg (0.8 mmol, 1.1 Äq.)  $\text{AgNO}_3$  bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wurde gekühlt, filtriert und mit kaltem dest. Wasser gewaschen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und gewogen. Die Ausbeute an  $\text{AgReO}_4$  betrug 99% (259 mg, 0.72 mmol).

#### Fällung aus 1,2-Epoxyoctan / $\text{H}_2\text{O}$ (Lösung 1)

Es wurden 200 mg (0.73 mmol)  $\text{NaReO}_4$  in einem Gemisch aus 4 mL dest. Wasser und 2 mL 1,2-Epoxyoctan gelöst und für einige Zeit gerührt. Nach Zugabe von 137 mg (0.8 mmol, 1.1 Äq.)  $\text{AgNO}_3$  bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wurde gekühlt, filtriert und mit kaltem dest. Wasser und kaltem Aceton gewaschen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und gewogen. Die Ausbeute an  $\text{AgReO}_4$  betrug 93% (244 mg, 0.68 mmol).

#### Fällung aus abgetrennten wässrigen Phase (Lösung 2)

Es wurden 200 mg (0.73 mmol)  $\text{NaReO}_4$  in einem Gemisch aus 4 mL dest. Wasser und 2 mL 1,2-Epoxyoctan gelöst und für einige Zeit gerührt. Die wässrige und die organische Phase

wurden getrennt und zur wässrigen Phase wurden 137 mg (0.8 mmol, 1.1 Äq.)  $\text{AgNO}_3$  gegeben. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Die wässrige Phase wurde gekühlt, filtriert und mit kaltem dest. Wasser und kaltem Aceton gewaschen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und gewogen. Die Ausbeute an  $\text{AgReO}_4$  betrug 88% (231 mg, 0.65 mmol).

## 7.6.2 Rückgewinnung von Rhenium aus der Emulsion

### Fällung aus dem Reaktionsgemisch

Zu 8.8 g Emulsion 3 wurden 200 mg (0.8 mmol) MTO gegeben und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag hatten sich die Phasen getrennt und 1-Octen ist vollständig umgesetzt worden. Es wurde  $\text{NaHCO}_3$  zugegeben und das Gemisch solange gerührt bis die Lösung farblos war und der Test auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{MnO}_2$  negativ ausfiel. Anschließend wurde die Lösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 1 eingestellt. Nach Zugabe von 152 mg (0.89 mmol, 1.1Äq.)  $\text{AgNO}_3$  fiel ein weißer Feststoff aus. Das Gemisch wurde gekühlt, filtriert und mit kaltem dest. Wasser und kaltem Aceton gewaschen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und gewogen.  $\text{AgReO}_4$  konnte mit einer Ausbeute von 76% (219 mg, 0,61 mmol) gewonnen werden.

**$\text{AgReO}_4$**  (358.1 g/mol): farbloses Pulver, Elementaranalyse berechnet (%) C 0, H 0, N 0, S 0; gefunden (%) C 0, H 0, N 0, S 0.18.

### Fällung aus der abgetrennten wässrigen Phase

Zu 8.8 g Emulsion 3 wurden 200 mg (0.8 mmol) MTO gegeben und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag hatten sich die Phasen getrennt und 1-Octen ist vollständig umgesetzt worden. Es wurde  $\text{NaHCO}_3$  zugegeben und das Gemisch solange gerührt bis die Lösung farblos war und der Test auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{MnO}_2$  negativ ausfiel. Anschließend wurde die Lösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 1 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit einer Spritze abgetrennt und mit 152 mg (0.89 mmol, 1.1Äq.)  $\text{AgNO}_3$  versetzt. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Das Gemisch wurde gekühlt, filtriert und mit kaltem dest. Wasser und kaltem Aceton gewaschen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und gewogen.  $\text{AgReO}_4$  konnte mit einer Ausbeute von 68% (195 mg, 0,54 mmol) gewonnen werden.

**AgReO<sub>4</sub>** (358.1 g/mol): Elementaranalyse berechnet (%) C 0, H 0, N 0, S 0; gefunden (%) C 0, H 0, N 0, S 0.22.

### 7.6.3 Rückgewinnung von Rhenium mit Zusatz der Aminbase Pyridin

Es wurden 75 mg (0.27 mmol) NaReO<sub>4</sub> und 0.22 mL (0.0027 mol, 10 Äq.) Pyridin in 2 mL dest. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 513 mg (0.003 mol, 11 Äq.) AgNO<sub>3</sub> bildete sich ein weißer gallertartiger Niederschlag. Dem Gemisch wurden 2 mL Ethanol zugesetzt. Es wurde gekühlt, filtriert und anschließend mit kaltem Ethanol gewaschen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und gewogen. AgReO<sub>4</sub> konnte mit einer Ausbeute von 89% (86 mg, 0.24 mmol) gewonnen werden.

### 7.6.4 Rückgewinnung von Rhenium aus Epoxidation von Cycloocten

Zu einem Gemisch aus 1.3 ml (0.01 mol) Cycloocten und 0.85 mL (0.015 mol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) wurden 51.8 mg (0.21 mmol) MTO gegeben und über Nacht gerührt. Es wurde NaHCO<sub>3</sub> zugegeben und das Gemisch solange gerührt bis die Lösung farblos war und der Test auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit MnO<sub>2</sub> negativ ausfiel. Die Lösung wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 1 eingestellt. Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur entfernt. Es wurden 39 mg (0.23 mmol, 1.1 Äq.) AgNO<sub>3</sub> zugegeben. Es bildete sich eine geringe Menge weißer Niederschlag. Das Gemisch wurde gekühlt, filtriert und mit kaltem dest. Wasser und kaltem Aceton gewaschen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und gewogen. AgReO<sub>4</sub> konnte mit einer Ausbeute von 12% (9 mg, 0.025 mmol) gewonnen werden.

**B**



Der folgende Abschnitt entstand teilweise während eines 6-wöchigen Aufenthalts (Sept 2012 - Okt 2012) in der Gruppe von Dr. Jason B. Love an der Universität Edinburgh.

## 1 Einleitung

Kleine Moleküle wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sind leicht zugängliche Stoffe und können als Bausteine zur Synthese industriell wichtiger Verbindungen aber auch zur nachhaltigen Energiegewinnung von hohem Nutzen sein, da sie in großen Mengen natürlich vorkommen. Auf Grund der thermodynamischen Stabilität dieser kleinen Moleküle ist jedoch deren Funktionalisierung eine besondere Herausforderung. Zur Aktivierung finden bi- und multimetallische Komplexe nach dem Vorbild der Natur (Metalloenzyme) Anwendung. Metalloenzyme besitzen die Fähigkeit zu Multielektronen-Redoxreaktionen durch präzise Ausrichtung der Metallzentren. Beispielsweise besitzen Pacman-Diporphyrin-Komplexe koordinative Fähigkeiten kombiniert mit einer guten Kontrollierbarkeit des Abstands der beiden Metallzentren durch einen rigiden und gut definierten Raum zwischen beiden Porphyrin-Einheiten.<sup>[111,112]</sup> In dem entstandenen Hohlraum ist es möglich durch die Nähe der bimetallischen Zentren stöchiometrische aber auch katalytische Reaktionen mit kleinen Molekülen wie Sauerstoffredox- und Atomtransferreaktion<sup>[112-114]</sup>, Wasserstoffaktivierung<sup>[115]</sup>, Stickstoffreduktion und sogar Alkenaktivierung<sup>[116]</sup> durchzuführen. Ein Nachteil besteht in der mühsamen Synthese und Isolation der Diporphyrin-Liganden. Schiffbase-Pyrrol-Makrozyklen  $\text{H}_4\text{L}$  (Abbildung B1-1) bieten hier eine gute Alternative, auch weil sie eine vielfältige Koordinationschemie besitzen.<sup>[117]</sup> Das flexible Gerüst kann eine Vielzahl von Übergangsmetallen und Elementen des f-Blocks in unterschiedlichen Oxidationszuständen binden.

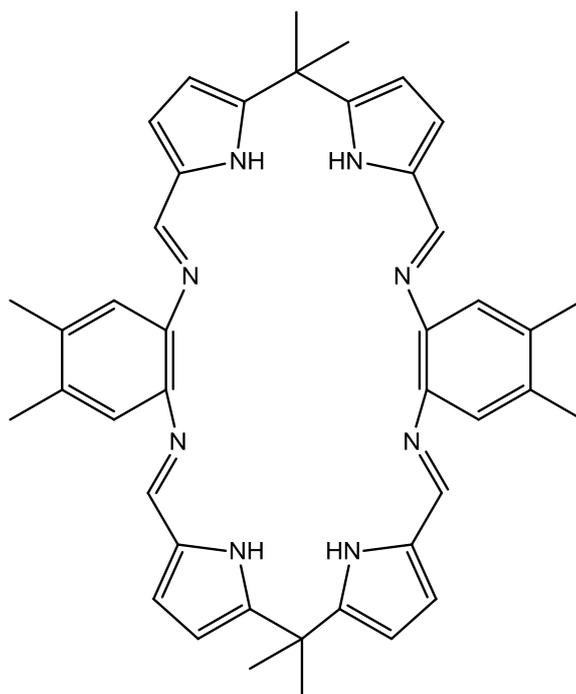


Abbildung B1-1: Struktur des Schiffbase-Pyrrol-Makrozyklus  $H_4L$ .<sup>[118]</sup>

Wird der Schiffbase-Pyrrol-Makrozyklus direkt mit  $NiCl_2$  oder  $Cd(OAc)_2$  versetzt, formieren sich Komplexe mit Bowl-Shape Konformation  $[Ni_2(\mu-OR)_2Cl_2(HOMe)_n(H_4L)]$  ( $R = H, n = 1$ ;  $R = Me, n = 2$ )<sup>[118]</sup> und  $[Cd_2(OAc)_4(H_4L)]$ <sup>[119]</sup>.

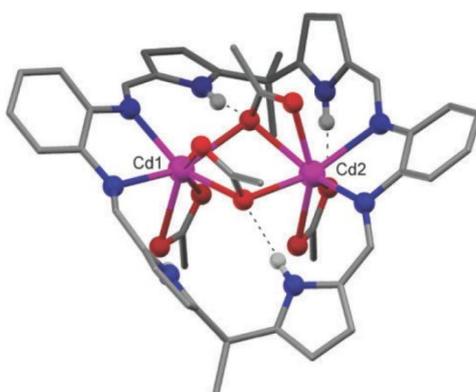


Abbildung 1-2: Bowl-Shape Komplex mit  $H_4L$  und  $Cd(OAc)_2$ , N:blau, O:rot.<sup>[119]</sup>

Hierbei wird Cadmium von jeweils 2 Stickstoffen der Imingruppe gebunden. Die Stickstoffe der Pyrrolgruppen bleiben protoniert und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Acetatgruppe des Cadmiums aus.

Werden die 4 Stickstoffatome der Pyrrolgruppen deprotoniert ( $K_4L$ ), so kann durch Koordination mit verschiedenen Vorstufen der Metalle K, Pd, Cu, Fe, V, Ti, Co und U eine Pacman-Konformation erreicht werden.<sup>[117]</sup>  $[(VCl)_2(L)]$  und  $[Co_2(L)]$  können eine Reaktion mit kleinen Molekülen eingehen und durch Oxidation Verbindungen der Zusammensetzung  $[V=O(THF)(VCl)(L)]^{[120]}$  und  $[Co_2(O_2)py_2(L)]^{[121]}$  bilden.

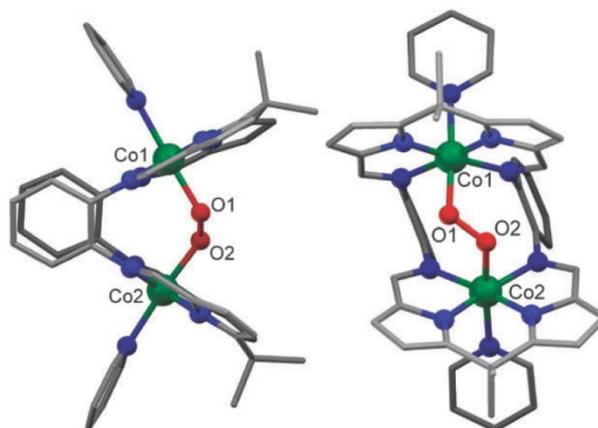


Abbildung 1-3: Seiten- und Frontansicht von  $[Co_2(O_2)py_2(L)]$ , N:blau.<sup>[121]</sup>

Die Reaktion zwischen  $[Co_2(L)]$  und  $O_2$  findet spontan statt und verbrückt die beiden im Pacman-Liganden komplexierten Cobaltatome. Die Zugabe von Pyridin erleichterte die Kristallisation.

Es wurden Mo-PNP-Pincer Komplexe publiziert, die die Fähigkeit besitzen  $N_2$  zu koordinieren,  $[Mo-(N_2)_2(PNP-Pincer)]_2(\mu-N_2)$ .<sup>[122]</sup> Diesem Vorbild nach sollen Molybdänkomplexe mit Pacman-Liganden synthetisiert werden, um diese gegebenenfalls für die Aktivierung von  $N_2$  nutzen zu können.

## 2 Molybdänkomplexe mit Pacman-Liganden

Für die Synthese von Molybdänkomplexen mit Pacman-Liganden wurden zwei verschiedene Molybdän(II)-Vorstufen gewählt, Tetrakisacetatodimolydän ( $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ ) und Decakis(acetonitril)dimolydän(II)tetrafluoroborat ( $\text{Mo}_2(\text{NCCH}_3)_8+[\text{ax-CH}_3\text{CN}]^*2\text{CH}_3\text{CN}$ ). Als Ligand diente der Schiffbase-Pyrrol-Makrozyklus  $\text{H}_4\text{L}$ .

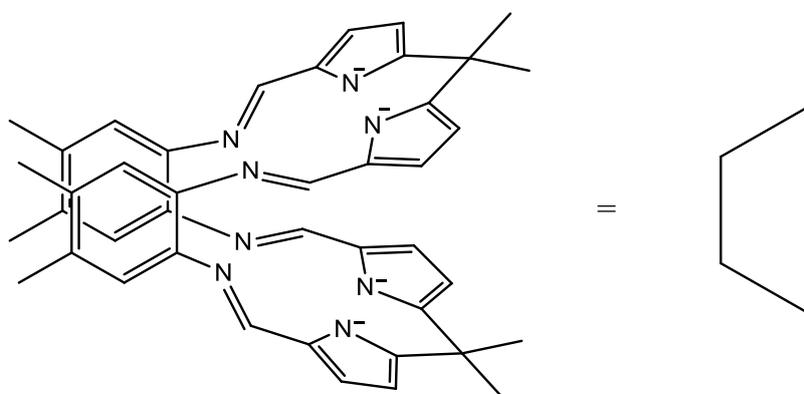


Abbildung B2-1: Schematische Darstellung des deprotonierten Liganden  $\text{K}_4\text{L}$  in der Pacman-Konformation.

Der Ligand  $\text{H}_4\text{L}$  wurde direkt oder mit vorheriger Deprotonierung der NH-Protonen mit den Molybdänvorstufen umgesetzt. Bei der direkten Umsetzung konnte weder für  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$  noch für  $\text{Mo}_2(\text{NCCH}_3)_8+[\text{ax-CH}_3\text{CN}]^*2\text{CH}_3\text{CN}$  eine Bowl-shape Konformation mit  $\text{H}_4\text{L}$  erhalten werden.

Die Deprotonierung der NH-Protonen von  $\text{H}_4\text{L}$  wurde mit unterschiedlichen Basen durchgeführt, unter anderem mit LiHMDS, KHMDS und DABCO. Mit KHMDS und den Molybdänvorstufen wurden die besten Ergebnisse erreicht. Eine vollständige Deprotonierung des Liganden ( $\text{K}_4\text{L}$ ) konnte im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum durch Verschwinden der Signale bei 9.44 ppm bestätigt werden. Tabelle B2-1 zeigt die Verschiebungen der NH-, Imin-, Phenyl- und Pyrrolprotonen für  $\text{H}_4\text{L}$  und  $\text{K}_4\text{L}$ . Durch die hohe Symmetrie des unkoordinierten Liganden zeigt sich jeweils nur ein Signal der entsprechenden funktionellen Gruppe.

Tabelle B2-1: Verschiebung im  $^1\text{H-NMR}$  von  $\text{H}_4\text{L}$  und  $\text{K}_4\text{L}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Ligand	$\delta$ [ppm]			
	NH	Iminprotonen	Phenylprotonen	Pyrrolprotonen
$\text{H}_4\text{L}$	9.44	8.17	7.00	6.3 und 5.96
$\text{K}_4\text{L}$		8.06	6.71	6.4 und 5.99

## 2.1 Reaktion mit $\text{Mo}_2(\text{NCCH}_3)_8 + [\text{ax-CH}_3\text{CN}] * 2\text{CH}_3\text{CN}$

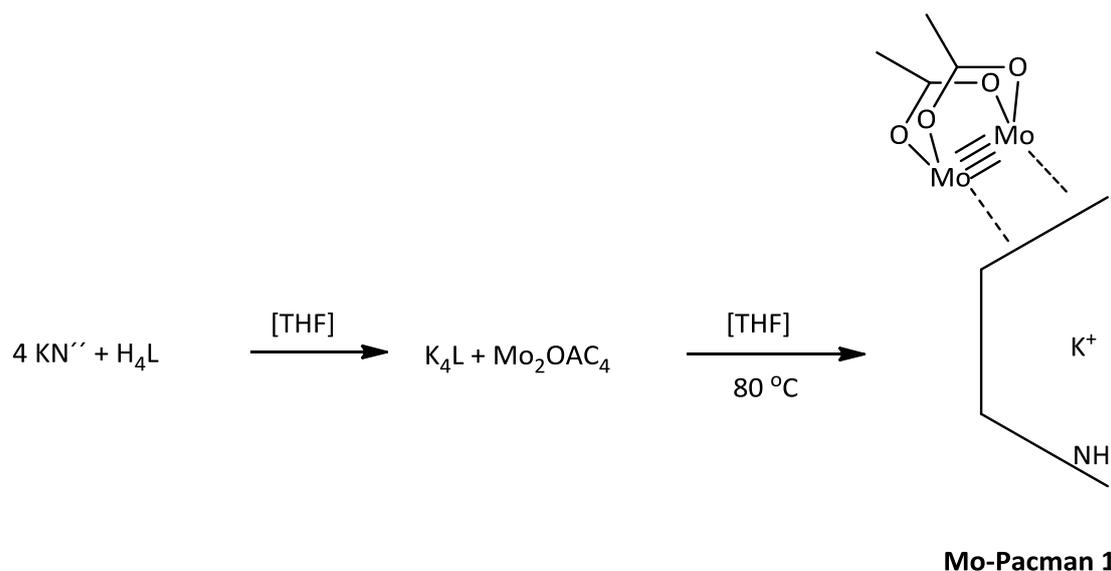
Alle Reaktionen mit dem deprotonierten Liganden und  $\text{Mo}_2(\text{NCCH}_3)_8 + [\text{ax-CH}_3\text{CN}] * 2\text{CH}_3\text{CN}$  führten zu keinem eindeutig zu bestimmenden (Haupt-) Produkt.

## 2.2 Reaktionen mit $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$

$\text{H}_4\text{L}$  wurde mit 4 bzw. 5 Äquivalenten Base KHMDS sowie 1 bzw. 2 Äquivalente  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$  umgesetzt.

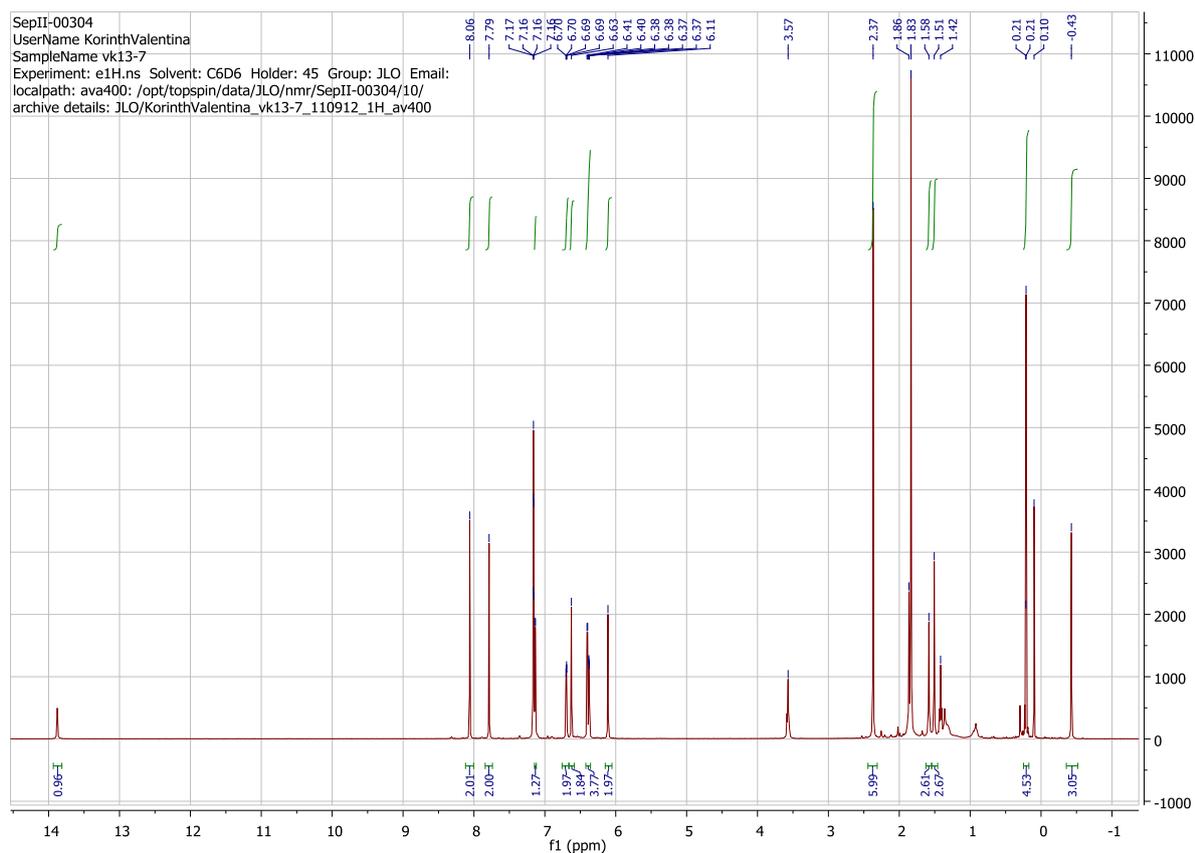
### 2.2.1 Mo-Pacman 1

$\text{H}_4\text{L}$  wurde mit 4 Äq. KHMDS und 1 Äq.  $\text{Mo}_2\text{OAc}_4$  umgesetzt und für 24 h auf 80 °C erhitzt. Es wurde eine grüne Lösung mit einer Rotfärbung bei Lichteinfall erhalten. Das Produkt zeigt eine Pacman-Konformation mit einer von außen bindenden  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_2$ -Einheit an 4 Stickstoffe des Liganden und einem Kaliumkation im Hohlraum.



Schema B2-1: Reaktion von H<sub>4</sub>L mit 4 Äq. KHMDS und 1 Äq. Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>.

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigt ein nicht deprotoniertes NH-Proton bei  $\delta = 13.88$  ppm. Das Kaliumkation ist nötig um die negative Ladung des deprotonierten und nicht koordinierten Stickstoffes im Hohlraum des Liganden auszugleichen. Des Weiteren zeigt sich eine geringere Symmetrie des Liganden, durch eine höhere Anzahl Signale, im Vergleich zu seinem unkoordinierten Pendant. Der Grund für das Vorhandensein eines nicht deprotonierten NH-Protons im Komplex trotz Zugabe von 4 Äq. Base konnte nicht gefunden werden. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Reaktion von H<sub>4</sub>L mit 4 Äq. KHMDS zeigt einen vollständig deprotonierten Liganden. Ein radikalischer Mechanismus durch Abstraktion eines Protons konnte durch Zugabe von Dihydroanthracen, als Radikalfänger, zur Reaktion ausgeschlossen werden. Bei  $\delta = 2.4$  ppm ist das Signal für die Methylprotonen der Acetatgruppe mit einem Integral von 6 (2Methylgruppen) zu erkennen.



Ein COSY-NMR wurde ebenfalls aufgenommen und bestätigt die folgende Kristallstruktur. Es konnten rote Kristalle von Mo-Pacman 1 durch Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan erhalten werden.

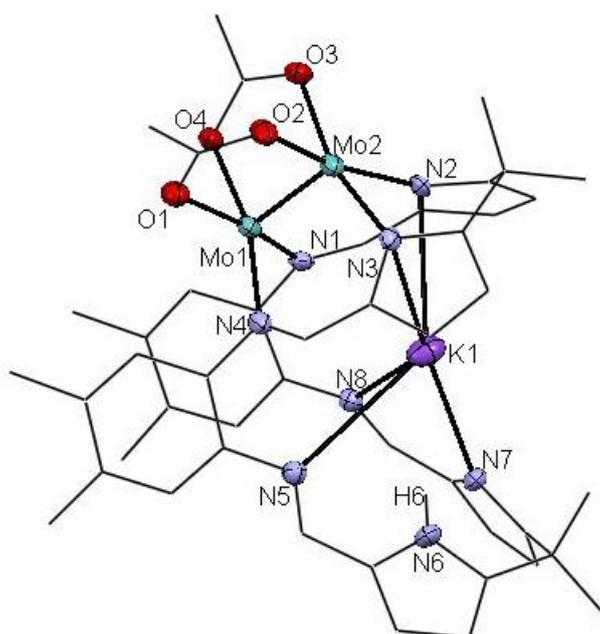


Abbildung B2-3: Kristallstruktur der Verbindung Mo-Pacman 1.

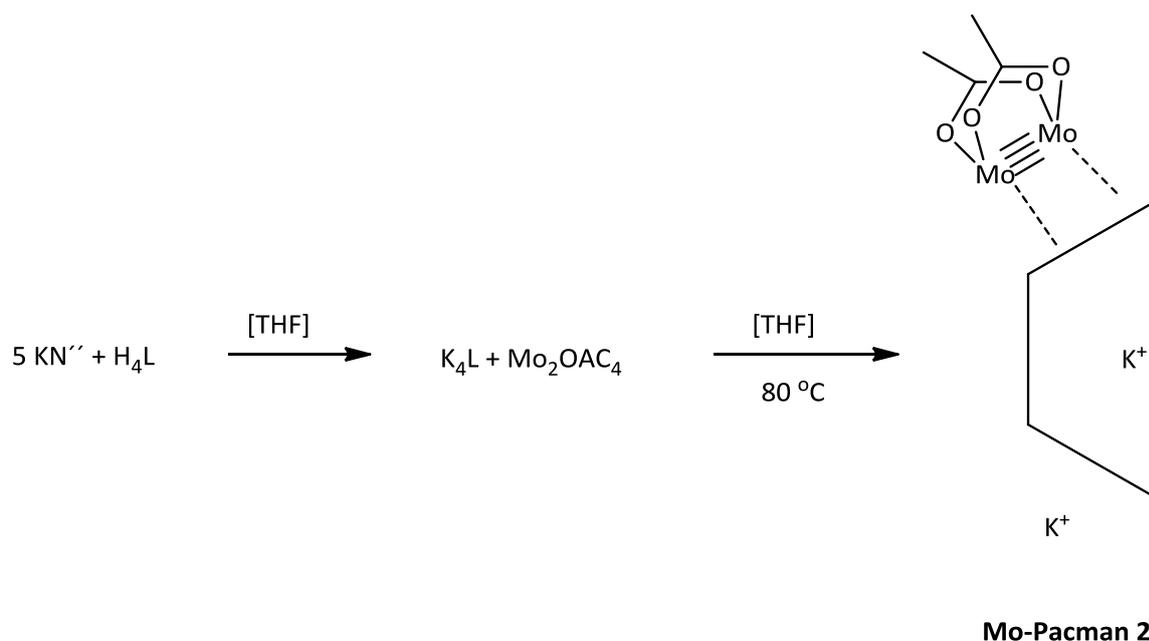
Der Mo-Mo-Bindungsabstand ist vergleichbar mit dem für  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$  mit 2.093 Å. Auch die Bindungslängen von Mo-O (2.109(4) – 2.122(4) Å) und Mo-N unterscheiden sich nicht signifikant. Das Kaliumkation sitzt nahezu zentriert aber etwas vom NH-Proton des Liganden abgewandt im Hohlraum des Komplexes.

Tabelle B2-2: Bindungsabstände in Mo-Pacman 1.

Bindung	Abstand [Å]
Mo1 – Mo2	2.098(8)
Mo1 – N1/N4	2.135(5) und 2.161(5)
Mo2 – N2/N3	2.106(5) und 2.095(5)
N1 – K1	3.309(6)
N2 – K1	3.117(5)
N3 – K1	3.073(5)
N4 – K1	3.390(5)
N7 – K1	2.793(5)
N8 – K1	2.735(5)

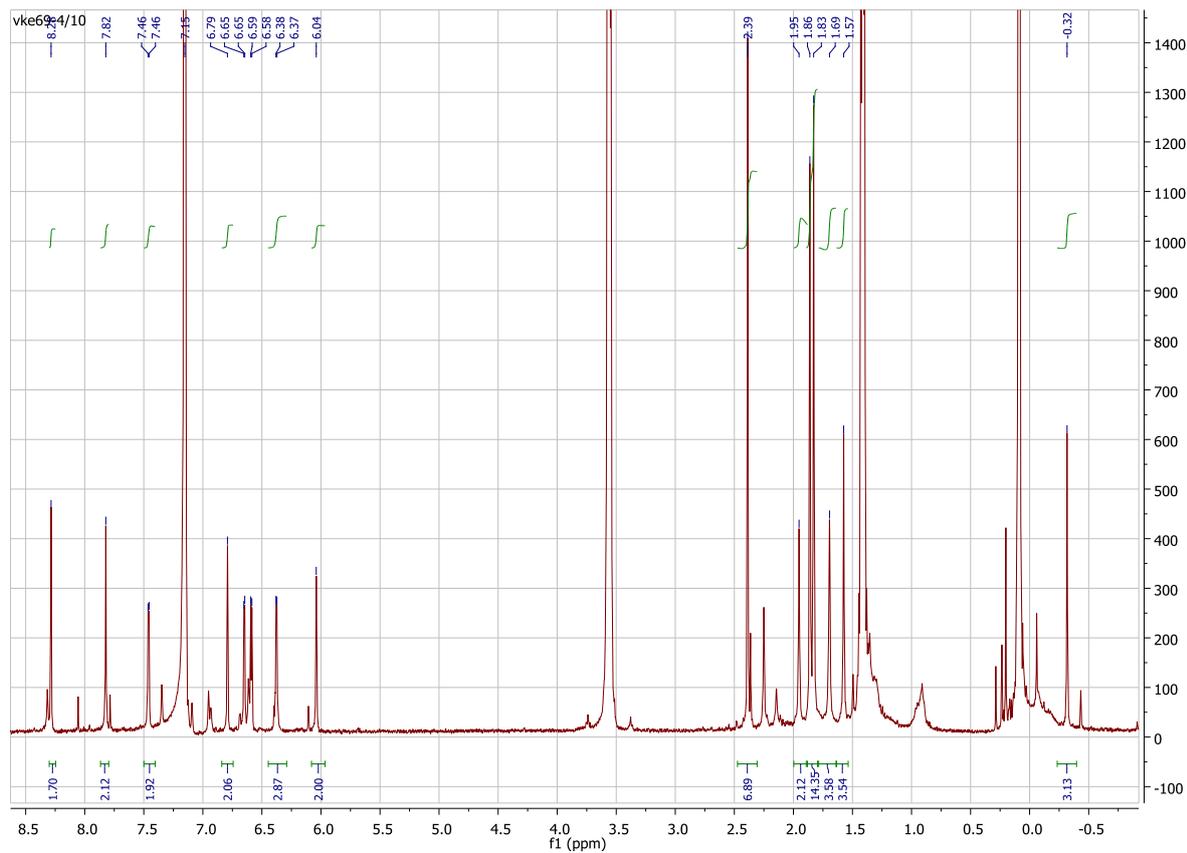
### 2.2.2 Mo-Pacman 2

Um eine vollständige Deprotonierung des Liganden zu gewährleisten wurden 5 Äq. KHMDS mit  $H_4L$  und 1 Äq.  $Mo_2(OAc)_4$  umgesetzt. Das  $^1H$ -NMR Spektrum lässt auf die in Schema B2-2 dargestellte Struktur schließen.



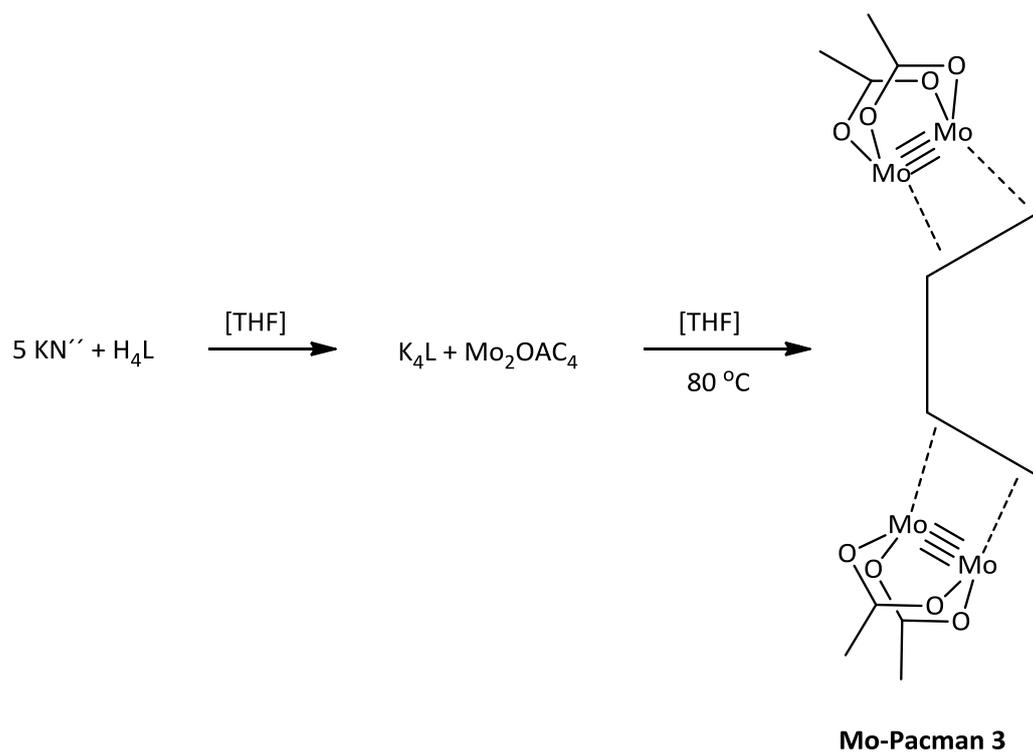
Schema B2-2: Reaktion von  $H_4L$  mit 5 Äq. KHMDS und 1 Äq.  $Mo_2(OAc)_4$ .

Die Verschiebungen und die Anzahl der Signale im  $^1H$ -NMR Spektrum für Imin-, Phenyl- und Pyrrolprotonen ist ähnlich zu den Verschiebungen für Mo-Pacman 1, was auf eine vergleichbare Struktur hinweist. Des Weiteren fehlt im  $^1H$ -NMR Spektrum von Mo-Pacman 2 das NH-Proton, wodurch auf eine vollständige Deprotonierung des Liganden geschlossen werden kann. Da die negativen Ladungen ausgeglichen werden müssen, muss ein zweites Kaliumkation an den Komplex binden. Die Tasche des Pacman-Komplexes ist bereits mit einem Kaliumkation gefüllt, weshalb das andere Kaliumkation von unten an den Komplex binden wird. Zusätzlich ist eine  $Mo_2(OAc)_2$ -Einheit (Integral = 6 => 2 Methylgruppen) am Komplex zu finden.

Abbildung B2-4:  $^1\text{H-NMR}$  von Mo-Pacman 2 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 2.2.3 Mo-Pacman 3

Um die Kaliumkationen zu ersetzen wurde  $\text{H}_4\text{L}$  mit 5 Äq.  $\text{KHMDs}$  und 2 Äq.  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$  versetzt.



Schema B2-3: Synthese von Mo-Pacman 3.

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum lässt auf die in Schema B2-3 dargestellte Struktur schließen. Es zeigt sich ein ähnlich symmetrischer Komplex wie für Verbindung Mo-Pacman 1 und Mo-Pacman 2 durch die gleiche Anzahl der Signale und ähnliche Verschiebungen. Der Hinweis für die Koordination von 2  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_2$ -Einheiten gibt die Verschiebung bei  $\delta = 2.49$  und  $2.46$  ppm mit einem Integral von insgesamt 12 (4 Methylgruppen) und dem Fehlen des NH-Protons.

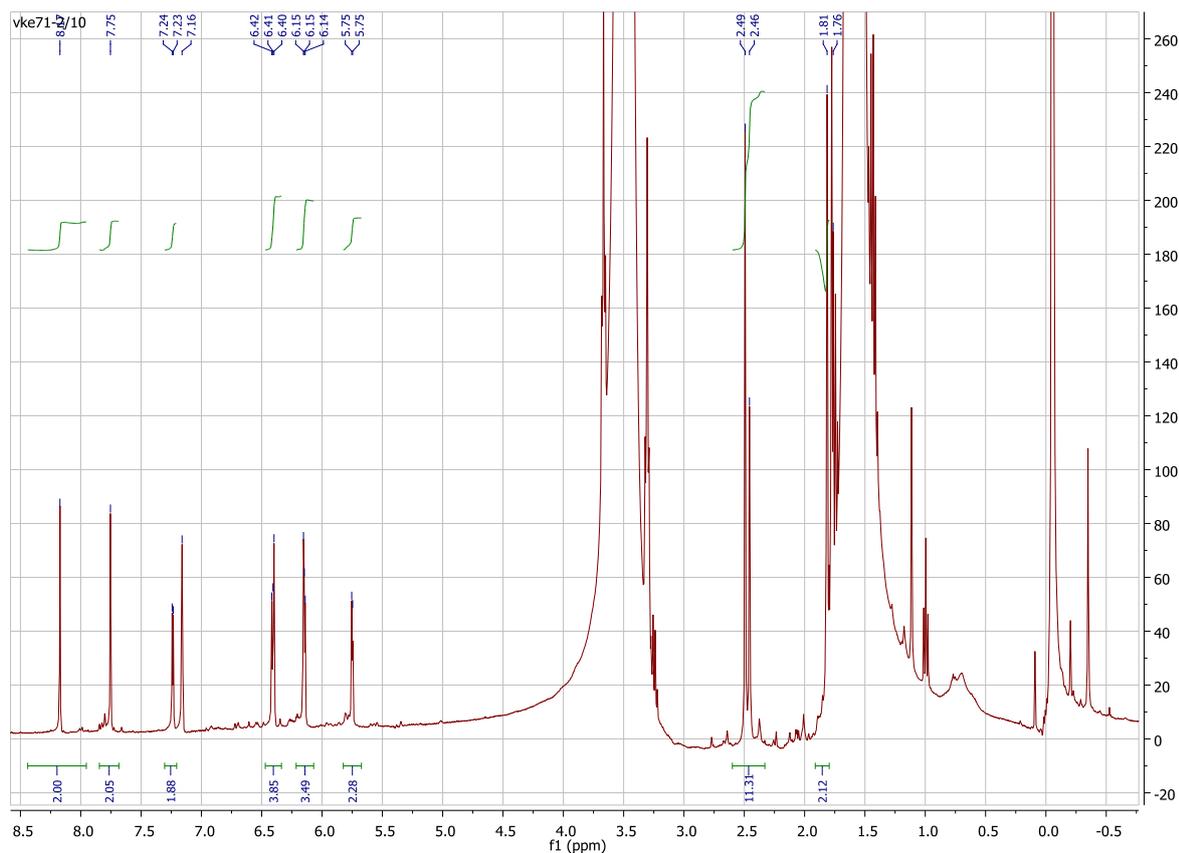


Abbildung 2-5:  $^1\text{H-NMR}$  von Mo-Pacman 3 in THF mit einigen Tropfen  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

## Fazit

Es war möglich verschiedene Molybdän-Pacman Komplexe zu synthetisieren, wenn auch in einer anderen Form als erwartet. Man hatte sich erhofft, eine Pacman-Konformation zu erhalten mit einer Mo-Mo-Einheit (alle 4 Acetatgruppen ersetzt durch Stickstoffe der Imin- und Pyrrolgruppen) im Hohlraum des Liganden und einer daraus resultierenden Schwächung der Mo-Mo-Vierfachbindung. Da jedoch in der erhaltenen Verbindung eine Schwächung der Mo-Mo-Vierfachbindung nicht gewährleistet werden konnte, sind diese Komplexe für die Aktivierung von  $\text{N}_2$  nicht geeignet.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Allgemeine Arbeitstechniken

#### 3.1.1 Schutzgastechnik

Umsetzungen mit Luft und Feuchtigkeitssensiblen Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre in standardisierten, geschlossenen Glasapparaturen oder Young-NMR Röhrchen in einem Handschuhkasten ausgeführt. Als Schutzgas diente Schweißargon 4.6 der Firma Messer-Griesheim. Dieses wurde mit ca. 0.1 bar Überdruck in die Apparaturen geleitet. Die Arbeiten erfolgten an einer Vakuumanlage, welche über zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen an eine Öldrehschieberpumpe der Fa. Edwards (Endvakuum:  $10^{-3}$  mbar) angeschlossen war.

#### 3.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Trockene Lösungsmittel wurde aus einer Grubbs-Anlage bezogen und unter Schutzgas gelagert. Die Kontrolle des Restwassergehaltes erfolgte durch coulometrische Karl-Fischer-Titration in einem Titrierstand DL39 der Fa Mettler-Toledo.

H<sub>4</sub>L wurde nach Literatur bekannter Vorschrift hergestellt.<sup>[118]</sup> Die restlichen in dieser Arbeit verwendeten Ausgangssubstanzen wurden bezogen von den Sigma-Aldrich, Acros Organics und ABCR. Sie wurden, wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

## 3.2 Analytik

### 3.2.1 Röntgenstrukturanalyse

Kristallographische Messungen und Strukturverfeinerungen wurden von Charlotte Stevens an der Universität Edinburgh durchgeführt.

### 3.2.2 NMR Spektroskopie

NMR Spektren wurden auf einem Bruker Avance 400 oder Avance DPX 400 bei folgenden Messfrequenzen aufgenommen:  $^1\text{H}$  bei 400.13 MHz und  $^{13}\text{C}$  bei 100.61 MHz. Chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und wurden auf das verbleibende Lösungsmittelsignal im  $^1\text{H}$  NMR oder den natürlichen im Lösungsmittel vorhandenen  $^{13}\text{C}$  im  $^{13}\text{C}$  NMR referenziert. Signalmultiplizitäten sind angegeben als s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett).

## 3.3 Darstellung von Tetrakisacetatodimolybdän $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$

2.0 g (7.5 mmol) Molybdänhexacarbonyl wurden in 100 mL Eisessig und 10 mL Essigsäureanhydrid gelöst und anschließend unter Schlenkbedingungen unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 h entstanden Nadeln, während die Farbe der Lösung von gelb nach braun-gelb umschlägt. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt, das Produkt filtriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 46 % (1.5 g, 3.5 mmol) als gelber Feststoff erhalten.

## 3.4 Darstellung von Decakis(acetonitril)dimolybdän(II) tetrafluoroborat $\text{Mo}_2(\text{NCCH}_3)_8 + [\text{ax-CH}_3\text{CN}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

1.2 g (2.8 mmol) Tetrakisacetatodimolybdän  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$  wurden in einer Mischung aus 20 mL Acetonitril und 100 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 6 mL  $\text{H}[\text{BF}_4]$  in Diethylether (85%) gegeben. Die rote Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 40 min unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe änderte sich von rot zu violett

nach blau. Der entstandene Feststoff wurde ab filtriert, mit Dichlormethan (4x10mL) und Diethylether (3x10 mL) gewaschen und für 8 h bei 35 °C unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 96% (2.24 g, 2.6 mmol) als blauer Feststoff erhalten.

### 3.5 Reaktion von H<sub>4</sub>L mit Molybdän-Vorstufen

Alle Reaktionen des Liganden H<sub>4</sub>L mit den Molybdän-Vorstufen wurden im NMR Maßstab durchgeführt und in einem Young NMR zur Reaktion gebracht.

Generelles Vorgehen:

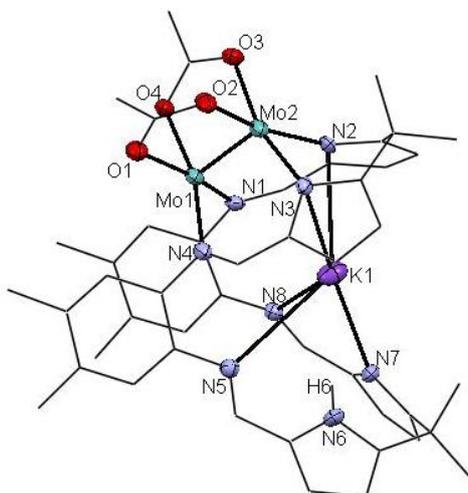
Im Handschuhkasten wurde ein Young-NMR mit 10 mg (0.015 mmol, 1 Äq.) H<sub>4</sub>L, 0.4 mL THF und einigen Tropfen C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bestückt. Anschließend wurden 4 bzw. 5 Äq. Base hinzugefügt und für ca. 5 min zur Reaktion gebracht. Danach wurden 0.5, 1 oder 2 Äq. der entsprechenden Molybdänvorstufe hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch reagierte bei Raumtemperatur bzw. für einige Tage bei 80 °C. Der Reaktionsverlauf wurde mittels NMR Spektroskopie nachverfolgt. Kristalle wurden mittels Überschichten mit Hexan erhalten.

Tabelle B 3-1: Einwaagen von KN'' und Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> sowie Beobachtungen.

Verbindung	KN'' m (mg) n(mmol)	Äq.	Mo <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> m (mg) n(mmol)	Äq.	Reaktions- bedingungen	Beobachtung
Mo-Pacman 1	12 0.06	4	6.5 0.015	1	80 °C, 24 h	grüne Lösung
Mo-Pacman 2	15 0.075	5	6.5 0.015	1	80 °C, 24 h	grüne Lösung
Mo-Pacman 3	15 0.075	5	13 0.03	2	80 °C, 24 h	grüne Lösung

**Mo-Pacman 1:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Benzene-*d*<sub>6</sub>): δ = 13.88 (s, 1H), 8.06 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.14 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 6.70 (dd, *J* = 3.4, 1.2 Hz, 2H), 6.63 (s, 2H), 6.40 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 6.38

(dd,  $J = 3.4, 1.0$  Hz, 2H), 6.11 (s, 2H), 2.37 (s, 6H), 1.58 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 0.21 (d,  $J = 1.4$  Hz, 5H), -0.43 (s, 3H).



Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>59</sub> KMo <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	1163.11 g/mol
Temperatur der Messung (K)	170
Wellenlänge	0.7107
Kristallgröße	0.23 x 0.16 x 0.05 mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	a = 8.456(5) Å b = 13.785(5) Å c = 23.553(5) Å $\alpha = 94.857(5)^\circ$ $\beta = 95.020(5)^\circ$ $\gamma = 95.064(5)^\circ$
Volumen	2712(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Dichte (berechnet)	1.424 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.593 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1196
Thetawinkel der Messung	2.98° < $\theta$ < 20.81°

Indizes	$-8 < h < 8; -13 < k < 13; -23 < l < 23$
Aufgenommene Reflexe	23509
Unabhängige Reflexe	5686
Vollständigkeit bis $\Theta = 20.81^\circ$	99.7 %
Verfeinerungsmethode	Gesamtmatrixverfeinerung von $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	5686 / 0 / 668
Gütefaktor für $F^2$	1.071
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0477; wR2 = 0.0882
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0747; wR2 = 0.0973
Restelektronendichte min./ max.	-0.453 / 0.539 $e/\text{Å}^3$
Max. und min. Transmission	0.901 und 0.716

**Mo-Pacman 2:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Benzene- $d_6$ ):  $\delta = 8.31$  (d,  $J = 12.7$  Hz, 1H), 8.06 (s, 0H), 7.81 (d,  $J = 14.5$  Hz, 1H), 7.47 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 6.95 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.71 – 6.56 (m, 4H), 6.39 (dd,  $J = 6.3, 3.5$  Hz, 2H), 6.08 (d,  $J = 26.5$  Hz, 2H), 2.40 (s, 5H), 2.29 – 2.24 (m, 2H), 1.96 (s, 2H), 1.85 (d,  $J = 12.8$  Hz, 1H), 1.75 – 1.66 (m, 3H), 1.58 (s, 3H).

**Mo-Pacman 3:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Benzene- $d_6$ ):  $\delta = 13.87$  (s, 0H), 8.29 (s, 1H), 8.06 (s, 0H), 7.80 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H), 7.48 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.75 – 6.56 (m, 4H), 6.39 (dd,  $J = 7.6, 3.3$  Hz, 2H), 6.08 (d,  $J = 33.8$  Hz, 2H), 2.38 (d,  $J = 9.9$  Hz, 7H), 1.97 (s, 2), 1.89 – 1.82 (m, 3H), 1.70 (s, 2H), 1.59 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3H), 1.51 (s, 1H).

### 3.6 Radikalischer Mechanismus

10 mg  $\text{H}_4\text{L}$  (0.015 mmol, 1.0 Äq.) werden in 0.4 mL THF und einigen Tropfen  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Es wurden 12 mg  $\text{KN}''$  (0.060 mmol, 4.0 Äq.) sowie 9.0 mg Dihydroantracen (0.015 mg 1.0 Äq.) zugegeben. Nach 15 min Reaktionszeit wurden 6.5 mg  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$  (0.015 mmol, 1.0 Äq) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt.

## Literaturverzeichnis

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, in *Green Chem. Theory Pract. Oxford Univ. Press New York*, **1998**, p. 30.
- [2] K. Shanab, C. Neudrofer, E. Schrimmer, H. Spreitzer, *From Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 1179.
- [3] M. B. Gawande, V. D. B. Bonifácio, R. Luque, P. S. Branco, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5522–51.
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A Chem* **1997**, *116*, 27–33.
- [5] H. Bach, W. Gick, E. Wiebus, B. Cornils, *Prepr. 8th ICC, Vol. V, Berlin* **1984**, 417.
- [6] B. Cornils, J. Falbe, *Proc. 4th Int. Symp. Homog. Catal., Leningr.* **1984**, 487.
- [7] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177.
- [8] J. N. Israelachvili, in *Intermol. Surf. Forces, 2nd. Ed.*, **1992**, p. 368.
- [9] K. Köhler, H. Schuchmann, *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren Und Anwendungen*, Behr's Verlag, **2012**.
- [10] L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Chemistry* **2012**, *18*, 14352–8.
- [11] M. P. Ruiz, J. Faria, M. Shen, S. Drexler, T. Prasomsri, D. E. Resasco, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 964–74.
- [12] C. Li, Z. Jiang, J. Gao, Y. Yang, S. Wang, F. Tian, F. Sun, X. Sun, P. Ying, C. Han, *Chemistry* **2004**, *10*, 2277–80.
- [13] Y. Zhang, H. Lü, L. Wang, Y. Zhang, P. Liu, H. Han, Z. Jiang, C. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *332*, 59–64.
- [14] H. Lü, J. Gao, Z. Jiang, Y. Yang, B. Song, C. Li, *Chem. Commun.* **2007**, 150–2.
- [15] J. Faria, M. P. Ruiz, D. E. Resasco, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2359–2364.
- [16] X. Yang, X. Wang, C. Liang, W. Su, C. Wang, Z. Feng, C. Li, J. Qiu, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2278–2281.

- [17] P. Zapata, J. Faria, M. P. Ruiz, R. E. Jentoft, D. E. Resasco, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8570–8.
- [18] S. Otto, J. B. F. N. Engberts, J. C. T. Kwak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9517–9525.
- [19] K. Manabe, Y. Mori, T. Wakabayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7202–7207.
- [20] K. Manabe, Y. Mori, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2537–2544.
- [21] F. Yan, J. Texter, *Chem. Commun.* **2006**, 2696–8.
- [22] J. P. Claverie, S. Viala, V. Maurel, C. Novat, *Macromolecules* **2001**, *34*, 382–388.
- [23] A. Takasu, A. Takemoto, T. Hirabayashi, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 6–9.
- [24] K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5836–5840.
- [25] K. Manabe, X. M. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10101–2.
- [26] C. Yu, L. Fan, J. Yang, Y. Shan, J. Qiu, *Chemistry* **2013**, *19*, 16192–5.
- [27] L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Chemistry* **2012**, *18*, 14352–8.
- [28] W. Zhai, G. Li, P. Yu, L. Yang, L. Mao, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15183.
- [29] S. a Cochrane, Z. Huang, J. C. Vederas, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 630–9.
- [30] A. Bouriazos, S. Sotiriou, P. Stathis, G. Papadogianakis, *Appl. Catal. B* **2014**, *150-151*, 345–353.
- [31] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441.
- [32] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318.
- [33] W. A. Herrmann, J. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl* **1988**, *27*, 394.
- [34] W. A. Herrmann, A. M. J. Rost, J. K. M. Mitterpleininger, N. Szesni, S. Sturm, R. W. Fischer, F. E. Kühn, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 7440–7442.
- [35] J. K. M. Mitterpleininger, N. Szesni, S. Sturm, R. W. Fischer, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3929–3934.
- [36] J. Mitterpleininger, *Doktorarbeit*, *Tech. Univ. München* **2008**.

- [37] E. Tosh, J. K. M. Mitterpleininger, A. M. J. Rost, D. Veljanovski, W. a. Herrmann, F. E. Kühn, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1296.
- [38] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem* **1989**, *372*, 371–389.
- [39] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem* **1989**, *372*, 351–370.
- [40] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, M. U. Rauch, J. D. G. Correia, G. Artus, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2914–2920.
- [41] W. A. Herrmann, J. D. G. Correia, M. U. Rauch, G. R. J. Artus, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal.* **1997**, *118*, 33.
- [42] W. A. Herrmann, K. Oefele, M. Elison, F. E. Kuehn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem* **1994**, *480*, C7.
- [43] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, M. R. Mattner, G. R. J. Artus, M. R. Geisberger, J. D. G. Correia, *J. Organomet. Chem* **1997**, *538*, 203.
- [44] S. A. Hauser, V. Korinth, E. Herdtweck, M. Cokoja, W. a. Herrmann, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4083–4090.
- [45] Z. Xu, M.-D. Zhou, M. Drees, H. Chaffey-Millar, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6812–22.
- [46] M.-D. Zhou, S.-L. Zang, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2473–2477.
- [47] M.-D. Zhou, J. Zhao, J. Li, S. Yue, C.-N. Bao, J. Mink, S.-L. Zang, F. E. Kühn, *Chemistry (Easton)*. **2007**, *13*, 158–66.
- [48] P. Ferreira, W. M. Xue, E. Bencze, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5834–41.
- [49] P. Altmann, M. Cokoja, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *701*, 51–55.
- [50] F. E. Kühn, A. M. Santos, P. W. Roesky, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, C. Di Valentin, N. Rösch, *Chem. - A Eur. J.* **1999**, *5*, 3603–3615.
- [51] S. M. Nabavizadeh, M. Rashidi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 351–7.
- [52] S. M. Nabavizadeh, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4204–8.
- [53] S. M. Nabavizadeh, A. Akbari, M. Rashidi, *Dalton Trans.* **2005**, 2423–7.

- [54] W.-D. Wang, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11335–11341.
- [55] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641.
- [56] W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Möller, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2545.
- [57] J. H. Espenson, Z. Zhu, T. H. Zauche, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1191.
- [58] W. A. Herrmann, J. P. Zoller, R. W. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 404.
- [59] R. W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J. T. Wearing, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 805.
- [60] H. Tan, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 467.
- [61] H. R. Tetzlaff, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 881.
- [62] K. A. Vassell, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5491.
- [63] T. H. Zauche, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6827.
- [64] J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189–6190.
- [65] C. Coperet, H. Adolfsson, K. B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565–1566.
- [66] F. E. Kühn, A. Scherbaum, W. a. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4149–4164.
- [67] A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3969–3976.
- [68] J. H. Espenson, *Chem. Commun.* **1999**, 479–488.
- [69] F. N. Hosseini, S. M. Nabavizadeh, G. Azimi, *J. Solution Chem.* **2013**, *42*, 2137–2148.
- [70] V. W. A. Herrmann, R. K. Fischer, W. Scherer, R. Monika, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209.
- [71] M. M. Abu-Omar, P. J. Hansen, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4966–4974.
- [72] K. A. Brittingham, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 744–750.
- [73] A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *117*, 9234.

- [74] J. H. Espenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 479.
- [75] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 243.
- [76] C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197–3246.
- [77] P. Altmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4032–4035.
- [78] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 293–295.
- [79] H. Adolfsson, A. Converso, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3991–3994.
- [80] H. Adolfsson, C. Copéret, J. P. Chiang, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8651.
- [81] S. Yamazaki, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2109–13.
- [82] S. Köstlmeier, V. A. Nasluzov, W. A. Herrmann, N. Rösch, *Organometallics* **1997**, *16*, 1786–1792.
- [83] F. E. Kühn, A. M. Santos, P. W. Roesky, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, C. Di Valentin, N. Rösch, *Chem. - A Eur. J.* **1999**, *5*, 3603–3615.
- [84] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 293.
- [85] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, F. E. Kühn, J. J. Haider, R. W. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 319.
- [86] J. Arning, S. Stolte, A. Bösch, F. Stock, W.-R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chem.* **2008**, *10*, 47.
- [87] J. Filser, D. Arndt, J. Baumann, M. Geppert, S. Hackmann, E. M. Luther, C. Pade, K. Prenzel, H. Wigger, J. Arning, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1034.
- [88] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder, *Green Chem.* **2005**, *7*, 362.
- [89] M. Matzke, S. Stolte, J. Arning, U. Uebers, J. Filser, *Green Chem.* **2008**, *10*, 584.
- [90] J. Arning, M. Matzke, S. Stolte, F. Nehen, U. Bottin-Weber, A. Bösch, S. Abdulkarim, B. Jastorff, J. Ranke, *Chem. Res. Toxicol.* **2009**, *22*, 1954.
- [91] C.-A. toxicity test" "ISO 6341:2012-Water quality-Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, **2012**.

- [92] L. B. Schultz, N. H. Chehab, A. Malikzay, T. D. Halazonetis, *J. Cell Biol.* **2000**, *151*, 1381.
- [93] Y. Xiong, J. Xu, W. Shan, Z. Lou, D. Fang, S. Zang, G. Han, *Bioresour. Technol.* **2013**, *127*, 464.
- [94] C. Tzvetkova, O. Bozhkov, *Recent Adv. Environ. Ecosyst. Dev. World Sci. Eng. Acad. Soc.* **2009**, 123.
- [95] E. P. Rogakou, C. Boon, W. M. Bonner, *J. Cell Biol.* **1999**, 905.
- [96] T. T. Paull, E. P. Rogakou, V. Yamazaki, C. U. Kirchgessner, M. Gellert, W. M. Bonner, *Curr. Biol.* **2000**, *10*, 886.
- [97] J. Arning, S. Stolte, A. Bösch, F. Stock, W.-R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chem.* **2008**, *10*, 47.
- [98] K. Musilek, J. Roder, M. Komloova, O. Holas, M. Hrabínová, M. Pohanka, V. Dohnal, V. Opletalová, K. Kuca, Y.-S. Jung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 150.
- [99] Holl R., *WO 2009 / 13804* **2009**.
- [100] M. Crucianelli, R. Saladino, F. De Angelis, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 524–40.
- [101] S. Yamazaki, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9884–8.
- [102] S. Yamazaki, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9253–9257.
- [103] H. Kunkely, T. Turk, W. A. Herrmann, A. Vogler, *Organometallics* **1991**, *10*, 2090–2092.
- [104] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, S. A. Taghavi, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2087–2095.
- [105] S. A. Taghavi, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, A. R. Khosropour, V. Ahmadi, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2244–2252.
- [106] I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, H. Aliyan, V. Mirkhani, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2365–2374.
- [107] K. R. Jain, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5532–5540.
- [108] M. Herbert, A. Galindo, F. Montilla, *Organometallics* **2009**, *28*, 2855–2863.
- [109] W. J. Peard, R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1593.
- [110] S. Schmidbaur, Hubert; Mair, Angelika; Mueller, Gerhard; Lachmann, Joachim; Gamper, *Z. Naturforsch. B.* **1991**, *46*, 912–918.

- [111] J. P. Collmann, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchinson, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl* **1994**, *33*, 1537.
- [112] P. D. Harvey, C. Stern, C. P. Gros, R. Guilard, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 401.
- [113] J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Prog. Inorg. Chem* **2007**, *55*, 483.
- [114] J. Rosenthal, T. D. Lockett, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6546.
- [115] J. P. Collmann, H. T. Fish, P. S. Wagenknecht, D. A. Tyvoll, L.-L. Chang, T. A. Eberspacher, J. T. Braumann, B. J. W., L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6746.
- [116] W. Ciu, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8266.
- [117] J. B. Love, *Chem. Commun.* **2009**, 3154–65.
- [118] G. Givaja, M. Volpe, J. W. Leeland, M. A. Edwards, T. K. Young, S. B. Darby, S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. Woloka, et al., *Chem.-Eur. J* **2007**, *13*, 3707.
- [119] G. Givaja, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2005**, 4423.
- [120] M. Volpe, S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 273–280.
- [121] E. Askarizadeh, S. B. Yaghoob, D. M. Boghaei, A. M. Z. Slawin, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 710–2.
- [122] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719–31.