

Technische Universität Kaiserslautern

Fachbereich Chemie

**Funktionalisierte mesoporöse Hybridmaterialien als Träger katalytisch
aktiver Zentren sowie von redoxaktiven Phenothiazinen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern zur Verleihung des
akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D 386



vorgelegt von

Dipl.-Chem. Björn Schäfgen

angefertigt im Arbeitskreis von

Prof. Dr. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. August 2019

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Manolikakes

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Kubik

„And I'm looking at a blank page now /
should I fill it up with words somehow?“

Steven John Wilson
aus: Mellotron Scratch (2005)

PROMOTIONSKOMMISSION

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2015 bis Juli 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel am Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Promotionskommission

- Vorsitzender: Prof. Dr. G. Manolikakes
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Kubik

Dekan: Prof. Dr. W. R. Thiel

Termin der wissenschaftlichen Aussprache: 29. August 2019

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Björn Schäfgen, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Funktionalisierte mesoporöse Hybridmaterialien als Träger katalytisch aktiver Zentren sowie von redoxaktiven Phenothiazinen“

eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Zitate aus der Literatur wurden hierbei kenntlich gemacht. Kooperationsprojekte sind als solche gekennzeichnet und die Mitarbeiter genannt. Die Arbeit liegt weder in gleicher noch in ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor. Die elektronische Fassung dieser Arbeit ist mit der gedruckten Ausgabe identisch, wobei der Anhang (Kapitel 8) in der gedruckten Ausgabe in Form einer Daten-CD beigelegt ist.

Kaiserslautern, den.....

.....
(Björn Schäfgen)

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

B. Schäfgen, O. D. Malter, E. Kaigarula, A. Schüßler, S. Ernst, W. R. Thiel,
„A Brønsted acid functionalized periodic mesoporous organosilica and its application in
catalytic condensation and THP protection/deprotection reactions“,
Microporous Mesoporous Mater., **2017**, 251, 122–128.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. W. R. Thiel für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen, sowie für die Bereitstellung des interessanten und auch herausfordernden Themas. Darüber hinaus danke ich ihm für die Betreuung, die anregenden Diskussionen für die er stets ein offenes Ohr hatte und die daraus resultierenden Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. S. Kubik danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Arbeit und die Zeit in seinem Arbeitskreis während meiner Diplomarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Manolikakes bedanke ich mich für die Übernahme des Amtes als Prüfungsvorsitzender.

Des Weiteren möchte ich meinen Kooperationspartnern von der Universität Düsseldorf, Prof. Dr. T. J. J. Müller und M.Sc. Hilla Khelwati, danken, ohne deren synthetische Unterstützung ein wichtiger und großer Teil meiner Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Für die tatkräftige Unterstützung vor Ort und die angenehme Zeit im Labor bin ich meinen Forschungspraktikanten Ranya Saynisch, Nils Langenbahn, Patrick Gaß und Benedict Wyrwol sehr dankbar, sowie meinen Labornachbarn während meiner Promotionszeit: Benjamin Oelkers, Florian Schön, Leila Taghizadeh-Ghoochany, Jens Duppe und erneut Ranya Saynisch, meiner dauerhaftesten Labornachbarin.

Ein besonderer Dank gilt zudem den Kollegen aus der Technischen Chemie Annelies DeCuyper, Daniel Kahsnitz, Elizeus Kaigarula, Oliver Malter, Christian Roth, Axel Schübler, Johannes Schaumlöffel, Christian Wilhelm, sowie deren Chef Prof. Dr.-Ing. S. Ernst, ohne deren Hilfe weite Teile der Analytik meiner Verbindungen nicht realisierbar gewesen wäre.

Zudem danke ich Ina Berwanger für all ihre Arbeiten im Hintergrund, die dazu beigetragen haben, den Arbeitskreis am Laufen zu halten.

In diesem Zusammenhang gilt es, sowohl den Mitarbeiterinnen der Analytikabteilung, der Glasbläserei und den Mitarbeitern der Chemikalienausgabe zu danken, als auch Christiane Müller und Harald Kelm für diverse Messungen oder auch gute Ratschläge bezüglich des NMRs.

Für Korrekturen an meiner Arbeit aber auch einfach nur für ihre jahrelange Freundschaft bin ich Mark Niebergall und Anne Staut von Herzen dankbar.

Nicht zuletzt gilt ein großer Teil meiner Dankbarkeit meiner Familie, die mich während meines Studiums und auch in meiner Promotionszeit immer unterstützt hat und ohne die ich es mit Sicherheit nicht geschafft hätte, diese Zeit erfolgreich zu beenden.

Abstract

In the first part of this work five *Brønsted* acidic, mesoporous organosilicas were synthesized, four of them based on a BTEB-PMO and one based on a SBA-15 material. They showed high specific surface areas between 581 and 710 m²/g and ordered 2D hexagonal structures. Three of these materials were investigated in their properties as catalysts. While their activity in condensation reactions was moderate to little, the SO₃H-BTEB-PMO was highly active in the THP protection of isoamyl alcohol and phenol and led to total conversions after 10 min in the presence of 0.1 mol-% of the catalyst. In the corresponding deprotection reactions the activity of this material was comparable to the activity of *p*TsOH. The catalyst could be reused for several times without severe loss of activity.

In the second part of this work the SO₃H-BTEB-PMO was used to immobilize four cationic functionalized phenothiazines. The phenothiazines were all synthesized in a cooperation in the context of the DFG project TH 550/20-1 from M.Sc. Hilla Khelwati in the group of Prof. Dr. T. J. J. Müller at the HHU Düsseldorf. Following this strategy, new redox active hybrid materials with specific surface areas between 500 and 688 m²/g, a 2D hexagonal structure and loadings of phenothiazines between 167 and 243 μmol/g were obtained. The conversion to their stable radical cations was conducted by exposing them to light, where even after ten month of storage in the dark, radicals could be detected in only slighter decreased intensities. Two additional cationic functionalized phenothiazines were immobilized onto BTEB nanoparticles following the same principle as before. They showed specific surface areas of 335 and 565 m²/g and loadings of phenothiazines of 394 and 137 μmol/g respectively. The two remaining phenothiazines with triethoxysilyl functionalities were also grafted onto BTEB nanoparticles. They had to be oxidized chemically to obtain their stable radical cations. It was shown that when the cationic functionalized phenothiazines were exposed to light the environment inside the pores is essential for the high stability of these radical cations. In case of the last two hybrid materials, there was no ionic environment and therefore no stable radical cations were obtained only by exposing samples of these materials to light. The organosilicas with the grafted phenothiazines showed specific surface areas of 172 and 920 m²/g and loadings of phenothiazines of 809 and 88.9 μmol/g respectively.

The third part of this work deals with the synthesis of a *epi*-quinine-BTEB-PMO and its application in catalysis in the *Mannich* reaction of ketimines with 2,4-pentanedione as the nucleophile. High conversions between 73 and 98% and stereoselectivities between 69 and 98%

ABSTRACT

ee were obtained. The mesoporous catalyst had a specific surface area of 812 m²/g, a 2D hexagonal structure and a loading of active centers of 151 μmol/g.

In the fourth and last part of this work the possibility of incorporating vanadium and aluminium species inside the BTEB-PMO scaffold and to therefore obtain catalysts for the epoxidation of olefines was investigated. A series of materials was synthesized but all of them bared no ordered structure and were only active in the epoxidation of (*Z*)-cyclooctene.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im ersten von vier Teilen fünf *Brønsted*-saure, mesoporöse Organokieselgele synthetisiert, vier auf Basis eines BTEB-PMOs und eines auf der eines SBA-15s. Diese wiesen hohe spezifische Oberflächen zwischen 581 und 710 m²/g auf und geordnete, 2D-hexagonale Strukturen. Drei dieser Materialien wurden näher auf ihre Eigenschaft als Katalysator untersucht. Während sie in Kondensationsreaktionen geringe bis moderate Aktivität zeigten, erbrachte das SO₃H-BTEB-PMO in der THP-Schützung von Isoamylalkohol und Phenol bereits nach 10 min mit nur 0.1 mol-% Katalysator einen vollständigen Umsatz. In den entsprechenden Entschützungen war die Aktivität vergleichbar mit der von *p*TsOH. Der Katalysator konnte mehrmals regeneriert werden, ohne dabei erheblich an Aktivität zu verlieren.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das SO₃H-BTEB-PMO dazu genutzt, um vier kationisch funktionalisierte Phenothiazine zu immobilisieren. Die Phenothiazine wurden allesamt in Kooperation im Rahmen des DFG-Projekts TH 550/20-1 von M.Sc. Hilla Khelwati im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. J. J. Müller an der HHU Düsseldorf synthetisiert. So konnten neuartige, redoxaktive Hybridmaterialien mit spezifischen Oberflächen zwischen 500 und 688 m²/g, 2D-hexagonaler Struktur und Phenothiazin-Beladungen zwischen 167 und 243 μmol/g erhalten werden. Die Umwandlung in ihre stabilen Radikalkationen gelang durch gezielte Bestrahlung mit Licht, wobei selbst nach zehn Monaten Lagerung im Dunkeln noch radikalische Spezies in nur gering verminderter Intensität detektiert werden konnten. Zwei weitere, kationisch funktionalisierte Phenothiazine wurden nach demselben Prinzip auf BTEB-NP immobilisiert. Dabei besaßen die beiden Organokieselgele spezifische Oberflächen von 335 und 565 m²/g und Phenothiazin-Beladungen von 394 bzw. 137 μmol/g. Die letzten beiden Phenothiazine, diesmal mit Triethoxysilylgruppen versehen, wurden mittels Grafting auf das BTEB-NP-Gerüst aufgebracht, wobei diese chemisch oxidiert werden mussten, um stabile Radikalkationen zu erhalten. Es zeigte sich, dass bei der Bestrahlung mit Licht bei den kationisch funktionalisierten Phenothiazinen die Umgebung innerhalb der Pore für die beobachtete Stabilität der Radikalkationen essentiell ist, welche bei den gegrifteten Phenothiazinen nicht gegeben war. Die Hybridmaterialien mit den gegrifteten Phenothiazinen besaßen Oberflächen von 172 und 920 m²/g und Phenothiazin-Beladungen von 809 bzw. 88.9 μmol/g.

Der dritte Bereich beschäftigte sich mit der Synthese eines *epi*-Chinin-BTEB-PMOs für die Anwendung in der Katalyse der *Mannich*-Reaktion von Ketiminen mit dem Nucleophil 2,4-

ZUSAMMENFASSUNG

Pentandion. Dabei konnten hohe Umsätze zwischen 73 und 98%, bei Stereoselektivitäten zwischen 69 und 98% *ee*, erhalten werden. Das mesoporöse Katalysatorsystem besaß eine spezifische Oberfläche von 812 m²/g, eine 2D-hexagonale Struktur und eine Beladung an aktiven Zentren von 151 µmol/g. Der Katalysator konnte mehrmals regeneriert werden, bei leichten Einbußen im Umsatz und gleichbleibender Selektivität.

Im vierten und letzten Abschnitt wurden Möglichkeiten untersucht, Vanadium- und Aluminium-Spezies in das BTEB-PMO-Grundgerüst zu inkorporieren, um somit Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen zu erhalten. Dabei konnte eine große Anzahl an Materialien erhalten werden, die jedoch keine geordnete Struktur aufwiesen und sich lediglich in der Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten sehr aktiv zeigten.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung	V
Abstract	VII
Zusammenfassung	IX
Abkürzungsverzeichnis	XXI
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeine Einführung – Poröse Materialien	1
1.2 Mesoporöse Kieselgele	2
1.2.1 Entdeckung und Entwicklung in den 1990er Jahren	2
1.2.2 Der Sol-Gel-Prozess als grundlegender Mechanismus	3
1.2.3 Die templatvermittelte Darstellung im Detail	4
1.3 Mesoporöse Organisch/Anorganische Hybridmaterialien	8
1.3.1 Postsynthetische Modifikation (Grafting)	8
1.3.2 Kokondensation	10
1.3.3 Periodisch mesoporöse Organokieselgele	12
1.3.4 Einblick in die aktuelle Forschung	14
1.4 Vorarbeiten im AK Thiel zu mesoporösen Organokieselgelen	17
1.5 Charakterisierungsmethoden	19
1.5.1 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (MAS-NMR)	19
1.5.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	23
1.5.3 Physisorptionsmessung	25
1.5.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	29
1.5.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	29
2 Motivation & Aufgabenstellung	31
3 Ergebnisse & Diskussion	33
3.1 Sulfon- und Phosphonsäure-funktionalisierte mesoporöse Materialien und deren Anwendung als Katalysatoren	33
	XIII

INHALTSVERZEICHNIS

3.1.1	Stand der Forschung	33
3.1.2	Synthese und Optimierung eines BTEB-basierten PMOs	34
3.1.3	Funktionalisierungen des BTEB-PMOs für den Erhalt von Kieselgelen mit <i>Brønsted</i> -sauren Zentren	39
3.1.4	Funktionalisierung von SBA-15 mit <i>Brønsted</i> -sauren Zentren	52
3.1.5	Katalytische Anwendung von 4 , 7b und 11k	55
3.2	Phenothiazine ionisch auf (Organo)kieselgelen immobilisiert	64
3.2.1	Stand der Forschung	64
3.2.2	Erste Versuche zur Immobilisierung des kationischen Phenothiazins PT1 auf den BTEB-PMOs 4 und 8	65
3.2.3	Optimierung und Immobilisierung der kationischen Phenothiazine PT1–4 auf BTEB-PMO 4 und SBA-15 11k	75
3.2.4	Synthese von BTEB-Nanopartikeln als Träger der sterisch anspruchsvollen Phenothiazine PT5–8	93
3.3	Thioharnstoffverbrückte <i>epi</i> -Chinin-BTEB-PMOs für die enantioselektive Katalyse	110
3.3.1	Stand der Forschung	110
3.3.2	Synthese eines mit <i>epi</i> -Chinin-funktionalisierten BTEB-PMOs	112
3.3.3	Darstellung von Ketiminen als prochirale Substrate für die Katalyse	119
3.3.4	Katalytische Anwendung des <i>epi</i> -Chinin-BTEB-PMOs 44a	121
3.3.5	Alternative Route für den Erhalt des <i>epi</i> -Chinin-BTEB-PMOs 44b	130
3.4	V(Al)-BTEB-PMOs für die Epoxidierung von Olefinen	134
3.4.1	Stand der Forschung	134
3.4.2	Inkorporation von Vanadium in ein BTEB-PMO-Gerüst	135
3.4.3	Katalytische Anwendung der V-BTEB-PMOs 63a–65c	142
3.4.4	Zusätzliche Inkorporation von Aluminium zum Erhalt von VAl- BTEB-PMOs	150
3.4.5	Katalytische Anwendung der VAl-BTEB-PMOs 66a–70e	157

4	Zusammenfassung & Ausblick	161
5	Experimenteller Teil	175
5.1	Allgemeine Vorbemerkungen	175
5.2	Analytische Methoden	175
5.2.1	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR & MAS-NMR)	175
5.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	176
5.2.3	Stickstoffphysisorption (BET)	176
5.2.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	176
5.2.5	Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie	176
5.2.6	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)	177
5.2.7	Festkörper-Cyclovoltammetrie (CV)	177
5.2.8	Infrarotspektroskopie (IR)	177
5.2.9	Elementaranalysen (CHNS)	177
5.2.10	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgen- spektroskopie (REM & EDX)	178
5.2.11	Massenspektrometrie (HRMS, MALDI-TOF/TOF-MS, ESI-MS)	178
5.2.12	Dünnschichtchromatographie (DC)	178
5.2.13	Säulenchromatographie (SC)	178
5.2.14	Gaschromatographie (GC-FID & GC-MS)	179
5.2.15	Schmelzpunktbestimmung	179
5.2.16	Drehwertbestimmung	179
5.3	Arbeitsvorschriften	179
5.3.1	Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (1) ^[123]	179
5.3.2	Synthese von BTEB-PMO (2)	180
5.3.3	Grafting von Thiolgruppen auf BTEB-PMO (3)	181
5.3.4	Oxidation zum SO ₃ H-BTEB-PMO (4)	182
5.3.5	Grafting von Chlorgruppen auf BTEB-PMO (5)	183
5.3.6	Synthese von P(O)(OEt) ₂ -BTEB-PMO (6a/b)	184

INHALTSVERZEICHNIS

5.3.7	Synthese von P(O)(OH) ₂ -BTEB-PMO (7a/b)	186
5.3.8	Sulfonierung des BTEB-PMO-Gerüsts (8) ^[80]	187
5.3.9	Analytik von SBA-15 (9k)	188
5.3.10	Grafting von Thiolgruppen auf SBA-15 (10k)	189
5.3.11	Oxidation zum SO ₃ H-SBA-15 (11k)	190
5.3.12	Synthese von Bisphenol A (12) ^[147]	190
5.3.13	Synthese von Isoamylacetat (13)	191
5.3.14	Synthese von Ölsäureethylester (14) ^[148]	192
5.3.15	Synthese von Tetrahydro-2-(3-methylbutoxy)-2 <i>H</i> -pyran (15)	193
5.3.16	Synthese von 2-Phenoxytetrahydro-2 <i>H</i> -pyran (16)	194
5.3.17	Synthese von 1,4-Dioxaspiro[4,5]decan (17)	195
5.3.18	Generierung eines Sulfonat-BTEB-PMOs mittels Ammoniak (18)	196
5.3.19	Immobilisierung von PT1 auf 18 (19)	196
5.3.20	Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels (NO)BF ₄ auf 19 (20)	198
5.3.21	Immobilisierung von PT1 auf 8 (21)	199
5.3.22	Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels (NO)BF ₄ auf 21 (22)	200
5.3.23	Generierung eines Sulfonat-BTEB-PMOs mittels Pyridin (23)	201
5.3.24	Immobilisierung von PT1 auf 23 (24)	202
5.3.25	Immobilisierung von PT2 auf 23 (25)	203
5.3.26	Immobilisierung von PT3 auf 23 (26)	204
5.3.27	Immobilisierung von PT4 auf 23 (27)	205
5.3.28	Generierung eines Sulfonat-SBA-15s mittels Pyridin (28k)	206
5.3.29	Immobilisierung von PT1 auf 28k (29k)	207
5.3.30	Synthese von BTEB-NP (30) ^[43]	208
5.3.31	Grafting von Thiolgruppen auf BTEB-NP (31)	209
5.3.32	Oxidation zu SO ₃ H-BTEB-NP (32)	210

INHALTSVERZEICHNIS

5.3.33	Generierung von Sulfonat-BTEB-NP mittels Pyridin (33)	211
5.3.34	Immobilisierung von PT5 auf 33 (34)	212
5.3.35	Immobilisierung von PT6 auf 33 (35)	213
5.3.36	Grafting von PT7 auf BTEB-NP (36)	214
5.3.37	Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels (NO)BF ₄ auf 36 (37)	215
5.3.38	Grafting von PT8 auf BTEB-NP (38)	216
5.3.39	Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels (NO)BF ₄ auf 38 (39)	218
5.3.40	Synthese von 3-(Triethoxysilyl)propylisothiocyanat (40) ^[2021]	219
5.3.41	Synthese von NCS-BTEB-PMO (41)	220
5.3.42	Synthese des Aminchinins (42) ^[205]	221
5.3.43	Kupplung von 40 mit 42 (43)	222
5.3.44	Synthese von thioharnstoffverbrückten <i>epi</i> -Chinin-BTEB-PMOs (44a/b)	223
5.3.45	Synthese von 5-Methoxy-1-methylindolin-2,3-dion (45)	225
5.3.46	Synthese von 1,5-Dimethylindolin-2,3-dion (46)	226
5.3.47	Synthese von 1-Methylindolin-2,3-dion (47)	227
5.3.48	Synthese von 1-Methyl-5-(trifluoromethoxy)indolin-2,3-dion (48)	228
5.3.49	Synthese von 1-Methyl-5-nitroindolin-2,3-dion (49)	229
5.3.50	Synthese von ^t Butyl(triphenylphosphoranyliden)carbammat (50) ^[210]	231
5.3.51	Synthese von ^t Butyl(5-methoxy-1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)carbammat (51)	232
5.3.52	Synthese von ^t Butyl(1,5-dimethyl-2-oxoindolin-3-yliden)carbammat (52)	233
5.3.53	Synthese von ^t Butyl(1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)carbammat (53)	234
5.3.54	Synthese von ^t Butyl(1-methyl-2-oxo-5-(trifluoromethoxy)indolin-3-yliden)carbammat (54)	235

INHALTSVERZEICHNIS

5.3.55	Synthese von <i>t</i> -Butyl(1-methyl-5-nitro-2-oxoindolin-3-yliden) carbamat (55)	237
5.3.56	Synthese von (<i>R,R</i>)-Bis[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-menth-1-yl]tartrat (56) ^[212]	238
5.3.57	Synthese von 2-Chloro-(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-bis[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-menth-1-yloxy carbonyl]-1,3,2-dioxaphospholan (57) ^[212]	239
5.3.58	Synthese von (<i>S</i>)- <i>t</i> -Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-5-methoxy-1-methyl-2-oxoindolin-3-yl)carbamate (58)	240
5.3.59	Synthese von (<i>S</i>)- <i>t</i> -Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1,5-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)carbamate (59)	241
5.3.60	Synthese von (<i>S</i>)- <i>t</i> -Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1-methyl-2-oxoindolin-3-yl)carbamate (60)	242
5.3.61	Synthese von (<i>S</i>)- <i>t</i> -Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1-methyl-2-oxo-5-(trifluoromethoxy)indolin-3-yl)carbamate (61)	243
5.3.62	Synthese von (<i>S</i>)- <i>t</i> -Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1-methyl-5-nitro-2-oxoindolin-3-yl)carbamate (62)	245
5.3.63	Synthese und verschiedene Kalzinierungen des V-BTEB-PMOs V1 (63a/b/c)	246
5.3.64	Synthese und verschiedene Kalzinierungen des V-BTEB-PMOs V2 (64a/b/c)	248
5.3.65	Synthese und verschiedene Kalzinierungen des V-BTEB-PMOs V3 (65a/b/c/d)	251
5.3.66	Synthese des VAl-BTEB-PMOs V1 (66a)	254
5.3.67	Synthese des VAl-BTEB-PMOs V2 (67a)	255
5.3.68	Synthese des VAl-BTEB-PMOs V3 (68a)	255
5.3.69	Synthese und verschiedene Kalzinierungen des VAl-BTEB-PMOs V4 (69a/b/c/d/e)	256
5.3.70	Synthese und verschiedene Kalzinierungen des VAl-BTEB-PMOs V5 (70a/b/c/d/e)	259

5.4	Katalyseexperimente	263
5.4.1	Katalyse vermittelt durch die Materialien 4 , 7b und 11k mit <i>Brønsted</i> -sauren Zentren	263
5.4.1.1	Kondensation von Phenol und Aceton	263
5.4.1.2	Veresterung von Isoamylalkohol mit Essigsäure und Ethanol mit Ölsäure	264
5.4.1.3	THP-Schützungs/Entschützungs von Isoamylalkohol und Phenol	264
5.4.1.4	Acetalisierung von Cyclohexanon mit Ethylenglykol	264
5.4.2	Katalyse vermittelt durch die PMOs 44a und 44b mit chiralem thioharnstoffverbrücktem <i>epi</i> -Chinin-Zentrum	265
5.4.2.1	<i>Mannich</i> -Reaktion der Ketimine 51–55 mit 2,4-Pentandion	265
5.4.3	Katalyse vermittelt durch V-BTEB-PMOs 63a/b/c , 64a/b/c und 65a/b/c/d sowie durch VAl-BTEB-PMOs 66a , 67a , 68a , 69a/b/c/d/e und 70a/b/c/d/e	265
5.4.3.1	Epoxidierung von Olefinen mit TBHP	266
6	Literaturverzeichnis	267
7	Lebenslauf	279
8	Anhang	280
8.1	NMR-Spektren	280
8.2	XRD-Diagramme	374
8.3	TGA-Messungen	375
8.4	UV/Vis-Spektren	391
8.5	ESR-Spektren	401
8.6	Voltammetrie-Messungen	401
8.7	IR-Spektren	404
8.8	REM-Aufnahmen	447
8.9	EDX-Aufnahmen	470

8.10 Response Faktoren

476

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>eng.</i> arbitrary unit
Abb.	Abbildung
AcOH	Essigsäure
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
akt.	aktiv
aliph.	aliphatisch
aq.	<i>eng.</i> aqueous (wässrig)
Äq.	Äquivalent
ar.	aromatisch
ATR	<i>eng.</i> attenuated total reflection
BET	<i>Brunnauer-Emmet-Teller</i>
BIH	1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazolin
BJH	<i>Barret-Joyner-Hallenda</i>
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Bs	Brosyl
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTEBP	4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl
BTME	1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
BPy	Bipyridin
CAN	Ammoniumcer(IV)nitrat
<i>m</i> CBPA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
chem.	chemisch
COSY	<i>eng.</i> correlation spectroscopy
CP	<i>eng.</i> cross polarisation
CPB	Cetylpyridiniumbromid
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
C ₄₈ TAB	Distearyl tetramethyldodecyldiammoniumdibromid
CV	Cyclovoltammetrie
d	Deuterierungsgrad
d	Dublett (¹ H-NMR-Spektroskopie)
DC	Dünnschichtchromatographie

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCD	Dicyandiamid
DCM	Dichlormethan
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
2,5-DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DHP	Dihdropyran
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMF-TEOA	Dimethylformamid-Triethanolamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPA	Diphenylphosphorylazid
<i>E</i>	entgegen
<i>ee</i>	<i>eng.</i> enantiomeric excess
EDX	<i>eng.</i> energy dispersive X-ray
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Extr.	Extraktion
F127 [®]	Poly(ethylenglykol)- <i>block</i> -poly(propylenglykol)- <i>block</i> -poly(ethylenglykol), <i>M</i> ≈ 12.500
FG	funktionelle Gruppe
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
gegr.	gegrftet
geord.	geordnet
HBpin	Pinacolboran
HFC	[(1 <i>R</i>)-3-(Heptafluorobutanoyl)campherat]
HMBC	<i>eng.</i> hetero multiple bond correlation
HMS	<i>eng.</i> hexagonal mesoporous silica
HMQC	<i>eng.</i> heteronuclear multiple quantum correlation
HRMS	<i>eng.</i> high resolution mass spectroscopy

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	kalziniert
Kalz.	Kalziniierung
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
KPG	kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
L	<i>lat.</i> laevus, links
Lsg.	Lösung
m	Multipllett (¹ H-NMR-Spektroskopie)
m	<i>eng.</i> medium (Infrarot-, UV/Vis-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie)
M	molar
MALDI	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung
MAS	<i>eng.</i> magic angle spinning
MCM	<i>eng.</i> mobile composition of matter
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
3-MPTS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
MS	Massenspektrometrie
MSM	<i>eng.</i> mesoporous silica materials
n.d.	nicht detektiert
NIR	Nahinfrarot
NLDFT	<i>eng.</i> non-local density functional theory
NMR	<i>eng.</i> nuclear magnetic resonance
NP	Nanopartikel
ODH	<i>eng.</i> oxidative dehydrogenation
okta.	oktaedrisch
OLED	<i>eng.</i> organic light emitting diode
OTf ⁻	Triflattanion
P123 [®]	Poly(ethylenglycol)- <i>block</i> -poly(propylenglykol)- <i>block</i> -poly(ethylenglykol), M ≈ 5.800
PES	Peroxyessigsäure
PET	photoinduzierter Elektronentransfer

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

PMO	periodisch mesoporöses Organokieselgel
PT	Phenothiazin
Py	Pyridin
q	Quartett (¹ H-NMR-Spektroskopie)
Q ^{1/2/3/4}	quaternäres Silizium mit einem Rest R, das mit ein, zwei, drei oder vier Alkoxy- oder Aryloxyresten verbunden ist
R	organischer Rest
<i>R</i>	<i>lat.</i> rectus, rechts
<i>Re</i>	<i>lat.</i> rectus, rechts
rad.	radikalisch
regen.	regeneriert
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (¹ H-NMR-Spektroskopie)
s	<i>eng.</i> strong (Infrarot-, UV/Vis-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie)
<i>S</i>	<i>lat.</i> sinister, links
SBA	<i>eng.</i> Santa Barbara (type of material)
SC	Säulenchromatographie
t	Triplett (¹ H-NMR-Spektroskopie)
T ^{1/2/3}	tertiäres Silizium mit einem Rest R, das mit ein, zwei oder drei Alkoxy- oder Aryloxyresten verbunden ist
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TEOS	Tetraethylorthosilikat
tetr.	tetraedisch
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
TLCT	<i>eng.</i> true liquid crystal templating
TMS	Trimethylsilyl
TOF	<i>eng.</i> turnover frequency (Katalyse)
TOF	<i>eng.</i> time of flight (Massenspektrometrie)
Ts	Tosyl
UV	Ultraviolett
UV-Vis	Spektralbereich im ultravioletten und sichtbaren Bereich, $\lambda = 170\text{--}800\text{ nm}$

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

w	<i>eng.</i> weak (Infrarot-, UV/Vis-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie)
X	Halogenid
XRD	<i>eng.</i> X-ray diffraction
Z	zusammen

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einführung – Poröse Materialien

Im Alltag begegnen uns regelmäßig Materialien mit einer porösen Beschaffenheit: alle Arten von Schwämmen, verschiedene Steinsorten wie zum Beispiel Bims- oder auch Ziegelsteine, Kaffeefilter, sowie der Dämmstoff Styropor, welcher bereits seine poröse Eigenschaft, kombiniert mit dem Ausgangsstoff Styrol, im Namen trägt. Bei dieser Betrachtung fällt schnell auf, dass Porosität sowohl in der Natur als auch bei der Herstellung künstlicher Materialien eine große Rolle spielt.

Poröse Materialien lassen sich der IUPAC folgend in drei unterschiedliche Klassen einteilen: Mikroporen besitzen einen Durchmesser unterhalb von 2 nm, als Mesoporen werden Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm bezeichnet, und alle Porengrößen oberhalb von 50 nm sind den Makroporen zugehörig (Abb. 1.1).^[1] Daneben sind die Porenradienverteilung (eng oder breit) und die Anordnung der Poren zueinander (periodisch / zufällig / isoliert / verbunden) charakteristische Merkmale poröser Materialien.

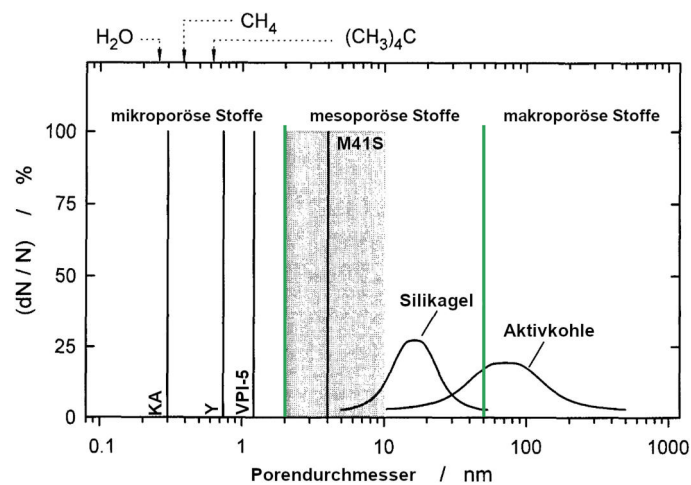


Abb. 1.1 Beispiele für Porenradienverteilungen in mikro-, meso- und makroporösen Stoffen.^[2] KA ist die Kalium-Form des Y-Zeoliths, Y steht für den Y-Zeolith, VPI-5 für mikroporöses Aluminophosphat, M41S für eine mesoporöse Materialfamilie. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Elsevier aus der zitierten Quelle übernommen (Copyright 2000).

Die bekanntesten Vertreter für Feststoffe mit Mikroporen sind die Zeolithe. Dabei handelt es sich um dreidimensionale, periodisch strukturierte Alumosilikate mit der Formel $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, die seit dem Beginn ihrer synthetischen Herstellung in den 1950er Jahren weit verbreitete Anwendung in der Industrie finden.^[3,4] Hier spielt vor allem die hohe innere Oberfläche die entscheidende Rolle für die Bandbreite der Anwendungen. So werden Zeolithe etwa beim Entparaffinieren von höhersiedenden Erdölfraktionen, als Katalysatoren im

Mobil/Badger-Prozess zur Herstellung von Ethylbenzol oder als Adsorbentien für die Entfernung von Farbstoffen aus Wasser verwendet.^[5-7] In Summe existieren bis heute über 150 verschiedene Zeolithe, sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs. Bekannte Vertreter sind dabei die künstlich hergestellten Zeolithe Y und ZSM-5 sowie der natürlich vorkommende Faujasit. Neben den Vorteilen dieser Materialklasse wie thermische Stabilität, einfache Regenerierbarkeit, Abfallminimierung und die durch die AlO_4 -Tetraeder vorhandene Azidität, ergeben sich durch die Mikroporosität auch diverse Nachteile. So sind Zeolithe anfällig für ein Verstopfen der Poren durch irreversible Adsorption von Edukten beziehungsweise Produkten oder sterische Blockade durch größere Nebenprodukte.^[8] Zudem ist die Bandbreite an einsetzbaren Edukten in der Katalyse aufgrund des geringen Durchmessers der Poren stark beschränkt.^[9] Die Entwicklung von Materialien mit größeren Poren war daher die logische Konsequenz und wurde entsprechend eingehend betrieben.^[10-13]

1.2 Mesoporöse Kieselgele

1.2.1 Entdeckung und Entwicklung in den 1990er Jahren

Die ersten mesoporösen Stoffe konnten 1990 von *Yanagisawa* et al. unter Verwendung von Alkyltrimethylammoniumsalzen als Template synthetisiert werden.^[14] Für den Erhalt geordneter Materialien zeigte sich die Verwendung von strukturdirigierenden Agenzien, sogenannten Templaten, als unverzichtbar, da ansonsten nur amorphe Verbindungen erhalten werden konnten. Für die Bildung der Poren spielt bei diesen Materialien, im Gegensatz zu den Zeolithen, die Gegenwart von AlO_4 -Spezies keine Rolle, sodass es sich dabei um reine Kieselgelphasen mit vergleichsweise unpolaren Oberflächen handelt. Dabei bringt ein Kieselgelgerüst eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine sehr kleine elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Robustheit gegenüber chemischen und kinetischen Einflüssen mit sich.^[15-17] Neben kieselgelbasierten mesoporösen Materialien wurden auch solche ohne Silizium-Anteil hergestellt, wie beispielsweise mesoporöses Titanoxid oder auch der Kohlenstoff CMK-1, welcher über die Verwendung eines festen Templats erhalten wurde.^[18,19] Dabei wurde ein mesoporöses Kieselgel als Form genutzt und nach der Synthese des Kohlenstoffkomposits vollständig entfernt (sog. hard-matter templating). 1992 folgte die Entwicklung der mesoporösen M41S-Kieselgelphasen durch die Mobil Oil Company.^[20] Dabei konnten durch Variation des Templatverhältnisses zu Silizium drei verschieden strukturierte Materialien erhalten werden. Bei einem Verhältnis unterhalb von 1 stellte das MCM-41 mit 2D-hexagonaler Struktur mit

einer $p6mm$ -Symmetrie die Hauptkomponente dar, bei einem Anstieg über 1 zeigte sich das kubische MCM-48 mit der Raumgruppe $Ia3d$. Näherte sich das Verhältnis von Templat zu Silizium schließlich dem Wert 2 an, so wurde von einem Kieselgel mit lamellarer Ordnung berichtet (Abb. 1.2).

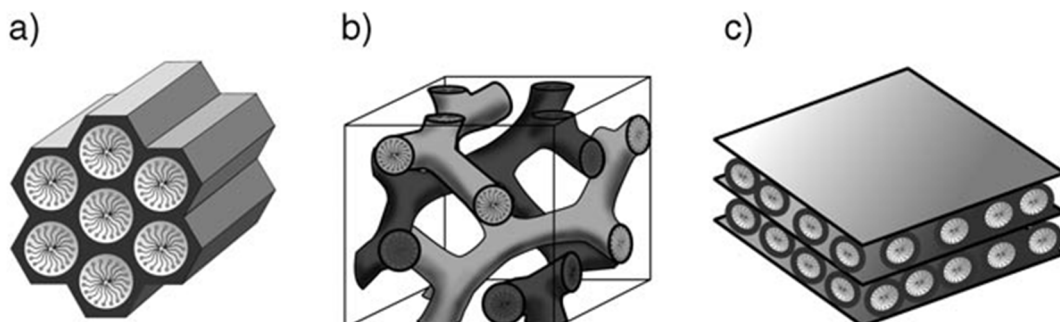
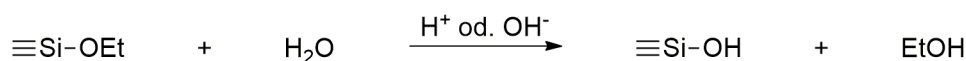


Abb. 1.2 2D-hexagonale (a), kubische (b) und lamellare (c) M41S-Kieselgelphasen.^[13] Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Wiley-VCH aus der zitierten Quelle übernommen (Copyright 2006).

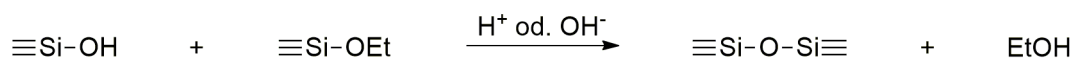
1.2.2 Der Sol-Gel-Prozess als grundlegender Mechanismus

Bei dem Mechanismus der Kieselgelsynthese handelt es sich um einen Sol-Gel-Prozess, bei dem ausgehend von kleinen Vorläufermolekülen (sog. Präkursoren, hier TEOS) durch Polykondensation ein stark vernetzter Feststoff erhalten wird (Schema 1.1).^[21]

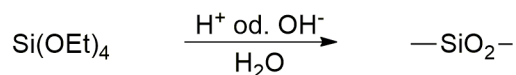
Hydrolyse



Kondensationen



Gesamtreaktion



Schema 1.1 Die Schlüsselschritte im Sol-Gel-Prozess anhand des Präkursors TEOS dargestellt.^[21]

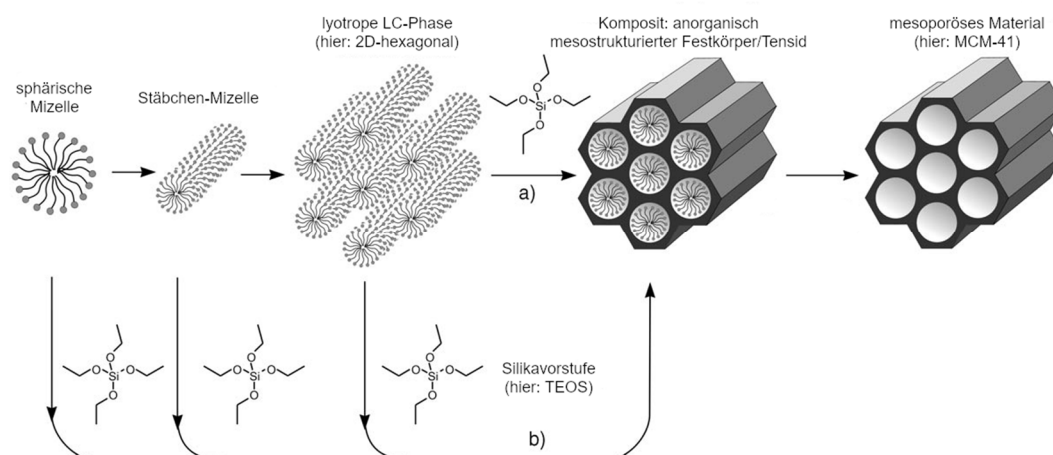
Die Bezeichnung rührt vom Ausgangszustand einer kolloidalen Lösung (*eng.* solution) und dem Endpunkt der Reaktion in Form eines Netzwerks, genannt Gel, her. Im ersten Schritt findet die Hydrolyse von Alkoxysilyl-Einheiten statt, unter der Generierung von Silanol-Gruppen und

Ethanol als Nebenprodukt. Die Reaktion kann dabei sowohl im Sauren als auch im Basischen stattfinden, während das Vorhandensein von Wasser entweder durch ein wässriges Medium an sich oder aber die Zugabe wässriger Säuren beziehungsweise Basen gewährleistet wird. Die Durchführung unter neutralen Bedingungen resultierte laut *Zhao et al.* in ungeordneten mesoporösen Materialien mit wurmartiger Porenstruktur.^[22] Die Kondensation kann entweder zwischen zwei hydrolysierten Gruppen oder aber zwischen einer hydrolysierten und einer intakten Alkoxysilylgruppe ablaufen, wobei bei der ersten Variante Wasser freigesetzt wird, welches in der Lage ist, die Reaktion am Laufen zu halten, sofern die Reaktion nicht bereits im Wässrigen stattfindet. Die Kondensationsreaktion läuft so lange ab, bis alle zugänglichen Alkoxysilylgruppen miteinander reagiert haben. Dabei findet die Reaktion zunächst bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen statt, um den kontrollierten Aufbau eines Netzwerks zu gewährleisten und wird im Folgenden durch Erwärmen der Suspension und anschließender Alterung vorangetrieben. Eine vollständige Reaktion wird dabei nicht ablaufen, da ab einem gewissen Punkt zwei Silanolgruppen, aufgrund eines Einbauens der anderen drei Gruppen am TEOS in eine Netzwerkstruktur, zu weit voneinander entfernt sind, um miteinander reagieren zu können. Diese Gruppen bieten die Möglichkeit zur nachträglichen Oberflächenfunktionalisierung, die im späteren Verlauf vorgestellt wird.

1.2.3 Die templatvermittelte Darstellung im Detail

Für den Erhalt von mesoporösen Kieselgelphasen wird in der Regel im wässrigen Medium gearbeitet, wobei zunächst das Templat gelöst wird, gefolgt von der Zugabe des Präkursors. Dieser hydrolysiert und kondensiert dann wie zuvor beschrieben, wodurch ein Feststoff als Produkt erhalten wird. Im von *Beck et al.* vorgeschlagenem Mechanismus einer templatvermittelten Synthese für den Erhalt von MCM-41 wird zwischen zwei möglichen Wegen unterschieden (Schema 1.2).^[20] Im ersten Weg (a) liegt ein sogenannter echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (*eng.* true liquid crystal templating, TLCT) vor, bei dem die Konzentration des Templats so hoch ist, dass sich aufgrund von Polaritätsunterschieden innerhalb des Templats zunächst sphärische Mizellen ausbilden. Bei den von *Beck et al.* verwendeten Templaten handelte es sich erneut um Alkyltrimethylammoniumsalze, bei denen die ionischen Kopfgruppen im wässrigen Medium die äußere Hülle dieser Mizellen bilden, während die langkettigen Kohlenwasserstoff-Einheiten das Innere ausfüllen. Bei weiterer Konzentrationssteigerung formen sich Stäbchen-Mizellen, welche sich dann 2D-hexagonal anordnen.^[23] Um diese arrangieren sich durch elektrostatische Wechselwirkungen die TEOS-

Moleküle, wodurch die hexagonale Struktur nachgeformt wird. Durch Kondensation der TEOS-Einheiten miteinander bildet sich im Folgenden ein vernetztes Komposit in einem solchen Ausmaß, dass letztlich ein Feststoff vorliegt. Der zweite Weg (b) unterscheidet sich insofern vom ersten, als dass bereits zu Beginn die Si-Quelle vorhanden sein muss. Dabei wird eine kooperative Anordnung von anionischen Siliziumspezies mit den kationisch funktionalisierten Templatmolekülen postuliert, welche schließlich ebenfalls zur Ausbildung eines 2D-hexagonalen Systems führt.^[24] Als wahrscheinlicher wird allgemein der zweite Mechanismus angenommen, da die Templatkonzentration in der klassischen MCM-41-Synthese zu niedrig liegt, um die hexagonale Anordnung der Mizellen auszubilden.^[25]



Schema 1.2 Schematische Darstellung des templatvermittelten Bildungsprozesses von MCM-41. a) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, b) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.^[13] Das Schema wurde mit Genehmigung von Wiley-VCH aus der zitierten Quelle übernommen (Copyright 2006).

Entsprechend konnte die Flüssigkristallphase auch nicht in Arbeiten, die den Mechanismus eingehender untersucht haben, nachgewiesen werden.^[26] Dagegen konnten für den zweiten Reaktionsweg in der Gruppe von *Stucky* gleich mehrere Nachweise erbracht werden, sodass sich dieser Mechanismus mittlerweile etabliert hat.^[24,27,28] Der Feststoff wird schließlich kalziniert, um das Templat durch Verbrennen vollständig zu entfernen, wodurch mesoporöse Kieselgele mit hoher Oberfläche und einer engen Porenradienverteilung erhalten werden können. Das hier beispielhaft dargestellte MCM-41 wies eine spezifische Oberfläche von 1040 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 3.8 nm auf.

In den Folgejahren wurde die Bandbreite an mesoporösen Kieselgelphasen durch Variation der Reaktionsbedingungen, des Präkursors und des Templats erweitert. So konnten vor allem durch Änderung des Templats weg von kationischen Tensiden gezielt Kieselgele synthetisiert werden, deren strukturellen Eigenschaften sich von denen der ursprünglich hergestellten M41S-Familie

unterschieden (Abb. 1.3). Der bekannteste Vertreter ist dabei das SBA-15, benannt nach dem Ort der Erfindung an der University of California in Santa Barbara, bei dem unter stark sauren Bedingungen das Triblock-Copolymer P123[®] als strukturdirigierendes Templat verwendet wurde.^[29] Aufgrund der Struktur von P123[®] kommt es neben den vorrangig präsenten Mesoporen zu einem gewissen Anteil an Mikroporen. Diese werden durch die Polyethylenoxid-Einheiten hervorgerufen die als polarer Anteil im Molekül von den zunächst gebildeten Mizellen wegzeigen und so später in die Wand des Kieselgels hereinragen. Auch negativ geladene Template mit Phosphat-, Carboxylat- oder Sulfonatgruppen fanden Anwendung in der Herstellung von Kieselgelphasen, wie *Che et al.* berichteten.^[30,31]

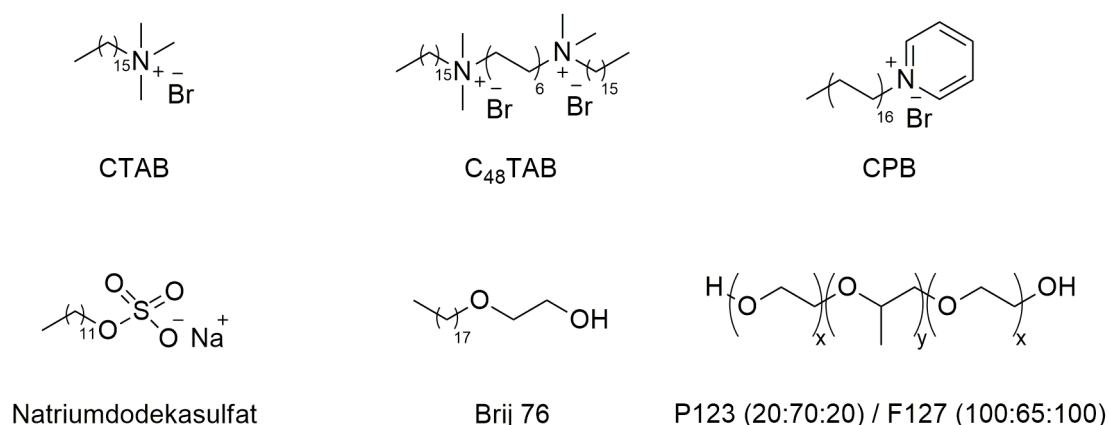


Abb. 1.3 Beispiele für kationische, ein anionisches und nicht-ionische strukturdirigierende Template für die Synthese mesoporöser Kieselgele, die in der Literatur verwendet wurden.^[32-37]

Mit den so vorhandenen Kombinationen unterschiedlich geladener oder nicht-geladener Template unter sauren oder basischen Bedingungen ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Interaktion von Präkursor und Templat. Beschrieben wurden diese Wechselwirkungen unter anderem von *Huo et al.* (Abb. 1.4).^[28,38] In den ersten beiden Fällen liegt jeweils ein kationisches Templat vor (S⁺, *eng.* surfactant) unter einmal basischen (a) und einmal sauren (b) Bedingungen. Im Basischen sind die vorliegenden Silanolgruppen des Präkursors (I, *eng.* inorganic species) deprotoniert und interagieren über Ion-Ion-Wechselwirkungen mit den Templatmolekülen. Im Sauren hingegen liegen die Silanolgruppen protoniert vor (I⁺). Das Vorhandensein von zusätzlichen Anionen (X⁻), zumeist Halogeniden, ist dabei notwendig, um eine Wechselwirkung zwischen Präkursor und Templat zu ermöglichen. Der isoelektrische Punkt von Si-OH-Gruppen liegt bei einem pH-Wert von circa 2, sodass der pH-Wert im Reaktionsmedium unterhalb dieses Werts liegen muss, damit die Hydroxylgruppen auch tatsächlich protoniert vorliegen.^[39] Handelt es sich bei dem verwendeten Templat um ein anionisches, so ergibt sich ein umgekehrtes Bild; im Basischen ist ein vermittelndes Ion, diesmal ein Kation (M⁺), nötig, wohingegen im Sauren eine direkte Wechselwirkung stattfindet.

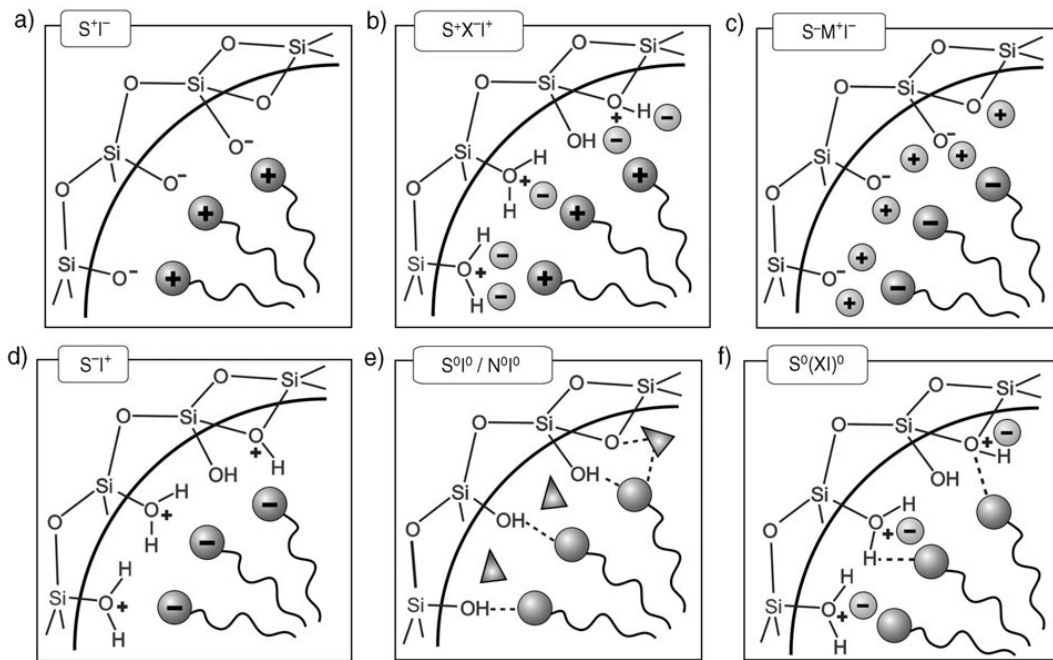


Abb. 1.4 Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Templaten und kondensierten Präkursoren unter variierenden Reaktionsbedingungen.^[13] Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Wiley-VCH aus der zitierten Quelle übernommen (Copyright 2006).

Bei nicht-ionischen Templaten beruhen die Wechselwirkungen auf Wasserstoffbrücken zwischen Präkursor und Templat. Während im Fall e) keinerlei Ladungen vorliegen, dafür aber ein weiteres, vermittelndes Agens (N^0), welches in der Lage ist, eine zusätzliche Schicht an Wasserstoffbrücken auszubilden, sind im Fall f) die Silanolgruppen erneut protoniert und wechselwirken ebenfalls über Wasserstoffbrücken mit den Templatmolekülen. Der Ladungsausgleich im Fall f) findet durch den deprotonierten Anteil der zugesetzten Säure statt. Es wird zudem davon berichtet, dass sich der Zusatz von Salzen wie Alkalichloride oder NH_4F positiv auf die Ausbildung von strukturierten Kieselgelen auswirkt, wenn ein nicht-ionisches Templat in der Synthese verwendet wird.^[40–42]

Alternativ zu der bereits beschriebenen Entfernung des Templats durch Kalzinierung hat sich zudem die nasschemische Extraktion als praktikabel erwiesen. Dabei wird das synthetisierte, templatbehaftete Material in einer zumeist alkoholischen Lösung suspendiert und für einige Stunden ausgekocht. Mehrfaches Wiederholen dieser Prozedur führt dann zu einem Porensystem, das nahezu vollständig von dem Templat befreit ist. Der Zusatz geringer Mengen an Säure kann dabei das Extrahieren begünstigen. Daneben finden auch andere Zusätze wie beispielsweise NH_4NO_3 Anwendung.^[43] Der Vorteil gegenüber dem Kalzinieren liegt hierbei in den milden Bedingungen der Nachbehandlung, sodass die Gerüststruktur von destruktiven Einflüssen verschont bleibt.^[44] Zudem kann die Extraktion dazu führen, dass je nach gewähltem

Lösungsmittel neben den oberflächengebundenen Silanoleinheiten Alkoxygruppen verbleiben, welche zu einer Verringerung der Hydrophilie der Oberfläche führen.

1.3 Mesoporöse Organisch/Anorganische Hybridmaterialien

Das Interesse, strukturierte mesoporöse Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Anteilen darzustellen, liegt darin begründet, dass sich so die Vorteile der beiden Disziplinen vereinen lassen. So bietet das anorganische Kieselgelgrundgerüst eine weitgehend inerte, thermisch stabile und in organischen Lösungsmitteln nicht quellende Grundlage sowie den Vorteil der leichten Abtrennbarkeit aus heterogen geführten Prozessen. Über einen organischen Anteil kann ein solches Gerüst mit der gesamten Bandbreite an organischen Funktionalitäten versehen werden. So kann die gewünschte Eigenschaft direkt über den organischen Anteil eingefügt werden, oder dieser kann die Möglichkeit für nachträgliche weitere Modifikationen bieten. Durch die Kombination beider Aspekte können Materialien hergestellt werden, die sich in ihren Eigenschaften teilweise erheblich von denen ihrer einzelnen, isolierten Komponenten unterscheiden. Diese Symbiose aus Anorganik und Organik lässt sich über drei verschiedene Ansätze realisieren.^[13]

1.3.1 Postsynthetische Modifikation (Grafting)

Beim Grafting (*dt.* Propfung) wird eine poröse Kieselgelphase nachträglich über Kondensationsreaktionen mit organischen Gruppen modifiziert. Voraussetzung dafür ist, dass nicht alle Präkursoren im Material vollständig miteinander reagiert haben, so dass auf der Oberfläche noch ausreichend Silanol- oder, je nach Aufarbeitung, Alkoxygruppen vorhanden sind, welche den Ankerpunkt für das Graften bilden.

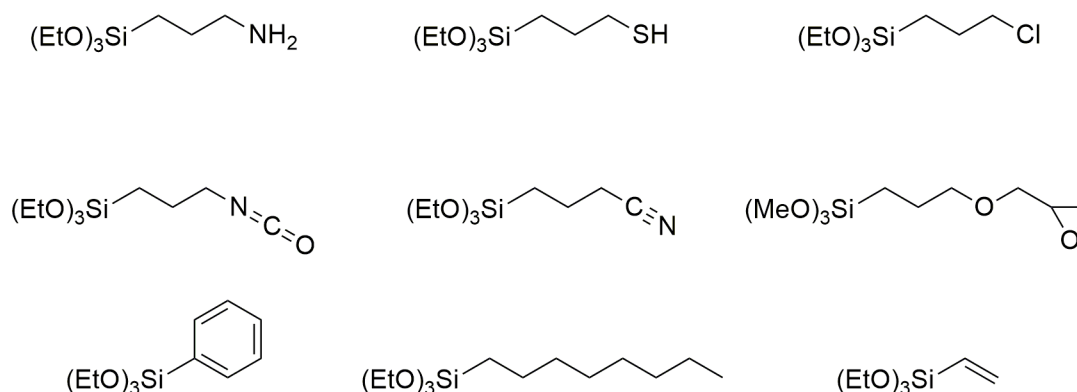
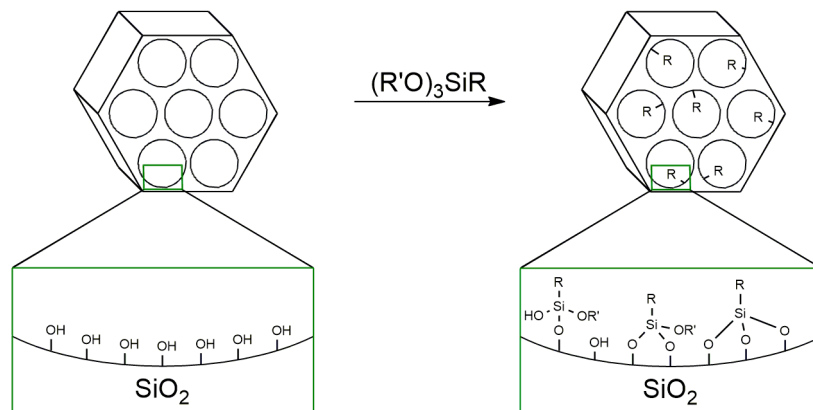


Abb. 1.5 Auswahl an kommerziell erhältlichen Linkern für das Begraften von Kieselgeloberflächen.

Ausreichend muss die Anzahl der Ankergruppen insofern sein, dass eine signifikante Beladung an funktionellen Gruppen überhaupt erreicht werden kann. Dabei wird die innere Oberfläche durch Umsetzung zumeist mit Organosilanen des Typs $(R'O)_3SiR$, sogenannten Linkern, funktionalisiert, wobei die Anbindung über bis zu drei Si-O-Si-Bindungen erfolgen kann. Eine Auswahl an kommerziell erhältlichen Linkern, die in der Oberflächenfunktionalisierung von porösen Kieselgelen verwendet werden, ist in Abbildung 1.5 gezeigt. Wie häufig es zu der Ausbildung einer solchen Anknüpfung kommt, ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Hierbei ist zum einen die Nähe von oberflächengebundenen Silanol- oder Alkoxygruppen auf dem Trägermaterial zueinander zu nennen. Sind diese zu weit voneinander entfernt, wird eine mehrfache Kondensation des Linkers nicht stattfinden. Je näher diese Gruppen beieinander sind, desto häufiger tritt eine zweifache Anbindung auf. So ist entsprechend auch eine dreifache Verknüpfung möglich, diese tritt jedoch vergleichsweise selten auf (Schema 1.3).



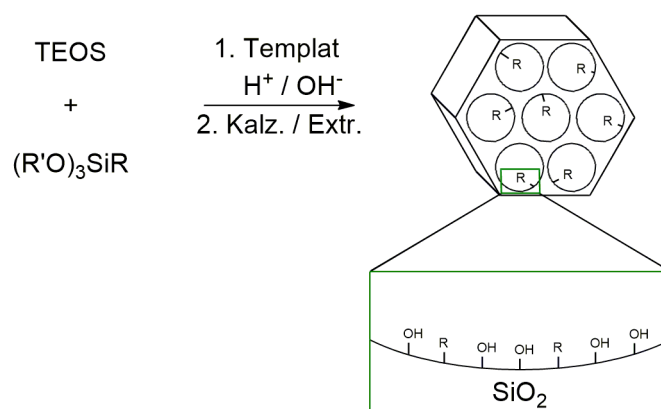
Schema 1.3 Graftingprozess zur Funktionalisierung einer rein anorganischen Oberfläche mit organischen Einheiten (R = organischer Rest, R'O = Alkoxygruppen).

Auch ist es vorstellbar, dass zwei bereits auf der Oberfläche angebundene Linker miteinander reagieren und so eine Quervernetzung ausbilden. Bei hoher Reaktivität des eingesetzten Linkers kann es vor dem Erreichen der inneren Oberfläche des Kieselgels zu Kondensationen der Linkermoleküle untereinander kommen, was dazu führt, dass diese nicht mehr über Silyletherbindungen auf dem Kieselgel verankert werden können. Zudem kann eine zu hohe Reaktivität eines Linkers dazu führen, dass die Modifikation des Porensystems vorzugsweise am Poreneingang stattfindet und so den Weg in die Poren für weitere Linker erschwert oder diesen gar vollständig verschließt. Je nach Verhältnis von Porendurchmesser und Größe des eingesetzten Linkers können die Poren ebenfalls verstopft und blockiert werden, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Funktionalitäten auf dem Träger führt. Auch vergleichsweise unreaktive Linker können rein aufgrund der Größe ihres Restes R zu einer solchen Blockade führen. Die Hydrolyselabilität der Linker muss demnach immer beim Graften mit in Betracht

gezogen werden. Auch das verwendete Lösungsmittel spielt eine Rolle bei der Verteilung gegrifteter Spezies auf einem Material. So ist es ratsam, dass die Hydrophilie des Linkers Ähnlichkeiten mit dem eingesetzten Lösungsmittel aufweist, da ansonsten nicht gewährleistet werden kann, dass die gelösten Komponenten auch gleichmäßig in alle Bereiche des Materials transportiert werden, um dort zu reagieren. Beim Design eines über Graften zugänglichen Hybridmaterials gilt es demnach, all diese Einflussfaktoren gegeneinander abzuwägen, um letztlich ein gleichmäßig begraftetes Material zu erhalten, welches im Sinne der weiteren Anwendung keinen Limitierungen unterliegt und seine Mesostruktur beibehält. In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen können die Alkoxygruppen der eingesetzten Linker erhalten bleiben oder aber hydrolysiert werden. Alternativ zu den hier als Linkern bezeichneten Silanen wurden auch Chlorsilane (ClSiR_3) oder Silazane ($\text{HN}(\text{SiR}_3)_3$) zur Modifikation von Kieselgeloberflächen eingesetzt.^[45,46] Je nach gewünschter Funktionalität auf dem Material ist es im Folgenden dann noch nötig, den aufgebrauchten organischen Rest R weiter zu transformieren, zum Beispiel durch nucleophile Reaktionen an Halogenen oder das Kuppeln von gegrifteten Isocyanaten mit Aminen, wobei auch der umgekehrte Fall durchführbar ist.^[47,48]

1.3.2 Kokondensation

Eine weitere Herangehensweise zum Erhalt von organisch/anorganischen Hybridmaterialien ist die gleichzeitige Umsetzung eines Präkursors mit einem Trialkoxyorganosilan $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ bei Anwesenheit eines strukturgebenden Templats, wobei in diesem Fall von einer Kokondensation gesprochen wird (Schema 1.4).



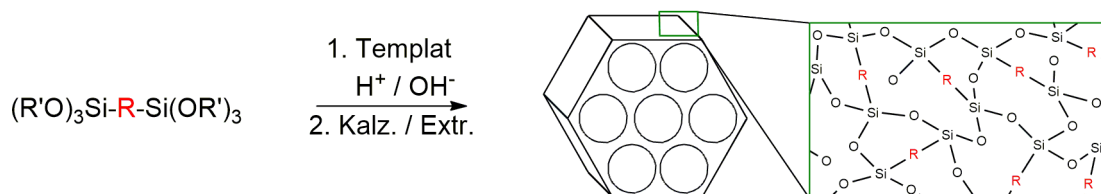
Schema 1.4 Kokondensation von TEOS als Präkursor mit einem Linker $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ (R = organischer Rest, $\text{R}'\text{O}$ = Alkoxygruppen).

So kann in nur einem Syntheseschritt ein Organokieselgel erhalten werden, bei dem der Linker kovalent in der Wand verknüpft ist, sodass der organische Rest R in die Poren zeigt. Dabei ist die Stöchiometrie von Präkursor zu Linker während der Synthese entscheidend, um eine geordnete Struktur zu erhalten, da sich vor allem der Präkursor für die Ausbildung einer solchen verantwortlich zeigt. Liegt eine zu hohe Menge an Linker vor, kann sich das Vorhandensein des organischen Restes R negativ auf die Strukturbildung auswirken, da eine gleichmäßige Anordnung um die Templatmizellen gestört wird. Dies ist gerade bei großen oder besonders polarisierbaren Resten R problematisch und muss bei der Synthesepanung bedacht werden. In diesem Fall würde ein amorphes, und in Bezug auf den Einbau von Funktionalitäten, inhomogenes Material erhalten werden, welches die für möglicherweise geplante Anwendungen nötigen Eigenschaften missen lässt. Des Weiteren ist die Löslichkeit von organischen Molekülen im wässrigen Medium begrenzt, sodass bei besonders hydrophoben Linkern auf den Einsatz von Co-Solventien zurückgegriffen werden kann.^[27] Dies ist jedoch nur in einem begrenzten Ausmaß möglich, abhängig von der Mischbarkeit von Wasser und dem zusätzlichen Lösungsmittel. Zudem sind die Hydrolysegeschwindigkeiten von Präkursor und Linker in der Regel unterschiedlich, was auf der einen Seite dazu führen kann, dass der Präkursor bereits durchkondensiert ist, während ein im Vergleich unreaktiver Linker noch keine Reaktion eingegangen ist. Auf der anderen Seite kann ein reaktiver Linker bereits mit sich selbst kondensierte Agglomerate gebildet haben, sodass keine Silanolgruppen mehr für den Einbau in ein Grundgerüst zur Verfügung stehen. Um einen gleichmäßigen Einbau des Linkers in das Gerüst zu gewährleisten, müssen die Reaktivitäten bezogen auf die Kondensation eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen. Ein weiteres Problem ist die Entfernung des Templats, da Kalzinieren dazu führen kann, dass der organische Anteil zusammen mit dem Templat verbrannt wird, sodass sich letztlich doch keine Funktionalitäten mehr auf dem Kieselgel befinden. Entweder ergibt sich bei einem solchen Material ein günstiges Temperaturfenster in dem nur das Templat aber nicht der organische Anteil im Material verbrannt wird, oder aber es muss auf die Extraktion zurückgegriffen werden. Dies wiederum birgt die Gefahr, dass die Extraktionsbedingungen die Funktionalität des organischen Anteils angreifen oder sogar zerstören. All diese Aspekte machen die Kokondensation zu einem diffizilen Unterfangen, welches ein hohes Maß an Planungen im Voraus benötigt. Daneben bringt das Kokondensieren aber auch diverse Vorteile mit sich, die den damit verbundenen Aufwand lohnenswert erscheinen lassen. So kann durch diesen Ansatz eine gezielte Menge an Funktionalitäten durch die Wahl des Verhältnisses zum Präkursor im Material verankert werden, die mit einem Anteil von bis zu 40% zumeist höher liegt als bei einem durch Grafting modifiziertem Material.

Darüber hinaus geht mit einer erfolgreichen Kokondensation eine homogenere Verteilung des Linkers einher, sodass ein Verstopfen der Poren oder Agglomerieren am Poreneingang hierbei keinerlei Gefahr darstellt.

1.3.3 Periodisch mesoporöse Organokieselgele

Als dritte Methode zur Darstellung von organisch/anorganischen Hybridmaterialien hat sich die Synthese ausgehend von Präkursoren etabliert, welche den organischen Anteil direkt beinhalten (Schema 1.5). Die ersten sogenannten PMOs (*eng.* periodic mesoporous organosilica) wurden 1999 in den Gruppen von *Inagaki*, *Melde* und *Asefa* unabhängig voneinander entwickelt.^[49–51] Dabei wurden ethylen- und ethinverbrückte Präkursoren zu mesoporösen Organokieselgelen mit 2D-hexagonaler Struktur umgesetzt.



Schema 1.5 PMO-Syntheseweg beispielhaft dargestellt anhand eines bisilylierten Präkursors $(R'O)_3Si-R-Si(R'O)_3$ (R = organischer Rest, $R'O$ = Alkoxygruppen).

Die spezifischen Oberflächen betragen zwischen 637 und 1234 m²/g bei Porendurchmessern zwischen 2.2 und 3.9 nm und einer jeweils engen Porenradienverteilung. Daneben wiesen die Materialien eine im Vergleich zu dem rein anorganischen Vertreter MCM-41 höhere hydrothermale Stabilität auf, welche auch auf die berichteten größeren Wandstärken zurückzuführen ist.^[49,52] Durch den Einbau des organischen Anteils direkt in die Wand wird sichergestellt, dass eine vollständig gleichmäßige Verteilung im Material vorliegt. Eine Auswahl bi- aber auch trisilylierter Präkursoren mit organischem Anteil, die in den Folgejahren zu PMOs umgesetzt wurden, ist in Abbildung 1.6 zu finden.^[36,37,49–51,53,54] Zumeist werden die Präkursoren über eine *Grignard*-Reaktion erhalten, woraus sich aufgrund der harschen Synthesebedingungen eine Limitierung an realisierbaren Vorstufen für die Materialsynthese ergibt. Eine milde Alternative wurde 2012 von *Hemgesberg* et al. anhand von C-Si-Kreuzkupplungsreaktionen von thienylierten Aromaten mit Trialkoxysilanen vorgestellt.^[55] Durch den Einsatz solcher Vorstufen ist es möglich, die Hydrophobizität eines solchen Organokieselgels einzustellen. Während reine Kieselgelmaterialien aufgrund der oberflächen- gebundenen Silanolgruppen einen hydrophilen Charakter aufweisen, kann mit dem Einsatz

eines beliebig hydrophoben Präkursors diese Eigenschaft überwunden und ein für den Bedarf ideal hydrophobes Material entwickelt werden.

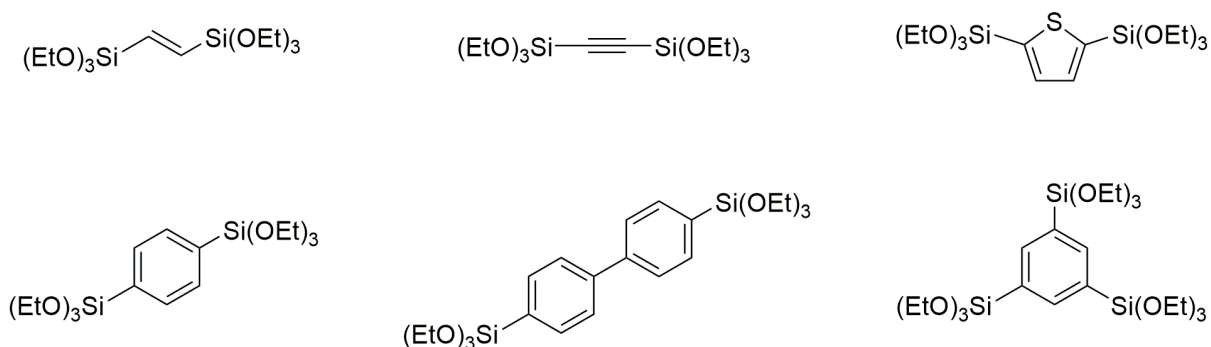
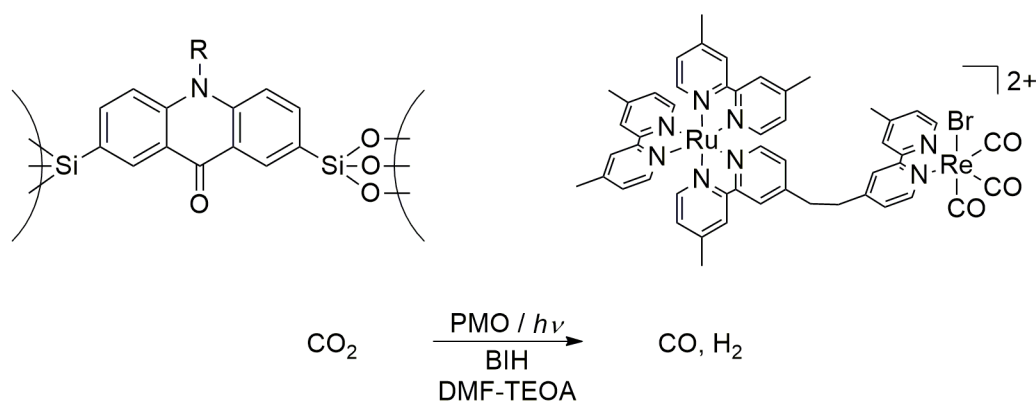


Abb. 1.6 Eine Auswahl von organischen Präkursoren, die in der Synthese von PMOs in der Literatur verwendet wurden.^[36,37,49–51,53,54]

Die Anwendungen erstrecken sich beispielsweise von der Chromatographie über Wasserstoffspeicher bis hin zur Renaturierung von Proteinen.^[56–58] Zudem bieten solche PMOs die Möglichkeit direkt an der Wand funktionalisiert zu werden. So kann zum Beispiel ein ethylenverbrücktes Material durch Additionsreaktionen oder ein phenylenverbrücktes durch die gesamte zur Verfügung stehende Aromatenchemie modifiziert werden.^[10,59,60] Auch der direkte Einbau von optisch aktiven oder basischen Anteilen für die Katalyse wurde in der Vergangenheit realisiert.^[61–63] Beschränkungen für die einsetzbaren Präkursoren finden sich in der Flexibilität und in der Voraussetzung, dass die Vorstufe im wässrigen Medium sauer oder basisch emulgierbar sein muss, sowie in der Stabilität des organischen Anteils unter den gegebenen Bedingungen. Ist ein Präkursor zu flexibel, so ist eine geordnete Anordnung um ein Templat erschwert, wodurch es kompliziert bis unmöglich wird, ein PMO zu erhalten. Das zuvor abgebildete biphenylen-verbrückte BTEBP oder sogar ein Präkursor mit drei Phényleneinheiten kann beispielsweise noch zu einem mesoporösen Material umgesetzt werden.^[64] Eine Erweiterung des Moleküls um weitere Phényleneinheiten würde irgendwann dazu führen, dass kein geordnetes Organokieselgel mehr erhalten werden könnte, ebenso wenn flexiblere Alkylketten in den Präkursoren verwendet werden würden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen können PMOs mit unterschiedlichsten Morphologien erhalten werden. So sind mesoporöse Organokieselgel-Nanopartikel ebenfalls Gegenstand des aktuellen Forschungsgeschehens.^[43,65,66]

1.3.4 Einblick in die aktuelle Forschung

In der Gruppe von *Inagaki* wurde in den letzten Jahren beispielsweise die Verwendung von PMOs in der Katalyse intensiv untersucht. 2015 erwies sich ein (Methyl)Acridon-PMO als effizienter Träger eines adsorbierten binuklearen $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Re}^{\text{I}}$ -Komplexes in der lichtinduzierten Reduktion von CO_2 zu Synthesegas (Schema 1.6).^[67]

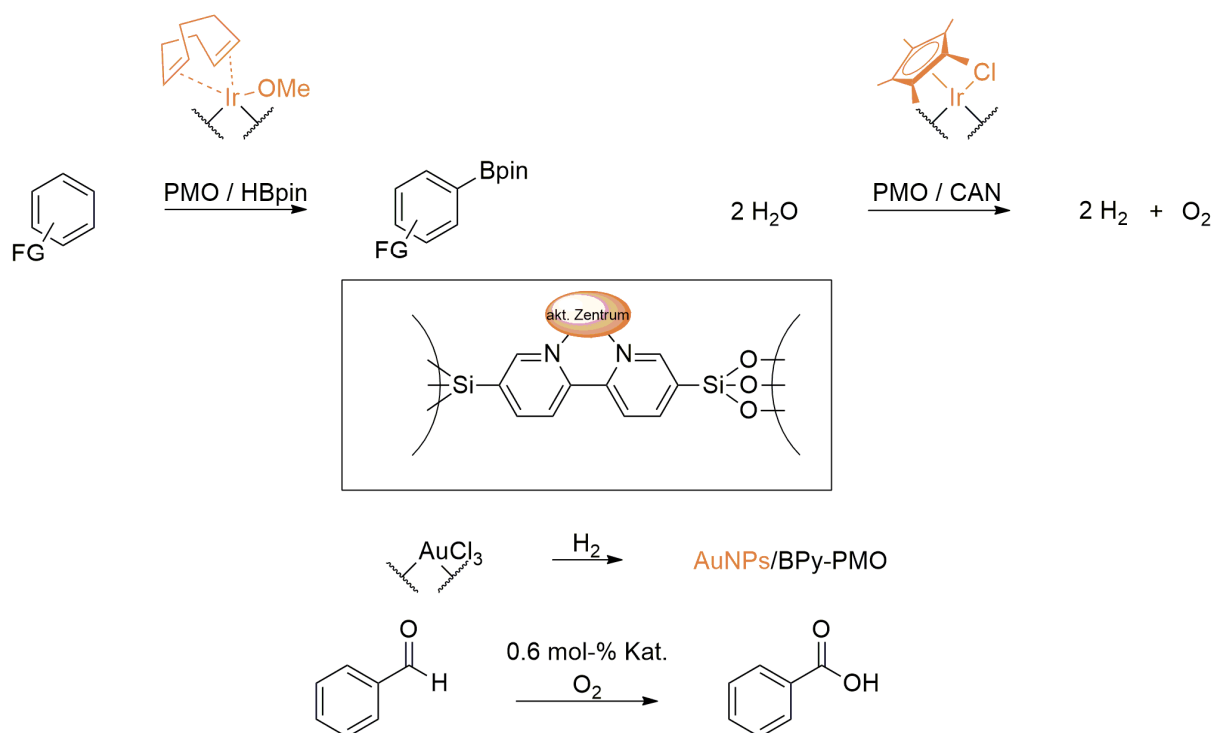


Schema 1.6 Schematische Darstellung des (Methyl)Acridon-PMOs (oben links) mit dem adsorbierten Katalysatorsystem (oben rechts) und der damit durchgeführten Reduktion von CO_2 zu Synthesegas. Mit $\text{R} = \text{H, Me}$.^[67]

Dabei zeigte sich, dass sowohl die kovalent verbundene Kombination aus Ru^{III} - und Re^{I} -Komplex als auch das (methyl)acridonbasierte Grundgerüst für eine hohe Aktivität notwendig waren. Das Aufbringen des katalytisch aktiven Systems durch Graften auf einen MCM-41-Träger ergab eine im Vergleich deutlich verringerte Aktivität. Die im PMO gesteigerte Aktivität wurde mit dem Absorbieren von Licht durch die aromatischen Einheiten im Gerüst und dem Transport der Energie durch diese an die Ru-Zentren erklärt. Die kovalente Verknüpfung von Ru- und Re-Komplex ermöglichte dann den anschließenden Elektronentransfer vom Ruthenium- auf das Rhenium-Zentrum, an dem letztlich die Reduktion von CO_2 stattfand.

Zudem wurde das Bipyridin-basierte Material BPy-PMO ausführlich als Gerüststruktur für weitere katalytisch aktive Organokieselgele betrachtet (Schema 1.7).^[68–70] Im Jahr 2015 konnte ein Ir-Komplex auf einem solchen PMO aufgebracht und in der Borylierung von diversen Aromaten mit dem kostengünstigen HBP angewandt werden. Im darauffolgenden Jahr berichtete die Gruppe um *Inagaki* von einem weiteren Ir-Komplex auf BPy-PMO für die Oxidation von Wasser mit CAN als zugesetztem Oxidationsmittel. Auch hier zeigte sich das PMO-Gerüst gegenüber MCM-41 deutlich begünstigend für die katalytische Anwendung. Als drittes Beispiel für ein BPy-PMO mit katalytisch aktiven Spezies auf der Oberfläche ist die Darstellung von Au-NP aus dem Jahre 2017 gezeigt. Nachdem zunächst ein Au-Komplex auf

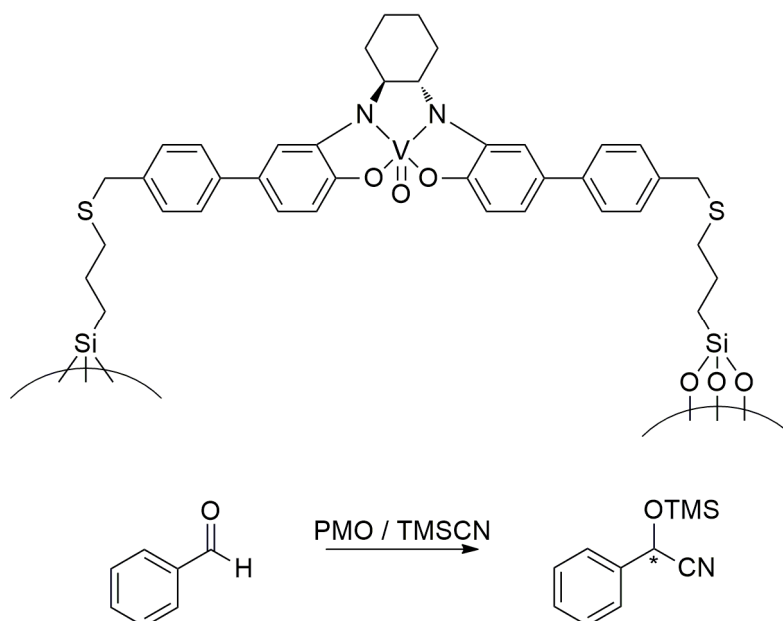
der Oberfläche erzeugt wurde, konnte dieser durch Reduktion mit H_2 in, auf dem Material fein verteilte, Au-NP umgewandelt werden. Betrachtet wurde mit dem so erhaltenen System die Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure mit geringen Mengen an eingesetztem Katalysator. Erneut zeigte sich das BPy-PMO-Gerüst im Vergleich zu einem analog synthetisierten MCM-41-Katalysator aktiver, was auf die Bildung größerer Au-Agglomerate auf dem MCM-41 aufgrund von geringeren Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial zurückgeführt wurde.



Schema 1.7 Drei BPy-PMO-basierte Katalysatoren aus der Gruppe von *Inagaki*. HBpin = Pinacolboran, CAN = $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$.^[68–70]

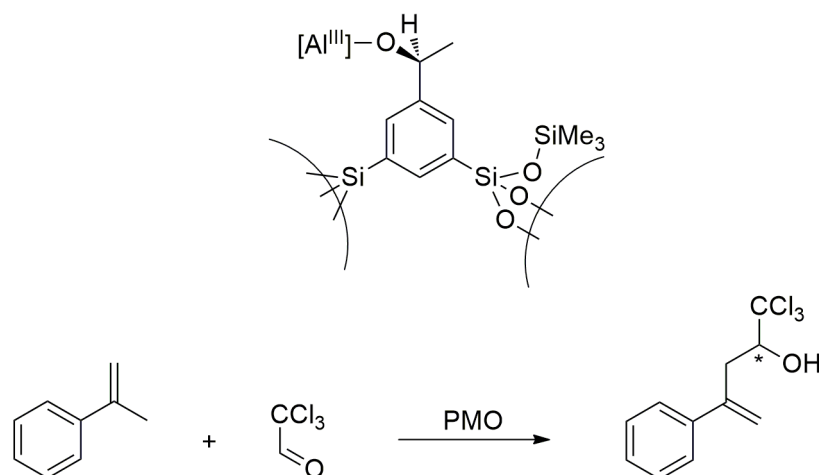
Der Einsatz von chiralen Präkursoren für den Erhalt von PMOs wurde aufgrund von vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten ebenso in verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Von *Baleizão* et al. wurden zum Beispiel in den Jahren 2003 und 2004 chirale V-Komplexe als Präkursoren synthetisiert und anschließend zu PMOs umgesetzt (Schema 1.8).^[71,72] Dabei wurde für das chirale V-PMO in der Reaktion von Benzaldehyd zum cyanosilylierten Produkt ein Umsatz von 80% erhalten, während ein vergleichbares MCM-41-Material lediglich 8% unter denselben Bedingungen erreichte. Der berichtete *ee*-Wert beträgt beim Einsatz des chiralen V-PMOs 30%.

EINLEITUNG



Schema 1.8 Chirales V-PMO und dessen Einsatz in der Cyanosilylierung von Benzaldehyd.^[71,72]

Im Jahr 2010 stellten *Kuschel et al.* ein chirales PMO mit Al^{III}-Spezies als katalytisch aktive Komponente vor (Schema 1.9).^[73] Angewandt wurde dieses PMO in der asymmetrischen Carbonyl-En-Reaktion von Prop-1-en-2-ylbenzol und Trichloracetaldehyd. Dabei zeigte sich, dass die freien Silanolgruppen auf dem Material zunächst geschützt werden mussten, um die Anbindung von Al^{III}-Spezies, und damit das Auftreten von ungewünschten Nebenreaktionen, an diese zu verhindern.



Schema 1.9 Ein chirales PMO mit Al^{III} als katalytisch aktive Spezies und dessen Anwendung in einer Carbonyl-En-Reaktion zwischen Prop-1-en-2-ylbenzol und Trichloracetaldehyd.^[73]

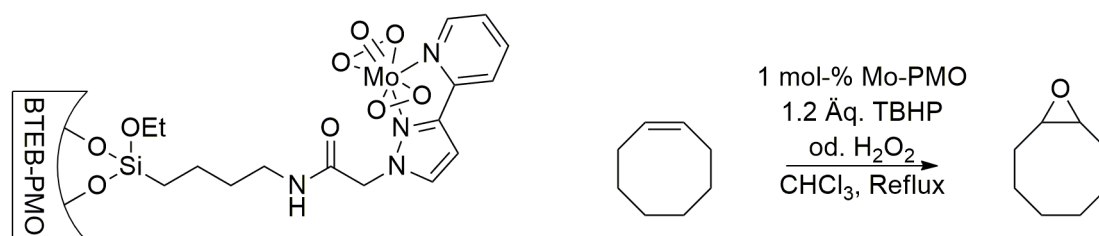
Bei einer Reaktionstemperatur von -55 °C konnte ein *ee*-Wert von 72% mit dem PMO als Katalysator erhalten werden, während ein homogenes Referenzsystem lediglich 17% *ee* aufwies.

Als aktuelles Beispiel für chirale PMOs sei abschließend noch die Arbeit von *Cohen et al.* aus dem Jahr 2017 erwähnt, welche von Organokieselgelen auf Maltose- und Isoleucinol-Basis berichteten, deren Anwendung in der konformellen Deracemisierung von Flüssigkristallphasen für die Zukunft geplant ist.^[74]

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es sich bei den bis hierhin präsentierten Beispielen von PMOs und deren Anwendungen nur um einen kleinen Ausschnitt aus den beinahe grenzenlosen Möglichkeiten handelt, den diese Materialklasse zu bieten hat. Gerade aus diesem Grund wird die Forschung auf diesem Gebiet nach wie vor hochaktiv betrieben und die Bandbreite an spannenden PMOs wird folglich stetig erweitert.

1.4 Vorarbeiten im AK Thiel zu mesoporösen Organokieselgelen

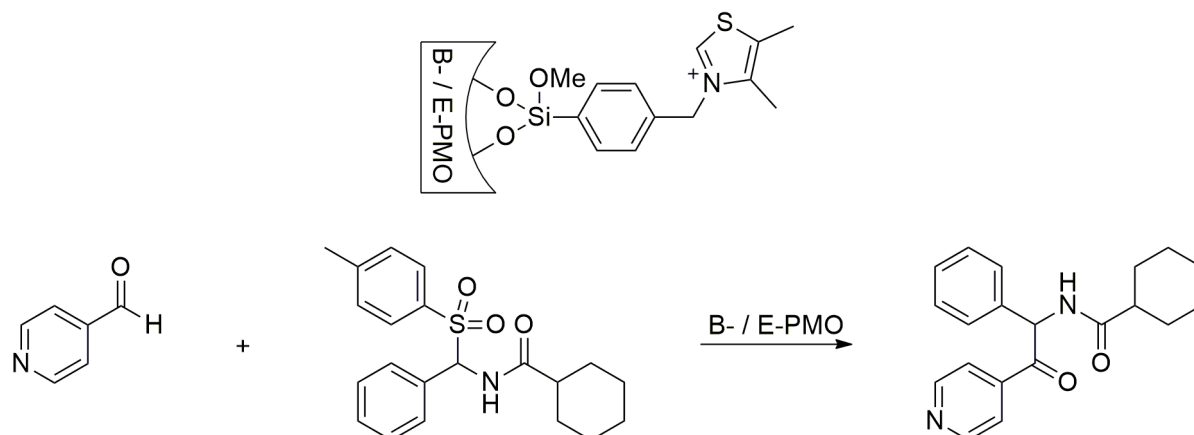
Auch der Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel beschäftigte sich in den letzten knapp 20 Jahren mit der Herstellung von organisch/anorganischen Hybridmaterialien. Ausgehend von den Arbeiten von *Jia* im Jahr 2002, in denen ein Molybdän-Katalysator für die Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten durch Grafting auf MCM-41 aufgebracht wurde, über den Erhalt eines analogen Materials über Kokondensation im Jahr 2004, konnte schließlich 2009 von *Shylesh* ein BTEB-PMO mit ebendiesem Molybdän-Katalysator auf der Oberfläche hergestellt werden (Schema 1.10).^[75–78]



Schema 1.10 Mo-BTEB-PMO-Katalysator und dessen beispielhafte Anwendung in der Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten.^[78]

Dieses wies im Vergleich zu den MCM-41-basierten Katalysatoren mit 62% einen deutlich höheren Umsatz bei der Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten auf, wenn H_2O_2 als Oxidationsmittel verwendet wurde. So ergab das Mo-MCM-41 nur 30% Umsatz unter gleichen Reaktionsbedingungen. Zudem zeigte das Mo-BTEB-PMO eine deutlich verbesserte Regenerierbarkeit und stabile Umsätze über vier Zyklen hinweg. Darüber hinaus wurde das Substratspektrum neben dem beispielhaft abgebildeten (*Z*)-Cycloocten auf (*Z*)-Cyclohepten, (*Z*)-Cyclohexen, Styrol und 1-Octen mit Umsätzen zwischen 73 und 100% mit TBHP als Oxidationsmittel erweitert.

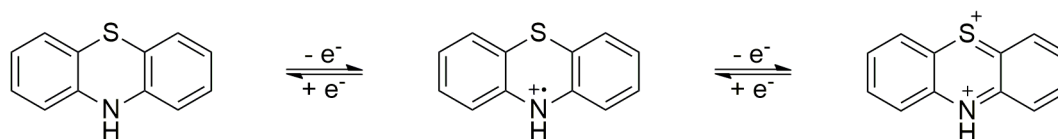
Im Jahr 2010 gelang es *Shylesh* einen Organokatalysator sowohl auf ein BTEB-PMO als auch auf ein ethylenverbrücktes PMO zu graften (Schema 1.11).^[79]



Schema 1.11 Zwei verschiedene PMOs, publiziert 2010 von *Syhlesh*, und deren Verwendung in der asymmetrischen Kreuzkupplung von einem Aldehyd mit einem Amidoketon.^[79]

Die Umsätze lagen bei 85% für den Katalysator mit BTEB-Grundgerüst und bei 71% für das Ethylen-verbrückte Material. Ein weiterer Unterschied ergab sich bei der Regenerierung der Organokieselgele, wobei das BTEB-PMO besser abschnitt mit einem um lediglich 12% verringerten Umsatz. Daneben wurden im AK Thiel Kieselnanopartikel mit sauren und basischen Zentren für Nitroaldol-Reaktionen, ein mit Palladium versehenes magnetisches MCM-41 für *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungen oder auch ein bifunktionales BTEB-PMO mit ebenfalls sauren und basischen Zentren, welches in Kapitel 3.1.1 genauer vorgestellt wird, hergestellt.^[80–82]

Als zweiter Bereich in der Erforschung organisch/anorganischer Hybridmaterialien wurde, neben katalytisch einsetzbaren Systemen, die Immobilisierung von redoxaktiven Phenothiazin-Derivaten erprobt. Das Interesse besteht dabei darin, dass diese elektronenreichen, aromatischen Heterozyklen leicht in ihre korrespondierenden, intensiv gefärbten Radikalkationen überführt werden können (Schema 1.12).^[83,84]



Schema 1.12 Zweifache mögliche Ein-Elektronen-Oxidation von Phenothiazin zum Dikation über ein Radikalkation.^[83–85]

Daraus ergeben sich potentielle Anwendungen als elektrophorer Sensor für den photoinduzierten Elektronentransfer (PET)^[86,87], als Elektronendonator in leitenden Charge-Transfer-Materialien^[88,89] oder auch als Emitter in organischen Leuchtdioden (*eng.* organic

light emitting diode, OLED)^[90,91], um nur die wichtigsten zu nennen. Die Vorarbeiten auf dem Gebiet heterogenisierter Phenothiazine im AK Thiel werden in Kapitel 3.2.1 näher beleuchtet.^[55,92–97]

Weitere literaturbekannte Forschungsergebnisse, die sich spezifisch auf die in dieser Arbeit vorgestellten Bereiche beziehen, finden sich jeweils vor den entsprechenden Ergebnisteilen in kurzen „Stand der Forschung“-Kapiteln (3.1.1, 3.2.1, 3.3.1 und 3.4.1).

1.5 Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung von Festkörpermaterialien unterscheidet sich zum Teil erheblich von der Analytik, die klassischerweise in der Anorganik von zumeist niedermolekularen Verbindungen durchgeführt wird. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Grundlagen der fünf wichtigsten Methoden, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Stickstoffphysisorption, thermogravimetrische Analyse und Rasterelektronenmikroskopie für die Charakterisierung von porösen Festkörpern vorgestellt, da diese allen im späteren Verlauf vorgestellten Forschungsbereichen gemeinsam sind. Die theoretischen Grundlagen zu den in dieser Arbeit zur Charakterisierung der mesoporösen Materialien zusätzlich verwendeten Analytikmethoden, wie Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie, ESR-Spektroskopie, Festkörper-CV, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen.^[98–102]

1.5.1 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (MAS-NMR)

Mittels Kernspinresonanzspektroskopie lässt sich die elektromagnetische Umgebung eines Atomkerns untersuchen, wodurch bedeutende Rückschlüsse auf den Aufbau einer Verbindung gezogen werden können. Diese Methode hat sich in den letzten Jahrzehnten zu dem wohl wichtigsten Instrument des präparativen Chemikers in der Analytik seiner Verbindungen etabliert. Die Grundlage der NMR-Spektroskopie beruht auf der Entwicklung eines durch Eigenrotation (sog. Kernspin) verursachten kernmagnetischen Moments eines Atomkerns und dessen Manipulation im spektroskopischen Sinne. Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ wird über

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{S} = \gamma \cdot \hbar \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)} \quad (1)$$

γ = gyromagnetisches Verhältnis \vec{S} = Kernspin

- S = zugehörige Quantenzahl
 \hbar = reduziertes *Plancksches* Wirkungsquantum

beschrieben. Bei dem gyromagnetischen Verhältnis γ handelt es sich um eine für ein Isotop spezifische Kenngröße, die als Konstante in die Gleichung eingeht. Im Folgenden wird das Prinzip der NMR-Spektroskopie anhand eines Spins $\vec{S} = 1/2$ betrachtet, da es sich dabei mit zwei quantenmechanischen Spinzuständen, nach $2\vec{S} + 1$, um den einfachsten Fall eines NMR-aktiven Kerns handelt. Ein Beispiel hierfür ist der ^1H -Kern. Im feldlosen Zustand sind die Energieniveaus der Spinzustände entartet.

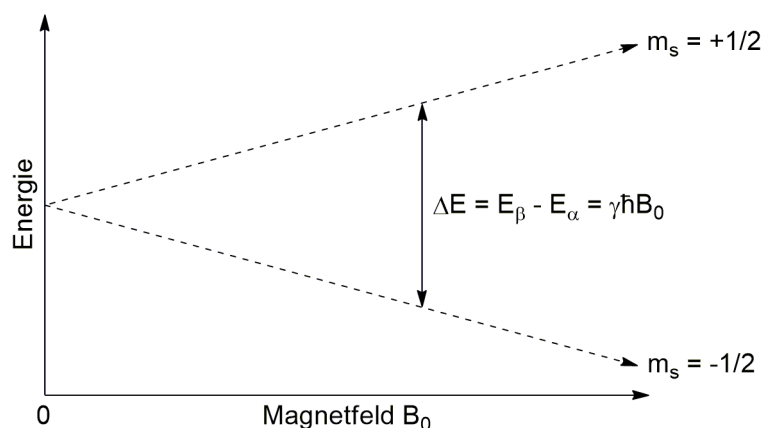


Abb. 1.7 Schematische Darstellung des *Zeeman*-Effekts anhand eines Atoms mit einem Kernspin = 1/2.

Die Energiegleichheit wird in einem starken, homogenen Magnetfeld aufgehoben. Dieses Phänomen wird durch den *Zeeman*-Effekt beschrieben (Abb. 1.7).^[103] Daraus ergeben sich für $S = 1/2$ zwei energetisch verschiedene Zustände der Spins deren Energiedifferenz ΔE durch

$$\Delta E = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega_0 = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 = g \cdot \mu_N \cdot B_0 \quad (2)$$

- | | | | |
|------------|--------------------------------------|---------|----------------------|
| h | = <i>Plancksches</i> Wirkungsquantum | ν | = Frequenz |
| ω_0 | = <i>Larmor</i> -Frequenz | B_0 | = äußeres Magnetfeld |
| g | = <i>Landé</i> -Faktor | μ_N | = <i>Magneton</i> |

beschrieben wird. Die *Lamor*-Frequenz beschreibt dabei die für einen Kern charakteristische Resonanzfrequenz, während der *Landé*-Faktor das Verhältnis aus theoretisch zu erwartendem magnetischen Moment und dem real gemessenen magnetischen Moment widerspiegelt. Aus Gleichung (2) wird ersichtlich, dass die Energiedifferenz lediglich von der Stärke des angelegten Magnetfelds als einziger Variable abhängt. Nach der Absorption der eingestrahnten

Energie mit der *Lamor*-Frequenz wird diese in der Folge wieder durch Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxation emittiert. Diese Emission kann dann detektiert und in ein charakteristisches Signal umgewandelt werden, das abhängig von der chemischen und elektronischen Umgebung des Kerns ist. Neben der Bedingung, dass ein Kernspin größer Null vorliegen muss, sind weitere Rahmenbedingungen wie die natürliche Häufigkeit eines NMR-aktiven Isotops und dessen gyromagnetisches Verhältnis γ von entscheidender Bedeutung, wenn es darum geht, ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten. Daraus ergeben sich für verschiedene Kerne unterschiedliche Messdauern, die letztlich in einem akzeptablem Signal-Rausch-Verhältnis münden, welches eine Interpretation der erhaltenen Spektren zulässt.

Substanzen, die nur schwer oder gar nicht in Lösung gebracht werden können, können mit der Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie vermessen werden. Häufig tritt auch die Bezeichnung MAS-NMR-Spektroskopie auf, wobei mit MAS der magische Winkel (*eng.* magic angle spinning) beschrieben wird, um den eine Probe bei einer solchen Messung mit einer hohen Frequenz rotiert (Abb. 1.8).

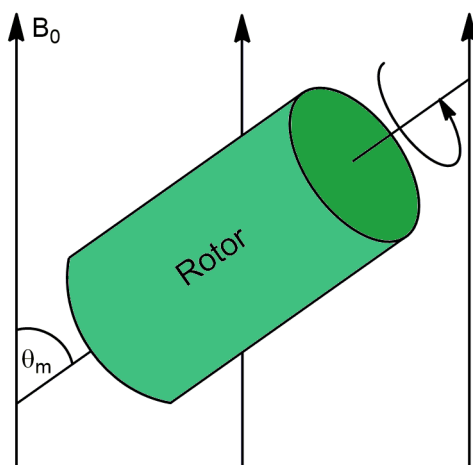


Abb. 1.8 Rotation einer NMR-Probe um den magischen Winkel von 54.74° .

Diese Rotation führt dazu, dass die im Festkörper vorherrschenden anisotropen dipolaren Wechselwirkungen ausgemittelt werden, was zu einer, im Vergleich zum statischen Fall, deutlichen Reduzierung der Linienverbreiterung führt.^[104] Der magische Winkel ergibt sich aus der Gegebenheit, dass diese Wechselwirkungen von einem winkelabhängigen *Legendre*-Polynom zweiter Ordnung

$$P_2(\cos\theta) = 0 \quad (3)$$

abhängen. Die Bedingung

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0 \quad (4)$$

wird für den Winkel $\theta = 54.74^\circ$ erfüllt. So erreicht ein von einem Feststoff aufgenommenes Spektrum zwar immer noch nicht die Signalqualität, wie es bei einer vergleichbaren Messung im Flüssigen der Fall wäre, jedoch lässt sich durch diese Verbesserung ein Spektrum erhalten, welches wesentliche Informationen über die zu untersuchende Substanz preisgibt. Neben der Ausnutzung des magischen Winkels ist eine ausreichend hohe Rotationsfrequenz der Probe um den Winkel eine weitere Bedingung für den Erhalt auswertbarer Spektren. Dabei muss die Rotation höher ausfallen als die kernspezifische Polarisationsfrequenz, was durch eine Rotationsfrequenz von 11 kHz für die in dieser Arbeit interessanten Kerne ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si und ^{31}P erfüllt ist. Die für die NMR-Spektroskopie charakteristischen Größen der in dieser Arbeit untersuchten Kerne sind in Tabelle 1.1 aufgelistet.

Tabelle 1.1: NMR-relevante Daten der in dieser Arbeit spektroskopierten Atomkerne.

Kern	Spin	nat. Häufigkeit / %	$\gamma / 10^6\text{rad/sT}$
^{13}C	1/2	1.10	67.2828
^{27}Al	5/2	100	69.763
^{29}Si	1/2	4.68	-53.190
^{31}P	1/2	100	108.291

Anmerkung: T steht hier für die Einheit Tesla.

Trotz der Erfüllung dieser beiden Voraussetzungen für eine Messung im Festkörper kann es zum Auftreten von sogenannten Rotationsseitenbanden im Spektrum kommen, welche durch Störungsterme höherer Ordnung hervorgerufen werden. Durch die beschriebenen Bedingungen entfallen lediglich anisotrope Wechselwirkungen, welche auf Störungen erster Ordnung zurückgehen. Im praktischen Fall kann dies dazu führen, dass Rotationsseitenbanden, welche mit deutlich verringerter Intensität im Verhältnis zum Ursprungssignal zu beobachten sind, andere charakteristische Peaks überlagern, beziehungsweise auf den ersten Blick nicht von realen Signalen unterschieden werden können. Die Variation der Rotationsfrequenz führt jedoch zu einer Verschiebung der Rotationsseitenbanden, sodass diese im Zweifel durch mehrfaches Vermessen einer Probe eindeutig identifiziert werden oder aber überlagerte Signale dadurch enthüllt werden können.

Die Referenzierung einer Festkörper-NMR-Messung findet, im Gegensatz zu meist internen Standards bei Flüssig-NMR-Proben, über die regelmäßige Messung eines externen Standards statt, auf dessen literaturbekannten Werte dann die gemessenen Spektren korrigiert werden

können. Dabei gilt es zu bedenken, dass chemische Verschiebungen von in flüssiger Phase vermessenen Proben nicht einfach für eine Festkörper-Messung übernommen werden können, da es in der MAS-NMR-Spektroskopie naturgemäß nicht zu einer Lösungsmittelabhängigkeit der Signale kommt.

Eine weitere etablierte Methode zur Verbesserung der Signalqualität in einem Festkörper-NMR-Spektrum stellt die Kreuzpolarisation (*eng.* cross polarisation, CP) dar. Dabei wird neben dem eigentlich betrachteten Kern (z.B. ^{13}C) ein weiterer Kern mit deutlich höherer natürlicher Häufigkeit (z.B. ^1H) angeregt. Bei Abstimmung der Radiofrequenz beider Kerne aufeinander ist es dann möglich, dass ein Teil der Spinpolarisation der ^1H -Kerne auf die ^{13}C -Kerne übertragen wird, was zu einer Erhöhung der Signalintensität des untersuchten Kerns führt. Zudem kann so die Messdauer reduziert werden, da die Anregung eines ^1H -Kerns deutlich geringer ausfällt als die eines ^{13}C -Kerns und die Relaxationszeiten für den ^1H -Kern ebenfalls kürzer sind.

1.5.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Mit der Röntgendiffraktometrie können kristalline Festkörper in Form eines Einkristalls untersucht und charakteristische Gitterparameter bestimmt werden. Liegt der Festkörper hingegen in Pulverform vor, kann eine spezielle Variante der Röntgendiffraktometrie, die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), angewendet werden, wobei die Grundlagen dafür bereits 1916 von *Debye* und *Scherrer* gelegt wurden.^[105,106] Diese Untersuchungsmethode beruht auf der interferierenden Beugung der monochromatischen Röntgenstrahlung einer CuK_α -Quelle mit einer Wellenlänge von 0.15405 nm an den Gitterebenen h , k und l , die durch die *Miller-Indizes* eines vorliegenden Feststoffs definiert sind^[107] (Abb. 1.9). Die Strahlung dringt dabei lediglich in die obersten atomaren Schichten des Feststoffs ein, was den praktischen Nutzen hat, dass nur wenig Substanz zum Durchführen einer solchen Messung benötigt wird. Durch das Abfahren verschiedener Einstrahlungswinkel, ausgehend von niedrigen Winkeln geringfügig größer Null, kann so die gebeugte Strahlung mittels eines Detektors ermittelt werden. Dabei ist es wichtig, dass die Probe in möglichst pulvriger Form vorliegt, sodass im Mittel ein einheitliches Strukturbild gewährleistet wird.

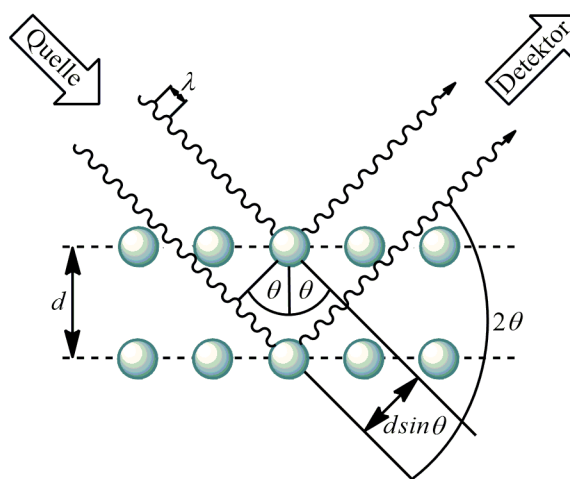


Abb. 1.9 Prinzip der Röntgenpulverdiffraktometrie.

Um eventuelle Unregelmäßigkeiten auszumitteln, wird der Probenhalter während der Messung zusätzlich rotiert. Ein Reflex im Diffraktogramm wird dann erhalten, wenn die Interferenz der gebeugten Strahlung konstruktiv ausfällt. Dies ist der Fall, wenn die *Bragg*-Gleichung erfüllt wird:^[108]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (5)$$

n = Beugungsordnung

λ = Wellenlänge d. Röntgenstrahlung

d_{hkl} = Abstand der Gitterebenen

θ = *Bragg*-Winkel

Bei einer definierten Beugungsordnung n , einer festgelegten Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ und einem konstanten Abstand d_{hkl} zwischen zwei verschiedenen Kristallebenen im Festkörper hängt die Erfüllung der *Bragg*-Gleichung lediglich vom *Bragg*-Winkel θ ab. Entsprechend ist der Winkel θ der Parameter, der bei der Messung variiert wird, was zum Erhalt eines Diffraktogramms führt, welches Aufschluss über den Grad und die Art der Kristallinität der gemessenen Probe gibt. Die zuvor vorgestellten (Organo)kieselgelmaterialien weisen charakteristische Reflexe in einem Bereich zwischen $0.5 \leq 2\theta \leq 40$ auf, welche Informationen sowohl über die Nah- als auch die Fernordnung geben. Bei mesoporösen Festkörpern korreliert der Abstand der Gitterebenen mit dem Porendurchmesser. Somit kann aus Gleichung (5) geschlossen werden, dass Poren mit größerem Durchmesser zu kleineren Beugungswinkeln führen. Zusammengenommen mit strukturellen Parametern, die durch Physisorptionsmessung erhalten werden können, lassen sich zudem weitere Größen wie die Wandstärke eines porösen

Materials definieren. Der Zusammenhang wird im späteren Verlauf an entsprechender Stelle dargestellt.

1.5.3 Physisorptionsmessung

Die Bestimmung weiterer bedeutender Parameter eines porösen Festkörpers, wie die spezifische Oberfläche A_{spez} , das Porenvolumen V_p und die Porenradienverteilung D_p , findet üblicherweise durch Physisorptionsmessungen statt. Dabei wird ein inertes Gas, zumeist Stickstoff, aber auch andere Gase wie Helium, Argon oder Krypton sind möglich, zunächst auf dem zu untersuchenden Material adsorbiert, um anschließend wieder desorbiert zu werden. Das Gas muss dabei inert sein, damit die intermolekularen Wechselwirkungen möglichst gering ausfallen, sodass die Adsorption reversibel verlaufen kann und eine vollständige Belegung der Oberfläche nicht gestört wird. Der Adsorptionsprozess lässt sich mithilfe der *Langmuir-Isotherme*

$$\theta(p, T) = \left(\frac{K \cdot p_i}{1 + K \cdot p_i} \right) \quad (6)$$

θ = Bedeckungsgrad

p = Druck

T = Temperatur

K = Gleichgewichtskonstante

p_i = Partialdruck

beschreiben. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich auf der Oberfläche eine Monolage an adsorbiertem Gas ausbildet. Das Verhalten eines Gases im Bezug auf Ad- und Desorption ist gemäß der *Van 't-Hoff'schen* Beziehung

$$K = K_{\infty} \cdot e^{\frac{-\Delta E_{ads.}}{R \cdot T}} \quad (7)$$

$\Delta E_{ads.}$ = Adsorptionsenthalpie

R = allgemeine Gaskonstante

temperaturabhängig. Daraus ergibt sich, dass eine Physisorptionsmessung isotherm durchgeführt werden muss. Dies wird dadurch gewährleistet, dass die Messung am Siedepunkt des verwendeten Adsorbats durchgeführt wird (z.B. für Stickstoff bei $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Die so erhaltenen Isothermen und deren Hysteresen geben Aufschluss über die Beschaffenheit eines

Festkörpers je nach seiner Porosität und die Form der entsprechenden Poren (Abb. 1.10). Die Einteilung der Isothermen in verschiedene Klassen wurde 1985 von der IUPAC vorgenommen.

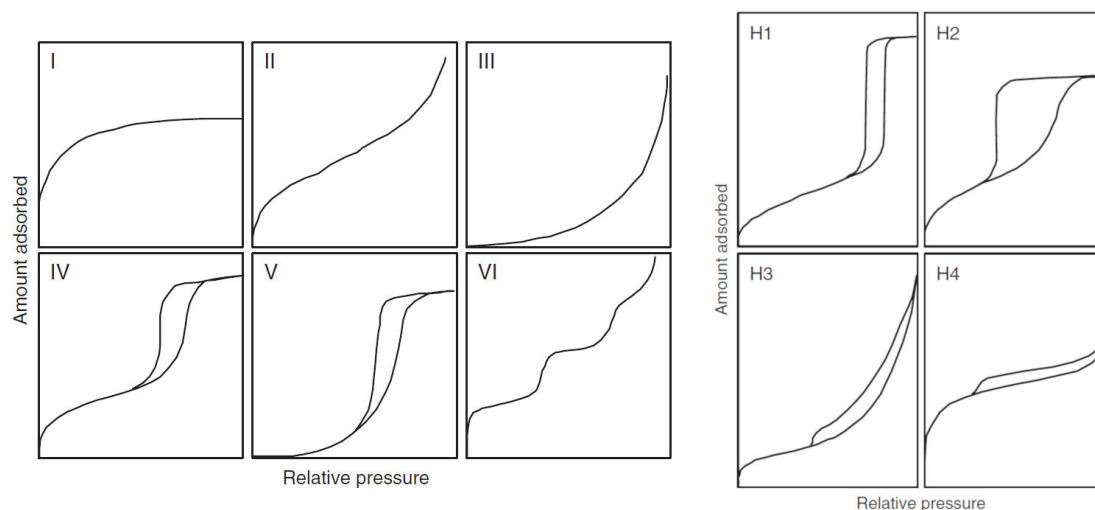


Abb. 1.10 Verschiedene, von der IUPAC klassifizierte, Formen von Isothermen und Hysteresen.^[109] Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Elsevier aus der zitierten Quelle übernommen (Copyright 2011).

Typ I beschreibt mikroporöse Feststoffe mit geringen äußeren Oberflächen, Typ II wird für nicht-poröse oder makroporöse Materialien erhalten. Der selten auftretende Typ III zeigt an, dass die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen stärker ausfallen als mit der Oberfläche des untersuchten Stoffes. Typ IV zeigt eine ausgeprägte Hysterese, welche die Kapillarkondensation innerhalb eines mesoporösen Systems anzeigt. Bis zu der Hysterese entspricht die Typ-IV-Isotherme der des Typs II und lässt sich als Monolage an adsorbiertem Gas auf der Oberfläche beschreiben. Typ V ist, wie Typ III, erneut typisch für eine geringfügig ausgeprägte Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung, wie sie für bestimmte poröse Adsorbentien erhalten wird. Die Typ-VI-Isotherme schließlich repräsentiert die schrittweise Mehrlagenadsorption auf einer einheitlichen, nicht-porösen Oberfläche.

Hysteresen sind in der Regel mesoporösen Materialien zu eigen und auf Kapillarkondensationen zurückzuführen, die auftreten, wenn sich stabile Flüssigphasen innerhalb der Poren bilden (Abb. 1.11). Da dieser Prozess auftritt, sobald sich die Schichten gegenüberliegender Porenwände vereinen und sich so die Oberfläche und der Dampfdruck des Adsorbats schlagartig verringern, ist bei der Desorption des Gases ein niedrigerer Druck notwendig, um diese Belegung wieder aufzubrechen, als es bei der Ausbildung einer solchen Flüssigphase der Fall war. Somit sind die Adsorptions- und die Desorptionsisothermen nicht mehr identisch und eine Hysterese wird sichtbar.

EINLEITUNG

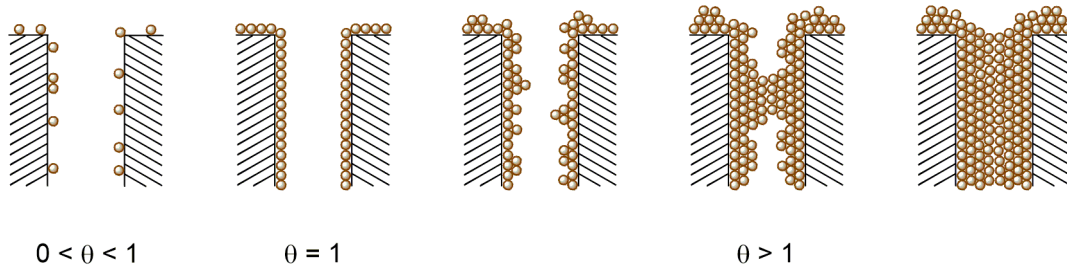


Abb. 1.11 Füllen einer Pore mit steigendem Bedeckungsgrad θ bis hin zur Kapillarkondensation mit $\theta > 1$.

Je nach Form der Hysterese, welche mit den Typen H1–H4 beschrieben wird, lassen sich weitere Aussagen über die Beschaffenheit der Poren treffen. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines mesoporösen Feststoffs wurde die lineare BET-Gleichung, benannt nach ihren Entwicklern *Brunnauer, Emmet* und *Teller*, eingeführt,

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (8)$$

p/p_0 = relativer Dampfdruck	n = adsorbierte Menge an Gas
n_m = Masse der adsorbierten Menge an Gas	C = BET-Konstante

da die Beschreibung mittels der *Langmuir*-Isotherme nicht mehr möglich ist, sobald mehrere Lagen an Adsorbat vorliegen.^[110,111] Voraussetzung für die Erfüllung der Gleichung ist die Annahme, dass bei jeder neu ausgebildeten Schicht die Adsorptionenthalpie für die nächste Lage gleichbleibt. Aus dem linearen Bereich bei niedrigen Relativdrücken lässt sich dann die spezifische Oberfläche A_{spez} nach

$$A_{\text{spez}(BET)} = N_A \cdot n_m \cdot \sigma \quad (9)$$

N_A = Avogadro-Konstante	n_m = Kapazität der Monolage
σ = pro Molekül belegte Fläche	

berechnen. Dabei muss bedacht werden, dass eventuell vorhandene Mikroporen in einem überwiegend mesoporösen Material durch die BET-Gleichung nicht erfasst werden, genauso wenig wie die äußere Oberfläche eines Festkörpers. Bei einer großen spezifischen Oberfläche eines mesoporösen Stoffs kann der Anteil der äußeren Oberfläche jedoch vernachlässigt werden.

Neben der spezifischen Oberfläche lässt sich aus dem Desorptionszweig einer Physisorptionmessung die Porenradienverteilung nach der BJH-Methode, benannt nach *Barret, Joyner* und *Hallenda*, bestimmen.^[112] Die Grundlage dafür ist die *Kelvin*-Gleichung

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M}{r_c \cdot R \cdot T} \cdot \cos \theta \quad (10)$$

γ = Oberflächensp. d. Adsorbats V_M = molares Volumen d. Adsorbats
 r_c = Kernradius der Pore

welche den Dampfdruck über eine gekrümmte Oberfläche beschreibt.^[113] Sie gilt somit für das Verdampfen und Kondensieren einer Flüssigkeit innerhalb einer Pore. Die BJH-Gleichung

$$V_a - V = \pi \int_{r_{pn}}^{\infty} r_c^2 \cdot D_p dr = \pi \int_{r_{pn}}^{\infty} (r_p - t)^2 \cdot D_p dr \quad (11)$$

V_a = Volumen des adsorbierten Gases am Sättigungsdampfdruck
 V = Volumen des adsorbierten Gases bei Druck p
 r_{pn} = kritischer Porenradius r_p = Porenradius
 t_r = Mehrschichtendicke $D_p dr$ = Gesamtlänge der Poren

gilt unter der Annahme von zylindrischen Poren, wie sie bei einem 2D-hexagonalen Porensystem vorhanden sind. Das Lösen dieser Gleichung ergibt letztlich die gesuchte Porenradienverteilung. Neben dieser Art der Bestimmung ist auch die Berechnung über nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) möglich, um einen hinreichend genauen Transfer der Daten aus der Desorptionsisotherme in eine Porenradienverteilung zu realisieren.

Kombiniert mit den Daten, welche aus einer XRD-Messung erhalten werden können, ist über den Zusammenhang

$$w_t = a_0 - D_{p(BJH)} \quad (12)$$

a_0 = Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}\sqrt{3}$) m. $d_{100} = d(100)$ -Abstand d. Gitterebenen
 $D_{p(BJH)}$ = Porendurchmesser n. d. BJH-Methode

die Berechnung der Wandstärke w_t eines Porensystems möglich, welche eine weitere charakteristische Größe eines mesoporösen Festkörpers darstellt.

1.5.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse beschreibt das kontrollierte Verbrennen, gegeben durch eine konstante Heizrate, einer zuvor exakt abgewogenen Probe der zu untersuchenden Substanz mit synthetischer Luft, in Wasserstoff oder auch unter Inertgasatmosphäre. Eine Untersuchung unter Inertgasatmosphäre kann Aufschluss über die thermische Belastbarkeit eines Materials geben, ohne dass Oxidationsprozesse eine Rolle spielen. Sollen gezielt Reduktionsprozesse untersucht werden, ist eine Durchführung unter Wasserstoffatmosphäre ebenfalls möglich. Klassischerweise wird eine TGA jedoch mit synthetischer Luft durchgeführt, um Oxidationen mit in die Betrachtung einzubeziehen, welche unter Normalatmosphäre auftreten können. Allgemein werden der Wärmefluss und die Gewichtsänderung einer Substanz detektiert, um letztlich gegen die Temperatur aufgetragen zu werden. Der Verbrennungsprozess wird so lange durchgeführt, bis keine Gewichtsänderung mehr festgestellt werden kann, sodass alle nicht verbrennbaren Anteile, wie zum Beispiel Metalle oder Halbmetalle, in ihren oxidierten Formen vorliegen. Bei dem Wärmefluss können sowohl endotherme (Verdampfen von Lösungsmittelresten, Sublimation von Anteilen im Festkörper, Desorption von Gasen) als auch exotherme (Oxidationen, Adsorptionen) Prozesse auftreten, welche in der Regel mit einem Masseverlust (Verdampfen von Lösungsmittelresten, Verbrennen von organischen Anteilen) einhergehen. Es kann jedoch auch zu einer Massezunahme kommen, wenn metallische Anteile in einem Material zu ihren Oxiden umgesetzt werden. Gerade im Bereich mesoporöser Organokieselgele spielt die TGA eine wichtige Rolle, wenn es darum geht, den Anteil an verbliebenem Templat oder auch das Temperaturfenster, in dem sich der organische Anteil zersetzt, zu bestimmen, wodurch sich eine Limitierung in der Anwendung im Hinblick auf die thermische Belastung ergibt. Sollte aufgrund der Natur eines PMOs keine Extraktion des Templats möglich sein, lässt sich durch eine TGA auch herausfinden, ob und wo es einen Temperaturbereich gibt, bei dem das Material kalziniert werden kann.

1.5.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Betrachtung der Morphologie einer Probe wird ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt. Dabei wird ein Elektronenstrahl im Hochvakuum periodisch über eine Probe geführt

und die, ausgehend von der untersuchten Probe, emittierten Sekundärelektronen detektiert, um ein Abbild zu erzeugen. Der Elektronenstrahl wird zumeist ausgehend von einem Wolfram-Draht durch Erhitzen erzeugt und anschließend durch Anlegen einer Spannung zwischen 8 und 30 kV beschleunigt, um dann auf die Probe zu treffen. So kann die Rasterelektronenmikroskopie ergänzend zur Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet werden, um Aufschluss über die strukturelle Gegebenheit eines mesoporösen Festkörpers zu geben. Zudem ist es möglich, ein REM an eine EDX-Messung (*eng.* energy dispersive X-ray analysis) zu koppeln, wodurch die enthaltenen Elemente und, nach Kalibrierung, ihr Anteil in einem Material bestimmt werden können.

2 Motivation & Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war zuvorderst die Immobilisierung von kationisch funktionalisierten Phenothiazinen (kurz PT) auf BTEB-basierten PMOs, welche in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller durch M.Sc. Hilla Khelwati an der Universität Düsseldorf dargestellt wurden.

Um dies zu realisieren, sollte das BTEB-PMO-Grundgerüst im ersten Schritt synthetisiert und anschließend durch post-synthetische Modifikation mit Säuregruppen dekoriert werden. Als Zielverbindungen standen hierbei PMOs mit Sulfon- und Phosphonsäuregruppen, eingebracht über Grafting, und ein direkt am Aromaten sulfoniertes System, wie es bereits 2010 im AK Thiel beschrieben wurde, im Blickpunkt. Auf dieser Stufe sollten die Materialien hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität, vor allem in Kondensationsreaktionen, untersucht werden, da von der hohen Hydrophobizität des BTEB-PMO-Gerüsts ein begünstigender Effekt durch die Verdrängung von entstehendem Wasser aus der Reaktionsumgebung erhofft wurde. Für einen direkten Vergleich sollten entsprechend funktionalisierte SBA-15-Derivate hergestellt und ebenfalls in der Katalyse getestet werden.

Nach Erhalt der sauren BTEB-PMOs sollten diese in ihre anionische Form überführt werden, um anschließend durch Ionenaustausch mit den kationischen Phenothiazinen zu den angestrebten PT-BTEB-PMOs umgesetzt zu werden. Letztlich sollten die immobilisierten Phenothiazine auf den Organokieselgelen durch chemische Oxidation in stabile Phenothiazinradikalkationen überführt werden, um diese dann vollumfänglich spektroskopisch zu untersuchen. Durch ionische Anbindung auf dem Material, welche zuvor noch nicht beschrieben wurde, wurde eine Mobilität der Farbstoffmoleküle in den Poren und somit eine gleichmäßigere Verteilung erhofft. Somit könnte die in Vorarbeiten beobachtete geringe Leitfähigkeit von auf MCM-41 oder SBA-15 kovalent angebundenen Phenothiazinen überwunden werden, um die Anwendung dieser redoxaktiven organisch/anorganischen Hybridmaterialien als p-leitende Halbzellen in der Zukunft zu ermöglichen. Das BTEB-PMO-Grundgerüst stellt hierbei eine über alle Modifikationen stabile Grundlage dar und könnte zudem möglicherweise einen Einfluss auf die Leitfähigkeit durch $\pi\pi$ -Stacking der Phenyleneinheiten besitzen. Aus diesem Grund sollte auch hier der Einfluss der aromatischen Wand mithilfe eines Vergleichs mit einem analogen SBA-15-Derivat beleuchtet werden.

Neben kationisch funktionalisierten Phenothiazinen sollten des Weiteren silylfunktionalisierte Phenothiazindimere direkt in PMO-Materialien überführt und anschließend charakterisiert werden. So sollte eine hohe Dichte an Redoxsystemen im Hybridmaterial vorhanden sein,

während die freien Poren zum Füllen mit Effektoren und Elektrolytionen genutzt werden könnten. Nach Umsetzung zu, in den Wänden lokalisierten, Phenothiazinradikalkationen können sich die Gegenionen in den Poren frei bewegen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte des Weiteren das BTEB-PMO-Grundgerüst als Träger eines chiralen Chinin-Derivats getestet werden, um dieses anschließend in der enantioselektiven, katalytischen Darstellung von pharmakologisch interessanten Aminooxindolen anzuwenden. Das Heterogenisieren von (stereo)selektiven Katalysatorsystemen stellt immer noch eine große Herausforderung in der modernen, präparativen Chemie dar, ist jedoch aufgrund der Vorteile eines heterogenen Systems in der Prozessführung ein lohnenswertes Ziel. Dabei wurde die Verwendung von aktiven Chinin-Derivaten zur Darstellung von Aminooxindolen bisher nur in der homogenen Katalyse beschrieben. Die benötigten prochiralen Substrate sollten mit literaturbekannten Vorschriften ausgehend von verschiedenen funktionalisierten Isatinen synthetisiert werden, und somit mit geringem Aufwand für den Einsatz in der Katalyse zur Verfügung stehen.

Abschließend sollten V-haltige BTEB-PMOs in der Synthese etabliert und hinsichtlich ihrer Aktivität in Epoxidierungsreaktionen von Olefinen betrachtet und optimiert werden. Die gezielte Erweiterung um Al-Zentren sollte ebenfalls in ihren Grundzügen betrachtet werden, um die Basis für neuartige metallhaltige organisch/anorganische Hybridmaterialien als Katalysatoren zu legen.

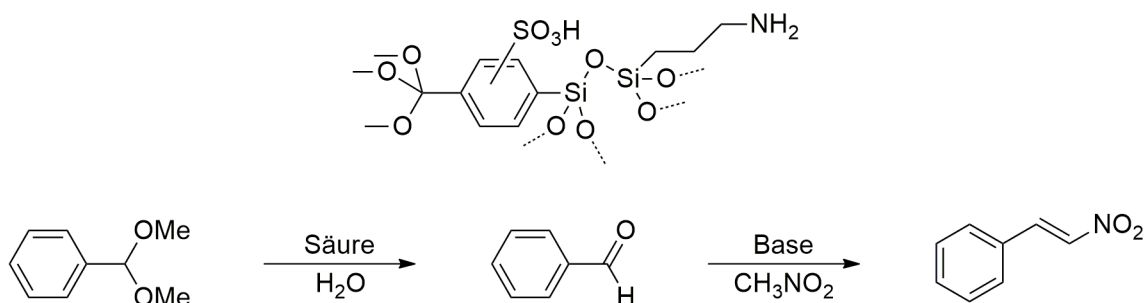
3 Ergebnisse & Diskussion

3.1 Sulfon- und Phosphonsäure-funktionalisierte mesoporöse

Materialien und deren Anwendung als Katalysatoren

3.1.1 Stand der Forschung

In den letzten Jahren wurden mit Sulfonsäuren funktionalisierte kieselgelbasierte Materialien im Hinblick auf verschiedene katalytische Anwendungen untersucht.^[11] *Boussaert* et al. stellten beispielsweise ein Kieselgel bestückt mit solchen Gruppen für die Veresterung von Fettsäuren her^[114] und *Sharma* et al. stellten saure Nanopartikel für die Boc-Schützung von Aminen vor.^[65] Des Weiteren wurden mit Sulfonsäuren beladene Kieselgele, kombiniert mit ionischen Flüssigkeiten, für eine Serie von Zyklisierungsreaktionen verwendet.^[115,116] Geordnete mesoporöse Materialien wie MCM-41 und SBA-15 liefern ein exzellentes Grundgerüst und wurden dementsprechend ebenfalls mit sauren Gruppen auf der Oberfläche synthetisiert. Diese Verbindungen wurden zum Großteil in Veresterungen^[114,117] und Kondensationsreaktionen für den Erhalt von Bisphenol-Derivaten getestet^[118]. PMOs bieten im Vergleich eine höhere hydrothermale Stabilität als rein kieselgelbasierte MCM- oder SBA-Materialien. Der organische Anteil stärkt die mechanische Stabilität der Porenwände und erhöht die Hydrophobizität der Oberfläche.^[52] Häufig verwendete Präkursoren für die organische Brücke sind BTME und BTEB. Von BTEB-basierten Organokieselgelen mit sauren Zentren wird bereits seit einiger Zeit in der Literatur berichtet. *López* et al. publizierten 2013 die Synthese eines solchen Materials, welches mit Brij-76 als Templat hergestellt wurde. Sie führten eine Kokondensation von BTEB und Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid durch und oxidierten die Tetrasulfidbrücken mit wässrigem H₂O₂.^[119] Weitere Synthesen saurer BTEB-Materialien wurden unter Variation der Reaktionsbedingungen veröffentlicht.^[120,121] Solche PMOs wurden in Veresterungen^[119,121], Acetalisierungen^[52] und Veretherungen^[122] getestet. Zudem können PMOs direkt am organischen Anteil funktionalisiert werden, wie in unserem Arbeitskreis 2010 gezeigt werden konnte (Schema. 3.1).^[80]

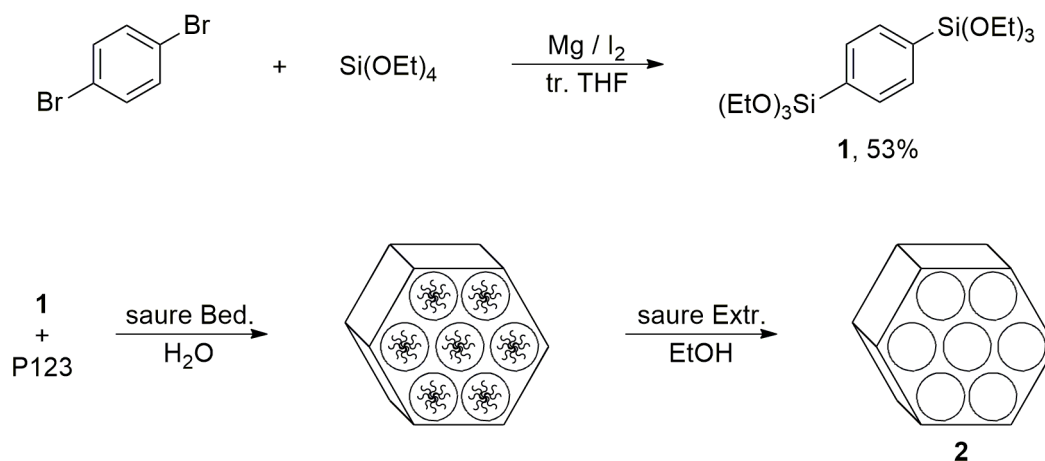


Schema 3.1: Bifunktionales BTEB-PMO und dessen Anwendung in einer Kaskadenreaktion.^[80]

Dabei gelang es, einen bifunktionellen BTEB-PMO-basierten Katalysator für die Umsetzung von Benzaldehyddimethylacetal zu 2-Nitrovinylbenzol zu synthetisieren. Das Organokieselgel wurde über die Kokondensation von BTEB und (3-Aminopropyl)trimethoxysilan mit CTAB als Templat hergestellt. Die Sulfonsäurefunktionalität wurde nachträglich durch die Behandlung mit Chlorsulfonsäure eingeführt, wodurch ein Material mit geordneter Struktur, einer Oberfläche von 768 m²/g und einem Porendurchmesser von 2.42 nm erhalten wurde. Es konnte durch Tests der Vorstufen gezeigt werden, dass sowohl die sauren als auch die basischen Einheiten benötigt werden, um das Katalyseprodukt zu erhalten. Die Kombination beider aktiven Zentren resultierte in nahezu quantitativem Umsatz nach 20 h. Der Katalysator lieferte stabile Umsätze über drei Zyklen ohne dabei Anzeichen von Leaching aufzuweisen.

3.1.2 Synthese und Optimierung eines BTEB-basierten PMOs

Um ein BTEB-PMO zu erhalten, wurde zunächst der Präkursor BTEB (**1**) in einer *Grignard*-Reaktion ausgehend von 1,4-Dibrombenzol in 53% Ausbeute synthetisiert.^[123] Anschließend wurde **1** in einer templatvermittelten (hier: P123[®]) Kondensationsreaktion unter sauren Bedingungen zum mesoporösen Organokieselgel **2** mit 2D-hexagonaler Struktur umgesetzt (Schema 3.2). Das Templat wurde im letzten Schritt mittels ethanolischer HCl-Lösung extrahiert, um die Poren möglichst frei zu erhalten, bei gleichzeitigem Erhalt signifikanter Mengen an Ethoxy- und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Diese Ankergruppen sind essentiell um im späteren Grafting-Prozess die gewünschten funktionellen Gruppen in großer Zahl auf das Material zu bringen.^[117,124–126]



Schema 3.2: Syntheschema des periodisch mesoporösen Organokieselgels **2**.

Bei der Synthese von **2** wurden verschiedene Herangehensweisen getestet, um eine möglichst geordnete Struktur bei hoher Reproduzierbarkeit der Qualität des PMOs zu gewährleisten. Dabei wurde sich an den Vorschriften von *Moura et al.* und *Goto et al.* orientiert, wobei diese optimiert werden mussten, da eine exakte Umsetzung der jeweiligen Prozedur nicht zu einem geordneten Material führte.^[36,41] Es wurden sechs verschiedene Methoden durchgeführt, wobei die Verhältnisse der Ausgangsstoffe BTEB, P123®, HCl und Wasser unverändert blieben. Variiert wurden lediglich die Präformationsbedingungen, die Zugabetemperatur von **1** sowie die Nachbehandlung (Tabelle 3.1). Die Präformationszeit soll dem Templat aufgrund der Polaritätsunterschiede zwischen den Polyethylenoxid- und Polypropylenoxid-Einheiten des P123® die Möglichkeit geben, stäbchenförmige, flüssigkristalline Mizellen auszubilden, um die im Anschluss **1** kondensieren kann. Wenn zum Zeitpunkt der Zugabe der Si-Quelle der Prozess der Mizellenbildung noch nicht abgeschlossen oder zumindest nicht weit fortgeschritten ist, würde dies zu einer ungeordneten Kondensation des Präkursors führen und somit zu einem Strukturverlust. Bei der Zugabetemperatur wurde, neben der Zugabe bei Raumtemperatur, eine bei unter 5 °C getestet, um den Prozess der Kondensation zu verlangsamen und somit Fehlordnungen zu minimieren. Schließlich wurde ein Satz der bis dahin erhaltenen Materialien in Wasser suspendiert und für 72 h bei 100 °C stengelassen, um eine in der Literatur beschriebene Verbesserung der Porenstruktur zu erhalten.^[36]

Tabelle 3.1: Variation ausgewählter Parameter in der BTEB-PMO-Synthese.

Ansatz	Präformation	T Zugabe 1	Nachbehandlung	geord. Struktur
2a	2 h, RT	RT	72 h, 100 °C	nein
2b	2 h, RT	< 5 °C	72 h, 100 °C	ja
2c	4 h, 40 °C / RT ü. Nacht	RT	72 h, 100 °C	nein
2d	2 h, RT	RT	-	nein
2e	2 h, RT	< 5 °C	-	ja
2f	4 h, 40 °C / RT ü. Nacht	RT	-	nein

Im Vergleich der einzelnen Ansätze fällt auf, dass lediglich die, bei denen die Zugabe von **1** bei unter 5 °C erfolgte, zu einem Kieselgel mit geordneter Struktur führten. Sobald der Präkursor bei Raumtemperatur zugegeben wurde, konnte mittels XRD keine geordnete Struktur detektiert werden (Abb. 3.1). Eine Verlängerung der Präformationszeit allein führte zu keinem Gewinn an Struktur im Kieselgel, genauso wenig wie eine Nachbehandlung bei 100 °C, wenn vorher schon keine geordnete Struktur vorhanden war. Die drei beobachteten Röntgenreflexe von **2b**

und **2e** im niedrigen Winkelbereich stehen stellvertretend, mit größer werdendem Reflektionswinkel 2-Theta, für die d_{100} -, d_{110} - und d_{200} -Gitterebenen, welche zusammengenommen eine 2D-hexagonale $p6mm$ -Symmetrie über einen weiten Bereich anzeigen.^[127] Vergleicht man nun noch die beiden Ansätze **2b** und **2e** mit der Zugabe von **1** unter 5 °C untereinander, so ist festzuhalten, dass die nachträgliche Behandlung des Materials für 72 h bei 100 °C zu einer deutlichen Steigerung der Signalintensität führt und somit mit einer Verbesserung der Porenstruktur gleichzusetzen ist, wie sie in der Literatur beschrieben wird.^[128,129] Da auch eine mehrfache Durchführung des Ansatzes **2b** immer wieder in XRD-Diagrammen guter Qualität resultierte, wurde dieses Vorgehen von diesem Zeitpunkt an als Standardvorschrift verwendet, weshalb das aus **2b** folgende Material von nun an nur noch als **2** bezeichnet wird.

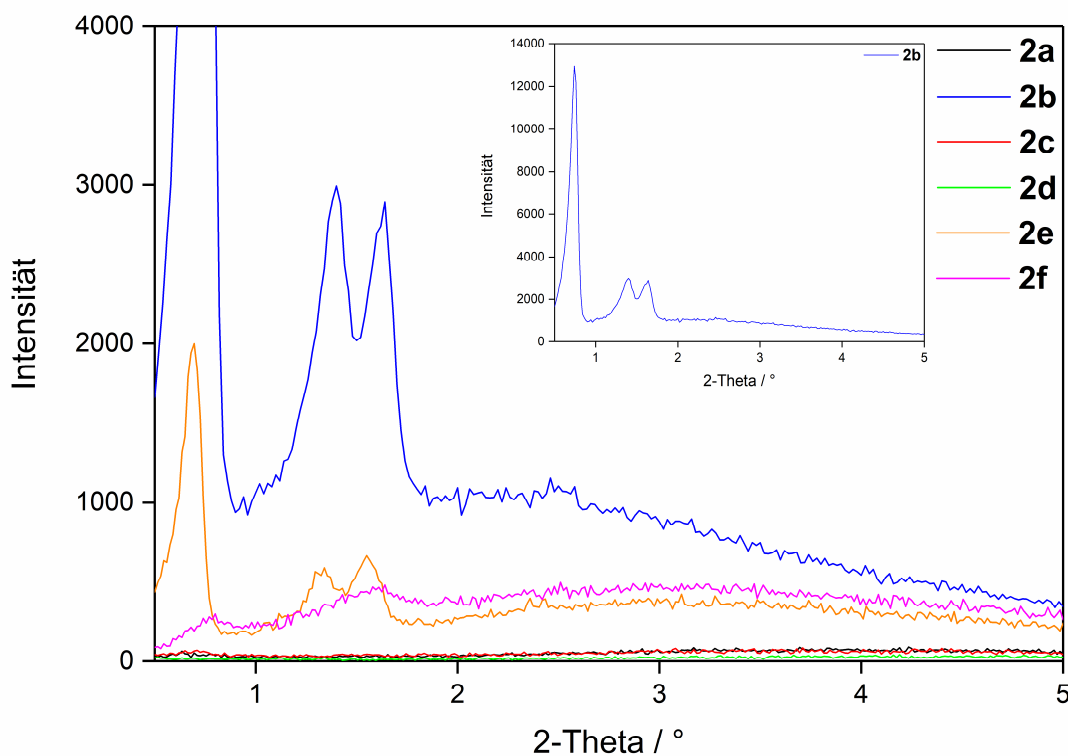


Abb. 3.1: XRD-Diagramme der auf verschiedene Weisen synthetisierten BTEB-PMOs **2a–2f**.

Nachdem mit Hilfe der beschriebenen Optimierungen eine reproduzierbare Methode zur Synthese eines BTEB-PMOs entwickelt wurde, konnte **2** weitergehend charakterisiert werden. Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt, neben den aus den Aufarbeitungsbedingungen verbliebenen Templatreten mit Signalen bei 67.8 ppm, die Signale von am Silizium gebundenen Ethoxygruppen bei 14.0 und 55.8 ppm. Das intensive Signal bei 131.9 ppm kann den Kohlenstoffatomen im Aromaten zugeordnet werden. Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR zeigen sich

drei überlappende Peaks bei -65.9 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂), -72.8 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁) und -80.7 ppm (T^3 , R-Si(OSi)₃), welche typisch für Siliziumzentren sind, die mit einem aromatischen Substituenten R funktionalisiert sind, und sie verdeutlichen den unterschiedlichen Kondensationsgrad im Material (Abb. 3.2).^[37,130] Die mit Abstand meisten aromatischen Einheiten im System sind demnach zweifach miteinander verknüpft und bieten somit, neben den einfach verbrückten Spezies, die Möglichkeit zur Oberflächenfunktionalisierung an verbliebenen Ethoxygruppen oder aber auch an Hydroxylgruppen, welche aus der Hydrolyse Ersterer hervorgegangen sind.^[131]

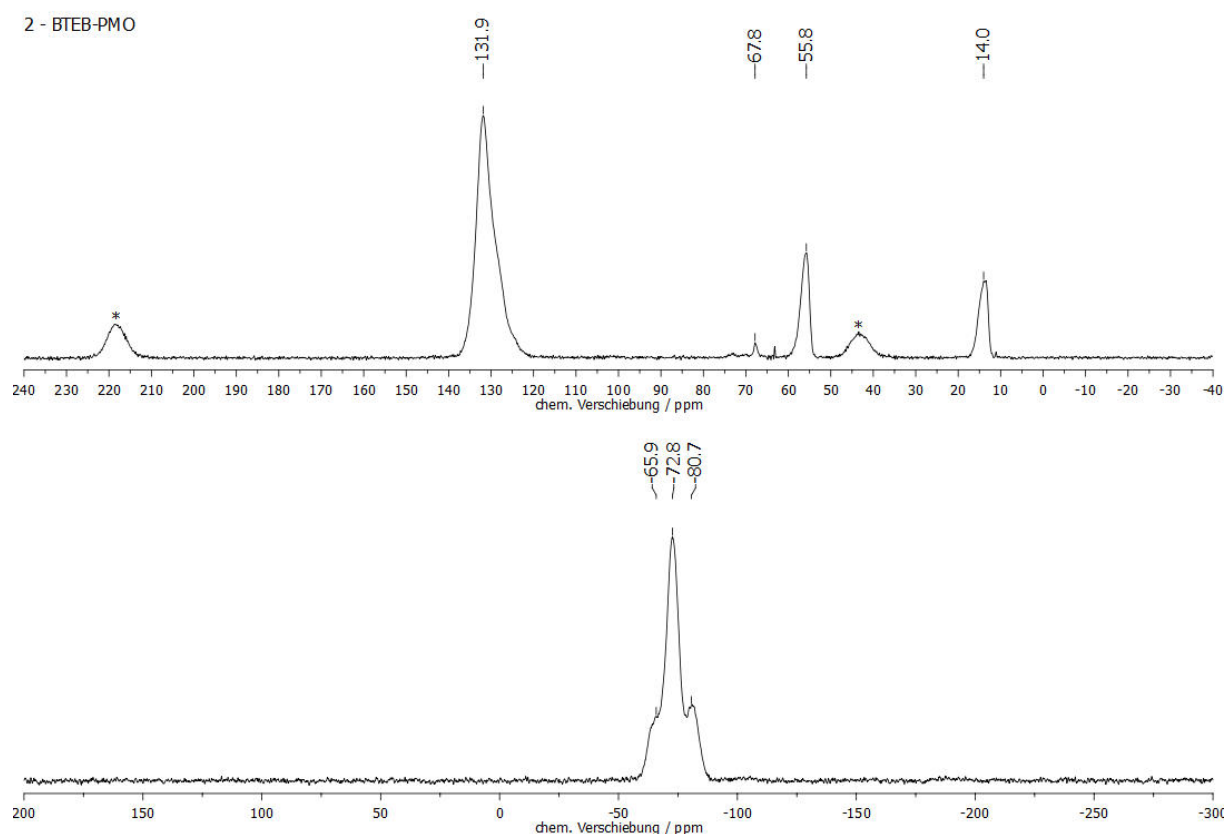


Abb. 3.2: CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **2**. ¹³C oben (Rotationsseitenbanden sind mit * markiert) und ²⁹Si unten.

In der thermogravimetrischen Analyse von **2** zeigt sich im Wärmefluss bei 245 °C das Verbrennen des Templats P123[®] und bei 574 °C das der Phenylenbrücken. Beide Verbrennungsprozesse verlaufen exotherm und führen in Summe zu einem Masseverlust von 48.01%. Bei dem nicht verbrannten Anteil handelt es sich um SiO₂. Die TGA lässt erkennen, dass **2** bis circa 500 °C unverändert vorliegt und somit selbst bei Funktionalisierungen, die unter erhöhten Temperaturen ablaufen, stabil sein sollte. Im REM ist die 2D-hexagonale Struktur anhand der länglichen Strukturen zu erkennen, die zur Agglomeration neigen (Abb. 3.3).

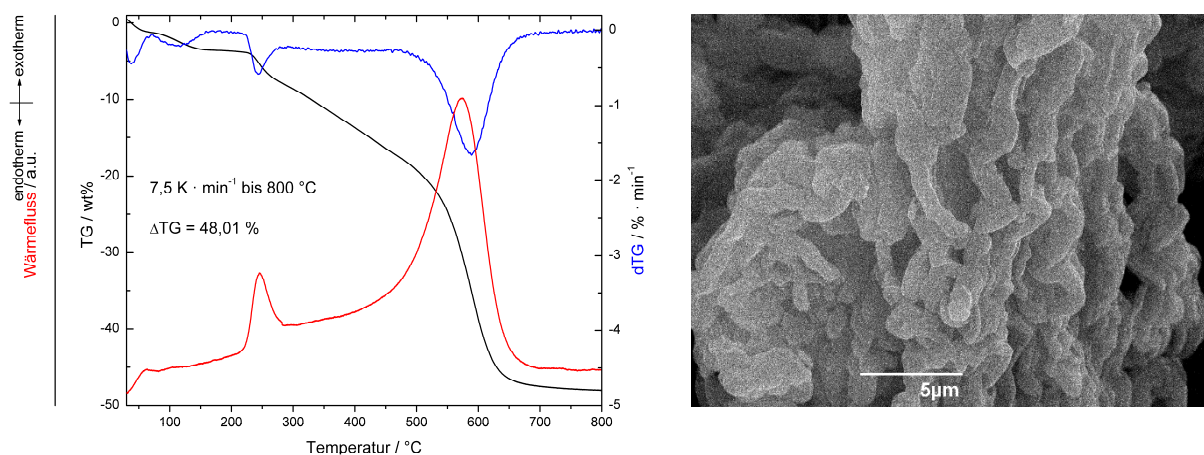


Abb. 3.3: TGA (links) und REM (rechts) von **2**.

Schließlich wurden weitere strukturelle Parameter von **2** mittels Stickstoff-Physisorptionsmessung bestimmt. Die Isotherme von **2** lässt sich dem Typ IV zuordnen, welcher mesoporösen Materialien zu eigen ist (Abb. 3.4).^[132] Daraus ergibt sich eine spezifische Oberfläche nach BET von 1066 m²/g, eine Porenradienverteilung nach BJH von 5.63 nm sowie ein Porenvolumen nach BJH von 1.37 cm³/g. Die Oberfläche liegt damit im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte.^[36] Die scharfe Porenradienverteilung von **2** verdeutlicht dabei die Einheitlichkeit des Materials. Neben den detektierten Mesoporen besitzt **2**, aufgrund der bei der Synthese in die Wand hineinragenden Polyethylenoxidketten des Templats P123[®], noch Mikroporen, welche allerdings unter den verwendeten Messbedingungen nicht aufgelöst werden konnten.^[133]

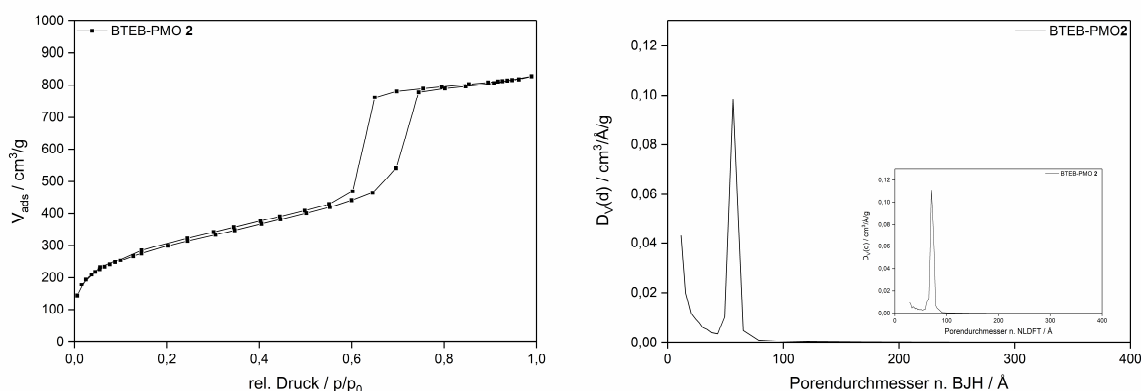
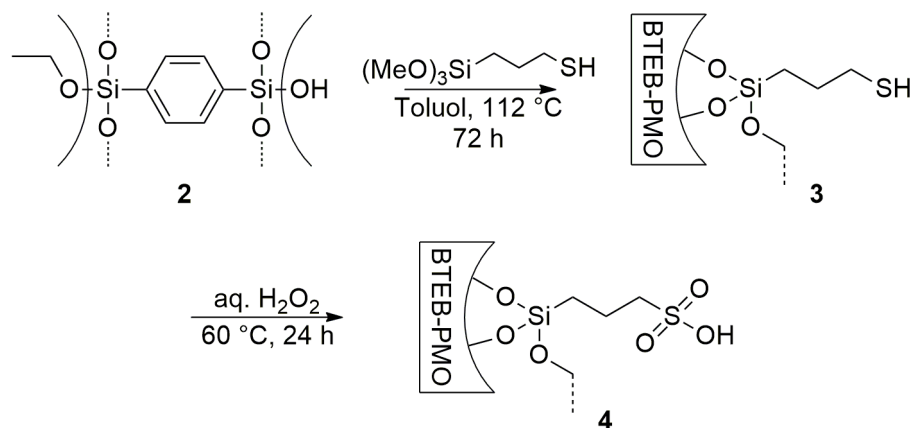


Abb. 3.4: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **2**.

3.1.3 Funktionalisierungen des BTEB-PMOs für den Erhalt von Kieselgelen mit *Brønsted*-sauren Zentren

In den nächsten Schritten wurde das vorliegende mesoporöse Grundgerüst **2** durch Grafting funktionalisiert. Ziel war es dabei, mit Sulfon- sowie Phosphonsäure beladene Kieselgele zu synthetisieren. Für den Fall des mit Sulfonsäuren beladenen Materials wurde **2** zunächst mit 3-MPTS funktionalisiert, wobei die so aufgepfropften Thiolgruppen auf dem PMO im zweiten Schritt zu Sulfonsäuregruppen oxidiert wurden (Schema 3.3). Um mit einer möglichst hohen Beladung an funktionellen Gruppen zu starten, wurden verschiedene Möglichkeiten getestet, dies zu realisieren. Dabei wurde die Reaktion, in Anlehnung an die Literatur, sowohl in Toluol als auch in Ethanol mit verschiedenen Reaktionszeiten unter normaler Arbeitsatmosphäre und auch unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.^[117,134,135] Als optimal stellte sich letztlich die Durchführung in technischem Toluol unter Rückfluss für 72 h heraus.



Schema 3.3: Synthese eines mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten BTEB-PMOs **4**.

So konnte für **3** eine Beladung von 1.58 mmol/g erhalten werden. In Ethanol wurden nur sehr geringe bis gar keine Beladungen mittels Elementaranalyse festgestellt und es zeigte sich, dass beim Graften unter Inertgasatmosphäre im Vergleich geringere Beladungen an Thiolgruppen erhalten wurden. Dieser Befund ist dadurch zu erklären, dass bei technischen Lösungsmitteln ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Wasser enthalten ist, der die zum Graften nötige Kondensationsreaktion in Gang bringen kann.^[136] Bei Arbeiten unter Schutzgas und dementsprechender Verwendung von trockenen Lösungsmitteln fällt dieser begünstigende Effekt weg. Der Vergleich zwischen Toluol und Ethanol als Lösungsmittel fällt dann zugunsten von Toluol aufgrund seines höheren Siedepunkts und dem Polaritätsunterschied aus. Das unpolare Toluol erleichtert im Gegensatz zum polaren Ethanol den Transport der Silane in die, aufgrund der Phenylbrücken, hydrophoben Poren. Eine weitere Erhöhung der Reaktionszeit erbrachte keinen signifikanten Zuwachs an funktionellen Gruppen mit sich, was daran liegt,

dass das Material nach einer gewissen Zeit so weit modifiziert ist, dass das Innere der Poren bereits einen hohen Anteil an ge-grafteten Thiolgruppen besitzt und weitere Ankergruppen nur noch spärlich vorhanden sind. Im zweiten Schritt wurde **3** dann mit wässrigem H_2O_2 (35%ig) oxidiert, um das mit Sulfonsäuregruppen bestückte Zielmaterial **4** zu erhalten. Auch hier wurden im Vorfeld mehrere Herangehensweisen getestet, die sich auf die Wahl des Oxidationsmittels (PES und *m*CPBA als Alternativen) und die Nachbehandlung des Kieselgels bezogen, da das Durchführen einer literaturbekannten Vorschrift, mit wässrigem H_2O_2 (35%ig) als Oxidationsmittel bei 60 °C und H_2SO_4 zur Azidifizierung im Nachgang, nicht zu einem geordneten Material führte (Abb. 3.5).^[134] Es stellte sich heraus, dass die Nachbehandlung mit H_2SO_4 verantwortlich für den Strukturverlust war, sodass auf diesen Schritt verzichtet wurde. Rein mechanistisch liegt die Sulfonsäure bereits nach der Oxidation mit wässrigem H_2O_2 protoniert vor, weshalb auch aus diesem Grund eine solche Nachbehandlung als nicht notwendig erscheint.

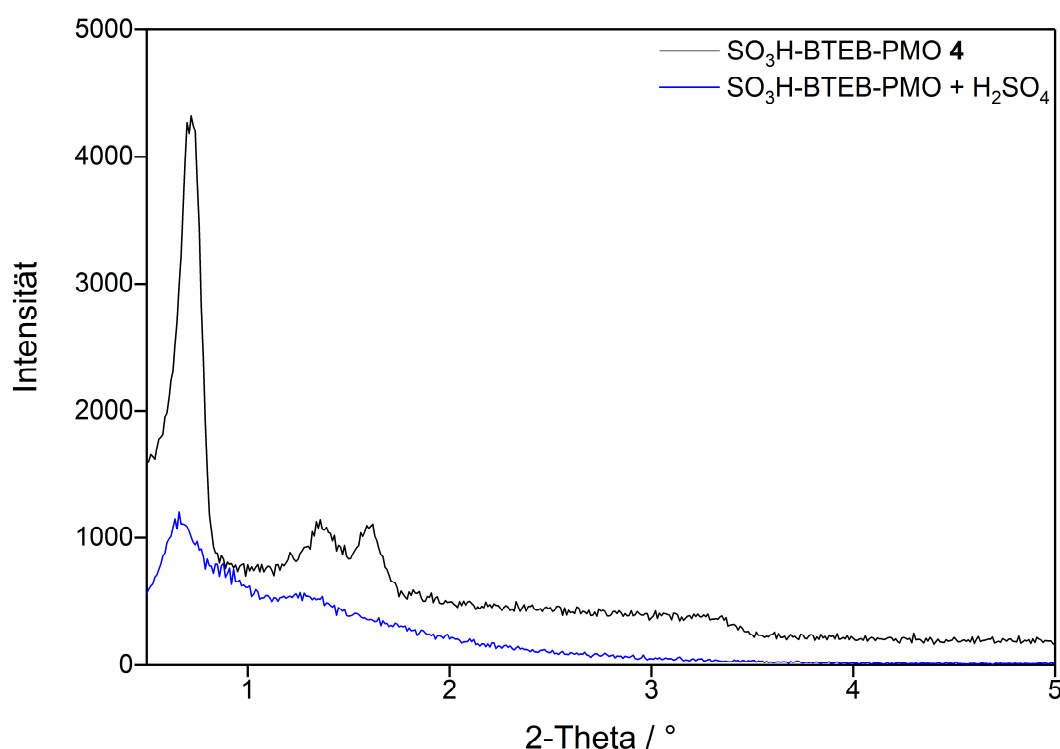


Abb. 3.5: Vergleich von **4** mit und ohne H_2SO_4 -Nachbehandlung im XRD.

Vor diesem Hintergrund konnte wässriges H_2O_2 bei 60 °C als standardmäßiges Oxidationsmittel verwendet werden, alternative Oxidationsmittel ergaben keinen Mehrwert im Hinblick auf Beladung oder Struktur. Der Erhalt der Struktur nach dieser Vorschrift, über **3** als Zwischenstufe, ist anhand der XRD-Diagramme in Abbildung 3.6 zu erkennen.

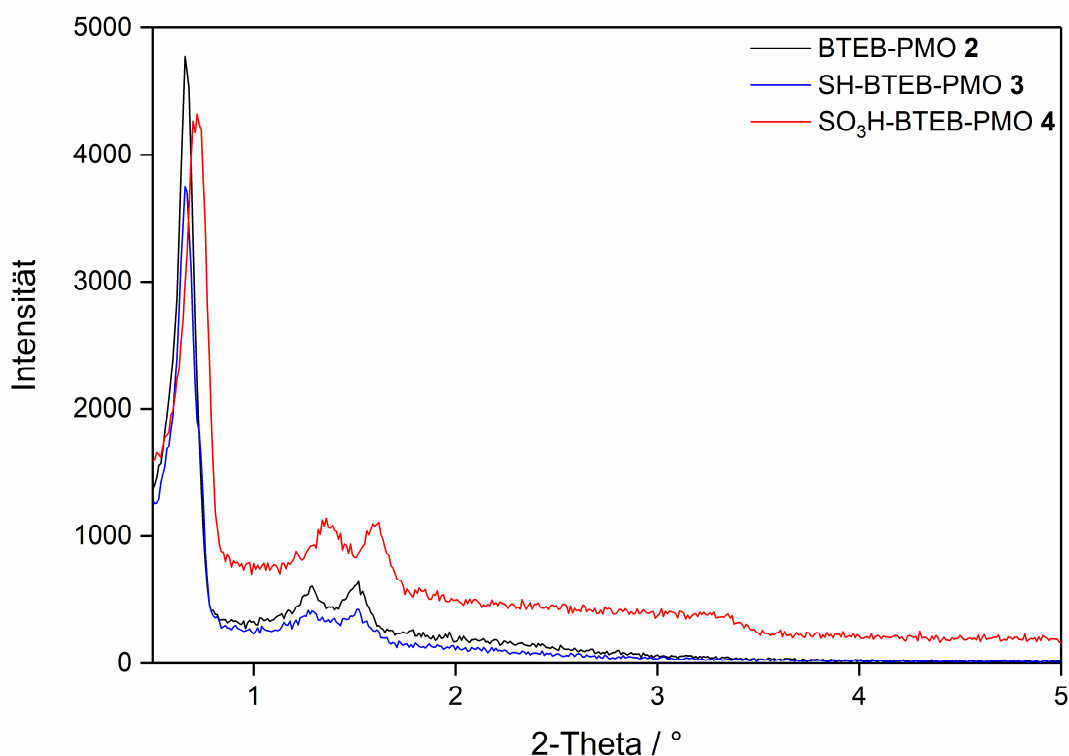


Abb. 3.6: Vergleich der XRD-Diagramme über die Funktionalisierung von **2** zu **4**.

Die Beladung an Sulfonsäuregruppen auf **4** betrug schließlich $627 \mu\text{mol/g}$, was einen Verlust an funktionellen Gruppen von über 50% bedeutet. Diese hohen Einbußen wurden in Kauf genommen, da durch die lange Reaktionsdauer von 24 h und die erhöhte Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ möglichst sichergestellt werden sollte, dass alle Thiolgruppen oxidiert wurden und keine Mischung zweier Funktionalitäten auf dem Material vorhanden war. Vor allem für die angedachte Anwendung von **4** als Katalysatorsystem ist diese Überlegung von wesentlicher Bedeutung. Im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **3** taucht ein Peak bei 25.4 ppm, welcher dem Kohlenstoffatom der Propylkette direkt am Schwefel der Thiolgruppe zugeordnet werden kann, nicht mehr im Spektrum von **4** auf. Dafür ist ein Peak bei 51.8 ppm für ebendieses Kohlenstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Schwefelatom der Sulfonsäure zu beobachten, wobei der Shift ins Tieffeld auf die Entschirmung durch die Sulfonsäuregruppe im Vergleich zur Thiolgruppe zurückzuführen ist. Den ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren folgend befinden sich demnach nur noch ge-graftete Sulfonsäuregruppen auf dem PMO, während die vorher sichtbaren Methoxy- und Ethoxygruppen nahezu verschwunden sind (Abb. 3.7). Zudem verdeutlicht auch hier die verringerte Signalintensität den Verlust an oberflächengebundenen Funktionalitäten, wie er sich bereits in der Elementaranalyse zeigte.

ERGEBNISSE & DISKUSSION

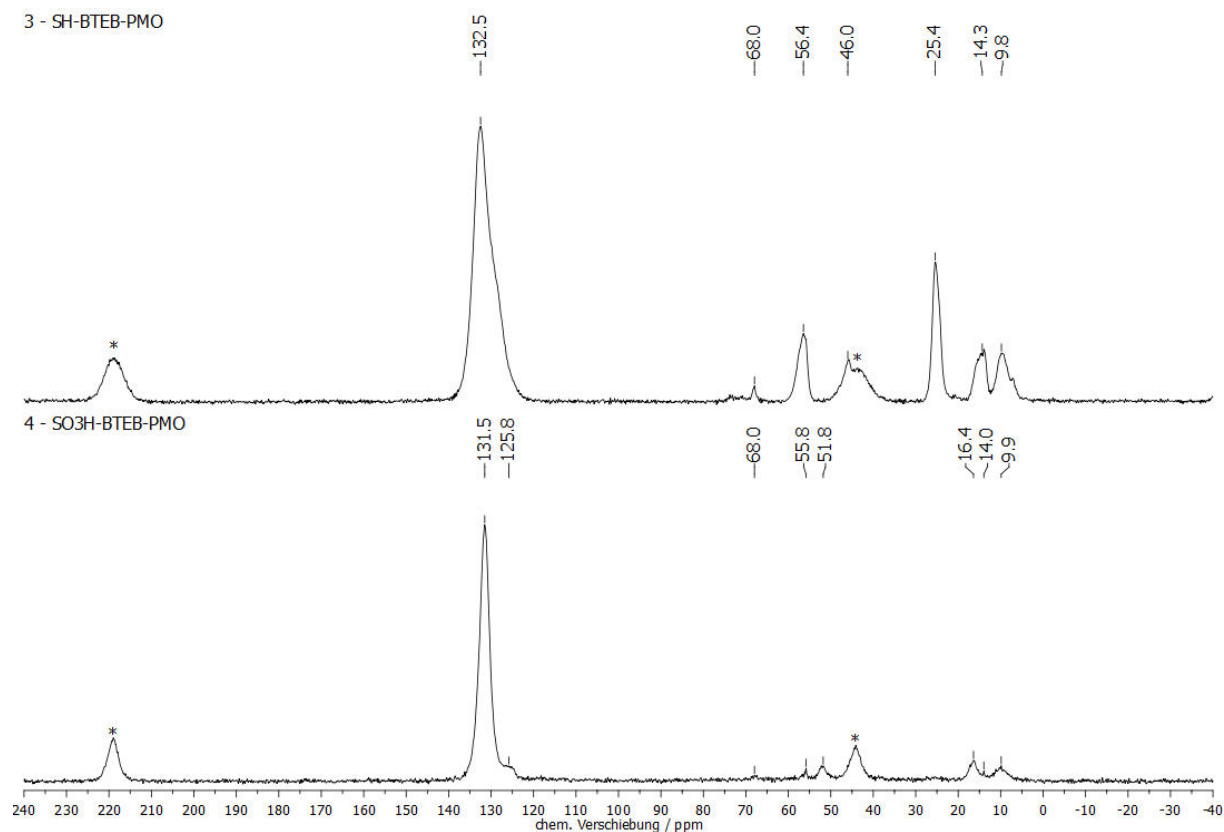


Abb. 3.7: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **3** (oben) und **4** (unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert.

In den ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren von **3** und **4** sind jeweils, neben denen des Grundgerüsts, zusätzliche Signale zu sehen (Abb. 3.8). Für **3** handelt es sich bei dem Signal bei -50.4 ppm um den T¹-Zweig und bei -60.5 ppm um den T²-Zweig der ge-grafteten Thiolgruppen.^[97,137] Die Anknüpfung an **2** erfolgt dabei zum einen statistisch und ist zum anderen von der relativen Nähe von Ankergruppen auf dem Grundmaterial zueinander abhängig. Dies führt dazu, dass vergleichsweise viele einfach verknüpfte Thiolgruppen auf **3** vorhanden sind, da zwei Ankergruppen nebeneinander seltener aufzufinden sind als eine einzelne. Nichtsdestotrotz überwiegen die zweifach verknüpften Spezies geringfügig, da die lange Dauer der Reaktion von 72 h unter Rückflussbedingungen in Toluol den Linkern die Möglichkeit gibt, auch durch Lösen einer bis dahin einfach ausgebildeten Anknüpfung, eine thermodynamisch möglichst stabile Position zu finden. Auch eine Querverknüpfung zwischen zwei benachbarten, einfach ge-grafteten Spezies untereinander ist mit fortschreitender Reaktionsdauer vorstellbar und würde den Anteil an ge-grafteten T² Siliziumatomen erhöhen. Nach der Oxidation zu **4** verschwinden die Signale der ge-grafteten Spezies unter denen des Grundgerüsts zwischen 55.0 und 90.0 ppm. An den zusätzlichen Signalen im Spektrum zeigt sich ein geringfügig destruktiver Effekt während der Oxidation, da es sich dabei um Q²- und Q³-Zweige bei -95.1

(Si(OSi)₂(OR)₂) beziehungsweise -101.9 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁) ppm handelt. Dies bedeutet, dass Siliziumzentren vorhanden sind, die nicht an einer Phenylenbrücke verknüpft sind oder zu gequarten Spezies gehören, sondern als SiO₂-Einheiten vorliegen.

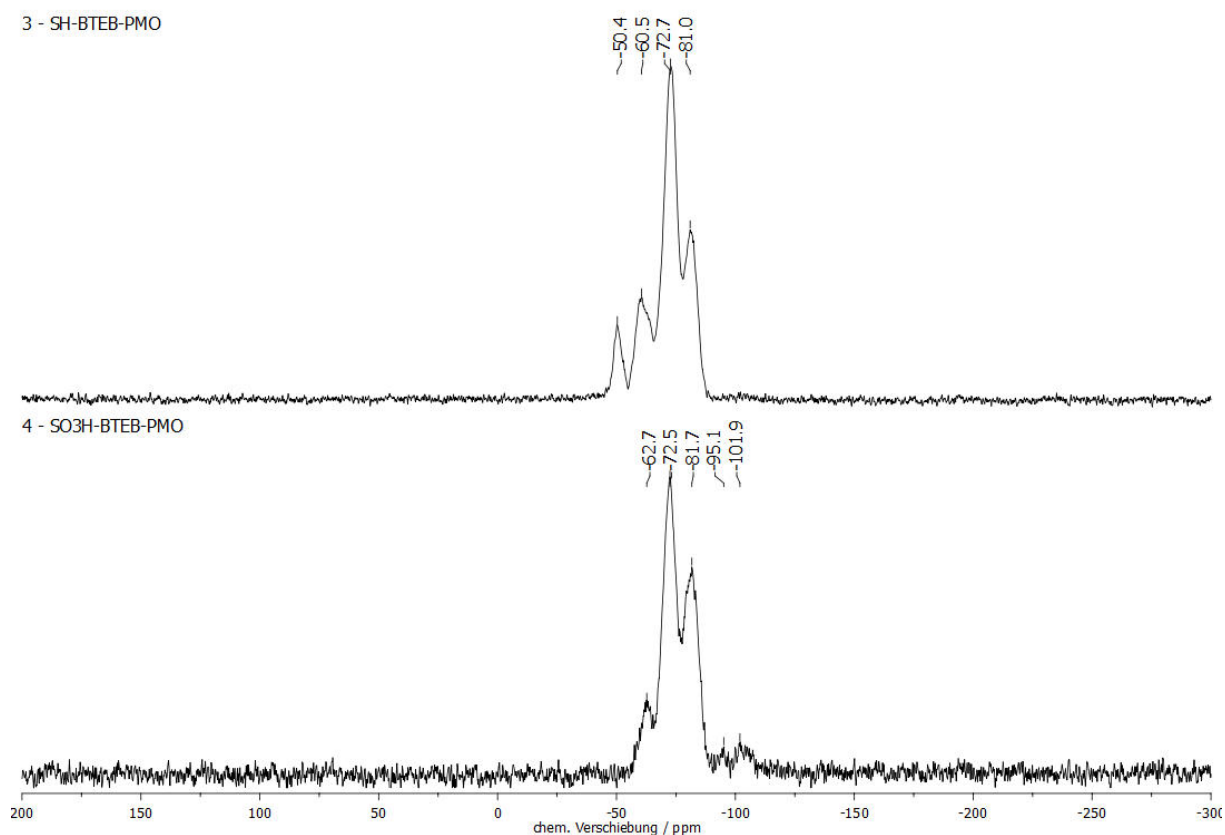
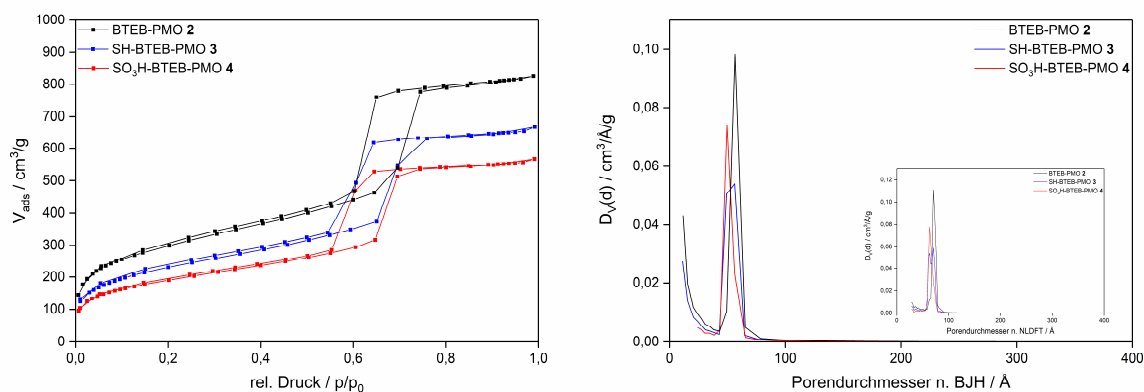


Abb. 3.8: ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **3** (oben) und **4** (unten).

In den Physisorptionsmessungen zeigt sich unverändert die Typ-IV-Isotherme, auch bei fortschreitender Funktionalisierung (Abb. 3.9), wobei sich die Oberfläche ausgehend von 1066 m²/g für **2** über 827 m²/g für **3** auf 687 m²/g für **4** verringert. Eine detaillierte Auflistung struktureller Parameter findet sich in Tabelle 3.2. Dabei ist zu erkennen, dass sich der Porendurchmesser gerade bei der Oxidation von 5.61 auf 4.95 nm deutlich verringert, was für einen leichten Kollaps der Struktur während des Prozesses spricht. Gestützt wird dies durch das verringerte Porenvolumen, welches ebenfalls bei der Oxidation von **3** zu **4** von 1.10 auf 0.95 cm³/g abnimmt, obwohl die Anzahl der aufgetragenen Gruppen geringer ist als auf der Stufe des Thiols.


 Abb. 3.9: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **2-4**.

Lässt man die aus den XRD-Diagrammen erhaltenen Parameter mit einfließen, so ergibt sich als weitere charakteristische Größe die Wandstärke des mesoporösen Materials. Diese nimmt, genau wie der Porendurchmesser und das Porenvolumen, mit zunehmender Funktionalisierung ab, was zusätzlich den Vorgang des Strukturverlusts abbildet, welcher jedoch anhand des XRD-Diagramms als gering zu bezeichnen ist.

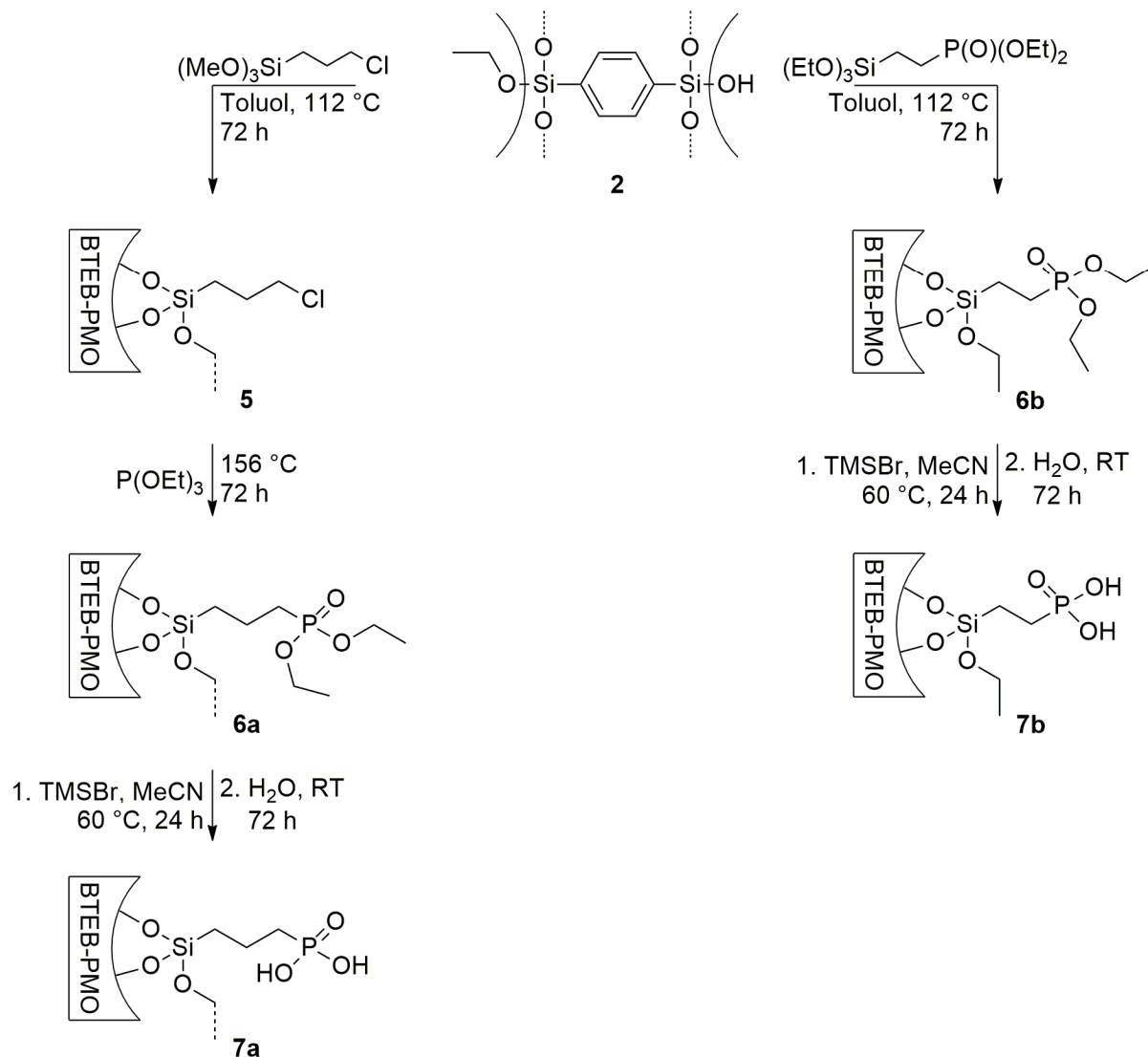
Tabelle 3.2: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **2-4** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g
2	13.4	15.4	1.37	5.63	9.77	1066
3	13.0	15.0	1.10	5.61	9.39	827
4	12.3	14.2	0.95	4.95	9.25	687

Nachdem die Syntheseroute zu **4** etabliert war, wurde zudem getestet, ob ein bei 350 °C kalziniertes BTEB-PMO als Grundmaterial zu einer Veränderung der Beladungen führen würde. Dabei sind zwei gegenläufige Effekte zu beachten. Zum einen werden die Poren durch das vollständige Verbrennen des Templats P123[®] zugänglicher, zum anderen werden Ankergruppen auf der Oberfläche des Materials dadurch weiter miteinander verknüpft, sodass weniger für eine Funktionalisierung zur Verfügung stehen.^[138] Auf der Stufe des mit Thiolgruppen modifizierten Materials liegt die Beladung mit 2.30 mmol/g über der für **3** mit 1.58 mmol/g; es kommt also in Summe zunächst zu einem begünstigenden Effekt durch das Kalzinieren. Die Beladung auf der Stufe der Sulfonsäure lieferte jedoch exakt den gleichen Wert wie bei **4** von 627 $\mu\text{mol/g}$. Im Folgenden wird die kalzinierte Variante nicht weiter verwendet, und entsprechend nicht weiter diskutiert, da sich im Vergleich weiterer

Charakterisierungen für den kalzinierten Fall ein deutlicher Strukturverlust zeigte (s. ^{13}C -CP-MAS-NMR, Abb. 8.189).

Als zweites mesoporöses Material mit *Brønsted*-saurer Funktionalisierung wurden nun Phosphonsäuregruppen auf **2** aufgebracht (Schema 3.4).



Schema 3.4: Synthese zweier mit Phosphonsäuregruppen funktionalisierter BTEB-PMOs **7a** und **7b**.

Dies gelang auf zwei verschiedenen Wegen. Zum einen wurden auf **2** zunächst Chlorpropylgruppen immobilisiert um anschließend, in Anlehnung an literaturbekannte Transformationen, in einer *Arbusov*-Reaktion zum Phosphonsäureester umgesetzt zu werden.^[139] Darauf folgte eine Umetherung kombiniert mit einer Entschützung, um schließlich das PMO **7a** zu erhalten (Schema 3.4 linker Pfad).^[140] Bei der anderen Methode wurde direkt ein Phosphonsäureester-Linker auf **2** gegriftet, welcher nach derselben Prozedur in ein phosphonsäurehaltiges Material **7b** umgewandelt wurde (Schema 3.4 rechter Pfad). Die Idee des zweiten Ansatzes war, die Anzahl der Syntheseschritte zu reduzieren, um somit ein

vermeintlich einheitlich funktionalisiertes Material zu erhalten. Der Nachteil dieser Route liegt darin, dass der Linker nur als Ethoxy- und nicht als Methoxysilan verfügbar war, was eine geringere Reaktivität im Graftingprozess, und somit eine eventuell niedrigere Beladung bedeutet. Das Graften verlief sowohl bei der Synthese von **5** und **6b** wie für die Synthese von **3** beschrieben. Eine Quantifizierung der Beladung über Elementaranalyse war für diese Organokieselgele nicht möglich, was einen deutlichen Nachteil der phosphonsäurehaltigen PMOs darstellt, vor allem im Bezug auf die später angedachte Anwendung als Katalysatoren und als mögliche Träger von Phenothiazinen. In den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von **6a** und **6b** in Abb. 3.10 ist zu erkennen, dass in beiden Fällen ein Peak zwischen 35 und 38 ppm detektiert wurde, welcher dem Ester zuzuordnen ist. Daneben sind geringe Anteile oxidierter Phosphorspezies zwischen 10 und 0 ppm zu sehen.

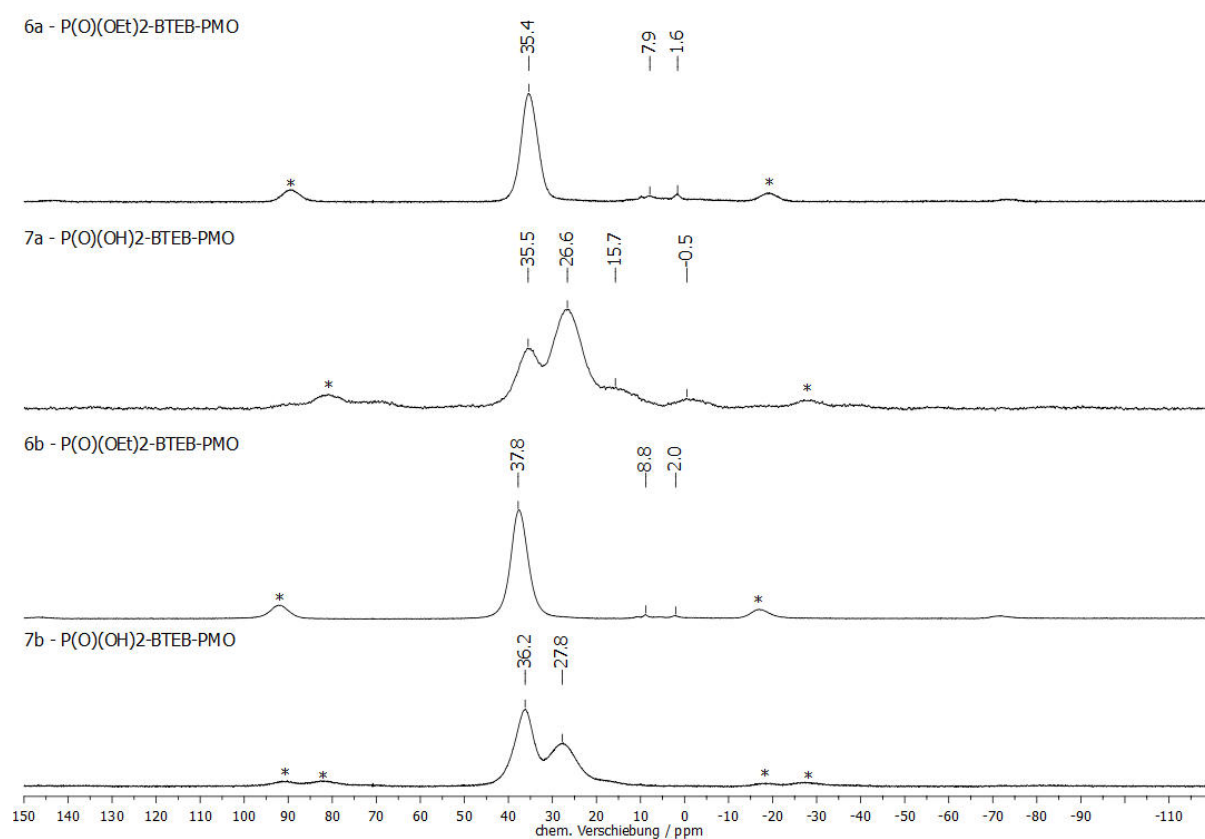


Abb. 3.10: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **6a–7b** (von oben nach unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert.

Ob ausgehend von **5** alle Chlorgruppen umgewandelt wurden, kann diesmal anhand der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von **5** und **6a** nicht eindeutig belegt werden, da es aufgrund der Vielzahl der Signale zu Überlappungen kommt, sodass eine klare Reaktionsverfolgung nicht möglich ist. Lediglich die durch die Estergruppen dazukommenden Signale unter 56.0 ppm und

bei 13.7 ppm sprechen für die erfolgte Umsetzung, unabhängig davon, wie weit diese fortgeschritten ist (Abb. 3.11).

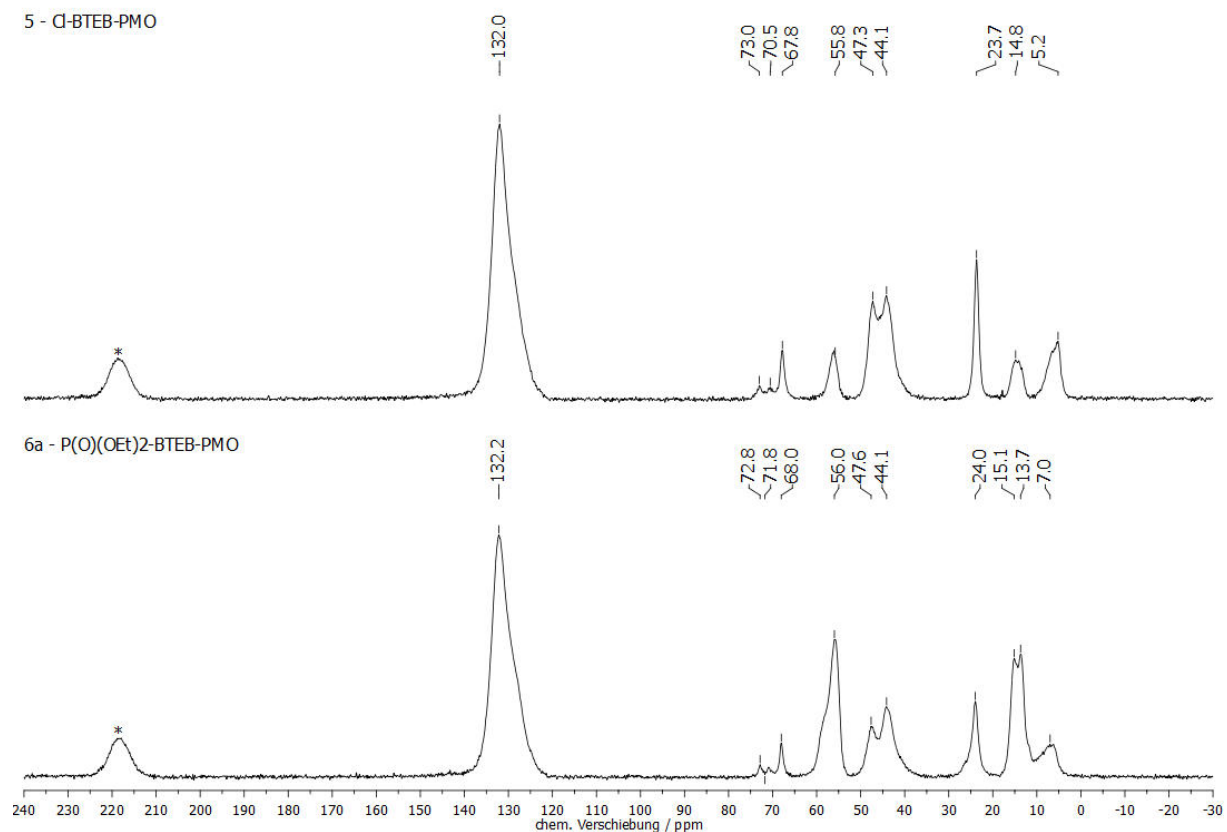


Abb. 3.11: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **5** (oben) und **6a** (unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert.

Nach Betrachtung der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren ist demnach **6b** zu präferieren. Die Umsetzung der Phosphonsäureester zu den freien Säuren gestaltete sich schwierig, wie in dem ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **7a** zu erkennen ist (Abb. 3.10). Es bildete sich zwar ein, der Phosphonsäure zuzuordnender Peak, bei 26.2 ppm, jedoch ist der Ester bei 35.5 ppm immer noch vorhanden. Zudem zeigt sich eine zusätzliche Bande bei 15.7 ppm mit unbekannter Herkunft. Es liegt die Vermutung nahe, dass nicht alle, als Zwischenstufe gebildeten, Silylether am Phosphor anschließend wieder entfernt wurden. Auch mehrfaches Durchführen der Reaktionsprozedur veränderte nichts am hier dargestellten Bild, alternative Umsetzungen zur freien Säure mit TMSCl oder HCl statt TMSBr ergaben ebenfalls keine Verbesserungen. Im Fall von **7b** ergibt sich ein geringfügig einheitlicheres Spektrum. Auch hier ist das Phosphoratom des Esters bei 36.2 ppm noch deutlich zu sehen, neben der Ausbildung eines Signals geringerer Intensität für die freie Säure bei 27.8 ppm. Weitere Nebenprodukte tauchen im Spektrum von **7b** nicht auf. In den XRD-Diagrammen ist zu erkennen, dass die 2D-hexagonale Struktur über alle Syntheseschritte unberührt bleibt (Abb. 3.12).

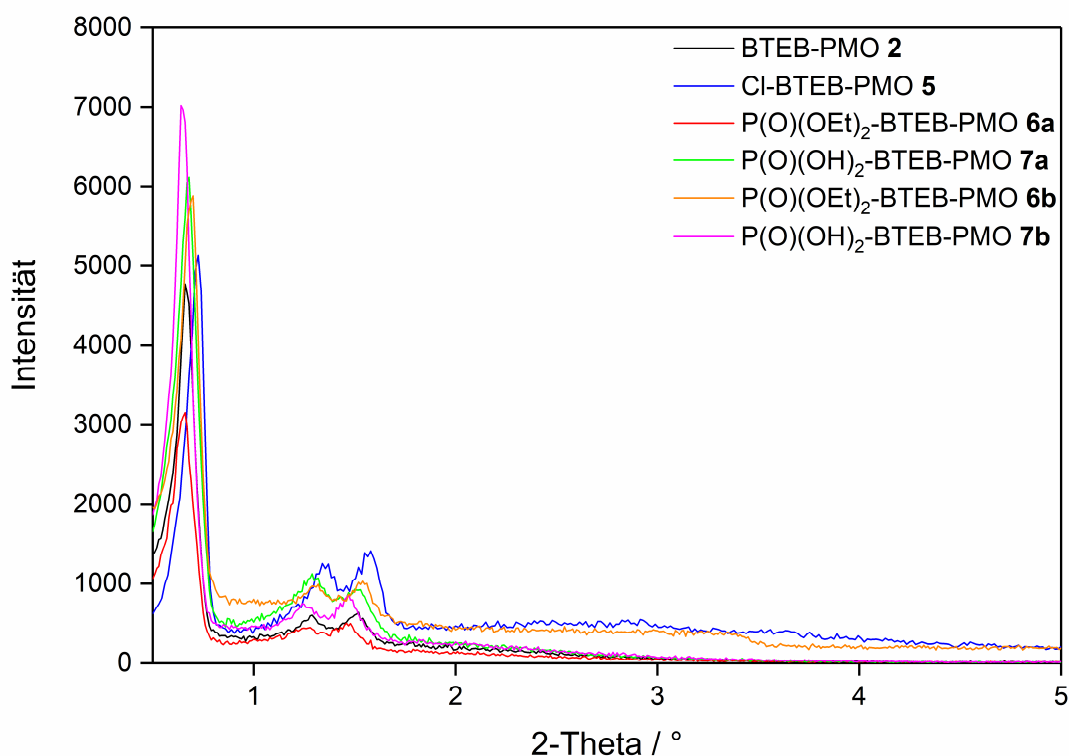


Abb. 3.12: Vergleich der XRD-Diagramme über die Funktionalisierung von **2** zu **7a** und **7b**.

Bei den Physisorptionsmessungen (Abb. 3.13) zeigt sich, dass eine Verringerung der Oberfläche von $1066 \text{ m}^2/\text{g}$ für **2**, über $568 \text{ m}^2/\text{g}$ für **5**, auf $565 \text{ m}^2/\text{g}$ für **6a** stattfindet. Durch die Umwandlung zur Säure **7a** und der damit verbundenen Freisetzung von Ethanol, welches letztlich aus dem Material durch Trocknen entfernt wurde, steigt die Oberfläche wieder auf $671 \text{ m}^2/\text{g}$ an. Ein ähnliches Bild ergibt sich für **7b** bei dem die spezifische Oberfläche $710 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt (Tabelle 3.3).

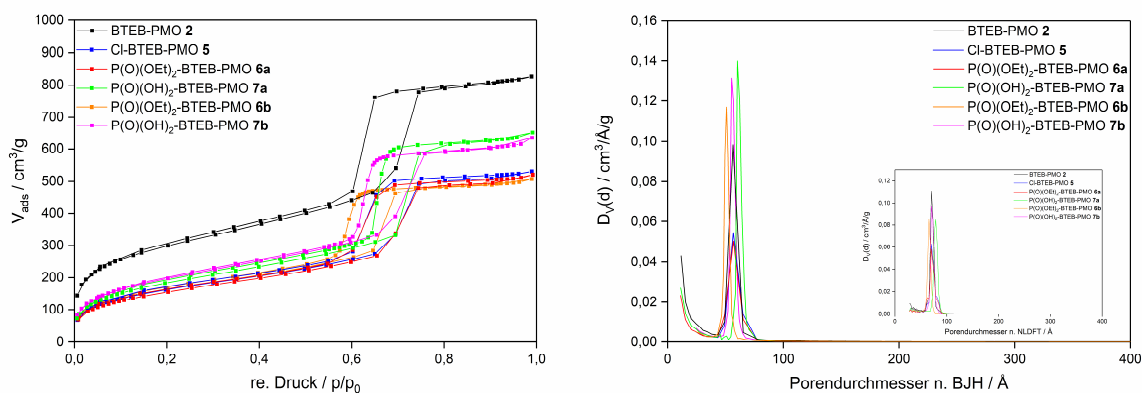


Abb. 3.13: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **2**, **5–7b**.

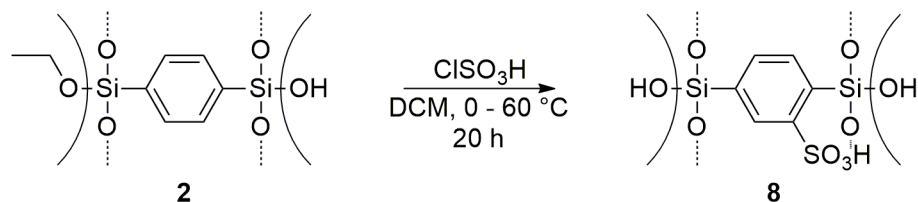
Bei Betrachtung der weiteren strukturellen Parameter (Tabelle 3.3) der zu **7a** führenden Syntheseroute zeigt sich, dass der Porendurchmesser über die ersten beiden Stufen nahezu konstant bleibt und bei der Umsetzung zu **7a** auf 6.01 nm zunimmt. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei der Bildung der Silylether als Zwischenstufe bei der Synthese von **7a** nicht nur die Phosphonsäureester umgewandelt werden, sondern auch verbliebene Ethoxygruppen auf der Oberfläche des Grundgerüsts. Gerade dadurch, dass die Reaktion mehrfach ausgehend vom selben Material durchgeführt wurde, ergibt sich ein deutlicher Effekt und damit verbunden ein freieres Porensystem, was sich auch anhand der sinkenden Wandstärke ablesen lässt.

Tabelle 3.3: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **2** und **5–7b** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g
2	13.4	15.4	1.37	5.63	9.77	1066
5	12.1	14.0	0.93	5.66	8.34	586
6a	13.4	15.4	0.90	5.67	9.73	565
7a	13.0	15.0	1.13	6.01	8.99	671
6b	12.6	14.6	0.87	5.08	9.52	584
7b	13.8	15.9	1.07	5.51	10.4	710

Für **7b** nimmt das Porenvolumen sowie der Porendurchmesser ebenfalls zu, lediglich die Wandstärke verhält sich entgegen dem PMO **7a**. Diese nimmt von 9.52 nm auf 10.4 nm zu. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Umsetzung des Esters **6b** zu der Säure **7b** nur einmal durchgeführt wurde. Bei **7b** befinden sich demnach vermeintlich noch mehr Silylethergruppen auf der Oberfläche des Grundgerüsts als bei **7a**, was zu einer letztlich dickeren Wandstärke führt. Im endgültigen Vergleich der beiden Organokieselgele **7a** und **7b** lässt sich sagen, dass **7b** für die spätere katalytische Anwendung vorzuziehen ist. Zwar ist der Peak im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **7a** für die freie Säure intensiver, allerdings führen der erhöhte Anteil an Nebenprodukten sowie die Möglichkeit, dass nicht alle Chlorgruppen zu Phosphonsäureestergruppen umgesetzt wurden, zu dem Schluss, dass **7b** sich unter diesen Gesichtspunkten als geeigneter darstellt.

Als letztes Trägermaterial *Brønsted*-saurer Zentren auf einem PMO sollte nach einer Synthesevorschrift, die 2010 von *Shylesh* im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel entwickelt wurde, **2** direkt an der aromatischen Einheit sulfoniert werden (Schema 3.5).^[80] Dabei wurde **8** mit einer Beladung von 259 $\mu\text{mol/g}$ an Sulfonsäuregruppen erhalten.



Schema 3.5: Sulfonierung direkt an der aromatischen Einheit von **2**.^[80]

Aufgrund der Synthesebedingungen, bei denen das Material mit Chlorsulfonsäure behandelt wurde, sollte **8** nur als möglicher Träger von Phenothiazinen im späteren Verlauf getestet werden und nicht als Katalysator. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich noch adsorbierte Reste an Chlorsulfonsäure auf dem Organokieselgel befinden, und somit eine katalytische Aktivität nicht zweifelsfrei dem PMO an sich zugeordnet werden könnte, wurde **8** von vorneherein als untauglicher Katalysator eingestuft. Im Vergleich der XRD-Diagramme der Ausgangsverbindung **2** und dem Produkt **8** ist ein deutlicher Strukturverlust zu erkennen (Abb. 3.14).

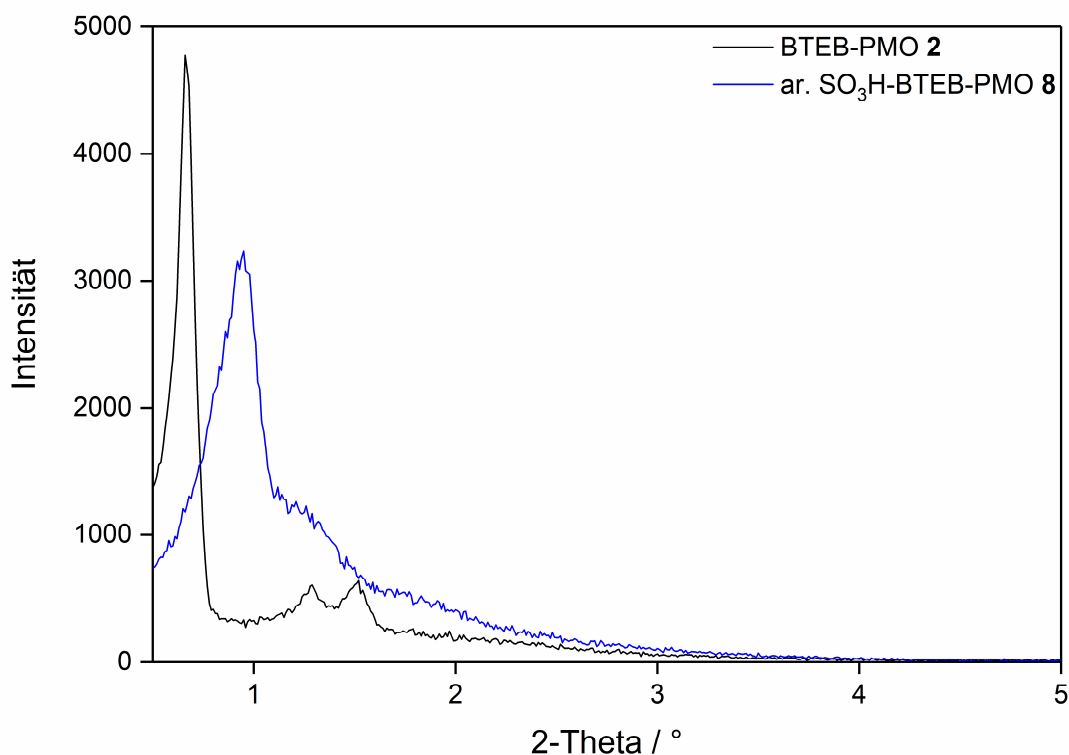


Abb. 3.14: Vergleich der XRD-Diagramme über die Funktionalisierung von **2** zu **8**.

Die beiden Gitterebenen d_{110} und d_{200} verschwinden völlig und die Intensität der d_{100} -Ebene ist stark verringert. Die Verschiebung des d_{100} -Reflexes zu größeren Winkeln macht das Kollabieren des Materials ebenfalls deutlich. Ein größerer Beugungswinkel bedeutet kleinere Poren, was ausgehend von **2** für ein anteiliges Zusammenbrechen der Porenstruktur spricht. Im ^{13}C -CP-MAS-NMR ist lediglich ein Peak für die Phenylenbrücke erkennbar, die vorher noch vorhandenen Ethoxygruppen von **2** sind nach der Umsetzung nicht mehr vorhanden. Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR ist neben den drei T-Zweigen des Grundgerüsts ein Q-Zweig bei -102.1 ppm zu sehen, welcher SiO_2 -Einheiten, analog zu **4**, zugeordnet werden kann (Abb. 3.15).

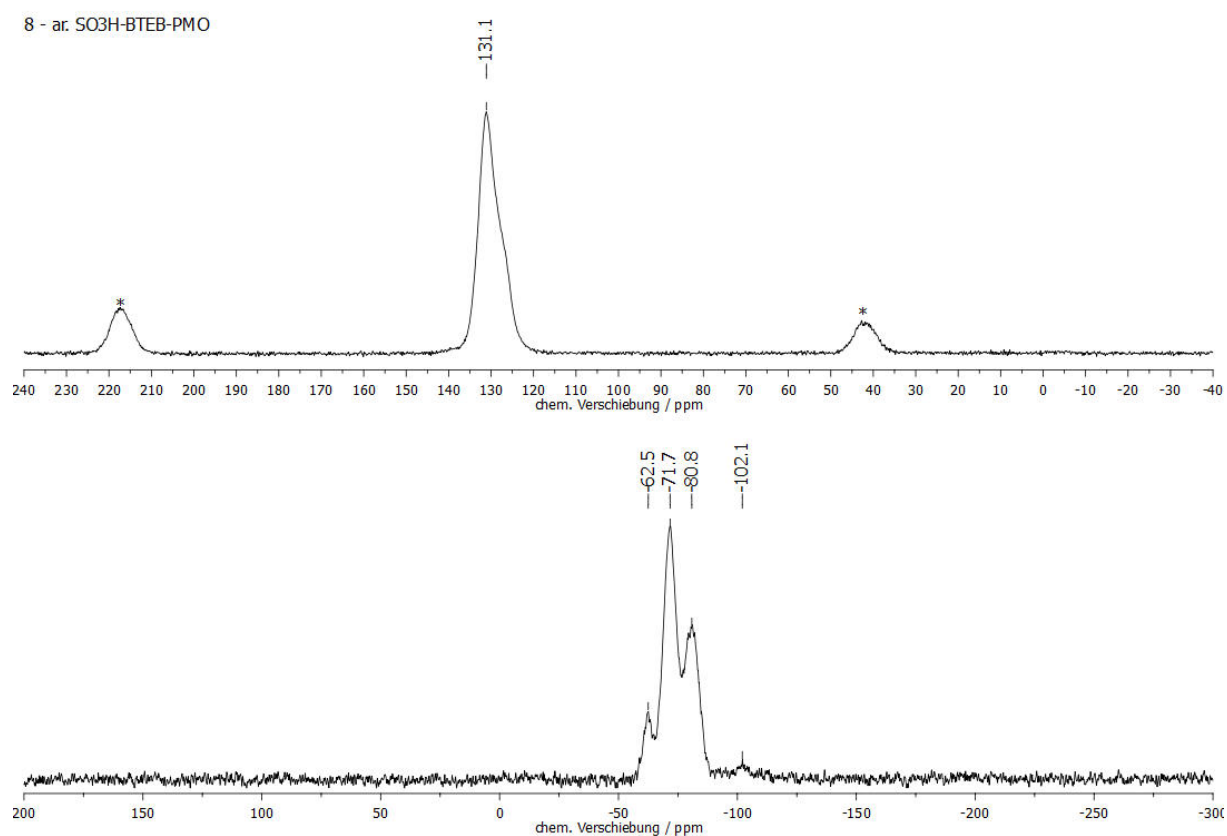


Abb. 3.15: CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **8**. ^{13}C oben (Rotationsseitenbanden sind mit * markiert) und ^{29}Si unten.

Bei der Physisorptionsmessung ist der Kollaps des Porensystems ebenfalls klar erkennbar (Abb. 3.16). Neben einer Oberfläche von $720 \text{ m}^2/\text{g}$ sind sowohl der Porendurchmesser mit 3.42 nm , vorher 5.63 nm für **2**, als auch das Porenvolumen mit $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorher $1.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ für **2**, in hohem Ausmaß verringert. Dazu hat die Wandstärke, ausgehend von 9.77 nm , auf 7.28 nm abgenommen, was einem teilweisen Zusammenbruch des Porensystems gleichkommt (Tabelle 3.4).

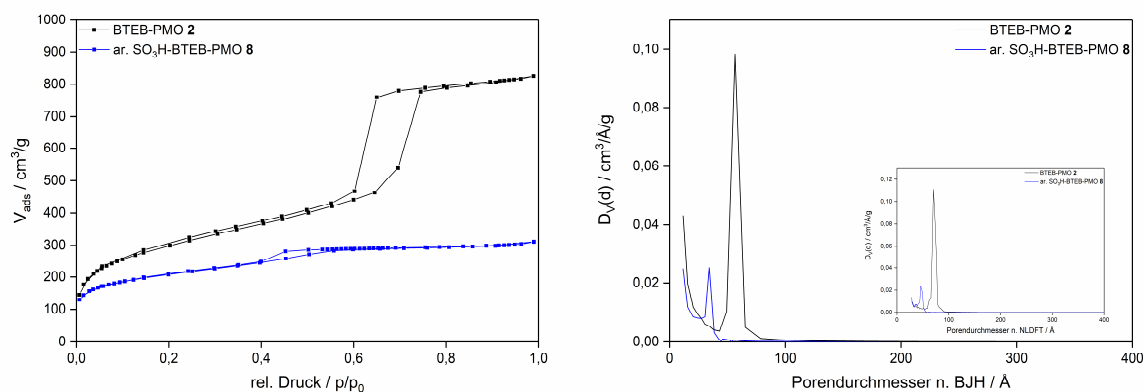


Abb. 3.16: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **2** und **8**.

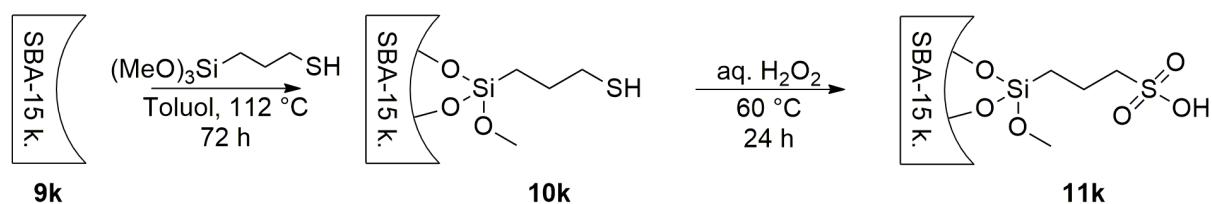
Tabelle 3.4: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **2** und **8** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g
2	13.4	15.4	1.37	5.63	9.77	1066
8	9.29	10.7	0.44	3.42	7.28	720

Nichtsdestotrotz sollte **8** in Kapitel 3.2 auf seine Eigenschaft als Träger von Phenothiazinen untersucht werden, auch um einen Vergleich mit dem gegrafteten System **4** als Grundgerüst zu ermöglichen.

3.1.4 Funktionalisierung von SBA-15 mit *Brønsted*-sauren Zentren

Um in der späteren Anwendung der Materialien als Katalysatoren und Trägersysteme herauszufinden, ob die aromatische Wand der PMOs einen Einfluss besitzt, wurde im Folgenden bei 350 °C kalziniertes SBA-15, aus den Beständen des Arbeitskreises, zum direkten Vergleich wie **2** zu **4** funktionalisiert (Schema 3.6). Die Beladung an Thiolgruppen für **10k** beträgt 2.45 mmol/g und somit 0.87 mmol/g mehr als bei der PMO-Variante **3**. Dies ist dadurch zu erklären, dass aufgrund der aromatischen Wand des PMOs der Massenanteil des Gerüsts größer ist als bei reinem SBA-15, was, bei vergleichbarer Belegung einer Pore mit Thiolgruppen, zu einem prozentual höheren Anteil an funktionellen Gruppen für **10k** führt.



Schema 3.6: Synthese eines mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten SBA-15s **11k**.

Zudem sind die Poren beim SBA-15 aufgrund der Kalzinierung zugänglicher für etwaige Modifikationen als die des Organokieselgels **2**. Die Menge an Sulfonsäuregruppen auf **11k** lässt sich auf 614 $\mu\text{mol/g}$ beziffern und ist somit 13 $\mu\text{mol/g}$ geringer als bei der PMO-Variante **4**. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass das mit Thiolgruppen funktionalisierte SBA-15 von einer deutlich höheren Beladung ausgeht und dennoch auf der Stufe der Sulfonsäure mit einer leicht geringeren Beladung endet. Eine mögliche Erklärung dafür ist der Unterschied in der Hydrophobizität der Materialien. Während ein BTEB-PMO einen hydrophoben Charakter besitzt, ist es im Fall von SBA-15 eher ein hydrophiler. Das heißt, dass bei gleichen Oxidationsbedingungen, **10k** viel zugänglicher für wässriges H₂O₂ ist als **3**. Es kommt also neben der Oxidation der Thiolgruppen zu einer vermehrten Hydrolyse von ge-grafteten Spezies als beim PMO, wo der Verlust an funktionellen Gruppen aber ebenfalls beobachtbar war. Es ist demnach also gut möglich, dass eine geringere Oxidationszeit für die SBA-15-Variante angebracht wäre, um ein möglichst potentes Material zu erhalten. Da jedoch ein Vergleich der Natur des Grundgerüsts der beiden mesoporösen Materialien im Vordergrund stand, wurde auf eine Optimierung der SBA-15 Route verzichtet. In den XRD-Diagrammen von **9k–11k** (Abb. 3.17) sind, wie für die BTEB-PMOs, die d_{100} -, d_{110} - und die d_{200} -Reflexe zu erkennen, welche für die 2D-hexagonale, SBA-15-typische, geordnete Struktur mit $p6mm$ Symmetrie sprechen. Die Intensität nimmt auf der Stufe des Thiols stark ab, was mit der hohen Beladung zu begründen ist. Nach der Oxidation nimmt die Intensität entsprechend wieder zu, da ein Verlust an funktionellen Gruppen vonstatten geht und die Poren damit wieder freier sind, und somit ein geordnetes Bild abgeben.

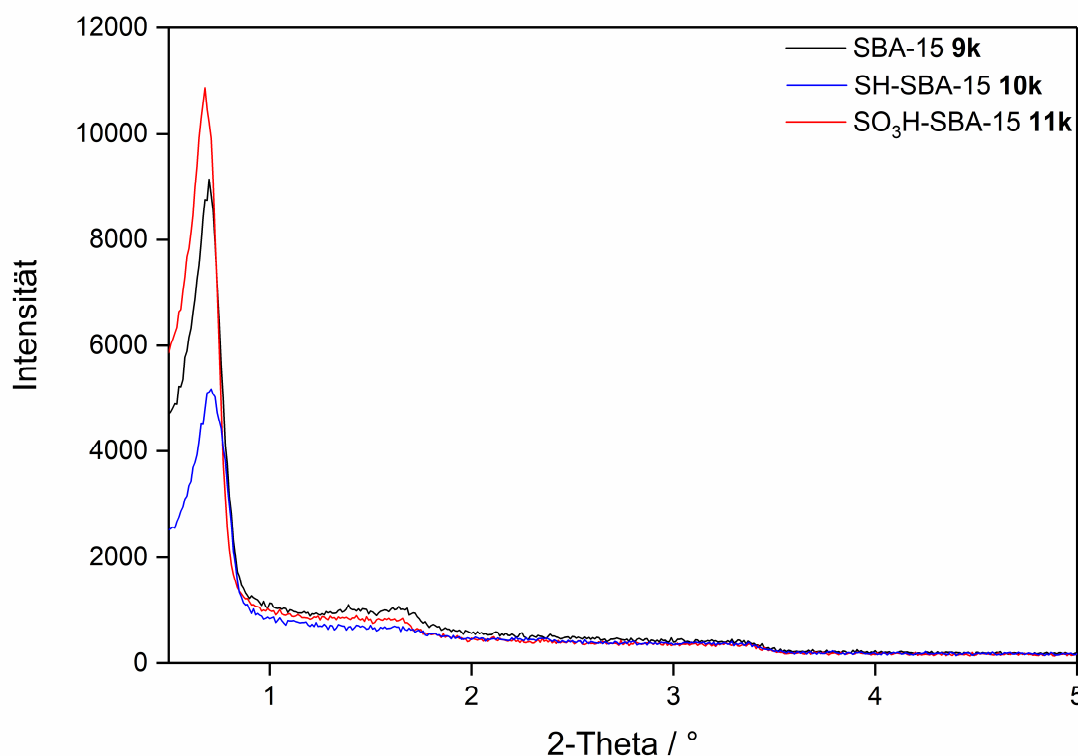


Abb. 3.17: Vergleich der XRD-Diagramme über die Funktionalisierung von **9k** zu **11k**.

Der gleiche Effekt ist in den Physisorptionsmessungen (Abb. 3.18) zu sehen, da die Oberfläche von **9k** zu **10k** zunächst von 840 auf 289 m²/g abnimmt, um dann wieder auf 581 m²/g zuzunehmen. Sowohl Porendurchmesser als auch Porenvolumen nehmen zunächst ebenfalls ab, um nach der Oxidation wieder zuzunehmen. Die Wandstärke steigt nach dem Graften von 9.66 auf 10.6 nm und sinkt nach der Oxidation wieder auf 9.95 nm (Tabelle 3.5).

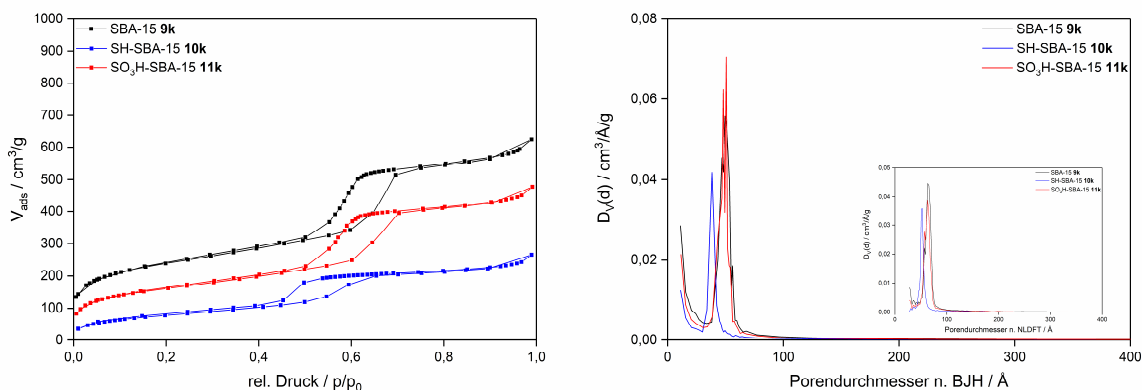


Abb. 3.18: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **9k–11k**.

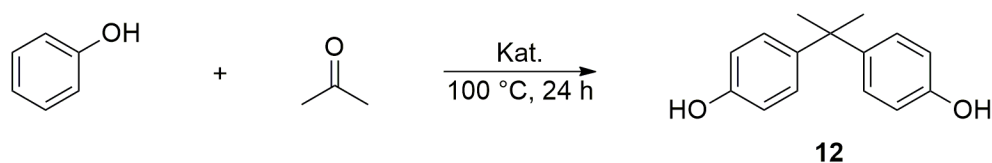
Die Festkörper-NMR-Spektren zeigen im Vergleich zu denen der PMO-Vertreter keinerlei Besonderheiten und sind deswegen im Anhang (Abb. 8.12–8.16) zu finden.

Tabelle 3.5: Überblick über charakteristische Daten für die SBA-15s **9k–11k** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g
9k	12.6	14.6	0.96	4.94	9.66	840
10k	12.4	14.4	0.45	3.83	10.6	289
11k	13.0	15.0	0.75	5.05	9.95	581

3.1.5 Katalytische Anwendung von **4**, **7b** und **11k**

Um die im vorangegangenen Unterkapitel hergestellten Materialien **4** und **7b** auf ihre Aktivität hin zu untersuchen, wurden verschiedene Testreaktionen herangezogen. Als erstes wurden Kondensationsreaktionen betrachtet. Die Idee dabei war, dass die hydrophobe Wand der PMOs das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende Wasser aus den Poren verdrängt und somit das Reaktionsgleichgewicht nach *Le Chatelier* zugunsten des Produkts verschiebt.^[52,117] Bei den Zielmolekülen handelte es sich um Bisphenol A (**12**), Isoamylacetat (**13**) und Ölsäureethylester (**14**). Bisphenol A spielt eine wichtige Rolle als Vorstufe von Polymeren und als Additiv in Weichmachern und wird dementsprechend weltweit in großem Maßstab produziert.^[141] Isoamylacetat ist der Hauptbestandteil des Bananenaromas und findet sich zudem als Aromastoff in Bier.^[142,143] Ölsäureethylester wird in der Industrie als Lebensmittelzusatz und als Schmiermittel verwendet.^[144,145] Die Verbindungen **12–14** wurden auch auf klassischem Weg synthetisiert, um Vergleichsspektren für die NMR-spektroskopische Auswertung der Umsätze zu erhalten.^[146–148] Im Fall von Bisphenol A konnten mit **4** nur 4% an *p,p'*-Isomer erreicht werden, 2% entfielen auf das *o,p'*-Isomer (Schema 3.7).

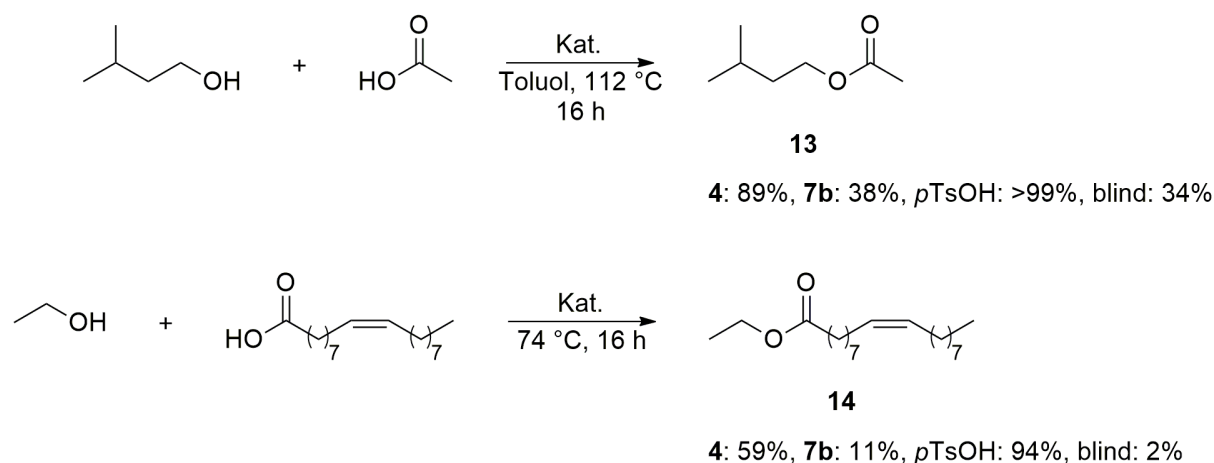


4: 4%, **7b**: <0.1%, *p*TsOH: 10%, blind: n.d.

Schema 3.7: Katalytische Synthese von Bisphenol A (5 Äq. Phenol, 1 Äq. Aceton, 1 mol-% **4**, 100 mg **7b**, 1 mol-% *p*TsOH).

Der Befund kann wie folgt erklärt werden: Die Kondensation von Phenol und Aceton zu Bisphenol A bedarf einer stärkeren Säure als Katalysator. *p*TsOH, als standardmäßiges Laborreagenz für sauer katalysierte Reaktionen, liefert im Vergleich 10%, während H_2SO_4 58%

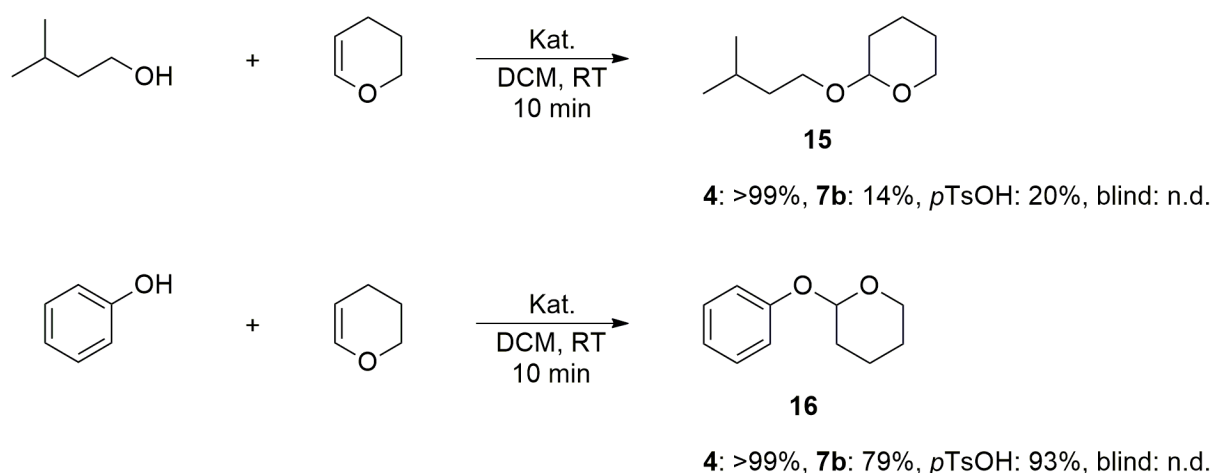
Umsatz unter denselben Reaktionsbedingungen erbringt. Die Azidität der Sulfonsäuren auf **4** ist also möglicherweise nicht stark genug, um die Reaktion effizient zu katalysieren. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass bei der Oxidation von **3** zu **4** auf die in der Literatur beschriebene Nachbehandlung mit H_2SO_4 verzichtet wurde, sodass die Reaktivität rein auf die geograffeten Spezies zurückzuführen ist und nicht etwa auf eventuell adsorbierte Reste an H_2SO_4 . Das et al. berichteten, unter den gleichen Reaktionsbedingungen, von Umsätzen von bis zu 40%, allerdings wurden dort die heterogenen MCM-Katalysatoren mit H_2SO_4 nachbehandelt.^[134] Ein weiterer Grund für die geringen Umsätze könnte darin liegen, dass sowohl Phenol als auch Bisphenol A mit Siliziumzentren im Material reagieren können, was zu einer Blockade der Poren führen würde. Da für das mit Phosphonsäuren modifizierte Organokieselgel **7b** keine Aussage über die Menge an aktiven Zentren auf dem Material getroffen werden kann, wurde als Masse die Menge eingesetzt, die im gewählten Maßstab 1 mol-% von **4** entspricht. **7b** führte als Katalysator nur zu in Spuren detektierbarem Produkt. Als nächstes wurden die beiden Veresterungen zu Isoamylacetat und Ölsäureethylester getestet (Schema 3.8).



Schema 3.8: Katalytische Synthese von **13** und **14** (1 Äq. Isoamylalkohol, 1 Äq. Essigsäure, 1 mol-% **4**, 100 mg **7b**, 1 mol-% *p*TsOH, 2 mL/mmol_{Alk} Toluol / 4 Äq. Ethanol, 1 Äq. Ölsäure, 1 mol-% **4**, 100 mg **7b**, 1 mol-% *p*TsOH).

Für die Veresterung von Isoamylalkohol und Essigsäure zeigt sich, bereinigt von der hohen Autokatalyse von 34%, ein Umsatz von 55%, der auf **4** zurückzuführen ist. **7b** liefert einen Umsatz von lediglich 4% und der Einsatz von *p*TsOH führt zu quantitativem Umsatz. Wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, zeigte sich für **4** lediglich 6% Umsatz, weshalb zur besseren Unterscheidung vom autokatalytischen Anteil die Temperatur auf 112 °C erhöht wurde. Bei der Umsetzung von Ölsäure nimmt der autokatalytische Anteil deutlich ab, was auf die verringerte Azidität dieser Säure im Vergleich zur Essigsäure zurückzuführen ist. Bei nur

2% detektiertem Umsatz in der Blindreaktion ergibt sich für **4** 57% und für **7b** 11%, während die Vergleichsreaktion mit *p*TsOH 94% Umsatz bringt. In Veresterungsreaktionen sind die PMOs zwar aktiver als bei der Synthese von Bisphenol A, reichen aber nicht an *p*TsOH heran. Es galt also geeignetere Testreaktionen zu finden, bei denen keine Autokatalyse stattfindet und die unter annehmbaren Reaktionsbedingungen gute Umsätze liefern. Als neue Zielreaktionen wurde die THP-Schätzung von Isoamylalkohol, als aliphatische Komponente, und Phenol, als aromatische Komponente, festgelegt (Schema 3.9). Es ist bekannt, dass die Schätzung von Alkoholen und Aminen mit THP, wie auch deren Entschätzung, welche als Folgereaktion ebenfalls untersucht wurde (Schema 3.10), milde Bedingungen erfordert. Im Falle der Entschätzung agiert das Lösungsmittel gleichzeitig als Reagenz.^[149]



Schema 3.9: Katalytische Synthese von **15** und **16** (1 Äq. Alkohol, 1.3 Äq. DHP, 0.1 mol-% **4**, 100 mg **7b**, 0.1 mol-% *p*TsOH, 1 mL/mmol_{Alk.} DCM).

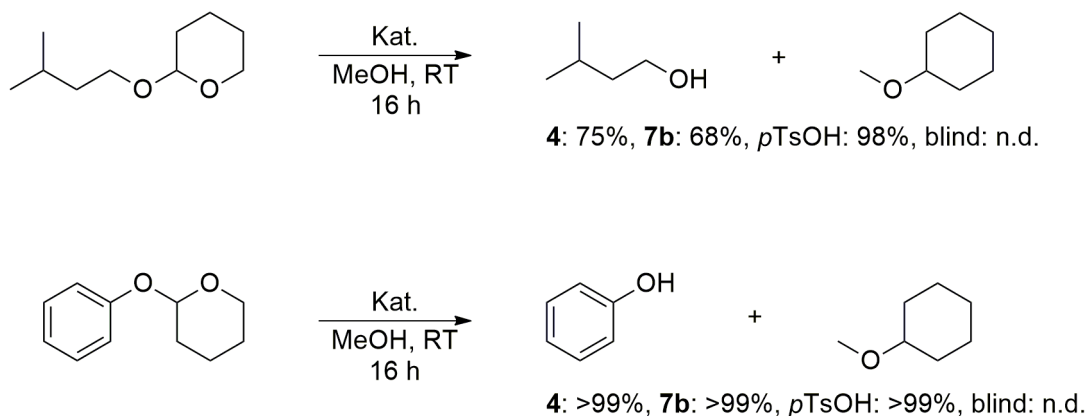
Bei der Schätzung von Isoamylalkohol ist die Reaktion bereits nach 10 min bei Raumtemperatur mit nur 0.1 mol-% **4** abgeschlossen. Eine Reduzierung der Katalysatormenge von 1 mol-% auf 0.1 mol-% war nötig, da ansonsten mehr als der Überschuss der eingesetzten 1.3 Äquivalente DHP polymerisierten, bevor der Alkohol vollständig geschützt war. Zudem war die Reaktion mit 1 mol-% so stark exotherm, dass das Lösungsmittel nach Zugabe des Katalysators anfang zu sieden. **7b** erreichte im selben Zeitraum einen Umsatz von 14% und *p*TsOH von 20% bei keinerlei beobachtbarer Autokatalyse. Die Reaktion mit **4** verlief also signifikant schneller als mit *p*TsOH und mit bereits sehr geringen Mengen an PMO. Der gleiche Trend zeigt sich in der Schätzung von Phenol. **4** liefert erneut vollständigen Umsatz, **7b** diesmal 79% und *p*TsOH 93%. Die Reaktion verläuft bei der aromatischen Komponente allgemein schneller als bei der aliphatischen. In THP-Schätzungsreaktionen ist **4** damit bekannten heterogenen kieselgelbasierten Sulfonsäuresystemen überlegen.^[150–152] Bei **7b** wurde die Masse der vorherigen Katalysen beibehalten, was bedeutet, dass die zehnfache Masse an PMO im

Vergleich zu **4** eingesetzt wurde und das Material dennoch schlechtere Ergebnisse liefert. Anhand der Schützung von Isoamylalkohol wurde zudem die Aktivität der Katalysatorvorstufen getestet, da sich die Reaktion aufgrund ihrer hohen Umsätze dafür anbot (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Überblick über die THP-Schützung von Isoamylalkohol mit den Katalysatorvorstufen **2**, **3** und **6b** (1 Äq. Alkohol, 1.3 Äq. DHP, 100 mg PMO, 1 mL/mmol_{Alk.} DCM, RT, 10 min).

Material	C / %
2	2
3	12
6b	3

BTEB-PMO **2** zeigte kaum Aktivität mit 2%, **3** 12% und **6b** 3% Umsatz. Während die Aktivitäten von **2** und **6b** in akzeptablem Maße gering erscheinen, wirkt der beobachtete Umsatz von 12% für **3** durchaus hoch. Allerdings wird dieser Wert in das richtige Licht gerückt, wenn bedacht wird, dass 100 mg der Vorstufen verwendet wurden, in den letztlich abgebildeten Katalysen von **4** jedoch nur 10 mg. Die THP-Entschützung ist allgemein eine Reaktion die im Vergleich langsamer verläuft, weswegen die Reaktionszeit auf 16 h erhöht wurde (Schema 3.10). Die eingesetzten Mengen an Katalysatoren wurden beibehalten.



Schema 3.10: Katalytische Umsetzung zu Isoamylalkohol und Phenol (1 Äq. **15/16**, 1 mL/mmol_{15/16} MeOH, 0.1 mol-% **4**, 100 mg **7b**, 0.1 mol-% *pTsOH*).

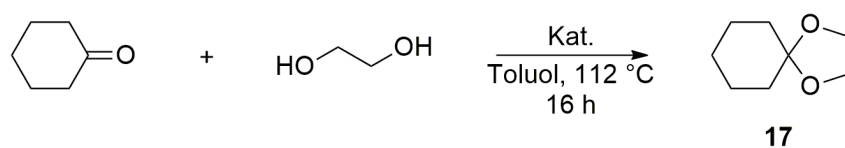
4 ergibt 75% des freien Alkohols, während *pTsOH* einen vollständigen Umsatz liefert. Die höheren Umsätze bei den Entschütungen des THP-Phenols im Vergleich zum Aliphaten können durch die Tatsache erklärt werden, dass Phenol eine bessere Abgangsgruppe ist als ein aliphatischer Alkohol. Eine andere mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Aktivitäten beim Umsatz des Phenols und des Isoamylalkohols könnte in den aromatischen Wänden des

PMOs liegen, mit denen Phenol eine begünstigende Wechselwirkung eingeht. Da es sich bei der Entschützung um eine langsamere Reaktion handelt, ist der schlechtere Umsatz von **4** gegenüber *p*TsOH im Falle des Aliphaten dadurch zu erklären, dass sich die Poren mit fortschreitender Zeit zusetzen und dadurch der Zugang zu den aktiven Zentren blockiert wird. Dieser Vorgang kann verdeutlicht werden, wenn die Umsätze zu früheren Zeitpunkten betrachtet werden (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Überblick über die Entschützung von **15** nach verschiedenen Reaktionszeiten (1 Äq. **15**, 1 mL/mmol₁₅ MeOH, 0.1 mol-% **4**, RT).

Zeit / h	C / %	TOF / h ⁻¹
0.17	5	2.94×10 ²
1	18	1.80×10 ²
16	75	4.69×10 ¹

Es wird ersichtlich, dass die Aktivität von **4** nach 10 min mit einer TOF von 2.94×10² h⁻¹ am höchsten ist und mit zunehmender Zeit auf 4.69×10¹ h⁻¹ nach 16 h stark abnimmt. Dabei muss bedacht werden, dass die TOF typischerweise immer mit der Zeit abnimmt, da Substrat verbraucht wird. Jedoch lässt der starke Einbruch vermuten, dass dieser nicht nur darauf zurückzuführen ist, sondern zusätzlich auf das Zusetzen von Poren. Um das Substratspektrum zu erweitern, wurde als letzte Testreaktion die Acetalisierung von Cyclohexanon untersucht (Schema 3.11). Die Idee dabei war, erneut eine Reaktion zu betrachten, die auf der einen Seite unter Wasserabspaltung abläuft und auf der anderen Seite nicht zu Autokatalyse neigen sollte.



4: 67%, **7b**: 63%, *p*TsOH: 79%, blind: 38%

Schema 3.11: Katalytische Umsetzung zu **17** (1 Äq. Cyclohexanon, 1.2 Äq. Ethylenglykol, 1 mol-% **4**, 100 mg **7b**, 1 mol-% *p*TsOH, 1 mL/mmol_{Cyclohexanon} Toluol).

Es zeigte sich jedoch, dass unter den gewählten Bedingungen die Blindreaktion mit 38% Umsatz abläuft. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Ethylenglykol bei diesen Temperaturen mit Luftsauerstoff zu Oxalsäure oxidiert wurde, welche dann die Reaktion katalysierte. Da sich unabhängig davon zeigte, dass sowohl **4** als auch **7b** geringere Umsätze erbrachten als *p*TsOH, was vermutlich wieder mit der langen Reaktionsdauer von 16 h zusammenhängt, wurde auf eine Optimierung der Reaktionsparameter verzichtet. Im Folgenden wurde die

Rezyklisierbarkeit von **4** untersucht. Hierfür wurde sich der Entschüttung der aliphatischen Komponente bedient, da der Umsatz nach 16 h in einem hohen aber nicht im quantitativen Bereich liegt. Verluste an Aktivität nach der Regenerierung sollten demnach gut zu beobachten sein. Es wurden drei verschiedene Aufarbeitungen von **4** nach der Reaktion getestet: Waschen mit MeOH/Et₂O (a), Waschen mit MeOH/Et₂O und Trocknen für 2 h im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur (b) und Waschen mit MeOH/Et₂O und Trocknen für 2 h im Ölpumpenvakuum bei 50 °C (c). Es zeigte sich, dass wenn **4** nach Methode (a) behandelt wurde, nach zweimaligem Regenerieren kein Umsatz mehr detektiert werden konnte. Es scheint, als könnten die Poren nicht vollständig von verbliebenen Edukt- und Produktresten befreit werden, was zu einer Blockade der aktiven Zentren führt. Dadurch ergab sich als positiver Nebeneffekt der Beweis, dass die Katalyse in den Poren und nicht auf der äußeren Oberfläche des Organokieselgels stattfindet, da ansonsten immer noch eine restliche Aktivität verbleiben müsste. Wird das Material nach Methode (b) aufgearbeitet, so zeigt sich ein konstanter Umsatz über drei Zyklen, bei guter Rückgewinnung des Katalysators. Dabei wurde auch mittels Elementaranalyse überprüft, inwiefern sich die Anzahl der Sulfonsäuregruppen nach drei Zyklen verändert hat. Diese ist nach drei Zyklen auf 616 μmol/g zu beziffern und liegt damit 11 μmol/g unterhalb des Startwertes. Innerhalb der Messgenauigkeit der Elementaranalysen sind diese Werte als quasi identisch anzusehen. Wird **4** nach Methode (c) regeneriert, so sinkt der Umsatz beim dritten Zyklus auf 40%. Zudem geht eine farbliche Veränderung von farblos zu einem leichten Gelbton mit dieser Behandlung einher, was für eine Oligomerisierung der verbliebenen Edukt- und Produktreste im PMO spricht. Diese Oligomere führen dann zu einer Blockade der Poren und somit zu der beobachteten Umsatzeinbuße (Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8: Überblick über die Regenerierbarkeit von **4** anhand der Entschüttung von **15** nach verschiedenen Aufarbeitungsmethoden (1 Äq. **15**, 1 mL/mmol₁₅ MeOH, 0.1 mol-% **4**, RT).

Methode	C / %	regen. Kat. / %
a	60 ^a , 46 ^b , n.d. ^c	95 ^a , 85 ^b , 92 ^c
b	60 ^a , 57 ^b , 59 ^c	93 ^a , 91 ^b , 85 ^c
c	60 ^a , 61 ^b , 40 ^c	95 ^a , 79 ^b , 84 ^c

^a erster Zyklus, ^b zweiter Zyklus, ^c dritter Zyklus.

Zudem wurde untersucht, ob die Nutzung des Organokieselgels **4** in der Katalyse einen Einfluss auf die Struktur des Materials hat. Dazu wurde ein XRD-Diagramm vor und nach der Durchführung der THP-Entschüttung von **15** vom Katalysator **4** aufgenommen (Abb. 3.19).

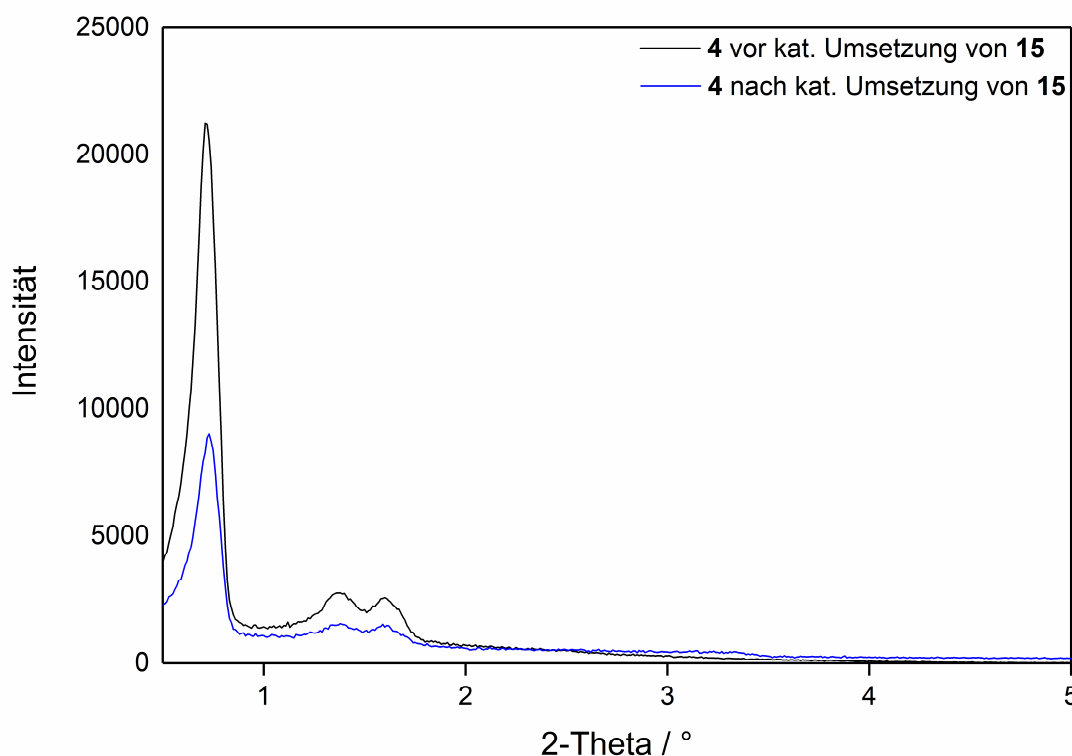


Abb. 3.19: Vergleich der XRD-Diagramme vor und nach der katalytischen Umsetzung von **15** durch BTEB-PMO **4**.

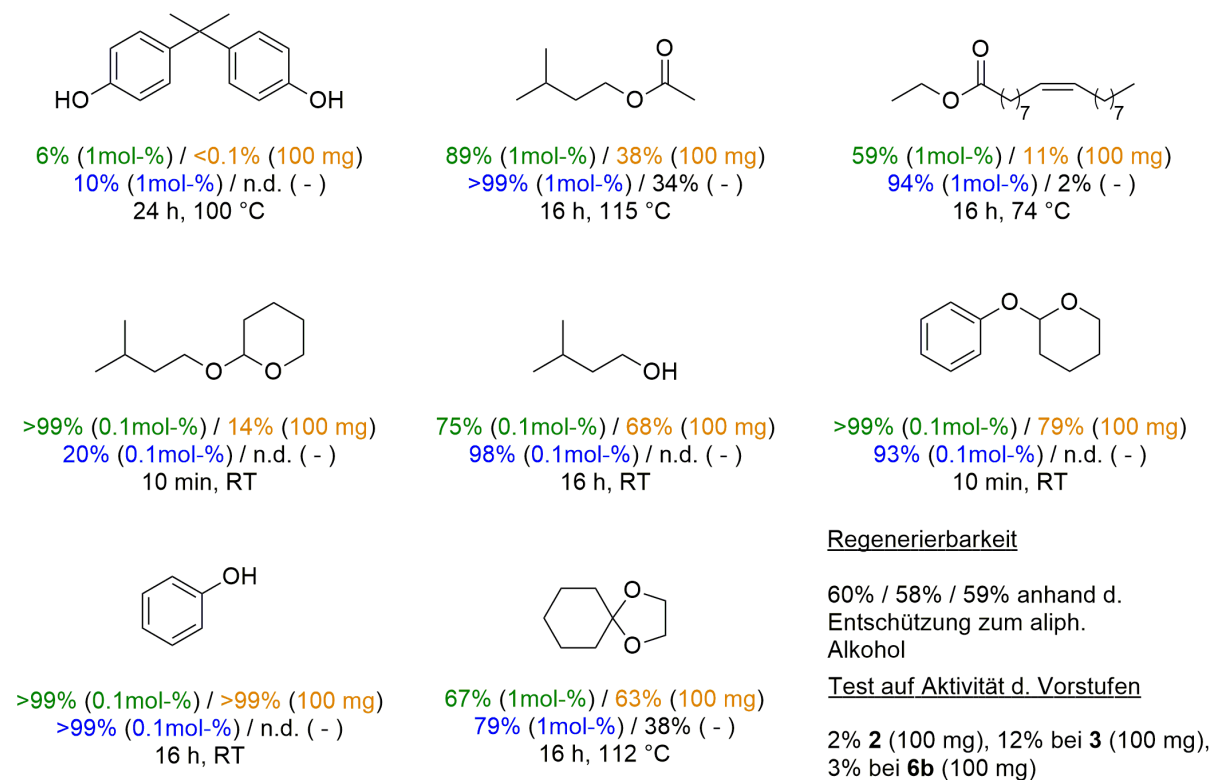


Abb. 3.20: Übersicht über die Ergebnisse in der Brønsted-sauren Katalyse von **4** (grün), **7b** (orange), *p*TsOH (blau) und die der Blindreaktionen (schwarz).

Die 2D-hexagonale, mesoporöse Struktur bleibt nahezu unberührt, verbunden mit einem Intensitätsverlust der Reflexe. Dies kann entweder mit einem leichten Strukturverlust oder durch das teilweise Füllen von Poren mit Rückständen aus der katalytischen Reaktion erklärt werden. Die zusammengefassten Ergebnisse der Katalyse der bis hierhin untersuchten Reaktionen finden sich in Abb. 3.20.^[153]

Als letztes stand noch der Vergleich des Trägermaterials aus, zu welchem Zweck zuvor **11k** in Kapitel 3.1.4 synthetisiert wurde. **11k** wurde in den THP-Schützungen und Entschützungen untersucht, da diese sich als die geeignetsten Testreaktionen herausgestellt hatten (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9: Überblick über die THP-Schützungen und -Entschützungen mit **11k** als Katalysator (1 Äq. Alkohol, 1.3 Äq. DHP, 0.1 mol-% **11k**, 1 mL/mmol_{Alk}. DCM, RT, 10 min / 1 Äq. **15**, 1 mL/mmol₁₅ MeOH, 0.1 mol-% **11k**, RT).

Reaktion	Zeit / h	C / %
Schütz. Ali.	0.17	>99 (>99) ^a
Entsch. Ali.	16	84 (75) ^a
Schütz. Aro.	0.17	97 (>99) ^a
Entsch. Aro.	16	>99 (>99) ^a

^a Umsätze des SO₃H-BTEB-PMOs **4** in Klammern.

Es zeigte sich, dass in der THP-Schätzung von Isoamylalkohol und der THP-Entschätzung zu Phenol ebenfalls ein vollständiger Umsatz erreicht werden konnte. Unterschiede ergaben sich lediglich bei der Entschätzung zum Isoamylalkohol und bei der Schätzung von Phenol. Die Entschätzung zum Isoamylalkohol wurde deswegen genauer betrachtet (Tabelle 3.10), wie es auch bei **4** als Katalysator der Fall war (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.10: Überblick über die Entschätzung von **15** nach verschiedenen Reaktionszeiten (1 Äq. **15**, 1 mL/mmol₁₅ MeOH, 0.1 mol-% **11k**, RT).

Zeit / h	C / %	TOF / h ⁻¹
0.17	75	4.41×10 ³ (2.94×10 ²) ^a
1	79	7.90×10 ² (1.80×10 ²) ^a
16	84	5.25×10 ¹ (4.69×10 ¹) ^a

^a TOF des SO₃H-BTEB-PMOs **4** in Klammern

Es bestätigt sich, dass **11k** zu jedem Zeitpunkt eine höhere Aktivität in dieser Reaktion besitzt als **4**. Dies ist durch die unterschiedlichen Hydrophobizitäten der Grundgerüste zu erklären. Da SBA-15 im Vergleich hydrophiler ist, ist es zugänglicher für das Reaktionsmedium und

Reagenz Methanol, ein Transport des Edukts an die aktiven Zentren verläuft also schneller als es bei einem BTEB-PMO-Grundgerüst mit hydrophoberem Charakter der Fall ist. Auch wenn der Unterschied bei der Schützung von Phenol gering ausfällt, kann auch hier das gleiche Argument angeführt werden. Hier handelt es sich beim Lösungsmittel um DCM, welches nun den Transport in einer hydrophoberen Umgebung, welche **4** bietet, begünstigt. Das Grundgerüst hat also merkliche Auswirkungen auf die Zugänglichkeit der aktiven Zentren abhängig vom Reaktionsmedium. Für **11k** wurde ebenfalls ein XRD-Diagramm vor und nach der THP-Entschützung von **15** aufgenommen, um mögliche Einflüsse auf die Struktur deutlich zu machen (Abb. 3.21). Wie bei den entsprechenden XRD-Diagrammen von **4** zeigt sich ein prinzipieller Strukturverlust bei Verlust an Signalintensität. Mögliche Erklärungen für diese Beobachtung wurden bereits zuvor für **4** dargelegt.

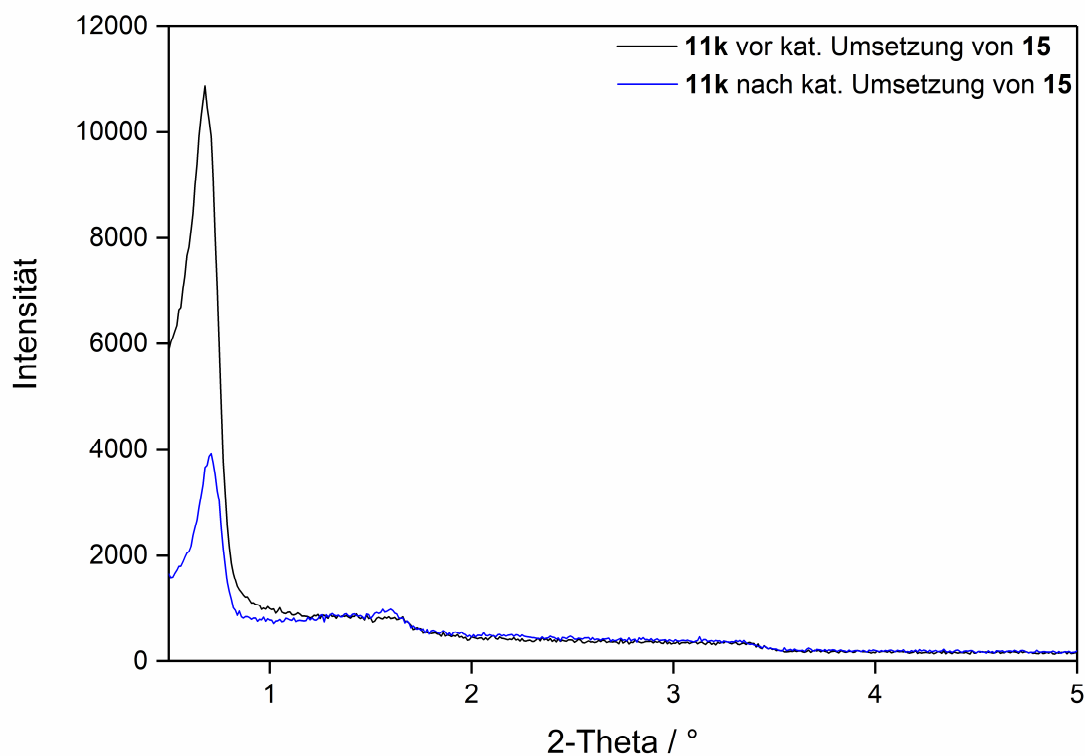
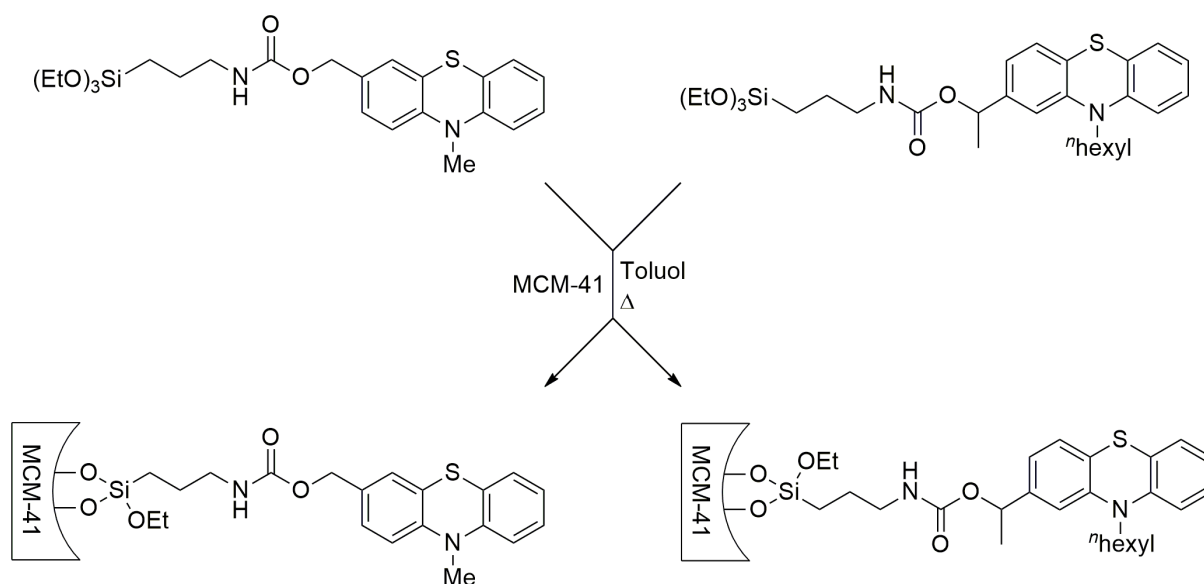


Abb. 3.21: Vergleich der XRD-Diagramme vor und nach der katalytischen Umsetzung von **15** durch SBA-15 **11k**.

3.2 Phenothiazine ionisch auf (Organo)kieselgelen immobilisiert

3.2.1 Stand der Forschung

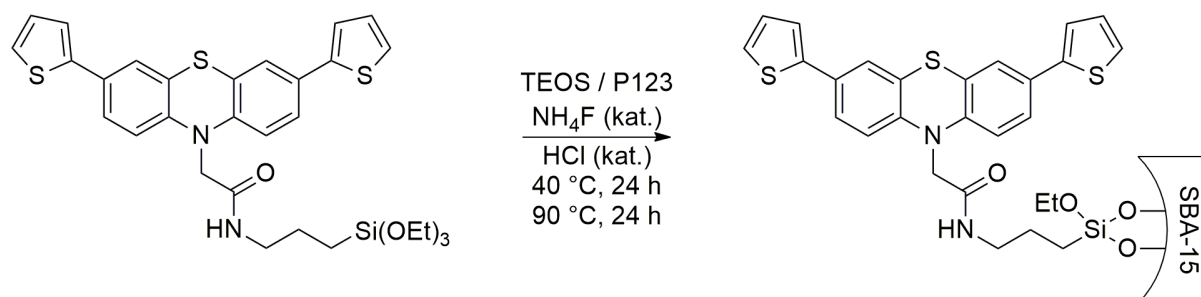
Aufgrund ihrer Eigenschaften als elektronenreiche Aromaten mit niedrig liegendem Oxidationspotential wird das Verhalten von Phenothiazin-Derivaten seit längerem intensiv erforscht.^[154,155] Auch der Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel beschäftigte sich seit Mitte des letzten Jahrzehnts mit Phenothiazinen und deren Heterogenisierung.^[94,95,97] Dabei wurde sich auf kovalente Anknüpfungen konzentriert, da die Physisorption zwischen Phenothiazinen und Silanolgruppen auf der Oberfläche von Kieselgelen in der Literatur als schwach beschrieben wurde.^[156] In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. T. J. J. Müller konnte Zhou 2008 die Anbindung von Phenothiazinen über Carbamatbrücken auf MCM-41 als Trägermaterial mittels Grafting realisieren (Schema 3.12).^[97]



Schema 3.12: Graften von Phenothiazin-Linkern auf ein MCM-41-Grundgerüst.^[97]

Die so angebondenen Phenothiazine wurden anschließend mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ in ihre Radikalkationen überführt, welche auf dem Trägermaterial eine Stabilität für mehrere Tage aufwiesen. Ein Jahr später erfolgte die Erweiterung auf SBA-15 als Träger und auf oligomere Phenothiazine, welche mit SbCl_5 zu Diradikalkationen umgesetzt wurden.^[95] Neben der nachträglichen Modifikation konnte auch die Kokondensation von entsprechend funktionalisierten Phenothiazin-Linkern etabliert werden, was zu MCM-41- und SBA-15-Materialien mit hohen Beladungen an Farbstoffen zwischen 0.26 und 0.77 mmol/g führte.^[92,94] Dabei wechselte Zhou 2010 auf chemisch und thermisch stabile Harnstoffbrücken, auch um durch intermolekular ausgebildete Wasserstoffbrücken den Erhalt eines möglichst hoch geordneten Systems zu

ermöglichen.^[94] *Hemgesberg* untersuchte 2013 die Kokondensation eines dithienylierten Phenothiazins für den Erhalt eines hybriden SBA-15-Materials und die Umsetzung des Redoxchromophors zu stabilen Radikalkationen durch chemische Oxidation mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ (Schema 3.13).^[92]



Schema 3.13: Kokondensation eines dithienylierten Phenothiazin-Linkers mit TEOS zum Erhalt eines SBA-15-basierten Organokieselgels.^[92]

Dithienylierte Phenothiazine wurden zudem ausführlich im Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht, wodurch deren Potential für den Einsatz in UV-sensitiven Solarzellen oder als Materialien für OLEDs ersichtlich wurde.^[96] Zudem konnten weitere Chromophore wie Acridon oder auch Biphenyle als Sol-Gel-Vorstufen synthetisiert und zum Teil auf MCM-41 heterogenisiert werden.^[55,93]

3.2.2 Erste Versuche zur Immobilisierung des kationischen Phenothiazins PT1 auf den BTEB-PMOs 4 und 8

Es galt nun, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller (HHU Düsseldorf) durch M.Sc. Hilla Khelwati im Rahmen des DFG-Projekts TH 550/20-1 synthetisierten Phenothiazine **PT1–4** (Abb. 3.22) ionisch auf den zuvor hergestellten *Brønsted*-sauren Materialien zu immobilisieren. Ziel war es hierbei, die in Vorarbeiten hinreichend untersuchte kovalente Anbindung an ein Kieselgelgerüst durch eine mobile Anbindung der Phenothiazine zu ersetzen und damit eine gleichmäßige Verteilung innerhalb der Poren zu erreichen.

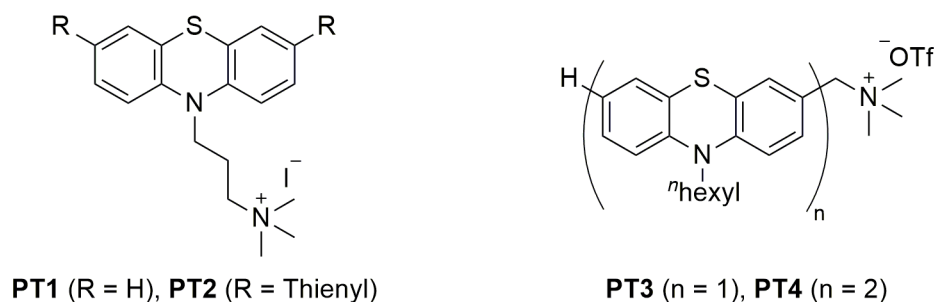
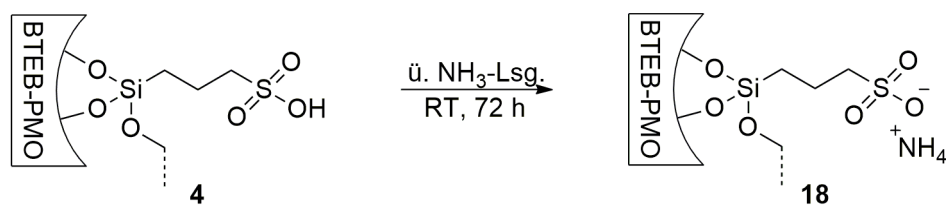


Abb. 3.22: Übersicht über die kationisch funktionalisierten Phenothiazine **PT1–4**.

Dazu wurde zunächst die Generierung von Sulfonaten auf dem Organokieselgel **4** über die Umsetzung mit wässriger Ammoniak-Lösung realisiert (Schema 3.14).



Schema 3.14: Generierung eines Sulfonat-BTEB-PMOs mittels Ammoniak.

Um dies zu erreichen, wurde eine Probe des Materials **4** über wässriger Ammoniak-Lösung gelagert, um über die Gasphase und damit auf möglichst milde Art und Weise Ammoniumsulfonate auf der Oberfläche zu erhalten. Der Elementaranalyse folgend, besaß **18** eine Beladung an ionischen Spezies von $400 \mu\text{mol/g}$, was einer Umwandlung von 70% der Sulfonsäuregruppen zu Sulfonaten entspricht. Im Vergleich der XRD-Diagramme von **4** und **18** ist jedoch ein deutlicher Strukturverlust erkennbar, welcher sich mit der Beobachtung deckt, dass das Material während des Prozesses einen leicht gelblichen Farbton annahm (Abb. 3.23). Dabei verschwinden der d_{110} - und d_{200} -Reflex vollständig, während sich der d_{100} -Reflex zu höheren Winkeln verschiebt, was für ein zusammenbrechendes Porensystem spricht.

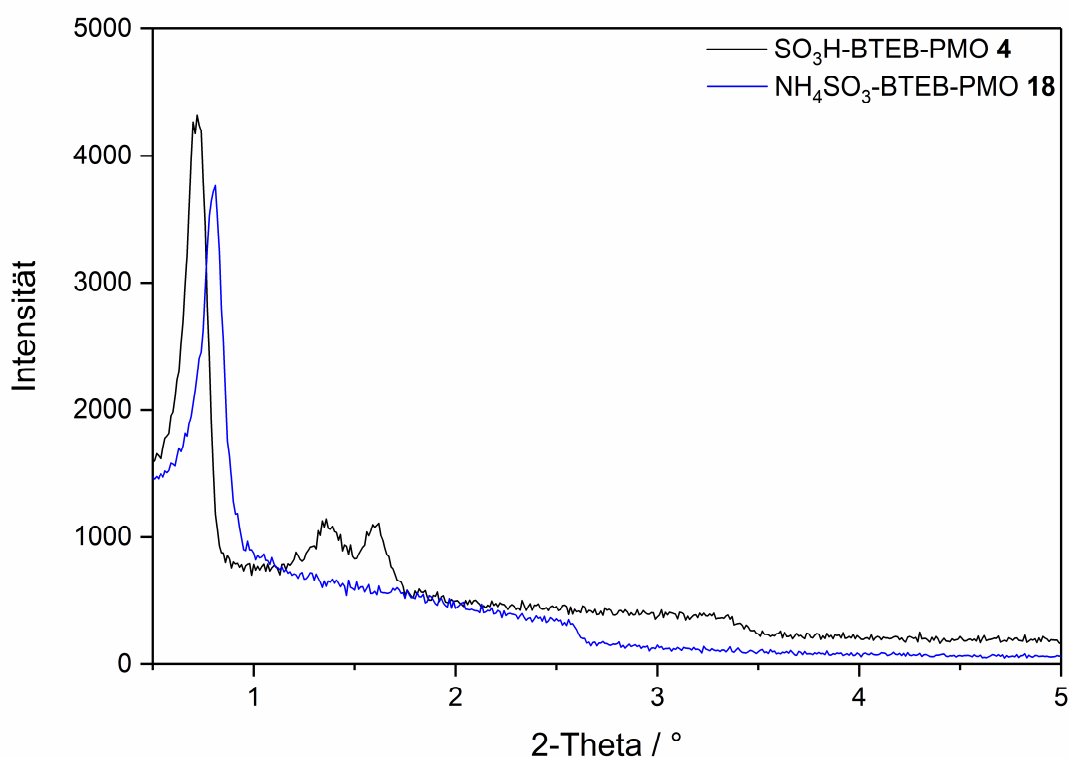


Abb. 3.23: XRD-Diagramme von **4** und des NH_4SO_3 -BTEB-PMOs **18**.

In den Festkörper-NMR-Spektren ist keinerlei Veränderung von **4** zu **18** beobachten, weshalb diese sich im Anhang finden (Abb. 8.29–8.30). In der Physisorptionsmessung von **18** zeigt sich eine spezifische Oberfläche von $638 \text{ m}^2/\text{g}$, welche damit lediglich $49 \text{ m}^2/\text{g}$ unterhalb der der Ausgangsverbindung **4** liegt (Abb. 3.24). Dabei deutet die zu kleineren relativen Drücken verschobene Hysterese von **18** bereits einen deutlich verringerten Porendurchmesser an, welcher sich in der Bestimmung des Durchmessers nach BJH bestätigt (Tabelle 3.11).

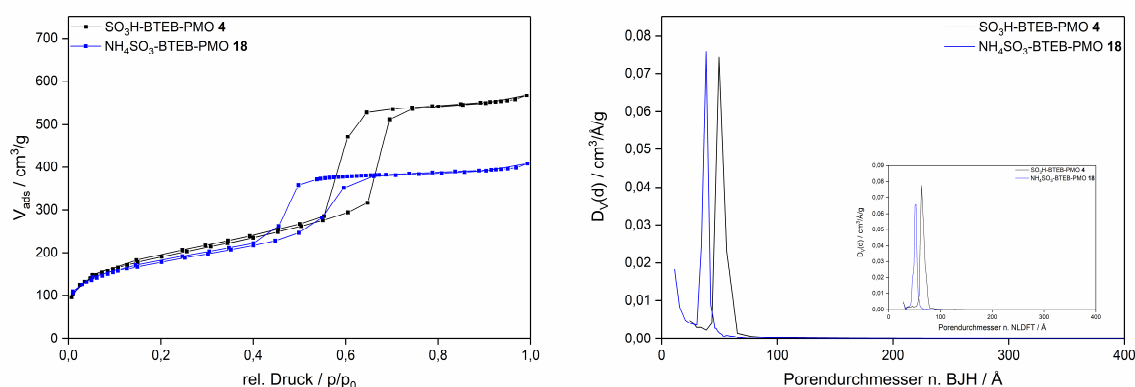


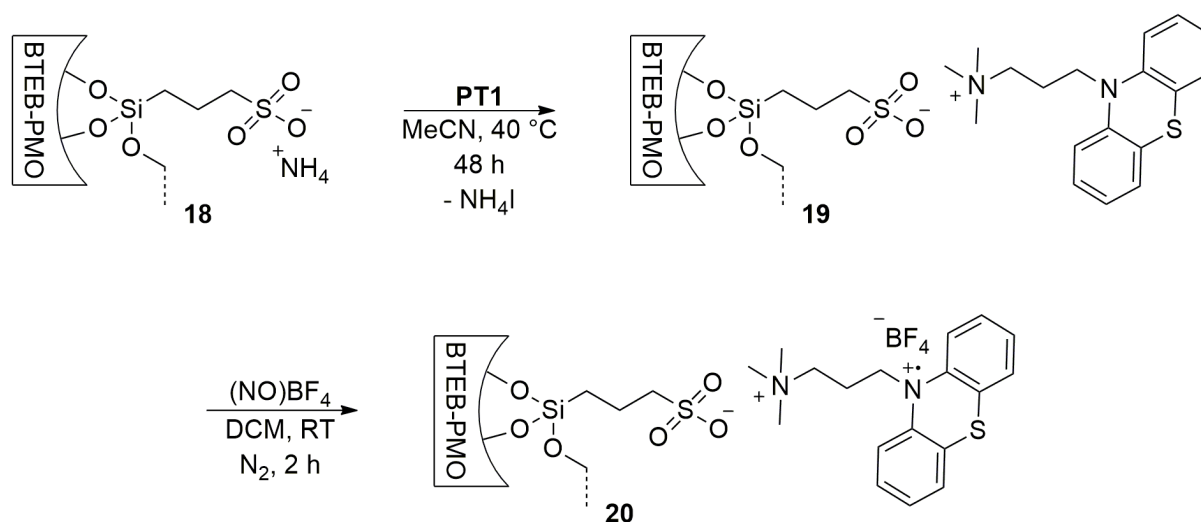
Abb. 3.24: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **4** und **18**.

Deutlichere Einflüsse sind zudem beim Porenvolumen und der Wandstärke zu beobachten, welche beide erheblich sinken und somit den Eindruck eines anteilig kollabierten Porensystems aus dem XRD-Diagramm verfestigen.

Tabelle 3.11: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **4** und **18** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(\text{BJH})}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(\text{BJH})}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(\text{BJH})}$), $A_{\text{spez}(\text{BET})}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(\text{BJH})} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(\text{BJH})} / \text{nm}$	w_t / nm	$A_{\text{spez}(\text{BET})} / \text{m}^2/\text{g}$
4	12.3	14.2	0.95	4.95	9.25	687
18	10.9	12.6	0.65	3.84	8.76	638

Im nächsten Schritt wurde trotz des strukturell angeschlagenen Ausgangsmaterials NH_4SO_3 -BTEB-PMO **18 PT1** immobilisiert, um den Ionenaustausch und die anschließende chemische Oxidation zu erproben. Es sollten mittels $(\text{NO})\text{BF}_4$ stabile Phenothiazinradikalkationen auf dem PMO generiert werden, um diese dann eingehend zu untersuchen (Schema 3.15). Dabei wurde entsprechend einer 2012 im Arbeitskreis Thiel beschriebenen Vorschrift vorgegangen.^[55] Letztlich wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Schema 3.15: Ionenaustausch von NH₄⁺ gegen **PT1** und die Generierung des immobilisierten Phenothiazinradikalkations **20**.

Die Beladung an **PT1** auf **19** betrug laut Elementaranalyse 196 μmol/g. Ausgehend von **18** entspricht dies einem Austausch an Ammoniumionen gegen **PT1** von 49%, was zum Teil darauf zurückzuführen ist, dass es sich bei dem Ionenaustausch um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, dieser also nie vollständig ablaufen wird. Ein anderer Grund für den geringen Austausch liegt in der Größe der Kationen. Das vergleichsweise kleine NH₄⁺ wird durch das deutlich größere **PT1** ersetzt. Liegen also zwei Sulfonatfunktionalitäten nah beieinander kann es aus sterischen Gründen dazu kommen, dass nur eine von zwei möglichen Austauschreaktionen stattfindet. Bei der folgenden Oxidation von **19** mit (NO)BF₄ sank die Beladung von **PT1** auf 96.7 μmol/g für **20**, es kommt also zu einem Verlust von mehr als der Hälfte der ursprünglich aufgebrachten Farbstoffe. Die Reaktionsbedingungen scheinen demnach für ionisch immobilisierte Phenothiazine insofern harsch zu sein, als dass sich ein bemerkenswerter Austrag an Farbstoffmolekülen selbst bei nur 2 h Reaktionsdauer nicht verhindern lässt. Anhand eines Vergleichs der ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren von **19** und dem reinen Phenothiazin **PT1** ist die erfolgreiche Immobilisierung nachvollziehbar (Abb. 3.25). Dabei lassen sich die Peaks bei 114.0 und 49.3 ppm durch den Vergleich dem Phenothiazin zuordnen. Insbesondere der Peak bei 49.3 ppm ist dabei markant, da sich dieser der dreifach methylierten Ammoniumfunktion zuordnen lässt. Gerade im Aromatenbereich ist es auch immer vorstellbar, dass vermeintliche Signale von aufgebrachten Funktionalitäten auch auf ein angegriffenes Grundgerüst zurückgehen können. Auch nach der Oxidation mit (NO)BF₄ zu **20** sind die beiden für **PT1** charakteristischen Peaks noch zu beobachten, trotz des beschriebenen hohen Verlusts an immobilisierten Spezies (Abb. 8.32).

ERGEBNISSE & DISKUSSION

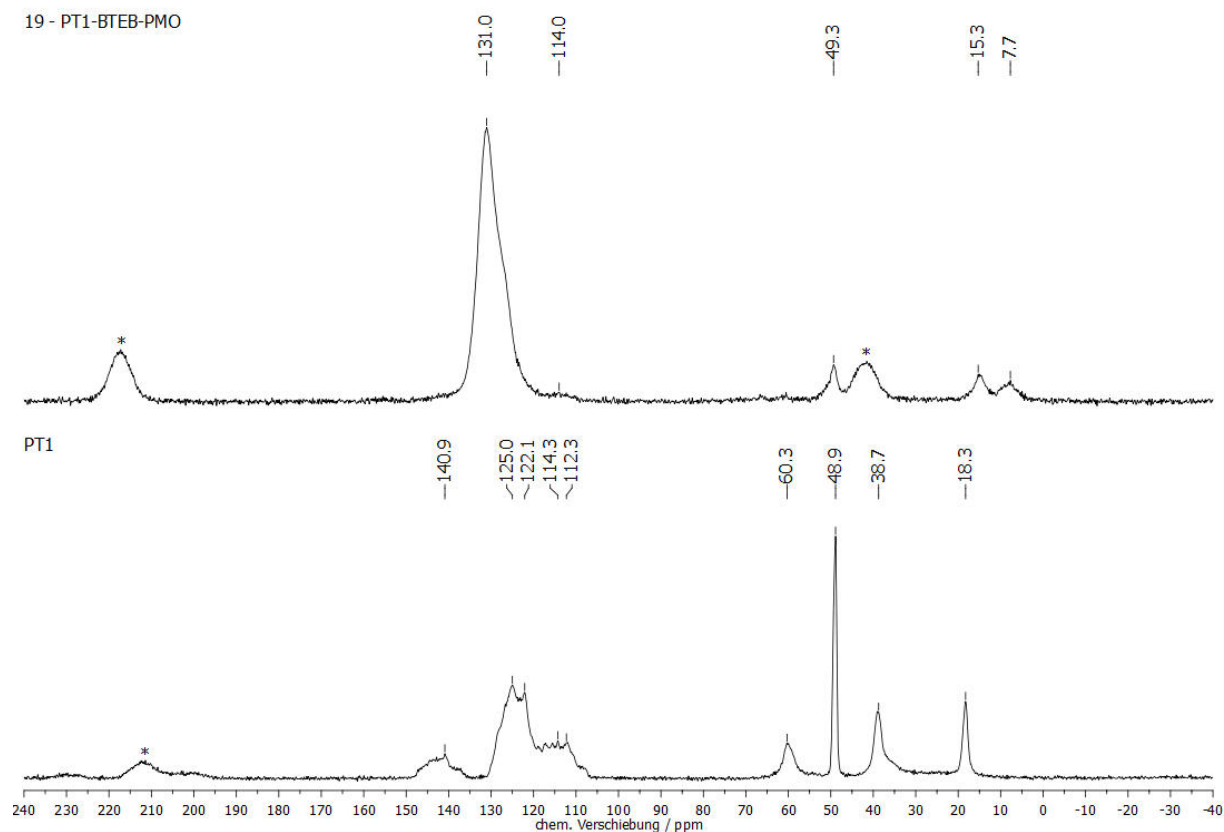


Abb. 3.25: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **19** (oben) und PT1 (unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert.

Im XRD-Diagramm von **19** zeigt sich kein weiterer Strukturverlust durch die Immobilisierung von **PT1**. Auch die Bildung der radikalischen Spezies verlief, ausgehend von **19**, unter Erhalt der noch vorhandenen Struktur (Abb. 3.26). Dabei fiel auf, dass **19** nach der XRD-Messung leicht rosa gefärbt war; eine Färbung die typisch für Phenothiazinradikalkationen ist.^[83,84] Diese Färbung war auf der Stufe der durch chemische Oxidation gezielt synthetisierten Radikale bei dem PT1-BTEB-PMO **20** nicht vorhanden. Spätere Untersuchungen mittels Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektroskopie dieser beiden Materialien sollten Aufschluss darüber geben, ob und auf welcher Stufe sich tatsächlich Phenothiazinradikale bilden. Dass es prinzipiell zu einer photoinduzierten Generierung von Phenothiazin-basierten Radikalkationen kommen kann, ist literaturbekannt - auch auf mesoporösen Trägern wie UHM-3.^[157,158]

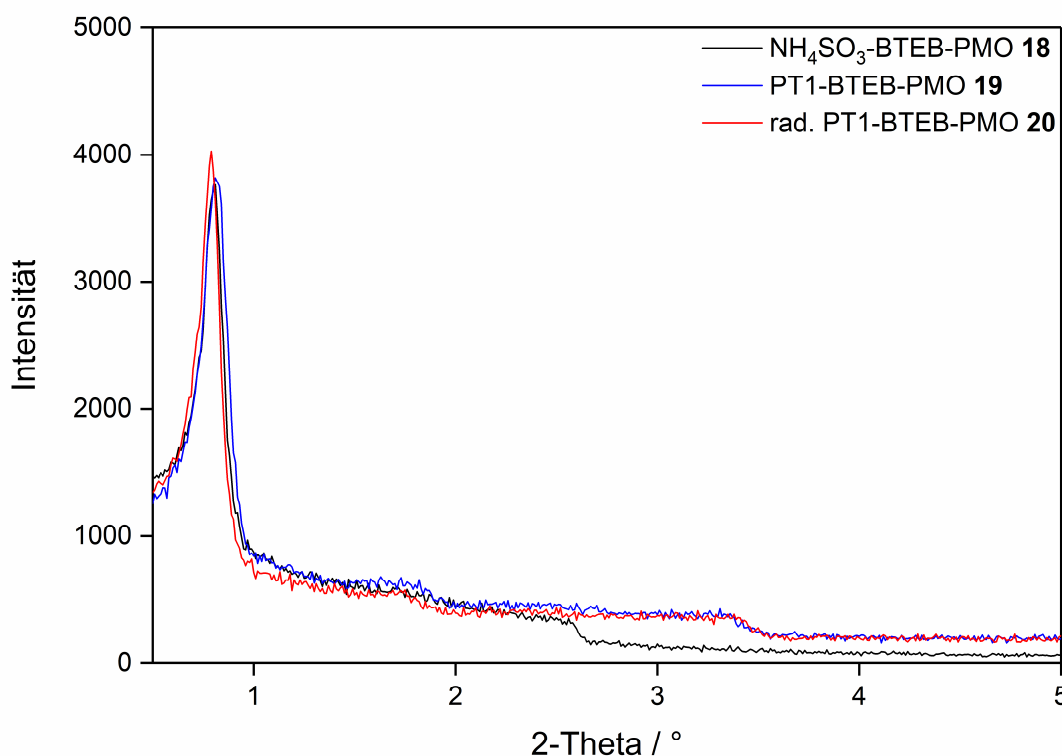


Abb. 3.26: XRD-Diagramme der zu rad. PT1-BTEB-PMO **20** führenden Route über **18** und **19**.

Zunächst einmal aber wurden Physisorptionsmessungen durchgeführt, um den Einfluss der Immobilisierung auf die Oberfläche und weitere strukturelle Parameter zu untersuchen (Abb. 3.27).

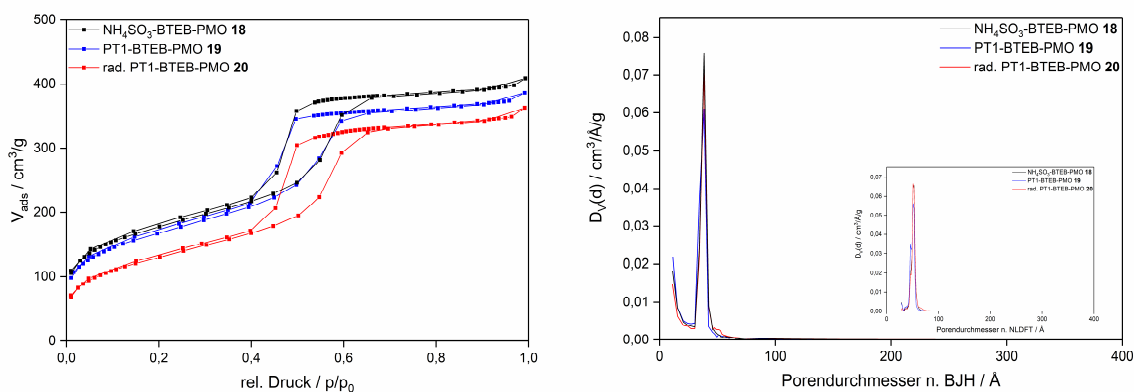


Abb. 3.27: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **18–20**.

Dabei zeigt sich, dass die Oberfläche ausgehend von 638 m²/g für **18** schrittweise auf 467 m²/g für **20** sinkt, während der Porendurchmesser nahezu konstant bleibt. Das Porenvolumen sinkt über die drei Verbindungen hinweg minimal, während die Wandstärke auf der Stufe von **20** zunimmt (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **18–20** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g	PT / $\mu\text{mol}/\text{g}$
18	10.9	12.6	0.65	3.84	8.76	638	-
19	10.9	12.6	0.61	3.83	8.77	596	196
20	11.2	12.9	0.60	3.83	9.07	467	96.7

Zur Detektion radikalischer Spezies auf den Organokieselgelen wurden Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektren aufgenommen (Abb. 3.28).

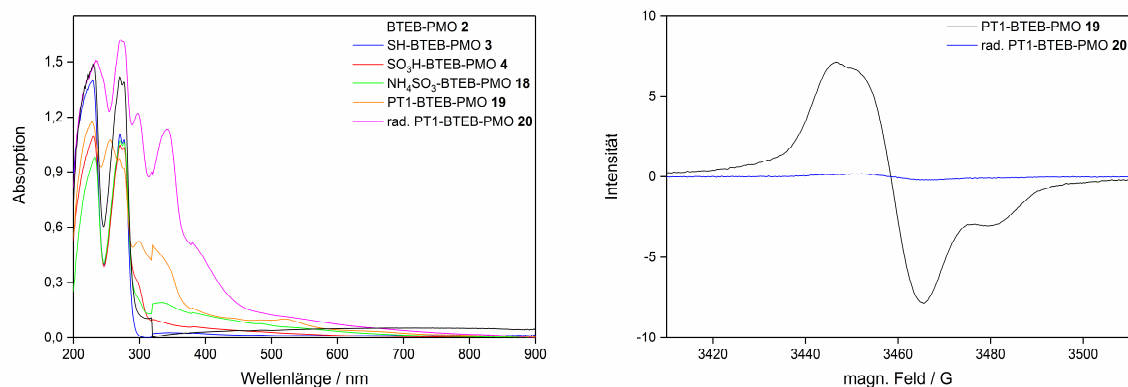


Abb. 3.28: Festkörper-UV/Vis-Messungen der zu rad. PT1-BTEB-PMO **20** führenden Route (links) und die ESR-Spektren von **19** und **20** (rechts).

Während bei der Funktionalisierung von **2** zu **3** in den UV/Vis-Spektren lediglich Banden bei 229–230, 270–271 und 276–277 nm für die aromatischen Wände des PMOs zu erkennen sind, zeigt sich für **4** eine neue Bande in Form einer Schulter bei 297 nm. Dabei könnte es sich möglicherweise um eine der Sulfonsäurefunktionalität zugehörigen Bande handeln. Auf der Stufe des Sulfonats **18** ist eine weitere Bande bei 333 nm zu sehen, welche eventuell dem anteilig gebildeten Sulfonat zugeschrieben werden kann. Bei der Immobilisierung von **PT1** ergänzt sich das Spektrum um Banden bei 256, 300, 444 und 519 nm. Die Bande bei 519 nm ist einem radikalischen Phenothiazin zuzuordnen und steht damit im Einklang mit der zuvor beobachteten Rosafärbung des Materials.^[83,84,159–161] Die restlichen Banden gehen auf das Phenothiazingerüst zurück. Wird nun **19** gezielt mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ zu den eigentlichen, stabilen Radikalkationen mit BF_4^- als Gegenion umgesetzt, wird die Bande bei 519 nm nicht mehr detektiert. Hier gab die gelbe Farbe bei der Synthese von **20** bereits einen Hinweis darauf, dass keine große Menge an Radikalspezies auf dem Material vorhanden sein kann. Stattdessen taucht eine neue Bande bei 341 nm auf, welche möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass **PT1**

überoxidiert wurde, vorzugsweise am Schwefel, was zu der Bildung eines neuen Chromophors führt. In den ESR-Spektren zeigt sich das bereits von den UV/Vis-Messungen bekannte Bild. So sind für **19** deutlich Radikale nachweisbar, während in dem Spektrum von **20** die Anwesenheit von Radikalspezies nur noch zu erahnen ist. Der g-Wert für **19** beträgt dabei 2.0052 und ist damit in der Literatur beschriebenen Werten für Phenothiazinbasierte Radikalkationen von 2.0051 äußerst ähnlich, sodass es sich eindeutig um die entsprechenden Radikale handelt.^[83,158,162] Da **19** direkt nach der Synthese als gelber Feststoff vorlag und sich erst nach gewisser Zeit unter Lichteinstrahlung rosa färbte, ist davon auszugehen, dass es zu einer photoinduzierten Bildung von Radikalen auf dem Material kam. Dass dies möglich ist, beschrieben bereits unter anderem 1994 *Xiang et al.* anhand von Phenothiazinderivaten auf einem Kieselgel.^[160] Auch an anderen Stellen wird von photoinduzierter Radikalbildung bei Phenothiazinen berichtet.^[83,157,161] Lagern einer Probe von rosa gefärbtem PMO **19** im Dunkeln zeigte, dass die Färbung auch nach Wochen noch vorhanden war: Es scheint sich also um stabile Radikale zu handeln. Wurde **20** gezielt Licht ausgesetzt, konnte keinerlei Rosafärbung beobachtet werden, das Material scheint zu keinem Zeitpunkt eine erwähnenswerte Menge an radikalischen Phenothiazinspezies zu tragen.

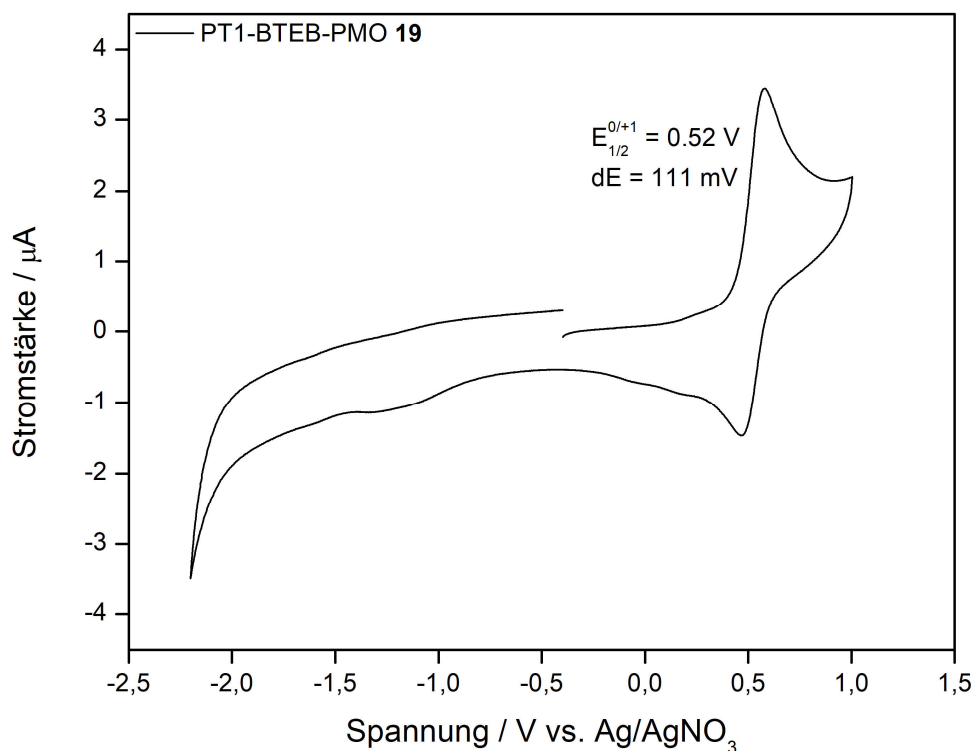
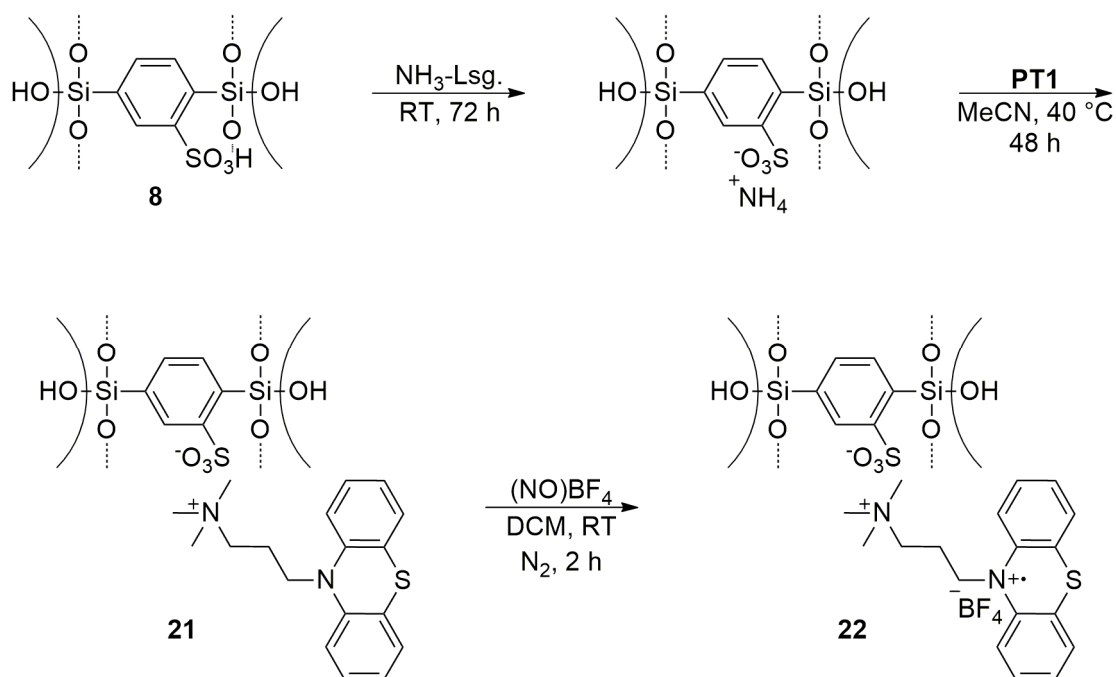


Abb. 3.29: Festkörper-CV-Spektrum von PT1-BTEB-PMO **19**.

Schließlich wurde eine Festkörper-CV-Messung an der Universität Paderborn von Dr. Adam Neuba von **19** durchgeführt. In Abb. 3.29 ist zu sehen, dass das Material redoxaktiv ist, mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2}^{0/+1} = 0.52$ V. Die Peakdifferenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Potential liegt bei 111 mV, sodass es sich per Definition ($\Delta E > 90$ mV) um einen quasi-reversiblen Redoxprozess handelt.

Das direkt am Aromaten sulfonierte PMO **8** wurde nach der gleichen Prozedur wie **4** modifiziert, um ein weiteres Trägermaterial für kationisch funktionalisierte Phenothiazine zu untersuchen (Schema 3.16).



Schema 3.16: Syntheseroute ausgehend von am Aromaten sulfonierten PMO **8** hin zu dem rad. PT1-BTEB-PMO **22**.

Die Beladung an **PT1** auf **21** betrug $46.8 \mu\text{mol/g}$ und für **22** noch $28.1 \mu\text{mol/g}$. Trotz der geringen Beladung konnte **PT1** im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **21** anhand des Peaks bei 48.8 ppm detektiert werden, welcher den drei Methylgruppen an der Ammoniumfunktionalität zuzuordnen ist (Abb. 3.30). Selbst bei dem Organokieselgel **22**, dessen **PT1**-Beladung lediglich $28.1 \mu\text{mol/g}$ beträgt, lässt sich im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum noch **PT1** anhand eines Peaks bei 50.3 ppm nachweisen (Abb. 8.34).

ERGEBNISSE & DISKUSSION

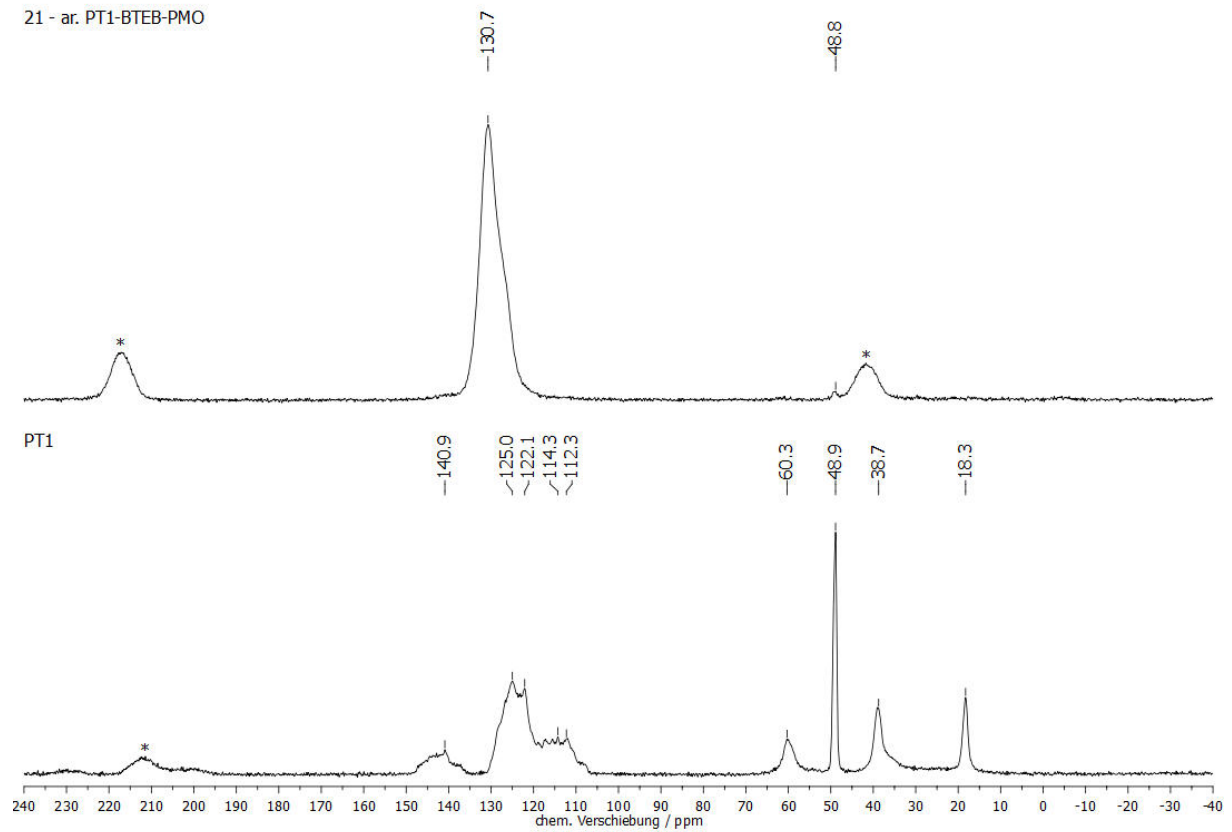


Abb. 3.30: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **21** (oben) und **PT1** (unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert.

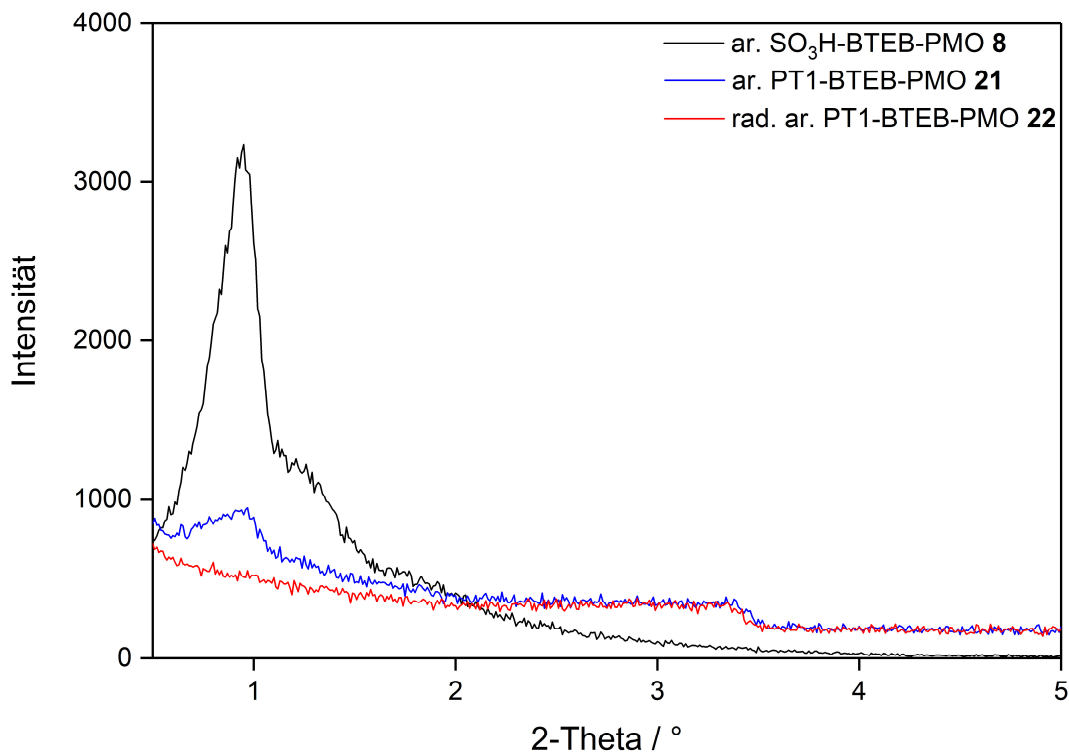


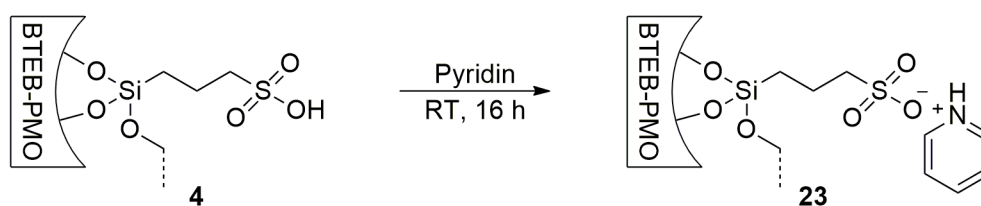
Abb. 3.31: XRD-Diagramme der zu rad. PT1-BTEB-PMO **22** führenden Route ausgehend von **8**.

In den XRD-Diagrammen ist, wie im Falle der Sulfonatgenerierung bei dem PMO **18**, ein deutlicher Strukturverlust erkennbar, nachdem das Material mit wässriger NH_3 -Lösung behandelt wurde (Abb. 3.31). Der d_{100} -Reflex ist nur mit geringer Intensität gegenwärtig, die beiden anderen Reflexe d_{110} und d_{200} waren bereits nach der Sulfonierung von **2** zu **8** nicht mehr vorhanden. Im Gegensatz zu dem chemisch oxidierten Material **20** geht hier mit der Umsetzung von **21** mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ ein weiteres Kollabieren des Porensystems einher. Dies führt dazu, dass bei Material **22** von einem völlig ungeordneten Organokieselgel gesprochen werden muss. Aus diesem Grund, und aufgrund der sehr geringen Beladung an **PT1**, wurden die Organokieselgele **21** und **22** nicht weiter charakterisiert.

Es galt also, als Erkenntnis aus diesen Vorversuchen, im Folgenden die Generierung von Sulfonaten unter Strukturverlust zu erreichen, sowie die durch Licht induzierte Bildung von scheinbar stabilen Phenothiazinradikalkationen gezielt hervorzurufen und zu untersuchen. Sobald dieses erreicht sein würde, sollten die weiteren von M.Sc. Hilla Khelwati hergestellten Phenothiazine **PT2–4** ionisch immobilisiert werden.

3.2.3 Optimierung und Immobilisierung der kationischen Phenothiazine **PT1–4** auf BTEB-PMO **4** und SBA-15 **11k**

Als Alternative zu der zuvor vorgestellten Sulfonatgenerierung durch wässrige Ammoniak-Lösung wurde die Verwendung von Pyridin, und somit Pyridinium als Gegenion, erprobt (Schema 3.17).



Schema 3.17: Alternative Generierung eines Sulfonat-BTEB-PMOs mittels Pyridin.

Der direkte Vergleich der XRD-Diagramme des Ausgangsmaterials **4** mit dem des über Ammoniak generierten Sulfonats **18** und des nun erhaltenen PySO_3 -BTEB-PMOs **23** zeigt, dass mit dieser Variante ein Erhalt der 2D-hexagonalen Struktur erreicht wurde (Abb. 3.32). Dazu zeigte sich bei der Synthese von **23** keinerlei Verfärbung am Material, welche bei **18** noch zu beobachten war, sodass weiterhin ein farbloser Feststoff vorlag.

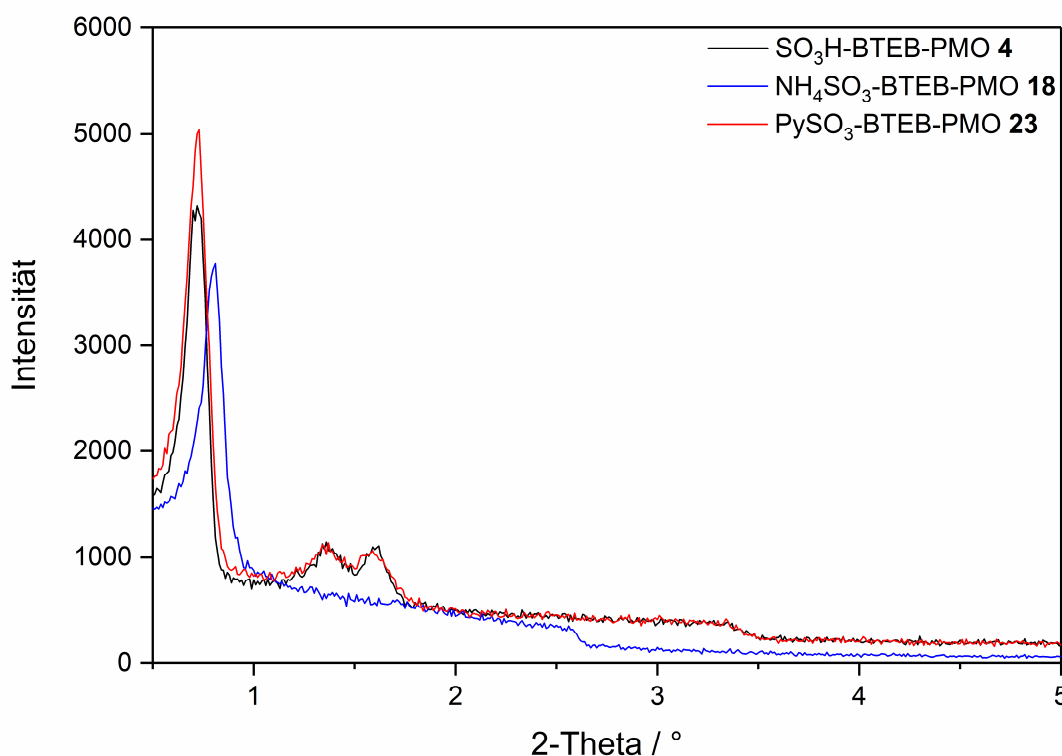


Abb. 3.32: Vergleich der XRD-Diagramme von mittels Ammoniak oder Pyridin generierten Sulfonaten, ausgehend von **4**.

Die Ionenbildung verlief dabei nahezu quantitativ, während diese im Fall von **18** noch mit 70% zu beziffern war, was einen weiteren Vorteil der Route über Pyridin darstellt, da so prinzipiell mehr Funktionalitäten für den anschließenden Ionenaustausch vorhanden sind. Auch der negative Einfluss auf die Physisorptionsmessungen blieb bei der Pyridinroute aus (Abb. 3.33).

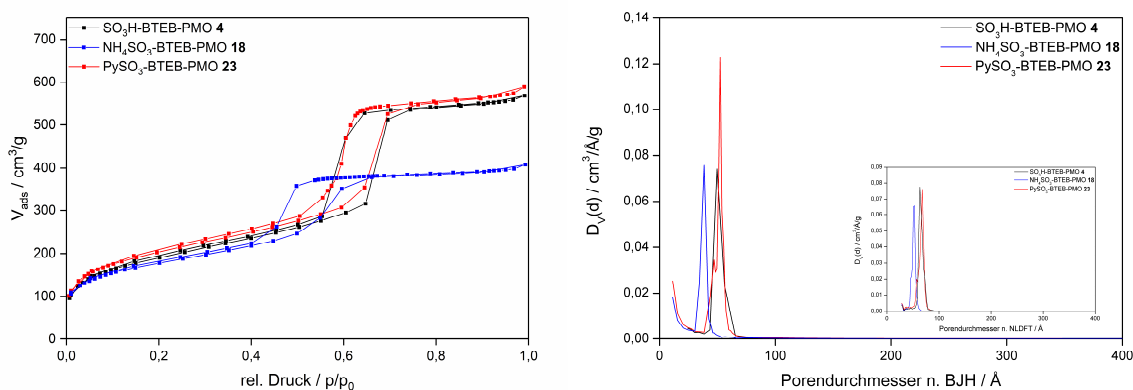


Abb. 3.33: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **4**, **18** und **23**.

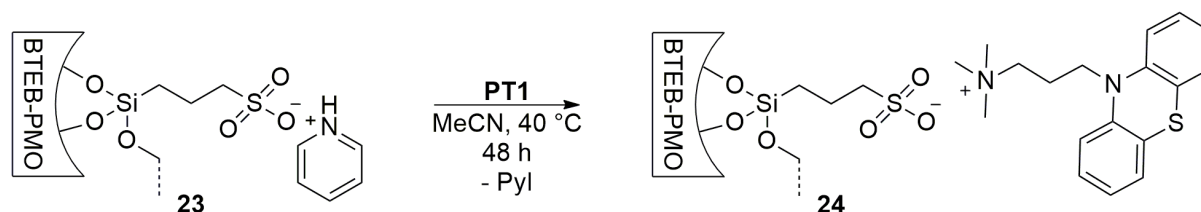
Die Oberfläche für **23** beträgt 724 m²/g, während es bei **18** nur 638 m²/g waren (Tabelle 3.13). Die Unterschiede bei den anderen Parametern sind dabei noch aussagekräftiger. So verbleibt

im Vergleich von **4** und **23** das Porenvolumen bei einem hohen Wert von über $0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$ und sinkt nicht ab, wie es für **18** der Fall war. Auch der Porendurchmesser liegt mit 5.22 nm für **23** näher am Ausgangswert von 4.95 nm für **4**. Zusammengenommen ist die Route über Pyridiniumkationen als Gegenionen erheblich schonender für das Grundgerüst, weshalb keine weiteren Alternativen getestet wurden.

Tabelle 3.13: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **4**, **18** und **23** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(\text{BJH})}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(\text{BJH})}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(\text{BJH})}$), $A_{\text{spez}(\text{BET})}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(\text{BJH})} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(\text{BJH})} / \text{nm}$	w_t / nm	$A_{\text{spez}(\text{BET})} / \text{m}^2/\text{g}$
4	12.3	14.2	0.95	4.95	9.25	687
18	10.9	12.6	0.65	3.84	8.76	638
23	12.1	14.0	0.97	5.22	8.78	724

Nachdem der Erhalt eines sulfonatfunktionalisierten PMOs mit **23** optimiert wurde, sollte nun erneut **PT1** immobilisiert werden, um einen Vergleich im Hinblick auf Beladung und damit die Menge an erzeugten Radikalen zu ermöglichen (Schema 3.18).



Schema 3.18: Ionenaustausch von Py^+ gegen **PT1** zum Erhalt des PT1-BTEB-PMOs **24**.

Das, nach der bereits vorgestellten üblichen Vorgehensweise zur Immobilisierung, erhaltene PT1-BTEB-PMO **24** wies eine Beladung von $243 \mu\text{mol}/\text{g}$ auf und damit eine um $47 \mu\text{mol}/\text{g}$ höhere als für **19**. Das Material wurde im Anschluss an die Synthese für 24 h auf der Laborbank gelagert, wobei sich das Organokieselgel von hellgelb nach rosa färbte. **24** wurde dann im XRD auf seine Struktur hin untersucht (Abb. 3.34). Es zeigt sich der Erhalt des geordneten 2D-hexagonalen Systems mit $p6mm$ -Symmetrie über alle Funktionalisierungen hinweg.^[127]

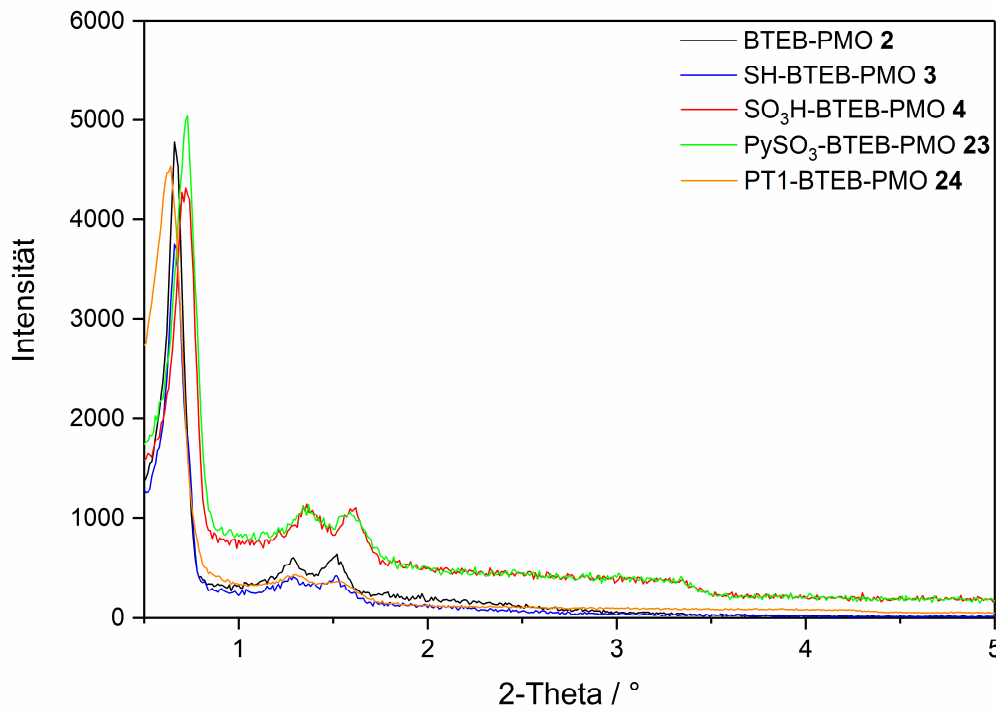


Abb. 3.34: XRD-Diagramme der zu PT1-BTEB-PMO **24** führenden Route.

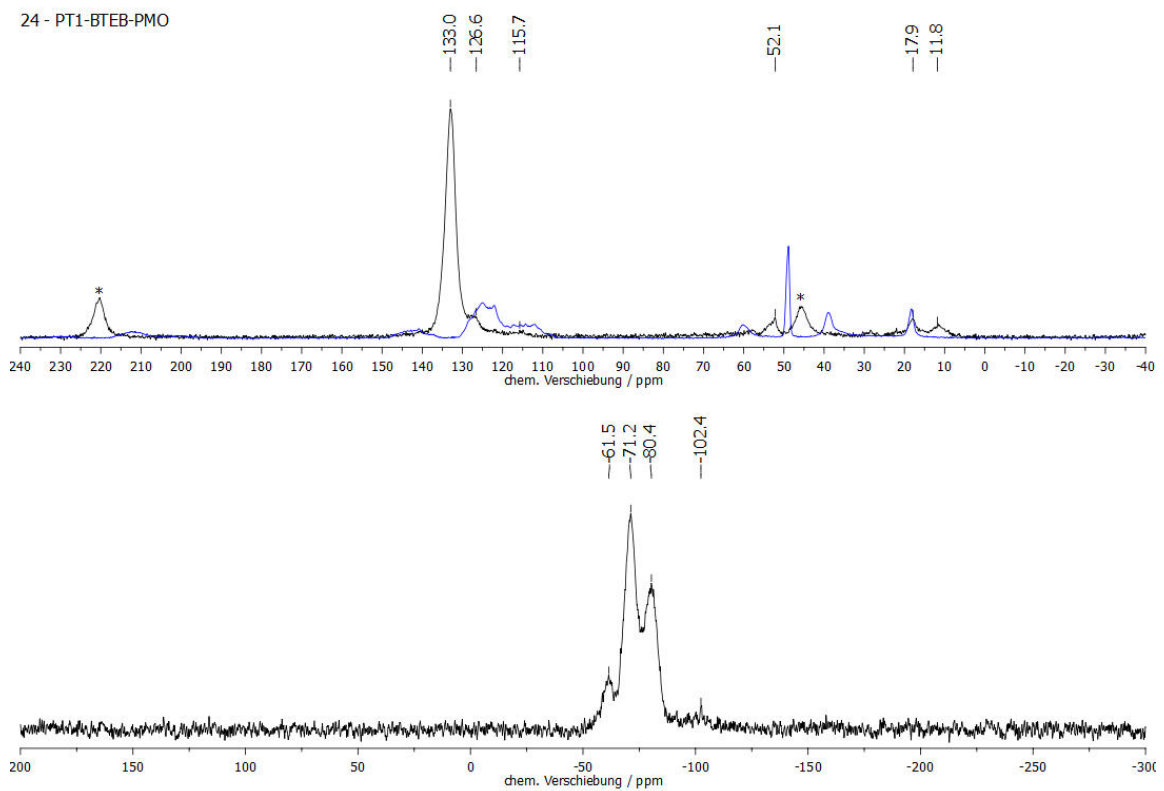


Abb. 3.35: CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) von **24**. ^{13}C oben (Rotationsseitenbanden sind mit * markiert) und ^{29}Si unten. Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des reinen Phenothiazins **PT1** ist in blau dargestellt.

In den Festkörper-NMR-Spektren von **24** zeigt sich anhand der Peaks bei 115.7 und 52.1 ppm im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum die erfolgreiche Immobilisierung von **PT1**. Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum sind die üblichen drei T-Zweige für die unterschiedlich kondensierten Siliziumzentren und der, seit der Oxidation der Thiole von **3** zu den Sulfonsäuregruppen auf **4**, vorhandene Q-Zweig bei -102.4 ppm zu sehen (Abb. 3.35).

Ein Vergleich der zu PT1-BTEB-PMO **24** führenden Route in den Physisorptionsmessungen zeigt, dass auf jeder Stufe ein mesoporöses Material mit Typ-IV-Isotherme mit großer Hysterese vorhanden ist (Abb. 3.36).^[132]

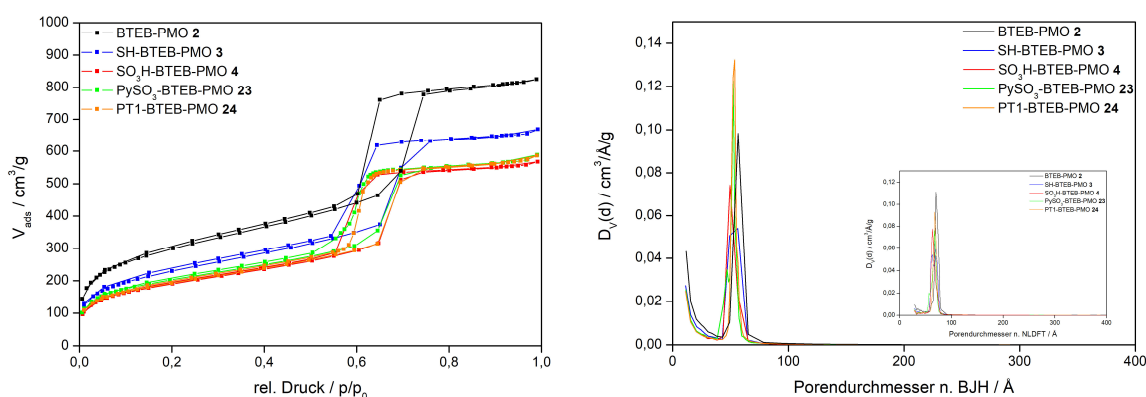


Abb. 3.36: N_2 -Physorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) der PT1-BTEB-PMO-Route über Pyridin.

Die spezifische Oberfläche sinkt kontinuierlich von $1066 \text{ m}^2/\text{g}$ für **2** auf $688 \text{ m}^2/\text{g}$ für **24**. Die Porenradienverteilung bleibt über alle Stufen um circa 5 nm stabil, was auf eher geringe Beladungen hinweist, da der Porendurchmesser signifikant sinken sollte, wären größere Mengen an Funktionalitäten innerhalb der Poren vorhanden. Zudem zeigt die scharfe Porenradenverteilung die strukturelle Einheitlichkeit der PMOs. Das Porenvolumen verringert sich um circa $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ über die Modifikationen hinweg, während die Wandstärke bis zum PySO_3 -BTEB-PMO **23** sinkt - aufgrund geringfügigen Kollabierens der Gerüststruktur. Wenn **PT1** immobilisiert wird, steigt die Wandstärke um circa 2 nm an, aufgrund der Größe des Farbstoffs (Tabelle 3.14).

Tabelle 3.14: Überblick über charakteristische Daten für die PT1-BTEB-PMO-Route (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g	PT / $\mu\text{mol}/\text{g}$
2	13.4	15.4	1.37	5.63	9.77	1066	-
3	13.0	15.0	1.10	5.61	9.39	827	-
4	12.3	14.2	0.95	4.95	9.25	687	-
23	12.1	14.0	0.97	5.22	8.78	724	-
24	13.8	15.9	0.96	5.35	10.6	688	243

In den Festkörper-UV/Vis-Spektren von **24** zeigt sich bei 520 nm eine intensive Bande, welche einem Radikalkation am Phenothiazin zugeordnet werden kann (Abb. 3.37 links).^[159–161] Im Vergleich von **24** zu dem über Ammoniak generiertem PT1-BTEB-PMO **19** ist diese Bande um einiges ausgeprägter, was für einen höheren Anteil an radikalischen Spezies im Material spricht (Abb. 3.37 rechts).

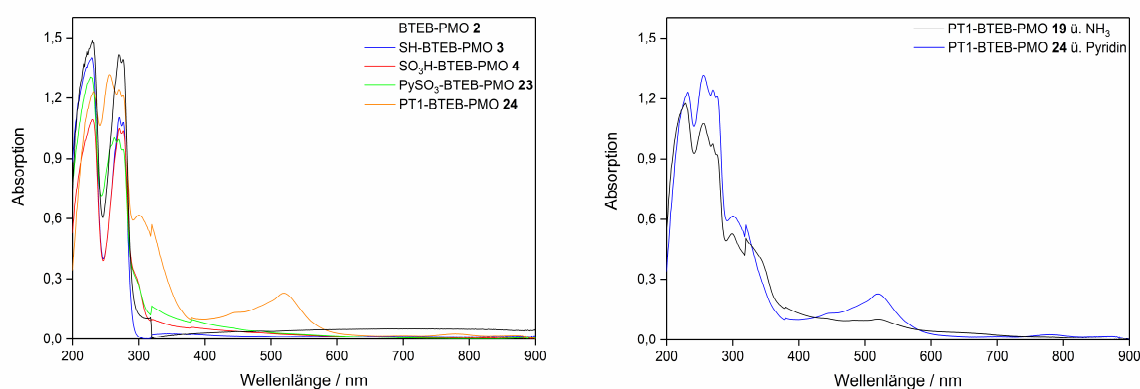


Abb. 3.37: Festkörper-UV/Vis-Spektren der zu PT1-BTEB-PMO **24** führenden Route (links) und der Vergleich mit PT1-BTEB-PMO **19** (rechts).

Der gleiche Befund ist den ESR-Spektren zu entnehmen, wenn die beiden PT1-BTEB-PMOs **19** und **24** miteinander verglichen werden (Abb. 3.38 links). Der g -Wert für **24** beträgt 2.0048 und steht damit im Einklang mit berichteten Werten für Phenothiazinradikalkationen.^[83,158,162] Es wurde zudem getestet, inwiefern es sich bei den mit Licht generierten Radikalen um stabile Einheiten handelt. Dazu wurde eine Probe des PT1-BTEB-PMOs **24** für zehn Monate im Dunkeln unter Umgebungsluft gelagert, wobei die Rosafärbung des Materials erhalten blieb, und nach Ablauf dieses Zeitraums erneut mittels ESR-Spektroskopie vermessen (Abb. 3.38 rechts).

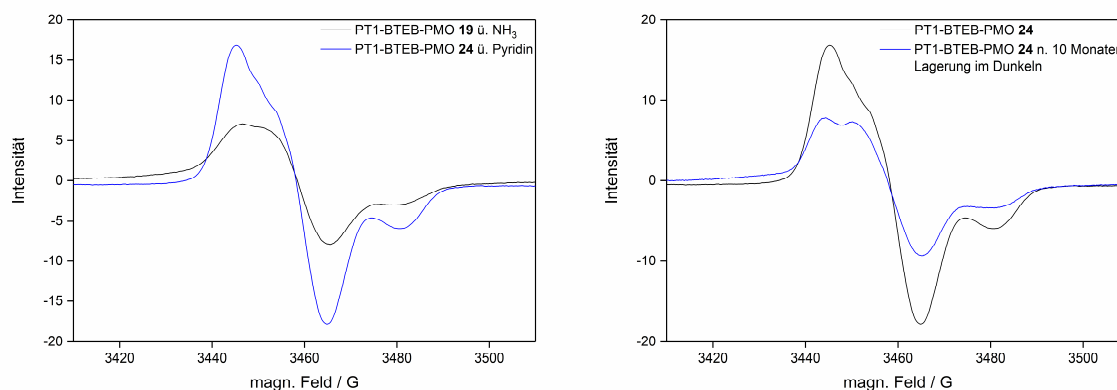


Abb. 3.38: ESR-Spektren der PT1-BTEB-PMOs **19** und **24** im Vergleich (links). **24** direkt nach der Bestrahlung mit Licht und nach 10 Monaten Lagerung im Dunkeln (rechts).

Selbst nach dieser langen Zeit ist ein intensives Signal zu erkennen, welches beweist, dass es sich um stabile Radikale handelt. Um überhaupt Radikalkationen zu bilden, ist das Vorhandensein eines Elektronenakzeptors vonnöten. Bei der chemischen Oxidation mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ übernahm diese Funktion das Nitrosylkation, bei der Photooxidation muss diese Rolle von einer anderen Komponente ausgefüllt werden. Dabei könnte zunächst $^3\text{O}_2$ als Akzeptor wirken und im Folgenden das aufgenommene Elektron an seine Umgebung abgeben.^[84] Im vorliegenden System sind für diese aufnehmende Rolle mehrere Komponenten vorstellbar. Zum einen könnte das Grundgerüst, insbesondere durch die Anwesenheit von geordneten aromatischen Bausteinen, als Speicher für Elektronen dienen. Zum anderen könnten die Pyridiniumkationen in naher Umgebung zum Phenothiazin die freigesetzten Elektronen aufnehmen und im Verbund die Ladung kompensieren. Eine weitere Möglichkeit zur Radikalbildung ist, dass das PMO-Grundgerüst, mittels auf der Oberfläche verbliebener Hydroxylgruppen, ein Elektron aufnehmen kann, unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Dass Kieselgele als solche aufgrund von oberflächengebundenen Hydroxylgruppen dazu in der Lage sind, wurde unter anderem von *Xiang et al.* 1994 gezeigt.^[160,163] Die für die Langlebigkeit erforderliche Speicherung des entstandenen Radikals könnte dann genauso wie zuvor beschrieben ablaufen. Für eine genauere Betrachtung dieser beiden Wege wäre es vonnöten, die Bestrahlung von PT1-BTEB-PMO **24** unter Sauerstoffausschluss durchzuführen. Im direkten Vergleich würde sich dann zeigen, welche von beiden Varianten der Radikalerzeugung stattfinden würde, oder ob gar beide Prozesse einen Beitrag leisten. Solche Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden und sind somit Bestand zukünftiger Aufgabenstellungen. Eine Stabilisierung der Phenothiazinradikalkationen selbst kann durch die Umgebung innerhalb der Poren erklärt werden: Da nicht jedes verfügbare Pyridiniumsulfonat für den Ionenaustausch verwendet wurde, liegt immer noch eine nicht zu

vernachlässigende Menge an Pyridiniumsulfonaten innerhalb der Poren und somit in räumlicher Nähe zu den Radikalkationen vor. Der Sulfonatanteil stabilisiert dabei das Radikalkation in hohem Ausmaß und verleiht ihm seine Langlebigkeit.^[164] Es kommen also zwei sich ergänzende Effekte zusammen, bei denen auf der einen Seite das freiwerdende Radikal und auf der anderen Seite das gebildete Radikalkation am Phenothiazin stabilisiert werden, was in der beobachteten, bemerkenswerten Stabilität resultiert.

Im Festkörper-CV von **24** zeigt sich erneut ein quasi-reversibler Prozess mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2}^{0/+1} = 0.50$ V (Abb. 3.39 links). Da dieser Prozess rein auf die Natur des Phenothiazins zurückzuführen ist und nicht durch die Beschaffenheit des Trägermaterials beeinflusst wird, ergibt sich kein nennenswerter Unterschied zu dem Cyclovoltammogramm von **19**, bei welchem das Halbstufenpotential 0.52 V betrug (Abb. 3.39 rechts).

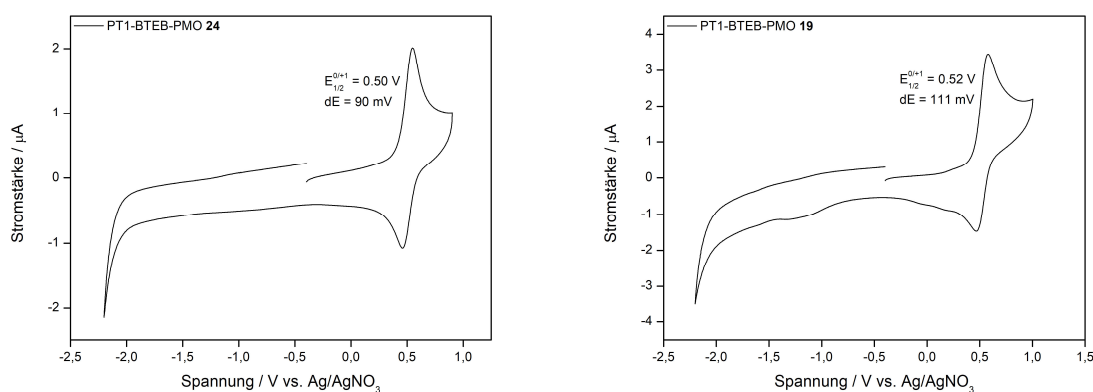


Abb. 3.39: Festkörper-CV von PT1-BTEB-PMO über Pyridin (**24**, links) und über NH_3 (**19**, rechts) im Vergleich.

Aufgrund der erhaltenen Befunde werden im Folgenden die mit Licht behandelten Materialien mit dem Zusatz „ $\cdot+$ “ versehen. Nach der Generierung und Analyse dieser stabilen Radikale, wurde das Verhalten von **24** näher betrachtet. Eine Probe des PMOs **24** wurde direkt nach der Synthese im Dunkeln gelagert und dann mittels UV-Licht als konstanter Lichtquelle bestrahlt. Dabei wurden nach verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen und erneut unter Lichtausschluss und Inertgasatmosphäre gelagert. In Abb. 3.40 (links) ist der fortschreitende Prozess der Radikalbildung dargestellt. Die Intensität des ESR-Signals von **24** $\cdot+$ steigt mit längerer Beleuchtungszeit an, bis 24 h erreicht wurden. Es ist dabei anzumerken, dass keine Radikale detektiert wurden, wenn das frisch präparierte Material direkt im Dunkeln gelagert wurde, was dafür spricht, dass keine Radikale während der Immobilisierung gebildet werden und dass die Beleuchtung mit Licht von essentieller Bedeutung ist, um die Radikale zu erhalten.

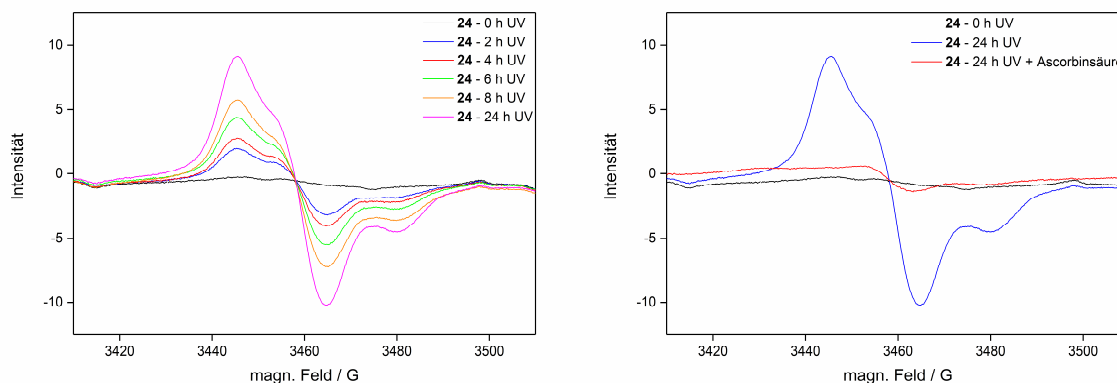


Abb. 3.40: ESR-Spektren des PT1-BTEB-PMOs **24** nach verschiedenen Verweilzeiten im UV-Licht (links). Beleuchtung von **24** für 24 h gefolgt von Reduktion mit Ascorbinsäure (rechts).

Zusätzlich wurde die Reduktion von **24**^{•+} mit Ascorbinsäure untersucht. Der Elektronentransfer von Phenothiazinradikalkationen auf Ascorbinsäure wurde 1979 von *Pelizzetti et al.* beschrieben.^[165] Um dies zu erreichen, wurde eine Probe des Materials in einer gesättigten Lösung von Ascorbinsäure in entgastem Wasser suspendiert und daraufhin schrittweise mit entgastem Wasser gewaschen, um den Überschuss an Ascorbinsäure zu entfernen. Im ESR-Spektrum ist zu sehen, dass die Radikale fast vollständig reduziert wurden, was die Reversibilität der Radikalbildung verdeutlicht (Abb. 3.40 rechts). Das verbleibende Restsignal im ESR-Spektrum nach der Reduktion kann mit dem hydrophoben Charakter der BTEB-PMOs begründet werden. Es ist vorstellbar, dass die wässrige Lösung an Ascorbinsäure nicht jedes Phenothiazinradikal in den eher hydrophoben Poren erreicht, sodass wenige Radikalspezies den Reduktionsprozess überstehen und damit detektiert werden können. Wurde das nicht immobilisierte **PT1** für 24 h mit UV-Licht beleuchtet, so konnte die radikalische Spezies im ESR-Spektrum kaum detektiert werden (Abb. 3.41). Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Gehalt an **PT1** auf dem Organokieselgel **24** naturgemäß deutlich geringer ausfällt als bei einer reinen **PT1**-Probe wird deutlich, dass die Bildung an Radikalen im reinen **PT1** nach Beleuchtung mit UV-Licht nahezu vernachlässigbar ist. Dies bestätigt die zuvor getätigte Aussage, dass die Umgebung innerhalb des Materials von essentieller Bedeutung für die Stabilität der gebildeten Radikale ist.

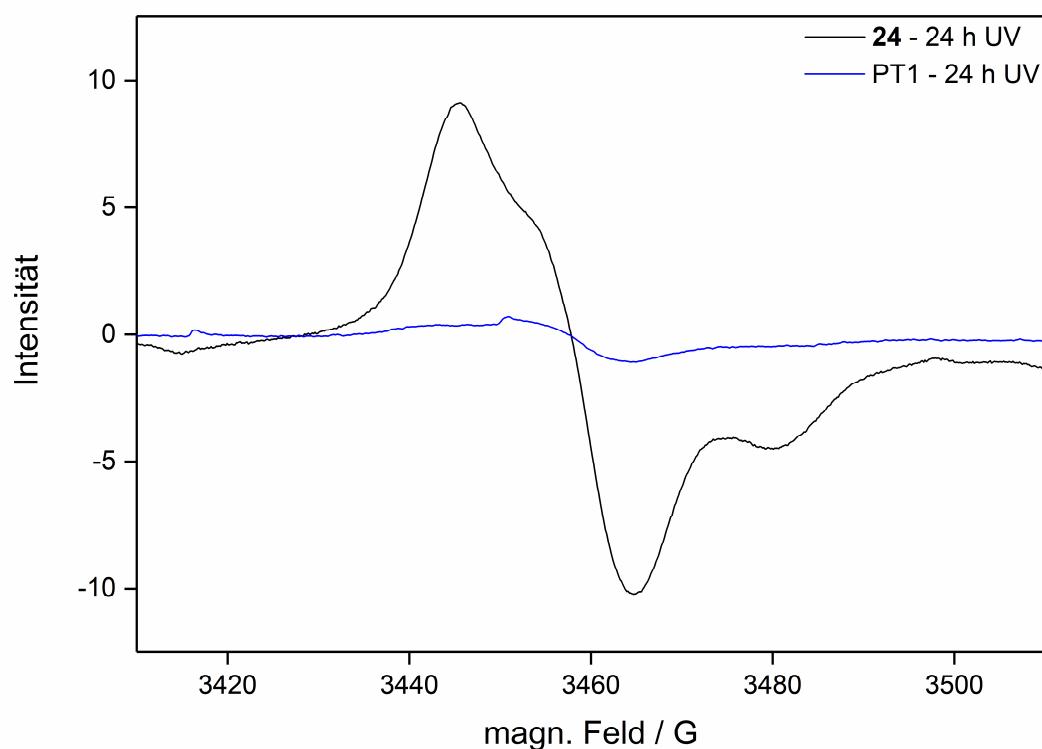
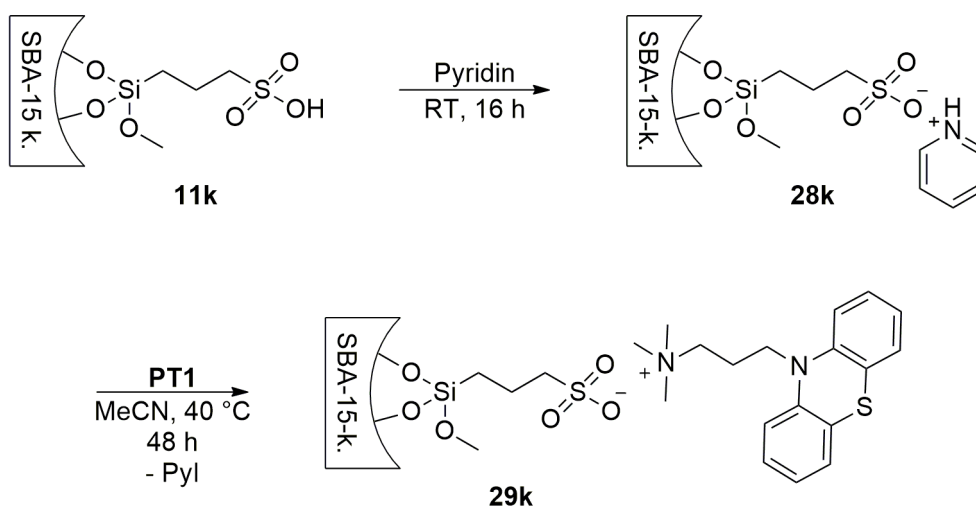


Abb. 3.41: ESR-Spektren des PT1-BTEB-PMOs **24** und des nicht immobilisierten Farbstoffs **PT1** nach je 24 h Beleuchtung mit UV-Licht.

Als Letztes stand die Untersuchung eines möglichen Einflusses des Grundgerüsts an. So wird zum Beispiel von *Yui et al.* beschrieben, dass PMOs einen lichtinduzierten Energietransport von außen über Biphenylen- oder Tetraphenylpyreneinheiten in das Porensystem ermöglichen.^[166–169] Dieser Effekt würde bei einem reinen Kieselgelgerüst entsprechend wegfallen. Zudem wurde zuvor die Funktion der Phenylenbrücken im PMO **24**^{•+} als möglicher Elektronenspeicher beschrieben, sodass auch im Hinblick auf diesen Aspekt die Betrachtung eines analogen SBA-15-Materials sinnvoll erschien. Dazu wurde das SO₃H-SBA-15 **11k** in gleicher Weise modifiziert wie PT1-BTEB-PMO **24** und anschließend für 24 h auf der Laborbank gelagert (Schema 3.19). Dabei färbte sich das Kieselgel von gelbgräulich nach rosa.



Schema 3.19: Generierung eines Sulfonat-SBA-15s **28k** gefolgt der Immobilisierung von **PT1**.

Es ergab sich durch Bestimmung mittels Elementaranalyse eine Beladung von **PT1** auf dem SBA-15-Gerüst von 175 $\mu\text{mol/g}$, welche damit um 68 $\mu\text{mol/g}$ geringer ausfällt, als es für das PMO **24** der Fall war. In den XRD-Diagrammen zeigt sich ein geringfügig weniger geordnetes System (Abb. 3.42 links) als für die BTEB-PMO-Route (Abb. 3.42 rechts). Dies könnte die geringere Beladung von **PT1** auf dem SBA-15-Gerüst erklären, da es sich für das Phenothiazin **PT1** schwieriger gestalten sollte, in ein vergleichsweise nicht ganz so strukturiertes Porensystem zu diffundieren.

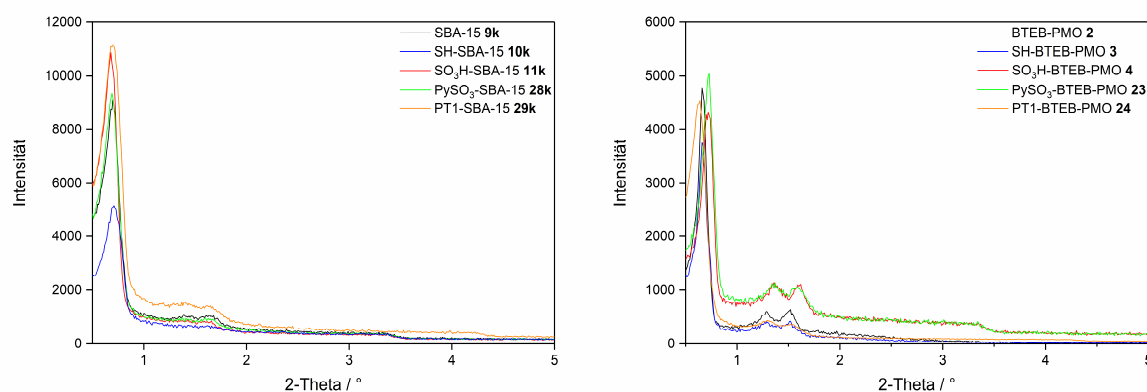


Abb. 3.42: XRD-Diagramme der zu PT1-SBA-15 **29k** (links) und zu PT1-BTEB-PMO **24** (rechts) führenden Route.

In den Festkörper-NMR-Spektren zeigte sich erneut die erfolgreiche Immobilisierung von **PT1** (Abb. 8.43). Die Physisorptionsmessungen zeigen den Erhalt der mesoporösen Struktur über alle Funktionalisierungsschritte (Abb. 3.43).

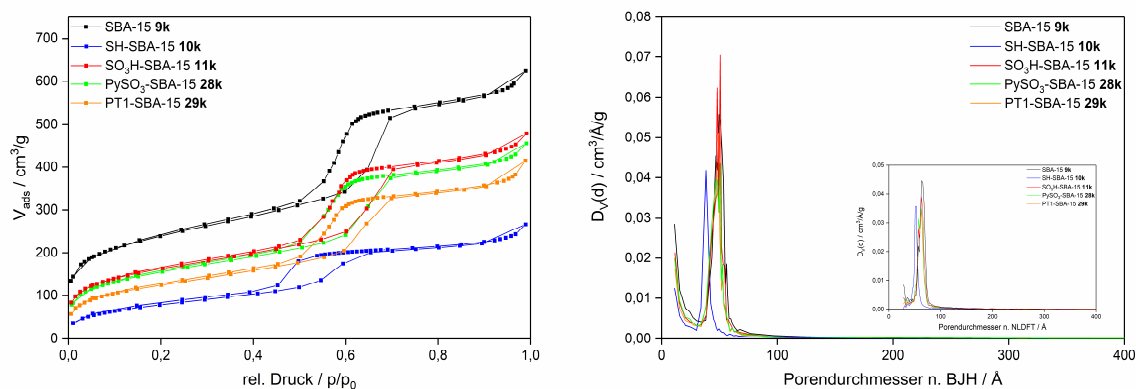


Abb. 3.43: N_2 -Physorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) der PT1-SBA-15-Route über Pyridin.

Die spezifische Oberfläche liegt auf der Stufe des PT1-SBA-15s **29k** mit $448 \text{ m}^2/\text{g}$ über $200 \text{ m}^2/\text{g}$ niedriger als für das entsprechende BTEB-PMO-basierte Material **24**. Auch der durchschnittliche Porendurchmesser fällt mit 4.91 nm minimal geringer aus. Die Wandstärke ist ebenfalls mit 9.69 nm niedriger als für das PT1-BTEB-PMO **24** mit 10.6 nm , was im Einklang mit der geringeren Beladung an **PT1** auf dem SBA-15-Gerüst steht, im Vergleich zu der BTEB-PMO-Variante (Tabelle 3.15).

Tabelle 3.15: Überblick über charakteristische Daten für die PT1-SBA-15-Route (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(\text{BJH})}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(\text{BJH})}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(\text{BJH})}$), $A_{\text{spez}(\text{BET})}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(\text{BJH})} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(\text{BJH})} / \text{nm}$	w_t / nm	$A_{\text{spez}(\text{BET})} / \text{m}^2/\text{g}$	PT / $\mu\text{mol}/\text{g}$
9k	12.6	14.6	0.96	4.94	9.66	840	-
10k	12.4	14.4	0.45	3.83	10.6	289	-
11k	13.0	15.0	0.75	5.05	9.95	581	-
28k	12.8	14.8	0.74	5.05	9.75	557	-
29k	12.6	14.6	0.65	4.91	9.69	448	175

Zur Detektion der Radikale wurden Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektren von **29k** nach der Bestrahlung mit Licht aufgenommen (Abb. 3.44). In beiden Fällen ist die Radikalspezies deutlich sichtbar. Der g -Wert beträgt dabei für **29k⁺** 2.0047 und entspricht damit näherungsweise dem von **24⁺** ($g = 2.0048$). Dies zeigt, dass das Gerüst keinen Einfluss auf die Natur des Radikalkations besitzt.

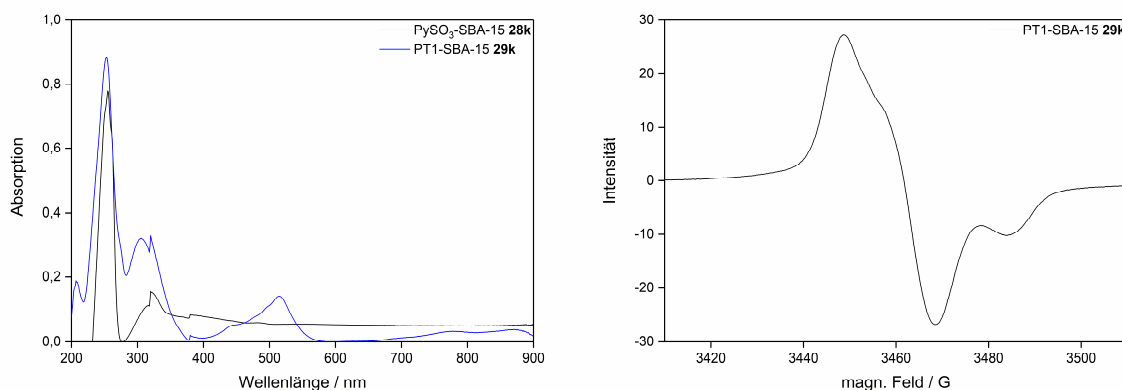


Abb. 3.44: Festkörper-UV/Vis-Spektren von **28k** und **29k⁺** (links) und das ESR-Spektrum des PT1-SBA-15s **29k⁺** (rechts). In den Vorstufen wurden in den Festkörper-UV/Vis-Messungen keine Banden detektiert.

Da auch mit PT1-SBA-15 **29k** nach Bestrahlung mit Licht ein rosa gefärbtes Material erhalten wurde und dieses seine Farbe nach mehreren Wochen im Dunklen noch aufwies, scheinen die zuvor vorgestellten begünstigenden Effekte eines PMO-Grundgerüsts von untergeordneter Bedeutung zu sein. Sowohl die Bildung der Radikale scheint nicht signifikant langsamer abzulaufen als für die PMO-Variante, noch zeigt **29k⁺** einen erheblichen Farbverlust nach Lagern im Dunkeln für mehrere Wochen. Im Gegenteil: sowohl für **24⁺** als auch für **29k⁺** fällt das Entfärben gering aus. Die vermeintlich stabilisierenden Faktoren aus Sulfonaten in direkter Umgebung zum Radikalkation und Pyridiniumkationen als mögliche Abnehmer für freie Radikale sind auch für **29k⁺** vorhanden. In kleinporigen Systemen wird die Möglichkeit eines Elektronentransports zwischen den Kieselgelwänden diskutiert und eine damit verbundene Speicherung des Elektrons.^[160] Dies führt zu dem Schluss, dass die einzig verbliebenen Vorteile von PT1-BTEB-PMO **24⁺** die höhere Beladung an **PT1** und die geordnete Struktur gegenüber PT1-SBA-15 **29k⁺** sind. Ein nachweislicher Vorteil, der rein auf die Phenylenbrücken im PMO zurückzuführen ist, ergibt sich nicht.

Nachdem anhand des Phenothiazins **PT1** die Syntheseroute optimiert, die Radikalbildung untersucht und der Vergleich der Trägermaterialien durchgeführt wurde, konnte nun das Spektrum an Phenothiazinen erweitert werden (Abb. 3.45).

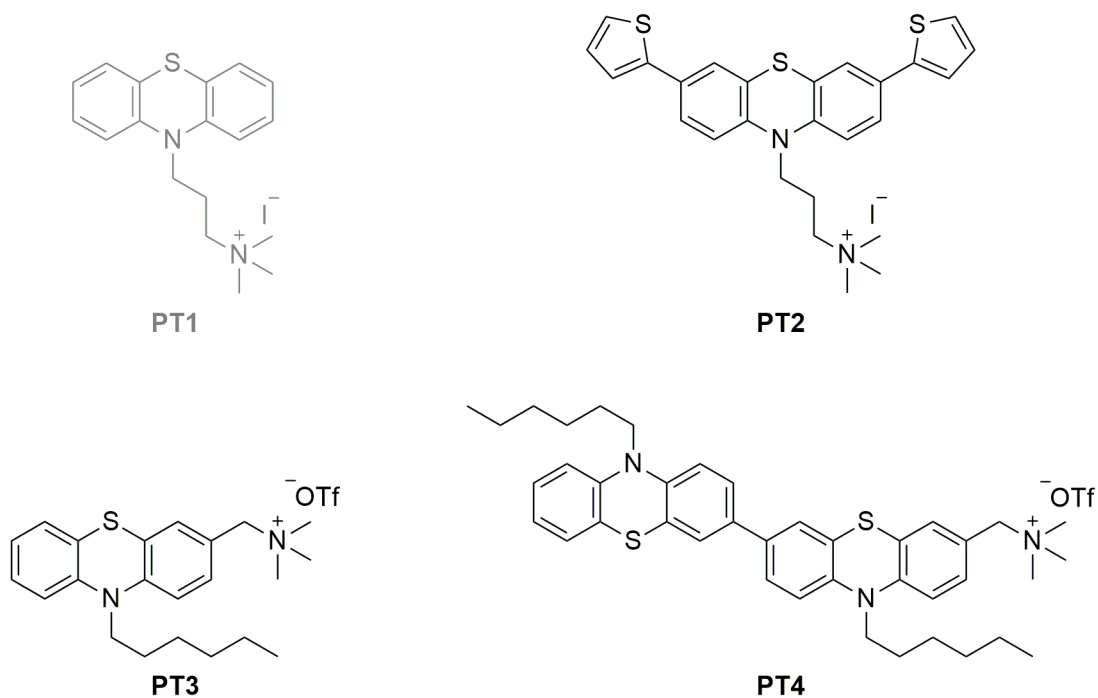
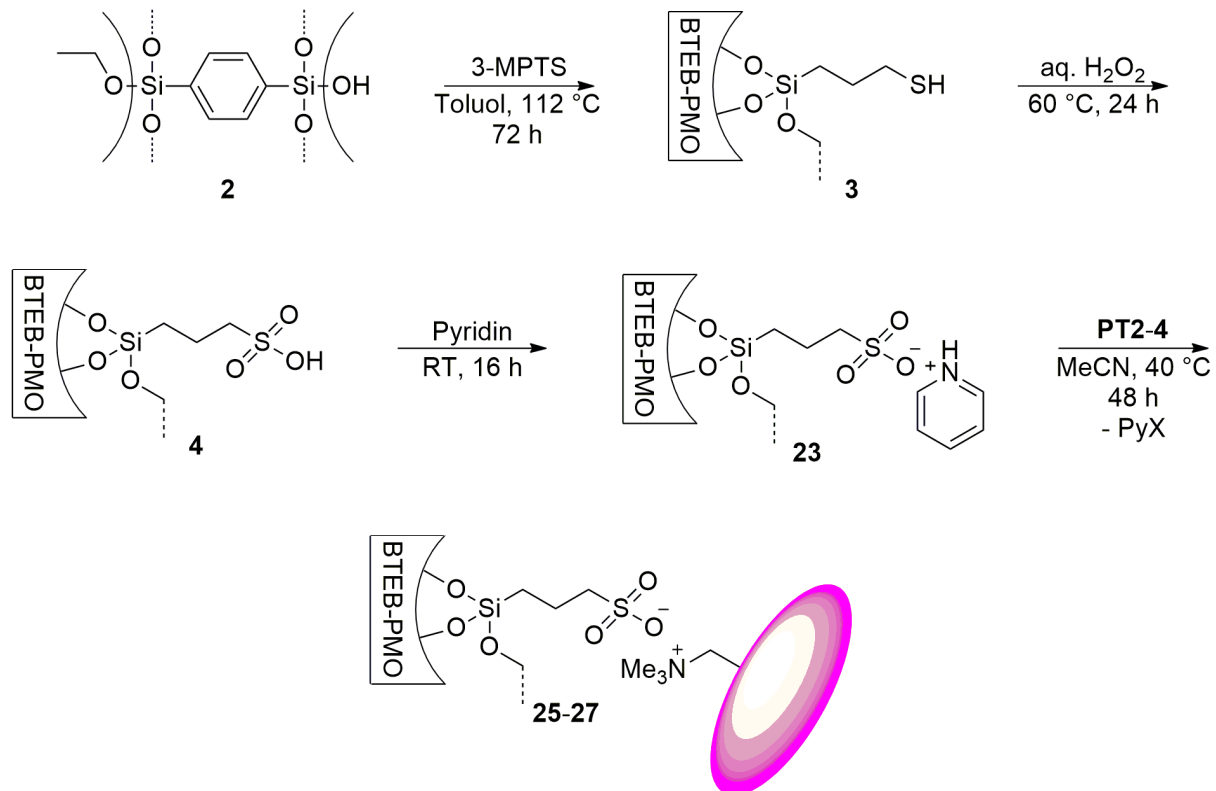


Abb. 3.45: Die nach der Immobilisierung und Untersuchung von **PT1** (grau) verbleibenden Phenothiazine **PT2-4** (schwarz).

Die optimierte Route zum Erhalt ionisch immobilisierter Phenothiazinradikalkationen auf dem BTEB-PMO-Gerüst **2** stellt sich in Schema 3.20 dar.



Schema 3.20: Finale Syntheseroute zur Darstellung auf BTEB-PMO immobilisierter Phenothiazine. X = I (**PT2**), OTf (**PT3/4**).

Nach diesem Prozedere wurden die Phenothiazine **PT2–4** erfolgreich durch Ionenaustausch auf dem $\text{PySO}_3\text{-BTEB-PMO } \mathbf{23}$ immobilisiert und mittels Bestrahlung mit Licht in ihre Radikalkationen überführt. Die Beladungen betragen dabei für **PT2** 167, für **PT3** 181 und für **PT4** 207 $\mu\text{mol/g}$. Unter Einbeziehung der Beladung von **PT1** auf **24** mit 243 $\mu\text{mol/g}$ können die unterschiedlichen Gehalte an Phenothiazinen wie folgt in Einklang gebracht werden: **PT2** ist aufgrund seiner Thiophengruppen sterisch anspruchsvoller als **PT1** und passt demnach schlechter in die Poren, weshalb die Beladung im Vergleich geringer ausfällt. Bei **PT3** ändert sich die Anbindung der kationischen Einheit an dem Phenothiazingrundgerüst, sodass der Farbstoff in seiner Anbindung weniger flexibel ist und mit seiner n-Hexylgruppe am Stickstoff zudem eine sterisch hinderliche Einheit trägt. Dies führt dazu, dass die Beladung zwar niedriger als für **PT1** auf **24**, aber höher als für **PT2** auf **25** liegt. **PT4** auf **27** fällt hingegen aus dieser Argumentation heraus, da die Beladung für dieses Dimer höher liegt als für das analoge Monomer **PT3**. An dieser Stelle sei erwähnt, dass Materialchemie in dieser Form immer gewissen Schwankungen unterliegt und Vergleiche bei ähnlichen Werten mit Vorsicht zu genießen sind. In den XRD-Diagrammen zeigt sich für die Materialien **25–27** die typische 2D-hexagonale Struktur anhand der d_{100} -, d_{110} - und d_{200} -Reflexe im niederwinkligen Bereich (Abb. 3.46), wie sie auch für das mit **PT1** versehene Kieselgel **24** zu beobachten war (Abb. 3.34).

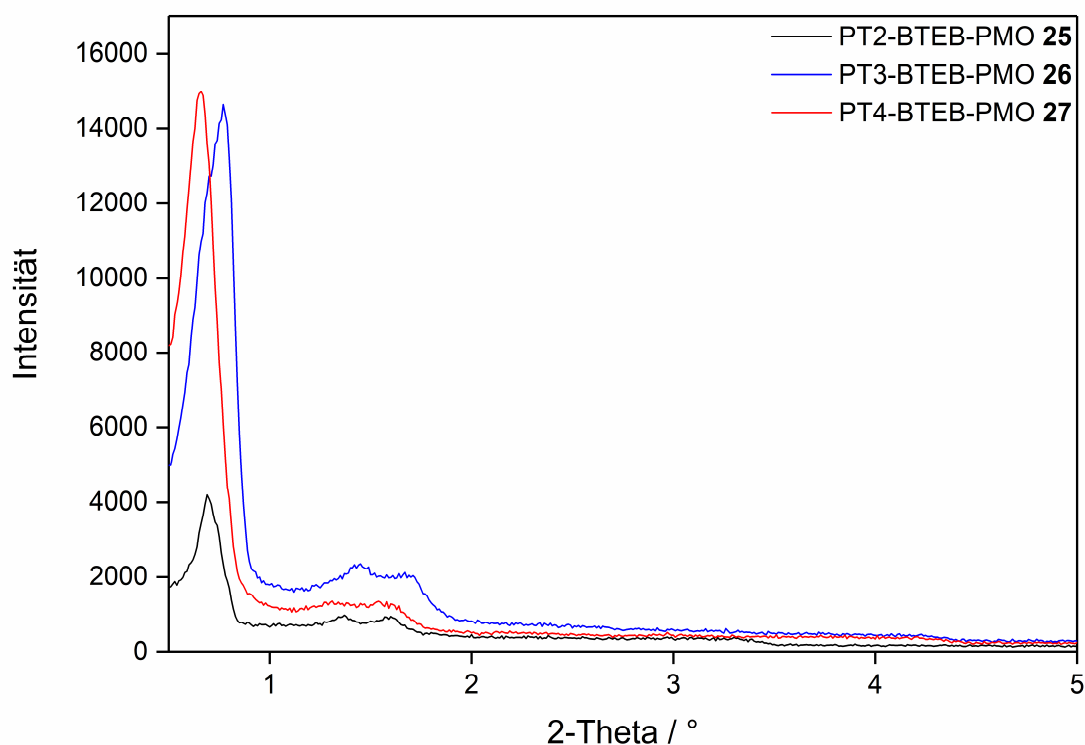


Abb. 3.46: XRD-Diagramme der mit **PT2–4** beladenen BTEB-PMOs **25–27**.

In den ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren zeigt sich im aromatischen Bereich die erfolgreiche Immobilisierung der Farbstoffe (Abb. 3.47). Für **25** sind die Signale bei beispielsweise 140.4 und 114.2 ppm markant, bei **27** sind es die bei 142.8 und 114.9 ppm. Für **26** lassen sich hingegen keine Peaks der immobilisierten **PT3**-Spezies zuordnen, obwohl diese mittels Elementaranalyse nachgewiesen werden konnten. Gerade bei **26** ist es demnach interessant, inwiefern sich Radikale in den Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektren nachweisen lassen, um letztlich einen erfolgreichen Ionenaustausch zu bestätigen.

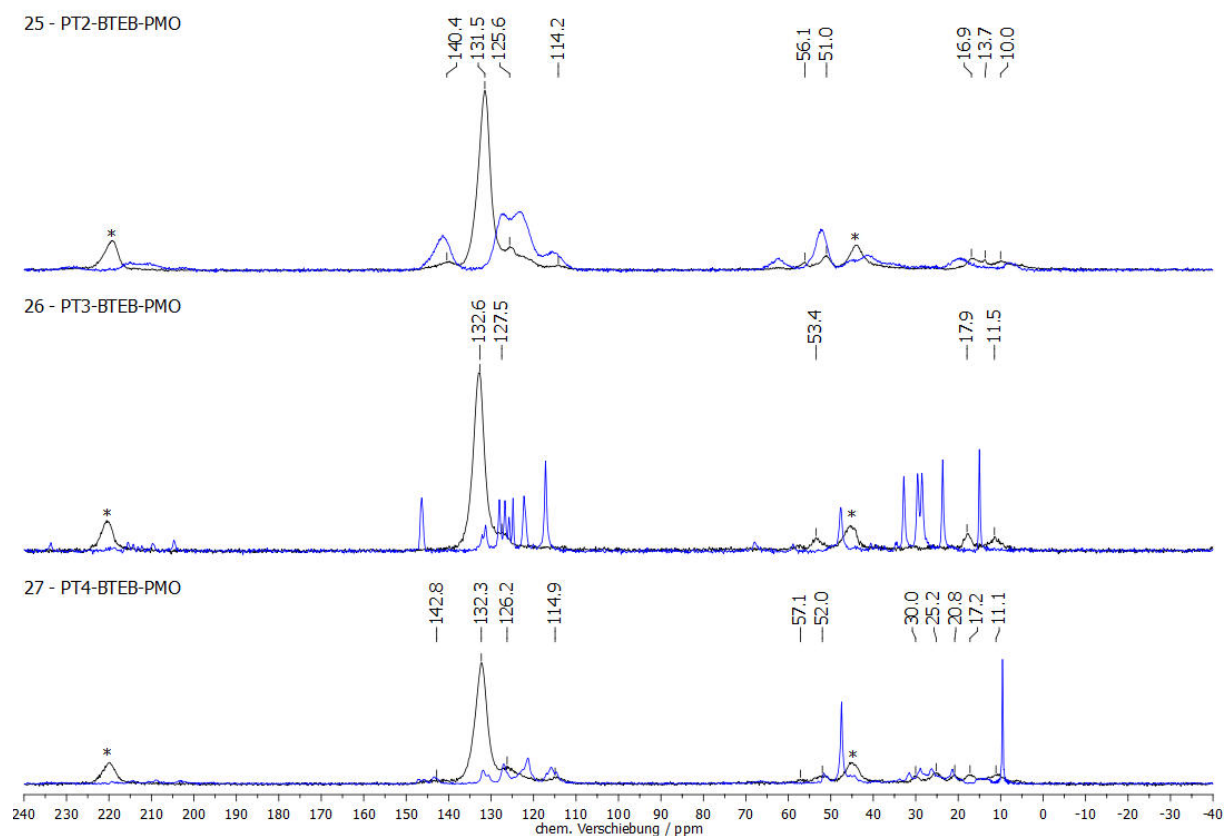


Abb. 3.47: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) der PT-BTEB-PMOs **25** (oben), **26** (Mitte) und **27** (unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert, die Spektren der reinen Phenothiazine in blau dargestellt.

Der Vergleich der Physisorptionsmessung von **24** mit denen von **25–27** zeigt zunächst, dass alle Phenothiazin-tragenden Organokieselgelge **24–27** eine Typ-IV-Isotherme mit großer Hysterese aufweisen und somit ihren mesoporösen Charakter über alle Funktionalisierungen behalten haben (Abb. 3.48).^[132] Die Oberflächen liegen dabei zwischen 500 und 688 m^2/g , wobei **27** mit seinen 500 m^2/g die mit Abstand niedrigste Oberfläche aufweist. Dies ist mit der hohen Beladung in Kombination mit der Größe des Farbstoffs **PT4** zu begründen. Neben der vergleichsweise niedrigen Oberfläche spiegelt sich diese Begebenheit auch im durchschnittlichen Porendurchmesser wider, da dieser mit 5.05 nm am kleinsten ausfällt.

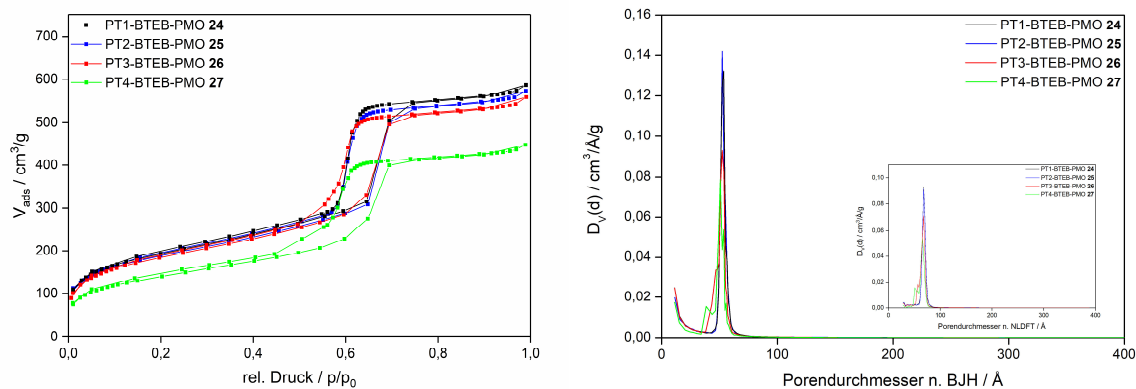


Abb. 3.48: N₂-Physorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) der PT-BTEB-PMOs **24–27**.

Der gleiche Trend zeigt sich auch in der Betrachtung der Porenvolumina der Organokieselgele **24–27**. Während die Volumina der Materialien **24–26** oberhalb von 0.90 cm³/g liegen, fällt das Porenvolumen mit 0.74 cm³/g für **27** leicht ab (Tabelle 3.16).

Tabelle 3.16: Überblick über charakteristische Daten der PT-BTEB-PMOs **24–27** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm ³ /g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m ² /g	PT / μmol/g
24	13.8	15.9	0.96	5.35	10.6	688	243
25	12.8	14.8	0.91	5.21	9.59	671	167
26	11.5	13.2	0.93	5.22	7.98	658	181
27	13.4	15.4	0.74	5.05	10.4	500	207

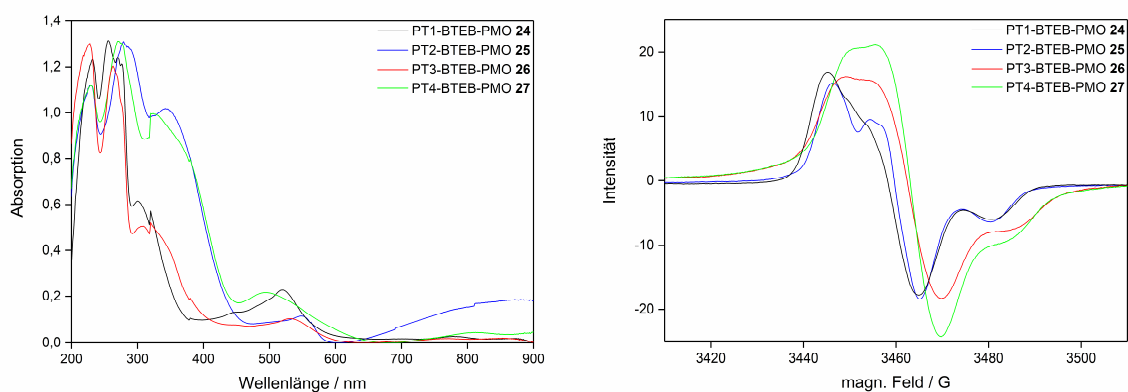


Abb. 3.49: Festkörper-UV/Vis-Spektren der PT-BTEB-PMOs **24*+–27*+** (links) und die entsprechenden ESR-Spektren (rechts).

In den Festkörper-UV/Vis-Messungen zeigt sich für alle vier PMOs eine Bande für die radikalischen Phenothiazine zwischen 495 und 548 nm (Abb. 3.49 links). Ausgehend von dem Standard-Phenothiazin **PT1** und dessen Bande für das Radikalkation bei 520 nm auf **24^{•+}** ergibt sich eine bathochrome Verschiebung hin zum thienylfunktionalisierten **PT2** mit einer Bande bei 548 nm auf **25^{•+}**. Dies lässt sich mit der Erweiterung des delokalisierten π -Systems durch die Thienylgruppen erklären. Im Vergleich der beiden am C-3 funktionalisierten Phenothiazine **PT3** und **PT4** hingegen ist eine hypsochrome Verschiebung vom Monomer **26^{•+}** hin zum Dimer **27^{•+}** zu beobachten, für die aktuell keine plausible Erklärung vorliegt. Für **27^{•+}** ist anzumerken, dass es scheinbar nur zu einer einfachen Oxidation des Dimers kam, da für Diradikale auf Phenothiazin-Basis von grünen Materialien berichtet wird, hier jedoch erneut ein rosafarbenes Organokieselgel vorliegt.^[83,84,94,170] Auffällig in den Festkörper-UV/Vis-Spektren ist der starke Anstieg im UV-NIR-Bereich für das PT2-BTEB-PMO **25^{•+}**, welcher mit Resonanzzuständen von kofacial orientierten aromatischen Donor-/Akzeptor-Diaden erklärt werden kann.^[171] Dabei ordnet sich ein radikalisches Phenothiazin parallel zu einem nicht-radikalischen an, sodass ein Wechsel des Radikals zwischen den beiden Spezies ablaufen kann, ein sogenannter Charge-Transfer.^[172–174] Bei genauerer Betrachtung zeigt sich dieser Anstieg auch für **27^{•+}** und deutlich weniger ausgeprägt für **24^{•+}** und **26^{•+}**. Bei **27^{•+}** bietet sich dabei zusätzlich die Möglichkeit eines intramolekularen Charge-Transfers, da, basierend auf der beobachteten Farbe des Materials, innerhalb des Dimers nur eine von zwei Phenothiazin-Einheiten pro **PT4** in ein Radikalkation überführt wurde.^[175] Dass solche Banden trotz geringer PT-Beladungen detektiert werden können, liegt an der ionischen Anknüpfung an das Grundgerüst, welches ein Annähern zweier Farbstoffmoleküle ermöglicht, um eine solche Wechselwirkung auszubilden. In den ESR-Messungen konnte für alle PT-BTEB-PMOs **24^{•+}–27^{•+}** ein intensives Signal erhalten werden, sodass die Radikalbildung in hohem Ausmaß für alle Materialien gestützt wird. Anhand von **25^{•+}** wurde zudem erneut die Langlebigkeit getestet, indem eine Probe nach der Bestrahlung für 10 Monate im Dunkeln gelagert und dann erneut mittels ESR-Spektroskopie vermessen wurde, wobei sich immer noch ein intensives Signal zeigte (Abb. 8.243). Für **26** und **27** wurde zudem anhand von Festkörper-UV/Vis-Messungen direkt nach dem Erhalt der Materialien gezeigt, dass zu Beginn der Beleuchtung keine Radikale vorhanden sind (Abb. 8.226, 8.227). Zu **25–27** wurden zusätzlich Festkörper-CV-Messungen durchgeführt. Eine Übersicht der Messungen aller erhaltenen, ionisch auf einem BTEB-PMO immobilisierten PT-Materialien ist in Abb. 3.50 zu finden. Dabei ist zunächst festzuhalten, dass es sich bei **25** und **26** erneut um quasi-reversible Redoxprozesse handelt mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2}^{0/+1} = 0.48$ und 0.38 V, respektive. Eine zweifelsfreie Zuordnung

der Potentiale im Cyclovoltamogramm von **27** ist nicht möglich, da hier, aufgrund von zwei chemisch verschiedenen Phenothiazin-Zentren, zwei sich zum Teil überlappende Redoxpotentialpaare auftreten. Es sind lediglich die Oxidationspotentiale von 417 und 568 mV sowie die Reduktionspotentiale von 314 und 502 mV festzuhalten. Zu **24**, **25** und **27** wurden zudem ergänzende square-wave Messungen durchgeführt (Abb. 8.244–8.246).

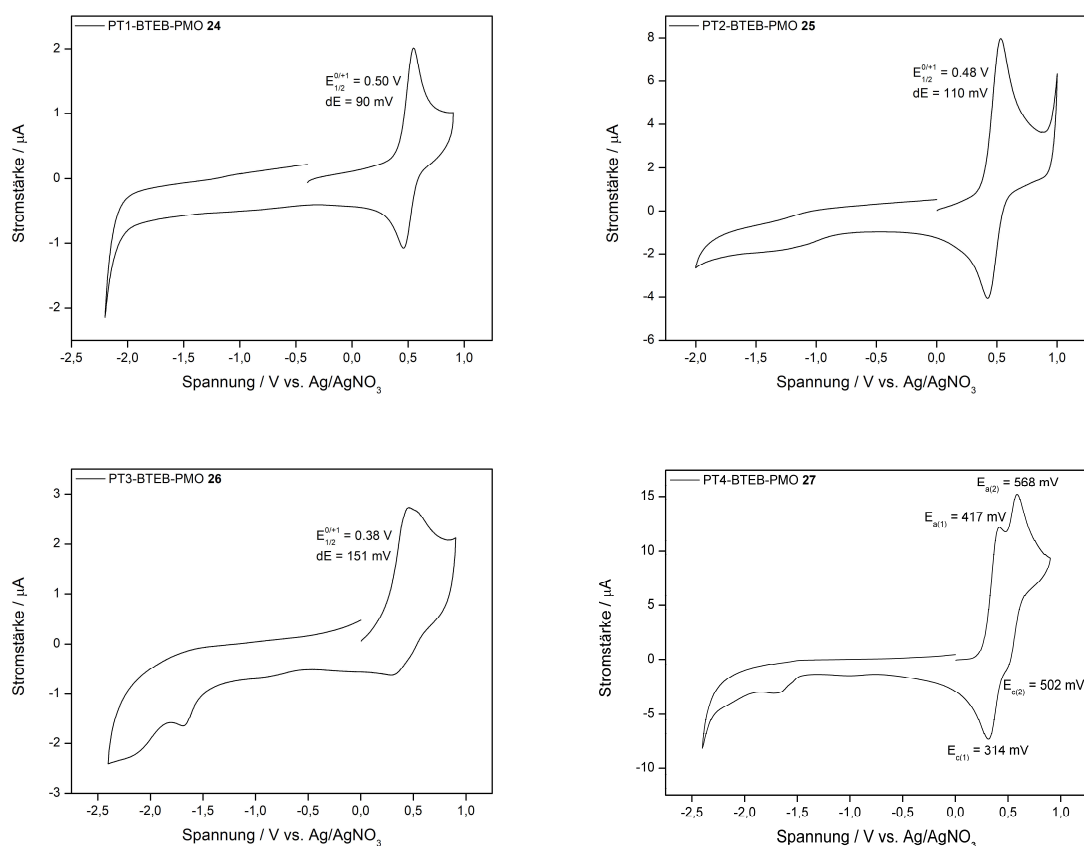


Abb. 3.50: Festkörper-CV-Spektren der PT-BTEB-PMOs **24–27** in der Übersicht.

Es konnten demnach vier neuartige Phenothiazin-tragende BTEB-PMO-basierte redoxaktive Materialien mit großen Oberflächen synthetisiert werden, welche mittels Bestrahlung von Licht in stabile Radikalkationen überführt wurden. Dabei konnten Beladungen zwischen 167 und 243 $\mu\text{mol/g}$ erreicht werden.

3.2.4 Synthese von BTEB-Nanopartikeln als Träger der sterisch anspruchsvollen Phenothiazine PT5–8

Neben den bisher vorgestellten kationischen Farbstoffen **PT1–4** lagen vier weitere Phenothiazine vor (Abb. 3.51). Bei **PT5** und **PT6** handelt es sich erneut um kationisch funktionalisierte Farbstoffe, diesmal in Form von Trimeren. **PT7** und **PT8** sind hingegen mit

Triethoxysilan-Funktionen versehene Dimere, welche direkt in einem Sol-Gel-Prozess zu PMOs umgesetzt werden können.

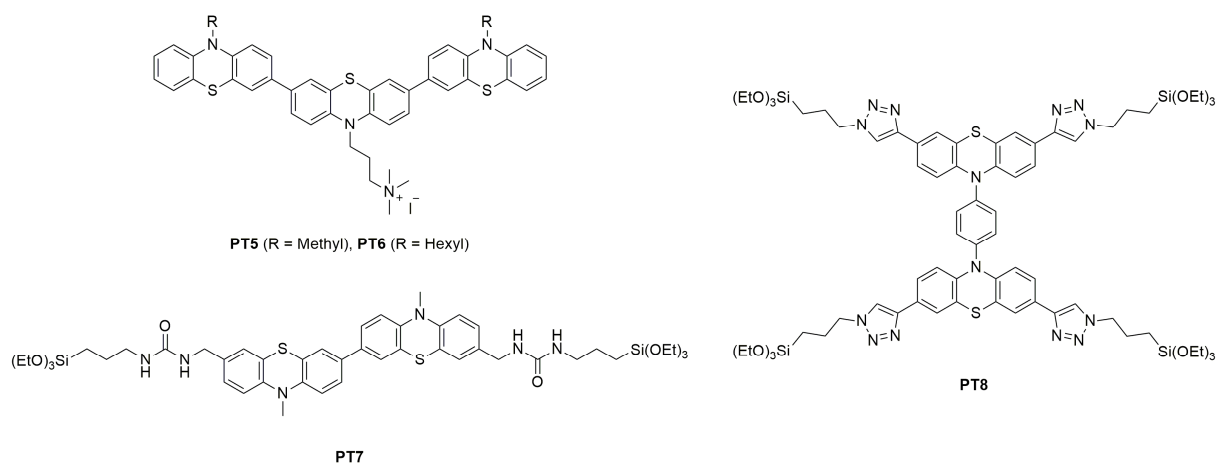
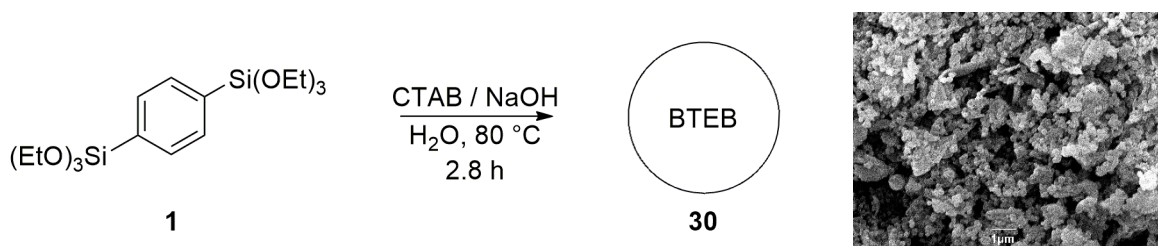


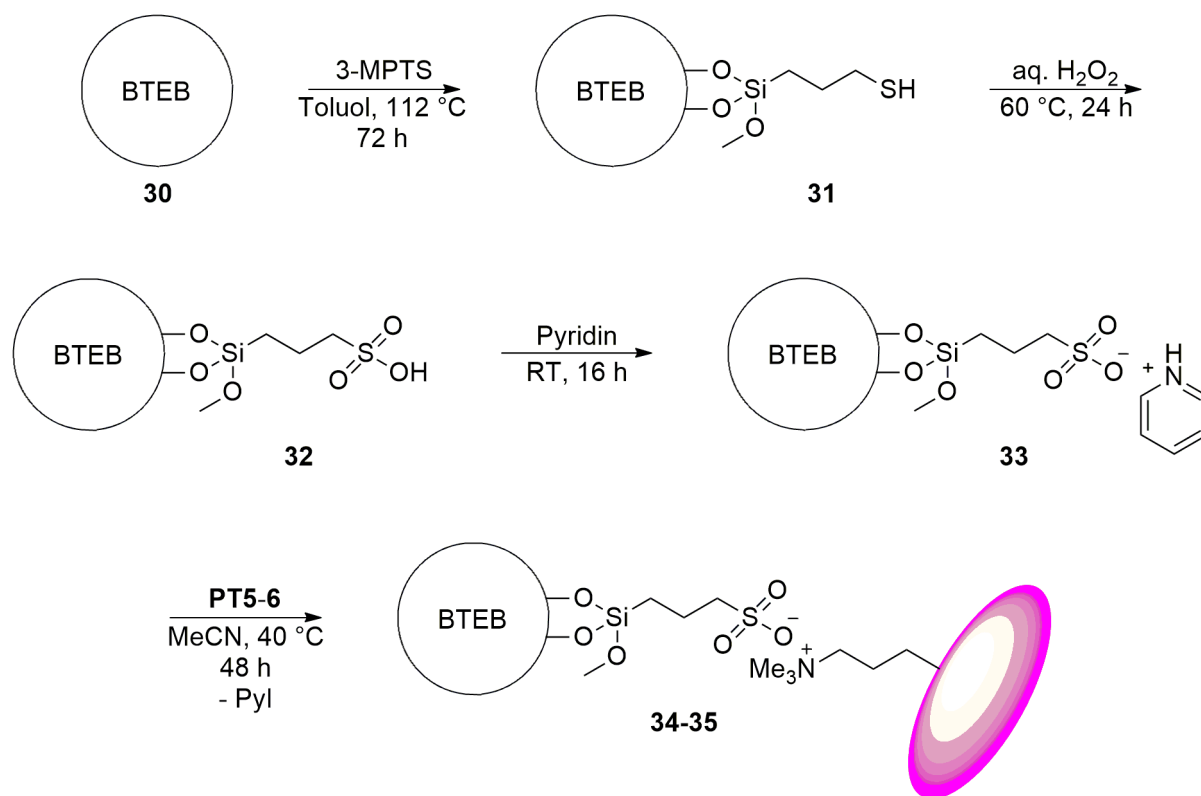
Abb. 3.51: Übersicht über die sterisch anspruchsvollen Phenothiazine **PT5–8**.

Da **PT5** und **PT6** zwar von ihrer Größe her noch in die Poren des $\text{PySO}_3\text{-BTEB-PMOs}$ **23** passen sollten, jedoch eine deutliche Verringerung der Beladungen zu erwarten war, galt es ein neues Trägermaterial zu evaluieren. Zudem lag von **PT7** und **PT8** nur wenig Substanz vor, sodass bei einer Umsetzung zu PMOs nicht genug Material für eine umfassende Analytik zur Verfügung gestanden hätte. Entsprechend musste hier auf ein Trägersystem gewechselt werden. Für beide Überlegungen wurden nach literaturbekannter Vorschrift unter basischen Bedingungen mit CTAB als Templat die BTEB-NP **30** synthetisiert (Schema 3.21).^[43]



Schema 3.21: Synthese der BTEB-NP **30** (links) und eine REM-Aufnahme der Nanopartikel (rechts).

Die erfolgreiche Bildung solcher Nanopartikel ist anhand der REM-Aufnahme in Schema 3.21 auf der rechten Seite zu erkennen. Dabei vereinen solche Nanopartikel große Oberflächen, um möglichst hohe Beladungen zu erhalten, mit dem vertrauten Phenylen-Grundbaustein **1**. Um **PT5** und **PT6** zu immobilisieren, wurde **30** nach dem bereits vorgestellten Prozedere funktionalisiert (Schema 3.22).



Schema 3.22: Syntheseroute zur Darstellung der PT-BTEB-NP **34** und **35** mit den ionisch immobilisierten Phenothiazinen **PT5** und **PT6**.

Letztlich wurden die beiden Farbstoff-tragenden Organokieselgele **34** und **35** erhalten. Anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 3.52 ist das durchgehende Vorhandensein von Nanopartikeln über alle Modifikationen zu erkennen.

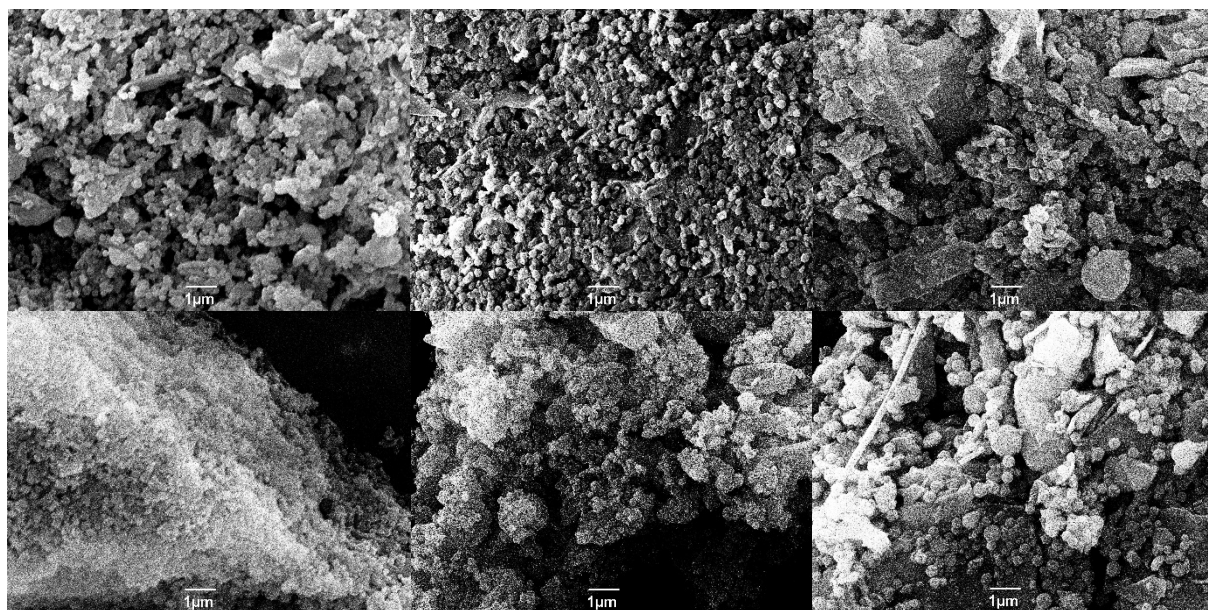


Abb. 3.52: REM-Aufnahmen der BTEB-NP **30** (oben links), **31** (oben Mitte), **32** (oben rechts), **33** (unten links), **34** (unten Mitte), **35** (unten rechts).

34 wies sowohl vor als auch nach der Bestrahlung von 24 h mit Licht eine grünliche Farbe auf, während sich **35** von hellgelb zu altrosa verfärbte. Die Elementaranalyse für **34** ergab eine Beladung von 349 $\mu\text{mol/g}$ an **PT5** und für **35** 137 $\mu\text{mol/g}$ an **PT6**. Trotz des geringfügigen Größenunterschiedes zwischen den beiden Phenothiazinen **PT5** und **PT6** zeigt sich demnach eine deutlich höhere Beladung für das mit Methylgruppen versehene Trimer gegenüber dem mit n-Hexylgruppen. In den XRD-Diagrammen zeigt sich über einen Messbereich von 1–100 ° eine geringfügig lamellare Fernordnung anhand der Reflexe bei circa 23.0 und 35.0 °, sowie bei den Materialien **30–34** zwischen 45.0 und 46.0 ° (Abb. 3.53 links). Für einen direkten Vergleich wurde ein XRD-Diagramm von amorphem Siliziumdioxid aufgenommen, wodurch die Reflexe bei den Organokieselgelen unterschieden werden können (Abb. 3.53 rechts).

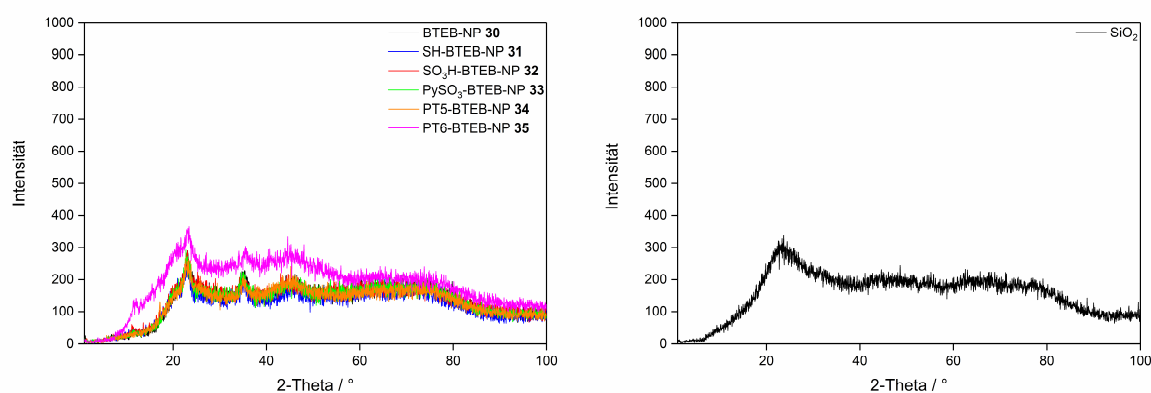


Abb. 3.53: XRD-Diagramme der zu den PT-BTEB-NP **34** und **35** führenden Materialien (links) und amorphes Siliziumdioxid zum Vergleich (rechts).

Die ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren zeigen den Vorgang der Funktionalisierung analog zu den modifizierten BTEB-PMOs (Abb. 3.54). Dabei ist anzumerken, dass im Fall der BTEB-NP **30** keine Ethoxygruppen mehr auf der Oberfläche vorhanden sind, da diese aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen während der Synthese abgespalten wurden. Jedoch sind noch Templatreste, anhand des Peaks bei 28.7 ppm zu erkennen, in geringer Menge vorhanden. Das Aufgraften der Thiolgruppen bei **31** ist anhand der Peaks bei 26.0, 10.4 und 8.1 ppm zu erkennen, bei denen es sich um die Kohlenstoffatome der n-Propylkette handelt. Das Signal bei 47.9 ppm ist den Methoxygruppen des eingesetzten Linkers zuzuordnen. Diese verschwinden bei dem Oxidationsprozess hin zu den Sulfonsäuregruppen bei **32**, wobei die n-Propylkette mit ihren drei Signalen noch zu erkennen ist. Hervorzuheben ist dabei der Peak bei 51.9 ppm, welcher dem Kohlenstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Schwefel zugeordnet werden kann. Dieser Kohlenstoff tauchte auf der Stufe des Thiols **31** bei 26.0 ppm auf und verschiebt sich aufgrund der auftretenden Entschirmung durch die Sulfonsäuregruppen in Richtung Tieffeld.

ERGEBNISSE & DISKUSSION

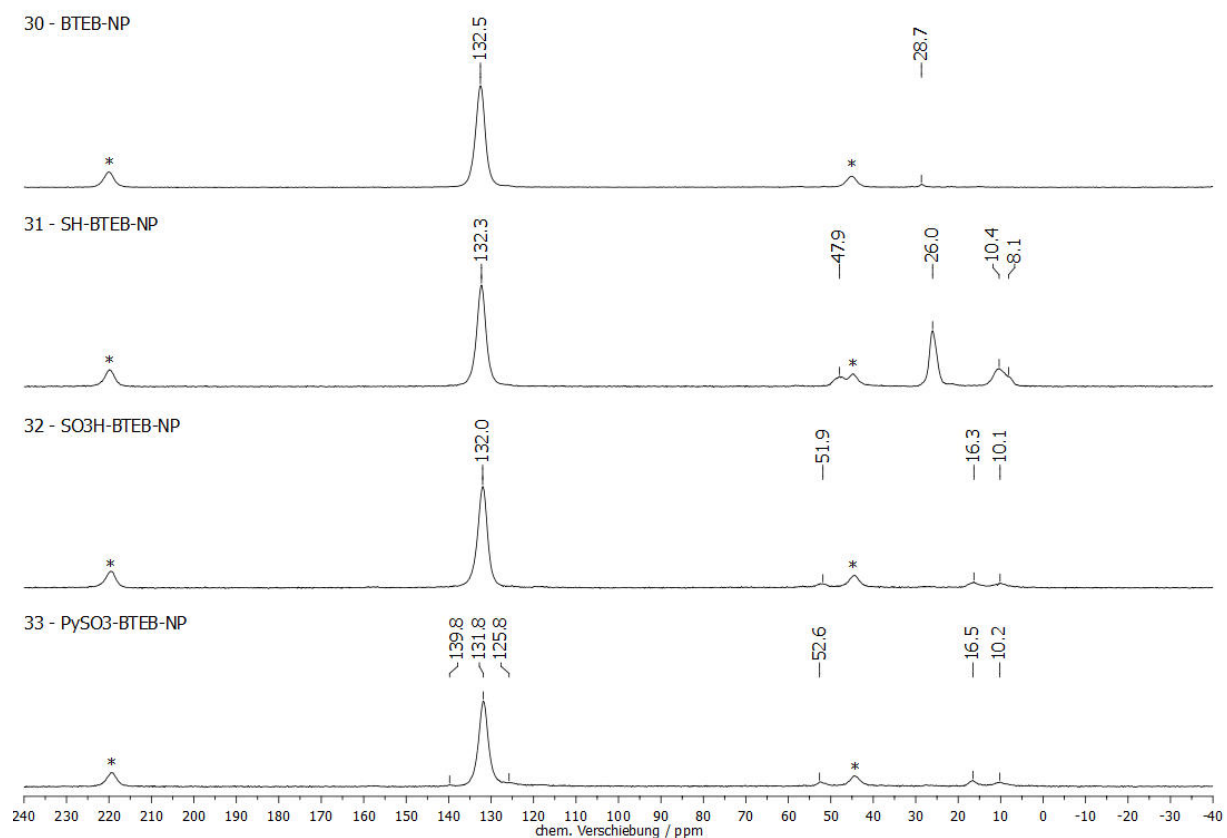


Abb. 3.54: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) der Funktionalisierungen von **30** hin zu den PySO₃-BTEB-NP **33** (von oben nach unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert.

Auf der Stufe der PySO₃-BTEB-NP **33** werden zusätzliche Signale im Aromatenbereich bei 139.8 und 125.8 ppm detektiert, welche auf das Einführen der Pyridiniumionen zurückgehen. Der schließlich folgende Ionenaustausch zu den PT-BTEB-NP **34** und **35** führte zu den in Abb. 3.55 gezeigten ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren, bei denen die erfolgreiche Funktionalisierung eindeutig im aromatischen Bereich der Spektren zu erkennen ist. Auch anhand der Festkörper-NMR-Spektren wird die höhere Beladung, aufgrund der vergleichsweise intensiven Signale des immobilisierten Phenothiazins **PT5** bei **34** gegenüber **PT6** auf **35**, verdeutlicht.

ERGEBNISSE & DISKUSSION

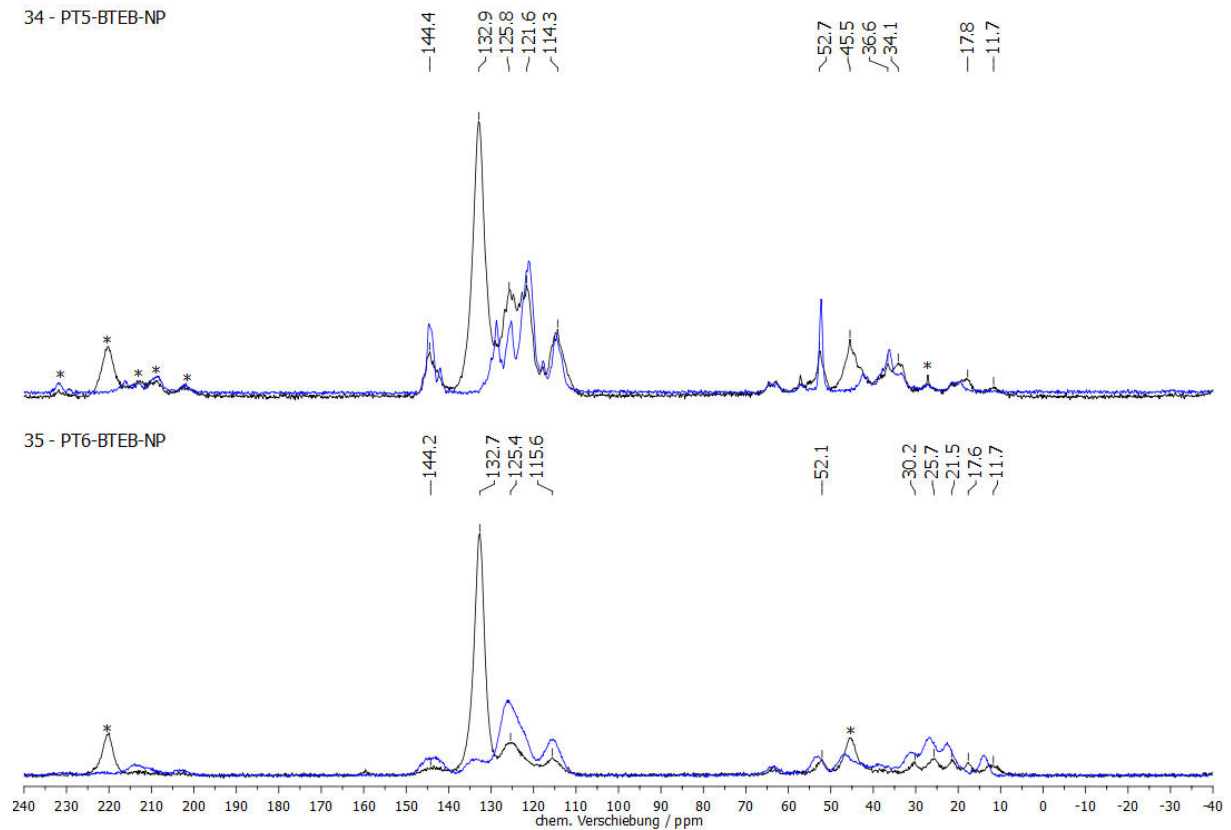


Abb. 3.55: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) der PT-BTEB-NP **34** (oben) und **35** (unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert, die Spektren der reinen Phenothiazine in blau dargestellt.

Die Physisorptionsmessungen sollten darüber Aufschluss geben, inwiefern die synthetisierten Nanopartikel tatsächlich hohe Oberflächen aufweisen und wie sich die bislang höchste Beladung eines Farbstoffs mit $349 \mu\text{mol/g}$ von **PT5** auf **34** auf die strukturellen Eigenschaften auswirkt (Abb. 3.56).

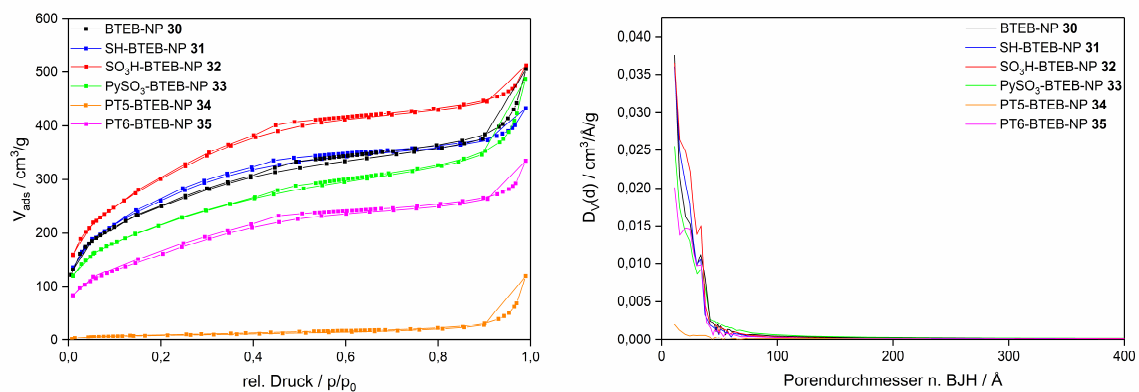


Abb. 3.56: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH (rechts) der PT-BTEB-NP-Route **30–35**.

Dabei sind zunächst während den Funktionalisierungen von **30** hin zu **33** spezifische Oberflächen zwischen 772 und 1094 m²/g zu beobachten, wobei sich der Ausgangspunkt für die Immobilisierung von **PT5** und **PT6** bei den PySO₃-BTEB-NP **33** auf 772 m²/g beläuft (Tabelle 3.7). Davon ausgehend sinkt die Oberfläche für **34** um 437 m²/g auf 335 m²/g, während die für **35** sich lediglich um 207 m²/g auf 565 m²/g verringert. Die höhere Farbstoff-Beladung für das Organokieselgel **34** hat demnach deutliche Auswirkungen auf die Oberfläche, da das Kieselgel vergleichsweise stark mit Funktionalitäten besetzt ist. Zudem kann der Isothermenverlauf erneut dem Typ IV zugeordnet werden mit einer Typ H1 Hysterese, wie sie in der Literatur für diese Art an BTEB-NP beschrieben wird.^[43,132] Bei der Bestimmung der Porenradienverteilungen zeigte sich, dass kein definierter Porendurchmesser angegeben werden kann, da sich unter den gegebenen Messbedingungen keine klaren Peaks abzeichnen. Die Porenvolumina korrelieren in etwa mit der spezifischen Oberfläche. So sinkt das Porenvolumen für **34** um 0.59 cm³/g auf 0.12 cm³/g bei einer Oberfläche von 335 m²/g. Für das mit **PT6** versehene Material **35** sinkt das Volumen hingegen nur um 0.18 cm³/g auf 0.53 cm³/g bei einer Oberfläche von 565 m²/g (Tabelle 3.17).

Tabelle 3.17: Überblick über charakteristische Daten der **PT5/6**-BTEB-NP-Route **30–35** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$	PT / $\mu\text{mol}/\text{g}$
30	0.79	893	-
31	0.73	945	-
32	0.84	1094	-
33	0.71	772	-
34	0.12	335	349
35	0.53	565	137

In den Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektren ist nach der durchgeführten Bestrahlung von **34** das Vorhandensein von radikalischen Spezies nur in geringer Menge nachweisbar. Die grüne Farbe spricht zwar prinzipiell für di- bis triradikalische Spezies, da diese typisch für solche Phenothiazinradikale ist, jedoch war die Farbe bereits vor der Bestrahlung vorhanden und war zudem bereits dem reinen **PT5** zu eigen.^[94,170] Zusammengenommen mit dem wenig intensiven ESR-Spektrum ist es daher wahrscheinlicher, dass nur in geringen Mengen Radikale vorliegen und diese darüber hinaus monomere Natur sind. **35** hingegen weist nach der Behandlung mit Licht bei beiden spektroskopischen Untersuchungen intensive Signale auf (Abb. 3.57).

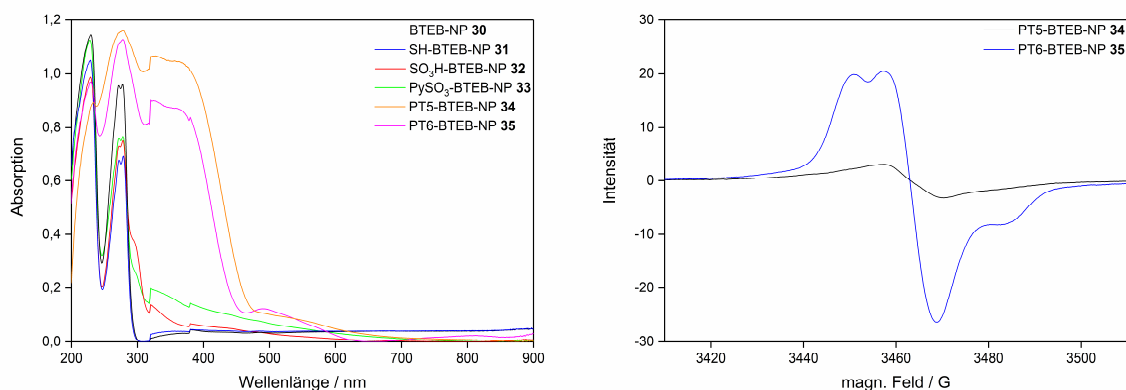


Abb. 3.57: Festkörper-UV/Vis-Spektren der zu den PT-BTEB-NP **34**⁺ und **35**⁺ führenden Route (links) und die entsprechenden ESR-Spektren (rechts).

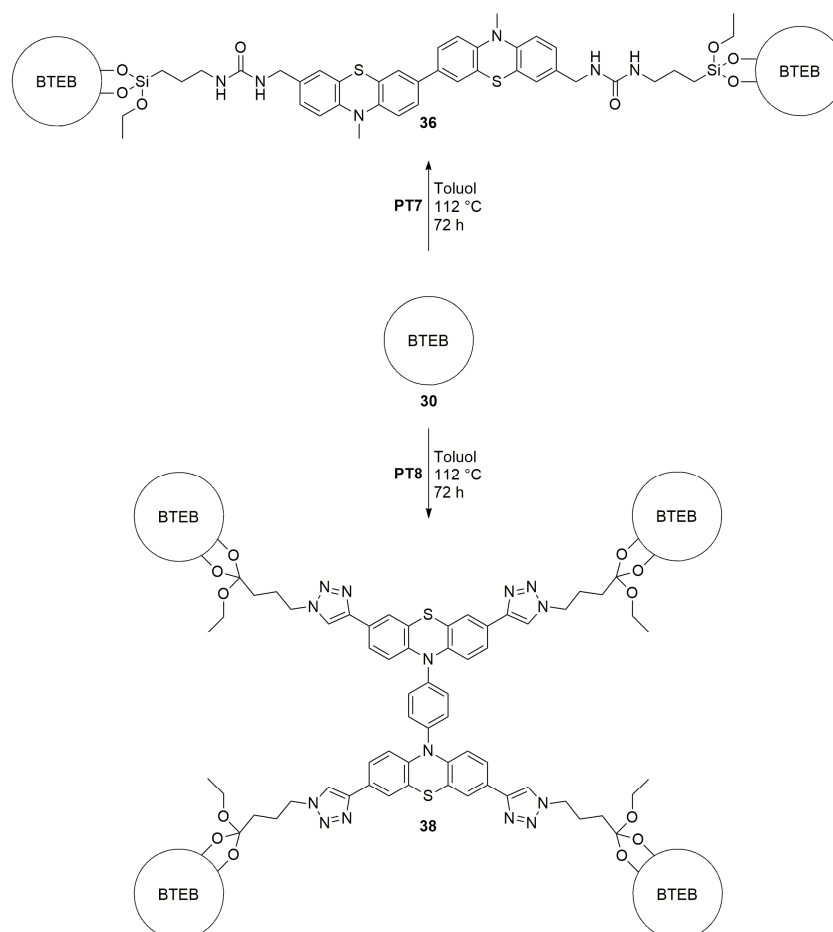
Die Altrosafärbung spricht hier, trotz des vorhandenen Trimers **PT6**, für eine überwiegend monoradikalische Phenothiazinspezies. Für das PT5-BTEB-NP **34**⁺ ist eine Schulter bei 527 nm zu erkennen und für **35**⁺ zeigt sich die den Radikalen zuzuordnende Bande bei 491 nm. Der g-Wert beträgt für **34**⁺ 2.0062 und für **35**⁺ 2.0051. Der hohe g-Wert von **34**⁺ lässt sich auf die geringe Intensität im ESR-Spektrum zurückführen, da die Bestimmung ungenauer wird, je weniger ausgeprägt das Signal ist.

Es bleibt also festzuhalten, dass sich die hohe Beladung an **PT5** im Organokieselgel **34**⁺ nicht nur erwartungsgemäß negativ auf die Oberfläche des Materials auswirkt, sondern auch dazu führt, dass im ESR-Spektrum signifikant geringere Intensitäten detektiert werden. Im dazugehörigen Festkörper-UV/Vis-Spektrum ist die charakteristische Bande für Phenothiazin-basierte Radikalkationen kaum auszumachen. Vorstellbar ist ein Agglomerieren der einzelnen Phenothiazine, sodass ein Energietransport an die Zentren und ein Abführen des freiwerdenden Radikals an das Gerüst oder die Pyridiniumionen erschwert ist. Für **35**⁺ hingegen kann bei niedrigerer Beladung an **PT6** eine höhere Oberfläche auf den Nanopartikeln festgestellt werden bei gleichzeitig ausgeprägten Nachweisen an radikalischen Spezies in den Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektren.

Während der abschließenden Festkörper-CV-Messungen wurde das Abscheiden einer jeweils bräunlich bis rötlichen Substanz an der Elektrode beobachtet. Es ist demnach zu einer chemischen Veränderung der Organokieselgele während der Messungen gekommen, sodass die Festkörper-CV-Spektren keine verwertbaren Daten lieferten (Abb. 8.247, Abb. 8.248).

Als Letztes galt es, die beiden Phenothiazine **PT7** und **PT8** auf die BTEB-NP **30** zu graften (Schema 3.23).

ERGEBNISSE & DISKUSSION



Schema 3.23: Graften der Farbstoffe **PT7** und **PT8** auf BTEB-NP **30**.

PT7-BTEB-NP **36** wies nach Aufarbeitung eine grüne Farbe auf und **PT8**-BTEB-NP **38** einen leicht gelblichen Farbton. Beide Materialien veränderten ihre Farbe unter Lichteinwirkung nicht. Der Fokus bei diesen Organokieselgelen lag im Folgenden insbesondere auf der Radikalbildung, da nach den bisherigen Ergebnissen eine Bestrahlung mit Licht nicht ausreichen sollte, um hier Radikale im signifikanten Maßstab herzustellen. Wie zuvor dargestellt, sollte die Umgebung der ionisch immobilisierten Phenothiazine die Bildung und auch die beobachtete Langlebigkeit der Radikale ermöglichen. Dieser Effekt fällt beim Graften der Farbstoffe weg, sodass es sich neben einer Erweiterung des Spektrums an Phenothiazinen um einen Test der aufgestellten Theorie handelt. Dass sich die beiden Materialien nicht beim Bestrahlen verfärbten, ist bereits ein erster Hinweis für das Ausbleiben einer Radikalbildung auf den Nanopartikeln **36** und **38**. Zunächst einmal jedoch konnte über Elementaranalyse eine Beladung von **PT7** auf **36** von $998\ \mu\text{mol/g}$ bestimmt werden, während die Beladung von **PT8** auf **38** $109\ \mu\text{mol/g}$ betrug. Das Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel betrug für **36** 2.43:1, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass es während des Graftens zu anteiligen Zersetzungen der Harnstoffbrücke kam (th. max. 3:1). Für **38** lag das Verhältnis bei 6.56:1 (th.

max. 7:1), weshalb auch hier ein teilweiser Abbau, diesmal der Triazolgruppen, stattgefunden hat. Bei dem vorliegenden PT7-BTEB-NP **36** scheint es sich eher um ein vernetztes Komposit zu handeln als um klar definierte, begraftete Nanopartikel, da eine Beladung von 998 $\mu\text{mol/g}$ 860 mg **PT7** an einem Gramm Material entsprechen würde, unter der Annahme, dass keine Kondensationsreaktionen der Silanolgruppen vonstatten gegangen sind. Der tatsächliche Massenanteil dürfte demnach zwar geringfügig niedriger ausfallen, aber immer noch den Großteil der Gesamtmasse ausmachen. Bestätigt wird diese Vermutung durch die REM-Aufnahmen der entsprechenden Organokieselgele in Abb. 3.58. Zwar sind noch kugelförmige Partikel auszumachen, jedoch scheinen sich diese jeweils auf deutlich größeren, unförmigen Partikeln zu befinden.

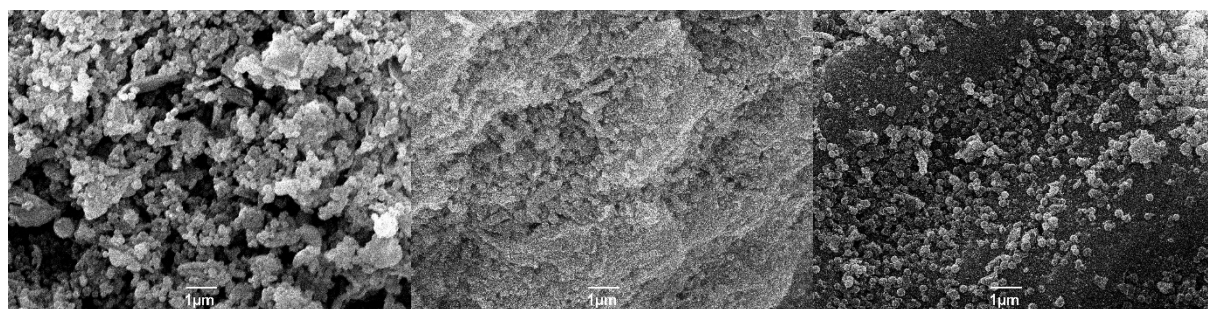


Abb. 3.58: REM-Aufnahmen der BTEB-NP **30** (links), **36** (Mitte) und **38** (rechts).

Die XRD-Diagramme zeigen einen Erhalt der lamellaren Fernordnung ausgehend von **30** (Abb. 3.59). Auffällig ist dabei das Spektrum von **36**, bei dem ein weiterer Reflex bei 16.5° vorhanden ist. Das Vernetzen des Farbstoffs **PT7** scheint also in einer gewissen Ordnung abzulaufen.

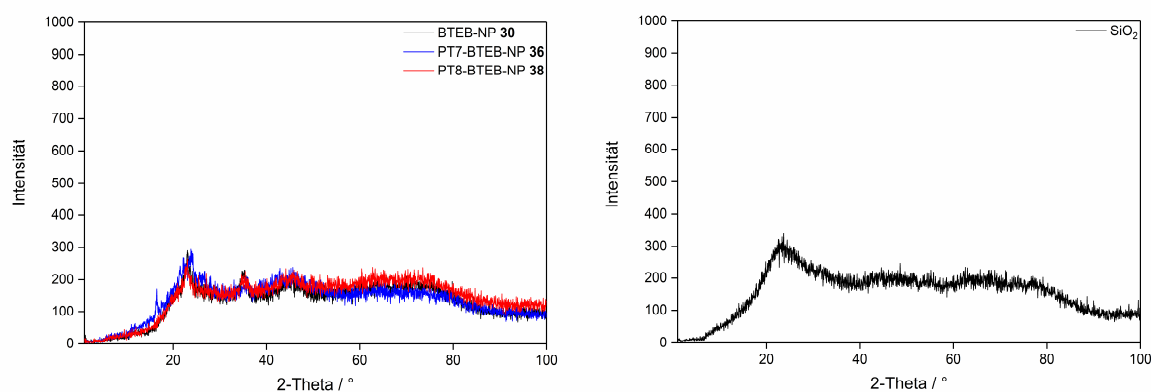


Abb. 3.59: XRD-Diagramme der zu den PT-BTEB-NP **36** und **38** führenden Materialien (links) und amorphes Siliziumdioxid zum Vergleich (rechts).

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **36** entspricht fast vollständig dem des reinen Phenothiazins **PT7** (Abb. 3.60 oben). Der Peak der Phenylenbrücken der zugrundeliegenden

Nanopartikel zeigt sich bei 132.0 ppm mit vergleichsweise geringer Intensität. Trotz niedriger Beladung an **PT8** auf **38** ist der Farbstoff anhand der Signale im aromatischen Bereich eindeutig nachweisbar (Abb. 3.60 unten).

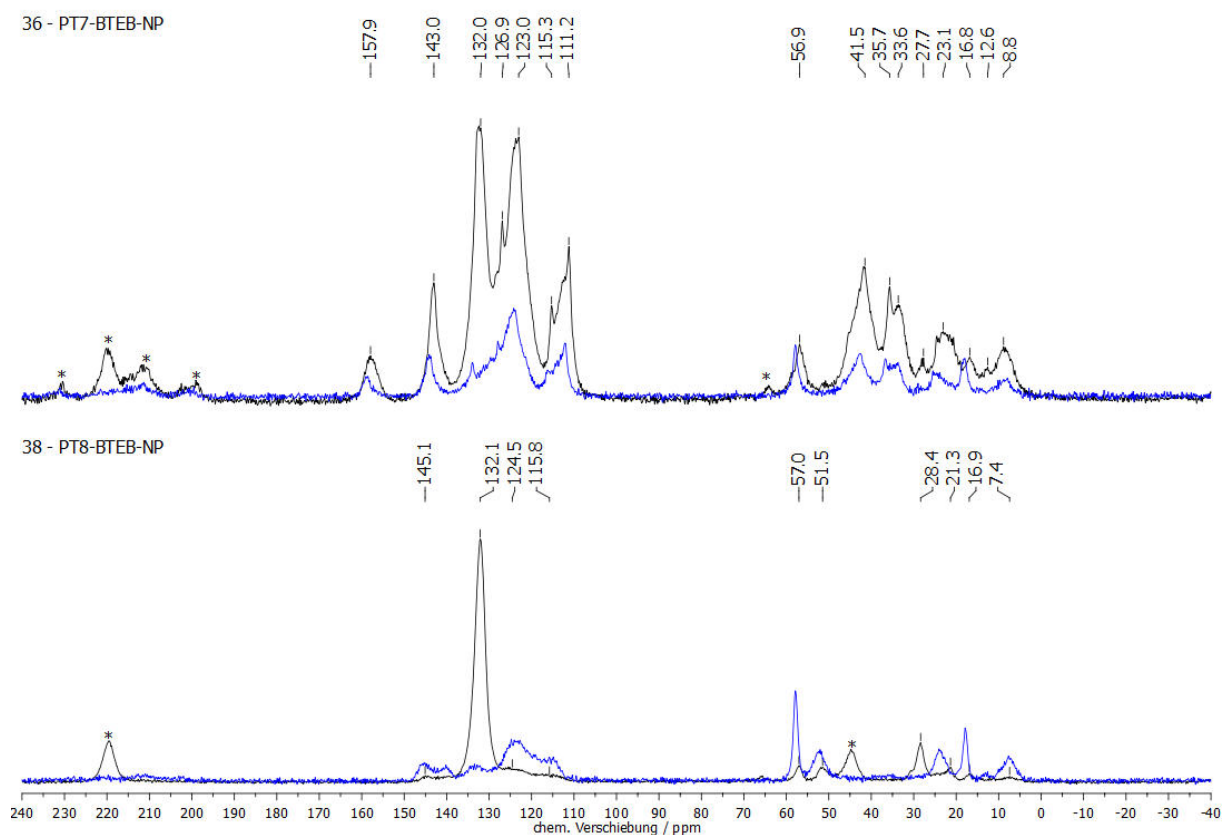


Abb. 3.60: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (11000 Hz, 298 K, 4 mm) der PT-BTEB-NP **36** (oben) und **38** (unten). Rotationsseitenbanden sind mit * markiert, die Spektren der reinen Phenothiazine in blau dargestellt.

Auch der aliphatische Abschnitt ist für beide PT-BTEB-NP aussagekräftig und zeigt die erfolgte Modifikation, da keine weiteren gegrifteten Spezies den Bereich überlagern, wie es für die ionisch immobilisierten Farbstoffe der Fall war.

Die Oberflächen der Materialien mit den gegrifteten Farbstoffen **PT7** und **PT8** konnten anhand von Physisorptionsmessungen bestimmt werden (Abb. 3.61). Es zeigt sich für PT7-BTEB-NP **36** eine spezifische Oberfläche von $91.9 \text{ m}^2/\text{g}$, welche im Einklang mit der zuvor berichteten hohen Beladung an **PT7** steht. Demzufolge fällt auch das Porenvolumen mit $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ im Vergleich zum Ausgangsmaterial **30** gering aus. Das PT8-BTEB-NP **38** besitzt dem gegenübergestellt eine mit $686 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich größere Oberfläche und damit einhergehend ein erhöhtes Porenvolumen von $0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tabelle 3.18).

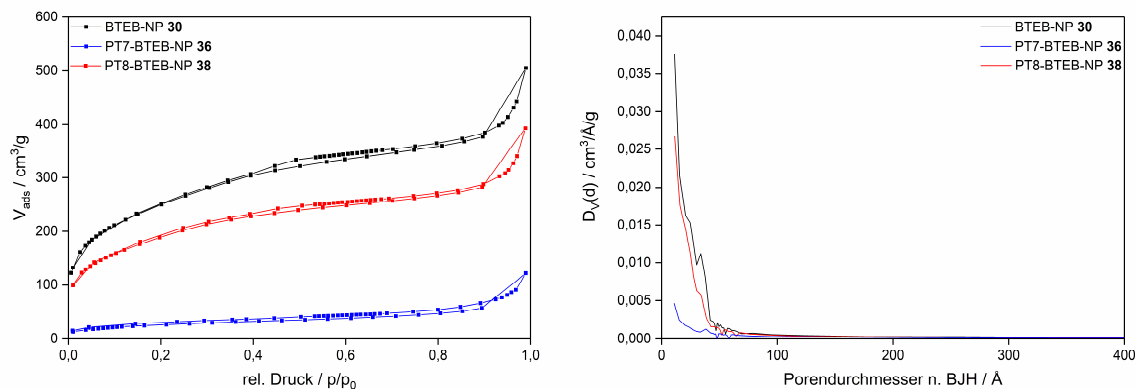


Abb. 3.61: N_2 -Physorption (links) und Porendurchmesser nach BJH (rechts) der zu den PT-BTEB-NP **36** und **38** führenden Materialien.

Tabelle 3.18: Überblick über charakteristische Daten der BTEB-NP **30**, **36** und **38** ($V_{\text{p(BJH)}}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $A_{\text{spez(BET)}}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{\text{p(BJH)}} / \text{cm}^3/\text{g}$	$A_{\text{spez(BET)}} / \text{m}^2/\text{g}$	PT / $\mu\text{mol}/\text{g}$
30	0.79	893	-
36	0.16	91.9	998
38	0.61	686	109

In dem Festkörper-UV/Vis-Spektrum von **36** ist eine Schulter bei circa 600 nm zu erkennen, welche für das geringfügige Vorhandensein von radikalischen Spezies spricht (Abb. 3.62 links). Dies bestätigt sich bei der Betrachtung des dazugehörigen ESR-Spektrums (Abb. 3.62 rechts).

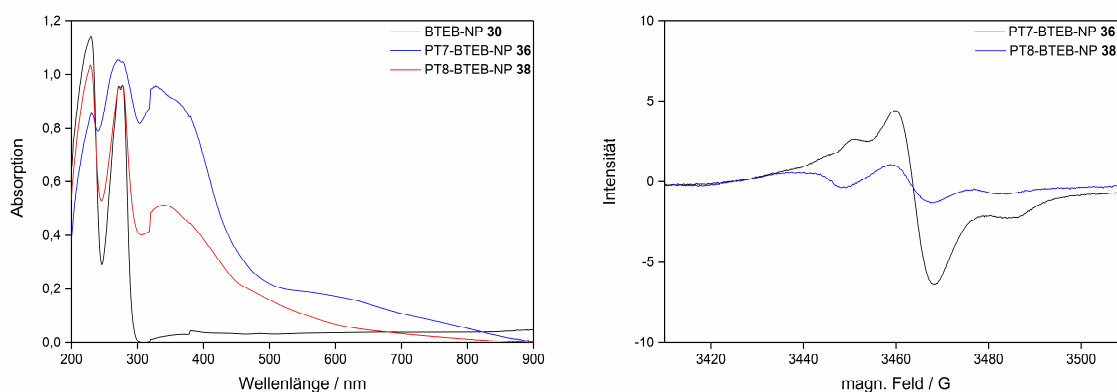


Abb. 3.62: Festkörper-UV/Vis-Spektren der zu den PT-BTEB-NP **36** und **38** führenden Route (links) und die entsprechenden ESR-Spektren (rechts).

Entgegen der Vermutung, dass es also zu einer höchstens geringfügigen Bildung an Phenothiazinradikalkationen kommen sollte, können diese im Fall von **36** in erhöhter Menge mit beiden spektroskopischen Methoden detektiert werden. Dabei gilt es jedoch zu bedenken, dass **36** zum Großteil aus dem Phenothiazin selbst besteht, sodass die Intensität im ESR-

Spektrum im Verhältnis zu den zuvor erhaltenen Organokieselgelen mit ionisch immobilisierten Phenothiazinen letztlich dennoch als gering zu bezeichnen ist. Für PT8-BTEB-NP **38** ist im Festkörper-UV/Vis-Spektrum keine Bande vorhanden, die für die Anwesenheit von Radikalen sprechen würde. Im ESR-Spektrum zeigt sich zwar ein Signal, jedoch handelt es sich hierbei um kein Signal, welches einem Phenothiazin-basiertem Radikal zuzuordnen ist, sondern um Verunreinigungen im Messgerät, welche im Vorfeld dieser Messung nicht vollständig entfernt werden konnten. Auch die Intensität von **36** könnte davon profitiert haben, da die beiden Messungen während einer gemeinsamen Messreihe stattfanden. In den Festkörper-CV-Spektren lässt sich zwar anhand von gering ausgeprägten Signalen eine Redoxaktivität erkennen, diese führt jedoch aufgrund der niedrigen Intensität nicht zu verwertbaren Daten (Abb. 3.63).

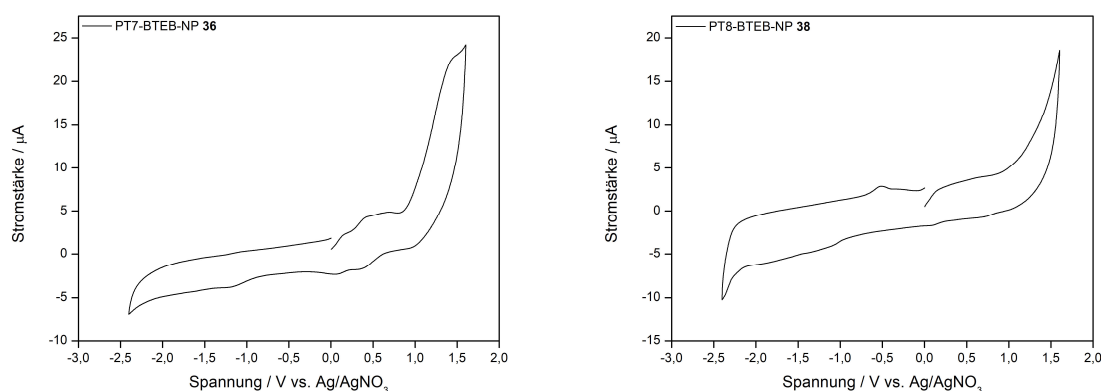
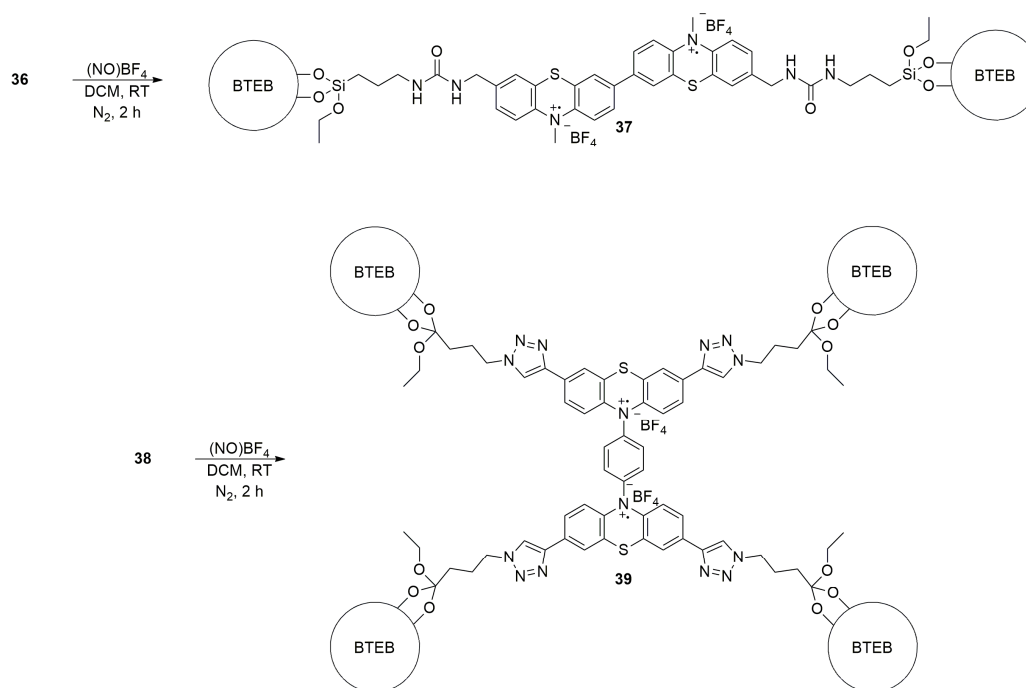


Abb. 3.63: Festkörper-CV-Spektren der PT-BTEB-NP **36** (links) und **38** (rechts).

In Summe lässt sich durch die Festkörper-CV-Messungen sagen, dass die auf einem BTEB-PMO ionisch immobilisierten Organokieselgele **24–27** intensive CV-Spektren lieferten mit zumeist quasi-reversiblen Redoxprozessen. Lediglich bei **27** ist über die Reversibilität keine Aussage möglich, da sich zwei Redoxpotentiale überlagern. Durch den Wechsel der Trägerstruktur von der inneren Oberfläche eines Porensystems bei einem PMO auf die äußere Oberfläche von Nanopartikeln kommt es bei ionischer Immobilisierung zu einer chemischen Zersetzung der aufgetragenen Farbstoffmoleküle. Dies war bei den Materialien **34** und **35** der Fall. Die Änderung der Anknüpfung von Phenothiazinen, weg von ionisch hin zu kovalent, bei Erhalt der BTEB-Nanopartikel als Träger, wie es für **36** und **38** realisiert wurde, lieferte zwar redoxaktive Materialien, jedoch mit geringer Sensibilität. Dies steht im Einklang damit, dass die PT-BTEB-PMOs **24–27** und die ionischen PT-BTEB-NP **34** und **35** bereits durch Lichteinstrahlung zu ihren Radikalkationen oxidiert werden konnten, während dies bei den kovalenten PT-BTEB-NP **36** und **38** nur in stark vermindertem Ausmaß beziehungsweise nicht der Fall war.

Da sich dennoch in geringem Maße detektierbare Radikale für **36** bestätigt haben, wobei die Radikalbildung durch Beleuchtung mit Licht im Vergleich zu den ionisch immobilisierten Phenothiazinen stark vermindert ausfällt, wurden die Materialien **36** und **38** im Folgenden chemisch mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ oxidiert (Schema 3.24).^[55] Dabei verfärbte sich **36** von grünlich über ein intensives Lila hin zu schwarz. **38** veränderte seine Farbe ausgehend von einem leicht gelblichen Farbton hin zu türkis. Die Beladung sinkt durch die zusätzliche Umsetzung für **37^{•+}** um $189 \mu\text{mol/g}$ auf $809 \mu\text{mol/g}$ an **PT7** und für **39^{•+}** um $20.1 \mu\text{mol/g}$ auf $88.9 \mu\text{mol/g}$ an **PT8**. Während das Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel bei **37^{•+}** mit 2.42:1 (vorher 2.43:1) nahezu unverändert bleibt, sinkt es bei **39^{•+}** ausgehend von 6.56:1 auf 5.84:1, was für ein fortschreitendes Aufspalten der Triazolgruppen spricht. Die verringerte Beladung für beide PT-BTEB-NP ist auch anhand der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren durch niedrigere Intensitäten der Phenothiazin-Anteile nachweisbar (Abb. 8.52, 8.55).



Schema 3.24: Chemische Oxidation der PT-BTEB-NP **36** und **38** zu den Radikalkationen **37^{•+}** und **39^{•+}**.

In den XRD-Diagrammen ist zu sehen, dass die wenig ausgeprägte Fernordnung auch nach der chemischen Oxidation jeweils erhalten bleibt (Abb. 3.64 links). Der zuvor bei **36** zusätzliche Reflex bei 16.5° hingegen ist nach der Umwandlung nicht mehr vorhanden.

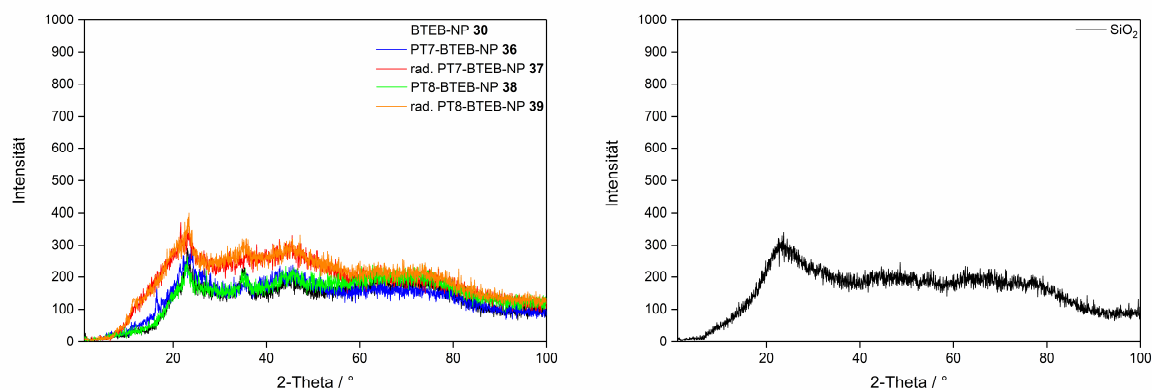


Abb. 3.64: XRD-Diagramme der zu den rad. PT-BTEB-NP 37^{***} und 39^{***} führenden Materialien (links) und amorphes Siliziumdioxid zum Vergleich (rechts).

Die Oberflächen steigen für beide Materialien an, wie den Physisorptionsmessungen zu entnehmen ist (Abb. 3.65). Dieser zunächst ungewöhnlich erscheinende Befund ist darauf zurückzuführen, dass die äußeren Oberflächen maßgeblich für die Gesamtoberflächen verantwortlich sind.

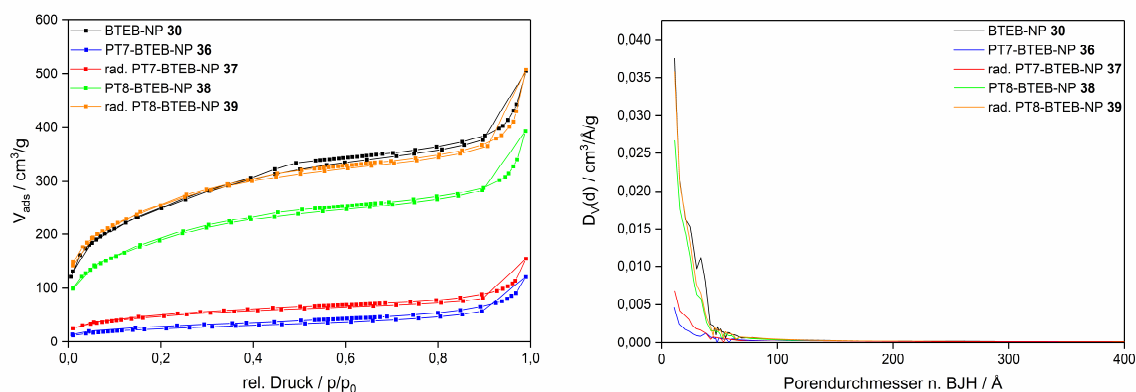


Abb. 3.65: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH (rechts) der zu den rad. PT-BTEB-NP 37^{***} und 39^{***} führenden Materialien.

Durch den Verlust von quervernetzenden, mehrfach anknüpfenden Phenothiazin-Linkern wird ein Teil dieser äußeren Oberfläche wieder zugänglich. Es scheinen zwar auch Mesoporen vorhanden zu sein, diese werden in ihrem Durchmesser jedoch so gering ausfallen, dass eine Funktionalisierung innerhalb dieser Poren nur spärlich vorkommen sollte. Der Effekt eines möglicherweise zusammenbrechenden Porensystems hat demnach kaum Auswirkungen auf die spezifische Oberfläche. Zusätzlich zu den wieder ansteigenden Oberflächen erhöhen sich ausgehend von den nichtoxidierten Organokieselgelen auch die Porenvolumina (Tabelle 3.19).

Tabelle 3.19: Überblick über charakteristische Daten der BTEB-NP **30**, **36–39**⁺⁺⁺ ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$	PT / $\mu\text{mol}/\text{g}$
30	0.79	893	-
36	0.16	91.9	998
37 ⁺⁺⁺	0.20	172	809
38	0.61	686	109
39 ⁺⁺⁺	0.74	920	88.9

Bei Betrachtung der Entwicklung der Festkörper-UV/Vis-Spektren von **30** zu **37**⁺⁺⁺ ist nach der Oxidation mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ zwar keine Bande im Bereich von circa 520 nm zu erkennen, aber dafür ein Anstieg hin zu großen Wellenlängen. Dieser ist ebenfalls charakteristisch für Phenothiazinradikalkationen und deren inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen über Charge-Transfer mit neutralen Phenothiazinen (Abb. 3.66 links).^[171,173–175]

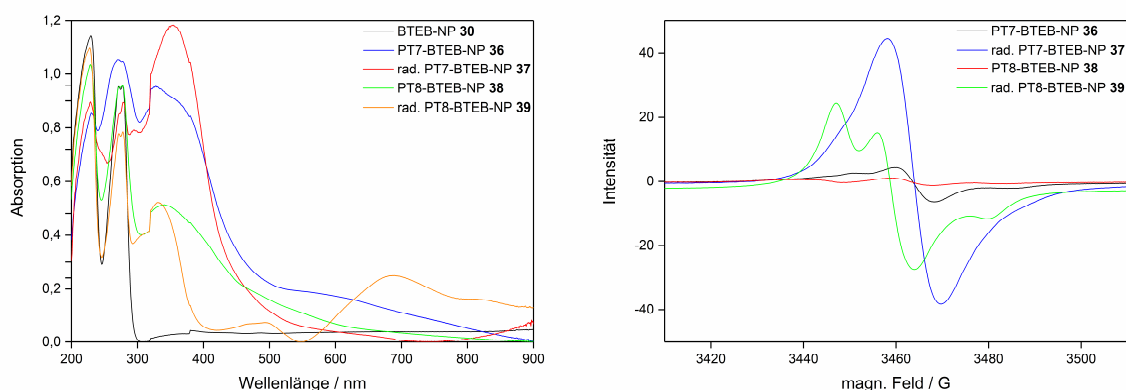


Abb. 3.66: Festkörper-UV/Vis-Spektren der zu den rad. PT-BTEB-NP **37**⁺⁺⁺ und **39**⁺⁺⁺ führenden Route (links) und die entsprechenden ESR-Spektren (rechts).

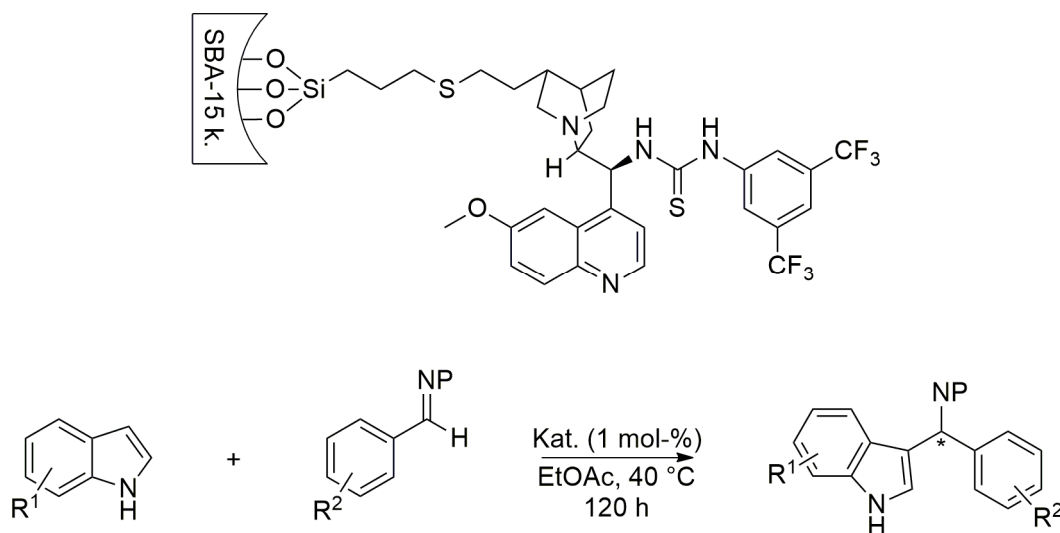
Dementsprechend ist in dem dazugehörigen ESR-Spektrum von **37**⁺⁺⁺ ein äußerst intensives Signal zu sehen, welches eindeutig die Anwesenheit von Radikalen nachweist (Abb. 3.66 rechts). Die Intensität liegt dabei im Vergleich zum nichtoxidierten Material **36** um ein Vielfaches höher. Die schwarze Farbe des Materials gibt keinerlei Aufschluss darüber, ob es sich um mono- oder diradikalische Verbindungen handelt, sodass es sich bei der Angabe in der Nomenklatur von **37**⁺⁺⁺ lediglich um einen theoretischen Zustand handelt. Für **39**⁺⁺⁺ zeigen sich bereits im Festkörper-UV/Vis-Spektrum Banden bei 493 und 688 nm und im ESR-Spektrum ist ebenfalls das Vorhandensein von radikalischen Spezies zu sehen (Abb. 3.66). Die türkise Farbe, ausgehend von einem leichten Gelbton für **38**, weist dabei eindeutig auf die Gegenwart von diradikalischen Phenothiazinen hin.^[94,170]

In einem ersten Fazit lässt sich anhand dieses Kapitels somit sagen, dass auch sterisch anspruchsvolle Phenothiazine auf Organokieselgelen auf der äußeren Oberfläche von entsprechenden Nanopartikeln aufgebracht werden konnten. Dabei zeigte sich, dass tatsächlich die ionische Immobilisierung von essentieller Wichtigkeit für die Generierung von stabilen Radikalkationen durch Photooxidation ist. Zudem zeigte sich anhand der Festkörper-CV-Messungen, dass die Immobilisierung der kationisch funktionalisierten Farbstoffmoleküle innerhalb eines Porensystems zu deren Stabilität beiträgt, da es zu Zersetzungserscheinungen während der Messungen der außerhalb aufgetragenen Phenothiazine kam. Werden Phenothiazin-Derivate mittels Grafting auf einem Träger angeknüpft, so reicht die Bestrahlung mit Licht nicht aus, um solche Radikale zu erhalten. In diesem Fall ist eine chemische Oxidation mittels $(\text{NO})\text{BF}_4$ unerlässlich, um Phenothiazinradikalkationen zu erhalten. Die ionische Variante ist demnach gegenüber dem kovalenten Graften zu bevorzugen, da zum einen ein Syntheseschritt eingespart werden kann, sodass das Gerüst keinen weiteren destruktiven Angriffen ausgesetzt ist. Zum anderen weisen diese ionisch funktionalisierten Materialien eine hohe Langlebigkeit auf, was dazu führt, dass ein konkretes Anion als Gegenion für eine solche Stabilität nicht vonnöten zu sein scheint.

3.3 Thioharnstoffverbrückte *epi*-Chinin-BTEB-PMOs für die enantioselektive Katalyse

3.3.1 Stand der Forschung

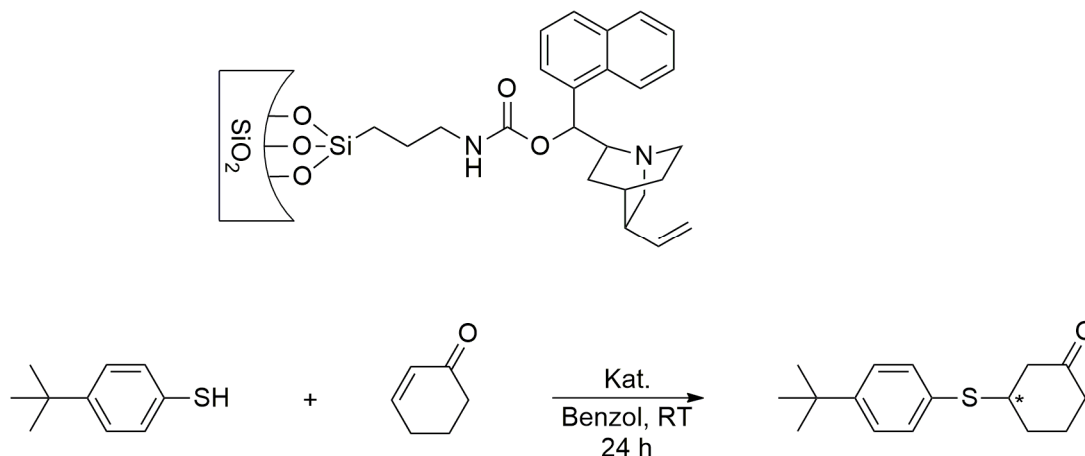
Bereits in den 1990er Jahren wurden von Chinolin-Alkaloiden abgeleitete aktive Zentren auf Trägermaterialien immobilisiert, um die hohen Aktivitäten und Selektivitäten solcher Chinolin-Derivate mit den Vorteilen eines heterogenen Grundgerüsts zu verbinden.^[176-179] *Song et al.* berichteten 1997 von einem Bischinin als Ligand für OsO₄, welches über die Vinylgruppen der Chinin-Einheit auf einem mit Thiolgruppen funktionalisierten Kieselgel angeknüpft wurde, und testeten dieses in asymmetrischen Dihydroxylierungsreaktionen, sowie ein Jahr später in Aminohydroxylierungen.^[177,179] Solche Bischinine, geknüpft an Kieselgelgerüste, wurden zudem in weiteren Dihydroxylierungen sowie Desymmetrisierungsreaktionen angewandt.^[180-184] 2002 publizierten *Bigi et al.* die Anbindung eines monomeren Chinidins an ein mit Thiolen funktionalisiertes MCM-41, mit Anwendung des Materials in der Desymmetrisierung von *cis*-1,2,3,6-Tetrahydroptalsäureanhydrid. Dabei beobachteten sie eine nur leicht geringere Aktivität und Selektivität im Vergleich zu der homogen durchgeführten Reaktion.^[185] *Yu et al.* demonstrierten 2008 hohe Enantioselektivitäten zwischen 90 und 99% *ee* mit einem auf SBA-15 immobilisierten *epi*-Chinin in der asymmetrischen *Friedel-Crafts*-Reaktion von Indolen mit Iminen (Schema 3.25).^[186] Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 65 und 80%.



Schema 3.25: Auf SBA-15 geknüpftes *epi*-Chinin mit Thioharnstoff-Brücke (oben). *Friedel-Crafts*-Reaktion von Indolen mit Iminen (unten, R¹ = H, 5-Me, 6-OMe, R² = H, 2-Cl, 2-NO₂, P = Bs, Ts).^[186]

Die Anbindung an das heterogene Gerüst erfolgte bis dato immer über die Vinylgruppe der Chinin-Derivate durch eine Radikalreaktion, initiiert durch AIBN, an ein Thiol.^{[177,179,181-183,185-}

^{188]} 2011 konnten *Hong et al.* ein Chinchonidin über eine Carbamat-Brücke an ein Kieselgel knüpfen und untersuchten dieses in der Addition von *p*-*t*-Butylbenzothiol an Cyclohex-2-en-1-on. Während die homogen katalysierte Reaktion einen *ee*-Wert von 40% lieferte, ergab sich für den heterogenen Katalysator 27% *ee* (Schema 3.26).^[189] Des Weiteren wurden noch andere Träger wie kieselgelbasierte oder Fe₃O₄-Nanopartikel in der Literatur behandelt.^[190,191]



Schema 3.26: Auf Kieselgel über ein Carbamat immobilisiertes Chinchonidin (oben). Additionsreaktion von *p*-*t*-Butylbenzothiol an Cyclohex-2-en-1-on (unten).^[189]

Aminooxindole sind pharmakologisch interessante Grundbausteine, welche durch Chinolin-Alkaloid-abgeleitete Katalysatoren aus ihren prochiralen Vorstufen, sogenannten Ketiminen, erhalten werden können. Dabei wurde bisher nur von Chinolin-Systemen in homogenen katalytischen Reaktionen berichtet.^[192–196] Beispiele für pharmakologisch aktive Verbindungen mit Aminooxindol-Grundgerüst, oder solche, die über ein Aminooxindol als Zwischenstufe synthetisiert werden, finden sich in Abb. 3.67.

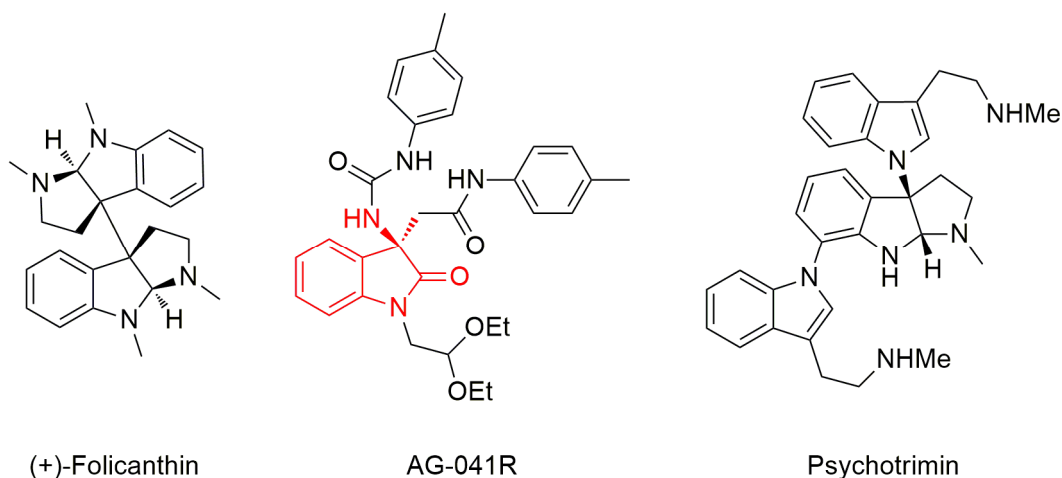
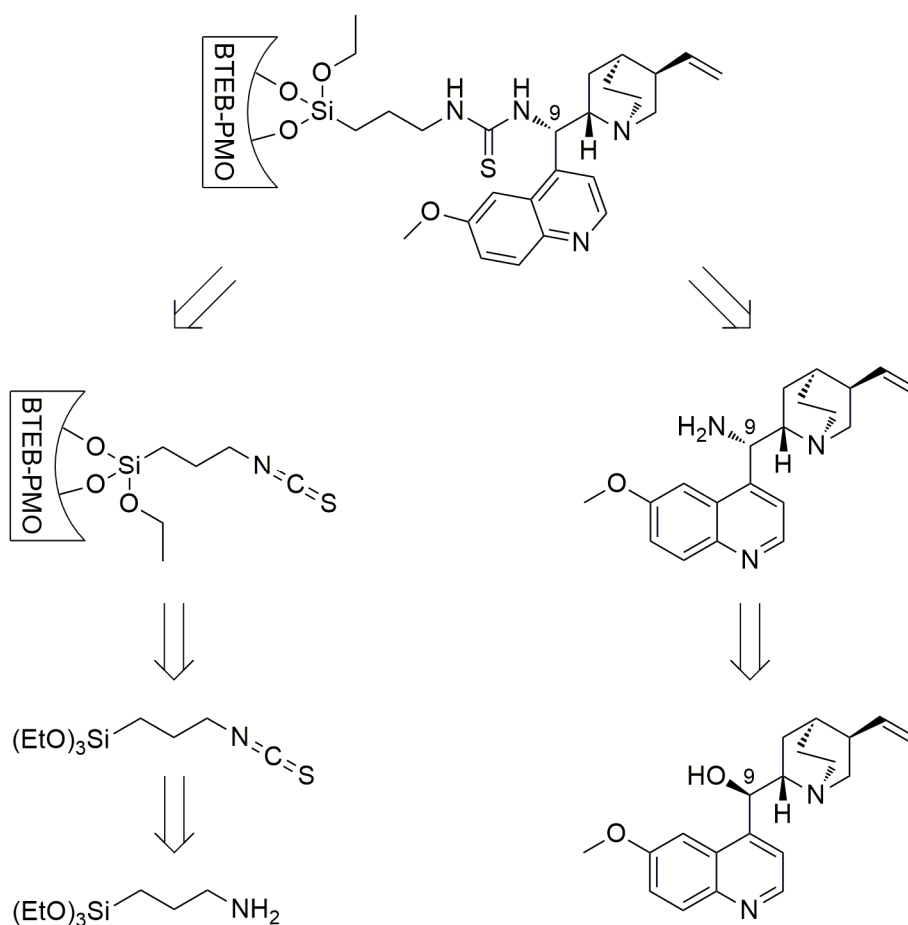


Abb. 3.67: Pharmakologisch aktive Substanzen (+)-Folicanthin, AG-041R und Psychotrimin.^[197–200]

(+)-Folicanthin wirkt antifugal, AG-041R wird als Antagonist für Gastrin-Rezeptoren in der Krebstherapie verwendet und Psychotrimin besitzt antibakterielle Eigenschaften.^[197–200]

3.3.2 Synthese eines mit *epi*-Chinin-funktionalisierten BTEB-PMOs

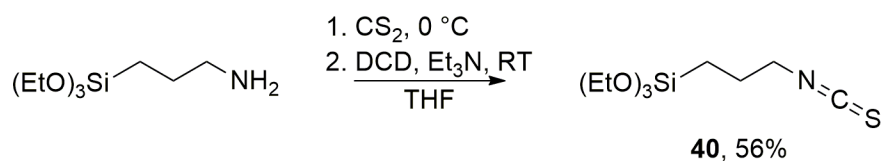
Das Ziel der Arbeit, die im folgenden Kapitel beschrieben wird, war es, ein Chinin, welches chirale Informationen trägt, auf dem BTEB-PMO **2** aufzubringen. Um eine hohe Aktivität bei der Umsetzung von Ketiminen zu erreichen, ist nicht nur das Chiningerüst als solches wichtig, sondern auch eine Verknüpfung am C-9 Kohlenstoff mit beispielsweise einer Thioharnstoff- oder Squaramid-Einheit. Beide Komponenten sind jeweils für die Koordination eines der Substrate von essentieller Bedeutung.^[201] Die retrosynthetische Betrachtung eines solchen Organokieselgels legt den Ansatz über eine Thioharnstoffbrücke nahe, da ein für den Aufbau einer solchen Brücke benötigtes Isothiocyanat gut über ein Aminsilan zugänglich ist und dementsprechend auf **2**, als Grundgerüst, grafted werden kann (Schema 3.27, linker Pfad).



Schema 3.27: Retrosynthetischer Ansatz zum Erhalt eines thioharnstoffverbrückten *epi*-Chinin-BTEB-PMOs.

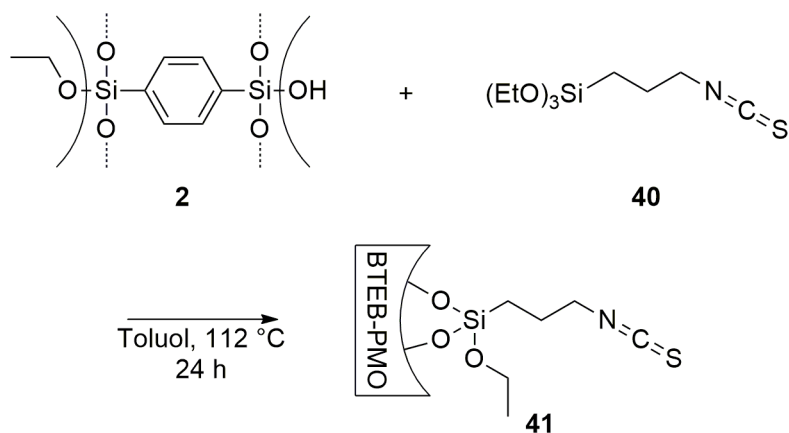
Der Aufbau des auf der anderen Seite benötigten *epi*-Aminochinins sollte über die Umsetzung von Chinin in einer *Mitsunobu*-Reaktion erfolgen (Schema 3.27, rechter Pfad). Die Kupplung beider Komponenten führt dann zu dem gewünschten Katalysatorsystem.

Aufgrund dieser angestrebten Route galt es zunächst den Isothiocyanat-Linker **40** zu synthetisieren (Schema 3.28).^[202] Dies gelang ausgehend von (3-Aminopropyl)triethoxysilan, nach destillativer Aufreinigung, mit einer Ausbeute von 56%.



Schema 3.28: Synthese des NCS-Linkers **40**.^[202]

40 wurde anschließend auf **2** grafted, um das BTEB-PMO **41** zu erhalten (Schema 3.29).



Schema 3.29: Synthese von **41** durch das Graften von **40** auf **2**.

Dabei zeigte sich, dass die übliche Reaktionsführung mit einer Dauer von 72 h nicht geeignet war und die Reaktionsdauer auf 24 h abgesenkt werden musste. Sowohl bei **41-72h** als auch bei **41-48h** deutet die Elementaranalyse des jeweils erhaltenen Organokieselgels eine Zersetzung der Isothiocyanatgruppen an (Tabelle 3.20).

Tabelle 3.20: Überblick über die gewichtsprozentualen Anteile an N und S sowie der Stoffmengen und deren Verhältnis zueinander.

Material	N / %	N / $\mu\text{mol/g}$	S / %	S / $\mu\text{mol/g}$	n(N)/n(S)
41-24h	0.38	271	0.84	262	1.03
41-48h	0.58	414	0.71	221	1.87
41-72h	2.57	1835	2.66	830	2.21

Das Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel steigt mit fortschreitender Reaktionszeit immer weiter an, sodass zwar eine höhere Gesamtbeladung an funktionellen Gruppen erhalten werden kann, ohne aber dabei definieren zu können, bei wie vielen es sich letztlich um Isothiocyanatgruppen handelt. In den XRD-Diagrammen ist zu erkennen, dass die Modifikationen prinzipiell unter Strukturerhalt verlaufen. Mit fortschreitender Reaktionszeit ist aber zu beobachten, dass die Signalintensität leicht abnimmt. Für den Fall von **41-72h** verschwindet gar der d_{110} -Reflex, was auf stark gefüllte Poren zurückzuführen ist (Abb. 3.68).

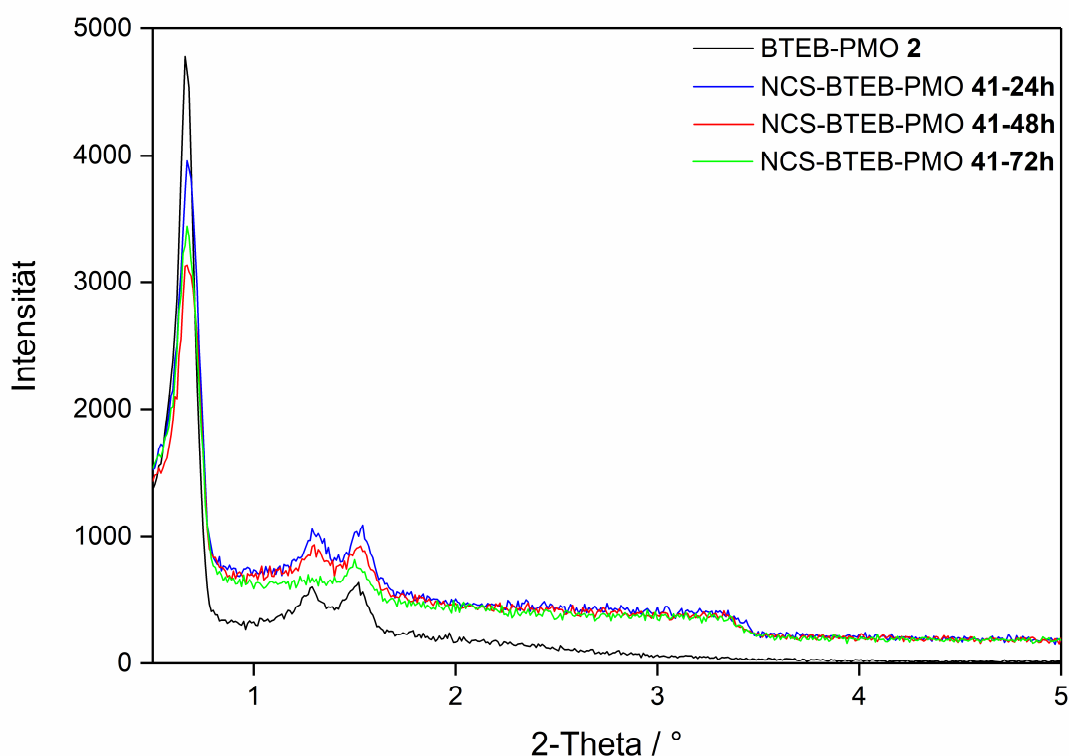


Abb. 3.68: Vergleich der XRD-Diagramme über die Funktionalisierung von **2** mit Isothiocyanatgruppen nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Im Vergleich der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren nach 24, 48 und 72 h ist ein zusätzlicher Peak für **41-72h** bei 179.8 ppm zu sehen, welcher sich einem Kohlenstoffatom am Schwefelatom in einer Thioharnstoffbrücke zuordnen lässt (Abb. 3.69).^[203,204] Da für **41-72h** das N/S-Verhältnis bereits 2.21 beträgt, muss es neben der Ausbildung solcher Brücken noch weitere Abbauprodukte ausgehend vom Isothiocyanat geben. Vorstellbar ist, dass es zu einer Zersetzung zurück zum Amin kommt, wodurch der erhöhte Stickstoffgehalt erklärt werden könnte. Mit einem N/S-Verhältnis von 1.03 für **41-24h** kann davon ausgegangen werden, dass sich überwiegend die gewünschte funktionelle Gruppe auf dem Material befindet, wodurch dieses für weitere Modifikationen am geeignetsten erschien.

ERGEBNISSE & DISKUSSION

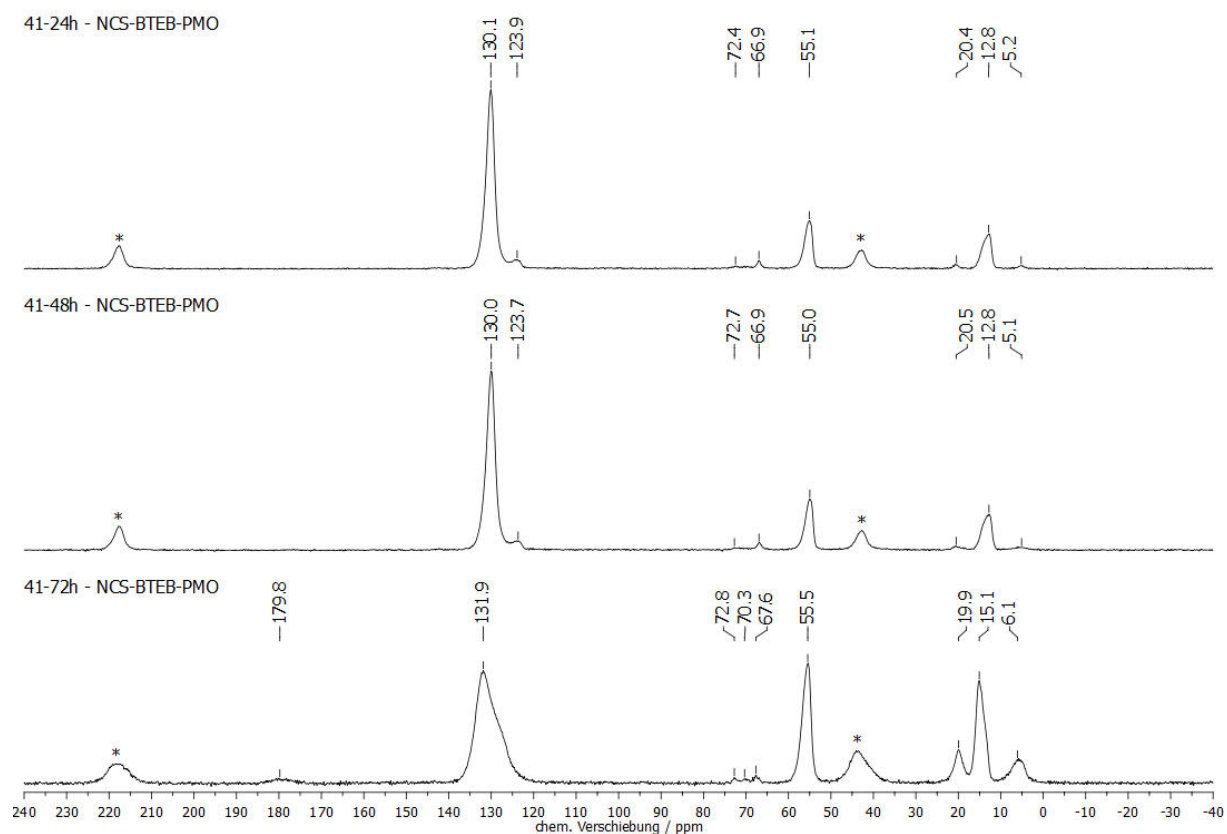


Abb. 3.69: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von **41** nach 24 (oben), 48 (Mitte) und 72 h (unten) Grafting. Rotationsseitenbanden sind mit * markiert.

Unter der Annahme, dass der leichte Überschuss an Stickstoff auf minimale Bildung von Thioharnstoffeinheiten zurückzuführen ist, ergibt sich eine Isothiocyanat-Beladung von $251 \mu\text{mol/g}$. **41-24h** (von nun an nur noch als **41** bezeichnet) wurde dann weitergehend mittels Physisorptionsmessung charakterisiert (Abb. 3.70).

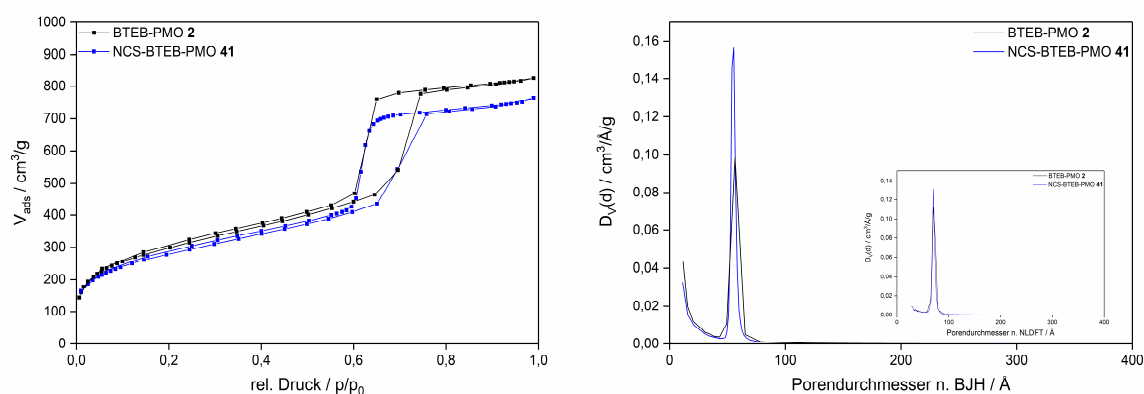


Abb. 3.70: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **2** und **41**.

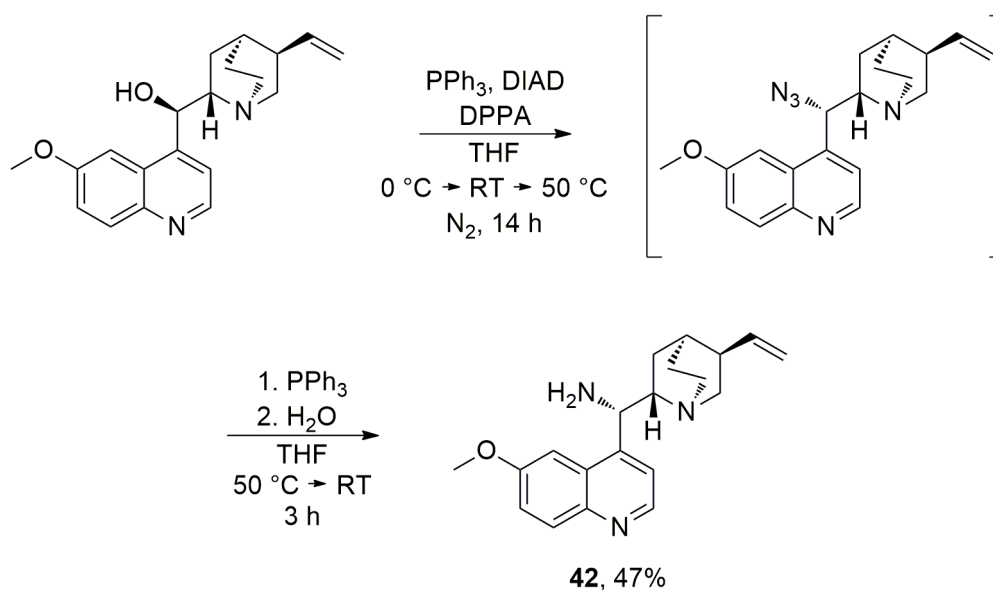
Die spezifische Oberfläche ist von $1066 \text{ m}^2/\text{g}$ für **2** auf $992 \text{ m}^2/\text{g}$ für **41** gesunken. Damit einher geht die Abnahme des Porendurchmessers von 5.63 auf 5.52 nm , sowie das verringerte Porenvolumen von $1.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ für **41**. Lediglich die Wandstärke nimmt, entgegen dem

allgemeinen Trend, von 9.77 nm auf 9.67 nm ab, was mit geringfügig destruktiven Effekten beim Graften zu begründen ist (Tabelle 3.21).

Tabelle 3.21: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **2** und **41** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

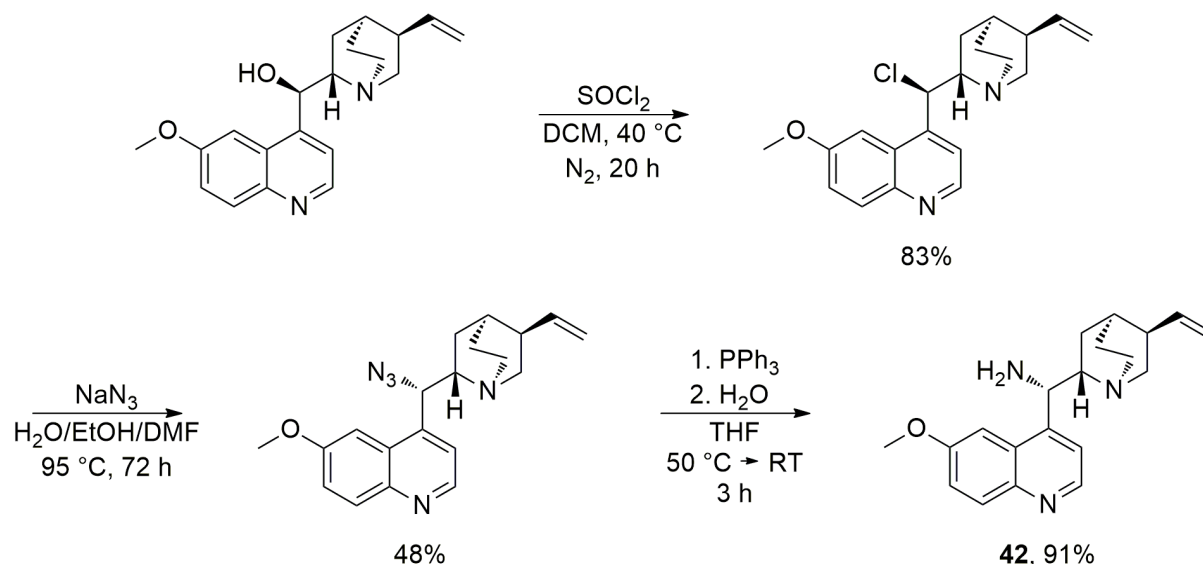
Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g
2	13.4	15.4	1.37	5.63	9.77	1066
41	13.2	15.2	1.24	5.53	9.67	992

Als zweiter Baustein wurde nun **42**, nach einer literaturbekannten Vorschrift, ausgehend von Chinin durch eine *Mitsunobu*-Reaktion in 47%iger Ausbeute synthetisiert (Schema 3.30).^[205]

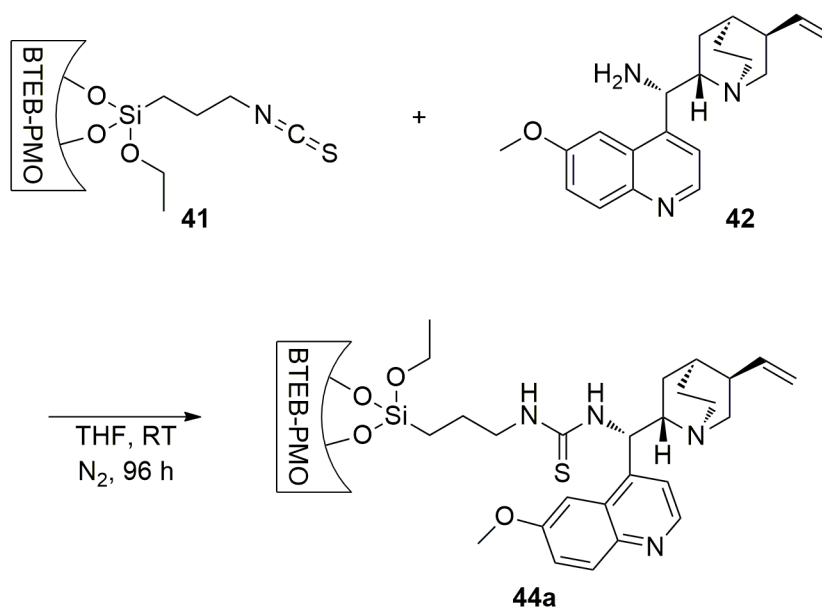


Schema 3.30: Synthese von **42** über eine *Mitsunobu*-Reaktion.^[205]

Alternativ dazu wurde eine Reaktionssequenz über eine Chlorierung von Chinin am C-9-Kohlenstoffatom, gefolgt von einer Azidbildung und einer Reduktion zum Amin getestet, um die vergleichsweise gefährlichen Reagenzien DIAD und DPPA aus Schema 3.30 zu umgehen (Schema 3.31).^[206,207] Jedoch zeigte sich, dass bei der *Mitsunobu*-Reaktion sowohl die Ausbeute mit 47% höher als auch der dort nötige Aufreinigungsaufwand niedriger ausfiel als bei der alternativen Route, die 36% über alle Stufen ergab, sodass sich letztlich auf die in Schema 3.30 vorgestellte Reaktion verlassen wurde.


 Schema 3.31: Alternative Synthese von **42**.^[206,207]

Im letzten Schritt galt es nun **42** mit **41** zu kuppeln, um das BTEB-PMO **44a** zu erhalten (Schema 3.32). Dies gelang mit einer der Literatur entnommenen Vorschrift zum Kuppeln von Isothiocyanaten mit Aminen.^[205]


 Schema 3.32: Kuppelungsreaktion von **42** mit **41** für den Erhalt des *epi*-Chinin-BTEB-PMOs **44a**.

Der Elementaranalyse folgend besitzt **44a** eine Beladung von 151 $\mu\text{mol/g}$ an thioharnstoffverbrücktem *epi*-Chinin. Die Reaktionsdauer wurde, bei einem Überschuss an **42**, dabei mit 96 h relativ lange gewählt, damit sichergestellt werden konnte, dass möglichst alle Isothiocyanatgruppen gekuppelt wurden. Das so erhaltene Organokieselgel **44a** zeigt im XRD-Diagramm die typischen Reflexe und damit die 2D-hexagonale Struktur mit $p6mm$ Symmetrie

(Abb. 3.71).^[127] Diese blieb über die beiden Modifikationsschritte erhalten, wie der Vergleich mit **2** und **41** zeigt.

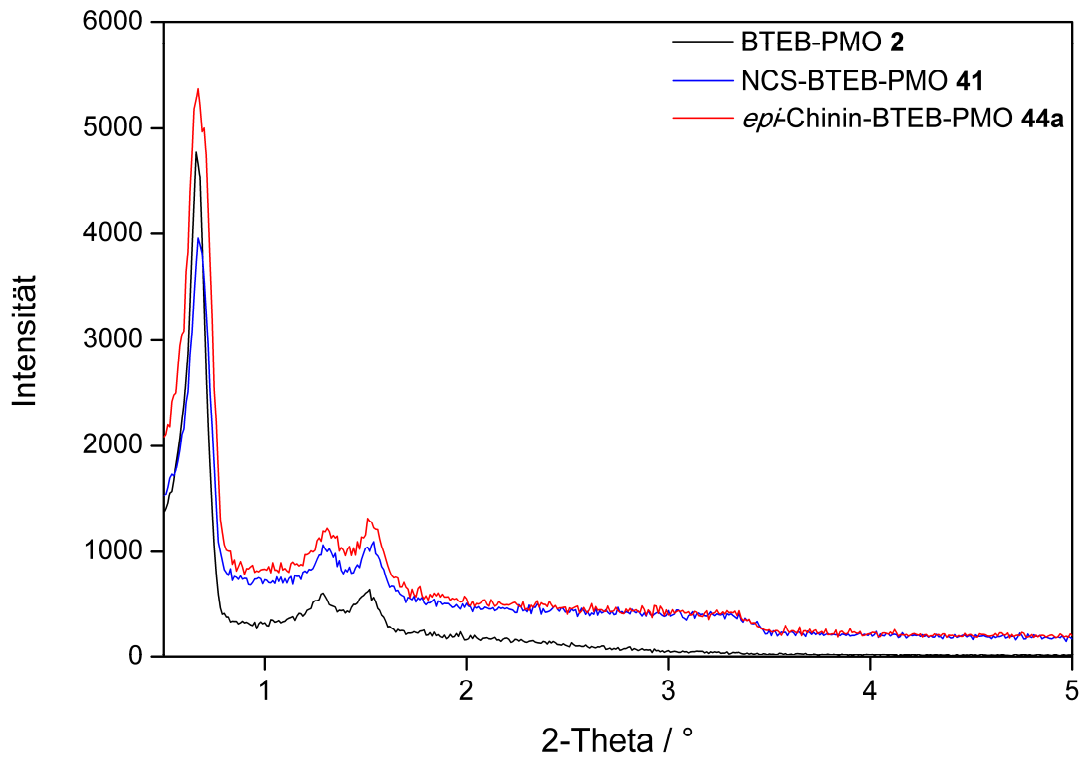


Abb. 3.71: Vergleich der XRD-Diagramme über die Funktionalisierung von **2** zu **44a**.

Im Vergleich der Physisorptionsmessungen (Abb. 3.72) ist zu erkennen, dass durch das Kuppeln im letzten Schritt sowohl die spezifische Oberfläche weiter um $180 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $812 \text{ m}^2/\text{g}$ als auch der Porendurchmesser um 0.17 nm und das Porenvolumen um $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ abnimmt (Tabelle 3.22).

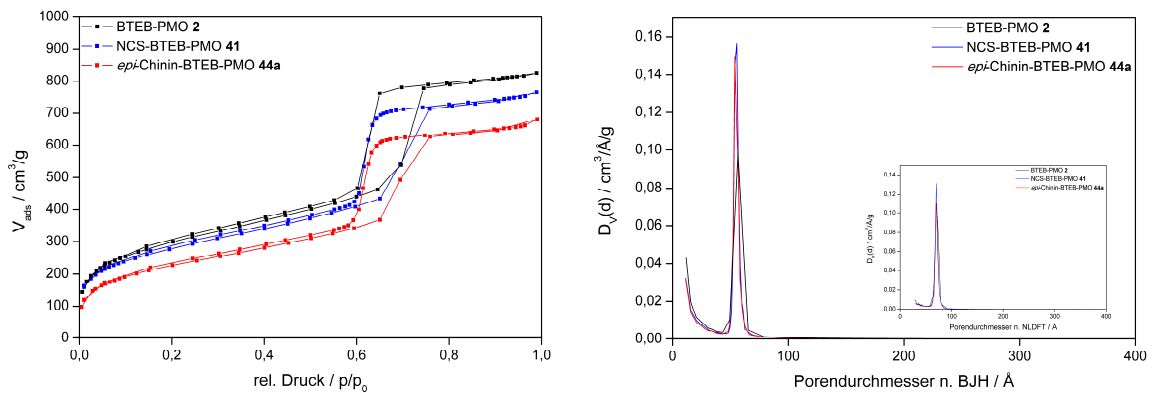


Abb. 3.72: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **2**, **41** und **44a**.

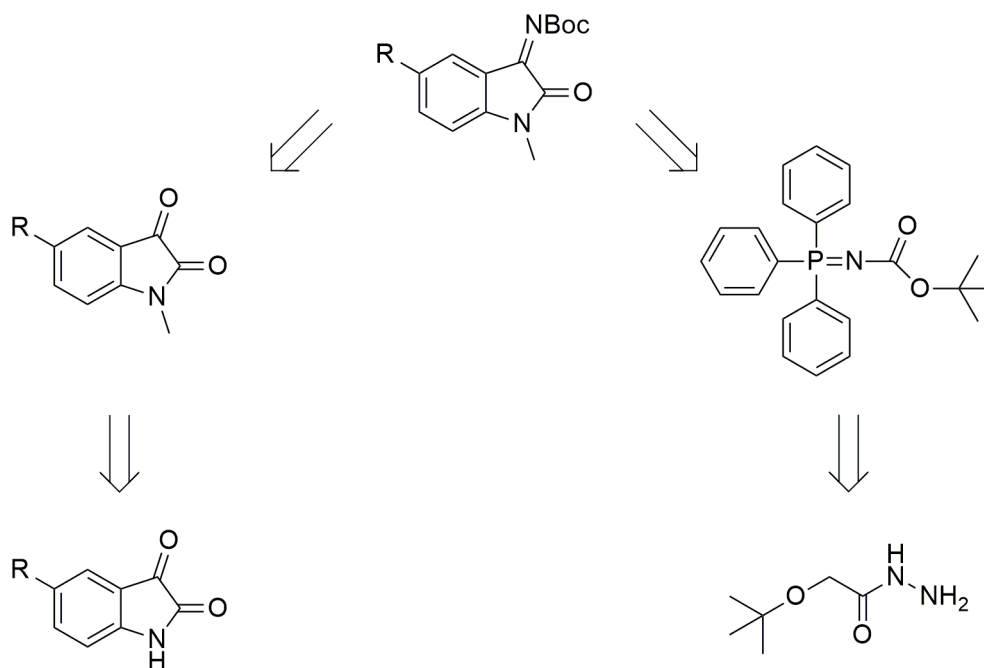
Die Wandstärke nimmt hier um 0.17 nm zu. Ein weiteres Zusammenbrechen des Porensystems bleibt demnach auf der einen Seite aus und auf der anderen trägt das Chinin durch seine Größe zu einer dickeren Wand bei.

Tabelle 3.22: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **2**, **41** und **44a** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm^3/g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m^2/g
2	13.4	15.4	1.37	5.63	9.77	1066
41	13.2	15.2	1.24	5.53	9.67	992
44a	13.2	15.2	1.15	5.36	9.84	812

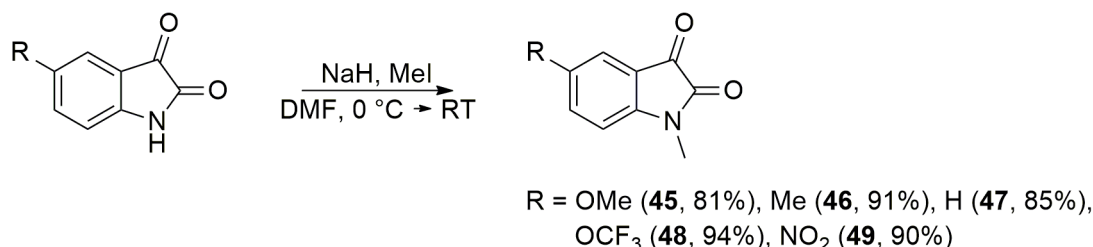
3.3.3 Darstellung von Ketiminen als prochirale Substrate für die Katalyse

Mit dem nun erhaltenen *epi*-Chinin-BTEB-PMO **44a** sollten im weiteren Verlauf diverse Ketimine mit verschiedenen elektronenziehenden oder -schiebenden Substituenten umgesetzt werden. Dazu mussten die unterschiedlich funktionalisierten Substrate zunächst synthetisiert werden. Die Retrosynthese legt dabei nahe, dass ausgehend von Isatinen, die Ketiminfunktionalität über ein Yliden eingeführt werden sollte (Schema 3.33).



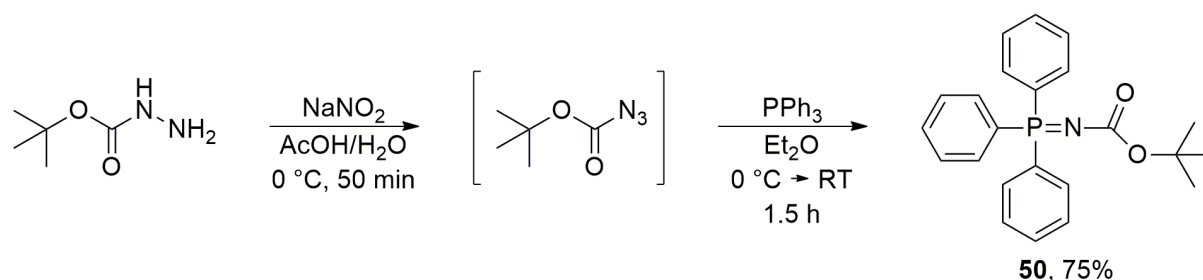
Schema 3.33: Retrosynthetischer Ansatz zur Darstellung prochiraler Ketimine als Substrate für die Katalyse.

Die Methylierung der Isatine zeigte sich als unverzichtbar, da sich ansonsten die Aufreinigung auf der Stufe der prochiralen Substrate als zu kompliziert erwies. Da Methylierungen von Aminen allgemein simple Reaktionen mit hohen Ausbeuten sind, wurde dieser zusätzliche Schritt bereitwillig in Kauf genommen. Die Methylierungen verliefen nach allgemeinen, literaturbekannten Vorschriften in Ausbeuten zwischen 81 und 94% (Schema 3.34).^[208,209]



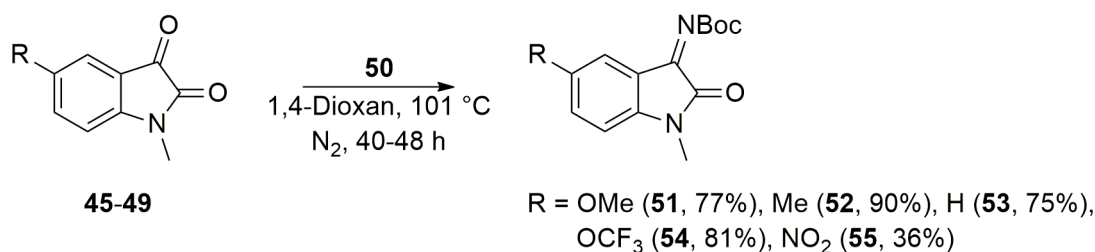
Schema 3.34: Allgemeine Methylierung zur Darstellung der funktionalisierten Isatine **45–49**.^[208,209]

Das Yliden **50** wurde in einer Aza-Wittig-Reaktion ausgehend von *t*-Butylcarbazat in 75% Ausbeute hergestellt (Schema 3.35).^[210] Die Reaktion verläuft dabei über ein hochreaktives Azid als Zwischenstufe, weshalb dieses ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt wurde.



Schema 3.35: Darstellung von **50** über eine Aza-Wittig-Reaktion.^[210]

Im Folgenden wurden die methylierten Isatine **45–49** mit **50** in einer Wittig-Reaktion zu den prochiralen Substraten **51–55** umgesetzt. Dies gelang mit Ausbeuten zwischen 36 und 90% (Schema 3.36).^[192,211]



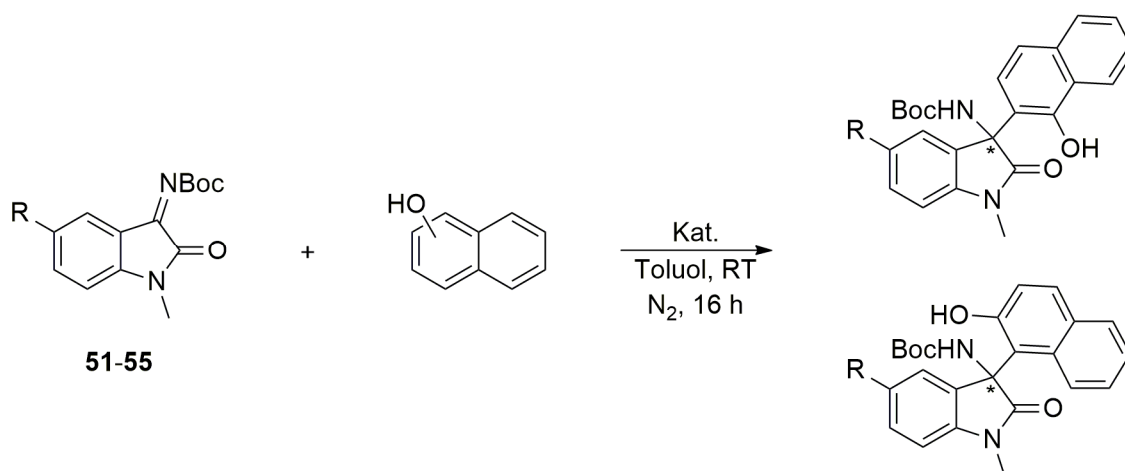
Schema 3.36: Allgemeine Darstellung der prochiralen Ketimine **51–55**.^[192,211]

Es fällt auf, dass das Nitro-Derivat **55** mit seiner geringen Ausbeute von 36% aus der Reihe fällt. Anhand der dünnschichtchromatographischen Analyse der Reaktionsmischungen wurde

ersichtlich, dass es gerade bei der Synthese von **55** zur Bildung einer Vielzahl an Nebenprodukten kam, welche die Ausbeute deutlich senkten. **55** deutet damit bereits für den späteren Verlauf eine hohe Reaktivität an.

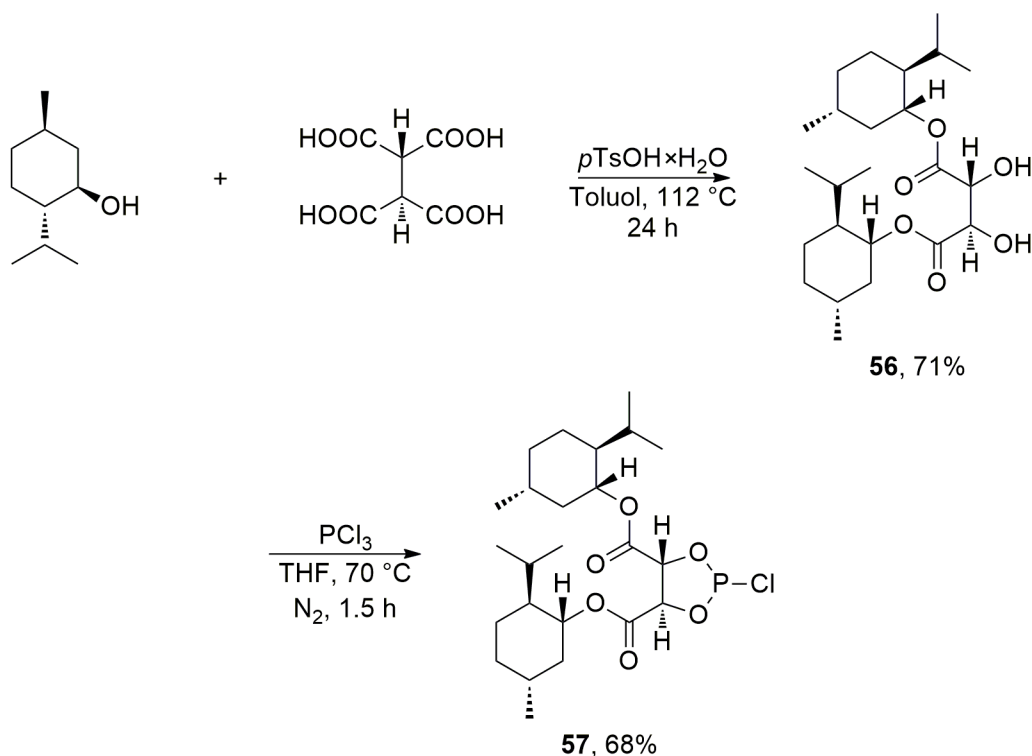
3.3.4 Katalytische Anwendung des *epi*-Chinin-BTEB-PMOs **44a**

Nachdem nun das funktionalisierte Organokieselgel **44a** und die Substrate **51–55** vorlagen, galt es, eine geeignete Testreaktion zu finden, deren Produkte mit den vorhandenen Analytikmöglichkeiten, auch im Hinblick auf ihre Enantiomerenreinheit, untersucht werden konnten. 2011 wurde von *Amberg et al.*, aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. J. Hartung, ein Phosphor-Shift-Reagenz publiziert, mit welchem es möglich ist, die Enantiomerenreinheit von Alkoholen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zu bestimmen.^[212] Da in der Literatur von homogen katalysierten Reaktionen von Isatin-abgeleiteten, *N*-Boc-geschützten Ketiminen mit Naphtholen, vermittelt durch modifizierte Chinolin-Alkaloide, berichtet wurde, wurden die Transformationen von **53** mit 1- und 2-Naphthol als erste Testreaktionen gewählt (Schema 3.37).



Schema 3.37: Katalytische Reaktion der Ketimine **51–55** (R = OMe, Me, H, OCF₃, NO₂) mit 1- oder 2-Naphthol.

Das Phosphor-Shift-Reagenz **57** wurde in einer zweistufigen Synthese, ausgehend von (-)-Menthol und L(+)-Weinsäure, synthetisiert.^[212] Dabei wurde zunächst das Tartrat **56** in 71%iger Ausbeute erhalten, welches dann mit Phosphortrichlorid zur Zielverbindung **57** umgesetzt und mit einer Ausbeute von 68% erhalten wurde (Schema 3.38).


 Schema 3.38: Darstellung des Phosphor-Shift-Reagenzes **57**.^[212]

Die durch **44a** vermittelte Umsetzung von **53** mit 1-Naphthol erwies sich dann aber als ungeeignete Testreaktion, da bereits die Blindreaktion einen vollständigen Umsatz aufweist bei einem *ee* von 12%. Mit **44a** ergibt sich ebenfalls ein vollständiger Umsatz bei einem leicht erhöhten *ee* von 18% (Tabelle 3.23).

 Tabelle 3.23: Umsätze von **53** mit 1-Naphthol (1 Äq. **53**, 1 Äq. 1-Naphthol, 5 mL/mmol Toluol (trocken), RT, 16 h). Der *ee*-Wert wurde mittels **57** bestimmt.

Katalysator	C / %	<i>ee</i> / %
-	>99	12
44a (1 mol-%)	>99	18

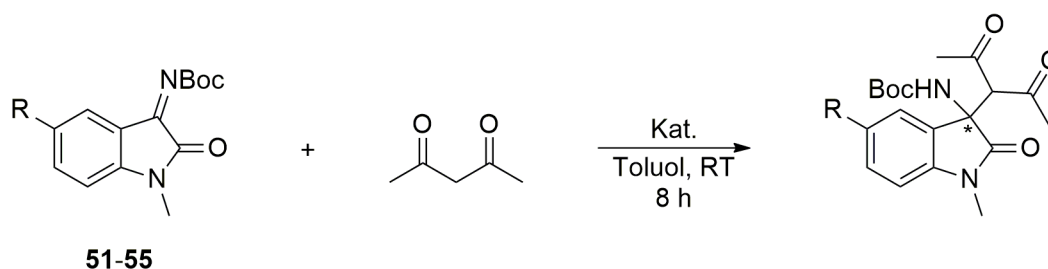
Neben dem viel zu hohen autokatalytischen Anteil ist es nun auch fraglich gewesen, ob **57** für die Bestimmung der Enantiomerenreinheit in dem gewählten Ansatz geeignet ist, da eine Blindreaktion keine Enantioselektivität aufweisen kann. Ein mögliches Problem des ³¹P-Reagenzes **57** ist die Entfernung des Stereozentrums von der Alkoholfunktion in Kombination mit dem Vorhandensein des Naphthol-Gerüsts. Zwar wurde in den Arbeiten von *Amberg* et al. auch ein Abstand von bis zu drei Kohlenstoffatomen beschrieben, jedoch nie über eine aromatische Funktionalität hinweg.^[212] Nichtsdestotrotz wurde noch die Umsetzung von **53** mit 2-Naphthol untersucht. Es zeigt sich anhand der Blindreaktion eine deutlich verringerte

Reaktivität, da der autokatalytische Anteil in diesem Fall 48% beträgt bei einem *ee* von 32%. Wird **44a** als Katalysator zugesetzt, steigt der Umsatz auf 86% mit einem *ee* von 47% (Tabelle 3.24). Die geringere Reaktivität von 2-Naphthol im Vergleich zu 1-Naphthol in der *Mannich*-Reaktion gegenüber Ketiminen beschrieben 2015 auch *Montensinos-Magraner et al.*^[194]

Tabelle 3.24: Umsätze von **53** mit 2-Naphthol (1 Äq. **53**, 1 Äq. 2-Naphthol, 5 mL/mmol Toluol (trocken), RT, 16 h). Der *ee*-Wert wurde mittels **57** bestimmt.

Katalysator	C / %	<i>ee</i> / %
-	48	32
44a (1 mol-%)	86	47

Dabei handelt es sich immer noch um eine ungeeignete Testreaktion, allerdings lässt sich ein begünstigender Einfluss von **44a**, sowohl im Hinblick auf die Aktivität als auch die Selektivität, feststellen. Da sich **57** für die Bestimmung von *ee*-Werten hier als unbrauchbar herausstellte, wurde die Beschränkung auf Alkohole aufgehoben und sich 2,4-Pentandion als neuem Nucleophil zugewandt (Schema 3.39).



Schema 3.39: Katalytische Reaktion der Ketimine **51–55** (R = OMe, Me, H, OCF₃, NO₂) mit 2,4-Pentandion.

Auch solche Umsetzungen wurden mit homogenen, Chinolin-Alkaloid-abgeleiteten Katalysatoren von *Yan et al.* 2012 und *Rao et al.* 2016 beschrieben, sodass zu den Zielverbindungen literaturbekannte Drehwerte vorlagen, welche für einen Vergleich mit den eigenen Ergebnissen herangezogen werden konnten.^[192,196] Um auch eine weitere unabhängige Analysemethode an der Hand zu haben, sollten die Produkte auch mit dem Eu-Shift-Reagenz Eu(HFC)₃ untersucht werden. Die Dion-Einheit stellt dabei eine ideale Bindungstasche für das Europium bereit, sodass eine *ee*-Bestimmung über ¹H-NMR-Spektroskopie möglich sein sollte (Abb. 3.73).

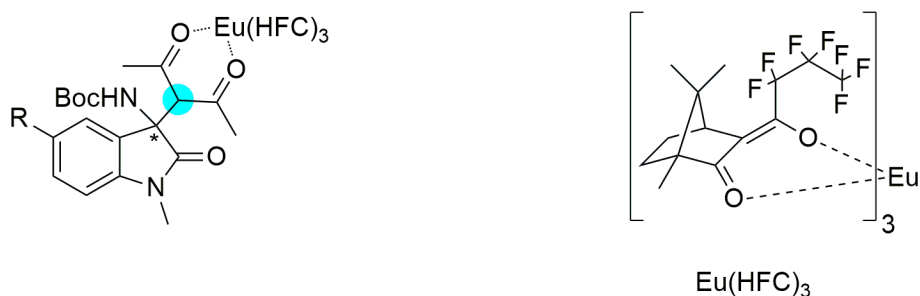


Abb. 3.73: Theoretisch mögliche Koordination des Eu-Shift-Reagenzes an eine Dion-Einheit (links) und das Eu-Shift-Reagenz als Ganzes (rechts).

Dabei sollte sich das Proton, welches sich in Abb. 3.73 an der türkis markierten Stelle befindet, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, bei Vorhandensein zweier Enantiomere, unterscheiden lassen.

Auch hier wurde **53** als erstes Substrat eingesetzt, um die Tauglichkeit der Reaktion zu untersuchen und die Bedingungen der Umsetzung festzulegen. Wie Tabelle 3.25 zu entnehmen ist, kann bei einer Reaktionszeit von 8 h unter Verwendung von 5 mol-% **44a** ein Umsatz von 97% detektiert werden.

Tabelle 3.25: Umsätze von **53** mit 2,4-Pentandion unter Variation der Katalysator-Menge **44a** (1 Äq. Ketimin, 10 mL/mmol_{Ketimin} 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol, RT, 8 h). Der *ee*-Wert wurde mittels $\text{Eu}(\text{HFC})_3$ bestimmt.

mol-% 44a	C / %	<i>ee</i> / %
-	n.d.	-
1	27	-
2	60	-
5	97	84

Um einen Vergleich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die Messung eines Drehwerts zu ermöglichen, wurde das Katalyseprodukt mit $\text{R} = \text{H}$ isoliert und charakterisiert (**60**). Dabei wurde die Reaktionszeit auf 24 h erhöht, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Die Aufarbeitung zum Erhalt einer analysenreinen Verbindung gestaltete sich hierbei sehr einfach. Nach Beendigung der Reaktion musste lediglich der heterogene Katalysator mit einem Spritzenfilter abgetrennt und die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum zur Gänze getrocknet werden, um alle flüchtigen Komponenten zu entfernen. In Abb. 3.74 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **60** mit dem der Reaktionsmischung nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{HFC})_3$ gezeigt. Das Proton an der Dioxopentanyl-Einheit wird durch die Koordination von $\text{Eu}(\text{HFC})_3$ Richtung Tieffeld verschoben, da es zu einer Entschirmung des besagten Protons kommt, und es zeigt sich dabei

die zuvor beschriebene Aufteilung der beiden Enantiomere (Abb. 3.8). Die Integration der beiden grundliniengetrennten Peaks liefert dann, nach bekannter Rechnung, den *ee*-Wert von 84%.

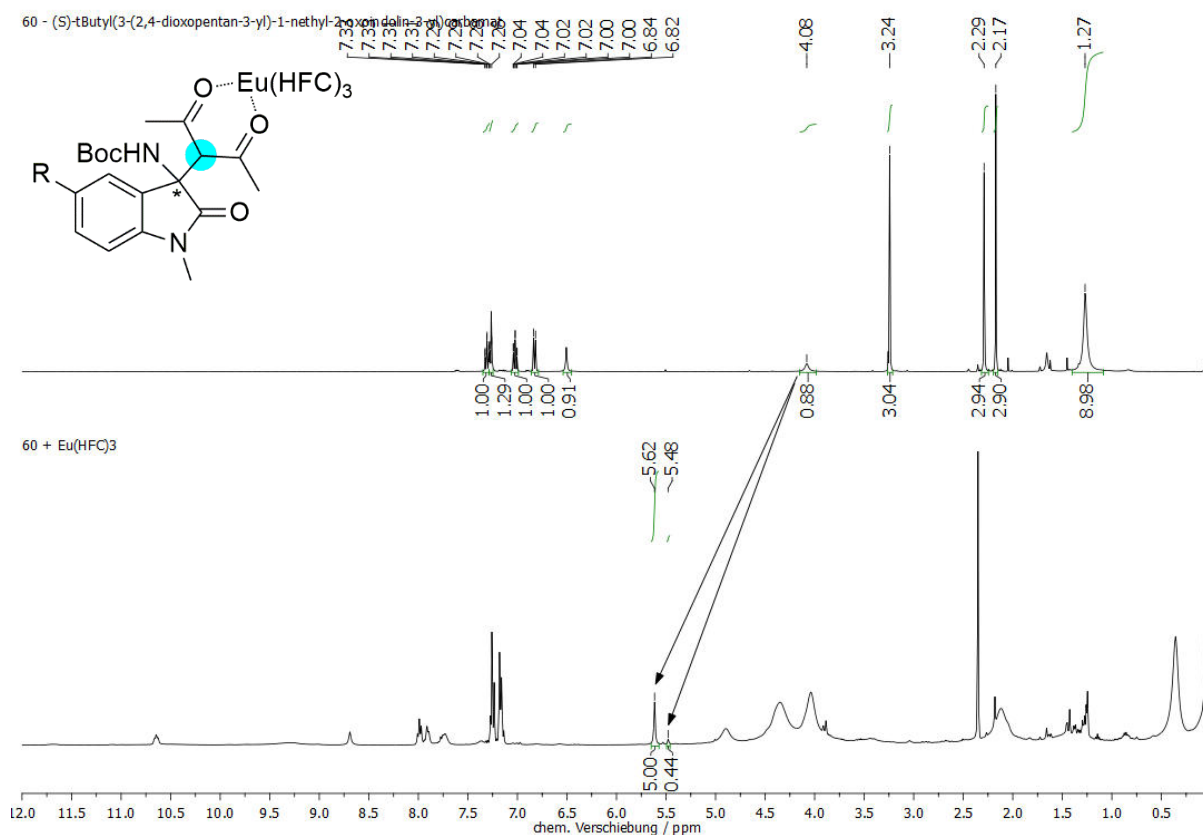
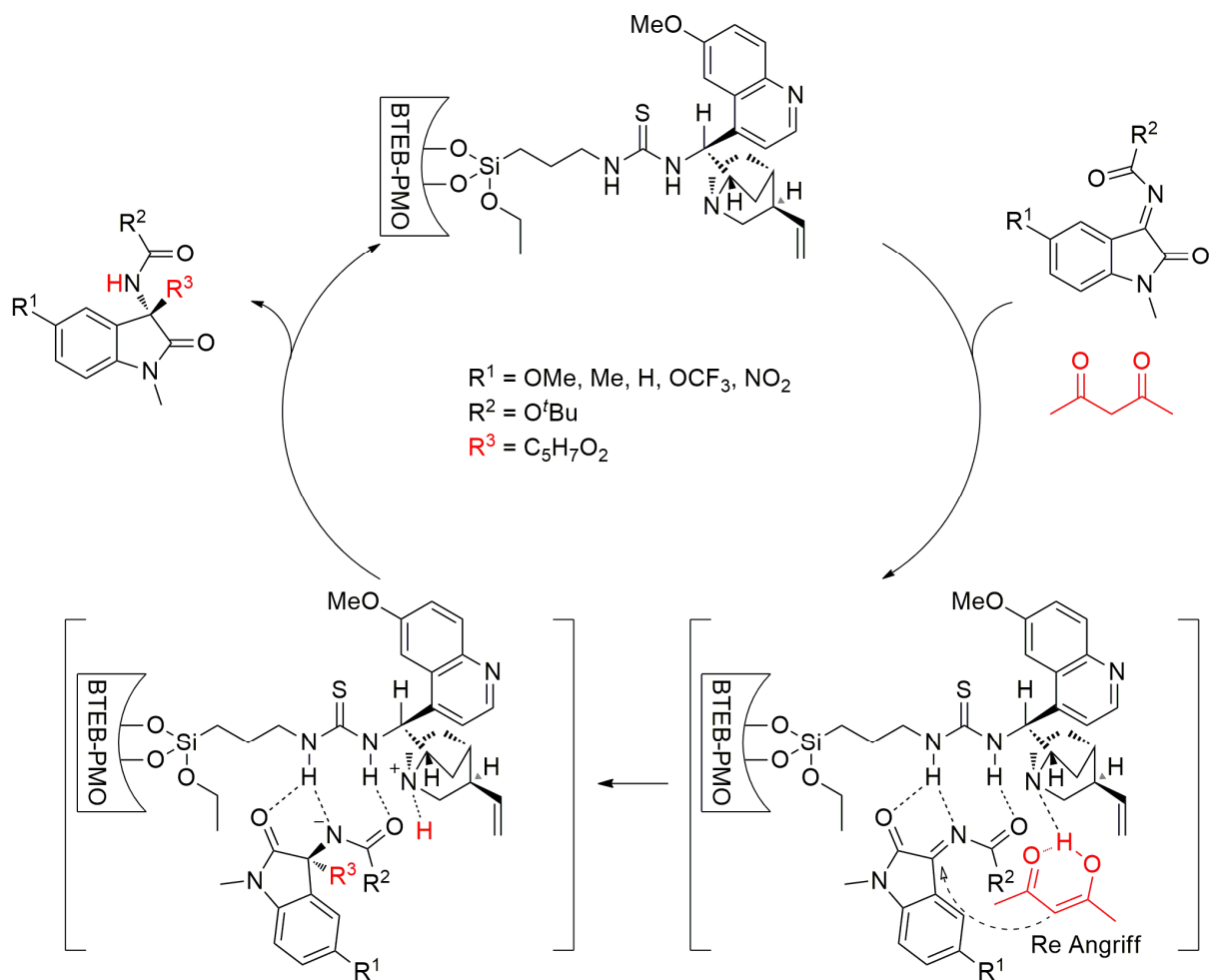


Abb. 3.74: $^1\text{H-NMRs}$ (CDCl_3 , 400 MHz, RT) von **60** ohne (oben) und mit Zusatz von $\text{Eu}(\text{HFC})_3$ (unten).

Der so erhaltene *ee*-Wert wurde durch einen Vergleich mit einem literaturbekannten Drehwert gestützt.^[196] So konnte die (*S*)-Konfiguration festgelegt werden, die sich auch aus dem Katalysezyklus ergibt (Schema 3.40). Dabei koordiniert das Ketimin über drei Wasserstoffbrücken an die Thioharnstoff-Brücke und das 2,4-Pentandion, in seiner Enol-Form, an die Quinuclidinuntereinheit des *epi*-Chinins, wodurch eine räumliche Vororganisation der Substrate zueinander gegeben ist. Zudem geht eine Aktivierung der beiden Substrate mit der Koordination einher. Das Ketimin wird durch die Wasserstoffbrücken am Kohlenstoff des Imins elektrophiler, während das 2,4-Pentandion am α -Kohlenstoff nucleophiler wird. In der Folge kommt es zu einem nucleophilen Re-Angriff des 2,4-Pentandions an das Ketimin. Das Stickstoffatom der ehemaligen Imin-Einheit trägt nun eine negative Ladung, während die Quinuclidinuntereinheit protoniert vorliegt. Im nächsten Schritt wird das Proton auf das negativ geladene Stickstoffatom übertragen und das Produkt kann letztendlich freigesetzt werden. Die Blindreaktion liefert keinen Umsatz, sodass diesmal sowohl der Umsatz als auch die Selektivität rein auf **44a** zurückzuführen sind.



Schema 3.40: Allgemeiner Katalysezyklus der *Mannich*-Reaktion der Ketimine **51–55** mit 2,4-Pentandion, vermittelt durch das thioharnstoffverbrückte *epi*-Chinin-BTEB-PMO **44a**.

Anhand dieser Reaktion wurde zudem die Aktivität der Katalysatorvorstufen getestet (Tabelle 3.26).

Tabelle 3.26: Umsätze von **53** mit 2,4-Pentandion mit den Katalysatorvorstufen **2** und **41** (1 Äq. Ketimin, 10 mL/mmol_{Ketimin} 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol, 33 mg PMO, RT, 8 h).

Material	C / %
2	6
41	2

Das reine Grundgerüst **2** zeigt lediglich einen Umsatz von 6%, während das mit Isothiocyanatgruppen versehene PMO **41** 2% des Produkts liefert. Die Aktivitäten der Vorstufen sind demnach gering. Auf die Selektivität bezogen sollte sich der negative Einfluss ebenfalls in Grenzen halten, da der *ee*-Wert zwar äußerst sensibel auf racemische Anteile reagiert, jedoch bei dem hier beobachteten Umsatz von 2% bedacht werden muss, dass in der

folgenden Funktionalisierung mit **42** der Großteil der Isothiocyanatgruppen umgesetzt worden sein sollte, sodass der Anteil an umgesetztem Substrat durch ebendiese Gruppen noch deutlich geringer ausfallen sollte. Andererseits wurde anhand der Elementaranalyse von **41** zuvor vermutet, dass möglicherweise bereits Thioharnstoffbrücken, aufgrund von Nebenreaktionen beim Graften, vorhanden sein könnten, sodass die beobachtete Aktivität zum Teil auch auf solche Spezies zurückzuführen sein könnte.

Nachdem mit der Umsetzung von **53** mit 2,4-Pentandion eine geeignete Testreaktion gefunden wurde und diese mit exzellenter Ausbeute und sehr guter Enantioselektivität verlief, wurden die anderen im Vorfeld synthetisierten Substrate unter den vorgestellten Bedingungen eingesetzt (Tabelle 3.27). Auch hier wurden die Katalyseprodukte mit R = OMe (**58**), Me (**59**), OCF₃ (**61**) und NO₂ (**62**) nach zuvor vorgestellter Vorschrift synthetisiert, um die Messung von Drehwerten für den Vergleich mit Literaturwerten zu ermöglichen.

Tabelle 3.27: Umsätze von **51**, **52**, **54** und **55** mit **44a** als Katalysator (1 Äq. Ketimin, 10 mL/mmol_{Ketimin} 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol, 5 mol-% **44a**, RT, 8 h). Der *ee*-Wert wurde mittels Eu(HFC)₃ bestimmt.

R	C / %	<i>ee</i> / %
OMe	80 (n.d.) ^a	95
Me	73 (n.d.) ^a	86
OCF ₃	98 (2) ^a	82
NO ₂	98 (7) ^a	69

^a Umsätze der jeweiligen Blindreaktionen in Klammern.

Unter Einbeziehung der Ergebnisse für R = H ist ein elektronischer Trend, sowohl bei der Aktivität als auch der Selektivität, erkennbar. Während die Umsätze für die elektronenschiebenden Substituenten OMe und Me mit 80 beziehungsweise 73% geringer als bei dem Referenzsystem ausfallen, liegen sie bei den elektronenziehenden Substituenten OCF₃ und NO₂ mit jeweils 98% leicht höher. Bei den Ketiminen mit elektronenziehenden Substituenten werden sogar geringe Umsätze bei den Blindreaktionen beobachtet (Tabelle 3.27). Der Grund dafür wird mit einem Blick auf den Übergangszustand in Abb. 3.75 deutlich.

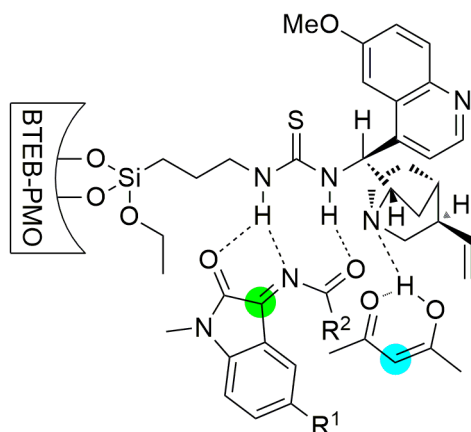


Abb. 3.75: Übergangszustand der koordinierten Substrate (elektrophiles Zentrum in grün, nucleophiles Zentrum in türkis).

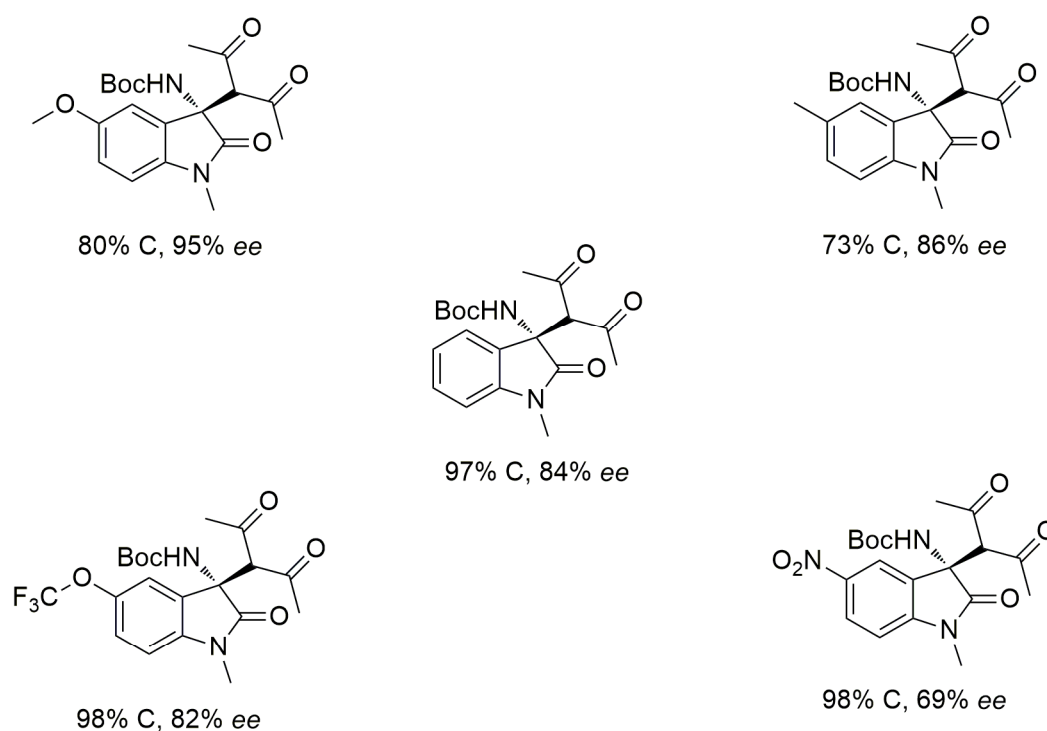
Da das prochirale Zentrum des Substrats, wie bereits beschrieben, nucleophil vom 2,4-Pentandion angegriffen wird, führt eine Erhöhung der Elektronendichte durch elektronenschiebende Substituenten zu einer verringerten Reaktivität des jeweiligen Ketamins, während eine Verringerung der Elektronendichte durch elektronenziehende Substituenten zu einer erhöhten Reaktivität führt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den gezeigten Selektivitäten. Wenn, wie im Fall von $R = \text{OMe}$, ein desaktiviertes Substrat vorliegt, werden zwingend beide Komponenten des Katalysators benötigt. Nur wenn das Ketimin an der Thioharnstoffbrücke und das Dion an der Quinuclidinuntereinheit des *epi*-Chinins aktiviert wird, kann die Reaktion zwischen beiden Substraten ablaufen. Da sich aus der jeweiligen Aktivierung auch eine Vororganisation der Substrate ergibt, führt dies zu der hohen Selektivität mit einem *ee* von 95%. Für ein aktiviertes Substrat, wie mit $R = \text{NO}_2$, reicht hingegen die Koordination eines der beiden Substrate bereits aus, um die Reaktion ablaufen zu lassen, neben dem Fall, dass beide aktiviert werden. Durch die fehlende Vororganisation der beiden Substrate geht auch die Selektivität verloren, sodass sich der detektierte *ee*-Wert deutlich auf 69% verringert.

Die Regenerierbarkeit des Katalysators **44a** wurde ebenfalls untersucht, wobei das Material nach der bereits in Kapitel 3.1.5 vorgestellten Aufarbeitung behandelt wurde (Tabelle 3.28).

Tabelle 3.28: Überblick über die Regenerierbarkeit von **44a** anhand der *Mannich*-Reaktion von **53** mit 2,4-Pentandion (1 Äq. Ketimin, 10 mL/mmol_{Ketimin} 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol, 5 mol-% **44a**, RT, 8 h).

Zyklus	C / %	ee / %	regen. Kat. / %
1	97	84	91
2	83	85	95
3	87	83	>99

Es konnten dabei gute Ergebnisse im Hinblick auf Aktivität, Selektivität und zurückgewonnene Katalysatormenge erhalten werden. Die Aktivität sinkt nach dem ersten Zyklus leicht auf 83%, während die Selektivität nahezu gleichbleibt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass ein Teil der Poren durch verbleibende Edukt- und Produktreste verstopft wurde, sodass ein Teil der aktiven Zentren nicht mehr zugänglich ist. Auf die Selektivität hat dies jedoch keinen Einfluss. Die zusammengefassten Ergebnisse der Katalyse, der bis hierhin untersuchten Reaktionen, finden sich in Abb. 3.76.



Regenerierbarkeit

97(84)% / 83(85)% / 87(83)%
 anhand d. *Mannich*-Reaktion
 mit **53**

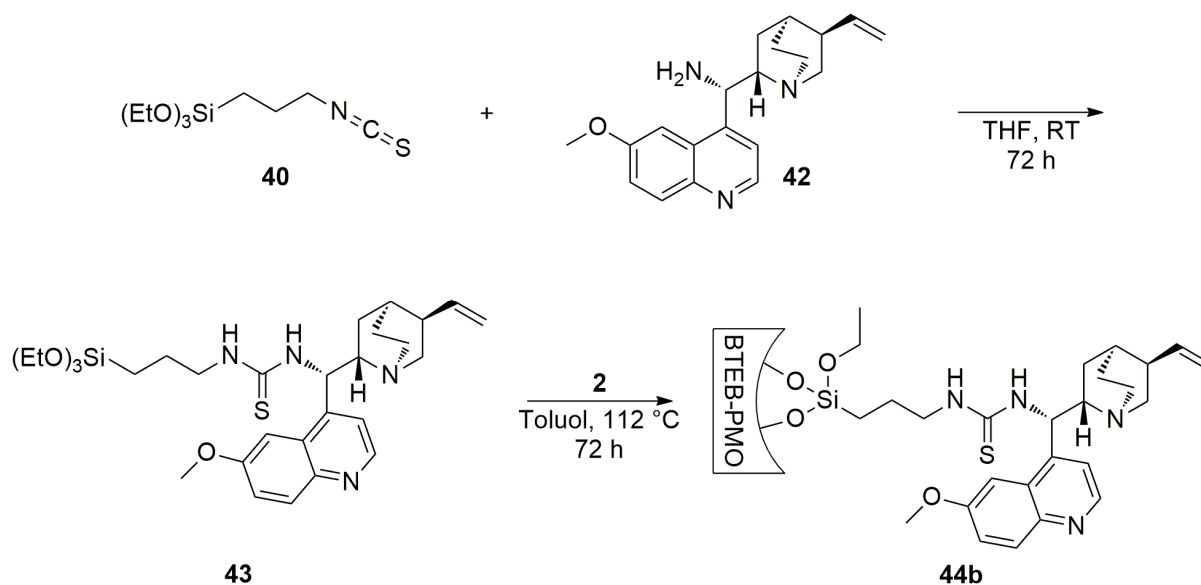
Test auf Aktivität d. Vorstufen

6% bei **2** (33 mg), 2% bei **41** (33 mg)

Abb. 3.76: Übersicht über die Ergebnisse in der *epi*-Chinin-vermittelten enantioselektiven Katalyse mit 5 mol-% **44a** als Katalysator bei Raumtemperatur und 8 h Reaktionszeit.

3.3.5 Alternative Route für den Erhalt des *epi*-Chinin-BTEB-PMOs **44b**

Um die Selektivität des Katalysatorsystems zu erhöhen, wurde anschließend ein weiterer Ansatz getestet, bei dem der Isothiocyanat-Linker **40** zunächst mit dem Aminchinin **42** zu **43** gekuppelt wurde, um dann auf das Grundgerüst **2** ge-graftet zu werden (Schema 3.41).



Schema 3.41: Alternative Synthese eines *epi*-Chinin-BTEB-PMOs bei der zunächst **40** mit **42** gekuppelt wird, um dann auf **2** ge-graftet zu werden.

Das Ziel dieses Ansatzes war es, dass nur intakte thioharnstoffverbrückte Chinine auf dem Material vorhanden sein sollten, und nicht noch eventuell nicht umgesetzte Isothiocyanate oder rein auf dem Material adsorbierte *epi*-Chinin-Einheiten. Dies sollte dann zu einer weiteren Erhöhung der *ee*-Werte führen. Das so erhaltene Organokieselgel **44b** besitzt eine Beladung von 711 $\mu\text{mol/g}$ an Chinin-Zentren und damit eine um 560 $\mu\text{mol/g}$ höhere im Vergleich zu **44a**. Der Unterschied ist damit zu begründen, dass bei der Route, die zu **44a** führte, der Graftingprozess der Isothiocyanatgruppen nur für 24 h ausgeführt wurde, da es ansonsten zu einer Zersetzung der funktionellen Gruppe kam. Bei **44b** können sich die Isothiocyanatgruppen während des Graftens nicht mehr zersetzen, da diese bereits mit dem Chinin verknüpft sind. **44b** zeigt im XRD-Diagramm die übliche 2D-hexagonale Struktur, welche durch die Modifikation mit **43** nicht angegriffen wurde (Abb. 3.77). Aufgrund der hohen Beladung ist jedoch eine Verringerung der Signalintensität zu beobachten.

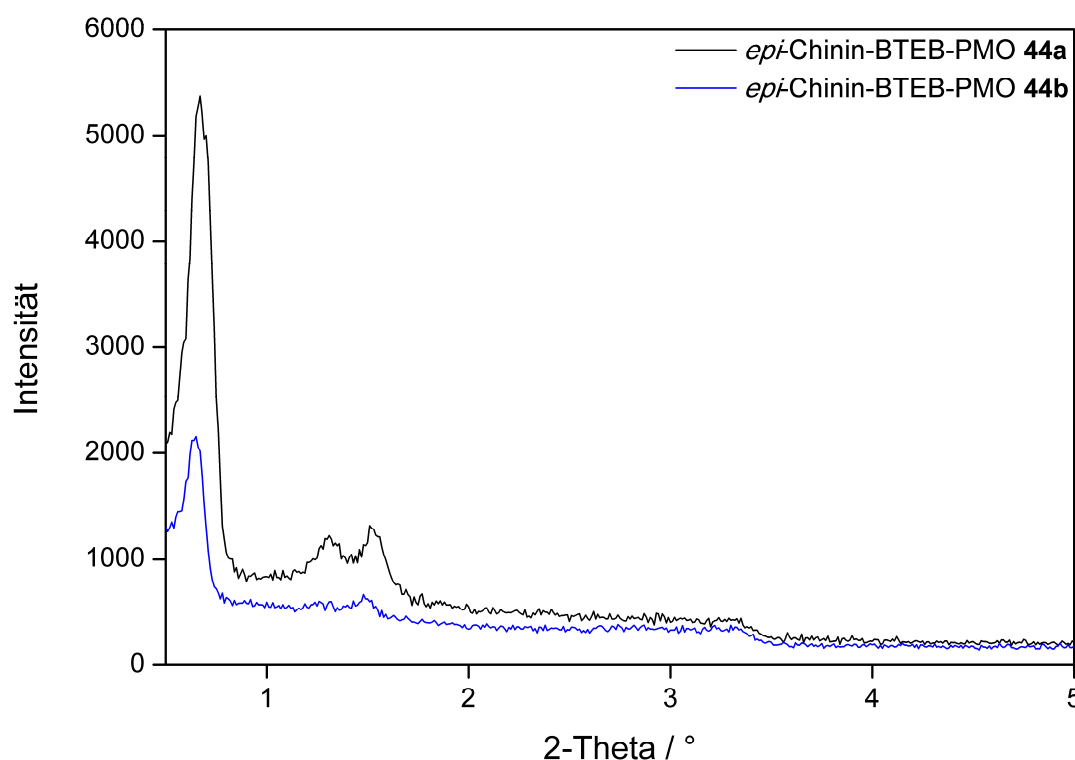


Abb. 3.77: Vergleich der XRD-Diagramme der beiden *epi*-Chinin-BTEB-PMOs **44a** und **44b**.

Diese stark erhöhte Beladung an Funktionalitäten führt in den Physisorptionsmessungen (Abb. 3.78) zu einer deutlich verringerten Oberfläche von $292 \text{ m}^2/\text{g}$ für **44b** im Vergleich zum PMO **44a**, bei dem die Oberfläche noch $812 \text{ m}^2/\text{g}$ betrug. Auch der Porendurchmesser fällt für **44b** mit 3.82 nm geringer aus als für **44a** mit 5.36 nm . Der Trend des stark gefüllten Porensystems lässt sich auch anhand des geringen Porenvolumens von $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ und der Wandstärke von 13.8 nm ablesen (Tabelle 3.29).

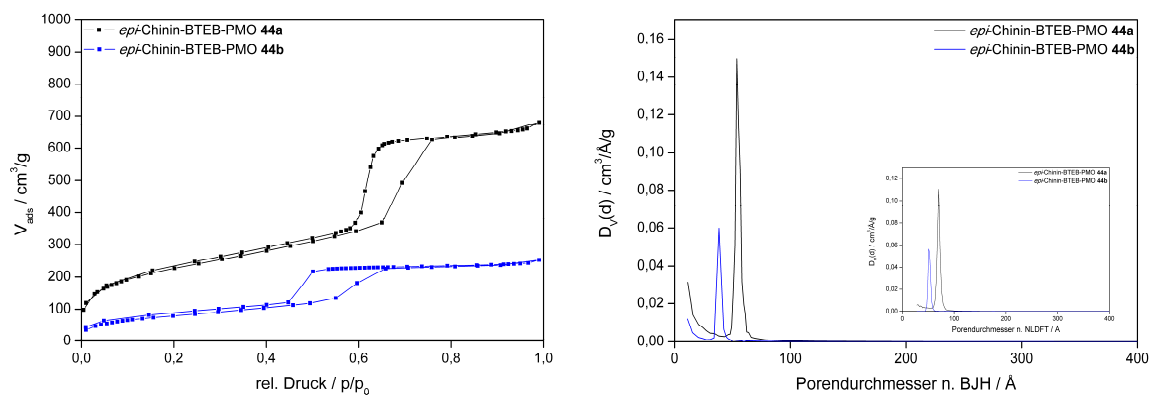


Abb. 3.78: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDT (rechts) von **44a** und **44b**.

Tabelle 3.29: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **44a** und **44b** (d_{100} ist der $d(100)$ Abstand, a_0 ist der Zellparameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	d_{100} / nm	a_0 / nm	$V_{p(BJH)}$ / cm ³ /g	$D_{p(BJH)}$ / nm	w_t / nm	$A_{spez(BET)}$ / m ² /g
44a	13.2	15.2	1.15	5.36	9.84	812
44b	15.2	17.6	0.44	3.82	13.8	292

Das Material **44b** wurde letztlich in der Umsetzung von **53** mit 2,4-Pentandion getestet, um einen Vergleich zu der Aktivität von **44a** zu ermöglichen (Tabelle 3.30).

Tabelle 3.30: Umsätze von **53** mit 2,4-Pentandion mit verschiedenen eingesetzten Mengen an Katalysator **44b** (1 Äq. Ketimin, 10 mL/mmol_{Ketimin} 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol, RT, 8 h). Der *ee*-Wert wurde mittels Eu(HFC)₃ bestimmt.

mol-% 44a	C / %	<i>ee</i> / %
5	20	-
20	55	-
35	70	20

Es ist zu erkennen, dass sowohl die Aktivität, von 97% Umsatz mit **44a** auf 20% mit **44b**, als auch die Selektivität stark gesunken sind. Es war eine Erhöhung auf 35 mol-% **44b** nötig, um einen Umsatz von 70% zu erreichen. Dabei zeigt sich zudem ein geringer *ee*-Wert von 20%. Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus der Größe des eingesetzten Linkers **43**, der nicht so gut in die Poren diffundieren kann, wie das für **40** der Fall war. Dies führt dazu, dass sich die thioharnstoffverbrückten *epi*-Chinine, vor allem am Poreneingang, agglomerieren und das Porensystem verstopfen, was im Einklang mit der geringen spezifischen Oberfläche von 292 m²/g steht. Die so gehinderte Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren sollte aber lediglich die Umsätze senken und nicht die Selektivität des Katalysators. Das wiederum könnte sich dadurch erklären lassen, dass sich, durch die relative Nähe einzelner Funktionalitäten untereinander, Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Thioharnstoff-Einheiten ausbilden, wodurch diese nicht mehr für die Koordination von **53** zur Verfügung stehen. Es findet also nur noch eine einseitige Aktivierung des 2,4-Pentandions an der Quinuclidinuntereinheit statt, was die Umsetzung der beiden Substrate miteinander zwar ermöglicht, nicht jedoch die Weitergabe stereochemischer Informationen. Diese Kombination aus erschwertem Zugang und

Wechselwirkungen der aktiven Zentren untereinander kann schließlich zu den beobachteten Ergebnissen führen. Im abschließenden Vergleich von **44a** und **44b** ist damit **44a** klar zu bevorzugen, da sich durch die geringere Beladung eine feinere Verteilung der aktiven Zentren und daraus resultierend eine bessere Zugänglichkeit für die Substrate ergibt.

3.4 V(Al)-BTEB-PMOs für die Epoxidierung von Olefinen

3.4.1 Stand der Forschung

In Gerüststrukturen eingebautes Vanadium für die Anwendung in der Katalyse wurde in den letzten beiden Jahrzehnten ausführlich erforscht. Dabei wurden hexagonale, mesoporöse Kieselgele, sogenannte HMS-Materialien, als Träger vorwiegend in der oxidativen Dehydrierung von Pentan oder n-Butan eingesetzt, um einen vereinfachten Zugang zu Olefinen zu erhalten.^[213,214] Dabei zeigte sich inkorporiertes Vanadium als äußerst aktives Übergangsmetall. Bei den katalytisch aktiven Spezies handelt es sich um monomere, tetraedrisch koordinierte VO_x-Einheiten, oder auch um eindimensionale Oligomere (Abb. 3.79). Zwei- oder dreidimensionale polymere Strukturen sind im Vergleich weniger aktiv und unselektiv aufgrund der verringerten Zugänglichkeit von Substraten zu solchen Agglomeraten.^[213–215]

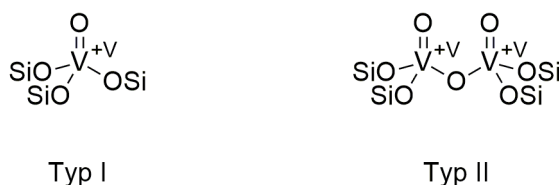
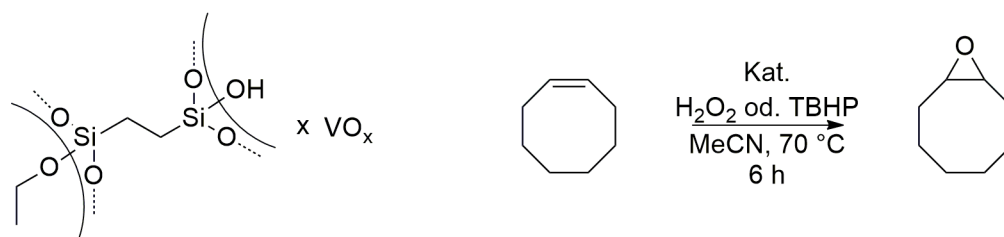


Abb. 3.79: Typ I und Typ II der aktiven, tetragonalen V^{+V}-Spezies, eingebaut in die Gerüststruktur eines Trägermaterials.^[213–215]

Es zeigte sich, dass eine Direktsynthese solcher V-haltiger Kieselgele einer nachträglichen Imprägnierung der reinen Trägermaterialien vorzuziehen ist, da es dabei zu einer feineren Verteilung des Übergangsmetalls im Material kommt und somit zu einer erhöhten Aktivität.^[213–218] Neben HMS- und MSM-Materialien wurden in dieser Hinsicht auch MCM-41-basierte Katalysatoren entwickelt, welche neben dem Einsatz in ODH-Reaktionen auch in Oxidationsreaktionen getestet wurden.^[216–219] So berichteten *Selvam* et al. 2005 von einem V-MCM-41-Katalysator in der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol mit wässrigem H₂O₂ als Oxidationsmittel. Als Nebenprodukt fiel dabei in geringen Mengen Cyclohexanon an.^[217] Ebenfalls wurde Vanadium in MCM-48- und SBA-15-Gerüste inkorporiert und in ODH-Reaktionen und Epoxidierungen getestet.^[220–223] *Bulánek* et al. zeigten dabei 2012, dass SBA-15 als Träger MSM, SBA-16 und MCM-48 in der oxidativen Dehydrogenierung von Propan überlegen ist.^[223] *Shylesh* et al. publizierten 2007 ein V-haltiges, SBA-15-basiertes, ethylenverbrücktes PMO, welches sich in der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten effizienter zeigte als ein analog synthetisierter V-MCM-41-Katalysator (Schema 3.42).^[224]

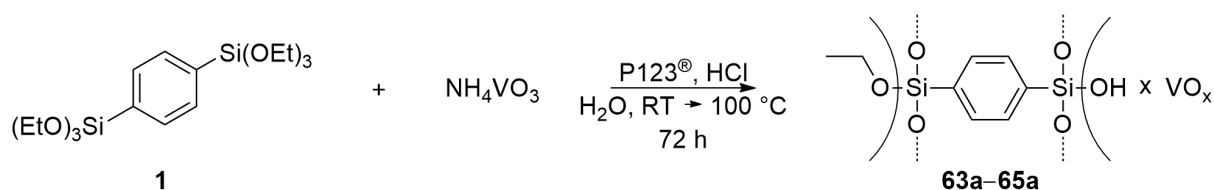


Schema 3.42: Ein V-BMEE-PMO als Katalysator in der Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten.^[224]

Neben mesoporösen, kieselgelbasierten Trägermaterialien wurden auch weitere in der Literatur erprobt. So zum Beispiel Fe_3O_4 -Nanopartikel oder auch ein V-ausgetauschter Faujasit sowie Böhmit.^[225–227] Im Falle des V-Faujasits und des V-Böhmits lagen Kombinationen von Vanadium und Aluminium, als zusätzliche *Lewis*-azide Zentren, vor.^[226,227] Alle drei heterogenen Katalysatorsysteme wurden in Epoxidierungsreaktionen von Alkenen, zumeist (*Z*)-Cycloocten, untersucht.

3.4.2 Inkorporation von Vanadium in ein BTEB-PMO-Gerüst

Als viertes Projekt sollte die Inkorporation von aktiven Vanadiumoxid-Spezies in ein BTEB-PMO-Grundgerüst erprobt werden, um dieses dann in Epoxidierungsreaktionen anzuwenden. Es wurde sich an der literaturbekannten Synthese eines V-MSM Materials von *Setnička* et al. aus dem Jahre 2014 orientiert.^[215] Dazu wurde, statt TEOS als Siliziumquelle, **1** mit Ammoniummetavanadat und P123[®] als Templat im Sauren umgesetzt, um die Organokieselgele **63a–65a** zu erhalten (Schema 3.43).



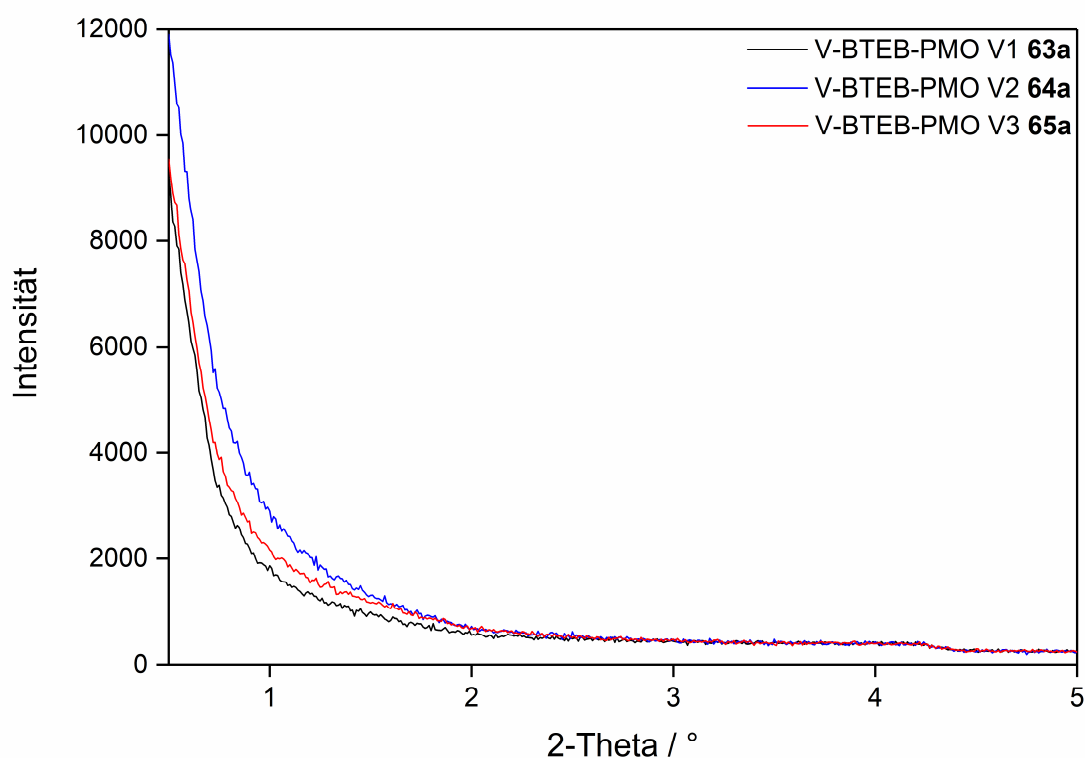
Schema 3.43: Synthese dreier V-BTEB-PMOs mit variierender Menge an **1** als Si-Quelle.

Die eingesetzte Menge an **1** wurde variiert, um verschiedene Verhältnisse von Vanadium zu Silizium zu erhalten (Tabelle 3.31). Es sollte, neben einer möglichen Korrelation der Menge an im Material vorhandenem Vanadium, untersucht werden, ob sich die verschiedenen Verhältnisse auf die Strukturbildung des PMOs auswirken.

Tabelle 3.31: Stoffmengenverhältnisse zwischen Vanadium und Silizium bei der Synthese der V-BTEB-PMOs **63a–65a**.

Material	n(V)/n(Si)
63a (V1)	1.01
64a (V2)	0.67
65a (V3)	0.50

In den XRD-Diagrammen von **63a–65a** zeigt sich jeweils ein hyperbolischer Verlauf, der auf keine geordnete Struktur schließen lässt (Abb. 3.80).


 Abb. 3.80: Vergleich der XRD-Diagramme der V-BTEB-PMOs **63a–65a**.

In den MAS-NMR-Spektren von **65a**, als repräsentatives V-Organokieselgel, ist im aromatischen Bereich des ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrums jedoch eine einheitliche Verbindung zu erkennen. Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum weist die Abwesenheit von Q-Zweigen ebenfalls darauf hin, dass es zu keinem Abbau der aromatischen Einheiten gekommen ist (Abb. 3.81).

ERGEBNISSE & DISKUSSION

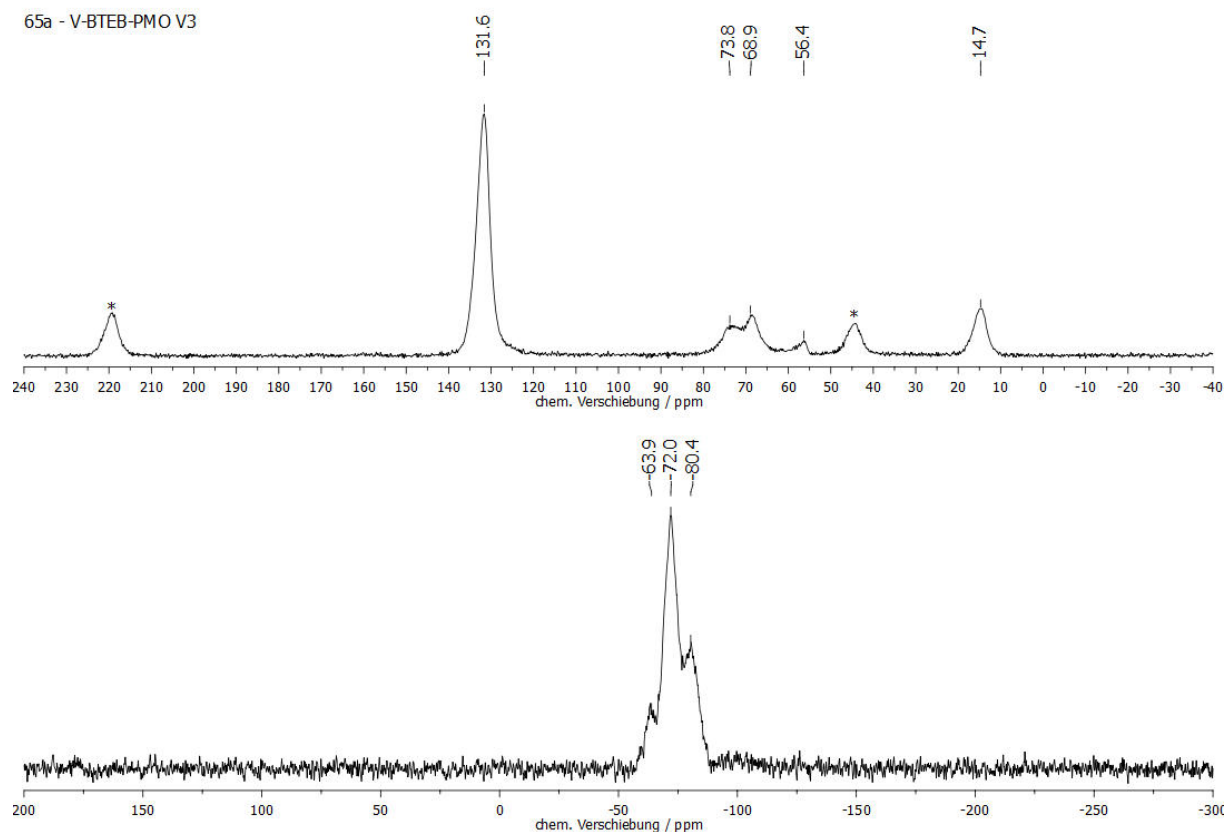


Abb. 3.81: CP-MAS-NMR Spektren (11000 Hz, 298 K) von **65a**. ^{13}C oben (Rotationsseitenbanden sind mit * markiert, 4 mm) und ^{29}Si unten (2.5 mm).

Aus diesem Grunde wurden Physisorptionsmessungen der unbehandelten V-BTEB-PMOs durchgeführt, um herauszufinden, ob trotz Abwesenheit einer 2D-hexagonalen Struktur hohe Oberflächen vorhanden sind (Abb. 3.82).

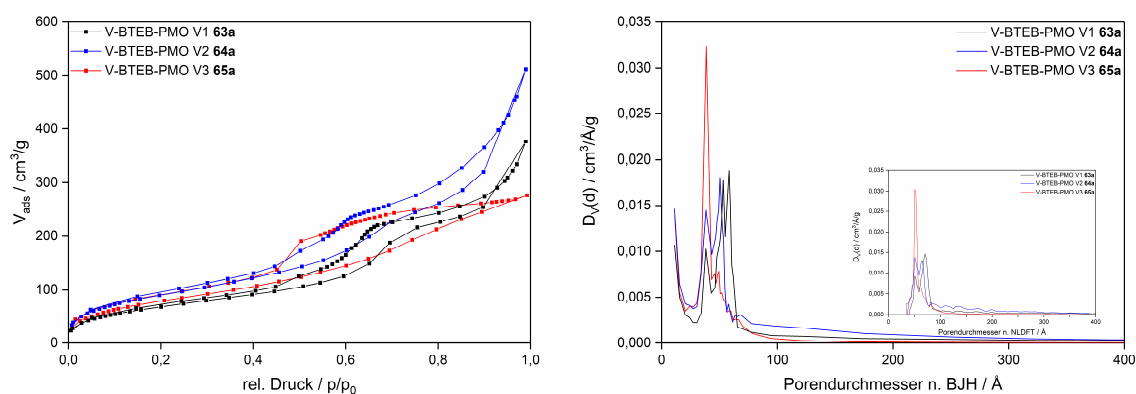


Abb. 3.82: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDT (rechts) von **63a–65a**.

Tatsächlich zeigt sich für **63a** eine spezifische Oberfläche von $255 \text{ m}^2/\text{g}$, für **64a** $337 \text{ m}^2/\text{g}$ und für **65a** $295 \text{ m}^2/\text{g}$. Dabei ist jeweils eine Typ-IV-Isotherme zu beobachten, sodass von ungeordneten, aber dabei mesoporösen PMOs gesprochen werden kann.^[132] Bei den Oberflächen ist zu beachten, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine Nachbehandlung im Sinne

einer Extraktion oder Kalzinierung durchgeführt wurde, um das Templat P123[®] zu entfernen, so dass davon ausgegangen werden muss, dass das Porensystem noch vergleichsweise verstopft ist. Während sich die spezifischen Oberflächen ähneln, ergeben sich deutliche Unterschiede in den anderen Strukturparametern (Tabelle 3.32). So sinkt zum einen der Porendurchmesser mit steigendem Si-Gehalt ausgehend von 5.82 auf 3.85 nm. Zum anderen ragt **64a** mit einem Porenvolumen von 0.80 cm³/g heraus. Eine weitergehende Bewertung der Materialien war jedoch, aufgrund der noch nicht ausgeführten Aufarbeitung, zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Tabelle 3.32: Überblick über charakteristische Daten für die V-BTEB-PMOs **63a–65a** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$
63a	0.59	5.82	255
64a	0.80	5.03	337
65a	0.48	3.85	295

Im Anschluss wurden die drei V-BTEB-PMOs **63a–65a** mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, um herauszufinden, bei welcher Temperatur das Templat entfernt werden sollte (Abb. 3.83). Das Entfernen von P123[®] mittels Kalzinierung ist im vorliegenden Fall dem Extrahieren vorzuziehen, da hierbei neben dem Verbrennen des Templats die eingebauten V-Atome zu V^{+V} hochoxidiert werden sollten, um somit die katalytisch aktiven Varianten in Form von monomeren oder oligomeren, tetraedrisch koordinierten V(O)(O-Ger.)₃-Spezies (Ger. \triangleq Gerüstatom) zu erhalten.^[213–215,217]

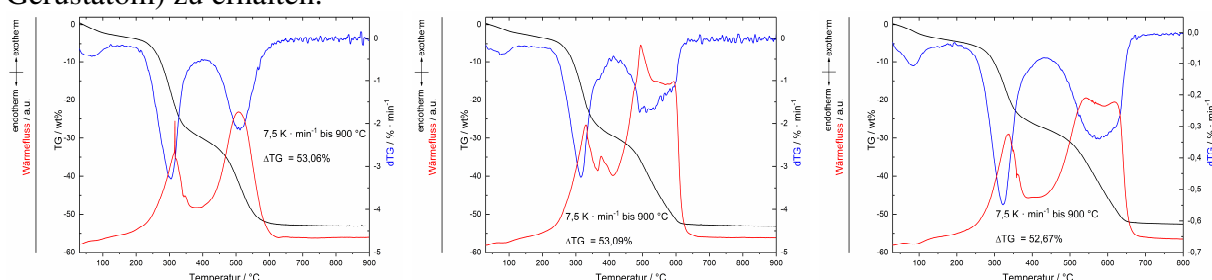


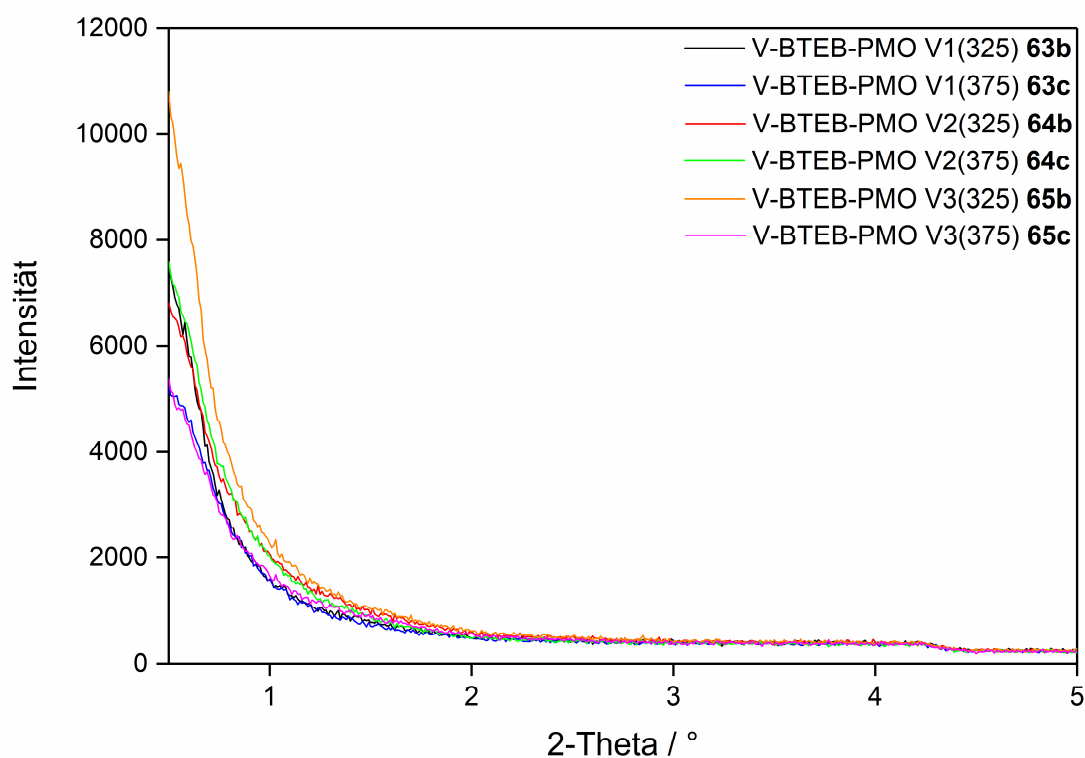
Abb. 3.83: TGAs von **63a** (links), **64a** (Mitte) und **65a** (rechts).

Es ist zu erkennen, dass ein Temperaturfenster von 300–400 °C für die Kalzinierung ideal ist, da dort das Templat, jedoch scheinbar nicht der organische Gerüstanteil der PMOs, verbrennt. Aus diesem Grunde wurden **63a–65a** jeweils bei 325 und 375 °C kalzinieren (Tabelle 3.33).

Tabelle 3.33: Übersicht über die Kalzinierungen der Grundmaterialien **63a–65a**.

Kalzinertemp. / °C	Materialbez. ausgehend von 63a	Materialbez. ausgehend von 64a	Materialbez. ausgehend von 65a
325	63b	64b	65b
375	63c	64c	65c

In den XRD-Diagrammen zeigen sich keinerlei Veränderungen, sodass weiterhin von ungeordneten Materialien gesprochen werden muss (Abb. 3.84).


 Abb. 3.84: Vergleich der XRD-Diagramme der kalzinierten V-BTEB-PMOs **63b–65c**.

Bereits in den Festkörper-NMR-Spektren von **65b** ist sowohl im ^{13}C als auch im ^{29}Si eine Zersetzung des Grundgerüsts zu erkennen. Im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum ist dies an mehreren zusätzlichen Peaks im aromatischen Bereich zwischen 150.7 und 117.3 ppm zu erkennen. Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigen die Peaks bei -92.7, -101.2 und -111.6 ppm, bei denen es sich um Q-Zweige handelt, das Vorhandensein von SiO_2 -Einheiten, die nicht mehr mit aromatischen Brücken verbunden sind (Abb. 3.85). Der Anteil an zerstörtem Grundgerüst nimmt mit steigender Kalzinertemperatur weiter zu und ist bei allen Materialien zu beobachten (Abb. 8.161–8.174).

ERGEBNISSE & DISKUSSION

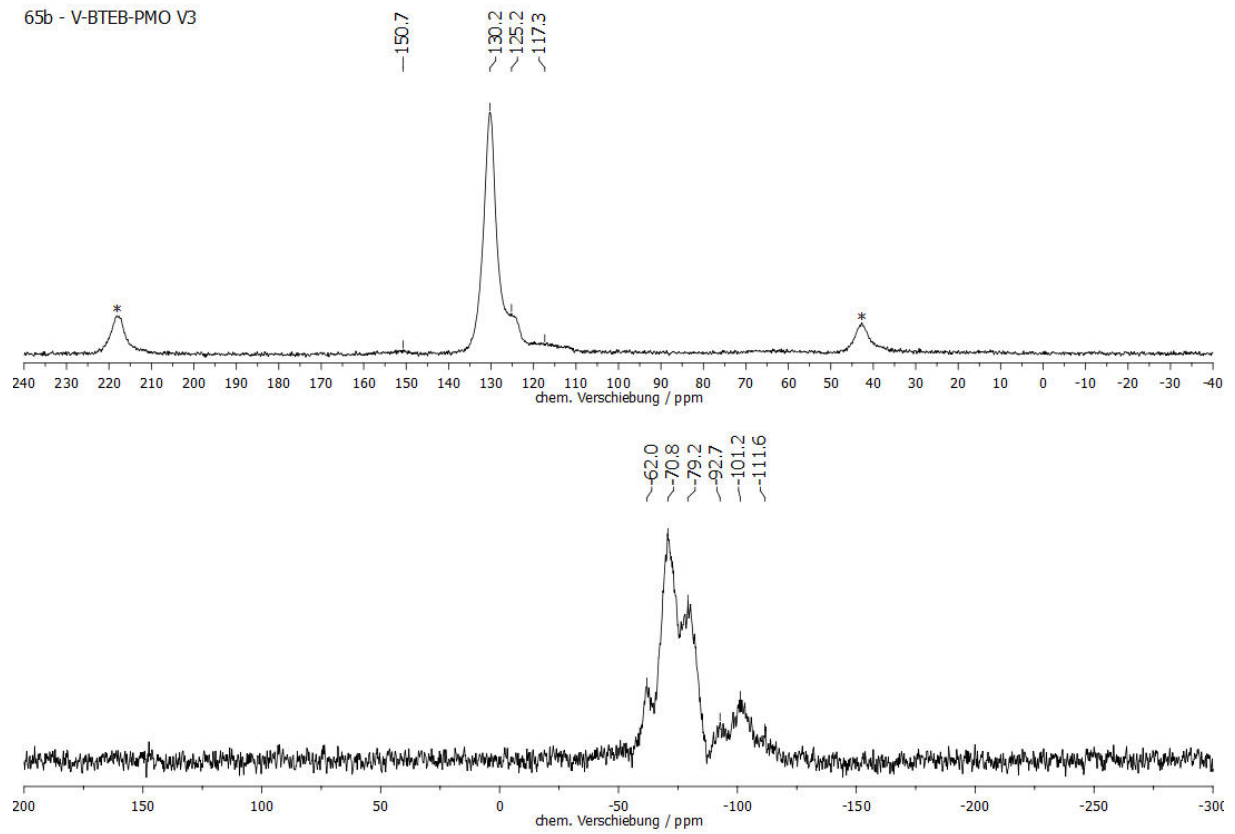


Abb. 3.85: CP-MAS-NMR Spektren (11000 Hz, 298 K) von **65b**. ^{13}C oben (Rotationsseitenbanden sind mit * markiert, 4 mm) und ^{29}Si unten (2.5 mm).

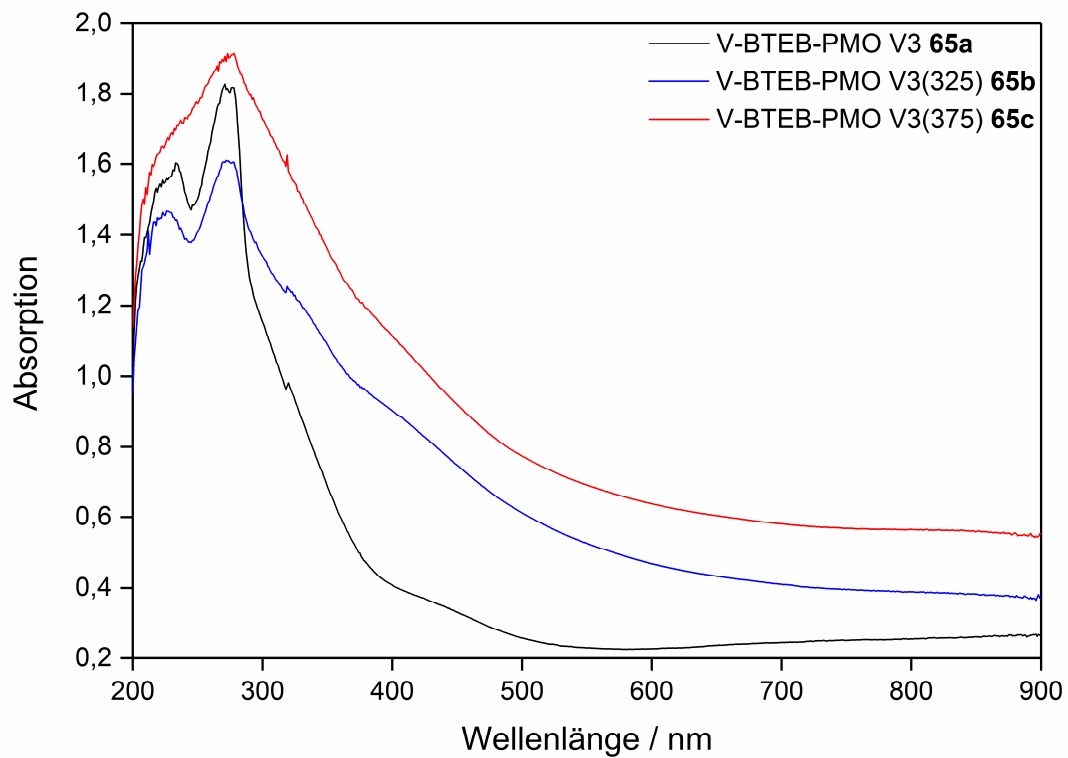


Abb. 3.86: Festkörper-UV/Vis-Spektren der V-BTEB-PMOs **65a–65c**.

In den Festkörper-UV/Vis-Spektren von **65a–c** ist der fortschreitende Prozess der teilweise zerstörten Wand anhand der undeutlicher werdenden Banden bei 233, 271 und 277 nm nachvollziehbar (Abb. 3.86). Die breite Schulter um 420 nm ist dabei auf das eingefügte Vanadium und die damit verbundene gelbgrüne Farbe zurückzuführen, da diese bei dem farblosen PMO **2** nicht detektiert wurde.

Die Physisorptionsmessungen der bis hierhin synthetisierten Materialien zeigen die gegenläufigen Prozesse von freiwerdenden Poren und der damit verbundenen Zunahme an Oberfläche, sowie dem der anteiligen Zersetzung der aromatischen Wand und dem damit verbundenen Kollabieren des Porensystems (Abb. 3.87).

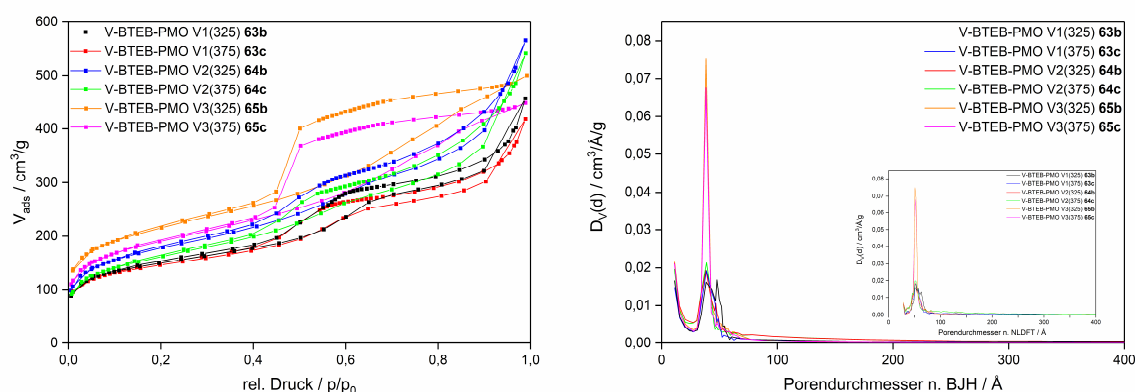


Abb. 3.87: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **63b–65c**.

So steigt die Oberfläche in der **63er**-Reihe zunächst von 255 auf 536 m^2/g , um dann bei einer Kalzinierstemperatur von 375 $^{\circ}C$ wieder auf 521 m^2/g abzunehmen. Der gleiche Trend zeigt sich für die **64er**- und die **65er**-Reihe. (Tabelle 3.34). Die Porendurchmesser sinken bereits bei der ersten Kalzinierstufe von 325 $^{\circ}C$ und pendeln sich bei ca. 3.80 nm ein, lediglich **63b** zeigt einen mit 4.78 nm weiter erhöhten Durchmesser. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Ausgangsmaterial **63a** mit 5.82 nm den mit Abstand höchsten Porendurchmesser aufwies und sich dieser Effekt bei der Kalzinierung bei 325 $^{\circ}C$ noch hält. Das Porenvolumen nimmt bei der **63er**-Reihe sukzessive ab, ebenso wie bei der **64er**-Reihe. In der **65er**-Reihe steigt das Porenvolumen zunächst von 0.48 auf 0.77 cm^3/g , um dann wieder geringfügig abzunehmen. Am Beispiel der **63er**-Reihe lassen sich die zuvor beschriebenen gegenläufigen Prozesse verdeutlichen; während die Oberfläche und das Porenvolumen aufgrund der frei werdenden Poren zunimmt, nimmt der Porendurchmesser aufgrund des zusammenbrechenden Porensystems bereits ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur nehmen dann alle Parameter weiter ab, da das Grundgerüst immer weiter belastet wird.

Tabelle 3.34: Überblick über charakteristische Daten für die V-BTEB-PMOs **63b–65c** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$
63b	0.63	4.78	536
63c	0.58	3.86	521
64b	0.83	3.83	633
64c	0.79	3.87	577
65b	0.77	3.83	765
65c	0.71	3.82	667

Abschließend wurden REM-Aufnahmen von **65a–c** sowie EDX-Messungen von **65a** angefertigt (Abb. 3.88). Dabei bestätigt sich das Bild ungeordneter Organokieselgele bei jedoch feiner Verteilung des Vanadiums. Es kommt nur stellenweise zu einer Agglomeration an V-Atomen im Material. Eine homogene Verteilung des Vanadiums ist für die angedachte Anwendung als Katalysator eine wichtige Eigenschaft, damit die aktiven Zentren auch für die Substrate entsprechend zugänglich sind.

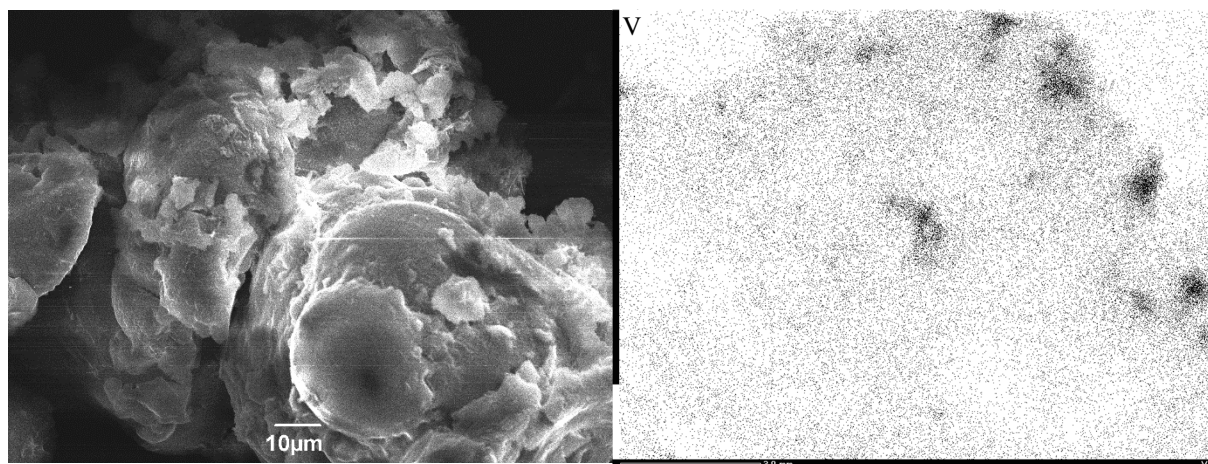
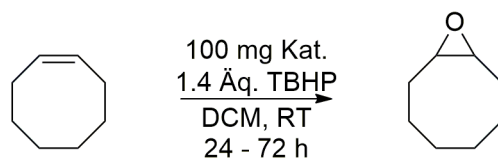


Abb. 3.88: REM- (links) und EDX-Aufnahme von Vanadium (rechts) des V-BTEB-PMOs **65a**.

3.4.3 Katalytische Anwendung der V-BTEB-PMOs **63a–65c**

Als Testreaktion für die zuvor erhaltenen Materialien wurde zunächst die Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten mit TBHP als Oxidationsmittel betrachtet (Schema 3.44). Als Ausgangspunkt wurde ein Ansatz mit 1.08 mmol (*Z*)-Cycloocten und 1.4 Äq. TBHP mit 100 mg des jeweiligen V-BTEB-PMOs gewählt.



Schema 3.44: Ausgangsbedingungen für die Epoxidierung von (Z)-Cycloocten mit TBHP als Oxidationsmittel und **63a–65c** als Katalysatoren.

Eine Angabe über die eingesetzte Stoffmenge an aktiven Zentren ist bei diesen Katalysatorsystemen nicht möglich, sodass das Verhältnis von Substrat zu Masse an Katalysator aus dem Kapitel 3.1 übernommen wurde. Dort entsprachen 1 mol-% Katalysator bei einem 1 mmol-Ansatz 100 mg an PMO **4**. Die Ergebnisse der Katalysen sind in Tabelle 3.35 aufgelistet, wobei die Umsätze nach 24, 48 und 72 h detektiert wurden.

Tabelle 3.35: Übersicht über die katalytische Aktivität der V-BTEB-PMOs **63a–65c** in der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten (1 Äq. (Z)-Cycloocten, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{(Z)-Cycloocten} Katalysator, 2 mL/mmol_{(Z)-Cycloocten} DCM, RT).

Katalysator	Umsatz / % (unkalz.)	Umsatz / % (kalz.)	
		bei 325 °C)	bei 375 °C)
63 (V1)	54 ^a , 56 ^b , 56 ^c	72 ^a , 74 ^b , 75 ^c	68 ^a , 69 ^b , 68 ^c
64 (V2)	61 ^a , 65 ^b , 66 ^c	80 ^a , 81 ^b , 82 ^c	70 ^a , 71 ^b , 70 ^c
65 (V3)	50 ^a , 67 ^b , 71 ^c	83 ^a , 88 ^b , 90 ^c	92 ^a , 95 ^b , 96 ^c

Umsätze nach ^a 24 h, ^b 48 h, ^c 72 h. Korrigierte GC-Werte.

Dabei ist zu erkennen, dass das Organokieselgel **63a** nach 24 h einen Umsatz von 54% aufweist und dieser sich bei längerer Reaktionsführung nicht signifikant weiter steigert. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die kalzinierten Varianten **63b** und **63c**, wobei **63b** mit 72% Umsatz nach 24 h die höchste Aktivität für die PMOs mit einem V/Si-Verhältnis von 1.01 aufweist. Bei den Materialien mit einem V/Si-Verhältnis von 0.67 ist ebenfalls das bei 325 °C kalzinierte **64b** das aktivste mit 80% nach 24 h. Der Trend, dass die Aktivität mit abnehmenden Vanadium-Anteil steigt, setzt sich auch für die Organokieselgele **65a–c** fort, jedoch liefert hier das bei 375 °C kalzinierte Material **65c** den höchsten Umsatz mit 92% nach 24 h. Dass die Aktivität mit abnehmenden Vanadium-Gehalt zunimmt, lässt sich möglicherweise durch ein besser strukturiertes Porensystem erklären, wodurch die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren vereinfacht wäre. Zwar ist in den XRD-Diagrammen bei keinem der PMOs eine geordnete Struktur zu erkennen, jedoch ist es vorstellbar, dass sich Unterschiede ergeben, je nachdem wie viel Ammoniummetavanadat zugesetzt wurde. Je weniger der V-Quelle in der

Reaktionsmischung vorhanden ist, desto weniger kann es **1** daran hindern, in einer gewissen Ordnung zu kondensieren. Zwar führt auch der geringste V-Anteil bei **65a–c** zu keiner im XRD-Diagramm nachweisbaren geordneten Struktur, jedoch scheint im Vergleich zu höheren V-Anteilen noch am ehesten eine rudimentäre Grundordnung vorhanden zu sein. Ein weiteres Argument dafür ist darin zu finden, dass bei **63a–c** und bei **64a–c** die bei 325 °C kalzinierten Varianten die aktivsten sind und die Aktivität bei höherer Kalziniertemperatur wieder abnimmt. Je ungeordneter das vorhandene Porensystem bereits ist, desto anfälliger ist es gegenüber äußeren Einflüssen und damit bricht ein solches System eher bei höheren Temperaturen weiter zusammen, als wenn ein geordnetes, stabileres System vorliegt. Während in allen Fällen also immer mehr Templat verbrannt wird und somit grundsätzlich freiere Poren entstehen, brechen diese bei **63c** und **64c** in höherem Ausmaß wieder zusammen, während bei **65c** das Grundgerüst noch insoweit intakt bleibt, dass ein negativer Einfluss auf den Umsatz ausbleibt. Zudem wird mit steigender Temperatur der prozentuale Anteil an Vanadium im Material erhöht, da teilweise der organische Anteil des Gerüsts verbrannt wird. Aus diesem Grunde wurde **65c** für Optimierungen der Reaktionsbedingungen weitergehend untersucht.

Im Folgenden wurde das Lösungsmittel der Reaktion variiert (Tabelle 3.36). Zusätzlich wurde die Reaktionsdauer auf 6 h verkürzt, um eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Ansätze zu ermöglichen.

Tabelle 3.36: Übersicht über die katalytische Aktivität des V-BTEB-PMOs **65c** in der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten mit verschiedenen Lösungsmitteln (1 Äq. (Z)-Cycloocten, 1,4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{(Z)-Cycloocten} **65c**, RT, 6 h).

Lösungsmittel	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	MeCN	C ₆ H ₆	EtOH
Umsatz / %	65	87	36	35	34	4

Korrigierte GC-Werte.

Es zeigt sich, dass in Chloroform mit 87% der höchste Umsatz erzielt wurde, weshalb dieses Lösungsmittel auch für die weiteren Untersuchungen verwendet wurde. Zudem wurden verschiedene Äquivalente an Oxidationsmittel betrachtet (Tabelle 3.37). Mit bereits 3.0 Äq. TBHP lässt sich ein Umsatz vom 99% nach 6 h in Chloroform erreichen. Bei Verwendung von 5.0 Äq. ist der Umsatz als quantitativ zu bezeichnen.

Tabelle 3.37: Übersicht über die katalytische Aktivität des V-BTEB-PMOs **65c** in der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten mit verschiedenen Äquivalenten TBHP (1 Äq. (Z)-Cycloocten, 100 mg/mmol_{(Z)-Cycloocten} **65c**, 2 mL/mmol_{(Z)-Cycloocten} CHCl₃, RT, 6 h).

Äq. TBHP	1.1	1.4	1.7	2.0	3.0	4.0	5.0
Umsatz / %	79	87	94	96	99	99	>99

Korrigierte GC-Werte.

Als nächstes wurde die Katalysatormenge unter diesen optimierten Bedingungen mit 5.0 Äq. TBHP reduziert (Tabelle 3.38). Erwartungsgemäß sinkt der Umsatz mit geringerem Zusatz an **65c**, jedoch kann selbst mit der Hälfte an Masse noch ein Umsatz von 91% erzielt werden.

Tabelle 3.38: Übersicht über die katalytische Aktivität des V-BTEB-PMOs **65c** in der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten mit verschiedenen Mengen an Katalysator **65c** (1 Äq. (Z)-Cycloocten, 5.0 Äq. TBHP, 2 mL/mmol_{(Z)-Cycloocten} CHCl₃, RT, 6 h).

Kat.-Menge 65c	100 mg	75 mg	50 mg	25 mg
Umsatz / %	>99	97	91	69

Korrigierte GC-Werte.

Im Anschluss wurde getestet, inwiefern **65c** recyclebar ist und ob das Material zu Leaching neigt. Dazu wurden drei Reaktionen unter gleichen Bedingungen (2.0 Äq. TBHP) durchgeführt und die jeweiligen Ansätze unterschiedlich aufgearbeitet (Tabelle 3.39). Anschließend wurden die Stoffmengen an die zurückgewonnene Katalysatormenge angepasst und die Reaktion erneut durchgeführt.

Tabelle 3.39: Übersicht über die katalytische Aktivität des V-BTEB-PMOs **65c** nach verschiedenen Regenerationsmethoden (1 Äq. (Z)-Cycloocten, 2.0 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{(Z)-Cycloocten} Katalysator, 2 mL/mmol_{(Z)-Cycloocten} CHCl₃, RT, 6 h).

Recycletemperatur	60 °C	100 °C	140 °C
Umsatz 1. Zyklus / %	96	97	97
zurückgew. Masse / mg	80.3	82.0	85.2
Umsatz 2. Zyklus / %	62	57	57
zurückgew. Masse / mg	71.4	-	-
Umsatz 3. Zyklus / %	62	-	-
zurückgew. Masse / mg	55.3	-	-

Korrigierte GC-Werte.

Bei einer Recycletemperatur von 60 °C wurde im zweiten Durchgang ein Umsatz von 62% erreicht, bei 100 und 140 °C lagen die Umsätze nur bei 57%. Es wurden also bereits nach einmaligem Recyclen geringere Umsätze erhalten. Dabei fiel auf, dass der Katalysator sich während der Aufarbeitung leicht von grün nach gelbgrün verfärbte. Es ist vorstellbar, dass aktive Komponenten, die nicht stabil im Material eingebaut waren, ausgewaschen wurden und somit die niedrigeren Umsätze im zweiten Zyklus erklärbar sind. Mit analoger Aufreinigung und einer Recycletemperatur von 60 °C wurde die Reaktion ein drittes Mal durchgeführt, wobei sich der Katalysator nicht weiter entfärbte. Dazu passend stabilisierte sich der Umsatz mit erneut 62%, sodass kein weiterer Aktivitätsverlust festgestellt werden konnte.

Für einen Test auf Leaching wurde eine GC-Probe, nach Abtrennung des Katalysators **63a** mittels Minisäule, für einen Monat aufbewahrt. Da sich der Umsatz in diesem Zeitraum lediglich von 54 auf 56% erhöhte, kann Leaching ausgeschlossen werden. Zudem wurde getestet, ob eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C eine Steigerung des Umsatzes liefern würde. Es zeigte sich, dass zwar der Gesamtumsatz von 87% auf 93% ansteigt, jedoch 5% auf die Bildung des Diols entfallen, welches bei Vorhandensein von Wasserspuren entstehen kann. Ein Wechsel auf wässriges H₂O₂ (35%ig) ergab keinen detektierbaren Umsatz. Es ist zu vermuten, dass die Organokieselgele zu hydrophob sind, als das es zu einem Transport von wässrigem H₂O₂ an die aktiven Zentren kommt, und somit eine Reaktion zwischen Substrat und Oxidationsmittel ausbleibt.

Zuletzt wurde **65a** noch bei 425 °C kalziniert, um zu überprüfen, ob eine weitere Erhöhung der Kalziniertemperatur zu einer erneuten Steigerung der Aktivität des Materials führt oder ob das Zusammenbrechen des Porensystems den Effekt des höheren Vanadiumanteils durch das Verbrennen übertrifft. Während sich im XRD-Diagramm (Abb. 8.190) erneut keine geordnete Struktur zeigt, sinkt die spezifische Oberfläche im Vergleich zu **65c** um 96 m²/g auf 571 m²/g (Abb. 3.89).

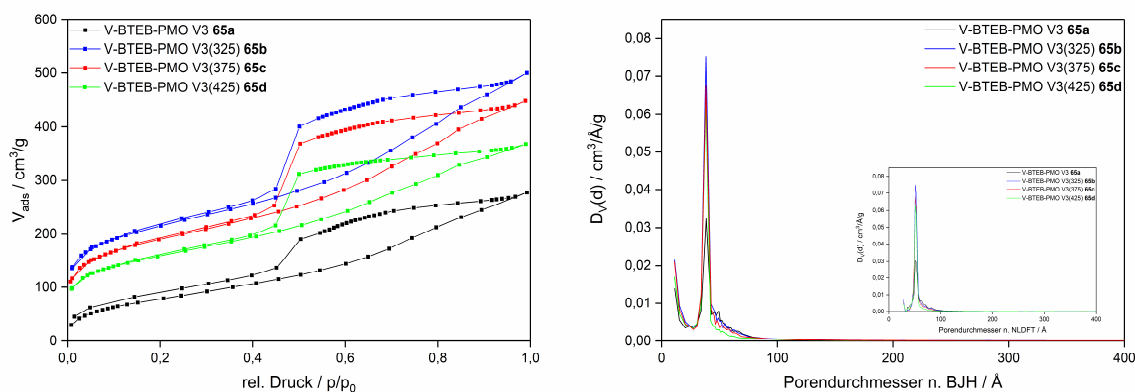


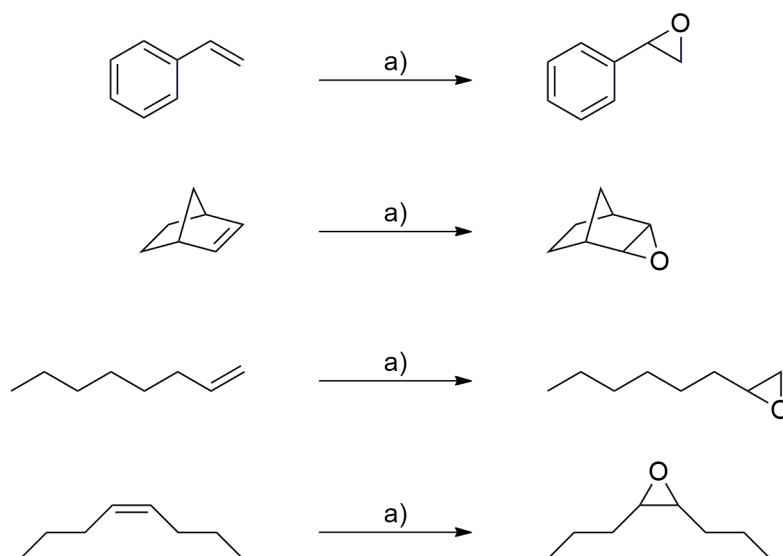
Abb. 3.89: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **65a–65d**.

Ausgehend von **65c** sinkt sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Porenvolumen aufgrund des fortschreitend kollabierenden Porensystems. Der Porendurchmesser bleibt hingegen über alle Kalzinierstufen stabil (Tabelle 3.40).

Tabelle 3.40: Überblick über charakteristische Daten für die V-BTEB-PMOs **65a–65d** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$
65a	0.48	3.85	295
65b	0.77	3.83	765
65c	0.71	3.82	667
65d	0.58	3.82	571

Im Vergleich der Aktivitäten der beiden Materialien **65c** und **65d** zeigt sich ein mit 82% leicht verringerter Umsatz für **65d**. Für die Anwendung eines V-BTEB-PMOs in weiteren Epoxidierungsreaktionen wurde folglich **65c** ausgewählt (Schema 3.45).



Schema 3.45: Weitere Epoxidierungsreaktionen, die mit dem V-BTEB-PMO **65c** als Katalysator untersucht wurden. a) 1 Äq. Olefin, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{Olefin} **65c**, 2 mL/mmol_{Olefin} CHCl₃, RT, 6 h.

Bei der Umsetzung von Styrol sollte vor allem untersucht werden, ob es zur Bildung von Diolen kommt, da Styroloxid für diese Folgereaktion vergleichsweise empfindlich ist.^[228] Mit Norbornen wurde ein weiteres gespanntes System betrachtet, dass jedoch im Vergleich zu (Z)-Cycloocten einen erhöhten sterischen Anspruch aufweist. Mit Oct-1-en und (Z)-Oct-4-en sollten zudem zwei offenkettige Kohlenwasserstoffe untersucht werden, mit einer endständigen

und einer inneren Doppelbindung. Gerade bei (*Z*)-Oct-4-en sollten die Ergebnisse einen Hinweis auf den Mechanismus der Epoxidierung liefern. Sollte die Reaktion zu einem einheitlichen (*Z*)-konfiguriertem Produkt führen, so würde dies für einen nicht-radikalischen Mechanismus sprechen. Eine Mischung aus (*E*)- und (*Z*)-konfigurierten Produkten würde hingegen einen radikalischen Vorgang bestätigen.^[227,229]

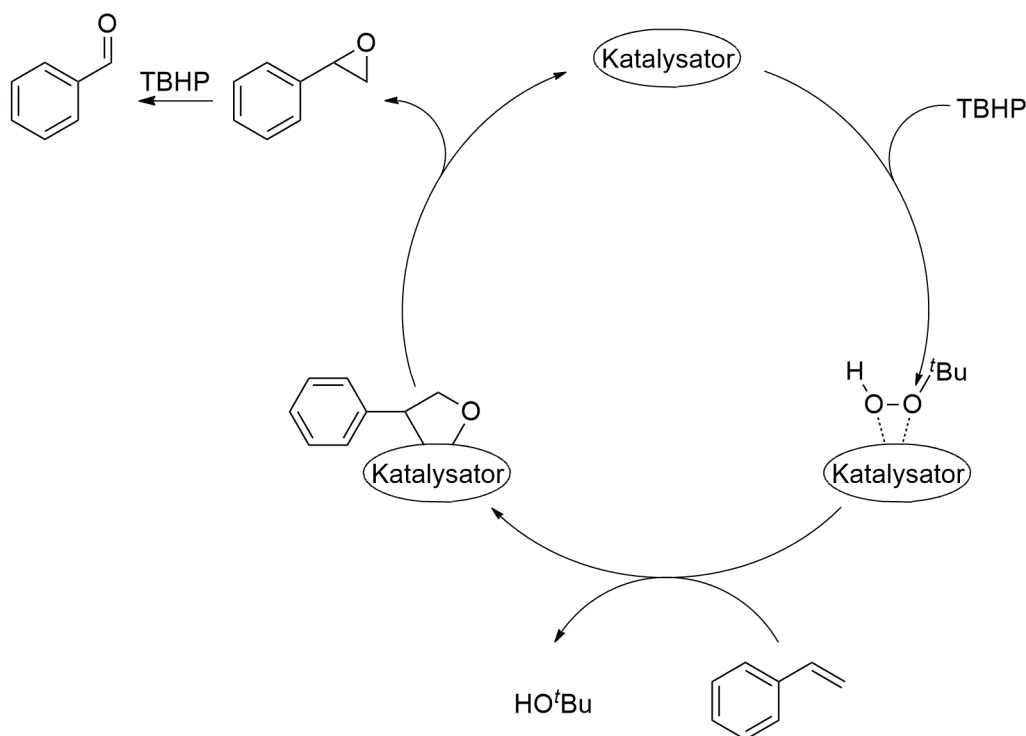
Bei den Ergebnissen der Katalysen zeigte sich dann bei der Umsetzung von Styrol vermehrt die Bildung von Benzaldehyd, neben geringen Anteilen an Styroloxid (Tabelle 3.41).

Tabelle 3.41: Katalytische Aktivität des V-BTEB-PMOs **65c** in der Epoxidierung von Styrol (1 Äq. Styrol, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{Styrol} **65c**, 2 mL/mmol_{Styrol} CHCl₃, RT).

Ausbeute n. 6 h / %	Ausbeute n. 24 h / %
2 (27)	3 (40)

Unkorrigierte GC-Werte. Ausbeute an Benzaldehyd in Klammern.

Bei der Oxidation von Styrol mit mesoporösen Katalysatoren auf Kieselgel-Basis wurde schon in früheren Arbeiten Benzaldehyd nachgewiesen. *Zhang* et al. beschrieben bereits 1996 die Oxidation von Styrol zu Benzaldehyd mit wässrigem H₂O₂ (30%ig) unter Verwendung von V-substituierten MCM-48-Verbindungen.^[219] 2005 publizierten *Gómez* et al. mit Mn-, Cr- und V-dotierte MCM-48-Katalysatoren, welche eine hohe Aktivität in der Oxidation von Styrol mit TBHP als Oxidationsmittel zeigten.^[220] Vor allem die mit Vanadium dotierten Materialien zeigten eine hohe katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation zu dem Aldehyd. Benzaldehyd kann dabei auf zwei unterschiedlichen Wegen ausgehend von Styrol entstehen.^[230] Zum einen kann die Seitenkette zunächst zweifach mit aus dem Oxidationsmittel gebildeten Hydroxylradikalen zum Diol umgesetzt werden, welches dann oxidativ gespalten wird. Zum anderen wird die Seitenkette erst epoxidiert und bei Anwesenheit von weiteren Peroxiden zu Benzaldehyd umgesetzt. Da das Epoxid nachgewiesen werden konnte, sollte die Reaktion nach dem zweiten Weg ablaufen (Schema 3.46).



Schema 3.46: Katalysezyklus zur Epoxidierung von Styrol zu Styroloxid, gefolgt von der Oxidation zu Benzaldehyd.

Bei der Oxidation von Norbornen konnten weder nach 6 h noch nach 24 h bemerkenswerte Umsätze detektiert werden (Tabelle 3.42).

Tabelle 3.42: Katalytische Aktivität des V-BTEB-PMOs **65c** in der Epoxidierung von Norbornen (1 Äq. Norbornen, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{Norbornen} **65c**, 2 mL/mmol_{Norbornen} CHCl₃, RT).

Katalysator	Ausbeute n. 6 h / %	Ausbeute n. 24 h / %
65c	16	11

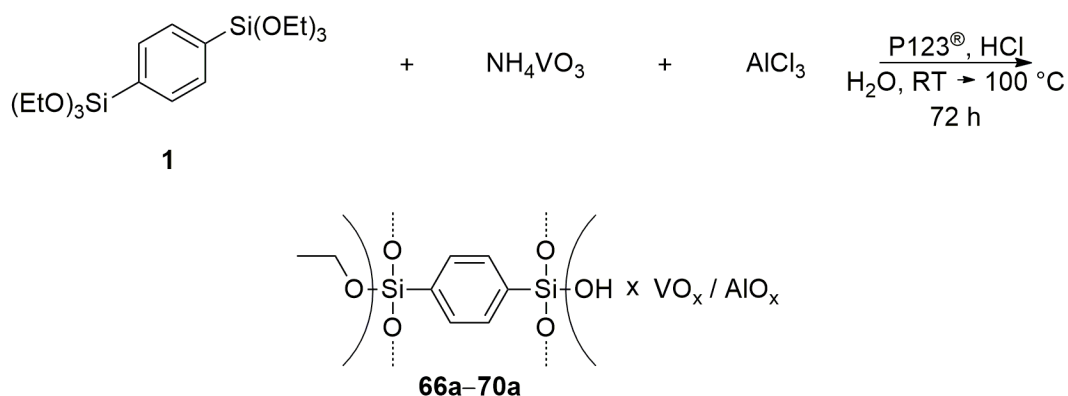
Unkorrigierte GC-Werte.

Neben der Bildung einer Vielzahl an nicht zu entschlüsselnden Nebenprodukten in der GC-FID-Messung scheint das Epoxid nach seiner Bildung weiter zu reagieren, sodass die Menge an detektiertem 2,3-Epoxynorbornan von 16% nach 6 h auf 11% nach 24 h sinkt. Bei den Folgeprodukten könnte es sich laut GC-MS-Messung um Diole handeln, welche ausgehend vom Epoxid entstehen können. Der sterische Anspruch des Norbornens scheint zu groß zu sein, um effektiv an den aktiven Zentren von **65c** umgesetzt zu werden.

Ebenfalls zu einer Bildung einer Vielzahl an Nebenprodukten kam es bei der Umsetzung von Oct-1-en, wobei 10% dem Epoxid zugeordnet werden konnten. Die Oxidation von (*Z*)-Oct-4-en lieferte keinen nachweisbaren Umsatz.

3.4.4 Zusätzliche Inkorporation von Aluminium zum Erhalt von VAl-BTEB-PMOs

Als Modifikation der V-BTEB-PMOs aus dem vorangegangenen Unterkapitel 3.4.3 sollten nun zusätzlich zum Vanadium Al-Zentren, über Aluminiumtrichlorid als Quelle, in das mesoporöse Material eingebaut werden. Dies sollte zu einer Erhöhung der Lewis-Azidität führen und somit zu höheren Aktivitäten der Organokieselgele. Dazu wurden fünf verschiedene VAl-BTEB-PMOs synthetisiert (Schema 3.47).



Schema 3.47: Synthese von fünf VAl-BTEB-PMOs mit variierender Menge an AlCl_3 als Al-Quelle.

Die eingesetzten Mengen an **1** und Ammoniummetavanadat wurden dabei gleichbelassen, lediglich der Anteil an Aluminiumtrichlorid wurde dabei variiert (Tabelle 3.43).

Tabelle 3.43: Stoffmengenverhältnisse zwischen Aluminium und Vanadium bei der Synthese der VAl-BTEB-PMOs **66a–70a**.

Material	$n(\text{Al})/n(\text{V})$
66a (V1)	1.00
67a (V2)	0.75
68a (V3)	0.50
69a (V4)	0.30
70a (V5)	0.10

In den XRD-Diagrammen ist für **66a** und **67a** ein jeweils flacher Verlauf zu erkennen, während sich bei **68a–70a** der von den V-BTEB-PMOs **63a–65a** bekannte hyperbolische Verlauf zeigt (Abb. 3.90).

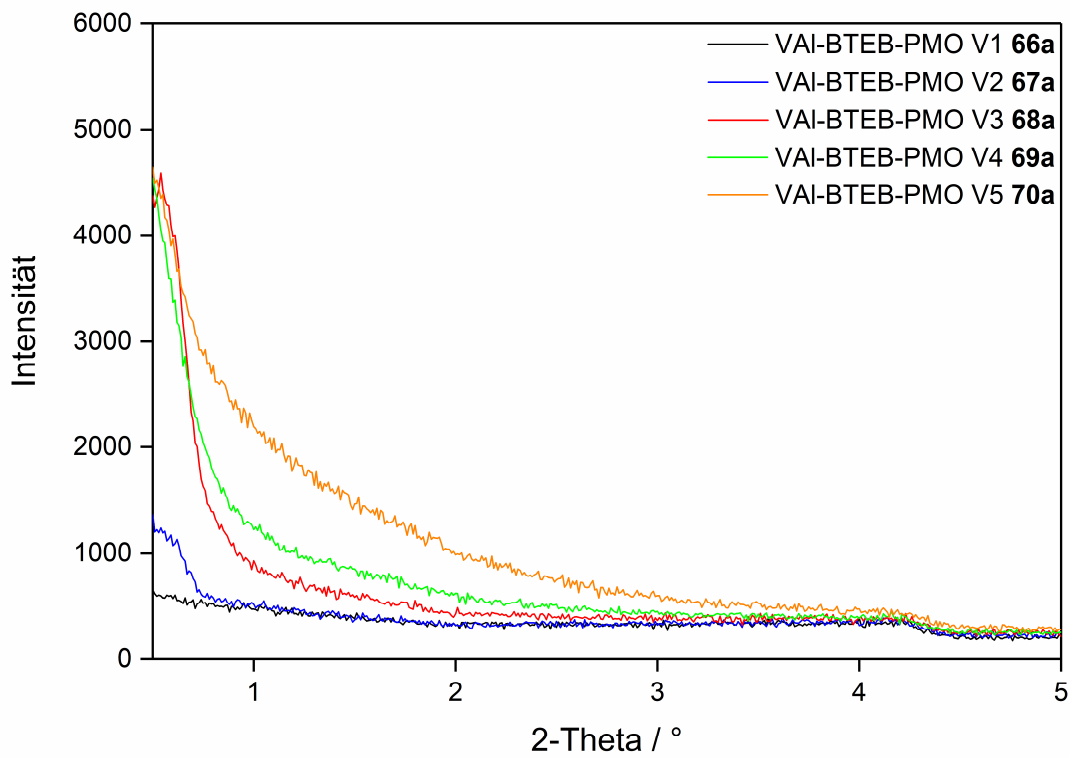


Abb. 3.90: Vergleich der XRD-Diagramme der VAI-BTEB-PMOs **66a–70a**.

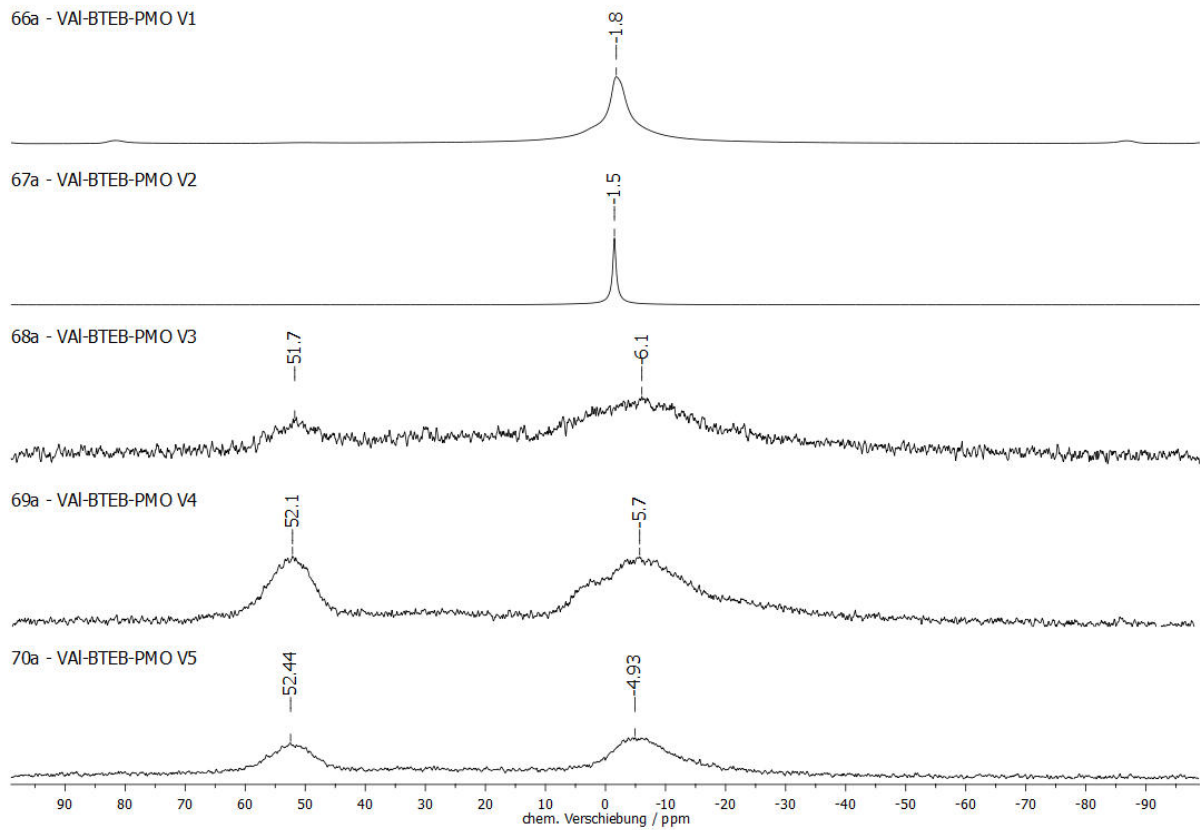


Abb. 3.91: ^{27}Al -MAS-NMR Spektren (11000 Hz, 298 K, 2.5 mm) von **66a–70a** (von oben nach unten).

Die Festkörper-NMR-Spektren der untersuchten Kerne ^{13}C und ^{29}Si zeigen, im Vergleich zu den V-BTEB-PMOs, keine ungewöhnlichen Signale, sodass diese im Anhang (Abb. 8.177, 8.178, 8.183, 8.184) zu finden sind. Aufgrund des vorhandenen Aluminiums ergab sich die Möglichkeit, zusätzlich ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren aufzunehmen (Abb. 3.91).

In diesen zeigt sich für **66a** und **67a** jeweils ein Peak bei -1.8 beziehungsweise -1.5 ppm. Diese sind nicht eingebauten, oktaedrisch koordinierten Al-Atomen zuzuordnen.^[231] Bei **68a–70a** sind neben den oktaedrisch koordinierten zudem im Gerüst eingebaute, tetraedrisch koordinierte Al-Atome um 50 ppm zu beobachten.^[231] Das Fehlen von tetraedrischen Al-Atomen bei **66a** und **67a** ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Synthese dieser Materialien mit einer großen Menge an Aluminiumtrichlorid durchgeführt wurden. Da nur ein gewisser Anteil in das Gerüstgefüge eingebaut werden kann, dominieren die nicht eingebauten das Spektrum in einem solchen Ausmaß, dass möglicherweise eingebaute Al-Atome nicht zu erkennen sind. Zudem herrschten bei den Ansätzen mit höherem Al-Anteil deutlich saurere Bedingungen als üblich, aufgrund der freiwerdenden Salzsäure, ausgehend von Aluminiumtrichlorid mit dem wässrigen Reaktionsmedium. Es ist also vorstellbar, dass die Kondensation in den Fällen **66a–68a** deutlich schneller ablief und ein Einbau an Al-Atomen somit nur in geringem Ausmaß zustande kam. Es konnte durch keinen der gewählten Ansätze erreicht werden, dass nur eingebaute Al-Atome vorhanden sind, was zu negativen Auswirkungen bei der später zu testenden Regenerierung der Organokieselgele führen kann. Zudem zeigte sich bereits anhand der Bildung von nur schwerlich zerstörbaren Brocken während der Synthese von **66a–68a**, dass es sich dabei nicht um homogen aufgebaute Materialien handeln kann. Aus diesem Grund wurden diese im Folgenden nicht eingehender charakterisiert.

Die Physisorptionsmessungen von **69a** und **70a** zeigen hohe spezifische Oberflächen von 523 beziehungsweise 525 m^2/g und scharfe Porenradialverteilungen (Abb. 3.92).

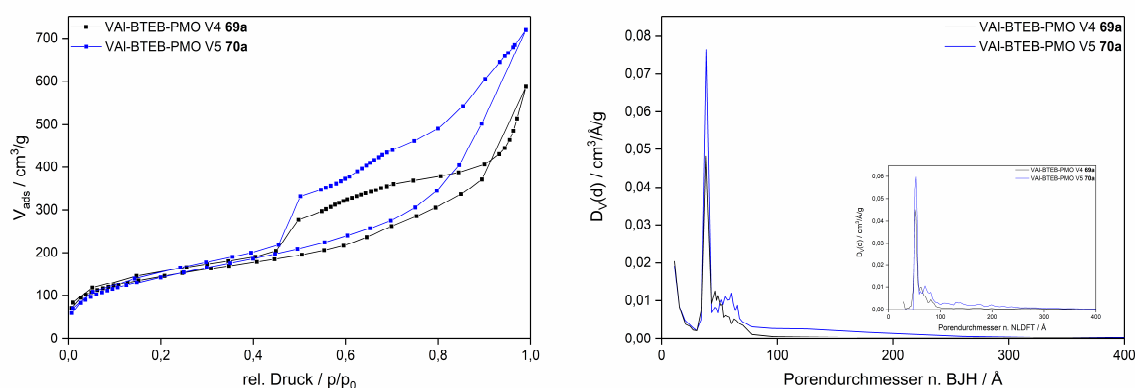


Abb. 3.92: N_2 -Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDFT (rechts) von **69a** und **70a**.

Die Ausgangsoberflächen liegen damit deutlich über denen der V-BTEB-PMOs (Vgl. Tabelle 3.32). Auch die Porenvolumina übertreffen die der Organokieselgele **63a–65a**, lediglich die Porendurchmesser befinden sich bereits auf dem scheinbaren Minimum von ca. 3.80 nm (Tabelle 3.44).

Tabelle 3.44: Überblick über charakteristische Daten für die VAl-BTEB-PMOs **69a** und **70a** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$
69a	0.86	3.81	523
70a	1.18	3.86	525

Die beiden Organokieselgele **69a** und **70a** wurden, analog zu den V-BTEB-PMOs, anschließend bei verschiedenen Temperaturen kalziniert (Tabelle 3.45). Als zusätzliche Temperatur wurden 275 °C aufgenommen, um zu testen, ob ein weniger angegriffenes Grundgerüst einen positiven Einfluss auf die Aktivität des jeweiligen Materials besitzt.

Tabelle 3.45: Übersicht über die Kalzinierungen der VAl-BTEB-PMO Grundmaterialien **69a** und **70a**.

Kalziniertemp. / °C	Materialbez. ausgehend von	Materialbez. ausgehend von
	69a (V4)	70a (V5)
275	69b	70b
325	69c	70c
375	69d	70d
425	69e	70e

Der durch Elementaranalyse ermittelte Kohlenstoffanteil der bei 375 und 425 °C kalzinierten Materialien liegt jeweils unterhalb von 10%, sodass in diesen Fällen nicht mehr von Organokieselgelen gesprochen werden sollte, sondern nur von Kieselgelen. Der Einfachheit halber werden jedoch im Folgenden diese Materialien weiterhin als BTEB-PMOs bezeichnet. In den XRD-Diagrammen der kalzinierten Materialien zeigt sich, bis auf wenige Ausnahmen, erneut der für diese Art der PMOs typische hyperbolische Verlauf (Abb. 3.93). Lediglich bei **69b** und **69d** deutet sich ein Reflex im niederwinkligen Bereich an, der dafür spricht, dass es sich bei der **69er**-Reihe um geringfügig geordnete (Organo)kieselgele handelt. Ein Einfluss dieser vermeintlichen Ordnung wird später bei den katalytischen Ergebnissen diskutiert.

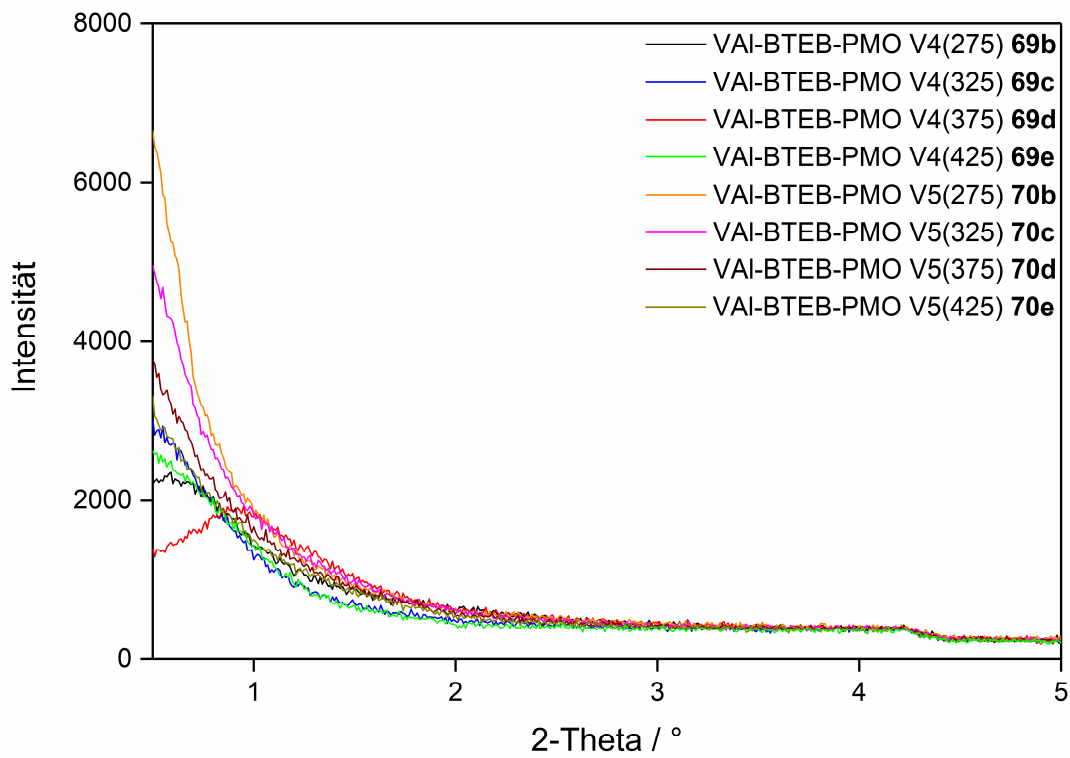


Abb. 3.93: Vergleich der XRD-Diagramme der VAI-BTEB-PMOs **69b–70e**.

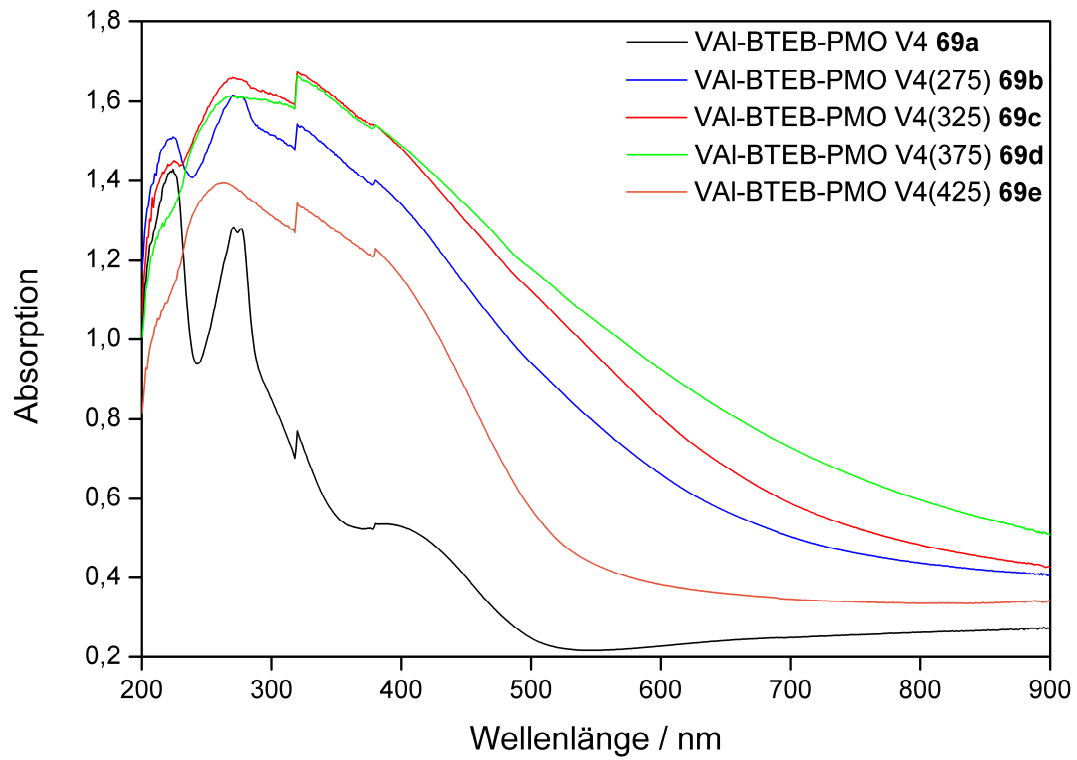


Abb. 3.94: Festkörper-UV/Vis-Spektren der V-BTEB-PMOs **69a–69e**.

Der fortschreitende Verlust an aromatischen Einheiten mit steigender Kalzinertemperatur lässt sich erneut anhand der Festkörper-UV/Vis-Spektren ablesen (Abb. 3.94). Dabei scheinen die VAI-BTEB-PMOs nicht dieselbe thermische Stabilität aufzuweisen wie die V-BTEB-PMOs, da bei diesen selbst bei 325 °C die Banden der aromatischen Wand noch deutlich zu erkennen waren (Vgl. Abb. 3.86). Im Fall des bei 325 °C kalzinierten VAI-BTEB-PMOs **69c** sind die aromatischen Banden vergleichsweise bereits deutlich verbreitert.

In den Physisorptionsmessungen der kalzinierten VAI-BTEB-PMOs **69b–70e** zeigt sich bei allen Messungen eine Typ-IV-Isotherme, welche die Mesoporosität der Materialien belegt (Abb. 3.95).^[132]

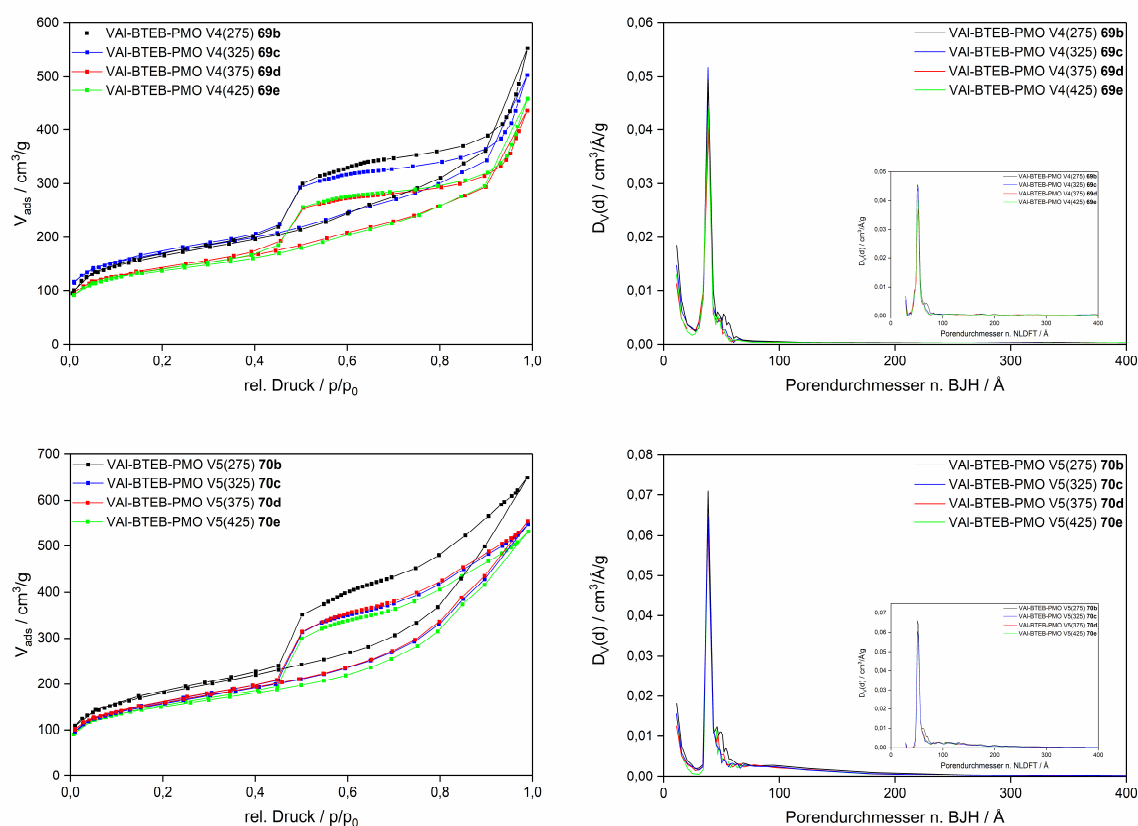


Abb. 3.95: N₂-Physisorption (links) und Porendurchmesser nach BJH und NLDT (rechts) von **69b–69e** (oben) und **70b–70e** (unten).

In der **69er**-Reihe steigt die spezifische Oberfläche zunächst von 523 m²/g für das Grundmaterial **69a** auf 606 m²/g für **69c**, um im Folgenden schrittweise auf 487 m²/g zu sinken (Tabelle 3.46). Das Porenvolumen sinkt bis zum Material **69d**, um dann konstant zu verbleiben. Bei der **70er**-Reihe steigt die Oberfläche nur auf der ersten Kalzinierstufe auf 636 m²/g und nimmt dann letztlich auf 539 m²/g für **70e** ab. Die Porendurchmesser bleiben bei allen Kalzinierstufen konstant.

Tabelle 3.46: Überblick über charakteristische Daten für die VAl-BTEB-PMOs **69b–69e** und **70b–70e** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$
69b	0.78	3.85	588
69c	0.68	3.83	606
69d	0.59	3.88	500
69e	0.62	3.85	487
70b	1.01	3.83	635
70c	0.84	3.83	554
70d	0.83	3.82	567
70e	0.82	3.82	539

Von allen Materialien der **69er-** und **70er-**Reihe wurden zudem REM-Aufnahmen und EDX-Messungen durchgeführt. Exemplarisch für die beiden Reihen sind in Abbildung 3.96 die Aufnahmen der bei 425 °C kalzinierten zu sehen.

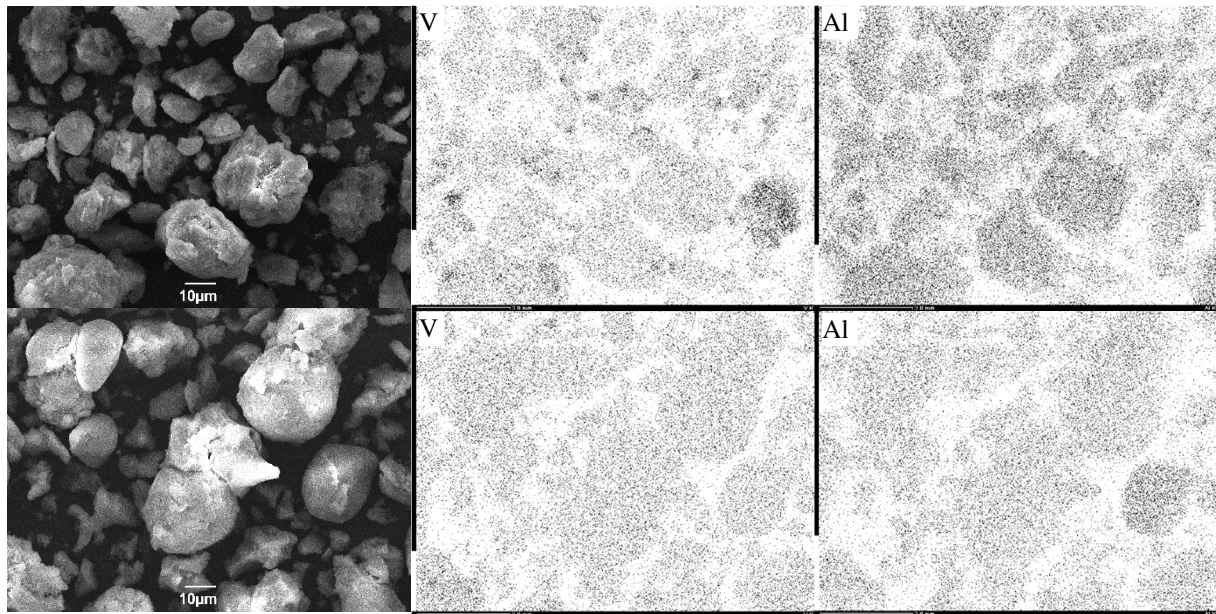


Abb. 3.96: REM- (links) und EDX-Aufnahme von Vanadium (Mitte) und Aluminium (rechts) der VAl-BTEB-PMOs **69e** (oben) und **70e** (unten).

Es ist zu beobachten, dass die Materialien der **69er-**Reihe in Bezug auf das Vanadium eine unregelmäßigere Verteilung zeigen als die der **70er-**Reihe. Bei **69e** kommt es vermehrt zu Bereichen mit erhöhter V-Konzentration, während die Al-Verteilung in beiden Fällen gleichmäßig vorliegt. Zudem ist im Vergleich der beiden EDX-Messungen des Aluminiums zu

erkennen, dass bei **70e** eine im Gesamten geringere Konzentration vorliegt als bei **69e**, was auf den niedrigeren Anteil an Aluminiumtrichlorid in der Synthese von **70a** zurückzuführen ist.

3.4.5 Katalytische Anwendung der VAl-BTEB-PMOs **66a–70e**

Auch die VAl-BTEB-PMOs wurden in den in Kapitel 3.4.3 vorgestellten Epoxidierungen getestet. Zunächst wurden die Organokieselgele **66a–70e** in der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten untersucht (Tabelle 3.47).

Tabelle 3.47: Übersicht über die katalytische Aktivität der VAl-BTEB-PMOs **66a–70e** in der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten (1 Äq. (Z)-Cycloocten, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{(Z)-Cycloocten} Katalysator, 2 mL/mmol_{(Z)-Cycloocten} CHCl₃, RT, 6 h).

Katalysator	Umsatz / % (unkalz.)	Umsatz / % (kalz. bei 275 °C)	Umsatz / % (kalz. bei 325 °C)	Umsatz / % (kalz. bei 375 °C)	Umsatz / % (kalz. bei 425 °C)
66 (V1)	62–64	-	-	-	-
67 (V2)	42–47	-	-	-	-
68 (V3)	42	-	-	-	-
69 (V4)	60–67	62	69	77–80	70
70 (V5)	61–65	57	68	82	81

Korrigierte GC-Werte.

Es fällt auf, dass die höchsten Umsätze mit den bei 375 und 425 °C kalzinierten Materialien erhalten wurden, wobei die **70er**-Varianten aktiver scheinen. Dabei ist anzumerken, dass der Umsatz für **69e**, ausgehend von **69d** als Katalysator, sinkt, während die Umsätze bei den entsprechenden **70er**-Varianten nahezu konstant bleiben. Ein Blick zurück auf die dazugehörigen XRD-Diagramme zeigt, dass bei **69d** als einziges eine Art Reflex detektiert wurde. Es scheint also zu einem begünstigenden Effekt zu kommen, sobald ein halbwegs geordnetes Porensystem vorliegt. Da dieses bei der nächsthöheren Temperatur von 425 °C wieder verloren geht, sinkt auch der Umsatz wieder auf 70%. **70d** und **70e** sind zwar beide, den XRD-Diagrammen folgend, ungeordnet, zeigen aber eine allgemein höhere Aktivität. Eine mögliche Erklärung könnte in den EDX-Aufnahmen des V-Gehalts liegen. Die Verteilung des Vanadiums war für die **69er**-Materialien nicht so homogen wie für die **70er**. Eine damit verbundene bessere Zugänglichkeit der V-Zentren bei **70d** und **70e** könnte demnach zu der erhöhten Aktivität führen. Allgemein ist noch anzumerken, dass es bei der Verwendung der

VAI-BTEB-PMOs als Katalysatoren zu größeren Schwankungen bei den Umsätzen kommt, als es für die V-BTEB-PMOs der Fall war. Zudem wiesen die vom Katalysator befreiten GC-Proben oftmals einen leichten Gelbton auf, während die aus den Umsetzungen mit den V-BTEB-PMOs resultierenden Proben zumeist farblos waren. Es ist demnach vorstellbar, dass nicht alle aktiven Komponenten abgetrennt wurden und es daraus folgend zu verschiedenen Umsätzen kommt, je nachdem wie lange die Probe bis zur Messung im Autosampler des Gaschromatographen verweilte. Ein späterer Test auf Leaching soll über diese Vermutung Aufschluss geben.

Eine Übersicht über die Aktivität der Materialien **69d**, **69e**, **70d** und **70e** in den restlichen Epoxidierungen ist in Tabelle 3.48 aufgelistet.

Tabelle 3.48: Übersicht über die katalytische Aktivität der VAI-BTEB-PMOs **69d–70e** in den Epoxidierungen von Styrol, Norbornen, Oct-1-en und (Z)-Oct-4-en (1 Äq. Olefin, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{Olefin} Katalysator, 2 mL/mmol_{Olefin} CHCl₃, RT, 6 h).

Katalysator	Styroloxid, Benzaldehyd / %	2,3- Epoxynorbornan / %	1,2-Epoxyoctan / %	4,5-Epoxyoctan / %
69d	3, 11	28 (33)	4	n.d. (n.d.)
69e	1, 24	20 (17)	2	n.d. (n.d.)
70d	2, 15	15 (12)	3	n.d. (<1)
70e	2 (1), 26 (29)	13 (9)	2 (n.d.)	n.d. (<1)

Unkorrigierte GC-Werte. Ausbeuten nach 24 h in Klammern.

Im Fall der Epoxidierung von Styrol ist erneut bei allen Umsetzungen die Bildung von Benzaldehyd zu beobachten. Bei der Oxidation von Norbornen baut sich das gebildete Epoxid mit fortschreitender Reaktionsdauer wieder ab, mit der Ausnahme, wenn **69d** als Katalysator verwendet wird. Die Epoxide der offenkettigen Olefine werden, wie es bereits für die V-BTEB-PMOs als Katalysatoren der Fall war, nur in geringen Mengen detektiert.

Als letztes wurde anhand der Epoxidierung von (Z)-Cycloocten untersucht, ob die Katalysatoren auch bei erneuter Verwendung aktiv bleiben (Tabelle 3.49). Die Regeneration erfolgte dabei wie in Kapitel 3.4.3 für das V-BTEB-PMO **65c** beschrieben. Der Umsatz bricht im 2. Zyklus auf 55% ein, um dann im 3. Zyklus auf 61% zu steigen. Ein ähnliches Absacken der Aktivität war auch für das V-BTEB-PMO **65c** zu beobachten, jedoch blieb der Umsatz nach dem 2. Zyklus konstant. Neben einer Entfärbung des Materials wurde eine deutliche Färbung der Waschphasen während der Aufarbeitung beobachtet, was erneut für den Verlust aktiver

Komponenten während der Regeneration spricht. Dass die Aktivität im 3. Zyklus auf den ersten Blick signifikant steigt, kann somit eher auf die bereits zuvor dokumentierten, vergleichsweise stark variierenden Umsätze der VAl-BTEB-PMOs zurückgeführt werden, als auf eine tatsächliche Aktivitätssteigerung nach der Regeneration.

Tabelle 3.49: Übersicht über die katalytische Aktivität des VAl-BTEB-PMOs **69d** nach drei Reaktionszyklen (1 Äq. (Z)-Cycloocten, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{(Z)-Cycloocten} Katalysator, 2 mL/mmol_{(Z)-Cycloocten} CHCl₃, RT, 6 h).

Reaktion	Umsatz / %	zurückgew. Masse / mg
1. Zyklus	86	85.3
2. Zyklus	55	75.9
3. Zyklus	61	71.7

Korrigierte GC-Werte.

Das PMO **70e** wurde zuletzt auf Leaching hin untersucht. Dazu wurde eine entsprechende GC-Probe für einen Monat gelagert und nach Ablauf der Zeit erneut vermessen. Der Umsatz stieg von 82 auf 87%, sodass Leaching aktiver Komponenten nicht ausgeschlossen werden kann, was im Einklang mit den zuvor beschriebenen, zum Teil gefärbten Proben steht.

Der Quervergleich zwischen dem V-BTEB-PMO **65c** und den VAl-BTEB-PMOs **69d** und **70d**, welche allesamt bei 375 °C kalziniert wurden ist in Tabelle 3.50 aufgeführt.

Tabelle 3.50: Vergleich des V-BTEB-PMOs **65c** mit den VAl-BTEB-PMOs **69d** und **70d** im Hinblick auf ihre Aktivität in Epoxidierungsreaktionen (1 Äq. Olefin, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{Olefin} Katalysator, 2 mL/mmol_{Olefin} CHCl₃, RT, 6 h).

Substrat	Ausbeute d. V-	Ausbeute d. V-	Ausbeute d. V-
	BTEB-PMO 65c / %	BTEB-PMO 69d / %	BTEB-PMO 70d / %
(Z)-Cycloocten	87	77–80	82
Styrol	2 (27)	3 (11)	2 (15)
Norbornen	16	28	15
Oct-1-en	10	4	3
(Z)-Oct-4-en	n.d.	n.d.	n.d.

Korrigierte GC-Werte für die Umsetzung von (Z)-Cycloocten, ansonsten handelt es sich um unkorrigierte Werte. Ausbeute von Benzaldehyd in Klammern.

Es zeigt sich, dass der Zusatz von Aluminium als *Lewis*-azide Zentren keinen begünstigenden Einfluss auf die Umsetzungen aufweist. Bis auf eine Ausnahme ist das V-BTEB-PMO **65c** den

VAI-BTEB-PMOs **69d** und **70d** sogar überlegen. Der einzige Fall in dem ein VAI-BTEB-PMO besser abschneidet ist in der Epoxidierung von Norbornen mit **69d** als Katalysator zu beobachten. Dies liegt aber nicht an einem positiven Effekt durch die Anwesenheit von Al-Zentren, sondern daran, dass **69d** als einziges Material eine halbwegs geordnete Struktur besitzt und somit das sterisch anspruchsvolle Norbornen am ehesten in die Poren, und nach der Transformation wieder aus diesen heraus, transportiert werden kann.

4 Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im ersten Abschnitt fünf verschiedene *Brønsted*-saure mesoporöse Organokieselgele hergestellt (Abb. 4.1), die zunächst als Katalysatoren getestet werden und im Anschluss als Träger von kationisch funktionalisierten Phenothiazinen dienen sollten. Dabei wurden auf der Grundlage von literaturbekannten Synthesen drei mit Sulfonsäuregruppen versehene mesoporöse Organokieselgele erhalten, zwei auf Basis eines BTEB-PMOs (**4** & **8**) und eines mit SBA-15 als Grundgerüst (**11k**). Die beiden BTEB-PMO-basierten Materialien unterschieden sich hierbei in der Art der Funktionalisierung: während **4** mittels Grafting und anschließender Modifikation erhalten wurde, wurde **8** direkt am aromatischen Gerüst sulfoniert. Aufgrund der Gefahr von Resten an Chlorsulfonsäure aus der Synthese auf dem Kieselgel **8** kam dieses nicht als potentieller Katalysator infrage und wurde später lediglich als Träger von Phenothiazinen getestet. Der SBA-15 basierte Katalysator **11k** wurde für einen direkten Vergleich hergestellt, um zu überprüfen, ob die aromatische Wand des SO₃H-BTEB-PMOs **4** einen begünstigenden Effekt bei Kondensationsreaktionen aufweist, indem es das entstehende Wasser aus den Poren verdrängt und so das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschiebt. Schließlich wurden noch zwei verschiedene Phosphonsäuregruppen-tragende BTEB-PMOs synthetisiert (**7a** & **7b**).

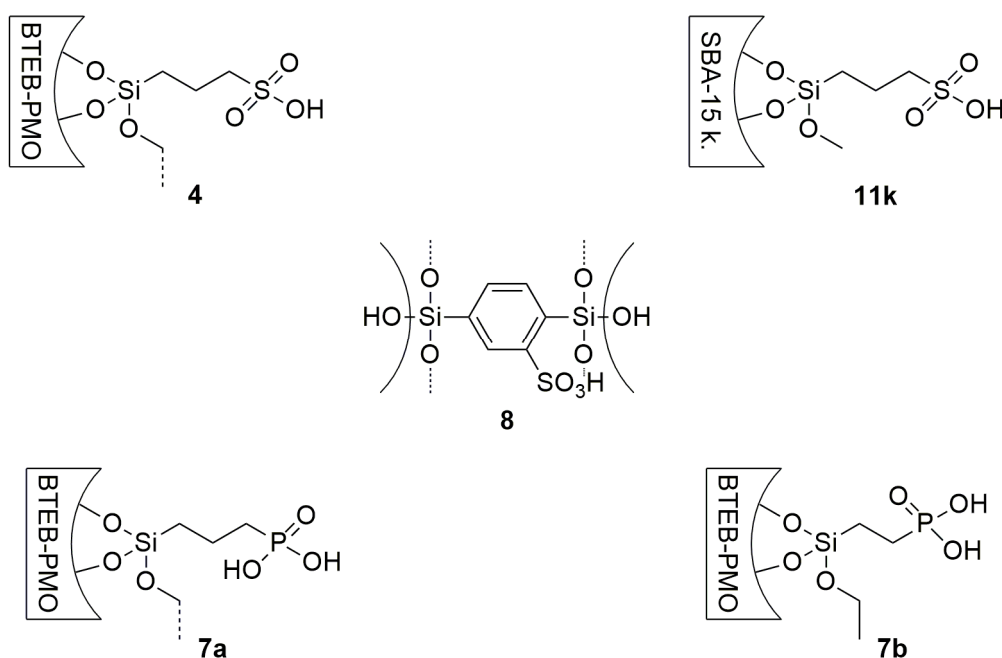


Abb. 4.1 Übersicht über die in dieser Arbeit erhaltenen *Brønsted*-sauren mesoporösen Organokieselgele **4**, **11k**, **8**, **7a** und **7b**.

Dabei wurde sich zweier unterschiedlicher Zugangswege bedient, um zu evaluieren, welcher Ansatz zu einem einheitlicheren Material führt. Auf der einen Seite wurde das Grundgerüst **2** mit einem Chlor-Linker begaftet, wobei dieser Linker Methoxygruppen trug, anschließend in einer *Arbusov*-Reaktion zum Phosphonsäureester umgewandelt und in einer abschließenden Entschützung zur freien Säure umgesetzt. Auf der anderen Seite wurde ein Syntheseschritt eingespart, indem direkt ein Phosphonsäureester-Linker eingesetzt wurde, welcher jedoch, im Bezug auf das Graften, unreaktivere Ethoxygruppen am Silizium trug.

Bevor diese Materialien jedoch in der Katalyse zum Einsatz kamen, wurden sie eingehend charakterisiert, wobei eine Auswahl für mesoporöse Verbindungen wichtiger Strukturparameter in Tabelle 4.1 aufgeführt ist.

Tabelle 4.1: Überblick über charakteristische Daten für die *Brønsted*-sauen Materialien **4**, **11k**, **8**, **7a** und **7b**. $V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	w_t / nm	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$	Beladung / $\mu\text{mol}/\text{g}$
4	0.95	4.95	9.25	687	627
11k	0.75	5.05	9.95	581	614
8	0.44	3.42	7.28	720	259
7a	1.13	6.01	8.99	671	-
7b	1.07	5.51	10.4	710	-

Es wurden Organokieselgele mit hohen spezifischen Oberflächen zwischen 581 und 720 m^2/g erhalten, wobei das durch die Synthesebedingungen in der Struktur angegriffene BTEB-PMO **8** das mit Abstand niedrigste Porenvolumen aufwies, was sich auch im Porendurchmesser und in der Wandstärke widerspiegelte. Auch im Bezug auf die Beladung mit Sulfonsäuregruppen wies **8** mit 259 $\mu\text{mol}/\text{g}$ den niedrigsten Wert auf, sowie eine nur noch geringfügig vorhandene 2D-hexagonale Struktur im entsprechenden XRD-Diagramm. Alle anderen Materialien zeigten in ihren XRD-Diagrammen geordnete Strukturen. Im Vergleich von **4** und **11k** zeigte sich in der Beladung mit Sulfonsäuregruppen nur ein geringfügiger Vorteil zugunsten des funktionalisierten BTEB-PMOs mit 627 $\mu\text{mol}/\text{g}$ gegenüber 614 $\mu\text{mol}/\text{g}$ für das analoge SBA-15. Ein Vergleich im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität wurde somit möglich und im Folgenden, unter anderem, durchgeführt (Abb. 4.2). Bei den beiden Phosphonsäure-funktionalisierten Organokieselgelen zeigte sich anhand ^{31}P -MAS-NMR-Messungen, dass **7b**

das einheitlichere Material war, sodass dieses zum Vergleich mit **4** ebenfalls in den katalytischen Testreaktionen verwendet wurde.

Es zeigte sich, dass sowohl **4** als auch **7b** in Kondensationsreaktionen, im Vergleich zu dem homogenen Standardreagenz *para*-Toluolsulfonsäure, deutlich weniger aktiv waren, wobei sich das P(O)(OH)₂-BTEB-PMO **7b** im direkten Vergleich zu dem SO₃H-BTEB-PMO **4**, bei Einsatz gleicher Masse an Katalysator, nochmals deutlich weniger reaktiv zeigte. Aus diesem Grund wurde von einer Bestimmung des Säuregehalts von **7b** abgesehen, sodass dieses auch für die Immobilisierung von Phenothiazinen nicht infrage kam.

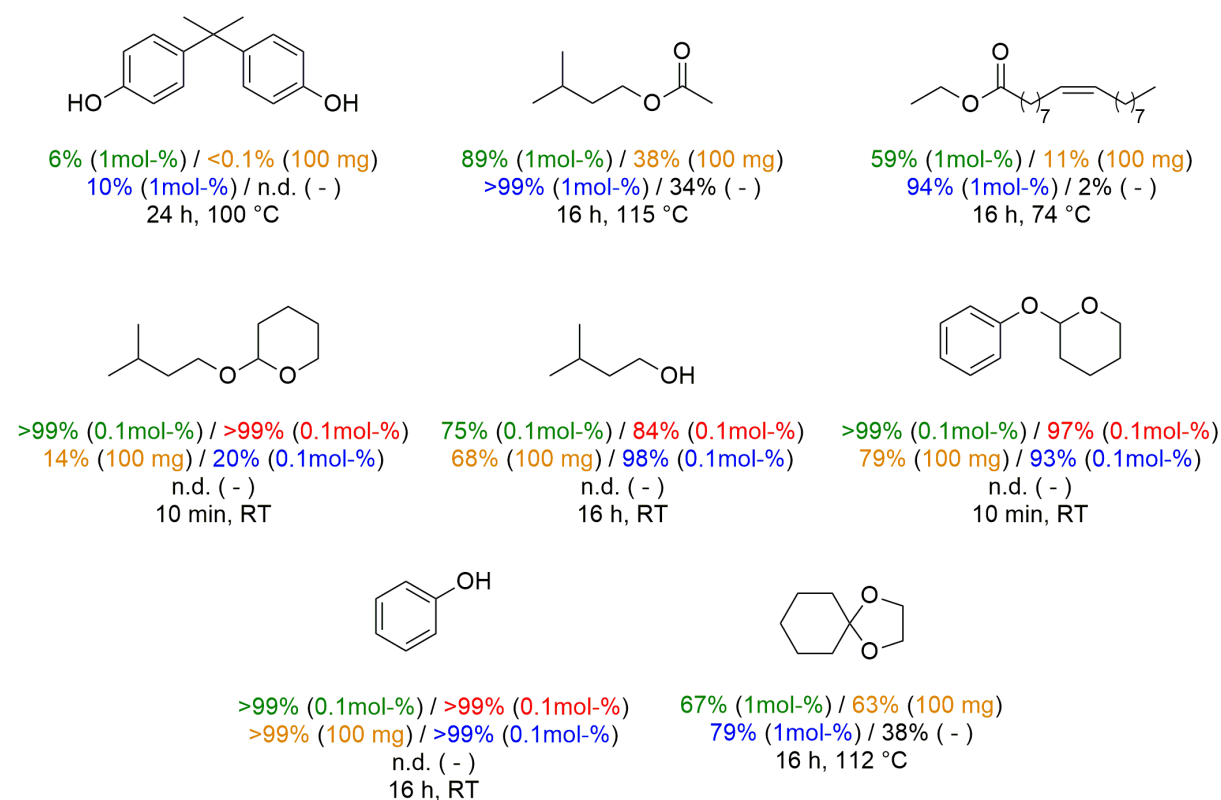


Abb. 4.2 Übersicht über die Ergebnisse in der Katalyse der *Brønsted*-sauren Materialien **4** (grün), **11k** (rot), **7b** (orange), *p*TsOH (blau) und die der Blindreaktionen (schwarz).

In THP-Schützungen erwies sich **4** mit bereits 0.1 mol-% Katalysator nach nur 10 min Reaktionsdauer als hochgradig aktiv und allen bis dato bekannten kieselgelbasierten Sulfonsäure-Systemen überlegen. In den entsprechenden Entschützungen war die Aktivität vergleichbar mit der von *para*-Toluolsulfonsäure, was durch die längere Reaktionszeit und somit anteiligem Verstopfen der Poren mit Edukt und Produkten zu erklären ist. Die Unterschiede zum SBA-15-Derivat **29k** fielen dabei gering aus und konnten mit Polaritätsunterschieden der Materialien erklärt werden. Das SO₃H-BTEB-PMO **4** konnte mehrmals regeneriert werden, ohne dass es signifikant an Aktivität einbüßte. Jedoch musste das

Material dafür im Ölpumpenvakuum behandelt werden, da sich die Aktivität ansonsten nicht auf einem hohen Level halten ließ.

Da diese Arbeiten in erster Linie als Grundlage für die sich anschließende Immobilisierung von Phenothiazinen dienen sollten, ergeben sich nur wenige ausstehende Punkte, die es in Zukunft noch zu bearbeiten gilt. Erwähnenswert ist hierbei der Versuch, die beim grafted eingesetzten Phosphonsäureester-Linker selbst zu synthetisieren, da so der Einsatz von Ethoxygruppen an den Linkern vermieden werden könnte, sodass sich die beiden zu **7a** und **7b** führenden Ansätze in einem vereinen ließen. Das hieße, dass nur zwei Syntheseschritte auf dem Grundmaterial zum gewünschten Organokieselgel führen würden. Vorarbeiten dazu wurden bereits von Dipl.-Chem. Ranja Saynisch im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt (Abb. 4.3).

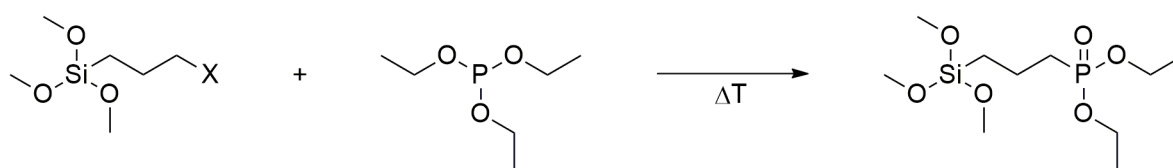


Abb. 4.3 Allgemeine Synthese eines Phosphonsäureester-Linkers. Mit X = Halogen.

Dabei konnte das Produkt bereits nachgewiesen, jedoch nicht in ausreichender Reinheit erhalten werden. Diese Synthese, und die spätere Entschützung zur freien Säure, zu optimieren und das Produkt auf ein BTEB-PMO zu grafted, würde letztlich zu einem besseren Vergleich von Sulfonsäure- gegenüber Phosphonsäure-haltigen BTEB-PMOs führen. Dadurch würde zudem die Bestimmung des Phosphorsäuregehalts zu einer attraktiveren Aufgabe aufsteigen, um ein abschließendes Fazit über diese beiden Materialien ziehen zu können.

Im Rahmen des DFG-Projekts TH 550/20-1 wurden in Kooperation mit Prof. Dr. T. J. J. Müller von der HHU Düsseldorf redoxaktive mesoporöse Organokieselgele hergestellt. Dabei wurden von M.Sc. Hilla Khelwati sechs kationisch funktionalisierte und zwei mit Triethoxysilylgruppen versehene Phenothiazine synthetisiert. Von diesen wurden, in der vorliegenden Arbeit, zunächst vier auf den zuvor hergestellten Sulfonsäure-haltigen BTEB-PMOs durch Ionenaustausch immobilisiert und schließlich eingehend untersucht (Abb. 4.4). Die ionische Anknüpfung sollte eine gleichmäßige Verteilung der Farbstoffmoleküle innerhalb der Poren gewährleisten und das Material so befähigen leitfähig zu sein. Dies war bei kovalent angebundenen Phenothiazinen in Vorarbeiten nur im geringen Maße der Fall, da keine geschlossene Ladungsübertragungskette vorlag, was durch die nun vorhandene Mobilität gewährleistet werden sollte. Das in größeren Mengen vorhandene **PT1** wurde dazu genutzt, um

dieses auch auf dem synthetisierten SO₃H-SBA-15 **11k** aufzubringen, um die Grundgerüste und deren Einfluss auf das immobilisierte Phenothiazin genauer zu betrachten.

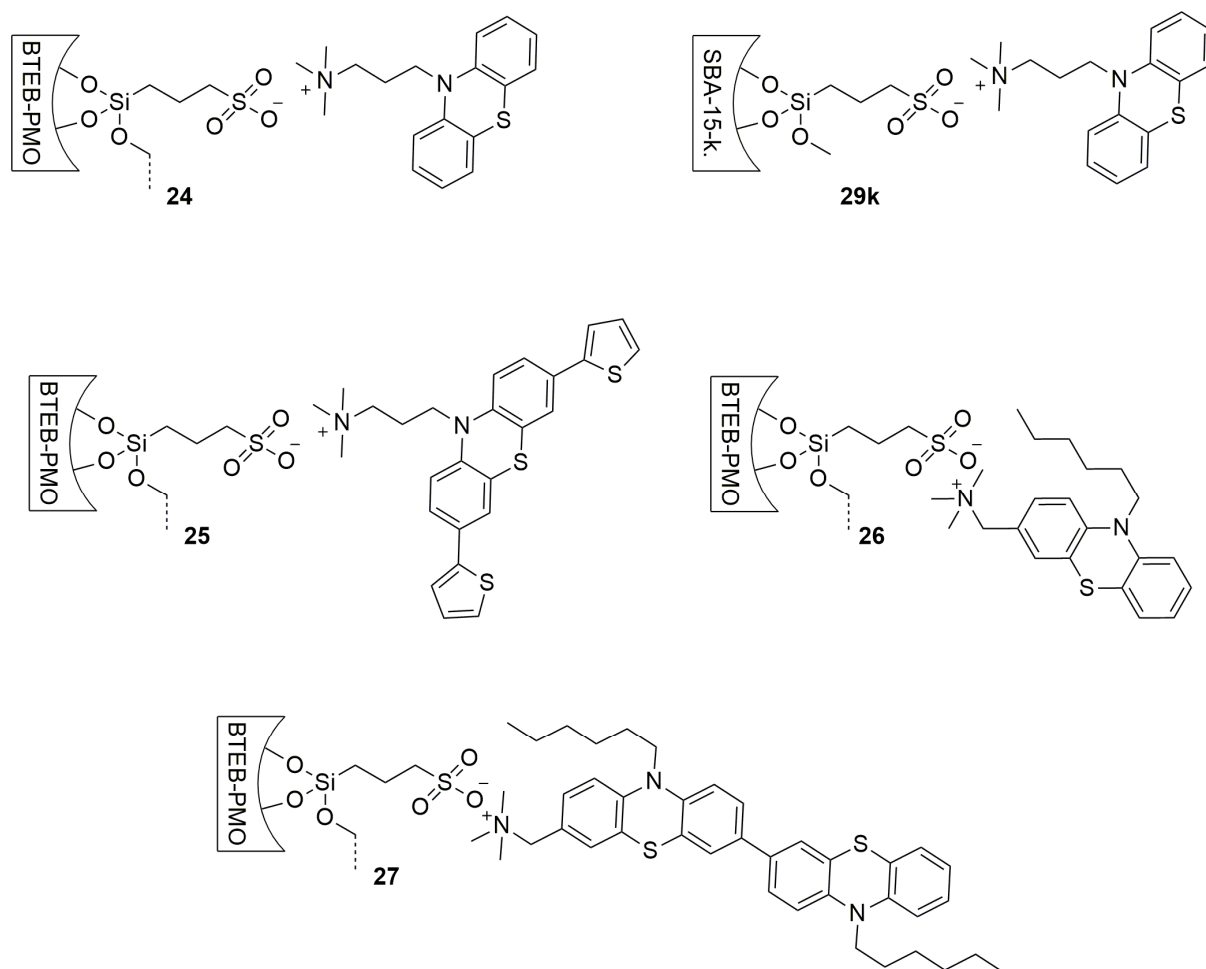


Abb. 4.4 Übersicht über die neuartigen Hybridmaterialien **24–27** und **29k** mit den ionisch immobilisierten Phenothiazinen **PT1–PT4**, wobei **PT1** auf einem BTEB-PMO und zu Vergleichszwecken auf einem SBA-15 aufgebracht wurde.

Daneben wurden ein thienyliertes und zwei am Aromaten kationisch funktionalisierte Phenothiazine, ein Mono- und ein Dimer, immobilisiert. Realisiert wurde die Immobilisierung durch Umwandlung der zuvor erhaltenen Sulfonsäure-haltigen Materialien in ihre Sulfonate. Dabei zeigte sich der Austausch der Protonen gegen Pyridiniumkationen als Mittel der Wahl, sodass anschließend der Ionenaustausch der Pyridiniumkationen gegen die Phenothiazine **PT1–PT4** vollzogen werden konnte. Eine Generierung der Sulfonate durch Behandlung mit Ammoniak führte zu einem deutlichen Strukturverlust des entsprechenden Materials.

In Tabelle 4.2 sind Eckdaten der synthetisierten Organokieselgele aufgeführt. Es wurden demnach, ausgehend von 1066 m²/g für das BTEB-PMO **2**, PT-BTEB-PMOs mit spezifischen Oberflächen zwischen 500 und 688 m²/g erhalten. Die niedrigste Beladung wies dabei das PT4-BTEB-PMO **27** auf, was auf die Größe des aufgetragenen Phenothiazins zurückzuführen ist.

Im Vergleich der beiden Materialien, welche mit **PT1** beladen wurden, zeigte sich eine um $68 \mu\text{mol/g}$ verringerte Beladung für das SBA-15-Derivat gegenüber dem PT-BTEB-PMO **24**. Dies konnte auf die geringfügig schwächer ausgeprägte strukturelle Ordnung des SBA-15s **29k** zurückgeführt werden, wie sie das XRD-Diagramm dieses Organokieselgels aufzeigte. Damit einher ging ebenfalls die geringere spezifische Oberfläche von $448 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabelle 4.2: Überblick über charakteristische Daten für die PT-BTEB-PMOs **24–27** und das PT1-SBA-15 **29k** ($V_{\text{p(BJH)}}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{\text{p(BJH)}}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{\text{p(BJH)}}$), $A_{\text{spez(BET)}}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{\text{p(BJH)}} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{\text{p(BJH)}} / \text{nm}$	w_t / nm	$A_{\text{spez(BET)}} / \text{m}^2/\text{g}$	PT / $\mu\text{mol/g}$
24	0.96	5.35	10.6	688	243
29k	0.65	4.91	9.69	448	175
25	0.91	5.21	9.59	671	167
26	0.93	5.22	7.98	658	181
27	0.74	5.05	10.4	500	207

Das zuvor hergestellte, an der aromatischen Wand sulfonierte BTEB-PMO **8** wurde ebenfalls, nach Austausch der Protonen gegen Ammoniumionen, mit **PT1** beladen, zeigte jedoch nach der Immobilisierung keine geordnete Struktur mehr, sowie eine sehr geringe PT-Beladung von $28.1 \mu\text{mol/g}$. Aus diesem Grund wurde die Immobilisierung mit **8** als Grundgerüst nicht weiterverfolgt, und ein Austausch mit Pyridiniumkationen nicht untersucht.

Im Folgenden wurden die Phenothiazin-haltigen Organokieselgele in ihre Radikalkationen überführt. Dabei zeigte sich, dass die zunächst angedachte Transformation von **24** mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ nicht zu einer signifikanten Menge an stabilen Radikalkationen führte, sodass diese in UV/Vis- und ESR-Messungen nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten. Die chemisch unbehandelte Probe zeigte jedoch bereits im Vorfeld unter Lichteinstrahlung eine Verfärbung in Richtung Rosa, welche Phenothiazinradikalkationen zu eigen ist. In UV/Vis- und ESR-Messungen von **24**, nachdem dieses für 24 h auf der Laborbank gelagert wurde, konnte dieser Eindruck dann bestätigt und zweifelsfrei Phenothiazinradikalkationen nachgewiesen werden. Als Konsequenz daraus wurde bei den weiteren PT-BTEB-PMOs **25**, **26** und **27** auf die chemische Oxidation verzichtet und die Materialien direkt durch Lichtbestrahlung in ihre Radikalkationen überführt. **24** und **25** wurden als Test auf Langlebigkeit der Radikalkationen für zehn Monate im Dunkeln gelagert und anschließend erneut mittels ESR-Spektroskopie vermessen. Auch nach dieser langen Zeit ohne Lichteinstrahlung waren die Radikalspezies

noch eindeutig und in nur geringfügig verminderter Intensität nachweisbar. Eine wichtige Rolle bei der Stabilität der Radikalkationen spielte hierbei die Umgebung in den Poren des BTEB-PMOs, bestehend aus zum Teil nicht ausgetauschten Sulfonatgruppen, welche die Radikalkationen stabilisierten. Die freiwerdenden Radikale werden durch das Grundgerüst selbst oder aber auch durch die noch vorhandenen Pyridiniumkationen stabilisiert. Wurde das freie Phenothiazin **PT1** mit Licht bestrahlt, so zeigte sich in der dazugehörigen ESR-Messung lediglich ein schwaches Signal, welches den Radikalkationen zugeordnet werden konnte. Des Weiteren wurde die Generierung von stabilen Phenothiazinradikalkationen mittels Lichteinstrahlung anhand von PT-BTEB-PMO **24** gezielt untersucht und gezeigt, dass es während der Immobilisierung zu keinerlei Radikalbildung kommt und die Lichteinstrahlung essentiell für den Bildungsprozess ist. Zudem ließen sich die gebildeten Radikalspezies mit Ascorbinsäure wieder reduzieren. Als letztes wurde der Einfluss der aromatischen Wand durch einen Vergleich mit dem PT1-SBA-15-Derivat **29k** untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Grundgerüst keinen nennenswerten Einfluss auf das Phenothiazinradikalkation zu haben scheint. Um dies jedoch abschließend zu klären, müssen weitere Untersuchungen folgen, bei denen das Pyridiniumkation gegen ein nicht aromatisches Kation ausgetauscht wird. So kann ausgeschlossen werden, dass eventuell stabilisierende Effekte rein auf die Pyridiniumkationen zurückgehen. Dann wäre der einzig aromatische Anteil in der Umgebung der Radikalspezies das BTEB-Grundgerüst, während im Falle eines SBA-15-Derivats gar keine aromatischen Einheiten vorhanden wären. Als Vorteile des PT-BTEB-PMOs **24** gegenüber der SBA-15-Variante **29k** verblieben die höhere Beladung und die geordnetere Struktur des mesoporösen Gerüsts.

Neben den bis dahin verarbeiteten vier kationisch funktionalisierten Phenothiazinen lagen noch zwei weitere, sterisch anspruchsvolle kationisch funktionalisierte Phenothiazine **PT5** und **PT6** vor. Aufgrund ihrer Größe wurde für diese die Natur des Trägermaterials verändert, ohne dabei BTEB als Grundlage zu verlassen. Zu diesem Zweck wurden aus der Literatur bekannte BTEB-NP hergestellt, im Folgenden nach dem bekannten Schema funktionalisiert, mit den beiden Phenothiazinen beladen und diese schließlich in ihre Radikalkationen überführt. Die beiden letzten von M.Sc. Hilla Khelwati bereitgestellten Phenothiazine **PT7** und **PT8** waren ursprünglich dafür gedacht, selbst die Wand von PMOs zu bilden, um eine hohe Dichte an Redoxsystemen im Material zu erhalten. Da von diesen jedoch nur geringe Mengen zur Verfügung standen wurden sie mittels Grafting auf die zuvor erhaltenen BTEB-NP gebracht und vernetzten diese so zu Phenothiazin-haltigen Kompositen. Auf diesem Weg konnten vier weitere neuartige Phenothiazin-tragende Organokieselgele erhalten werden (Abb. 4.5).

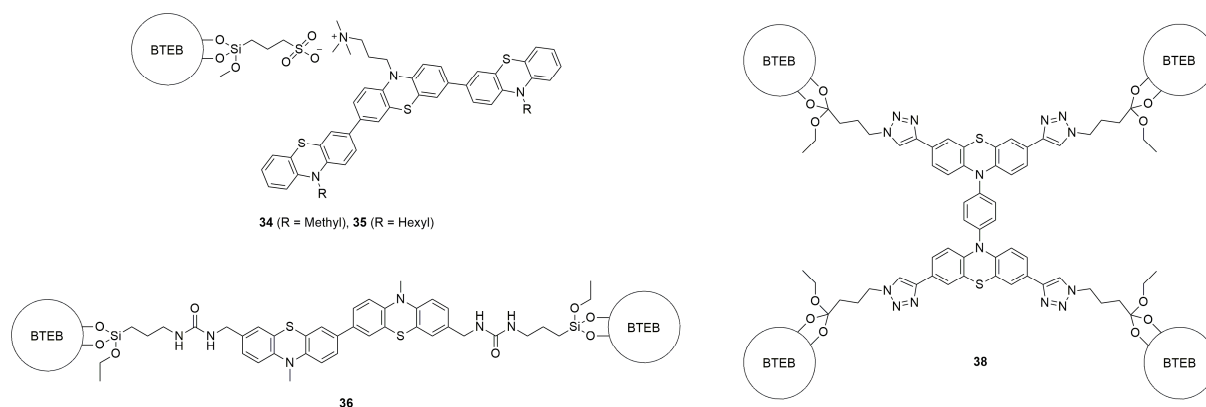


Abb. 4.5 Vier weitere, neuartige Phenothiazin-haltige Hybridmaterialien. Dabei wurde bei **34** und **35** das jeweilige Phenothiazin ionisch, bei **36** und **38** kovalent aufgebracht.

In Tabelle 4.3 sind wichtige Parameter der erhaltenen BTEB-NP-basierten Organokieselgele enthalten. Mit einer Beladung von 349 $\mu\text{mol/g}$ konnte für das PT-BTEB-NP **34** die in dieser Arbeit höchste Beladung eines Phenothiazins erhalten werden, was gleichzeitig in einer niedrigen spezifischen Oberfläche von 335 m^2/g resultierte. Bei **36** wurde deutlich, dass es sich in erster Linie um ein quervernetztes Phenothiazinkomposit handelt, was sich auch mit 91.9 m^2/g in der geringsten spezifischen Oberfläche aller erhaltenen PT-Organokieselgele widerspiegelte. **34** und **35** konnten ebenfalls durch Bestrahlung mit Licht in ihre stabilen Phenothiazinradikalkationen überführt werden.

Tabelle 4.3: Überblick über charakteristische Daten für die PT-BTEB-NP **34–39**^{***} ($V_{\text{p(BJH)}}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $A_{\text{spez(BET)}}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{\text{p(BJH)}} / \text{cm}^3/\text{g}$	$A_{\text{spez(BET)}} / \text{m}^2/\text{g}$	PT / $\mu\text{mol/g}$
34	0.12	335	349
35	0.53	565	137
36	0.16	91.9	998
37 ^{***}	0.20	172	809
38	0.61	686	109
39 ^{***}	0.74	920	88.9

Die Materialien **36** und **38** dienten zudem zur Überprüfung der zuvor aufgestellten Theorie, dass die ionische Anbringung der Phenothiazine auf den BTEB-PMOs bedeutend für die beobachtete Langlebigkeit der gebildeten Radikale ist. Hier waren keinen Sulfonatgruppen in der Umgebung vorhanden, welche durch Lichteinstrahlung generierte Radikalkationen stabilisieren könnten. Es zeigte sich, dass es bei Anregung der Organokieselgele **36** und **38** mit

Licht nur zu einer geringfügigen Ausbildung von radikalischen Spezies kam, sodass bewiesen werden konnte, dass die Porenumgebung bei der ionischen Immobilisierung von **PT1–PT6** für die Ausbildung und die Stabilisierung der Radikalkationen verantwortlich ist. Für **36** und **38** wurde auf die chemische Oxidation mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ zurückgegriffen, sodass die Materialien auf diesem Weg in ihre Radikalkationen umgewandelt wurden und entsprechend in UV/Vis- und ESR-Messungen detektiert werden konnten.

Neben dem Ersetzen der Pyridiniumkationen gegen andere, nicht aromatische Kationen, sollten die in dieser Arbeit erhaltenen, neuartigen redoxaktiven Hybridmaterialien in Zukunft auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht werden, um ihr Potential als Lochleiter zu erforschen. Zudem lag kurz vor Ende dieser Arbeit ein weiteres Phenothiazin vor, welches sich im Vergleich zu **PT4** durch eine weitere Phenothiazin-Untereinheit unterscheidet. Des Weiteren sollten der ursprüngliche Plan, Phenothiazinsilane selbst als Präkursoren für die Synthese von PMOs einzusetzen, weiterverfolgt werden, wobei es dazu größerer Mengen an Ausgangsstoffen bedarf, um ausreichend Material für die umfassende Charakterisierung zu erhalten. In dieser Arbeit wurden zwei Möglichkeiten zur Aufnahme des bei der Oxidation des Phenothiazingerüsts freiwerdenden Radikals diskutiert: $^3\text{O}_2$ oder auf der Oberfläche des Grundgerüsts verbliebene Hydroxylgruppen. Um eine klarere Aussage treffen zu können, welcher Prozess verantwortlich ist, müssen die Bestrahlungen mit Licht erneut, diesmal unter Ausschluss von Luftsauerstoff, durchgeführt werden. Auch eine Kombination der beiden Elektronen-Akzeptoren ist vorstellbar und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Im dritten Abschnitt dieser Arbeit wurden zwei heterogene, chirale *epi*-Chinin-Katalysatoren auf BTEB-PMO-Basis synthetisiert (Abb. 4.6). Die Ansätze unterschieden sich insofern, als dass im ersten Ansatz das BTEB-PMO **2** zunächst mit Isothiocyanatgruppen begraftet wurde und anschließend mit dem separat hergestellten *epi*-Amin-Chinin **42** zum *epi*-Chinin-BTEB-PMO **44a** gekuppelt wurde. Für **44b** wurden der Isothiocyanat-Linker zunächst mit **42** gekuppelt und anschließend als Ganzes auf **2** grafted.

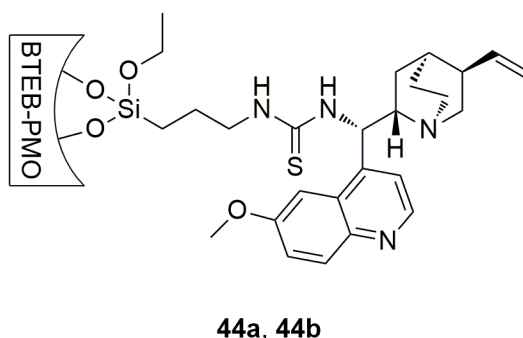


Abb. 4.6 *epi*-Chinin-BTEB-PMOs **44a** und **44b**, erhalten auf unterschiedlichen Synthesewegen.

Eine Übersicht einer Auswahl der erhaltenen Materialparameter ist in Tabelle 4.4 zu finden. Bei der Charakterisierung zeigte sich, dass **44a** eine deutlich höhere spezifische Oberfläche aufwies als **44b** bei einer jedoch erheblich geringeren Beladung an *epi*-Chinin-Einheiten auf dem Material. Die Beladung stand also im direkten Zusammenhang mit der detektierten Oberfläche der Organokieselgele, aber auch mit dem Porenvolumen, dem Porendurchmesser und der Wandstärke. Auch in den entsprechenden XRD-Diagrammen zeigte sich, dass **44b** aufgrund seiner hohen Beladung eine geringere strukturelle Ordnung als **44a** aufwies.

Tabelle 4.4: Überblick über charakteristische Daten für die BTEB-PMOs **44a** und **44b** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, w_t ist die Wandstärke ($a_0 - D_{p(BJH)}$), $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	w_t / nm	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$	Beladung / $\mu\text{mol}/\text{g}$
44a	1.15	5.36	9.84	812	151
44b	0.44	3.82	13.8	292	711

Die beiden BTEB-PMOs **44a** und **44b** wurden im Hinblick auf ihre Aktivität in Katalyseexperimenten untersucht. Dabei wurde sich der *Mannich*-Reaktion von Ketiminen mit 2,4-Pentandion bedient. Das Organokieselgel **44a** zeigte sich mit einem Umsatz von 97% nach 8 h bei Raumtemperatur des am Aromaten unfunktionalisierten Ketimins deutlich reaktiver als **44b** (Abb. 4.7). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die hohe Beladung bei **44b** zur Folge hat, dass die Poreneingänge blockiert waren und es den Substraten so erschwerte, alle theoretisch verfügbaren aktiven Zentren zu erreichen. Zudem litt die Enantioselektivität unter der erhöhten Beladung von **44b**. Diese sank von 84% für das (*S*)-konfigurierte Produkt mit dem Organokieselgel **44a** auf 20%. Erklärt wird dies durch Interaktionen der aktiven Zentren untereinander, aufgrund der, durch die hohe Beladung, räumlichen Nähe. Die chirale Information des aktiven Zentrums kann so nicht mehr effizient an die Substrate weitergegeben werden. Das *epi*-Chinin-BTEB-PMO **44a** wurde im Folgenden in der Katalyse weiterer Substrate getestet. Dabei zeigte sich, dass die Umsätze und Selektivitäten einem elektronischen Trend folgten. Elektronenschiebende Substituenten wie OMe und Me verringern den Umsatz bei einer Erhöhung der Selektivität. Elektronenziehende Substituenten wie OCF₃ und NO₂ erhöhten tendenziell den Umsatz bei einer Verringerung der Selektivität, da bereits die Aktivierung eines der beiden Substrate ausreichte, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Der Katalysator **44a** konnte mehrmals regeneriert werden bei geringen Umsatzeinbußen und nahezu gleichbleibender Selektivität.

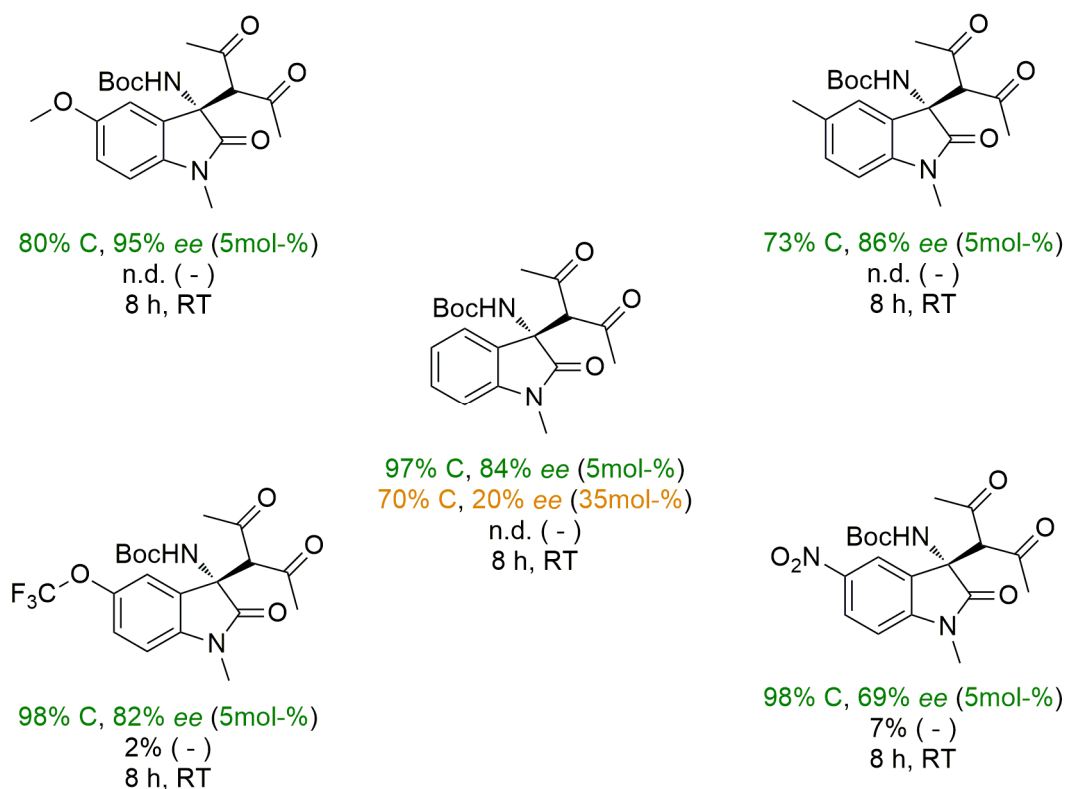


Abb. 4.7 Übersicht über die Ergebnisse in der Katalyse der enantioselektiven *epi*-Chinin-BTEB-PMOs **44a** (grün) und **44b** (orange). Umsätze der Blindreaktionen in schwarz.

Das Potential dieser Materialien wurde im Rahmen dieser Arbeit noch nicht vollständig ausgeschöpft, sodass sich mehrere Aufgaben für die Zukunft stellen. Zum einen sollten die Katalyseexperimente bei verminderter Temperatur wiederholt werden, um die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion herabzusetzen und somit eine bessere Koordination der Substrate an die aktiven Zentren zu ermöglichen, was zu einer Erhöhung der *ee*-Werte führen kann. Zum anderen wäre es erstrebenswert, die Konfiguration am C-9-Kohlenstoff des Chinin-Zentrums umzudrehen, um so die Möglichkeit zu eröffnen (*R*)-konfigurierte Produkte zu erhalten. So könnte am Ende dieser Optimierungsarbeiten ein gut zugängliches Katalysatorpaar stehen, welches, je nach Bedarf, das gewünscht konfigurierte Katalyseprodukt liefert. Die Erweiterung der Bandbreite an eingesetzten Substraten wäre dann der logische nächste Schritt, um die Möglichkeiten dieser Materialklasse vollends zu ergründen.

Im vierten und letzten Teilbereich dieser Arbeit wurde die Grundlage für Vanadium-haltige BTEB-PMOs gelegt und bereits um den Einbau von Aluminium-Spezies erweitert (Abb. 4.8).

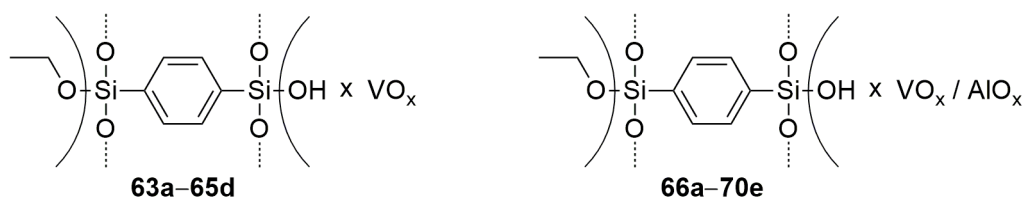


Abb. 4.8 Übersicht über die erhaltenen V(Al)-BTEB-PMOs. Bei den V-BTEB-PMOs bedeutet a = keine, b = 325 °C, c = 375 °C, d = 425 °C und bei den VAl-BTEB-PMOs a = keine, b = 275 °C, c = 325 °C, d = 375 °C und e = 425 °C Kalziniertemperatur.

Dabei wurde Ammoniummetavanadat als V-Quelle der etablierten BTEB-PMO-Synthese zugesetzt, sodass mehrere V-BTEB-PMOs erhalten werden konnten, welche in Epoxidationsreaktionen von Olefinen getestet wurden. Daneben wurde die Inkorporation von Lewis-sauren Al-Spezies getestet, um die Aktivität in den Epoxidationsreaktionen zu erhöhen. Die so erhaltenen Grundmaterialien wurden bei verschiedenen Temperaturen kalziniert, um die Poren vom Templat zu befreien und zugänglich für Substrate zu machen. Eine Auswahl materialspezifischer Parameter findet sich in Tabelle 4.5. Nach dem Kalzinieren bewegten sich die spezifischen Oberflächen zwischen 487 und 667 m²/g, jedoch konnte in den XRD-Diagrammen jeweils keine 2D-hexagonale Struktur, wie sie eigentlich typisch für BTEB-PMOs ist, nachgewiesen werden. In EDX-Messungen konnte die gleichmäßige Verteilung von V- und Al-Spezies gezeigt werden.

Tabelle 4.5: Überblick über charakteristische Daten für die V(Al)-BTEB-PMOs **65a**, **65c**, **69a**, **69d**, **69e**, **70a**, **70d** und **70e** ($V_{p(BJH)}$ ist das Porenvolumen n. BJH, $D_{p(BJH)}$ ist der durchschnittliche Porendurchmesser n. BJH, $A_{spez(BET)}$ ist die spezifische Oberfläche n. BET).

Material	$V_{p(BJH)} / \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{p(BJH)} / \text{nm}$	$A_{spez(BET)} / \text{m}^2/\text{g}$
65a	0.48	3.85	295
65c	0.71	3.82	667
69a	0.86	3.81	523
69d	0.59	3.88	500
69e	0.62	3.85	487
70a	1.18	3.86	525
70d	0.83	3.82	567
70e	0.82	3.82	539

Die so erhaltenen V(Al)-BTEB-PMOs wurden im Folgenden in Epoxidierungsreaktionen von fünf verschiedenen Olefinen eingesetzt (Tabelle 4.6). Es zeigte sich, dass die Materialien in der

Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten sehr aktiv waren. Jedoch setzten sich diese vielversprechenden Ergebnisse nicht bei der Betrachtung weiterer Substrate fort, sodass die hohe Aktivität im Falle von (*Z*)-Cycloocten wohl rein auf die Ringspannung zurückzuführen ist.

Tabelle 4.6: Übersicht über die katalytische Aktivität der V(Al)-BTEB-PMOs **65c** und **69d–70e** in den Epoxidierungen von (*Z*)-Cycloocten, Styrol, Norbornen, Oct-1-en und (*Z*)-Oct-4-en (1 Äq. Olefin, 1.4 Äq. TBHP, 100 mg/mmol_{Olefin} Katalysator, 2 mL/mmol_{Olefin} CHCl₃, RT, 6 h).

Katalysator	Cycloocten / %	Styroloxid, Benzaldehyd / %	2,3- Epoxynorbornan / %	1,2- Epoxyoctan / %	4,5- Epoxyoctan / %
65c	87	2 (3), 27 (40)	16 (11)	10	n.d. (n.d.)
69d	77–80	3, 11	28 (33)	4	n.d. (n.d.)
69e	70	1, 24	20 (17)	2	n.d. (n.d.)
70d	82	2, 15	15 (12)	3	n.d. (<1)
70e	81	2 (1), 26 (29)	13 (9)	2 (n.d.)	n.d. (<1)

Korrigierte GC-Werte für den Umsatz von (*Z*)-Cycloocten, ansonsten unkorrigierte GC-Werte. Ausbeuten nach 24 h in Klammern.

In Zukunft sollte das Konzept von Vanadium-haltigen mesoporösen Kieselgelen dennoch fortgeführt werden. Dabei gilt es zunächst geordnete Strukturen zu synthetisieren und die so erhaltenen Materialien im Hinblick auf die Beschaffenheit ihrer aktiven Zentren hin zu untersuchen. Der Oxidationszustand der V-Spezies sollte bestimmt und durch Oxidation oder Reduktion dieser vereinheitlicht werden, um dann mit einem optimierten Material sich erneut den katalytischen Reaktionen zuzuwenden und dabei das Feld der Substrate und Reaktionstypen zu vergrößern.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Alle verwendeten Reagenzien und Edukte wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Verbindungen waren entweder kommerziell erhältlich oder in der Chemikalienausgabe der TU Kaiserslautern verfügbar.

Als Inertgas wurde Stickstoff verwendet. Ein Teil der verwendeten Lösungsmittel (DCM, n-Pentan) wurde in einer MP SPS Anlage der Fa. Braun über Molsieb getrocknet und vor der Nutzung für mindestens 10 min durch Einleiten von Stickstoff entgast. Die weiteren Lösungsmittel (1,4-Dioxan, DMF, THF) wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet.

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR & MAS-NMR)

Die hochauflösenden NMR-Spektren in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P) wurden mit einem 400 MHz Avance III beziehungsweise einem 600 MHz Avance II Spektrometer der Fa. Bruker aufgenommen. Als interner Standard der ^1H -Spektren wurden die Resonanzsignale der Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel verwendet (CDCl_3 , DMSO-d_6 , CD_3CN , MeOH-d_4 , C_6D_6) beziehungsweise die entsprechenden Resonanzsignale bei ^{13}C -Spektren bei den gleichen Lösungsmitteln. Die Multiplizität der Signale wird durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multipllett) angegeben. Die Festkörper-Spektren wurden an einem 500 MHz Avance III Spektrometer der Fa. Bruker mit einer Rotationsfrequenz von 11000 Hz unter MAS-Bedingungen und Resonanzfrequenzen von 125 (^{13}C), 130 (^{27}Al), 99 (^{29}Si) und 202 (^{31}P) MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden über regelmäßige Messungen von Adamantan (C-Atom am Brückenkopf) kalibriert. Die ^{13}C - und ^{29}Si -Messungen wurden dabei mit cross polarisation durchgeführt, um eine bessere Signalqualität zu erhalten. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Proben in ZrO_2 -Rotoren mit einem Durchmesser von 4 mm vermessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

5.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Diagramme wurden mit dem Röntgenpulverdiffraktometer AXS Typ D 5005 der Fa. Siemens/Bruker mit Ni-gelilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) gemessen. Die Messungen der BTEB-PMOs und der SBA-15s wurden in einem Winkelbereich von $0.5^\circ < 2\theta < 5^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.01° durchgeführt. Die Messungen der BTEB-NPs wurden in einem Winkelbereich von $1.0^\circ < 2\theta < 100^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.05° durchgeführt.

5.2.3 Stickstoffphysisorption (BET)

Zur Messung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurde ein Autosorb-1-Instrument Sorption Messgerät der Fa. Quantachrome verwendet. Die Proben wurden hierbei zunächst für mindestens 12 h bei 150°C im Vakuum ausgeheizt und anschließend bei -196°C vermessen. Die spezifischen Oberflächen wurden nach der BET-Gleichung unter Verwendung des linearen Bereichs des Adsorptionszweigs berechnet. Die Porenradienverteilungen wurden mit dem Adsorptionszweig nach der BJH-Methode, unter der Annahme zylindrisch geformter Porenstruktur, bestimmt. Das kumulative Porenvolumen wurde nach dem BJH-Ansatz über den letzten Sättigungspunkt der Adsorptionsisotherme berechnet.

5.2.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Messungen wurden an einem SETSYS 16/18 TGA/DTG der Fa. Setaram im AK Ernst, Technische Chemie, von Dipl.-Chem. Axel Schüßler sowie Dipl.-Chem. Annelies DeCuyper durchgeführt. Die Bestimmung des zeit- und temperaturabhängigen Massenverlusts erfolgte unter einem konstanten Strom (80 mL/min) von synthetischer Luft in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C mit einer Heizrate von 7.5 K/min .

5.2.5 Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie

Die Festkörper-UV/Vis-Spektren wurden an einem Lambda 18 UV/Vis-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer in einer Spektralweite von $900\text{--}200 \text{ nm}$ mit einer Schrittweite von 1 nm aufgenommen. Die Intensitäten der Banden werden mit den Abkürzungen w (weak), m (medium) und s (strong) angegeben.

5.2.6 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)

X-Band CW ESR-Spektren der mit Phenothiazinen beladenen Materialien wurden im AK Pierik von Dipl-Chem. Dominique Bechtel an einem Eleksys E580 Spektrometer der Fa. Bruker im FT Modus bei 293 K mit einer Mikrowellenfrequenz von 9.7907 GHz gemessen.

5.2.7 Festkörper-Cyclovoltammetrie (CV)

Die Messungen der Festkörper-Cyclovoltammogramme wurden von Dr. Adam Neuba an der Universität Paderborn durchgeführt. Dazu wurden die Materialien in Wasser oder Ethanol suspendiert und auf einer GC-Elektrode durch Verdampfen abgeschieden (15 min bei 50 °C, gefolgt von 10 min bei 150 °C). Die Experimente wurden mit einer Scanrate von 100 mV/s durchgeführt. Als Elektrolyt fungierte eine Lösung von Bu_4NPF_6 in DCM (0.1 M). Bei der Arbeitselektrode handelte es sich um eine 1 mm Pt-Elektrode, die Gegenelektrode war ein Pt-Draht und als Referenzelektrode wurde ein Ag / 0.01 M $\text{AgNO}_3/\text{MeCN}$ -System verwendet.

5.2.8 Infrarotspektroskopie (IR)

Für die Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein ATR-FT-IR Typ Spectrum 100 Spektrometer mit einem mit Diamant beschichteten ZnSe-Fenster der Fa. Perkin Elmer benutzt. Die Spektren wurden im Bereich von $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ und einer Schrittweite von 1 cm^{-1} gemessen. Die Intensitäten der Banden werden mit den Abkürzungen w (weak), m (medium) und s (strong) angegeben.

5.2.9 Elementaranalysen (CHNS)

Zur Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in einer Verbindung wurden mit einem vario Micro cube der Fa. Elementar Analysetechnik Elementaranalysen in der Analytikabteilung der TU Kaiserslautern durchgeführt.

5.2.10 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM & EDX)

REM-Bilder wurden mit einer Jeol JSM 6490 LA Feldemissions-Apparatur, ausgestattet mit einer Wolfram-Kathode, mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen. Die Kieselgelpartikel wurden zuvor auf Silikonträgern aufgebracht und mit einer dünnen Goldschicht (ca. 10 nm) beschichtet, um anschließend vermessen zu werden. Für die Aufnahme von EDX-Spektren wurde auf die Goldbeschichtung verzichtet.

5.2.11 Massenspektrometrie (HRMS, MALDI-TOF/TOF-MS, ESI-MS)

HRMS-Daten wurden mit einem GCT Premier Messgerät der Fa. Waters in der Analytikabteilung der TU Kaiserslautern erhalten.

MALDI-TOF/TOF Massenspektren wurden an einem Ultraflex der Fa. Bruker gemessen. Dazu wurden die Proben zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel in Lösung gebracht und mit einer Lösung von 2,5-DHB als Matrix auf dem Probenträger vermischt. Nach Abdampfen der flüchtigen Komponenten wurden die Proben entsprechend vermessen.

ESI-MS-Daten wurden an einem amaZon ETD der Fa. Bruker im AK Niedner-Schatteburg, Physikalische Chemie, von Sophie Thommes erhalten. Dazu wurden die Proben zunächst in Methanol gelöst, wobei eine Konzentration von ca. 10^{-4} mol/L eingestellt wurde, und mit einer Spatelspitze NaCl versetzt, um anschließend vermessen zu werden.

5.2.12 Dünnschichtchromatographie (DC)

Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Polyester-Fertigfolien POLYGRAM[®] SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel durchgeführt. Die Schichtdicke betrug 0.2 mm. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm).

5.2.13 Säulenchromatographie (SC)

Als Säulenfüllmaterial diente Flash-Kieselgel der Fa. Merck mit einer Korngröße von 0.040–0.0603 mm. Die Säulen wurden nass befüllt.

5.2.14 Gaschromatographie (GC-FID & GC-MS)

Die Messungen von Proben mittels GC-FID wurden an einem Clarus 580 der Fa. Perkin Elmer durchgeführt. Zur Identifikation unklarer Katalyseprodukte wurden diese an einem Gaschromatograph Varian 3900 der Fa. Varian, gekoppelt mit einem Massenspektrometer Varian GC/MS Saturn 2100T der Fa. Varian, vermessen.

5.2.15 Schmelzpunktbestimmung

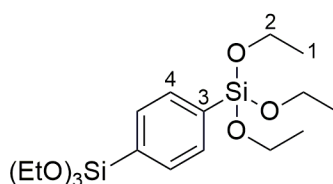
Die Schmelzpunkte wurden an einem Melting Point SMP3 der Fa. Stuart mit einer Heizrate von 2 °C/min vermessen.

5.2.16 Drehwertbestimmung

Die Bestimmung der Drehwerte wurden an einem P-2000 Polarimeter (d = 10 cm) der Fa. Jasco, gekoppelt an ein Kühlungssystem minichiller der Fa. Huber, im AK Hartung, Organische Chemie, zusammen mit Dipl.-Chem. Mark Niebergall durchgeführt. Die Proben wurden bei $\lambda = 589$ nm (Natrium-D-Linie) vermessen.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (1)^[123]



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

Magnesiumspäne (15.0 g) und TEOS (450 mL, 2.03 mol) wurden in THF (tr., 300 mL) vorgelegt. Ein Körnchen Iod wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Rückfluss erhitzt. Eine Lösung von 1,4-Dibrombenzol (48.0 g, 203 mmol) in THF (tr., 100 mL) wurde über einen Zeitraum von 1.5 h zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt, wobei sich die Lösung verdunkelte. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel vermehrt ein grauer Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Suspension wurde im Folgenden n-Pentan (tr., 200 mL)

zugegeben. Der Feststoff wurde unter Schutzgas abfiltriert und mit n-Pentan (tr., 50 mL) nachgewaschen, wodurch eine hellgelbe Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und die hellgelbe Lösung wurde anschließend fraktioniert destilliert (42.9 g, 107 mmol, 52%).

Siedepunkt (5.4×10^{-2} mbar): 121–125 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.67$ (s, 4H, H-4), 3.87 (q, $J_q = 7.0$ Hz, 12H, H-2), 1.24 (t, $J_t = 7.0$ Hz, 18H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 134.2$ (C-4), 133.3 (C-3), 58.9 (C-2), 18.3 (C-1).

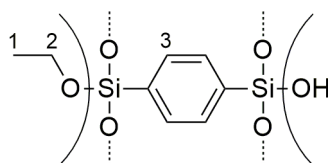
$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = -57.9$.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3059 (w), 2975 (w), 2928 (w), 2886 (w), 1390 (w), 1099 (s), 1070 (s), 956 (s), 774 (s), 702 (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Si}_2$ (402.63)	theor. C 53.70	H 8.51
	exp. C 53.64	H 8.44

HRMS (402.1894)	exp.: 402.1897
-----------------	----------------

5.3.2 Synthese von BTEB-PMO (2)



P123[®] (39.4 g, 6.79 mmol) wurde in Wasser (1.4 L) gelöst und mit wässriger HCl-Lsg. (35–37%ig, 7.92 mL, 95.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt (Präformation). Anschließend wurde **1** (40.0 g, 99.3 mmol) bei einer Temperatur zwischen 2 und 5 °C zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung trübte. Insgesamt wurde die Reaktion für 1 h in diesem Temperaturfenster und dann für 20 h bei 40 °C gerührt. Im Folgenden wurde die farblose Suspension für 24 h bei 100 °C stehen gelassen (Alterung). Nach Abkühlen wurde der farblose Feststoff abfiltriert und portionsweise mit Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Um die Porenstruktur zu verbessern, wurde der farblose Feststoff in

Wasser (800 mL) suspendiert und für 72 h bei 100 °C stehen gelassen. Um das Templat P123[®] zu entfernen, wurde der Feststoff zunächst abfiltriert und anschließend in Ethanol (1.2 L) suspendiert, mit wässriger HCl-Lsg. (35–37%ig, 12 mL) versetzt und für 18 h unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol (2 × 400 mL) und Diethylether (2 × 400 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Prozedur der Templatentfernung wurde zweimal wiederholt. Der farblose Feststoff wurde letztlich im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 21.9 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.9$ (C-3), 67.8 (Templatreste), 55.8 (C-2), 14.0 (C-1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -65.9$ (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂), -72.8 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁), -80.7 (T³, R-Si(OSi)₃).

XRD: 2-Theta [°] = 0.66 (s, d₁₀₀), 1.29 (w, d₁₁₀), 1.52 (w, d₂₀₀).

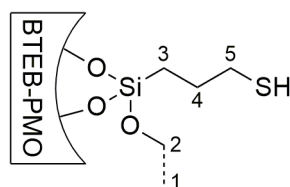
N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 1066 m²/g, D_p n. BJH: 5.63 nm, V_p n. BJH: 1.37 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 230 (s), 270 (s), 276 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3377 (w), 3060 (w), 2978 (w), 2893 (w), 1151 (s), 1050 (s), 1021 (s), 926 (m), 809 (w), 780 (m).

Elementaranalyse exp. C 41.36 H 4.58

5.3.3 Grafting von Thiolgruppen auf BTEB-PMO (3)



2 (5.00 g) und (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (95%ig, 25.0 g, 121 mmol) wurden in Toluol (33 mL) suspendiert und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3 × 50 mL) gewaschen und im Ofen bei 70 °C für 18 h getrocknet. Es wurden 6.09 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 132.5$ (Phenylenbrücke), 68.0 (Templatreste), 56.5 (C-2-OEt), 46.0 (C-2-OMe), 25.4 (C-5), 14.3 (C-1), 9.8 (C-4), 7.2 (C-3).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -50.4$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -60.5 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -72.7 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.0 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.67 (s, d₁₀₀), 1.29 (w, d₁₁₀), 1.51 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 827 m²/g, D_p n. BJH: 5.61 nm, V_p n. BJH: 1.10 cm³/g.

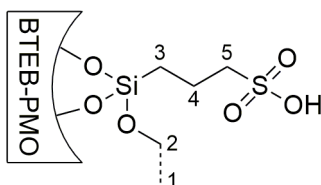
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (s), 271 (s), 277 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3375 (w), 2976 (w), 1384 (w), 1148 (m), 1034 (s), 1019 (s), 915 (m), 807 (w), 780 (m).

Elementaranalyse exp. C 38.48 H 4.52 S 5.08

Beladung an Thiolgruppen: 1.58 mmol/g.

5.3.4 Oxidation zum SO₃H-BTEB-PMO (4)



3 (1.00 g) wurde in wässriger H₂O₂-Lsg. (35%ig, 100 mL) suspendiert und für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert und mit Wasser (100 mL) und Ethanol (100 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei 60 °C im Ofen für 18 h getrocknet. Es wurden 0.86 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.5$ (Phenylenbrücke), 125.8 (Phenylenbrücke), 68.0 (Templatreste), 55.8 (C-2-OEt), 51.8 (C-5), 16.4 (C-3), 14.0 (C-1), 9.9 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -62.7$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -72.5 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.7 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -95.1 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -101.9 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [°] = 0.72 (s, d₁₀₀), 1.37 (w, d₁₁₀), 1.62 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 687 m²/g, D_p n. BJH: 4.95 nm, V_p n. BJH: 0.95 cm³/g.

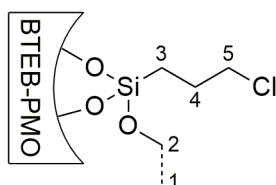
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 230 (s), 271 (s), 277 (s), 297 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3358 (m), 1636 (w), 1373 (w), 1152 (m), 1037 (s), 1020 (s), 917 (m), 810 (w).

Elementaranalyse exp. C 34.48 H 4.20 S 2.01

Beladung an Sulfonsäuregruppen: 627 μmol/g.

5.3.5 Grafting von Chlorgruppen auf BTEB-PMO (5)



2 (5.00 g) und (3-Chloropropyl)trimethoxysilan (25.3 g, 127 mmol) wurden in Toluol (33 mL) suspendiert und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3 × 50 mL) gewaschen und im Ofen bei 70 °C für 18 h getrocknet. Es wurden 5.83 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 132.0 (Phenylenbrücke), 73.0 (Templatreste), 70.6 (Templatreste), 67.8 (Templatreste), 55.8 (C-2-OEt), 47.3 (C-2-OMe), 44.1 (C-5), 23.7 (C-4), 14.8 (C-1), 5.2 (C-3).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -53.4 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -62.7 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -74.4 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -82.8 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst).

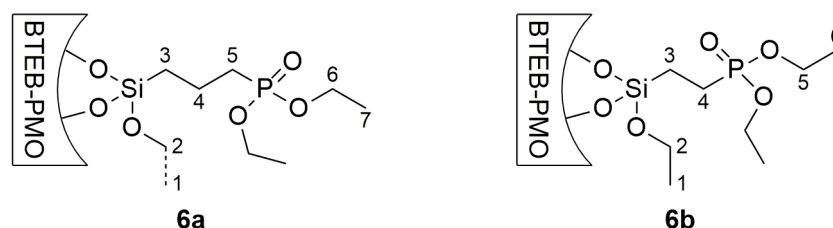
XRD: 2-Theta [°] = 0.73 (s, d₁₀₀), 1.34 (w, d₁₁₀), 1.58 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 586 m²/g, D_p n. BJH: 5.66 nm, V_p n. BJH: 0.93 cm³/g.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3383 (w), 3059 (w), 2976 (w), 1374 (w), 1149 (m) 1033 (s), 1019 (s), 921 (m), 808 (m), 781 (m).

Elementaranalyse exp. C 38.74 H 4.53

5.3.6 Synthese von P(O)(OEt)₂-BTEB-PMO (6a/b)



Die Synthese eines P(O)(OEt)₂-BTEB-PMOs wurde in zwei Varianten realisiert.

Variante I (**6a**): Umsetzung von **5** über *Arbusov*-Reaktion.

5 (1.00 g) wurde mit P(OEt)₃ (7.20 g, 43.3 mmol) für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert und mit DCM (3 × 50 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Es wurden 0.99 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 132.2 (Phenylenbrücke), 72.8 (Templatreste), 71.0 (Templatreste), 68.0 (Templatreste), 56.0 (C-2-OEt, C-6), 47.6 (C-2-OMe), 44.1 (C-5), 24.0 (C-3), 15.1 (C-1), 13.7 (C-7), 7.0 (C-4).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -54.5 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -62.8 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -75.9 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -83.1 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst).

³¹P-MAS-NMR (202 MHz): δ = 35.4, 7.9, 1.6.

XRD: 2-Theta [°] = 0.66 (s, d₁₀₀), 1.27 (w, d₁₁₀), 1.47 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 565 m²/g, D_p n. BJH: 5.67 nm, V_p n. BJH: 0.90 cm³/g.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3368 (w), 3062 (w), 2979 (w), 1393 (w), 1149 (m), 1044 (s), 1020 (s), 808 (w), 781 (m).

Elementaranalyse exp. C 40.24 H 5.05

Variante II (**6b**): Grafting von Phosphonsäureestergruppen auf **2**.

2 (5.00 g) und (Diethylphosphatoethyl)triethoxysilan (92%ig, 25.2 g, 70.6 mmol) wurden in Toluol (33 mL) suspendiert und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3 × 50 mL) gewaschen und im Ofen bei 70 °C für 18 h getrocknet. Es wurden 6.35 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 132.2$ (Phenylenbrücke), 127.0 (Phenylenbrücke), 68.8 (Templatreste), 61.0 (C-5), 56.4 (C-2), 14.6 (C-1/4/6), 3.5 (C-3).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -51.9$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -62.9 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -72.9 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.7 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst).

^{31}P -MAS-NMR (202 MHz): $\delta = 37.8, 8.8, 2.0$.

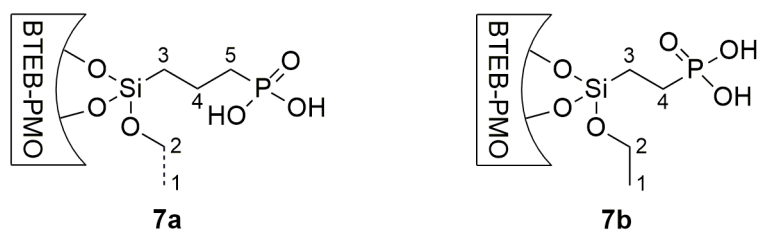
XRD: 2-Theta [°] = 0.70 (s, d₁₀₀), 1.31 (w, d₁₁₀), 1.55 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 584 m²/g, D_p n. BJH: 5.08 nm, V_p n. BJH: 0.87 cm³/g.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3306 (w), 2982 (w), 1392 (w), 1219 (w), 1154 (m), 1031 (s), 1022 (s), 957 (m), 809 (w), 784 (m).

Elementaranalyse exp. C 39.74 H 5.03

5.3.7 Synthese von P(O)(OH)₂-BTEB-PMO (7a/b)



6a beziehungsweise **6b** (je 2.00 g) und TMSBr (17 mL, 129 mmol) wurden in Acetonitril (20 mL) suspendiert und für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der nun leicht gelbliche Feststoff abfiltriert und mit Wasser (3 × 20 mL, Rauchentwicklung!) gewaschen. Anschließend wurde der nun erneut farblose Feststoff in Wasser (100 mL) suspendiert und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde der farblose Feststoff abfiltriert und mit Wasser (3 × 50 mL) gewaschen und im Ofen bei 60 °C für 20 h getrocknet. Es wurden 1.67 g (**7a**) beziehungsweise 1.88 g (**7b**) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Analytik **7a**:

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 131.6 (Phenylenbrücke), 125.2 (Phenylenbrücke), 68.4 (Templatreste), 57.0 (C-2-OEt), 24.8 (C-3), 15.1 (C-1), 9.4 (C-TMS), -0.7 (C-4).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = 8.3 (TMS), -51.1 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -61.5 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -72.8 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.2 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst).

³¹P-MAS-NMR (202 MHz): δ = 35.5, 26.6, 15.7, -0.5.

XRD: 2-Theta [°] = 0.68 (s, d₁₀₀), 1.29 (w, d₁₁₀), 1.52 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 671 m²/g, D_p n. BJH: 6.01 nm, V_p n. BJH: 1.13 cm³/g.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 2961 (w), 1385 (w), 1255 (w), 1152 (m), 1047 (s), 1022 (s), 844 (m), 758 (m).

Elementaranalyse exp. C 39.66 H 5.10

Analytik **7b**:

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 132.8$ (Phenylenbrücke), 127.1 (Phenylenbrücke), 57.7 (C-2), 19.6 (C-4), 16.7 (C-1), 5.3 (TMS), 0.3 (C-3).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = 20.4$ (TMS), 9.4 (TMS), -61.9 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$, gegr.), -71.7 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$, Gerüst), -80.2 (T^3 , R-Si(OSi) $_3$, Gerüst).

^{31}P -MAS-NMR (202 MHz): $\delta = 36.2$, 27.8.

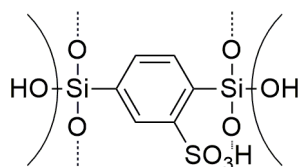
XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.64 (s, d_{100}), 1.24 (w, d_{110}), 1.47 (w, d_{200}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 710 m^2/g , D_p n. BJH: 55.1 Å , V_p n. BJH: 1.07 cm^3/g .

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 2954 (w), 1255 (w), 1152 (m), 1049 (s), 1022 (s), 845 (m), 757 (m).

Elementaranalyse exp. C 38.41 H 5.08

5.3.8 Sulfonierung des BTEB-PMO-Gerüsts (**8**)^[80]



2 (1.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 120 $^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Anschließend wurde bei 0 $^\circ\text{C}$ eine Lösung von Chlorsulfonsäure (10 mL) in DCM (30 mL) vorsichtig zugetropft und die gelbliche Suspension für 16 h bei 0 $^\circ\text{C}$ gerührt. Die Suspension wurde im Folgenden für 4 h bei 60 $^\circ\text{C}$ gerührt um nach Abkühlen auf Raumtemperatur langsam in Wasser (200 mL) gegeben zu werden (starke Rauchentwicklung!). Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und daraufhin in Wasser (50 mL) suspendiert und für weitere 6 h bei 60 $^\circ\text{C}$ gerührt. Nach erneuter Filtration und Waschen mit Wasser wurde der farblose Feststoff für 20 h bei 60 $^\circ\text{C}$ im Ofen getrocknet. Es wurden 0.96 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.1$ (Phenylenbrücke).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -62.5$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.7 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.9 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -102.1 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.95 (m, d_{100}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 720 m^2/g , D_p n. BJH: 3.42 nm, V_p n. BJH: 0.44 cm^3/g .

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3351 (m), 1637 (w), 1376 (w), 1149 (m), 1036 (s), 1020 (s), 914 (m), 903 (m), 809 (w), 778 (w).

Elementaranalyse exp. C 25.47 H 4.68 S 0.83

Beladung an Sulfonsäuregruppen: 259 $\mu\text{mol/g}$.

5.3.9 Analytik von SBA-15 (9k)



SBA-15 aus dem Bestand des Arbeitskreises, welches bei 350 $^\circ\text{C}$ für 24 h kalziniert wurde, wurde zwecks Vergleichen mit Folgeprodukten analysiert.

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -93.6$ (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -103.1 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -111.8 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.70 (s, d_{100}), 1.42 (w, d_{110}), 1.64 (w, d_{200}).

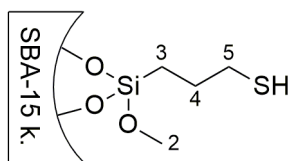
N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 840 m^2/g , D_p n. BJH: 4.94 nm, V_p n. BJH: 0.96 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = keine Banden detektiert.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3348 (m), 1637 (w), 1052 (s), 958 (m), 796 (m).

Elementaranalyse exp. H 1.71

5.3.10 Grafting von Thiolgruppen auf SBA-15 (10k)



9k (2.00 g) und (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (95%ig, 10.0 g, 48.4 mmol) wurden in Toluol (20 mL) suspendiert und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3 × 50 mL) gewaschen und im Ofen bei 70 °C für 18 h getrocknet. Es wurden 2.31 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 45.9$ (C-2), 23.5 (C-5), 7.4 (C-3).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -49.9$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -59.4 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -68.8 (T^3 , R-Si(OSi)₃, gegr.), -103.9 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -112.9 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.71 (s, d_{100}), 1.65 (w, d_{200}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 289 m^2/g , D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 0.45 cm^3/g .

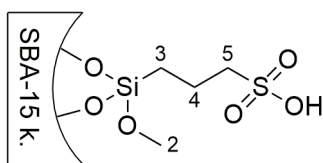
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = keine Banden detektiert.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3357 (w), 2929 (w), 1051 (s), 932 (m), 800 (m), 696 (w).

Elementaranalyse exp. C 9.23 H 2.59 S 7.87

Beladung an Thiolgruppen: 2.45 mmol/g.

5.3.11 Oxidation zum SO₃H-SBA-15 (11k)



10k (1.00 g) wurde in H₂O₂ (35%ig, 100 mL) suspendiert und für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert und mit Wasser (100 mL) sowie Ethanol (100 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde im Ofen bei 60 °C für 18 h getrocknet. Es wurden 0.87 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 52.8$ (C-5), 17.1 (C-3), 10.4 (C-4).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -58.2$ (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -68.1 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -102.4 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁), -110.4 (Q⁴, Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [°] = 0.68 (s, d₁₀₀), 1.43 (w, d₁₁₀), 1.61 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 581 m²/g, D_p n. BJH: 5.05 nm, V_p n. BJH: 0.75 cm³/g.

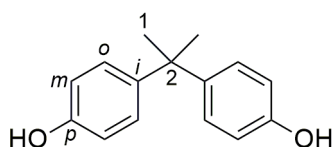
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = keine Banden detektiert.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3350 (w), 1637 (w), 1046 (s), 955 (m), 799 (m).

Elementaranalyse exp. C 3.26 H 2.32 S 1.97

Beladung an Sulfonsäuregruppen: 614 μmol/g.

5.3.12 Synthese von Bisphenol A (12)^[147]



Phenol (12.0 g, 128 mmol), Aceton (2.68 mL, 36.5 mmol) und konz. H₂SO₄ (2.5 mL, 46.9 mmol) wurden für 2 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in kaltes Wasser gegeben, wobei nach wenigen Minuten ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (20 mL) und kaltem DCM (20 mL) gewaschen um schließlich im

Ölpumpenvakuum getrocknet. Ein hellbrauner Feststoff wurde erhalten (4.83 g, 21.2 mmol, 58%).

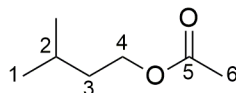
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 6.97$ (d, $J_d = 8.6$ Hz, 4H, H-*o*), 6.63 (d, $J_d = 8.6$ Hz, 4H, H-*m*), 1.52 (s, 6H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): $\delta = 154.9$ (C-*p*), 141.1 (C-*i*), 127.3 (C-*o*), 114.6 (C-*m*), 40.9 (C-2), 30.9 (C-1).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3308 (m), 3033 (w), 2966 (m), 1612 (m), 1598 (m), 1509 (s), 1214 (s), 1177 (s), 824 (s), 758 (m).

HRMS (228.1150) exp.: 228.1137

5.3.13 Synthese von Isoamylacetat (**13**)



DCC (10.3 g, 50.0 mmol) und DMAP (61.0 mg, 4.99 mmol) wurden vorgelegt und in DCM (100 mL) gelöst. Die Lösung wurde im Eisbad gekühlt und im Folgenden mit Isoamylalkohol (4.41 g, 50.0 mmol) und Essigsäure (3.00 g, 50.0 mmol) versetzt. Nach kurzer Zeit begann ein farbloser Feststoff auszufallen und die farblose Suspension wurde für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (40 °C, 800 mbar) entfernt und die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wurde destillativ aufgereinigt, wodurch **13** als farblose, intensiv fruchtig riechende Flüssigkeit erhalten wurde (4.62 g, 35.5 mmol, 71%).

Siedepunkt (1013 mbar): 123–128 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.09$ (t, $J_t = 6.9$ Hz, 2H, H-4), 2.04 (s, 3H, H-6), 1.68 (dt, $J_{dt} = 13.4, 6.7$ Hz, 1H, H-2), 1.51 (q, $J_q = 6.9$ Hz, 2H, H-3), 0.92 (d, $J_d = 6.6$ Hz, 6H, H-1).

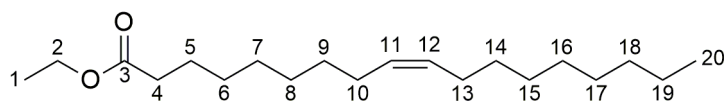
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 171.1$ (C-5), 63.0 (C-4), 37.3 (C-3), 25.0 (C-2), 22.4 (C-1), 20.9 (C-6).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 2960 (m), 2874 (w), 1740 (s), 1467 (w), 1388 (m), 1367 (m), 1228 (s), 1172 (w), 1055 (m), 1030 (m).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (130.18)	theor. C 64.58	H 10.84
	exp. C 64.38	H 10.78

HRMS (130.0994) exp.: 130.0987

5.3.14 Synthese von Ölsäureethylester (**14**)^[148]



Ölsäure (4.25 g, 15.0 mmol) und Ethanol (2.98 g, 64.7 mmol) wurden mit konz. H_2SO_4 (0.08 mL, 1.50 mmol) versetzt und für 5 h bei 74 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die gelbe Lösung mit Na_2CO_3 versetzt und bei 180 °C umkondensiert. **14** wurde als leicht gelbliche, nussig riechende Flüssigkeit erhalten (2.38 g, 7.66 mmol, 51%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.29–5.38 (m, 2H, H-11, H-12), 4.12 (q, J_q = 7.1 Hz, 2H, H-2), 2.28 (t, J_t = 7.6 Hz, 2H, H-4), 2.00 (d, J_d = 5.9 Hz, 2H, H-10), 1.57–1.63 (m, 2H, H-5), 1.19–1.37 (m, 23H, H-6–9, H-14–20), 0.87 (t, J_t = 6.8 Hz, 3H, H-1).

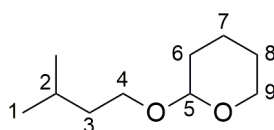
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 174.0 (C-3), 129.9/130.1 (C-11, C-12), 60.3 (C-2), 34.5 (C-4), 32.0 (C-18), 29.9/29.8/29.8/29.7/29.5/29.3/29.3/29.2/27.4/27.3 (C-6–10, C-13–17), 25.1 (C-5), 22.8 (C-19), 14.4 (C-1), 14.3 (C-20).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 2923 (s), 2855 (m), 1738 (s), 1465 (m), 1372 (m), 1244 (m), 1177 (m), 1119 (m), 1036 (m), 720 (m).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (310.51)	theor. C 77.36	H 12.33
	exp. C 76.89	H 12.32

HRMS (310.2872) exp.: 310.2858

5.3.15 Synthese von Tetrahydro-2-(3-methylbutoxy)-2H-pyran (**15**)



Isoamylalkohol (9.83 g, 112 mmol) und 3,4-Dihydro-2H-pyran (12.2 g, 145 mmol) wurden in DCM (120 mL) gelöst. Nach Zugabe von *p*TsOH×H₂O (21.0 mg, 110 μmol) wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei diese sich lila färbte. Anschließend wurde die Lösung mit wässriger NaHCO₃-Lsg. (gesättigt, 2 × 50 mL) und NaCl-Lsg. (gesättigt, 1 × 50 mL) gewaschen. Die orangefarbene Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel zum Großteil im Vakuum (45 °C, 500 mbar) entfernt. Im Folgenden wurde das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert, wodurch **15** als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (15.1 g, 87.7 mmol, 78%).

Siedepunkt (14 mbar): 81–84 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.48–4.60 (m, 1H, H-5), 3.85 (ddd, *J*_{ddd} = 11.1, 7.5, 3.3 Hz, 1H, H-9), 3.75 (dt, *J*_{dt} = 9.6, 7.1 Hz, 1H, H-4), 3.43–3.54 (m, 1H, H-9), 3.37 (dt, *J*_{dt} = 9.6, 6.9 Hz, 1H, H-4), 1.62–1.87 (m, 3H, H-6,8), 1.40–1.58 (m, 6H, H-2,3,7,8), 0.89 (d, *J*_d = 6.7 Hz, 6H, H-1).

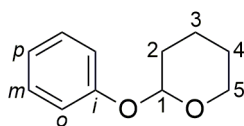
¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 99.0 (C-5), 66.1 (C-4), 62.4 (C-9), 38.7 (C-3), 30.9 (C-6), 25.6 (C-8), 25.2 (C-2), 22.8 (C-1), 22.7 (C-1), 19.8 (C-7).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 2945 (m), 2871 (m), 1130 (m), 1116 (m), 1074 (m), 1023 (s), 991 (m), 907 (m), 869 (m), 813 (m).

C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (172.26)	theor. C	69.72	H	11.70
	exp. C	69.34	H	11.52

HRMS (171.1385)	exp.:	171.1379
-----------------	-------	----------

5.3.16 Synthese von 2-Phenoxytetrahydro-2H-pyran (16)



Phenol (4.71 g, 50.0 mmol) und 3,4-Dihydro-2H-pyran (8.41 g, 100 mmol) wurden in DCM (50 mL) gelöst und bei 0 °C mit *p*TsOH×H₂O (9.5 mg, 49.9 μmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die hellgelbe Lösung mit wässriger NaHCO₃-Lsg. (gesättigt, 2 × 50 mL) und NaCl-Lsg. (gesättigt, 1 × 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum (45 °C, 700 mbar) entfernt. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit wurde säulenchromatographisch [SiO₂ (flash), n-Pentan : Ethylacetat = 10 : 1 (v/v)] aufgereinigt, wodurch das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (7.70 g, 43.2 mmol, 86%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 7.28 (dd, *J*_{dd} = 8.7, 7.3 Hz, 2H, H-*m*), 7.05–6.93 (m, 3H, H-*o,p*), 5.45 (t, *J*_t = 3.4 Hz, 1H, H-1), 3.76 (ddd, *J*_{ddd} = 8.7, 6.2, 1.8 Hz, 1H, H-5), 3.54 (dt, *J*_{dt} = 10.3, 4.2 Hz, 1H, H-5), 1.94–1.67 (m, 3H, H-2,4), 1.67–1.45 (m, 3H, H-3,4).

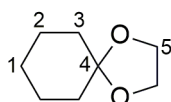
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ = 156.6 (C-*i*), 129.4 (C-*m*), 121.4 (C-*p*), 116.4 (C-*o*), 95.7 (C-1), 61.6 (C-5), 29.9 (C-2), 24.7 (C-4), 18.7 (C-3).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3043 (w), 2944 (m), 2873 (w), 1599 (m), 1588 (m), 1494 (s), 1229 (s), 959 (s), 919 (s), 751 (s).

C ₁₁ H ₁₄ O ₂ (178.23)	theor. C	74.13	H	7.92
	exp. C	74.07	H	7.99

HRMS (178.0994)	exp.:	178.1005
-----------------	-------	----------

*R*_f = 0.74 [SiO₂, n-Pentan : Ethylacetat = 10 : 1 (v/v)]

5.3.17 Synthese von 1,4-Dioxaspiro[4,5]decan (17)

Cyclohexanon (4.90 g, 50.0 mmol), Ethylenglykol (3.70 g, 60.0 mmol) und *p*TsOH×H₂O (95.0 mg, 500 μmol) wurden in Toluol (30 mL) suspendiert und für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde die Suspension mit wässriger NaHCO₃-Lsg. (gesättigt, 2 × 50 mL) und NaCl-Lsg. (gesättigt, 1 × 50 mL) gewaschen wobei eine hellgelbe Lösung erhalten wurde. Diese wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde zum Großteil im Vakuum (50 °C, 50 mbar) entfernt. Im Folgenden wurde im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert und **17** als farblose Flüssigkeit erhalten (2.90 g, 20.4 mmol, 41%).

Siedepunkt (15 mbar): 57–60 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 3.83 (s, 4H, H-5), 1.53–1.46 (m, 8H, H-1,2,3), 1.34 (dd, *J*_{dd} = 5.8, 3.2 Hz, 2H, H-3).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ = 108.0 (C-4), 63.5 (C-5), 34.8 (C-3), 24.7 (C-1), 23.6 (C-2).

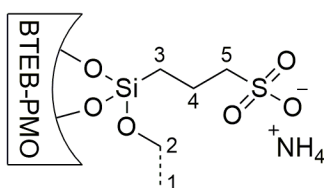
ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 2935 (m), 2864 (w), 1448 (w), 1367 (w), 1283 (w), 1162 (m), 1099 (s), 1037 (s), 924 (s), 910 (m).

C₈H₁₄O₂ (142.20) theor. C 67.57 H 9.92

exp. C 67.07 H 9.83

HRMS (142.0994) exp.: 142.0991

5.3.18 Generierung eines Sulfonat-BTEB-PMOs mittels Ammoniak (18)



4 (1.11 g) wurde für 72 h im Exsikkator über wässriger NH₃-Lsg. (25%ig) gelagert. Der nun leicht gelbliche Feststoff wurde für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 1.04 g eines hellgelben Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 132.3 (Phenylenbrücke), 126.9 (Phenylenbrücke), 68.4 (Templatreste), 52.4 (C-5), 17.1 (C-3), 14.3 (C-1), 10.6 (C-4).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -62.1 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.5 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.8 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst), -102.1 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [°] = 0.81 (s, d₁₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 638 m²/g, D_p n. BJH: 3.84 nm, V_p n. BJH: 0.65 cm³/g.

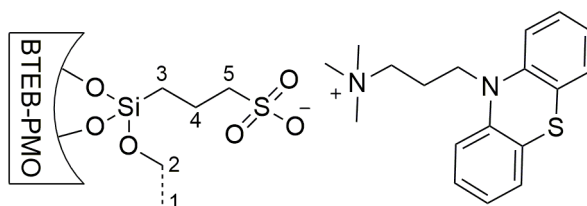
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 232 (s), 271 (s), 277 (s), 298 (Schulter, m), 333 (w).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3311 (w), 1152 (m), 1039 (s), 911 (m), 810 (w), 779 (w).

Elementaranalyse exp. C 33.47 H 4.67 N 0.56 S 1.82

Beladung an Stickstoff: 400 μmol/g.

5.3.19 Immobilisierung von PT1 auf 18 (19)



18 (0.40 g, 160 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT1** (82.0 mg, 192 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die gelbliche Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3 × 20 mL) und Wasser (2 × 20 mL)

EXPERIMENTELLER TEIL

gewaschen. Der beigefarbene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet um letztlich 360 mg eines hellgelben Feststoffs zu liefern, welcher sich unter Lichteinstrahlung rosa färbte.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.0$ (Phenylenbrücke), 114.0 (PT1), 49.3 (C-5/PT1), 15.3 (C-3), 7.7 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -64.2$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -73.4 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -82.4 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -103.6 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.81 (s, d_{100}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 596 m^2/g , D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 0.61 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 232 (s), 256 (s), 270 (s), 276 (s), 300 (m), 444 (w), 519 (m).

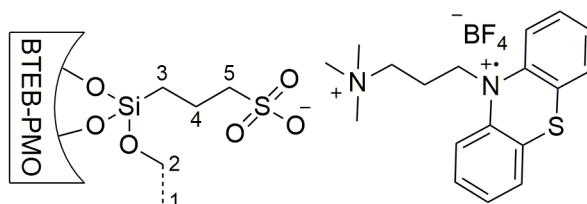
ESR: g-Wert = 2.0052.

CV = Halbstufenpotential: 0.52 V, Peakdifferenz = 111 mV.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3345 (m), 3056 (w), 1638 (w), 1459 (w), 1376 (w), 1152 (m), 1038 (s), 1020 (s), 908 (m), 811 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 34.70	H 4.36	N 0.86	S 2.45
Beladung an PT1:		196 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.20 Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels (NO)BF₄ auf **19** (**20**)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

19 (348 mg, 68.2 μmol) wurde zunächst bei 50 °C für 3 h im Ölpumpenvakuum ausgeheizt, um nach Abkühlen auf Raumtemperatur in DCM (tr., 5 mL) suspendiert zu werden. Nach Zugabe von (NO)BF₄ (17.2 mg, 147 μmol) veränderte sich die Farbe der Suspension von beigefarben, über hellrosa nach himbeerfarben, um schließlich nach 2 h eine intensiv pinke Färbung aufzuweisen. Der himbeerfarbene Feststoff wurde abfiltriert und mit DCM (3 × 25 mL) gewaschen, wobei dieser sich stellenweise gelb färbte und an einzelnen Punkten grüne Agglomerate aufwies. Der bunte Feststoff wurde im Folgenden im Ölpumpenvakuum getrocknet und färbte sich dabei vermehrt gelblich. Die grünen Partikel nahmen dabei einen Branton an. Letztlich wurden, nach Aussortieren der braunen Agglomerate, 299 mg eines gelben Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 139.5 (PT1), 131.3 (Phenylenbrücke), 125.5 (PT1), 116.0 (PT1), 51.2 (C-5/PT1), 16.6 (C-3), 9.6 (C-4).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -71.6 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.5 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst), -103.3 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [°] = 0.79 (s, d₁₀₀), 1.73 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 467 m²/g, D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 0.60 cm³/g.

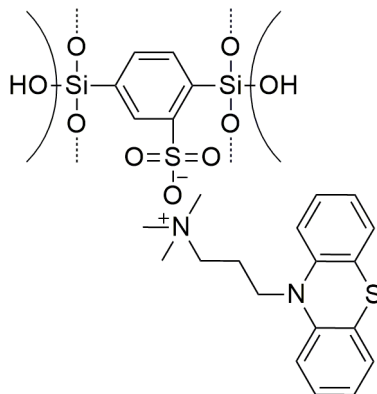
ESR: g-Wert = 2.0053.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 234 (s), 272 (s), 277 (s), 298 (s), 341 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3287 (w), 1381 (w), 1152 (m), 1040 (s), 917 (m), 811 (w), 760 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 34.97	H 3.88	N 0.98	S 2.13
Beladung an PT1:		96.7 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.21 Immobilisierung von PT1 auf **8** (**21**)



8 (0.50 g) wurde für 72 h im Exsikkator über wässriger NH₃-Lsg. (25%ig) gelagert. Der Feststoff wurde für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 453 mg eines farblosen Feststoffs erhalten.

Elementaranalyse	exp.	C 29.59	H 4.44	N 0.42	S 0.85
Beladung an Stickstoff:		300 $\mu\text{mol/g}$.			

400 mg (120 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurden mit **PT1** (61.8 mg, 145 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die hellgelbe Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3 \times 10 mL) sowie Wasser (3 \times 10 mL) gewaschen. Der beigefarbene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet, wodurch letztlich 370 mg eines hellgelben Feststoffs erhalten wurden.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 130.7 (Phenylenebrücke), 48.8 (PT1).

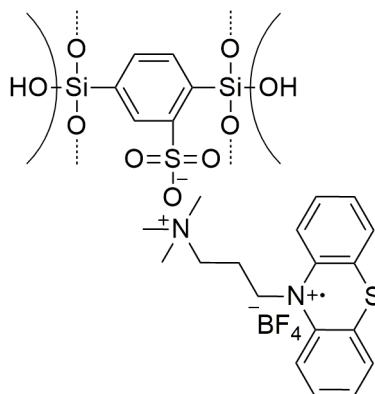
XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3329 (m), 1634 (w), 1379 (w), 1154 (m), 1052 (s), 1020 (s), 918 (m), 810 (m).

EXPERIMENTELLER TEIL

Elementaranalyse	exp.	C 28.99	H 4.30	N 0.41	S 1.00
Beladung an PT1:		46.8 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.22 Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels $(\text{NO})\text{BF}_4$ auf 21 (22)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

21 (199 mg, 9.31 μmol PT1) wurde zunächst bei 50 °C für 3 h im Ölpumpenvakuum ausgeheizt, um nach Abkühlen auf Raumtemperatur in DCM (tr., 5 mL) suspendiert zu werden. Nach Zugabe von $(\text{NO})\text{BF}_4$ (3.7 mg, 31.7 μmol) veränderte sich die Farbe der Suspension sofort nach rosa und intensivierte sich über die nächsten 2 h zu einem intensiven Pink. Der pinkfarbene Feststoff wurde abfiltriert und mit DCM (3×25 mL) gewaschen. Der nun rosafarbene Feststoff wurde im Folgenden im Ölpumpenvakuum getrocknet und färbte sich dabei gelblich. Es wurden 172 mg eines gelblichen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = 131.3$ (Phenylenbrücke), 50.3 (PT1).

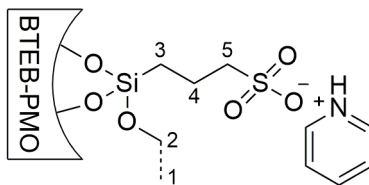
^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -63.1$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.9 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.1 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -103.3 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3359 (w), 1630 (w), 1378 (w), 1152 (m), 1043 (s), 906 (m), 810 (w), 757 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 30.44	H 3.87	N 0.51	S 0.94
Beladung an PT1:		28.1 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.23 Generierung eines Sulfonat-BTEB-PMOs mittels Pyridin (23)



4 (1.20 g) wurde in Pyridin (10 mL) suspendiert und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der beigefarbene Feststoff abfiltriert und mit Toluol (3×50 mL) gewaschen. Um eventuell verbliebene, adsorbierte Pyridinreste zu entfernen wurde der Feststoff für 3 h in Toluol (25 mL) gerührt und im Folgenden erneut filtriert sowie mit Toluol (3×50 mL) gewaschen. Der so erhaltene gräuliche Feststoff wurde schließlich für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 1.14 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.5$ (Phenylenbrücke), 126.8 (Phenylenbrücke), 56.4 (C-2-OEt), 52.5 (C-5), 16.3 (C-3), 13.7 (C-1), 10.2 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -62.7$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -72.4 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.6 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -92.5 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -101.3 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.73 (s, d_{100}), 1.36 (w, d_{110}), 1.59 (w, d_{200}).

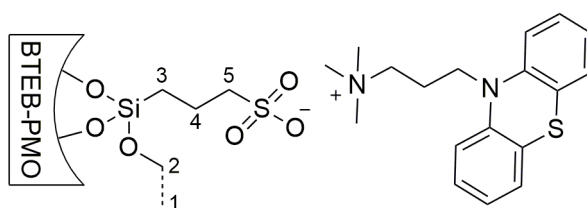
N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n}}$. BET: 724 m^2/g , D_p n. BJH: 5.22 nm, V_p n. BJH: 0.97 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 227 (s), 263 (s), 270 (s), 276 (s). 298 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3346 (w), 3104 (w), 1632 (w), 1385 (w), 1207 (w), 1152 (m), 1041 (s), 1022 (s), 920 (m), 808 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 33.65	H 3.81	N 0.94	S 1.89
Beladung an Stickstoff:		671 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.24 Immobilisierung von PT1 auf 23 (24)



23 (0.50 g, 336 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT1** (195 mg, 457 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die gelbliche Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3 \times 20 mL) sowie Wasser (2 \times 20 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet um letztlich 463 mg eines hellgelben Feststoffs zu liefern, welcher sich unter Lichteinstrahlung rosa färbte.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 133.0 (Phenylenbrücke), 126.6 (Phenylenbrücke), 115.8 (PT1), 52.1 (C-5, PT1), 17.9 (C-3), 11.8 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -61.6 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.2 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.4 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -102.4 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.64 (s, d_{100}), 1.30 (w, d_{110}), 1.54 (w, d_{200}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 688 m^2/g , D_p n. BJH: 5.35 nm, V_p n. BJH: 0.96 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 232 (s), 256 (s), 270 (s), 276 (s), 300 (m), 448 (w), 520 (m).

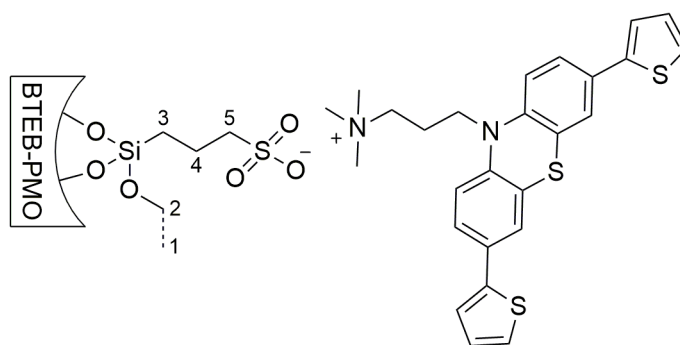
ESR: g-Wert = 2.0048.

CV = Halbstufenpotential: 0.50 V, Peakdifferenz: 90 mV

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3374 (w), 3056 (w), 2967 (w), 1635 (w), 1462 (w), 1382 (w), 1151 (m), 1039 (s), 1020 (s), 912 (m).

Elementaranalyse	exp.	C 36.38	H 3.97	N 1.20	S 2.67
Beladung an PT1:		243 $\mu\text{mol}/\text{g}$.			

5.3.25 Immobilisierung von PT2 auf 23 (25)



23 (223 mg, 150 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT2** (115 mg, 195 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3 \times 20 mL) sowie Wasser (2 \times 20 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet, um letztlich 391 mg eines gelben Feststoffs zu liefern, welcher sich unter Lichteinstrahlung altrosa färbte.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 140.4 (PT2), 131.5 (Phenylenbrücke), 125.6 (Phenylenbrücke, PT2), 114.2 (PT2), 56.1 (C-2-OEt), 51.0 (C-5, PT2), 16.9 (C-3), 13.7 (C-1), 10.0 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -62.4 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -72.0 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.7 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -92.6 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -101.4 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [°] = 0.69 (s, d_{100}), 1.37 (w, d_{110}), 1.60 (w, d_{200}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 671 m^2/g , D_p n. BJH: 5.21 nm, V_p n. BJH: 0.91 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (s), 279 (s), 285 (s), 342 (s), 548 (w).

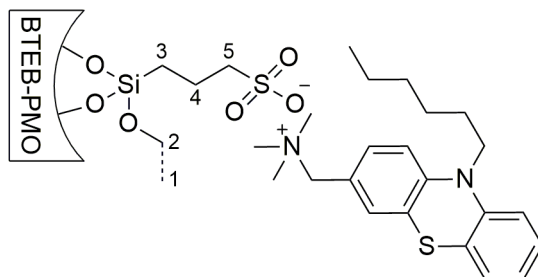
ESR: g-Wert = 2.0048.

CV = Halbstufenpotential: 0.48 V, Peakdifferenz: 110 mV.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3340 (w), 3059 (w), 1632 (w), 1474 (w), 1382 (w), 1152 (m), 1038 (s), 1022 (s), 918 (m), 810 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 35.74	H 4.03	N 0.82	S 3.50
Beladung an PT2:		167 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.26 Immobilisierung von PT3 auf 23 (26)



23 (350 mg, 235 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT3** (154 mg, 306 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die gelbliche Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3 \times 20 mL) sowie Wasser (2 \times 20 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet, um letztlich 314 mg eines hellgelben Feststoffs zu liefern, welcher sich unter Lichteinstrahlung rosa färbte.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 132.6 (Phenylenbrücke), 127.5 (Phenylenbrücke), 53.4 (C-5), 17.9 (C-3), 11.5 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -61.6 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.0 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -79.7 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -102.0 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.77 (s, d_{100}), 1.45 (w, d_{110}), 1.69 (w, d_{200}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 658 m^2/g , D_p n. BJH: 5.22 nm, V_p n. BJH: 0.93 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 228 (s), 263 (s), 307 (m), 533 (w).

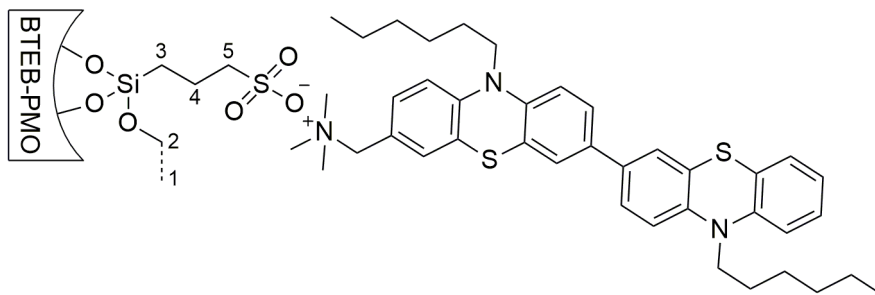
ESR: g-Wert = 2.0050.

CV = Halbstufenpotential: 0.38 V, Peakdifferenz: 151 mV.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3365 (w), 3131 (w), 1630 (w), 1151 (m), 1040 (s), 1022 (s), 914 (m), 809 (w).

Elementaranalyse exp. C 33.49 H 3.73 N 1.01 S 2.47
Beladung an PT3: 181 $\mu\text{mol/g}$.

5.3.27 Immobilisierung von PT4 auf **23** (**27**)



23 (270 mg, 181 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT4** (185 mg, 235 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die gelbliche Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3 \times 20 mL) sowie Wasser (2 \times 20 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet um letztlich 260 mg eines hellgelben Feststoffs zu liefern, welcher sich unter Lichteinstrahlung altrosa färbte.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 142.8 (PT4), 132.3 (Phenylenbrücke), 126.2 (Phenylenbrücke, PT4), 114.9 (PT4), 57.3 (C-2-OEt), 52.0 (C-5), 30.0 (PT4), 25.2 (PT4), 20.8 (PT4), 17.2 (C-3), 11.1 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -62.3 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.7 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -80.5 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -102.3 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.66 (s, d_{100}), 1.32 (w, d_{110}), 1.57 (w, d_{200}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n}}$. BET: 500 m^2/g , D_p n. BJH: 5.05 nm, V_p n. BJH: 0.74 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 230 (s), 272 (s), 327 (s), 495 (m).

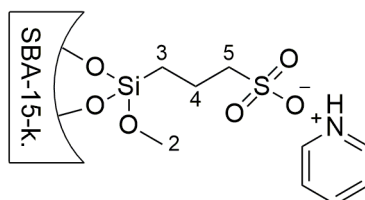
ESR: g-Wert = 2.0049.

CV = Oxidationspotentiale: 417, 568 mV, Reduktionspotentiale: 314, 502 mV.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3318 (w), 3053 (w), 2941 (w), 1627 (w), 1461 (w), 1151 (m), 1062 (s), 1037 (s), 1022 (s), 914 (m).

Elementaranalyse	exp.	C 36.47	H 3.96	N 1.16	S 3.22
Beladung an PT4:		207 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.28 Generierung eines Sulfonat-SBA-15s mittels Pyridin (28k)



11k (0.50 g) wurde in Pyridin (4 mL) suspendiert und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der leicht beigefarbene Feststoff abfiltriert und mit Toluol (3×50 mL) gewaschen. Um eventuell adsorbierte Pyridinreste zu entfernen wurde der Feststoff für 3 h in Toluol (10 mL) gerührt und im Folgenden erneut filtriert und mit Toluol (3×50 mL) gewaschen. Der so erhaltene gräuliche Feststoff wurde schließlich für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Letztlich wurden 0.43 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 140.9$ (C-Py), 126.8 (C-Py), 52.8 (C-5), 17.1 (C-3), 10.3 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -58.1$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -67.9 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -92.5 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -101.6 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -111.1 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.69 (s, d_{100}), 1.40 (w, d_{110}), 1.63 (w, d_{200}).

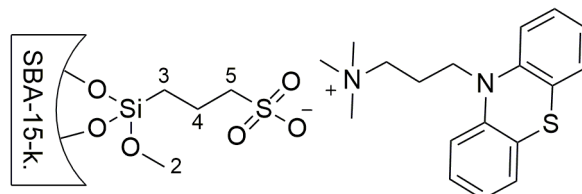
N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n}}$. BET: 557 m^2/g , D_p n. BJH: 5.05 nm, V_p n. BJH: 0.74 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 255 (s), 320 (m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3351 (w), 1636 (w), 1041 (s), 957 (m), 797 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 5.58	H 2.08	N 0.76	S 1.96
Beladung an Stickstoff:		543 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.29 Immobilisierung von PT1 auf 28k (29k)



28k (250 mg, 136 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT1** (75.5 mg, 177 μmol) versetzt und in Acetonitril (2.5 mL) suspendiert. Die gelbgrüne Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3 \times 20 mL) sowie Wasser (2 \times 20 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet um letztlich 181 mg eines gelbgräulichen Feststoffs zu liefern, welcher sich unter Lichteinstrahlung rosa färbte.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 143.8$ (PT1), 139.5 (PT1, C-Py), 126.5 (PT1, C-Py), 115.2 (PT1), 63.2 (PT1), 51.6 (C-5, PT1), 42.0 (PT1), 16.1 (C-3), 8.7 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -60.2$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -66.2 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -91.8 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -102.9 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -111.8 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.70 (s, d_{100}), 1.40 (w, d_{110}), 1.63 (w, d_{200}).

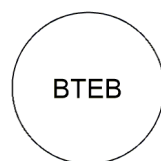
N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 448 m^2/g , D_p n. BJH: 4.91 nm, V_p n. BJH: 0.65 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 207 (m), 253 (s), 305 (m), 515 (m).

ESR: g-Wert = 2.0047.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3354 (w), 1049 (s), 960 (m), 801 (m).

Elementaranalyse	exp.	C 6.96	H 2.01	N 0.73	S 2.52
Beladung an PT1:		175 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.30 Synthese von BTEB-NP (30)^[43]

Eine Mischung von CTAB (1.00 g, 2.74 mmol), Wasser (480 mL) und wässriger NaOH-Lsg. (2 M, 3.5 mL) wurde mit KPG-Rührer (1400 rpm) für 50 min bei 80 °C gerührt. **1** (1.2 mL, 3.02 mmol) wurde zugegeben und die stark schäumende Suspension wurde für weitere 2 h bei 1400 rpm und 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die farblose Suspension in Polypropylenröhrchen gesammelt und für 15 min zentrifugiert (21000 rpm). Zur Templatentfernung wurde der Feststoff in ethanolischer NH₄NO₃-Lsg. (6 g/L) aufgeschlemmt und für 30 min bei 50 °C im Ultraschallbad belassen. Anschließend wurde der Feststoff mit Ethanol, Wasser, Ethanol gewaschen und jeweils für 15 min bei 21000 rpm zentrifugiert. Die Prozedur der Templatentfernung wurde dann nochmals wiederholt. Letztlich wurde der erhaltene farblose Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet und es wurden 330 mg an **30** erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 132.5$ (Phenylenbrücke), 28.7 (Templatreste).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -62.1$ (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.8 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.7 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst).

XRD: 2-Theta [°] = 23.1 (w), 35.2 (w), 45.5 (w).

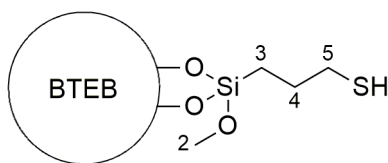
N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 893 m²/g, V_p n. BJH: 0.79 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (s), 271 (s), 278 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3361 (m), 1639 (w), 1381 (w), 1153 (m), 1043 (s), 1020 (s), 916 (m), 809 (w), 761 (w).

Elementaranalyse exp. C 36.27 H 3.56 N <0.3

5.3.31 Grafting von Thiolgruppen auf BTEB-NP (31)



30 (0.25 g) und (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (1.25 g, 6.05 mmol) wurden in Toluol (5 mL) suspendiert und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3 × 20 mL) gewaschen und im Ofen bei 70 °C für 18 h getrocknet. Letztlich wurden 0.30 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 132.3$ (Phenylenbrücke), 47.9 (C-2-OMe), 26.0 (C-5), 10.4 (C-4), 8.1 (C-3).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -51.2$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -59.7 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -71.9 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -82.3 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 22.9 (w), 35.0 (w), 45.8 (w).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 945 m^2/g , V_p n. BJH: 0.73 cm^3/g .

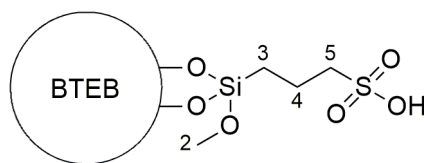
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (s), 272 (s), 279 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3407 (w), 2935 (w), 1384 (w), 1154 (m), 1032 (s), 1019 (s), 909 (m), 899 (w), 809 (w), 770 (w).

Elementaranalyse exp. C 35.73 H 3.83 S 5.84

Beladung an Thiolgruppen: 1.82 mmol/g.

5.3.32 Oxidation zu SO₃H-BTEB-NP (32)



31 (0.28 g) wurde in wässriger H₂O₂-Lsg. (35%ig, 28 mL) suspendiert und für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert und mit Wasser (28 mL) und Ethanol (28 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde anschließend für 18 h bei 60 °C im Ofen getrocknet. Es wurden 0.23 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 132.0 (Phenylenbrücke), 51.9 (C-5), 16.3 (C-3), 10.1 (C-4).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -61.1 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.8 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -82.0 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst), -92.1 (Q², Si(OSi)₂(OR)₂), -103.3 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [°] = 23.1 (w), 35.1 (w), 45.4 (w).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 1094 m²/g, V_p n. BJH: 0.84 cm³/g.

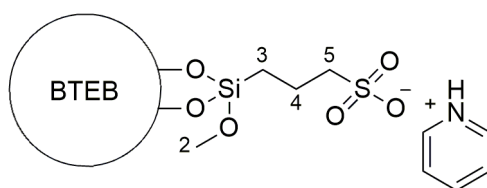
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (s), 272 (s), 278 (s), 295 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3392 (m), 3068 (w), 1640 (w), 1385 (w), 1154 (m), 1039 (s), 1020 (s), 911 (m), 810 (w), 766 (w).

Elementaranalyse exp. C 33.56 H 3.56 S 1.64

Beladung an Sulfonsäuregruppen: 511 μmol/g.

5.3.33 Generierung von Sulfonat-BTEB-NP mittels Pyridin (33)



32 (0.23 g) wurde in Pyridin (2 mL) suspendiert und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der leicht beigefarbene Feststoff abfiltriert und mit Toluol (3×25 mL) gewaschen. Um eventuell adsorbierte Pyridinreste zu entfernen wurde der Feststoff für 3 h in Toluol (5 mL) gerührt und im Folgenden erneut filtriert und sowie Toluol (3×25 mL) gewaschen. Der so erhaltene gräuliche Feststoff wurde schließlich für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet wodurch 0.22 g eines farblosen Feststoffs erhalten wurden.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 139.8$ (C-Py), 131.8 (Phenylenbrücke), 125.8 (Phenylenbrücke, C-Py), 52.6 (C-5), 16.5 (C-3), 10.2 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -61.4$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -72.5 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -82.1 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -93.2 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -102.6 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 22.8 (w), 35.1 (w), 45.8 (w).

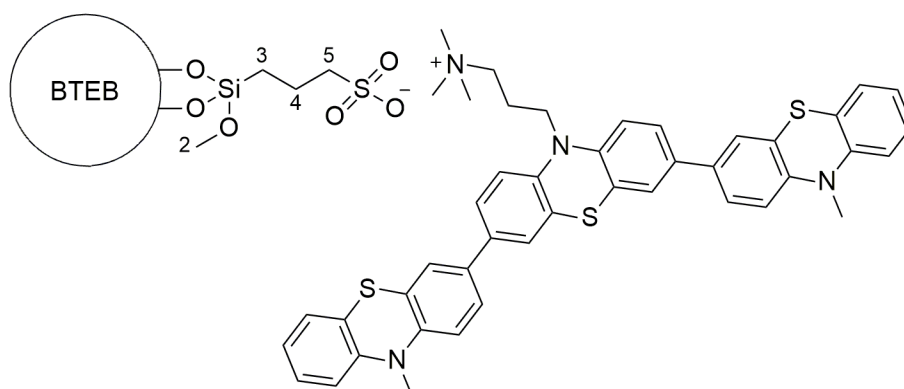
N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n.}}$ BET: 772 m^2/g , V_p n. BJH: 0.71 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 228 (s), 272 (s), 278 (s), 296 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3386 (w), 3062 (w), 2938 (w), 1637 (w), 1385 (w), 1154 (m), 1036 (s), 1019 (s), 912 (m), 810 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 36.87	H 3.49	N 0.75	S 1.57
Beladung an Stickstoff:		535 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.34 Immobilisierung von PT5 auf 33 (34)



33 (213 mg, 114 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT5** (126 mg, 148 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3×20 mL) sowie Wasser (2×20 mL) gewaschen. Der erhaltene gelbgrüne Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Letztlich wurden 274 mg eines grünlichen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 144.4$ (PT5), 132.9 (Phenylenbrücke), 125.8 (PT5), 121.6 (PT5), 114.3 (PT5), 52.7 (PT5, C-5), 45.5 (PT5), 36.6 (PT5), 34.1 (PT5), 17.8 (C-3), 11.7 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -62.4$ (T^1 , R-Si(OSi) $_1$ (OR) $_2$, Gerüst), -71.8 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$, Gerüst), -81.6 (T^3 , R-Si(OSi) $_3$, Gerüst), -91.4 (Q^2 , Si(OSi) $_2$ (OR) $_2$), -102.4 (Q^3 , Si(OSi) $_3$ (OR) $_1$).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 17.2 (w), 22.9 (w), 35.0 (w), 45.2 (w).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 335 m^2/g , V_p n. BJH: 0.12 cm^3/g .

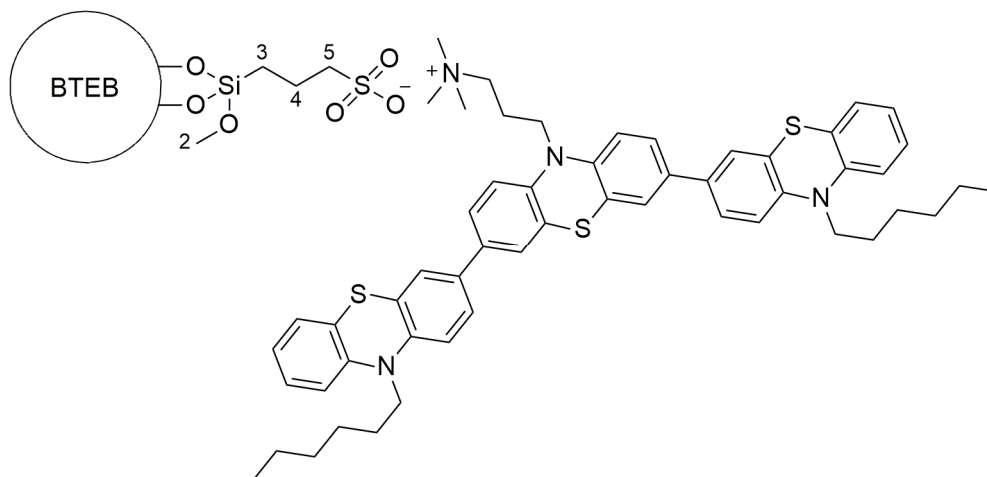
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 233 (s), 278 (s), 325 (s), 362 (s), 527 (Schulter, w).

ESR: g-Wert = 2.0062.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3368 (w), 3056 (w), 2970 (w), 1459 (m), 1335 (w), 1155 (m), 1034 (s), 1020 (s), 924 (m), 807 (m).

Elementaranalyse	exp.	C 45.10	H 4.33	N 2.47	S 4.93
Beladung an PT5:		349 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.35 Immobilisierung von PT6 auf 33 (35)



33 (192 mg, 103 μmol bezogen auf N-Gehalt) wurde mit **PT6** (133 mg, 134 μmol) versetzt und in Acetonitril (5 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (3×20 mL) sowie Wasser (2×20 mL) gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 186 mg eines hellgelben Feststoffs erhalten, der sich unter Lichteinstrahlung altrosa färbte.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 144.2$ (PT6), 132.7 (Phenylenbrücke), 125.4 (PT6), 115.6 (PT6), 52.1 (PT6/C-5), 30.2 (PT6), 25.7 (PT6), 21.5 (PT6), 17.6 (C-3), 11.7 (C-4).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -61.5$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.6 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.1 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst), -92.2 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -102.3 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 23.3 (w), 35.5 (w).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 565 m^2/g , V_p n. BJH: 0.53 cm^3/g .

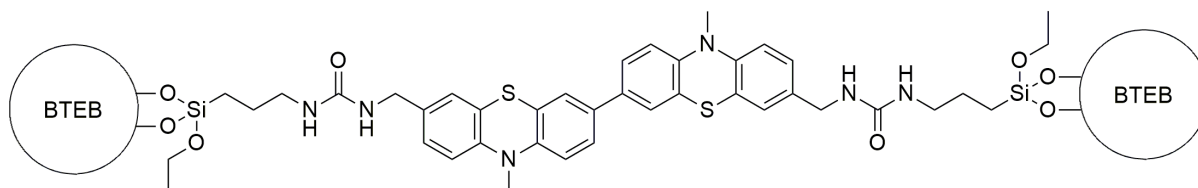
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (s), 278 (s), 327 (s), 361 (s), 491 (w).

ESR: g-Wert = 2.0051.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3363 (w), 1628 (w), 1458 (w), 1387 (w), 1152 (m), 1037 (s), 1020 (s), 918 (m), 812 (w), 758 (w).

Elementaranalyse exp. C 42.91 H 3.90 N 1.36 S 2.89
Beladung an PT6: 137 $\mu\text{mol/g}$.

5.3.36 Grafting von PT7 auf BTEB-NP (36)



33 (250 mg) und **PT7** (850 mg, 870 μmol) wurden in Toluol (5 mL) suspendiert und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der grüne Feststoff abfiltriert und mit DCM (3×20 mL) sowie Diethylether (3×20 mL) gewaschen. Um eventuell nicht grafted Phenothiazinspezies zu entfernen wurde der Feststoff in Pyridin (50 mL) suspendiert und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der grüne Feststoff mit Toluol (3×20 mL), DCM (3×20 mL) sowie Diethylether (3×20 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Letztlich wurden 923 mg eines grünen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 157.9 (PT7), 143.0 (PT7), 132.0 (Phenylenbrücke), 126.9 (PT7), 123.0 (PT7), 115.3 (PT7), 111.2 (PT7), 56.9 (PT7), 41.5 (PT7), 35.7 (PT7), 33.6 (PT7), 27.7 (PT7), 23.1 (PT7), 16.8 (PT7), 12.6 (PT7), 8.5 (PT7).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -47.5 (PT7), -60.5 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -72.4 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.5 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 16.5 (w), 24.0 (w).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 91.9 m^2/g , V_p n. BJH: 0.16 cm^3/g .

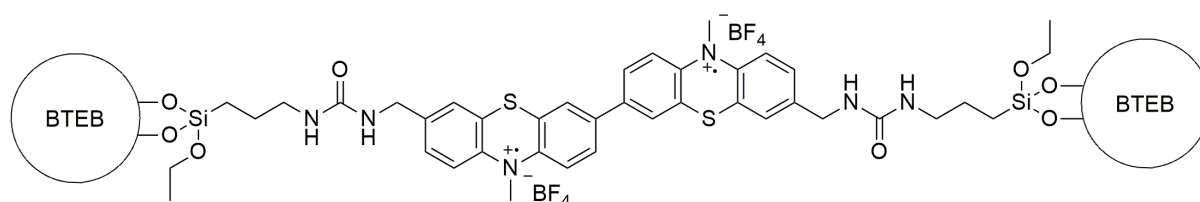
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 230 (s), 270 (s), 328 (s).

ESR: g-Wert = 2.0045.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3341 (w), 3059 (w), 2911 (w), 1464 (m), 1251 (w), 1152 (m), 1052 (s), 1022 (s), 919 (w), 806 (w).

Elementaranalyse exp. C 50.07 H 4.50 N 6.80 S 6.40
Beladung an PT7: 998 $\mu\text{mol/g}$.

5.3.37 Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels $(\text{NO})\text{BF}_4$ auf **36 (37)**



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

36 (350 mg, 349 μmol PT7) wurde zunächst bei 50 °C für 3 h im Ölpumpenvakuum ausgeheizt um nach Abkühlen auf Raumtemperatur in DCM (tr., 5 mL) suspendiert zu werden. Nach Zugabe von $(\text{NO})\text{BF}_4$ (165 mg, 1.41 mmol) veränderte sich die Farbe der Suspension von grün sofort zu einem tieflilafarbenen Ton, welcher sich über die nächsten 2 h zu einem Schwarz entwickelte. Der schwarze Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (20 \times 25 mL) sowie DCM (10 \times 25 mL) gewaschen. Da die Waschphase selbst nach intensivem Waschen noch einen leicht gelblichen Farbton aufwies, wurde der Feststoff im weiteren Verlauf in Acetonitril (75 mL) suspendiert und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der schwarze Feststoff erneut mit Acetonitril (5 \times 25 mL) und DCM (5 \times 25 mL) gewaschen, um letztlich im Ölpumpenvakuum getrocknet zu werden. Es wurden 260 mg eines schwarzen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 156.7 (PT7), 142.3 (PT7), 131.7 (Phenylenbrücke), 126.6 (PT7), 123.1 (PT7), 115.0 (PT7), 110.9 (PT7), 41.5 (PT7), 35.2 (PT7), 32.7 (PT7), 20.9 (PT7), 6.6 (PT7).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -71.9 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -82.6 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 21.6 (w), 23.3 (w), 35.8 (w).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 172 m^2/g , V_p n. BJH: 0.20 cm^3/g .

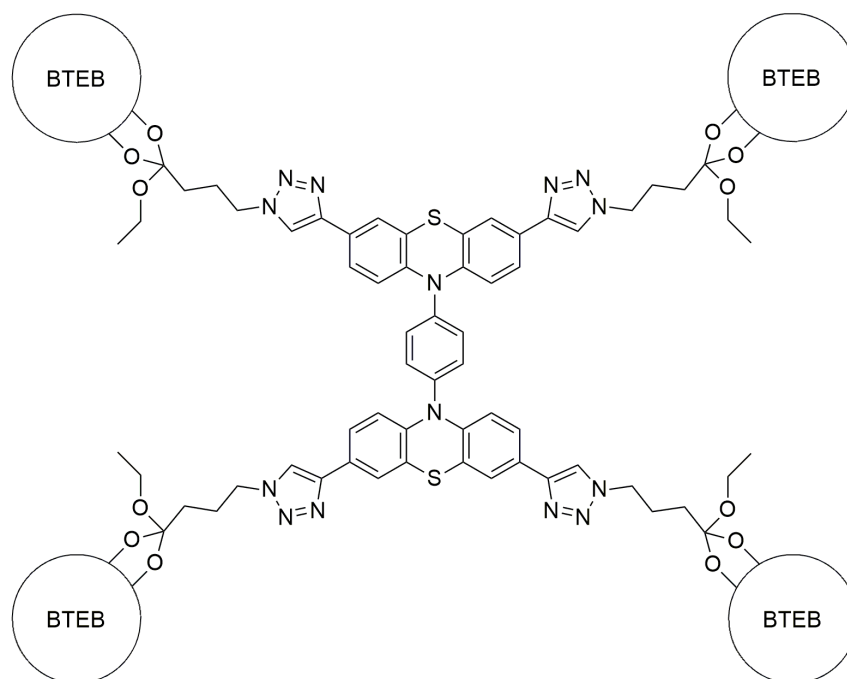
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (m), 273 (Schulter, m), 279 (m), 295 (m), 354 (s).

ESR: g-Wert = 2.0046.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3362 (w), 1674 (w), 1572 (w), 1465 (m), 1336 (w), 1156 (m), 1043 (s), 1022 (s), 892 (m), 810 (m).

Elementaranalyse	exp.	C 42.77	H 3.53	N 5.45	S 5.19
Beladung an PT7:		809 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.38 Grafting von PT8 auf BTEB-NP (38)



33 (250 mg) und **PT8** (45.5 mg, 29.2 μmol) wurden in Toluol (5 mL) suspendiert und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der leicht orangefarbene Feststoff abfiltriert, mit DCM (3 \times 20 mL) sowie Diethylether (3 \times 20 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Letztlich wurden 266 mg eines gelblichen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 145.1 (PT8), 132.1 (Phenylenbrücke), 124.5 (PT8), 115.8 (PT8), 57.0 (PT8), 51.5 (PT8), 28.4 (PT8), 21.3 (PT8), 16.9 (PT8), 7.4 (PT8).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -48.5$ (PT8), -62.1 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -71.6 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.5 (T^3 , R-Si(OSi)₃, Gerüst).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 23.1 (w), 35.1 (w).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 686 m²/g, V_p n. BJH: 0.61 cm³/g.

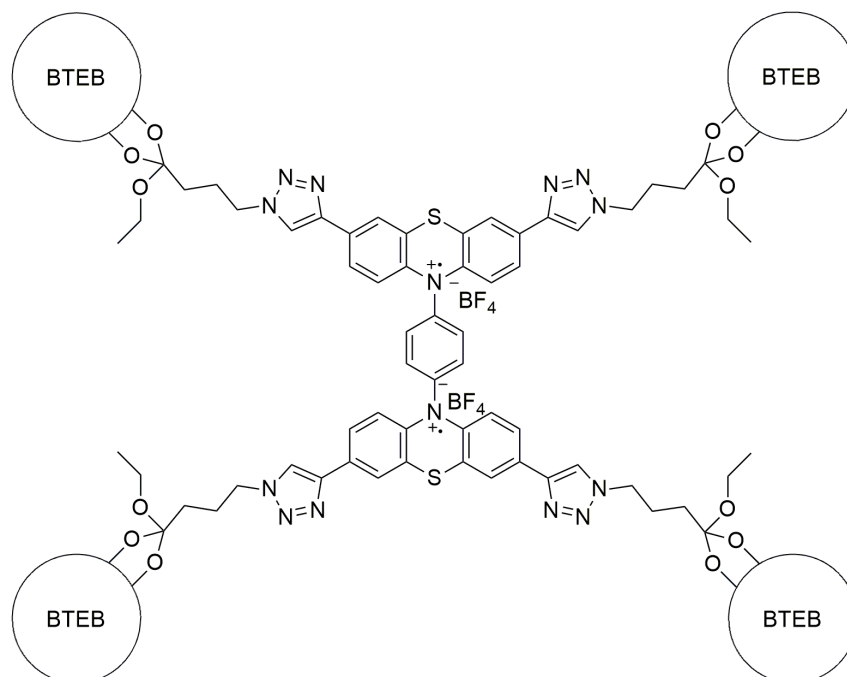
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 229 (s), 272 (s), 277 (s), 341 (m).

ESR: g-Wert = 2.0057.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3391 (w), 3062 (w), 2929 (w), 1636 (w), 1338 (w), 1153 (m), 1042 (s), 1019 (s), 921 (m), 809 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 38.79	H 3.54	N 2.01	S 0.70
Beladung an PT8:		109 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.39 Generierung eines Phenothiazinradikalkations mittels (NO)BF₄ auf **38** (**39**)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

38 (150 mg, 16.4 μmol PT8) wurde zunächst bei 50 °C für 3 h im Ölpumpenvakuum ausgeheizt, um nach Abkühlen auf Raumtemperatur in DCM (tr., 5 mL) suspendiert zu werden. Nach Zugabe von (NO)BF₄ (10.0 mg, 85.6 μmol) veränderte sich die Farbe der Suspension nach einer Weile von hellgelb zu einem Tannengrün. Nach 2 h Rühren wurde der grünliche Feststoff abfiltriert und mit Acetonitril (5 \times 25 mL) sowie DCM (5 \times 25 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 118 mg eines türkisfarbenen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 144.1 (PT8), 131.5 (Phenylenbrücke), 126.1 (PT8), 116.2 (PT8), 56.7 (PT8), 50.1 (PT8), 21.7 (PT8), 6.1 (PT8).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -61.8 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -72.4 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -81.8 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst), -103.4 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁).

XRD: 2-Theta [$^{\circ}$] = 23.3 (w), 35.1 (w).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 920 m²/g, V_p n. BJH: 0.74 cm³/g.

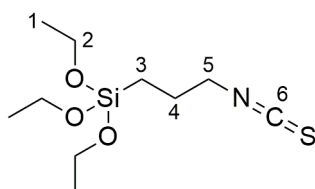
UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 228 (s), 272 (s), 278 (s), 331 (m), 493 (w), 688 (m).

ESR: g-Wert = 2.0050.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3392 (m), 1640 (w), 1383 (w), 1204 (w), 1154 (m), 1039 (s), 1020 (s), 922 (m), 808 (w), 772 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 30.40	H 2.39	N 1.45	S 0.57
Beladung an PT8:		88.9 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.40 Synthese von 3-(Triethoxysilyl)propylisothiocyanat (40)^[202]



(3-Aminopropyl)triethoxysilan (23.6 mL, 100 mmol) wurde in THF (70 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Kohlenstoffdisulfid (9.0 mL, 148 mmol) wurde über einen Zeitraum von 20 min zugetropft. Anschließend wurde die gelbe Reaktionslösung für 3.5 h bei 0 °C gerührt. Dicyandiamid (12.6 g, 150 mmol) wurde zugegeben, gefolgt von Triethylamin (10 Tropfen) und THF (70 mL). Nach Rühren der gelben Reaktionsmischung für weitere 3.5 h bei 40 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (40 °C, 300 mbar) und die so erhaltene gelbe Suspension mit Et₂O (3 × 50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde im Vakuum (40 °C, 800 mbar) entfernt und das gewonnene gelbe Rohprodukt wurde schließlich destillativ aufgereinigt, wodurch eine gelbe Flüssigkeit erhalten wurde (14.7 g, 55.8 mmol, 56%).

Siedepunkt (17 mbar): 138–140 °C

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): δ = 3.80 (q, J_q = 7.0 Hz, 6H, H-2), 3.53 (t, J_t = 6.6 Hz, 2H, H-5), 1.80–1.71 (m, 2H, H-4), 1.18 (t, J_t = 7.0 Hz, 9H, H-1), 0.66 (dd, J_{dd} = 9.6, 7.1 Hz, 2H, H-3).

¹³C-NMR (CD₃CN, 101 MHz): δ = 129.6 (C-6), 59.1 (C-2), 48.2 (C-5), 24.7 (C-4), 18.7 (C-1), 8.1 (C-3).

^{29}Si -NMR (CD_3CN , 80 MHz): $\delta = -46.6$.

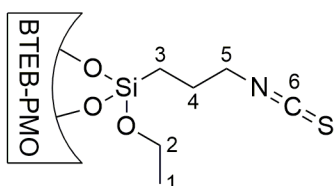
Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 2975 (m), 2927 (w), 2887 (w), 2177 (m), 2086 (m), 1165 (m), 1100 (s), 1072 (s), 952 (s), 777 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SSi}$ (263.43)	theor.	C 45.59	H 8.04	N 5.32	S 12.17
	exp.	C 45.61	H 8.08	N 5.31	S 12.26

ESI-MS:	$[\text{M}+\text{Na}^+]$	theor.: 286.09,	exp.: 286.00
	$[2\text{M verbrückt}+\text{H}^+]$	theor.: 485.25,	exp.: 485.20
	$[2\text{M verbrückt}+\text{Na}^+]$	theor.: 507.24,	exp.: 507.18

5.3.41 Synthese von NCS-BTEB-PMO (41)



2 (1.00 g) und **40** (5.00 g, 19.0 mmol) wurden in Toluol (10 mL) suspendiert und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3×20 mL) gewaschen und für 18 h im Ofen bei 70°C getrocknet. Es wurden 0.98 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{13}C -MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 130.1$ (Phenylenbrücke), 123.9 (Phenylenbrücke), 72.4 (Templatreste), 66.9 (Templatreste), 55.1 (C-2), 20.4 (C-4), 12.8 (C-1), 5.2 (C-3).

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -55.6$ (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$, gegr.), -67.8 (T^1 , R-Si(OSi) $_1$ (OR) $_2$, Gerüst), -74.1 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$, Gerüst), -82.1 (T^3 , R-Si(OSi) $_3$, Gerüst).

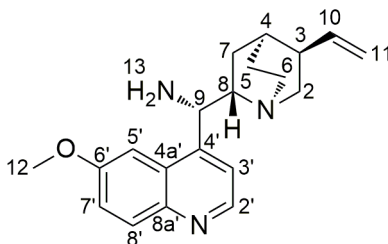
XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.67 (s, d_{100}), 1.31 (w, d_{110}), 1.53 (w, d_{200}).

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n}}$. BET: $992 \text{ m}^2/\text{g}$, D_p n. BJH: 5.53 \AA , V_p n. BJH: $1.24 \text{ cm}^3/\text{g}$.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3393 (w), 2978 (w), 1636 (w), 1388 (w), 1151 (m), 1047 (s), 924 (m), 810 (w), 779 (w).

Elementaranalyse exp. C 40.90 H 4.57 N 0.38 S 0.84
 Beladung an NCS-Gruppen: 251 $\mu\text{mol/g}$.

5.3.42 Synthese des Aminchinins (42)^[205]



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

Chinin (3.24 g, 10.0 mmol) und PPh_3 (3.15 g, 12.0 mmol) wurden in THF (tr., 50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zunächst wurde DIAD (2.48 g, 12.0 mmol) zugegeben, anschließend DPPA (3.30 g, 12.0 mmol) in THF (tr., 20 mL) zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung für 12 h gerührt, um anschließend für weitere 2 h bei 50 °C gerührt zu werden. Im Folgenden wurde PPh_3 (3.41 g, 13.0 mmol) zugegeben und die Temperatur bei 50 °C gehalten, bis die durch die Zugabe erfolgte Gasentwicklung beendet war. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Wasser (1 mL) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand wurde in einem Gemisch aus DCM und wässriger HCl-Lsg. (10%ig) (1 : 1 (v/v), 100 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (4 × 50 mL) gewaschen und anschließend mit wässriger NH_3 -Lsg. (25%ig) basisch gestellt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (4 × 50 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und schließlich wurde das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 750 mbar) entfernt. Der so erhaltene orangefarbene Rückstand wurde säulenchromatographisch [SiO_2 (flash), Ethylacetat : Methanol : wässrige NH_3 -Lsg. (25%ig) = 50 : 50 : 1 (v/v/v)] aufgereinigt. Es wurde ein hochviskoses, orangefarbenes Öl erhalten (1.53 g, 4.73 mmol, 47%).

$^1\text{H-NMR}$ (MeOH- d_4 , 400 MHz): δ = 8.69 (d, J_d = 4.7 Hz, 1H, H-2'), 7.96 (d, J_d = 9.2 Hz, 1H, H-8'), 7.67 (s, 1H, H-5'), 7.61 (d, J_d = 4.7 Hz, 1H, H-3'), 7.46 (dd, J_{dd} = 9.2, 2.7 Hz, 1H, H-7'), 5.89 (ddd, J_{ddd} = 17.6, 10.3, 7.6 Hz, 1H, H-10), 5.03 (ddt, J_{ddt} = 17.8, 10.4, 1.4 Hz, 2H, H-11),

4.75 (d, $J_d = 10.0$ Hz, 1H, H-9), 4.01 (s, 3H, H-12), 3.43–3.27 (m, 2H, H-2, H-6), 3.22 (d, $J_d = 8.5$ Hz, 1H, H-8), 2.92–2.79 (m, 2H, H-2, H-6), 2.37 (s, 1H, H-3), 1.68–1.59 (m, 3H, H-4, H-5), 1.48 (t, $J_t = 10.9$ Hz, 1H, H-7), 0.75 (dd, $J_{dd} = 13.6, 7.5$ Hz, 1H, H-7).

^{13}C -NMR (MeOH- d_4 , 101 MHz): $\delta = 159.8$ (C-6'), 149.2 (C-2'), 148.4 (C-4'), 145.1 (8a'), 142.9 (C-10), 131.5 (8'), 130.3 (4a'), 123.4 (C-7'), 121.2 (C-3'), 114.9 (C-11), 102.8 (C-5'), 63.3 (C-8), 57.0 (C-2), 56.2 (C-12), 52.0 (C-9), 41.7 (C-6), 41.0 (C-3), 28.9 (C-4, C-5), 28.8 (C-4, C-5), 27.0 (C-7).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

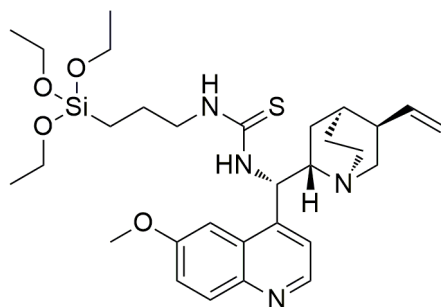
ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3347 (m), 3076 (w), 2934 (m), 2862 (m), 1620 (s), 1506 (s), 1228 (s), 1028 (s), 851 (s), 824 (s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ (323.43)×0.05 Äq. Ethylacetat	theor.	C 73.33	H 7.86	N 12.34
	exp.	C 72.87	H 7.69	N 12.61

ESI-MS	[M-NH ₃ +H ⁺]	theor.: 307.18,	exp.: 307.08
	[M+H ⁺]	theor.: 324.21,	exp.: 324.14
	[2M+Na ⁺]	theor.: 669.39,	exp.: 669.19

$R_f = 0.22$ [Ethylacetat : Methanol : wässrige NH₃-Lsg. (25%ig) = 50 : 50 : 1 (v/v/v)]

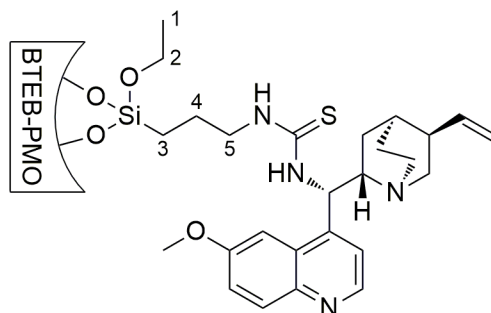
5.3.43 Kupplung von 40 mit 42 (43)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

42 (1.57 g, 4.75 mmol) wurde in THF (tr., 50 mL) vorgelegt und mit **40** (1.25 g, 4.75 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das gelbliche Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt (s. **44b**).

5.3.44 Synthese von thioharnstoffverbrückten *epi*-Chinin-BTEB-PMOs (**44a/b**)



Die Synthese eines Chinin-BTEB-PMOs wurde in zwei Varianten realisiert.

Variante I (**44a**): Umsetzung von **41** mit **42** (erst graften, dann kuppeln).

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

42 (96.2 mg, 297 μ mol) wurde in THF (tr., 7.5 mL) gelöst und portionsweise mit **41** (0.75 g, 188 μ mol bezogen auf Beladung an NCS-Linker) versetzt. Die zart rosafarbene Suspension wurde für 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (3 \times 20 mL) gewaschen und letztlich im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden schließlich 0.73 g eines hellrosafarbenen Feststoffs erhalten.

^{13}C -MAS-NMR (125 MHz): δ = 154.1 (Chinin), 129.1 (Phenylenbrücke), 123.1 (Phenylenbrücke), 66.0 (Templatreste), 63.2 (Chinin), 53.9 (C-2), 50.4 (Chinin), 36.0 (Chinin), 20.7 (Chinin, C-4), 12.2 (C-1), 3.8 (C-3).

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): δ = -55.4 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$, gegr.), -75.1 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$, Gerüst), -82.8 (T^3 , R-Si(OSi) $_3$, Gerüst).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.67 (s, d_{100}), 1.31 (w, d_{110}), 1.52 (w, d_{200}).

EXPERIMENTELLER TEIL

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 812 m²/g, D_p n. BJH: 5.36 nm, V_p n. BJH: 1.15 cm³/g.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3371 (w), 2978 (w), 1635 (w), 1387 (w), 1151 (m), 1045 (s), 1020 (s), 921 (m), 810 (w), 780 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 41.66	H 5.02	N 0.91	S 0.60
Beladung an Chinin:		151 μmol/g.			

Variante I (**44b**): Umsetzung von **2** mit **43** (erst kuppeln, dann graften).

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

2 (0.75 g) und **43** wurden in Toluol (15 mL) vorgelegt und für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3 × 20 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 1.18 g eines leicht gelben Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 179.8 (Chinin), 154.5 (Chinin), 142.5 (Chinin), 137.9 (Chinin), 130.1 (Phenylenbrücke), 126.2 (Chinin), 118.3 (Chinin), 111.0 (Chinin), 99.0 (Chinin), 71.9 (Chinin), 67.4 (Chinin), 55.3 (C-2), 52.2 (Chinin), 37.3 (Chinin), 23.6 (Chinin), 20.2 (C-4), 14.0 (C-1), 6.5 (C-3).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -50.1 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, gegr.), -58.9 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, gegr.), -64.2 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂, Gerüst), -75.3 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁, Gerüst), -82.5 (T³, R-Si(OSi)₃, Gerüst).

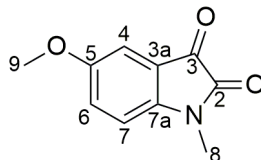
XRD: 2-Theta [°] = 0.58 (s, d₁₀₀), 1.22 (w, d₁₁₀), 1.97 (w, d₂₀₀).

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 297 m²/g, D_p n. BJH: 3.82 nm, V_p n. BJH: 0.44 cm³/g.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3312 (w), 3056 (w), 2977 (w), 2932 (w), 1510 (w), 1151 (m), 1035 (s), 1020 (s), 956 (m), 779 (m).

Elementaranalyse	exp.	C 47.70	H 5.37	N 4.67	S 3.05
Beladung an Chinin:		711 $\mu\text{mol/g}$.			

5.3.45 Synthese von 5-Methoxy-1-methylindolin-2,3-dion (45)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

Eine Lösung von 5-Methoxyindolin-2,3-dion (95%ig, 9.96 g, 53.4 mmol) in DMF (tr., 150 mL) wurde auf 0 °C gekühlt. NaH (60%ig in Öl, 2.21 g, 55.3 mmol) wurde portionsweise der orangefarbenen Lösung zugegeben, wobei diese sich unter Gasentwicklung intensiv lila färbte. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde MeI (3.75 mL, 60.2 mmol) langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung rot färbte. Anschließend wurde die Suspension für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden wurde Eiswasser (100 g + 300 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (7 \times 250 mL) extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum (55 °C, 200 \rightarrow 16 mbar) entfernt. Der erhaltene lilafarbene, kristalline Feststoff wurde mit n-Pentan (2 \times 50 mL) gewaschen und an Luft getrocknet (8.27 g, 43.3 mmol, 81%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.18–7.12 (m, 2H, H-4, H-6), 6.81 (dd, J_{dd} = 7.5, 1.6 Hz, 1H, H-7), 3.80 (s, 3H, H-9), 3.22 (s, 3H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 183.9 (C-3), 158.4 (C-2), 156.7 (C-5), 145.5 (C-7a), 124.7 (C-6), 118.0 (C-3a), 111.0 (C-7), 109.7 (C-4), 56.1 (C-9), 26.4 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

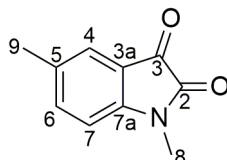
ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3057 (w), 2971 (w), 2842 (w), 1720 (s), 1480 (s), 1460 (s), 1437 (s), 1287 (s), 1225 (s), 840 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$ (191.18)	theor.	C 62.82	H 4.74	N 7.33
	exp.	C 62.54	H 5.14	N 7.63

HRMS (191.0582) exp.: 191.0570

 $R_f = 0.32$ [SiO₂, n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 173–174 °C

5.3.46 Synthese von 1,5-Dimethylindolin-2,3-dion (46)

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

Eine Lösung von 5-Methylindolin-2,3-dion (98%ig, 8.22 g, 50.0 mmol) in DMF (tr., 150 mL) wurde auf 0 °C gekühlt. NaH (60%ig in Öl, 2.21 g, 55.3 mmol) wurde portionsweise der orangefarbenen Lösung zugegeben, wobei diese sich unter Gasentwicklung intensiv lila färbte. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde MeI (3.75 mL, 60.2 mmol) langsam zugetropft wobei sich die Reaktionsmischung rot färbte. Anschließend wurde die Suspension für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden wurde Eiswasser (100 g + 300 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (4 × 250 mL) extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum (55 °C, 200 → 15 mbar) entfernt. Der erhaltene rote, kristalline Feststoff wurde mit n-Pentan (2 × 50 mL) gewaschen und an Luft getrocknet (7.96 g, 45.4 mmol, 91%).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.43\text{--}7.38$ (m, 2H, H-4, H-6), 6.81–6.75 (m, 1H, H-7), 3.22 (s, 3H, H-8), 2.33 (s, 3H, H-9).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): $\delta = 183.8$ (C-3), 158.5 (C-2), 149.4 (C-7a), 138.9 (C-6), 133.8 (C-5), 125.8 (C-4), 117.6 (C-3a), 109.9 (C-7), 26.4 (C-8), 20.8 (C-9).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3031 (w), 2923 (w), 2869 (w), 1720 (s), 1620 (s), 1599 (s), 1493 (s), 1330 (s), 1109 (s), 825 (s).

EXPERIMENTELLER TEIL

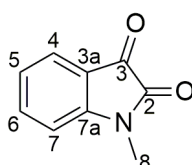
C ₁₀ H ₉ NO ₂ (175.18)	theor.	C 68.56	H 5.18	N 8.00
	exp.	C 68.23	H 5.12	N 7.95

HRMS (175.0633) exp.: 175.0631

$R_f = 0.26$ [SiO₂, n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 152–153 °C

5.3.47 Synthese von 1-Methylindolin-2,3-dion (47)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

Eine Lösung von Isatin (7.35 g, 50.0 mmol) in DMF (tr., 150 mL) wurde auf 0 °C gekühlt. NaH (60%ig in Öl, 2.21 g, 55.3 mmol) wurde portionsweise der orangefarbenen Lösung zugegeben, wobei diese sich unter Gasentwicklung intensiv lila färbte. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde MeI (3.75 mL, 60.2 mmol) langsam zugetropft, wobei sich die Lösung rot färbte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden wurde Eiswasser (100 g + 300 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (4 × 250 mL) extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel zum Großteil entfernt (40 °C, 175 mbar). Die orangefarbene Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, wobei ein roter Feststoff auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingengt, mit n-Hexan gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und schließlich als roter Feststoff mit den zuvor erhaltenen Kristallen vereint (6.84 g, 42.4 mmol, 85%).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.63\text{--}7.57$ (m, 2H, H-4, H-6), 7.12 (td, $J_{td} = 7.6, 0.7$ Hz, 1H, H-5), 6.89 (d, $J_d = 7.8$ Hz, 1H, H-7), 3.25 (s, 3H, H-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): $\delta = 183.5$ (C-3), 158.3 (C-2), 151.6 (C-7a), 138.6 (C-6), 125.4 (C-4), 124.0 (C-5), 117.5 (C-3a), 110.1 (C-7), 26.3 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3060 (w), 2940 (m), 1744 (m), 1717 (s), 1601 (s), 1467 (m), 1363 (m), 1324 (s), 1089 (s), 754 (s).

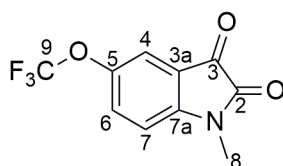
$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$ (161.16)	theor. C 67.07	H 4.38	N 8.69
	exp. C 67.05	H 4.57	N 8.61

HRMS (161.0477) exp.: 161.0477

$R_f = 0.29$ [SiO_2 , n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 129–130 °C

5.3.48 Synthese von 1-Methyl-5-(trifluoromethoxy)indolin-2,3-dion (48)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

Eine Lösung von 5-(Trifluoromethoxy)indolin-2,3-dion (98%ig, 4.70 g, 19.9 mmol) in DMF (tr., 60 mL) wurde auf 0 °C gekühlt. NaH (60%ig in Öl, 0.88 g, 22.0 mmol) wurde portionsweise der orangefarbenen Lösung zugegeben, wobei diese sich unter Gasentwicklung intensiv lila färbte. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde MeI (1.49 mL, 23.9 mmol) langsam zugetropft, wobei sich die Suspension rot färbte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden wurde Eiswasser (40 g + 120 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (4 × 100 mL) extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum (50 °C, 200 → 13 mbar) entfernt. Der erhaltene orangefarbene, kristalline Feststoff wurde mit n-Pentan (2 × 25 mL) gewaschen und an Luft getrocknet (4.61 g, 18.8 mmol, 94%).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.50\text{--}7.44$ (m, 2H, H-4, H-6), 6.94 (dd, $J_{\text{dd}} = 7.7, 1.3$ Hz, 1H, H-7), 3.27 (s, 3H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 182.5$ (C-3), 158.0 (C-2), 149.9 (C-7a), 145.5 (C-5), 131.3 (C-6), 120.5 (q, $J_{\text{q}} = 258$ Hz, C-9), 118.6 (C-4), 118.0 (C-3a), 111.2 (C-7), 26.5 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 377 MHz): $\delta = -58.6$.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3046 (w), 2955 (w), 1736 (m), 1474 (m), 1257 (m), 1205 (s), 1146 (s), 1107 (s), 1030 (m), 856 (m).

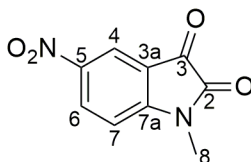
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}_3$ (245.15)	theor.	C 48.99	H 2.47	N 5.71
	exp.	C 49.27	H 2.89	N 5.62

HRMS (245.0300) exp.: 245.0304

$R_f = 0.46$ [SiO_2 , n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 112 °C

5.3.49 Synthese von 1-Methyl-5-nitroindolin-2,3-dion (49)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

Eine Lösung von 5-Nitroindolin-2,3-dion (98%ig, 9.81 g, 50.0 mmol) in DMF (tr., 150 mL) wurde auf 0 °C gekühlt. NaH (60%ig in Öl, 2.21 g, 55.3 mmol) wurde portionsweise der orangefarbenen Lösung zugegeben, wobei diese sich unter Gasentwicklung intensiv lila färbte. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde MeI (3.75 mL, 60.2 mmol) langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung rot färbte. Anschließend wurde die Suspension für 4 h bei

EXPERIMENTELLER TEIL

Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden wurde Eiswasser (100 g + 300 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (4 × 250 mL) extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum (50 °C, 200 → 11 mbar) entfernt. Der erhaltene gelbe, kristalline Feststoff wurde mit n-Pentan (2 × 50 mL) gewaschen und an Luft getrocknet (9.32 g, 45.2 mmol, 90%).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 8.54 (dd, J_{dd} = 8.7, 2.4 Hz, 1H, H-6), 8.23 (d, J_d = 2.4 Hz, 1H, H-4), 7.36 (d, J_d = 8.8 Hz, 1H, H-7), 3.22 (s, 3H, H-8).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ = 181.3 (C-3), 158.9 (C-2), 155.7 (C-7a), 142.9 (C-5), 133.0 (C-6), 119.0 (C-4), 117.8 (C-3a), 111.0 (C-7), 26.5 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3106 (w), 3064 (w), 2945 (w), 1740 (s), 1603 (s), 1321 (s), 1286 (s), 1109 (s), 1075 (s), 847 (s).

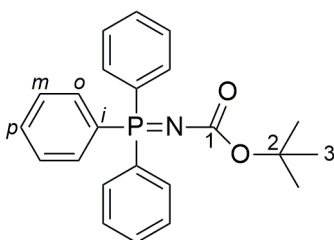
C ₉ H ₆ N ₂ O ₄ (206.15)	theor.	C 52.43	H 2.93	N 13.59
	exp.	C 52.20	H 3.11	N 13.69

HRMS (206.0328) exp.: 206.0330

R_f = 0.25 [SiO₂, n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 203–204 °C

5.3.50 Synthese von ¹Butyl(triphenylphosphoranylidene)carbammat (50)^[210]



Eine Lösung von ¹Butylcarbazat (26.4 g, 200 mmol) in Essigsäure (80 mL) und Wasser (160 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und NaNO₂ (15.2 g, 220 mmol) wurde portionsweise über einen Zeitraum von 20 min der gelben Lösung zugegeben, wobei diese sich trübte. Die Suspension wurde für weitere 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend mit Et₂O (2 × 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (300 mL), schnell mit wässriger NaHCO₃-Lsg. (gesättigt, 150 mL, starke Gasentwicklung) und NaCl-Lsg. (gesättigt, 150 mL) gewaschen. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde im Folgenden auf 0 °C gekühlt und PPh₃ (53.0 g, 200 mmol) portionsweise zugegeben, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach beendeter Zugabe wurde die mittlerweile hellgelbe Suspension für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und mit Et₂O gewaschen. Trocknen im Ölpumpenvakuum lieferte schließlich einen farblosen, kristallinen Feststoff (56.6 g, 150 mmol, 75%).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.73 (ddd, J_{ddd} = 12.3, 8.3, 1.3 Hz, 6H, H-*o*), 7.54 (td, J_{td} = 7.2, 1.5 Hz, 3H, H-*p*), 7.45 (td, J_{td} = 7.5, 3.1 Hz, 6H, H-*m*), 1.37 (s, 9H, H-3).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 161.4 (C-1), 133.2 (d, J_{d} = 10.0 Hz, C-*o*), 132.2 (d, J_{d} = 2.8 Hz, C-*p*), 128.7 (d, J_{d} = 101 Hz, C-*i*), 128.6 (d, J_{d} = 12.2 Hz, C-*m*), 78.0 (d, J_{d} = 2.6 Hz, C-2), 28.4 (C-3).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 20.4.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3069 (w), 2961 (w), 2926 (w), 1622 (s), 1588 (m), 1435 (m), 1305 (s), 1111 (s), 1095 (s), 687 (s).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3061 (w), 2977 (w), 2933 (w), 2838 (w), 1737 (s), 1245 (s), 1145 (s), 1127 (s), 1113 (s), 823 (s).

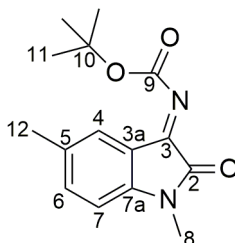
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (290.31)	theor. C 62.06	H 6.25	N 9.65
	exp. C 62.16	H 6.36	N 9.52

HRMS (290.1267) exp.: 290.1282

$R_f = 0.53$ [SiO_2 , n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 149–151 °C

5.3.52 Synthese von 'Butyl(1,5-dimethyl-2-oxoindolin-3-yliden)carbamat (52)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

46 (1.75 g, 9.99 mmol) und **50** (4.53 g, 12.0 mmol) wurden vorgelegt und mit 1,4-Dioxan (tr., 12.5 mL) versetzt. Die rote Lösung wurde für 48 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde säulenchromatographisch [SiO_2 (flash), n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)] aufgereinigt wodurch das Produkt als orangefarbener Feststoff erhalten wurde (2.48 g, 9.04 mmol, 90%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): $\delta = 7.40\text{--}7.31$ (m, 2H, H-4, H-6), 6.97 (d, $J_d = 8.1$ Hz, 1H, H-7), 3.10 (s, 3H, H-8), 2.26 (s, 3H, H-12), 1.53 (s, 9H, H-11).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ = 159.7 (C-9), 156.8 (C-2), 153.1 (C-3), 146.0 (C-7a), 136.1 (C-6), 132.6 (C-5), 123.8 (C-4), 118.3 (C-3a), 110.1 (C-7), 82.3 (C-10), 27.6 (C-11), 26.1 (C-8), 20.3 (C-12).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 2982 (w), 2934 (w), 1738 (s), 1720 (s), 1241 (s), 1218 (m), 1134 (s), 1106 (s), 831 (m), 806 (s).

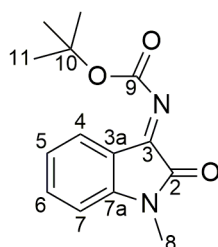
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (274.32)	theor. C 65.68	H 6.61	N 10.21
	Exp. C 65.60	H 6.71	N 10.16

HRMS (174.0793) exp.: 174.0795 (M-Boc+H)

R_f = 0.43 [SiO_2 , n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 140–141 °C

5.3.53 Synthese von 'Butyl(1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)carbamat (53)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

47 (6.45 g, 40.0 mmol) und **50** (18.1 g, 48.0 mmol) wurden vorgelegt und mit 1,4-Dioxan (tr., 50 mL) versetzt. Die orangefarbene Lösung wurde für 40 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde säulenchromatographisch [SiO_2 (flash), n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)] aufgereinigt, wodurch das Produkt als gelber Feststoff erhalten wurde (7.83 g, 30.1 mmol, 75%).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 7.65\text{--}5.53$ (m, 2H, H-4, H-6), 7.18–7.09 (m, 2H, H-5, H-7), 3.14 (s, 3H, H-8), 1.53 (s, 9H, H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): $\delta = 159.7$ (C-9), 156.8 (C-2), 153.0 (C-3), 148.3 (C-7a), 135.9 (C-6), 123.5/123.3 (C-4/5), 118.4 (C-3a), 110.4 (C-7), 82.4 (C-10), 27.6 (C-11), 26.2 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3098 (w), 2978 (w), 2933 (w), 1733 (m), 1712 (s), 1613 (m), 1244 (m), 1150 (s), 1095 (s), 754 (s).

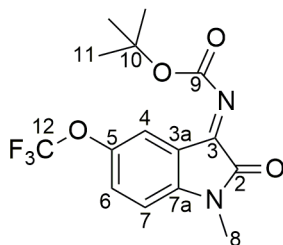
$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (260.29)	theor.	C 64.60	H 6.20	N 10.76
	exp.	C 64.61	H 6.22	N 10.72

HRMS (260.1161) exp.: 260.1172

$R_f = 0.58$ [SiO_2 , n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 128–129 °C

5.3.54 Synthese von 'Butyl(1-methyl-2-oxo-5-(trifluoromethoxy)indolin-3-yliden)carbammat (54)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

48 (2.45 g, 9.99 mmol) und **50** (4.53 g, 12.0 mmol) wurden vorgelegt und mit 1,4-Dioxan (tr. 12.5 mL) versetzt. Die gelbe Lösung wurde für 48 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff

EXPERIMENTELLER TEIL

wurde säulenchromatographisch [SiO_2 (flash), n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)] aufgereinigt wodurch das Produkt als gelber Feststoff erhalten wurde (2.80 g, 8.13 mmol, 81%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 7.67\text{--}7.58$ (m, 2H, H-4, H-6), 7.25 (d, $J_d = 8.7$ Hz, 1H, H-7), 3.16 (s, 3H, H-8), 1.53 (s, 9H, H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): $\delta = 159.2$ (C-9), 156.8 (C-2), 152.5 (C-3), 147.4 (C-7a), 143.9 (C-5), 128.7 (C-6), 120.1 (q, $J_q = 256$ Hz, C-12), 119.8 (C-3a), 116.9 (C-4), 111.7 (C-7), 82.8 (C-10), 27.6 (C-11), 26.4 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 377 MHz): $\delta = -57.5$.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 2982 (w), 2938 (w), 1736 (m), 1717 (m), 1241 (s), 1203 (s), 1140 (s), 1106 (s), 834 (m), 830 (m).

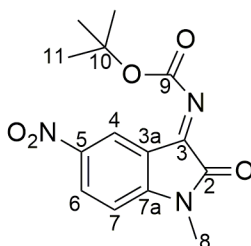
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$ (344.29)	theor.	C 52.33	H 4.39	N 8.14
	exp.	C 52.30	H 4.50	N 8.15

HRMS (344.0984) exp.: 344.0988

$R_f = 0.66$ [SiO_2 , n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 131–132 °C

5.3.55 Synthese von ¹Butyl(1-methyl-5-nitro-2-oxoindolin-3-yliden)carbammat (55)



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

49 (2.06 g, 9.99 mmol) und **50** (4.53 g, 12.0 mmol) wurden vorgelegt und mit 1,4-Dioxan (tr. 12.5 mL) versetzt. Die schwarze Suspension wurde für 48 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene schwarze, ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch [SiO_2 (flash), n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)] aufgereinigt, wodurch ein gelber Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde letztlich in heißem Ethanol umkristallisiert, sodass das Produkt als orangefarbene Kristalle erhalten wurde (1.10 g, 3.60 mmol, 36%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 8.49 (dd, J_{dd} = 8.8, 2.4 Hz, 1H, H-6), 8.29 (s, 1H, H-4), 7.35 (d, J_d = 8.8 Hz, 1H, H-7), 3.22 (s, 3H, H-8), 1.55 (s, 9H, H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ = 159.0 (C-9), 157.4 (C-2), 153.3 (C-7a), 151.8 (C-3), 143.1 (C-5), 131.4 (C-6), 119.2 (C-3a), 118.4 (C-4), 110.8 (C-7), 83.1 (C-10), 27.6 (C-11), 26.7 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3093 (w), 3059 (w), 2990 (w), 1750 (m), 1725 (s), 1604 (s), 1250 (s), 1139 (s), 1117 (s), 1089 (s).

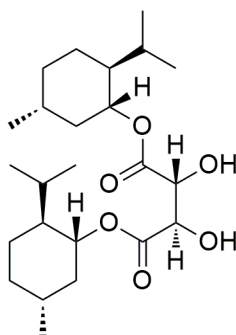
$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (305.29)	theor.	C 55.08	H 4.95	N 13.76
	exp.	C 55.07	H 5.02	N 13.81

HRMS (205.0487) exp.: 205.0487 (M-Boc+H)

$R_f = 0.41$ [SiO₂, n-Hexan : Ethylacetat = 1 : 1 (v/v)]

Schmelzpunkt: 157–159 °C

5.3.56 Synthese von (*R,R*)-Bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-menth-1-yl]tartrat (**56**)^[212]



(-)-Menthol (39.1 g, 250 mmol), L(+)-Weinsäure (15.1 g, 101 mmol) und *p*TsOH×H₂O (2.90 g, 15.2 mmol) wurden in Toluol (150 mL) suspendiert und für 24 h unter Rückfluss gerührt (Aufbau inklusive Wasserabscheider), wobei sich ca. 3.6 mL Wasser abschieden. Die gelbe Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit wässriger NaHCO₃-Lsg. (5%ig, 2 × 60 mL), Brine (2 × 60 mL) und Wasser (2 × 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 50 mbar) entfernt. Das überschüssige (-)-Menthol wurde im Folgenden destillativ entfernt (1×10⁻¹ mbar, 53 °C). Der gelbe, hochviskose Rückstand wurde bei 70 °C mit n-Hexan (55 mL) versetzt und die erhaltene hellgelbe Lösung im Tiefkühlfach gelagert. Nach Zusatz von Impfkristallen fiel nach wenigen Stunden ein farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert und mit kaltem n-Hexan (200 mL) gewaschen wurde. Nach entsprechendem Einengen wurden nach gleicher Prozedur zwei weitere Ernten eingefahren. Der jeweils erhaltene farblose, kristalline Feststoff wurde über Nacht an Luft getrocknet (30.6 g, 71.7 mmol, 71%).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 4.82$ (td, $J_{td} = 10.9, 4.4$ Hz, 2H), 4.48 (s, 2H), 2.87 (s, 2H), 2.06 (dt, $J_{dt} = 11.9, 3.0$ Hz, 2H), 1.94 (dtd, $J_{dtd} = 13.9, 6.9, 2.8$ Hz, 2H), 1.70 (d, $J_d = 11.6$ Hz, 4H), 1.59–1.38 (m, 4H), 1.14–0.96 (m, 4H), 0.95–0.81 (m, 14H), 0.75 (d, $J_d = 6.9$ Hz, 6H).

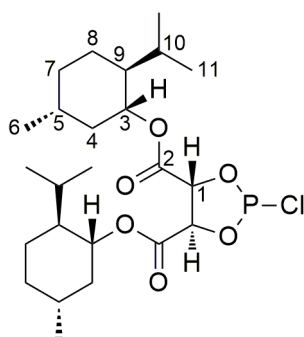
¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): $\delta = 171.4, 77.1, 72.3, 47.1, 40.9, 34.3, 31.5, 26.0, 23.1, 22.1, 21.0, 15.9$.

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3517 (w), 2950 (m), 2915 (m), 1726 (s), 1715 (s), 1269 (s), 1255 (s), 1121 (s), 1078 (s), 961 (m).

EXPERIMENTELLER TEIL

C ₂₄ H ₄₂ O ₆ (426.59)	theor. C 67.57	H 9.92
	exp. C 67.57	H 9.79
MALDI-TOF/TOF-MS	[M+Na ⁺]:	det.: 449.339, ber.: 449.288
	[M+K ⁺]:	det.: 465.330, ber.: 465.396
Schmelzpunkt:	73–75 °C	

5.3.57 Synthese von 2-Chloro-(4*R*,5*R*)-bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-menth-1-yloxy carbonyl]-1,3,2-dioxaphospholan (57)^[212]



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt.

PCl₃ (10.2 mL, 117 mmol) wurde in THF (tr., 10 mL) vorgelegt und eine Lösung von **56** (6.29 g, 14.7 mmol) in THF (tr., 10 mL) zugetropft. Die blassgelbe Reaktionslösung wurde anschließend für 15 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel und überschüssiges PCl₃ im Ölpumpenvakuum entfernt. Der blassgelbe, viskose Rückstand wurde in Petrolether (40–60, 4 mL) gelöst und im Tiefkühlfach gelagert, wobei ein farbloser Feststoff auskristallisierte. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff mit kaltem Petrolether (40–60, 2 × 3 mL) gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet (4.90 g, 9.98 mmol, 68%).

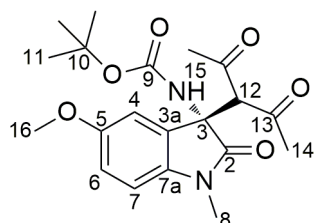
¹H-NMR (C₆D₆, 600 MHz): δ = 5.68–5.64 (m, 1H), 5.08–5.03 (m, 1H), 4.94–4.91 (m, 1H), 4.87–4.82 (m, 1H), 2.04–1.88 (m, 4H), 1.45–1.35 (m, 6H), 1.34–1.28 (m, 1H), 1.13–1.05 (m, 2H), 1.04–0.98 (m, 1H), 0.89 (dd, *J*_{dd} = 22.7, 11.3 Hz, 2H), 0.85–0.82 (m, 6H), 0.80–0.69 (m, 12H), 0.65–0.55 (m, 2H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 151 MHz): $\delta = 166.9$ (d, $J_d = 51.8$ Hz), 78.3 (dd, $J_{dd} = 176, 8.7$ Hz), 77.0 (d, $J_d = 10.0$ Hz), 47.1 (d, $J_d = 17.8$ Hz), 40.6 (d, $J_d = 14.3$ Hz), 34.2 (d, $J_d = 7.1$ Hz), 31.4, 26.6 (d, $J_d = 14.6$ Hz), 23.5 (d, $J_d = 7.4$ Hz), 22.0, 20.9, 16.3 (d, $J_d = 7.1$ Hz).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = 175.1$.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 2953 (m), 2928 (m), 2868 (m), 1762 (m), 1735 (s), 1256 (s), 1197 (s), 1054 (s), 1014 (s), 1004 (s).

5.3.58 Synthese von (S)-*t*-Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-5-methoxy-1-methyl-2-oxoindolin-3-yl)carbammat (58)



51 (58.0 mg, 200 μmol) und **44a** (66.0 mg, 9.97 μmol , 5 mol-%) wurden in einer 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol (2 mL, 220 μmol) suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die hellrote Suspension wurde mittels Spritzenfilter vom Katalysator befreit, mit Toluol (2 \times 0.5 mL) nachgespült und die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde ein hellroter Feststoff erhalten (56.0 mg, 143 μmol , 72%).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.90$ (d, $J_d = 2.4$ Hz, 1H, H-4), 6.82 (dd, $J_{dd} = 8.5, 2.6$ Hz, 1H, H-6), 6.72 (d, $J_d = 8.5$ Hz, 1H, H-7), 6.48 (s, 1H, H-15), 4.07 (s, 1H, H-12), 3.75 (s, 3H, H-16), 3.20 (s, 3H, H-8), 2.29 (s, 3H, H-14), 2.17 (s, 3H, H-14), 1.27 (s, 9H, H-11).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 201.8$ (C-13), 201.5 (C-13), 173.9 (C-2), 156.3 (C-5), 154.0 (C-9), 136.9 (C-7a), 129.6 (C-3a), 114.0 (C-6), 111.3 (C-4), 109.0 (C-7), 80.6 (C-10), 68.6 (C-12), 63.1 (C-3), 56.0 (C-16), 32.5 (C-14), 32.3 (C-14), 28.2 (C-11), 26.8 (C-8).

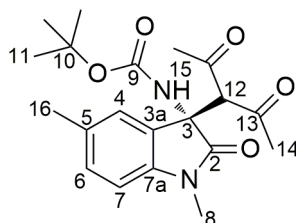
Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3419 (w), 2981 (w), 1724 (s), 1707 (s), 1492 (s), 1356 (s), 1284 (s), 1161 (s), 1139 (s), 1031 (s).

EXPERIMENTELLER TEIL

C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₆ (390.43)	theor.	C 61.53	H 6.71	N 7.18
	exp.	C 61.48	H 6.82	N 7.12
ESI-MS:	[M+Na ⁺]	theor.: 413.17,	exp.: 413.10	
	[2M+Na ⁺]	theor.: 803.35,	exp.: 803.07	
Schmelzpunkt:	kein definierter Schmelzpunkt			
Drehwert:	[α] _D ²⁴ = -21.9 (c = 1.0, CHCl ₃)			

5.3.59 Synthese von (S)-'Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1,5-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)carbammat (59)



52 (54.8 mg, 200 μmol) und **44a** (66.0 mg, 9.97 μmol, 5 mol-%) wurden in einer 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol (2 mL, 220 μmol) suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die orangefarbene Suspension wurde mittels Spritzenfilter vom Katalysator befreit, mit Toluol (2 × 0.5 mL) nachgespült und die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten (56.2 mg, 150 μmol, 75%).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.12–7.04 (m, 2H, H-4, H-6), 6.70 (d, *J*_d = 7.9 Hz, 1H, H-7), 6.49 (s, 1H, H-15), 4.05 (s, 1H, H-12), 3.20 (s, 3H, H-8), 2.28 (s, 6H, H-14, H-16), 2.16 (s, 3H, H-14), 1.26 (s, 9H, H-11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 202.0 (C-13), 201.6 (C-13), 174.1 (C-2), 154.0 (C-9), 141.1 (C-7a), 132.6 (C-5), 130.0 (C-6), 128.3 (C-3a), 124.5 (C-4), 108.4 (C-7), 80.5 (C-10), 68.7 (C-12), 62.9 (C-3), 32.4 (C-14), 32.4 (C-14), 28.2 (C-11), 26.8 (C-8), 21.2 (C-16).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3416 (w), 3009 (w), 2983 (w), 2929 (w), 1707 (s), 1496 (s), 1354 (s), 1159 (s), 1139 (s), 1056 (m).

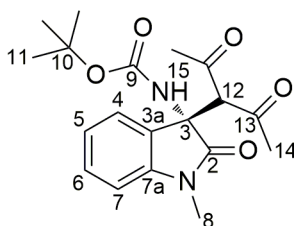
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$ (374.43)	theor. C 64.15	H 7.00	N 7.48
	exp. C 64.28	H 6.97	N 7.47

ESI-MS:	[M+Na ⁺]	theor.: 397.17,	exp.: 397.13
	[2M+Na ⁺]	theor.: 771.36,	exp.: 771.12

Schmelzpunkt: 122–125 °C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -12.2$ (c = 1.0, CHCl_3)

5.3.60 Synthese von (S)-*t*-Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1-methyl-2-oxoindolin-3-yl)carbammat (60)



53 (52.0 mg, 200 μmol) und **44a** (66.0 mg, 9.97 μmol , 5 mol-%) wurden in einer 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol (2 mL, 0.22 mmol) suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die hellgelbe Suspension wurde mittels Spritzenfilter vom Katalysator befreit, mit Toluol (2×0.5 mL) nachgespült und die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde ein hellbeigefarbener Feststoff erhalten (60.1 mg, 167 μmol , 84%).

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.31$ (td, $J_{\text{td}} = 7.8$, 1.1 Hz, 1H, H-6), 7.27 (d, $J_{\text{d}} = 7.3$ Hz, 1H, H-4), 7.02 (td, $J_{\text{td}} = 7.6$, 0.6 Hz, 1H, H-5), 6.83 (d, $J_{\text{d}} = 7.8$ Hz, 1H, H-7), 6.51 (s, 1H, H-15), 4.08 (s, 1H, H-12), 3.24 (s, 3H, H-8), 2.29 (s, 3H, H-14), 2.17 (s, 3H, H-14), 1.27 (s, 9H, H-11).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 201.8$ (C-13), 201.4 (C-13), 174.1 (C-2), 153.8 (C-9), 143.4 (C-7a), 129.7 (C-6), 128.2 (C-3a), 123.6 (C-4), 122.9 (C-5), 108.6 (C-7), 80.5 (C-10), 68.5 (C-12), 62.7 (C-3), 32.3 (C-14), 32.2 (C-14), 28.1 (C-11), 26.6 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3426 (w), 2981 (w), 1728 (s), 1709 (s), 1615 (m), 1490 (s), 1473 (s), 1255 (s), 1159 (s), 755 (s).

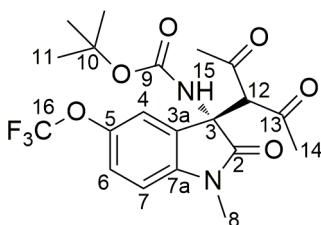
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ (360.40)	theor. C	63.32	H	6.71	N	7.77
	exp. C	63.57	H	6.60	N	7.64

ESI-MS:	$[\text{M}+\text{Na}^+]$	theor.: 383.16,	exp.: 383.11
	$[2\text{M}+\text{Na}^+]$	theor.: 743.33,	exp.: 743.11

Schmelzpunkt: 161–163 °C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -9.51$ (c = 1.0, CHCl_3)

5.3.61 Synthese von (S)-'Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1-methyl-2-oxo-5-(trifluoromethoxy)indolin-3-yl)carbammat (61)



54 (68.8 mg, 200 μmol) und **44a** (66.0 mg, 9.97 μmol , 5 mol-%) wurden in einer 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol (2 mL, 220 μmol) suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die hellgelbe Suspension wurde mittels Spritzenfilter vom Katalysator befreit, mit Toluol (2×0.5 mL) nachgespült und die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten (63.6 mg, 143 μmol , 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.21$ (s, 1H, H-4), 7.19 (dd, $J_{\text{dd}} = 8.4, 0.7$ Hz, 1H, H-6), 6.81 (d, $J_{\text{d}} = 8.4$ Hz, 1H, H-7), 6.44 (s, 1H, H-15), 4.10 (s, 1H, H-12), 3.25 (s, 3H, H-8), 2.28 (s, 3H, H-14), 2.17 (s, 3H, H-14), 1.28 (s, 9H, H-11).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 201.2$ (C-13), 201.1 (C-13), 174.0 (C-2), 153.8 (C-9), 144.8 (C-5), 142.3 (C-7a), 129.6 (C-3a), 122.9 (C-6), 120.5 (q, $J_q = 257$ Hz, C-16), 118.2 (C-4), 109.0 (C-7), 80.8 (C-10), 68.1 (C-12), 62.6 (C-3), 32.3 (C-14), 32.1 (C-14), 28.1 (C-11), 26.8 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376 MHz): $\delta = -58.6$.

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3425 (w), 2982 (w), 1730 (m), 1707 (s), 1493 (m), 1245 (s), 1218 (s), 1154 (s), 1099 (m), 1058 (m).

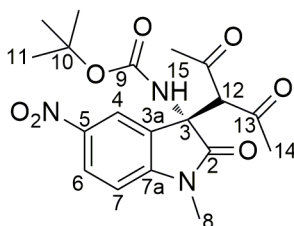
$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6$ (444.40)	theor. C 54.05	H 5.22	N 6.30
	exp. C 53.88	H 5.18	N 6.23

ESI-MS:	[M+Na ⁺]	theor.: 467.14,	exp.: 467.10
	[2M+Na ⁺]	theor.: 911.29,	exp.: 911.00

Schmelzpunkt: 99–102 °C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -14.7$ (c = 1.0, CHCl_3)

5.3.62 Synthese von (S)-'Butyl(3-(2,4-dioxopentan-3-yl)-1-methyl-5-nitro-2-oxoindolin-3-yl)carbammat (62)



55 (61.0 mg, 200 μmol) und **44a** (66.0 mg, 9.97 μmol , 5 mol-%) wurden in einer 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol (2 mL, 220 μmol) suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde mittels Spritzenfilter vom Katalysator befreit, mit Toluol (2 \times 0.5 mL) nachgespült und die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde ein grünlicher Feststoff erhalten (62.4 mg, 154 μmol , 77%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.28 (dd, J_{dd} = 8.6, 2.2 Hz, 1H, H-6), 8.20 (d, J_{d} = 2.2 Hz, 1H, H-4), 6.91 (d, J_{d} = 8.6 Hz, 1H, H-7), 6.42 (s, 1H, H-15), 4.14 (s, 1H, H-12), 3.31 (s, 3H, H-8), 2.27 (s, 3H, H-14), 2.22 (s, 3H, H-14), 1.30 (s, 9H, H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 201.3 (C-13), 201.1 (C-13), 174.7 (C-2), 153.9 (C-9), 149.5 (C-7a), 143.7 (C-5), 129.2 (C-3a), 126.9 (C-6), 120.0 (C-4), 108.3 (C-7), 81.4 (C-10), 68.6 (C-12), 62.0 (C-3), 32.4 (C-14), 32.0 (C-14), 28.3 (C-11), 27.2 (C-8).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (H,C-HMQC, H,C-HMBC, H,H-COSY).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3370 (w), 3092 (w), 2987 (w), 1727 (m), 1702 (s), 1330 (s), 1296 (m), 1275 (s), 1252 (m), 1156 (s).

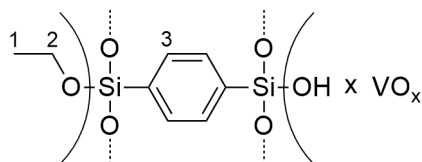
$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_7$ (405.40) \times 0.02 Äq. Toluol	theor.	C 56.99	H 5.78	N 10.16
	exp.	C 57.33	H 5.81	N 10.07

ESI-MS:	$[\text{M}+\text{Na}^+]$	theor.: 428.14,	exp.: 428.07
	$[2\text{M}+\text{Na}^+]$	theor.: 833.93,	exp.: 832.93

Schmelzpunkt: kein definierter Schmelzpunkt

Drehwert: $[\alpha]_D^{24} = -44.2$ ($c = 1.0$, CHCl_3)

5.3.63 Synthese und verschiedene Kalzinierungen des V-BTEB-PMOs V1 (63a/b/c)



P123[®] (4.00 g, 690 μmol) wurde in Wasser (30 mL) gelöst und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. **1** (8.70 g, 21.6 mmol) und NH_4VO_3 (0.51 g, 43.6 mmol) wurden zugegeben und der pH wurde mittels wässriger HCl-Lsg. (0.3 M) auf ca. 3 eingestellt. Die nun gelbe Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei diese sich bräunlich färbte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 h bei 100 °C gerührt, wobei sich nach kurzer Zeit die mittlerweile schaumig wirkende Substanz grün färbte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser (2×100 mL) und Ethanol (2×100 mL) gewaschen und schließlich für 12 h bei 70 °C im Ofen getrocknet. Es wurden 5.74 g eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Um die Poren von Templat zu befreien, wurde der erhaltene Feststoff, neben der Analytik des unbehandelten Materials, bei verschiedenen Temperaturen kalziniert und analysiert.

Keine Kalzinierung (**63a**):

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.5$ (Phenylenbrücke), 74.0 (Templatreste), 72.0 (Templatreste), 68.4 (Templatreste), 56.3 (C-2), 14.8 (C-1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -74.5$ (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -83.4 (T^3 , R-Si(OSi)₃).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 255 m^2/g , D_p n. BJH: 5.82 nm, V_p n. BJH: 0.59 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 224 (s), 270 (s), 276 (s), 415 (m).

EXPERIMENTELLER TEIL

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3308 (w), 2976 (w), 2878 (w), 1454 (w), 1376 (w), 1151 (m), 1054 (s), 909 (m), 809 (m), 780 (w).

Elementaranalyse exp. C 38.53 H 4.72

Kalzinierung bei 325 °C (**63b**)

63a (1.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 325 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 6 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 0.66 g eines hellgrünen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 130.4 (Phenylenbrücke), 122.6 (Phenylenbrücke), 117.1 (Phenylenbrücke).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz, 2.5 mm Rotor): δ = -61.2 (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂), -70.5 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -78.1 (T^3 , R-Si(OSi)₃), -91.6 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -102.4 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -112.6 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 536 m^2/g , D_p n. BJH: 4.78 nm, V_p n. BJH: 0.63 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 221 (s), 270 (s), 380 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3341 (w), 1628 (w), 1375 (w), 1149 (m), 1043 (s), 921 (m), 791 (w).

Elementaranalyse exp. C 21.26 H 2.66

Kalzinierung bei 375 °C (**63c**)

63a (1.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 375 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h

gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 0.63 g eines olivgrünen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.6$ (Phenylenbrücke), 125.0 (Phenylenbrücke), 117.9 (Phenylenbrücke).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -65.0$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂), -73.0 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -82.2 (T^3 , R-Si(OSi)₃), -96.2 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -104.9 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -112.2 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

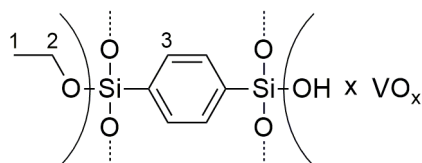
N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 521 m²/g, D_p n. BJH: 3.86 nm, V_p n. BJH: 0.58 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 222 (s), 270 (s), 367 (Schulter, s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3330 (w), 1629 (w), 1047 (s), 941 (m), 795 (w).

Elementaranalyse exp. C 12.55 H 2.11

5.3.64 Synthese und verschiedene Kalzinierungen des V-BTEB-PMOs V2 (64a/b/c)



Bei der Synthesevorschrift handelt es sich um dieselbe wie von **63a**, lediglich der zugesetzte Anteil an **1** (hier: 13.0 g, 32.3 mmol) wurde variiert. Es wurden 9.12 g eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Um die Poren von Templat zu befreien, wurde der erhaltene Feststoff, neben der Analytik des unbehandelten Materials, bei verschiedenen Temperaturen kalziniert und analysiert.

Keine Kalzinierung (**64a**):

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.6$ (Phenylenbrücke), 73.3 (Templatreste), 68.7 (Templatreste), 56.3 (C-2), 14.5 (C-1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -65.8$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂), -74.1 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -81.6 (T^3 , R-Si(OSi)₃).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 337 m^2/g , D_p n. BJH: 5.03 nm, V_p n. BJH: 0.80 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 224 (s), 270 (s), 276 (s), 419 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3330 (w), 2974 (w), 2887 (w), 1453 (w), 1375 (w), 1150 (m), 1050 (s), 907 (m), 808 (m), 780 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 40.24	H 4.82
------------------	------	---------	--------

Kalzinierung bei 325 $^\circ\text{C}$ (**64b**)

64a (2.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 $^\circ\text{C}$ ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 325 $^\circ\text{C}$ erhöht. Diese Temperatur wurde für 6 h gehalten und letztlich wieder auf 100 $^\circ\text{C}$ abgesenkt. Es wurden 1.28 g eines olivgrünen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 130.4$ (Phenylenbrücke), 124.2 (Phenylenbrücke), 118.0 (Phenylenbrücke).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -64.3$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂), -74.1 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -82.5 (T^3 , R-Si(OSi)₃), -94.8 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -104.5 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -114.9 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

EXPERIMENTELLER TEIL

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 633 m²/g, D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 0.83 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 223 (s), 270 (s), 276 (s), 383 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3348 (w), 1625 (w), 1375 (w), 1041 (s), 927 (m), 803 (w).

Elementaranalyse exp. C 21.07 H 2.59

Kalzinierung bei 375 °C (**64c**)

64a (2.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 375 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 1.24 g eines hellgrünen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 152.4 (Phenylenbrücke), 131.4 (Phenylenbrücke), 125.8 (Phenylenbrücke), 117.9 (Phenylenbrücke).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ = -62.3 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂), -71.8 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁), -80.5 (T³, R-Si(OSi)₃), -95.1 (Q², Si(OSi)₂(OR)₂), -105.3 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁), -112.9 (Q⁴, Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

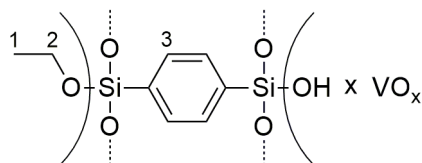
N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 577 m²/g, D_p n. BJH: 3.87 nm, V_p n. BJH: 0.79 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 222 (s), 270 (s), 378 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3345 (w), 1627 (w), 1047 (s), 943 (m), 788 (w).

Elementaranalyse exp. C 13.34 H 2.12

5.3.65 Synthese und verschiedene Kalzinierungen des V-BTEB-PMOs V3 (65a/b/c/d)



Bei der Synthesevorschrift handelt es sich um dieselbe wie von **63a**, lediglich der zugesetzte Anteil an **1** (hier: 17.4 g, 43.2 mmol) wurde variiert. Es wurden 8.30 g eines olivgrünen Feststoffs erhalten.

Um die Poren von Templat zu befreien, wurde der erhaltene Feststoff, neben der Analytik des unbehandelten Materials, bei verschiedenen Temperaturen kalziniert und analysiert.

Keine Kalzinierung (**65a**):

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.6$ (Phenylenbrücke), 73.8 (Templatreste), 68.9 (Templatreste), 56.4 (C-2), 14.7 (C-1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = -63.9$ (T^1 , R-Si(OSi) $_1$ (OR) $_2$), -72.0 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$), -80.4 (T^3 , R-Si(OSi) $_3$).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 295 m^2/g , D_p n. BJH: 3.85 nm, V_p n. BJH: 0.48 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 233 (s), 271 (s), 277 (s), 430 (Schulter, w).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3327 (w), 2976 (w), 2875 (w), 1456 (w), 1377 (w), 1151 (m), 1045 (s), 1019 (s), 908 (m), 808 (m).

Elementaranalyse exp. C 40.59 H 4.54

Kalzinierung bei 325 °C (**65b**)

65a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 325 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 6 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 2.30 g eines braunen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 150.7 (Phenylenbrücke), 130.3 (Phenylenbrücke), 125.2 (Phenylenbrücke), 117.4 (Phenylenbrücke).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz, 2.5 mm Rotor): δ = -62.0 (T¹, R-Si(OSi)₁(OR)₂), -70.8 (T², R-Si(OSi)₂(OR)₁), -79.2 (T³, R-Si(OSi)₃), -92.7 (Q², Si(OSi)₂(OR)₂), -101.2 (Q³, Si(OSi)₃(OR)₁), -111.6 (Q⁴, Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 765 m²/g, D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 0.77 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 226 (s), 272 (s), 277 (s), 410 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3344 (w), 1734 (w), 1619 (w), 1375 (w), 1149 (m), 1035 (s), 1019 (s), 922 (m), 809 (w), 667 (w).

Elementaranalyse exp. C 27.61 H 3.16

Kalzinierung bei 375 °C (**65c**)

65a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 375 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 2.20 g eines olivgrünen Feststoffs erhalten.

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ = 151.1 (Phenylenbrücke), 131.3 (Phenylenbrücke), 125.8 (Phenylenbrücke), 118.5 (Phenylenbrücke), 113.4 (Phenylenbrücke).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -63.5$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂), -72.3 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -79.2 (T^3 , R-Si(OSi)₃), -94.0 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -101.9 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -112.0 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 667 m^2/g , D_p n. BJH: 3.82 nm, V_p n. BJH: 0.71 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 278 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3334 (w), 1738 (w), 1619 (w), 1374 (w), 1039 (s), 936 (m), 801 (w), 696 (w).

Elementaranalyse exp. C 22.37 H 2.64

Kalzinierung bei 425 $^\circ\text{C}$ (**65d**)

65a (1.87 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 $^\circ\text{C}$ ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 425 $^\circ\text{C}$ erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten und letztlich wieder auf 100 $^\circ\text{C}$ abgesenkt. Es wurden 0.96 g eines olivgrünen Feststoffs erhalten.

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.7$ (Phenylenbrücke), 126.6 (Phenylenbrücke), 118.5 (Phenylenbrücke).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -74.4$ (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -80.3 (T^3 , R-Si(OSi)₃), -93.5 (Q^2 , Si(OSi)₂(OR)₂), -102.4 (Q^3 , Si(OSi)₃(OR)₁), -110.4 (Q^4 , Si(OSi)₄).

XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

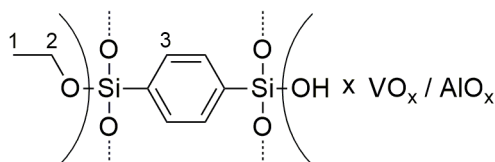
N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 571 m^2/g , D_p n. BJH: 3.82 nm, V_p n. BJH: 0.58 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 276 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3313 (w), 1637 (w), 1036 (s), 948 (m), 802 (w).

Elementaranalyse exp. C 10.90 H 2.20

5.3.66 Synthese des VAl-BTEB-PMOs V1 (66a)



P123[®] (4.00 g, 690 μmol) wurde in Wasser (30 mL) gelöst und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden **1** (17.4 g, 43.2 mmol), NH_4VO_3 (0.51 g, 43.6 mmol) und AlCl_3 (5.83 g, 43.7 mmol) hinzugegeben und der pH der Suspension mit wässriger HCl-Lsg. (0.3 M) auf ca. 3 eingestellt. Die gelbe Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei diese sich bräunlich färbte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 48 h bei 100 °C gerührt, wobei sich nach kurzer Zeit die mittlerweile schaumig wirkende Substanz grün färbte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser (2×100 mL) und Ethanol (2×100 mL) gewaschen und schließlich für 12 h bei 70 °C im Ofen getrocknet. Es wurden 14.9 g eines grünen Feststoffs erhalten.

Da sich bereits bei der Synthese ein inhomogenes Bild des Materials ergab, wurde auf Kalzinieren von **66a** verzichtet.

^{27}Al -MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = -1.8$ (okta.).

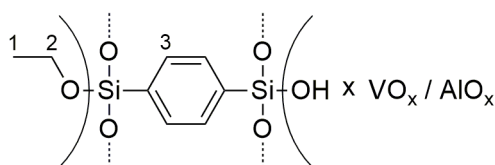
XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 225 (s), 270 (s), 277 (s), 388 (Schulter, m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3062 (m), 2979 (m), 2929 (m), 1628 (w), 1378 (w), 1150 (m), 1048 (s), 1018 (s), 905 (m), 809 (m).

Elementaranalyse exp. C 29.48 H 4.76

5.3.67 Synthese und Kalzinierung des VAl-BTEB-PMOs V2 (67a)



Bei der Synthesevorschrift handelt es sich um dieselbe wie von **66a**, lediglich der zugesetzte Anteil an AlCl_3 (hier: 4.36 g, 32.7 mmol) wurde variiert. Es wurden 20.8 g eines olivgrünen Feststoffs erhalten.

Da sich bereits bei der Synthese ein inhomogenes Bild des Materials ergab, wurde auf Kalzinieren von **67a** verzichtet.

^{27}Al -MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = -1.5$ (okta.).

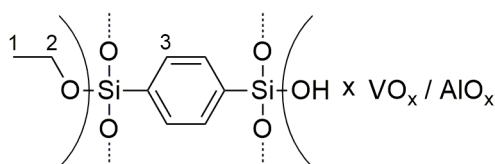
XRD: 2-Theta [$^\circ$] = keine Reflexe erkennbar.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 227 (s), 270 (s), 276 (s), 390 (m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3323 (m), 2973 (m), 2935 (m), 2510 (w), 1629 (m), 1150 (m), 1042 (s), 1019 (s), 903 (m), 808 (m).

Elementaranalyse exp. C 24.21 H 5.07

5.3.68 Synthese und Kalzinierung des VAl-BTEB-PMOs V3 (68a)



Bei der Synthesevorschrift handelt es sich um dieselbe wie von **66a**, lediglich der zugesetzte Anteil an AlCl_3 (hier: 2.91 g, 21.8 mmol) wurde variiert. Es wurden 11.4 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

Da sich bereits bei der Synthese ein inhomogenes Bild des Materials ergab, wurde auf Kalzinieren von **68a** verzichtet.

^{27}Al -MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = 51.8$ (tetr.), -6.1 (okta.).

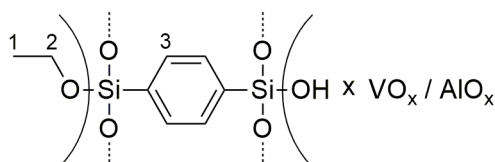
XRD: 2-Theta [$^\circ$] = 0.54.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 233 (s), 270 (s), 277 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3323 (w), 2976 (w), 2896 (w), 1456 (w), 1378 (w), 1150 (m), 1049 (s), 1020 (s), 910 (m), 810 (w).

Elementaranalyse exp. C 36.93 H 4.86

5.3.69 Synthese und verschiedene Kalzinierungen des VAl-BTEB-PMOs V4 (69a/b/c/d/e)



Bei der Synthesevorschrift handelt es sich um dieselbe wie von **66**, lediglich der zugesetzte Anteil an AlCl_3 (hier: 1.74 g, 13.1 mmol) wurde variiert. Es wurden 11.4 g eines grünen Feststoffs erhalten.

Um die Poren von Templat zu befreien, wurde der erhaltene Feststoff, neben der Analytik des unbehandelten Materials, bei verschiedenen Temperaturen kalziniert und analysiert.

Keine Kalzinierung (**69a**):

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 132.3$ (Phenylenbrücke), 74.7 (Templatreste), 68.8 (Templatreste), 56.5 (C-2), 14.7 (C-1).

^{27}Al -MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = 52.1$ (tetr.), -5.7 (okta.).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -62.7$ (T^1 , R-Si(OSi) $_1$ (OR) $_2$), -71.4 (T^2 , R-Si(OSi) $_2$ (OR) $_1$), -80.0 (T^3 , R-Si(OSi) $_3$).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 523 m²/g, D_p n. BJH: 3.81 nm, V_p n. BJH: 0.86 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 224 (s), 271 (s), 277 (s), 384 (m).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3359 (w), 2975 (w), 2887 (w), 1450 (w), 1377 (w), 1299 (w), 1150 (m), 1046 (s), 1020 (s), 909 (m).

Elementaranalyse exp. C 42.14 H 4.99

Kalzinierung bei 275 °C (**69b**):

69a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 275 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 10 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 2.04 g eines braunen Feststoffs erhalten.

²⁷Al-MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): δ = 50.3 (tetr.), -5.4 (okta.).

XRD: 2-Theta [°] = 0.60.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 588 m²/g, D_p n. BJH: 3.85 nm, V_p n. BJH: 0.78 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 224 (s), 270 (s), 275 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3399 (w), 1624 (w), 1032 (s), 1017 (s), 937 (m), 802 (w), 703 (w).

Elementaranalyse exp. C 24.02 H 2.71

Kalzinierung bei 325 °C (**69c**):

69a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 325 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 6 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 1.73 g eines braunen Feststoffs erhalten.

²⁷Al-MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = 51.5$ (tetr.), -7.6 (okta.).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 606 m²/g, D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 0.68 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 225 (s), 270 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3311 (w), 1622 (w), 1030 (s), 948 (m), 936 (m), 808 (m).

Elementaranalyse	exp.	C 10.26	H 1.81
------------------	------	---------	--------

Kalzinierung bei 375 °C (**69d**):

69a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 375 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 1.61 g eines braunen Feststoffs erhalten.

²⁷Al-MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = 50.7$ (tetr.), -2.0 , -6.1 (okta.).

XRD: 2-Theta [°] = 0.92.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 500 m²/g, D_p n. BJH: 3.88 nm, V_p n. BJH: 0.59 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 268 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3317 (w), 1631 (w), 1035 (s), 1028 (s), 952 (m), 802 (m).

Elementaranalyse exp. C 3.53 H 1.50

Kalzinierung bei 425 °C (**69e**):

69a (1.96 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 425 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 0.98 g eines grünen Feststoffs erhalten.

^{27}Al -MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): δ = 50.8 (tetr.), -2.3, -6.0 (okta.).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

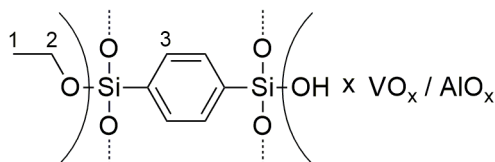
N_2 -Physisorption = $A_{\text{spez. n. BET}}$: 487 m^2/g , D_p n. BJH: 3.85 nm, V_p n. BJH: 0.62 cm^3/g .

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 263 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm^{-1}] = 3314 (w), 1627 (w), 1049 (s), 1036 (s), 947 (m), 798 (m).

Elementaranalyse exp. C 1.09 H 1.52

5.3.70 Synthese und verschiedene Kalzinierungen des VAl-BTEB-PMOs V5 (70a/b/c/d/e)



Bei der Synthesevorschrift handelt es sich im dieselbe wie von **66**, lediglich der zugesetzte Anteil an AlCl_3 (hier: 0.58 g, 4.36 mmol) wurde variiert. Es wurden 11.3 g eines hellgrünen Feststoffs erhalten.

Um die Poren von Templat zu befreien, wurde der erhaltene Feststoff, neben der Analytik des unbehandelten Materials, bei verschiedenen Temperaturen kalzinieren und analysiert.

Keine Kalzinierung (**70a**):

^{13}C -CP-MAS-NMR (125 MHz): $\delta = 131.9$ (Phenylenbrücke), 73.7 (Templatreste), 69.2 (Templatreste), 56.4 (C-2), 14.3 (C-1).

^{27}Al -MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = 52.4$ (tetr.), -4.9 (okta.).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta = -64.7$ (T^1 , R-Si(OSi)₁(OR)₂), -72.2 (T^2 , R-Si(OSi)₂(OR)₁), -79.0 (T^3 , R-Si(OSi)₃).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 525 m²/g, D_p n. BJH: 3.86 nm, V_p n. BJH: 1.18 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 225 (s), 271 (s), 276 (s), 416 (Schulter, w).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3332 (w), 2977 (w), 2929 (w), 1378 (w), 1150 (m), 1047 (s), 1020 (s), 905 (m), 809 (w), 783 (w).

Elementaranalyse	exp.	C 41.86	H 4.91
------------------	------	---------	--------

Kalzinierung bei 275 °C (**70b**):

70a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 275 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 10 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 2.12 g eines braunen Feststoffs erhalten.

^{27}Al -MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): $\delta = 50.7$ (tetr.), -7.0 (okta.).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 635 m²/g, D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 1.01 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 227 (s), 273 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3352 (w), 1622 (w), 1037 (s), 1019 (s), 927 (m), 803 (w).

Elementaranalyse exp. C 27.21 H 2.67

Kalzinierung bei 325 °C (**70c**):

70a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 325 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 6 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 1.81 g eines braunen Feststoffs erhalten.

²⁷Al-MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): δ = 51.1 (tetr.), -5.4 (okta.).

XRD: 2-Theta [°] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 554 m²/g, D_p n. BJH: 3.83 nm, V_p n. BJH: 0.84 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 271 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3351 (w), 1622 (w), 1041 (s), 937 (m), 803 (w).

Elementaranalyse exp. C 13.93 H 1.88

Kalzinierung bei 375 °C (**70d**):

70a (3.00 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 375 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 1.64 g eines braunen Feststoffs erhalten.

²⁷Al-MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): δ = 51.0 (tetr.), -1.9, -5.7 (okta.).

EXPERIMENTELLER TEIL

XRD: 2-Theta [$^{\circ}$] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 567 m²/g, D_p n. BJH: 3.82 nm, V_p n. BJH: 0.83 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 268 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3362 (w), 1623 (w), 1043 (s), 953 (m), 939 (m), 799 (w).

Elementaranalyse exp. C 3.25 H 1.56

Kalzinierung bei 425 °C (**70e**):

70a (1.87 g) wurde zunächst für 2 h bei 100 °C ausgeheizt und anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C/min auf 425 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten und letztlich wieder auf 100 °C abgesenkt. Es wurden 1.00 g eines grünen Feststoffs erhalten.

²⁷Al-MAS-NMR (130 MHz, 2.5 mm Rotor): δ = 49.3 (tetr.), -2.3, -5.3 (okta.).

XRD: 2-Theta [$^{\circ}$] = keine Reflexe erkennbar.

N₂-Physisorption = A_{spez.} n. BET: 539 m²/g, D_p n. BJH: 3.82 nm, V_p n. BJH: 0.82 cm³/g.

UV/Vis: Wellenlänge [nm] = 263 (s).

ATR-IR: Wellenzahl [cm⁻¹] = 3318 (w), 1636 (w), 1046 (s), 947 (m), 804 (w).

Elementaranalyse exp. C 0.67 H 1.68

5.4 Katalyseexperimente

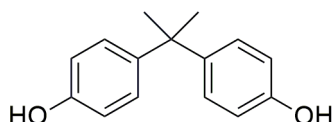
Sämtliche im Folgenden beschriebenen Katalyseexperimente wurden in Headspace-Vials mit einem Fassungsvermögen von 20 mL durchgeführt, die mit Teflon beschichteten Butylgummi-Septen versehenen Aluminium-Bördelkappen, nach Zugabe aller festen Komponenten und eines Magnetrührstäbchens, luftdicht verschlossen wurden. Alle flüssigen Komponenten wurden per Spritzen zugegeben.

Die folgenden allgemeinen Vorschriften beschreiben nur die letztendlich etablierten Synthesen. Die Wegfindung zu diesen Vorschriften sowie die Ergebnisse der Katalysen selbst wurden ausführlich in den Kapiteln 3.1.5, 3.3.4, 3.3.5, 3.4.3 und 3.4.5 dargestellt und diskutiert.

5.4.1 Katalyse vermittelt durch die Materialien **4**, **7b** und **11k** mit *Brønsted*-sauren Zentren

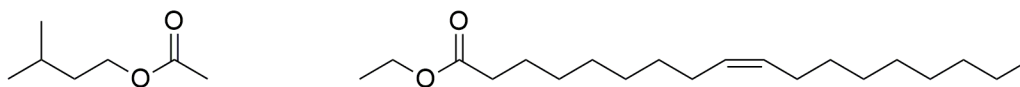
Bei den Reaktionen mit **7b** als Katalysator wurden 20 mg pro mmol Substrat verwendet, was dem Massenäquivalent von 1 mol-% **4** entspricht. Mit Katalysator **11k** wurden nur die THP-Schützungen und -Entschützungen getestet. Als Referenz wurden alle Reaktionen auch mit *p*TsOH×H₂O durchgeführt. Alle Reaktionen wurden zudem ohne jeglichen Katalysator als Blindreaktionen angesetzt. Das Quenchen erfolgte durch Abtrennen der Materialien mittels Spritzenfilter beziehungsweise durch Zugabe von Pyridin oder wässriger NaOH-Lsg. Die Ausbeuten wurden NMR-spektroskopisch bestimmt, die dafür zuvor eigens synthetisierten Verbindungen **12–17** dienten dabei als Vergleich für die Zuordnungen und die daraus folgende Auswertung. Der Test auf katalytische Aktivität der Materialvorstufen von **4** erfolgte anhand der THP Schützung von 3-Methylbutan-1-ol. Die Regenerierbarkeit von **4** wurde an der Entschützung der aliphatischen Komponente getestet.

5.4.1.1 Kondensation von Phenol und Aceton



Phenol (5 Äq.) und Aceton (1 Äq.) wurden mit 1 mol-% Katalysator versetzt und für 24 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion gequencht, wodurch eine gelbe Lösung erhalten wurde.

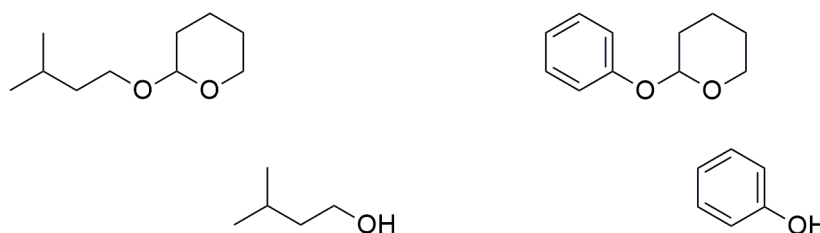
5.4.1.2 Veresterung von Isoamylalkohol mit Essigsäure und Ethanol mit Ölsäure



Isoamylalkohol (1 Äq.) und Essigsäure (1 Äq.) wurden mit Toluol (1 mL/mmol) versetzt. Nach Zugabe von 1 mol-% Katalysator wurde die Reaktionsmischung für 16 h bei 112 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion gequencht und eine farblose Lösung wurde erhalten.

Ölsäure (1 Äq.) wurde mit Ethanol (4 Äq.) verdünnt und mit 1 mol-% Katalysator versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 74 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion gequencht, wodurch eine hellgelbe Lösung erhalten wurde.

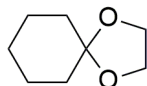
5.4.1.3 THP-Schätzung/Entschätzung von Isoamylalkohol und Phenol



THP-Schätzung: Der Alkohol (1 Äq.) und 3,4-Dihydro-2H-pyran (1.3 Äq.) wurden in DCM (1 mL/mmol) gelöst. Nach Zugabe von 0.1 mol-% Katalysator wurde die Reaktionsmischung für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen wurde eine farblose Lösung erhalten.

THP-Entschätzung: THP-Alkohol (5 mmol) und 0.1 mol-% Katalysator wurden mit Methanol (1 mL/mmol) versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen wurde eine farblose Lösung erhalten.

5.4.1.4 Acetalisierung von Cyclohexanon mit Ethylenglykol

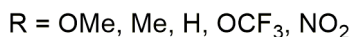
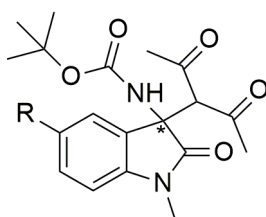


Cyclohexanon (1 Äq.) und Ethylenglykol (1.2 Äq.) wurden in Toluol (1 mL/mmol) gelöst. Nach Zugabe von 1 mol-% Katalysator wurde die Reaktionsmischung für 16 h bei 112 °C gerührt. Nach Quenchen wurde eine hellgelbe Lösung erhalten.

5.4.2 Katalyse vermittelt durch die PMOs 44a und 44b mit chiralem thioharnstoffverbrücktem *epi*-Chinin-Zentrum

Mit Katalysator **44b** wurde nur die Reaktion für R = H getestet. Die folgenden Reaktionen wurden zusätzlich ohne jeglichen Katalysator als Blindreaktionen durchgeführt. Das Quenchen erfolgte durch Abtrennen der Materialien mittels Spritzenfilter. Die Ausbeuten wurden NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Bestimmung der *ee*-Werte erfolgte mittels Eu-Shift-Reagenz sowie durch die Messung von Drehwerten. Ein Literaturvergleich wurde herangezogen, um zum einen die erhaltenen *ee*-Werte zu stützen und um zum anderen die Konfiguration der synthetisierten Produkte zu bestimmen. Der Test auf katalytische Aktivität der Materialvorstufen von **44a** erfolgte anhand der Reaktion mit R = H ebenso wie die Regenerierbarkeit des Katalysators.

5.4.2.1 Mannich-Reaktion der Ketimine 51–55 mit 2,4-Pentandion



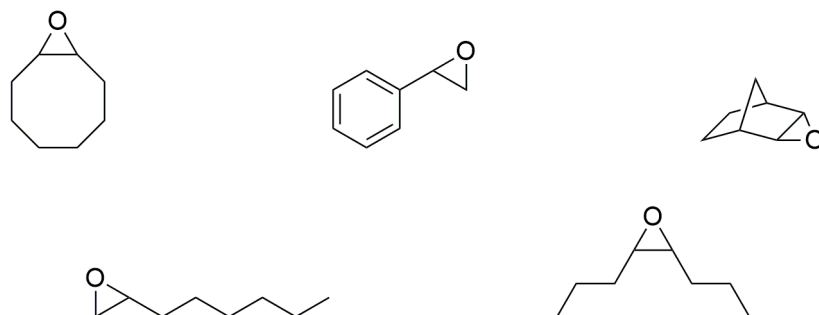
58–62 (1 Äq.) und 5 mol-% Katalysator wurden in einer 0.11 M Lösung von 2,4-Pentandion in Toluol (1.1 Äq.) suspendiert und für 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen der Reaktion wurde die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum zur Gänze getrocknet.

5.4.3 Katalyse vermittelt durch V-BTEB-PMOs 63a/b/c, 64a/b/c und 65a/b/c/d sowie durch VAl-BTEB-PMOs 66a, 67a, 68a, 69a/b/c/d/e und 70a/b/c/d/e

Mit den Katalysatoren **63a/b/c**, **64a/b/c**, **65a/b/c**, **66a**, **67a**, **68a**, **69a/b/c/d/e**, und **70a/b/c/d/e** wurden nur die Epoxidierung von (*Z*)-Cycloocten getestet. Die folgenden Reaktionen wurden zusätzlich ohne jeglichen Katalysator als Blindreaktionen durchgeführt. Das Quenchen erfolgte durch Abtrennen der Materialien über eine mit Kieselgel und Magnesiumsulfat befüllte Minisäule. Als Eluent diente dabei Ethylacetat. Anschließend wurden die Umsätze per GC-FID bestimmt. Für die Verbindungen (*Z*)-Cycloocten und Cyclooctenoxid wurden zudem Response-

Faktoren bestimmt, um die erhaltenen GC-Werte zu korrigieren, sofern nur diese beiden Moleküle in der Reaktionsmischung detektiert wurden. Dazu wurden jeweils vier Proben im Bereich der zu erwartenden Konzentrationen mit zuvor exakt eingewogenen Massen vermessen und gegen das detektierte Integral des entsprechenden Signals aufgetragen. Die Steigungen der so erhaltenen Graphen (Abb. 7.493, 7.394) wurden genutzt um die GC-Werte schließlich zu korrigieren.

5.4.3.1 Epoxidierung von Olefinen mit TBHP



Der Katalysator (100 mg/mmol) wurde in Chloroform (2 mL/mmol) suspendiert und mit (*Z*)-Cycloocten (1 Äq.) versetzt. Anschließend wurde TBHP in *n*-Decan (1.4 Äq.) dem Reaktionsgemisch zugegeben. Nach Quenchen der Reaktion wurden farblose bis hellgelbe Lösungen erhalten.

6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1739–1758.
- [2] J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, **2000**, *131*, 175–188.
- [3] B. M. Weckhuysen, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 7022–7024.
- [4] E. M. Flanigan, *Zeolites and molecular sieves: An historical perspective*, **1991**.
- [5] V. K. Gupta, Suhas, *J. Environ. Manage.*, **2009**, *90*, 2313–2342.
- [6] W. Yang, Z. Wang, H. Sun, B. Zhang, *Chinese J. Catal.*, **2016**, *37*, 16–26.
- [7] P. R. Pujadó, J. A. Rabó, G. J. Antos, S. A. Gembicki, *Catal. Today*, **1992**, *13*, 113–141.
- [8] G. Perot, M. Guisnet, *J. Mol. Catal.*, **1990**, *61*, 173–196.
- [9] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzviccka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7116–7117.
- [10] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 3913–3955.
- [11] M. Ferré, R. Pleixats, M. Wong Chi Man, X. Cattoën, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 881–922.
- [12] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 789–800.
- [13] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3216–3251.
- [14] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 988–992.
- [15] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, *60*, 19–30.
- [16] R. Roy, D. K. Agrawal, H. A. McKinstry, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1989**, *19*, 59–81.
- [17] J. H. Anderson, G. A. Parks, *J. Phys. Chem.*, **1968**, *72*, 3662–3668.
- [18] F. Schüth, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3184–3195.
- [19] A. Stein, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 763–775.
- [20] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834–10843.
- [21] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1431–1442.
- [22] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *279*, 548–552.

- [23] G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.*, **1980**, *57*, 1–46.
- [24] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **1993**, *261*, 1299–1303.
- [25] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 2070–2077.
- [26] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1993**, *2*, 17–26.
- [27] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1147–1160.
- [28] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1176–1191.
- [29] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024–6036.
- [30] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 801–805.
- [31] C. Gao, H. Qiu, W. Zeng, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Sakamoto, Q. Chen, S. Che, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3904–3914.
- [32] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4536–4538.
- [33] W. Guo, I. Kim, C. S. Ha, *Chem. Commun.*, **2003**, 2692–2693.
- [34] T. Ren, X. Zhang, J. Suo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2002**, *54*, 139–144.
- [35] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9712–9716.
- [36] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2002**, *2*, 2410–2411.
- [37] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, **1999**, 2539–2540.
- [38] A. M. Mitzi, D.B., Feild, C.A., Harrison, W. T. A., Guloy, *Nature*, **1994**, *368*, 317–321.
- [39] X. Cui, W.-C. Zin, W.-J. Cho, C.-S. Ha, *Mater. Lett.*, **2005**, *59*, 2257–2261.
- [40] B. Nohair, P. T. H. Thao, V. T. H. Nguyen, P. Q. Tien, D. T. Phuong, L. G. Hy, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 10904–10912.
- [41] C. P. Moura, C. B. Vidal, A. L. Barros, L. S. Costa, L. C. G. Vasconcellos, F. S. Dias, R. F. Nascimento, *J. Coll. Interf. Sci.*, **2011**, *363*, 626–634.
- [42] P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 303–307.
- [43] J. Croissant, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, P. Dieudonné, C. Charnay, L. Raehm, J.

- O. Durand, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 145–149.
- [44] J. Patarin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3878–3880.
- [45] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 3532–3544.
- [46] X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1556–1561.
- [47] D. Brunel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, *27*, 329–344.
- [48] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y. B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1731–1734.
- [49] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3302–3308.
- [50] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9611–9614.
- [51] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, *402*, 867–871.
- [52] M. Rat, M. H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, T. O. Do, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, *112*, 26–31.
- [53] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 15176–15177.
- [54] M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13886–13895.
- [55] M. Hemgesberg, D. M. Ohlmann, Y. Schmitt, M. R. Wolfe, M. K. Müller, B. Erb, Y. Sun, L. J. Gooßen, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2142–2151.
- [56] X. Wang, D. Lu, R. Austin, A. Agarwal, L. J. Mueller, Z. Liu, J. Wu, P. Feng, *Langmuir*, **2007**, *23*, 5735–5739.
- [57] V. Rebbin, R. Schmidt, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5210–5214.
- [58] J. H. Jung, W. S. Han, J. A. Rim, S. J. Lee, S. J. Cho, S. Y. Kim, J. K. Kang, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 32–33.
- [59] M. Sasidharan, S. Fujita, M. Ohashi, Y. Goto, K. Nakashima, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 10422–10424.
- [60] C. Vercaemst, M. Ide, P. V. Wiper, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 5792–5800.
- [61] S. El Hankari, B. Motos-Pérez, P. Hesemann, A. Bouhaouss, J. J. E. Moreau, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 6948–6955.
- [62] J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5935–5940.
- [63] M. Álvaro, M. Benitez, D. Das, B. Ferrer, H. García, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 2222–

- 2228.
- [64] D. W. Schaefer, G. Beaucage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1402–1410.
- [65] R. K. Sharma, S. Sharma, S. Dutta, R. Zboril, M. B. Gawande, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 3207–3230.
- [66] I. I. Slowing, J. L. Vivero-Escoto, B. G. Trewyn, V. S. Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 7924–7937.
- [67] Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 439–442.
- [68] N. Ishito, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, A. Fukuoka, *Catal. Today*, **2017**, *298*, 258–262.
- [69] Y. Maegawa, S. Inagaki, *Dalt. Trans.*, **2015**, *44*, 13007–13016.
- [70] X. Liu, Y. Maegawa, Y. Goto, K. Hara, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7943–7947.
- [71] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Álvaro, H. Garcia, A. Corma, *J. Catal.*, **2004**, *223*, 106–113.
- [72] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *Chem. Commun.*, **2003**, *3*, 1860–1861.
- [73] A. Kuschel, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6558–6565.
- [74] O. Cohen, R. Abu-Reziq, D. Gelman, *Tetrahedron Asymm.*, **2017**, *28*, 1675–1685.
- [75] M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 877–882.
- [76] M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2174–2180.
- [77] M. Jia, W. R. Thiel, *Chem. Commun.*, **2002**, *49*, 2392–2393.
- [78] S. P. Shylesh, M. Jia, A. Seifert, S. Adappa, S. Ernst, W. R. Thiel, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 717–719.
- [79] S. Shylesh, Z. Zhou, Q. Meng, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2010**, *332*, 65–69.
- [80] S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 184–187.
- [81] S. Shylesh, L. Wang, S. Demeshko, W. R. Thiel, *ChemCatChem*, **2010**, *2*, 1543–1547.
- [82] S. Shylesh, A. Wagner, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 7052–7062.
- [83] Y. S. Kang, J. A. Jung, L. Kevan, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 3247–

- 3250.
- [84] M. C. Hovey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4196–4202.
- [85] H. Jian, J. Xiang, K. Sun, J. Sun, C. Chen, B. Zhou, Y. Liu, G. Xu, *J. Coll. Interf. Sci.*, **2000**, *229*, 212–216.
- [86] A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8657–8663.
- [87] R. Duesing, G. Tapolsky, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5378–5379.
- [88] A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *34*, 2664–2666.
- [89] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 3916–3925.
- [90] R. Y. Lai, X. Kong, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12631–12639.
- [91] R. Y. Lai, E. F. Fabrizio, L. Lu, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, R. V. January, V. Re, M. Recci, V. June, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9112–9118.
- [92] M. Hemgesberg, B. Bayarmagnai, N. Jacobs, S. Bay, S. Follmann, C. Wilhelm, Z. Zhou, M. Hartman, T. J. J. Müller, S. Ernst, G. Wittstock, W. R. Thiel, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 8242–8253.
- [93] M. Hemgesberg, G. Dörr, Y. Schmitt, A. Seifert, Z. Zhou, R. K. Taylor, S. Bay, S. Ernst, M. Gerhards, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2011**, *2*, 284–292.
- [94] Z. Zhou, A. W. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 2001–2015.
- [95] A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 3895–3905.
- [96] M. Fingerle, M. Hemgesberg, Y. Schmitt, S. Lach, M. Gerhards, W. R. Thiel, C. Ziegler, *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 1996–2005.
- [97] Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 4986–4992.
- [98] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 823–840.
- [99] J. A. Howell, R. E. Sutton, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 107–118.
- [100] N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1110–1114.
- [101] J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, Vieweg, Braunschweig, **1837**.
- [102] N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Elis Horwood, **1963**.
- [103] P. Zeeman, *Verhandlungen der Phys. Gesellschaft zu Berlin*, **1896**, 127–129.
- [104] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature*, **1958**, *182*, 1659.

- [105] P. Debye, P. Scherrer, *Nachr. Ges. Chem. Göttingen*, **1916**, 1–15.
- [106] P. Debye, P. Scherrer, *Nachr. Ges. Chem. Göttingen*, **1916**, 16–26.
- [107] W. H. Miller, in *A Treatise on Crystallography*, Cambridge, **1839**.
- [108] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1913**, 88, 428–619.
- [109] T. Horikawa, D. D. Do, D. Nicholson, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 169, 40–58.
- [110] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361–1403.
- [111] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309–319.
- [112] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373–380.
- [113] W. Thomson, *London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **1871**, 42, 448–452.
- [114] W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *J. Catal.*, **1999**, 182, 156–164.
- [115] S. Safaei, I. Mohammadpoor-Baltork, A. R. Khosropour, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 2717–2722.
- [116] P. Sharma, M. Gupta, *Green Chem.*, **2015**, 17, 1100–1106.
- [117] I. K. Mbaraka, B. H. Shanks, *J. Catal.*, **2005**, 229, 365–373.
- [118] E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 108, 13691–13697.
- [119] M. I. López, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 1002–1010.
- [120] B. Karimi, H. M. Mirzaei, A. Mobaraki, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 828–834.
- [121] D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 724–733.
- [122] B. Sow, S. Hamoudi, M. Hassan Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 79, 129–136.
- [123] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6700–6710.
- [124] M. Sharifi, C. Köhler, P. Tölle, T. Frauenheim, M. Wark, *Small*, **2011**, 7, 1086–1097.
- [125] R. Marschall, I. Bannat, A. Feldhoff, L. Wang, G. Q. Lu, M. Wark, *Small*, **2009**, 5, 854–859.
- [126] R. Marschall, J. Rathousky, M. Wark, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6401–6407.
- [127] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2002**, 416, 45–48.
- [128] L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 1216–1222.
- [129] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4590–4598.
- [130] L. Wang, S. Shylesh, D. Dehe, T. Philippi, G. Dörr, A. Seifert, Z. Zhou, M. Hartmann, R. N. KluppTaylor, M. Jia, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem*, **2012**, 4, 395–400.

- [131] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 5705–5712.
- [132] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603–619.
- [133] K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2000**, 2121–2122.
- [134] D. Das, J. F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.*, **2004**, 223, 152–160.
- [135] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, S. L. Pan, K. Friedrich, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 1771–1781.
- [136] S. Gauthier, J. P. Aimé, T. Bouhacina, A. J. Attias, B. Desbat, *Langmuir*, **1996**, 12, 5126–5137.
- [137] Z. Zhou, Q. Meng, A. Seifert, A. Wagener, Y. Sun, S. Ernst, W. R. Thiel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 121, 145–151.
- [138] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 8723–8732.
- [139] R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reyé, R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2028–2035.
- [140] C. E. Mckenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M. Mckenna, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 155–158.
- [141] S. A. Vogel, *Am. J. Publ. Heal.*, **2009**, 99, 559–566.
- [142] G. A. da Silva, F. Augusto, R. J. Poppi, *Food Chem.*, **2008**, 111, 1057–1063.
- [143] D. Mayr, T. Märk, W. Lindinger, H. Brevard, C. Yeretizian, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223–224, 743–756.
- [144] I. Doymaz, *Biosyst. Eng.*, **2004**, 89, 281–287.
- [145] W. Davey, *Ind. Eng. Chem.*, **1950**, 1837–1841.
- [146] N. Bernhard, S. Wolfgang, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 556–557.
- [147] H. S. Özdemir, E. Şahin, M. Çakici, H. Kiliç, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 2882–2890.
- [148] J. Jin, D. Li, X. M. Zhu, P. Adhikari, K. T. Lee, J. H. Lee, *N. Biotechnol.*, **2011**, 28, 190–195.
- [149] G. Sartori, R. Ballini, F. Bigi, G. Bosica, R. Maggi, P. Righi, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 199–250.
- [150] K. I. Shimizu, E. Hayashi, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 5135–5138.
- [151] B. Karimi, M. Khalkhali, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2005**, 232, 113–117.
- [152] B. Kumar, M. A. Aga, A. Rouf, B. A. Shah, S. C. Taneja, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 21121–21130.
- [153] B. Schäfgen, O. D. Malter, E. Kaigarula, A. Schüßler, S. Ernst, W. R. Thiel, *Micropor.*

- Mesopor. Mater.*, **2017**, *251*, 122–128.
- [154] R. McIntyre, H. Gerischer, *Berichte der Bunsengesellschaft/Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1984**, *88*, 963–969.
- [155] H. García, H. D. Roth, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3947–4007.
- [156] N. Nambu, S. Sakurai, T. Nagai, *Chem. Pharm. Bull.*, **1974**, *22*, 1405–1407.
- [157] J. Y. Bae, K. T. Ranjit, Z. Luan, R. M. Krishna, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 9661–9669.
- [158] J. Y. Bae, L. Kevan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, *50*, 1–12.
- [159] S. A. Alkaitis, M. Grätzel, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 541–546.
- [160] B. Xiang, L. Kevan, *Langmuir*, **1994**, *10*, 2688–2693.
- [161] N. J. Turro, I. V. Khudyakov, H. Van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12273–12280.
- [162] F. López-Rupérez, J. C. Conesa, J. Soria, *Org. Magn. Reson.*, **1984**, *20*, 162–165.
- [163] R. M. Krishna, A. M. Prakash, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 1796–1801.
- [164] I. Jelínek, I. Nemcová, P. Rychlovský, *Talanta*, **1991**, *38*, 1309–1313.
- [165] E. Pelizzetti, D. Meisel, W. A. Mulac, P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6954–6959.
- [166] N. Mizoshita, K. I. Yamanaka, S. Hiroto, H. Shinokubo, T. Tani, S. Inagaki, *Langmuir*, **2012**, *28*, 3987–3994.
- [167] K. Yamanaka, T. Okada, Y. Goto, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 14865–14871.
- [168] T. Yui, H. Takeda, Y. Ueda, K. Sekizawa, K. Koike, S. Inagaki, O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 1992–1998.
- [169] H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4554–4559.
- [170] T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3493–3496.
- [171] B. Badger, B. Brocklehurst, *Nature*, **1968**, *219*, 263.
- [172] C. S. Barkschata, R. Guckenberger, T. J. J. Müller, *Z. Naturforsch. B*, **2009**, *64*, 707–718.
- [173] P. Le Maguères, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 1180–1185.
- [174] J. K. Kochi, R. Rathone, P. Le Magueres, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6826–6836.

- [175] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1388–1401.
- [176] H. Blaser, H. Jalett, F. Spindler, *J. Mol. Catal.*, **1996**, *107*, 85–94.
- [177] C. E. Song, J. W. Yang, H. J. Ha, *Tetrahedron Asymm.*, **1997**, *8*, 841–844.
- [178] E. Nandana, A. Sudaki, T. Ravindranathan, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2577–2580.
- [179] C. E. Song, C. R. Oh, S. W. Lee, S. G. Lee, L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 2435–2436.
- [180] H. M. Lee, S. W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, *Tetrahedron Asymm.*, **2001**, *12*, 1537–1541.
- [181] B. M. Choudary, N. S. Chowdari, K. Jyothi, N. S. Kumar, M. L. Kantam, *Chem. Commun.*, **2002**, *2*, 586–587.
- [182] Y. M. Song, J. S. Choi, J. W. Yang, H. Y. Han, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3301–3304.
- [183] H. S. Kim, Y. M. Song, J. S. Choi, J. W. Yang, H. Han, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 12051–12057.
- [184] S. M. Sarkar, M. E. Ali, M. L. Rahman, M. Mohd Yusoff, *J. Nanomater.*, **2014**, *2014*, 1–5.
- [185] F. Bigi, S. Carloni, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, G. Tanzi, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, *182–183*, 533–539.
- [186] P. Yu, J. He, C. Guo, *Chem. Commun.*, **2008**, 2355–2357.
- [187] X. Xu, T. Cheng, X. Liu, J. Xu, R. Jin, G. Liu, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 2137–2142.
- [188] W. Zhao, Y. Zhang, C. Qu, L. Zhang, J. Wang, Y. Cui, *Catal. Letters*, **2014**, *144*, 1681–1688.
- [189] J. Hong, I. Lee, F. Zaera, *Top. Catal.*, **2011**, *54*, 1340–1347.
- [190] T. Wu, D. Feng, G. Xie, X. Ma, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 77396–77405.
- [191] C. Li, X. Shu, L. Li, G. Zhang, R. Jin, T. Cheng, G. Liu, *Chem. Asian J.*, **2016**, *11*, 2072–2077.
- [192] W. Yan, D. Wang, J. Feng, P. Li, D. Zhao, R. Wang, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 2512–2515.
- [193] D. Wang, J. Liang, J. Feng, K. Wang, Q. Sun, L. Zhao, D. Li, W. Yan, R. Wang, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 548–558.
- [194] M. Montesinos-Magraner, C. Vila, R. Cantón, G. Blay, I. Fernández, M. C. Muñoz, J. R. Pedro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6320–6324.
- [195] F. I. Amr, C. Vila, G. Blay, M. C. Muñoz, J. R. Pedro, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, 1583–1588.
- [196] K. S. Rao, P. Ramesh, L. R. Chowhan, R. Trivedi, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 84242–84247.

- [197] T. Hino, S. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1757–1760.
- [198] J. W. Zhang, J. M. Gao, T. Xua, X. C. Zhang, Y. T. Ma, S. Jarussophon, Y. Konishi, *Chem. Biodivers.*, **2009**, *6*, 838–845.
- [199] M. A. Schallenberg, T. Newhouse, P. S. Baran, F. E. Romesberg, *J. Antibiot.*, **2010**, *63*, 685–687.
- [200] G. Lesma, F. Meneghetti, A. Sacchetti, M. Stucchi, A. Silvani, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, *10*, 1383–1389.
- [201] S. H. McCooney, S. J. Connon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6367–6370.
- [202] J. Liu, C. Li, F. Li, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 7175–7181.
- [203] R. H. Sullivan, P. Nix, E. L. S. Jun., S. L. Parker, *Org. Magn. Reson.*, **1983**, *21*, 293–300.
- [204] M. Arifoglu, W. N. Marmer, R. L. Dudley, *Text. Res. J.*, **1992**, *62*, 94–100.
- [205] B. Vakulya, S. Varga, A. Csámpai, T. Soós, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 1967–1969.
- [206] K. Kacprzak, B. Gierczyk, *Tetrahedron Asymm.*, **2010**, *21*, 2740–2745.
- [207] H. Pouwels, H. Veldstra, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1955**, *74*, 795–804.
- [208] Y. Liu, J. Xue, Z. Sun, D. Liu, Y. Xing, Y. Li, *Asian J. Org. Chem.*, **2016**, *5*, 43–47.
- [209] J. Qian, W. Yi, X. Huang, J. P. Jasinski, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, 2811–2816.
- [210] P. Calí, M. Begtrup, *Synthesis*, **2002**, *2002*, 63–66.
- [211] M. Holmquist, G. Blay, M. C. Muñoz, J. R. Pedro, *Adv. Synth. Catal.*, **2015**, *357*, 3857–3862.
- [212] M. Amberg, I. Kempter, U. Bergsträßer, G. Stapf, J. Hartung, *Tetrahedron Asymm.*, **2011**, *22*, 752–760.
- [213] M. Setnička, R. Bulánek, L. Čapek, P. Čičmanec, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2011**, *344*, 1–10.
- [214] R. Bulánek, P. Čičmanec, H. Sheng-Yang, P. Knotek, L. Čapek, M. Setnička, *Appl. Catal. A Gen.*, **2012**, *415–416*, 29–39.
- [215] M. Setnička, P. Čičmanec, R. Bulánek, A. Zúkal, J. Pastva, *Catal. Letters*, **2014**, *144*, 50–55.
- [216] S. Zamani, V. Meynen, A.-M. Hanu, M. Mertens, E. Popovici, S. Van Doorslaer, P. Cool, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 5823–5832.
- [217] P. Selvam, S. E. Dapurkar, *J. Catal.*, **2005**, *229*, 64–71.
- [218] V. Pârvulescu, C. Anastasescu, B. L. Su, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, *198*, 249–261.
- [219] W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catal. Letters*, **1996**, *38*, 261–265.

- [220] S. Gómez, L. J. Garces, J. Villegas, R. Ghosh, O. Giraldo, S. L. Suib, *J. Catal.*, **2005**, 233, 60–67.
- [221] F. Ying, J. Li, C. Huang, W. Weng, H. Wan, *Catal. Letters*, **2007**, 115, 137–142.
- [222] W. Liu, S. Y. Lai, H. Dai, S. Wang, H. Sun, C. T. Au, *Catal. Letters*, **2007**, 113, 147–154.
- [223] R. Bulánek, A. Kalužová, M. Setnička, A. Zukal, P. Čičmanec, J. Mayerová, *Catal. Today*, **2012**, 179, 149–158.
- [224] S. Shylesh, P. P. Samuel, A. P. Singh, *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 894–898.
- [225] F. Farzaneh, Y. Sadeghi, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2015**, 398, 275–281.
- [226] L. Bai, K. Li, Y. Yan, X. Jia, J.-M. Lee, Y. Yang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4, 437–444.
- [227] M. Mirzaee, B. Bahramian, J. Gholizadeh, A. Feizi, R. Gholami, *Chem. Eng. J.*, **2017**, 308, 160–168.
- [228] W. Zhu, W. T. Ford, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 7022–7026.
- [229] A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 625–638.
- [230] X. Zhu, R. Shen, L. Zhang, *Chinese J. Catal.*, **2014**, 35, 1716–1726.
- [231] S. E. Ashbrook, K. J. D. MacKenzie, S. Wimperis, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2001**, 20, 87–99.

7 Lebenslauf

Björn Schäfgen

Doktorarbeit

06/2015 – 07/2018 Technische Universität Kaiserslautern, Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel,

„Funktionalisierte mesoporöse Hybridmaterialien als Träger katalytisch aktiver Zentren sowie von redoxaktiven Phenothiazinen“

Hochschulausbildung

10/2009 – 05/2015 Technische Universität Kaiserslautern, Diplomstudiengang Chemie, Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Kubik,

„Untersuchungen zur Synthese von Resorcinaren-Derivaten als Scavenger zum Abbau neurotoxischer Organophosphate“

Schulbildung

08/2000 – 03/2009 Rhein-Wied-Gymnasium, Neuwied, Allgemeine Hochschulreife