

**Verwendung von Polyoxometallaten in
katalytischen Oxidationsreaktionen – Eine
Untersuchung im stationären und
kontinuierlichen Betrieb**



Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D 386

Vorgelegt von

Jonas Keck, M. Sc.

Angefertigt im Arbeitskreis von

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache

01.03.2021

In Gedenken an

Meinen Onkel

Roland

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2017 bis Oktober 2020 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Prüfungskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Manolikakes

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

2. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Dekanin: Prof. Dr. Elke Richling

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 01.03.2021

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Jonas Keck, dass die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

**„Verwendung von Polyoxometallaten in katalytischen Oxidationsreaktionen –
Eine Untersuchung im stationären und kontinuierlichen Betrieb“**

eigenständig verfasst und keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die hier angegebenen verwendet wurden. Zitate aus der Literatur und Quellen anderer Autoren sind als solche gekennzeichnet und die beteiligten Mitarbeiter sind ausdrücklich genannt. Diese Dissertation liegt weder in gleicher noch in einer abgewandelten Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern, den _____

Jonas Keck

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Werner R. Thiel bedanken. Er hat mich bereits für die Masterarbeit in seinen Arbeitskreis aufgenommen und immer gut betreut. Vielen Dank auch für die vielen Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit.

Auch bei apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit bedanken.

Ein weiterer Dank geht an Prof. Dr. Georg Manolikakes für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des AK Thiel für die stets lockere und unbeschwerte Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Laborpartnern Florian Nährig, Christian Malchau, Marko Leist, Sarah Reeb, Nelly Nunheim und Moritz Knöringer bedanken. Ihr habt die Zeit im Labor unvergesslich gemacht. Wir haben viel miteinander gelacht und gescherzt. Und das lautstark. Auch bedanken möchte ich mich bei meinen Bachelor- und Masterstudenten Tim Stengel, Janine Haßdenteufel und Munir Modric, meinen Praktikanten Mariangela Raether und Pacifique Muhoza für ihre großartige und abwechslungsreiche Arbeit.

Ein weiterer Dank geht an Dr. Yu Sun, der immer für Diskussionen zur Verfügung stand und den ein oder anderen Tipp für mich hatte (nicht nur in chemischen Angelegenheiten).

Meinen Dank möchte ich auch an die Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie mit den Technikerinnen Birgit Dusch, Jana Ellmer, Ruth Bergsträßer und Elke Biehl für die Messung der Elementaranalysen, Flammen-AAS und Photometrie aussprechen.

Außerdem danke ich Christiane Müller für die Messung etlicher NMR-Spektren und auch dem Arbeitskreis Niedner-Schatteburg in Person von Yannick Mees, Matthias Klein, Isabel Manes und Sophie Thommes für die Durchführung der ESI-MS Messungen.

Ein besonderer Dank geht auch an Dominik Schäfer, der im Rahmen einer Forschungsarbeit die hier verwendete Anlage konzipierte und den ersten Aufbau vornahm.

Der größte Dank jedoch geht an meine Familie, die in jeder Lebenslage immer hinter mir stand. Diese sind mein Vater Gert und seine Frau Christine, mein Bruder Simon, meine Großeltern

Danksagung

Inge und Jürgen, meine Tante Erika und mein Onkel Roland und auch meine Schwiegereltern Petra und Horst.

Der mit Abstand größte Dank geht an meine Frau Michelle, die immer bedingungslos hinter mir stand und mich immer motivierte in allen Lebenslagen und Situationen.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten literaturbekannte Polyoxometallate synthetisiert und mit verschiedenen Gegenionen umgesetzt werden. Ziel dabei sollte sein, Oxidationsreaktionen in Batch-Ansätzen durchzuführen und diese im Anschluss daran auf einen Rohrreaktor zu übertragen. Dabei wird zuerst die Synthese der Polyoxometallate vorgestellt. Im Anschluss daran werden Oxidationsreaktionen von Alkoholen und Olefinen diskutiert.

Es konnte festgestellt werden, dass die Oxidation von Alkoholen mit verschiedenen Polyoxometallaten in den Batch-Versuchen nach einigen Stunden keinen vollständigen Umsatz ergab. Im Rohrreaktor zeigte sich hingegen, dass hohe Ausbeuten innerhalb von Minuten erreichbar sind. Aufgrund dessen wurde der Rohrreaktor etwas umgebaut, um die Reaktionen in kleineren Maßstäben zu untersuchen, wobei auch die Verweilzeiten und die Temperatur variiert wurden. Auch hier konnten hohe Ausbeuten nach wenigen Minuten verzeichnet werden.

Anschließend wurden Olefine im Rohrreaktor untersucht, wobei es zu Problemen mit der verwendeten Pumpe kam. Folglich mussten der Katalysator bzw. das Gegenion verändert werden, um Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln zu ermöglichen. Es stellte sich heraus, dass Olefine epoxidiert werden können, dies aber, im Vergleich zu den Alkoholen, wesentlich schlechter funktioniert. Weitere Untersuchungen in den Batch-Ansätzen bezüglich der Olefin Epoxidierung zeigten, dass dabei hohe Umsätze nach kurzen Zeiten realisiert werden.

Abstract

In this work, polyoxometalates known from literature are to be synthesized and converted with different counterions. The aim was to perform oxidation reactions in batch preparations and to transfer them to a tubular reactor. First the synthesis of the polyoxometalates is presented and then alcohols and subsequently olefins are discussed.

It was found, that the oxidation of alcohols in the batch experiments with different catalysts did not give complete conversion even after a few hours. In the tubular reactor, in contrast, it was found that high yields can be achieved on a minute scale. Therefore, the tubular reactor was slightly modified to study reactions on a smaller scale, while also varying the residence times and temperature. This also led to high yields after a few minutes.

Subsequently, olefins were investigated for epoxidation in the tubular reactor. Here problems arose with the pump used. Therefore, the catalyst or the counter ion had to be modified to enable investigations in organic solvents. It turned out that olefins can be epoxidized, but this works much less efficient compared to the alcohols. Further investigations with the batch processes concerning the epoxidation of olefins resulted in high conversions after relatively short times.

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalent
ca.	circa
CPCI	Cetylpyridiniumchlorid
CT	engl. charge transfer
IV	engl. intervalenz
POM	Polyoxometallat
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TBABr	Tetrabutylammoniumbromid
TMSP	engl. transition metal substituted polyoxometalate
UV	Ultraviolett
Vis	engl. visible

Einheiten

m	Masse	mg (Milligramm), g (Gramm)
M	Molare Masse	g/mol
n	Stoffmenge	mmol (Millimol), mol (Mol)
t	Zeit	min (Minute), h (Stunde)
T	Temperatur	°C (Grad Celsius)
V	Volumen	μL (Mikroliter), mL (Milliliter)
\dot{V}	Volumenstrom	mL/min

ESI-MS Elektronensprayionisation-Massenspektrometrie

m/z Masse zu Ladungs-Verhältnis

GC Gaschromatographie

A Integralfläche

c Konzentration in mol/L

S_i Response-Faktor

X_E Umsatz

Y_p Ausbeute

IR Infrarotspektroskopie

KBr Kaliumbromid

m engl. medium

s engl. strong

$\tilde{\nu}$ Wellenzahl in cm⁻¹

w engl. weak

NMR engl. nuclear magnetic resonance

d Dublett

dd Dublett vom Dublett

δ chemische Verschiebung in ppm (parts per million)

J Kopplungskonstante in Hz (Herz)

m Multipllett

q Quartett

s Singulett

t Triplett

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Keggin-Struktur: Phosphor (orange), Sauerstoff (rot), Wolfram (blau).	2
Abb. 2 Überblick über die zehn Basisstrukturen der Polyoxometallate [9].....	3
Abb. 3 Anderson-Struktur: Iod (lila), Sauerstoff (rot), Molybdän (türkis).	3
Abb. 4 Lindqvist-Struktur: Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot).....	4
Abb. 5 Dawson-Struktur: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).	5
Abb. 6 Waugh-Struktur: Mangan (lila), Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot) [13].....	5
Abb. 7 Silverton-Dexter-Struktur: Cer (hellgelb), Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot) [16].....	6
Abb. 8 Preyssler-Struktur: Natrium (lila), Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot) [20].....	7
Abb. 9 Weakley-Struktur: Yttrium (hellblau), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).	8
Abb. 10 Strandberg-Struktur: Phosphor (orange), Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot).	8
Abb. 11 Finke-Struktur: Cobalt (lila), Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß) [26].	9
Abb. 12 α - (links) und β -Isomere (rechts) des Keggin-Anions E1 [41]. Republished with permission of Royal Society of Chemistry, from K. Yamamura, Y. Sasaki, <i>J. Chem.</i> <i>Soc., Chem. Commun.</i> , 1973 , 648–649; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.	13
Abb. 13 Isomere des Keggin-Anions [42]. Reprinted (adapted) with permission from I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 121, 1999 , 4608–4617. Copyright (1999) American Chemical Society.	14
Abb. 14 Keggin-Defektstruktur: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).....	15
Abb. 15 Keggin-Struktur mit drei Lücken: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).	16
Abb. 16 Aktive Spezies der Epoxidation im zweiphasigen System nach Venturello: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).	18

Abb. 17	Postuliertes Intermediat der Epoxidation von Cycloocten: Wolfram (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau) [77].	20
Abb. 18	Vergleich der IR-Spektren des α -Isomers (rot) 3a und Δ -Isomers (schwarz) 3 .	29
Abb. 19	^{31}P -NMR-Spektrum von 4 (isolierte Kristalle).	30
Abb. 20	^{31}P -NMR-Spektrum der zurückbleibenden Lösung beim Umkristallisieren von 4 .	31
Abb. 21	^1H -NMR-Spektrum von 16 in CDCl_3 .	35
Abb. 22	^1H -NMR Spektrum von 17 in DMSO-d_6 .	36
Abb. 23	Ausbeuten an P1 bei 60 °C mit verschiedenen Katalysatoren.	39
Abb. 24	Ausbeuten an P2 bei 60 °C mit verschiedenen Katalysatoren.	39
Abb. 25	Ausbeuten an P3 bei 60 °C mit verschiedenen Katalysatoren.	40
Abb. 26	^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 2 h bei 60 °C: 1 (oben), 4 (mitte), 5 (unten).	42
Abb. 27	Temperaturprofil bei der Oxidation von 2-Butanol mittels E1 bei 9.9 mL/min.	45
Abb. 28	Temperaturprofil bei der Oxidation von 2-Butanol mittels E1 bei 5.0 mL/min.	46
Abb. 29	Ausbeuten an P1 mit verschiedenen Katalysatoren bei 9.9 mL/min.	48
Abb. 30	Ausbeuten an P1 mit verschiedenen Katalysatoren bei 5.0 mL/min.	49
Abb. 31	Ausbeuten an P2 mit verschiedenen Katalysatoren bei 9.9 mL/min.	50
Abb. 32	Ausbeuten an P2 mit verschiedenen Katalysatoren bei 5.0 mL/min.	50
Abb. 33	Ausbeuten an P3 mit verschiedenen Katalysatoren bei 9.9 mL/min.	51
Abb. 34	Ausbeuten an P3 mit verschiedenen Katalysatoren bei 5.0 mL/min.	51
Abb. 35	Ausbeuten an P1 mit 1 bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten.	55
Abb. 36	Vergleich der Ausbeuten an P1 mit 1 bei 150 °C: Zugabe von H_2O_2 nach jedem Durchlauf und ohne Zugabe.	57
Abb. 37	Ausbeuten an P1 mit Katalysator 1 bei verschiedenen Temperaturen und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.	58

Abb. 38 Ausbeuten an P1 ohne Katalysator bei verschiedenen Temperaturen und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.	59
Abb. 39 Ausbeuten an P6 im Batch mit verschiedenen Konzentrationen an 1 und H ₂ O ₂	64
Abb. 40 Ausbeuten an P6 mit 11 bei 25 °C in Chloroform.....	67
Abb. 41 Ausbeuten an P6 mit 11 bei 60 °C in Chloroform.....	68
Abb. 42 Ausbeuten an P6 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	68
Abb. 43 Ausbeuten an P6 mit 11 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol (3/2).	70
Abb. 44 Ausbeuten an P6 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol (3/2).	70
Abb. 45 Ausbeuten an P6 mit 17 bei 25 °C in Chloroform.....	72
Abb. 46 Ausbeuten an P6 mit 17 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol.	73
Abb. 47 Ausbeuten an P6 mit 17 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol (3/2).	73
Abb. 48 Ausbeuten an P6 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	74
Abb. 49 Ausbeuten an P6 mit 17 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	75
Abb. 50 Ausbeuten an P6 mit 17 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol (3/2).	75
Abb. 51 Temperaturverlauf bei 140 °C in Acetonitril.	80
Abb. 52 Temperaturverlauf bei 150 °C in Acetonitril.	81
Abb. 53 Temperaturverlauf bei 150 °C in Acetonitril/ <i>tert</i> -Butanol.....	81
Abb. 54 Ausbeuten an P7 mit 1 bei 60 °C in Wasser/ <i>tert</i> -Butanol (2/3).....	84
Abb. 55 Ausbeuten an P7 mit 11 bei 25 °C in Chloroform.....	89
Abb. 56 Ausbeuten an P7 mit 11 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	91
Abb. 57 Ausbeuten an P7 mit 11 bei 60 °C in Chloroform.....	91
Abb. 58 Ausbeuten an P7 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	92
Abb. 59 Ausbeuten an P7 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	93
Abb. 60 Ausbeuten an P7 mit 17 bei 25 °C in Chloroform.....	94
Abb. 61 Ausbeuten an P7 mit 17 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	95

Abb. 62 Ausbeuten an P7 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	96
Abb. 63 Ausbeuten an P7 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	97
Abb. 64 Ausbeuten an P7 mit 17 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	98
Abb. 65 Ausbeuten an P8 mit 11 bei 25 °C in Chloroform.....	99
Abb. 66 Ausbeuten an P8 mit 11 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	100
Abb. 67 Ausbeuten an P8 mit 11 bei 60 °C in Chloroform.....	101
Abb. 68 Ausbeuten an P8 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	102
Abb. 69 Ausbeuten an P8 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	104
Abb. 70 Ausbeuten an P8 mit 17 bei 25 °C in Chloroform.....	105
Abb. 71 Ausbeuten an P8 mit 17 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	106
Abb. 72 Ausbeuten an P8 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	107
Abb. 73 Ausbeuten an P8 mit 17 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	107
Abb. 74 Ausbeuten an P8 mit 17 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	109
Abb. 75 ¹ H-NMR-Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Allylalkohol mit 0.25 mol% 17 nach 1 h bei 60 °C mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in CDCl ₃	111
Abb. 76 Ausbeuten an P9 und P10 mit 11 bei 25 °C in Chloroform.	112
Abb. 77 Ausbeuten an P9 und P10 mit 11 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.....	113
Abb. 78 Ausbeuten an P9 und P10 mit 11 bei 60 °C in Chloroform.	114
Abb. 79 Ausbeuten an P9 und P10 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	115
Abb. 80 ¹ H-NMR-Spektrum in CDCl ₃ einer Reaktionslösung mit 0.25 mol% 11 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid von Allylalkohol in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol bei 60 °C nach 4 h.....	116
Abb. 81 Ausbeuten an P9 und P10 , sowie Folgereaktion zu NP9 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.....	117
Abb. 82 Ausbeuten an P9 und P10 mit 17 bei 25 °C in Chloroform.	118

Abb. 83 Ausbeuten an P9 und P10 mit 17 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.....	120
Abb. 84 Ausbeuten an P9 und P10 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.	121
Abb. 85 Ausbeuten an P9 und P10 , sowie Folgereaktion zu NP9 mit 17 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.....	122
Abb. 86 Ausbeuten an P9 und P10 , sowie Folgereaktion zu NP9 mit 17 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.....	123
Abb. 87 ¹ H-NMR-Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Cholesterol mit 0.25 mol% 11 nach 1 h bei 60 °C in CDCl ₃	125
Abb. 88 Ausbeuten an P11 mit 11 bei 25 °C in Chloroform.....	127
Abb. 89 Ausbeuten an P11 mit 11 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	128
Abb. 90 Ausbeuten an P11 mit 11 bei 60 °C in Chloroform.....	129
Abb. 91 Ausbeuten an P11 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	130
Abb. 92 ¹ H-NMR-Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Chalkon mit 0.25 mol% 11 nach 24 h bei 60 °C in CDCl ₃	133
Abb. 93 ¹ H-NMR-Spektrum einer katalytischen Umsetzung von <i>trans</i> -1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol mit 0.25 mol% 11 nach 30 min bei 60 °C in CDCl ₃	134
Abb. 94 Ausbeuten an P12-14 mit 11 bei 25 °C in Chloroform.	136
Abb. 95 Ausbeuten an P12 - P14 mit 11 bei 60 °C in Chloroform.	138
Abb. 96 ¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Umsetzung von <i>trans</i> -1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol nach 24 bei 60 °C mit 0.25 mol% 11 in CDCl ₃	139
Abb. 97 Ausbeuten an P12 - P14 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	140
Abb. 98 Ausbeuten an P12 - P14 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	141
Abb. 99 ¹ H-NMR-Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Mesityloxid mit 0.25 mol% 11 nach 5 h bei 60 °C in CDCl ₃	144
Abb. 100 Ausbeuten an P15 mit 11 bei 25 °C in Chloroform.....	145
Abb. 101 Ausbeuten an P15 mit 11 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	146

Abb. 102	Ausbeuten an P15 mit 11 bei 60 °C in Chloroform.....	146
Abb. 103	Ausbeuten an P15 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	147
Abb. 104	Ausbeuten an P15 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	148
Abb. 105	Ausbeuten an P15 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	151
Abb. 106	Ausbeuten an P15 mit 17 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol.	152
Abb. 107	Ausbeuten an P15 mit 17 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	153
Abb. 108	¹ H-NMR-Spektrum des technischen Ölsäuremethylesters in CDCl ₃	155
Abb. 109	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Umsetzung von Ölsäuremethylester mit 0.25 mol% 17 nach 1 h bei 60 °C in CDCl ₃	156
Abb. 110	Ausbeuten an P16 mit 0.25 mol% Katalysator bei 60 °C in Chloroform.	157
Abb. 111	¹ H-NMR-Spektrum der isolierten eingengten organischen Phase der Reaktionsmischung des Ölsäuremethylesters in CDCl ₃	160
Abb. 112	¹ H-NMR-Spektrum der technischen Ölsäure in CDCl ₃	162
Abb. 113	Ausbeuten an P17 mit 0.25 mol% Katalysator bei 60 °C in Chloroform.	162
Abb. 114	¹ H-NMR-Spektrum der technischen Linolsäure in CDCl ₃	164
Abb. 115	¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von Linolsäure mit 0.25 mol% 17 nach 1 h bei 60 °C in CDCl ₃	166
Abb. 116	Ausbeuten an P18 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	167
Abb. 117	Umsatz der Linolsäure mit 17 bei 60 °C in Chloroform.	168
Abb. 118	¹ H-NMR-Spektrum der isolierten eingengten organischen Phase aus der Umsetzung von 100 g Linolsäure in CDCl ₃	169
Abb. 119	¹ H-NMR-Spektrum des zu 93 % reinen Produktes P18 in CDCl ₃	170
Abb. 120	Ausbeuten an P19 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	171
Abb. 121	Umsatz des Linolsäuremethylesters mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	172
Abb. 122	¹ H-NMR-Spektrum der isolierten eingengten organischen Phase der Umsetzung des Linolsäuremethylesters in CDCl ₃	173

Abb. 123	Verschiedene Isomere des Polybutadiens.....	175
Abb. 124	¹ H-NMR-Spektrum des Polybutadien in CDCl ₃	176
Abb. 125	Ausbeuten an P20 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	176
Abb. 126	¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von Polybutadien nach 24 h in CDCl ₃	177
Abb. 127	¹ H-NMR-Spektrum des Eduktes (oben) und des Reaktionsproduktes mit 0.25 mol% 17 bei 60 °C nach 18 h (unten).....	179
Abb. 128	¹ H-NMR-Spektrum des Eduktes mit 70 % Polybutadien-Einheiten.....	180
Abb. 129	Ausbeuten an P21 mit 17 bei 60 °C in Chloroform.....	180
Abb. 130	Schematische Zeichnung des Rohrreaktors.....	217
Abb. 131	Aufbau A des Rohrreaktors mit GC-Ofen und 1/4 Zoll Rohr.	218
Abb. 132	Aufbau B des Rohrreaktors mit Ölbad und Thermostat mit 1/16 Zoll Rohr.	218
Abb. 133	¹ H-NMR-Spektrum des isolierten Benzaldehyds aus der Umsetzung von trans- 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol in CDCl ₃	239
Abb. 134	¹³ C-NMR-Spektrum des isolierten Benzaldehyds aus der Umsetzung von trans- 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol in CDCl ₃	240

Schemataverzeichnis

Schema 1 Synthese verschiedener Polyoxometallate in saurer Lösung.....	10
Schema 2 Synthese verschiedener Polyoxometallate unter Berücksichtigung des pH-Wertes und der Temperatur.....	10
Schema 3 Verschiedene Reihenfolge der Zugabe von Reagenzien.....	11
Schema 4 Verwendung eines Katalysators bei der Synthese einiger Polyoxometallate.....	11
Schema 5 Synthese von Polyoxometallaten in Abhängigkeit des Gegenions.....	12
Schema 6 Synthese verschiedener Polyoxometallate aus organischen Lösungsmitteln.....	12
Schema 7 Synthese von Polyoxometallaten aus organischen Lösungsmitteln durch direkte Umsetzung mit Säuren.....	13
Schema 8 Oxidationszahlen bei der Oxidation von Alkoholen und Olefinen.....	17
Schema 9 Oxidationen mittels Wasserstoffperoxid.....	18
Schema 10 Allgemeiner Mechanismus der Polyoxometallat katalysierten Epoxidation nach Hill [75].....	20
Schema 11 Allgemeine Übersicht zur Redox-Katalyse bei Polyoxometallaten [4].....	23
Schema 12 Oxidation von Wasser mit anschließender Protonen Reduktion.....	24
Schema 13 Oxidationsreaktionen im Batch-Ansatz.....	26
Schema 14 Oxidationsreaktionen im Rohrreaktor.....	26
Schema 15 Synthese der Keggin-Defektstruktur 1 aus dem Keggin-Typ E1	27
Schema 16 Synthese der Keggin-Defektstruktur 2 mit Silicium als Zentralatom.....	28
Schema 17 Synthese der Keggin-Defektstruktur 3 mit drei Lücken.....	28
Schema 18 Synthese der Dawson-Struktur 4	31
Schema 19 Synthese der Dawson-Defektstruktur 5	32
Schema 20 Ionenaustausch mittels Tetrabutylammoniumbromid.....	32
Schema 21 Umlagerung beim Kationenaustausch von 3 zu 8	33

Schema 22	Gegenionenaustausch mittels Cetylpyridiniumchlorid.	34
Schema 23	Synthese von 16 ausgehend von Imidazol und Iodoctan.	35
Schema 24	Synthese von 17 ausgehend von 1 und 16	36
Schema 25	Oxidation von kleinen Alkoholen in wässriger Lösung.	38
Schema 26	Reaktion der Substrate bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten. ...	44
Schema 27	Oxidation von 2-Butanol bei verschiedenen Durchflussraten und Temperaturen.	53
Schema 28	Oxidation verschiedener Substrate bei 150 °C und 1.250 mL/min mittels Katalysator 1	59
Schema 29	Oxidation zu P1 und P6 bei 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min in einem Wasser/ <i>tert</i> -Butanol Gemisch.	61
Schema 30	Synthese von 11 ausgehend von 1 [64].	66
Schema 31	Oxidation zu P6 durch Katalysator 11 bei verschiedenen Bedingungen.	66
Schema 32	Oxidation zu P6 durch Katalysator 17 bei verschiedenen Bedingungen.	72
Schema 33	Oxidation zu P1 durch Katalysator 17 bei verschiedenen Bedingungen.	79
Schema 34	Oxidation verschiedener Substrate in einem Acetonitril/ <i>tert</i> -Butanol Gemisch.	82
Schema 35	Epoxidierung zu P7 unter verschiedenen Bedingungen.	83
Schema 36	Reaktionsbedingungen der Epoxidierung mit 17	87
Schema 37	Epoxidierung von Cycloocten unter verschiedenen Bedingungen.	89
Schema 38	Epoxidierung von 1-Octen unter verschiedenen Bedingungen.	99
Schema 39	Oxidation bzw. Epoxidierung von Allylalkohol unter verschiedenen Bedingungen.	110
Schema 40	Mögliche Folgereaktionen von P9 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol.	116
Schema 41	Epoxidierung von Cholesterol unter verschiedenen Bedingungen.	124
Schema 42	Epoxidierung von Chalkon zu P14	132

Schema 43 Epoxidierung bzw. Oxidation von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol und Folgereaktion unter verschiedenen Bedingungen.....	134
Schema 44 Epoxidierung von Mesityloxid unter verschiedenen Bedingungen.	143
Schema 45 Epoxidierung des Ölsäuremethylester unter verschiedenen Bedingungen.	154
Schema 46 Epoxidierung der Ölsäure unter verschiedenen Bedingungen.	161
Schema 47 Epoxidierung von Linolsäure unter verschiedenen Bedingungen.....	164
Schema 48 Reaktion der Linolsäure Derivate über die Zwischenprodukte zum Diepoxid...	166
Schema 49 Epoxidierung von Linolsäuremethylesters unter verschiedenen Bedingungen.	170
Schema 50 Epoxidierung von Polybutadien.....	175
Schema 51 Reaktion von Poly(styrol-co-butadien).....	178
Schema 52 Synthese eines mit Zinn-funktionalisierten Polyoxometallates.....	188

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Übersicht über die drei Typen der heterogenen Katalyse durch Polyoxometallate nach Misono [4,91].	22
Tab. 2 Elementaranalyse des Ionenaustausches von 3 mit TBABr.	33
Tab. 3 Elementaranalyse von 17	37
Tab. 4 Ausbeuten an P1-P3 mit verschiedenen Katalysatoren bei 25 °C.	38
Tab. 5 Ausbeuten an Butanon bei 60 °C mittels verschiedener Katalysatoren.	40
Tab. 6 Ausbeuten an 2-Pentanon bei 60 °C mittels verschiedener Katalysatoren.	40
Tab. 7 Ausbeuten an 3-Pentanon bei 60 °C mittels verschiedener Katalysatoren.	41
Tab. 8 Ausbeuten an P1 der Blindversuche bei 9.9 und 5.0 mL/min.	48
Tab. 9 Ausbeuten an P1 bei 9.9 mL/min.	49
Tab. 10 Ausbeuten an P1 bei 5.0 mL/min.	49
Tab. 11 Oxidation zu P1 im Rohrreaktor (Aufbau B) mittels Katalysator 1 bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten.	54
Tab. 12 Ausbeuten an P1 ohne Katalysator mit Wasserstoffperoxid bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten.	55
Tab. 13 Ausbeuten an P1 durch 1 bei 150 °C und 1.250 mL/min und die zugegebene Menge an Wasserstoffperoxid vor jedem der Durchläufe.	56
Tab. 14 Ausbeuten an P2-P5 mit Katalysator 1 bei einer Durchflussrate von 1.250 mL/min und einer Temperatur von 150 °C.	60
Tab. 15 Einfluss der Lösungsmittelverhältnisse bei der Oxidation zu P1 bei 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min mit 1	61
Tab. 16 Vergleich der Temperaturen bei der Oxidation zu P1 bei einer Durchflussrate von 1.250 mL/min mit 1	62
Tab. 17 Blindreaktionen der Oxidation zu P1 bei verschiedenen Temperaturen mit einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.	63

Tab. 18 Ausbeuten an P6 mit 1 bei 140 und 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.	63
Tab. 19 Ausbeuten an P6 mit 11 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol.	67
Tab. 20 Ausbeuten an P6 nach 24 h bei 60 °C.	76
Tab. 21 Ausbeuten an P6 mit 17 bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid.....	78
Tab. 22 Ausbeuten an P1 bei verschiedenen Temperaturen mit 0.10 mol% 17 und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid.	79
Tab. 23 Ausbeuten an P2-P6 in einem Acetonitril/ <i>tert</i> -Butanol Gemisch mittels 17 bei 1.250 mL/min und 150 °C.	82
Tab. 24 Ausbeuten an P7 mit 1 in Wasser/ <i>tert</i> -Butanol 2/3 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid bei 1.250 mL/min und 150 °C.....	84
Tab. 25 Ausbeuten an P7 mit 0.10 mol% 17 in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol 3/2 und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid bei 150 °C.....	86
Tab. 26 Ausbeuten an P7 mit 0.10 mol% 17 in Acetonitril bei 150 °C.....	86
Tab. 27 Ausbeuten der Epoxidierung verschiedener Substrate mit 17 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid bei 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.	88
Tab. 28 Ausbeuten an P7 mit 11 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 3 h.	90
Tab. 29 Ausbeuten an P7 mit 17 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 3 h.	95
Tab. 30 Ausbeuten an P8 mit 11 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.	100
Tab. 31 Vergleich der Ausbeute an P8 zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.....	103
Tab. 32 Vergleich der Ausbeute an P8 zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.....	104
Tab. 33 Ausbeuten an P8 mit 17 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.	105
Tab. 34 Vergleich der Ausbeute an P8 zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit 17 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.....	108

Tab. 35 Vergleich der Ausbeute an P8 zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit 17 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.....	109
Tab. 36 Ausbeuten an P9 und P10 mit 17 in <i>tert</i> -Butanol nach 4 h.	119
Tab. 37 Ausbeuten an P11 mit 17 bei 60 °C in Chloroform nach 3 h.....	131
Tab. 38 Ausbeuten an P11 mit 17 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol nach 3 h.	131
Tab. 39 Ausbeuten an P12 - P14 mit 0.25 mol% 11 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid bei 25 °C in Chloroform nach 24 h.	137
Tab. 40 Ausbeuten an P12 - P14 mit 11 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.	137
Tab. 41 Ausbeuten an P12 - P14 mit 11 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol nach 2 h.	138
Tab. 42 Ausbeuten an P12 - P14 mit 17 bei 60 °C in Chloroform nach 2 h.	142
Tab. 43 Ausbeuten an P15 mit 11 bei 60 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.	148
Tab. 44 Ausbeuten an P15 mit 11 bei 60 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol nach 24 h.	149
Tab. 45 Ausbeuten an P15 mit 17 bei 25 °C in Chloroform nach 4 h.....	149
Tab. 46 Ausbeuten an P15 mit 17 bei 25 °C in <i>tert</i> -Butanol nach 4 h.	150
Tab. 47 Ausbeuten an P15 mit 17 bei 25 °C in Chloroform/ <i>tert</i> -Butanol nach 4 h.	150
Tab. 48 Schmelzpunkte der verschiedenen Epoxide.	173
Tab. 49 Zusammensetzung der Isomere im nicht reagierten Polybutadien Anteil.	181
Tab. 50 Übersicht der Polyoxometallat mit verschiedenen Gegenionen.	183
Tab. 51 Ausbeuten an P1-3 bei 60 °C nach 3 h mit 0.25 mol% Katalysator und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Wasser.	183
Tab. 52 Ausbeuten an P1-3 bei 150 °C mit 5.0 mL/min (18.7 min), 0.25 mol% Katalysator und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Wasser.	184
Tab. 53 Ausbeuten an P1-5 bei 150 °C mit 1.250 mL/min (3 x 2.90 min), 0.25 mol% 1 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Wasser/ <i>tert</i> -Butanol 3/2.....	184
Tab. 54 Ausbeuten an P1-6 bei 150 °C mit 1.250 mL/min (2.90 min), 0.10 mol% 17 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Acetonitril/ <i>tert</i> -Butanol 3/2.....	185

Tab. 55 Ausbeuten an P7-9 , P15 und P17 bei 150 °C mit 1.250 mL/min (2.90 min), 0.10 mol% 17 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Acetonitril.....	186
Tab. 56 Starttemperaturen, Aufheizraten und Endtemperaturen in der Gaschromatographie.	191
Tab. 57 Einwaagen des Kationenaustausches durch Tetrabutylammoniumbromid.....	195
Tab. 58 Einwaagen des Kationenaustausches mittels Cetylpyridiniumchlorid.	198

Inhaltsverzeichnis

Prüfungskommission	i
Eidesstattliche Erklärung.....	iii
Danksagung.....	v
Zusammenfassung.....	vii
Abstract.....	viii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Abbildungsverzeichnis.....	xi
Schemataverzeichnis	xviii
Tabellenverzeichnis	xxi
Inhaltsverzeichnis.....	xxv
1. Einleitung.....	1
1.1 Polyoxometallate.....	1
1.1.1 Geschichtliches	1
1.1.2 Synthese von Polyoxometallaten	10
1.1.3 Isomerie bei Polyoxometallaten	13
1.1.4 Lacunary Polyoxometallate	14
1.2 Oxidationsreaktionen	17
1.2.1 Allgemeines	17
1.2.2 Katalytische Oxidationsreaktionen mittels Polyoxometallaten	18
1.3 Weitere Verwendungen von Polyoxometallaten.....	21
2. Motivation & Aufgabenstellung	26
3. Ergebnisse und Diskussion	27
3.1 Synthese verschiedener Katalysatoren für Oxidationen in wässriger Lösung.....	27
3.1.1 Synthese von $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (1)	27

3.1.2 Synthese von $K_6Na_2[SiW_{11}O_{39}]$ (2)	27
3.1.3 Synthese von $Na_8H[PW_9O_{34}]$ (3)	28
3.1.4 Synthese von $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$ (4)	29
3.1.5 Synthese von $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]$ (5)	31
3.1.6 Ionenaustausch mit Tetrabutylammoniumbromid	32
3.1.7 Ionenaustausch mit Cetylpyridiniumchlorid	34
3.1.8 Ionenaustausch mit 1,3-Dioctylimidazoliumiodid	34
3.2 Oxidation von Alkoholen	37
3.2.1 Batch-Versuche: wässrige Reaktionslösung	37
3.2.2 Rohrreaktor-Versuche: wässrige Reaktionslösung	44
3.2.3 Rohrreaktor-Versuche: wässrig/organische Reaktionslösung	60
3.2.4 Rohrreaktor-Versuche: organische Reaktionslösung	65
3.3 Epoxidierung von Olefinen im Rohrreaktor	83
3.4 Epoxidierung im Batch	88
3.4.1 Epoxidierung von Cycloocten	89
3.4.2 Epoxidierung von 1-Octen	98
3.4.3 Epoxidierung/Oxidation von Allylalkohol	110
3.4.4 Epoxidierung von Cholesterol	124
3.4.5 Epoxidierung/Oxidation von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-on/ol	132
3.4.6 Epoxidierung von Mesityloxid	143
3.4.7 Epoxidierung von Fettsäuren/Fettsäureestern	154
3.4.8 Epoxidierung von Polymeren	174
4. Zusammenfassung und Ausblick	183
5. Experimenteller Teil	190
5.1 Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	190

5.2 Gaschromatographie.....	190
5.3 Elementaranalyse.....	192
5.4 Infrarotspektroskopie.....	192
5.5 Elektrosprayionisation Massenspektrometrie (ESI-MS)	192
5.6 Synthesevorschriften.....	193
5.6.1 Synthese von $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (1)	193
5.6.2 Synthese von $K_6Na_2[SiW_{11}O_{39}]$ (2).....	193
5.6.3 Synthese von $Na_8H[PW_9O_{34}]$ (3).....	194
5.6.4 Synthese von $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$ (4)	194
5.6.5 Synthese von $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]$ (5).....	194
5.6.6 Kationenaustausch durch Tetrabutylammoniumbromid	195
5.6.7 Kationenaustausch durch Cetylpyridiniumchlorid.....	198
5.6.8 Synthese von 1,3-Dioctylimidazoliumiodid (16)	200
5.6.9 Kationenaustausch durch 1,3-Dioctylimidazoliumiodid zu $[Im]_5K_2[PW_{11}O_{39}]$ (17).....	200
5.6.10 Synthese von 9,10-12,13-Diepoxyoctadecansäure (P18)	201
5.6.11 Synthese von Linolsäuremethylester	202
5.6.12 Synthese von Methyl-9,10-12,13-diepoxyoctadecanoat (P19)	202
5.6.13 Synthese von Methyl-9,10-epoxyoctadecanoat	203
5.7 Katalytische Experimente.....	203
5.7.1 Batch-Versuche	203
5.7.2 Rohrreaktor-Versuche	216
6. Literaturverzeichnis.....	225
7. Anhang.....	239
Lebenslauf.....	241

1. Einleitung

1.1 Polyoxometallate

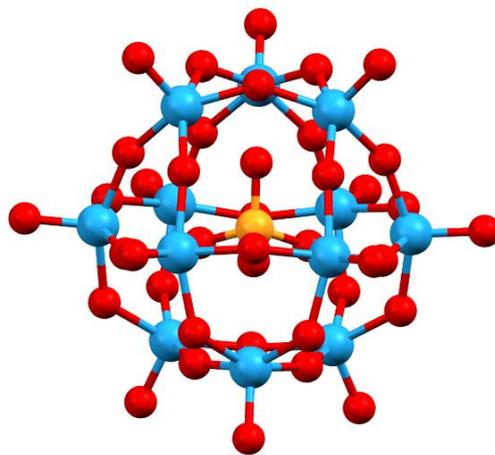
1.1.1 Geschichtliches

Polyoxometallate sind Metall-Sauerstoff Clusteranionen [1]. Diese Cluster lassen sich in zwei Klassen unterteilen. Zum einen in Isopolyanionen und zum anderen in Heteropolyanionen [2].



Dabei steht das M für die sogenannten Addenda Atome wie Molybdän, Wolfram und seltener für Vanadium, Niob oder Tantal. Diese Metalle liegen in ihren jeweils höchsten Oxidationsstufen vor. Die Größe der Polyoxometallate ist limitiert, auf eine günstige Kombination aus sowohl Ionenradius und Ladung als auch auf die Möglichkeit d π -p π M-O-Bindungen zu knüpfen [2]. Das Heteroatom X ist nicht so stark begrenzt wie die Addenda Atome. So wurden bisher 65 Elemente als Heteroatom in verschiedene Polyoxometallate eingeführt [2]. Das erste Heteropolyanion wurde bereits 1826 von Berzelius bei der Reaktion von Molybdat mit Phosphat oder Arsenat beschrieben [3]. Dabei handelte es sich um ein Molybdat der Form $[XMo_{12}O_{40}]^{n-}$ mit X: As oder P. Das erste Wolframat hingegen wurde 1862 von Marignac synthetisiert und charakterisiert [1,4]. Dabei handelt es sich um ein Analogon zu dem von Berzelius beschriebenen Molybdatanion. Es liegt ein anderes Zentralatom vor und Molybdän wird durch Wolfram ersetzt. Er beschrieb dieses Polyoxometallat korrekt als das Wolframatokieselsäure-Hydrat $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. 1872 erfolgte durch Scheibler die erste Beschreibung des Wolframatophosphorsäure-Hydrates $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ [5]. Bis zu diesem Zeitpunkt gab es nur theoretische Überlegungen zu den Strukturen dieser Heteropolysäuren und somit unterbreitete Werner 1909 den Vorschlag, dass die verschiedenen Addenda Atome in den Strukturen nicht nur über ein Sauerstoffatom sondern über mehrere Sauerstoffatome miteinander verknüpft sein könnten [6]. Dies führt zu dem Bauprinzip der Polyoxometallate, welche über Ecken, Kanten und sogar Flächen verknüpft sein können. Basierend auf diesem Prinzip schlug Pauling die Verbrückung zwischen verschiedenen Oktaedern über Ecken vor [7]. 1933 konnte Keggin anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen die tatsächliche Struktur der Wolframatophosphorsäure aufklären [8]. Dieses Anion wird auch als das Keggin-Anion

bezeichnet. Das Anion besitzt im Zentrum ein Phosphoratom, welches tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert wird. Um diesen Tetraeder herum, befinden sich zwölf Oktaeder, welche jeweils ein Wolframatom im Zentrum besitzen. Die Ecken sind mit Sauerstoffatomen besetzt. Diese Oktaeder sind über Ecken und Kanten, wie im Vorschlag von Werner, miteinander verbrückt. In Abbildung 1 ist das Keggin-Anion dargestellt. An den oberen drei Wolframatomen ist gut zu erkennen, dass sie sich das Sauerstoffatom des Tetraeders im Zentrum teilen. Somit sind die Oktaeder über Kanten miteinander verbrückt. Auf der äußeren „Hülle“ ist zu erkennen, dass die verschiedenen Oktaeder ebenfalls über Ecken miteinander verknüpft sind.



E1

Abb. 1 Keggin-Struktur: Phosphor (orange), Sauerstoff (rot), Wolfram (blau).

Insgesamt gibt es mit dem Keggin-Strukturtyp (**E1**) 10 klassische Basisstrukturen der Polyoxometallate, auf die im Folgenden eingegangen werden soll [9]. Abbildung 2 gibt einen Überblick über diese zehn Typen. Diese sollen in ihrer chronologischen Reihenfolge beschrieben werden.

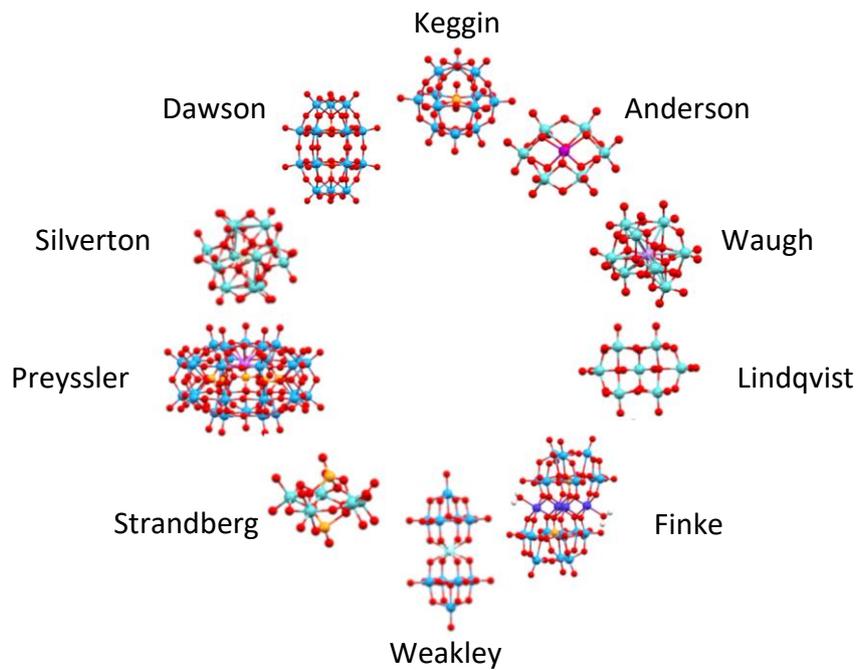
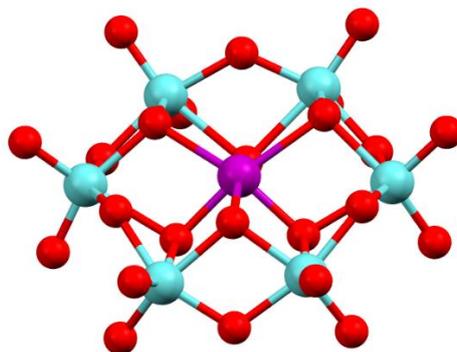


Abb. 2 Überblick über die zehn Basisstrukturen der Polyoxometallate [9].

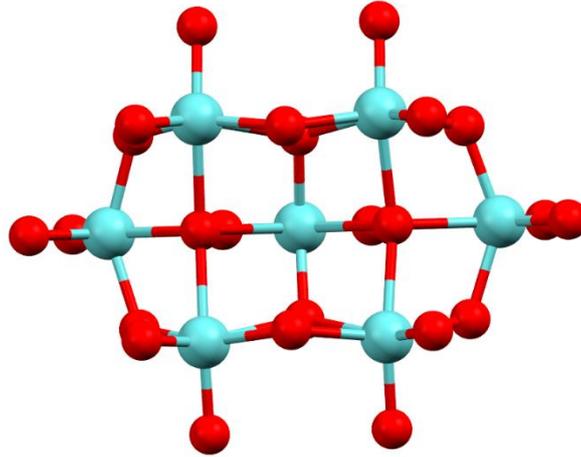
Vier Jahre nach der Aufklärung des Keggin-Typs ist es Anderson gelungen die Struktur des Heteropolyanions $[\text{IMo}_6\text{O}_{34}]^{6-}$ (**E2**) zu lösen [10]. In Abbildung 3 ist zu sehen, dass das Heteroatom X in der Struktur oktaedrisch koordiniert vorliegt. Alle Oktaeder der Struktur sind über Kanten miteinander verknüpft. Evans beschrieb 1948 eine analoge Struktur zu **E2** mit dem Unterschied, dass das Zentrale Iodatome durch Tellur ersetzt ist, sodass man heutzutage von der Anderson-Evans-Struktur spricht. [11].



E2

Abb. 3 Anderson-Struktur: Iod (lila), Sauerstoff (rot), Molybdän (türkis).

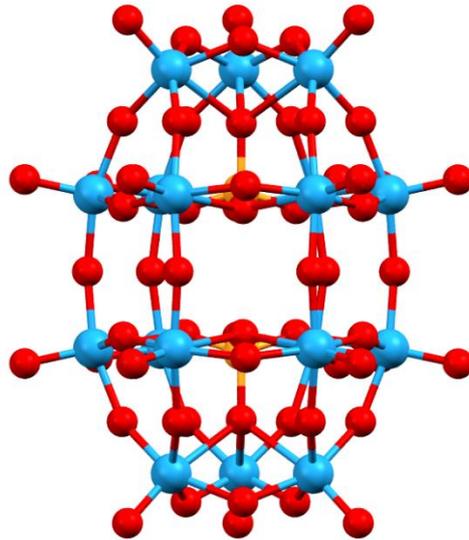
Das erste strukturell identifizierte Isopolyanion wurde 1950 von Lindqvist beschrieben. Dabei gibt es kein Heteroatom im Zentrum. Alle Oktaeder sind über Kanten miteinander verbrückt. In Abbildung 4 ist die Struktur des $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (**E3**) Polyoxometallates dargestellt.



E3

Abb. 4 Lindqvist-Struktur: Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot).

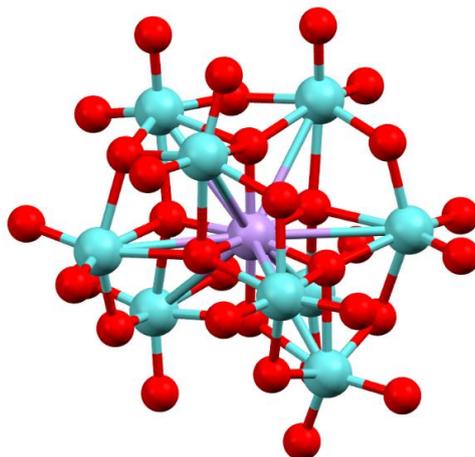
Drei Jahre nach der Lindqvist-Struktur konnte eine weitere wichtige Struktur aufgeklärt werden: Dawson beschrieb 1953 ein Polyoxometallat, welches zwei Heteroatome besitzt. Dieses Heteropolyanion besitzt die Zusammensetzung $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (**E4**), wie in Abbildung 5 zu sehen ist. Die Oktaeder sind analog zu **E1** über Ecken und Kanten miteinander verknüpft. Es ist zu erkennen, dass die Phosphoratome im Zentrum tetraedrisch koordiniert vorliegen. Dabei zeigt ein Sauerstoffatom des Phosphortetraeders zwischen drei Wolframatomen und die übrigen drei Sauerstoffatome dieses Tetraeders zeigen zwischen je zwei Wolframatom. Diese Struktur kann man auch als eine PW_9 -Einheit ansehen, welche durch die Sauerstoffatome, die nach unten zeigen, gespiegelt wird.



E4

Abb. 5 Dawson-Struktur: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).

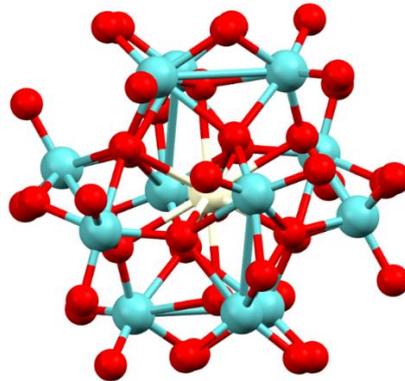
Fast zeitgleich zu **E4** wurde eine weitere Struktur beschrieben. 1954 veröffentlichte Waugh ein weiteres Heteropolyanion, welches die Summenformel $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ besitzt [12]. In Abbildung 6 ist die Waugh Struktur (**E5**) zu sehen, welche aus Kristallstrukturdaten aus der Literatur erhalten wurde [13]. Sie besteht allgemein aus drei M_3O_{13} Einheiten, die sich um das Heteroatom im Zentrum anordnen.



E5

Abb. 6 Waugh-Struktur: Mangan (lila), Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot) [13].

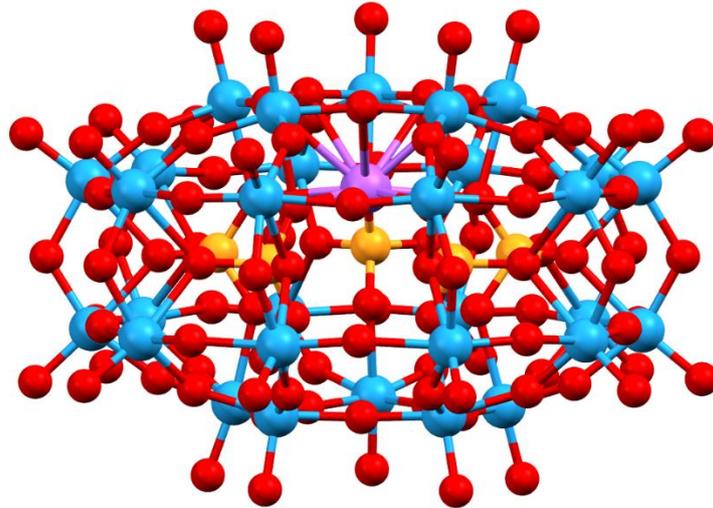
1968 konnten Dexter und Silverton das erste Polyoxometallat beschreiben, welches flächenverbrückende Oktaeder aufweist [14]. In Abbildung 7 ist die Struktur des Silverton-Dexter-Typs (**E6**) mit der Summenformel $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ gezeigt. Dabei bilden die Addenda Atome um das Zentralatom einen Ikosaeder [15]. Dieser Strukturtyp ist nur für Molybdän und nicht für Wolfram als Addenda Atome bekannt [2]. Abbildung 7 wurde aus Kristallstrukturdaten in der Literatur gewonnen [16].



E6

Abb. 7 Silverton-Dexter-Struktur: Cer (hellgelb), Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot) [16].

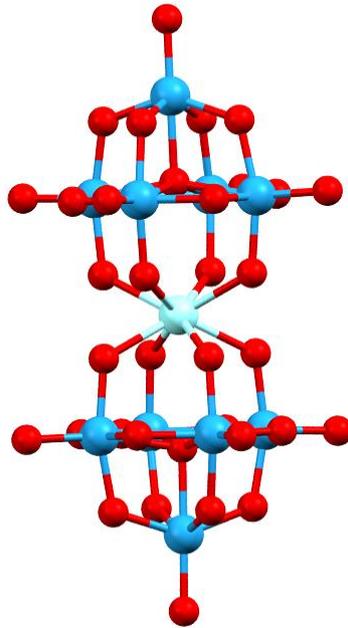
Kurze Zeit später wies Preyssler eine Struktur nach, die neben fünf Heteroatomen eines Elementes noch ein zusätzliches Heteroatom eines anderen Elementes aufweist (**E7**) [17]. Dieses Polyoxometallat besitzt die Summenformel $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ [18]. Die Struktur besitzt dabei eine Spiegelebene, die durch das Zentrum des Moleküls **E7** verläuft. Das Natriumatom in dieser Struktur kann durch eine Vielzahl weiterer Kationen ausgetauscht werden [19].



E7

Abb. 8 Preyssler-Struktur: Natrium (lila), Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot) [20].

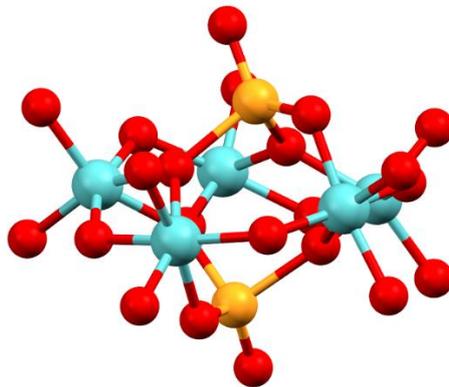
Ein weiterer Strukturtyp ist die Weakley-Struktur (**E8**) [21,22]. Sie wurde 1971 aufgeklärt. Des Weiteren weist sie zwei Teilstrukturen auf, die aus je fünf Wolframatomen bestehen. Dabei dient als verbrückendes Element zwischen den zwei Teilstrukturen ein Lanthanoid Kation wie Ce, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er und Yb [21]. Jede einzelne Teilstruktur kann als Isopolyanion angesehen werden. Dabei ist ein Isopolyanion mit dem anderen Isopolyanion durch ein Heteroatom verbrückt ist. Dabei sind diese zwei Teilstrukturen um 45 ° zueinander verdreht, damit die Sauerstoffatome, die zum Lanthanoid Kation zeigen, auf Lücke zueinander stehen [2]. Außerdem sind alle Oktaeder über Kanten miteinander verknüpft. In Abbildung 9 ist die Weakley-Struktur mit der Summenformel $[YW_{10}O_{36}]^{8-}$ dargestellt.



E8

Abb. 9 Weakley-Struktur: Yttrium (hellblau), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).

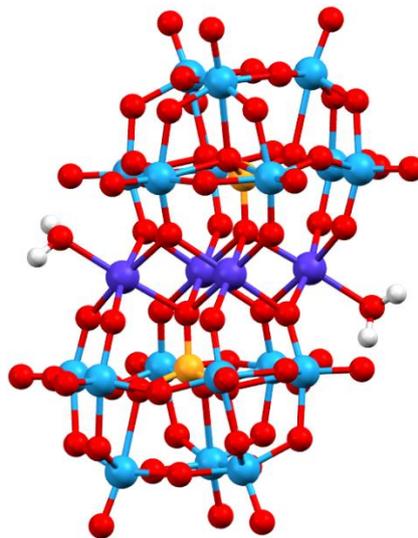
Kurze Zeit später beschrieb Strandberg eine weitere Struktur. Wie **E4** besitzt auch die Strandberg-Struktur (**E9**) zwei Heteroatome, die jedoch näher beieinander liegen $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ [23]. Auffällig bei **E9** ist, dass die Heteroatome nach außen zeigen. Dadurch ist ein Sauerstoffatom des Tetraeders nicht zu einem weiteren Molybdän gerichtet (Abbildung 10). Durch diesen Umstand kann nicht nur ein Sauerstoffatom an dieser Stelle eingefügt werden, sondern auch eine Gruppe -R oder -OR [2].



E9

Abb. 10 Strandberg-Struktur: Phosphor (orange), Molybdän (türkis), Sauerstoff (rot).

Die als letzte beschriebene Struktur der zehn Basisstrukturen ist die Finke-Struktur (**E10**) [25]. Sie ist vergleichbar mit **E4**, mit dem Unterschied, dass die zwei PW_9 Einheiten durch vier weitere Heteroatome miteinander verknüpft sind. Die allgemeine Summenformel von **E10** lautet $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^n$. Die beiden Wassermoleküle fungieren hier als Liganden für die Metalle, wie in Abbildung 11 zu sehen ist. Dadurch sind die vier verbrückenden Heterometalle ebenfalls oktaedrisch koordiniert. Dieses Strukturmotiv lässt sich mit vielen verschiedenen Metallen erhalten, z.B. mit Co, Cu, Zn, Mn oder auch Fe [25,26]. Auch eine Mischung aus verschiedenen Heterometallatomen ist möglich wie WZn_3 [27]. Ebenso können die Phosphoratome gegen andere Heteroatome, wie schon in den vorherigen Strukturen, ausgetauscht sein. Die Struktur in Abbildung 11 wurde aus Literaturdaten gewonnen. Dabei wurden sowohl das Heteroatome im Zentrum gegen Phosphor als auch die vier Übergangsmetallatome gegen Cobalt ausgetauscht [26].

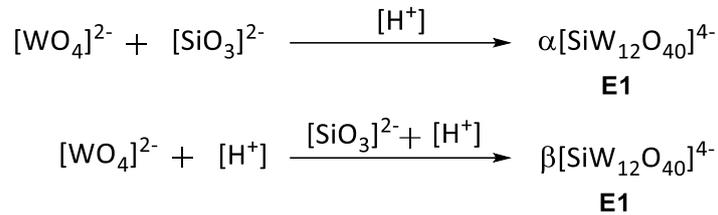


E10

Abb. 11 Finke-Struktur: Cobalt (lila), Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß) [26].

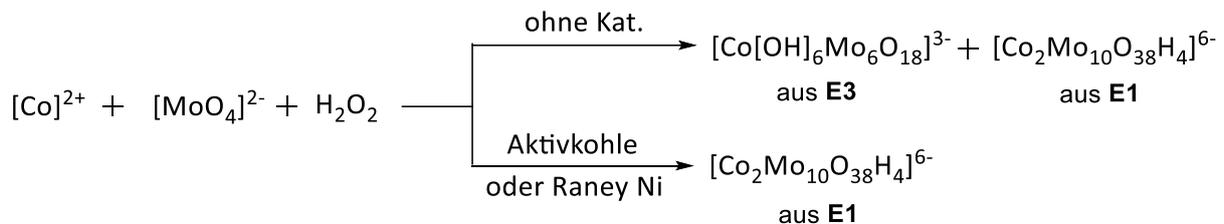
Bis heute arbeiten viele Arbeitsgruppen intensiv auf dem Gebiet der Polyoxometallate. Somit gibt es immer mehr verschiedene Strukturen, die sich jedoch meistens von den hier gezeigten Strukturen ableiten [28].

veränderte Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien erhalten werden. Dies ist in Schema 3 dargestellt.



Schema 3 Verschiedene Reihenfolge der Zugabe von Reagenzien.

Ebenfalls kann ein Katalysator, der bei manchen Synthesen von Polyoxometallaten verwendet wird, einen Einfluss auf das entstehende Polyoxometallat besitzen [2]. Dadurch kann ein Polyoxometallat bevorzugt gebildet werden, wie in Schema 4 zu sehen.



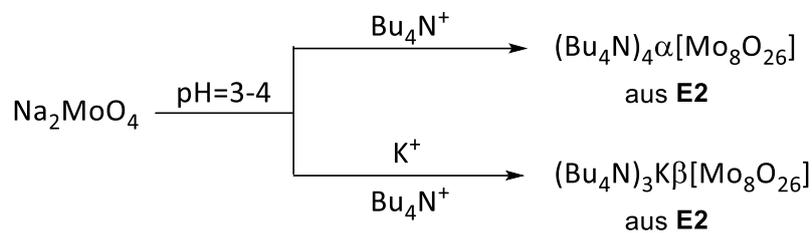
Schema 4 Verwendung eines Katalysators bei der Synthese einiger Polyoxometallate.

Um nach der Synthese die Polyoxometallate aus der Lösung zu erhalten gibt es grundsätzlich zwei Methoden:

1. Fällern der Polyoxometallate mittels Gegenkationen wie Alkalimetall-, Ammonium- oder Tetraalkylammoniumkationen [2]
2. Bildung eines Etherates nach Drechsel [30]

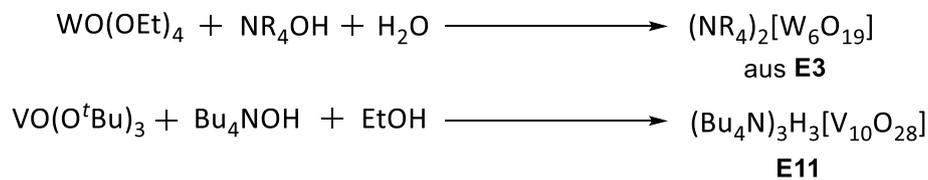
Bei der ersten Methode werden zur Gewinnung der Polyoxometallate Kationen wie Lithium, Natrium oder Kalium im Anschluss an die Synthese in die wässrige Lösung gegeben. Daraufhin kann das Polyoxometallat als Salz auskristallisiert werden. Bei der Verwendung von größeren Kationen, wie Tetraalkylammoniumkationen, fallen die Polyoxometallate aus einer wässrigen Lösung aus. Diese können anschließend in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Aceton umkristallisiert werden [2]. Um die Polyoxometallate als Heteropolysäuren zu erhalten, können Mineralsäuren wie Salzsäure zu einer wässrigen Lösung hinzugegeben werden. Eine andere und einfachere Methode die Heteropolysäuren zu erhalten, ist durch die

Zugabe von Diethylether. Dabei entstehen drei Phasen, welche separiert werden können. Dabei ist die untere Phase die wässrige, die obere die Etherphase und die mittlere ist die Etheratphase der Polyoxometallate, welche im Anschluss an die Trennung durch die Zugabe von Wasser vom Ether befreit werden kann. Anschließend kann das Polyoxometallat als Heteropolysäure aus wässriger Lösung auskristallisiert werden [30]. Die Synthese von Polyoxometallaten kann auch von der Art des Gegenions beeinflusst werden. Somit spielt es eine Rolle, ob Alkali- oder Tetraalkylammoniumkationen als Gegenionen eingeführt werden [2]. In Schema 5 ist ein solches Beispiel gezeigt. Dabei bewirkt das Kalium im unteren Reaktionsverlauf, dass ein anderes Isomer der Struktur entsteht.



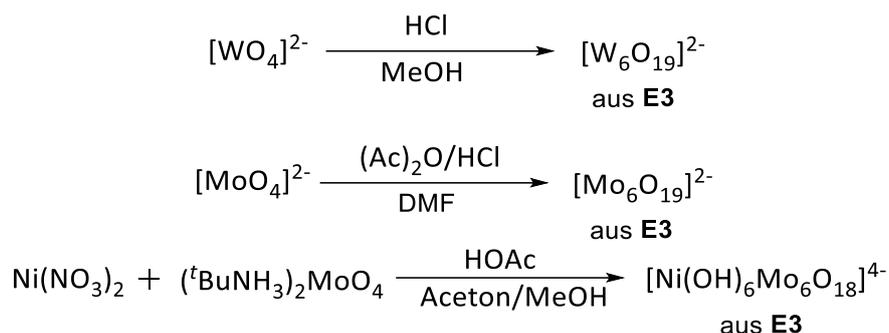
Schema 5 Synthese von Polyoxometallaten in Abhängigkeit des Gegenions.

Des Weiteren können Polyoxometallate nicht nur in wässriger Lösung synthetisiert werden. So beschrieben Jahr und Fuchs bereits 1963 den Erhalt von niedrig kondensierten Zwischenprodukten bei der Hydrolyse von Aluminaten. Dabei wurden ein organisches Lösungsmittel und eine geringe Menge an Wasser verwendet. Durch Zugabe einer geeigneten Säure bzw. Base werden diese Zwischenprodukte erhalten [31]. Diese Beobachtungen nutzen sie, um sie später auf die Synthese von Polyoxometallaten in organischen Lösungsmitteln anzuwenden, [32] wie im folgenden Schema 6 zu erkennen ist [33,34].



Schema 6 Synthese verschiedener Polyoxometallate aus organischen Lösungsmitteln.

Es ist darüber hinaus möglich, die Polyoxometallate durch direkte Zugabe einer Säure in organischen Lösungsmitteln zu synthetisieren [35–37].



Schema 7 Synthese von Polyoxometallaten aus organischen Lösungsmitteln durch direkte Umsetzung mit Säuren.

Diese vielen Möglichkeiten der Synthese erlauben es, eine Vielzahl von verschiedenen Polyoxometallaten zu synthetisieren und zeigen, wie vielseitig diese Chemie sein kann.

1.1.3 Isomerie bei Polyoxometallaten

Die Isomerie bei Polyoxometallaten soll hier am Beispiel des Keggin-Anions (**E1**) genauer erläutert werden. Bereits 1892 war bekannt, dass verschiedene Polyoxometallate mit der gleichen Summenformel existieren. Also handelt es sich hierbei um Isomere [38]. Die Präfixe α und β tauchten dann im Jahr 1967 bei der Untersuchung der Dawson-Struktur (**E4**) auf [39]. Baker und Figgis postulierten daraufhin, dass eine M_3O_{13} -Einheit des Keggin-Anions um 60° gedreht vorliegt und so aus dem α - das β -Isomer hervorgeht [40]. Diese Annahme konnte drei Jahre später durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden [41]. In Abbildung 12 ist zu sehen, dass eine M_3O_{13} -Einheit um 60° gedreht in der C_3 Achse dieser Einheit vorliegt. Das β -Isomer kann aus dem α -Isomer hervorgehen.

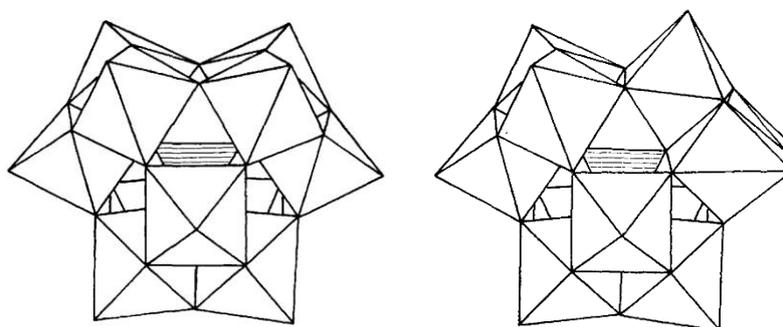


Abb. 12 α - (links) und β -Isomere (rechts) des Keggin-Anions **E1** [41]. Republished with permission of Royal Society of Chemistry, from K. Yamamura, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 648–649; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Heute ist bekannt, dass allein vom Keggin-Anion fünf Isomere existieren (α , β , γ , δ und ϵ). Diese entstehen alle durch jeweils eine Rotation einer M_3O_{13} -Einheit um 60° um ihre C_3 Achse [42].

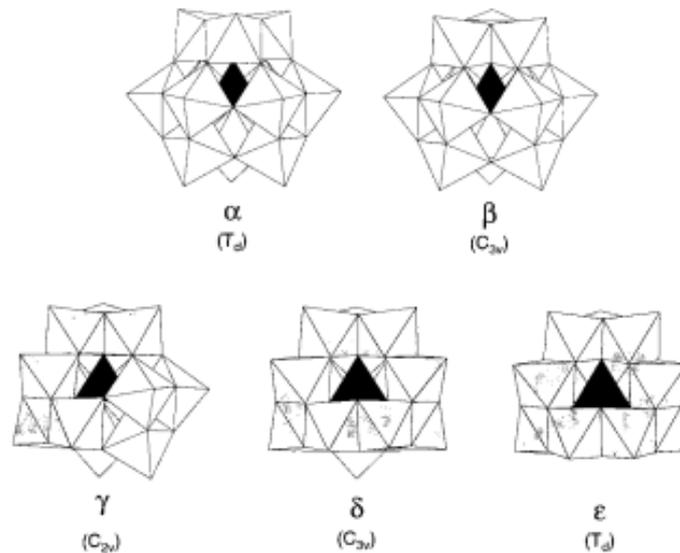


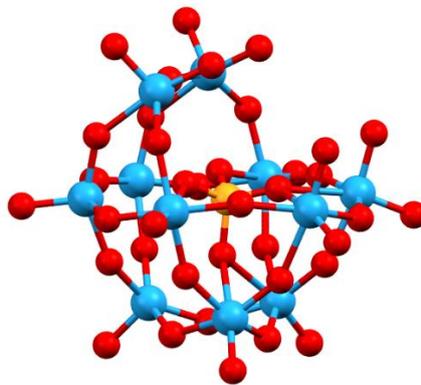
Abb. 13 Isomere des Keggin-Anions [42]. Reprinted (adapted) with permission from I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 4608–4617. Copyright (1999) American Chemical Society.

Das Keggin-Anion besitzt vier solcher M_3O_{13} -Einheiten. Durch sukzessives Drehen dieser Einheiten gelangt man, wie in Abbildung 13 gezeigt, zu den verschiedenen Isomeren. Die Symmetrie erniedrigt sich beim Drehen der Einheiten. So gelangt man von einer T_d über eine C_{3v} zu einer C_{2v} Symmetrie. Wird die dritte Einheit ebenfalls gedreht, wird wiederum eine C_{3v} und bei der vierten Einheit eine T_d Symmetrie erhalten [42]. Zu bemerken ist außerdem, dass die M_3O_{13} -Einheiten des α - und β -Isomers untereinander ausschließlich über Ecken miteinander verbrückt sind. Beim γ , δ und ϵ Isomer werden diese Einheiten nach und nach über Kanten miteinander verbrückt [43]. Dies hat weitreichende Folgen für die Stabilität der verschiedenen Isomere. Typische Metall-Metall Abstände in einem Keggin-Anion **E1** betragen 3.42 \AA für kantenverbrückte Oktaeder und 3.70 \AA für eckenverbrückte Oktaeder [44]. Aus elektrostatischen Gründen sind daher die Isomere γ , δ und ϵ nicht favorisiert.

1.1.4 Lacunary Polyoxometallate

Polyoxometallate können durch Einführen einer „Lücke“ (engl. lacuna) in der Struktur modifiziert werden. 1966 wurde dies erstmals beschrieben [45]. So wurde zunächst

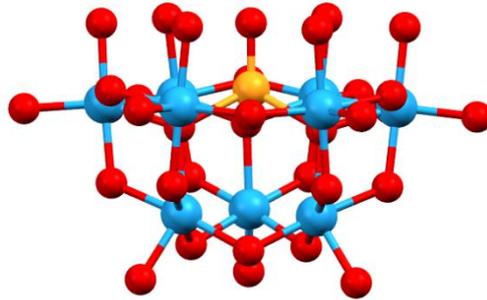
fälschlicherweise angenommen, dass sich ein Dicobaltat als Heteroatome in der Keggin-Struktur befindet, analog zu $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ [46]. Als wahre Struktur zeigte sich, dass ein Cobaltatom im Zentrum der Keggin-Struktur vorliegt und das andere Cobaltatom als ein Zentralatom in einem Oktaeder zu finden ist, wobei die übrigen elf Oktaeder weiterhin Wolfram enthalten [45]. Bei dieser Struktur sind jedoch noch alle zwölf Oktaederpositionen der Keggin-Struktur besetzt. Zehn Jahre später konnte die Lücke in der Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden [47]. Dabei geht ein Oktaeder der Struktur verloren, indem ein W-O-Fragment entfernt wird. Somit gelangt man zu einer Defektstruktur. In Abbildung 14 ist eine solche Keggin-Defektstruktur zu sehen.



E11

Abb. 14 Keggin-Defektstruktur: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).

Solche sogenannten Lacunary-Polyoxometallate können durch genaues Einstellen des pH-Wertes aus den nicht-Defektstrukturen gezielt synthetisiert werden [47]. Diese Defektstrukturen werden zudem meist aus dem α -Isomer der Keggin-Struktur erhalten [2]. Anzumerken ist hier, dass die negative Ladung des Anions durch das Entfernen eines Oktaeders zunimmt. So steigt die negative Ladung im Falle des $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (**E1**) auf $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (**E11**) an. Nicht nur die Bildung einer Lücke, sondern auch von drei Lücken sind möglich. Dazu wurde 1977 ein Polyoxometallat synthetisiert, welches der Keggin-Struktur entspricht, bei der drei W-O₂ Fragmente fehlen $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. Die Struktur ist in Abbildung 15 dargestellt.



E12

Abb. 15 Keggin-Struktur mit drei Lücken: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).

Die negativen Ladungen sind normalerweise über die gesamte Struktur delokalisiert. Wird jedoch eine Lücke in der Struktur generiert, so befinden sich die negativen Ladungen vor allem in dieser Lücke. Dadurch bekommen die Sauerstoffatome in dieser Lücke einen nucleophileren Charakter und sind somit reaktiver gegenüber elektrophilen Gruppen (wie z.B. Wasserstoffperoxid) [9]. Dieser elektronische Effekt ist nur ein Vorteil einer solchen Defektstruktur. Ein weiterer Vorteil dieser Lücken ist die Funktionalisierung mittels Übergangsmetallen wie z.B. Kupfer, Cobalt, Mangan, Eisen oder Nickel, um zu den übergangsmetallfunktionalisierten Polyoxometallaten (engl. Transition metal substituted polyoxometalates) oder kurz TMSP zu gelangen [9]. Aus der PW_9 -Einheit leitet sich durch diese Funktionalisierung der Finke-Strukturtyp (**E10**) ab. Bei den Defektstrukturen mit einer Lücke können eine Vielzahl an verschiedenen Übergangsmetallen eingeführt werden, um die Stabilität aber auch die Reaktivität der Polyoxometallate zu beeinflussen [9,40,48–56]. Dabei fungiert das Polyoxometallat als Ligand und das koordinierte Übergangsmetall besitzt außer dem Polyoxometallat noch einen weiteren Liganden [2]. Analog zu den Keggin-Defektstrukturen gelten für das Dawson-Anion dieselben Umstände. Auch hier kann eine Lücke gebildet und mit Übergangsmetallen besetzt werden [2]. Wenn ein Metall von einem Polyoxometallat koordiniert wird, kann von einer 1:1 Koordination gesprochen werden. Hierbei wird das Übergangsmetall 6-fach koordiniert. Auch eine 1:2 Kombination ist möglich. Dies bedeutet, dass ein Übergangsmetall von zwei Polyoxometallaten koordiniert wird. Daraus wird eine Art Sandwich Komplex, ähnlich wie z.B. Ferrocen, erhalten [2,21,57,58]. Das Übergangsmetall wird hier 8-fach koordiniert und ist meistens ein Lanthanoid oder Actinoid.

Aber auch Indium, Strontium und Barium wurden in dieser 8-fach Koordination beschrieben [2]. Diese TMSP erlauben eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten und führen somit zu einer Vielzahl verschieden funktionalisierter Polyoxometallate mit unterschiedlichen Eigenschaften.

1.2 Oxidationsreaktionen

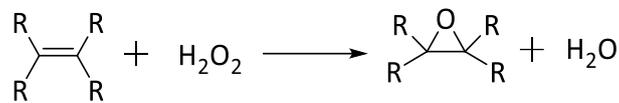
1.2.1 Allgemeines

Allgemein gesprochen sind Oxidationen der Entzug von Elektronen. Dies geht immer mit einer Reduktion, also der Aufnahme von Elektronen, einher. Dabei werden Elektronen auf ein Oxidationsmittel (bspw. Wasserstoffperoxid) übertragen (Oxidationsmittel wird reduziert) und das Reduktionsmittel (bspw. Alkohole und Olefine) gibt diese Elektronen ab (Reduktionsmittel wird oxidiert). Dies bedeutet, dass das Oxidationsmittel elektrophil und das Reduktionsmittel nucleophil ist [59]. In der organischen Chemie hat dies zur Folge, dass eine Umgruppierung kovalenter Bindungen abläuft. Dazu wurde der Begriff der Oxidationszahlen eingeführt.



Schema 8 Oxidationszahlen bei der Oxidation von Alkoholen und Olefinen.

Es werden immer zwei Elektronen abgegeben, um von den Alkoholen zu den Ketonen bzw. Aldehyden und von den Olefinen zu den Epoxiden zu gelangen. Jedoch geht dies in der organischen Chemie oft mit dem Entzug von Wasserstoff oder mit der Addition von Sauerstoff einher, wie auch in Schema 8 zu sehen ist [59]. Dabei werden bei der Alkoholorxidation zwei Wasserstoffatome auf z.B. Wasserstoffperoxid, unter Bildung von zwei Molekülen Wasser, übertragen. Bei der Epoxidierung von Olefinen wird ein Sauerstoffatom an die Doppelbindung des Olefins, ebenfalls unter der Bildung von Wasser, addiert. Diese beiden Vorgänge sind in Schema 9 dargestellt.



Schema 9 Oxidationen mittels Wasserstoffperoxid.

Bei der Alkoholoxidation kann auch von einer Dehydrierung gesprochen werden. Ein besonderer Vorteil bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid gegenüber weiteren Oxidationsmitteln, wie KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder anderen ist, dass nur Wasser als Nebenprodukt entsteht [60].

1.2.2 Katalytische Oxidationsreaktionen mittels Polyoxometallaten

Oxidationen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmitteln und Wolfram- bzw. Molybdänoxiden sind bereits seit langer Zeit bekannt [61]. Die ersten Epoxidierungsreaktionen mit Wasserstoffperoxid in einem zweiphasigen System wurden bereits 1983 von Venturello beschrieben [62]. Dabei wurden Wolframat und Phosphat Ionen in eine wässrige Lösung gebracht und angesäuert. Als Phasentransferreagenz fungierten dabei quartäre Ammoniumsalze. Das Problem einer solchen Epoxidation ist dabei die Acidität in der wässrigen Phase, die zu einer Ringöffnung des Epoxides führen kann. Bei diesen Katalysen wurde als aktive Spezies ein Peroxowolframat $(\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4)^{3-}$ (**E13**) beschrieben und charakterisiert [63]. In Abbildung 16 ist die Struktur dieses Peroxowolframates abgebildet. Dabei ist jedes Wolframatom 7-fach koordiniert und besitzt zwei Peroxo-Einheiten.

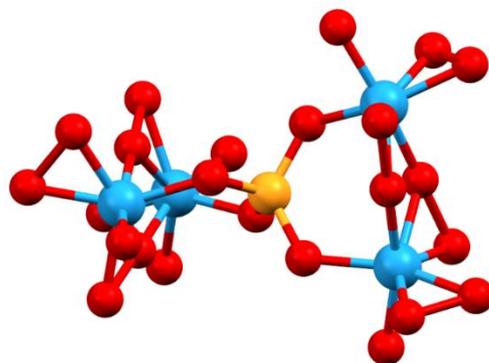
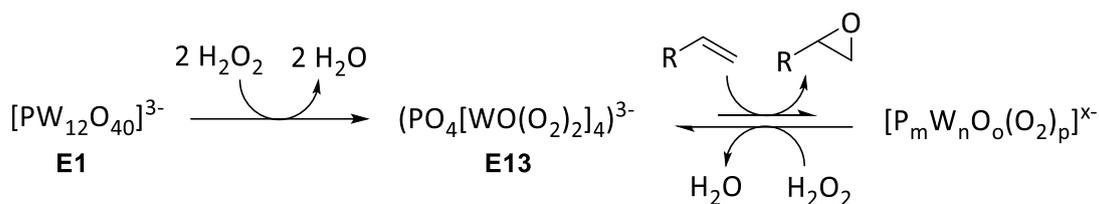


Abb. 16 Aktive Spezies der Epoxidation im zweiphasigen System nach Venturello: Phosphor (orange), Wolfram (blau), Sauerstoff (rot).

Aufbauend auf den Arbeiten von Venturello beschrieb Ishii kurze Zeit später die Epoxidierung von Olefinen in einer organischen Phase. Hierzu wurde das Gegenion der Polyoxometallate ausgetauscht (Protonen gegen Cetylpyridiniumkationen). Auf diese Weise wurde das verwendete Molybdat ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$) löslich in Chloroform und es wurde kein zusätzliches Phasentransferreagenz benötigt [64]. Lediglich das Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung lag als zweite Phase vor. Somit wurden zum ersten Mal keine Heteropolysäuren verwendet und dadurch die Gefahr einer unerwünschten Ringöffnung minimiert. Das System mit Cetylpyridinium als Gegenion wurde auch auf sekundäre Alkohole angewendet. Dabei wird die Reaktion anstatt in Chloroform in *tert*-Butanol durchgeführt [65]. Kurze Zeit später konnte gezeigt werden, dass nicht nur das Peroxometallat ($\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4)^{3-}$ (**E13**) bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid entsteht. Sowohl bei dem Ansatz von Venturello [62] als auch von Ishii [65] lassen sich eine ganze Reihe an unterschiedlichen Metallaten, welche bei der Behandlung von Polyoxometallaten mit Wasserstoffperoxid entstehen, finden [66]. Diese konnten vier Jahre später spektroskopisch nachgewiesen werden [67]. Die Katalyse durch diese Intermediate wird heute auch als Venturello-Ishii-System bezeichnet [68]. Eine große Vielfalt solcher mono-, di-, tri- und tetranukleare Peroxo-Polyoxometallate wurde daraufhin beschrieben [69–74]. Der Mechanismus der Oxidationsreaktionen durch Polyoxometallate konnte durch Hill beschrieben werden [75]. Dabei wird zunächst das Polyoxometallat zu den katalytisch aktiven Intermediaten durch Wasserstoffperoxid umgesetzt. Werden nur geringe Mengen Wasserstoffperoxid hinzugegeben, ist die Umsetzung zu den katalytischen Spezies nicht vollständig. Als Hauptintermediate bilden sich ($\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4)^{3-}$ (PW_4) und ($\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_2)^{3-}$ (PW_3). Anschließend läuft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Epoxidierung ab. Dabei wird ein Sauerstoff des Peroxometallates auf das Substrat übertragen und das daraus resultierende Polyoxometallat kann anschließend durch Wasserstoffperoxid wiederum zum PW_4 - und PW_3 -Intermediat umgesetzt werden. Dabei findet die Aktivierung des Polyoxometallates in der wässrigen Phase und die Epoxidierung des Substrates in der organischen Phase statt [76].



Schema 10 Allgemeiner Mechanismus der Polyoxometallat katalysierten Epoxidation nach Hill [75].

Die Untersuchungen des Mechanismus sind noch Gegenstand heutiger Arbeiten. So konnte durch ESI Massenspektrometrie die Oxidation von Cycloocten durch **E1** untersucht werden. Dabei fiel auf, dass sich nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid die Spezies $[\text{PW}_4\text{O}_{16-x}(\text{O}_2)_x]^{3-}$ mit $x = 0, 2, 4, 6, 8$ bildete. Wobei $x = 8$ der Spezies entspricht, welche durch Venturello bereits beschrieben wurde (**E13**). Nach 4 h wurde fast ausschließlich diese Spezies beobachtet. Anschließend wurde Cycloocten hinzugegeben und es konnte ein neuer Peak gefunden werden. Dieser wurde der Summenformel $(\text{HW}_2(\text{O}_2)_2\text{O}_5(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})_2)^-$ zugeordnet [77]. In Abbildung 17 ist die Struktur dieses Intermediates zu sehen.

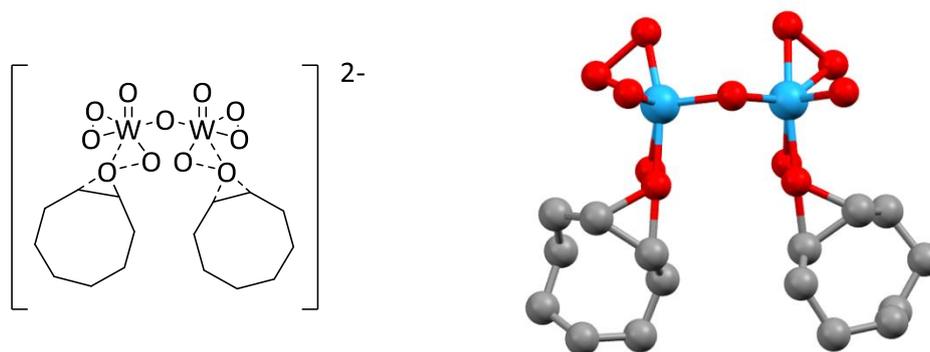


Abb. 17 Postuliertes Intermediat der Epoxidation von Cycloocten: Wolfram (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau) [77].

Diese Beobachtung zeigt, dass die Spezies PW_4 (**E13**) tatsächlich die katalytisch aktive Spezies ist, welche das in Abbildung 17 dargestellte Intermediat erzeugt, wobei die Struktur allerdings nicht vollends aufgeklärt wurde. Oxidationsreaktionen von Alkoholen finden analog zu dem in Schema 10 dargestellten Mechanismus statt. Die Reaktion kann auch in der wässrigen Phase ablaufen, vorausgesetzt, der eingesetzte Alkohol ist wasserlöslich [78]. Das Venturello-Ishii-System funktioniert jedoch nicht mit jedem Polyoxometallat. So konnte gezeigt werden, dass unter analogen Bedingungen $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ und $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ keine bis sehr geringe

Aktivität zeigen. Andere Struktur motive wie der Dawson-Typ (**E4**) und auch der Lindqvist-Typ **E3** zeigten keine oder eine sehr geringe Aktivität [79]. Die Defektstruktur des Keggin-Anions **E11** zeigt analog wie die nicht-Defektstruktur eine gute Aktivität [75]. Limitiert wird dieses System jedoch durch die Bildung katalytisch inaktiver Spezies, die bei der Reaktion entstehen können. Diese Spezies lassen sich mit Wasserstoffperoxid in keine katalytisch aktive Spezies überführen. Somit ist dies ein großer Nachteil dieses Systems [75].

Außer dem Venturello-Ishii-System gibt es auch andere Systeme, von denen bekannt ist, dass sie ebenfalls Oxidationsreaktionen katalysieren. Hierzu wurde die Oxidation von Cyclohexen mit verschiedenen Übergangsmetall-funktionalisierten Polyoxometallaten durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Finke-Typ ($[\text{Fe}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$) **E10** und auch der Keggin-Typ ($[\text{FePW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$) (aus **E1**) sich als weniger aktiv als die Katalysatoren von Venturello und Ishii herausstellten. Ein großer Vorteil dieses Übergangsmetall-funktionalisierten Systems ist allerdings, dass die spektroskopischen Untersuchungen vor und nach der Oxidation identisch waren. Somit gibt es kein aktives Intermediat, sondern das eingesetzte Polyoxometallat selbst ist der Katalysator und gegenüber Wasserstoffperoxid stabil [80].

Ein weiteres System beschrieb Neumann: Er verwendete auch den Finke-Typ, jedoch wurden als Heteroatome verschiedene Übergangsmetalle eingesetzt. $[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ erwies sich als effizienter und stabiler als das Venturello-Ishii-System [81]. Es gibt eine Vielzahl verschiedener, mit Übergangsmetallen funktionalisierte Polyoxometallate als Katalysatoren. Eine Übersicht hierüber geben einige Reviews und Bücher [9,68,82,83].

1.3 Weitere Verwendungen von Polyoxometallaten

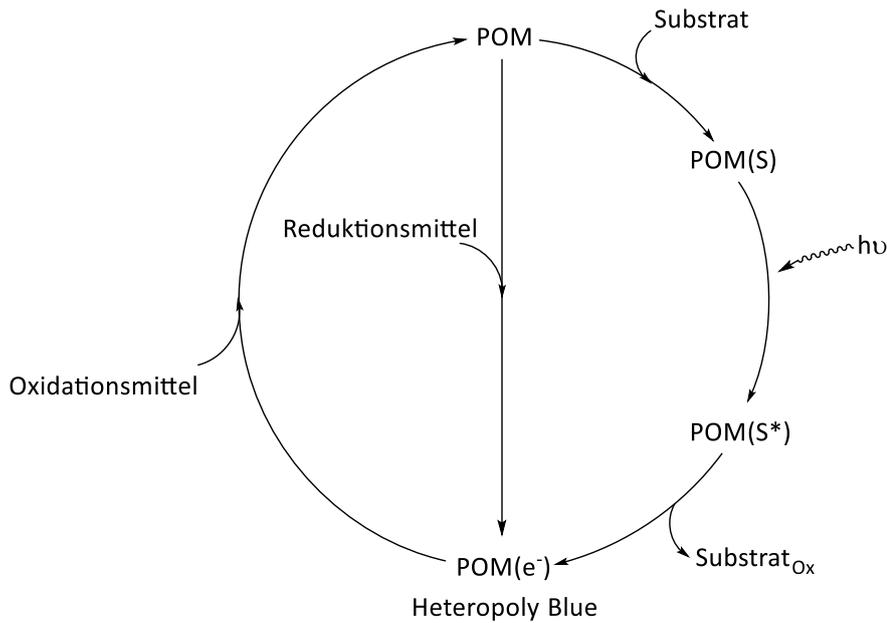
Neben der Verwendung als homogene Oxidationskatalysatoren, finden Polyoxometallate eine Reihe weiterer Anwendungen. So können diese ebenso als heterogene Katalysatoren verwendet werden, indem sie z.B. auf eine Oberfläche aufgebracht werden oder selbst als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden [4,84–90]. Die heterogene Katalyse mit Polyoxometallaten wurden in drei Typen unterteilt [91]. Diese sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt. Dabei entspricht der Oberflächen-Typ dem typischen Verlauf an Phasengrenzflächen. Die Reaktion läuft an der Oberfläche des Katalysators ab. Die Reaktionsrate ist dabei proportional zur Oberfläche. Der Bulk-Typ (I) tritt bei sauren Katalysen auf. Dabei wird das polare Substrat (z.B. Alkohol, Keton, Amin, etc.) im Katalysator Bulk absorbiert, oxidiert und

das Produkt desorbiert. Die Absorption findet dabei zwischen und nicht in den Anionen statt. In diesem Fall verhält sich der Katalysator wie eine konzentrierte Lösung (Pseudoliquide Phase). Die Reaktionsrate ist proportional zum Volumen des Katalysators. Beim Bulk Typ (II) findet die eigentliche Reaktion an der Oberfläche statt. Jedoch wirkt der gesamte Bulk an der Redox Katalyse mit, indem Protonen und Elektronen schnell transportiert werden können. Auch hier ist die Reaktionsrate proportional zum Volumen des Katalysators [4,91,92].

Tab. 1 Übersicht über die drei Typen der heterogenen Katalyse durch Polyoxometallate nach Misono [4,91].

Typ	Beschreibung	Beispiel
Oberflächen Typ	Gewöhnliche Oberflächenreaktion, z.B. Langmuir-Hinshelwood Typ	Alkan Isomerisierung, Oxidation von Aldehyden und CO
Bulk Typ (I)	„Pseudoliquid Phase“: Reaktanden absorbieren im Bulk und reagieren pseudohomogen	Dehydrierung von Alkoholen bei niedriger Temperatur
Bulk Typ (II)	Reaktionen auf der Oberfläche, wobei die Diffusion von Elektronen und Protonen eine große Rolle spielt	Oxidative Dehydrogenierung, Oxidation von H ₂

Des Weiteren können Polyoxometallate photochemisch bzw. redox aktiv sein. So können Alkohole durch Bestrahlung in Anwesenheit von Polyoxometallaten in die korrespondierenden Ketone bzw. Aldehyde überführt werden [93]. Dabei fällt im UV/Vis-Spektrum auf, dass die Polyoxometallate einen O → M Charge Transfer (CT) Übergang im nahen UV-Bereich, aber nicht im sichtbaren Bereich, besitzen. Werden die Polyoxometallate reduziert, verschiebt sich der Übergang in den sichtbaren Bereich bei $\lambda \approx 700 \text{ nm}$ und in den nahen IR-Bereich, sodass die Lösung dabei blau erscheint. Diese Banden können Intervallenz-CT (IV CT) Übergängen zugeordnet werden. Diese dabei entstehende Spezies wird auch als „Heteropoly Blue“ bezeichnet und ist katalytisch nicht mehr aktiv [4,94]. Diese elektronischen Übergänge in den Polyoxometallaten sind dabei auch reversibel, was bedeutet, dass die Struktur erhalten bleibt [2]. Somit kann das Heteropoly Blue wiederum zum Polyoxometallat oxidiert werden. Eine allgemeine Übersicht hierzu ist in Schema 11 gezeigt.



Schema 11 Allgemeine Übersicht zur Redox-Katalyse bei Polyoxometallaten [4].

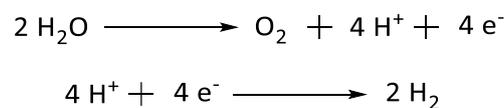
Das Substrat wechselwirkt zunächst mit dem Polyoxometallat, welches dann durch Bestrahlung angeregt wird. Anschließend kommt es zur Photoredoxreaktion und das oxidierte Substrat wird abgespalten. Somit wird das reduzierte Polyoxometallat bzw. Heteropoly Blue erhalten. Das Erhalten dieser Spezies ist ebenfalls durch direktes Reduzieren des Polyoxometallates möglich. Im Anschluss daran kann durch ein Oxidationsmittel das Polyoxometallat wieder reoxidiert werden und der Ausgangszustand wird erreicht [4]. Nach diesem Mechanismus kann eine Reihe organischer Substrate oxidiert werden, wie z.B. 1-Propanol, Allylalkohol, Propargylalkohol, Atrazin und Phenol-Derivate [4].

Neben ihrer Anwendung als Katalysatoren haben Polyoxometallate auch in der analytischen bzw. klinischen Chemie ihren Platz. Dabei wurden sie zuerst dazu genutzt, um Phosphor- und Siliciumgehalte zu bestimmen. Dies geschah gravimetrisch oder durch physikalische Methoden wie die Reduzierung zum Heteropoly Blue [1,95]. Neuere Methoden sind die Simultanbestimmung von Phosphor, Silicium, Germanium und Arsen durch anodische differentielle Pulsvoltammetrie [96]. Auch bei chromatographischen Trennungen (HPLC) finden Polyoxometallate Anwendung, wodurch geringste Konzentrationen an Phosphor, Silicium, Germanium oder Arsen nachgewiesen werden können [97]. In Meerwasser können ebenso geringe Mengen an Silicium durch die Absorption von entstehenden Siliciummolybdaten bei 810 nm nachgewiesen werden [98]. Des Weiteren lassen sich viele

Elemente (26) durch Bildung verschiedener Heteropolymolybdate nachweisen [1,99]. Polyoxometallate können auch bei der Untersuchung pharmazeutischer und tierischer Proben verwendet werden [1]. Hierbei spielt die Fähigkeit der Polyoxometallate, Proteine zu koagulieren oder organische Verbindungen auszufällen, eine große Rolle [1]. Die Nachweise basieren meist auf der Reduktion zu Heteropoly Blue oder dem selektiven Ausfällen bestimmter Verbindungen [1,100–102].

Polyoxometallate können weiterhin nicht nur zum Nachweis in der Medizin, durch Bildung von farbigen Verbindungen unter Reduktion, sondern auch zur Behandlung verwendet werden [1]. Bei der Behandlung können sie selektiv Enzymfunktionen inhibieren, aber auch antitumoral und antiviral, sowohl in vitro als auch in vivo, wirken [103–107]. Gründe für die biologische Aktivität von Polyoxometallaten können die Größe, die Gestalt der Ionen, der Elektronentransfer und -speicher sein [1].

Neuere Anwendungen von Polyoxometallaten sind bei der Oxidation von Wasser zu finden. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Schema 12 dargestellt.



Schema 12 Oxidation von Wasser mit anschließender Protonen Reduktion.

Hierbei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Oxidation, da eine vier Elektronen Oxidation an zwei Wassermolekülen und eine gekoppelte Abspaltung von vier Protonen stattfinden muss. Dies ist nicht nur eine Frage der Thermodynamik, sondern auch des angelegten Potentials, um die Aktivierungsenergie zu erreichen. Daher resultiert das Problem, dass ein Katalysator auch unter starken oxidativen Bedingungen stabil sein muss [108]. Es stellte sich heraus, dass das Polyoxometallat $[\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$, welches bereits 1984 beschrieben wurde [109], eine gute katalytische Aktivität bei der Wasserelektrolyse zeigt und dabei auch stabil ist. Dies ist sowohl unter homogenen als auch unter heterogenen Bedingungen möglich [110,111]. Jedoch kommt es bei homogenen Bedingungen zum Leaching der Cobalt-Kationen, das bedeutet, dass Cobalt-Kationen aus der Struktur in Lösung gehen und es somit zu einer Deaktivierung des Katalysators kommen kann [110]. Bei der heterogenen Variante kann die Elektrode mit den Polyoxometallaten funktionalisiert werden.

Dies geschieht z.B. mit einer amorphen Kohlenstoffpaste-Elektrode [111]. Ein anderer Ansatz geht von einer Kupferschaum-Elektrode aus, welche mit der Keggin-Defektstruktur $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ und Cobalt- und Kupfer-Kationen funktionalisiert wird [112].

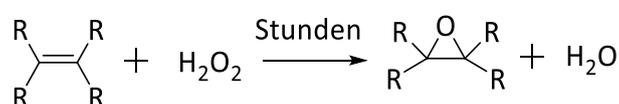
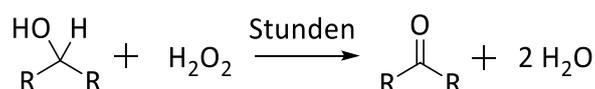
Exotischere Anwendungen von Polyoxometallaten sind zum Beispiel die Verwendung als Korrosionsschutz. Hierbei werden Polyoxometallate als ionische Flüssigkeiten (durch langkettige Tetraalkylammoniumsalze) auf Natursteine aufgetragen. Anschließend wurden die Proben einem Essigsäurenebel oder einem Essigsäureregen ausgesetzt und es zeigte sich, dass die Steine, die mit der ionischen Flüssigkeit präpariert waren, weniger bis keine Korrosion aufweisen. Die ionische Flüssigkeit bildet eine durchsichtige, aber stabile Oberfläche auf den Natursteinen [113].

Eine weitere Anwendung ist das Herausfiltern verschiedener Verunreinigungen aus Wasser. Dafür wurde das Polyoxometallat als ionische Flüssigkeit auf magnetisch mikroporöse core-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Partikeln adsorbiert, wodurch das Polyoxometallat magnetisch aus dem Wasser entfernt werden kann. Diese Partikel wurden in einer wässrigen Lösung gerührt, welche Verunreinigungen wie Blei, Nickel und andere Kationen, aber auch organische Farbstoffe oder E. coli aufwies. Nach dem Entfernen der magnetischen Partikel konnten keine bis wenige Verunreinigungen im Wasser nachgewiesen werden [114].

Diese vielfältigen und verschiedenen Anwendungen zeigen, warum Polyoxometallate auch heute noch Gegenstand aktueller Forschungen sind.

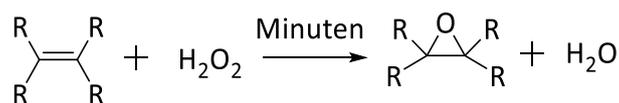
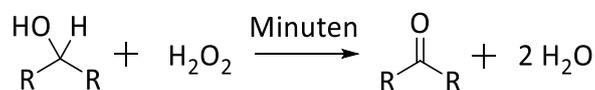
2. Motivation & Aufgabenstellung

Basierend auf den Strukturen des Keggin- **E1** und Dawson-Typs **E4** sollen verschiedene Polyoxometallate synthetisiert und anschließend auf ihre katalytische Aktivität bei Oxidationsreaktionen untersucht werden. Als Oxidationsmittel soll wässriges Wasserstoffperoxid dienen, da als Nebenprodukt lediglich Wasser und Sauerstoff entsteht und es recht stabil ist. Die katalytische Aktivität soll zunächst in Batch-Versuchen getestet bzw. Literaturdaten nachvollzogen werden. Hier beträgt die Reaktionszeit mehrere Stunden.



Schema 13 Oxidationsreaktionen im Batch-Ansatz.

Anschließend sollen die Katalysatoren in einem Rohrreaktor ebenfalls auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden, wobei die Reaktionszeit nur einige Minuten beträgt.



Schema 14 Oxidationsreaktionen im Rohrreaktor.

Dabei soll das Spektrum der Substrate möglichst groß gewählt werden, da ein allgemeines System bzw. ein Protokoll zur Oxidation verschiedener Substrate erarbeitet werden soll. Die Herausforderung soll darin bestehen, reproduzierbare katalytische Ergebnisse im Rohrreaktor zu erzielen. Des Weiteren soll versucht werden, die Reaktionen im Rohrreaktor zyklisch zu betreiben, um zu einem möglichst hohen Umsatz zu gelangen. Außerdem soll der Rohrreaktor, welcher aus einer früheren Forschungsarbeit hervorging, umgebaut werden, um Ressourcen zu sparen.

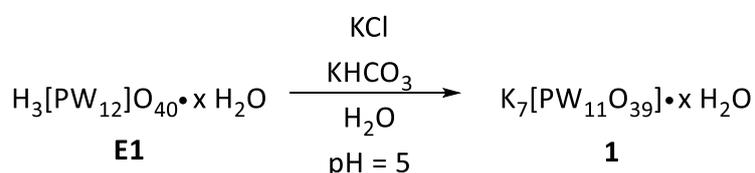
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese verschiedener Katalysatoren für Oxidationen in wässriger Lösung

Zunächst sollten verschiedene Katalysatoren synthetisiert werden, die auf dem Venturolo-Ishii-System basieren. Dies bedeutet, dass keine Übergangsmetall-funktionalisierten Polyoxometallate verwendet werden sollten, da diese nach einem anderen System reagieren. Als Katalysatoren sollten der Keggin- **E1** und der Dawson-Strukturtyp **E4** verwendet werden, da diese leicht in größeren Mengen synthetisiert werden können.

3.1.1 Synthese von $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (**1**)

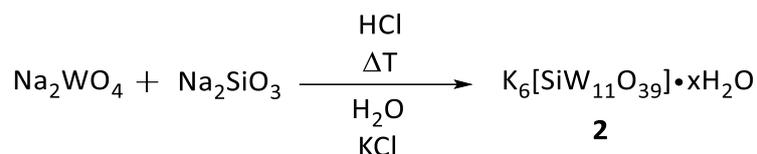
Der Keggin-Typ $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ **E1** wurde als Heteropolysäure käuflich erworben. Diese Heteropolysäure lag dabei als Hydrat vor, wobei die Menge des Kristallwassers nicht genauer spezifiziert war und für die Einwaagen vernachlässigt wurde. Aus diesem Keggin-Typ wurde die Defektstruktur **1** des Keggin-Typs synthetisiert. Hierfür wurde der pH-Wert auf 5 eingestellt und anschließend **1** als Kaliumsalz ausgefällt [115]. Die Synthese ist in Schema 15 dargestellt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum und das IR-Spektrum entsprechen der Literatur [116]. Das x für das Kristallwasser wurde im Folgenden, analog zur Literatur, als 14 angenommen [117].



Schema 15 Synthese der Keggin-Defektstruktur **1** aus dem Keggin-Typ **E1**.

3.1.2 Synthese von $K_6Na_2[SiW_{11}O_{39}]$ (**2**)

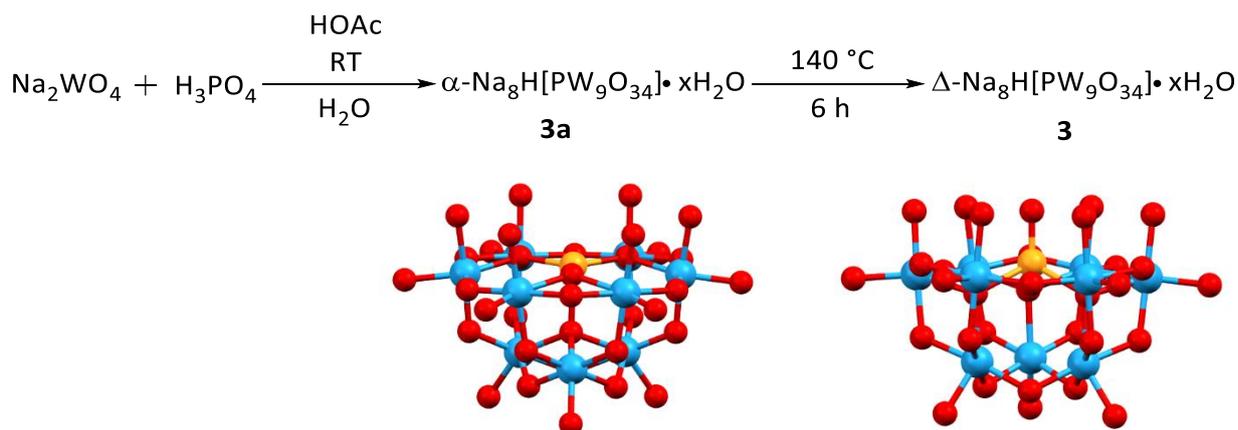
Als Vergleich zur Defektstruktur **1** mit Phosphor als Zentralatom sollte eine weitere Defektstruktur synthetisiert werden. Sie besitzt ein Siliciumatom als Zentralatom, um dadurch den Einfluss des Zentralatoms genauer zu untersuchen. Hierzu wurden Natriumwolframat und Natriummetasilicat in Wasser gelöst, unter Siedehitze gerührt und angesäuert. Anschließend wurde das Produkt als Kaliumsalz gefällt [115]. Die Synthese ist in Schema 16 dargestellt. Das IR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein [118]. Die Anzahl an Kristallwasser wurde, analog zur Literatur, als 14 angenommen [117].



Schema 16 Synthese der Keggin-Defektstruktur **2** mit Silicium als Zentralatom.

3.1.3 Synthese von $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ (**3**)

Des Weiteren sollte im Vergleich zur Keggin-Defektstruktur **1**, welche eine Lücke besitzt, die Verbindung **3** synthetisiert werden, die drei solcher Lücken aufweist. Dafür wurde Natriumwolframat in Wasser gelöst und Phosphorsäure hinzugegeben. Die Lösung wurde im Anschluss mit Essigsäure versetzt, wobei das Produkt als Natriumsalz aus der Lösung ausfiel [25,119]. Anschließend sollte das thermisch stabilere Isomer dieser Struktur erhalten werden. Aufgrund dessen wurde der so gewonnene Feststoff bei 140 °C für 6 h getrocknet [25]. In Schema 17 ist die Synthese dieser Defektstruktur gezeigt.



Schema 17 Synthese der Keggin-Defektstruktur **3** mit drei Lücken.

Die IR-Spektren stimmen mit der Literatur überein [25]. Ein Vergleich des IR-Spektrums der synthetisierten PW_9 Spezies (α -Isomer) mit dem IR-Spektrum der temperaturbehandelten PW_9 -Spezies (Δ -Isomer) zeigt, dass sich die Banden für die P-O-Schwingungen verschieben. Beim α -Isomer können zwei Banden für die P-O-Schwingung beobachtet werden (1059 und 1016 cm^{-1}). Wohingegen beim Δ -Isomer drei Banden zu finden sind (1172, 1063 und 995 cm^{-1}). Die Bande bei 1171 cm^{-1} weist auf eine P=O-Schwingung hin, was bedeutet, dass die Wolframoktaeder das Phosphortetraeder nicht mehr vollkommen umgeben (Schema 17) [25]. Die IR-Spektren der zwei verschiedenen Isomere sind in Abbildung 18 dargestellt.

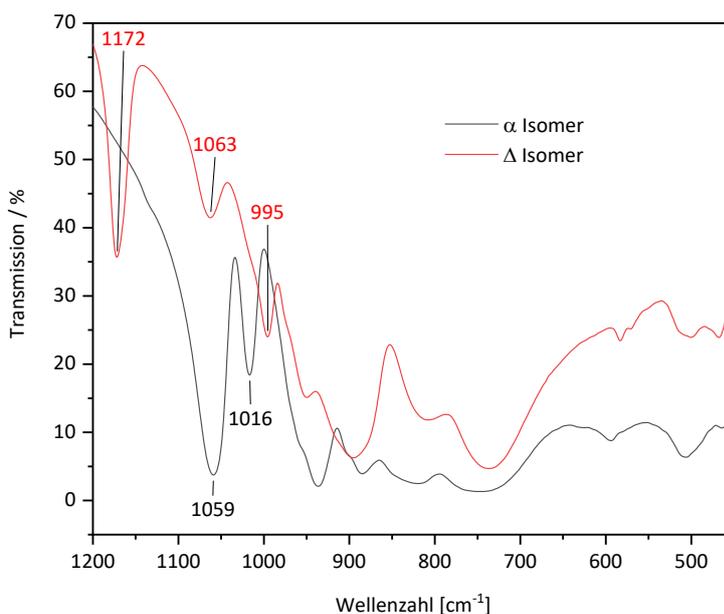


Abb. 18 Vergleich der IR-Spektren des α -Isomers (rot) **3a** und Δ -Isomers (schwarz) **3**.

Das Kristallwasser in dieser Verbindung wurde, analog zur Literatur, als 19 angenommen [25].

Das ³¹P-NMR-Spektrum passt ebenfalls zur Literatur [25,120].

3.1.4 Synthese von K₆[P₂W₁₈O₆₂] (**4**)

Um eine Aussage über die Aktivität von verschiedenen Strukturtypen treffen zu können, sollte die Dawson-Struktur **4** synthetisiert werden. Zur Synthese wurde Natriumwolframat in Wasser gelöst und unter Rückfluss ein Überschuss an Phosphorsäure hinzugegeben und für 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Kaliumchlorid hinzugefügt, um das Produkt als Kaliumsalz auszufällen. Dabei wurde das Produkt so oft umkristallisiert, bis keine Phosphorsäure mehr im ³¹P-NMR-Spektrum zu finden war [25]. Das ³¹P-NMR-Spektrum und das IR-Spektrum stimmen mit der Literatur überein. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden drei Signale beobachtet. Das Hauptsignal bei -13.1 ppm gehört zum α -Isomer, während die beiden kleineren Signale dem β -Isomer zugeordnet werden können [25]. Das ³¹P-NMR-Spektrum ist in Abbildung 19 gezeigt.

3. Ergebnisse und Diskussion

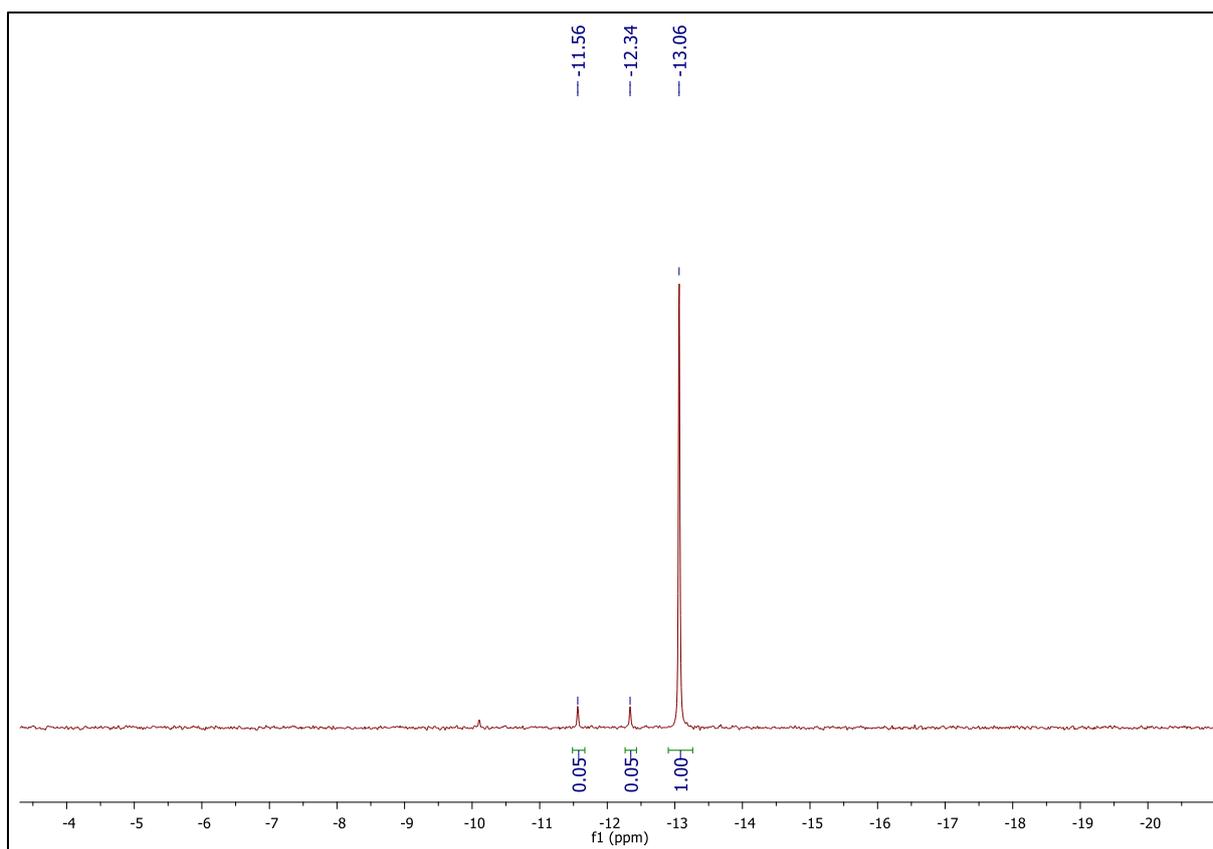


Abb. 19 ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** (isolierte Kristalle).

Das β -Isomer kann in das α -Isomer umgesetzt werden, indem es zunächst zur Defektstruktur durch die Zugabe von Base und anschließend durch Ansäuern wieder in die Dawson-Struktur überführt wird [25]. Zu bemerken ist, dass bei der hier verwendeten Synthese ein grün-gelber Feststoff als Rohprodukt erhalten wurde. Dabei geht die grüne Farbe aus dem β -Isomer und die gelbe Farbe aus dem α -Isomer hervor. Dies zeigt auch das ^{31}P -NMR-Spektrum der grünen Lösung, welche beim Umkristallisieren zurückblieb (Abbildung 20) [25]. Zu sehen ist, dass wesentlich mehr des β -Isomeres in der Lösung vorhanden ist als im isolierten Feststoff.

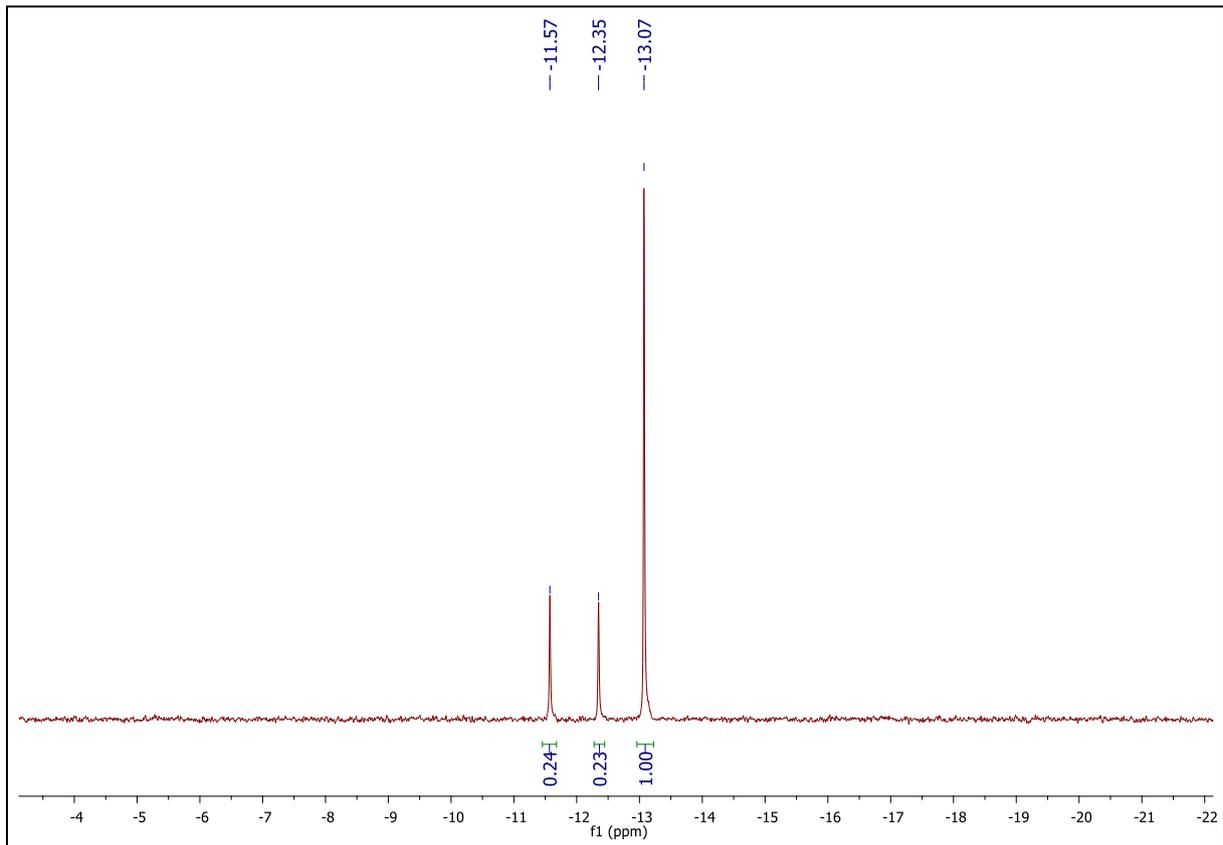
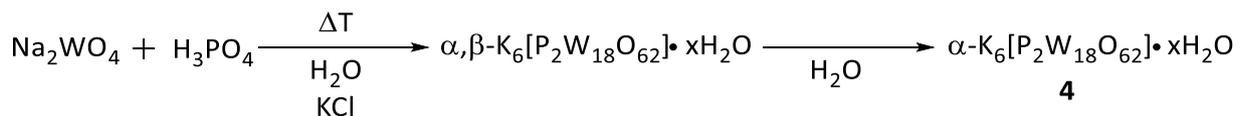


Abb. 20 ^{31}P -NMR-Spektrum der zurückbleibenden Lösung beim Umkristallisieren von **4**.

Das Kristallwasser wurde hier, analog zur Literatur, als 14 angenommen [25]. In Schema 18 ist die Synthese der Dawson-Struktur **4** dargestellt.

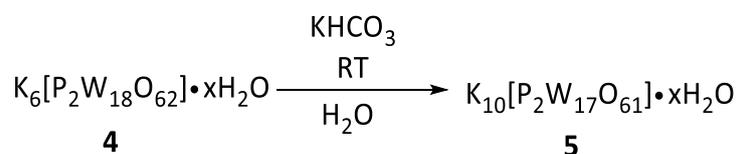


Schema 18 Synthese der Dawson-Struktur **4**.

3.1.5 Synthese von $\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$ (**5**)

Auch von der Dawson-Struktur **4** sollte eine Defektstruktur synthetisiert werden. Hierfür wurde das zuvor hergestellte **4** in Wasser gelöst und eine wässrige Lösung von Kaliumhydrogencarbonat hinzugegeben. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert [121]. Das Kristallwasser wurde als 20 angenommen [121]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum und das IR-Spektrum stimmen mit der Literatur überein [122]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum können zwei Signale beobachtet werden, welche beide zur Struktur **5** gehören. An einem Phosphoratom fehlt ein Wolframoktaeder, welches am anderen

Phosphoratom noch zu finden ist. Dadurch kommen die beiden beobachteten Signale zustande. Die Synthese ist in Schema 19 abgebildet.

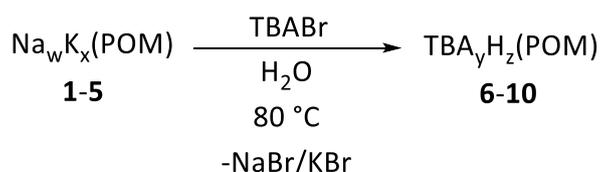


Schema 19 Synthese der Dawson-Defektstruktur **5**.

Mit diesen vorgestellten Polyoxometallaten sollten im Anschluss Oxidationen von kleinen Alkoholen durchgeführt werden, um die Reaktivität sowohl im Batch als auch im Rohrreaktor zu vergleichen und einen effektiven Katalysator zu finden, der genauer untersucht werden sollte.

3.1.6 Ionenaustausch mit Tetrabutylammoniumbromid

Um ESI-MS-Spektrometrie betreiben zu können und um den Erhalt der gewünschten Strukturen zu verifizieren, sollten die Kationen (Natrium und Kalium) durch Tetrabutylammoniumkationen ausgetauscht werden. Hierzu wurde das Polyoxometallat in Wasser bei 80 °C gerührt und Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) hinzugegeben. Der so ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und an Luft getrocknet. In Schema 20 ist die allgemeine Reaktionsgleichung für den Ionenaustausch gezeigt.



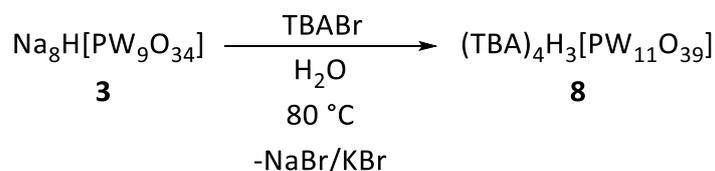
Schema 20 Ionenaustausch mittels Tetrabutylammoniumbromid.

Bei den anschließend durchgeführten ESI-MS-Versuche können die Peaks den jeweiligen Polyoxometallaten zugeordnet werden (siehe Kap. 5.6.6). Eine Ausnahme dabei bildet allerdings der Ionenaustausch von **3**. Die Analytik nach dem Ionenaustausch kann hier nicht mit der Defektstruktur in Einklang gebracht werden, welche drei Lücken aufweist. Weiterhin passt die aufgenommene Elementaranalyse nicht zum Polyoxometallat **3**, das TBA-Kationen besitzt, sondern zum Erhalt einer $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ Struktur. In Tabelle 2 ist die Elementaranalyse des Ionenaustausches dargestellt.

Tab. 2 Elementaranalyse des Ionenaustausches von **3** mit TBABr.

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
gefunden	21.07	4.08	1.75
(TBA) ₃ H ₆ [PW ₉ O ₃₄]	19.46	3.88	1.42
(TBA) ₄ H ₃ [PW ₁₁ O ₃₉] (8)	21.06	4.06	1.53

Auch die anderen durchgeführten Analytik Methoden (³¹P-NMR-Spektrum, IR-Spektrum und ESI-MS) deuten auf die Umlagerung von einer [PW₉O₃₄]⁹⁻-Struktur auf eine [PW₁₁O₃₉]⁷⁻-Struktur hin (siehe Kap. 5.6.6.3). Diese Umlagerung ist auch in der Literatur bekannt [9]. Im Gegensatz zu den in der Literatur angegebenen Bedingungen (120 °C für 12 h), gelang die Umlagerung beim Ionenaustausch bereits bei 80 °C innerhalb von etwa 30 min. Ein weiterer Unterschied im Vergleich zur Literatur ist, dass die Umlagerung mit einer Reaktion einhergeht. Hierbei wurde ein Zinn-funktionalisiertes Polyoxometallat mit der Einheit [PW₉O₃₄]⁹⁻ mit K₃[IrCl₆] umgesetzt und diese Reaktion führte zu einem Iridium-funktionalisiertem Polyoxometallat mit der Struktureinheit [PW₁₁O₃₉]⁷⁻. Eine Umlagerung in die umgekehrte Richtung, sprich von [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ zu [PW₉O₃₄]⁹⁻ ist ebenfalls bekannt [123]. Diese Umlagerung geht gleichfalls mit einer Reaktion des ursprünglichen Polyoxometallates einher. Hierbei geschieht die Umlagerung bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wurde an Luft für mehrere Wochen stehen gelassen. Die in dieser Arbeit stattfindende Umlagerung ist in Schema 21 dargestellt.

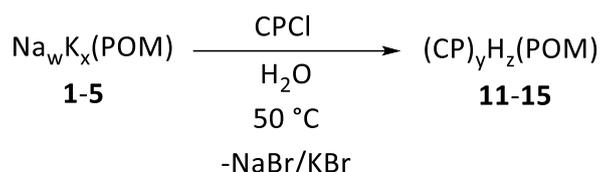


Schema 21 Umlagerung beim Kationenaustausch von **3** zu **8**.

Das besondere hierbei ist, dass keine Reaktion mit einem Übergangsmetall stattfindet. Lediglich der Gegenionenaustausch reichte aus, um diese Umlagerung erfolgen zu lassen.

3.1.7 Ionenaustausch mit Cetylpyridiniumchlorid

Um eine bessere Löslichkeit der Polyoxometallate in organischen Lösungsmitteln zu erreichen, sollte als Gegenion Cetylpyridinium eingeführt werden. Hierfür wurden die Polyoxometallate **1-5** bei 50 °C in Wasser gelöst und eine wässrige Lösung von Cetylpyridiniumchlorid (CPCI) hinzugegeben. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. In Schema 22 ist die allgemeine Reaktionsgleichung des Gegenionenaustausches dargestellt.



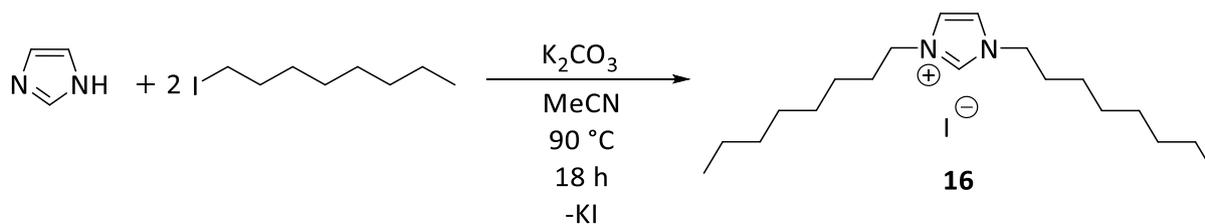
Schema 22 Gegenionenaustausch mittels Cetylpyridiniumchlorid.

Im Gegensatz zum Austausch mit TBABr konnten hier keine Umlagerungen festgestellt werden. Es wurden die erwarteten Polyoxometallate erhalten und deren Gegenionenzusammensetzung mittels Elementaranalyse ermittelt. Im Vergleich zu den TBA Kationen, ist die Ladung im Cetylpyridiniumkation im Pyridinring lokalisiert. Dadurch können sich die Ringe, also die hydrophile Seite des Gegenions, an das Polyoxometallat anlagern und die hydrophoben Ketten ragen vom Polyoxometallat weg. Im TBA-Kation hingegen sitzt die positive Ladung im Zentrum des Gegenions, sodass sich das Gegenion als Ganzes an das Polyoxometallat anlagert. Dadurch sind meist weniger TBA-Kationen in Form von Gegenionen am Polyoxometallat vorhanden als Cetylpyridiniumkationen (siehe Kap. 5.6.7).

3.1.8 Ionenaustausch mit 1,3-Dioctylimidazoliumiodid

Da die Löslichkeit der Cetylpyridinium ausgetauschten Polyoxometallate **11-15** im Verlauf dieser Arbeit nicht ausreichte, sollte ein Imidazolium-Kation als Gegenion verwendet werden. Dafür musste zunächst das Imidazoliumsalz synthetisiert werden. Hierzu wurde Imidazol in Acetonitril gelöst und Iodoctan hinzugegeben. Als Base diente Kaliumcarbonat. Die Reaktionslösung wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Kaliumcarbonates und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, um das Kaliumiodid zu entfernen. In Anschluss an das erneute Entfernen des Lösungsmittels wurde ein gelbes Öl erhalten, welches größtenteils das Imidazoliumsalz **16** enthielt. Die Reaktion ist in Schema 23 gezeigt.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 23 Synthese von **16** ausgehend von Imidazol und Iodoctan.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale. Des Weiteren sind Signale bei etwa 7.00 und 7.70 ppm zu erkennen, die dem einfach substituierten Imidazol und dem nicht funktionalisierten Imidazol zugeordnet werden können. Bei 5.20 ppm ist Dichlormethan zu finden, das sich aus dem Öl nur schwer entfernen lässt, aber auf die Folgereaktionen keinen Einfluss hat. Bei etwas unterhalb von 4.00 ppm ist ein weiteres Triplett zu erkennen, das dem einfach substituierten Imidazol zugeordnet werden kann. Ein weiteres Signal bei etwas über 3.00 ppm gehört zum nicht umgesetzten Iodoctan. Diese Verunreinigungen wurden in der Berechnung der nachfolgenden Reaktion nicht berücksichtigt, da nur das zweifach substituierte Imidazol eine positive Ladung besitzt und somit in der Lage ist einen Gegenionenaustausch durchzuführen.

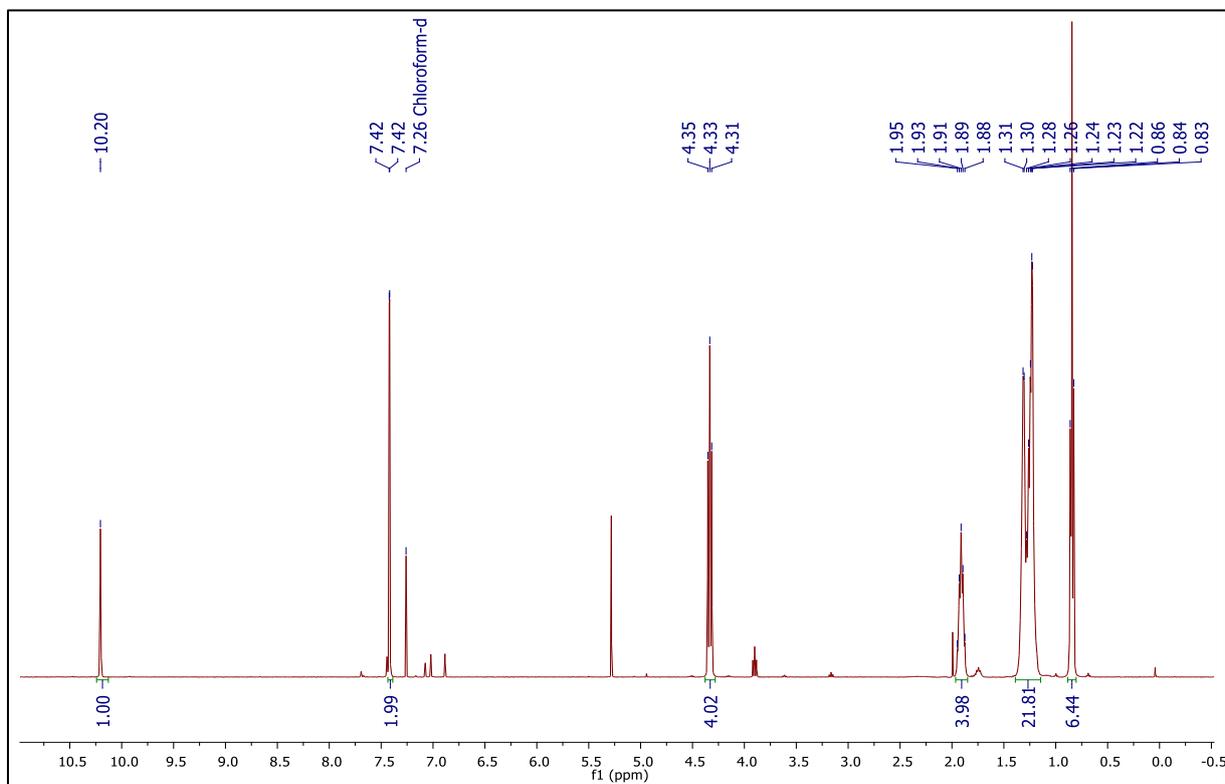
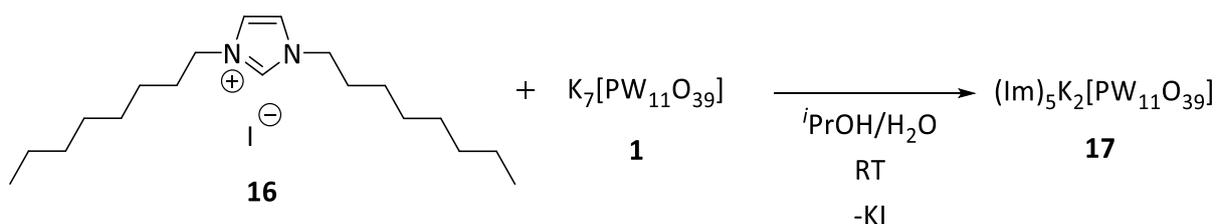


Abb. 21 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** in CDCl_3 .

3. Ergebnisse und Diskussion

Nach der Synthese des Gegenions wurde das Imidazoliumsalz **16**, das als Öl vorlag, in Isopropanol gelöst und zu einer wässrigen Lösung von **1** hinzugegeben. Dabei entstanden eine trübe Lösung und ein gelber schleimiger Feststoff. Nach dem Abfiltrieren blieb ein schmieriger gelber Feststoff zurück, der im Anschluss einmal mit Isopropanol gewaschen wurde. Dabei wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der so oft mit Wasser gewaschen wurde, bis die Elementaranalyse mit den zu erwartenden Werten übereinstimmte. Der Gegenionenaustausch ist in Schema 24 dargestellt.



Schema 24 Synthese von **17** ausgehend von **1** und **16**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 22) zeigt die zu erwartenden Signale. Die Verunreinigungen, welche im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** zu finden sind, sind nicht mehr vorhanden.

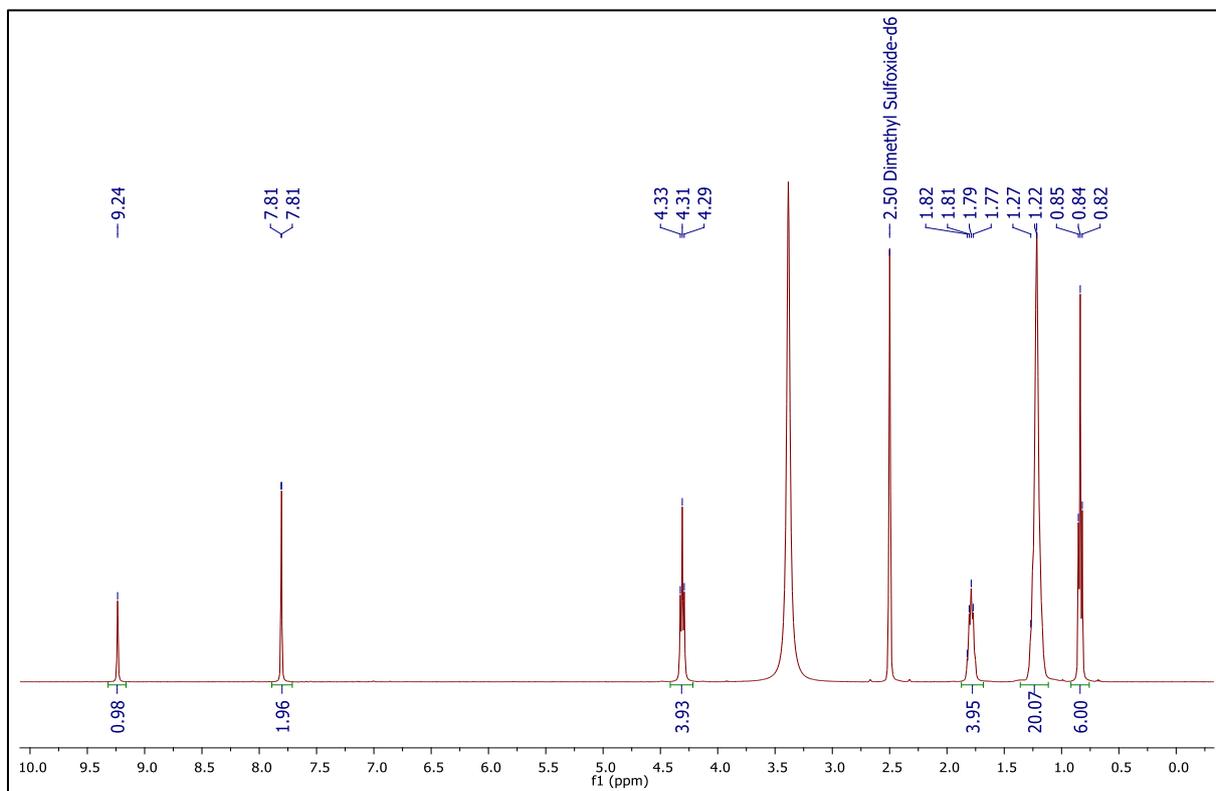


Abb. 22 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **17** in DMSO-d_6 .

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ebenfalls nur ein Peak zu erkennen und auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt nur die zu erwartenden Signale. Mittels der Elementaranalyse (Tabelle 3) wurde die Anzahl der Gegenionen von **17** bestimmt.

Tab. 3 Elementaranalyse von **17**.

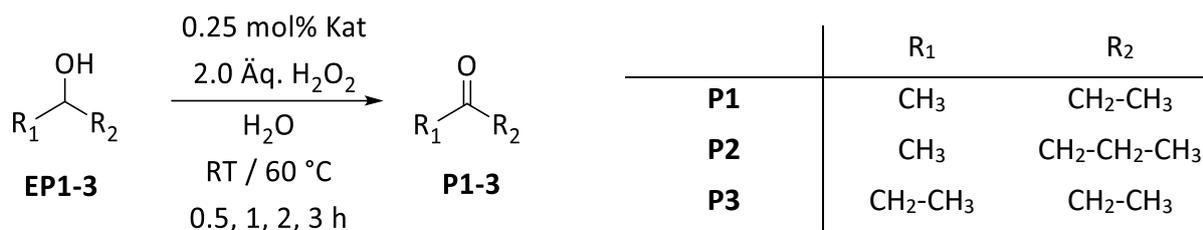
$(\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_2)_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
gefunden	26.88	4.21	3.36
berechnet	27.02	4.42	3.32

Die Löslichkeit von **17** in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform und Acetonitril ist wesentlich besser als die Löslichkeit der mit Cetylpyridinium ausgetauschten Polyoxometallate **11-15**. Dies zeigt sich allein in der Tatsache, dass es möglich war, von **17** sowohl ein ^{31}P -NMR- als auch ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen. Die Löslichkeit beschränkt sich nun nicht mehr nur auf Chloroform als Lösungsmittel. Das Polyoxometallat **17** ist auch in Acetonitril und Dimethylsulfoxid löslich. Somit konnte das Ziel, ein gut lösliches Polyoxometallat zu synthetisieren, erreicht werden.

3.2 Oxidation von Alkoholen

3.2.1 Batch-Versuche: wässrige Reaktionslösung

Es sollten zunächst einfache Substrate oxidiert werden, um einen ersten Eindruck der Reaktivität der Polyoxometallate zu gewinnen. Hierfür wurden die Substrate 2-Butanol, 2-Pentanol und 3-Pentanol verwendet. Zusätzlich sollte der Einfluss der Kettenlänge und der Position der Alkoholgruppe beobachtet werden. Die Oxidationsreaktionen wurden zunächst im Batch-Versuch getestet und sollten anschließend in den Rohrreaktor übertragen werden. Für die Oxidationen wurden Bedingungen analog zu früheren Untersuchungen verwendet [124]. Hierzu wurden die Katalysatoren in ein Rollrandglas eingewogen und in Wasser gelöst. Anschließend wurden die Substrate 2-Butanol, 2-Pentanol und 3-Pentanol hinzugegeben und bei RT bzw. bei 60 °C gerührt (Schema 25). Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur wurde Wasserstoffperoxid zur Reaktionslösung gegeben, um die Reaktion zu starten. Nach definierten Zeitabständen wurde je eine Probe entnommen, aufgearbeitet und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

**Schema 25** Oxidation von kleinen Alkoholen in wässriger Lösung.

In Tabelle 4 sind die Ausbeuten der Oxidation von 2-Butanol, 2-Pentanol und 3-Pentanol bei 25 °C und in Abbildung 23-25 bei 60 °C dargestellt. Bei keinem der Katalysatoren konnte bei 25 °C unter den gewählten Bedingungen eine nennenswerte Aktivität beobachtet werden. Die Unterschiede zwischen den Ausbeuten der verschiedenen Substrate sind gering und werden auf die Ungenauigkeit der Integration in den ¹H-NMR-Spektren zurückgeführt.

Tab. 4 Ausbeuten an **P1-P3** mit verschiedenen Katalysatoren bei 25 °C.

Eintrag	Katalysator	Produkt	Ausbeute / %
1	E1	P1	1
2	1	P1	1
3	2	P1	1
4	3	P1	1
5	4	P1	0
6	5	P1	1
7	E1	P2	1
8	1	P2	1
9	2	P2	1
10	3	P2	1
11	4	P2	1
12	5	P2	1
13	E1	P3	2
14	1	P3	1
15	2	P3	3
16	3	P3	3
17	4	P3	1

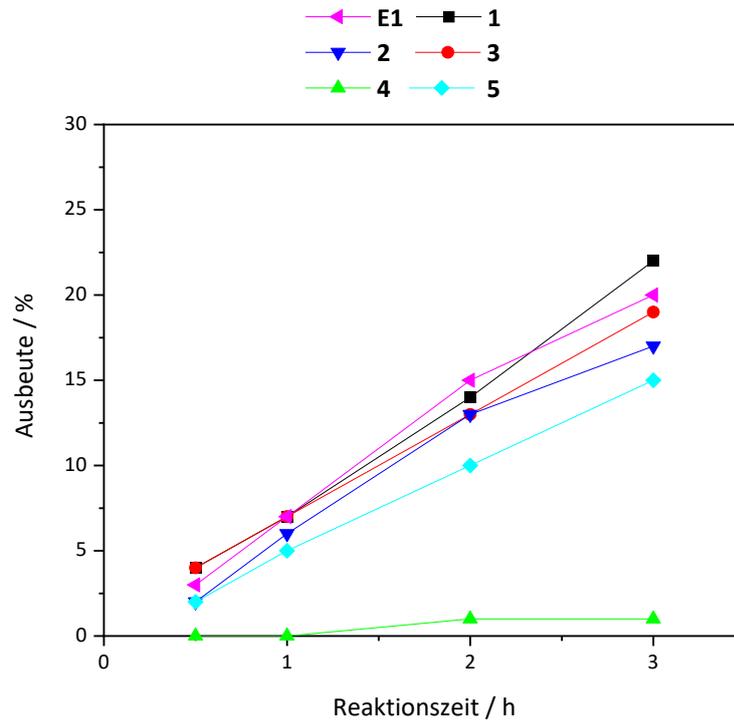


Abb. 23 Ausbeuten an P1 bei 60 °C mit verschiedenen Katalysatoren.

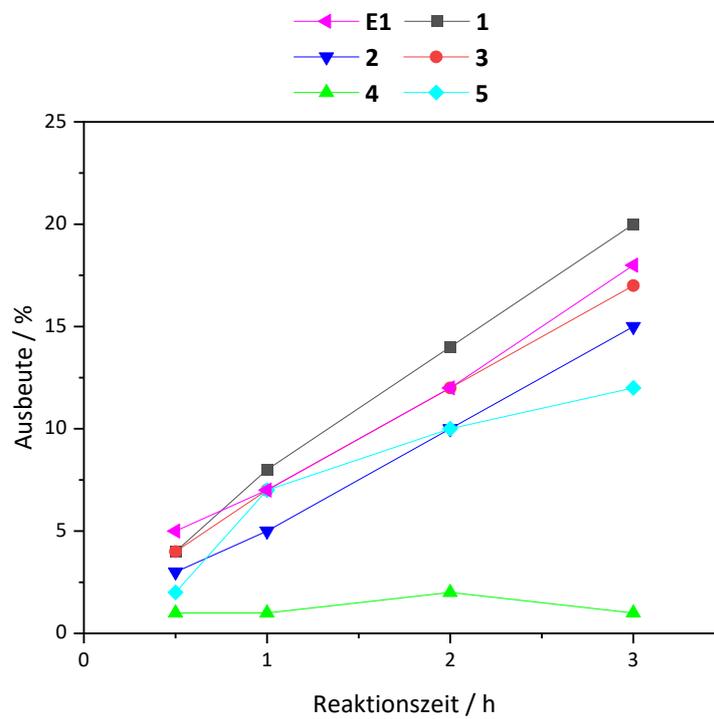


Abb. 24 Ausbeuten an P2 bei 60 °C mit verschiedenen Katalysatoren.

3. Ergebnisse und Diskussion

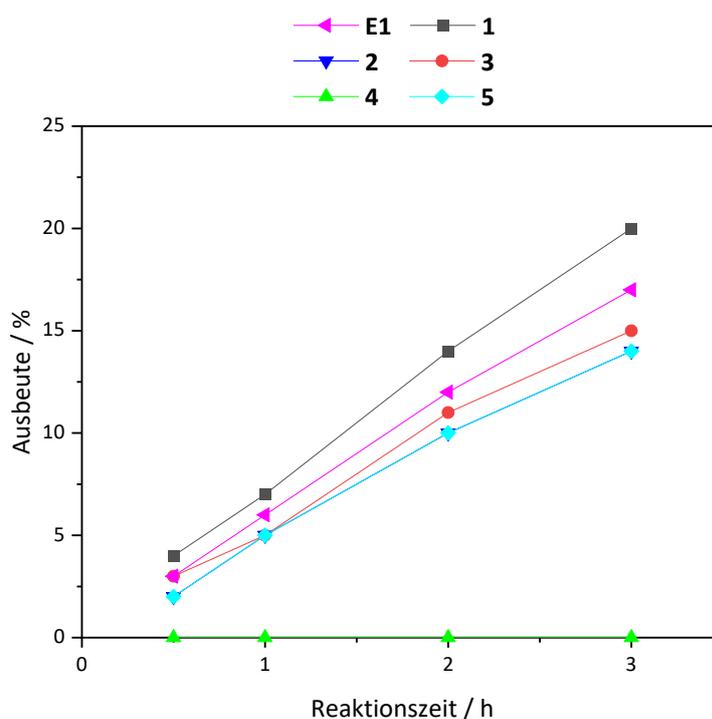


Abb. 25 Ausbeuten an **P3** bei 60 °C mit verschiedenen Katalysatoren.

Zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit sind die Ausbeuten der verschiedenen Substrate nochmals tabellarisch aufgeführt.

Tab. 5 Ausbeuten an Butanon bei 60 °C mittels verschiedener Katalysatoren.

Zeit / h	E1 / %	1 / %	2 / %	3 / %	4 / %	5 / %
0.5	3	4	2	4	0	2
1	7	7	6	7	0	5
2	15	14	13	13	1	10
3	20	22	17	19	1	15

Tab. 6 Ausbeuten an 2-Pentanon bei 60 °C mittels verschiedener Katalysatoren.

Zeit / h	E1 / %	1 / %	2 / %	3 / %	4 / %	5 / %
0.5	5	4	3	4	1	2
1	7	8	5	7	1	7
2	12	14	10	12	2	10
3	18	20	15	17	1	12

Tab. 7 Ausbeuten an 3-Pentanon bei 60 °C mittels verschiedener Katalysatoren.

Zeit / h	E1 / %	1 / %	2 / %	3 / %	4 / %	5 / %
0.5	3	4	2	3	0	2
1	6	7	5	5	0	5
2	12	14	10	11	0	10
3	17	20	14	15	0	14

Hierbei fällt besonders auf, dass der Dawson-Typ **4** so gut wie keine Aktivität bei der Oxidation sowohl von 2-Butanol, 2-Pentanol als auch von 3-Pentanol zeigt. Dies stimmt auch mit der Beobachtung aus der Literatur überein, die besagt, dass dieser Strukturtyp nicht nach dem Venturello-Ishii-System reagiert [79]. Die Defektstruktur **5** hingegen besitzt eine vergleichbare Aktivität wie die übrigen Katalysatoren, was die Vermutung zulässt, dass diese Struktur ebenfalls nach dem Venturello-Ishii-System reagiert. Um dies nochmals zu verifizieren, wurde ein Versuch unternommen, aus den verschiedenen Katalysatoren die Venturello-Ishii-Anionen zu synthetisieren. Hierzu wurde der Katalysator **1**, **4** und **5** in deuteriertem Wasser gelöst und Wasserstoffperoxid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 2 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 26).

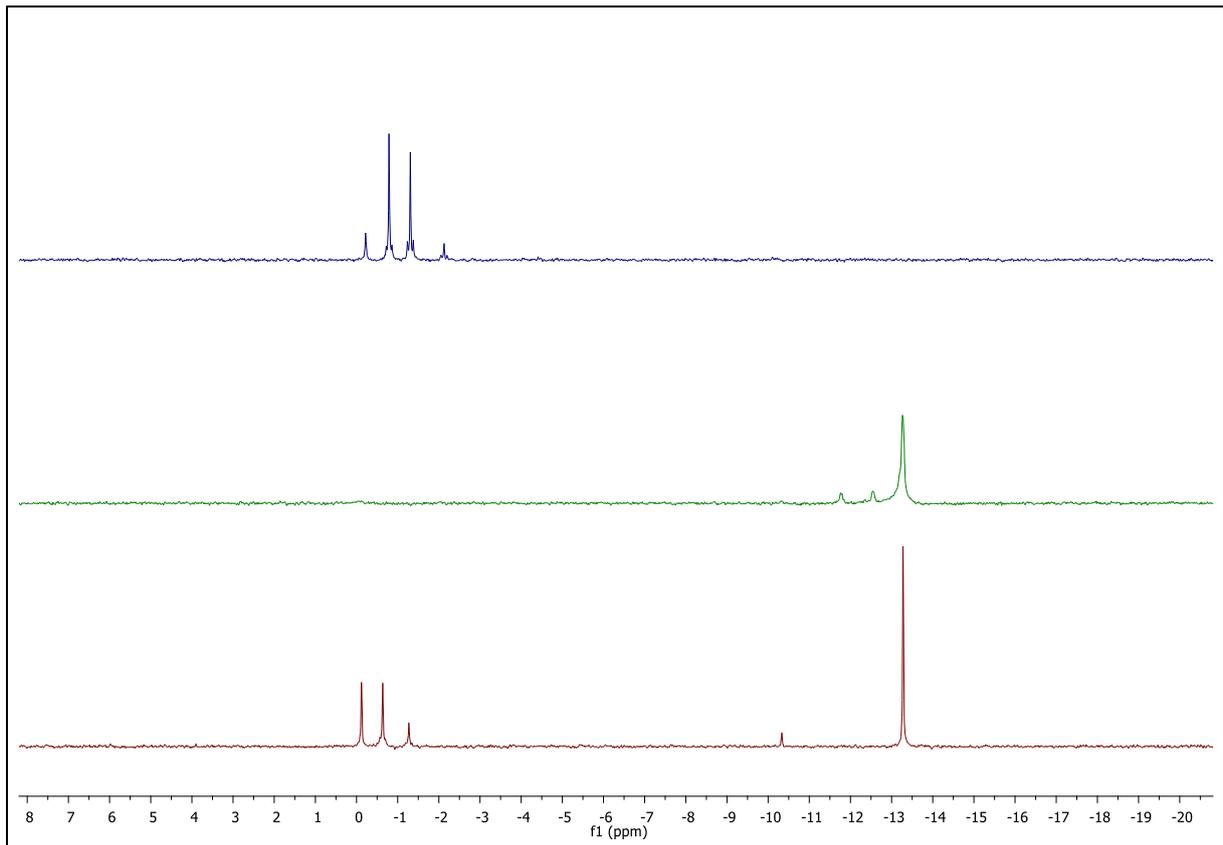


Abb. 26 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 2 h bei 60 °C: **1** (oben), **4** (mitte), **5** (unten).

In Abbildung 26 oben ist zu sehen, wie das ursprüngliche Signal bei ca. -11 ppm für **1** verschwunden ist und dafür vier Signale im Bereich von 0 und -2 ppm auftreten. Diese Signale können den Venturello-Ishii-Anionen zugeordnet werden [67,125]. In der Mitte ist der Katalysator **4** nach 2 h bei 60 °C in Wasserstoffperoxid zu sehen. Dabei fällt auf, dass keine Signale zwischen 0 und -2 ppm zu detektieren sind. Dies bedeutet, dass **4** kein Wasserstoffperoxid aktiviert und somit inaktiv bezüglich der Oxidation mit Wasserstoffperoxid ist. Ein Blick auf das untere ^{31}P -NMR-Spektrum in Abbildung 26 zeigt, dass der Katalysator **5** wiederum Venturello-Ishii-Anionen ergibt. Es ist jedoch auch ein Peak vorhanden, der dem Katalysator **4** zuzuordnen ist. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil von **5** in die aktive Spezies überführt wird und ein Teil in den inaktiven Katalysator **4**. Diese Beobachtung erklärt, warum Katalysator **5** weniger aktiv ist als die restlichen Spezies und Katalysator **4** nicht aktiv ist. Hierbei wird auch der Einfluss der Lücke in der Defektstruktur deutlich, da der Unterschied zwischen Katalysator **4** und **5** nur in dieser Defektstruktur liegt.

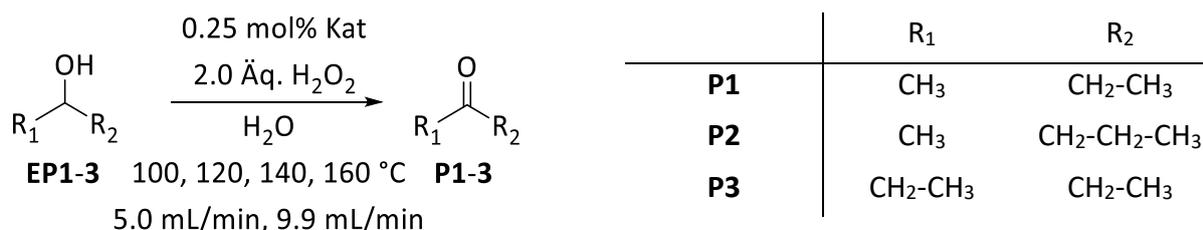
Es ist zu bemerken, dass die übrigen Katalysatoren keinen großen Unterschied in ihrer Aktivität bei den verschiedenen Substraten zeigen. Außerdem besitzt die Keggin-Defektstruktur **1** eine ähnliche Aktivität wie die nicht-Defektstruktur **E1**. Jedoch wurde die Keggin-Struktur als Heteropolysäure eingesetzt, sprich die Gegenionen (Protonen) sind ebenfalls katalytisch aktiv. Vermutlich macht also die Lücke in der Defektstruktur den Einfluss der Protonen wieder wett, so dass bei einem Ionenaustausch des PW_{12} Typs eine geringere Aktivität zu erwarten wäre. Vergleicht man nun die zwei Keggin-Defektstrukturen miteinander (**1** und **2**), kann festgestellt werden, dass die Struktur mit Phosphor als Zentralatom katalytisch aktiver ist als die Struktur mit Silicium als Zentralatom. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen aus der Literatur überein, dass die Polyoxometallate mit Phosphor eine höhere Azidität, ein höheres Oxidationspotential und eine höhere thermische Stabilität aufweisen als die Polyoxometallate, welche ein Silicium als Heteroatom besitzen [68]. Wird das Polyoxometallat **3** betrachtet, welches drei Lücken aufweist, kann festgestellt werden, dass mehr als eine Lücke in der Struktur keine Erhöhung der Aktivität mit sich bringt. Werden die Ausbeuten der verschiedenen Substrate miteinander verglichen, fällt auf, dass die Unterschiede sehr klein sind bzw. keine Unterschiede bestehen. Diese Beobachtung ist auch nicht verwunderlich, da die strukturellen Unterschiede der Substrate gering sind. Größere Unterschiede könnte man bei längeren Ketten oder anderen Resten R beobachten, was hier nicht weiterverfolgt wurde, da die Aktivität der Katalysatoren im Rohrreaktor im Vordergrund stehen sollte.

Unter analogen Bedingungen wurde ebenfalls versucht, den primären Alkohol 1-Butanol zu oxidieren. Bei 60 °C in wässriger Lösung wurden jedoch lediglich Spuren von Butanal detektiert, Buttersäure konnte nicht beobachtet werden. Dies zeigt, dass sich der induktive Effekt einer Methyl-Gruppe in 2-Butanol im Vergleich zu 1-Butanol positiv auf die Reaktivität bei Oxidationsreaktionen auswirkt, was mit der Literatur übereinstimmt. Es wurde berichtet, dass elektronenreichere Substrate besser oxidiert werden als elektronenärmere [59]. Abhilfe könnte die Zugabe einer Base schaffen. Dabei ergibt sich jedoch das Problem, dass Polyoxometallate im basischen Milieu nicht stabil sind und sich in ihre Bestandteile zersetzen [2]. Daher wurde der Ansatz, primären Alkoholen zu oxidieren, verworfen.

3.2.2 Rohrreaktor-Versuche: wässrige Reaktionslösung

3.2.2.1 Aufbau A

Die in Kapitel 3.2 durchgeführten Oxidationsreaktionen von 2-Butanol, 2-Pentanol und 3-Pentanol sollten auf einen Rohrreaktor übertragen werden, um somit die Reaktivität bei kurzen Reaktionszeiten und gleichzeitig hohen Temperaturen zu untersuchen. Hierzu musste zunächst die Ansatzgröße der katalytischen Experimente nach oben skaliert werden. Da bei diesen Reaktionen der Aufbau A (siehe Kap. 5.7.2) verwendet wurde, wurde ein großes Volumen des Reaktionsansatzes benötigt. Die stöchiometrischen Verhältnisse der einzelnen Reagenzien bzw. der Katalysatoren sollten dabei gleich der verwendeten Verhältnisse in den Batch-Versuchen sein. Es wurde ein Volumen des Lösungsmittels (Wasser) von 800 mL gewählt. Dies entspricht im Vergleich zu den Batch-Versuchen einem Faktor von 160. Dementsprechend wurden alle Einwaagen mit diesem Faktor multipliziert, was z.B. eine Stoffmenge des Substrates von 432 mmol ergibt. Die Einwaage des Katalysators musste ebenfalls angepasst werden, wodurch Einwaagen zwischen 3.11 g und 5.31 g zustande kamen. Die Vorbereitung lief analog zu den Batch-Versuchen. Hierfür wurde der Katalysator in ein geeignetes Behältnis (Rundkolben oder Schott-Flasche) eingewogen und gelöst. Im Anschluss daran wurde das Substrat zur Lösung gegeben. Das Wasserstoffperoxid wurde kurz vor Beginn des Pumpvorganges zur Reaktionslösung gegeben, um den Einfluss der Reaktion im Vorratsgefäß so gering wie möglich zu halten. Der Rohrreaktor bzw. die Rohrschlange im GC-Ofen wurden nacheinander auf verschiedene Temperaturen (100, 120, 140 und 160 °C) aufgeheizt, dadurch konnten von einem Reaktionsansatz Daten bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden. Auch die Verweilzeit wurde variiert. Dafür wurde die Reaktionslösung zunächst mit einem Volumenstrom von 5.0 mL/min und anschließend mit einem Volumenstrom von 9.9 mL/min (begrenzt durch die verwendete Pumpe) durch die Anlage gefördert. In Schema 26 sind die allgemeinen Bedingungen nochmals dargestellt.



Schema 26 Reaktion der Substrate bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die eingestellten Temperaturen am GC-Ofen werden in der Reaktionslösung nicht erreicht, was zu einem an der kurzen Kontaktzeit bei der anliegenden Temperatur im GC-Ofen liegt und zum anderen am Messpunkt der Ausgangstemperatur. Die Ausgangstemperatur wird mit Hilfe von Thermofühlern gemessen, nachdem das Reaktionsgemisch aus dem Ofen ausgetreten ist, wobei die Temperatur bereits wieder abnimmt. Daraus ergeben sich die Temperaturprofile der einzelnen Reaktionen. Ein weiterer Vorteil dieser Temperaturprofile ist die Überprüfung der Reaktion an sich. Kommt es zu Abweichungen in der Reaktionsführung, kann dies am Temperaturprofil erkannt werden. Die Eingangstemperatur wird hierbei direkt vor dem Eintritt in den GC-Ofen aufgezeichnet. In Abbildung 27 und 28 sind zwei solcher Temperaturprofile dargestellt. Dabei zeigen die markierten Bereiche eine konstante Temperatur, bei der die Proben entnommen wurden.

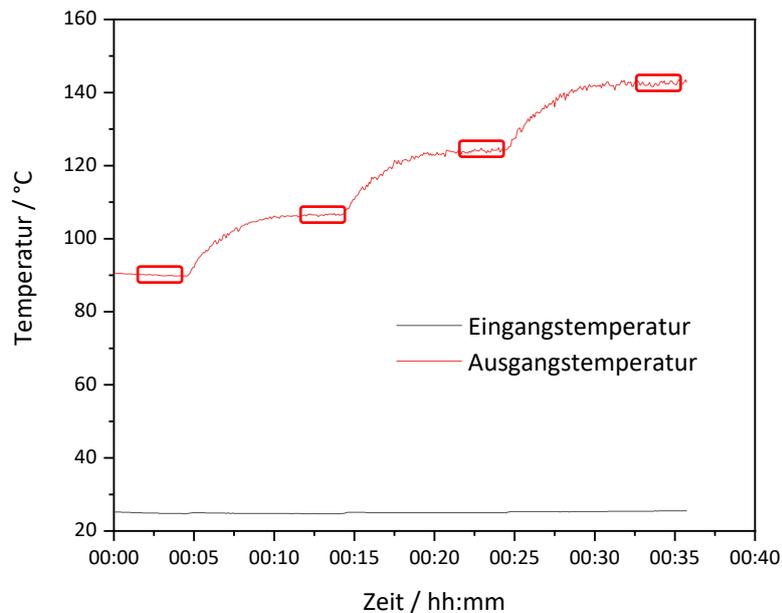


Abb. 27 Temperaturprofil bei der Oxidation von 2-Butanol mittels **E1** bei 9.9 mL/min.

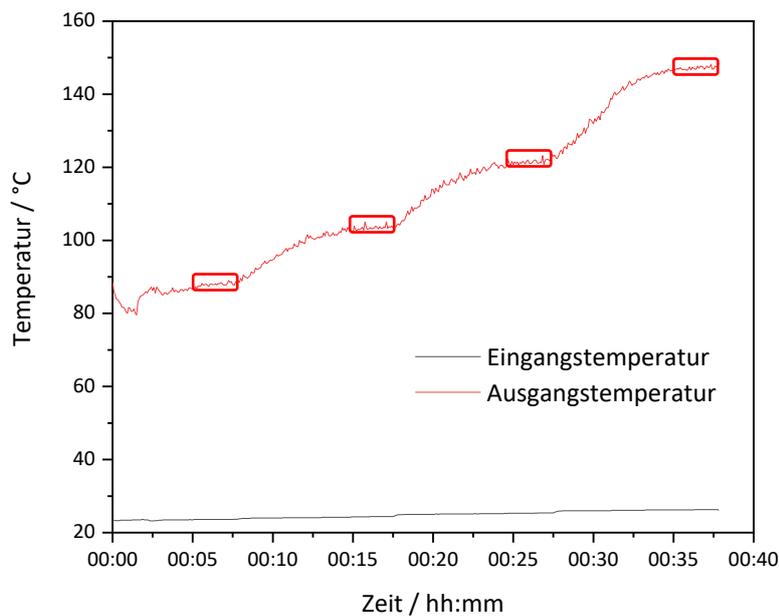


Abb. 28 Temperaturprofil bei der Oxidation von 2-Butanol mittels E1 bei 5.0 mL/min.

Zu erkennen ist, dass der Temperaturverlauf bei beiden Durchflussraten ähnlich ist, wobei zu bedenken ist, dass die Lösung bei einem Volumenstrom von 5.0 mL/min mehr Zeit benötigt, im Vergleich zu 9.9 mL/min, um zum Thermometer nach dem GC-Ofen zu gelangen. Dadurch kühlt die Reaktionslösung bei 5.0 mL/min bis zum Erreichen des Thermometers stärker ab. Bei 9.9 mL/min stellt sich die Konstanz der Temperatur schneller ein, da auch mehr Reaktionslösung gefördert wird. Die markierten Bereiche in Abbildung 27 sind dabei die Bereiche, in denen die Temperatur konstant ist und die Proben entnommen wurden. Ebenfalls zu erkennen ist, dass sich die gemessene Temperatur unter der im GC-Ofen angelegten Temperatur befindet. Diese Temperaturdifferenz liegt bei ca. 10 bis 20 °C. Bei genauerem Betrachten der Kurven fällt auf, dass eine Wellenform der Kurve im Bereich der Temperaturkonstanz zu beobachten ist. Daraus folgen eine gewisse Unsicherheit bzw. eine Abweichung in den Ausbeuten an oxidiertem Produkt. Diese Abweichung ist höher, je höher die Temperatur ist. Um diesen Effekt zu vernachlässigen, müssten Proben über einen längeren Zeitraum gezogen werden, was hier zunächst nicht durchgeführt wurde, da sonst noch größere Mengen an Reaktionslösung benötigt werden würden. Die Proben wurden deshalb nur über eine Minute am Ende des Reaktors entnommen, da zunächst ein Eindruck über die Reaktivität verschafft werden sollte.

Die hier verwendeten Volumenströme von 9.9 und 5.0 mL/min lassen sich in eine Verweilzeit (bzw. Reaktionszeit) umrechnen, um die Versuche im Rohrreaktor besser mit den Versuchen im Batch vergleichen zu können. Im Aufbau A wurde ein Rohr mit einem Außendurchmesser von 0.25 Zoll ($6.35 \cdot 10^{-3}$ m) verwendet. Dieses Rohr besitzt eine Wandstärke von 0.035 Zoll ($8.89 \cdot 10^{-4}$ m). Daraus ergibt sich ein Innendurchmesser von 0.18 Zoll ($4.57 \cdot 10^{-3}$ m), wodurch mit Hilfe der Länge des Rohres von etwa 5.70 m ein Volumen von ca. 93.6 mL berechnet werden konnte. Dividiert durch den Volumenstrom kann die Verweilzeit bzw. die Kontaktzeit des Reaktionsgemisches im GC-Ofen berechnet werden. Bei 9.9 mL/min beträgt die Verweilzeit ungefähr 9.45 min und bei 5.0 mL/min ungefähr 18.7 min. Vergleicht man die Verweilzeiten mit den Zeiten, zwischen den Temperaturkonstanzen (ungefähr 10 min) so stellt man fest, dass bei einem Volumenstrom von 9.9 mL/min genau ein Durchlauf durch den Ofen gelaufen ist. Bei 5.0 mL/min hingegen ist die Zeit, die ein Durchlauf benötigt größer als die Zeit zwischen den entnommenen Proben. Das bedeutet, dass die eigentlichen Umsätze bzw. Ausbeuten höher sein sollten als hier angegeben, da die Temperatur am Zeitpunkt der Probenentnahme noch nicht den maximalen Einfluss auf die Reaktion nehmen konnte. Dieser Umstand wurde jedoch nicht weiter berücksichtigt, da sonst ein noch größeres Volumen und damit auch mehr Katalysator benötigt werden würde und die Anlage im Anschluss an diese Versuchsreihe umgebaut werden sollte. Daher sind die Ausbeuten bei 5.0 mL/min und einer Verweilzeit von etwa 18.7 min wahrscheinlich etwas zu gering.

Zunächst wurde die Oxidation von 2-Butanol durch verschiedene Katalysatoren im Rohrreaktor untersucht. Im Folgenden sind die graphischen Verläufe (Abbildung 29 und 30) gezeigt. Analog zu den Batch-Versuchen zeigt auch hier der Dawson-Typ **4** sowohl bei 9.9 als auch bei 5.0 mL/min keine bis geringe Aktivität (grüne Kurve). Im Vergleich hierzu zeigt die Defektstruktur des Dawson-Typs **5** eine vergleichbare Aktivität zu den anderen Katalysatoren, was auch hier die Vermutung unterstützt, dass die Reaktion nach dem Venturello-Ishii-System abläuft (türkise Kurve). Bei 9.9 mL/min ist zu erkennen, dass die Ausbeute bei Katalysator **1** bei 160 °C im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren deutlich zunimmt. Dies wird auf eine Schwankung der Temperatur während der Katalyse zurückgeführt, da diese Zunahme der Ausbeute nicht bei der Oxidation von 2-Pentanol bzw. 3-Pentanol beobachtet werden konnte. Vermutlich liegt die Ausbeute bei etwa 30 % oder geringer. Die restlichen Katalysatoren zeigen bei 9.9 mL/min vergleichbare Aktivitäten. Bei 5.0 mL/min ist jedoch zu beobachten, dass die

3. Ergebnisse und Diskussion

Katalysatoren **E1** und **1** bei höheren Temperaturen einen sehr ähnlichen Verlauf besitzen. Diese Beobachtung wurde auch schon bei den Batch-Versuchen beschrieben. Im Vergleich mit diesen beiden Katalysatoren zeigen die anderen Katalysatoren eine geringere Aktivität. Dabei ist die Defektstruktur des Dawson-Typs **5** weniger aktiv als die Keggin-Strukturen. Zieht man nun auch die Blindversuche hinzu (Tabelle 7), wird deutlich, dass die Blindversuche bei 9.9 mL/min keinen Einfluss auf die Reaktivität mit sich bringen. Bei 5.0 mL/min hingegen ist ein größerer Einfluss zu beobachten. Jedoch liegen die Ausbeuten aller Katalysatoren (außer **4**) über dem Wert der Blindprobe. Die Katalysatoren können die Aktivität steigern. Der Dawson-Typ **4** hingegen inhibiert die Reaktion, sodass die Ausbeuten geringer sind als die reine Blindprobe.

Tab. 8 Ausbeuten an **P1** der Blindversuche bei 9.9 und 5.0 mL/min.

Volumenstrom (mL/min)	100 °C Ausbeute / %	120 °C Ausbeute / %	140 °C Ausbeute / %	160 °C Ausbeute / %
9.9	0	0	0	1
5.0	0	0	2	19

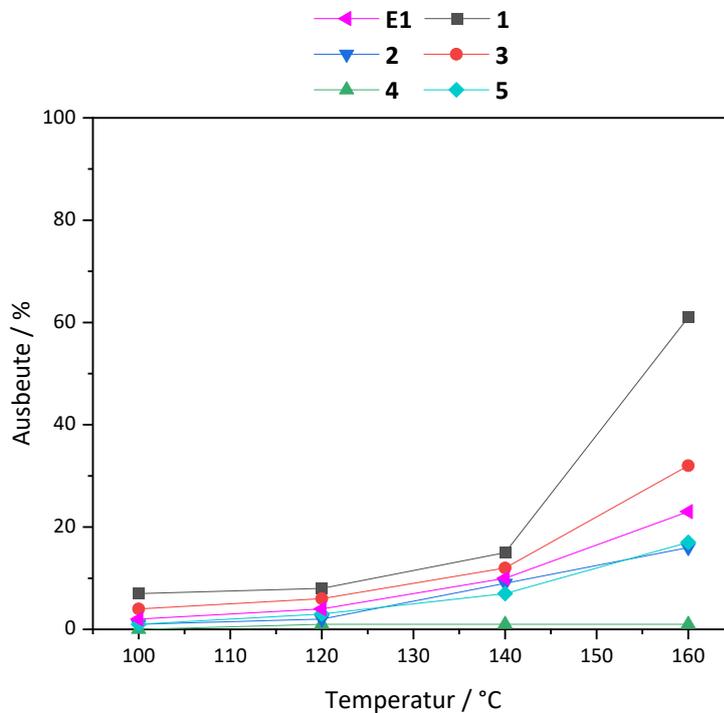


Abb. 29 Ausbeuten an **P1** mit verschiedenen Katalysatoren bei 9.9 mL/min.

3. Ergebnisse und Diskussion

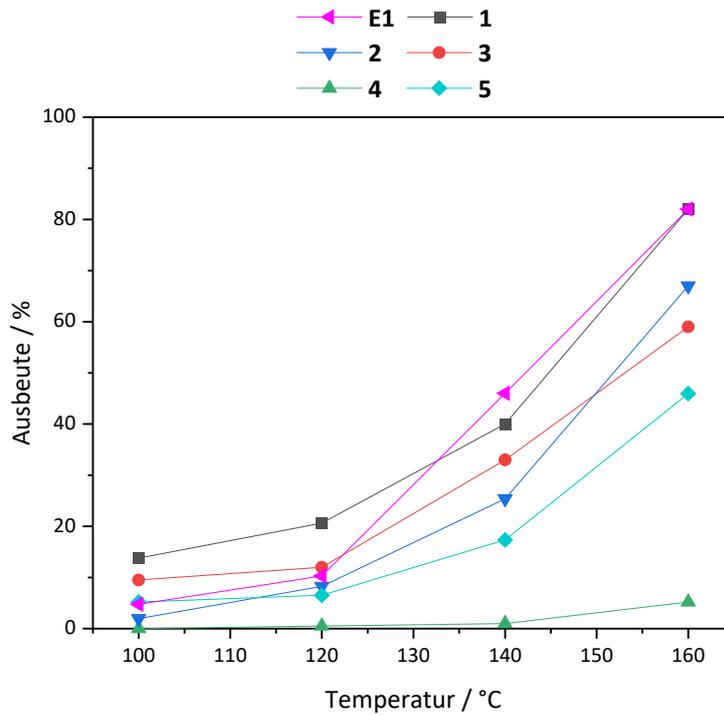


Abb. 30 Ausbeuten an P1 mit verschiedenen Katalysatoren bei 5.0 mL/min.

Vergleicht man nun die Ausbeuten der Rohrreaktor Versuche mit den Batch-Versuchen, kann durch die höhere Temperatur eine geringere Reaktionszeit bei höheren Ausbeuten erreicht werden.

Tab. 9 Ausbeuten an P1 bei 9.9 mL/min.

Temp. / °C	E1 / %	1 / %	2 / %	3 / %	4 / %	5 / %
100	2	7	1	4	0	1
120	4	8	2	6	1	3
140	10	15	9	12	1	7
160	23	61	16	32	1	17

Tab. 10 Ausbeuten an P1 bei 5.0 mL/min.

Temp. / °C	E1 / %	1 / %	2 / %	3 / %	4 / %	5 / %
100	5	14	2	10	0	5
120	10	21	8	12	1	7
140	46	40	25	33	1	17
160	82	82	67	59	5	46

3. Ergebnisse und Diskussion

Betrachtet man nun die Kurven für die Oxidation von 2-Pentanol und 3-Pentanol, so ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Oxidation von 2-Butanol.

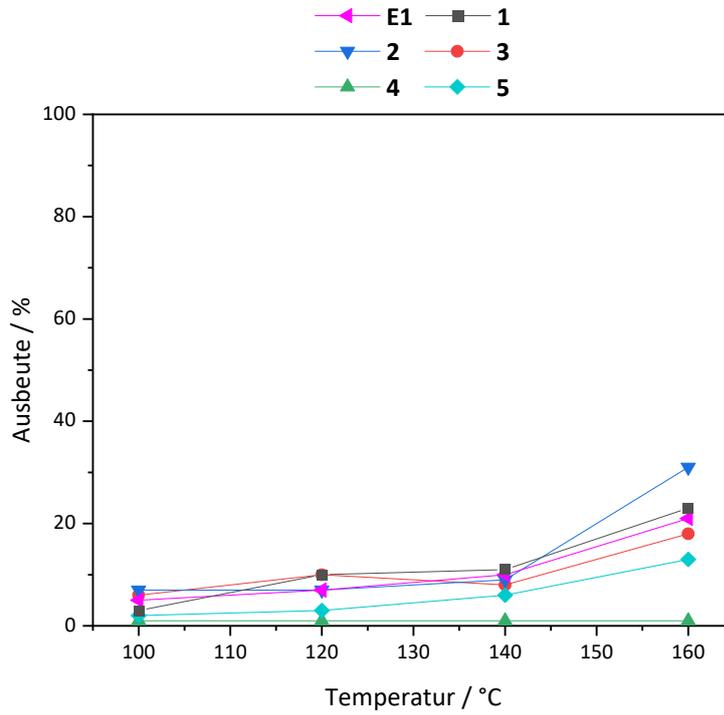


Abb. 31 Ausbeuten an **P2** mit verschiedenen Katalysatoren bei 9.9 mL/min.

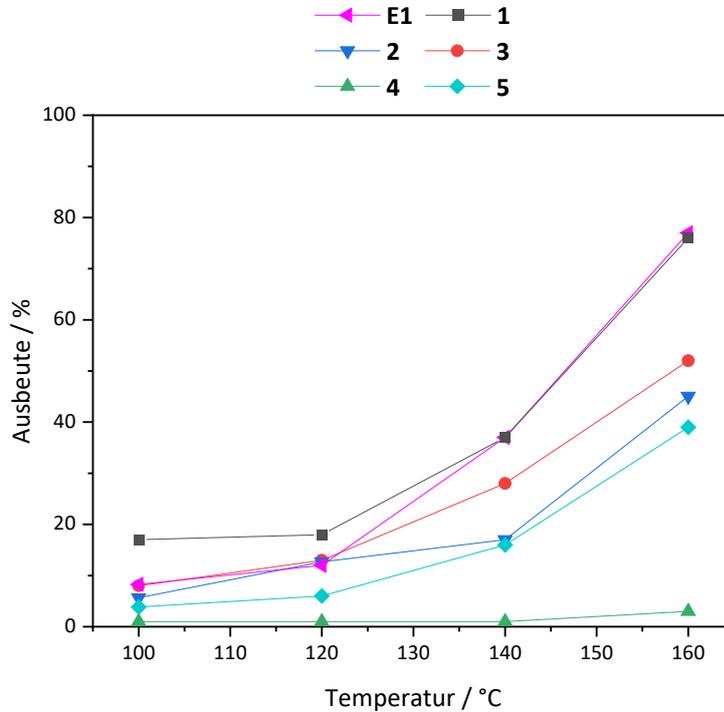


Abb. 32 Ausbeuten an **P2** mit verschiedenen Katalysatoren bei 5.0 mL/min.

3. Ergebnisse und Diskussion

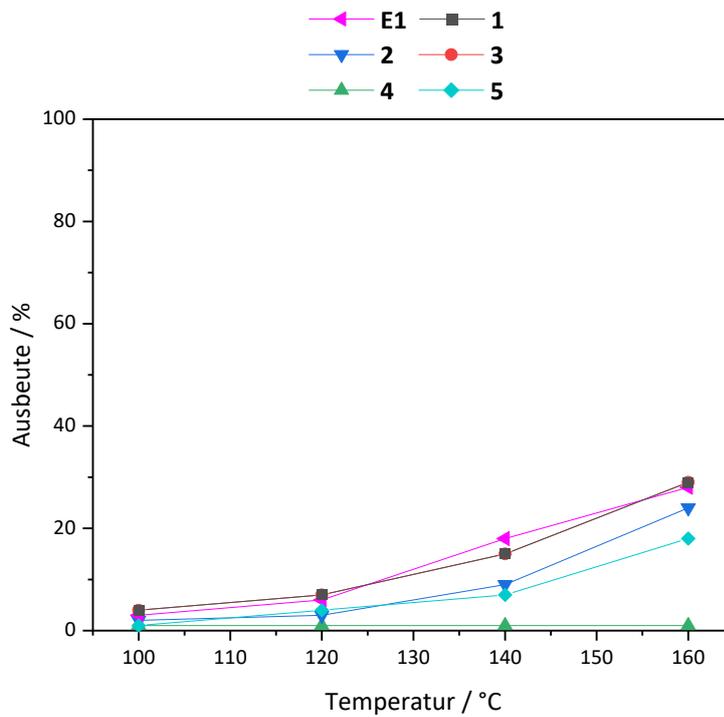


Abb. 33 Ausbeuten an **P3** mit verschiedenen Katalysatoren bei 9.9 mL/min.

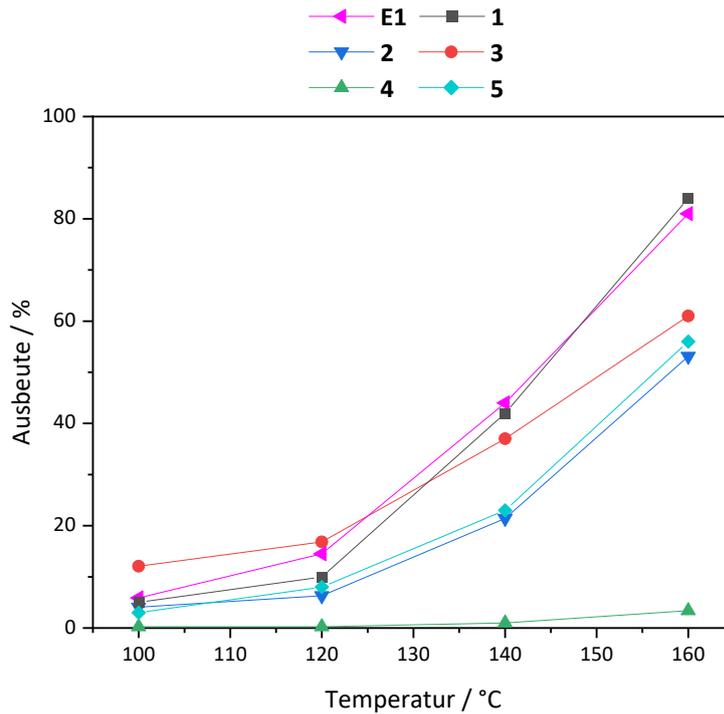


Abb. 34 Ausbeuten an **P3** mit verschiedenen Katalysatoren bei 5.0 mL/min.

Zu erkennen ist, dass die Tendenzen der Ausbeuten bei allen drei Oxidationsreaktionen im wässrigen Medium identisch sind. Es gibt ein paar Abweichungen in den Werten, was aber auch auf die Genauigkeit der Integration im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zurückgeführt werden kann. So zeigt sich, dass sich vor allem der Katalysator **1** eignet, um in weiteren Versuchen mit

verschiedenen Substraten erprobt zu werden. Katalysator **1** wurde gewählt, da dieser keine Protonen als Gegenionen besitzt, welche sich positiv auf die Reaktivität auswirken. Bei den Oxidationen in organischen Lösungsmitteln sollten die gegenionenausgetauschten Polyoxometallate verwendet werden, da nur diese in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

3.2.2.2 Aufbau B

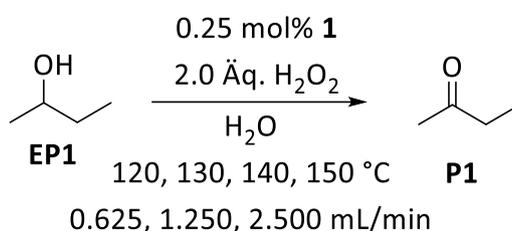
Im Anschluss an diese Versuche wurde der Rohrreaktor etwas umgebaut. Hierbei wurden die Rohre mit einem Außendurchmesser von 1/4 Zoll auf 1/16 Zoll verkleinert, um vor allem den Verbrauch an Katalysator zu verringern. Ebenfalls wurde der GC-Ofen durch ein Ölbad, welches temperiert werden kann, ersetzt, um die Wärmeübertragung auf das Rohr und somit auf das Reaktionsgemisch zu verbessern. Mit diesem Aufbau B wurden erneut die Oxidationen im wässrigen Milieu durchgeführt, um die Ergebnisse, mit denen aus Aufbau A vergleichen zu können.

Der Hauptunterschied von Aufbau B im Vergleich zum Aufbau A ist der verkleinerte Rohrdurchmesser. Das Volumen reduziert sich von 93.6 mL auf 3.62 mL was zu kürzeren Reaktionszeiten führt. Dies hat zur Folge, dass bei den Untersuchungen im Aufbau B geringere Durchflussraten von 0.625, 1.250 und 2.500 mL/min gewählt wurden. Bei einer Durchflussrate von 1.250 mL/min beträgt die Verweilzeit 2.90 min. Entsprechend halbiert bzw. verdoppelt sich die Verweilzeit bei 2.500 und 0.625 mL/min. Durch das geringere Volumen kann auch die Menge an Reaktionslösung verringert werden. Ursprünglich wurde für Aufbau A bei den gewählten Bedingungen ein Lösungsmittelvolumen von 800 mL benötigt. Für Aufbau B und eine variierte Reaktionsführung wird ein Volumen von 350 mL benötigt, was einem Faktor von 70 im Vergleich zu den Batch-Versuchen entspricht. Somit werden nur noch 70 mmol an Substrat und 140 mmol an Wasserstoffperoxid benötigt. Des Weiteren wurde nur Katalysator **1** für weitere Untersuchungen verwendet, da dieser am vielversprechendsten ist im Hinblick auf den Gegenionenaustausch und spätere Reaktionen in organischen Lösungsmitteln. Dies führt zu einer Einwaage von **1** von 561 mg.

Die Reaktionsführung sollte durch diese kurzen Reaktionszeiten, wie schon erwähnt, ebenfalls variiert werden. Dafür wurde das Reaktionsgemisch bis zum Erreichen einer konstanten Temperatur durch den Rohrreaktor geleitet. Im konstanten Betrieb wurde dann zunächst über einen Zeitraum von ca. 3 h und 20 min das Produktgemisch aufgefangen. Am Ende dieses

Durchlaufes wurde aus der Produktmischung eine Probe entnommen. Dadurch wurde der Einfluss von kleinen Schwankungen der Temperatur verringert. Die Produktmischung nach dem ersten Durchlauf wurde daraufhin die Eduktmischung des zweiten Durchlaufes. Das bedeutet, dass der Rohrreaktor mit dieser Reaktionsmischung bei der eingestellten Temperatur gespült wurde, bis wiederum eine konstante Temperatur vorlag und das gesamte Rohr mit dem neuen Reaktionsgemisch gefüllt war. Dies dauerte etwa 20 min. Anschließend wurde das Produktgemisch für den zweiten Durchlauf für etwa 2 h aufgefangen, um danach eine weitere Probe zu entnehmen. Dann wurde erneut das Produktgemisch des zweiten Durchlaufes als Eduktgemisch für den dritten Durchlauf eingesetzt und die Anlage wurde wieder gespült und auf eine konstante Temperatur gebracht. Danach wurde das Reaktionsgemisch für einen dritten Durchlauf durch den Reaktor geleitet, wobei die Produktmischung für ca. eine halbe Stunde aufgefangen wurde. Die immer kleiner werdenden Intervalle, in denen die Proben gesammelt wurden, ergaben sich dabei aus den immer kleiner werdenden Volumina der verschiedenen Durchläufe. Die Verweilzeiten werden für den ersten Durchlauf bei einer Durchflussrate von 1.250 mL/min als 2.90 min angenommen. Beim zweiten Durchlauf beträgt dann die Reaktionszeit 5.80 min und für den dritten Durchlauf 8.70 min. Für die Durchflussraten 0.625 mL/min verdoppeln und für 2.500 mL/min halbieren sich die Reaktionszeiten entsprechend. Gleiches gilt für die Dauer der verschiedenen Durchläufe und die Dauer des Spülens zwischen den Durchläufen. Diese verdoppeln bzw. halbieren sich ebenfalls.

Zuerst sollte für die neue Reaktionsführung die Oxidation von 2-Butanol genauer untersucht werden, um dann mit optimierten Bedingungen weitere Substrate zu oxidieren. Dabei wurde zuerst die Durchflussrate variiert und in späteren Versuchen die Temperatur.



Schema 27 Oxidation von 2-Butanol bei verschiedenen Durchflussraten und Temperaturen.

In Tabelle 11 ist zu sehen, wie zunächst die Durchflussraten bei gleichbleibender Temperatur variiert werden.

Tab. 11 Oxidation zu **P1** im Rohrreaktor (Aufbau B) mittels Katalysator **1** bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten.

Eintrag	Durchflussrate / mL/min	Verweilzeit / min	Ausbeute / %
1	2.500	1.45	31
2	2.500	2.90	50
3	2.500	4.35	60
4	1.250	2.90	50
5	1.250	5.80	73
6	1.250	8.70	81
7	0.625	5.80	73
8	0.625	11.6	87
9	0.625	17.4	87

Auffällig dabei ist, dass die Ausbeute des Eintrags 2 mit der Ausbeute bei Eintrag 4 übereinstimmt. Dies gilt auch für den Eintrag 5 und 7. Zwar sind die Durchflussraten unterschiedlich aber die Verweilzeiten, die sich durch die verschiedenen Durchläufe ergeben, sind identisch. Werden diese Werte graphisch aufgetragen, ist dies deutlicher zu erkennen (siehe Abbildung 35).

3. Ergebnisse und Diskussion

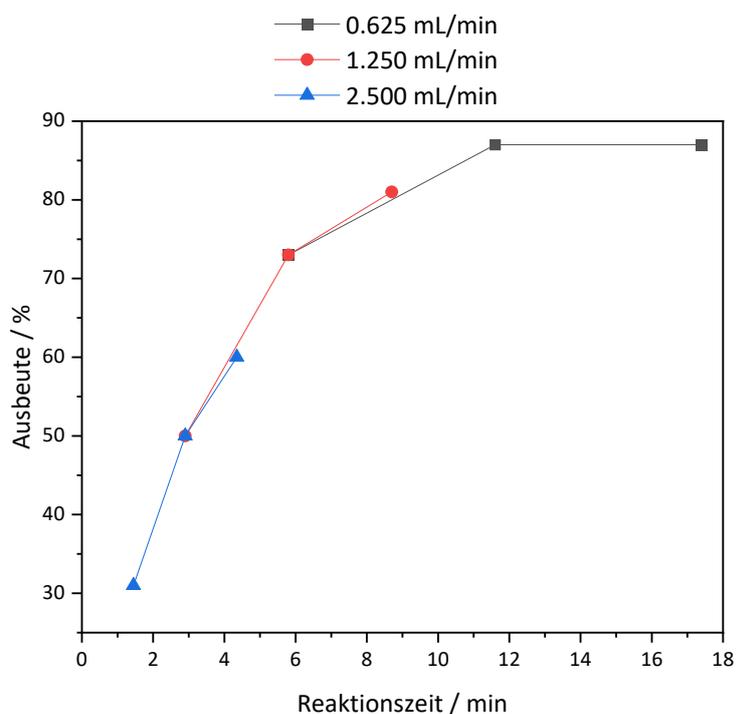


Abb. 35 Ausbeuten an **P1** mit **1** bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten.

Eine weitere Beobachtung hierbei ist, dass bei einer Durchflussrate von 0.625 mL/min, zwischen dem zweiten und dritten Durchlauf, keine Ausbeutesteigerung festgestellt werden kann. Daraus ergibt sich die Frage, ob der Katalysator an Aktivität verliert oder ob das Wasserstoffperoxid bereits vollständig verbraucht ist. Hierfür wurde zunächst die Blindprobe untersucht. Dabei wurde die Reaktion nochmals durchgeführt. Dieses Mal jedoch ohne Katalysator (Tabelle 12).

Tab. 12 Ausbeuten an **P1** ohne Katalysator mit Wasserstoffperoxid bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten.

Eintrag	Durchflussrate / mL/min	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	2.500	1.45	3
2	2.500	2.90	7
3	2.500	4.35	10
4	1.250	2.90	11
5	1.250	5.80	20
6	1.250	8.70	26

3. Ergebnisse und Diskussion

7	0.625	5.80	21
8	0.625	11.6	35
9	0.625	17.4	35

Auch bei der Blindreaktion findet bei 0.625 mL/min nach dem zweiten Durchlauf keine Ausbeutesteigerung mehr statt. Dies bedeutet, dass das Wasserstoffperoxid bereits vollständig verbraucht wurde. Bei genauem Vergleichen der Tabellen 11 und 12 fällt auch auf, dass die Ausbeutesteigerung in Tabelle 11 zwischen Eintrag 5 und 6 (8 %) in etwa der Ausbeutesteigerung in Tabelle 12 zwischen Eintrag 5 und 6 (6 %) entspricht. Dies bedeutet, dass der Katalysator an Aktivität verliert und nicht mehr Ausbeute liefert als die zugrundeliegende Blindreaktion. Um zu überprüfen, ob der Katalysator an Aktivität verliert oder das Wasserstoffperoxid der begrenzende Faktor ist, sollte ein weiteres Experiment unternommen werden. Hierfür wurden nach jedem Durchlauf zwei Äquivalente Wasserstoffperoxid zur Reaktionslösung hinzugegeben. Dadurch kann sichergestellt werden, dass immer genug Wasserstoffperoxid vorhanden ist, um die Ausbeute weiter zu steigern. Eine eventuell vorhandene Begrenzung in der Ausbeute wäre somit auf den Katalysator zurückzuführen. Die beiden Äquivalente Wasserstoffperoxid berechnen sich aus der Dauer des Durchlaufes, d.h. wie lange die Reaktionslösung aufgefangen wurde, multipliziert mit der Durchflussrate. Anschließend kann durch Berücksichtigung der Konzentration die Stoffmenge berechnet werden, welche an Wasserstoffperoxid hinzugegeben werden muss. Bei der Rechnung wird dabei das Volumen des Substrates und des Wasserstoffperoxids vernachlässigt, sodass die Ausgangskonzentration 0.20 mol/L beträgt. In Tabelle 13 sind dabei die Ergebnisse der verschiedenen Durchläufe dargestellt.

Tab. 13 Ausbeuten an **P1** durch **1** bei 150 °C und 1.250 mL/min und die zugegebene Menge an Wasserstoffperoxid vor jedem der Durchläufe.

Eintrag	Stoffmenge H ₂ O ₂ / mmol	Ausbeute / %
1	140	50
2	98	77
3	69	90

Vergleicht man nun die Einträge 4-6 aus Tabelle 11 mit Tabelle 13, so stellt man fest, dass nach einem Überangebot an Wasserstoffperoxid die Ausbeute nach dem dritten Durchlauf um 9 % höher ist. Diese Steigerung ist nur unwesentlich höher als die der Blindreaktion mit 6 % (Tabelle 12 Differenz Eintrag 5-6). Somit deutet es darauf hin, dass die Ausbeute durch den Katalysator begrenzt und der Katalysator somit nicht mehr aktiv ist. Bei einer graphischen Auftragung wird dieser Unterschied nochmal deutlicher (Abbildung 36).

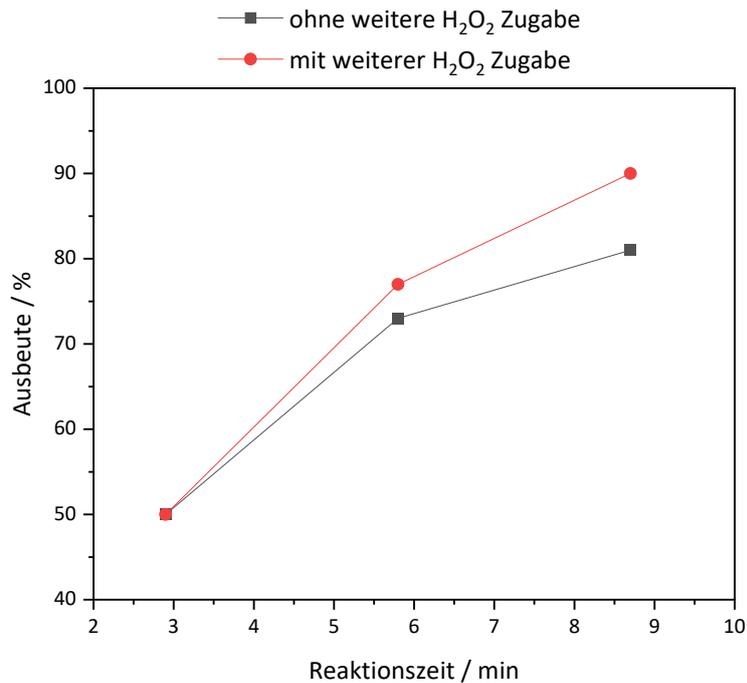


Abb. 36 Vergleich der Ausbeuten an **P1** mit **1** bei 150 °C: Zugabe von H₂O₂ nach jedem Durchlauf und ohne Zugabe.

Zu beachten ist dabei, dass zu jederzeit ein starker Überschuss an Wasserstoffperoxid vorhanden ist, sodass die Ausbeuten der Blindreaktion in diesem Versuch größer sein wird als in Tabelle 12 dargestellt. Somit kann geschlussfolgert werden, dass der Katalysator an Aktivität verliert und eine Erhöhung der Wasserstoffperoxid Konzentration keinen Vorteil mit sich bringt. Durch diese Ergebnisse wird für weitere Versuche die Durchflussrate von 1.250 mL/min verwendet, da man sich, wie in Abbildung 35 zu sehen ist, auf einer Kurve bewegt, die auch zum Teil Rückschlüsse auf die schnellere und die langsamere Reaktionszeit zulässt. Des Weiteren ist die Aussagekraft einer kürzeren Reaktionszeit geringer, während bei einer längeren Reaktionszeit der Katalysator schneller deaktiviert wird.

Daraufhin wurde die Reaktion zu **P1** mit dem Katalysator **1** mit einer Durchflussrate von 1.250 mL/min bei verschiedenen Temperaturen weiter untersucht. Im Vergleich zu den verschiedenen Durchflussraten wurde für jeden Versuch nur die Temperatur variiert. Jeder Versuch durchläuft dreimal den Reaktor (Abbildung 37).

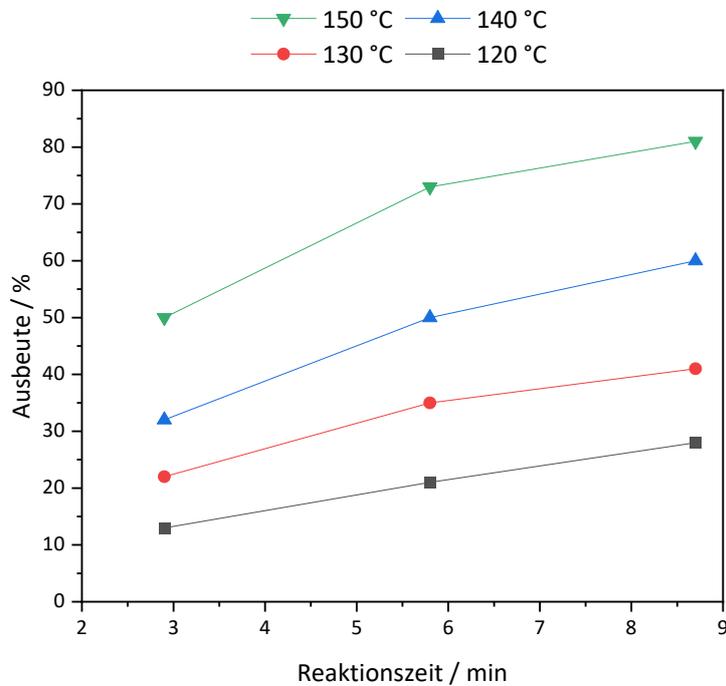


Abb. 37 Ausbeuten an **P1** mit Katalysator **1** bei verschiedenen Temperaturen und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.

Wie erwartet, liefert eine Temperatur von 150 °C im Vergleich zu den anderen Temperaturen die höchste Ausbeute an **P1**. Zieht man zu diesen Beobachtungen die Blindproben hinzu, fällt auf, dass bei 150 °C ein deutlicher Sprung bei der Ausbeute an **P1** vorzufinden ist (Abbildung 38).

3. Ergebnisse und Diskussion

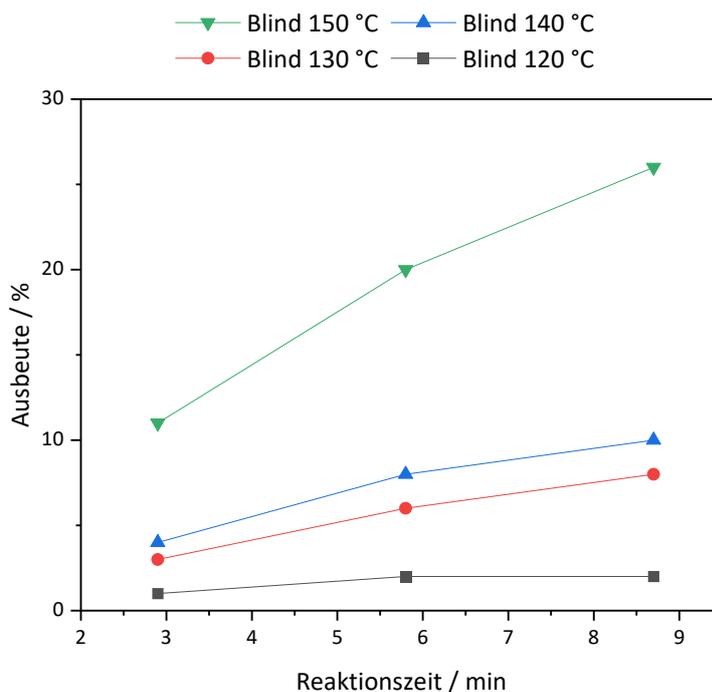
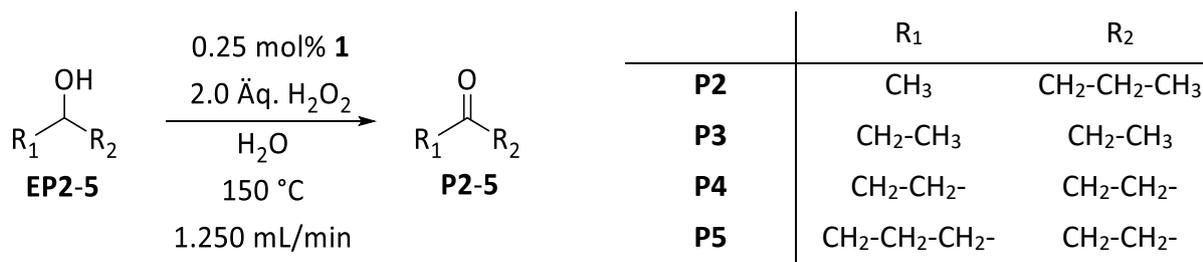


Abb. 38 Ausbeuten an **P1** ohne Katalysator bei verschiedenen Temperaturen und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.

Im Anschluss sollten weitere wasserlösliche Substrate bei 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min untersucht werden. Hierfür dienen wie schon bei Aufbau A sowohl 2-Pentanol und 3-Pentanol, als auch Cyclopentanol und Cyclohexanol als Substrate. Die allgemeinen Reaktionsbedingungen sind in Schema 28 dargestellt.



Schema 28 Oxidation verschiedener Substrate bei 150 °C und 1.250 mL/min mittels Katalysator **1**.

Wie in Tabelle 14 dargestellt, liegen die Ausbeuten der hier untersuchten Substrate alle in einem Bereich von 70 bis 75 %. Lediglich das Cyclohexanol liefert eine höhere Ausbeute als die restlichen Substrate.

Tab. 14 Ausbeuten an **P2-P5** mit Katalysator **1** bei einer Durchflussrate von 1.250 mL/min und einer Temperatur von 150 °C.

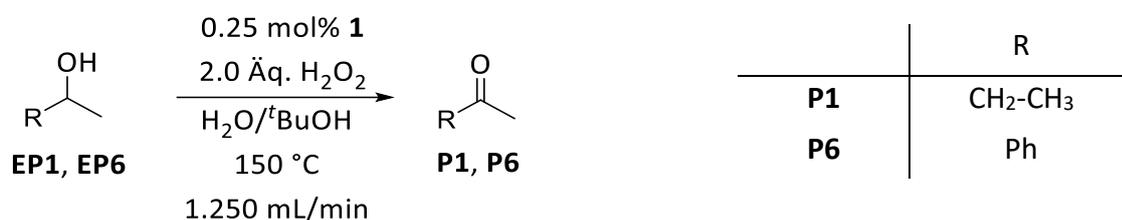
Eintrag	Produkt	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	P2	2.90	44
2	P2	5.80	64
3	P2	8.70	71
4	P3	2.90	48
5	P3	5.80	71
6	P3	8.70	77
7	P4	2.90	50
8	P4	5.80	73
9	P4	8.70	75
10	P5	2.90	64
11	P5	5.80	85
12	P5	8.70	89

Alles in allem können wasserlösliche Alkohole in einer reinen wässrigen Lösung mit guten Ausbeuten in einer Minutenzeitskala oxidiert werden, was im Vergleich zu den Batch-Versuchen eine deutliche Steigerung darstellt. Im Folgenden wird nur noch der Aufbau B für weitere Untersuchungen in der Anlage verwendet, da dieser ressourcenschonender ist.

3.2.3 Rohrreaktor-Versuche: wässrig/organische Reaktionslösung

Da die Auswahl an Substraten in einer rein wässrigen Lösung begrenzt ist, sollte von der rein wässrigen zu einer wässrig/organischen Lösung übergegangen werden. Dabei wurde ein Teil des Wassers durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt. Es musste beachtet werden, dass sich dieses Lösungsmittel mit Wasser mischt, damit eine 2-Phasen-Reaktion ausgeschlossen wird. Dies ist wichtig, da sich ein 2-Phasen-Gemisch mit der hier eingesetzten Pumpe nicht fördern lässt (es würde in der Eduktvorlage zu einer Phasentrennung kommen). Des Weiteren durfte das Lösungsmittel nicht reagieren, d.h. es sollte nicht oxidiert werden können (unter den hier verwendeten Bedingungen). Hierzu wurde das Lösungsmittel *tert*-Butanol verwendet. In Schema 29 ist die allgemeine Reaktion dargestellt. Dabei wurde die Reaktivität

zunächst wieder an der Oxidation von 2-Butanol getestet und anschließend auf das Substrat 1-Phenylethanol übertragen.



Schema 29 Oxidation zu **P1** und **P6** bei 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min in einem Wasser/*tert*-Butanol Gemisch.

Zunächst stellt sich bei einem solchen Gemisch die Frage, in welchem Verhältnis die Lösungsmittel zueinander verwendet werden sollten. Hierbei kommt es auf die Löslichkeit sowohl des Katalysators als auch des Substrates an. Diese Löslichkeitsversuche zeigten, dass entweder das Verhältnis Wasser/*tert*-Butanol von 3/2 oder von 2/3 verwendet werden kann. Zur genaueren Untersuchung wurde dazu je ein Versuch in diesen Lösungsmittelgemischen zur Oxidation von 2-Butanol durchgeführt. Jene sind in Tabelle 15 dargestellt, wobei die Temperatur und die Durchflussrate konstant gehalten wurden.

Tab. 15 Einfluss der Lösungsmittelverhältnisse bei der Oxidation zu **P1** bei 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min mit **1**.

Eintrag	H ₂ O/ <i>t</i> BuOH	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	2/3	2.90	44
2	2/3	5.80	61
3	2/3	8.70	69
4	3/2	2.90	50
5	3/2	5.80	61
6	3/2	8.70	65

Beide Lösungsmittelverhältnisse führen zu ähnlichen Ergebnissen. Daher wurde entschieden mit dem Verhältnis von 3/2 weiter zu arbeiten, da hierbei mehr Wasser und weniger organisches Lösungsmittel verwendet werden muss. Des Weiteren sollte der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion nochmals bei diesem Lösungsmittelgemisch untersucht werden.

In Tabelle 16 ist der Einfluss auf die Ausbeute bei einer Temperatur von 140 °C im Vergleich zu 150 °C dargestellt.

Tab. 16 Vergleich der Temperaturen bei der Oxidation zu **P1** bei einer Durchflussrate von 1.250 mL/min mit **1**.

Eintrag	Temperatur / °C	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	150	2.90	50
2	150	5.80	61
3	150	8.70	65
4	140	2.90	39
5	140	5.80	71
6	140	8.70	88

Auffällig hierbei ist, dass bei einer Temperatur von 140 °C nach dem ersten Durchlauf, also nach 2.90 min die Ausbeute geringer ist als bei 150 °C. Vergleicht man nun die Einträge 2 und 5 miteinander, ist zu erkennen, dass nach dem zweiten Durchlauf die Ausbeute an **P1** bei 140 °C größer ist als bei 150 °C. Zwischen Eintrag 3 und 6 wird der Unterschied noch deutlicher. Während die Ausbeute bei 140 °C weiter zunimmt, stagniert sie fast bei einer Temperatur von 150 °C. Dieses Stagnieren konnte bereits in einer rein wässrigen Lösung festgestellt werden und kommt aus dem Verbrauch des Wasserstoffperoxids und der Deaktivierung des Katalysators. Beides tritt in diesem Lösungsmittelgemisch bei 140 °C nicht so stark auf, sodass die Reaktion weiterlaufen kann. Ein Blick auf die Blindreaktion der Versuche zeigt, dass hier, wie zu erwarten, bei einer höheren Temperatur eine höhere Ausbeute von **P1** detektiert werden kann (Tabelle 17).

Tab. 17 Blindreaktionen der Oxidation zu **P1** bei verschiedenen Temperaturen mit einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.

Eintrag	Temperatur / °C	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	150	2.90	4
2	150	5.80	7
3	150	8.70	10
4	140	2.90	2
5	140	5.80	4
6	140	8.70	5

Sowohl bei 150 °C als auch bei 140 °C läuft die Reaktion auch nach dem dritten Durchgang in gleichem Maße ab. Daher kann daraus geschlossen werden, dass noch genug Wasserstoffperoxid nach dem dritten bzw. für den dritten Durchlauf vorhanden ist. Dies bedeutet, dass die geringere Aktivität bei 150 °C für diesen Versuch aus der Deaktivierung des Katalysators **1** herrührt. Das heißt, dass in diesem Lösungsmittelgemisch eine geringere Temperatur für die Reaktion von Vorteil ist. Nun stellt sich die Frage, ob dies auch bei anderen Substraten der Fall ist. Hierfür wurde die Reaktion von 1-Phenylethanol zu Acetophenon (**P6**) untersucht. Es wurde wieder das Lösungsmittelgemisch Wasser/*tert*-Butanol von 3/2 verwendet und die Temperatur variiert. Die genauere Darstellung ist in Tabelle 18 ersichtlich.

Tab. 18 Ausbeuten an **P6** mit **1** bei 140 und 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.

Eintrag	Temperatur / °C	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	150	2.90	29
2	150	5.80	47
3	150	8.70	58
4	140	2.90	47
5	140	5.80	71
6	140	8.70	78

Im Gegensatz zur Oxidation von 2-Butanol liefert hier bereits der erste Durchlauf bei 140 °C eine höhere Ausbeute als bei 150 °C. Jedoch stagniert hier wiederum die Ausbeute zwischen dem zweiten und dritten Durchlauf. Das könnte damit zusammenhängen, dass die Reaktion von 1-Phenylethanol langsamer ist als die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff. Ein Blick auf die Ergebnisse im stationären Betrieb zeigt, dass bei dem Einsatz von 0.25 mol% Katalysator höhere Ausbeuten erreicht werden als mit 0.50 mol%. Beim Wasserstoffperoxid ist das ähnlich. Die Ausbeuten bei der Verwendung von 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid sind höher als die Ausbeuten mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid (Abbildung 39).

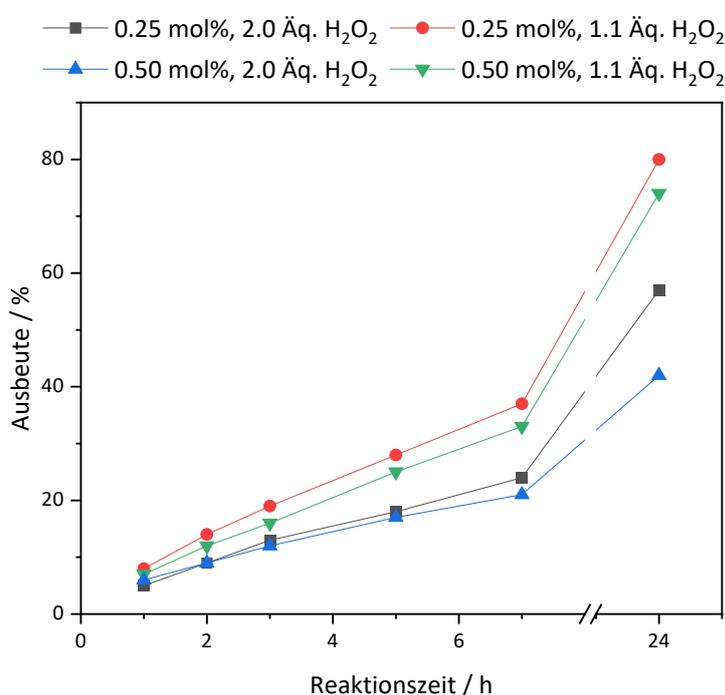


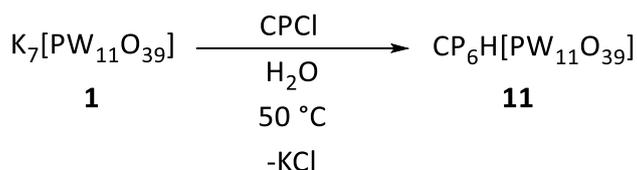
Abb. 39 Ausbeuten an **P6** im Batch mit verschiedenen Konzentrationen an **1** und H₂O₂.

Diese Beobachtung spricht dafür, dass mit mehr Katalysator **1** und mehr Wasserstoffperoxid die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit sich selbst (die Zersetzung) eher stattfindet als die Reaktion von 1-Phenylethanol zu Acetophenon (**P6**). Des Weiteren ist auch die Wahrscheinlichkeit der Deaktivierung von Wasserstoffperoxid wahrscheinlicher, je mehr Wasserstoffperoxid in der Reaktion vorhanden ist. Daher ist die geringere Temperatur besser für die Oxidation geeignet. Jedoch wurde hier im Vergleich zur Oxidation von 2-Butanol mehr des Wasserstoffperoxids aufgebraucht und die Ausbeuten nehmen zwischen dem zweiten und dritten Durchlauf nicht mehr so stark zu. Somit ist es für dieses Lösungsmittelgemisch besser

eine etwas geringere Temperatur in der Anlage zu verwirklichen, um die Nebenreaktion von Wasserstoffperoxid zu verringern und die thermische Belastung des Katalysators **1** zu verringern.

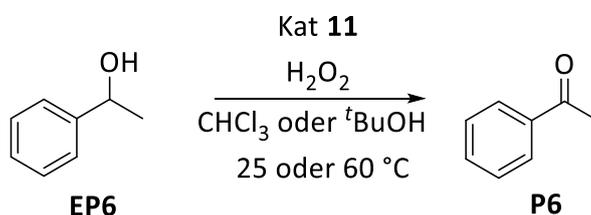
3.2.4 Rohrreaktor-Versuche: organische Reaktionslösung

Wie in Kap. 3.2.3 gezeigt wurde, kann die Ausbeute erhöht werden, wenn ein Teil des Wassers durch ein Teil organisches Lösungsmittel ersetzt wird. Daher sollte versucht werden, dass Wasser vollständig (bis auf das wässrige Wasserstoffperoxid) durch ein organisches Lösungsmittel bzw. ein Lösungsmittelgemisch zu ersetzen. Hierbei kann auch das Substratspektrum vergrößert werden. Dabei muss sich das Lösungsmittel mit Wasser mischen, da weiterhin wässriges Wasserstoffperoxid eingesetzt werden sollte. Außerdem durfte unter den hier verwendeten Bedingungen das Lösungsmittel nicht oxidiert werden. Die Wahl des Lösungsmittels war nicht das einzige Problem, welches bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln auftrat. So musste der Katalysator so variiert werden, dass er ebenfalls in dem verwendeten Lösungsmittel löslich war. Da der Grundbaustein des Katalysators erhalten bleiben sollte, kommt nur ein Ionenaustausch in Frage (siehe Kap. 3.1.6-3.1.8). Als Gegenionen für Katalysen mittels Polyoxometallaten gab es schon früh einige Beispiele in der Literatur [62,65,79]. Dabei wurde bereits 1988 der Einfluss von verschiedenen Gegenionen auf die Katalyse untersucht [65]. Daraus ist zu entnehmen, dass Cetylpyridiniumkationen geeignete Gegenionen sind, da diese eine gute Phasentransferleistung besitzen. Bei tertiären Ammoniumsalzen wird mindestens eine lange Alkylkette benötigt, um eine hohe Ausbeute bei Oxidationsreaktionen zu erzielen. Aus diesem Grund wurden die zuvor synthetisierten Katalysatoren **6-10** nicht genauer bezüglich ihrer Reaktivität untersucht. Von größerem Interesse sind hier die Katalysatoren **11-15** welche Cetylpyridiniumkationen als Gegenionen besitzen (Kap. 3.1.7). Unter Beachtung der Ergebnisse aus Kap. 3.3 wurden hier auch nicht alle Katalysatoren auf ihre Aktivität untersucht, sondern lediglich der Katalysator **11**. Im folgenden Schema ist die Synthese dieses Katalysators nochmals dargestellt.



Schema 30 Synthese von **11** ausgehend von **1** [64].

Üblicherweise werden der Keggin-Typ **E1** oder das Venturrello-Ishii-Anion **E13** verwendet um die Kationen auszutauschen [65,125–127]. In diesem Ansatz wurde zunächst das Gegenion der Keggin-Defektstruktur **1** ausgetauscht. Durch diesen Schritt war der Katalysator nun in Chloroform löslich und wurde zunächst im Batch-Versuch getestet, um ihn dort mit den Ergebnissen aus den wässrigen/organischen Lösungsmitteln zu vergleichen. Ein Blick in die Literatur zeigt auch, dass Chloroform das Lösungsmittel der Wahl ist, wenn es um die Epoxidierung geht. Bei Alkoholen jedoch erweist sich *tert*-Butanol als besseres Lösungsmittel [65]. Hier sollten beide Systeme getestet werden, um herauszufinden, welcher Ansatz im Rohrreaktor weiterverfolgt werden sollte. Dieses Vorgehen wurde an dem Substrat 1-Phenylethanol erprobt. In Schema 31 sind die allgemeinen Reaktionsbedingungen dargestellt.



Schema 31 Oxidation zu **P6** durch Katalysator **11** bei verschiedenen Bedingungen.

In diesen Untersuchungen wurde sowohl die Menge an Katalysator als auch an Wasserstoffperoxid variiert, um den Einfluss dieser Komponenten auf die Ausbeute besser zu verstehen. Des Weiteren wird auch die Temperatur variiert, um dort ebenfalls einen Eindruck der Reaktivität zu erhalten. Zunächst sollte ein Augenmerk auf die Reaktionen bei 25 °C gelegt werden. Dabei wird die Reaktion mit 0.25 mol% Katalysator durchgeführt und anschließend mit 0.50 mol%. Dabei wird je eine Reaktion mit 2.0 Äq. und mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid untersucht. Dies geschieht je in einem Lösungsmittel, sodass jede Kombination bei jeder Temperatur vertreten ist.

3. Ergebnisse und Diskussion

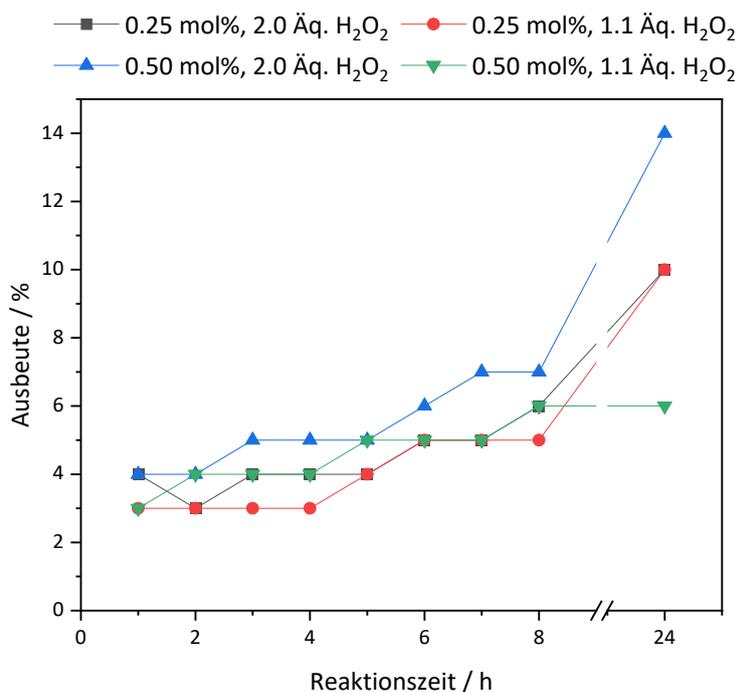


Abb. 40 Ausbeuten an **P6** mit **11** bei 25 °C in Chloroform.

Tab. 19 Ausbeuten an **P6** mit **11** bei 25 °C in *tert*-Butanol.

Eintrag	11 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	1
2	0.25	1.1	0
3	0.50	2.0	2
4	0.50	1.1	1

Deutlich zu erkennen ist, dass die Ausbeuten in Chloroform wesentlich höher sind als die Ausbeuten in *tert*-Butanol. In Abbildung 40 fällt zudem auf, dass bei 0.50 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid die Reaktion nach 8 h bereits zum Erliegen gekommen scheint. Eine zusätzliche Reaktionszeit von 16 h führt zu keiner Erhöhung der Ausbeute, während bei den restlichen drei Katalysen in Chloroform die Reaktion weiterläuft. Dabei ist die Katalyse mit 0.50 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid am aktivsten. In *tert*-Butanol hingegen ist so gut wie keine Aktivität festzustellen. Lediglich nach 24 h mit 0.50 mol% **11** ist unabhängig von der Wasserstoffperoxidmenge eine Ausbeute festzustellen. Nun sollte der Reaktionsverlauf bei 60 °C betrachtet werden (Abbildung 41 und 42).

3. Ergebnisse und Diskussion

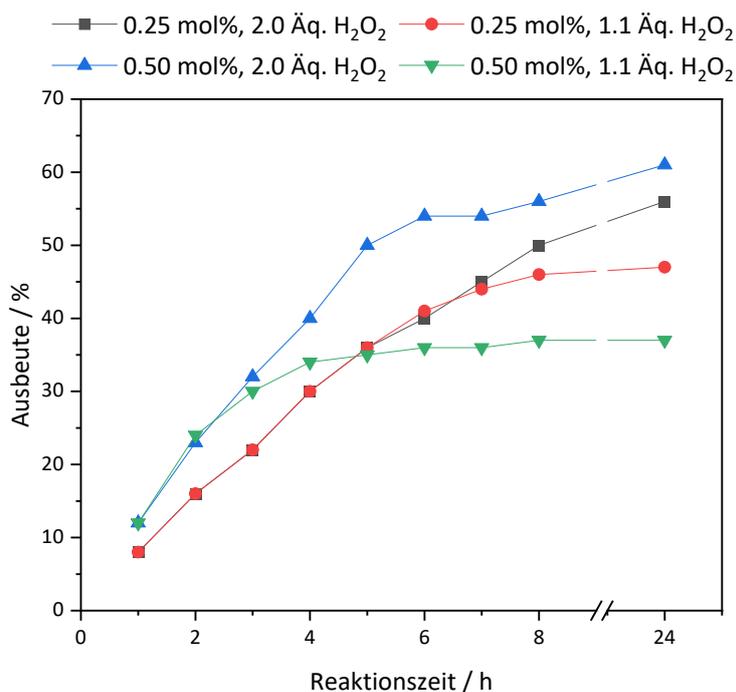


Abb. 41 Ausbeuten an **P6** mit **11** bei 60 °C in Chloroform.

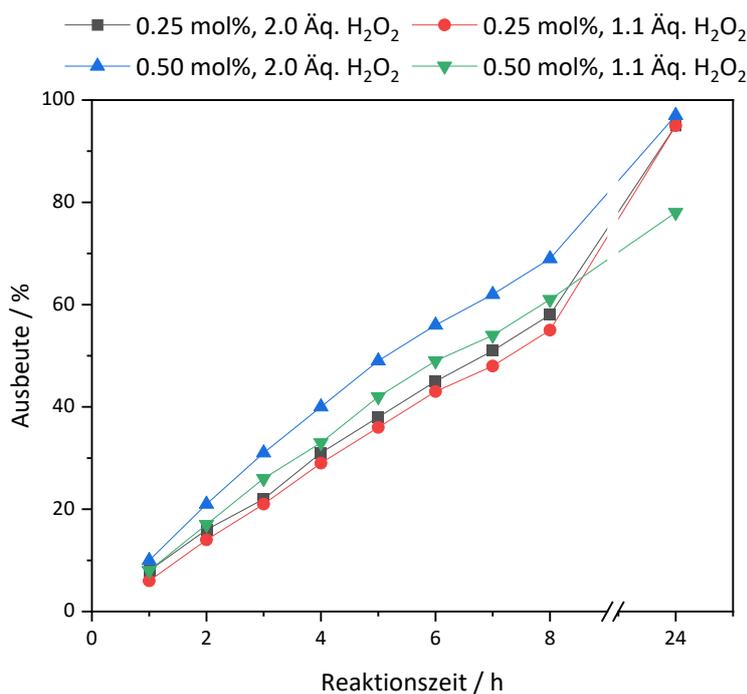


Abb. 42 Ausbeuten an **P6** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

Bei den Umsetzungen mit einer Temperatur von 60 °C ergibt sich ein etwas anderes Bild. Während in Chloroform (Abbildung 41) bei allen Katalysen nach spätestens 8 h die Reaktion fast beendet ist, geht die Reaktion in *tert*-Butanol nach 8 h weiter und erreicht fast

vollständigen Umsatz (Abbildung 42). In den ersten Stunden ist die Katalyse in Chloroform etwas schneller als in *tert*-Butanol, aber das Wasserstoffperoxid scheint auch schneller aufgebraucht zu sein. Ein genauere Blick auf die Verläufe der Kurven zeigt auch, dass die Kombination von 0.50 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid (grüne Kurve) in beiden Lösungsmitteln die geringste Ausbeute liefert. Wobei 0.50 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid (blaue Kurve) vor allem in Chloroform bessere Ausbeuten zeigt als die restlichen Kombinationen. Betrachtet man die Kombinationen mit 0.25 mol% **11** (schwarz und rot), so fällt auf, dass dieser Trend genau umgekehrt ist. Während sich in *tert*-Butanol kaum Unterschiede ergeben, fällt in Chloroform auf, dass sich bei 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid (schwarze Kurve) bessere Ergebnisse beobachten lassen als bei 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid (rote Kurve). Generell hat das Lösungsmittel Chloroform mehr Einfluss auf die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten als das Lösungsmittel *tert*-Butanol.

Um diese Reaktionen nun auf den Rohrreaktor zu übertragen, gibt es allerdings noch ein Problem. Der Katalysator ist zwar in Chloroform löslich, jedoch bildet sich mit der wässrigen Wasserstoffperoxid Lösung eine zweite Phase, was ungünstig für den hier verwendeten Rohrreaktor ist, da dort wenig bis keine Durchmischung stattfindet. In *tert*-Butanol hingegen liegt das Problem genau anders herum vor. Nun löst sich das Wasserstoffperoxid, aber der Katalysator ist dort nur schlecht löslich. Bei höheren Temperaturen wie 60 °C geht zwar etwas mehr Katalysator in Lösung, aber da die Pumpe bei den Rohrreaktor-Versuchen mit einer Lösung bei Raumtemperatur versorgt wird, ist die Gefahr des Verstopfens der Pumpe hoch. Um diese Probleme zu lösen, sollte ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und *tert*-Butanol verwendet werden, welches sowohl den Katalysator als auch das Wasserstoffperoxid lösen kann. Hierzu mussten zunächst wieder Löslichkeitsversuche unternommen werden. Dabei stellte sich heraus, dass das Verhältnis von Chloroform zu *tert*-Butanol mit 3/2 am besten funktioniert, da bei Raumtemperatur alles gelöst in einer Phase vorliegt. Mit diesem Lösungsmittelgemisch wurde die Oxidation von 1-Phenylethanol zu Acetophenon (**P6**) erneut mit allen zuvor verwendeten Katalysator- und Wasserstoffperoxidkombinationen durchgeführt (Abbildung 43 und 44).

3. Ergebnisse und Diskussion

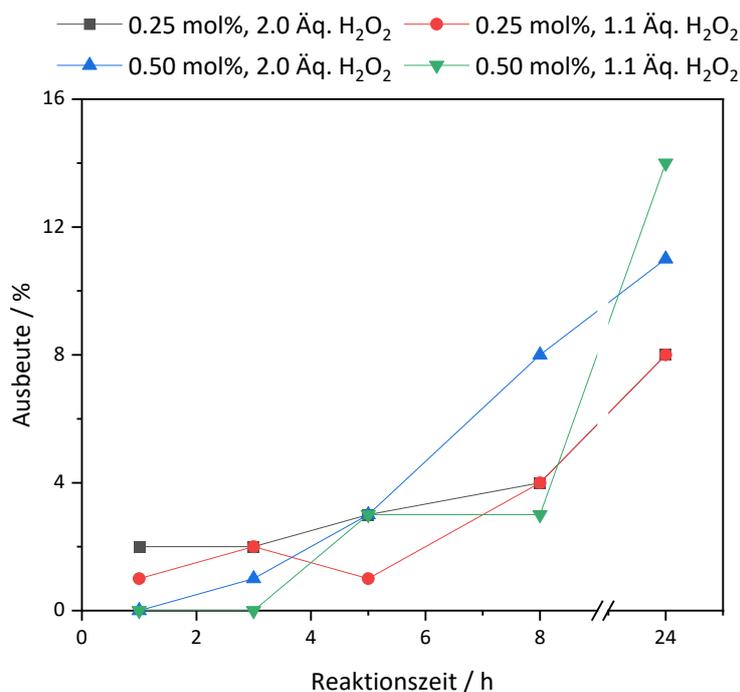


Abb. 43 Ausbeuten an **P6** mit **11** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol (3/2).

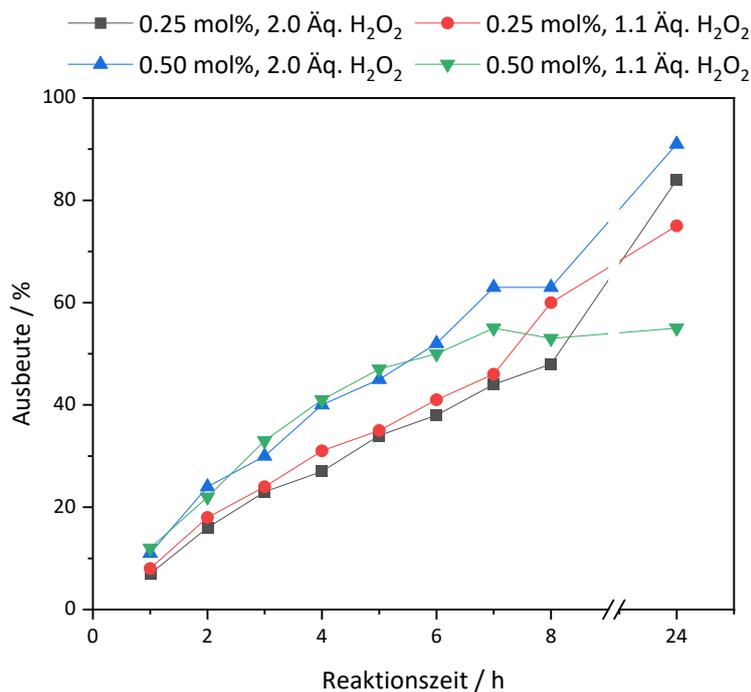


Abb. 44 Ausbeuten an **P6** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol (3/2).

Bei 25 °C im Lösungsmittelgemisch ist im Vergleich zu den reinen Lösungsmitteln zu erkennen, dass die Ausbeuten in die gleiche Richtung gehen wie bei Chloroform. *tert*-Butanol scheint bei 25 °C keinen großen Einfluss zu haben. Vergleicht man nun die Kurven bei 60 °C miteinander,

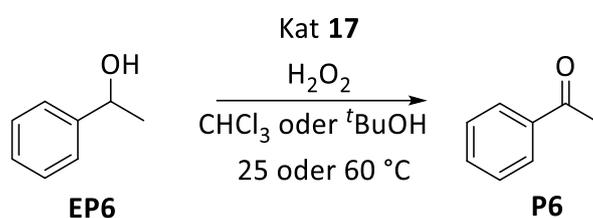
so fällt auf, dass die grüne und die rote Kurve eher dem Verlauf in Chloroform ähneln, als dem in *tert*-Butanol. Zwischen 8 und 24 h nimmt die Ausbeute bei der grünen Kurve, also bei 0.50 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid, nicht zu. In der roten Kurve bei 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid ist dies nicht ganz so ausgeprägt wie in der grünen Kurve. Die Schwankung in Abbildung 44 (rote Kurve) wird auf die Ungenauigkeit der Analysenmethode (GC) zurückgeführt, da diese Schwankung nur 1 % beträgt. Bei einem Blick auf den Verlauf mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid ist zu bemerken, dass beide Katalysen einen ähnlichen Verlauf zu denen in reinem *tert*-Butanol aufweisen. Das *tert*-Butanol im Gemisch hat bei höheren Temperaturen einen größeren Einfluss auf die Reaktivität, wobei die Ausbeuten nach 24 h nicht ganz so hoch sind, wie in reinem *tert*-Butanol.

Basierend auf diesen Ergebnissen sollte nun der Versuch, 1-Phenylethanol zu oxidieren, auf den Rohrreaktor übertragen werden. Hierfür wurde das Verhältnis der Reaktanden und des Katalysators beibehalten und um einen Faktor 70 multipliziert. Beim Ansetzen dieser größeren Ansätze für den Rohrreaktor fiel auf, dass nicht der gesamte Katalysator gelöst vorlag. In kleinen Batch-Versuchen schien es, als wäre alles gelöst. Erst bei einer größeren Menge an Katalysator werden kleinste Mengen ungelöster Katalysator erkennbar. Daher wurde die Menge an Katalysator auf 0.10 mol% reduziert. Die damit durchgeführten Experimente im Rohrreaktor führten jedoch zu keinerlei Ergebnissen, da sich die Reaktionsmischung nicht konstant durch den Rohrreaktor fördern ließ. Es kam immer wieder zu Druckschwankungen im Rohrreaktor, bis keine Flüssigkeit mehr gefördert wurde. D.h. die Pumpe wurde durch den nicht gelösten Katalysator verstopft. Der Feststoff, welcher mit bloßem Auge kaum wahrnehmbar war, reichte dafür aus.

Mit dieser Erkenntnis musste ein weiterer Katalysator bzw. ein anderes Gegenion gefunden werden, um den Katalysator in organischen Lösungsmitteln noch besser löslich zu machen. Zur Lösung hierzu sollte ein Imidazoliumsalz synthetisiert werden, welches als Alkylkette ebenfalls 16 Kohlenstoffatome besitzt. Dafür wurde Imidazol in Anwesenheit eines Überschusses an Base mit 1-Iodoctan umgesetzt, um das Imidazoliumsalz **16** zu erhalten (Kap. 3.1.8). Daraufhin wurden wie in Kap. 3.1.8 die Gegenionen von **1** gegen das Imidazoliumsalz **16** ausgetauscht, um den Katalysator **17** zu erhalten. Dieser Katalysator ist ebenfalls in Chloroform löslich und daher wurden die vorangegangenen Katalysen mit diesem Katalysator

3. Ergebnisse und Diskussion

wiederholt (Schema 32). Zunächst wurden die Reaktionen bei 25 °C in reinem Chloroform, *tert*-Butanol und in einem 3/2 Gemisch der Lösungsmittel im Batch durchgeführt.



Schema 32 Oxidation zu **P6** durch Katalysator **17** bei verschiedenen Bedingungen.

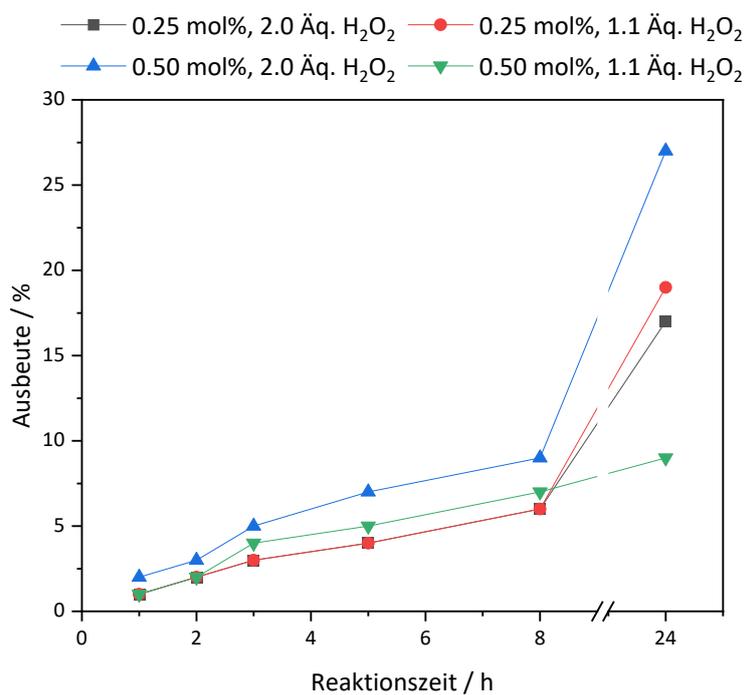


Abb. 45 Ausbeuten an **P6** mit **17** bei 25 °C in Chloroform.

3. Ergebnisse und Diskussion

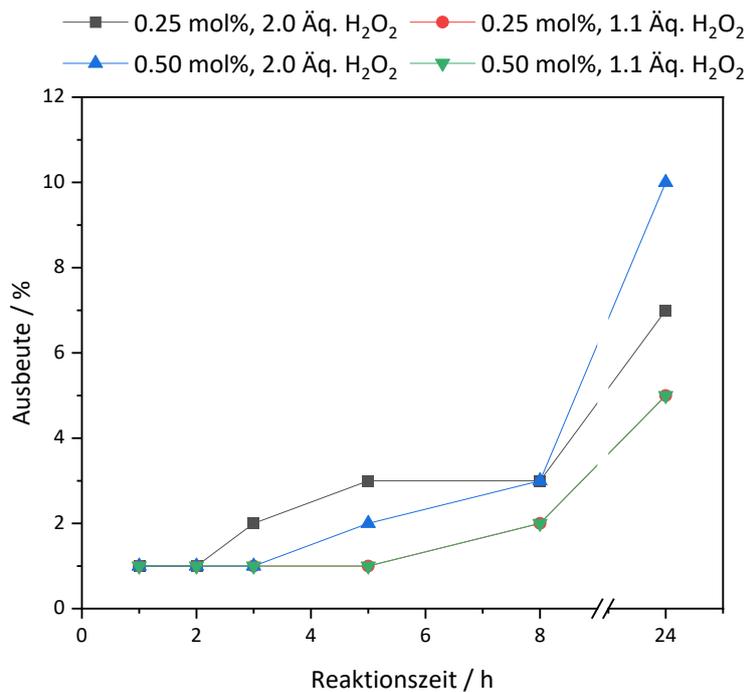


Abb. 46 Ausbeuten an **P6** mit **17** bei 25 °C in *tert*-Butanol.

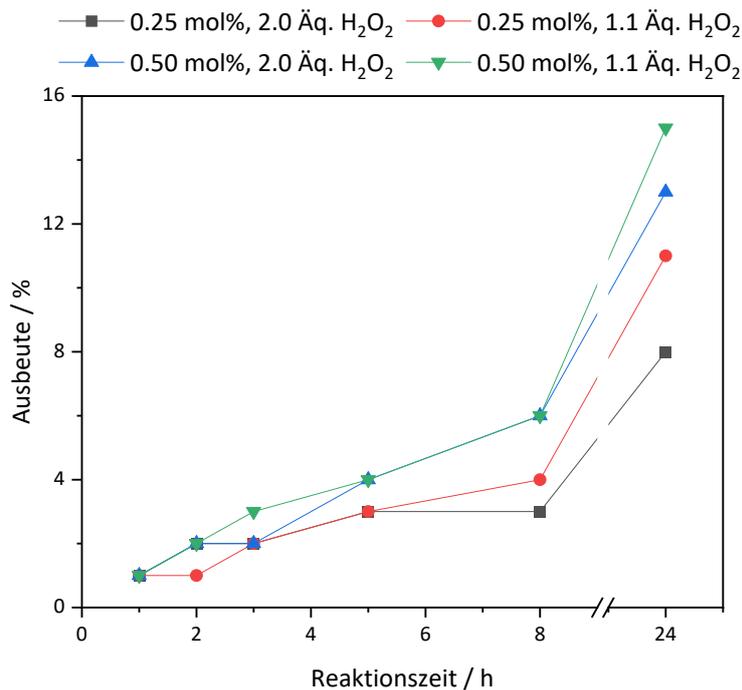


Abb. 47 Ausbeuten an **P6** mit **17** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol (3/2).

Ähnlich der Oxidation von 1-Phenylethanol mit Katalysator **11** liefert auch der Katalysator **17** in Chloroform bei 25 °C die meiste Ausbeute an **P6** und kommt auf fast 30 % (Abbildung 45 blaue Kurve). Analog zu den Verläufen in Abbildung 40 ist in Abbildung 45 der gleiche Trend

zu erkennen. Mit 0.50 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid funktioniert in Chloroform die Oxidation am besten. Mit 0.25 mol% **11** (rote und schwarze Kurve) gibt es kaum einen Unterschied. Die grüne Kurve stagniert fast nach 8 h Reaktionszeit. In *tert*-Butanol läuft die Reaktion mit dem Katalysator **17** besser als mit Katalysator **11** bei 25 °C. Die Ausbeuten sind dennoch niedriger als in reinem Chloroform. In dem verwendeten Lösungsmittelgemisch zeichnet sich ein ähnlicher Trend im Vergleich zu Abbildung 43 ab. Im Weiteren folgen die Katalysen bei 60 °C (Abbildung 48-50).

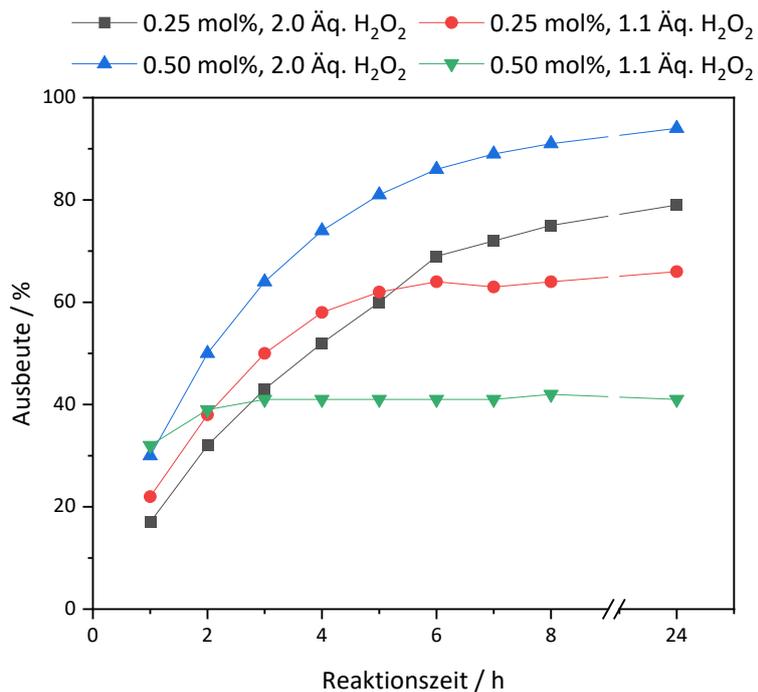


Abb. 48 Ausbeuten an **P6** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

3. Ergebnisse und Diskussion

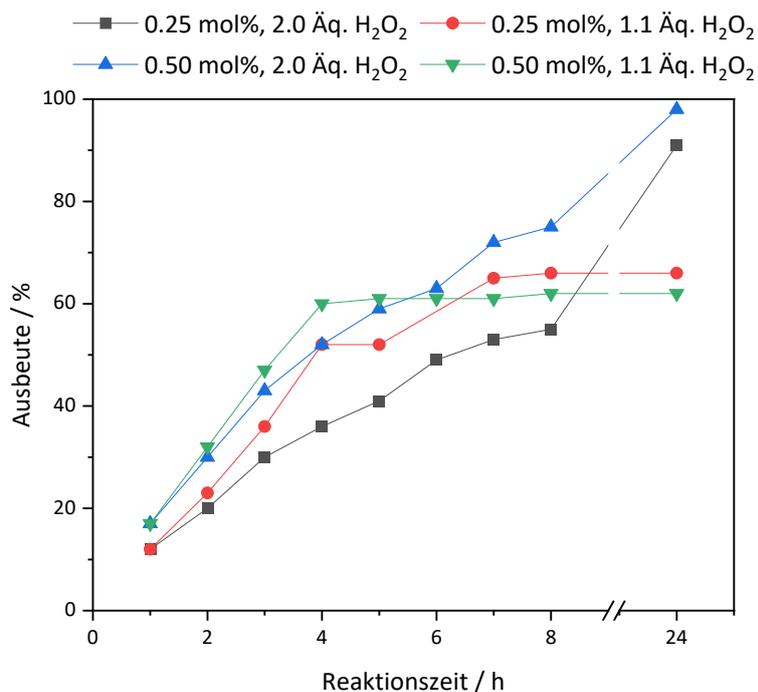


Abb. 49 Ausbeuten an **P6** mit **17** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

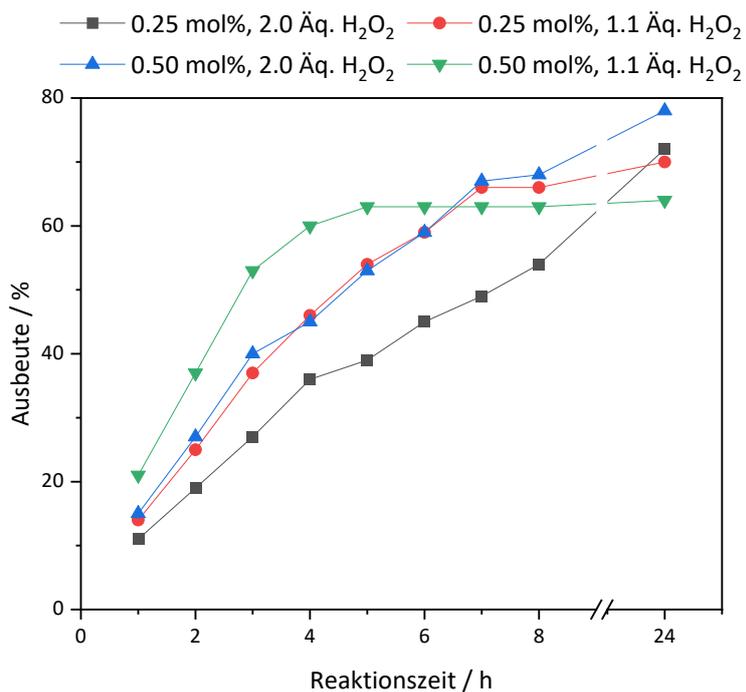


Abb. 50 Ausbeuten an **P6** mit **17** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol (3/2).

Vergleicht man den Verlauf von **11** in Chloroform bei 60 °C (Abbildung 41) mit dem Verlauf von **17** in Chloroform bei 60 °C (Abbildung 48) ergibt sich das gleiche Bild. Spätestens nach 8 h ist die Reaktion beendet. Auch die Kurven an sich haben den gleichen Verlauf. Lediglich die

Ausbeute ist mit **17** höher. Folglich ist **17** in Chloroform bei 60 °C ein besserer Katalysator als **11**. Vergleicht man nun die Umsätze in *tert*-Butanol, so fällt auf, dass die Katalysen mit je 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid dem Verlauf in Chloroform stärker ähneln. Mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid hingegen gleicht der Verlauf eher dem, der bereits mit Katalysator **11** in *tert*-Butanol beobachtet wurde. Die Ausbeuten mit **11** sind hier jedoch etwas höher als mit Katalysator **17**. Geht man nun zum Lösungsmittelgemisch Chloroform/*tert*-Butanol über, so stellt man fest, dass die Ausbeuten geringer sind, als dies bei den reinen Lösungsmitteln der Fall ist. Der Verlauf der Kurven in Abbildung 50 ähnelt dem Verlauf in *tert*-Butanol, wobei die Umsetzungen mit 1.1 Äq. keinen großen Unterschied aufweisen und die Reaktionen mit 2.0 Äq. eine geringere Ausbeute liefern als in *tert*-Butanol. Zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit sollten in folgender Tabelle die Ausbeuten bei 60 °C nach 24 h dargestellt werden. Vergleicht man nun nur die Ausbeuten nach 24 h ist zu bemerken, dass der Katalysator **17** in Chloroform generell höhere Ausbeuten liefert als Katalysator **11**. In *tert*-Butanol hingegen liefert Katalysator **11** eine höhere oder zu mindestens eine ähnliche Aktivität. Im Gemisch beider Lösungsmittel bringt nun Katalysator **11** eine höhere Ausbeute mit sich. Diese Unterschiede in der Aktivität rühren allein vom Gegenion her. Dies zeigt, dass die Phasentransferleistung des Katalysators mit dem Imidazoliumsalz in Chloroform in diesem Fall besser ist als das Cetylpyridiniumsalz. In *tert*-Butanol ist es umgekehrt. In Tabelle 20 sind zur besseren Vergleichbarkeit die Ausbeuten nach 24 h dargestellt.

Tab. 20 Ausbeuten an **P6** nach 24 h bei 60 °C.

Eintrag	Katalysator (mol%)	H ₂ O ₂ (Äq.)	Lösungsmittel	Ausbeute / %
1	11 (0.25)	2.0	CHCl ₃	56
2	11 (0.25)	1.1	CHCl ₃	47
3	11 (0.50)	2.0	CHCl ₃	61
4	11 (0.50)	1.1	CHCl ₃	37
5	11 (0.25)	2.0	<i>t</i> BuOH	95
6	11 (0.25)	1.1	<i>t</i> BuOH	95
7	11 (0.50)	2.0	<i>t</i> BuOH	97
8	11 (0.50)	1.1	<i>t</i> BuOH	78

3. Ergebnisse und Diskussion

9	11 (0.25)	2.0	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	84
10	11 (0.25)	1.1	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	75
11	11 (0.50)	2.0	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	91
12	11 (0.50)	1.1	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	55
13	17 (0.25)	2.0	CHCl ₃	79
14	17 (0.25)	1.1	CHCl ₃	66
15	17 (0.50)	2.0	CHCl ₃	94
16	17 (0.50)	1.1	CHCl ₃	41
17	17 (0.25)	2.0	<i>t</i> BuOH	91
18	17 (0.25)	1.1	<i>t</i> BuOH	66
19	17 (0.50)	2.0	<i>t</i> BuOH	98
20	17 (0.50)	1.1	<i>t</i> BuOH	62
21	17 (0.25)	2.0	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	72
22	17 (0.25)	1.1	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	70
23	17 (0.50)	2.0	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	78
24	17 (0.50)	1.1	CHCl ₃ / <i>t</i> BuOH	64

Da Katalysator **17** eine bessere Löslichkeit in organischen Medien als Katalysator **11** aufweist und eine gute Aktivität in den Batch-Versuchen zeigte, sollte nun versucht werden eine Oxidation in einem organischen Lösungsmittel bzw. Gemisch im Rohrreaktor durchzuführen. Da aber auch hier die Löslichkeit nicht ausreichte, um 0.25 mol% des Katalysators **17** im Chloroform/*tert*-Butanol-Gemisch zu lösen, wurde die Menge auf 0.10 mol% reduziert. Darüber hinaus konnten auch nur 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid verwendet werden, da es bei 2.0 Äq. vermehrt zu einer Blasenbildung kam. Die restlichen Verhältnisse wurden beibehalten. Die Reaktion wurde hierbei mit einer Durchflussrate von 1.250 mL/min und 2.500 mL/min und einer Temperatur von 150 °C durchgeführt (Tabelle 21).

Tab. 21 Ausbeuten an **P6** mit **17** bei 150 °C mit verschiedenen Durchflussraten und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid.

Eintrag	Durchflussrate / mL/min	Ausbeute / %
1	2.500	12
2	1.250	8
3 ^a	1.250	-

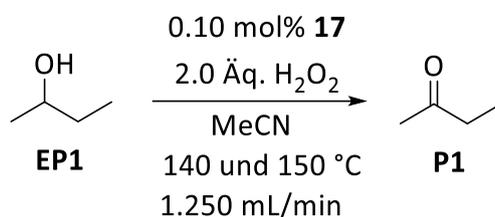
^a 2-Butanol als Edukt

Hier ist zu bemerken, dass in diesem Gemisch nur ein Durchlauf durchgeführt werden konnte, da nach dem Wechsel der Produktvorlage zur Eduktvorlage für den zweiten Durchlauf immer ein Druckabfall in der Anlage zu beobachten war, was schließlich dazu führte, dass nach einiger Zeit keine Lösung mehr gefördert wurde. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei der Bildung von Venturello-Ishii-Anionen auch immer Wolframoxide wie $[W_2O_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2]$ entstehen [68], welche vermutlich nicht mehr in den hier verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Diese bilden sich erst während des ersten Durchlaufes und verstopfen dann während des zweiten Durchlaufes die Pumpe. Das würde auch erklären, warum ein Spülen mit Wasser in einem Großteil dieser Fälle die Verstopfung lösen konnte.

Auffällig in Tabelle 21 ist, dass bei einer geringeren Durchflussrate, also bei einer längeren Reaktionszeit, weniger Produkt **P6** detektiert werden konnte. Dies könnte daran liegen, dass die langsamer fließende Reaktionslösung schneller eine höhere Temperatur erreicht als die schneller fließende Reaktionslösung und dadurch die Deaktivierung von Wasserstoffperoxid begünstigt wird. Bei der Oxidation von 2-Butanol in diesem Gemisch konnte keine aussagekräftige Ausbeute bestimmt werden, da hier kein stabiler Verlauf aufgezeichnet werden konnte. Alles in allem ist das hier verwendete Lösungsmittelgemisch keine gute Lösung für den Betrieb im Rohrreaktor. Es muss also ein Lösungsmittel gefunden werden, welches sich besser eignet, um den Rohrreaktor zu betreiben und den Ausbeuten in wässriger bzw. wässriger/organischer Lösung näher zu kommen und somit auch das Substratspektrum zu erweitern. Somit sollten weitere Optimierungsversuche unternommen werden, um diese dann auf 1-Phenylethanol zu übertragen.

Als neuer Ansatz wurde das Lösungsmittel Acetonitril verwendet, da dieses mischbar mit Wasser ist und auch der Katalysator **17** darin löslich ist. Ein weiterer Vorteil der Mischbarkeit

mit Wasser ist, dass bei Reaktionen im Rohrreaktor mit Acetonitril 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid eingesetzt werden können. Diese Optimierungen wurden hier wieder mit 2-Butanol durchgeführt, da es hier offenbar zu Problemen in organischen Lösungsmitteln kommt und bisher kein stabiler Verlauf erhalten werden konnte (Schema 33).



Schema 33 Oxidation zu **P1** durch Katalysator **17** bei verschiedenen Bedingungen.

Auch im Falle von Acetonitril konnte kein zweiter Durchlauf durchgeführt werden, da es auch hier vermutlich wieder zur Bildung von Wolframoxidpartikeln kommt, die bei einem zweiten Durchlauf die Pumpe verstopfen. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Oxidation zu **P1** in der Anlage bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Hier ist keine Steigerung der Ausbeute bei einer niedrigeren Temperatur zu erkennen, wie in den wässrig/organischen Lösungsmitteln. Dies kann daran liegen, dass ein solcher Effekt erst bei einem zweiten bzw. dritten Durchlauf eintritt. Somit wird hier versucht, das Ergebnis beim ersten Durchlauf zu optimieren. Da sich die Ausbeute in der wässrigen Lösung durch Ersetzen von einem Teil des Wassers durch einen Teil *tert*-Butanol erhöhen ließ, sollte ebenfalls versucht werden, einen Teil des Acetonitrils durch *tert*-Butanol zu ersetzen. Hierfür wurde auf Grund der Löslichkeit anderer Substrate (bspw. Ölsäure und der Ölsäuremethylester (siehe Kap. 3.3)) das Verhältnis Acetonitril/*tert*-Butanol 2/3 gewählt (Tabelle 20 Eintrag 3).

Tab. 22 Ausbeuten an **P1** bei verschiedenen Temperaturen mit 0.10 mol% **17** und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid.

Eintrag	Temperatur / °C	Ausbeute / %
1	140	43
2	150	49
3 ^a	150	46

^aAcetonitril/*tert*-Butanol (2/3) als Lösungsmittel

3. Ergebnisse und Diskussion

Wenn ein Teil des Acetonitrils durch *tert*-Butanol ersetzt wird, hat dies keinen Einfluss auf die Ausbeuten der Reaktion. Es gibt jedoch einen Unterschied, der deutlich wird, wenn die Temperaturprofile der Reaktionen genauer betrachtet werden.

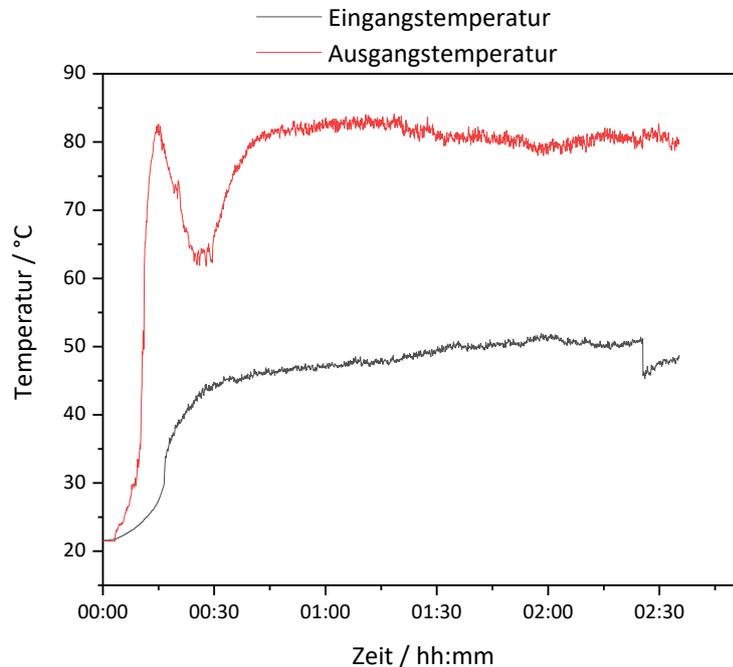


Abb. 51 Temperaturverlauf bei 140 °C in Acetonitril.

Die Temperatur, welche aufgezeichnet werden konnte, liegt beim Reaktorausgang zunächst zwischen 80 und 83 °C und nahm im weiteren Verlauf der Reaktion etwas ab (Abbildung 51). Bei 150 °C in Acetonitril schwankte die Temperatur zwischen 87 und 89 °C, wobei diese Werte recht stabil blieben (Abbildung 52). Im verwendeten Lösungsmittelgemisch Acetonitril/*tert*-Butanol lag die Temperatur hingegen zwischen 96 und 98 °C (Abbildung 53). Diese Unterschiede basieren auf den verschiedenen spezifischen Wärmekapazitäten der Lösungsmittel [128,129]. Jedoch verlief die Reaktion in der Anlage durch die Zugabe von *tert*-Butanol verlässlicher und stabiler, sodass weitere Substrate mit der Zugabe von *tert*-Butanol untersucht wurden.

3. Ergebnisse und Diskussion

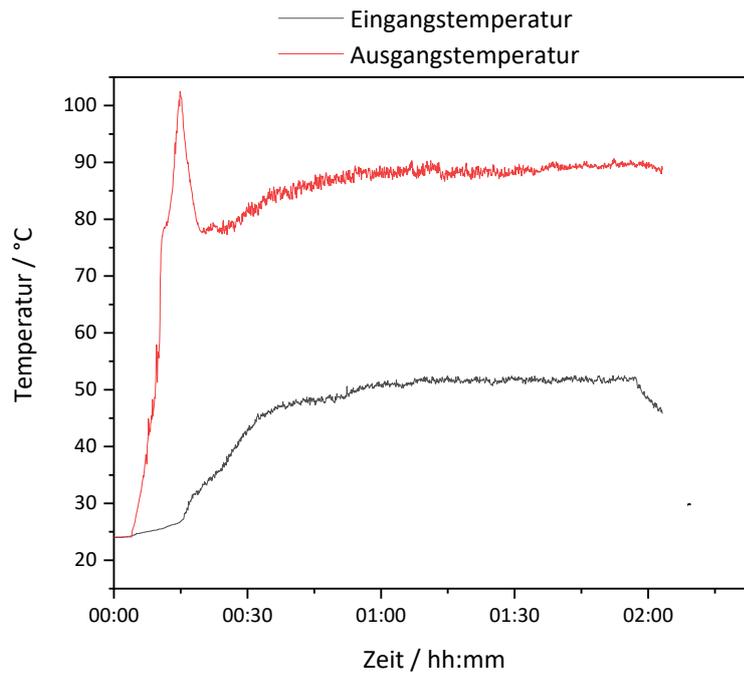


Abb. 52 Temperaturverlauf bei 150 °C in Acetonitril.

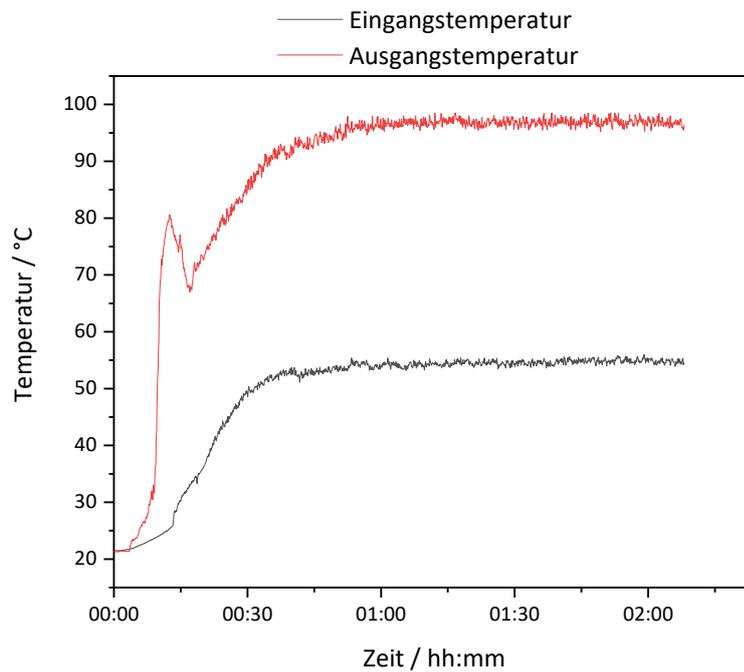
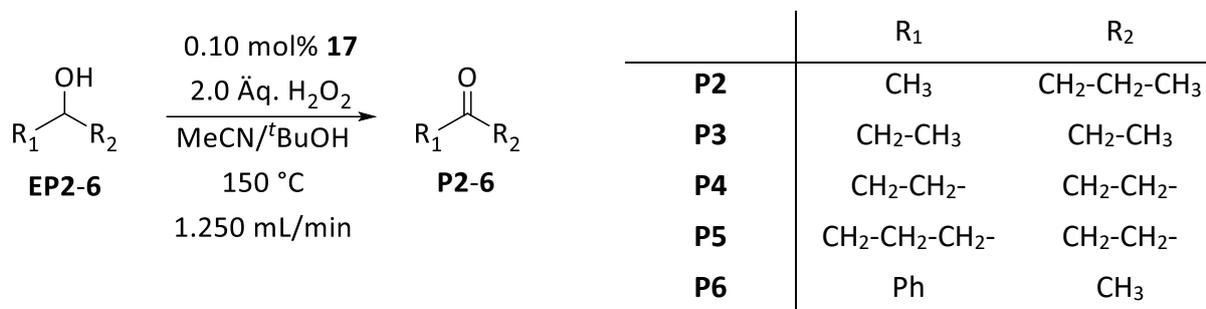


Abb. 53 Temperaturverlauf bei 150 °C in Acetonitril/*tert*-Butanol.

Die Substrate, welche mit diesem Ansatz oxidiert wurden, sind dieselben wie die in wässriger Lösung: 2-Pentanol, 3-Pentanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol und zusätzlich 1-Phenylethanol. Die Temperatur betrug hierbei 150 °C und die Durchflussrate 1.250 mL/min. Als Lösungsmittel wurde, wie schon erwähnt, das Lösungsmittelgemisch Acetonitril/*tert*-Butanol im Verhältnis von 3/2 eingesetzt (Schema 34).



Schema 34 Oxidation verschiedener Substrate in einem Acetonitril/*tert*-Butanol Gemisch.

Tab. 23 Ausbeuten an **P2-P6** in einem Acetonitril/*tert*-Butanol Gemisch mittels **17** bei 1.250 mL/min und 150 °C.

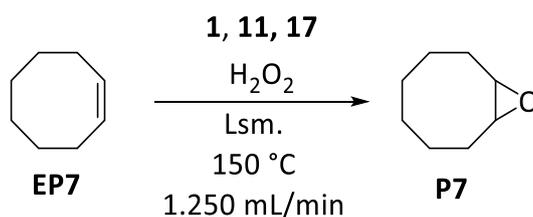
Eintrag	Produkt	Ausbeute / %
1	P2	52
2	P3	60
3	P4	53
4	P5	56
5	P6	78

Die Ausbeuten von **P2-P6** liegen alle etwa im selben Bereich zwischen etwa 50 bis 60 %. Bei der Oxidation von 1-Phenylethanol fällt auf, dass die Ausbeute auf 78 % steigt. Vergleicht man nun diesen Wert mit den Ausbeuten der Batch-Versuche, so kann ein Wert von bis zu 98 % nicht erreicht werden. Diese hohen Ausbeuten in den Batch-Versuchen werden aber auch erst nach 24 h realisiert. Die Ausbeuten nach 1 h bei 60 °C in den Batch-Versuchen mit Katalysator **17** liegen grob zwischen 10 und 30 %. Wird nun die Reaktionszeit betrachtet, welche beim Betreiben des Rohrreaktors vorliegt, so liegt diese bei 2.90 min. Diese kurze Reaktionszeit kombiniert mit der relativen guten Ausbeute von 78 % an **P6** ist eine gute Grundlage, um hier mit zukünftigen Arbeiten weiter anzusetzen. Die 78 % Ausbeute konnten auch schon in der

wässrig/organischen Lösung erreicht werden (Tabelle 18). Dieses Lösungsmittelgemisch ist aber besonders für langkettige Alkohole ungünstig, da diese nicht mehr in einer solchen Lösung löslich sind. Somit ist es von Vorteil, mit Alkoholen in einem Acetonitril/*tert*-Butanol Gemisch zu arbeiten.

3.3 Epoxidierung von Olefinen im Rohrreaktor

Analog zu den Versuchen der Alkoholorxidation im Rohrreaktor sollte versucht werden, dieses System auf die Olefinoxidation anzuwenden. Hierzu wurde das Substrat Cycloocten als Modellverbindung gewählt, da das daraus resultierende Epoxid stabil ist und sich gut mittels GC Analytik untersuchen lässt. Für die Epoxidierung wurden dazu die Katalysatoren **1**, **11** und **17** verwendet. Wie schon bei den Alkoholen sollte zunächst eine wässrig/organische Lösung untersucht und anschließend eine rein organische Lösung (mit Ausnahme des wässrigen Wasserstoffperoxids) verwendet werden. Auf Wasser als alleiniges Lösungsmittel wurde verzichtet, da sich die hier verwendeten Olefine nicht darin lösen. In Schema 35 ist die allgemeine Reaktion der Epoxidierung von Cycloocten dargestellt.



Schema 35 Epoxidierung zu **P7** unter verschiedenen Bedingungen.

Ein erster Versuch in der Anlage in einer wässrig/organischen Lösung ist in Tabelle 24 dargestellt. Dabei wurde ein Verhältnis Wasser/*tert*-Butanol von 2/3 gewählt, da sich das Cycloocten in einem 3/2 Verhältnis nicht löst. Bei den zuvor verwendeten Alkoholen konnten beide Mischungsverhältnisse verwendet werden. In dieser wässrig/organischen Lösung wurde Katalysator **1** mit 0.25 mol% verwendet und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid eingesetzt. Wie schon bei den Alkoholen war auch hier ein mehrmaliges Durchströmen des Rohrreaktors mit der Reaktionslösung möglich (Tabelle 24).

Tab. 24 Ausbeuten an **P7** mit **1** in Wasser/*tert*-Butanol 2/3 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid bei 1.250 mL/min und 150 °C.

Eintrag	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	2.90	18
2	5.80	30
3	8.70	37

Auffällig ist hier, dass trotz des Arbeitens in einer wässrigen Lösung kein Diol festgestellt werden konnte. Dies zeigt einen Vorteil dieses Systems, indem keine Heteropolysäure verwendet wird, sondern ein Kaliumsalz der Keggin-Defektstruktur. Dadurch werden Nebenreaktionen minimiert. Die Ausbeuten an sich sind jedoch im Vergleich zu den Alkoholen in diesem Lösungsmittelgemisch eher gering. Auf Grund dessen sollte versucht werden, die Reaktion in einer organischen Lösung durchzuführen. Um die Ausbeute von 37 % einordnen zu können, wurden die Versuche im Batch durchgeführt (Abbildung 54). Dabei wurde analog zu Kap. 3.2.3 auch die Wasserstoffperoxid Menge variiert, um den Einfluss auf die Ausbeute besser zu verstehen.

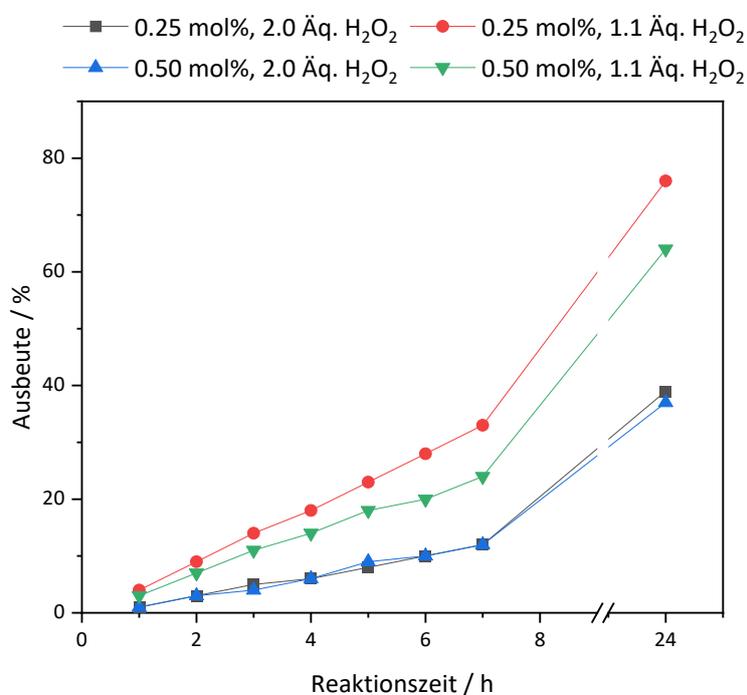


Abb. 54 Ausbeuten an **P7** mit **1** bei 60 °C in Wasser/*tert*-Butanol (2/3).

Hierbei ist zu erkennen, dass Katalysator **1** in einer wässrigen/organischen Lösung eine Reaktivität aufweist, die mit den zuvor untersuchten Katalysen vergleichbar ist. Verglichen mit der Literatur zeigt er dennoch nach längerer Reaktionszeit eine geringere Ausbeute [72,130,131]. Jedoch muss die Literatur hier kritisch betrachtet werden, da der Umsatz teilweise auf das Wasserstoffperoxid bezogen ist, das im Unterschuss eingesetzt wurde [131]. In der Literatur werden die Reaktionen dabei in einem organischen Lösungsmittel, in einer ionischen Flüssigkeit oder auch in einem zwei Phasen System durchgeführt. Eins ist in den hier angegebenen Literaturstellen jedoch gleich: Es wird ein Phasentransferreagenz benötigt, um die Reaktion stattfinden zu lassen. In dem hier verwendeten Ansatz findet kein Phasentransfer statt, da alles in einer Phase gelöst ist. Dazu ist auch zu bemerken, dass die Reaktionen mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid höhere Ausbeuten liefern als mit 2.0 Äq. Insbesondere gilt dies, wenn auch 0.25 mol% Katalysator verwendet werden. Analog zur durchgeführten Katalyse im Rohrreaktor kann auch im Batch nach 24 h kein Diol festgestellt werden, was wiederum auf das Fehlen von Protonen zurückzuführen ist, welche die Öffnung des Epoxides beschleunigen würden [59]. Alles in allem sollten weitere Katalysen in organischen Lösungsmitteln untersucht werden, um schneller eine höhere Ausbeute zu erhalten.

Zunächst wurde dazu derselbe Ansatz wie bei den Alkoholen untersucht. Hierfür sollte eine Mischung aus Chloroform und *tert*-Butanol mit einem Verhältnis von 3/2 verwendet werden. Dabei wurde der Katalysator **11** in diesem Gemisch gelöst und das Reaktionsgemisch durch den Rohrreaktor gefördert, um zu prüfen, ob es mit Olefinen möglich ist, einen stabilen Verlauf zu erhalten. Auch hier wurde jedoch nach kurzer Zeit ein Druckabfall beobachtet, welcher nach einiger Zeit zum Verstopfen des Rohrreaktors führte. Daher wurde der Ansatz mit **11** in der Anlage verworfen und es wurde der Katalysator **17** weiter untersucht. Dabei gelang es, einen stabilen Verlauf im Hinblick auf die Temperatur und den Druck zu erhalten, was zu den Ergebnissen in folgender Tabelle geführt hat.

Tab. 25 Ausbeuten an **P7** mit 0.10 mol% **17** in Chloroform/*tert*-Butanol 3/2 und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid bei 150 °C.

Eintrag	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	1.45 ^a	14
2	2.90 ^b	16

^a Durchflussrate 2.500 mL/min; ^b Durchflussrate 1.250 mL/min

Die Ausbeuten im Chloroform/*tert*-Butanol Gemisch liegen im Bereich der wässrigen/organischen Lösung von Wasser/*tert*-Butanol. Die Untersuchungen im Batch (Kap. 3.4.1) zeigen jedoch wesentlich höhere Ausbeuten an **P7** nach kurzer Zeit, sodass bei dieser hohen Temperatur in dem hier verwendeten Lösungsmittelgemisch die Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu schnell zu sein scheint. Weitere Versuche in einem organischen Lösungsmittel wurden daraufhin in Acetonitril unternommen (Tabelle 26). Dabei wurde sowohl die Menge an Wasserstoffperoxid als auch die Durchflussrate variiert. Hier konnte auch nur ein Durchlauf stattfinden, sodass die verschiedenen Reaktionszeiten aus der Variation der Durchflussraten stammen. Zu erkennen ist, dass die Ausbeuten in Acetonitril ebenfalls vergleichbar mit dem ersten Durchgang in Wasser/*tert*-Butanol und mit Chloroform/*tert*-Butanol sind. Lediglich der Einsatz von 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid erhöht die Ausbeute auf 29 % (Tabelle 26 Eintrag 4). Im Gegensatz zu den Versuchen der Alkoholoxidation wirkt sich das *tert*-Butanol negativ auf die Epoxidierung aus (Tabelle 26 Eintrag 5).

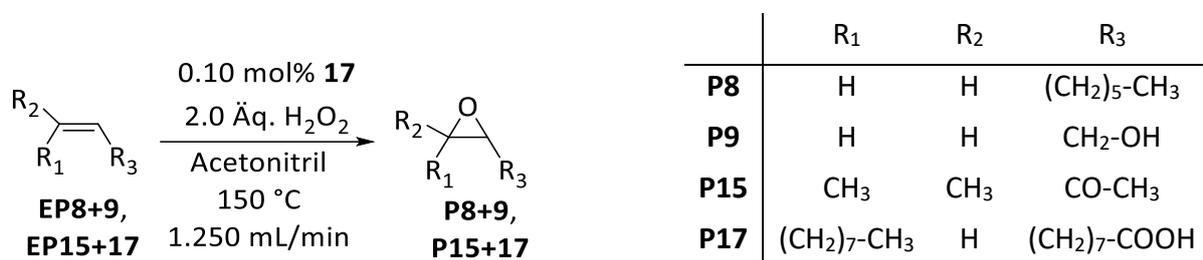
Tab. 26 Ausbeuten an **P7** mit 0.10 mol% **17** in Acetonitril bei 150 °C.

Eintrag	H ₂ O ₂ / Äq.	Reaktionszeit / min	Ausbeute / %
1	1.1	1.45 ^a	9
2	1.1	2.90 ^b	15
3	2.0	1.45 ^a	10
4	2.0	2.90 ^b	29
5 ^c	2.0	2.90 ^b	17

^a Durchflussrate 2.500 mL/min; ^b Durchflussrate 1.250 mL/min;

^c Lösungsmittel: Acetonitril/*tert*-Butanol (2/3)

Auf Grund dieser Beobachtungen sollten weitere Substrate in Form von 1-Octen, Allylalkohol, Mesityloxid und Ölsäure in der Anlage mit dem Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt werden (Schema 36).



Schema 36 Reaktionsbedingungen der Epoxidierung mit **17**.

In Tabelle 27 sind die Ausbeuten dieser Versuche dargestellt. Dabei ist zu bemerken, dass die Ausbeuten generell niedrig oder nicht nachweisbar waren. Mesityloxid ist ein α , β ungesättigtes Keton und somit ein elektronenarmes Olefin. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Umsetzung keinerlei Ausbeute ergab, da diese bekanntermaßen langsam reagieren [60]. Bei dem Substrat Allylalkohol kommt es zu einer Konkurrenzreaktion. Zum einen kann hier die Doppelbindung epoxidiert werden und zum anderen kann der Alkohol zum Aldehyd oxidiert werden. Beim Epoxid **P9** kann hierbei eine Ausbeute von 13 % erreicht werden, wobei 44 % zum Acrolein **P10** reagieren. Bei der Epoxidierung von 1-Octen wird eine Ausbeute von 3 % erreicht, was auf die Doppelbindung in 1-Position zurückzuführen ist, welche sich schlechter oxidieren lässt als die Doppelbindung beispielsweise in Cycloocten, da sie elektronenärmer ist. Bei der Ölsäure muss das Lösungsmittelgemisch Acetonitril/*tert*-Butanol verwendet werden, da diese sich in reinem Acetonitril nicht löst. Zudem musste die Ölsäure bzw. das Epoxid **P17** nach der Katalyse isoliert werden, da eine Bestimmung der Ausbeute aus der Reaktionslösung mit diesen Lösungsmitteln nicht möglich war, da weder die Signale des Eduktes noch des Produktes im ¹H-NMR Spektrum gefunden werden konnten.

Tab. 27 Ausbeuten der Epoxidierung verschiedener Substrate mit **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid bei 150 °C und einer Durchflussrate von 1.250 mL/min.

Eintrag	Produkt	Ausbeute / %
1	1,2-Epoxyoctan (P8)	3
2 ^a	Glycidol (P9)	13
3	3,4-Epoxy-4-methylpentan-2-on (P15)	0
4 ^b	9,10-Epoxystearinsäure (P17)	16 ^c

^a 44 % Ausbeute an Acrolein (**P10**); ^b Lösungsmittel: Acetonitril/*tert*-Butanol (2/3);

^c isolierte Ausbeute

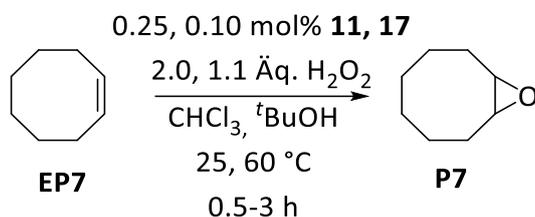
Zusammenfassend lässt sich für die Epoxidierung im Rohrreaktor sagen, dass diese nicht sehr effizient stattfindet. Es werden nur geringe Ausbeuten erreicht. So muss geschlussfolgert werden, dass die Epoxidierung in dem hier verwendeten Rohrreaktor nicht effizient sind und die Reaktionen besser in einem Batch-Ansatz durchgeführt werden. Hierfür sollten im Folgenden die hier untersuchten Substrate in kleineren Ansätzen im Batch-Versuch untersucht werden, um auch die Ergebnisse aus dem Rohrreaktor einordnen zu können. Ebenfalls sollten weitere Substrate epoxidiert werden.

3.4 Epoxidierung im Batch

Die Epoxidierung im Batch-Versuch sollte mit den bereits bekannten Katalysatoren **11** und **17** in den Lösungsmitteln Chloroform, *tert*-Butanol und in einer Mischung aus beiden untersucht werden. Dabei ist die Kombination aus Katalysator **11** und Chloroform, bereits früh beschrieben worden und bestens bekannt [62,65]. Als Vergleich hierzu sollte *tert*-Butanol dienen, was, wie schon gezeigt, bei Alkoholen zu höheren Ausbeuten führt als das Lösungsmittel Chloroform. Im Übrigen sollte auch ein Lösungsmittelgemisch der beiden untersucht werden, was dazu führt, dass die Katalyse homogen in einer Phase stattfindet. Somit kann der Vergleich zwischen einem zwei Phasen System (Chloroform und Wasserstoffperoxid) mit dem System, in dem der Katalysator größtenteils ungelöst vorliegt (in *tert*-Butanol) und einem homogenen System gezogen werden. Dies kann dann mit dem Katalysator **17** in den gleichen Lösungsmitteln untersucht werden, um zu überprüfen, ob der hier synthetisierte Katalysator außer seiner besseren Löslichkeit weitere Vorteile mit sich bringt.

3.4.1 Epoxidierung von Cycloocten

Zuerst sollte nochmals auf das Substrat Cycloocten eingegangen werden (Schema 37).



Schema 37 Epoxidierung von Cycloocten unter verschiedenen Bedingungen.

Hierzu sollte, wie bereits beschrieben, auch das Gemisch Chloroform/*tert*-Butanol (3/2) zum Einsatz kommen. In Kapitel 3.2.3 wurde bereits erwähnt, dass ein Verhältnis von 3/2 am sinnvollsten ist, da hier alles in einer Phase vorzufinden ist. Daher sollten die folgenden Oxidationsreaktionen sowohl in reinem Chloroform, reinem *tert*-Butanol als auch im 3/2 Gemisch der beiden Lösungsmittel durchgeführt werden. Anfänglich wurden die Reaktionen bei 25 °C durchgeführt, danach bei 60 °C. Hierbei wurde auch die Menge an Wasserstoffperoxid analog zu vorherigen Versuchen variiert, um den Einfluss auf die Ausbeute auch bei der Epoxidierung genauer zu untersuchen.

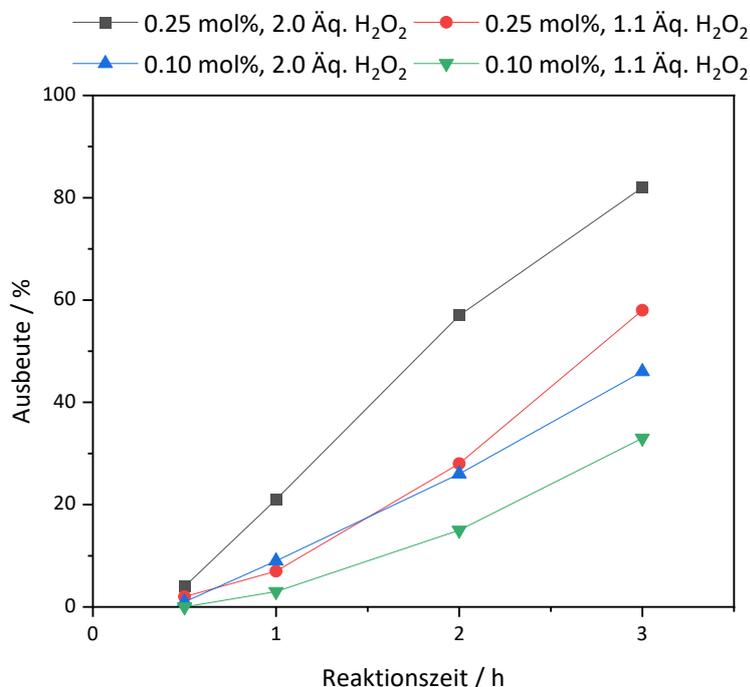


Abb. 55 Ausbeuten an **P7** mit **11** bei 25 °C in Chloroform.

In Chloroform ist zu erkennen, dass bereits bei 25 °C und nach 3 h Reaktionszeit Ausbeuten von ca. 80 % erhalten werden. Mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid läuft die Reaktion dabei schneller ab als mit nur 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid. Auf Grund der hohen Ausbeuten mit 0.25 mol% **11** wurden die Reaktionen hier auch mit 0.10 mol% Katalysator durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass die Reaktivität mit weniger Katalysator abnimmt. Bei der Alkoholoxidation hatte sich gezeigt, dass dies nicht unbedingt der Fall sein muss (Kap. 3.2.3). Anschließend sollte das Lösungsmittel *tert*-Butanol untersucht werden. Hiermit konnten jedoch keine Umsetzung beobachtet werden (Tabelle 28), sodass hier keine weiteren Untersuchungen stattfanden.

Tab. 28 Ausbeuten an **P7** mit **11** bei 25 °C in *tert*-Butanol nach 3 h.

Eintrag	11 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	0
2	0.25	1.1	0
3	0.10	2.0	0
4	0.10	1.1	0

In Abbildung 56 ist die Ausbeute von **P7** in Chloroform/*tert*-Butanol dargestellt. Hier fällt auf, dass die Katalysen teilweise eine Einlaufzeit benötigen. So konnte nach einer halben Stunde bei keinem Ansatz eine Ausbeute detektiert werden. In der roten Kurve konnte erst nach 3 h eine Ausbeute gefunden werden, welche sprunghaft auf knapp 40 % ansteigt. In der schwarzen Kurve konnte am frühesten ein Umsatz ausgemacht werden, welcher aber nach 2 h beginnt zu stagnieren. Mit 0.10 mol% verwendeten Katalysator findet die Reaktion langsamer statt und steigt dabei linear.

Ein Vergleich zwischen dem Verlauf in Chloroform und im Lösungsmittelgemisch zeigt, dass das *tert*-Butanol die Epoxidierung bei 25 °C stark behindert. Während in Chloroform die Ausbeute bis auf etwa 80 % ansteigt, liegt sie im Gemisch bei etwa 40 %. Im Vergleich hierzu sollten die Oxidationen bei 60 °C wiederholt werden (Abbildungen 57-59).

3. Ergebnisse und Diskussion

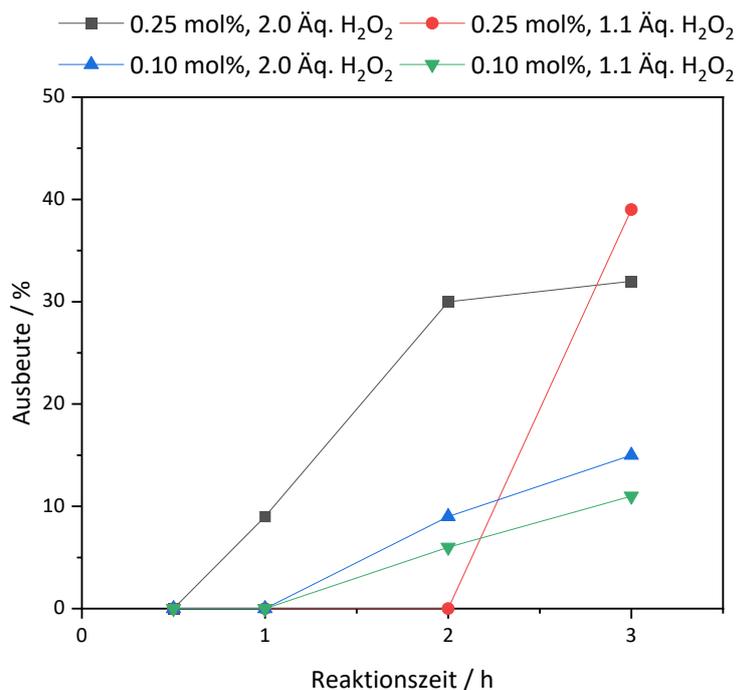


Abb. 56 Ausbeuten an **P7** mit **11** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

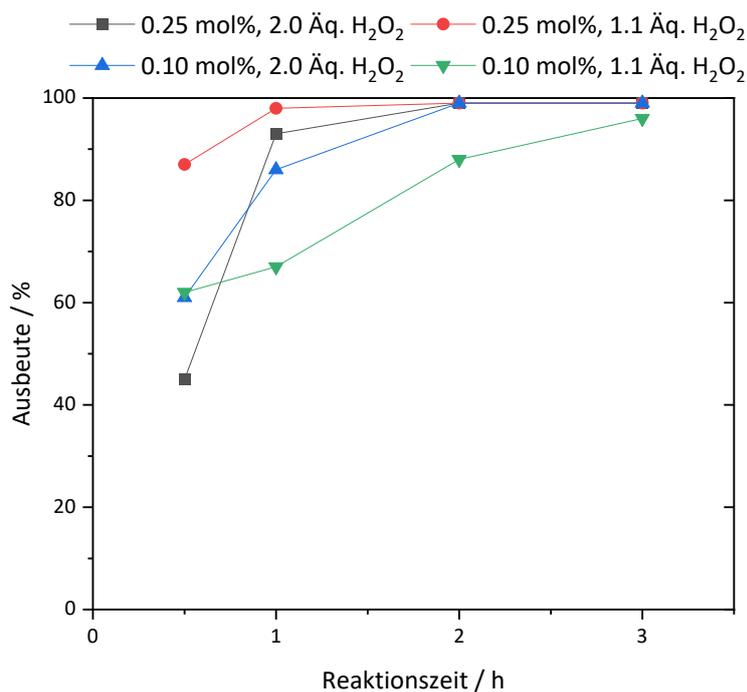


Abb. 57 Ausbeuten an **P7** mit **11** bei 60 °C in Chloroform.

Vergleicht man die Verläufe zwischen der Umsetzung in Chloroform bei 25 und 60 °C, so fällt auf, dass der fast lineare Verlauf bei 25 °C hier nicht mehr vorzufinden ist. Bereits nach einer Stunde wurde eine quantitative Ausbeute festgestellt (rote Kurve). Nach 2 h sind auch die

Ausbeuten mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid (sowohl 0.10 als auch 0.25 mol%) bei einer quantitativen Ausbeute angelangt (schwarze und blaue Kurve). Ein Blick in die Literatur zeigt, dass diese Reaktion auch in Ethylacetat mit einem tertiären Ammoniumkation nach 2 h eine quantitative Ausbeute mit einem Wasserstoffperoxid/Substrat Verhältnis von 1/1 ergibt [132]. Hierbei wurden jedoch 1.5 mol% Katalysator benötigt, was mit Cetylpyridinium als Gegenion auch mit 0.10 mol% Katalysator bei gleichbleibender Reaktionszeit und ähnlicher Temperatur funktioniert. Während in Chloroform bei jedem untersuchten Verhältnis an Katalysator und Wasserstoffperoxid gute Ausbeuten erhalten wurden, ist die Situation in *tert*-Butanol eine andere (Abbildung 58).

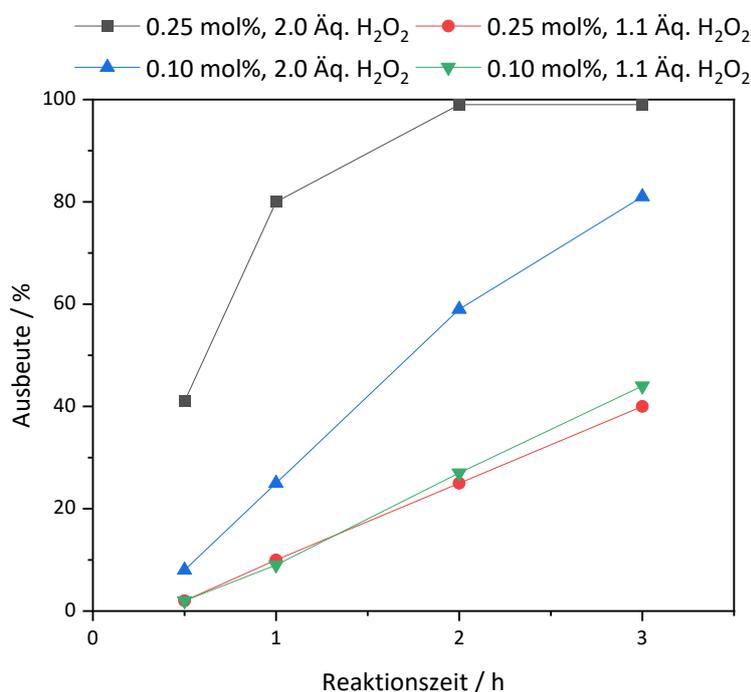


Abb. 58 Ausbeuten an **P7** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

In *tert*-Butanol sind ähnlich zu der Umsetzung bei 25 °C in Chloroform, mit Ausnahme der schwarzen Kurve, lineare Verläufe zu erkennen. In Chloroform ist ebenfalls zu sehen, dass die Erhöhung der Katalysatormenge auch zu einer verbesserten Ausbeute führt. Aus Abbildung 58 geht jedoch hervor, dass die Reaktion mit 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid nicht so hohe Ausbeuten erzeugt, wie die Kombination von 0.10 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid. Das Wasserstoffperoxid scheint in *tert*-Butanol einen größeren Einfluss als in Chloroform zu haben, was auf die unterschiedlichen Phasenverhältnisse zurückzuführen ist. Da das Wasserstoffperoxid in Chloroform als zweite Phase vorliegt, ist die Konzentration

in dieser zweiten Phase immer bei 30 % (30 %ige Wasserstoffperoxid Lösung). In *tert*-Butanol hingegen ist die Konzentration abhängig von der eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid, da sich dieses vollständig in *tert*-Butanol löst. Somit weisen die Katalysen mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid in reinem *tert*-Butanol deutlich geringere Ausbeuten auf. In Abbildung 59 sind nun die Ausbeuten aus dem Lösungsmittelgemisch zu entnehmen.

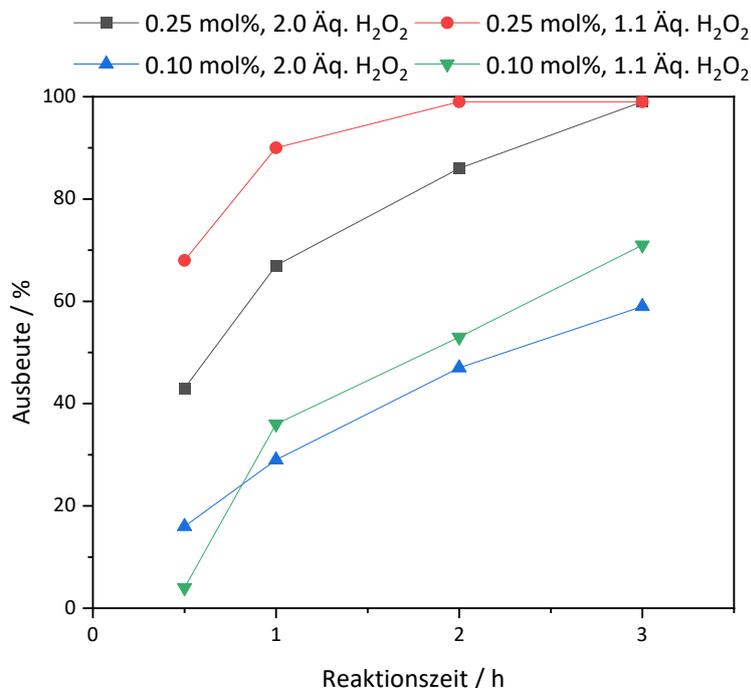


Abb. 59 Ausbeuten an **P7** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Hier ist zu bemerken, dass nach 2 h mit 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid eine quantitative Ausbeute erreicht wird. Mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid und 0.25 mol% **11** ist dies nach 3 h zu beobachten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass hier die Deaktivierung von Wasserstoffperoxid mit 2.0 Äq. schneller von statten geht, im Vergleich zum Einsatz von 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid. Die Ansätze, bei denen lediglich 0.10 mol% **11** verwendet wurden, weisen nicht ganz so hohe Ausbeuten auf. Es zeigt sich, dass der Einfluss von Chloroform in diesem Lösungsmittelgemisch bei 60 °C größer ist als der von *tert*-Butanol. Dabei sind hier die Reaktionen nicht so schnell wie in Chloroform und erreichen dabei auch nicht die Ausbeute, welche in Chloroform beobachtet werden können.

Im Vergleich zu Katalysator **11** sollten die gleichen Untersuchungen an Cycloocten mit Katalysator **17** durchgeführt werden. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen und die

Einwaagen des Substrates und des Wasserstoffperoxids beibehalten. Die Einwaage des Katalysators wurde auf 0.25 mol% bzw. 0.10 mol% mit dem neuen Gegenion angepasst. In den Abbildungen 60, 61 und in Tabelle 29 sind dabei die Ausbeuten in Abhängigkeit der Zeiten mit unterschiedlichen Kombinationen an Wasserstoffperoxid und Katalysator bei 25 °C in den verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

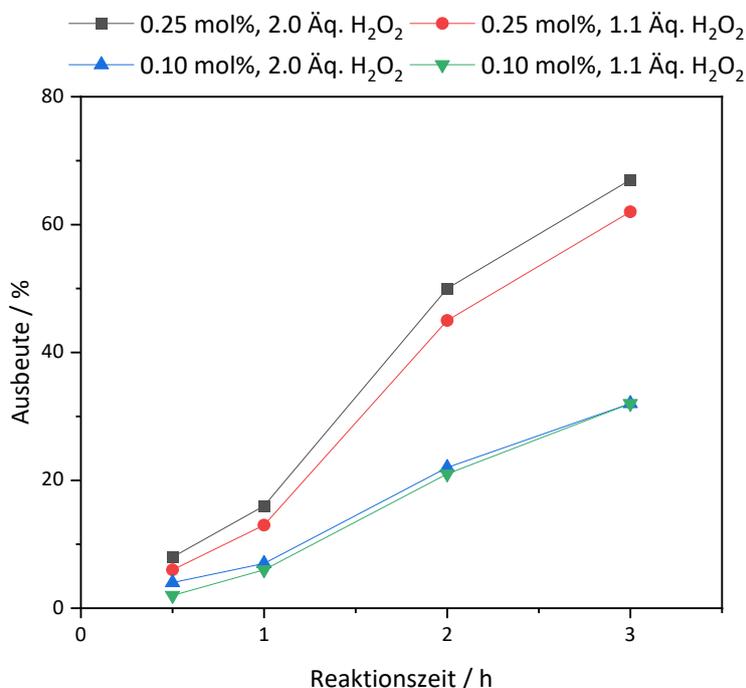


Abb. 60 Ausbeuten an **P7** mit **17** bei 25 °C in Chloroform.

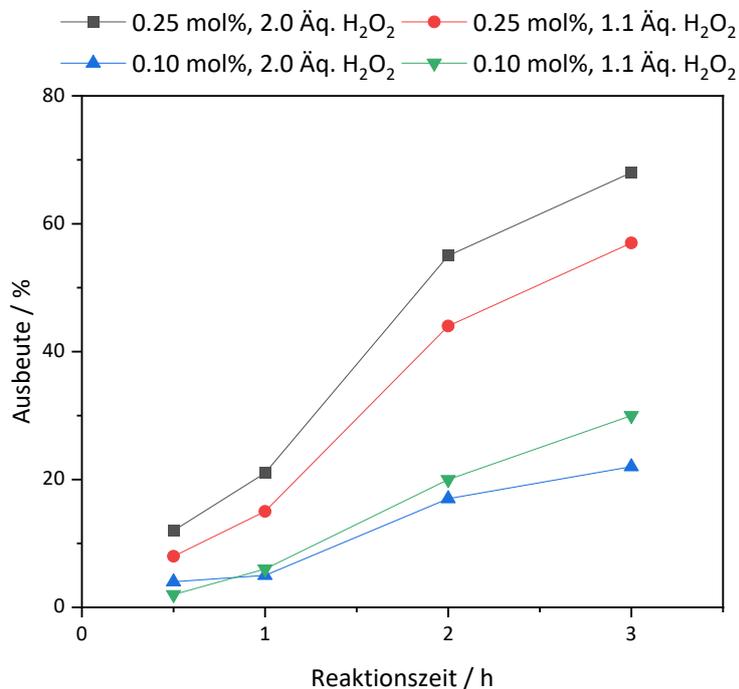
Zu erkennen ist, dass die Ausbeuten nach 1 h nicht sehr hoch sind, danach aber steigen. Dies deutet auf eine Aktivierungsphase des Katalysators hin. Dabei zeigt sich, dass im Vergleich zu **11** in Chloroform kein großer Unterschied zwischen 1.1 und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid auszumachen ist. Die Ausbeute von 0.25 mol% **11** in Chloroform und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid ist zwar besser als mit **17**, jedoch ist mit **11** ein deutlicher Abfall der Ausbeute bei der Verwendung von weniger Wasserstoffperoxid zu beobachten.

Bei der Verwendung von *tert*-Butanol als Lösungsmittel bei 25 °C zeigt sich, analog zu Katalysator **11** (Tabelle 28), dass so gut wie keine Ausbeute beobachtet werden kann (Tabelle 29).

Tab. 29 Ausbeuten an **P7** mit **17** bei 25 °C in *tert*-Butanol nach 3 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	3
2	0.25	1.1	1
3	0.10	2.0	1
4	0.10	1.1	1

In Abbildung 61 sind die Ausbeuten in Chloroform/*tert*-Butanol abgebildet. Auffällig dabei ist, dass der Verlauf der einzelnen Kurven analog zu denen in Chloroform ist. Der Katalysator **17** benötigt wieder eine Aktivierungsphase von etwa einer Stunde. Mit der Verwendung von **17** verhält es sich bei dem Lösungsmittelgemisch anders als bei **11**. Mit **11** bei 25 °C im Gemisch, war der Verlauf, welcher in Chloroform beobachtet wurde, nicht mehr wieder zu erkennen. Was auf einen größeren Einfluss von *tert*-Butanol hindeutet. Bei der Verwendung von **17** hat das *tert*-Butanol im Lösungsmittelgemisch nur einen geringen Einfluss. Dabei werden die gleichen Trends in den Verläufen beibehalten, nur die Ausbeuten sind etwas geringer.

**Abb. 61** Ausbeuten an **P7** mit **17** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Hierauf sollten nun die Untersuchungen bei 60 °C aufbauen (Abbildung 62-64). Der Trend, welcher bei 60 °C in Chloroform beobachtet werden kann (Abbildung 62) ähnelt denen bei 25 °C in Chloroform bzw. im Lösungsmittelgemisch.

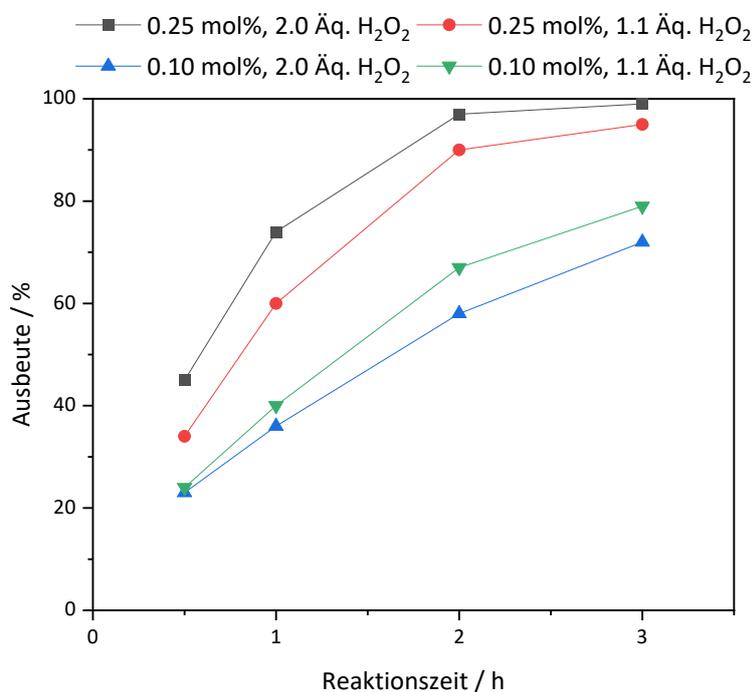


Abb. 62 Ausbeuten an **P7** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

Ein Unterschied bei der Erhöhung der Temperatur ist, dass die vermeintliche Aktivierungsphase von 1 h entfällt. Die Kurven in Abbildung 62 unter der Verwendung von 0.10 mol% **17** weisen hier einen annähernd linearen Verlauf auf (blau und grün). Der Einsatz von 0.25 mol% **17** zeigt nach 2 h mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid eine quantitative Ausbeute, wobei die Kurve mit 1.1 Äq. (rot) knapp darunter liegt. Unter gleichen Bedingungen zeigt Katalysator **11** eine deutlich größere Aktivität in der Epoxidierung als **17**. In *tert*-Butanol als Lösungsmittel (Abbildung 63), zeigen sich jedoch nicht so große Unterschiede von **11** im Vergleich zu **17**.

3. Ergebnisse und Diskussion

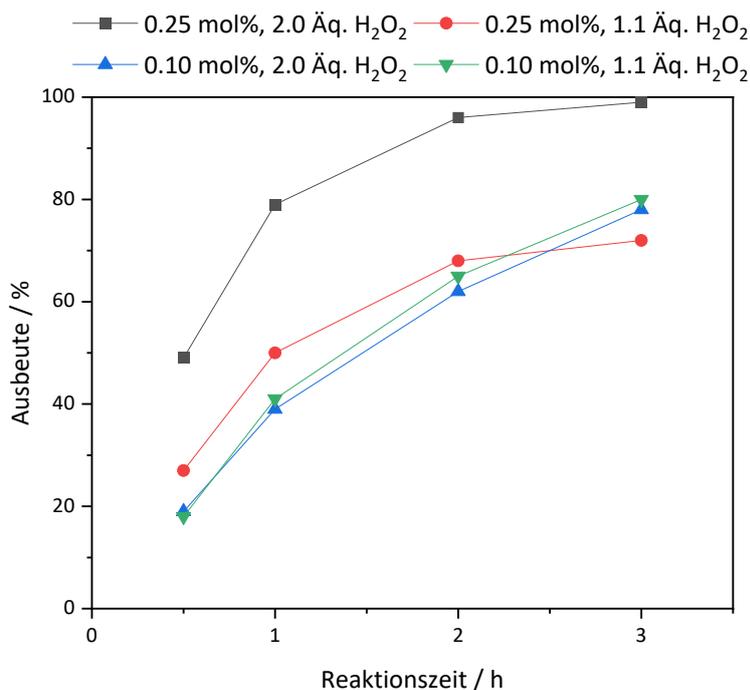


Abb. 63 Ausbeuten an **P7** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

Bei dieser Reaktion wird auch nach 2 h eine fast quantitative Ausbeute erreicht (schwarze Kurve). Die Ausbeuten der restlichen Katalysen zeigen hier vergleichbare Verläufe und erreichen eine höhere Ausbeute als bei gleichen Bedingungen mit **11**. Dabei zeigt die Reaktion mit 0.10 mol% **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid einen analogen Verlauf zur Verwendung von **11**. Somit bleibt festzustellen, dass die Epoxidierung von Cycloocten in *tert*-Butanol mit **17** besser von statten geht als mit **11**. Abschließend zu den Untersuchungen bezüglich der Epoxidierung zu **P7** sollte nun noch das Lösungsmittelgemisch mit Katalysator **17** getestet werden (Abbildung 65). Dabei ist zu sehen, dass im Gegensatz zu **11** der Katalysator **17** mit 0.25 mol% und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid eine höhere Ausbeute erzeugt als mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid im Lösungsmittelgemisch. Vergleicht man die Verläufe in Abbildung 64 mit denen in Abbildung 63 und 63 fällt auf, dass diese eher denen in Chloroform ähneln. Dadurch scheint das *tert*-Butanol bei der Verwendung von **17** im Allgemeinen einen geringeren Einfluss zu besitzen als mit **11**.

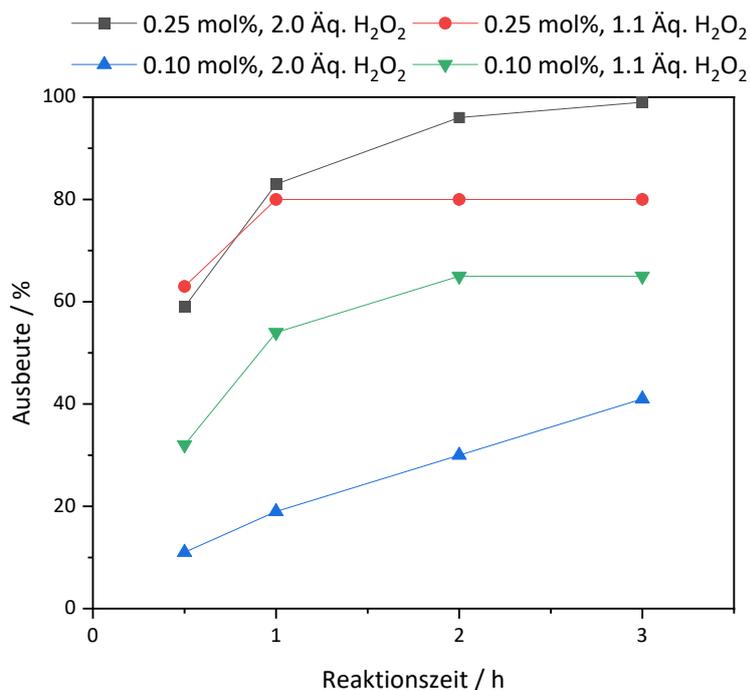
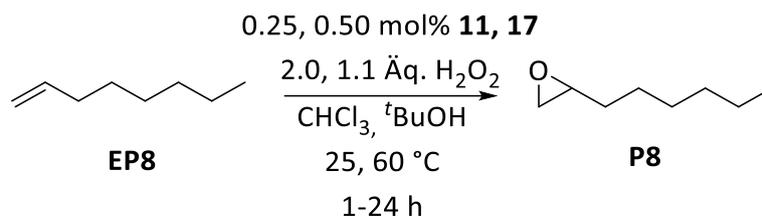


Abb. 64 Ausbeuten an **P7** mit **17** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Ein abschließender Blick auf die Blindreaktionen von Cycloocten in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigt keinen Umsatz, sodass die Aktivität einzig vom Katalysator ausgeht. Daraus ist zu schlussfolgern, dass hohe Ausbeuten an **P7** ausgehend von Cycloocten erhalten werden können. Dabei zeigen die Reaktionen in Chloroform mit **11** die höchsten Ausbeuten bei den hier verwendeten Bedingungen auf, sowohl bei 60 als auch bei 25 °C.

3.4.2 Epoxidierung von 1-Octen

Um die Aktivität des Katalysators **17** bei weiteren Substraten zu untersuchen, wurde die Reaktion von 1-Octen zu 1,2-Epoxyoctan gewählt, da diese eine der ersten untersuchten Reaktionen darstellt und somit viele Vergleichswerte liefert [62,65,79]. Hierbei wurden die Bedingungen hinsichtlich Lösungsmittel, Temperatur, Menge an Wasserstoffperoxid und Einwaage des Katalysators analog zur Epoxidierung von Cycloocten gehalten. Mit der Ausnahme, dass 0.25 und 0.50 mol% Katalysator verwendet wurden, da die Reaktion langsam ist und diese durch mehr Katalysator beschleunigt werden sollte (Schema 38).



Schema 38 Epoxidierung von 1-Octen unter verschiedenen Bedingungen.

Zunächst standen hierbei wieder die Umsetzungen zu **P8** mit Hilfe von **11** bei 25 °C im Fokus (Abbildungen 65, 66 und Tabelle 30). Ein erster Blick ruht auf der Epoxidierung in Chloroform (Abbildung 65).

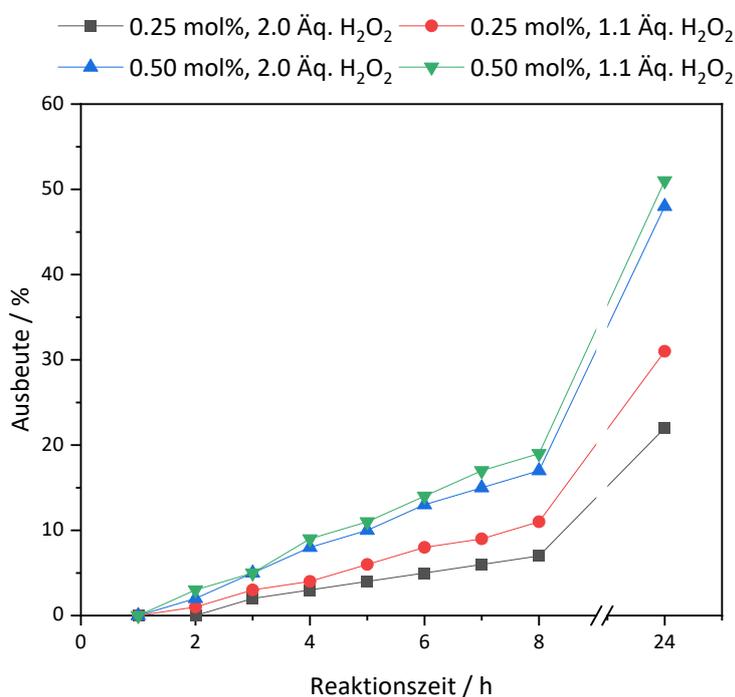


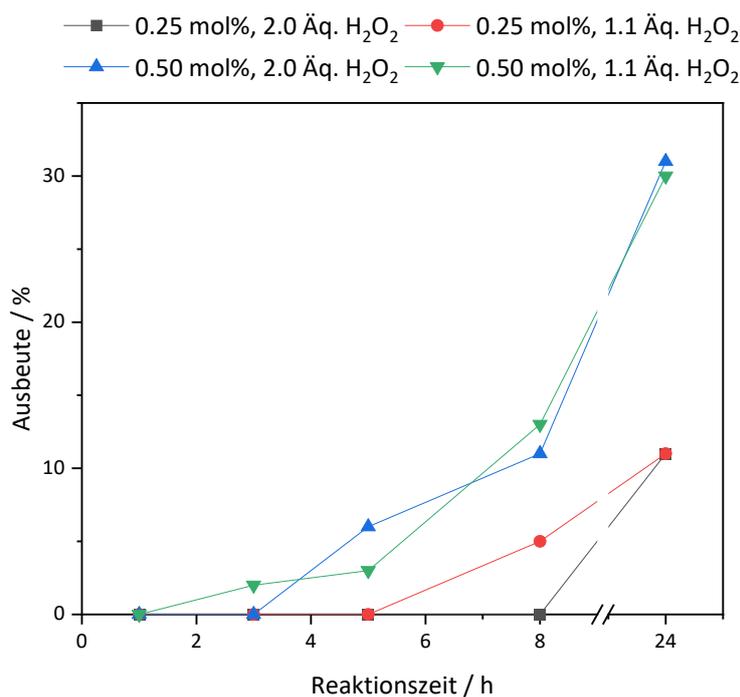
Abb. 65 Ausbeuten an **P8** mit **11** bei 25 °C in Chloroform.

Hier fällt auf, dass die Kurven linear verlaufen. Dabei zeigt der Einsatz von 0.50 mol% **11** (blau und grün) einen höheren Umsatz als die Verwendung von 0.25 mol% **11** (schwarz und rot). Auffällig ist jedoch, dass die Reaktionen mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid eine etwas höhere Ausbeute als die jeweiligen Reaktionen mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid zeigen. Dies könnte durch die langsame Epoxidierung und die, im Vergleich, schnellere Deaktivierung von Wasserstoffperoxid, insbesondere mit 2.0 Äq., zu Stande kommen. Das Variieren des Lösungsmittels zu *tert*-Butanol zeigt auch im Falle des 1-Octens keinen Umsatz (Tabelle 30).

Tab. 30 Ausbeuten an **P8** mit **11** bei 25 °C in *tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	11 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	1
2	0.25	1.1	0
3	0.50	2.0	2
4	0.50	1.1	1

Wird das Lösungsmittelgemisch Chloroform/*tert*-Butanol bei der Reaktion verwendet, so zeigt sich, dass die Reaktion eine Zeit lang braucht, damit eine Ausbeute detektiert werden kann. Dabei bringt der Einsatz von mehr Katalysator einen Vorteil bei der Reaktion, da hier Ausbeuten von ca. 30 % detektiert werden können, im Gegensatz zu etwa 10 % bei 0.25 mol% **11**. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Äquivalenten an Wasserstoffperoxid ist hier nicht ganz so stark ausgeprägt, wie in reinem Chloroform.

**Abb. 66** Ausbeuten an **P8** mit **11** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Bei weitere Untersuchungen mit **11** bei 60 °C sollte untersucht werden, ob die Ausbeute gesteigert werden kann und ob die hier erhaltenen Werte mit denen in der Literatur vergleichbar sind (Abbildungen 67-69) [65]. In Chloroform erreichen die Ausbeuten nach

spätestens 7 h einen konstanten Wert. Im Gegensatz zu den Untersuchungen bei 25 °C, bei denen die Ausbeuten mit längerer Reaktionszeit erhöht werden konnten, ist hier das Wasserstoffperoxid bereits vollständig verbraucht. Die Deaktivierung des Wasserstoffperoxids ist hier schneller als die Epoxidierung zu **P8**. Im Vergleich mit der Reaktion bei 25 °C in Chloroform, werden bei 60 °C höhere Ausbeuten erhalten, wenn 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. In der Literatur wird der Keggin-Typ **E1** eingesetzt und nicht die Defektstruktur **11** wie in dieser Arbeit [65]. Dabei wurden 0.40 mol% des Katalysators verwendet und 1.5 Äq. Wasserstoffperoxid. Auch die Konzentration des Substrates war in der Literaturstelle etwas höher (etwa 0.43 mmol/mL, in dieser Arbeit: 0.20 mmol/mL). Damit wurde ein Umsatz von 79 % nach 12 h erreicht. Hier konnte eine Ausbeute von 78 % nach 7 h beobachtet werden (0.50 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid), welche sich auch nach 24 h nicht änderte. Damit liegen die erhaltenen Werte im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte.

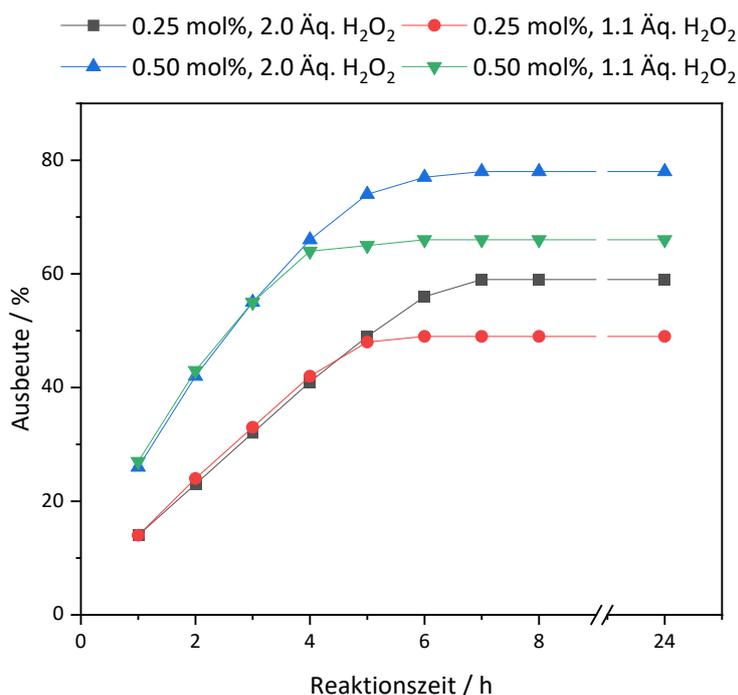


Abb. 67 Ausbeuten an **P8** mit **11** bei 60 °C in Chloroform.

In der Literatur wurde auch die Umsetzung in *tert*-Butanol bei der Epoxidierung von 1-Octen bei 60 °C beschrieben [65]. Dort wird ein Umsatz von 58 % nach 24 h angegeben, wobei die Selektivität bei 8 % liegt. Dabei ist zu erwähnen, dass das Cetylpyridiniumchlorid als Additiv zur Reaktion hinzugegeben wurde und das Keggin-Anion mit Protonen als Gegenionen bei der

Reaktion eingesetzt wurde. Dies kann zu einer Öffnung des Epoxids führen. Zum Vergleich sind in Abbildung 68 die Ausbeuten bei 60 °C in *tert*-Butanol mit **11** als Katalysator gezeigt.

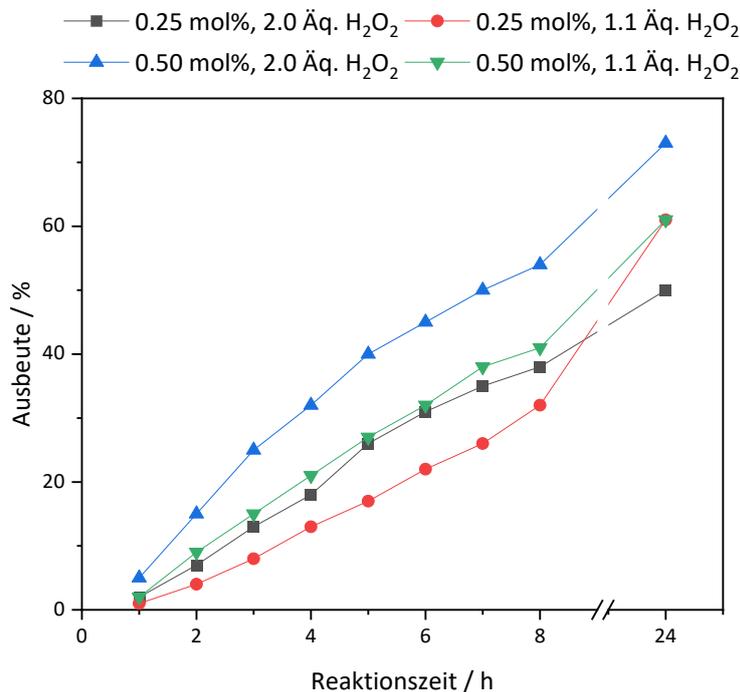


Abb. 68 Ausbeuten an **P8** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

Zu erkennen ist, dass in *tert*-Butanol im Vergleich zur Reaktion in Chloroform die Reaktion nach 7 h nicht beendet ist, sondern eine Ausbeutesteigerung zwischen 7 und 24 h zu beobachten ist. Nach 24 h wird die Ausbeute von ca. 80 % in Chloroform nicht ganz erreicht. Analog zur Literatur wurden auch hier Nebenprodukte gefunden [65]. Es konnten zusätzliche Peaks im Chromatogramm bei der GC-Analytik gefunden werden. Eine genauere Bestimmung der Nebenprodukte wurde jedoch nicht durchgeführt. Es handelt sich dabei vermutlich um Alkohole, Diole oder auch um Spezies, welche weiter oxidiert wurden, wie zum Beispiel 1-Hydroxy-2-octanon [133]. Eine weitere Möglichkeit der Nebenproduktbildung rührt aus der Reaktion des Epoxides mit *tert*-Butanol her. Dabei kann der Epoxidring geöffnet werden und es kommt zu einer Etherbildung [134–136]. Ein Blick auf den Umsatz zeigt, dass mit 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid nach 24 h ein Umsatz von 76 % erreicht wird. Werden alle Ausbeuten addiert (Produkt und alle Nebenprodukte), wird eine Gesamtausbeute von 91 % erhalten. Dies spricht für eine Zersetzung der ursprünglichen C₈ Kette. Sonst wäre eine so hohe Ausbeute bei einem niedrigeren Umsatz nicht möglich. Jenes würde für eine Folgereaktion des Diols unter einer C-C-Bindungsspaltung sprechen [137–140]. In der folgenden Tabelle sind

die Ausbeuten des Epoxids **P8** im Vergleich zu der ermittelten gesamten Ausbeute der Nebenprodukte inklusive Zielprodukt und der Umsatz der Reaktion dargestellt.

Tab. 31 Vergleich der Ausbeute an **P8** zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	11 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute P8 / %	Ausbeute gesamt / %	Umsatz / %
1	0.25	2.0	50	91	76
2	0.25	1.1	61	69	68
3	0.50	2.0	73	98	83
4	0.50	1.1	61	66	67

Zu sehen ist, dass mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid die errechnete Gesamtausbeute nicht über dem Umsatz liegt. Besagtes lässt darauf schließen, dass hier keine C-C-Bindungsspaltung stattfindet. Eine Folgereaktion würde weiteres Wasserstoffperoxid benötigen, welches jedoch bereits aufgebraucht wurde. Eine höhere Gesamtausbeute wurde bei den Ansätzen mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid beobachtet. Hier ist nach der ersten Oxidation noch Wasserstoffperoxid vorhanden, um eine Folgereaktion zu ermöglichen. Dabei ist auch zu erkennen, dass die Ausbeute an **P8** mit 0.50 mol% **11** höher ist als mit 0.25 mol%. Dies könnte auch ein Hinweis darauf sein, dass mit 0.50 mol% **11** die Deaktivierung von Wasserstoffperoxid schneller von statten geht und somit nach einer längeren Reaktionszeit weniger Wasserstoffperoxid für eine Folgereaktion zur Verfügung steht. Die folgenden Untersuchungen im Lösungsmittelgemisch sollten nun zeigen, ob diese Folgereaktionen auch dort stattfinden können (Abbildung 69).

3. Ergebnisse und Diskussion

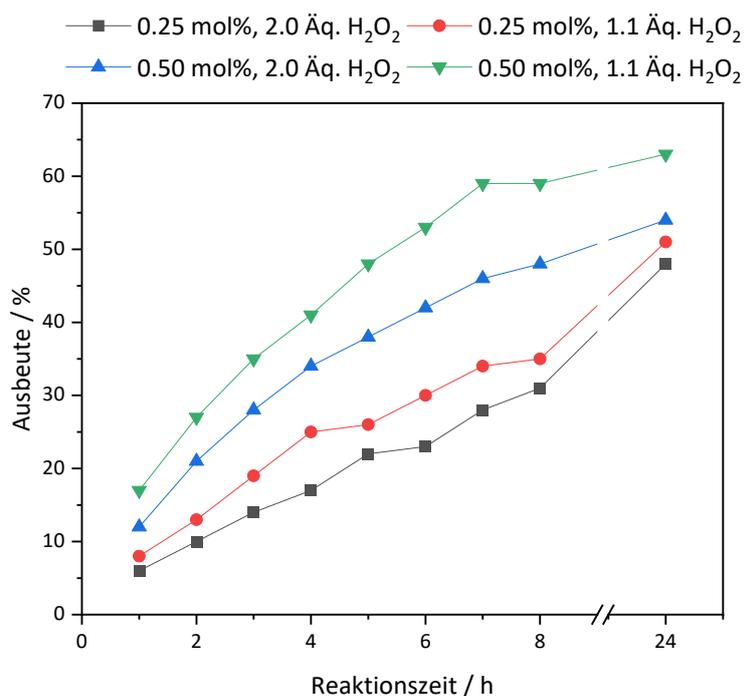


Abb. 69 Ausbeuten an **P8** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Analog zu den Reaktionen in *tert*-Butanol wird das Substrat bis 24 h weiter epoxidiert. Erneut konnten Nebenprodukte festgestellt werden, wie bereits in *tert*-Butanol. In Tabelle 32 sollten wie in Tabelle 31 die Ausbeuten von **P8**, die gesamte ermittelte Ausbeute und der berechnete Umsatz dargestellt werden.

Tab. 32 Vergleich der Ausbeute an **P8** zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	11 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute P8 / %	Ausbeute gesamt / %	Umsatz / %
1	0.25	2.0	49	75	79
2	0.25	1.1	51	69	73
3	0.50	2.0	54	69	74
4	0.50	1.1	63	82	80

Hierbei ist im Vergleich zu Tabelle 31 zu sehen, dass die Reaktionen mit 1.1 Äq. mehr Nebenprodukte aufweisen als in *tert*-Butanol. Jedoch ist auch zu erkennen, dass die gesamte ermittelte Ausbeute im Bereich des berechneten Umsatzes liegt. Somit finden hier allen

Anscheines nach keine Folgereaktionen statt, welche zu einer Bindungsspaltung führen. Die weiteren Untersuchungen mit **17** sollten zeigen, ob durch diesen Katalysator eine Folgereaktion in *tert*-Butanol unterbunden oder aber begünstigt wird. Dafür werden wieder zuerst die Reaktionen bei 25 °C betrachtet (Abbildung 70-71 und Tabelle 33).

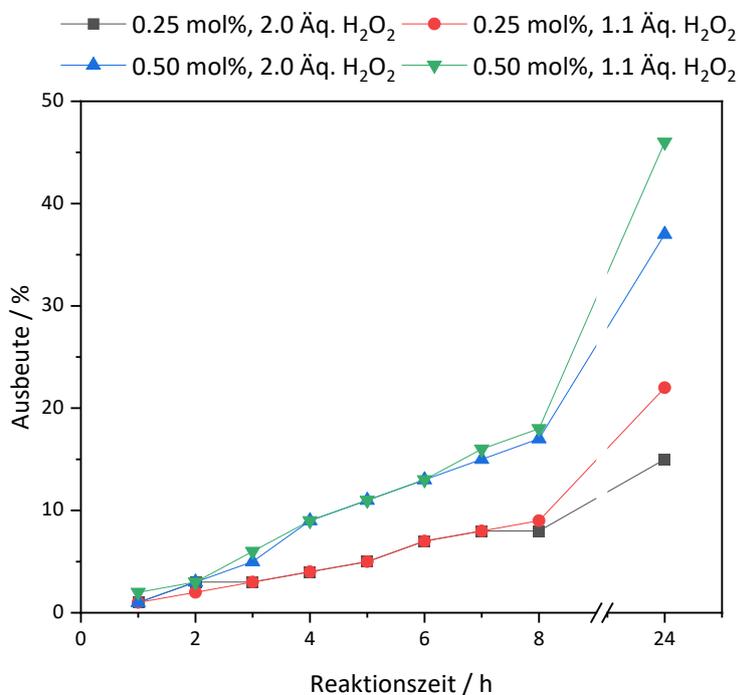


Abb. 70 Ausbeuten an **P8** mit **17** bei 25 °C in Chloroform.

Die Ergebnisse der Epoxidierung zu **P8** in Chloroform bei 25 °C mit **17** sind denen mit **11** sehr ähnlich. Im Gegensatz zur Epoxidierung von Cycloocten (Kap. 3.4.1) zeigt sich hier zunächst kein Nachteil bei der Verwendung von **17** im Vergleich zu **11**. Analog zu allen vorherigen Untersuchungen ergibt die Reaktion in *tert*-Butanol keine hohen Ausbeuten. In Tabelle 33 sind die Ausbeuten an **P8** nach 24 h in *tert*-Butanol dargestellt.

Tab. 33 Ausbeuten an **P8** mit **17** bei 25 °C in *tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	3
2	0.25	1.1	1
3	0.50	2.0	5
4	0.50	1.1	2

Ein Blick auf das Lösungsmittelgemisch Chloroform/*tert*-Butanol weist darauf hin, dass auch hier im Vergleich zu **11** eine ähnliche Reaktivität stattfindet. Bei der Epoxidierung von 1-Octen scheint das andere Gegenion keinen großen Einfluss zu haben, anders als bei Cycloocten.

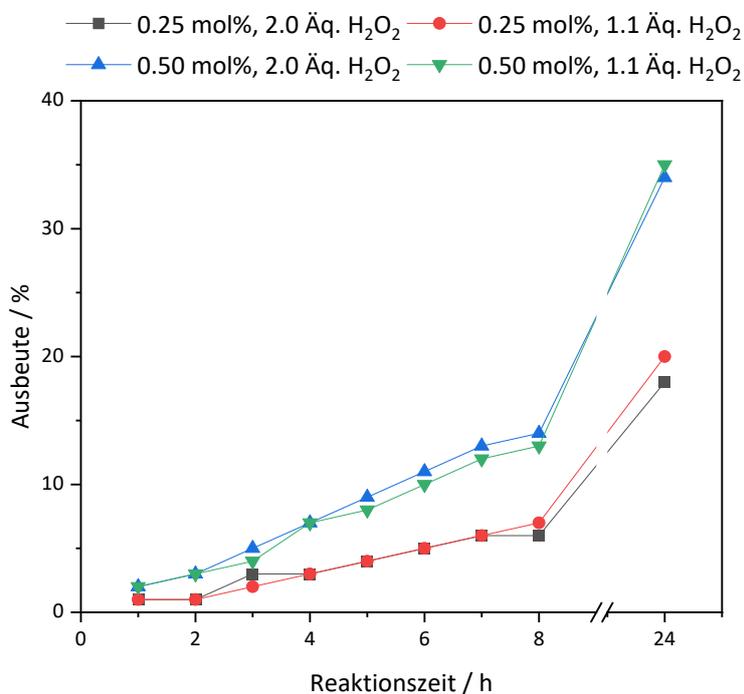


Abb. 71 Ausbeuten an **P8** mit **17** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Weitere Untersuchungen bei 60 °C sollten zeigen, ob diese Beobachtungen auch bei erhöhter Temperatur zutreffen (Abbildung 72-74). In Chloroform mit **17** bei 60 °C ist das Gleiche zu beobachten wie schon mit **11**. Die Reaktionen sind nach spätestens 7 h beendet mit Ausnahme der Kombination 0.25 mol% **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid, bei der die Ausbeute der von 0.50 mol% und 1.1 Äq. nach 24 h entspricht. Mit beiden Katalysatoren können hierbei ähnliche Ausbeuten an **P8** erhalten werden. Somit gibt es in Chloroform bei 60 °C keinen großen Unterschied zwischen den Gegenionen Cetylpyridinium und dem verwendeten Imidazoliumsalz. Auch kann hier keine Nebenproduktbildung beobachtet werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

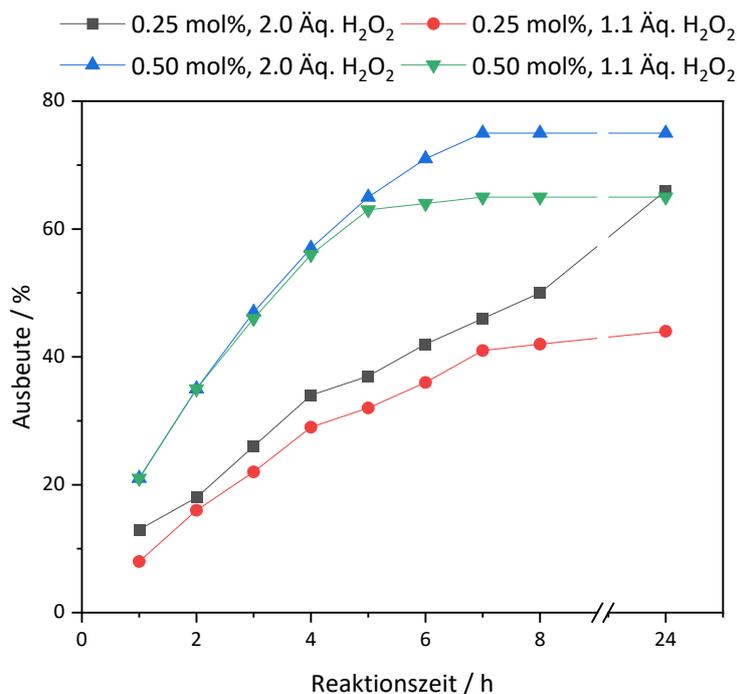


Abb. 72 Ausbeuten an **P8** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

Um zu untersuchen, ob es mit **17** zu einer Nebenproduktbildung in *tert*-Butanol kommt, wurden die Reaktionen auch wieder in diesem Lösungsmittel durchgeführt (Abbildung 73).

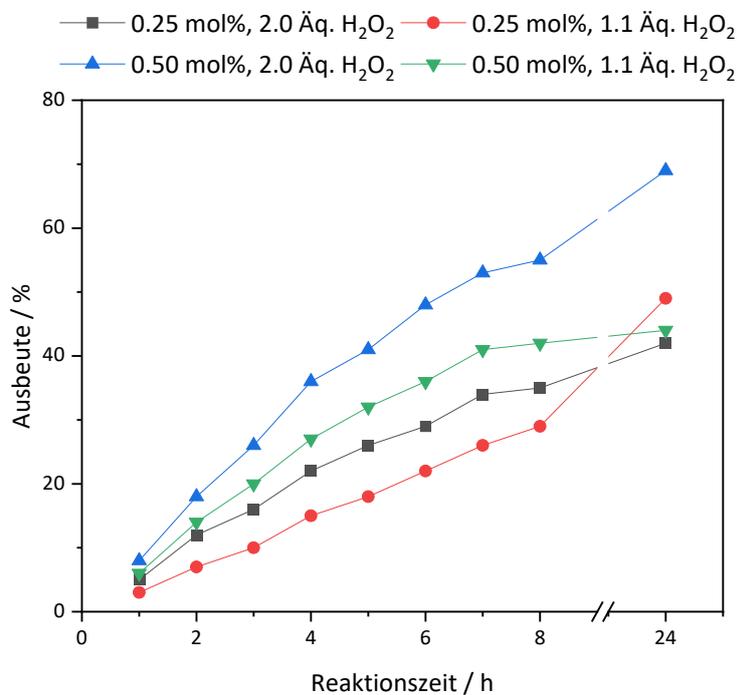


Abb. 73 Ausbeuten an **P8** mit **17** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

Hier werden fast identische Ergebnisse wie mit dem Katalysator **11** erhalten. Ebenfalls ähnlich ist die Nebenproduktbildung, welche in Tabelle 35 dargestellt ist. Bei den Epoxidierungen mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid entspricht die Ausbeute an Zielprodukt **P8** fast der gesamten Ausbeute. Hier bilden sich so gut wie keine Nebenprodukte. Mit dem Katalysator **11** bildet sich bei gleichen Bedingungen nur unwesentlich mehr Nebenprodukt. Bei 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid hingegen sind die Ausbeuten an **P8** etwas geringer als mit Katalysator **11**. Auch die gesamten Ausbeuten sind bei der Verwendung von **17** etwas geringer und liegen nur etwas über oder unter dem Umsatz, was darauf schließen lässt, dass, im Vergleich zu **11**, weniger C-C-Bindungsspaltung stattfindet.

Tab. 34 Vergleich der Ausbeute an **P8** zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit **17** bei 60 °C in *tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute P8 / %	Ausbeute gesamt / %	Umsatz / %
1	0.25	2.0	42	80	73
2	0.25	1.1	49	52	61
3	0.50	2.0	69	83	96
4	0.50	1.1	44	46	56

Als letzte Untersuchung zum Substrat 1-Octen sollte das Lösungsmittelgemisch bei 60 °C verwendet werden (Abbildung 74).

3. Ergebnisse und Diskussion

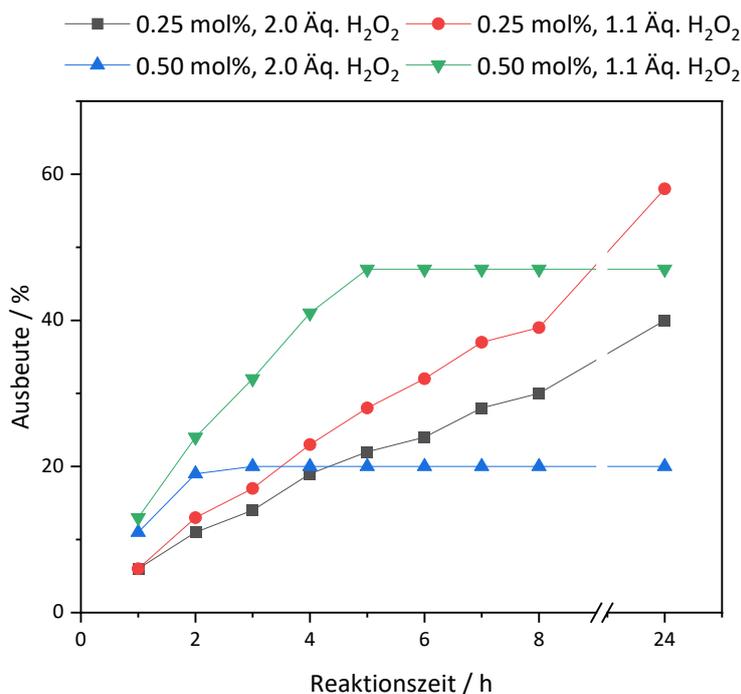


Abb. 74 Ausbeuten an **P8** mit **17** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

In diesem Fall ist die Reaktion mit 0.50 mol% **17** nach spätestens 4 h beendet. Auch die Nebenproduktbildung ist nach 4 h abgeschlossen, wobei diese sehr gering ist. Es können maximal 3 % an Nebenprodukt detektiert werden. Mit der Verwendung von 0.25 mol% **17** läuft die Reaktion bis 24 h weiter, aber die Nebenreaktionen sind trotzdem nur sehr gering und liegen bei maximal 7 %. Somit ist die Ausbeute an **P8** bei der Verwendung von **17** etwas geringer als mit **11**. Dafür bilden sich allerdings nicht so viele Nebenprodukte (Tabelle 35).

Tab. 35 Vergleich der Ausbeute an **P8** zur Gesamtausbeute und dem Umsatz mit **17** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute P8 / %	Ausbeute gesamt / %	Umsatz / %
1	0.25	2.0	40	47	54
2	0.25	1.1	58	62	67
3	0.50	2.0	20	21	34
4	0.50	1.1	47	50	59

3. Ergebnisse und Diskussion

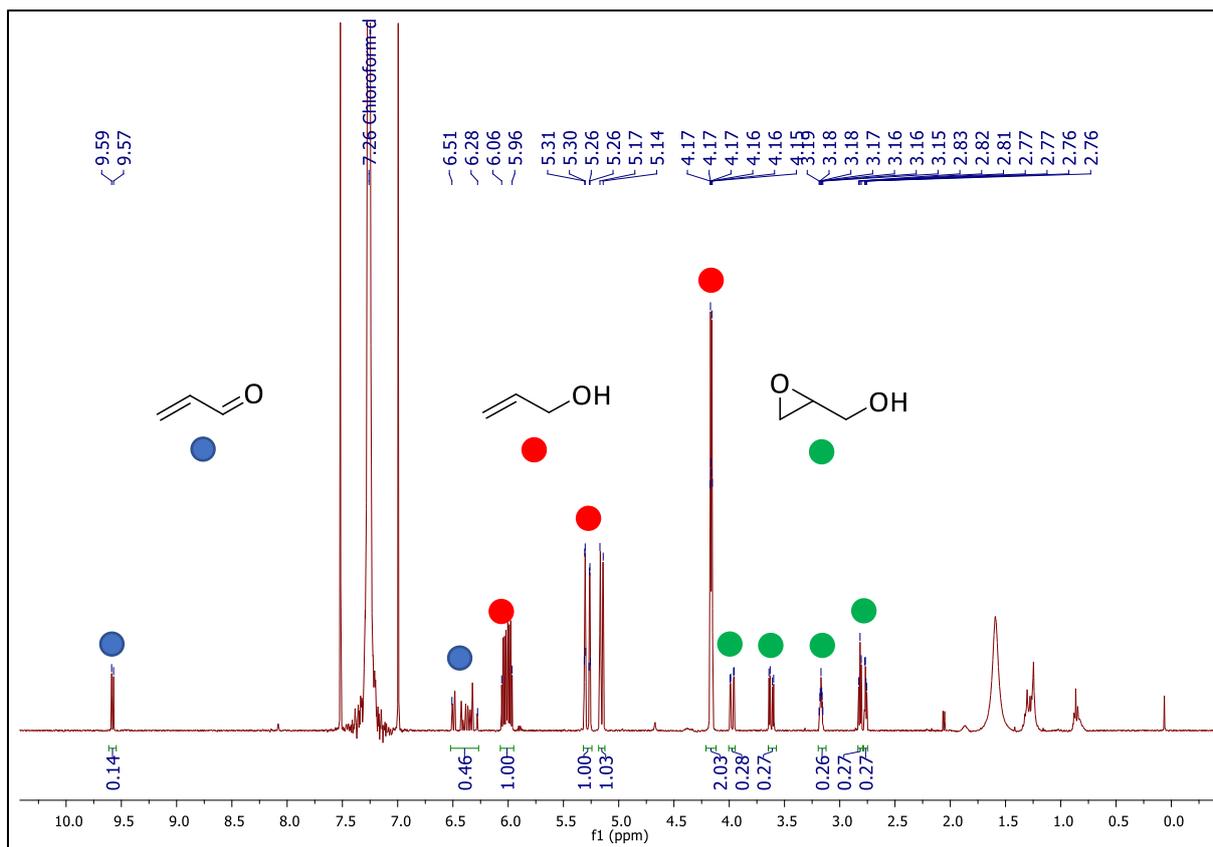


Abb. 75 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Allylalkohol mit 0.25 mol% **17** nach 1 h bei 60 °C mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in CDCl_3 .

Dem Edukt Allylalkohol kann dabei das Multiplett zwischen 6.06 und 5.96 ppm zugeordnet werden, sowie zwei Dubletts vom Quartett bei 5.30 und 5.26 ppm. Für die CH_2 -Gruppe im Edukt findet sich ein Dublett vom Triplet bei 4.16 ppm wieder. Dem oxidierten Alkohol, sprich dem Acrolein **P10**, kann das Dublett bei 9.58 ppm zugewiesen werden. Die übrigen drei H Atome sind in einem Multiplett zwischen 6.51 und 6.28 ppm zu finden. Das Produkt, welches aus der Epoxidierung hervorgeht, das Glycidol **P9**, weist fünf Signale zwischen 3.99 und 2.76 auf. Dabei sind zwei Dubletts vom Dublett bei 3.97 und 3.62 zu finden, sowie ein Multiplett bei 3.19 bis 3.15 ppm. Die übrigen beiden Signale von **P9** sind zum einen ein Triplet bei 2.82 ppm und ein weiteres Dublett vom Dublett bei 2.77 ppm. Eine Folgereaktion der Produkte **P9** und **P10** konnte nicht festgestellt werden. Für den daraus resultierenden Glycidaldehyd würde ein weiteres Signal bei ca. 9.00 ppm zu finden sein. Des Weiteren fehlen für dieses Folgeprodukt drei Signale zwischen 3.00 und 3.30 ppm [141]. Nach der Identifizierung der Produkte kann je ein Signal für jedes Produkt integriert und miteinander ins Verhältnis gesetzt werden. Hierfür wurde für das Edukt eines der Dublett vom Quartett-

Signale bei 5.30 oder 5.26 ppm gewählt. Für das Produkt **P9** wurde eines der Dublett vom Dublett-Signale bei 3.97 oder 3.62 ppm herangezogen und für das Produkt **P10** wurde das Dublett bei 9.58 ppm verwendet. Nun konnten die ersten Untersuchungen bezüglich der Oxidation bzw. Epoxidierung durchgeführt werden. Hierfür wurde zunächst der Katalysator **11** erprobt. Zuerst wurden die Katalysen wieder bei 25 °C in den verschiedenen Lösungsmitteln getestet (Abbildung 76-77).

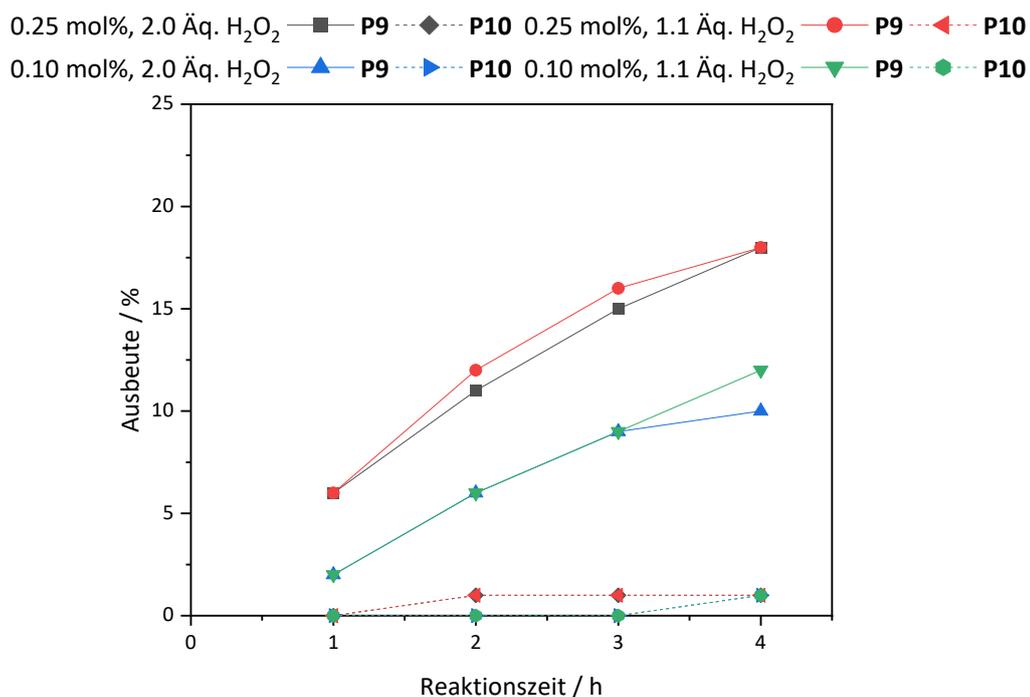


Abb. 76 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **11** bei 25 °C in Chloroform.

Bei 25 °C in Chloroform ist so gut wie keine Ausbeute an **P10** zu finden. Das epoxidierte Produkt **P9** hingegen ist bis zu einer Ausbeute von knapp 20 % nach 4 h vorhanden. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass ein Katalysator mit demselben Polyoxometallat Baustein $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ jedoch mit einem anderen Gegenion, sodass diese Verbindung unlöslich wird, bei 30 °C eine Ausbeute an **P9** von 83 % nach 11 h aufweist [142]. Allerdings wurde auch hier ein Defizit an Wasserstoffperoxid genutzt, sodass sich die Ausbeute bzw. der Umsatz auf das Wasserstoffperoxid bezieht. Wird der Wert auf das eingesetzte Edukt bezogen, so wird eine Ausbeute von 17 % erhalten. Im Vergleich dazu zeigt der hier vorgestellte Katalysator **11** eine bessere Aktivität, wobei hier ein anderes Lösungsmittel verwendet wird. Auch die eingesetzten Verhältnisse unterscheiden sich. In *tert*-Butanol ist, wie schon bei den Untersuchungen zuvor, kein Umsatz feststellbar. Somit wurde direkt das

3. Ergebnisse und Diskussion

Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/*tert*-Butanol bei 25 °C verwendet (Abbildung 77). Hierbei ist das Acrolein **P10** nur in Spuren feststellbar und das Zielprodukt **P9** in mäßigen Ausbeuten um die 8 %. Das *tert*-Butanol scheint bei 25 °C noch keinen großen Einfluss auf die Reaktivität in Richtung der Alkoholoxidation zu besitzen. Daher sollten weitere Untersuchungen zur Oxidation von Allylalkohol stattfinden.

0.25 mol%, 2.0 Äq. H₂O₂ —■— **P9** —◆— **P10** 0.25 mol%, 1.1 Äq. H₂O₂ —●— **P9** —◄— **P10**
0.10 mol%, 2.0 Äq. H₂O₂ —▲— **P9** —▶— **P10** 0.10 mol%, 1.1 Äq. H₂O₂ —▼— **P9** —◇— **P10**

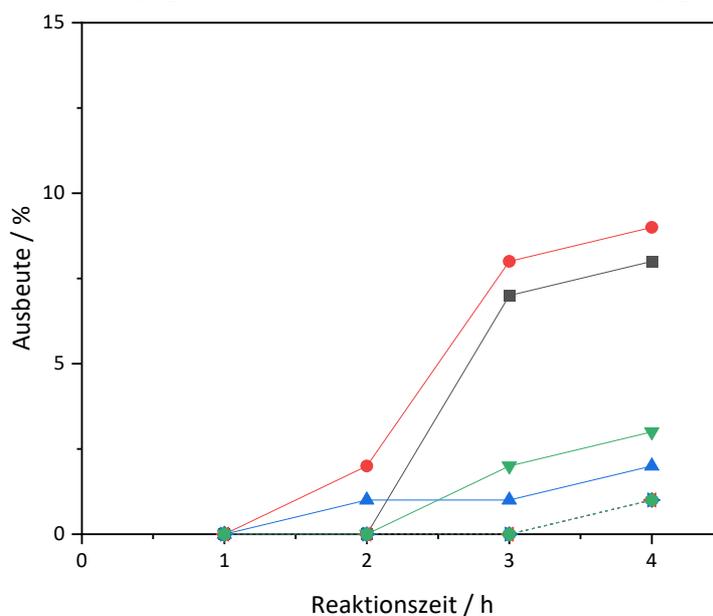


Abb. 77 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **11** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

In den folgenden Abbildungen sind die Umsetzungen zu **P9** und **P10** bei 60 °C dargestellt. Hierfür werden die Katalysen zunächst in Chloroform bei der erhöhten Temperatur durchgeführt (Abbildung 78).

3. Ergebnisse und Diskussion

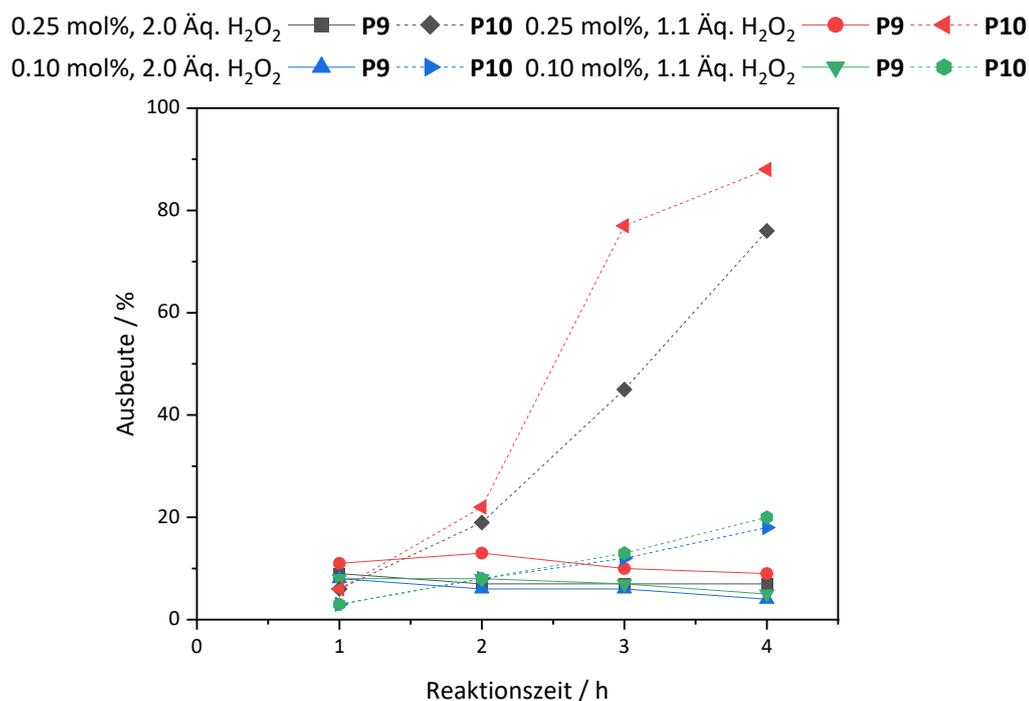


Abb. 78 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **11** bei 60 °C in Chloroform.

Es fällt auf, dass, im Vergleich zu 25 °C, bei 60 °C nun vermehrt das Produkt **P10** gebildet wird. Die Reaktion zu **P9** spielt bei dieser Temperatur eine untergeordnete Rolle. Bei genauerem Betrachten ist zudem festzustellen, dass die Ausbeute an **P9** bei allen Reaktionen über die Zeit etwas abnimmt. Eine Nebenproduktbildung bzw. Folgereaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden. Daher wird die Abnahme der Ausbeute an **P9** auf das ¹H-NMR-Spektrum zurückgeführt, welches nach längeren Reaktionszeiten immer weniger intensiv wird, sodass manche Peaks im Rauschen des Spektrums nicht mehr zu finden sind. Dadurch kommt es zu etwas kleineren Integralen von **P9**, was dazu führt, dass erstens die Ausbeute kleiner wird und zweitens das Verhältnis nicht mehr ganz stimmt, was zu etwas zu viel **P10** in der Reaktionslösung führt. Dennoch wird bei der Umsetzung von Allylalkohol bei 60 °C in Chloroform deutlich mehr **P10** als **P9** erhalten. In der Literatur ist die Epoxidierung von Allylalkohol bei 60 °C mit verschiedenen Gegenionen bereits untersucht worden. Auch mit den Venturello-Ishii-Anionen wurde diese Reaktion schon durchgeführt [131,142,143]. Dabei wird immer ein Defizit an Wasserstoffperoxid verwendet und der Umsatz immer auf dieses Defizit bezogen. Die Selektivität beträgt jedoch in allen angegebenen Literaturstellen 99 %. Dabei wurden die Reaktionen in Dioxan, Ethylacetat oder Acetonitril durchgeführt. Auch hier konnten somit keine Folgeprodukte bzw. Nebenreaktionen festgestellt werden.

Die Reaktionen in *tert*-Butanol sollten zeigen, ob auch in diesem System eine Variation des Lösungsmittels für die Selektivität von Vorteil ist (Abbildung 79).

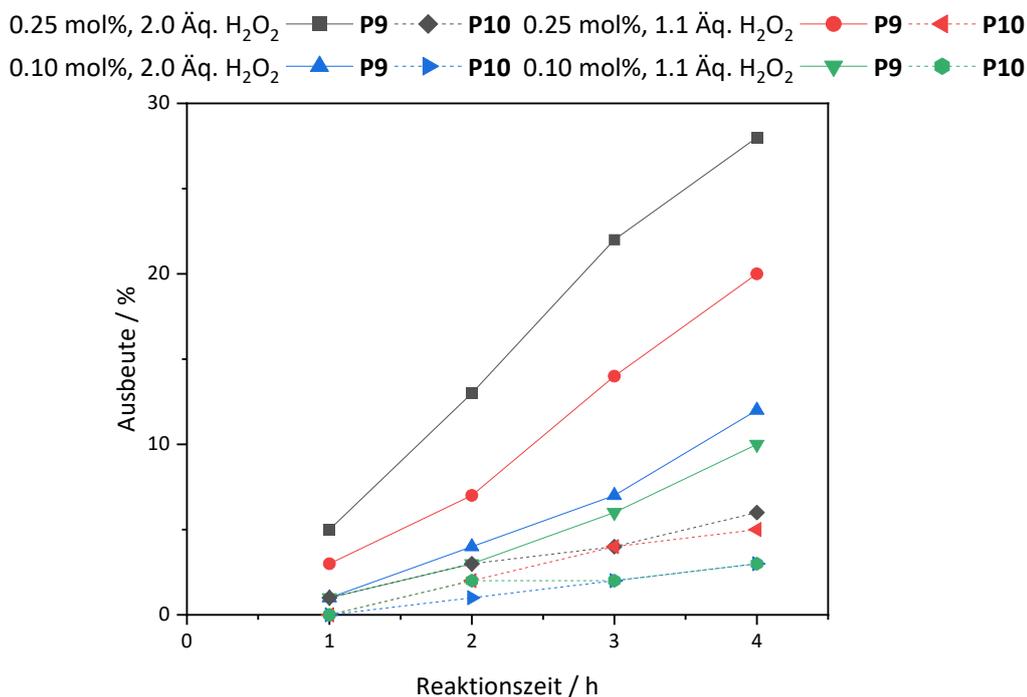


Abb. 79 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

In Abbildung 80 ist im Gegensatz zu Abbildung 79 zu erkennen, dass die Selektivität bezogen auf das Epoxid **P9** wesentlich höher ist. Dabei sind die Umsätze der Katalysen in *tert*-Butanol nicht mehr so hoch wie in Chloroform. Die Variation des Lösungsmittels bringt also in Bezug auf die Selektivität von **P9** einen Vorteil. Die Selektivitäten in der Literatur können hingegen nicht erreicht werden [131,142,143].

Ob es bei der Verwendung des Lösungsmittelgemisches zu einem besseren Umsatz im Vergleich zu *tert*-Butanol und zu einer höheren Selektivität im Vergleich zu Chloroform kommt, sollte untersucht werden. Hierfür wurden die Reaktionen im Chloroform/*tert*-Butanol Gemisch bei 60 °C wiederholt. Hierbei fällt auf, dass im ¹H-NMR-Spektrum mehrere Signale zwischen 4.00 und 3.50 ppm auftauchen (Abbildung 80). In diesem Bereich sind die Signale von **P9** lokalisiert, aber diese erklären nicht alle Peaks (Vergleich Abbildung 76). Die restlichen Signale stammen aus Folgereaktionen, welche vorher nicht beobachtet werden konnten. Bei diesen Folgereaktionen kann es sich um Ringöffnungsreaktionen von **P9** handeln. Hierbei ist es möglich, dass die Ringöffnung mit der Addition von Wasser oder von *tert*-Butanol

einhergeht. Dadurch wären drei Produkte vorstellbar. Hierbei handelt es sich um Glycerol und um das *tert*-Butoxy-Derivat in 1- oder 2-Position (Schema 40). Zu bemerken ist auch, dass die Folgereaktion nicht mit einem zusätzlichen Aldehyd-Signal einhergeht, wodurch ausgeschlossen wurde, dass die Alkoholgruppe in **P9** zum Aldehyd oxidiert wurde.

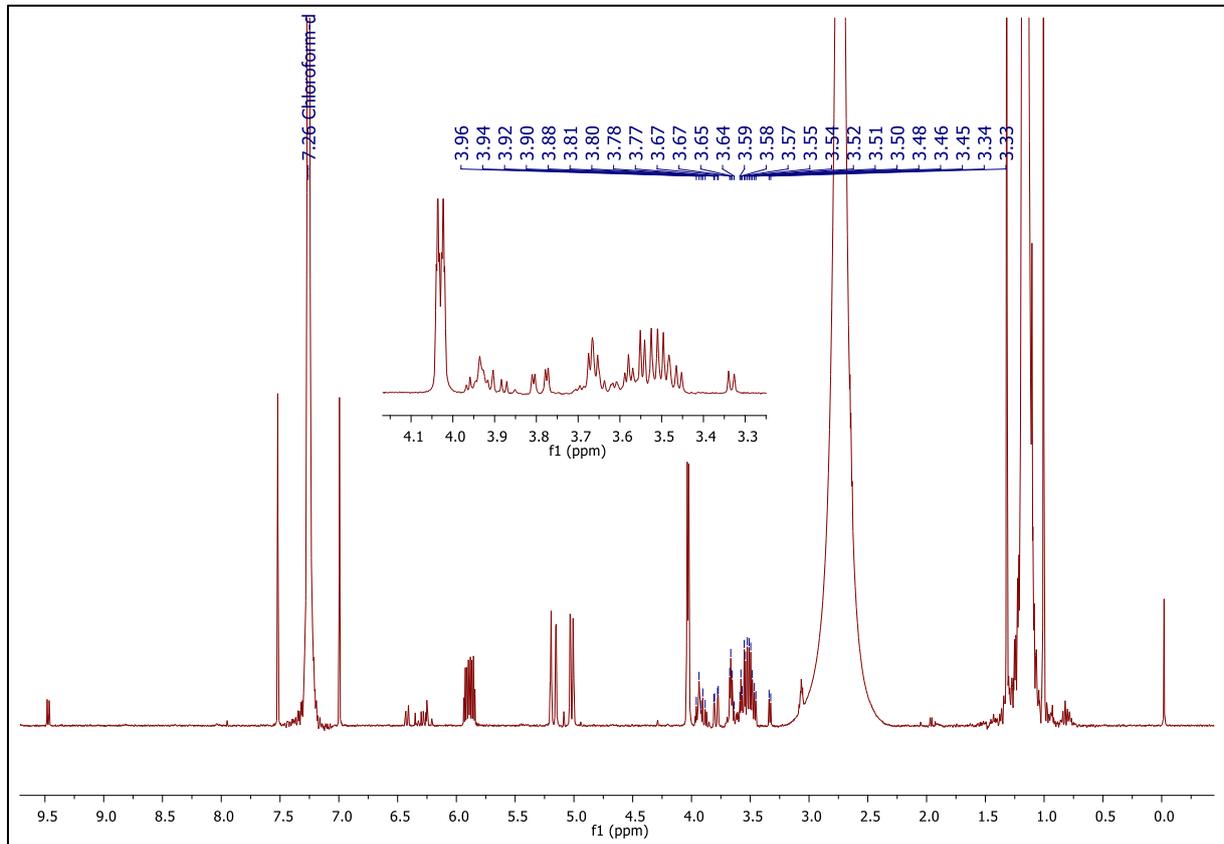
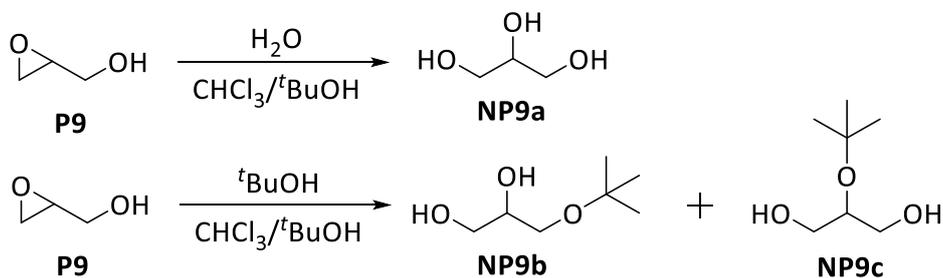


Abb. 80 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 einer Reaktionslösung mit 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid von Allylalkohol in Chloroform/*tert*-Butanol bei 60 °C nach 4 h.



Schema 40 Mögliche Folgereaktionen von **P9** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Dabei besitzen alle möglichen Nebenprodukte **NP9a-c** eine chemische Verschiebung ihrer CH Gruppen zwischen ca. 3.60 und 3.25 ppm [144–146]. Allein durch ein ^1H -NMR-Spektrum sind

diese Produkte jedoch nicht zu unterscheiden. Aber alle weisen fünf H-Atome bei der genannten chemischen Verschiebung auf, sodass angenommen wird, dass dieses Multiplett über fünf H-Atome integrieren sollte. Dabei muss das Integral für **P9** abgezogen werden. Es befindet sich ebenfalls unter dem Multiplett. Die Nebenprodukte **NP9a-c** werden dabei theoretisch als ein Nebenprodukt **NP9** behandelt. Die Ausbeuten, die sich daraus ergeben sind in Abbildung 81 gezeigt.

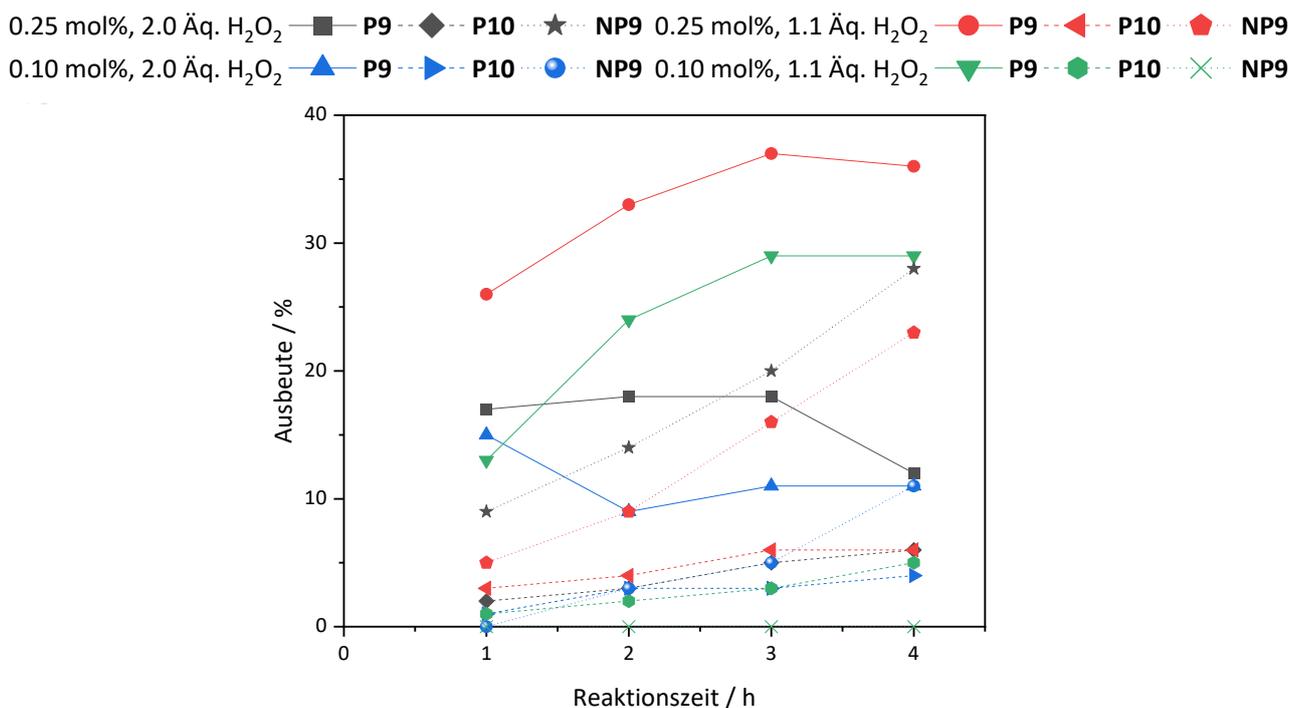


Abb. 81 Ausbeuten an **P9** und **P10**, sowie Folgereaktion zu **NP9** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Mit 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid sind nach 1 h bereits 17 % an **P9** zu detektieren aber auch 9 % an **NP9**. Nach 3 h hat die Ausbeute der Nebenprodukte **NP9** die des Produktes **P9** überschritten und nach 3 h Reaktionszeit, wird **P9** stärker verbraucht als gebildet. Die Ausbeute der Nebenprodukte nimmt weiter zu. Bei der Verwendung von 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid ist zu erkennen, dass **P9** zunächst vermehrt gebildet wird. Zwischen 3 und 4 h ist jedoch eine Stagnierung der Ausbeute an **P9** festzustellen, wobei die Folgereaktion weiter von statten geht. Was bedeutet, dass genau so viel zu **P9** reagiert wie **P9** zu den Nebenprodukten **NP9**. Wird 0.10 mol% Katalysator verwendet, wird deutlich weniger an Nebenprodukten gebildet. Mit der Kombination 0.10 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid wird jedoch auch weniger Produkt **P9** gebildet, wodurch die Folgereaktion

auch nicht in großem Maße stattfinden kann. Wird allerdings 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid zusammen mit 0.10 mol% **11** eingesetzt, so ist zu beobachten, dass ein ähnlicher Verlauf wie bei 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid vorzufinden ist. Lediglich die Ausbeuten sind etwas geringer. Hier kann im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen kein Nebenprodukt detektiert werden. Das Produkt **P10** wird bei keiner Katalyse in Chloroform/*tert*-Butanol in größeren Ausbeuten gebildet. Dies ist auch schon bei *tert*-Butanol der Fall gewesen. Eine so hohe Selektivität, wie in der Literatur beschrieben, konnte auch im Lösungsmittelgemisch nicht festgestellt werden [131,142,143].

Da die Katalysen in der Literatur mit dem gleichen Polyoxometallat $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ durchgeführt wurden und lediglich das Gegenion ein anderes war, sollten diese Reaktionen auch mit dem Katalysator **17** durchgeführt werden. Hierzu wurden die Reaktionen wie schon bei den vorherigen Untersuchungen in Chloroform, *tert*-Butanol und im Gemisch der beiden bei jeweils 25 und 60 °C durchgeführt. Gestartet werden sollte erneut mit den Umsetzungen bei 25 °C (Abbildung 82 und 83 und Tabelle 36).

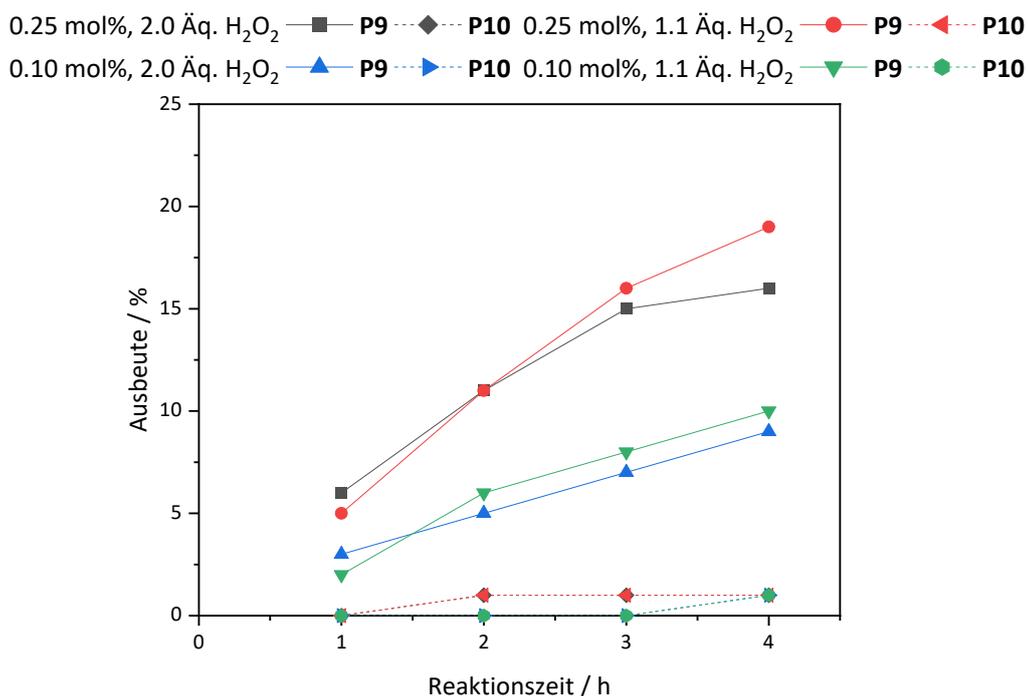


Abb. 82 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **17** bei 25 °C in Chloroform.

Die Katalysen in Chloroform bei 25 °C mit Katalysator **17** zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf wie mit Katalysator **11**. Bei den hier gegebenen Bedingungen hat das Gegenion keinerlei

Einfluss auf die Reaktivität. In *tert*-Butanol bei 25 °C konnten keine bis sehr geringe Ausbeuten von maximal 8 % verzeichnet werden (Tabelle 36). Mit der Verwendung von nur 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid konnten anstatt 8 % nur 2 % **P9** detektiert werden und mit 0.10 mol% **17** wurde keine Ausbeute an **P9** festgestellt. Ein Blick auf die Ausbeuten an **P10** zeigt, dass dieses mit maximal 1 % bei 0.25 mol% Katalysator gebildet wird. Im Vergleich zu **11** ist der Katalysator **17** in *tert*-Butanol aktiver, da hier überhaupt eine Ausbeute festgestellt werden kann.

Tab. 36 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **17** in *tert*-Butanol nach 4 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute P9 / %	Ausbeute P10 / %
1	0.25	2.0	8	1
2	0.25	1.1	2	1
3	0.10	2.0	0	0
4	0.10	1.1	0	0

Weitere Untersuchungen im Lösungsmittelgemisch Chloroform/*tert*-Butanol zeigen etwa gleiche Aktivität im Vergleich zu **11**. Das Produkt **P10** wird nur in geringen Anteilen gebildet. Da bei den Reaktionen bei 25 °C nur geringe bis keine Unterschiede ausgemacht werden konnten, sollten die Katalysen bei 60 °C durchgeführt werden, um den Einfluss des Gegenions genauer zu untersuchen.

3. Ergebnisse und Diskussion

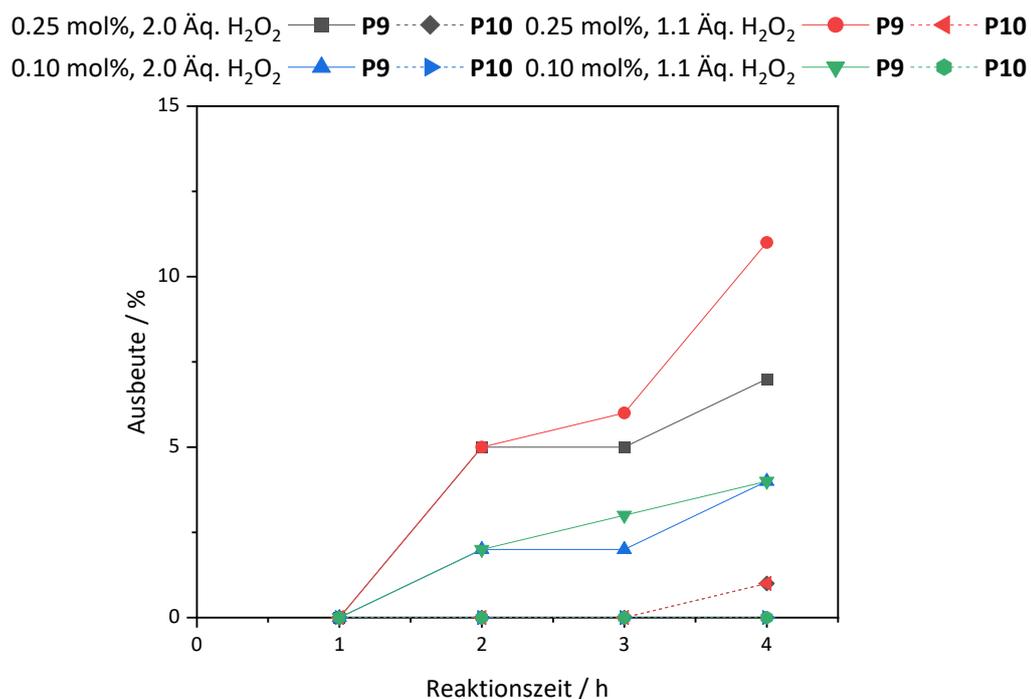


Abb. 83 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **17** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Auch bei 60 °C in Chloroform ist im Vergleich mit **11** ein sehr ähnlicher Verlauf zu beobachten (Abbildung 84). Was jedoch auffällig ist, ist die Tatsache, dass das Produkt **P9** mit zunehmender Reaktionszeit an Ausbeute verliert. Dies würde bedeuten, dass eine Folgereaktion stattfinden müsste. Jedoch konnten keine weiteren Peaks im ¹H-NMR Spektrum gefunden werden. Vermutlich lassen sich diese Ausbeuteverluste, insbesondere in der roten Kurve zum einen durch die Ungenauigkeit im ¹H-NMR-Spektrum erklären und zum anderen durch die immer weniger intensiv werdenden Peaks, was den Einfluss des Rauschens erhöht und unter Umständen dazu führen kann, dass besonders kleinere Peaks in ihrem Integral zu klein werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

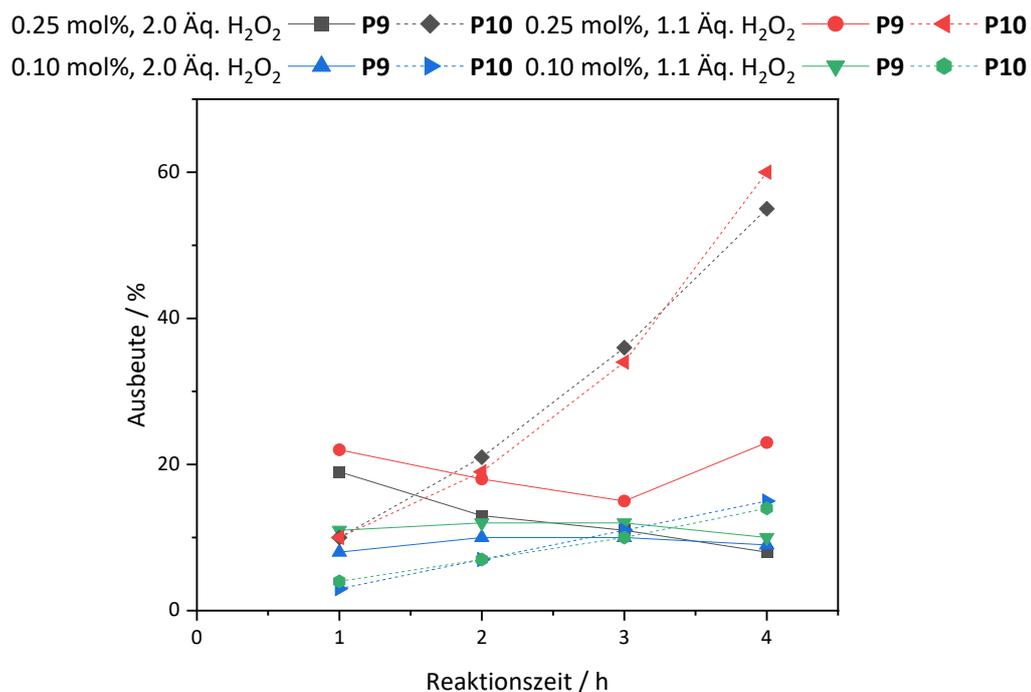


Abb. 84 Ausbeuten an **P9** und **P10** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

Darauffolgende Katalysen in *tert*-Butanol sollten zeigen, ob bei dem hier verwendeten Katalysator **17** eine bessere Ausbeute bzw. Selektivität zu beobachten ist. Jedoch lässt sich dies, wie in Abbildung 85 zu sehen, nicht feststellen. Zwar ist die Selektivität bezüglich des Produktes **P9** höher als in Chloroform, aber es konnten bei 0.25 mol% **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid auch die Nebenprodukte **NP9** detektiert werden. Mit dem Katalysator **11** konnte dies bei analogen Bedingungen nicht beobachtet werden. Daher ist auch in der schwarzen Kurve (Abbildung 85) ein Abfallen der Ausbeute an **P9** nach 3 h zu erkennen.

3. Ergebnisse und Diskussion

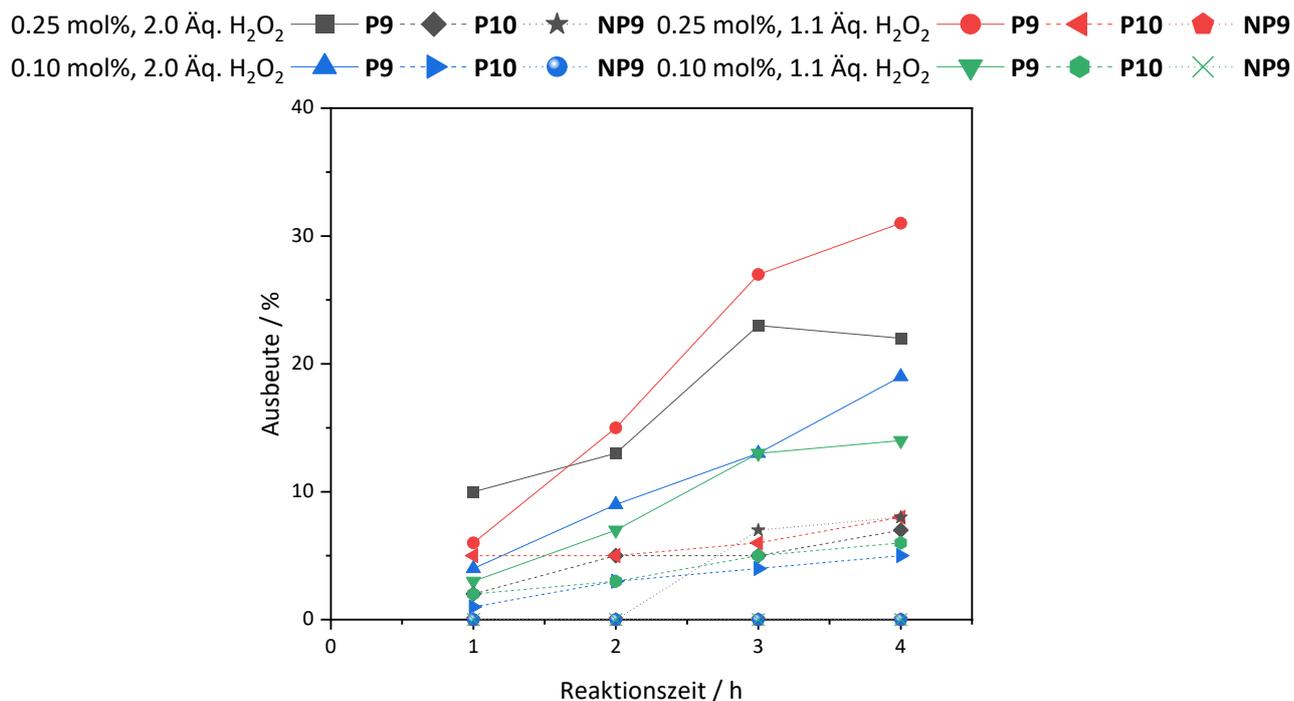


Abb. 85 Ausbeuten an **P9** und **P10**, sowie Folgereaktion zu **NP9** mit **17** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

Mit dem Einsatz des Lösungsmittelgemisches wurden die Nebenprodukte **NP9** unter Verwendung des Katalysators **11** detektiert. Dies ist mit Katalysator **17** auch in *tert*-Butanol geschehen. Ein Blick auf die Katalysen mit **17** im Lösungsmittelgemisch sollte zeigen, ob dieser Trend auch hier gefunden werden kann (Abbildung 86).

3. Ergebnisse und Diskussion

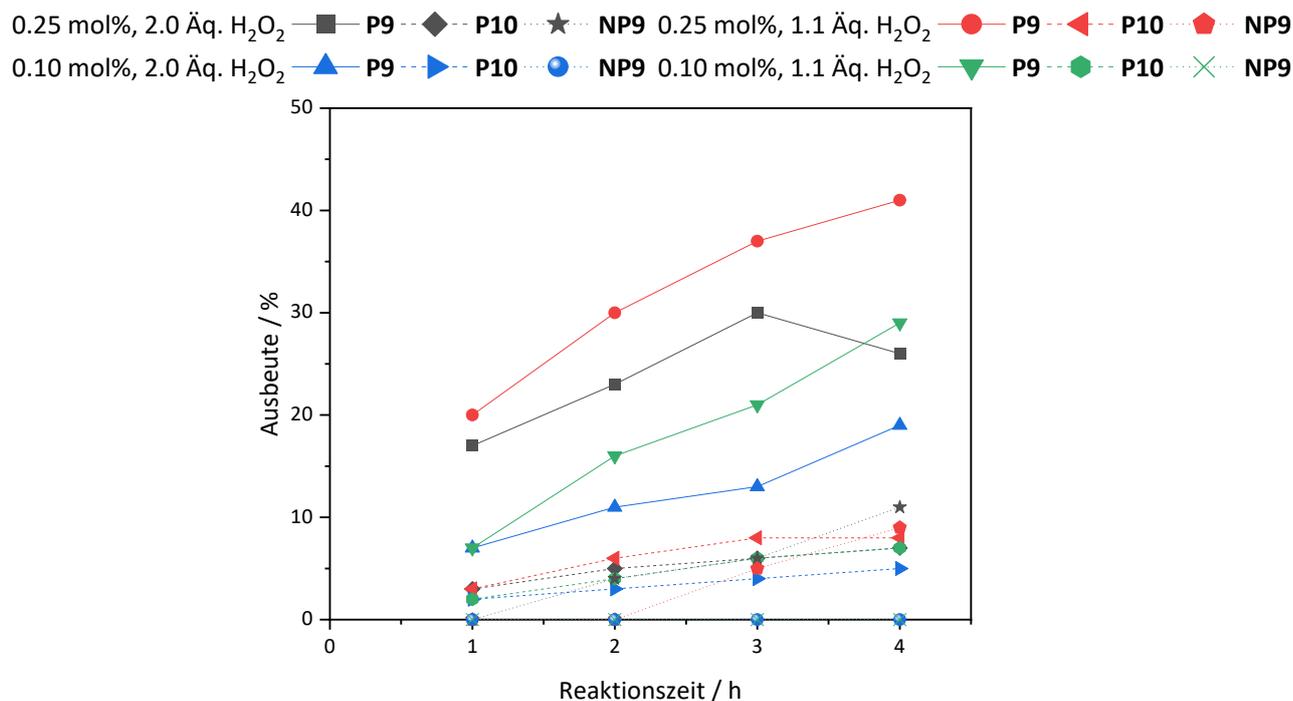


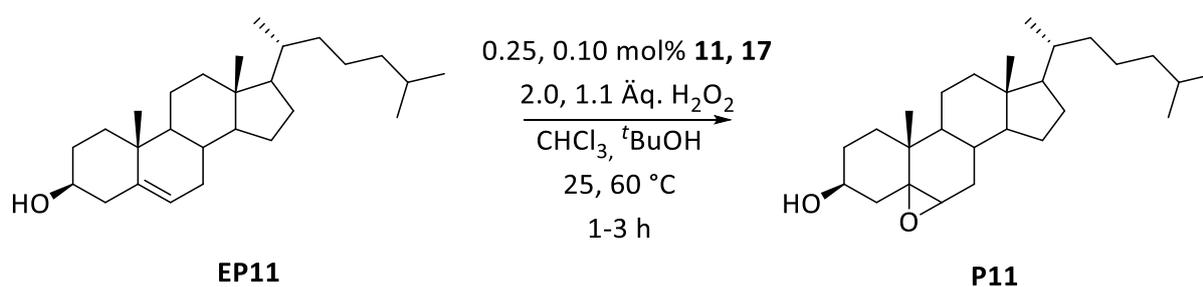
Abb. 86 Ausbeuten an **P9** und **P10**, sowie Folgereaktion zu **NP9** mit **17** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Hierbei fällt im Vergleich zu **11** unter den gleichen Bedingungen auf, dass weniger Nebenprodukt gebildet wird (Abbildung 81). Hier ist die Selektivität mit einem Imidazolium Kation als Gegenion höher als mit einem Cetylpyridinium Kation. Somit sind auch die Ausbeuten an **P9** höher. Das Produkt **P10** wurde auch unter den hier verwendeten Bedingungen in geringen Mengen gebildet. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die mit 99 % angegebene Selektivität, auch mit dem hier verwendeten Gegenion nicht erreicht wurde [131,142,143]. Dennoch konnte die Selektivität durch die Variation des Gegenions beeinflusst werden. Ein weiterer Vergleich mit der Literatur zeigt, dass auch durch die Variation des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Selektivität haben könnte, da in den genannten Beispielen kein Chloroform oder *tert*-Butanol verwendet wurde. So wird in Chloroform bei 60 °C das Produkt **P10** als Hauptprodukt gebildet, wobei in *tert*-Butanol das Produkt **P9** das Hauptprodukt ist, aber auch eine Folgereaktion stattfinden kann, vor allem im Lösungsmittelgemisch von Chloroform und *tert*-Butanol. Vergleicht man diese Ergebnisse der Allylalkohol Oxidation mit denen von 1-Phenylethanol in organischen Lösungsmitteln fällt auf, dass *tert*-Butanol bei der Oxidation von Alkoholen besser funktioniert als Chloroform [65]. Dies würde den Schluss zulassen, dass das Produkt **P10** eigentlich vermehrt in *tert*-Butanol

und das Produkt **P9** in Chloroform gebildet werden müsste. Die Beobachtungen hier zeigen jedoch den umgekehrten Trend. Durch diesen Befund lässt sich nicht zweifelfrei sagen, dass *tert*-Butanol für die Alkoholoxidation geeigneter ist als Chloroform. Hinsichtlich dessen sollten weitere Untersuchungen bezüglich der Oxidation bzw. Epoxidierung von Substraten erfolgen, welche sowohl eine Alkohol-Funktion als auch eine C=C-Doppelbindung aufweisen.

3.4.4 Epoxidierung von Cholesterol

Angesichts der Uneindeutigkeit der vorherigen Versuche sollten weitere Substrate untersucht werden, die eine Alkohol- und Olefin-Funktion aufweisen. Eine entsprechende Verbindung ist Cholesterol. Dieses ist sterisch deutlich anspruchsvoller als der Allylalkohol und besitzt sowohl eine Alkohol- als auch eine Olefin-Funktion. Dabei konnte die Oxidation von Cholesterol mit Wasserstoffperoxid durch ein Polyoxometallat in der Literatur nicht gefunden werden. Darum stehen nur Vergleichsdaten mit anderen Katalysatoren zur Verfügung. Ähnlich wie bei der Allylalkohol-Oxidation bzw. -Epoxidierung sind hier zwei Produkte bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid denkbar und werden in der Literatur beschrieben. Zum einen die Epoxidierung der Doppelbindung [147–149] und zum anderen die Oxidation der Alkohol-Funktion, wozu nur wenig Literatur existiert, wenn Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet wird [150]. In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, das Cholesterol mit dem schon bekannten System zu oxidieren. Dazu sollten wiederum die Katalysatoren **11** und **17** sowie die Lösungsmittel Chloroform und *tert*-Butanol als auch das Gemisch beider dienen. In Schema 41 ist die Reaktion von Cholesterol dargestellt.



Schema 41 Epoxidierung von Cholesterol unter verschiedenen Bedingungen.

Die Reaktion zum Keton ist in Schema 41 nicht dargestellt, da dieses bei den ersten durchgeführten Versuchen nicht detektiert werden konnte. In Abbildung 87 ist ein ¹H-NMR-

3. Ergebnisse und Diskussion

Spektrum einer Katalyselösung von Cholesterol dargestellt, in der die Signale des Eduktes und des Produktes **P11** zugeordnet werden.

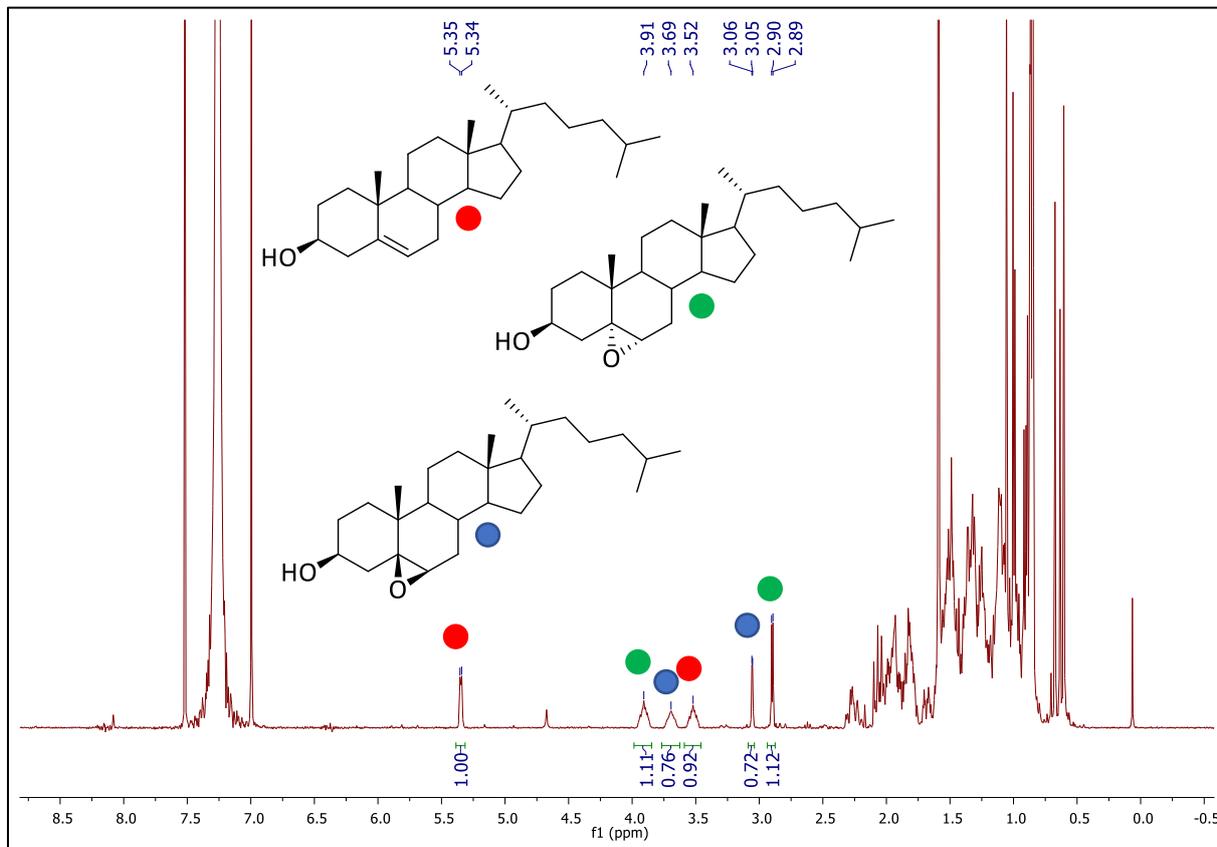


Abb. 87 ¹H-NMR-Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Cholesterol mit 0.25 mol% **11** nach 1 h bei 60 °C in CDCl₃.

Das Edukt Cholesterol zeigt ein Multipllett bei 5.35 ppm, was dem H-Atom der Doppelbindung zugeordnet werden kann. Ein weiteres charakteristisches Signal des Eduktes ist ein Mutlipllett bei 3.52 ppm [151]. Betrachtet man nun die Produkte, so fällt auf, dass das Multipllett bei 3.91 ppm und das Dublett bei 2.90 ppm zusammenpassen. Dies stimmt auch mit der Literatur überein, welche auch das Mutlipllett bei 3.69 ppm und das Dublett vom Dublett bei 3.06 ppm verknüpft [152]. Bei einem möglicherweise gebildeten Keton, dem Cholest-5-en-3-on, würde das Multipllett bei 5.35 ppm erhalten bleiben, wobei zwei weitere Signale zu finden sein müssen. Zum einen ein Multipllett bei 3.27 ppm und zum anderen ein Dublett vom Dublett bei etwa 2.80 ppm [153]. Für das Keton Cholest-4-en-3-on, welches durch gleichzeitiges Oxidieren der Alkohol-Gruppe und Umlagern der Doppelbindung entstehen kann, müsste ein Signale für die Doppelbindung bei ca. 5.70 ppm zu finden sein [154–157]. Da kein Signal bei 5.70 ppm

auftritt, nach längerer Reaktionszeit das Signal bei 5.35 ppm fast komplett verschwindet und zusätzlich keine Signale bei 3.27 und 2.80 ppm zu finden sind, kann davon ausgegangen werden, dass kein Keton bei dieser Reaktion erhalten wird. Eine mögliche Folgereaktion des Epoxides zum Keton ist zwar in der Literatur bekannt, aber es existieren nur experimentelle Beweise und keine spektroskopischen Daten [158,159]. Vermutet werden kann das Signal des Epoxides dabei im gleichen Bereich wie in **P11**, sodass hier ein weiteres Signal zu finden sein müsste. Da dies aber auch nicht der Fall ist, ist das Produkt **P11** bei der Oxidation das einzige Produkt, welches gebildet wird. Im Folgenden wird der Unterschied zwischen der α, α, β (in Abbildung 87 grün markiert) und der β, β, β Form (in der Abbildung 87 blau markiert) vernachlässigt und es werden nur die kombinierten Ausbeuten angegeben.

Dazu wurde zunächst wie üblich die Reaktion bei 25 °C in den verschiedenen Lösungsmitteln mit Katalysator **11** untersucht. Den Anfang macht wieder das Lösungsmittel Chloroform (Abbildung 88). Dabei wird nach 3h eine Ausbeute von bis zu 18 % erreicht. Bei der Verwendung von 0.10 mol% **11** konnten lediglich Spuren des epoxidierten Produktes **P11** detektiert werden. Da es, wie schon erwähnt, keine Literatur zur Epoxidierung von Cholesterol durch Polyoxometallate gibt, sollte ein Vergleich mit anderen Katalysatoren angestellt werden, welche ebenfalls Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel nutzen. Ein Beispiel hierzu ist die Verwendung der Lipase [PSLG6] unter Mikrowellenbestrahlung. Hierbei konnte eine Ausbeute von 83 % nach 10 min detektiert werden [149]. Als andere Methode wurden zwei organische Katalysatoren beschrieben. Zum einen 2,2,2-Trifluoroacetophenon, welches nach 1 h bei RT eine Ausbeute von 98 % erreicht und zum anderen Sulfurylfluorid, welches nach 1 h bei RT eine Ausbeute von 89 % aufwies [147,148].

3. Ergebnisse und Diskussion

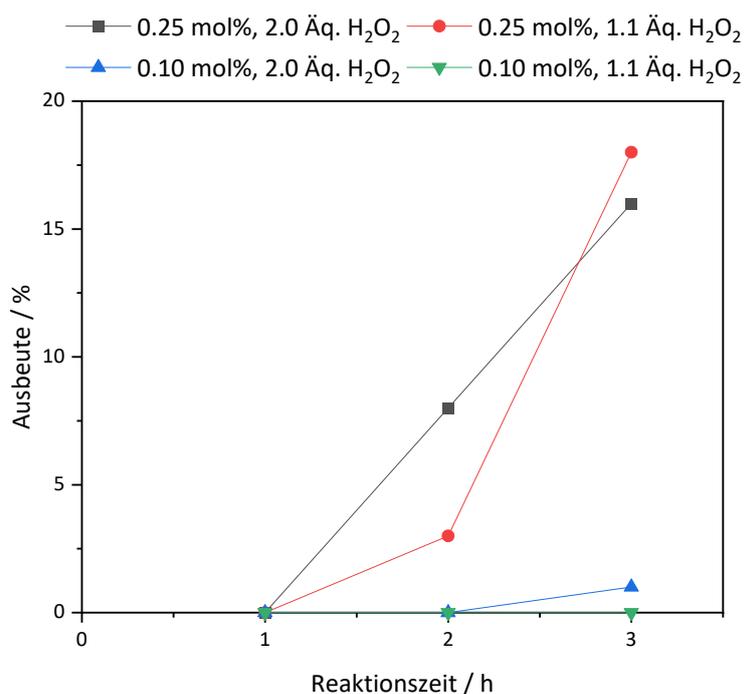


Abb. 88 Ausbeuten an **P11** mit **11** bei 25 °C in Chloroform.

Mit diesen Werten ist die hier untersuchte Epoxidierung bei 25 °C nicht zu vergleichen. Daher sollten weitere Katalysen durchgeführt werden. Hierbei sollte wieder das Lösungsmittel *tert*-Butanol in der Katalyse von Cholesterol zum Produkt **P11** untersucht werden. Jedoch löste sich das Edukt Cholesterol nicht in diesem Lösungsmittel, wodurch keine Katalysen in *tert*-Butanol allein möglich waren. Daraufhin sollte das Lösungsmittelgemisch verwendet werden. Hier löste sich das Cholesterol und die Katalysen konnten durchgeführt werden (Abbildung 89).

3. Ergebnisse und Diskussion

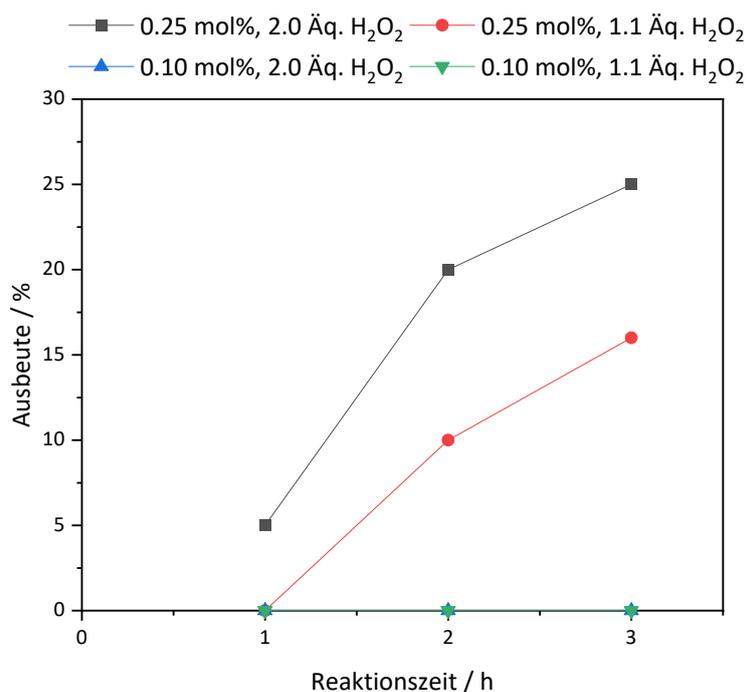


Abb. 89 Ausbeuten an **P11** mit **11** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Die Ausbeuten sind im Gemisch beider Lösungsmittel höher als in reinem Chloroform und erreichen einen Wert von ca. 25 % nach 3 h. Auch die leicht erhöhte Ausbeute liegt nicht im Bereich der zuvor beschriebenen Katalysatoren, welche Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel nutzen. Eine Erhöhung der Temperatur auf 60 °C sollte Abhilfe verschaffen (Abbildung 90 und 91).

3. Ergebnisse und Diskussion

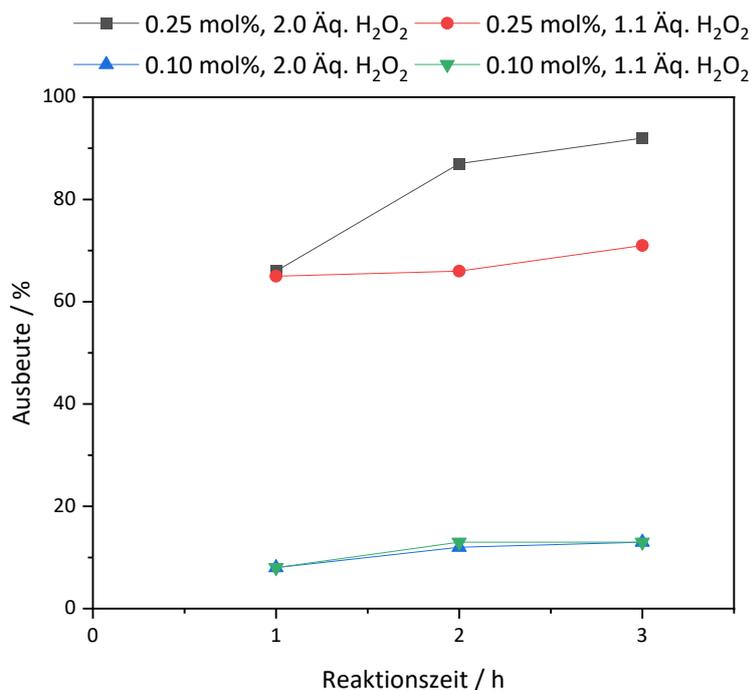


Abb. 90 Ausbeuten an **P11** mit **11** bei 60 °C in Chloroform.

Bei 60 °C in Chloroform zeigt sich ein anderes Bild als bei 25 °C. Es kann eine Ausbeute von 92 % nach 3 h erhalten werden, ohne dass dabei Nebenprodukte auftreten. Wird die Katalysatormenge und/oder die Menge an Wasserstoffperoxid reduziert, so geht auch die Ausbeute zurück. Bei 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid wird eine Ausbeute von 71 % nach 3 h erhalten, während mit dem Einsatz von 0.10 mol% **11** die Ausbeuten auf 13 % nach 3 h zurückgeht. Im Vergleich zur Literatur zeigt sich also, dass die Ausbeuten, welche dort publiziert sind, auch mit dem hier verwendeten System zu erreichen sind [147–149]. Zwar werden eine längere Reaktionszeit und eine höhere Temperatur benötigt, dafür ist der Einsatz einer zusätzlichen Base, bzw. eines Puffers nicht mehr von Nöten [147,148]. Auch muss kein giftiger Katalysator verwendet werden, was die hier gezeigte Katalyse umweltfreundlicher macht [147]. Des Weiteren kann auch die Menge an eingesetztem Katalysator reduziert werden. Somit müssen nicht 5 mol%, sondern nur 0.25 mol% eingesetzt werden [148]. Ein Blick auf die Epoxidierung bei Mikrowellenbestrahlung mittels der Lipase [PSLG6] zeigt, dass der hier verwendete Katalysator wesentlich kostengünstiger ist und sich somit besser für größere Ansätze eignen würde [149,160,160].

Wie bei allen Substraten zuvor sollte die Reaktion auch in Chloroform/*tert*-Butanol durchgeführt werden, um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Ausbeute zu beobachten.

Bei 25 °C ist die Ausbeute im Gemisch etwas höher im Vergleich zu Chloroform. In Abbildung 91 sind die Ausbeuten im Gemisch bei 60 °C dargestellt.

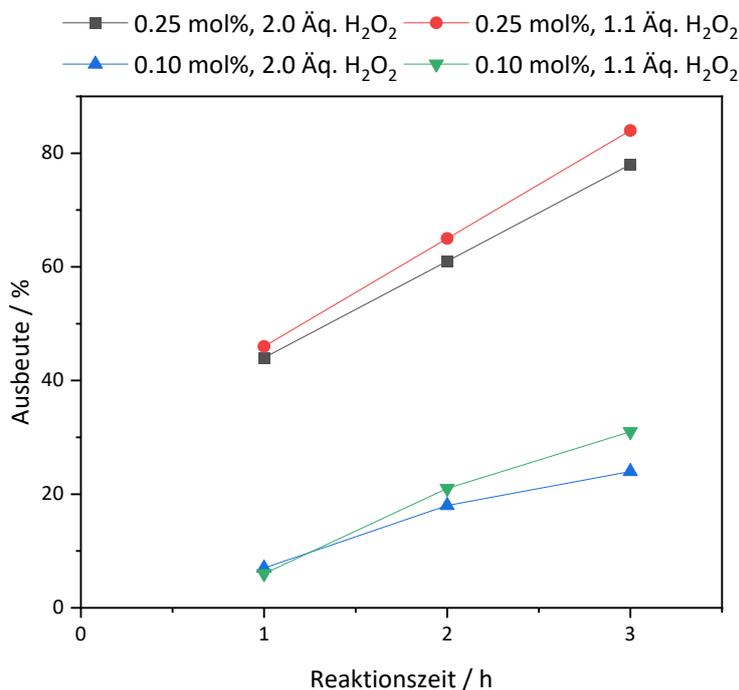


Abb. 91 Ausbeuten an **P11** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Im Gegensatz zu den Katalysen bei 25 °C konnte die Ausbeute im Gemisch der Lösungsmittel nicht gesteigert werden. Das Gegenteil wurde beobachtet. Beim Einsatz von 0.25 mol% **11** ist die Ausbeute auf 84 % zurückgegangen. Zu bemerken ist jedoch, dass die Ausbeute von 84 % mit 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid erreicht wurde. Mit 2.0 Äq. liegt sie mit 78 % etwas darunter. Mit der Verwendung von 0.10 mol% **11** konnten im Vergleich zu Chloroform höhere Ausbeuten beobachtet werden. Jene liegen aber lediglich im Bereich um 30 %.

Die Epoxidierung von Cholesterol mit dem hier verwendeten Polyoxometallat **11** zeigt eine gute Aktivität und liefert fast einen quantitativen Umsatz. Die vorgestellten Katalysen in der Literatur zeigten bei geringeren Temperaturen und Reaktionszeiten bessere Ausbeuten, aber die schon erwähnten Unterschiede machen dieses System kostengünstiger, umweltfreundlicher und einfacher in der Durchführung.

Wie schon zuvor sollte auch der Katalysator **17** auf seine Aktivität bei der Epoxidierung von Cholesterol untersucht werden. Bei 60 °C wurden jedoch so geringe Ausbeuten detektiert,

dass auf Katalysen bei 25 °C verzichtet wurde. In Tabelle 38 sind die Ausbeuten an **P11** nach 3 h in Chloroform bei Verwendung von **17** dargestellt.

Tab. 37 Ausbeuten an **P11** mit **17** bei 60 °C in Chloroform nach 3 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	7
2	0.25	1.1	8
3	0.10	2.0	6
4	0.10	1.1	7

Wie zu erkennen ist, zeigt unter den hier verwendeten Bedingungen Katalysator **17** fast keine Aktivität. Im Vergleich zu 92 % mit **11** werden nur 8 % mit **17** erreicht. Ebendies kann auch bei der Verwendung des Lösungsmittelgemisches beobachtet werden (Tabelle 38).

Tab. 38 Ausbeuten an **P11** mit **17** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol nach 3 h.

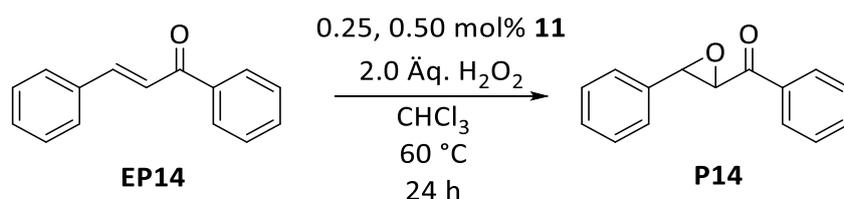
Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	4
2	0.25	1.1	4
3	0.10	2.0	0
4	0.10	1.1	0

Die Aktivität im Gemisch ist nochmals geringer als in Chloroform. Da im Vergleich zu den Oxidationen von Allylalkohol nur das Substrat variiert wurde, muss der Unterschied, bezüglich der unterschiedlichen Aktivität, am Substrat liegen. Der Allylalkohol ist wesentlich kleiner und polarer als das Cholesterol. Da der Allylalkohol auch in Wasser löslich ist, muss keine oder nur eine geringe Phasentransferleistung des Katalysators erfolgen. Wird hingegen Cholesterol als Substrat verwendet, liegt dieses ausschließlich in der organischen Phase vor, sodass es ohne Phasentransfer zu keiner Reaktion kommen kann. Auch könnte es eine mögliche Erklärung für die geringen Ausbeuten an **P11** mit **17** sein, da die Phasentransferleistung durch die kürzeren Ketten etwas schlechter ist als mit **11**. Außerdem würde es erklären, warum die Ausbeuten bei der Oxidation von Allylalkohol mit **17** vergleichbar zu **11** waren. Mit einem Blick auf die

Substrate Cycloocten und 1-Octen zeigt sich jedoch, dass der Katalysator **17** eine vergleichbare Aktivität wie **11** aufweist. Somit kann kein eindeutiger Trend in der Reaktivität der Substrate formuliert werden, die sowohl eine Alkohol- als auch eine Olefin-Funktion aufweisen. Bei Cholesterol konnte nur die Epoxidierung und bei Allylalkohol, in Abhängigkeit der Temperatur und des Lösungsmittels, die Epoxidierung und die Oxidation der Alkoholfunktion festgestellt werden.

3.4.5 Epoxidierung/Oxidation von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-on/ol

Weitere Untersuchungen sollten an α , β ungesättigten Ketonen stattfinden, da diese elektronenarme Doppelbindungen besitzen und dadurch schwerer zu Oxidieren bzw. zu Epoxidieren sind [59,60]. Hierfür wurde das Substrat trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-on (kurz Chalkon) gewählt. Die Epoxidierung wurde dabei zunächst in Chloroform mit 0.25 und 0.50 mol% **11** getestet (Schema 42).



Schema 42 Epoxidierung von Chalkon zu **P14**.

Hierbei zeigte das ¹H-NMR-Spektrum der Katalysenlösung nur eine geringe Ausbeute an **P14** nach 24 h (Abbildung 92). Die Signale des Produktes **P14** liegen dabei hauptsächlich unter den Signalen des Eduktes zwischen 8.00 und 7.40 ppm. Lediglich die beiden H Atome, welche sich am Epoxid befinden, können dem Produkt **P14** bei 4.31 und 4.09 ppm als zwei Dubletts zugeordnet werden [161,162]. Die restlichen nicht zugeordneten Signale im ¹H-NMR-Spektrum sind schon im eingesetzten Edukt enthalten und sind somit Verunreinigungen, welche nicht weiter berücksichtigt werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

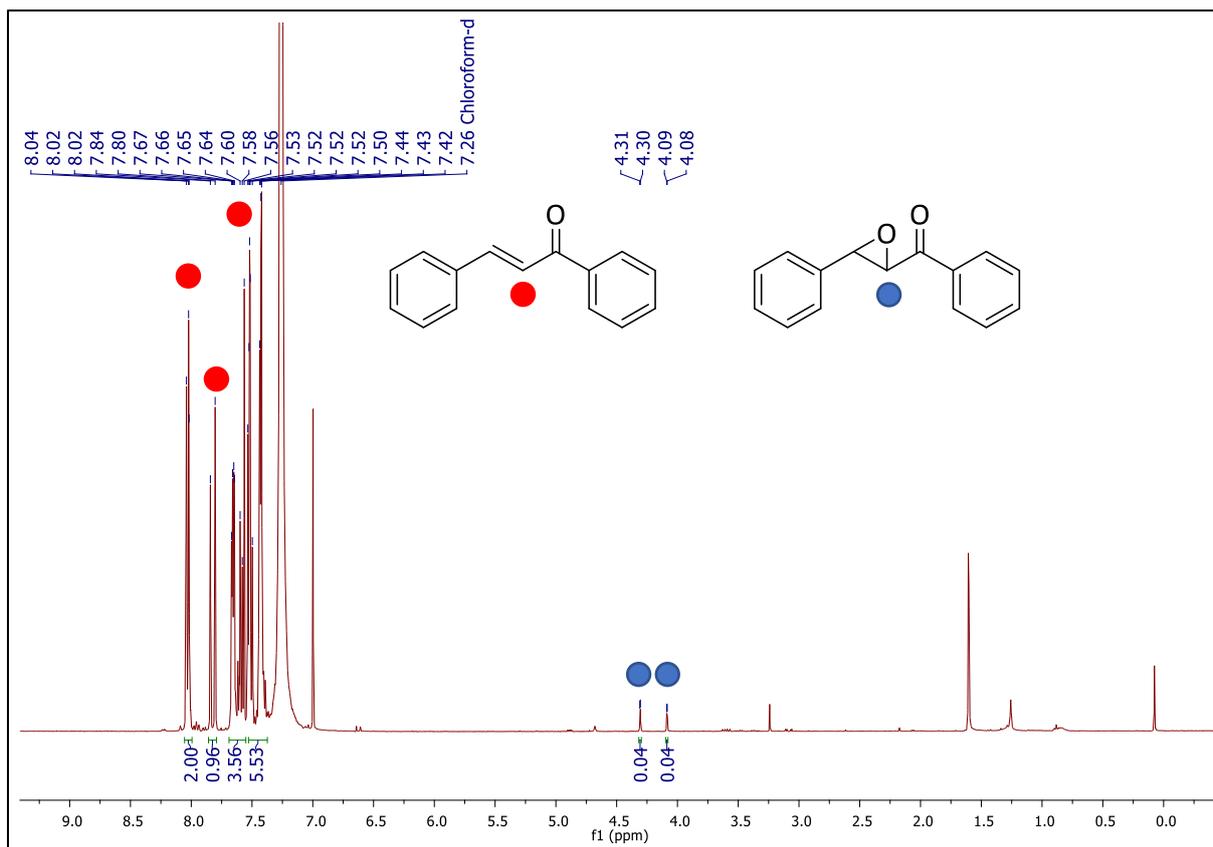
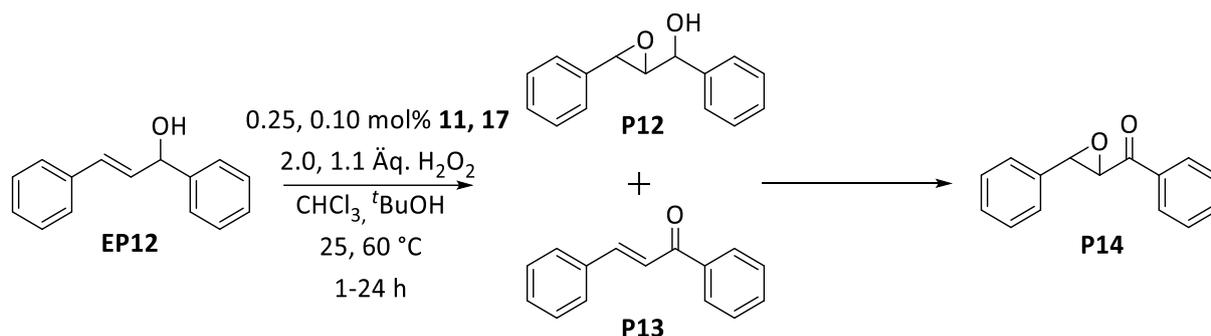


Abb. 92 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Chalkon mit 0.25 mol% **11** nach 24 h bei 60 °C in CDCl_3 .

Nachdem die Katalysen basierend auf Chalkon nur Spuren des Produktes zeigten, sollte versucht werden, statt des Ketons den korrespondierenden Alkohol zu epoxidieren bzw. zu oxidieren (Schema 43). Bei diesen Versuchen tritt wiederum eine Konkurrenz zwischen der Doppelbindung und dem Alkohol bezüglich der Reaktivität auf. Somit kann hier ein Vergleich zu den Epoxidierungen von Allylalkohol und Cholesterol gezogen werden.

Bei dieser Reaktion ist es möglich zum einen die Doppelbindung zu epoxidieren, um zu Produkt **P12** (Schema 43) zu gelangen und zum anderen kann die Alkohol-Funktion oxidiert werden, sodass Chalkon **P13** (Schema 13) gewonnen wird [163–166]. Eine Folgereaktion von **P13** ist zwar möglich, findet jedoch unter den hier verwendeten Bedingungen, wie schon gezeigt, so gut wie nicht statt und kann somit vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu, kann das Epoxid **P12** unter Alkoholoxidation zum Produkt **P14** überführt werden [167]. Diese Reaktion wurde bisher noch nicht mit Polyoxometallaten und Wasserstoffperoxid beschrieben.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 43 Epoxidierung bzw. Oxidation von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol und Folgereaktion unter verschiedenen Bedingungen.

Zunächst musste überprüft werden, welche Produkte bei der Oxidation bzw. Epoxidierung von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol auftreten. Hierzu wurde die Reaktion zunächst einmal in Chloroform durchgeführt und folgendes ¹H-NMR-Spektrum erhalten (Abbildung 93).

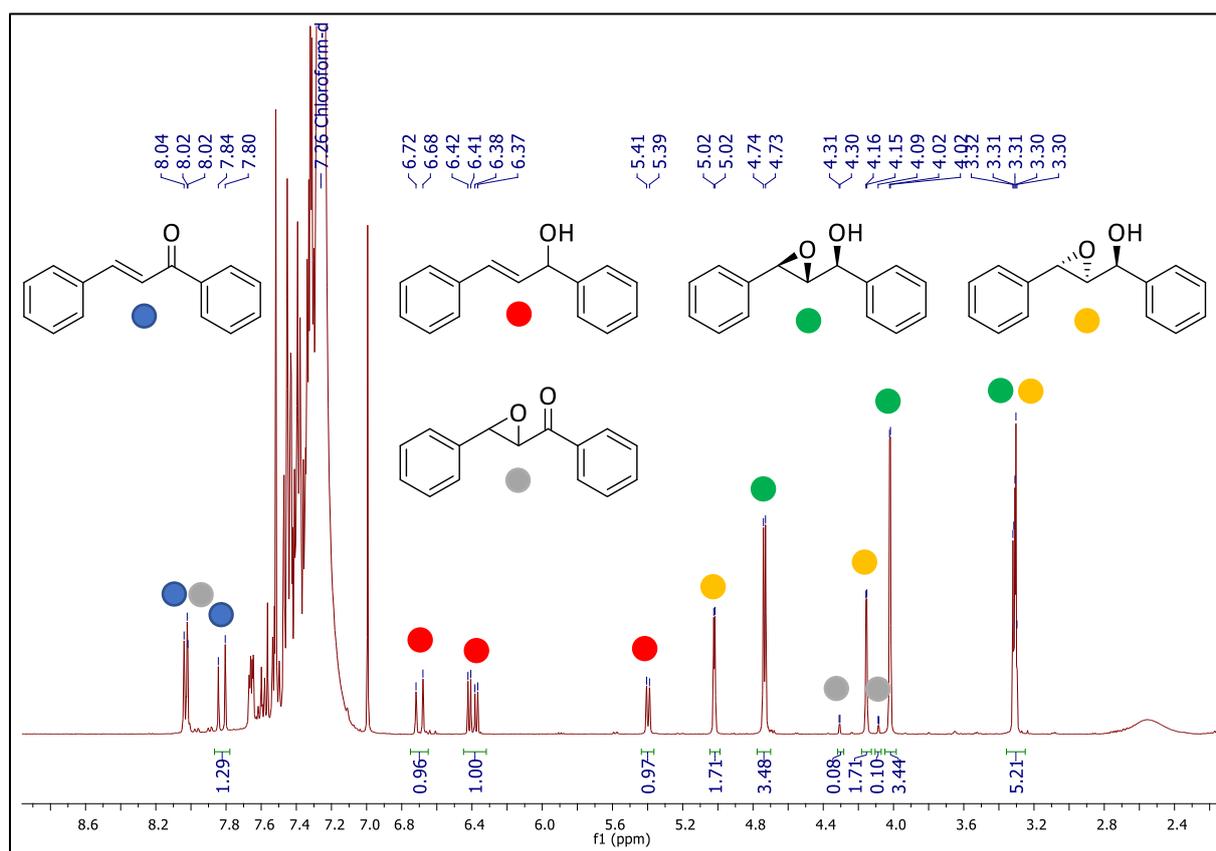


Abb. 93 ¹H-NMR-Spektrum einer katalytischen Umsetzung von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol mit 0.25 mol% **11** nach 30 min bei 60 °C in CDCl₃.

Dem Edukt *trans*-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol (rot) kann dabei das Dublett bei 6.70 und 5.40 ppm zugeordnet werden. Darüber hinaus gehört auch das Dublett vom Dublett bei 6.40 ppm zum Edukt [168]. Zum Produkt Chalkon **P13** (blau) gehört ein Multiplett bei 8.03 und ein Dublett bei 7.82 ppm [169]. Das Epoxid des Eduktes **P12** kann unterschieden werden in *anti*- bzw. *erythro*- (gelb, Abbildung 93) und *syn*- bzw. *threo*-Epoxid (grün, Abbildung 93). Das *anti*-Produkt in Gelb zeigt Dubletts sowohl bei 5.02 als auch bei 4.16 ppm. Ein weiteres Signal des *anti*-**P12** ist als Multiplett bei 3.31 ppm zu finden [170–172]. Das *syn*-**P12** zeigt hingegen deutlich andere Verschiebungen im Vergleich zum *anti*-Produkt. Dabei zeigt das Multiplett bei 3.31 ppm noch keine Verschiebung. Die beiden Signale, welche jeweils als Dublett vorliegen, sind beim *syn*-Produkt bei 4.74 und 4.02 ppm zu finden und sind somit um ca. 0.30 und 0.13 ppm verschoben [172]. Das Produkt **P14** (grau) der Folgereaktion weist drei Signale auf, welche zugeordnet werden können. Dabei liegt ein Signal bei 8.03 ppm unter dem des Produktes **P13**. Zwei andere Peaks können jedoch eindeutig zugeordnet werden. Dabei handelt es sich um zwei Dubletts, welche bei 4.31 und 4.09 ppm lokalisiert sind [161]. Somit können aus dem ¹H-NMR-Spektrum alle Produkte und das Edukt gefunden, identifiziert und dadurch die Ausbeuten bestimmt werden. Der aromatische Bereich wird nicht berücksichtigt, da alle relevanten Verbindungen dort Signale aufweisen und das Lösungsmittel Chloroform ebenfalls in diesem Bereich vorzufinden ist. Dadurch ist es nicht möglich zu erkennen, über wie viele H-Atome dieser Bereich integriert werden müsste. Im Folgenden wird auch der Unterschied zwischen dem *syn*- und *anti*-**P12** vernachlässigt und nur vom Produkt **P12** gesprochen. Nun konnten die ersten Katalysen in Chloroform bei 25 °C mit **11** durchgeführt werden (Abbildung 94). Hierbei wurden die Reaktionen bis zu einer Reaktionszeit von 2 h untersucht, da bei den Katalysen bei 60 °C nach dieser Zeit bereits ein quantitativer Umsatz beobachtet werden konnte. Die ersten Ergebnisse nach einer viertel bzw. halben Stunde zeigten hier keine großen Umsätze, weshalb bei den nachfolgenden Reaktionen auf eine Probenentnahme nach diesen Zeiten verzichtet wurde. Dabei ist zu erkennen, dass das Produkt **P14** nicht detektiert werden kann. Das Produkt **P13** findet sich nur in geringen Ausbeuten. Das Epoxid **P12** hingegen zeigt nach 2 h eine Ausbeute von bis zu 43 % bei 0.25 mol% **11**. Mit 0.10 mol% **11** kann lediglich eine Ausbeute von bis zu 16 % beobachtet werden. Dabei spielt die Menge an eingesetztem Wasserstoffperoxid keine Rolle.

3. Ergebnisse und Diskussion

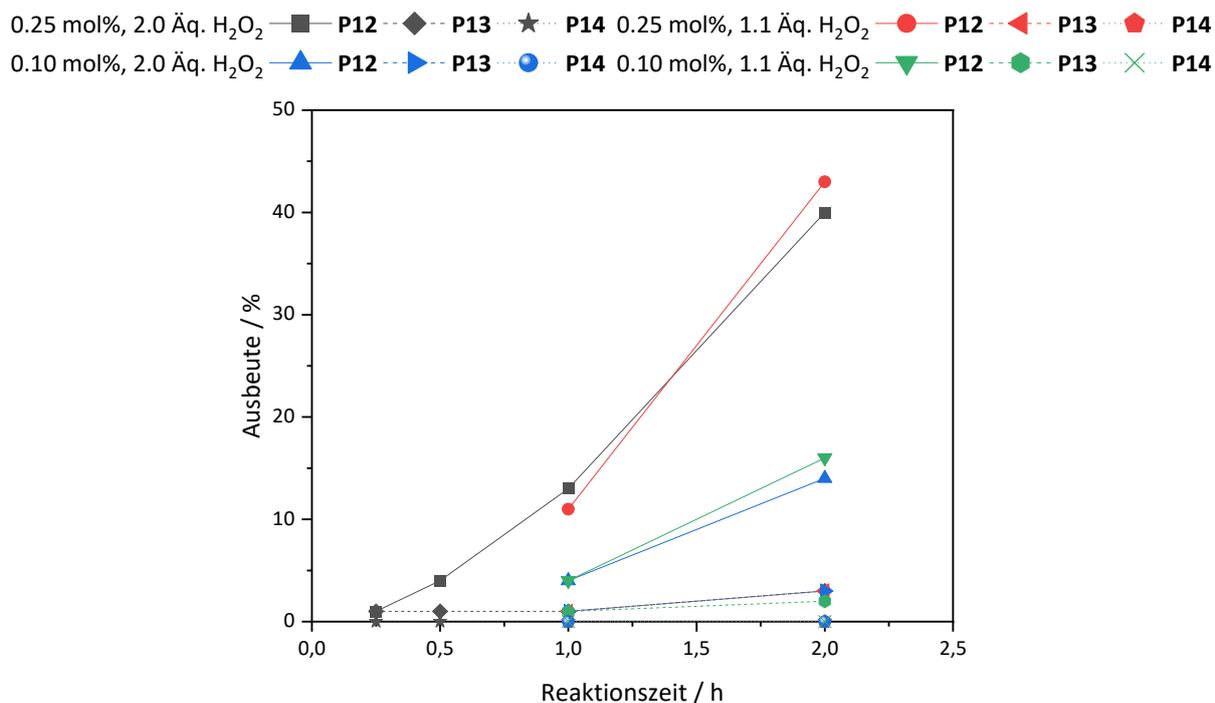


Abb. 94 Ausbeuten an **P12-14** mit **11** bei 25 °C in Chloroform.

Da die Ausbeuten an **P12** nach 2 h schon recht hoch sind, wurde die Katalyse mit 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid nochmals wiederholt und für 24 h zur Reaktion gebracht (Tabelle 39). Hierzu ist zu bemerken, dass ein vollständiger Umsatz des Eduktes beobachtet werden kann. Dabei wird hauptsächlich das Produkt **P12** gebildet und es kommt zu kaum einer Folgereaktion trotz der eingesetzten 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid. Das Produkt **P13** zeigt nach 24 h eine unwesentlich höhere Ausbeute als nach 2 h. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die Reaktion zu **P12** ausgehend von dem hier beschriebenen Edukt mit Wasserstoffperoxid keine gut untersuchte Reaktion darstellt. Als Katalysatoren kommen hierbei Polyfluor-Derivate (wie z.B. Methyl-2,2-difluor-2-(fluorsulfonyl)acetat) zum Einsatz [163]. Zusätzlich wird eine Base benötigt und die Polyfluor-Derivate liegen im Überschuss vor. Im Vergleich dazu ist das hier vorgestellte System bei milden Bedingungen ebenso aktiv und es wird nur 0.25 mol% Katalysator benötigt, welcher einfach zu synthetisieren ist.

Tab. 39 Ausbeuten an **P12** - **P14** mit 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid bei 25 °C in Chloroform nach 24 h.

Eintrag	Produkt	Ausbeute / %
1	P12	91
2	P13	6
3	P14	3

Im Anschluss daran sollte die Reaktion ebenfalls in *tert*-Butanol bei 25 °C erprobt werden. Es konnten nach 2 h jedoch keine Umsätze beobachtet werden, sodass die Reaktionen nach 24 h untersucht wurde (Tabelle 40). Im Vergleich zu den Reaktionen in Chloroform, ist die Aktivität in *tert*-Butanol geringer. Auch bildet sich anteilig mehr **P13** als **P12**. Jedoch konnte auch hier eine Oxidation zu **P14** nicht beobachtet werden.

Tab. 40 Ausbeuten an **P12** - **P14** mit **11** bei 25 °C in *tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	11 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / % (P12 / P13 / P14)
1	0.25	2.0	32 / 8 / 0
2	0.25	1.1	13 / 5 / 0
3	0.50	2.0	6 / 1 / 0
4	0.50	1.1	2 / 1 / 0

Weitere Katalysen im Lösungsmittelgemisch sollten durchgeführt werden, um die Reaktivität in diesem zu untersuchen. Dabei ist die Aktivität zwar höher als in *tert*-Butanol, aber sie reicht auch nicht an die Ausbeuten in Chloroform heran (Tabelle 41). Jedoch wird wieder anteilig weniger **P13** gebildet.

Tab. 41 Ausbeuten an **P12** - **P14** mit **11** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol nach 2 h.

Eintrag	11 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / % (P12 / P13 / P14)
1	0.25	2.0	27 / 2 / 0
2	0.25	1.1	25 / 3 / 0
3	0.50	2.0	14 / 1 / 0
4	0.50	1.1	11 / 2 / 0

Die bisher vorgestellten Katalysen sollten analog zu den vorherigen Versuchen nochmals bei 60 °C durchgeführt werden. Ein Augenmerk sollte dabei auch auf den Erhalt von **P14** gerichtet werden, da dieses Produkt bei 25 °C nicht in großen Ausbeuten detektiert werden konnte. Dazu ist in Abbildung 95 die Oxidation bzw. die Epoxidierung zu den Produkten **P12** – **P14** dargestellt.

0.25 mol%, 2.0 Äq. H₂O₂ —■— **P12** —◆— **P13** —★— **P14** 0.25 mol%, 1.1 Äq. H₂O₂ —●— **P12** —◀— **P13** —◻— **P14**
 0.10 mol%, 2.0 Äq. H₂O₂ —▲— **P12** —▶— **P13** —●— **P14** 0.10 mol%, 1.1 Äq. H₂O₂ —▼— **P12** —●— **P13** —×— **P14**

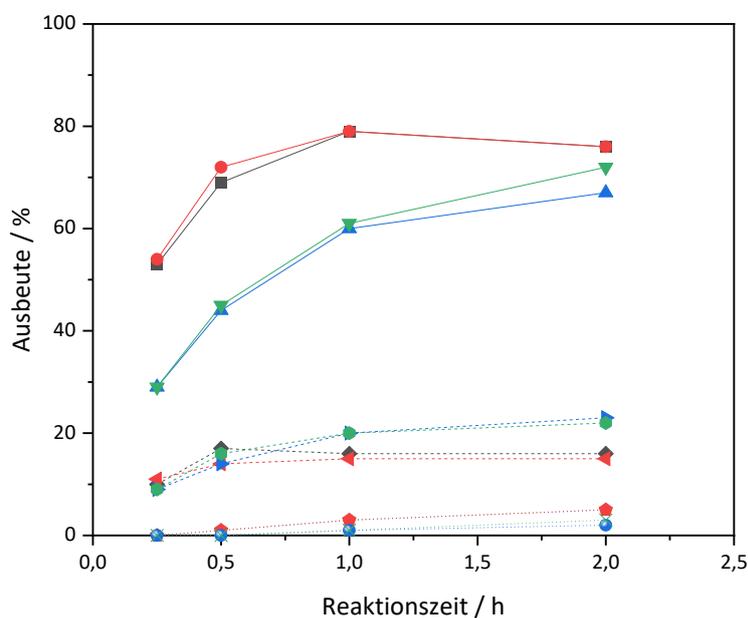


Abb. 95 Ausbeuten an **P12** - **P14** mit **11** bei 60 °C in Chloroform.

Zu erkennen ist, dass das Produkt **P12** auch bei 60 °C bevorzugt gebildet wird. Mit 0.25 mol% **11** ist die maximale Ausbeute an **P12** nach 1 h erreicht. Anschließend wird **P12** verbraucht, um das Folgeprodukt **P14** zu erzeugen. Mit 0.10 mol% **11** wird auch bis zu 2 h das Produkt **P12**

3. Ergebnisse und Diskussion

gebildet, was aber den Nachteil hat, dass länger nicht umgesetztes Edukt vorliegt, welches wiederum zu **P13** reagiert. Daher sind die Ausbeuten an **P13** mit 0.10 mol% etwas höher als mit 0.25 mol% **11**. Infolgedessen wird weniger **P14** gebildet. Da etwas weniger **P12** zur Verfügung steht und das Produkt **P13** diese Folgereaktion, wenn überhaupt, nur sehr langsam eingeht. Da nach 2 h bei allen Katalysen ein nahezu quantitativer Umsatz festgestellt werden kann, sollte die Reaktionslösung auch nach 24 h untersucht werden. Die Ausbeute an **P13** kann dabei nicht erhöht werden, da kein Edukt mehr zur Verfügung steht. Noch vorhandenes Wasserstoffperoxid könnte dazu genutzt werden, das Produkt **P14** der Folgereaktion zu bilden. Dazu wurde das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in Abbildung 96 nach 24 h in Chloroform bei 60 °C aufgenommen.

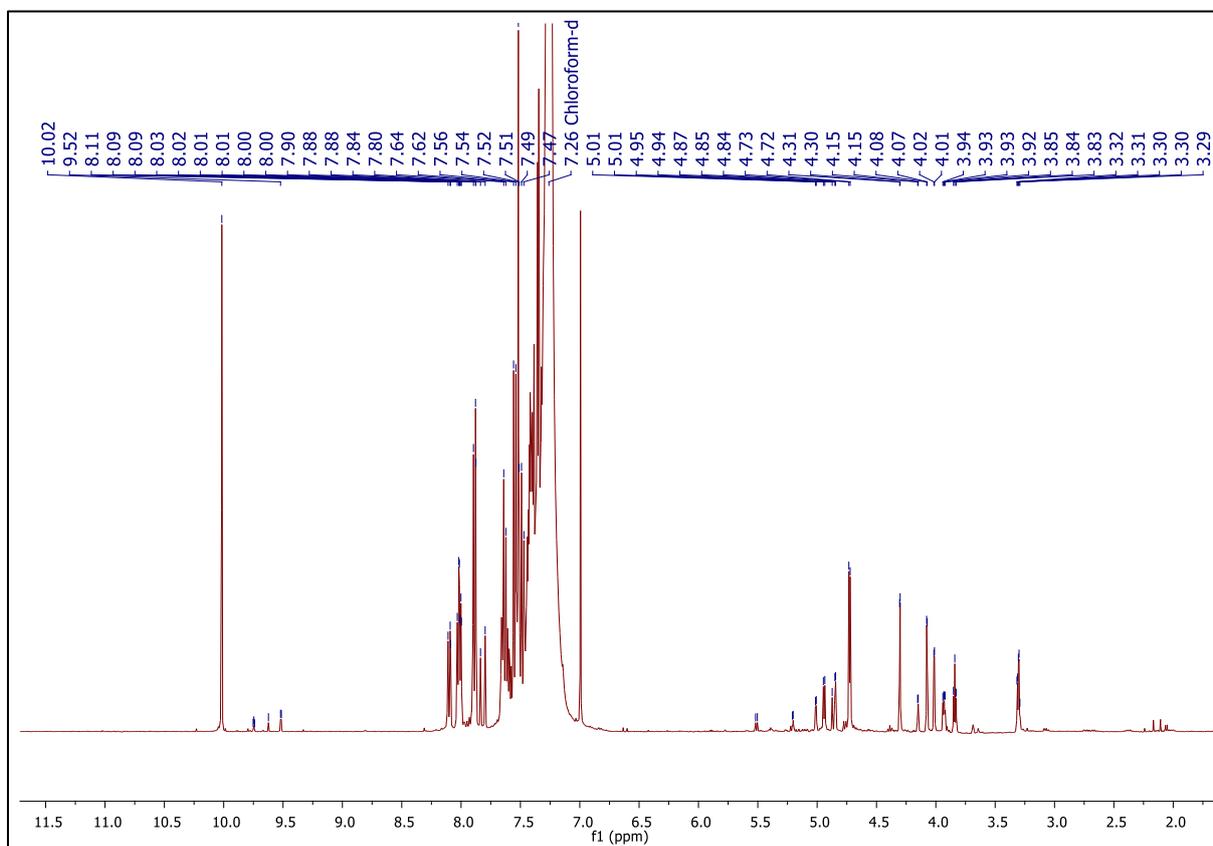


Abb. 96 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der katalytischen Umsetzung von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol nach 24 bei 60 °C mit 0.25 mol% **11** in CDCl_3 .

Zu erkennen ist, dass viele Nebenprodukte gebildet werden. Besonders auffällig im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist der Peak bei 10.02 ppm. Dieser kann mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ - und eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums (siehe Anhang) dem Benzaldehyd zugeordnet werden. Neben dieser

Nebenreaktion finden jedoch noch zahlreiche weitere Reaktionen statt, wobei die daraus resultierenden Nebenprodukte nicht identifiziert werden konnten. Es müssen jedoch weitere Aldehyd-Spezies entstehen, was zu den Signalen bei über 9.50 ppm führt. Ebenso konnten im $^1\text{H-NMR}$ - und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum keine aliphatischen Signale gefunden werden. Also könnte es sich bei den anderen Nebenprodukten um höher oxidierte Spezies handeln. Dieselben Nebenprodukte können auch bei allen anderen Katalysen nach 24 h in Chloroform beobachtet werden. Zur Identifikation dieser Nebenprodukte sind weitere Reaktionen nötig, um diese gezielt zu synthetisieren. Eine Weiterverfolgung hat in dieser Arbeit jedoch nicht stattgefunden.

Die Reaktionen wurden nun auch in *tert*-Butanol bei 60 °C durchgeführt. Dabei sollte darauf geachtet werden, ob die Nebenprodukte auch in diesem Lösungsmittel zu finden sind (Abbildung 97).

0.25 mol%, 2.0 Äq. H_2O_2 —■— P12 —◆— P13 —★— P14 0.25 mol%, 1.1 Äq. H_2O_2 —●— P12 —◀— P13 —◈— P14
 0.10 mol%, 2.0 Äq. H_2O_2 —▲— P12 —▶— P13 —●— P14 0.10 mol%, 1.1 Äq. H_2O_2 —▼— P12 —◆— P13 —×— P14

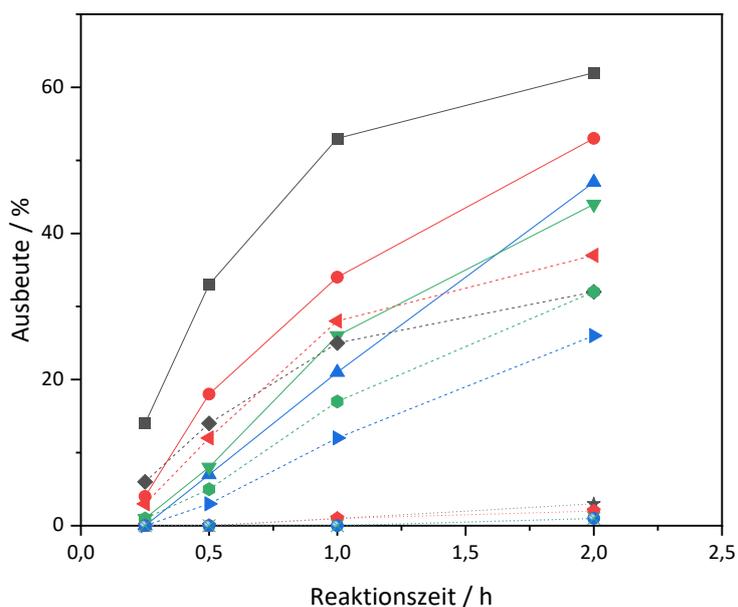


Abb. 97 Ausbeuten an **P12** - **P14** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

In *tert*-Butanol sind die Ausbeuten an **P12** nicht so hoch wie in Chloroform. Dafür sind in *tert*-Butanol die Ausbeuten für Produkt **P13** höher als in Chloroform. Daraus folgt auch, dass Produkt **P14** kaum gebildet wird. Im Vergleich zu Chloroform ist nach 24 h zu beobachten, dass die Nebenprodukte, welche in Chloroform zu finden sind, auch in *tert*-Butanol

auftauchen, jedoch nicht so intensiv. Dabei sind die Nebenprodukte hauptsächlich bei den Reaktionen sichtbar, welche mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid durchgeführt wurden. Bei Einsatz von 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid ist als Nebenprodukt nur Benzaldehyd zu erkennen, der in Chloroform sehr dominant zu sehen war.

Bei der nun anstehenden Verwendung des Lösungsmittelgemisches aus Chloroform und *tert*-Butanol sollte untersucht werden, welches Produkt hauptsächlich gebildet wird und ob es auch hier zu Nebenreaktionen kommt (Abbildung 98). Dabei stellte sich heraus, dass bei 0.10 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid die Nebenreaktionen vernachlässigt werden können. Es wird nach 2 h eine Ausbeute von 67 % an **P12** und 21 % von **P13** erhalten. Das Produkt **P14** ist nur in Spuren zu finden. Die Ausbeuten sind hier bei 2 h vergleichbar mit 0.25 mol% Katalysator, da die Nebenreaktionen, insbesondere zu Benzaldehyd, mit 0.10 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid kaum eine Rolle spielen. Nach 24 h konnten lediglich 3 % Benzaldehyd gefunden werden.

0.25 mol%, 2.0 Äq. H₂O₂ —■— **P12** —◆— **P13** —★— **P14** 0.25 mol%, 1.1 Äq. H₂O₂ —●— **P12** —◀— **P13** —◈— **P14**
 0.10 mol%, 2.0 Äq. H₂O₂ —▲— **P12** —▶— **P13** —●— **P14** 0.10 mol%, 1.1 Äq. H₂O₂ —▼— **P12** —◉— **P13** —×— **P14**

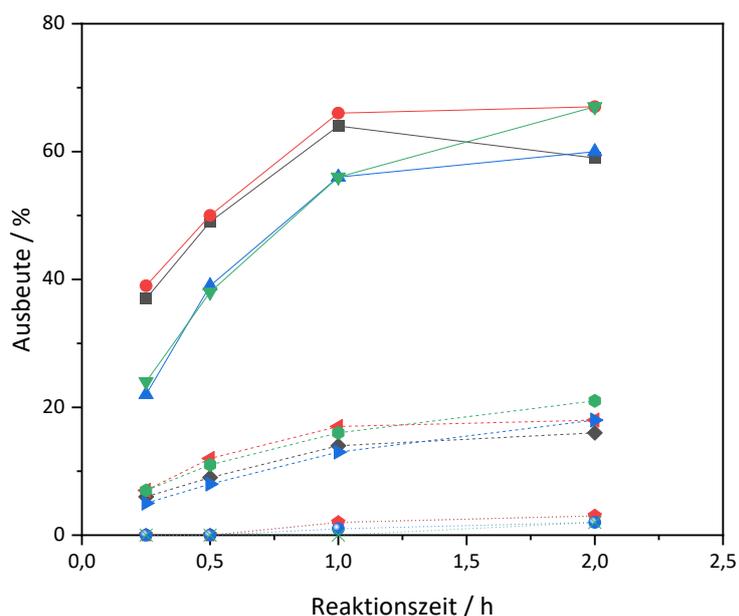


Abb. 98 Ausbeuten an **P12** - **P14** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Bei 0.10 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid, kann nach 1 h kaum eine Steigerung der Ausbeuten festgestellt werden. Dies hängt damit zusammen, dass die Nebenreaktion schon nach 2 h einen hohen Anteil ausmacht. So wird zwar das Edukt umgesetzt, aber es kommt

auch zur Nebenreaktion. Nach 24 h können dabei bereits 10 % Benzaldehyd festgestellt werden. Mit 0.25 mol% **11** und 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid kommt diese Nebenreaktion nach 2 h ebenfalls bereits zum Tragen. Hier kann schon nach 1 h keine Steigerung der Ausbeuten mehr detektiert werden. Bei einer Reaktionszeit von 24 h können hier 17 % Benzaldehyd festgestellt werden. Bei diesen Gegebenheiten tauchen auch im Bereich von 3.50 bis 5.00 ppm weitere Signale auf. Sie können analog zu den Reaktionen in Chloroform nicht zugeordnet werden. Wird nun der Wasserstoffperoxidgehalt erneut erhöht, ist zu beobachten, dass die Ausbeute an **P12** zwischen 1 und 2 h bereits abnimmt. Jedoch steigt hier auch die Ausbeute an **P14** nicht. Die Verringerung der Ausbeute geht hier bereits mit der Bildung von Benzaldehyd einher. Nach 2 h können bereits 10 % Benzaldehyd detektiert werden. Nach 24 h Reaktionszeit steigt dieser Wert auf 74 %. Dabei kann das Produkt **P12** nicht mehr gefunden werden. Das Produkt **P13** liegt unverändert vor und das Produkt **P14** zeigt sogar einen Anstieg der Ausbeute nach 24 h, was bedeutet, dass die Nebenreaktionen ausgehend von **P12** stattfinden müssen. Auch hier sind dieselben Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu beobachten, welche bereits mit Chloroform beobachtet werden konnten. Da die Reaktion bei 25 °C eine sehr gute Ausbeute bezüglich des Produktes **P12** zeigt, wurde auf weitere Versuche die restlichen Nebenprodukte zu identifizieren verzichtet.

Auf Grund der eben erwähnten hohen Ausbeuten in Chloroform bei 25 °C mit **11** wurden die Reaktionen mit **17** hier teilweise vernachlässigt. Es wurden lediglich die Versuche mit 0.25 mol% und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Chloroform durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Reaktivität dieselbe ist oder ein anderes Produkt bevorzugt wird (Tabelle 42).

Tab. 42 Ausbeuten an **P12** - **P14** mit **17** bei 60 °C in Chloroform nach 2 h.

Eintrag	Produkt	Ausbeute / %
1	P12	58
2	P13	34
3	P14	7

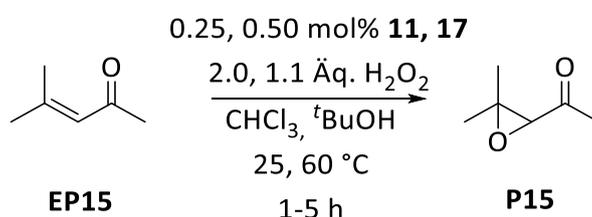
Zu erkennen ist, dass die Selektivität bezüglich des Produktes **P13** höher ist als mit Katalysator **11** und somit weniger an **P12** produziert wird. Daher sind auch die Ausbeuten an **P14** als Folgeprodukt von **P12** geringer. Was dazu führt, dass die Nebenreaktion zu Benzaldehyd in

dem hier beobachteten Zeitraum quasi nicht zu beobachten ist. Nur 1 % Benzaldehyd konnte nach 2 h Reaktionszeit nachgewiesen werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Folgereaktion zum Produkt **P14** in keinem großen Ausmaß stattgefunden hat. Dafür konnte selektiv das Produkt **P12** synthetisiert werden. Die ursprünglich angedachte Epoxidierung eines α,β -ungesättigten Ketons zeigte hier, dass die Elektronendichte an der Doppelbindung im Edukt bzw. Produkt Chalkon nicht ausreichend ist, um mit dem hier eingesetzten System einen Umsatz zu generieren. Wird die Elektronendichte durch einen anderen Substituenten erhöht (hier Alkohol statt Keton), kommt es bereits bei 25 °C zur Reaktion mit hohen Ausbeuten. Wird jedoch die Konkurrenz der Selektivität zwischen der Doppelbindung und der Alkohol Gruppe diskutiert, zeigt sich, dass die Oxidation hier unter allen Bedingungen die Doppelbindung bevorzugt.

3.4.6 Epoxidierung von Mesityloxid

Da weitere Untersuchungen bezüglich der α,β -ungesättigten Ketonen durchgeführt werden sollten, wurde ein weiteres Substrat in der Epoxidierung mittels der Polyoxometallate **11** und **17** untersucht. Als einfaches Beispiel für ein α,β -ungesättigtes Keton sollte Mesityloxid dienen (Schema 44).



Schema 44 Epoxidierung von Mesityloxid unter verschiedenen Bedingungen.

Da auch diese Katalyse über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden sollte, wurden zunächst das Edukt und das Produkt **P15** im Spektrum identifiziert (Abbildung 99). Hierbei zeigt das Edukt ein Signal für das H-Atom an der Doppelbindung bei 6.08 ppm. Den drei Methyl-Gruppen im Edukt können die Signale bei 2.16, 2.13 und 1.88 ppm zugeordnet werden [173]. Im Produkt ist das Signal des H-Atoms an der Epoxid-Funktion bei 3.39 ppm zu finden. Die Methyl-Gruppen des Produktes **P15** können bei 2.23, 1.44 und 1.29 ppm lokalisiert werden [174,175]. Für eine eventuelle Ringöffnung des Epoxides und dem daraus resultierenden Diol konnte kein Spektrum in der Literatur gefunden werden. Ein solches Diol

müsste aber ein Signal um die 3.50 ppm aufweisen und ebenso andere chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigen. Besagtes konnte jedoch nicht beobachtet werden, sodass ein Erhalt des Diols ausgeschlossen werden kann. Der Peak, welcher bei ca. 1.60 ppm als Singulett zu finden ist, kann dabei dem in der Katalyselösung vorhandenem Wasser zugeordnet werden.

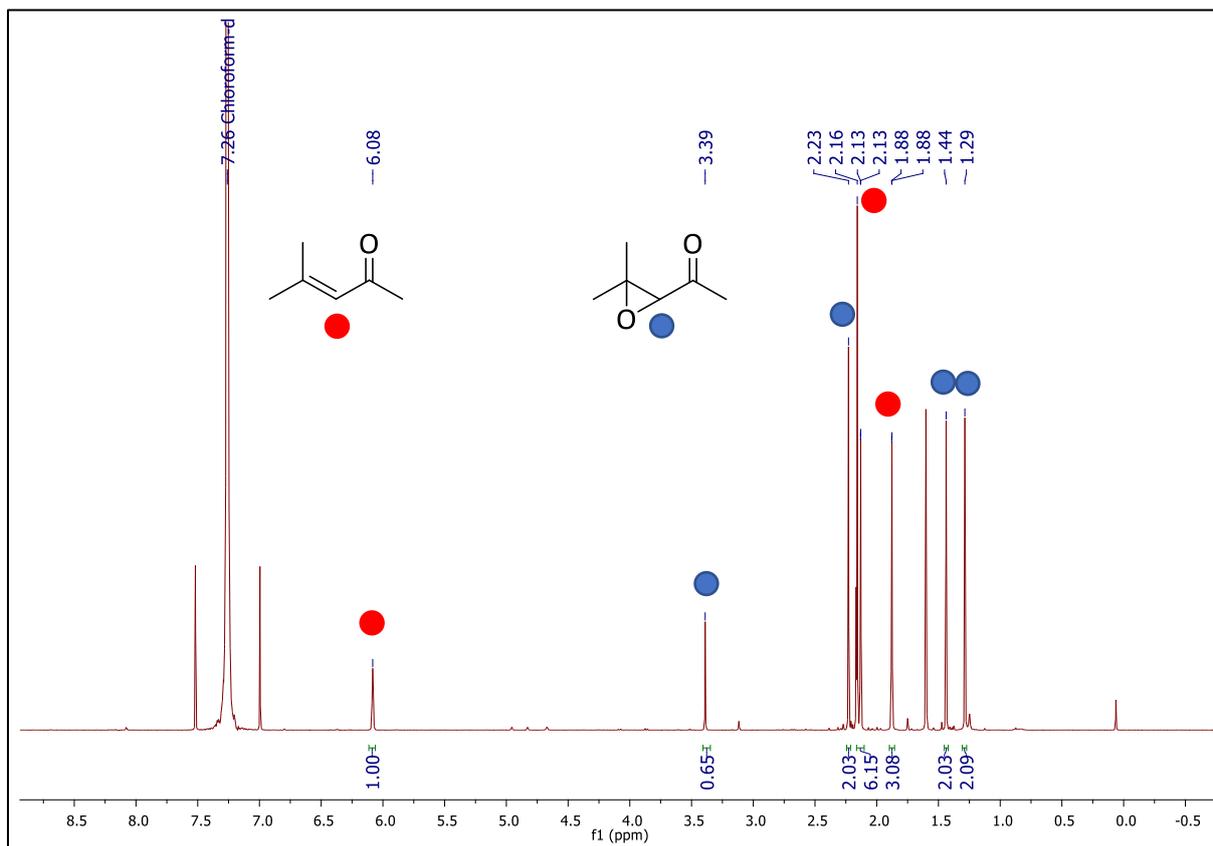


Abb. 99 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer katalytischen Umsetzung von Mesityloxid mit 0.25 mol% **11** nach 5 h bei 60 °C in CDCl_3 .

Auch im Falle von Mesityloxid wurde keine Literaturstelle gefunden, die die Epoxidierung der Verbindung mit Polyoxometallaten des Typs $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ mit Wasserstoffperoxid beschreibt. Lediglich ein Keggin-Anion basierend auf Molybdän wurde in der Literatur als Katalysator beschrieben [174]. Eine weitere Literaturstelle befasst sich mit dem Aufbringen von PW oder W Spezies auf SBA-15 Materialien, wobei die Spezies nicht genauer spezifiziert werden [176]. Zahlreiche weitere Publikationen befassen sich ebenfalls mit der Epoxidierung von Mesityloxid, nutzen jedoch andere Katalysatoren [177–181].

Die ersten untersuchten Katalysen bezüglich der Mesityloxid-Epoxidierung wurden, wie schon bei den Substraten zuvor, mit den Katalysatoren **11** und **17** in den verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Den Anfang macht Katalysator **11** bei 25 °C in Chloroform (Abbildung 100).

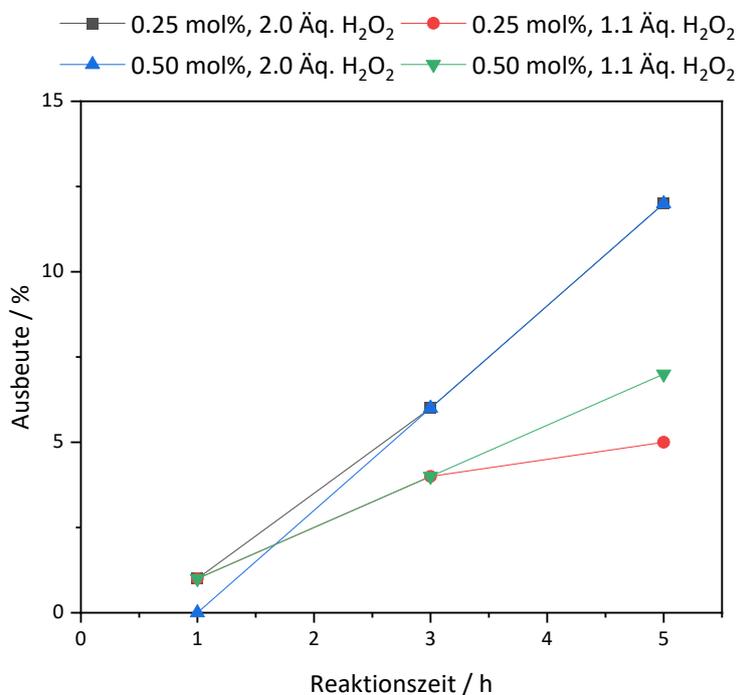


Abb. 100 Ausbeuten an **P15** mit **11** bei 25 °C in Chloroform.

Katalysator **11** zeigt mit 0.25 und 0.50 mol% und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid eine Ausbeute von 12 % **P15**. Mit weniger Wasserstoffperoxid nimmt die Ausbeute etwas ab und liegt bei ca. 5 % **P15**. Vergleicht man diese Werte mit der Literatur fällt auf, dass diese bei 70 °C und einer Reaktionszeit von 5 h einen Umsatz von 82 % aufweisen [174]. Wegen der höheren Temperatur lässt sich das hier erhaltene Ergebnis nur schwer einordnen. Ein Blick auf den Katalysator aus der Literatur, welcher PW- und W-Spezies auf SBA-15 besitzt, zeigt, dass dort ein Umsatz von 33 % nach 5 h bei 60 °C zu beobachten ist [176]. Auch hier ist ein Vergleich schwierig. Im Folgenden sollten die Katalysen in *tert*-Butanol durchgeführt werden, um den Einfluss des Lösungsmittels bei elektronenarmen Substraten zu untersuchen. Hierbei konnte jedoch keine Ausbeute festgestellt werden, sodass diese Katalysen in *tert*-Butanol bei 25 °C nicht weiter beachtet wurden. Daraufhin sollte das Gemisch der beiden Lösungsmittel Chloroform und *tert*-Butanol untersucht werden (Abbildung 101). Die Reaktivität ist ähnlich zu der in Chloroform.

3. Ergebnisse und Diskussion

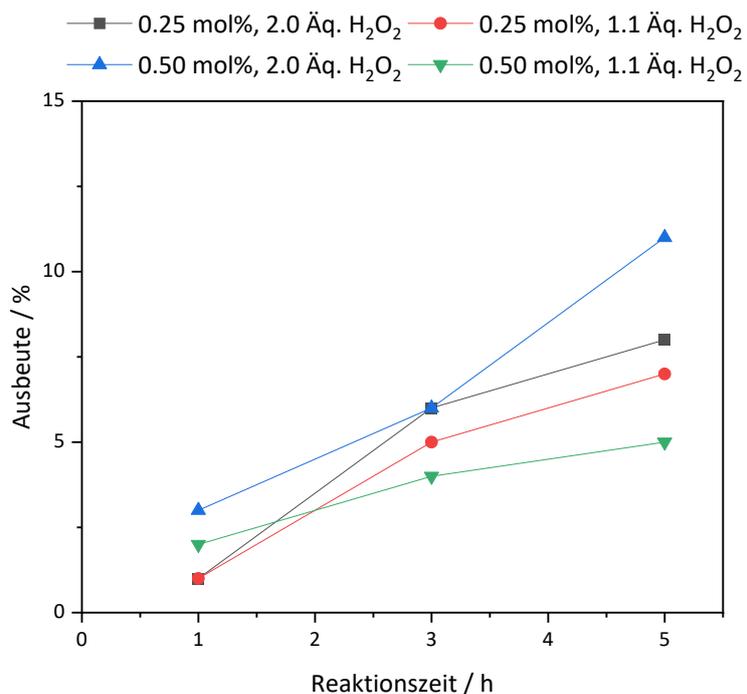


Abb. 101 Ausbeuten an **P15** mit **11** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Um die Katalysen mit denen aus der Literatur vergleichbarer zu machen, sollten diese, wie schon zuvor, auch bei 60 °C durchgeführt werden. Begonnen wird wieder mit dem Lösungsmittel Chloroform (Abbildung 102).

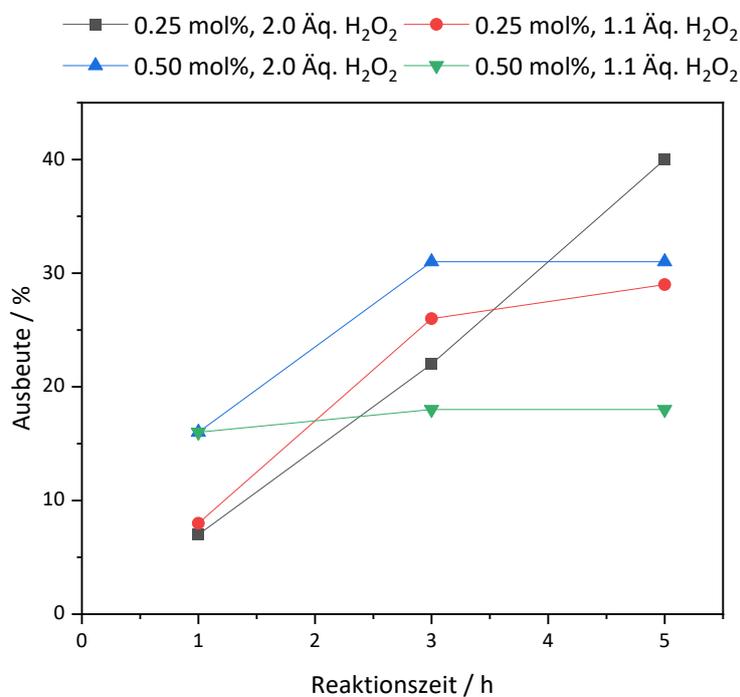


Abb. 102 Ausbeuten an **P15** mit **11** bei 60 °C in Chloroform.

Auffällig bei den hier durchgeführten Katalysen ist, dass bei 0.50 mol% **11** die Ausbeuten nach spätestens 3 h nicht mehr zunehmen. Dies deutet darauf hin, dass das Wasserstoffperoxid bereits verbraucht ist. Mit 0.25 mol% Katalysator läuft die Reaktion auch zwischen 3 und 5 h weiter, wobei der Ansatz mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid nach 3 h keine nennenswerte Ausbeutensteigerung mehr aufweist. Da die Temperatur und die Reaktionszeit nun mit denen aus der Literatur fast identisch sind, lassen sich diese Werte damit vergleichen. Mit dem auf Molybdän basierenden Keggin-Anion aus der Literatur konnten 82 % des Mesityloxids umgesetzt werden. Dies entspricht dem doppelten Umsatz als hier beobachtet. Die verschiedenen W- und PW-Spezies auf SBA-15 zeigen hingegen einen geringeren Umsatz von 33 % im Vergleich zu dem hier verwendeten Katalysator **11**.

Um diese Ergebnisse weiter zu untersuchen, wurden die Reaktionen in *tert*-Butanol bei 60 °C durchgeführt (Abbildung 103).

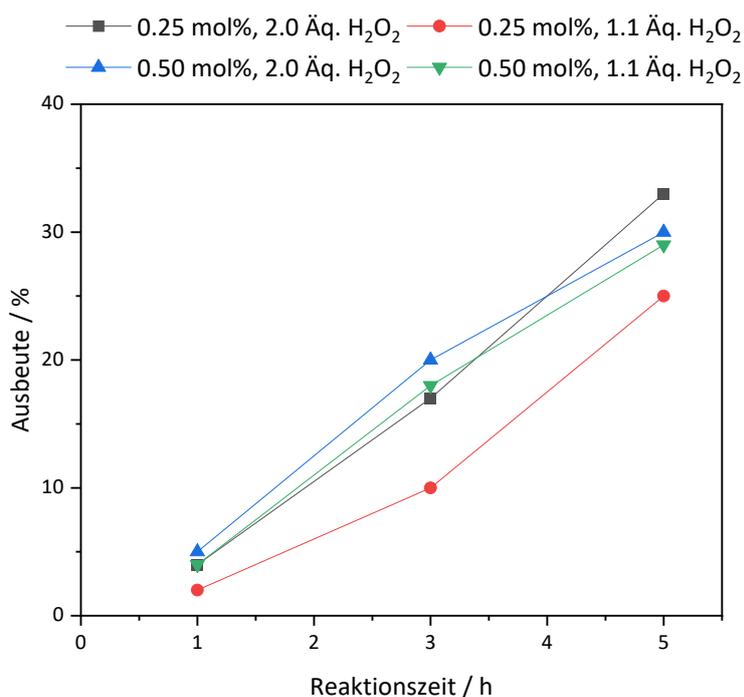


Abb. 103 Ausbeuten an **P15** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

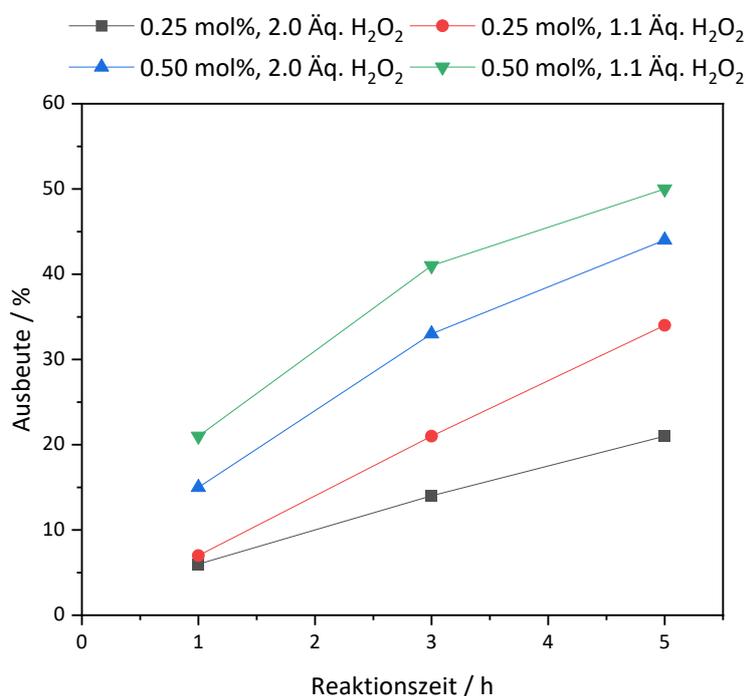
In *tert*-Butanol zeigen die Reaktionen, im Gegensatz zu denen in Chloroform alle eine annähernd lineare Ausbeutensteigerung. Daraufhin sollten die Reaktionen mit 0.25 mol% **11** auch nach 24 h untersucht werden, um zu überprüfen, ob die Reaktion bis zu diesem Zeitpunkt weiterläuft (Tabelle 43).

Tab. 43 Ausbeuten an **P15** mit **11** bei 60 °C in *tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	11 /mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	87
2	0.25	1.1	83

Zu erkennen ist, dass die Reaktionsgemische bis zu 24 h in *tert*-Butanol weiter reagieren. In Chloroform kann dies nur bei 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid beobachtet werden. Eventuell könnte es ein Hinweis darauf sein, dass das Wasserstoffperoxid in *tert*-Butanol nicht so schnell deaktiviert wird und somit länger der Reaktion zur Verfügung steht. Vergleicht man die Werte in *tert*-Butanol mit denen aus der Literatur so zeigt sich, dass nach 24 h der Umsatz, welcher in der Literatur beschrieben ist, erreicht werden kann [174]. Die Ergebnisse nach 5 h liegen alle unter dem Literaturwert.

Nun sollte auch das Gemisch beider Lösungsmittel analog zu den vorangegangenen Versuchen untersucht werden (Abbildung 104).

**Abb. 104** Ausbeuten an **P15** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

Im Gemisch der Lösungsmittel zeigt sich, dass die Verläufe der Kurven ähnlich zu denen in *tert*-Butanol sind. Alle verlaufen annähernd linear. Im Gegensatz zu den Reaktionen in Chloroform, liefern die Reaktionen zwischen 3 und 5 h weiter das Produkt **P15**. Nach 24 h zeigt sich jedoch im Vergleich zum reinen *tert*-Butanol ein Unterschied (Tabelle 44).

Tab. 44 Ausbeuten an **P15** mit **11** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol nach 24 h.

Eintrag	11 /mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	29
2	0.25	1.1	66

Die Kurven verlaufen nach den 5 h nicht linear weiter, sondern flachen etwas ab. Dadurch steigt im Falle von 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid die Ausbeute zwischen 5 und 24 h nur um 8 % an. Bei 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid hingegen, ist ein Plus von 32 % zu verzeichnen. Vergleicht man diese Werte wieder mit der Literatur, so kann der Umsatz von 82 % nicht erreicht werden [174]. Der Literaturumsatz von 33 %, welcher mit den verschiedenen Spezies auf SBA-15 berichtet wurde, konnte hingegen übertroffen werden [176].

Um die Ergebnisse bei der Oxidation von Mesityloxid zu vervollständigen, wurden die Katalysen auch mit dem Katalysator **17** in den verschiedenen Lösungsmitteln und bei den beiden Temperaturen durchgeführt. In Tabelle 45 sind die Ausbeuten bei 25 °C in Chloroform nach 4 h dargestellt.

Tab. 45 Ausbeuten an **P15** mit **17** bei 25 °C in Chloroform nach 4 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	4
2	0.25	1.1	3
3	0.50	2.0	6
4	0.50	1.1	6

Im Vergleich zu den Katalysen mit **11** sind die Ausbeuten mit **17** in Chloroform bei 25 °C geringer. Dies könnte auch wieder auf die Phasentransferleistung des Gegenions

zurückgeführt werden. Weitere Untersuchungen in *tert*-Butanol zeigen analog zu **11** auch mit **17** kaum eine Ausbeute (Tabelle 46).

Tab. 46 Ausbeuten an **P15** mit **17** bei 25 °C in *tert*-Butanol nach 4 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	1
2	0.25	1.1	1
3	0.50	2.0	2
4	0.50	1.1	2

Auch im Gemisch der beiden Lösungsmittel sind nur sehr geringe Ausbeuten detektierbar. Selbige liegen im Bereich der beobachteten Ausbeuten in Chloroform bei 25 °C (Tabelle 47).

Tab. 47 Ausbeuten an **P15** mit **17** bei 25 °C in Chloroform/*tert*-Butanol nach 4 h.

Eintrag	17 / mol%	H ₂ O ₂ / Äq.	Ausbeute / %
1	0.25	2.0	3
2	0.25	1.1	3
3	0.50	2.0	6
4	0.50	1.1	5

Da Katalysator **17** bei 25 °C in keinem der hier verwendeten Lösungsmitteln eine annehmbare Aktivität aufweist, sollten die Versuche weiterhin bei 60 °C durchgeführt werden (Abbildung 105).

3. Ergebnisse und Diskussion

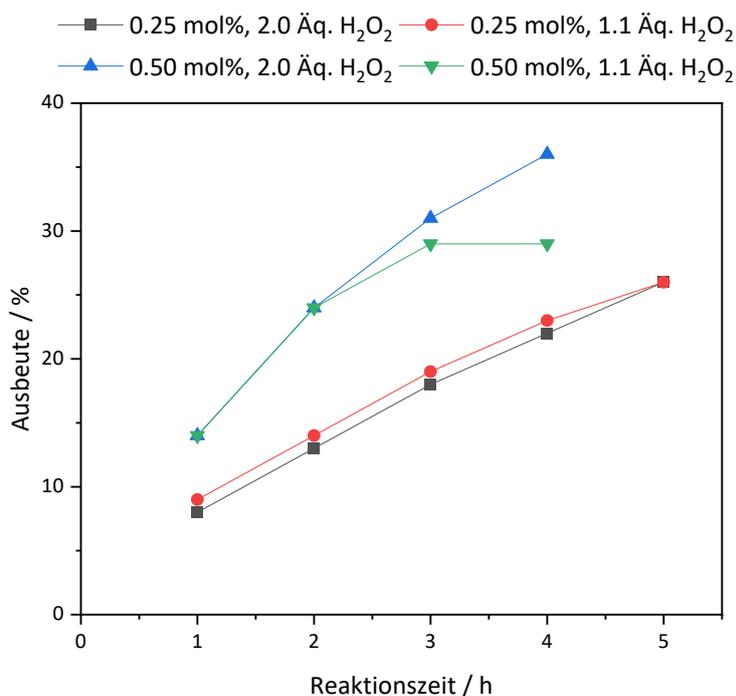


Abb. 105 Ausbeuten an **P15** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

Bei 60 °C in Chloroform ist zu erkennen, dass im Vergleich zu **11** die Katalysen weitgehend linear verlaufen (im beobachteten Bereich). In Abbildung 102 zeigt jede Bedingung (außer 0.25 mol% **11** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid), dass die Reaktion nach knapp 3 h stagniert. Mit dem Katalysator **17** ist jenes nicht zu beobachten. Die Ausbeuten sind zwar hier nicht so hoch wie mit **11** aber über eine längere Reaktionszeit würden die Ausbeuten von **17** die von **11** vermutlich überholen. Da die Reaktionen mit **11** in *tert*-Butanol auch einen solchen linearen Verlauf zeigen, sollte dies auch mit dem Katalysator **17** untersucht werden (Abbildung 106).

3. Ergebnisse und Diskussion

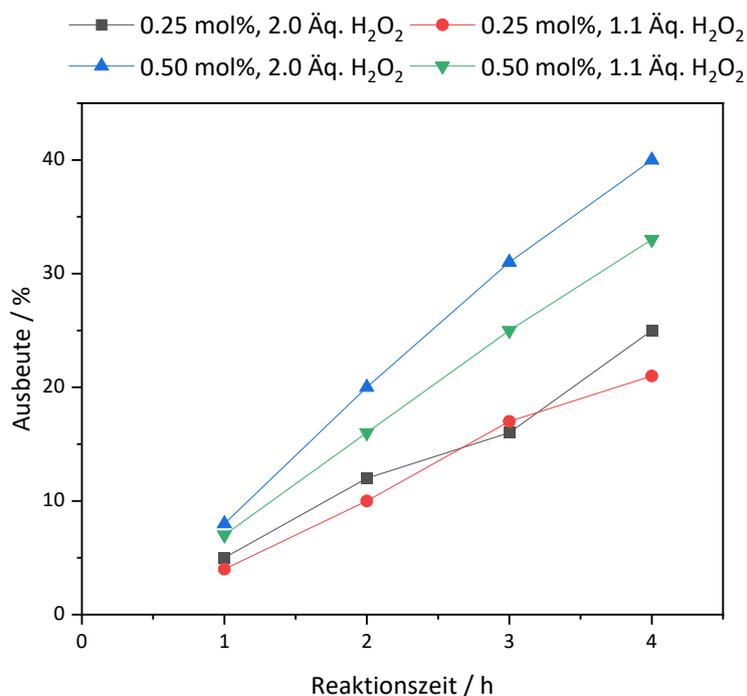


Abb. 106 Ausbeuten an **P15** mit **17** bei 60 °C in *tert*-Butanol.

Katalysator **17** zeigt in *tert*-Butanol einen ähnlichen Verlauf der Ausbeuten wie Katalysator **11**. Die Ausbeuten sind dabei bei kürzeren Reaktionszeiten etwas höher. Ein Unterschied besteht auch darin, dass der Einsatz von 0.50 mol% **17** eine größere Ausbeute erbringt als 0.25 mol% **17**. Bei Katalysator **11** ist dies nicht der Fall. Abschließend sollte noch das Chloroform/*tert*-Butanol Gemisch hinsichtlich der Ausbeuten an **P15** untersucht werden (Abbildung 107).

3. Ergebnisse und Diskussion

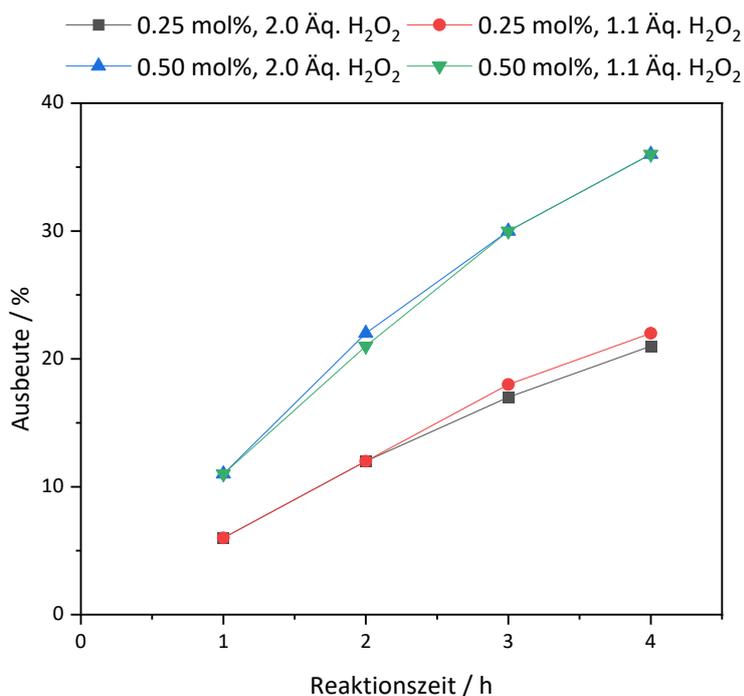


Abb. 107 Ausbeuten an **P15** mit **17** bei 60 °C in Chloroform/*tert*-Butanol.

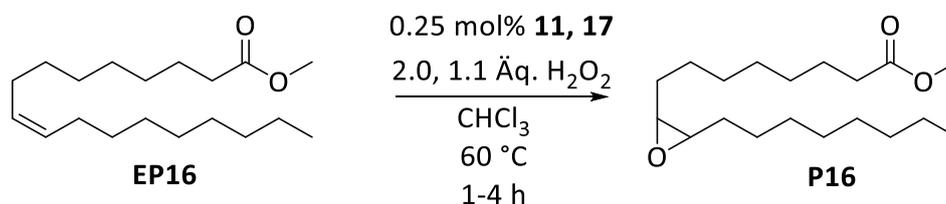
Zwar sind die Ausbeuten in den reinen Lösungsmitteln mit **17** höher gewesen, aber im Gemisch beider Lösungsmittel sind die Ausbeuten mit **11** höher. Hier fällt im Gegensatz zu **11** auf, dass die Ausbeuten unabhängig von der Wasserstoffperoxidmenge sind. Bei Katalysator **11** führen 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid zu einer höheren Ausbeute als 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid. Bei der Verwendung von **17** im Gemisch ist das nicht der Fall. Zusammenfassend lässt sich bei der Synthese von **P15** sagen, dass die Wahl des Katalysators abhängig von der Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur ist. Bei den Katalysen bei 25 °C zeigte Katalysator **11** eine bessere Aktivität als **17**. Bei 60 °C jedoch zeigte **17** in den reinen Lösungsmitteln eine bessere Aktivität als **11**. Im Gemisch liegt allerdings wieder der umgekehrte Fall vor. Weitere Untersuchungen bezüglich der Epoxidierung von α,β -ungesättigten Ketonen sind nötig, um hier eine Aussage zu treffen, welcher Katalysator im Allgemeinen besser ist. Ein abschließender Blick auf die Literatur zeigt, dass die Ausbeuten des Keggin-Molybdän-Katalysators von 82 % nach 5 h nicht erreicht werden konnten [174]. Die W- und PW-Spezies auf SBA-15, welche einen Umsatz von 33 % zeigten, konnten mit dem hier verwendeten System erreicht und sogar übertroffen werden [176].

3.4.7 Epoxidierung von Fettsäuren/Fettsäureestern

Da bei Cycloocten gezeigt werden konnte, dass sich elektronenreiche Olefine schnell epoxidieren lassen, sollte dies nun am Beispiel von Fettsäuren bzw. von Fettsäureestern wiederholt werden. Dies geschah im Hinblick auf ein Projekt, welches in diesem Arbeitskreis bearbeitet wird. Dabei handelt es sich um das Projekt „Bioval“ [182]. Dabei wird versucht, aus Brauereirückständen neue Wertschöpfungsketten zu erschließen. Dafür sollte der Treber verwendet werden, welcher eine Vielzahl verschiedener Komponenten beinhaltet [183–188]. Darunter finden sich auch ungesättigte Fettsäuren wie die Ölsäure und die Linolsäure. Dabei sind die Epoxide von Interesse, da diese als Stabilisatoren und Weichmacher in Polyvinylchlorid (kurz: PVC) verwendet werden können. Darüber hinaus können durch die Epoxide weitere funktionelle Gruppen eingebaut und dadurch Polyole gewonnen werden, die für Polyurethan oder andere Kunststoffe verwendet werden können [189]. In dieser Arbeit sollte der erste Schritt, also die Oxidation der Fettsäuren bzw. der Fettsäureester zu den korrespondierenden Epoxiden mit dem bereits bekannten Katalysatorsystem untersucht werden.

3.4.7.1 Epoxidierung des Ölsäuremethylesters

Zunächst sollte der Ölsäuremethylester epoxidiert werden (Schema 45).



Schema 45 Epoxidierung des Ölsäuremethylester unter verschiedenen Bedingungen.

Hierfür wurde der technische Ester eingesetzt, mit einer Reinheit von etwa 70 %. Die Reinheit wurde mittels eines ¹H-NMR-Spektrums bestimmt (Abbildung 108). Dabei ist das Triplett der CH₂-Gruppe zwischen den Doppelbindungen bei 2.77 ppm dem Linolsäuremethylester zuzuordnen. Dieses Integral kann nun mit zwei multipliziert werden und vom Integral der Doppelbindungen bei 5.35 ppm abgezogen werden. Dadurch ergibt sich das Integral der Doppelbindungen, welche dem Ölsäuremethylester zuzuordnen sind. Dieses Integral kann anschließend ins Verhältnis gesetzt werden mit einem Integral, das zu einem anderen Bestandteil des Eduktes gehört. Dafür wurde das Signal bei 2.30 ppm gewählt, das der CH₂-

3. Ergebnisse und Diskussion

Gruppe in Nachbarschaft zur Ester Funktion zugeordnet werden kann. Diese Integration ergibt eine Reinheit von etwa 70 %. Nun können auch die restlichen 30 % genauer bestimmt werden. Hierfür wird das Signal bei 2.77 ppm ins Verhältnis zu eben erwähntem Signal bei 2.30 ppm gesetzt [190]. Daraus ergibt sich, dass der Rest lediglich aus dem Linolsäuremethylester besteht. Da die Reinheit bestimmt wurde, konnte nun mit der Katalyse begonnen werden.

Analog zu vorherigen Versuchen, die ebenfalls über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt wurden, sollten hier auch zuerst das Edukt und das Produkt **P16** identifiziert werden und eventuelle Nebenprodukte oder Folgereaktionen aufgeklärt werden (Abbildung 109).

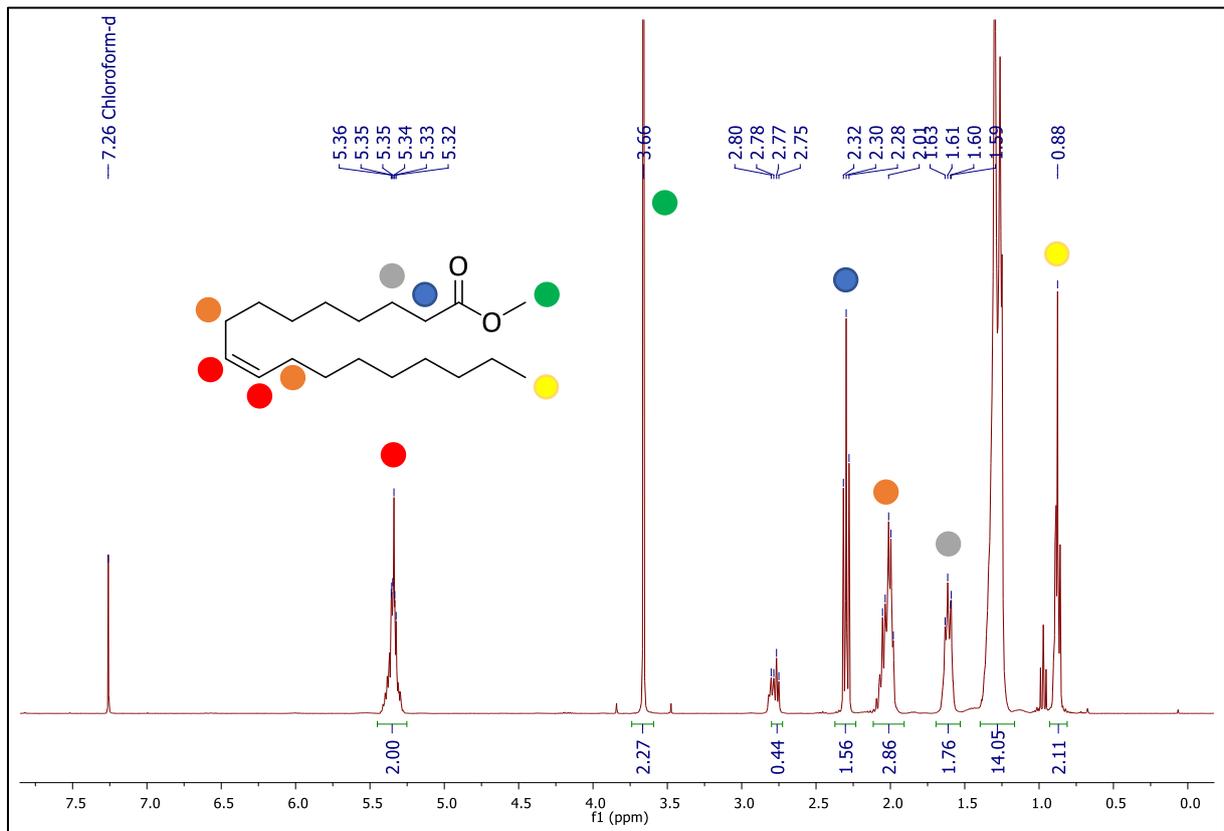


Abb. 108 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des technischen Ölsäuremethylesters in CDCl_3 .

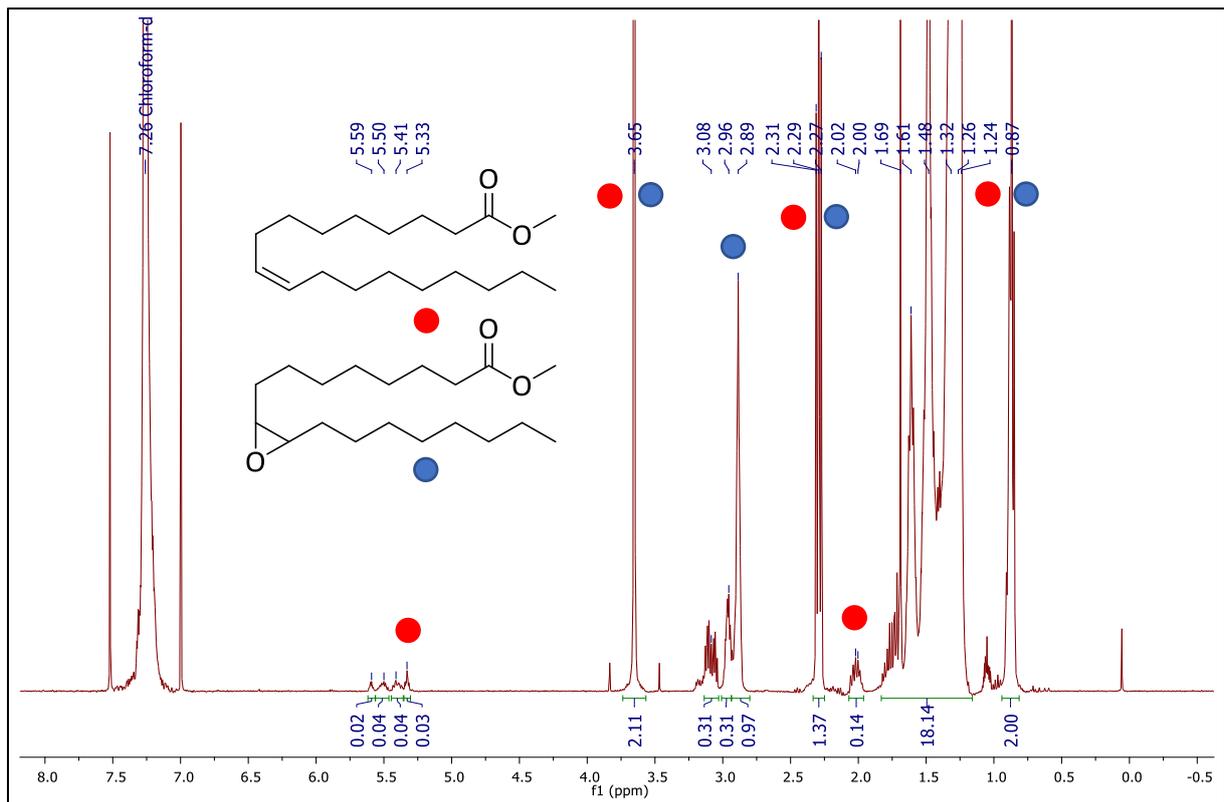


Abb. 109 ^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Umsetzung von Ölsäuremethylester mit 0.25 mol% **17** nach 1 h bei 60 °C in CDCl_3 .

Im ^1H -NMR-Spektrum ist, wie schon diskutiert, zu erkennen, dass sich die Signale der Doppelbindung im Edukt bei 5.33 ppm als Multiplett zeigen. Überdies kann die Methoxy-Gruppe dem Singulett bei 3.66 ppm zugeordnet werden. Das Triplet bei 2.29 ppm gehört hier zur CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur Ester-Funktion. Die beiden CH_2 -Gruppen, welche sich in Nachbarschaft zur Doppelbindung befinden, zeigen ein Multiplett bei 2.00 ppm. Die restlichen Signale der Kette liegen im Bereich von ca. 1.69 bis 1.24 ppm. Den Abschluss bildet die CH_3 -Gruppe, welche bei 0.87 ppm zu finden ist [190]. Das Produkt **P16** hingegen weist für fast alle Positionen die gleichen oder sehr ähnliche Signale auf. Somit sind die Methoxy-Gruppe, die CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur Ester-Funktion, die restliche Kette und die CH_3 -Gruppe nicht vom Edukt zu unterscheiden oder weisen ein Signal auf, das nur unwesentlich verschoben ist und sich somit nicht vom Edukt unterscheiden lässt. Deutlich verschoben sind jedoch die Signale, die ursprünglich an der Doppelbindung zu finden waren. Die H-Atome an der Epoxid-Einheit sind nun bei 2.89 ppm zu finden. Ebenfalls deutlich verschoben sind die Signale, die sich in Nachbarschaft zur Epoxid-Einheit befinden. Sie tauchen nun bei 1.50 ppm auf, können

aber, je nach Auflösung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, nicht vom Rest der Kette unterschieden werden [190]. Bei genauerer Betrachtung des Bereiches zwischen 5.60 und 2.50 ppm sind einige Verunreinigungen festzustellen. Hier sind neben dem Signal für die Doppelbindung weitere Multipletts zu sehen, die dem Linolsäuremethylester zugeordnet werden können (wird im Folgenden genauer diskutiert). Ebenso können die Multipletts bei etwa 3.00 ppm dem Epoxid des Linolsäureesters zugeordnet werden [191]. Weitere Nebenprodukte, wie ein Diol konnten nicht beobachtet werden. Sie würden ein Multiplett zwischen 3.20 und 3.40 ppm aufweisen [192]. Die restlichen kleineren Signale können keinem Nebenprodukt zugeordnet werden und finden sich teilweise auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Eduktes wieder, sodass diese vernachlässigt werden.

Weil das Edukt vom Produkt unterschieden werden kann und auch die Verunreinigungen identifiziert wurden, kann die Katalyse optimiert werden. Da die Epoxidierung anderer Substrate bereits genauestens untersucht wurde und dabei festgestellt werden konnte, dass die Reaktionen in Chloroform bei 60 °C die höchsten Ausbeuten ergaben, sollte die Epoxidierung des Ölsäuremethylesters nur unter diesen Bedingungen mit **11** und **17** getestet werden (Abbildung 110).

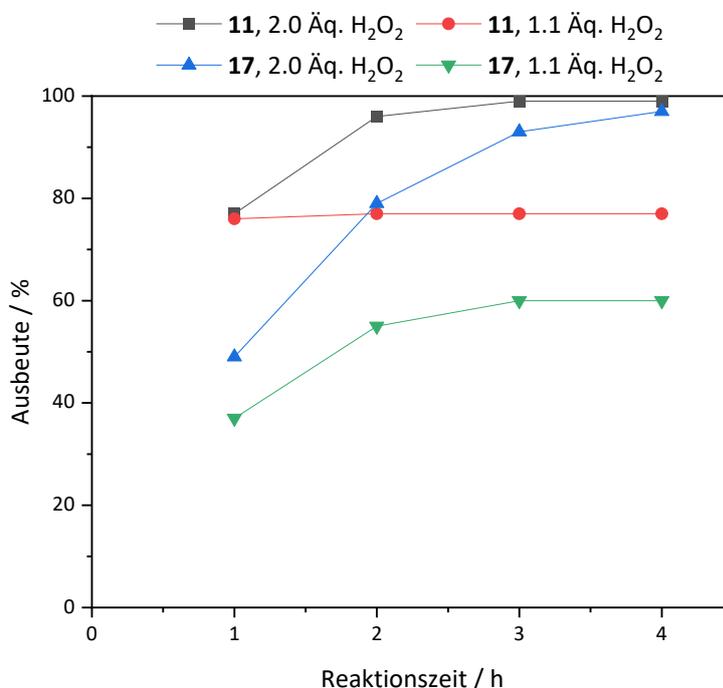


Abb. 110 Ausbeuten an **P16** mit 0.25 mol% Katalysator bei 60 °C in Chloroform.

Dabei ist zu erkennen, dass die Katalysen mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid eine fast quantitative Ausbeute nach spätestens 4 h ergaben, wobei die Ansätze mit **11** eine höhere Ausbeute bei gleicher Reaktionszeit liefern als die mit **17**. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Wasserstoffperoxidmengen zeigt, dass auf Grund der Verunreinigung mit Linolsäuremethylester im Edukt die 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid nicht ausreichen, um eine höhere Ausbeute zu generieren. Dabei wird mit **11** bereits nach 1 h eine Ausbeute von 76 % erreicht, welche durch eine längere Reaktionszeit nicht erhöht werden kann. Bei **17** ist dies erst nach etwa 3 h der Fall. Dies spricht dafür, dass das Wasserstoffperoxid bereits vollständig verbraucht ist und somit keine Reaktion mehr stattfindet.

Nun sollten diese Ausbeuten mit der Literatur verglichen werden. Dabei kann festgestellt werden, dass die Epoxidierung von Ölsäure bzw. dem Ölsäuremethylester ein gut untersuchtes Gebiet darstellt. In der Literatur sind Epoxidierungen unter der Verwendung verschiedener Enzyme zu finden [193–201]. Auch verschiedenste Katalysatoren wurden bereits in der Epoxidierung von Ölsäure bzw. Ölsäuremethylester erprobt [202–230]. Aber auch Polyoxometallate wurden bereits in dieser Katalyse untersucht [190,231–239]. Ein genauerer Blick in die Literatur der Polyoxometallate zeigt dabei, dass mit fast jedem Polyoxometallat, das in der hier genannten Literatur beschrieben wurde, ein nahezu quantitativer Umsatz möglich ist, bei gleichzeitig hoher Selektivität. Auch mit nichtfunktionalisierten Polyoxometallaten, wie hier verwendet werden, wurden bereits quantitative Umsätze beschrieben [190,231,232]. Somit lässt sich das hier verwendete System mit der Literatur vergleichen und zeigt ähnliche Ausbeuten und Selektivitäten. Wobei in der Literatur dabei die Venturello-Ishii-Anionen eingesetzt wurden und hier ein Keggin-Typ, der sich während der Reaktion zum Venturello-Ishii-Anion umlagert.

Abschließend zu den Untersuchungen des Ölsäuremethylesters lässt sich sagen, dass die Reaktionen in Chloroform mit **11** und **17** eine nahezu quantitative Ausbeute nach 4 h aufweisen. Die Ausbeuten bei kürzeren Reaktionszeiten sind zwar unterschiedlich aber nach 4 h identisch. Die Reaktionen mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid hingegen zeigen deutlichere Unterschiede, da das Wasserstoffperoxid nicht ausreicht, um das Edukt und die Verunreinigung vollständig zu epoxidieren.

Da, wie zu Beginn in Kap. 3.4.7 erwähnt, die Epoxide der Fettsäuren bzw. ihrer Ester als Vorläufer für Plastik und auch als Weichmacher Anwendung finden können, sollte getestet werden, ob es möglich ist die hier beschriebenen Reaktionen in einem größeren Maßstab durchzuführen. Dafür wurde ein Ansatz von 100 g des Ölsäuremethylesters gewählt. Die optimierten Bedingungen bzw. Verhältnisse der Reaktanden sollten beibehalten werden. Durchgeführt werden sollte die Katalyse in Chloroform bei 60 °C mit 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid. Katalysator **17** wurde dabei gewählt und die Reaktionszeit sollte verlängert werden, um sicherzugehen, dass ein quantitativer Umsatz vorliegt und das Wasserstoffperoxid deaktiviert ist, da dies die Aufarbeitung erleichtert. Die Reaktion wurde daher für 18 h gerührt. Alle vorherigen Katalysen wurden in einem geschlossenen System, im Rollrandglas, durchgeführt. Für eine Reaktion, in der ca. 1.00 L Chloroform benötigt wird, ist dies nicht möglich und es wurde in einem offenen System gearbeitet. Nach der Reaktion wurden die Phasen getrennt und die organische Phase eingeeengt. Daraus resultiert das folgende ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 111). Zu sehen ist, dass im Bereich, um die 5.00 ppm, kein Signal mehr vorhanden ist. Es zeigt den vollständigen Umsatz hin zum Epoxid **P16**. Dabei sind neben dem Signal bei 2.88 ppm nochmal deutlich die Multipletts der Epoxide des Linolsäureesters zu sehen. Dementsprechend passen die restlichen Integrale in Abbildung 112 nicht zum Integral der Epoxid Gruppe des Ölsäuremethylesters.

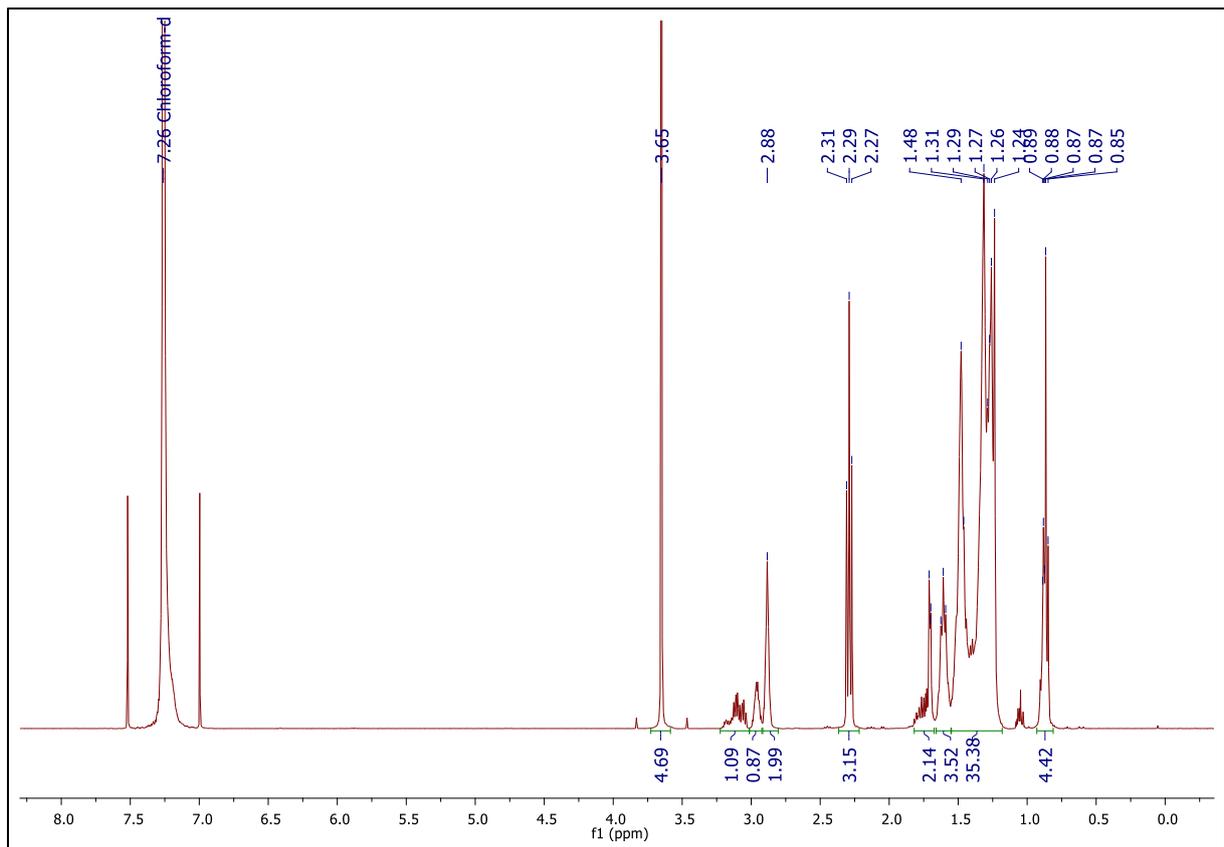
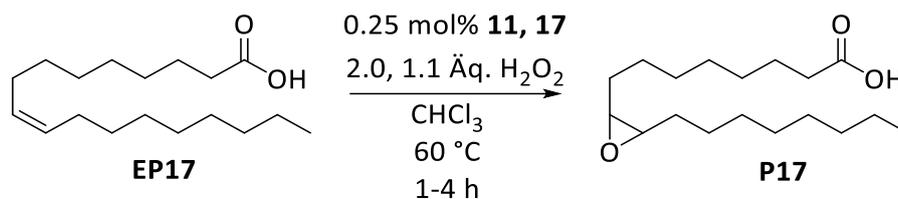


Abb. 111 ^1H -NMR-Spektrum der isolierten eingengten organischen Phase der Reaktionsmischung des Ölsäuremethylesters in CDCl_3 .

Somit konnte der Beweis erbracht werden, dass das hier vorgestellte System in der Lage ist auch große Mengen an Ölsäuremethylester vollständig zu epoxidieren. Insbesondere für die industrielle Anwendung ist es von Bedeutung. Der Katalysator ist einfach und in großer Menge synthetisierbar. Was jedoch ein Problem darstellt, ist die Isolierung des reinen Epoxides. Alle versuchten Methoden, wie das Kristallisieren in der Kälte, waschen mit Lösungsmitteln verschiedener Polarität und ähnliches führten zu keinem Ergebnis, da das Epoxid nicht aus dem Gemisch gewonnen werden konnte.

3.4.7.2 Epoxidierung der Ölsäure

Die Epoxidierung der Ölsäure verläuft analog zur Epoxidierung des korrespondierenden Esters. In Schema 46 ist die Epoxidierung bei verschiedenen Bedingungen aufgeführt.



Schema 46 Epoxidierung der Ölsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Hierauf sollte nun nicht mehr weiter eingegangen werden. Da der Unterschied lediglich im Fehlen der Ester-Funktion liegt, die sich weit weg von der Olefin Funktion befindet, liegt der Gedanke nahe, dass es keinen Einfluss auf die Reaktivität mit sich bringt. Analog zum Ölsäuremethylester sollte auch die Ölsäure nur in Chloroform bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ mit **11** und **17** durchgeführt werden (Abbildung 113). Außerdem ist das ^1H -NMR-Spektrum fast identisch mit dem des Esters. Die Bande für die Methoxy-Gruppe bei 3.66 ppm ist nicht mehr zu sehen und die restlichen Signale sind nicht verschoben. Dennoch muss auch hier zunächst die Reinheit der technischen Ölsäure bestimmt werden. Was wiederum mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums des Eduktes geschieht (Abbildung 112). Dabei kann wieder das Triplet der Linolsäure bei 2.77 ppm mit zwei multipliziert werden und vom Integral für die Doppelbindungen bei 5.34 ppm abgezogen werden. Dann kann das so erhaltene Integral wieder mit dem Triplet bei 2.33 ppm ins Verhältnis gesetzt werden. Hier zeigt sich ebenfalls eine 70 %ige Reinheit der Ölsäure. Im Gegensatz zum Ölsäuremethylester bestehen die restlichen 30 % nicht nur aus Linolsäure. Letztere macht hier einen Gehalt von ca. 10 % aus, was sich aus dem Verhältnis der zwei zuvor erwähnten Triplets ableiten lässt. Die übrigen knapp 20 % rühren von der Stearinsäure her.

3. Ergebnisse und Diskussion

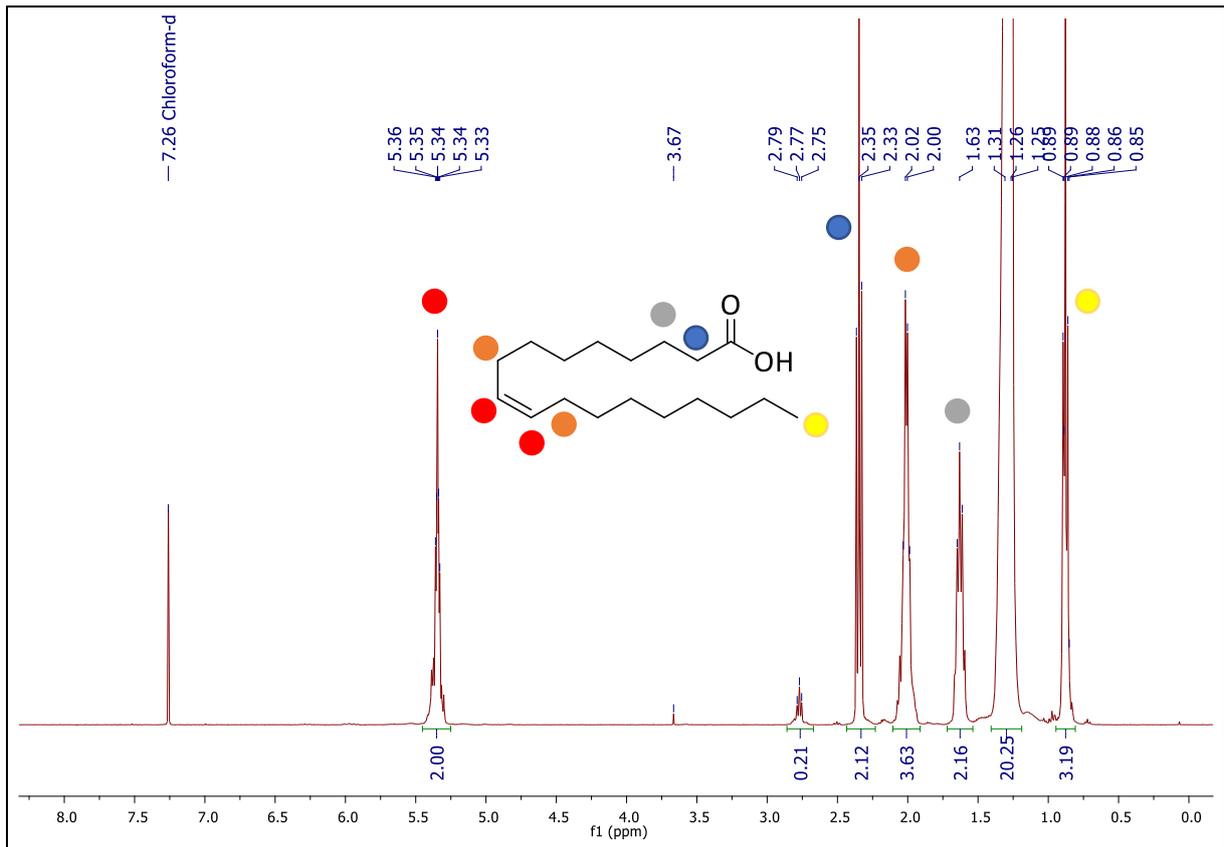


Abb. 112 ^1H -NMR-Spektrum der technischen Ölsäure in CDCl_3 .

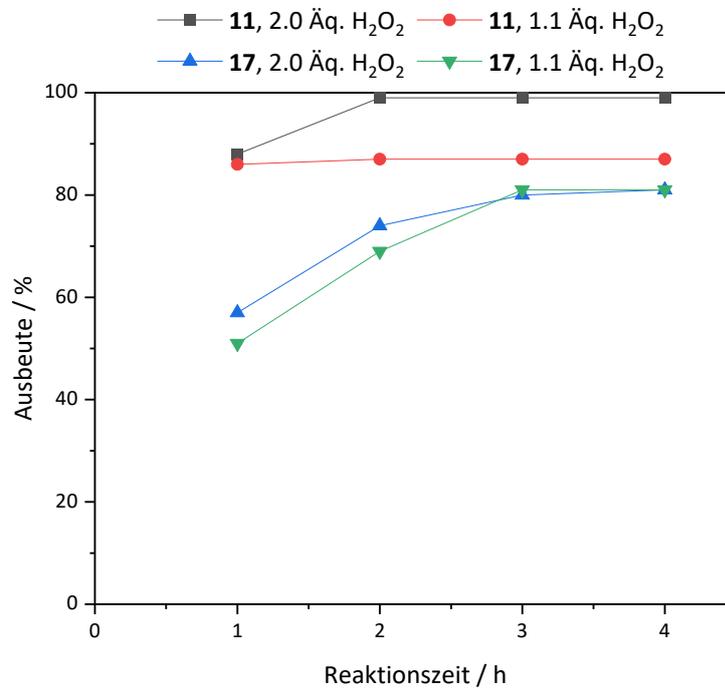


Abb. 113 Ausbeuten an **P17** mit 0.25 mol% Katalysator bei 60 °C in Chloroform.

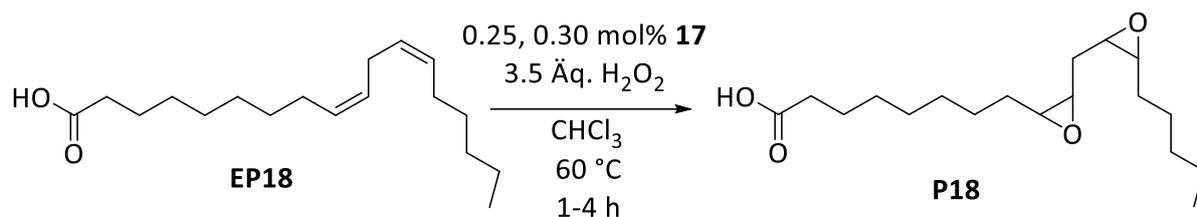
Die Ausbeuten an **P17** mit **11** sind analog zu denen an **P16** unter gleichen Bedingungen. Lediglich mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid lässt sich ein kleiner Unterschied feststellen. Dabei zeigt die Ölsäure einen höheren Umsatz als der Ölsäuremethylester, was darauf zurückzuführen ist, dass in der Ölsäure weniger Verunreinigungen von Linolsäure vorhanden sind, welche ebenfalls epoxidiert werden können und somit mit 1.1 Äq. eine höhere Ausbeute möglich ist. Bei der Verwendung von **17** als Katalysator zeigt sich, dass weder mit 2.0 noch mit 1.1 Äq. Wasserstoffperoxid eine quantitative Ausbeute erreicht werden kann. Hier stagnieren beide Ansätze bei etwa 80 %. Eine mögliche Erklärung für den geringen Umsatz mit **17** könnte sein, dass sich bei der Verwendung der Ölsäure anstatt des Ölsäuremethylesters die Phasenverhältnisse verändern. Wie bereits in der Literatur beschrieben [240]. Dabei zeigt ein zwei bzw. drei Phasengemisch mit Ölsäure oder dem Ölsäuremethylester ein anderes Verhalten bei gleichbleibendem Katalysator. Dadurch kann es sein, dass die Phasentransferleistung von **17** nicht ausreicht, um den Umsatz zu erhöhen.

Auf einen Ansatz mit 100 g Ölsäure analog zum Ester sollte hier verzichtet werden, da gezeigt werden konnte, dass die Reaktion mit **17** keine quantitative Ausbeute ergibt. Ein gleicher Versuch mit **11** würde allen Anscheines nach auch einen größeren Ansatz epoxidieren. Dies müsste allerdings in weiteren Versuchen getestet werden, worauf hier verzichtet wurde.

3.4.7.3 Epoxidierung der Linolsäure

Da bereits beim Ölsäuremethylester festgestellt wurde, dass auch die Linolsäure bzw. deren Ester epoxidiert werden (siehe Abbildung 110), sollte die Linolsäure analog zur Ölsäure untersucht werden (Schema 47). Dabei zeigt die Literatur wesentlich weniger Beispiele für diese Epoxidierung. Hier sind sowohl Reaktionen mit Enzymen zu finden [241,242] als auch mit einem Molybdän-Katalysator [206]. Auch zwei Beispiele mit verschiedenen Polyoxometallaten konnten gefunden werden, wobei zum einen das Epoxid nicht erhalten wurde, sondern eine Folgereaktion stattgefunden hat [243] und zum anderen die Synthese des Produktes **P18** erfolgreich durchgeführt wurde [232].

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 47 Epoxidierung von Linolsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Da die Linolsäure auch technisch eingesetzt werden sollte, muss hier zunächst die Konzentration bzw. die Reinheit bestimmt werden. Da keine genaueren Spezifikationen vom Hersteller vorliegen, wurde hierzu ein ¹H-NMR-Spektrum des Eduktes aufgenommen (Abbildung 114).

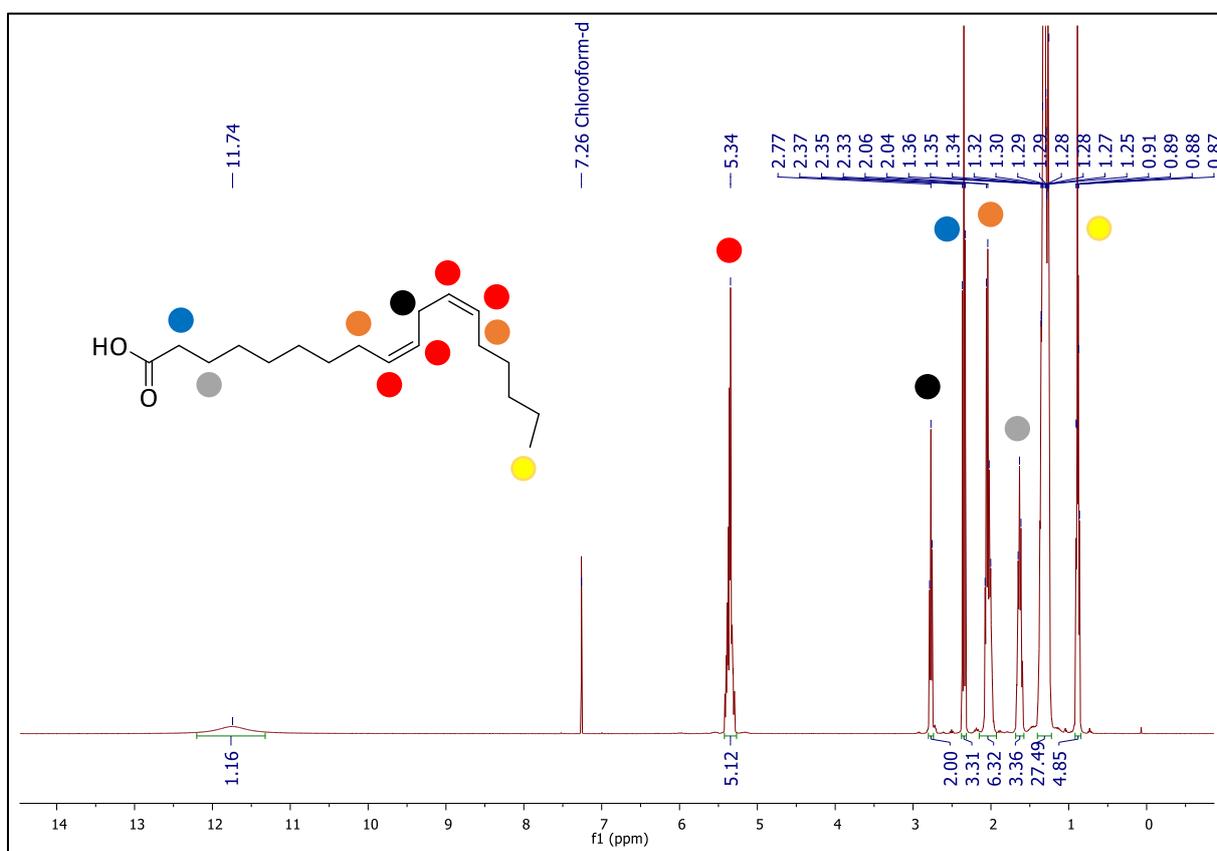


Abb. 114 ¹H-NMR-Spektrum der technischen Linolsäure in CDCl₃.

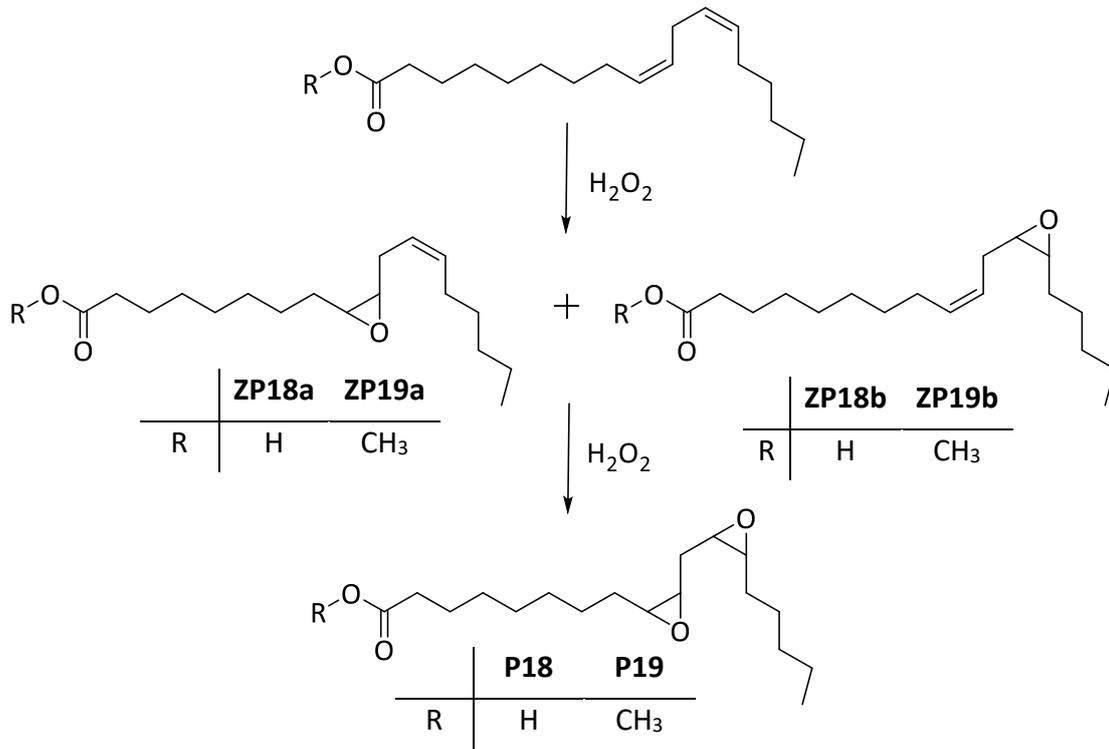
Das Triplett, welches bei 2.77 ppm zu finden ist, lässt sich dabei der CH₂-Gruppe zuordnen, die sich zwischen den zwei Doppelbindungen befindet. Dieses Signal ist das einzige, das ausschließlich der Linolsäure zugeordnet werden kann. Es wird über zwei H-Atome integriert. Da sich nun basierend auf den zwei H-Atomen, vier Protonen im Olefinsignal bei 5.34 ppm von der Linolsäure befinden müssen, kann von diesem Integral der Wert 4 abgezogen werden,

sodass 1.12 H-Atome aus diesem Signal übrigbleiben, welche der Ölsäure zugeordnet werden können. Blickt man auf das Triplet bei 2.37 ppm, das über 3.31 H-Atome integriert, kann man nun 2-H Atome für die Linolsäure abziehen. Übrig bleibt ein Integral über 1.31, wovon wiederum 1.12 H-Atome für die Ölsäure abgezogen werden, was sich aus dem Olefinsignal ergab. Übrig bleibt ein Integral von 0.19, das zur gesättigten Fettsäure, der Stearinsäure gehört. Setzt man die einzelnen Integrale mit dem Gesamtintegral bei 2.37 ppm ins Verhältnis ergibt das einen Linolsäuregehalt von etwa 60 %. Die Ölsäure ist hier mit 34 % und die Stearinsäure mit 6 % vertreten.

Da die Reinheit bestimmt wurde, können die Reaktionsparameter aus Schema 46 festgelegt werden. Somit wurden die eingesetzten Äq. des Wasserstoffperoxids auf 3.5 erhöht, da zwei Doppelbindungen vorhanden sind, die oxidiert werden sollten. Analog zur Ölsäure wurde 1 Äq. auf die sonst verwendeten 2 Äq. als Überschuss addiert. Da auch die Ölsäure mit 34 % im Gemisch zu finden ist, wurde nochmals ein halbes Äq. Wasserstoffperoxid hinzugenommen, was 3.5 Äq. Wasserstoffperoxid für diese Reaktion ergibt.

Als nächsten Schritt mussten nun wieder die Produkte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert werden. Dabei muss bedacht werden, dass das Zielprodukt (hier **P18**) nicht sofort gebildet werden. Zunächst wird eine Doppelbindung epoxidiert, bevor die zweite Doppelbindung epoxidiert werden kann (Schema 47). Dabei können die Zwischenprodukte **ZP18a** und **ZP18b** vom Endprodukt **P18** in ihren Epoxid-Signalen unterschieden werden. Das Produkt **P18** weist zwei Multipletts bei 3.10 und 2.98 ppm, unter denen je ein H-Atom der 9,10-Epoxid-Gruppe und ein H-Atom der 12,13-Epoxid-Gruppe liegt und die Zwischenprodukte ein Multiplett besitzen, das unter dem von **P17** bei 2.93 ppm zu finden ist [244,244–246]. Bei den Signalen im Olefinbereich, können die Zwischenprodukte vom Edukt unterschieden werden. Hier liegen die Doppelbindungen der Zwischenprodukte **ZP18a** und **ZP18b** mit je einem H-Atom bei 5.51 und 5.40 ppm [245,246]. Das Multiplett bei 5.40 ppm wird dabei von der nicht umgesetzten Ölsäure und Linolsäure überlagert. Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung des Eduktes und der Zwischenprodukte liegt in der CH_2 -Gruppe zwischen den Doppelbindungen bzw. zwischen der Doppelbindung und der Epoxid Funktion. Wie schon bei der Reinheit der Linolsäure diskutiert, lässt sich das Triplet bei 2.77 ppm der Linolsäure zuordnen.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 48 Reaktion der Linolsäure Derivate über die Zwischenprodukte zum Diepoxid.

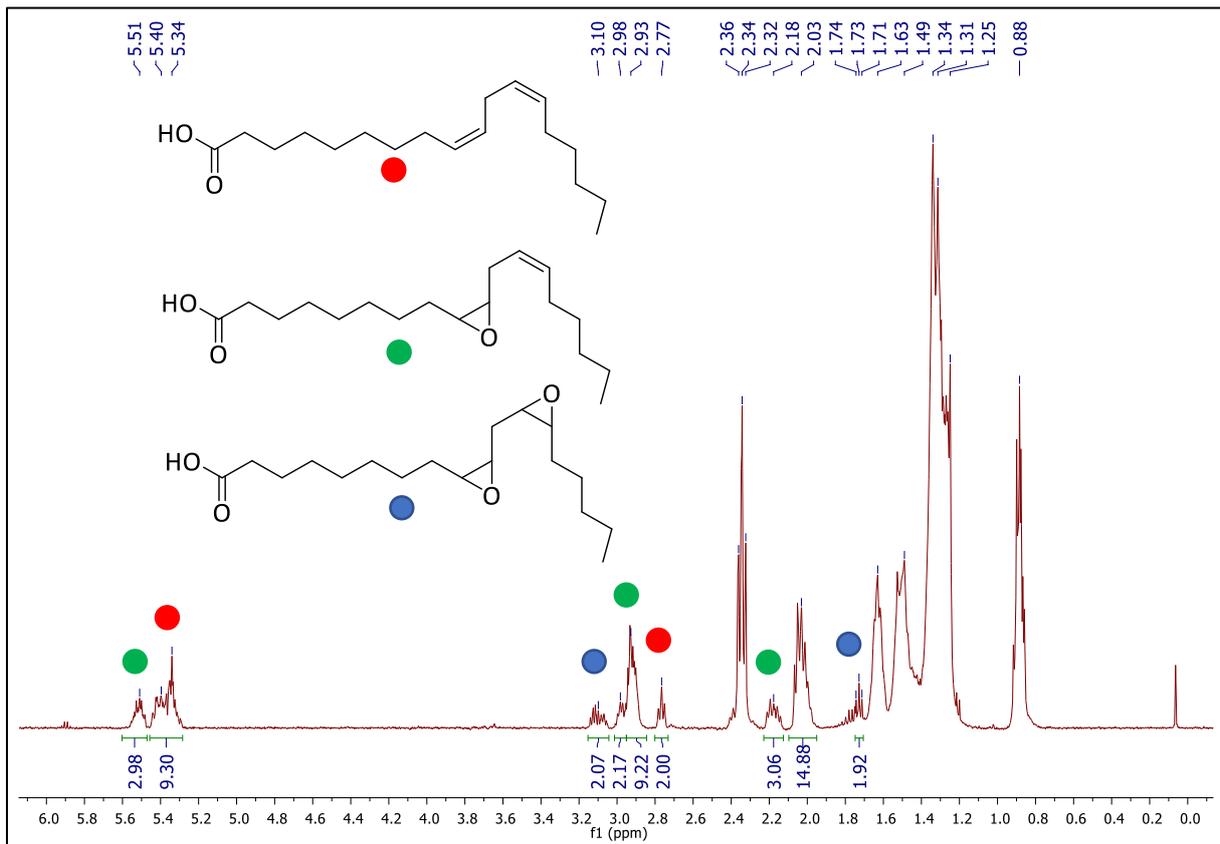


Abb. 115 1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von Linolsäure mit 0.25 mol% **17** nach 1 h bei 60 °C in $CDCl_3$.

Die CH₂-Gruppe der Zwischenprodukte ist im ¹H-NMR Spektrum bei 2.18 ppm und die CH₂ Gruppe im Produkt **P18** bei 1.73 ppm zu finden [247,247]. Somit kann das Edukt unabhängig von den Verunreinigungen von den Zwischenprodukten und dem Produkt **P18** unterschieden werden. Folglich können die Ausbeuten bestimmt werden. Die Zwischenprodukte **ZP18a** und **ZP18b** können hierbei nicht unterschieden werden und werden als ein Zwischenprodukt **ZP18** behandelt.

Wie schon in Schema 47 zu sehen ist, sollte die Reaktion nur mit **17** in Chloroform bei 60 °C durchgeführt werden, da mit dem Ölsäuremethylester und der Ölsäure die Epoxidierung der Fettsäuren bzw. deren Estern genauer untersucht wurde (Abbildung 116).

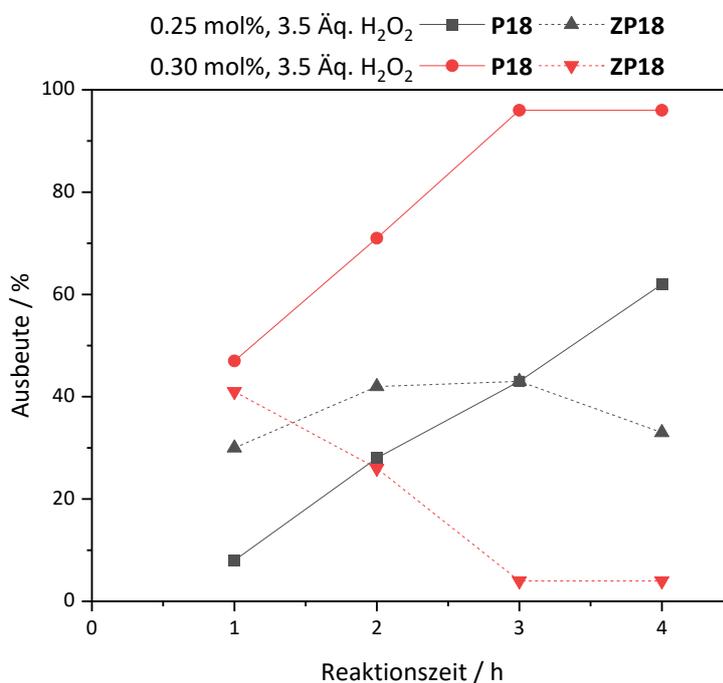


Abb. 116 Ausbeuten an **P18** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

Mit 0.25 mol% **17** ist zu erkennen, dass zunächst die Zwischenprodukte **ZP18** gebildet werden. Dabei nimmt die Ausbeute dieser bis zu 2 h zu und bei 3 h liegen **ZP18** und **P18** zu gleichen Teilen vor, wobei der Umsatz nach 4 h bei 96 % liegt. Bei der Verwendung von 0.30 mol% **17** liegen **ZP18** und **P18** bereits nach 1 h etwa 1:1 vor. Nach 3 h ist eine fast quantitative Ausbeute an **P18** zu erkennen. Wird nur der Umsatz betrachtet, ist ein analoges Bild zu den vorherigen Epoxidierungen der Ölsäure und deren Ester zu sehen (Abbildung 117).

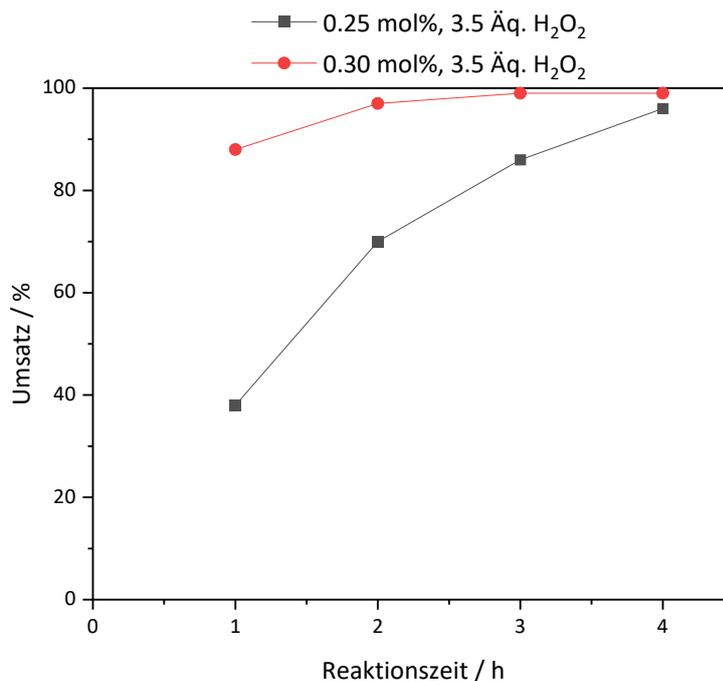


Abb. 117 Umsatz der Linolsäure mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

In einem abschließenden Versuch zur Linolsäure, sollte versucht werden, einen 100 g Ansatz vollständig zu epoxidieren. Dabei wurden analoge Verhältnisse zu denen in Kap. 3.4.7.1 gewählt. Lediglich die Menge an Wasserstoffperoxid wurde bei 3.5 Äq. belassen. Ebenso wurden 0.25 mol% **17** eingesetzt, da abzusehen war, dass dies auch zu einer vollständigen Überführung hin zum Produkt **P18** führt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 18 h ist in Abbildung 118 dargestellt, nachdem das Gemisch so, wie bereits in Kap. 3.4.7.1 beschrieben, aufgearbeitet wurde. Im Bereich um die 5.40 ppm ist kein Signal mehr zu erkennen. Dies zeigt, dass alle Doppelbindungen epoxidiert wurden. Ein Blick auf die Multipletts bei etwa 3.00 ppm zeigt, dass dort zwei Multipletts im Verhältnis 1:1 vorliegen, welche dem Produkt **P18** zuzuordnen sind. Das Multiplett daneben, gehört zur Ölsäure, welche ebenfalls vollständig epoxidiert wurde. Auch zu erkennen, ist das Fehlen des Signales bei 2.20 ppm, welches auf das Zwischenprodukt hindeutet. Nun kann anhand des Signales bei 2.34 ppm, welches der CH₂-Gruppe zuzuordnen ist, die sich in Nachbarschaft zur Carboxyl-Gruppe befindet, die Reinheit bestimmt werden. Wie zu Anfang dieses Kapitel diskutiert, lassen sich hier ungefähr die gleichen Verhältnisse finden.

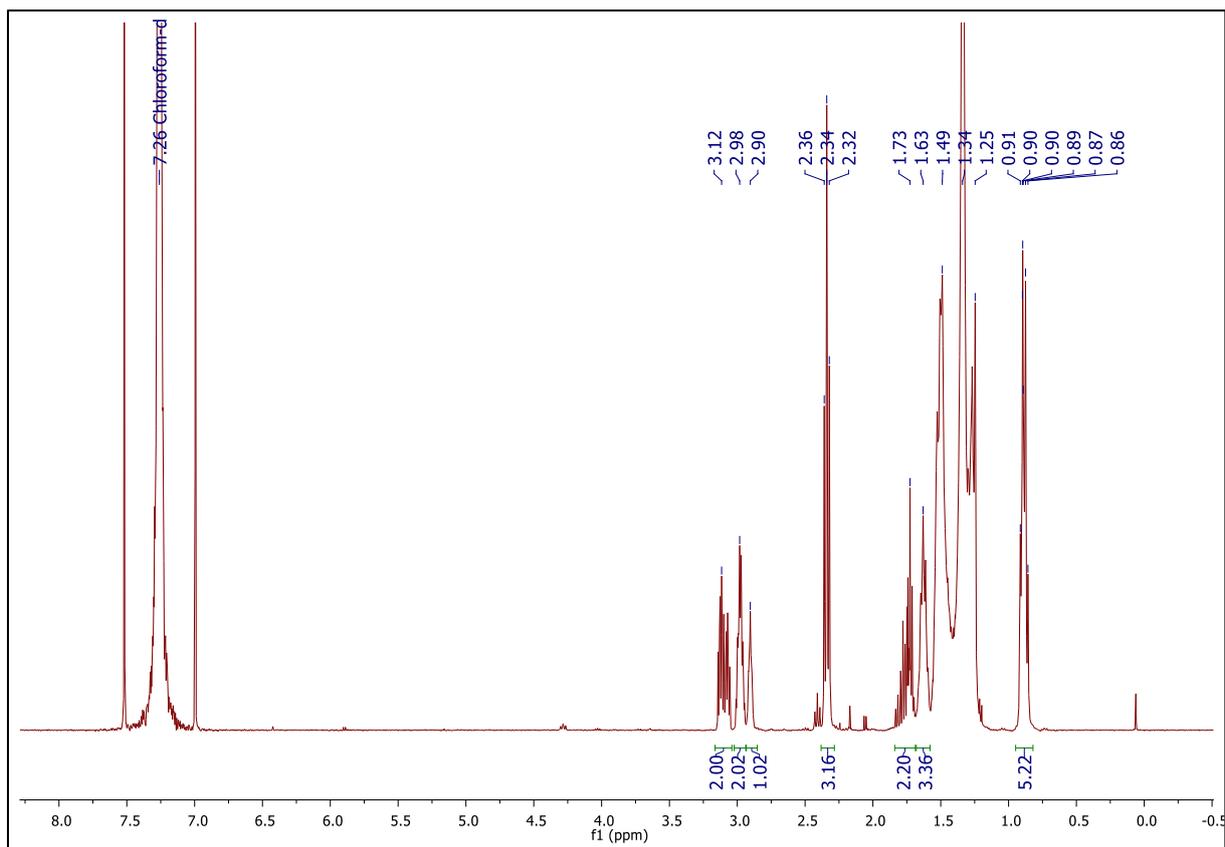


Abb. 118 ^1H -NMR-Spektrum der isolierten eingegengten organischen Phase aus der Umsetzung von 100 g Linolsäure in CDCl_3 .

Auch hier wurde versucht, das Produktgemisch aufzuarbeiten, um das reine Produkt **P18** zu erhalten. Hierfür wurde das Gemisch in heißem Pentan gelöst und in der Kälte auskristallisiert. Da die ^1H -NMR-Spektren dabei zeigten, dass hauptsächlich die Nebenkomponenten Ölsäureepoxid **P17** und Stearinsäure entfernt wurden, wurde dies sieben Mal wiederholt, um zum ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 119 zu gelangen. Dabei liegt das Epoxid der Ölsäure bei 2.90 ppm nur noch als Schulter vor und das bereits diskutierte Signal bei 2.35 ppm zeigt so gut wie keine Abweichung zum Integral der Epoxide des Produktes **P18**. Rechnet man die Verhältnisse aus, so zeigt sich ein Gehalt des Epoxides **P18** von 93 %. Das Epoxid der Ölsäure liegt bei 3 % und die restlichen 4 % sind der übrigbleibenden Stearinsäure zuzuschreiben. Ein weiteres Aukristallisieren des Produktes aus Pentan führte zu keiner Verbesserung der Reinheit. Durch die siebenmalige Kristallisation aus Pentan konnten 37 % **P18** in reiner Form gewonnen werden.

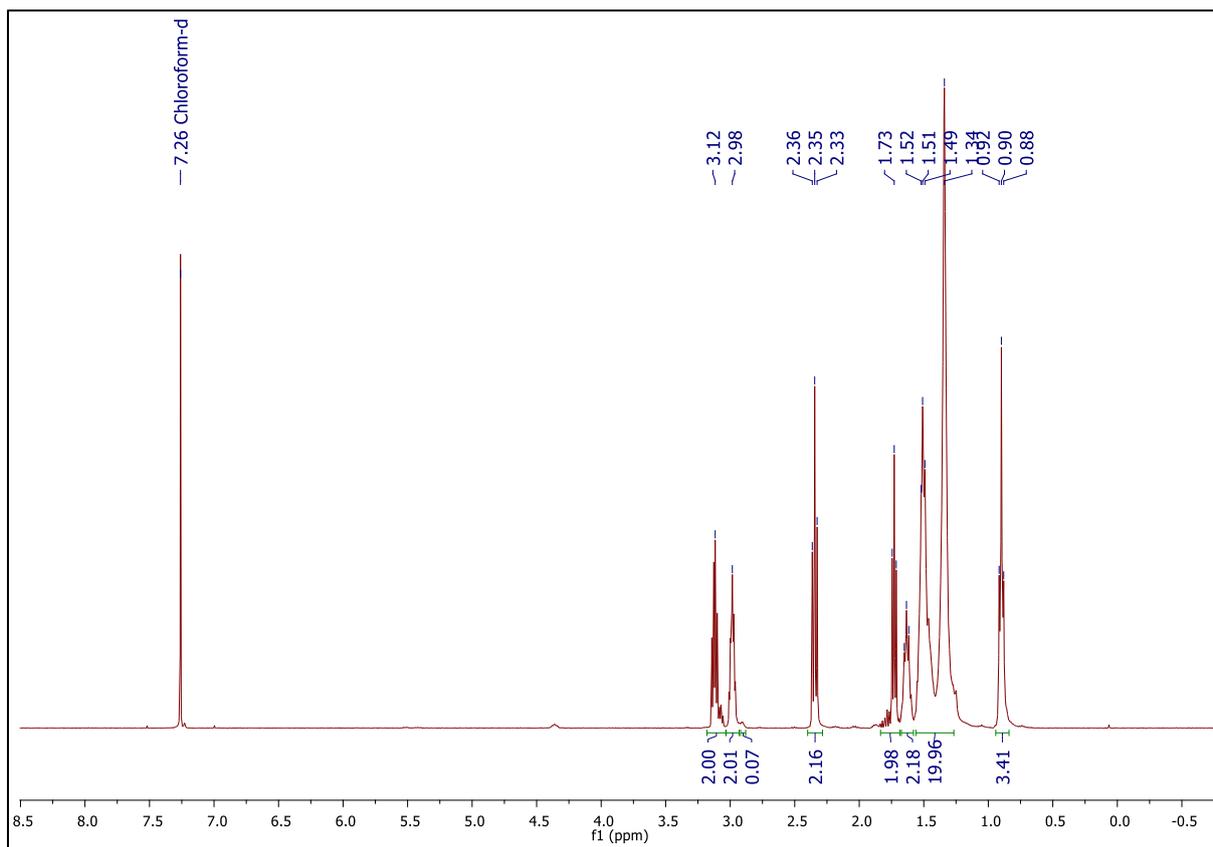
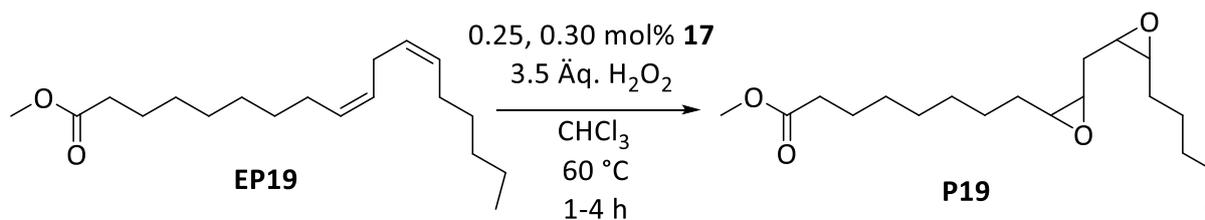


Abb. 119 ^1H -NMR-Spektrum des zu 93 % reinen Produktes **P18** in CDCl_3 .

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Selektivität des dort eingesetzten Polyoxometallates bei 86 % bei einem Umsatz von 94 % nach 2 h liegt [232]. Mit dem hier verwendeten System konnte eine quantitative Ausbeute nach 3 h erreicht werden, wobei keine Nebenprodukte gebildet wurden. Auch die Reaktion mit 100 g der Linolsäure, welche für 18 h bei 60 °C gerührt wurde, zeigt keine Nebenprodukte. Somit konnte die Selektivität der Reaktion verbessert werden, wobei der quantitative Umsatz erhalten blieb.

3.4.7.4 Epoxidierung des Linolsäuremethylesters

Analog zur Linolsäure wurde auch der Linolsäuremethylester epoxidiert (siehe Schema 49).



Schema 49 Epoxidierung von Linolsäuremethylesters unter verschiedenen Bedingungen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Da der Ester aus der zuvor verwendeten Linolsäure zunächst synthetisiert wurde, ist die Reinheit die gleiche wie die der Linolsäure. Daher besteht kein weiterer Diskussionsbedarf. Ebenfalls ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch zur Linolsäure, mit der Ausnahme, dass bei etwa 3.60 ppm ein Singulett für die Methoxy-Gruppe zu finden ist. Das Gleiche gilt auch für die Zwischenprodukte **ZP19a** und **ZP19b**. Die Katalyse mit **17** wurde ebenfalls nur in Chloroform bei 60 °C mit 3.5 Äq. Wasserstoffperoxid durchgeführt (Abbildung 120).

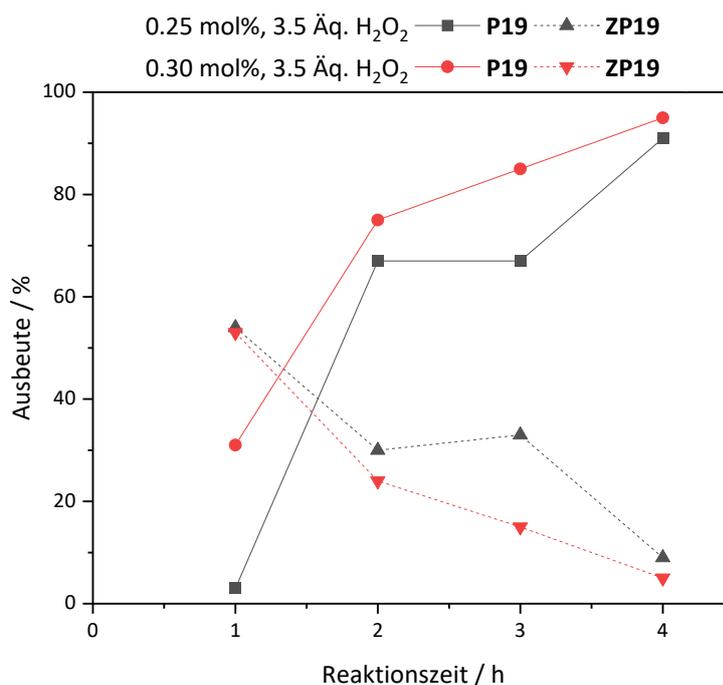


Abb. 120 Ausbeuten an **P19** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

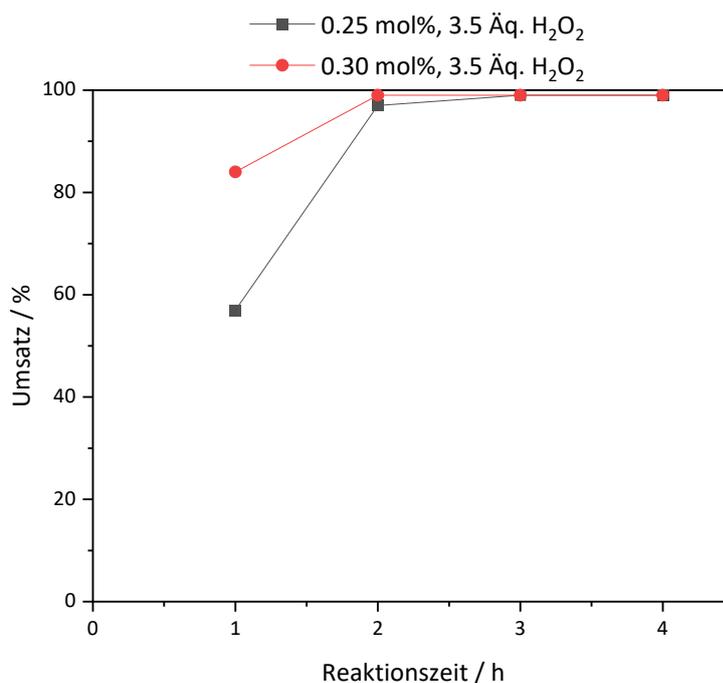


Abb. 121 Umsatz des Linolsäuremethylesters mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

Hierbei sind analoge Ergebnisse zur Linolsäure zu erkennen. Das Produkt **P19** nimmt mit der Zeit zu, bis eine fast quantitative Ausbeute an **P19** erreicht wird. Die Umsätze sind dabei den vorherigen Versuchen sehr ähnlich. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt wieder eine bessere Selektivität bei gleichbleibender Aktivität [232]. Auch hier wurde im Anschluss daran ein Ansatz mit 100 g unter gleichen Bedingungen wie bei der Linolsäure durchgeführt. Wenig überraschend konnte erneut ein vollständiger Umsatz hin zu den Epoxiden festgestellt werden (Abbildung 122).

3. Ergebnisse und Diskussion

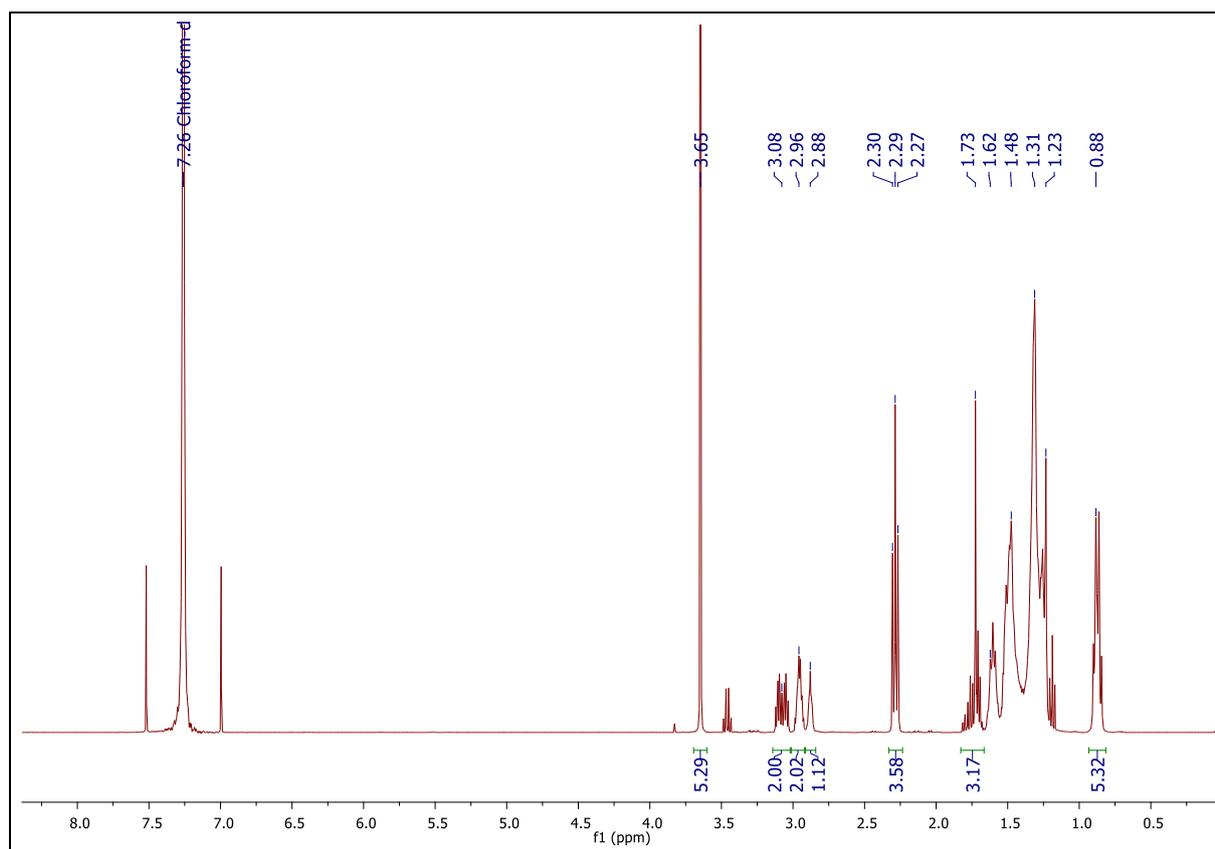


Abb. 122 ^1H -NMR-Spektrum der isolierten eingengten organischen Phase der Umsetzung des Linolsäuremethylesters in CDCl_3 .

Der anschließende Versuch das Epoxid **P19** analog zur Linolsäure zu isolieren scheiterte jedoch. Nach dem Auskristallisieren in der Kälte wurde der Feststoff abfiltriert, wobei dieser schmierig wurde und nach kurzer Zeit ebenfalls über den Filter lief. Basierend auf dieser Beobachtung wurden die Schmelzpunkte der verschiedenen Epoxide miteinander verglichen (Tabelle 48).

Tab. 48 Schmelzpunkte der verschiedenen Epoxide.

Produkt	Schmelzpunkt / °C	Literatur
P16	18	[248]
P17	60	[249]
P18	78	[250]
P19	39	[251]

Hieraus ist zu erkennen, dass die Epoxide **P16** und **P19** mit der hier benutzten Methode nicht isoliert werden können, da sie sich auf dem Filter wieder verflüssigen und sich somit nicht isolieren lassen. **P19** besitzt einen Schmelzpunkt von 39 °C, aber da dieses Produkt als eine Mischung vorliegt, verflüssigt es sich dennoch. Das Produkt **P18** konnte isoliert werden. **P17** könnte wahrscheinlich isoliert werden, aber dies müsste getestet werden.

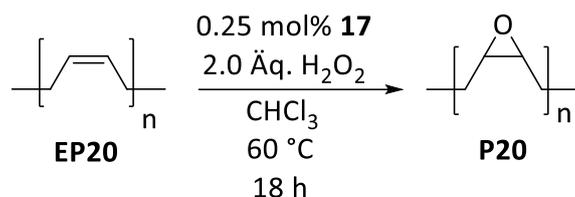
Abschließend zu den Fettsäuren bzw. ihrer Ester lässt sich sagen, dass unter keinen der hier verwendeten Bedingungen ein Nebenprodukt festgestellt werden konnte. Zusätzlich wurden bei allen untersuchten Substraten quantitative Ausbeuten erhalten. Auch konnten die untersuchten Ansätze mit 100 g Edukt vollständig epoxidiert und das Epoxid im Falle von **P18** sogar isoliert werden. Sehr interessant macht den hier verwendeten Katalysator, dass dieser kostengünstig zu produzieren ist und auch bei längerer Reaktionszeit keine Nebenprodukte bildet.

3.4.8 Epoxidierung von Polymeren

Nachdem gezeigt werden konnte, dass aus nachwachsenden Rohstoffen (Fettsäuren bzw. deren Ester) Präkursoren für die Plastikherstellung gewonnen werden können, sollte versucht werden, bereits polymerisierte Verbindungen weiter zu funktionalisieren. Vorteilhaft wäre, dass nach bereits bekannten Methoden ein Polymer synthetisiert und anschließend funktionalisiert werden kann. Als Beispiel hierfür sollte Polybutadien dienen, das eins der wichtigsten Polymere darstellt [252]. Epoxidierungen von ungesättigten Polymeren sind bereits bekannt. Dabei wird eine Vielzahl an verschiedenen Epoxidierungs-reagenzien eingesetzt, wobei Wasserstoffperoxid meist zusammen mit einer Säure genutzt wird, um über eine Persäure zum Epoxid zu gelangen [253]. Dabei kann es jedoch zu einer Öffnung des Epoxides unter sauren Bedingungen kommen. In dieser Arbeit sollten die Polymere mit Hilfe von **17** und unter der Verwendung von Wasserstoffperoxid epoxidiert werden.

3.4.8.1 Epoxidierung von Polybutadien

Wie bereits erwähnt, ist Polybutadien eines der wichtigsten Polymere, vor allem in der Reifenproduktion (Schema 50) [252]. Als Lösungsmittel für die Epoxidierung wurde nur Chloroform eingesetzt, da, wie auch schon in Kap. 3.4.7 erwähnt, sich dort die besten Ausbeuten beobachten ließen.



Schema 50 Epoxidierung von Polybutadien.

Das eingesetzte Polymer besteht zu 72 % aus cis-, zu 27 % trans- und zu 1 % aus vinyl-Isomer (Abbildung 123) [254]. Das cis-Isomer (Schema 48) zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei 5.40 ppm (Abbildung 124) [255]. Die weiteren Signale um die 5.40 ppm sind dem trans-Isomer zuzuordnen, wobei das vinyl-Isomer ein Signal bei 4.98 ppm zeigt [256]. Die Signale im aliphatischen Bereich können hier den unterschiedlichen CH_2 -Gruppen in den verschiedenen Isomeren zugeordnet werden. Es zeigt sich ein Verhältnis von Olefinen zu Aliphaten von etwa 1:2. Da hier die cis- und trans-Isomere nicht unterschieden werden können, wurde im Folgenden kein Unterschied zwischen diesen gemacht. In Abbildung 126 sind die Katalysen in Chloroform bei 60 °C mit **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid zu sehen.

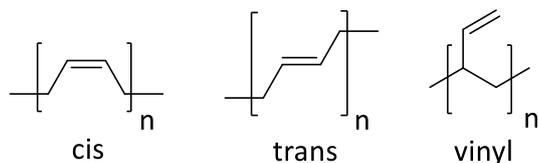


Abb. 123 Verschiedene Isomere des Polybutadiens.

3. Ergebnisse und Diskussion

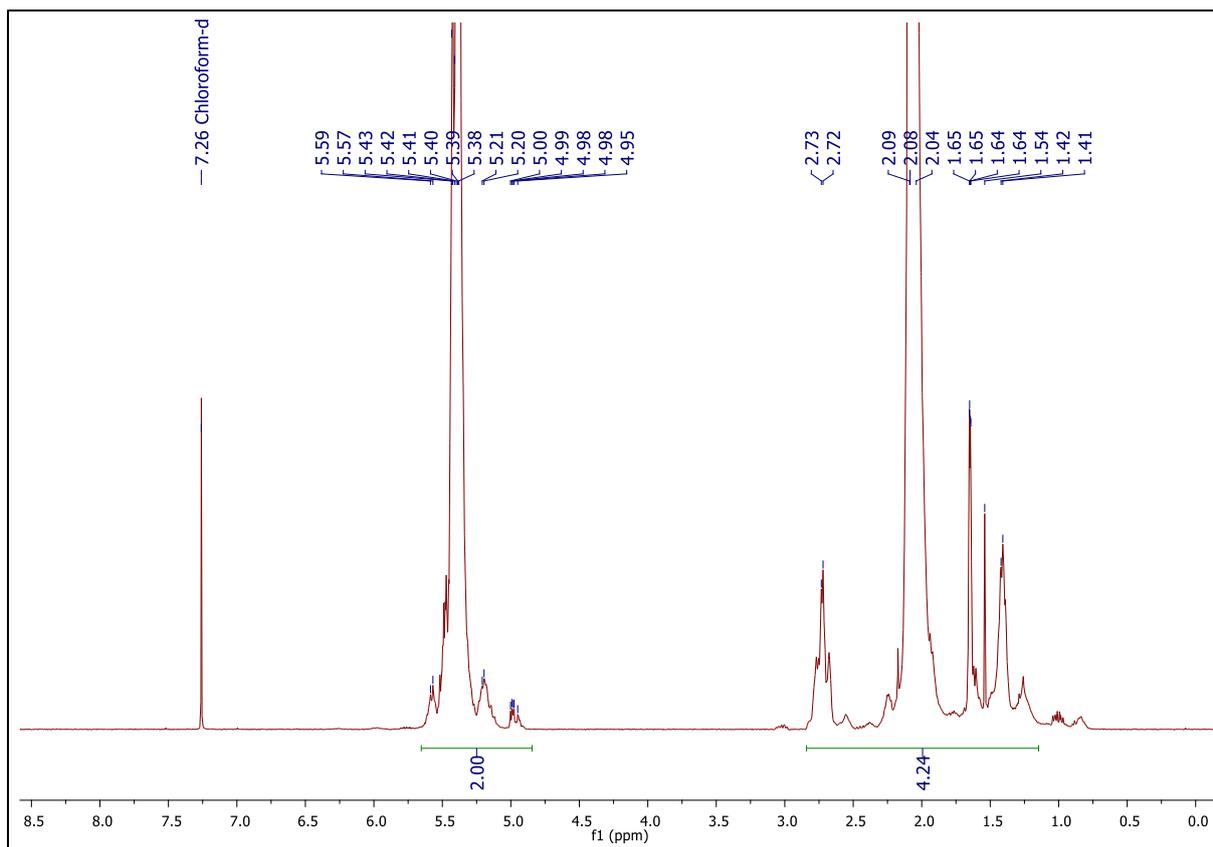


Abb. 124 ^1H -NMR-Spektrum des Polybutadien in CDCl_3 .

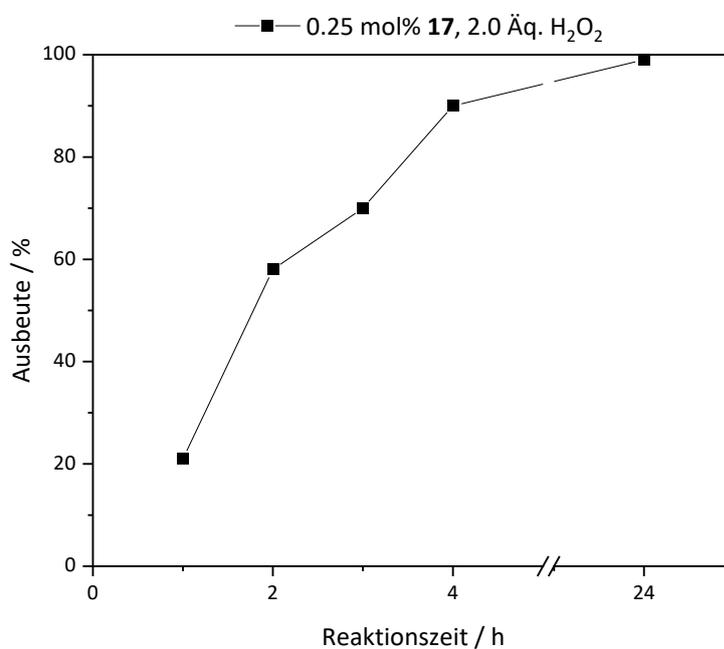


Abb. 125 Ausbeuten an **P20** mit **17** bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ in Chloroform.

Zu erkennen ist, dass die Ausbeute bis 4 h stark ansteigt. Nach 24 h ist die Ausbeute dann quantitativ. Es sind keine Signale im olefinischen Bereich zu sehen, wobei es sein kann, dass durch die recht geringe Intensität der ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 126) die Restsignale nicht gefunden werden können. Diese geringe Intensität rührt aus dem Abfiltrieren der Katalysenlösung über Aluminiumoxid her. Wird jedoch das Signal für **P20** bei 3.00 ppm mit den Signalen im aliphatischen Bereich verglichen, so kann festgestellt werden, dass hier ebenfalls ein 1:2 Verhältnis zu beobachten ist [257]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion eine quantitative Ausbeute ergibt. Das bedeutet, dass das Polymer vollständig in das korrespondierende Epoxid **P20** überführt wurde. Dadurch kann es in weiteren Reaktionen funktionalisiert werden, was allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

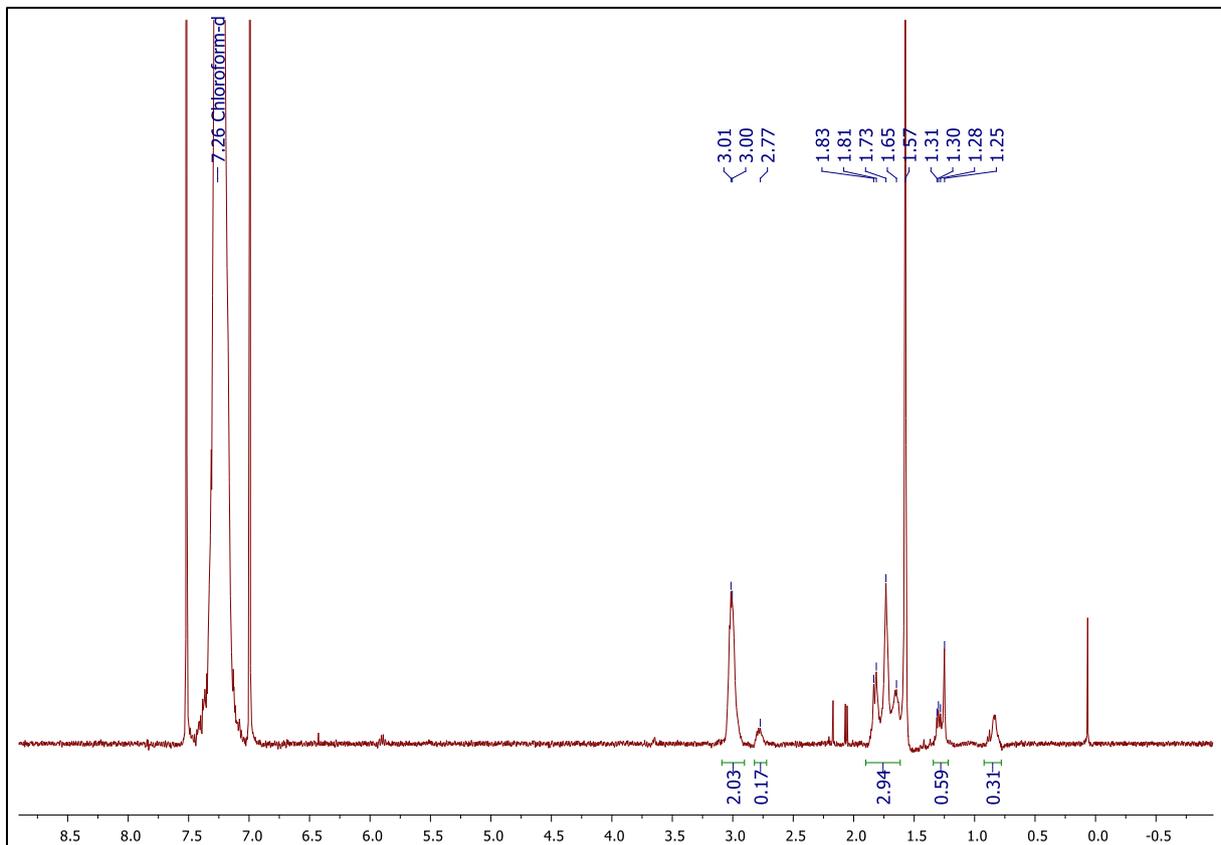


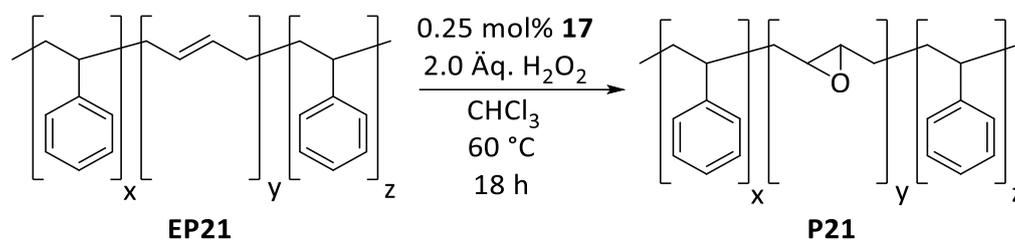
Abb. 126 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von Polybutadien nach 24 h in CDCl_3 .

Wird das hier vorgestellte System mit denen aus der Literatur verglichen, fällt auf, dass die cis- und trans-Isomere wesentlich besser epoxidiert werden, als die vinyl-Isomere [258]. So kann ein reines cis- als auch ein cis/trans-Isomer quantitativ epoxidiert werden. Wird jedoch ein

cis/vinyl-Isomer eingesetzt, so wird keine vollständige Umsetzung beobachtet. Da im hier verwendeten Polybutadien lediglich 1 % des vinyl-Isomeres vorhanden ist, ist es nicht überraschend, dass das Signal für das vinyl-Isomer im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden kann.

3.4.8.2 Epoxidierung von Poly(styrol-co-butadien)

Wie das Polybutadien ist auch das Poly(styrol-co-butadien) ein wichtiges Polymer, welches ebenfalls in der Reifenproduktion verwendet wird [252,259]. Im Gegensatz zu Polybutadien besitzt das Poly(styrol-co-butadien) zwei Funktionalitäten, zum einen die Styrol-Einheit und zum anderen die Polybutadien-Einheit. In Schema 51 ist die Epoxidierung von Poly(styrol-co-butadien) dargestellt. Auch hier wird analog zu Polybutadien die Reaktion ausschließlich in Chloroform bei 60 °C mit **17** untersucht.



Schema 51 Reaktion von Poly(styrol-co-butadien).

Die Reaktion wurde zunächst mit einem Polymer, welches 4 % Butadien-Einheiten besitzt, durchgeführt. In Abbildung 127 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eduktes (oben) und der Reaktionslösung nach 18 h dargestellt. Jedoch ist in diesen Spektren kein Unterschied zu erkennen. Somit kommt es bei diesem Polymer zu keiner Reaktion. Womöglich ist das Polybutadien zu gut abgeschirmt und es kann aus sterischen Gründen zu keiner Reaktion mit Wasserstoffperoxid kommen.

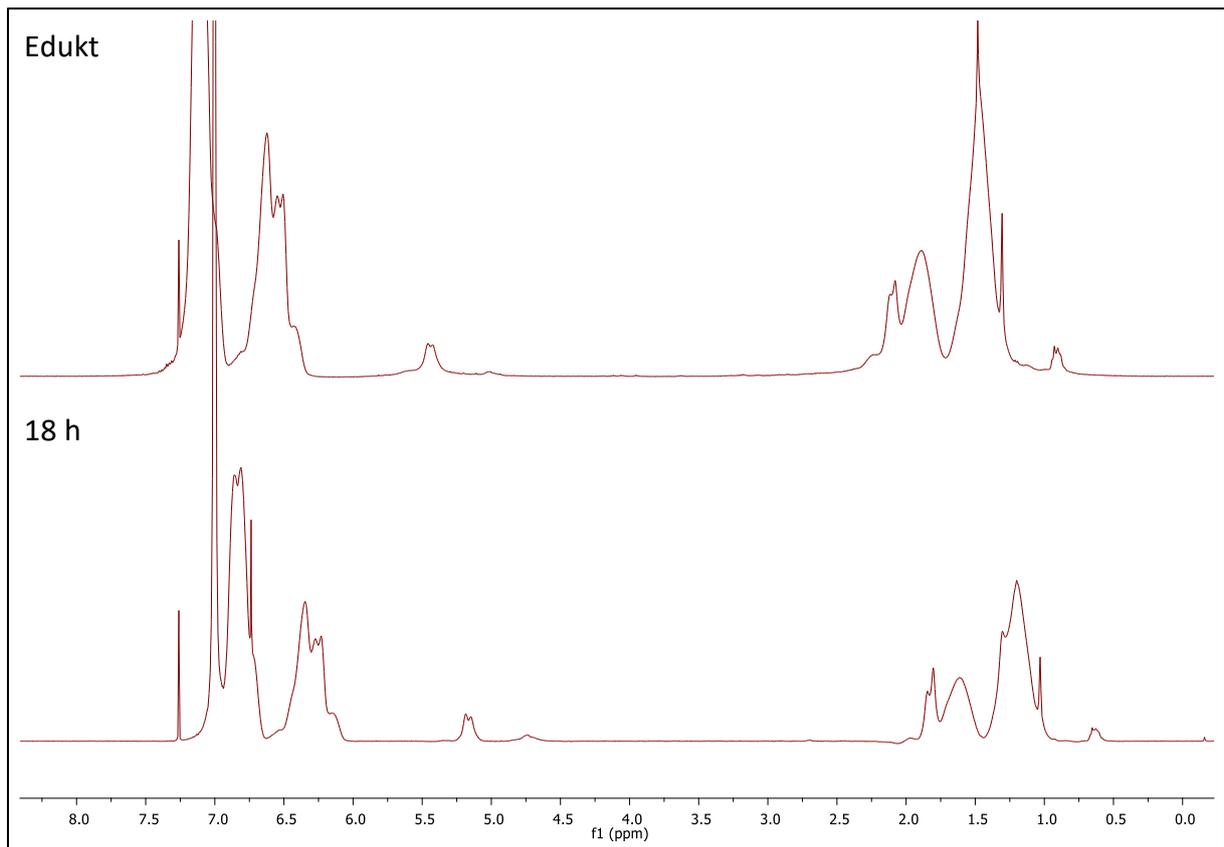


Abb. 127 ¹H-NMR-Spektrum des Eduktes (oben) und des Reaktionsproduktes mit 0.25 mol% **17** bei 60 °C nach 18 h (unten).

Da hier kein Umsatz zu erkennen ist, wurde die Reaktion mit einem anderen Polymer wiederholt. Dabei wurde ein Edukt gewählt, welches mehr Polybutadien Einheiten besitzt. Dafür wurde ein Gehalt von 70 % Polybutadien gewählt. Die Reaktionsbedingungen bleiben zur Reaktion mit 4 % Polybutadien identisch. Das ¹H-NMR-Spektrum des Eduktes ist in Abbildung 128 zu sehen. Wird das Spektrum mit dem des reinen Polybutadien verglichen, stellt man fest, dass etwas mehr des vinyl-Isomeres im Polybutadien Block zu finden ist (Signal bei 4.97 ppm). Setzt man das vinyl-Isomer Signal mit den cis- und trans-Einheiten ins Verhältnis, so wird ein Gehalt von ca. 6 % des vinyl- und 94 % des cis- und trans-Isomers erhalten.

3. Ergebnisse und Diskussion

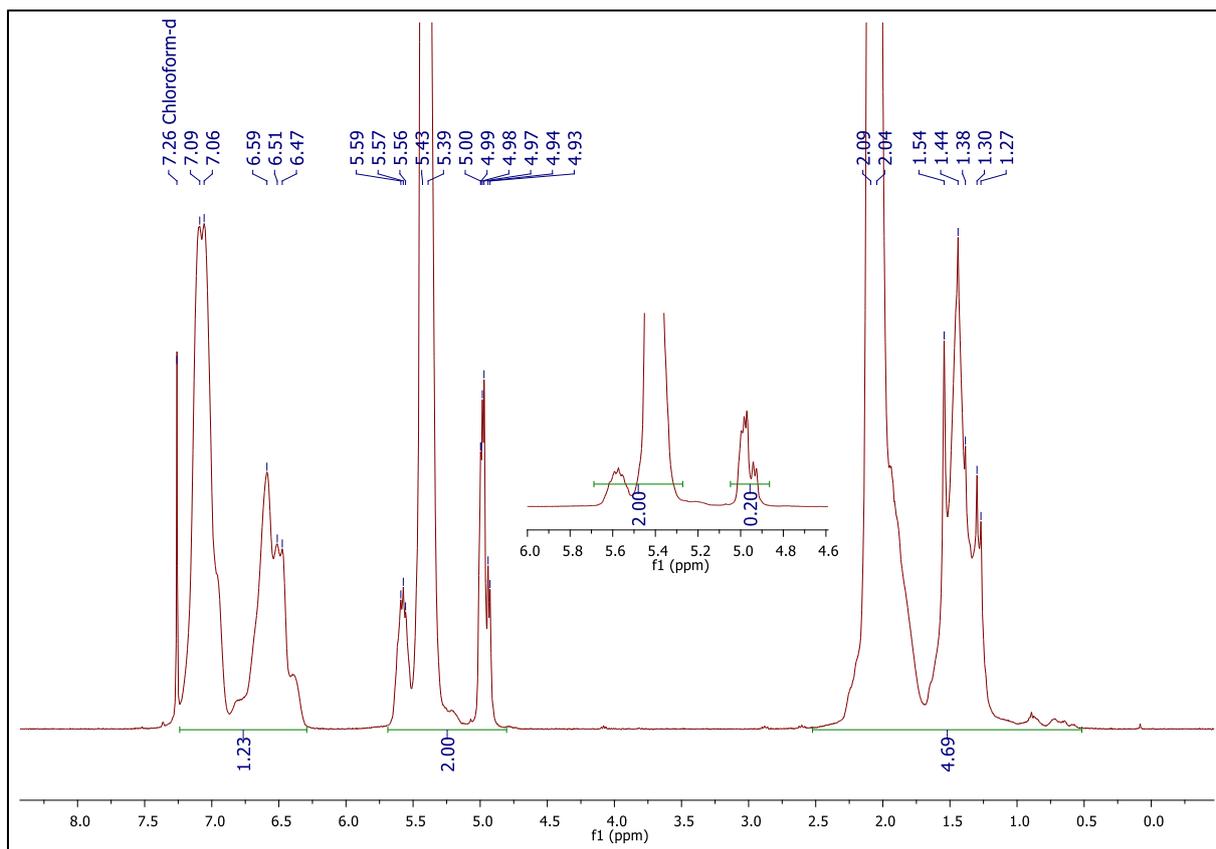


Abb. 128 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eduktes mit 70 % Polybutadien-Einheiten.

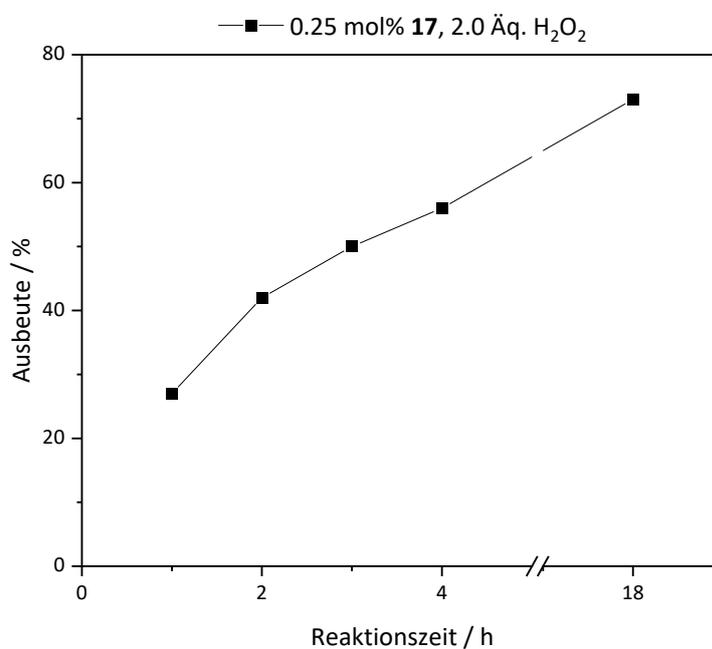


Abb. 129 Ausbeuten an **P21** mit **17** bei 60 °C in Chloroform.

Ähnlich wie bei der Katalyse zu **P20** zeigt auch die Katalyse zu **P21** zunächst einen relativ steilen Anstieg, ehe die Kurve etwas abflacht, wobei dies bei **P20** schneller geschieht als bei **P21** (Abbildung 130). Was an der geringeren Konzentration von Polybutadien in der Lösung liegt. So sind nach 18 h etwa 70 % des Polybutadien Anteils in das Epoxid **P21** umgesetzt worden. Da schon bei Polybutadien die Reaktivität der verschiedenen Isomere diskutiert wurde, sollte auch auf die Zusammensetzung der nicht reagierten Polybutadien-Einheiten eingegangen werden (Tabelle 49).

Tab. 49 Zusammensetzung der Isomere im nicht reagierten Polybutadien Anteil.

Zeit / h	cis/trans / %	vinyl / %
1	91	9
2	89	11
3	87	13
4	86	14
18	78	22

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass der cis- und trans-Anteil mit der Zeit weiter abnimmt und der vinyl-Anteil dadurch zunimmt. Somit kann wieder die Reaktivität, welche bereits zuvor diskutiert wurde, bestätigt werden. Das so erhaltene Polymer besteht am Ende nun aus drei unterschiedlichen Funktionalitäten. Erstens dem Styrol, also einer aromatischen Komponente. Zweitens aus dem nicht umgesetzten Polybutadien, sprich einem Olefin, und zu guter Letzt aus dem Epoxid, das in weiteren Versuchen noch weiter funktionalisiert werden könnte.

Auch in der Literatur ist die Epoxidierung des hier verwendeten Block-co-Polymers bekannt und wurde auch mit Polyoxometallaten durchgeführt [260,261]. Dabei stimmen die hier beschriebenen Epoxidierungsgrade von bis zu 73 % mit denen aus den hier aufgeführten Literaturstellen überein.

Abschließend zu den Polymeren lässt sich sagen, dass Polybutadien, entweder rein oder als co-Polymer in hohem Maße epoxidiert werden kann. Daraus können sich viele weitere Möglichkeiten für weitere Funktionalisierungen ergeben, welche in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurden. Auch mit anderen Systemen aus der Literatur kann ein relativ hoher Grad

der Epoxidierung beobachtet werden. Allerdings geschieht dies meist unter der Verwendung einer Säure, wie Ameisen- oder Essigsäure [253]. Dabei kann es passieren, dass auch Nebenprodukte gebildet werden, was mit den Polyoxometallaten nicht der Fall ist.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige literaturbekannte Polyoxometallate synthetisiert (**1-5**) und deren Gegenionen durch Tetrabutylammonium- (TBA) (**6-10**) oder Cetylpyridiniumkationen (CP) (**11-15**) ausgetauscht. Zusätzlich zu diesen Gegenionen wurde 1,3-Dioctylimidazoliumiodid synthetisiert (Im) (**16**) und als Gegenion eingesetzt (**17**) (Tabelle 50).

Tab. 50 Übersicht der Polyoxometallat mit verschiedenen Gegenionen.

Gegenion	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$	$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	$[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$	$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	$[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$
K/Na	1	2	3	4	5
(TBA)	6	7	8	9	10
(CP)	11	12	13	14	15
(Im)	17	-	-	-	-

Zunächst wurden die Katalysatoren **1-5** und das Keggin-Anion **E1** auf ihre katalytische Aktivität bei der Oxidation von kurzkettigen sekundären Alkoholen zu den korrespondierenden Ketonen (Butanon (**P1**), 2-Pentanon (**P2**) und 3-Pentanon (**P3**)) in einer wässrigen Reaktionslösung untersucht. Zuerst wurde es in Batch-Versuchen erprobt (Tabelle 51) und anschließend auf einen Rohrreaktor übertragen (Tabelle 52).

Tab. 51 Ausbeuten an **P1-3** bei 60 °C nach 3 h mit 0.25 mol% Katalysator und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Wasser.

Produkt	Ausbeute / %					
	E1	1	2	3	4	5
P1	20	22	17	19	1	15
P2	18	20	15	17	1	12
P3	17	20	14	15	0	17

Tab. 52 Ausbeuten an **P1-3** bei 150 °C mit 5.0 mL/min (18.7 min), 0.25 mol% Katalysator und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Wasser.

Produkt	Ausbeute / %					
	E1	1	2	3	4	5
P1	82	82	67	59	5	46
P2	77	76	45	52	3	39
P3	81	84	53	61	3	56

Im Anschluss an diese Katalysen wurde der Rohrreaktor umgebaut, um den Durchsatz des Reaktors zu verkleinern, da sonst große Mengen der Reaktionslösung benötigt wurden. Dabei wurde das Rohr, welches beheizt werden konnte, auf einen Durchmesser von 1/16 Zoll verkleinert. Zusätzlich zum Umbau des Rohrreaktors wurde auch die Reaktionsführung verändert. Dafür wurde die Reaktionslösung aufgefangen und erneut durch den Rohrreaktor gefördert. Bei dieser Reaktionsführung und dem vorgenommenen Umbau konnten die Reaktionszeit gesenkt und die Ausbeuten beibehalten werden (Tabelle 53). Gleichzeitig wurden weitere Oxidationen zu den Ketonen Cyclopentanon (**P4**) und Cyclohexanon (**P5**) durchgeführt.

Tab. 53 Ausbeuten an **P1-5** bei 150 °C mit 1.250 mL/min (3 x 2.90 min), 0.25 mol% **1** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Wasser/*tert*-Butanol 3/2.

Katalysator	Ausbeute / %				
	P1	P2	P3	P4	P5
1	81	71	77	75	89

Ergänzend wurde versucht, einen Teil des Wassers durch ein organisches Lösungsmittel zu ersetzen, um das Substratspektrum zu erweitern. Die Wahl fiel dabei auf *tert*-Butanol, da dieses mischbar mit Wasser ist. Damit war es möglich, eine homogene Reaktionsführung beizubehalten. Als Beispiel für diese Reaktionslösung im Rohrreaktor diene das Substrat 1-Phenylethanol, welches nach 3 x 2.90 min zu 78 % zu Acetophenon (**P6**) umgesetzt wurde (140 °C, Wasser/*tert*-Butanol 3/2, 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid).

Da es mit dem Wasser/*tert*-Butanol Gemisch ebenfalls zu einer Begrenzung der Substratbreite kam, sollte auch der Rest des Wassers durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt werden. Hierfür wurde Acetonitril gewählt, da dieses ebenfalls mischbar mit Wasser ist und dadurch die Reaktionslösung homogen vorlag. In den organischen Lösungsmitteln musste jedoch die Menge an Katalysator auf 0.10 mol% reduziert werden. Ferner konnte die Reaktionslösung nicht mehrfach gefördert werden. Dafür könnten Zersetzungsprodukte des Katalysators verantwortlich sein, welche sich nicht in Acetonitril lösen und bei einem erneuten Fördern die Pumpe verstopfen. Bei genauerem Betrachten der Temperaturprofile fiel auf, dass die Zugabe von *tert*-Butanol einen stabileren Verlauf bewirkte und dabei keinen Einfluss auf die Reaktivität hatte. Somit wurden die Katalysen in einem Acetonitril/*tert*-Butanol Gemisch im Verhältnis 3/2 durchgeführt. Die Ergebnisse aus dem Rohrreaktor sind in Tabelle 54 dargestellt.

Tab. 54 Ausbeuten an **P1-6** bei 150 °C mit 1.250 mL/min (2.90 min), 0.10 mol% **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Acetonitril/*tert*-Butanol 3/2.

Katalysator	Ausbeute / %					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
17	46	52	60	53	56	78

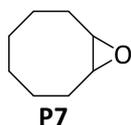
Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Epoxidierung von Olefinen. Erste Versuche im Rohrreaktor mit einem Chloroform/*tert*-Butanol Gemisch als Lösungsmittel stellten sich als nicht zielführend dar, da es zum Verstopfen der Pumpe durch ausfallenden Katalysator kam. Daraufhin wurde die Epoxidierung von Cycloocten zu Cyclooctenoxid (**P7**) in Acetonitril analog zu den Alkoholen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Katalysen in Acetonitril höhere Ausbeuten ergaben als in einem Acetonitril/*tert*-Butanol Gemisch. Daher wurden die Reaktionen im Rohrreaktor mit Acetonitril durchgeführt. Eine Ausnahme bildete dabei die Epoxidierung der Ölsäure zum korrespondierenden Epoxid (**P17**). Da sich die Ölsäure nicht in Acetonitril löste, wurde das Gemisch aus Acetonitril und *tert*-Butanol als Lösungsmittel verwendet. Als weitere Substrate für die Epoxidierung im Rohrreaktor dienten 1-Octen (**P8**), Allylalkohol (**P9**) und Mesityloxid (**P15**).

Tab. 55 Ausbeuten an **P7-9**, **P15** und **P17** bei 150 °C mit 1.250 mL/min (2.90 min), 0.10 mol% **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid in Acetonitril.

Katalysator	Ausbeute / %				
	P7	P8	P9	P15	P17
17	29	3	13	0	16 ^a

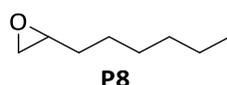
^a Acetonitril/*tert*-Butanol 3/2

Im Vergleich zur Oxidation der Alkohole, weisen die Olefine im Rohrreaktor geringe Ausbeuten auf. Daraufhin wurde versucht, die Olefine in Batch-Versuchen zu epoxidieren. Dabei wurde auf den Versuchen von Ishii aufgebaut und deshalb wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet [65]. Bei den Katalysen mit Chloroform als Lösungsmittel bildete sich ein 2-Phasen-Gemisch aus, wobei die zweite Phase aus dem wässrigen Wasserstoffperoxid bestand. Im Vergleich dazu wurde *tert*-Butanol als Lösungsmittel für die Katalysen erprobt, wodurch wieder ein 2-phasiges System erhalten wurde. Dabei lag das Wasserstoffperoxid in Lösung vor und der Katalysator bildete die zweite Phase. Obendrein wurde auch das Gemisch aus den Lösungsmitteln Chloroform und *tert*-Butanol in der Katalyse untersucht. Im Gemisch beider Lösungsmittel war sowohl der Katalysator als auch das Wasserstoffperoxid gelöst. Ausgehend von diesen beiden Lösungsmitteln und dem Gemisch aus Chloroform und *tert*-Butanol wurden die Epoxidierungen durchgeführt. Dabei wurde sowohl die Wasserstoffperoxid- als auch die Katalysatormenge variiert. Als Katalysatoren dienten bei den Epoxidierungen die Polyoxometallate **11** und **17**, da sich die Polyoxometallatstruktur $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ schon bei der Oxidation von Alkoholen als sehr aktiv herausstellte. Hier soll nur eine Übersicht über die Epoxidierungen in Chloroform bei 60 °C mit 0.25 mol% **11** und **17** und 2.0 Äq. Wasserstoffperoxid gezeigt werden.



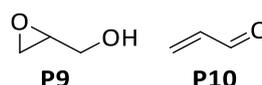
99 % (nach 2 h mit **11**)

97 % (nach 2 h mit **17**)



59 % (nach 24 h mit **11**)

66 % (nach 24 h mit **17**)

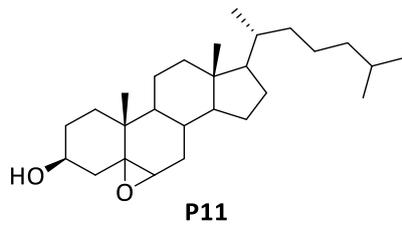


7 %

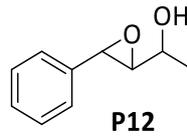
8 %

76 % (nach 4 h mit **11**)

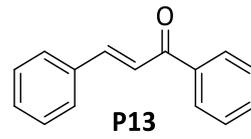
55 % (nach 4 h mit **17**)



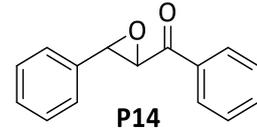
93 % (nach 3 h mit **11**)



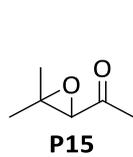
76 %



16 %

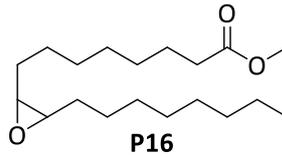


5 % (nach 2 h mit **11**)

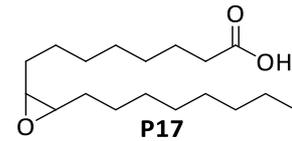


40 % (nach 5 h mit **11**)

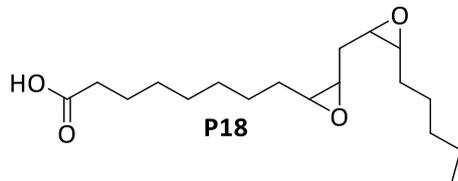
26 % (nach 5 h mit **17**)



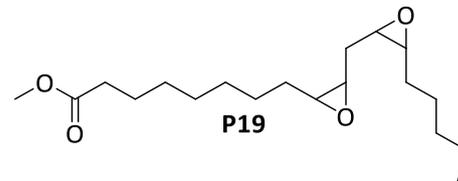
96 % (nach 2 h mit **17**)



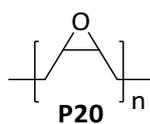
99 % (nach 2 h mit **17**)



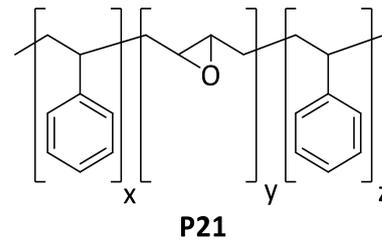
96 % (nach 3 h mit 0.30 mol% **17**
und 3.5 Äq. Wasserstoffperoxid)



95 % (nach 3 h mit 0.30 mol% **17**
und 3.5 Äq. Wasserstoffperoxid)



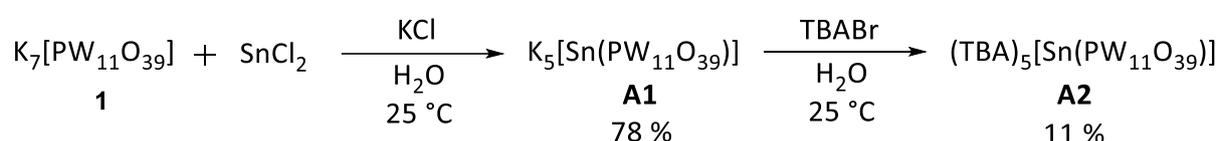
99 % (nach 24 h mit **17**)



23 % (nach 18 h mit **17**)

Bei den vorgestellten Produkten ist zu bemerken, dass die Produkte **P9** und **P10** aus einer Reaktion hervorgehen. Ebenso ist dies bei den Produkten **P12** bis **P14** der Fall. Im Vergleich zu den Alkoholen zeigte sich, dass die Epoxidierungen in den Batch-Versuchen bei den Olefinen schneller von statten ging als die Oxidation der Alkoholfunktion. Im Rohrreaktor hingegen war zu beobachten, dass die Alkohole nach kurzer Zeit hohe Ausbeuten aufwiesen, was bei den Olefinen nicht zu beobachten war.

In weiteren Arbeiten könnten Polyoxometallate synthetisiert und getestet werden, die beispielsweise mit Übergangsmetallen (z. B. Cobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Chrom, Mangan, Eisen, Iridium, Ruthenium oder Palladium) funktionalisiert sind. Dabei wird in die Lücke der Keggin-, oder auch Dawson-Defektstruktur ein Metall koordiniert [9,82,262–264]. Hierzu wurden bereits erste Versuche durchgeführt, indem die Keggin-Defektstruktur mit einem Zinnatom funktionalisiert wurde, um die Stabilität des Wasserstoffperoxids zu erhöhen (Schema 52) [262]. Mit diesen Polyoxometallaten **A1** und **A2** könnten nun Oxidationsreaktionen durchgeführt werden. Dabei reagieren die Polyoxometallate **A1** und **A2** mit Wasserstoffperoxid nicht mehr nach dem Venturello-Ishii-System, sodass die Struktur der Polyoxometallate auch während der Reaktion erhalten bleiben sollte [68].



Schema 52 Synthese eines mit Zinn-funktionalisierten Polyoxometallates.

Eine weitere Möglichkeit Polyoxometallate zu modifizieren, besteht darin Di- und Trimere bis hin zu Ketten aus Polyoxometallaten zu synthetisieren, welche mit Übergangsmetallen funktionalisiert sind [82]. Des Weiteren wäre die Verwendung von anderen Metallen in der Polyoxometallat-Struktur wie z.B. Molybdän anstatt Wolfram möglich. Daraus lassen sich ebenfalls zahlreiche Verbindungen gewinnen, welche in der Katalyse erprobt werden können [1]. Weg von den herkömmlichen Polyoxometallaten wäre es außerdem denkbar, sogenannte Hybrid-Polyoxometallate einzusetzen. Hierbei werden entweder die Addenda-Atome des Polyoxometallates mit organischen Resten funktionalisiert oder die Sauerstoffatome einer Defektstruktur werden mit organischen Resten versehen [265,266].

Ein weiteres Problem in dieser Arbeit bestand darin, dass bei fortschreitenden Reaktionszeiten, bzw. dem erneuten Durchleiten der Reaktionslösung durch den Rohrreaktor, es zum Verstopfen der Pumpe kam. Was wahrscheinlich durch Zersetzungsprodukte der eingesetzten Katalysatoren hervorgerufen wurde [75]. Mit funktionalisierten Polyoxometallaten, welche ein Übergangsmetall besitzen könnte es sein, dass diese Zersetzungsprodukte nicht auftreten, da die Polyoxometallate dann nicht mehr über das Venturello-Ishii-System reagieren [68]. Ein weiterer Lösungsansatz für dieses Problem wäre

das Verwenden einer anderen Pumpe. Da die hier verwendete HPLC-Pumpe sehr kleine Volumenströme ($1.00 \mu\text{L}/\text{min}$) fördern und einen hohen Druck (bis zu 412 bar) aufbauen kann, sind die Ventile und Leitungen sehr klein und verstopfen dadurch recht schnell. Vor allem dann, wenn der Katalysator nicht vollständig gelöst oder eine gesättigte Lösung des Katalysators vorliegt. Auch ist diese Pumpe sehr wartungsintensiv. Hierfür wäre eine Membran-mikrodosierpumpe geeigneter, da die Mechanik der Pumpe nicht mit dem zu fördernden Medium in Kontakt kommt. Diese Pumpen fördern zwar etwas ungenauer und bringen einen kleineren Druck zustande, was aber für die hier vorgestellten Anwendungen ausreichen würde. Dadurch könnte das Problem mit dem Verstopfen der Pumpe gelöst werden [267].

Bei der Epoxidierung von Olefinen im Rohrreaktor stellte sich heraus, dass diese keine hohen Umsätze bzw. Ausbeuten lieferten, obwohl die Reaktionen in den Batch-Versuchen recht schnell von statten gingen. Da jedoch das Lösungsmittel Chloroform nicht im Rohrreaktor getestet werden konnte, weil der Katalysator ausfiel und die Pumpe verstopfte und es so zu Druckabfällen kam, wurde auf Acetonitril ausgewichen. Auch hier kann der Einsatz von z.B. einer Membranmikrodosierpumpe Abhilfe verschaffen. Dadurch können die Katalysatoren in Chloroform im Rohrreaktor untersucht werden. Natürlich wäre eine weitere Möglichkeit, das Gegenion zu variieren und somit die Löslichkeit zu erhöhen.

In den Batch-Versuchen konnten, wie bereits angesprochen, hohe Ausbeuten der verschiedenen Produkte bei der Epoxidierung erzielt werden. Dabei konnten keine Nebenprodukte detektiert werden. Dennoch könnte versucht werden, mit weiteren Polyoxometallaten die Reaktionszeiten nochmals zu verkürzen. Für weitere Batch-Versuche wäre denkbar, dass die Polyoxometallate heterogenisiert werden [4,28,268–271].

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass es möglich ist mit einem recht einfachen System eine Vielzahl an verschiedenen Substraten zu oxidieren bzw. zu epoxidieren. Dabei verläuft die Reaktion schneller je elektronenreicher die Doppelbindung ist. Bei elektronenarmen Doppelbindungen, wie bspw. Chalkon, kann kein Umsatz beobachtet werden. Ein großer Vorteil der hier vorgestellten Katalysen ist, dass keine zusätzliche Säure benötigt wird und dadurch das Risiko einer Epoxidöffnung und somit von Folgereaktionen so gut wie

ausgeschlossen ist. Dadurch können bei langen Reaktionszeiten Selektivitäten von 100 % erhalten werden.

5. Experimenteller Teil

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen *abcr GmbH*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Fisher Scientific*, *Merck/Sigma Aldrich*, *Strem Chemicals*, *TCI Chemicals* und *VWR* erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Es wurde bei allen Synthesen und Katalysen ohne Schutzgas Atmosphäre und mit nicht trockenen und entgasten Lösungsmitteln gearbeitet.

Dieses Manuskript wurde in Word 365 der Firma *Microsoft Corporation* angefertigt. Zur graphischen Auswertung wurde Origin 2020 9.7.0 der Firma *OriginLab Corporation* verwendet. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde Mestrenova 6.0.2 © der Firma *MestreLab Research S.L. Corporation* eingesetzt. Die Molekülstrukturen wurden mittels ChemDraw bzw. Chem3D der Firma *CambridgeSoft Corporation* angefertigt.

5.1 Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem NMR-Spektrometer Avance 400 bzw. Avance 600 der Firma *Bruker*. Die Lösungsmittel für die NMR-Spektren stammen von der Firma *Eurisotop*. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur (20 °C) gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, wobei die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel als Referenz im ^1H - und ^{13}C -NMR dienen. Im ^{31}P -NMR diene Phosphorsäure als externer Standard.

5.2 Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten am Gerät Clarus 580 mit einem Flammenionisationsdetektor der Firma *PerkinElmer* mittels einer Säule des Typs FS-OV-1701-CB-0.25 der Firma *CS-Chromatographie Service GmbH*. Die Säule hat eine Länge von 30 m und einen Innendurchmesser von 0.25 mm. Dabei besteht die Säule aus 86 % Methylsilikon und je 7 % Phenyl- und Cyanopropyl Gruppen. Als Trägergas diene Helium und als Verbrennungsgase ein Gemisch aus synthetischer Luft und Wasserstoff im Verhältnis von 10:1. Die Injektionstemperatur betrug dabei 250 °C und die Detektortemperatur 320 °C. Die

Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit dem Programm TotalChrom © der Firma *PerkinElmer*.

Da unterschiedliche Substrate verwendet wurden, mussten die Parameter wie die Aufheizrate, Temperatur und Verweilzeit bei jedem Substrat angepasst werden (Tabelle 56). Dabei beträgt das Injektionsvolumen für jede Probe 1 µL.

Tab. 56 Starttemperaturen, Aufheizraten und Endtemperaturen in der Gaschromatographie.

Substrat	Starttemperatur / °C	Aufheizrate / °C/min	Endtemperatur / °C
Cycloocten	80	6	200
1-Octen	80	1	96
	96	6	180
1-Phenylethanol	80	4	160

Für eine quantitative Bestimmung mittels der Gaschromatographie musste die stoffspezifische Detektorempfindlichkeit (oder Response-Faktor) S_i für jedes Substrat und Produkt bestimmt werden. Dafür wurden 5 Proben mit bekannter Konzentration c vermessen und die Konzentration gegen die Integralflächen A aufgetragen. Die stoffspezifische Detektorempfindlichkeit ergibt sich somit aus der Steigung der Regressionsgeraden.

$$S_i = \frac{A}{c}$$

Zur Bestimmung des Umsatzes X_E wurde ein interner Standard I_S zur Reaktion hinzugegeben. Somit kann der Umsatz unter Berücksichtigung der Stoffmengen des Eduktes n_E und des Standards n_{IS} nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$X_E = 100 - \left(\frac{A_E/S_E}{A_{IS}/S_{IS}} \cdot \frac{n_{IS}}{n_E} \cdot 100 \right)$$

Die Ausbeute Y_P kann über das Verhältnis der Integralfläche des Produktes A_P korrigiert werden. Sie wird mit dem Response-Faktor S_P geteilt durch die Summe aus der korrigierten Fläche des Eduktes und des Produktes berechnet werden.

$$Y_P = 100 \cdot \left(\frac{A_P \cdot S_P}{(A_P \cdot S_P + A_E \cdot S_E)} \right)$$

5.3 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Massenverhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde von der Analytik Abteilung des Fachbereichs Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Hierfür wurde ein Elementanalysator vario micro cube der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* verwendet.

Für die prozentuale Bestimmung von Wolfram wurde eine Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) am Gerät ContrAA700 der Firma *Analytik Jena* genutzt, welche ebenfalls von der Analytik Abteilung des Fachbereichs Chemie der TUK durchgeführt wurde. Dafür wurde zunächst eine Stammlösung angesetzt und diese mehrmals verdünnt. Anschließend wurde die Probe in 0.40 %iger ammoniakalischer Lösung aufgeschlossen und mittels Flammen-AAS vermessen. Dabei diente eine Lachgas/Acetylen-Flamme als Brenngasmischung. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte zwischen 10 mg/L und 100 mg/L bei der Primärlinie 255.1347 nm. Als Kalibrierstandard wurde ein 1 g/L Wolfram-Standard (Matrix: 4 % Ammoniak) der Firma *CPAchem* eingesetzt.

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes einer Probe wurde diese alkalisch aufgeschlossen und fotometrisch bei einer Wellenlänge von 880 nm vermessen. Die Fotometrie wurde ebenfalls von der Analytik Abteilung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am Gerät Spektroquant PHARO 100 der Firma *Merck* durchgeführt.

5.4 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden als Kaliumbromid-Pellets durch ein Gerät der Firma *Jasco* Modell FT/IR 6100 aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 4000 und 450 cm⁻¹. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Origin 2020 9.7.0 der Firma *OriginLab Corporation*.

5.5 Elektrosprayionisation Massenspektrometrie (ESI-MS)

Die ESI-MS Spektren wurden vom Arbeitskreis Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg gemessen. Hierfür wurde zunächst die Probe auf eine Konzentration von etwa 10⁻⁴ mol/L in Acetonitril verdünnt und mit Hilfe einer Spritzenpumpe und einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 µL/min in das Massenspektrometer amaZon ETD Quadrupol Ionenfalleninstrument der

Firma *Bruker* eingespritzt. Zur Steuerung des Gerätes wurde das Programm trapControl 7.2 © der Firma *Bruker* und zur Auswertung das Programm Data Analysis 4.0 © ebenfalls von *Bruker* verwendet.

5.6 Synthesevorschriften

5.6.1 Synthese von $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (1)

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt [115].

Wolframatophosphorsäure (30.0 g, 10.4 mmol) wurde in Wasser (100 mL) bei 70 °C gelöst. Anschließend wurde Kaliumchlorid (1.50 g, 20.1 mmol) hinzugegeben. Daraufhin wurde eine wässrige Lösung von Kaliumhydrogencarbonat (1 M) hinzugegeben, bis ein pH-Wert von 5 erreicht wurde. Die leicht trübe Lösung wurde filtriert (über Whatman®-Filter), eingedampft und in der Kälte kristallisiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 19.3 g (6.02 mmol, 58 %)

^{31}P -NMR (162 MHz, $CDCl_3$, ppm): $\delta = -11.1$.

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1085$ (s), 1043 (s), 949 (s), 861 (s), 807 (s), 727 (s), 591 (s), 507 (s).

AAS/AES/Fotometrie: $K_7PW_{11}O_{39}$

berechnet	W: 63.14 %	K: 8.55 %	P: 0.97 %
-----------	------------	-----------	-----------

gefunden	W: 62.95 %	K: 8.47 %	P: 0.95 %
----------	------------	-----------	-----------

5.6.2 Synthese von $K_6Na_2[SiW_{11}O_{39}]$ (2)

Die Synthese geschah analog zur Literatur [115].

Natriumwolframat-Dihydrat (30.0 g, 90 mmol) wurde in Wasser (50 mL) gelöst und Natriummetasilicat (1.00 g, 8.19 mmol) wurde hinzugegeben. Die Suspension wurde bei 80 °C gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurde Salzsäure (4 M, 33.3 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde Kaliumchlorid (12.5 g, 168 mmol) hinzugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel, welcher abfiltriert und mit Wasser umkristallisiert wurde. Es wurden farblose Kristalle gewonnen.

Ausbeute: 25.4 g (7.97 mmol, 97 %)

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 998 (m), 962 (s), 894 (s), 867 (sh), 797 (s), 726 (s), 536 (sh), 512 (s), 475 (m).

5.6.3 Synthese von $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ (3)

Die Synthese wurde anhand der Literatur durchgeführt [25,119].

Natriumwolframat-Dihydrat (30.0 g, 90.0 mmol) wurde in Wasser (40 mL) gelöst und Phosphorsäure (85 %, 0.75 mL, 12.9 mmol) und Essigsäure (5.5 mL, 96.2 mmol) hinzugegeben. Aus diesem Gemisch fiel nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde. Daraufhin wurde das Rohprodukt bei 140 °C für 6 h getrocknet.

Ausbeute: 15.6 g (5.66 mmol, 57 %)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -1.90, -10.8.

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 1172 (m), 1062 (m), 995 (m), 950 (s), 894 (s), 808 (s), 736 (s), 583 (m), 500 (m), 468 (m).

5.6.4 Synthese von $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (4)

Die Synthese geschah anhand analoger Vorschriften aus der Literatur [25].

Natriumwolframat-Dihydrat (30,0 g, 90.0 mmol), wurde in Wasser (100 mL) gelöst und zum Sieden erhitzt. Daraufhin wurde Phosphorsäure (85 %, 45 mL, 771 mmol) hinzuge tropft und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde Kaliumchlorid (30.0 g, 402 mmol) hinzugegeben und ein grün-gelblicher Feststoff fiel aus. Das Rohprodukt wurde so oft aus Wasser umkristallisiert, bis im ^{31}P -NMR keine Phosphorsäure mehr detektiert werden konnte. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 17.9 g (3.90 mmol, 78 %)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -11.56, -12.34, -13.06.

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 1163 (w), 1089 (m), 1017 (w), 981 (sh), 956 (sh), 931 (sh), 911 (s), 780 (s), 597 (w), 572 (w), 534 (m), 472 (w).

5.6.5 Synthese von $\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$ (5)

Die Synthese wurde unter der Verwendung der Literatur durchgeführt [121].

$\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (5.00 g, 1.09 mmol) wurde in Wasser (20 mL) gelöst und eine Lösung von Kaliumhydrogencarbonat (1.90 g, 19.0 mmol) in Wasser (20 mL) hinzugegeben. Nach einiger

Zeit bildete sich ein farbloser Niederschlag, welcher abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 3.53 g (1.09 mmol, 66 %)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -7.24, -14.40$.

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu} = 3545$ (s), 3437 (s), 1620 (m), 1084 (s), 1050 (m), 1014 (m), 939 (s), 916 (s), 887 (s), 809 (s), 733 (s), 601 (m), 567 (m), 524 (m), 462 (m).

5.6.6 Kationenaustausch durch Tetrabutylammoniumbromid

Der Austausch der Gegenionen wurde nach der Literatur durchgeführt [272].

Die Kalium- bzw. Natriumsalze der verschiedenen Polyoxometallate wurden in Wasser bei 80 °C gelöst und eine wässrige Lösung von Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) wurde hinzugegeben. Der dadurch ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurden bei allen Synthesen farblose Feststoffe erhalten. Die Einwaagen der verschiedenen Polyoxometallate bzw. des Tetrabutylammoniumbromids sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tab. 57 Einwaagen des Kationenaustausches durch Tetrabutylammoniumbromid

Produkt	POM	TBABr	Ausbeute
$(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (6)	5.00 g, 1.56 mmol	3.02 g, 9.36 mmol	49 %
$(\text{TBA})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (7)	1.00 g, 0.31 mmol	0.91 g, 2.83 mmol	2 %
$(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (8)	1.00 g, 0.36 mmol	1.17 g, 3.63 mmol	62 %
$(\text{TBA})_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (9)	1.00 g, 0.22 mmol	0.49 g, 1.53 mmol	59 %
$(\text{TBA})_6\text{H}_4[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$ (10)	1.00 g, 0.20 mmol	0.72 g, 2.24 mmol	81 %

Die Summenformeln in dieser gezeigten Tabelle lassen sich anhand der Elementaranalysen formulieren. Im Folgenden ist die Analytik der Kationenaustauschreaktionen zu finden.

5.6.6.1 $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (**6**)

Elementaranalyse: $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (3650.20 g/mol)

berechnet C: 21.06 % H: 4.06 % N: 1.53 %

gefunden C: 20.62 % H: 4.06 % N: 1.49 %

ESI-MS (Acetonitril): m/z 670.23, berechnet: 669.92 ($\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$)

m/z 959.29, berechnet: 958.52 ($(\text{TBA})\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{36}]^{3-}$)

m/z 968.41, berechnet: 968.51 ($(\text{TBA})\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}]^{3-}$)

m/z 973.74, berechnet: 974.52 ($(\text{TBA})\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{3-}$)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -13.35$.

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu} = 3436$ (w), 2961 (m), 2935 (m), 2873 (m), 1625 (w), 1483 (m), 1381 (w), 1108 (m), 1079 (m), 1056 (m), 973 (s), 957 (s), 893 (m), 809 (s), 750 (s), 595 (m), 518 (m).

5.6.6.2 $(\text{TBA})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (**7**)

Elementaranalyse: $(\text{TBA})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (3648.32 g/mol)

berechnet C: 21.07 % H: 4.09 % N: 1.54 %

gefunden C: 21.66 % H: 3.68 % N: 1.50 %

ESI-MS (Acetonitril): m/z 669.73, berechnet: 669.32 ($\text{H}_4[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$)

m/z 675.49, berechnet: 674.81 ($\text{H}_3\text{Na}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$)

m/z 717.72, berechnet: 718.14 ($(\text{TBA})\text{H}_3[\text{SiW}_{11}\text{O}_{36}]^{4-}$)

m/z 725.31, berechnet: 725.89 ($(\text{TBA})\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{O}_{38}]^{4-}$)

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu} = 3448$ (w), 2961 (m), 2935 (m), 2873 (m), 1635 (w), 1484 (m), 1382 (w), 1152 (w), 1009 (m), 967 (m), 921 (s), 901 (s), 801 (s), 741 (m), 532 (m).

5.6.6.3 $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (**8**)

Das für diese Reaktion verwendete Polyoxometallat war $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ (**3**), welches sich zum Polyoxometallat $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ umlagerte.

Elementaranalyse: $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (3650.20 g/mol)

berechnet C: 21.06 % H: 4.06 % N: 1.53 %

gefunden C: 21.07 % H: 4.08 % N: 1.75 %

ESI-MS (Acetonitril): m/z 670.48, berechnet 669.92 ($\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$)

m/z 968.06, berechnet 968.51 ($(\text{TBA})\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}]^{3-}$)

m/z 975.75, berechnet 974.52 ($(\text{TBA})\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{3-}$)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -13.31$.

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu} = 3421$ (w), 2961 (m), 2934 (m), 2873 (m), 1626 (w), 1484 (m), 1464 (m), 1382 (w), 1151(w), 1109 (m), 1056 (m), 972 (s), 956 (s), 883 (s), 800 (s), 748 (s), 517 (m).

5.6.6.4 $(\text{TBA})_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (9)

Elementaranalyse: $(\text{TBA})_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (5817.83 g/mol)

berechnet C: 19.82 % H: 3.74 % N: 1.44 %

gefunden C: 19.58 % H: 3.84 % N: 1.65 %

ESI-MS (Acetonitril): m/z 873.06, berechnet 872.75 ($\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$)

m/z 920.53, berechnet 921.01 ($(\text{TBA})[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$)

m/z 1213.99, berechnet 1211.83 ($(\text{TBA})_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -11.76, -12.54, -13.31$.

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu} = 3480$ (w), 2960 (m), 2932 (m), 2871 (m), 1633 (w), 1484 (m), 1380 (w), 1152 (w), 1090 (s), 1019 (w), 956 (s), 911 (s), 789 (s), 598 (w), 566 (w), 527 (m).

5.6.6.5 $(\text{TBA})_6\text{H}_4[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$ (10)

Elementaranalyse: $(\text{TBA})_6\text{H}_4[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$ (5622.20 g/mol)

berechnet C: 20.51 % H: 3.94 % N: 1.49 %

gefunden C: 20.27 % H: 3.98 % N: 1.73 %

ESI-MS (Acetonitril): m/z 881.05, berechnet 880.94 ($(\text{TBA})\text{H}_4[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{5-}$)

m/z 1469.99, berechnet 1469.57 ($(\text{TBA})\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{3-}$)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -10.33, -13.31$.

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 3480 (w), 2961 (m), 2934 (m), 2872 (m), 1634 (w), 1484 (m), 1380 (w), 1152 (w), 1089 (m), 1061 (w), 1018 (w), 990 (w), 952 (s), 914 (s), 790 (s), 740 (m, sh), 599 (w), 567 (w), 529 (w), 474 (w).

5.6.7 Kationenaustausch durch Cetylpyridiniumchlorid

Der Kationenaustausch wurde analog zur Literatur durchgeführt [64,65].

Die Kalium- bzw. Natriumsalze der Polyoxometallate wurden in Wasser bei 50 °C gelöst und eine wässrige Lösung von Cetylpyridiniumchlorid (CPCI) wurde hinzugegeben. Der daraufhin entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Bei allen Umsetzungen wurden farblose bis leicht gräuliche Feststoffe erhalten. Der folgenden Tabelle sind die Einwaagen der Polyoxometallate und des Cetylpyridiniumchlorids zu entnehmen.

Tab. 58 Einwaagen des Kationenaustausches mittels Cetylpyridiniumchlorid.

Produkt	POM	CPCI	Ausbeute
(CP) ₆ H[PW ₁₁ O ₃₉] (11)	5.00 g, 1.56 mmol	4.19 g, 11.7 mmol	79 %
(CP) ₇ H[SiW ₁₁ O ₃₉] (12)	0.79 g, 0.25 mmol	0.76 g, 2.13 mmol	61 %
(CP) ₅ H ₄ [PW ₉ O ₃₄] (13)	1.00 g, 0.36 mmol	1.23 g, 3.45 mmol	71 %
(CP) ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] (14)	1.36 g, 0.30 mmol	0.69 g, 1.93 mmol	94 %
(CP) ₉ H[P ₂ W ₁₇ O ₆₁] (15)	0.90 g, 0.18 mmol	0.69 g, 1.93 mmol	67 %

Wie schon beim Kationenaustausch mittels Tetrabutylammoniumbromid wurden auch hier die Zusammensetzungen durch die Elementaranalyse ermittelt. Auf Grund der schlechten Löslichkeit aller Cetylpyridiniumkationen ausgetauschten Polyoxometallate konnten keine ³¹P Signale im NMR detektiert werden.

5.6.7.1 (CP)₆H[PW₁₁O₃₉] (**11**)

Elementaranalyse: (CP)₆H[PW₁₁O₃₉] (4505.43 g/mol)

berechnet	C: 33.59 %	H: 5.12 %	N: 1.87 %
gefunden	C: 33.53 %	H: 5.17 %	N: 1.81 %

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 3437 (m), 3124 (m), 3058 (m), 2922 (s), 2851 (s), 1631 (m), 1581 (w), 1487 (m), 1467 (m), 1377 (w), 1318 (w), 1216 (w), 1175 (w), 1095 (m), 1045 (m), 1037 (m), 942 (s), 890 (s), 856 (s), 808 (s), 733 (s), 683 (s), 645 (m), 592 (m), 509 (m), 493 (m), 430 (m).

5.6.7.2 (CP)₇H[SiW₁₁O₃₉] (12)

Elementaranalyse: (CP)₇H[SiW₁₁O₃₉] (4807.20 g/mol)

berechnet	C: 36.73 %	H: 5.60 %	N: 2.04 %
gefunden	C: 36.47 %	H: 5.83 %	N: 2.04 %

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 3451 (m), 3394 (m), 3083 (m), 3050 (m), 2916 (s), 2849 (s), 1634 (m), 1488 (m), 1470 (m), 1401 (w), 1383 (w), 1321 (w), 1209 (w), 1177 (w), 986 (w), 934 (w), 876 (m), 864 (m), 784 (m), 717 (m), 687 (w), 645 (w), 539 (w), 526 (w), 513 (w).

5.6.7.3 (CP)₅H₄[PW₉O₃₄] (13)

Elementaranalyse: (CP)₅H₄[PW₉O₃₄] (3756.33 g/mol)

berechnet	C: 33.57 %	H: 5.21 %	N: 1.86 %
gefunden	C: 33.63 %	H: 5.23 %	N: 2.06 %

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 3448 (m), 3128 (m), 3058 (m), 2910 (s), 2850 (s), 1633 (m), 1581 (w), 1487 (m), 1468 (m), 1377 (w), 1318 (w), 1217 (w), 1173 (w), 1079 (m), 1042 (m), 1033 (m), 940 (s), 893 (s), 849 (s), 799 (s), 752 (s), 724 (s), 683 (s), 646 (s), 590 (m), 505 (m), 434 (w).

5.6.7.4 (CP)₆[P₂W₁₈O₆₂] (14)

Elementaranalyse: (CP)₆[P₂W₁₈O₆₂] (6190.26 g/mol)

berechnet	C: 24.45 %	H: 3.71 %	N: 1.36 %
gefunden	C: 25.06 %	H: 4.00 %	N: 1.57 %

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 3430 (w), 3127 (w), 3085 (w), 3063 (w), 2935 (m), 2851 (m), 1633 (m), 1487 (w), 1466 (w), 1376 (w), 1316 (w), 1173 (w), 1089 (m), 968 (s), 956 (s), 920 (m), 785 (s), 680 (m), 526 (m).

5.6.7.5 (CP)₉H[P₂W₁₇O₆₁] (15)

Elementaranalyse: (CP)₉H[P₂W₁₇O₆₁] (6905.22 g/mol)

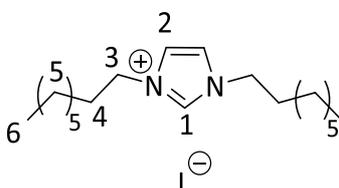
5. Experimenteller Teil

berechnet	C: 32.87 %	H: 5.01 %	N: 1.83 %
gefunden	C: 33.42 %	H: 5.30 %	N: 1.87 %

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 3438 (m), 3127 (m), 3084 (m), 3058 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1633 (m), 1487 (m), 1468 (m), 1377 (w), 1318 (w), 1216 (w), 1177 (w), 1083 (m), 1049 (w), 1010 (w), 931 (s), 904 (m), 882 (m), 833 (m), 795 (s), 746 (s), 684 (m), 646 (m), 601 (m), 523 (m).

5.6.8 Synthese von 1,3-Dioctylimidazoliumiodid (**16**)

Die Synthese wurde in Anlehnung an vorherige Arbeiten aus dem Arbeitskreis durchgeführt [273].

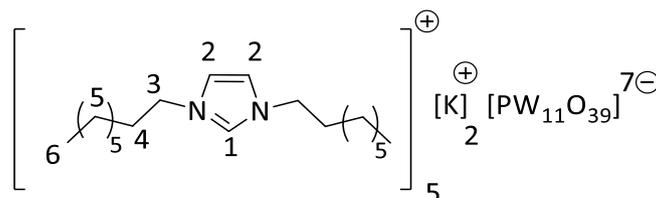


Imidazol (1.00 g, 14.7 mmol) wurde in Acetonitril (120 mL) gelöst und Iodoctan (5.57 mL, 30.9 mmol) und Kaliumcarbonat (10.2 g, 73.5 mmol) wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde daraufhin in Dichlormethan (20 mL) gelöst und der entstandene Feststoff abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel wieder entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 5.63 g (14.7 mmol, 91 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , ppm): δ = 8.90 (s, 1 H, 1-H), 7.46 (s, 2 H, 2-H), 4.16 (t, J = 7.2 Hz, 4 H, 3-H), 1.85-1.82 (m, 4 H, 4-H), 1.30-1.27 (m, 20 H, 5-H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 6 H, 6-H).

5.6.9 Kationenaustausch durch 1,3-Dioctylimidazoliumiodid zu $[\text{Im}]_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (**17**)



In eine wässrige Lösung von $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (**1**) (9.39 g, 2.93 mmol) in Wasser (100 mL) wurde eine Lösung von 1,3-Dioctylimidazoliumiodid (6.16 g, 14.7 mmol) in Isopropanol (30 mL) hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser und Isopropanol gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.49 g (2.93 mmol, 53 %)

1H -NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ = 9.24 (s, 1 H, 1-H), 7.81 (d, J = 1.2 Hz, 2 H, 2-H), 4.31 (t, J = 6.9 Hz, 4 H, 3-H), 1.82-1.77 (m, 4 H, 4-H), 1.22 (s, 20 H, 5-H), 0.84 (t, J = 6.8 Hz, 6 H, 6-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO, ppm): δ = 136.4 (C-1), 122.5 (C-2), 122.4 (C-2), 48.8 (C-3), 31.2 (C-4), 29.5 (C-5), 28.6 (C-5), 28.5 (C-5), 25.5 (C-5), 22.1 (C-5), 14.0 (C-6).

^{31}P -NMR (162 MHz, DMSO, ppm): δ = -11.51.

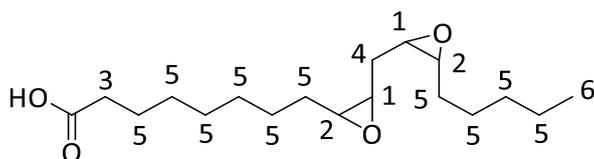
Elementaranalyse: $(C_{19}H_{37}N_2)_5K_2[PW_{11}O_{39}]$ (4222.97 g/mol)

berechnet C: 27.02 % H: 4.42 % N: 3.32 %

gefunden C: 26.88 % H: 4.21 % N: 3.36 %

IR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 3445 (m), 3134 (w), 3101 (w), 3070 (w), 2955 (m), 2925 (s), 2855 (m), 1626 (w), 1561 (w), 1466 (w), 1377 (w), 1355 (w), 1337 (w), 1160 (w), 1104 (w), 1076 (w), 1044 (m), 949 (s), 890 (m), 851 (m), 810 (s), 752 (s), 656 (w), 646 (w), 631 (w), 513 (w).

5.6.10 Synthese von 9,10-12,13-Diepoxyoctadecansäure (P18)

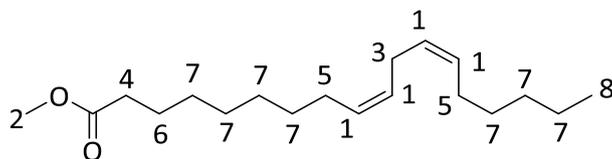


Zu einer Lösung der Linolsäure (60 %ig, 100 g, 214 mmol) in Chloroform (1.00 L) wurde der Katalysator **17** (0.25 mol%, 2.26 g) hinzugegeben. Im Anschluss wurde Wasserstoffperoxid (30 %ig, 84.9 g, 749 mmol) zur Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die wässrige von der organischen Phase getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Dabei wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde daraufhin so oft mit Pentan gewaschen, bis eine Reinheit von ca. 95 % erreicht wurde.

Ausbeute: 24.9 g (79.7 mmol, 37 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 3.14-3.06 (m, 2 H, 1-H), 3.01-2.96 (m, 2 H, 2-H), 2.34 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, 3-H), 1.73 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, 4-H), 1.63-1.33 (m, 20 H, 5-H), 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, 6-H).

5.6.11 Synthese von Linolsäuremethylester

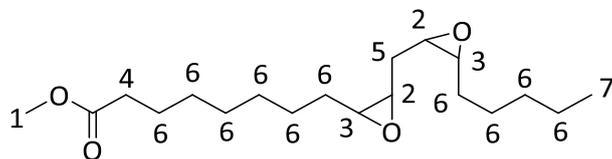


Eine Lösung von Linolsäure (60 %ig, 100 g, 214 mmol) in Methanol (1.00 L) wurde mit Schwefelsäure (2.00 mL, 36.0 mmol) versetzt und für 21 h bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Diethylether (500 mL) aufgenommen und mit einer Natriumhydrogencarbonat Lösung (3 x 250 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde daraufhin über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 101 g (206 mmol, 96 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 5.39-5.31 (m, 4 H, 1-H), 3.66 (s, 3 H, 2-H), 2.77 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, 3-H), 2.30 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, 4-H), 2.05-2.02 (m, 4 H, 5-H), 1.63-1.60 (m, 2 H, 6-H), 1.39-1.25 (m, 14 H, 7-H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3 H, 8-H).

5.6.12 Synthese von Methyl-9,10-12,13-dieopxyoctadecanoat (P19)

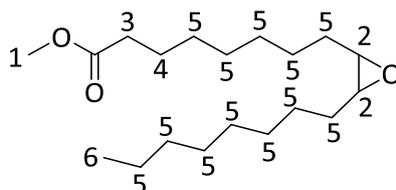


Zu einer Lösung des Linolsäuremethylesters (60 %ig, 101 g, 206 mmol) in Chloroform (1.00 L) wurde der Katalysator **17** (0.25 mol%, 2.17 g) hinzugegeben. Im Anschluss wurde Wasserstoffperoxid (30 %ig, 81.7 g, 721 mmol) zur Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die wässrige von der organischen

Phase getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, welches sich nicht aufarbeiten ließ.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3.65$ (s, 3 H, 1-H), 3.12-3.04 (m, 2 H, 2-H), 2.99-2.93 (m, 2 H, 3-H), 2.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 4-H), 1.71 (t, $J = 6.1$ Hz, 2 H, 5-H), 1.63-1.24 (m, 20 H, 6-H), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H, 7-H).

5.6.13 Synthese von Methyl-9,10-epoxyoctadecanoat



Zu einer Lösung des Ölsäuremethylesters (70 %ig, 100 g, 202 mmol) in Chloroform (1.00 L) wurde der Katalysator **17** (0.25 mol%, 2.13 g) hinzugegeben. Im Anschluss wurde Wasserstoffperoxid (30 %ig, 45.8 g, 404 mmol) zur Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die wässrige von der organischen Phase getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, welches sich nicht aufarbeiten ließ.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3.65$ (s, 3 H, 1-H), 2.88 (m, 2 H, 2-H), 2.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, 3-H), 1.63-1.59 (m, 2 H, 4-H), 1.48-1.24 (m, 24 H, 5-H), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H, 6-H).

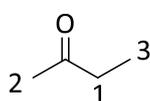
5.7 Katalytische Experimente

5.7.1 Batch-Versuche

Für die Katalysen, welche im „Batch“ durchgeführt wurden, wurden Rollrandgläser (der Firma *VWR International*) mit einem Fassungsvermögen von 20 mL und einem Durchmesser von 2 cm verwendet. Hierfür wurde zunächst der Katalysator in das Rollrandglas eingewogen und ein Magnetrührstäbchen hinzugegeben. Anschließend wurde der Katalysator in 5 mL Lösungsmittel gelöst und das Substrat mittels einer Pipette (der Firma *Eppendorf*) beigemischt oder sofern das Substrat ein Feststoff ist ebenfalls in das Rollrandglas eingewogen. Anschließend wurde ein Standard (Cyclohexanon) hinzugegeben, wenn die katalytischen Tests durch Gaschromatographie untersucht werden können. Daraufhin wurde das Rollrandglas durch Bördelkappen (der Firma *VWR International*), welche ein mit Teflon beschichtetes

Septum besitzen, verschlossen. Im Anschluss daran wurden die verschlossenen Rollrandgläser in einem Aluminiumblock platziert, der auf die gewünschte Temperatur von 25 bzw. 60 °C temperiert werden kann. Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur wurde Wasserstoffperoxid mittels einer Spritze (der Firma *B. Braun*) durch das Septum in die Reaktionslösung gegeben. Aus der Reaktionslösung wurde nach gewissen Zeitabständen Proben mit einem Volumen von 0.20 mL entnommen, welche über eine Säule aus Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid bzw. Celite® filtriert wurden. Diese Proben wurden mittels deuteriertem Lösungsmittel (für NMR) oder mit nicht deuterierten Lösungsmitteln (Gaschromatographie) von der Säule gespült.

5.7.1.1 Oxidation von 2-Butanol



P1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 2.45 (q, J = 7.3 Hz, 2 H, 1-H), 2.14 (s, 3 H, 2-H), 1.05 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, 3-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] E1	19.4
K ₇ [PW ₁₁ O ₃₉] 1	21.6
K ₆ Na ₂ [SiW ₁₁ O ₃₉] 2	21.5
Na ₈ H[PW ₉ O ₃₄] 3	18.6
K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] 4	32.7
K ₁₀ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁] 5	33.2

Lösungsmittel: Wasser

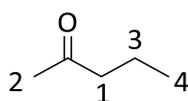
2-Butanol: 2.70 mmol, 200 mg, 250 µL

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.2 Oxidation von 2-Pentanol

**P2**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 2.40$ (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, 1-H), 2.13 (s, 3 H, 2-H), 1.60 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2 H, 3-H), 0.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, 4-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ E1	16.3
$\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 1	18.2
$\text{K}_6\text{Na}_2[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ 2	18.1
$\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ 3	15.6
$\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 4	27.5
$\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$ 5	27.9

Lösungsmittel: Wasser

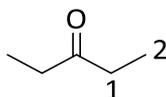
2-Pentanol: 2.27 mmol, 200 mg, 246 μL

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.3 Oxidation von 3-Pentanol

**P3**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 2.43$ (q, $J = 7.4$ Hz, 4 H, 1-H), 1.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 6 H, 2-H).

5. Experimenteller Teil

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] E1	16.3
K ₇ [PW ₁₁ O ₃₉] 1	18.2
K ₆ Na ₂ [SiW ₁₁ O ₃₉] 2	18.1
Na ₈ H[PW ₉ O ₃₄] 3	15.6
K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] 4	27.5
K ₁₀ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁] 5	27.9

Lösungsmittel: Wasser

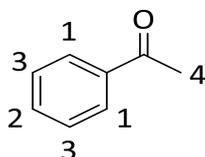
3-Pentanol: 2.27 mmol, 200 mg, 245 μ L

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.4 Oxidation von 1-Phenylethanol



P6

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.97-7.94 (m, 2 H, 1-H), 7.56 (tt, J = 8.0, 4.0 Hz, 1 H, 2-H), 7.48-7.44 (m, 2 H, 3-H), 2.60 (s, 3 H, 4-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
Im ₅ K ₂ [PW ₁₁ O ₃₉] 17	10.6
	21.2
(CP) ₆ H[PW ₁₁ O ₃₉] 11	11.3
	22.5

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol; *tert*-Butanol

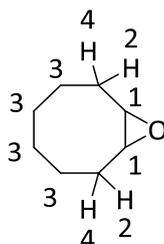
1-Phenylethanol: 1 mmol, 126 mg, 125 μ L

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: Ethylacetat

5.7.1.5 Oxidation von Cycloocten



P7

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 2.89$ (dd, $J = 7.6$ Hz, 3.4 Hz, 2 H, 1-H), 2.16-2.12 (m, 2 H, 2-H), 1.65-1.41 (m, 8 H, 3-H), 1.31-1.22 (m, 2 H, 4-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
$\text{Im}_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 17	10.6
	4.2
$(\text{CP})_6\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 11	11.3
	4.5

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol (3/2); *tert*-Butanol

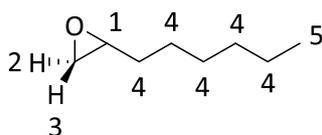
Cycloocten: 1 mmol, 116 mg, 138 μ L

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: Ethylacetat

5.7.1.6 Oxidation von 1-Octen



P8

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 2.86-2.81 (m, 1 H, 1-H), 2.68 (dd, J = 5.0, 4.0 Hz, 1 H, 2-H), 2.40 (dd, J = 5.1, 2.7 Hz, 1 H, 3-H), 1.49-1.19 (m, 10 H, 4-H), 0.82 (t, J = 6.9 Hz, 3 H, 5-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
$\text{Im}_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 17	10.6
	21.2
$(\text{CP})_6\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 11	11.3
	22.5

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol (3/2); *tert*-Butanol

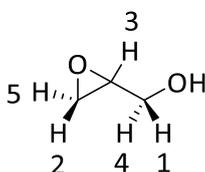
1-Octen: 1 mmol, 116 mg, 163 μL

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Celite[®]

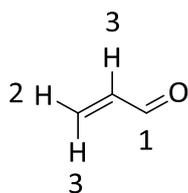
Lösungsmittel für Analytik: Dichlormethan

5.7.1.7 Oxidation von Allylkohol



P9

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 3.98 (dd, J = 12.6 Hz, 2.4 Hz, 1 H, 1-H), 3.62 (dd, J = 12.6 Hz, 4.3 Hz, 1 H, 2-H), 3.19-3.15 (m, 1 H, 3-H), 2.82 (t, J = 4.5 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (dd, J = 4.8 Hz, 2.8 Hz).

**P10**

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 9.58 (d, J = 7.2 Hz, 1 H, 1-H), 6.50 (dd, J = 9.3 Hz, 1.5 Hz, 1 H, 2-H), 6.43-6.32 (m, 2 H, 3-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
Im ₅ K ₂ [PW ₁₁ O ₃₉] 17	10.6
	4.2
(CP) ₆ H[PW ₁₁ O ₃₉] 11	11.3
	4.5

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol (3/2); *tert*-Butanol

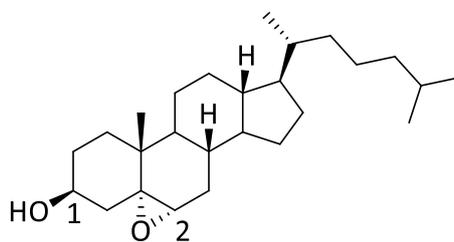
Allylalkohol: 1 mmol, 58.1 mg, 68.3 µL

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

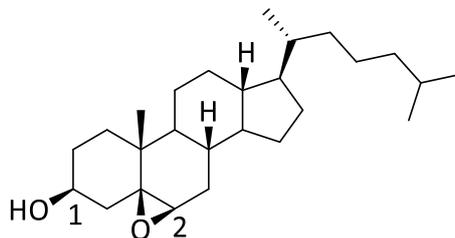
Säule: Magnesiumsulfat und Celite®

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.8 Oxidation von Cholesterol

**P11**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3.95\text{-}3.87$ (m, 1 H, 1-H), 2.90 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H, 2-H), 2.10-0.61 (m, 43 H).



P11

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3.73\text{-}3.66$ (m, 1 H, 1-H), 3.06 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H, 2-H), 2.10-0.61 (m, 43 H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
$\text{Im}_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 17	10.6
	4.2
$(\text{CP})_6\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 11	11.3
	4.5

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol (3/2)

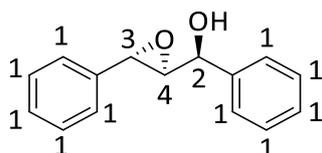
Cholesterol: 1 mmol, 407 mg

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Celite®

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

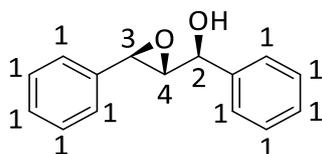
5.7.1.9 Oxidation von 1,3-Diphenyl-2-propenol



P12

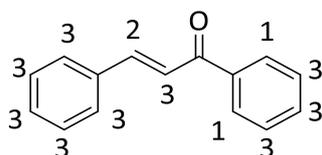
5. Experimenteller Teil

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.42-7.19 (m, 10 H, 1-H), 5.02 (d, J = 2.8 Hz, 1 H, 2-H), 4.16 (d, J = 2.0 Hz, 1 H, 3-H), 3.32-3.30 (m, 1 H, 4-H).



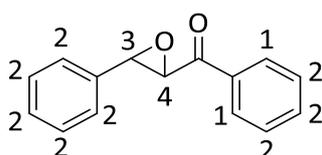
P12

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.42-7.19 (m, 10 H, 1-H), 4.74 (d, J = 4.8 Hz, 1 H, 2-H), 4.02 (d, J = 2.1 Hz, 1 H, 3-H), 3.32-3.30 (m, 1 H, 4-H).



P13

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8.04-8.02 (m, 2 H, 1-H), 7.83 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.67-7.41 (m, 9 H, 3-H).



P14

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8.04-8.02 (m, 2 H, 1-H), 7.67-7.41 (m, 8 H, 2-H), 4.31 (d, J = 1.9 Hz, 1 H, 3-H), 4.09 (d, J = 1.8 Hz, 1 H, 4-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
Im ₅ K ₂ [PW ₁₁ O ₃₉] 17	10.6
(CP) ₆ H[PW ₁₁ O ₃₉] 11	11.3

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol (3/2); *tert*-Butanol

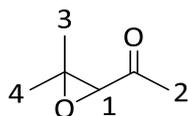
1,3-Diphenyl-2-propenol: 1 mmol, 215 mg

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Celite®

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.10 Oxidation von Mesityloxid



P15

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3.39$ (s, 1 H, 1-H), 2.23 (s, 3 H, 2-H), 1.44 (s, 3 H, 3-H), 1.29 (s, 3 H, 4-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
$\text{Im}_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 17	10.6
	21.2
$(\text{CP})_6\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 11	11.3
	22.5

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol (3/2); *tert*-Butanol

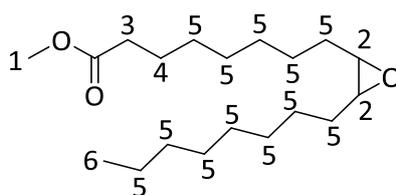
Mesityloxid: 1 mmol, 99.1 mg, 117 μL

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.11 Oxidation von Ölsäuremethylester



P16

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 3.65$ (s, 3 H, 1-H), 2.88 (m, 2 H, 2-H), 2.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, 3-H), 1.63-1.59 (m, 2 H, 4-H), 1.48-1.24 (m, 24 H, 5-H), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H, 6-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
$\text{Im}_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 17	10.6
$(\text{CP})_6\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 11	11.3

Lösungsmittel: Chloroform; Chloroform/*tert*-Butanol; *tert*-Butanol

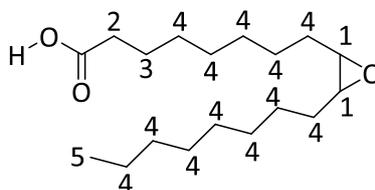
Ölsäuremethylester: 1 mmol, 424 mg, 484 μL

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq., 1.1 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Dimethylsulfoxid oder deuteriertes Chloroform

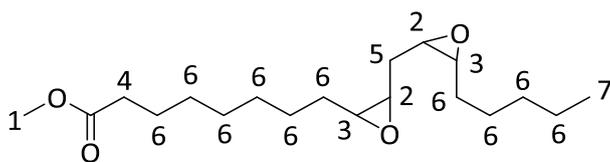
5.7.1.12 Oxidation von Ölsäure



P17

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 2.90$ (m, 2 H, 1-H), 2.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 2-H), 1.63-1.61 (m, 2 H, 3-H), 1.49-1.25 (m, 24 H, 4-H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3 H, 5-H).

5.7.1.14 Oxidation von Linolsäuremethylester

**P19**

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 3.65 (s, 3 H, 1-H), 3.12-3.04 (m, 2 H, 2-H), 2.99-2.93 (m, 2 H, 3-H), 2.29 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, 4-H), 1.71 (t, J = 6.1 Hz, 2 H, 5-H), 1.63-1.24 (m, 20 H, 6-H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3 H, 7-H).

Katalysator	Einwaage Katalysator / mg
Im ₅ K ₂ [PW ₁₁ O ₃₉] 17	10.6
	12.7

Lösungsmittel: Chloroform

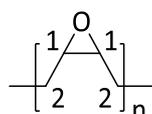
Linolsäure: 1 mmol, 491 mg, 552 μ L

Wasserstoffperoxid: 3.5 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.15 Oxidation von Polybutadien

**P20**

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 3.01-3.00 (m, 2 H, 1-H), 1.83-1.57 (m, 4 H, 2-H).

Katalysator: Im₅K₂[PW₁₁O₃₉] (18.7 mg)

Lösungsmittel: Chloroform

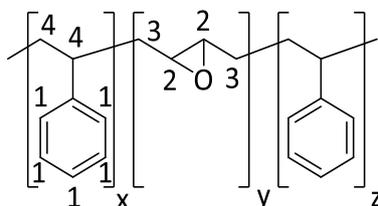
Polybutadien: 1.77 mmol, 96.0 mg

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.1.16 Oxidation von Polystyrol-co-Polybutadien



P21

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.08\text{-}6.45$ (m, 5 H, 1-H), $2.99\text{-}2.75$ (m, 2 H, 2-H), $1.78\text{-}1.59$ (m, 4 H, 3-H), $1.42\text{-}1.25$ (m, 3 H, 4-H).

Katalysator: $\text{Im}_5\text{K}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (11.0 mg)

Lösungsmittel: Chloroform

Polystyrol-co-Polybutadien: 1.04 mmol, 324 mg

Wasserstoffperoxid: 2.0 Äq.

Säule: Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid

Lösungsmittel für Analytik: deuteriertes Chloroform

5.7.2 Rohrreaktor-Versuche

5.7.2.1 Aufbau Rohrreaktor

Es wurden zwei verschiedene Aufbauten des Rohrreaktors in dieser Arbeit verwendet. Diese unterscheiden sich zum einen in der Art des Heizens und zum anderen im Rohrdurchmesser.

Aufbau A

Der Rohrreaktor besteht aus einer HPLC-Pumpe (Modell *L-7100* der Firma *Hitachi*), die einen Volumenstrom im Bereich von 0.001 – 9.999 mL/min mit einer Genauigkeit von 1 μL fördern kann. Des Weiteren kann die Pumpe einen Druck bis zu 412 bar aufbauen. Im Anschluss an die Pumpe befindet sich ein GC-Ofen (Modell *GC17A* der Firma *Shimadzu*), welcher die in sich

befindliche Rohrschleife von ca. 5.70 m (der Firma *Swagelok*) mit einem Rohraußendurchmesser von 1/4 Zoll temperieren kann. Dabei kann sowohl die Temperatur durch zwei Thermometer und einem Temperaturlogger (Modell SE309) als auch der Druck durch zwei Manometer (Modell PGI-63B-MG2.5-LAQX-A der Firma *Swagelok*) vor und nach dem Ofen gemessen werden. Hinter dem Ofen befindet sich ein Sicherheitsventil (Modell SS-4R3A der Firma *Swagelok*), welches so eingestellt wird, dass es, wenn der Druck unerwartet ansteigt, geöffnet wird und den Druck ablassen kann. Nach dem Sicherheitsventil befindet sich ein Vordruckregler (Modell KBP1G0A4A5A20000 der Firma *Swagelok*), welcher den Druck im gesamten Rohrreaktor steuert. Anschließend gelangt die Reaktionslösung zu einem Rückflusskühler, der die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur herunterkühlt.

Aufbau B

Der Aufbau B ist analog zu Aufbau A. Lediglich wurde der GC-Ofen gegen ein Ölbad, welches durch einen Magnetrührer mit Thermostat geheizt wird, ausgetauscht. Ebenso wurde das Rohr, welches temperiert werden sollte, verkleinert. So wurde anstatt einem Rohr mit 1/4 Zoll Außendurchmesser nun ein Rohr mit 1/16 Zoll Außendurchmesser verwendet. Dieses kleinere Rohr wurde durch passende Adapter (1/4 Zoll auf 1/16 Zoll) in das vorhandene System eingepasst.

In den folgenden Abbildungen sind die schematische Zeichnung und zwei Bilder zu sehen, um zu verdeutlichen, wie der Rohrreaktor aufgebaut ist.

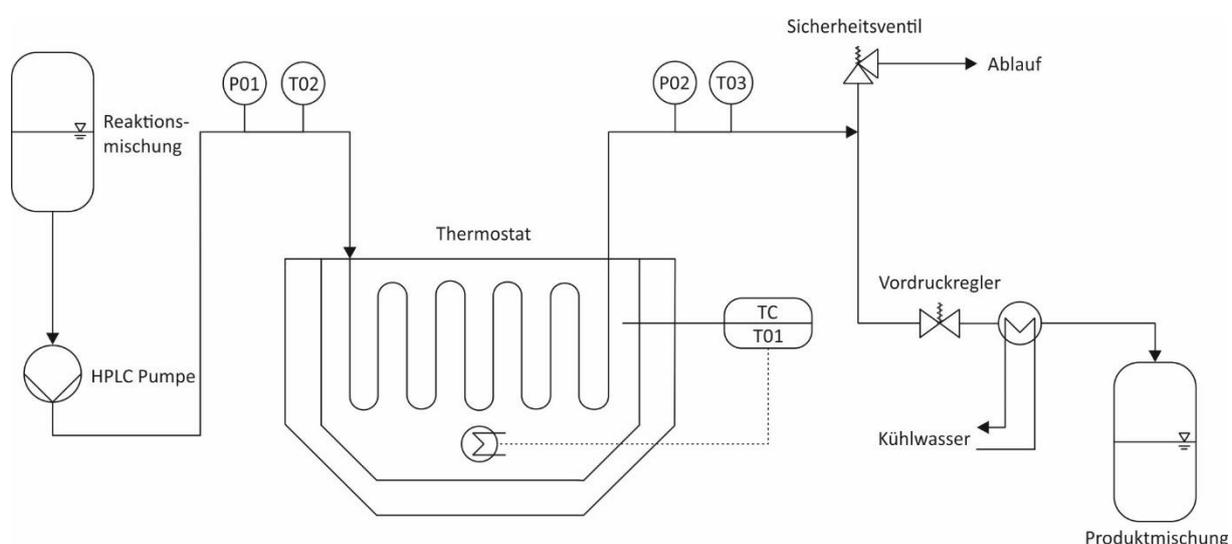


Abb. 130 Schematische Zeichnung des Rohrreaktors.

5. Experimenteller Teil



Abb. 131 Aufbau A des Rohrreaktors mit GC-Ofen und 1/4 Zoll Rohr.

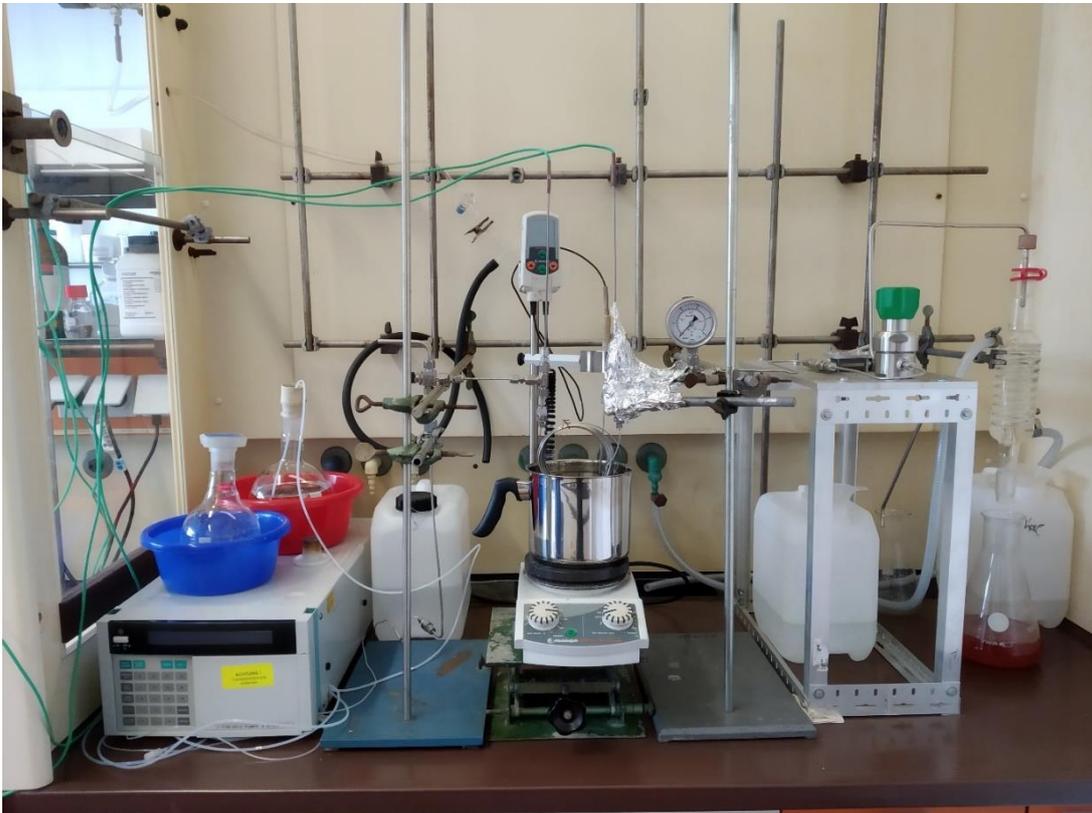


Abb. 132 Aufbau B des Rohrreaktors mit Ölbad und Thermostat mit 1/16 Zoll Rohr.

5.7.2.2 Katalytische Untersuchungen im Rohrreaktor

Methode A

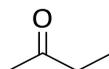
Für die Katalysen nach Methode A wurde der Aufbau A verwendet. Zum Ansetzen der Reaktionslösungen wurde der Katalysator in einem Rundkolben oder einer Schottflasche mit einem Volumen von 1 L eingewogen. Anschließend wurde der Katalysator in 800 mL Wasser gelöst und das Substrat wurde eingewogen und hinzugegeben. Hiernach wurde Wasserstoffperoxid (2 Äq., 864 mmol, 97.9 g, 89.0 mL) zur Reaktionslösung beigemischt und es wurde begonnen das Reaktionsgemisch mit einem genau definierten Volumenstrom zu fördern. Dabei wurde der Druck mittels dem Vordruckregler auf ca. 12 bar eingestellt. Der GC-Ofen wurde zunächst auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde gewartet, bis die Temperatur im Rohr konstant war. Dieser Vorgang dauerte etwa 30 min. Bei konstanter Temperatur wurde nach dem Abkühlen eine Probe entnommen und diese analog zu den Batch-Versuchen aufgearbeitet (filtrieren über eine Schüttung aus Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid und mit einem Lösungsmittel heruntergespült). Dieser Vorgang wurde bei 120, 140 und 160 °C wiederholt.

Methode B

Für katalytische Untersuchungen nach Methode B wurde der Aufbau B verwendet. Zunächst wurde der Katalysator in einen Rundkolben mit Hahn mit einem Fassungsvermögen von 500 mL eingewogen und 350 mL Lösungsmittel hinzugegeben. Anschließend wurde das Substrat und gegebenenfalls auch der Standard der Reaktionslösung beigemischt. Danach wurde das Wasserstoffperoxid (140 mmol, 15.9 g, 14.3 mL) hinzugegeben. In den Lösungsmitteln Chloroform und Acetonitril tauchte nach Zugabe von Wasserstoffperoxid eine leichte Trübung auf, welche abfiltriert wurde. Im Anschluss an die Zugabe von Wasserstoffperoxid und eventuellem abfiltrieren, wurde die Reaktionslösung mit einem genau definierten Volumenstrom gefördert und auch hier der Druck auf ca. 12 bar eingestellt. Das Ölbad wurde unterdessen auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Das Produktgemisch wurde nach dem Erreichen der konstanten Temperatur wieder abgekühlt. Anschließend wurde das abgekühlte Produktgemisch aufgefangen und eine Probe entnommen. Diese Probe wurde analog zu den Batch-Versuchen aufgearbeitet. Das Produktgemisch kann im Anschluss daran erneut gefördert werden, indem die Eduktvorlage gegen das Produktgemisch aus dem

ersten Zyklus ausgetauscht wird. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. Dabei wird die Temperatur, wenn nicht anders erwähnt, bei 150 °C eingestellt und ein Volumenstrom von 1.250 mL/min verwendet.

5.7.2.3 Oxidation von 2-Butanol



P1

Die Oxidation von 2-Butanol im Rohrreaktor erfolgte nach Methode A und B.

Methode A

2-Butanol (432 mmol, 32.0 g, 40.0 mL)

Katalysator	Einwaage Katalysator / g
H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] E1	3.11
K ₇ [PW ₁₁ O ₃₉] 1	3.46
K ₆ Na ₂ [SiW ₁₁ O ₃₉] 2	3.44
Na ₈ H[PW ₉ O ₃₄] 3	2.98
K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] 4	5.24
K ₁₀ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁] 5	5.31

Volumenstrom: 5 mL/min, 9.9 mL/min

Methode B

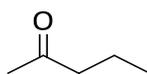
2-Butanol (70.0 mmol, 5.19 g, 6.49 mL)

Katalysator: **1** (0.175 mmol, 561 mg) in Wasser und Wasser/*tert*-Butanol (3/2 und 2/3), **17** (0.070 mmol, 296 mg) in Chloroform/*tert*-Butanol (3/2), Acetonitril und Acetonitril/*tert*-Butanol (3/2)

Temperatur: 120, 130, 140 und 150 °C

Volumenstrom: 0.625, 1.250 und 2.500 mL/min

5.7.2.4 Oxidation von 2-Pentanol

**P2**

Die Oxidation von 2-Pentanol im Rohrreaktor erfolgte nach Methode A und B.

Methode A

2-Pentanol (363 mmol, 32.0 g, 39.4 mL)

Katalysator	Einwaage Katalysator / g
H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] E1	2.61
K ₇ [PW ₁₁ O ₃₉] 1	2.91
K ₆ Na ₂ [SiW ₁₁ O ₃₉] 2	2.89
Na ₈ H[PW ₉ O ₃₄] 3	2.50
K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] 4	4.40
K ₁₀ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁] 5	4.46

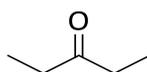
Volumenstrom: 5 mL/min, 9.9 mL/min

Methode B

2-Pentanol (70.0 mmol, 6.17 g, 7.60 mL)

Katalysator: **1** (0.175 mmol, 561 mg) in Wasser, **17** (0.070 mmol, 296 mg) in Acetonitril/*tert*-Butanol (3/2)

5.7.2.5 Oxidation von 3-Pentanol

**P3**

Die Oxidation von 3-Pentanol im Rohrreaktor erfolgte nach Methode A und B. Die Einwaagen der Katalysatoren sind analog zur Oxidation von 2-Pentanon (Kap. 5.7.2.4).

Methode A

3-Pentanol (363 mmol, 32.0 g, 39.0 mL)

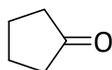
Volumenstrom: 5 mL/min, 9.9 mL/min

Methode B

3-Pentanol (70.0 mmol, 6.17 g, 7.57 mL)

Katalysator: **1** (0.175 mmol, 561 mg) in Wasser, **17** (0.070 mmol, 296 mg) in Acetonitril/*tert*-Butanol (3/2)

5.7.2.6 Oxidation von Cyclopentanol



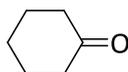
P4

Die Oxidation von Cyclopentanol im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

Cyclopentanol (70.0 mmol, 6.03 g, 6.41 mL)

Katalysator: **1** (0.175 mmol, 561 mg) in Wasser, **17** (0.070 mmol, 296 mg) in Acetonitril/*tert*-Butanol (2/3)

5.7.2.7 Oxidation von Cyclohexanol



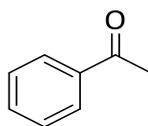
P5

Die Oxidation von Cyclohexanol im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

Cyclohexanol (70.0 mmol, 7.08 g, 7.38 mL)

Katalysator: **1** (0.175 mmol, 561 mg) in Wasser, **17** (0.070 mmol, 296 mg) in Acetonitril/*tert*-Butanol (2/3)

5.7.2.8 Oxidation von 1-Phenylethanol



P6

Die Oxidation von 1-Phenylethanol im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

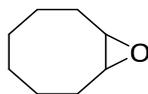
1-Phenylethanol (70.0 mmol, 8.82 g, 8.73 mL)

Katalysator: **1** (0.175 mmol, 561 mg) in Wasser/*tert*-Butanol (3/2), **17** (0.070 mmol, 296 mg) in Chloroform/*tert*-Butanol (3/2) und Acetonitril/*tert*-Butanol (2/3)

Temperatur: 140 und 150 °C

Volumenstrom: 1.250 und 2.500 mL/min

5.7.2.9 Epoxidierung von Cycloocten



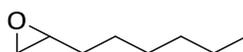
P7

Die Oxidation von Cycloocten im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

Cycloocten (70.0 mmol, 8.12 g, 9.67 mL)

Katalysator: **1** (0.175 mmol, 561 mg) in Wasser/*tert*-Butanol (2/3), **17** (0.070 mmol, 296 mg) in Chloroform/*tert*-Butanol (3/2), Acetonitril und Acetonitril/*tert*-Butanol (2/3)

5.7.2.10 Epoxidierung von 1-Octen



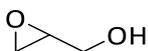
P8

Die Oxidation von 1-Octen im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

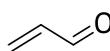
1-Octen (50.0 mmol, 5.61 g, 7.85 mL)

Katalysator: **17** (0.050 mmol, 211 mg) in Acetonitril

5.7.2.11 Epoxidierung von Allylkohol



P9



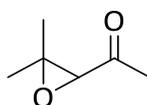
P10

Die Oxidation von Allylkohol im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

Allylkohol (50.0 mmol, 2.90 g, 3.42 mL)

Katalysator: **17** (0.050 mmol, 211 mg) in Acetonitril

5.7.2.12 Epoxidierung von Mesityloxid



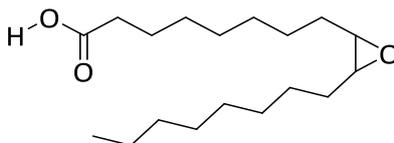
P15

Die Oxidation von Mesityloxid im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

Mesityloxid (50.0 mmol, 4.96 g, 5.83 mL)

Katalysator: **17** (0.050 mmol, 211 mg) in Acetonitril

5.7.2.13 Oxidation von Ölsäure



P17

Die Oxidation von Ölsäure im Rohrreaktor erfolgte nach Methode B.

Ölsäure (50.0 mmol, 20.2 g, 22.7 mL)

Katalysator: **17** (0.050 mmol, 211 mg) in Acetonitril/*tert*-Butanol (2/3)

6. Literaturverzeichnis

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.*, 103, **1991**, 56–70.
- [2] M. T. Pope, Y. Jeannin, M. Fournier, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [3] J. C. Poggendorff (Ed.), *Annalen der Physik und Chemie*, Joh. Ambrosius Barth, Berlin, **1826**.
- [4] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope (Eds.), *Polyoxometalate Molecular Science*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2003**.
- [5] C. Scheibler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 5, **1872**.
- [6] A. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*, 4th ed., Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1920**.
- [7] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, **1929**, 2868–2880.
- [8] J. F. Keggin, *Nature*, 131, **1933**, 908–909.
- [9] L. Ruhlmann, D. Schaming, *Trends in Polyoxometalates Research*, Nova Science Publishers Inc, Hauppauge, **2015**.
- [10] J. S. Anderson, *Nature*, 140, **1937**, 850.
- [11] H. T. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, **1948**, 1291–1292.
- [12] J. L. T. Waugh, D. P. Shoemaker, L. Pauling, *Acta Cryst.*, 7, **1954**, 438–441.
- [13] D. Zammel, I. Nagazi, A. Haddad, *J. Cluster Sci.*, 26, **2015**, 1693–1706.
- [14] D. D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, **1968**, 3589–3590.
- [15] I. A. Charushnikova, A. V. Gogolev, M. S. Grigor'ev, A. M. Fedoseev, *Radiochemistry*, 58, **2016**, 457–465.
- [16] C.-D. Wu, C.-Z. Lu, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **2002**, 3836–3837.
- [17] C. Preyssler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 30–32.
- [18] I. Creaser, M. C. Heckel, R. J. Neitz, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 32, **1993**, 1573–1578.
- [19] J. A. Fernandez, X. López, C. Bo, C. de Graaf, E. J. Baerends, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, **2007**, 12244–12253.
- [20] X. Wang, J. Li, A. Tian, H. Lin, G. Liu, H. Hu, *Inorg. Chem. Commun.*, 14, **2011**, 103–106.
- [21] R. D. Peacock, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 1836.
- [22] J. Iball, J. N. Low, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2021–2024.

- [23] R. Strandberg, L. Niinistö, J. Møller, G. Schroll, K. Leander, C.-G. Swahn, *Acta Chem. Scand.*, 27, **1973**, 1004–1018.
- [24] R. G. Finke, M. Droege, J. R. Hutchinson, O. Gansow, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, **1981**, 1587–1589.
- [25] R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.*, 26, **1987**, 3886–3896.
- [26] L.-Y. Fan, Z.-G. Lin, J. Cao, C.-W. Hu, *Inorg. Chem.*, 55, **2016**, 2900–2908.
- [27] V. Nardello, J.-M. Aubry, D. E. de Vos, R. Neumann, W. Adam, R. Zhang, J. E. ten Elshof, P. T. Witte, P. L. Alsters, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 251, **2006**, 185–193.
- [28] A. Patel, N. Narkhede, S. Singh, S. Pathan, *Catal. Rev.*, 58, **2016**, 337–370.
- [29] P. Souchay, A. Tézé, G. Hervé, *Acad. Sci., Ser. C.*, 275, **1972**, 1013–1016.
- [30] E. Drechsel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 20, **1887**, 1452–1455.
- [31] K. F. Jahr, J. Fuchs, *Chem. Ber.*, 96, **1963**, 2457–2459.
- [32] K. F. Jahr, J. Fuchs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5, **1966**, 689–699.
- [33] K. F. Jahr, J. Fuchs, R. Oberhauser, *Chem. Ber.*, 101, **1968**, 477–481.
- [34] K. F. Jahr, J. Fuchs, R. Oberhauser, *Chem. Ber.*, 101, **1968**, 482–486.
- [35] M. Boyer, B. LeMeur, *Acad. Sc. Paris*, 281, **1975**, 59–62.
- [36] M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.*, 71, **1979**, 1954–1960.
- [37] J. Fuchs, I. Brüdgam, *Z. Naturforsch.*, 32b, **1977**, 403–407.
- [38] F. Kehrmann, *Z. Anorg. Chem.*, 1, **1892**, 423–441.
- [39] P. Souchay, R. Contant, J.-M. Fruchart, *Acad. Sc. Paris*, 264, **1967**, 976–978.
- [40] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, **1970**, 3794–3797.
- [41] K. Yamamura, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 648–649.
- [42] I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 4608–4617.
- [43] M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 15, **1976**, 2008–2010.
- [44] R. Strandberg, H. Hjersing, A. Kjekshus, A. F. Andresen, J. T. Southern, K. Edlund, M. Eliassen, C. Herskind, T. Laursen, P. M. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 29a, **1975**, 350–358.
- [45] L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. S. Orville, W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, **1966**, 2329–2331.
- [46] L. C. W. Baker, T. P. McCutcheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, **1956**, 4503–4510.
- [47] K. Y. Matsumoto, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, **1976**, 156–158.

- [48] P. T. Meiklejohn, M. T. Pope, R. A. Prados, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, **1974**, 6779–6781.
- [49] G. Salamon-Bertho, J. Lefebvre, *Acad. Sc. Paris*, 280, **1975**, 1199–1202.
- [50] F. Zonnevillle, C. M. Tourne, G. F. Tourne, *Inorg. Chem.*, 21, **1982**, 2751–2757.
- [51] S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 2647.
- [52] R. Ripan, M. Puscasiu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358, **1968**, 82–89.
- [53] A. Tézé, G. Hervé, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, **1977**, 2151–2154.
- [54] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T.J.R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, **1970**, 3875–3890.
- [55] T.J.R. Weakley, S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, **1967**, 2935–2944.
- [56] D. H. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3322.
- [57] S. C. Termes, M. T. Pope, *Transition Met. Chem.*, 3, **1978**, 103–108.
- [58] S. A. Zubairi, S. M. Ifzal, A. Malik, *Inorg. Chim. Acta*, 22, **1977**, L29-L30.
- [59] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum*, 22nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [60] J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 4th ed., de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [61] A. H. Haines, *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press; Elsevier Science, London, **1985**.
- [62] C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.*, 48, **1983**, 3831–3833.
- [63] C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C.J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, 32, **1985**, 107–110.
- [64] Y. Matoba, H. Inoue, J.-I. Akagi, T. Okabayashi, Y. Ishii, M. Ogawa, *Synth. Commun.*, 14, **1984**, 865–873.
- [65] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, 53, **1988**, 3587–3593.
- [66] L. J. Csányi, K. Jáky, *J. Mol. Catal.*, 61, **1990**, 75–84.
- [67] L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J. M. Bregeault, *Inorg. Chem.*, 33, **1994**, 871–878.
- [68] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98, **1998**, 171–198.
- [69] L. Salles, J.-Y. Piquemal, R. Thouvenot, C. Minot, J.-M. Brégeault, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117, **1997**, 375–387.
- [70] G. Gelbard, F. Raison, E. Roditi-Lachter, R. Thouvenot, L. Ouahab, D. Grandjean, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 114, **1996**, 77–85.

- [71] W. P. Griffith, B. C. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3131.
- [72] N.M. Gresley, W. P. Griffith, A. C. Laemmel, H. I.S. Nogueira, B. C. Parkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **117**, **1997**, 185–198.
- [73] A. J. Bailey, W. P. Griffith, B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1833.
- [74] A. C. Dengel, W. P. Griffith, B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2683.
- [75] D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 681–691.
- [76] G. D. Yadav, A. A. Pujari, *Org. Process Res. Dev.*, **4**, **2000**, 88–93.
- [77] L. Fan, Y. Hong, J. Cao, C. Hu, *RSC Adv.*, **6**, **2016**, 56656–56660.
- [78] H. Su, C. Yang, *Chin. J. Catal.*, **35**, **2014**, 1224–1234.
- [79] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J. M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.*, **30**, **1991**, 4409–4415.
- [80] A. M. Khenkin, C. L. Hill, *Mendeleev Commun.*, **3**, **1993**, 140–141.
- [81] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 5509–5510.
- [82] J. Liu, Q. Han, L. Chen, J. Zhao, *CrystEngComm*, **18**, **2016**, 842–862.
- [83] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **143**, **1995**, 407–455.
- [84] M. Al, *J. Catal.*, **71**, **1981**, 88–98.
- [85] M. Misono, *Catal. Rev.*, **29**, **1987**, 269–321.
- [86] J. B. Moffat, *Chem. Eng. Commun.*, **83**, **1988**, 9–29.
- [87] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **44**, **1989**, 267–278.
- [88] J.-J. Ye, C.-D. Wu, *Dalton Trans.*, **45**, **2016**, 10101–10112.
- [89] O. A. Kholdeeva, N. V. Maksimchuk, G. M. Maksimov, *Catal. Today*, **157**, **2010**, 107–113.
- [90] Y. Zhou, G. Chen, Z. Long, J. Wang, *RSC Adv.*, **4**, **2014**, 42092–42113.
- [91] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, **1998**, 199–218.
- [92] T. Komaya, M. Misono, *Chem. Lett.*, **12**, **1983**, 1177–1180.
- [93] C. L. Hill, D. A. Bouchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, **1985**, 5148–5157.
- [94] G. M. Varga, E. Papaconstantinou, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **9**, **1970**, 662–667.
- [95] F. Osmond, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **47**, **1887**, 745–748.
- [96] A. Fogg, N. K. Bsebsu, B. J. Birch, *Talanta*, **28**, **1981**, 473–476.
- [97] M. Braungart, H. Rüssel, *Chromatographia*, **19**, **1984**, 185–187.
- [98] M. A. Brzezinski, D. M. Nelson, *Mar. Chem.*, **19**, **1986**, 139–151.

- [99] G. A. Parker, *Analytical Chemistry of Molybdenum*, Springer; Springer-Verlag Berlin An, New York, **1983**.
- [100] M. L. Matheke, G. Kessler, K. M. Chan, *Interference of the chemotherapeutic agent etoposide with the direct phosphotungstic acid method for uric acid*, **1987**.
- [101] G. Legler, C. M. Müller-Platz, M. Mentges-Hettkamp, G. Pflieger, E. Jülich, *Anal. Biochem.*, 150, **1985**, 278–287.
- [102] G. R. Warnick, C. Mayfield, J. Benderson, J. S. Chen, J. J. Albers, *Am. J. Clin. Pathol.*, 78, **1982**, 718–723.
- [103] D. Dormont, B. Spire, F. Barré-Sinoussi, L. Montagnier, J. C. Chermann, *Ann. Inst. Pasteur/Virol.*, 136, **1985**, 75–83.
- [104] E. G. DeMaster, R. A. Mitchell, *Biochem. Arch.*, 3, **1987**, 301.
- [105] R. H. Glew, M. S. Czuczman, W. F. Diven, R. L. Berens, M. T. Pope, D. E. Katsoulis, *Comp. Biochem. Physiol., Part B: Biochem. Mol. Biol.*, 72, **1982**, 581–590.
- [106] T. Yamase, H. Fujita, K. Fukushima, *Inorg. Chim. Acta*, 151, **1988**, 15–18.
- [107] R. H. Kimberlin, C. A. Walker, *Arch. Virol.*, 78, **1983**, 9–18.
- [108] R. van Eldik, L. Cronin (Eds.), *Polyoxometalate chemistry*, AP Academic Press an imprint of Elsevier, Cambridge, MA, San Diego, CA, Oxford, **2017**.
- [109] T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1406.
- [110] S. Goberna-Ferrón, L. Vigarà, J. Soriano-López, J. R. Galán-Mascarós, *Inorg. Chem.*, 51, **2012**, 11707–11715.
- [111] J. Soriano-López, S. Goberna-Ferrón, L. Vigarà, J. J. Carbó, J. M. Poblet, J. R. Galán-Mascarós, *Inorg. Chem.*, 52, **2013**, 4753–4755.
- [112] D. Gao, R. Liu, J. Biskupek, U. Kaiser, Y.-F. Song, C. Streb, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 58, **2019**, 4644–4648.
- [113] A. Misra, I. Franco Castillo, D. P. Müller, C. González, S. Eyssautier-Chuine, A. Ziegler, J. M. de la Fuente, S. G. Mitchell, C. Streb, *Angew. Chem.*, 130, **2018**, 15142–15147.
- [114] A. Misra, C. Zambrzycki, G. Kloker, A. Kotyrba, M. H. Anjass, I. Franco Castillo, S. G. Mitchell, R. Güttel, C. Streb, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 59, **2020**, 1601–1605.
- [115] N. Haraguchi, Y. Okaue, T. Isobe, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.*, 33, **1994**, 1015–1020.
- [116] J. H. Choi, J. K. Kim, D. R. Park, T. H. Kang, J. H. Song, I. K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 371, **2013**, 111–117.

- [117] M. K. Saini, R. Gupta, S. Parbhakar, S. Singh, F. Hussain, *RSC Adv.*, **4**, **2014**, 38446–38449.
- [118] F. Ma, T. Shi, J. Gao, L. Chen, W. Guo, Y. Guo, S. Wang, *Colloids Surf., A*, **401**, **2012**, 116–125.
- [119] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.*, **16**, **1977**, 2916–2921.
- [120] W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. D. Farlee, *Organometallics*, **4**, **1985**, 62–68.
- [121] R. N. Grimes, H. S. Booth, S. Kirschner, J. N. M. Shreeve, H. R. Allcock, H. D. Kaesz, A. P. Ginsberg, R. J. Angelici, D. W. Murphy, L. V. Interrante, J. R. Shapley, R. H. B. *Inorganic syntheses*, Wiley, New York, **1990**.
- [122] D. K. Lyon, W. K. Miller, T. Novet, P. J. Domaille, E. Evitt, D. C. Johnson, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, **1991**, 7209–7221.
- [123] V. Artero, A. Proust, P. Herson, F. Villain, C. Cartier dit Moulin, P. Gouzerh, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, 11156–11157.
- [124] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.*, **127**, **1994**, 2373–2379.
- [125] W. Zhao, B. Ma, H. Hua, Y. Zhang, Y. Ding, *Catal. Commun.*, **9**, **2008**, 2455–2459.
- [126] S. Sakaue, T. Tsubakino, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **58**, **1993**, 3633–3638.
- [127] J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z. Feng, C. Li, N. Zhou, S. Gao, Z. Xi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **210**, **2004**, 197–204.
- [128] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) (Eds.), *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [129] M. Cáceres-Alonso, M. Costas, L. Andreoli-Ball, D. Patterson, *Can. J. Chem.*, **66**, **1988**, 989–998.
- [130] S.-S. Wang, W. Liu, Q.-X. Wan, Y. Liu, *Green Chem.*, **11**, **2009**, 1589.
- [131] L. Hua, Y. Qiao, H. Li, B. Feng, Z. Pan, Y. Yu, W. Zhu, Z. Hou, *Sci. China Chem.*, **54**, **2011**, 769–773.
- [132] W. Zhao, Y. Ding, Z. Zhang, B. Ma, W. Qiu, *React. Kinet., Mech. Catal.*, **102**, **2011**, 93–102.
- [133] Y. Sakata, Y. Katayama, Y. Ishii, *Chem. Lett.*, **21**, **1992**, 671–674.
- [134] A. Berkessel, E. Ashkenazi, M. R.M. Andreae, *Appl. Catal., A*, **254**, **2003**, 27–34.

- [135] N. Deshpande, A. Parulkar, R. Joshi, B. Diep, A. Kulkarni, N. A. Brunelli, *J. Catal.*, 370, **2019**, 46–54.
- [136] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. - Eur. J.*, 16, **2010**, 8530–8536.
- [137] C. Venturello, M. Ricci, *J. Org. Chem.*, 51, **1986**, 1599–1602.
- [138] T. Iwahama, Y. Yoshino, T. Keitoku, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 65, **2000**, 6502–6507.
- [139] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, S. Meenakshisundaram, J. M. Anthonykutty, G. Brett, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Green Chem.*, 11, **2009**, 1209.
- [140] C. Coin, V. Le Boisselier, I. Favier, M. Postel, E. Duñach, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, **2001**, 735–740.
- [141] B. T. Golding, P. K. Slaich, G. Kennedy, C. Bleasdale, W. P. Watson, *Chem. Res. Toxicol.*, 9, **1996**, 147–157.
- [142] Z. Zhang, W. Zhao, B. Ma, Y. Ding, *Catal. Commun.*, 12, **2010**, 318–322.
- [143] Y. Ding, B. Ma, D. Tong, H. Hua, W. Zhao, *Aust. J. Chem.*, 62, **2009**, 739.
- [144] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=hnmr&sdfsno=2517, **1999** (accessed 15.10.2020).
- [145] J. P. Amma, J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, 47, **1982**, 468–473.
- [146] F. Montanari, P. Tundo, *J. Org. Chem.*, 47, **1982**, 1298–1302.
- [147] C. Ai, F. Zhu, Y. Wang, Z. Yan, S. Lin, *J. Org. Chem.*, 84, **2019**, 11928–11934.
- [148] D. Limnios, C. G. Kokotos, *J. Org. Chem.*, 79, **2014**, 4270–4276.
- [149] K. Sarma, N. Borthakur, A. Goswami, *Tetrahedron Lett.*, 48, **2007**, 6776–6778.
- [150] N. Bhati, K. Sarma, A. Goswami, *Synth. Commun.*, 38, **2008**, 1416–1424.
- [151] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=hnmr&sdfsno=887, **1999** (accessed 16.10.2020).
- [152] J. F.S. Carvalho, M. M. C. Silva, M. L. Sá e Melo, *Tetrahedron*, 65, **2009**, 2773–2781.
- [153] H.-S. Dang, A. G. Davies, C. H. Schiesser, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 789.

- [154] S. Velusamy, M. Ahamed, T. Punniyamurthy, *Org. Lett.*, **6**, **2004**, 4821–4824.
- [155] S. L. H. Rebelo, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, A. F. Peixoto, M. M. Pereira, M. R. Silva, J. A. Paixão, A. M. Beja, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 4778–4787.
- [156] I. Kontiza, D. Abatis, K. Malakate, C. Vagias, V. Roussis, *Steroids*, **71**, **2006**, 177–181.
- [157] J.-G. Cui, L. Fan, L.-L. Huang, H.-L. Liu, A.-M. Zhou, *Steroids*, **74**, **2009**, 62–72.
- [158] L. Ruzicka, W. Bosshard, *Helv. Chim. Acta*, **20**, **1937**, 244–249.
- [159] S. Mori, F. Mukawa, *Proc. Jpn. Acad.*, **31**, **1955**, 532–537.
- [160] https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/62309?lang=de®ion=DE&gclid=Cj0KQCQjw8rT8BRcbARIsALWiOvTeRkt1j6s0ISZdZyLzobU0ZpxE9oqcag-VMcbvSo7r99F9MPQhUcEaAu__EALw_wcB (accessed 19.10.2020).
- [161] N.-n. Lu, N.-t. Zhang, C.-C. Zeng, L.-M. Hu, S. J. Yoo, R. D. Little, *J. Org. Chem.*, **80**, **2015**, 781–789.
- [162] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=hnmr&sdbno=5818, **1999** (accessed 20.10.2020).
- [163] Z. Yan, W. Tian, *Tetrahedron Lett.*, **45**, **2004**, 2211–2213.
- [164] P. Patel, S. Nandi, T. Menapara, A. V. Biradar, R. K. Nagarale, N. H. Khan, R. I. Kureshy, *Appl. Catal., A*, **565**, **2018**, 127–134.
- [165] W. Dai, Y. Lv, L. Wang, S. Shang, B. Chen, G. Li, S. Gao, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **51**, **2015**, 11268–11271.
- [166] S. Tanaka, Y. Kon, T. Nakashima, K. Sato, *RSC Adv.*, **4**, **2014**, 37674.
- [167] D. Durham, C. A. Kingsbury, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 923.
- [168] I. D. G. Watson, S. A. Styler, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 5086–5087.
- [169] J. Montes-Avila, S. P. Díaz-Camacho, J. Sicairos-Félix, F. Delgado-Vargas, I. A. Rivero, *Bioorg. Med. Chem.*, **17**, **2009**, 6780–6785.
- [170] N. V. Forkel, D. A. Henderson, M. J. Fuchter, *Tetrahedron Lett.*, **55**, **2014**, 5511–5514.
- [171] L. Luo, H. Yamamoto, *Org. Biomol. Chem.*, **13**, **2015**, 10466–10470.

- [172] R. Infante, Y. Hernández, J. Nieto, C. Andrés, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, **2013**, 4863–4869.
- [173] F.-W. Sum, L. Weiler, *Can. J. Chem.*, 57, **1979**, 1431–1441.
- [174] Q. Gao, Y. Ding, H. Liu, J. Suo, *J. Chem. Res.*, **2005**, 716–718.
- [175] K. L. Reed, J. T. Gupton, T. L. Solarz, *Synth. Commun.*, 19, **1989**, 3579–3587.
- [176] A. Zhang, Y. Zhang, P. Wang, J. Li, Y. Lv, S. Gao, *Res. Chem. Intermed.*, 37, **2011**, 975–984.
- [177] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, 65, **2000**, 6897–6903.
- [178] J. Mielby, S. Kegnæs, *Catal. Lett.*, 143, **2013**, 1162–1165.
- [179] S. Zhou, L. Liu, B. Wang, M. Ma, F. Xu, R. Sun, *Synth. Commun.*, 42, **2012**, 1384–1391.
- [180] M. Sasidharan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 205, **2002**, 332–338.
- [181] B. Wang, Y.-R. Kang, L.-M. Yang, J.-S. Suo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 203, **2003**, 29–36.
- [182] <https://eu-recycling.com/Archive/15307> (accessed 22.10.2020).
- [183] P. Niemi, T. Tamminen, A. Smeds, K. Viljanen, T. Ohra-aho, U. Holopainen-Mantila, C. B. Faulds, K. Poutanen, J. Buchert, *J. Agric. Food Chem.*, 60, **2012**, 9910–9917.
- [184] J. C. del Río, P. Prinsen, A. Gutiérrez, *J. Cereal Sci.*, 58, **2013**, 248–254.
- [185] K. M. Lynch, E. J. Steffen, E. K. Arendt, *J. Inst. Brew.*, 122, **2016**, 553–568.
- [186] C. Xiros, P. Christakopoulos, *Waste Biomass Valorization*, 3, **2012**, 213–232.
- [187] B. Bartolomé, M. Santos, J. J. Jiménez, M. J. del Nozal, C. Gómez-Cordovés, *J. Cereal Sci.*, 36, **2002**, 51–58.
- [188] S. I. Mussatto, G. Dragone, I. C. Roberto, *J. Cereal Sci.*, 43, **2006**, 1–14.
- [189] V. Böllert, F. Schierbaum, R. Csuk, B. Zobebelein, F. Hirsinger, H. Zobebelein, *Dictionary of renewable resources*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [190] S. K. Maiti, W. K. Snavely, P. Venkitasubramanian, E. C. Hagberg, D. H. Busch, B. Subramaniam, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, **2018**, 2514–2523.
- [191] M. P. Meyer, J. P. Klinman, *Tetrahedron Lett.*, 49, **2008**, 3600–3603.
- [192] A. Sammaiah, K. V. Padmaja, R. B. N. Prasad, *J. Agric. Food Chem.*, 62, **2014**, 4652–4660.
- [193] G.F.H. Kramer, S.T. Bouwer, R. W. van Gemert, J.T.P. Derksen, F. P. Cuperus, *Catal. Today*, 22, **1994**, 537–547.

- [194] C. Fuchs, W. Schwab, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 96, **2013**, 52–60.
- [195] C. Orellana-Coca, U. Törnvall, D. Adlercreutz, B. Mattiasson, R. Hatti-Kaul, *Biocatal. Biotransform.*, 23, **2009**, 431–437.
- [196] F. d. A. Corrêa, F. K. Sutili, L. S.M. Miranda, S. G.F. Leite, R. O.M.A. de Souza, I. C.R. Leal, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 81, **2012**, 7–11.
- [197] S. Goyal, S. Banerjee, S. Mazumdar, *Biochemistry*, 51, **2012**, 7880–7890.
- [198] P. Gallart-Sirvent, M. Martín, A. Solé, G. Villorbina, M. Balcells, L. F. Cabeza, R. Canela-Garayoa, *Mol. Catal.*, 444, **2018**, 76–83.
- [199] W. S.D. Silva, A. A.M. Lapis, P. A.Z. Suarez, B. A.D. Neto, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 68, **2011**, 98–103.
- [200] M. de Torres, G. Jiménez-Osés, J. A. Mayoral, E. Pires, R. M. Blanco, O. Fernández, *Catal. Today*, 195, **2012**, 76–82.
- [201] S. Kern, A. Himmelpach, K. Grammann, O. Thum, A. Liese, *Org. Process Res. Dev.*, 20, **2016**, 1930–1936.
- [202] K. Schröder, S. Enthaler, B. Bitterlich, T. Schulz, A. Spannenberg, M. K. Tse, K. Junge, M. Beller, *Chem. - Eur. J.*, 15, **2009**, 5471–5481.
- [203] A. F. Aguilera, P. Tolvanen, A. Oger, K. Eränen, S. Leveneur, J.-P. Mikkola, T. Salmi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 94, **2019**, 3020–3031.
- [204] C. M. Agu, M. C. Menkiti, J. T. Nwabanne, O. D. Onukwuli, *Ind. Crops Prod.*, 140, **2019**, 111727.
- [205] M. J. Jalil, N. Mohamed, S. K. Jamaludin, A. M. Som, A. R. Mohamad Daud, *Adv. Mater. Res.*, 906, **2014**, 125–130.
- [206] J. Chen, M. de Liedekerke Beaufort, L. Gyurik, J. Dorresteyn, M. Otte, R. J. M. Klein Gebbink, *Green Chem.*, 21, **2019**, 2436–2447.
- [207] A. Nicolau, R. M. Mariath, E. A. Martini, D. dos Santos Martini, D. Samios, *Mater. Sci. Eng., C*, 30, **2010**, 951–962.
- [208] L. S. Morris, M. P. Girouard, M. H. Everhart, W. E. McClain, J. A. van Paridon, R. D. Pike, C. Goh, *Inorg. Chim. Acta*, 413, **2014**, 149–159.
- [209] O. Kreye, T. Tóth, M. A.R. Meier, *Eur. Polym. J.*, 47, **2011**, 1804–1816.
- [210] A. Biswas, B. K. Sharma, J. L. Willett, A. Advaryu, S. Z. Erhan, H. N. Cheng, *J. Agric. Food Chem.*, 56, **2008**, 5611–5616.

- [211] B. K. Sharma, K. M. Doll, S. Z. Erhan, *Green Chem.*, 9, **2007**, 469.
- [212] Y. Wei, G. Li, Q. Lü, C. Cheng, H. Guo, *Chin. J. Catal.*, 39, **2018**, 964–972.
- [213] M. de Torres, I. W.C.E. Arends, J. A. Mayoral, E. Pires, G. Jiménez-Osés, *Appl. Catal., A*, 425–426, **2012**, 91–96.
- [214] D. Mandelli, Y. N. Kozlov, W. A. Carvalho, G. B. Shul'pin, *Catal. Commun.*, 26, **2012**, 93–97.
- [215] Y. Wei, G. Li, R. Su, H. Lu, H. Guo, *Appl. Catal., A*, 582, **2019**, 117108.
- [216] N. Wilde, J. Přeč, M. Pelz, M. Kubů, J. Čejka, R. Gläser, *Catal. Sci. Technol.*, 6, **2016**, 7280–7288.
- [217] R. Turco, R. Vitiello, R. Tesser, A. Vergara, S. Andini, M. Di Serio, *Top. Catal.*, 60, **2017**, 1054–1061.
- [218] R. Turco, C. Pischetola, R. Tesser, S. Andini, M. Di Serio, *RSC Adv.*, 6, **2016**, 31647–31652.
- [219] S. Dworakowska, C. Tiozzo, M. Niemczyk-Wrzeszcz, P. Michorczyk, N. Ravasio, R. Psaro, D. Bogdał, M. Guidotti, *J. Cleaner Prod.*, 166, **2017**, 901–909.
- [220] Y. Wei, G. Li, Q. Lv, C. Cheng, H. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57, **2018**, 16284–16294.
- [221] S. Phimsen, H. Yamada, T. Tagawa, W. Kiatkittipong, K. Kiatkittipong, N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Chem. Eng. J.*, 314, **2017**, 594–599.
- [222] R. Turco, A. Aronne, P. Carniti, A. Gervasini, L. Minieri, P. Pernice, R. Tesser, R. Vitiello, M. Di Serio, *Catal. Today*, 254, **2015**, 99–103.
- [223] J. Kleiner, O. Hinrichsen, *Chem. Eng. Process.*, 136, **2019**, 152–162.
- [224] M. Guidotti, E. Gavrilova, A. Galarneau, B. Coq, R. Psaro, N. Ravasio, *Green Chem.*, 13, **2011**, 1806.
- [225] N. Wilde, C. Worch, W. Suprun, R. Gläser, *Microporous Mesoporous Mater.*, 164, **2012**, 182–189.
- [226] N. Wilde, M. Pelz, S. G. Gebhardt, R. Gläser, *Green Chem.*, 17, **2015**, 3378–3389.
- [227] P. Spanring, I. Prat, M. Costas, M. Lutz, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, R. J. M. Klein Gebbink, *Catal. Sci. Technol.*, 4, **2014**, 708.
- [228] T. R. Amarante, P. Neves, A. A. Valente, F. A. A. Paz, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *J. Catal.*, 340, **2016**, 354–367.
- [229] A. Behr, N. Tenhumberg, A. Wintzer, *RSC Adv.*, 3, **2013**, 172–180.

- [230] Y.-B. Huang, M.-Y. Yao, P.-P. Xin, M.-C. Zhou, T. Yang, H. Pan, *RSC Adv.*, 5, **2015**, 74783–74789.
- [231] T. B. Khlebnikova, Z. P. Pai, L. A. Fedoseeva, Y. V. Mattsat, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 98, **2009**, 9–17.
- [232] L. C. de La Garza, K. de Oliveira Vigier, G. Chatel, A. Moores, *Green Chem.*, 19, **2017**, 2855–2862.
- [233] I. V. Kozhevnikov, G. P. Mulder, M. C. Steverink-de Zoete, M. G. Oostwal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 134, **1998**, 223–228.
- [234] A. Kumar, A. K. Gupta, M. Devi, K. E. Gonsalves, C. P. Pradeep, *Inorg. Chem.*, 56, **2017**, 10325–10336.
- [235] E. Poli, N. Bion, J. Barrault, S. Casciato, V. Dubois, Y. Pouilloux, J.-M. Clacens, *Catal. Today*, 157, **2010**, 371–377.
- [236] E. Poli, R. de Sousa, F. Jérôme, Y. Pouilloux, J.-M. Clacens, *Catal. Sci. Technol.*, 2, **2012**, 910.
- [237] Y. Leng, J. Zhao, P. Jiang, J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, **2014**, 5947–5954.
- [238] E. Poli, J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, *Catal. Today*, 164, **2011**, 429–435.
- [239] Z. P. Pai, Y. A. Chesalov, P. V. Berdnikova, E. A. Uslamin, D. Y. Yushchenko, Y. V. Uchenova, T. B. Khlebnikova, V. P. Baltakhinov, D. I. Kochubey, V. I. Bukhtiyarov, *Appl. Catal., A*, 604, **2020**, 117786.
- [240] M. Fressancourt-Collinet, B. Hong, L. Leclercq, P. L. Alsters, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Adv. Synth. Catal.*, 35, **2013**, 409–420.
- [241] C. Orellana-Coca, J. M. Billakanti, B. Mattiasson, R. Hatti-Kaul, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 44, **2007**, 133–137.
- [242] D. Pleissner, K. Y. Lau, C. Zhang, C. S. K. Lin, *ChemSusChem*, 8, **2015**, 1686–1691.
- [243] N. Araji, G. Chatel, A. Moores, F. Jérôme, K. de Oliveira Vigier, *Mol. Catal.*, 493, **2020**, 111084.
- [244] G. J. Piazza, A. Nuñez, T. A. Foglia, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 21, **2003**, 143–151.
- [245] T. Ozawa, M. Hayakawa, T. Takamura, S. Sugiyama, K. Suzuki, M. Iwata, F. Taki, T. Tomita, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 134, **1986**, 1071–1078.
- [246] K. YOKOO, M. Hayakawa, S. Sugiyama, T. Ozawa, H. AOYAMA, Y. IZAWA, T. KONDO, Y. HAYAKAWA, *J. Clin. Biochem. Nutr.*, 1, **1986**, 121–127.

- [247] E. Goicoechea, M. D. Guillen, *J. Agric. Food Chem.*, 58, **2010**, 6234–6245.
- [248] E. Jungermann, P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, **1953**, 4704–4705.
- [249] D. Swern, G. N. Billen, J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, **1948**, 1226–1228.
- [250] D. Swern, G. B. Dickel, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, **1954**, 1957–1959.
- [251] A. E. Sokolova, Z. I. Shkuropatova, I. Z. Egenburg, *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.*, 3, **1967**, 198–202.
- [252] O. Nuyken, *Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [253] D. N. Schulz, S. R. Turner, M. A. Golub, *Rubber Chem. Technol.*, 55, **1982**, 809–859.
- [254] https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/434779?lang=de®ion=DE&cm_sp=Insite-_-caSrpResults_srpRecs_srpModel_9003-17-2-_-srpRecs3-1, **2020**.
- [255] L. Wang, D. Cui, Z. Hou, W. Li, Y. Li, *Organometallics*, 30, **2011**, 760–767.
- [256] E. R. Santee, R. Chang, M. Morton, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.*, 11, **1973**, 449–452.
- [257] F. H. Rajabi, M. M. A. Nikje, B. V. Farahani, N. Saboury, *Des. Monomers Polym.*, 9, **2012**, 383–392.
- [258] M. Mohammad Alavi Nikje, Z. Mozaffari, *Des. Monomers Polym.*, 11, **2012**, 271–281.
- [259] X. Xue, Q. Yin, H. Jia, X. Zhang, Y. Wen, Q. Ji, Z. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 423, **2017**, 584–591.
- [260] X. Jian, A. S. Hay, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 29, **1991**, 1183–1189.
- [261] Q. Wang, X. Zhang, L. Wang, Z. Mi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 309, **2009**, 89–94.
- [262] X. Li, J. Choo Ping Syong, Y. Zhang, *Green Chem.*, 20, **2018**, 3619–3624.
- [263] A. J. Stapleton, M. E. Sloan, N. J. Napper, R. C. Burns, *Dalton Trans.*, **2009**, 9603–9615.
- [264] T. Yamase, M. T. Pope, *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, Springer US, Boston, MA, **2002**.
- [265] Z. Peng, *Angew. Chem.*, 116, **2004**, 948–953.
- [266] M. Carraro, L. Sandei, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Org. Lett.*, 8, **2006**, 3671–3674.

- [267] I. LEWA-Nikkiso America,
https://www.lewa.de/fileadmin/0_downloadcenter/2_product_information/D1-500_LEWA_Micrometering-pumps_en_us.pdf (accessed 11.11.2020).
- [268] M. V. Vasylyev, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, **2004**, 884–890.
- [269] M. Samaniyan, M. Mirzaei, R. Khajavian, H. Eshtiagh-Hosseini, C. Streb, *ACS Catal.*, 9, **2019**, 10174–10191.
- [270] C. T. Buru, O. K. Farha, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, **2020**, 5345–5360.
- [271] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.*, 115, **2015**, 4893–4962.
- [272] M.M.Q. Simões, C.M.M. Conceição, J.A.F. Gamelas, P.M.D.N. Domingues, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, A.J.V. Ferrer-Correia, R.A.W. Johnstone, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 144, **1999**, 461–468.
- [273] J. Trampert, *Koordinationschemie gemischter N-heterocyclischer Carben-Phosphanliganden*. Dissertation, Kaiserslautern, **2017**.

7. Anhang

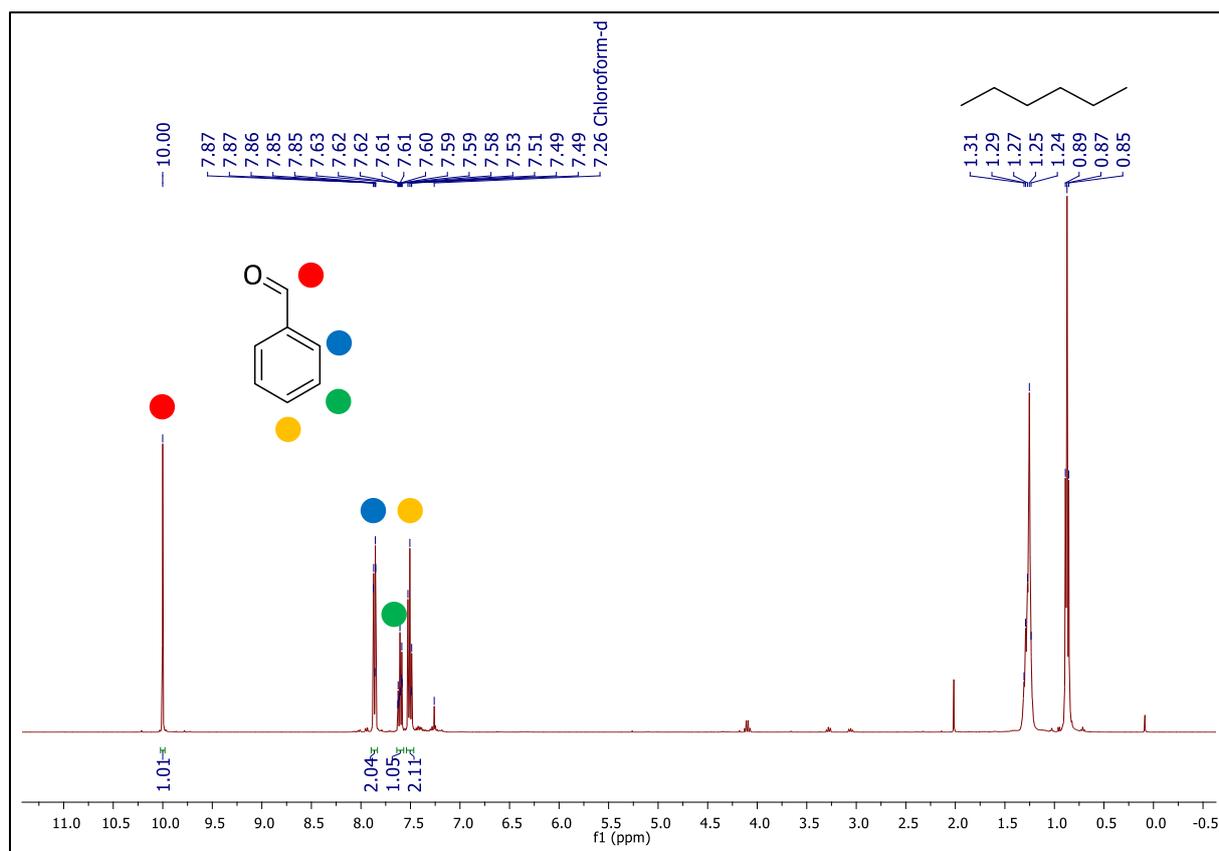


Abb. 133 ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Benzaldehyds aus der Umsetzung von trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol in CDCl_3 .

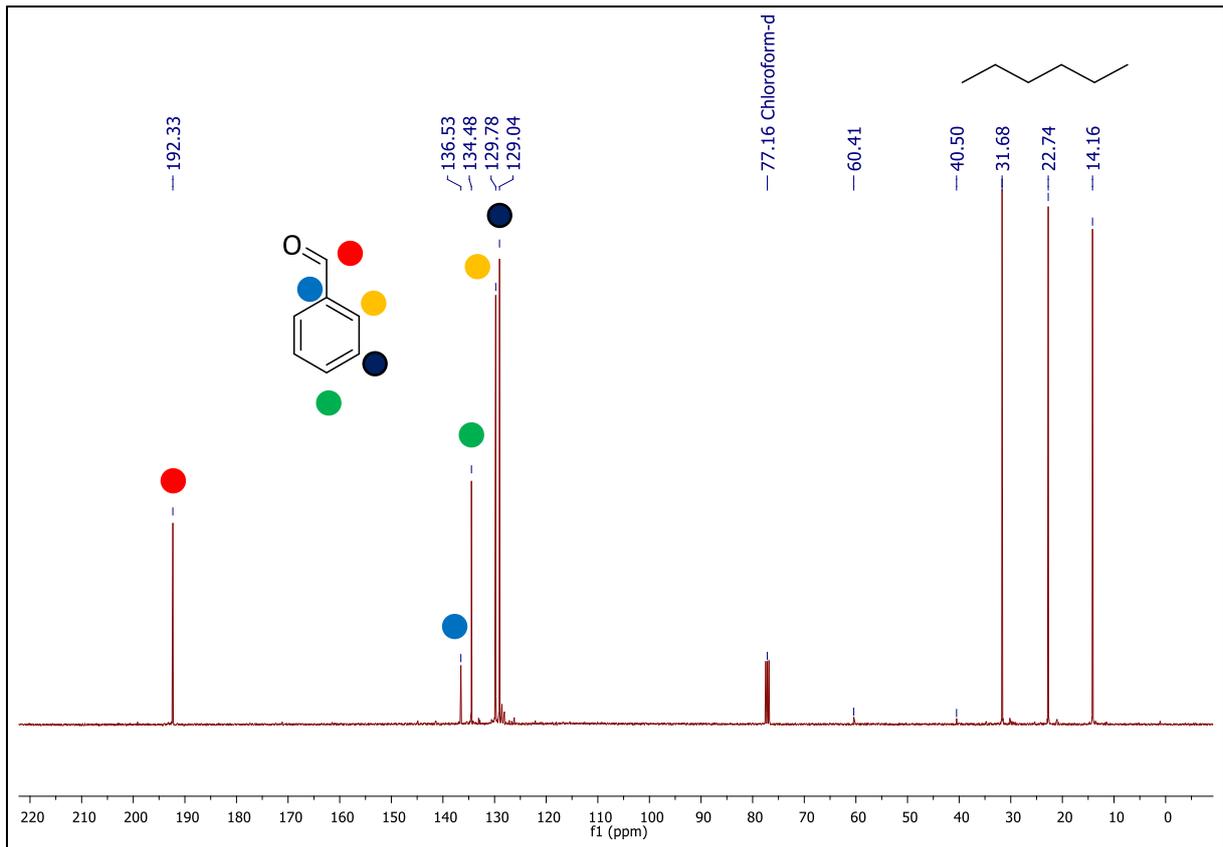


Abb. 134 ^{13}C -NMR-Spektrum des isolierten Benzaldehyds aus der Umsetzung von *trans*-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol in CDCl_3 .

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Jonas Keck

Nationalität deutsch

Promotion

Seit Oktober 2017 **Technische Universität Kaiserslautern**
Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel
„Verwendung von Polyoxometallaten in katalytischen
Oxidationsreaktionen – Eine Untersuchung im stationären und
kontinuierlichen Betrieb“
Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften

Studium

10/2015 – 09/2017 **Technische Universität Kaiserslautern**
Master Studiengang Chemie, Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel
„Synthese funktionalisierter NHC-Präkursoren“
Abschluss: Master of Science

10/2012 – 10/2015 **Technische Universität Kaiserslautern**
Bachelor Studiengang Chemie, Arbeitskreis von apl. Prof. Dr. H.
Sitzmann
„Reduktions- und Substitutionsreaktionen an
Alkylcyclopentadienylzirconiumhalogeniden“
Abschluss: Bachelor of Science

Schulbildung

08/2003 – 03/2012 **Carl-Bosch-Gymnasium**, Ludwigshafen am Rhein
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife