

# Rutheniumkatalysierte Oxidation von (Fettsäure)alkoholen

Vom Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-  
Landau zur Verleihung des akademischen Grades „**Doktor der Naturwissenschaften**“  
genehmigte Dissertation

DE - 386



vorgelegt von

**Nelly Franziska Nunheim, M. Sc.**

geboren in Kirchheimbolanden

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 27.07.2023



*Für meine Familie*

*„Aut viam inveniam aut faciam“*

(„Entweder ich finde einen Weg oder ich werde einen bauen“ - Hannibal, Feldherr von Karthago im 2. Punischen Krieg zur Überquerung der Alpen mit Elefanten)

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2020 – Januar 2023 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel im Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau angefertigt.

## Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. C. van Wüllen

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

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Mackenroth

Prüfer: Prof. Dr. A. Pierik

Dekan: Prof. Dr. A. Pierik

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, **Nelly Franziska Nunheim** geboren am 23.08.1995 in Kirchheimbolanden, dass ich die hier vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Rutheniumkatalysierte Oxidation von (Fettsäure)alkoholen“

gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau selbstständig angefertigt habe. Ich habe keine weiteren Hilfsmittel als die hier angegebenen verwendet. Literaturzitate, aus anderen Quellen entnommene Informationen und geistiges Eigentum anderer WissenschaftlerInnen sind eindeutig als solche gekennzeichnet. Teile dieser Arbeit wurden bereits auf wissenschaftlichen Tagungen und in Fachzeitschriften veröffentlicht. Die vorliegende Dissertation liegt weder in abgewandelter noch in gleicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Nunheim, Nelly Franziska



# Danksagung

3 Jahre Promotion – das bedeutet 2779 GC-Proben, 1225 gemessene NMR's und eine Vielzahl liebgewonnener Erinnerungen. Zum Abschluss dieses bedeutenden Lebensabschnittes möchte ich mich bedanken, bei all jenen, die mich durch meine Promotion und mein Studium hindurch begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. W. R. Thiel. Lieber Werner, vielen Dank für die Möglichkeit nicht nur diese Arbeit, sondern auch meine Bachelor- und Masterarbeit in deiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen. Vielen Dank auch für deine Unterstützung bei meinem Promotionsprojekt und dafür, dass du trotz deines sehr vollen Terminkalenders immer Zeit für mich und meine Anliegen gefunden hast. Auch für die vielen Gespräche über verschiedenste Themen bei diversen Mensaessen, Sommerfesten und Feierlichkeiten möchte ich mich bedanken.

Prof. Dr. Wolfgang Mackenroth möchte ich ganz herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Auch seine Unterstützung bei der Suche nach einem Industriepraktikumsplatz sowie bei der Planung dieses Praktikums soll nicht vergessen bleiben. Vielen Dank lieber Wolfgang für die Übernahme des Zweitgutachtens und für das Ermöglichen der lebensprägenden Erfahrung des Industriepraktikums in Köln.

Prof. Dr. C. van Wüllen möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken und Prof. Dr. A. Pierik für die Übernahme der Position des vierten Prüfungskommissionsmitglieds.

Pascal Pape gilt mein besonderer Dank für die Korrektur dieser Arbeit, für die vielen Gespräche zu den chemischen Fragestellungen, die sich aus meiner Laborarbeit ergeben haben und für die seelische und moralische Unterstützung beim Verfassen dieser Dissertationsschrift.

Mein Dank gilt all meinen vergangenen und aktuellen Laborkollegen. Ihr habt meine Zeit in Kaiserslautern unvergesslich gestaltet und ich werde gerne an die gemeinsamen Mittagessen (egal ob in der Mensa oder Dank Corona im Hörsaal, im Seminarraum oder auf der Biertischgarnitur vor dem Gebäude), Spieleabende und alle anderen gemeinsamen Unternehmungen zurückdenken! Ohne euch wäre die Zeit der Coronapandemie, in der ihr teilweise über Wochen hinweg die einzigen regelmäßigen Kontakte wart, sehr viel einsamer und sehr viel anstrengender gewesen!

Ich möchte mich bedanken bei Sarah Reeb und Dr. Ilse Barnard – das „Crazy Girls Lab“ innerhalb und außerhalb des Chemiegebäudes wird unvergessen bleiben!

## Danksagung

---

Auch möchte ich mich bedanken bei Jonas Keck, der mir zu Beginn meiner Promotion den Übergang auf mein brandneues katalytisches Promotionsthema erleichtert und mir im Zuge dessen unglaublich viel beigebracht hat.

Christian Malchau, Moritz Knörringer, Samuel Brandstetter, Tobias Jost, Pacifique Muhoza, Jens Duppe, Sebastian Simon, Katrin Kopf und Majid vafeezadeh möchte ich für die das wunderbare Arbeitsklima, die vielen Gespräche und die vielen freundschaftlichen Unternehmungen danken.

Dem gesamten Team rund um das Festkörper MAS-NMR – namentlich Alina Ouissa, Lena Langer, Andrea Lösch, Johannes Schaumlöffel und Majid vafeezadeh – möchte ich danken für die vielen Stunden, die wir gemeinsam Probleme gelöst und unseren persönlichen „kleinen Dämon“ gehegt und gepflegt haben. Egal ob defekte Probenköpfe, zerstörte Rotoren, im Gerät verteilte Proben, instabile Magnetfelder, unausschaltbare Stickstoffalarmlarmer oder leere Heliumdewars – mit euch ist niemals die gute Laune oder der (zugegebenermaßen schwarze) Humor verloren gegangen!

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen helfenden Händen im Labor – meinem Bacheloranden und meinen Forschungspraktikantinnen und Forschungspraktikanten Janek Jost, Lynn Kirchgatter, Sarah Schröck, Esin Memisler, Tarik Begic, Zeno Romero, Linda Fritsche, Nathalie Greco, Adela Ceman und Julia Hery. Ihr habt einen großen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet und es war mir eine Ehre und eine Freude mit euch zusammenarbeiten zu dürfen und euch zu unterrichten! Mögen euch Glück und Erfolg auf all euren Wegen begleiten!

Ina Berwanger möchte ich ganz herzlich danken für all ihre Hilfe und für ihr Engagement in allen Verwaltungsangelegenheiten, sowie für viele Gespräche über sämtliche Themen dieser Welt und für die besten Ausflüge zum Kaiserslauterer Weihnachtsmarkt!

Den gesamten wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie möchte ich Danken für die Hilfe bei vielen großen und kleinen Anliegen, sowie für nette Gespräche und ein gutes Arbeitsklima.

All meinen Freunden sowie meiner Familie soll gesagt sein: Danke, Danke, Danke für eure Unterstützung, euer Verständnis und euere Freundschaft in dem knapp 8 Jahre andauernden Großprojekt "Chemiestudium von Nelly". Ohne euch hätte ich den Punkt, an dem ich eine Danksagung für eine Dissertationsschrift verfasse, niemals erreicht.



Teile dieser Dissertation wurden bereits in Form von Publikationen oder Vorträgen veröffentlicht.

## Publikationen

- [1] N. F. Nunheim, B. Kaiser, and W. R. Thiel, *ChemistrySelect* **2023**, *8*, (12).

*“Ruthenium(III) Chloride as an Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of Fatty Alcohols to Aldehydes”*

## Vorträge

- [1] 31<sup>st</sup> Catalysis Society of South Africa Conference, 7. – 10. November **2021**:  
*“Ruthenium(III)chloride as efficient catalyst for selective oxidation of fatty alcohols to aldehydes”*

- [2] ADHOC 2022 International Symposium on Activation of Dioxygen & homogeneous oxidation catalysis, 4. – 7. September **2022**, Girona (Spanien):

*“Ruthenium(III)chloride based oxidation of (fatty) alcohols”*



## Abstract

The presented work addresses the ruthenium-catalyzed oxidation of (fatty) alcohols into the corresponding carbonyl compounds. Fatty aldehydes are of great scientific and economic interest as they are valuable starting materials and intermediate products for many branches of the chemical industry. The use of ruthenium-containing compounds as catalysts, on the other hand, is characterized by high flexibility and adaptability of the desired reactivity, as well as by a wide range of applications. The oxidation reactions within the scope of this work were carried out both, homogeneously and heterogeneously, using various ruthenium-containing catalysts and oxidants. The homogeneous use of simple  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , with *tert*-butylhydroperoxide as the oxygen source, led to the development of an environmentally benign system operating under mild reaction conditions for the oxidation of secondary alcohols, while fatty alcohols were converted to the corresponding aldehydes using trimethylamine-*N*-oxide as the oxidant. The heterogenization of  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  was conducted on urea-functionalized silica derivatives, which were also used as support materials for ruthenium nanoparticles. The silica derivatives were prepared by coupling (3-isocyanatopropyl)trialkoxysilyl compounds with primary and secondary amines followed by postgrafting of the resulting silane precursors. For some of the materials, additional deactivation of the silanol groups on the material surface was carried out by replacing the hydroxy groups with trimethylsilyloxy units. Heterogeneous oxidations of alcohols - both with  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  and with ruthenium nanoparticles - were carried out using trimethylamine-*N*-oxide as an oxygen source and indicate promise for future studies on the reusability of the catalyst materials. In addition to  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  and ruthenium nanoparticles, a ruthenium-containing polyoxometalate was also used for the oxidation of secondary and primary alcohols employing *tert*-butylhydroperoxide and trimethylamine-*N*-oxide as oxidants and reapplying the reaction conditions optimized for  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ .

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit thematisiert die rutheniumkatalysierte Oxidation von (Fettsäure)alkoholen zu den in die korrespondierenden Carbonylverbindungen. Fettsäurealdehyde sind von großem wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse, da sie wertvolle Start- und Zwischenprodukte für viele Zweige der chemischen Industrie darstellen. Der Einsatz von rutheniumhaltigen Verbindungen als Katalysatoren zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität und Anpassbarkeit der gewünschten Reaktivität, sowie durch ein breitgefächertes Anwendungsgebiet aus. Die Oxidationsreaktionen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten sowohl homogen- als auch heterogenkatalytisch unter Verwendung verschiedener rutheniumhaltiger Katalysatoren und Oxidationsmittel. Der homogenkatalytische Einsatz von simplem  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  führte mit *tert*-Butylhydroperoxid als Sauerstoffquelle zur Entwicklung eines umweltfreundlichen und unter milden Bedingungen operierenden Systems für die Oxidation sekundärer Alkohole, während Fettsäurealkohole unter Einsatz von Trimethylamin-*N*-oxid als Oxidationsmittel in die korrespondierenden Aldehyde überführt werden konnten. Die Heterogenisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  erfolgte auf harnstofffunktionalisierten Kieselgelen, welche auch als Trägermaterial für Rutheniumnanopartikel eingesetzt wurden. Diese Kieselgelderivate wurden durch Kopplung von (3-Isocyanatopropyl)trialkoxysilylverbindungen mit primären und sekundären Aminen und anschließendem Postgrafting der resultierenden Silanprecursoren hergestellt. Für einen Teil der Materialien erfolgte zusätzlich eine Desaktivierung der Silanolgruppen auf der Materialoberfläche durch Austausch der Hydroxygruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten. Die heterogenkatalytische Oxidation von Alkoholen – sowohl mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  als auch mit Rutheniumnanopartikeln - erfolgte ebenfalls unter Verwendung von Trimethylamin-*N*-oxid als Sauerstoffquelle und zeigt Potential für zukünftige Untersuchungen zur Wiederverwendbarkeit der Katalysatormaterialien. Neben  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  und Rutheniumnanopartikeln wurde auch ein rutheniumhaltiges Polyoxometallat für die Oxidation von sekundären und primären Alkoholen unter Verwendung von *tert*-Butylhydroperoxid bzw. Trimethylamin-*N*-oxid eingesetzt, wobei die für  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  optimierten Reaktionsbedingungen erneut angewandt wurden.

## Vorbemerkung zur Nummerierung von Verbindungen in dieser Arbeit:

Zur besseren Übersicht und Lesbarkeit erhalten komplexe Verbindungen und im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Produkte eine durchgehende Nummerierung in arabischen Zahlen. Elemente, Grundchemikalien und Lösungsmittel erhalten keine Nummer.

Substrate und Produkte katalytischer Reaktionen erhalten dieselbe Nummer und werden mit einem zusätzlichen Marker versehen, welcher auf das Oxidationslevel der Verbindung hindeutet. Der Marker „a“ steht dabei für jene der korrespondierenden Verbindungen, welche die niedrigste Oxidationsstufe aufweist – in der Regel handelt es sich hierbei um den Alkohol. Die nächsthöhere Oxidationsstufe der Verbindung (i. d. R. die korrespondierende Carbonylverbindung) wird durch den Zusatz „b“ gekennzeichnet, während die dritte Oxidationsstufe des zu Beginn eingesetzten Substrates (i. d. R. die korrespondierende Säure) den Marker „c“ erhält.

Heterogene Materialien werden nachfolgenden Schema „nummeriert“:

<b>SiO<sub>2</sub></b>	-	Kieselgel
<b>AC</b>	-	Aktivkohle
<b>X</b>	-	Silanprecursor
<b>Ru</b>		Rutheniumnanopartikel
<b>SiO<sub>2</sub>-X</b>	-	Mit Silanprecursor <b>X</b> funktionalisiertes Kieselgel
<b>SiO<sub>2</sub>-X-{OH-Y}</b>	-	Mit <b>X</b> funktionalisiertes Kieselgel, dessen Oberflächensilanolgruppen mit Verbindung <b>Y</b> deaktiviert wurden
<b>SiO<sub>2</sub>-X-RuCl<sub>3</sub></b>	-	Mit <b>X</b> funktionalisiertes Kieselgel, beladen mit RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>
<b>SiO<sub>2</sub>-X-{OH-Y}-RuCl<sub>3</sub></b>	-	Mit <b>X</b> funktionalisiertes Kieselgel, dessen Silanolgruppen mit <b>Y</b> deaktiviert wurden, beladen mit RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>
<b>SiO<sub>2</sub>-X-Ru</b>	-	mit <b>X</b> funktionalisiertes Kieselgel, beladen mit Ru-Nanopartikeln
<b>AC-Ru</b>	-	Mit Ru-Nanopartikeln beladene Aktivkohle



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Verbindungsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Katalyse – Definitionen, Geschichte, Anwendungen und Kennzahlen.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Geschichte der Katalyse.....	1
1.1.2 Die Rolle der Katalyse in der chemischen Industrie .....	3
1.1.3 Katalysatoren – Reaktive Zwischenstufen und Kenngrößen .....	3
1.1.4 Homogene Katalyse, Heterogene Katalyse, Biokatalyse .....	5
<b>1.2 Fettsäurealkohole und -aldehyde – Bedeutung, Synthese und Verwendung .....</b>	<b>7</b>
1.2.1 Fettsäurealkohole – Klassifizierung, Herstellung und Anwendung.....	7
1.2.2 Fettsäurealdehyde – Bedeutung, Charakteristika und Synthese .....	8
<b>1.3 Ruthenium – Platinmetall, Werkstoff und Katalysator .....</b>	<b>11</b>
<b>1.4 Kieselgele – Aufbau, Funktionalisierung und Verwendung.....</b>	<b>20</b>
<b>1.5 Polyoxometallate – Strukturen, Synthese und Anwendungsbereiche.....</b>	<b>26</b>
<b>2 Motivation und Zielsetzung.....</b>	<b>29</b>
<b>3 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von <math>\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x</math>.....</b>	<b>31</b>
3.1.1 Homogenkatalytische Oxidation von Alkoholen .....	31
3.1.2 Heterogenkatalytische Oxidation von Alkoholen .....	73
<b>3.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von Rutheniumnanopartikeln .....</b>	<b>148</b>
3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{SiO}_2\text{-X-Ru}$ Katalysatoren .....	149
3.2.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von $\text{SiO}_2\text{-X-Ru}$ Katalysatoren .....	153

---

3.2.3 Synthese und katalytische Anwendung von Aktivkohle-Ru Katalysatoren .....	165
<b>3.3 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung rutheniumhaltiger Polyoxometallate</b>	<b>172</b>
3.3.1 Synthese und Charakterisierung rutheniumhaltiger Polyoxometallate .....	172
3.3.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von Verbindung <b>122</b> .....	179
<b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>190</b>
<b>4.1 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von <math>\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x</math></b> .....	<b>190</b>
4.1.1 Homogenkatalytische Oxidation von (Fettsäure)alkoholen unter Verwendung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ als Katalysator .....	190
4.1.2 Heterogenkatalytische Oxidation von (Fettsäure)alkoholen unter Verwendung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ als Katalysator .....	193
<b>4.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von Rutheniumnanopartikeln</b> .....	<b>198</b>
<b>4.3 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung rutheniumhaltiger Polyoxometallate</b>	<b>201</b>
<b>5 Experimenteller Teil</b> .....	<b>203</b>
<b>5.1 Arbeitstechniken</b> .....	<b>203</b>
<b>5.2 Analysemethoden</b> .....	<b>203</b>
5.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) .....	203
5.2.2 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) .....	204
5.2.3 Elementaranalyse.....	204
5.2.4 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	204
5.2.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	204
5.2.6 Stickstoffphysisorption .....	205
5.2.7 Gaschromatographie (GC) .....	205
<b>5.3 Synthesevorschriften</b> .....	<b>206</b>
5.3.1 Synthese von Silanprecursoren .....	206
5.3.2 Synthese von heterogenen Materialien .....	217
5.3.3 Synthese rutheniumhaltiger Polyoxometallate .....	257



5.3.4 Synthese von (Z)-Octadec-9-en-1-ol ( <b>82-a</b> ) .....	260
5.3.5 Katalytische Oxidation von Alkoholen .....	261
<b>6 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>271</b>
<b>7 Anhang.....</b>	<b>285</b>
7.1 Anhang zu Abschnitt 3.1.1.....	285
7.2 Anhang zu Abschnitt 3.1.2.....	292
7.3 Anhang zu Abschnitt 3.3 .....	297

# Abkürzungsverzeichnis

## Allgemeine Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
<b>A</b>	Fläche
<b>AC</b>	Aktivkohle
<b>bspw.</b>	beispielsweise
<b>ca.</b>	circa
<b>et al.</b>	lat. „et alii“ – und andere
<b>exp.</b>	experimentell
<b>i. d. R.</b>	in der Regel
<b>I<sub>s</sub></b>	interner Standard
<b>Lsgm.</b>	Lösungsmittel
<b>n. b.</b>	nicht bestimmt
<b>POM</b>	Polyoxometallat
<b>Ru</b>	Rutheniumnanopartikel
<b>RuCl<sub>3</sub></b>	RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>
<b>s.</b>	siehe
<b>S<sub>i</sub></b>	Responsefaktor
<b>Stammlsg.</b>	Stammlösung
<b>tert-</b>	tertiär
<b>th.</b>	theoretisch
<b>TM</b>	Trägermaterial
<b>Tr. Mi.</b>	Trockenmittel
<b>vgl.</b>	vergleiche
<b>X<sub>E</sub></b>	Umsatz
<b>Y<sub>p</sub></b>	Ausbeute
<b>z. B.</b>	zum Beispiel

## Infrarotspektroskopie

<b><math>\tilde{\nu}</math></b>	Wellenzahl
<b>m</b>	engl. „medium“ – mittelstark
<b>s</b>	engl. „strong“ – stark
<b>vs</b>	engl. „very strong“ – sehr stark
<b>w</b>	engl. „weak“ - schwach

## NMR-Spektroskopie

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
<b><math>\delta</math></b>	Chemische Verschiebung
<b>b</b>	engl. „broad“ - breit
<b>d</b>	Dublett
<b>Hz</b>	Hertz
<b>J</b>	Kopplungskonstante
<b>m</b>	Multiplet
<b>ppm</b>	engl. „parts per million“
<b>q</b>	Quartett
<b>s</b>	Singulett
<b>sept.</b>	Septett
<b>t</b>	Triplet

## Verbindungsverzeichnis

<b>Nr.</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Nr.</b>	<b>Verbindung</b>
1	Wasserstoffperoxid	29	Tetrabutylammoniumperruthenat
2-a	1-Octanol	30	Natriumbromat
2-b	1-Octanal	31	<i>n</i> -Tetrapropylammoniumhydroxid
3-a	1-Nonanol	32	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
4-a	1-Decanol	33	Chrom(IV)oxid
5-a	1-Tetradecanol	34-a	1-Nonen-3-ol
6-a	2-Methylundecanol	35-a	Geraniol
7-a	1-Hexanol	36-a	Carveol
8-a	1-Dodecanol	37-a	Testosteron
9-a	1-Hexadecanol	38	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
9-b	1-Hexadecanal	39	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
9-c	Palmitinsäure	40	$\text{Ru}(\text{acac})_3$
10-a	1-Octadecanol	41	$\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$
10-b	1-Octadecanal	42	Hexamethylphosphorsäuretriamid
11-a	1-Eicosanol	43	Ruthenium(II)komplex v. P. Weingart
11-b	1-Eicosanal	44	Trimethylamin- <i>N</i> -oxid
12	Enzym E.C.1.1.1.192	45	Pyridin- <i>N</i> -oxid
13	Enzym HLAD	46-a	1-Phenylethanol
14	Iodosobenzol	46-a	Acetophenon
15	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid	47-a	4-Chlorphenylethanol
16	Tetrabutylammoniumbromid	47-a	4-Chloracetophenon
17	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_3]\text{OAc}$	48-a	4-Methylphenylethanol
18	Natriumhypochlorid	48-a	4-Methylacetophenon
19	Ruthenium(III)chlorid	49-a	4-Methoxyphenylethanol
20	Rutheniumarsenid	49-b	4-Methoxyacetophenon
21	Rutheniumiridosmin	50-a	2-Naphtylethanol
22	Laurit	50-b	2-Naphtylacetophenon
23	Ruthenium(II)oxid	51-a	Benzylalkohol
24	21-Acetoxy-17 $\alpha$ -hydroxypregn-4-en-3,20-dion	52-a	Cyclohexanol
25	Shvo's Katalysator	52-b	Cyclohexanon
26	Rutheniumtetroxid	53-a	2-Hexanol
27	Perruthenat	53-b	2-Hexanon
28	Tetrapropylammoniumperruthenat	54	Quarz

<b>Nr.</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Nr.</b>	<b>Verbindung</b>
55	Zirkon	84-a	Cholesterol
56	Åkermanit	85-a	1,4-Butindiol
57	Beryll	86-a	Cycloocten
58	Enstatit	87-a	1,4-Butandiol
59	Tridymit	88-a	1,8-Octandiol
60	Cristobalit	89	(3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan
61	Coesit	90	(3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan
62	Stishovit	91	Diethylamin
63	Natriummetasilikat	92	Diisopropylamin
64	Kieselsäure	93	Di- <i>n</i> -octylamin
65	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en	94	<i>n</i> -Octylamin
66	Bis(2-chlorethyl)thioether	95	<i>tert</i> -Butylamin
67	Wolframatophosphorsäure	96	2-Amino-6-methylpyridin
68	Wolframatokieselsäure	97	<i>N</i> -Diethyl- <i>N'</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
69	Carbamidperoxid	98	<i>N</i> -Diisopropyl- <i>N'</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
70	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	99	<i>N</i> -Dioctyl- <i>N'</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
71	Trifluoressigsäure	100	<i>N</i> -Octyl- <i>N'</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
72-a	1-(2-Chlorphenyl)ethanol	101	<i>N</i> - <i>t</i> Butyl- <i>N'</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
72-b	2-Chloracetophenon	102	<i>N</i> -2-Amino-6-picolin- <i>N'</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
73-a	1-(2-Methylphenyl)ethanol	103	<i>N</i> -Diethyl- <i>N'</i> -(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff
73-a	2-Methylacetophenon	104	<i>N</i> -Diisopropyl- <i>N'</i> -(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff
74-a	Cyclopentanol	105	<i>N</i> -Dioctyl- <i>N'</i> -(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff
74-b	Cyclopentanon	106	<i>N</i> -Octyl- <i>N'</i> -(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff
75-a	Cyclooctanol	107	<i>N</i> - <i>t</i> Butyl- <i>N'</i> -(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff
75-b	Cyclooctanon	108	2-Aminopyridin
76-a	1,4-Cyclohexandiol	109	Trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silan
76-b	4-Hydroxycyclohexanon	110	Acetylchlorid
76-c	1,4-Cyclohexandion	111	Octanoylchlorid
77-a	3-Hexanol	112	Triethylamin
77-b	3-Hexanon	113	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[3-(trimethoxysilyl)propyl]acetamid auf SiO <sub>2</sub>
78	1,2-Ethandiol	114	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[3-(trimethoxysilyl)propyl]octylamid auf SiO <sub>2</sub>
79	1-(2-Hydroxyethoxy)-1-octanol	115	Triethylammoniumbromid
80	2-Heptyl-1,3-Dioxan	116	Hexamethyldisilazan
81-a	1,6-Hexandiol	117	Trimethylchlorsilan
82-a	( <i>Z</i> )-Octadec-9-en-1-ol	118	Phosphorpentoxid
82-b	( <i>Z</i> )-Octadec-9-en-1-on	119	Natriumborhydrid

<b>Nr.</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Nr.</b>	<b>Verbindung</b>
<b>120</b>	Dichloro( <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)-Dimer	<b>122</b>	Rutheniumhaltiges Polyoxometallat
<b>121</b>	Dibenzoruthenium(II)chlorid-Dimer	<b>123</b>	Hexadecyltrimethylammoniumbromid

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Geschichte der Katalyse - Zusammenfassung als Zeitstrahl. <sup>[2-10]</sup> .....	2
<b>Abbildung 2:</b>	Reaktionsgleichung des Haber-Bosch-Verfahrens zur Ammoniaksynthese. <sup>[9]</sup> .....	3
<b>Abbildung 3:</b>	Vereinfachte Darstellung der Fischer-Tropsch-Synthese. <sup>[9]</sup> .....	3
<b>Abbildung 4:</b>	Schematische Darstellung der potenziellen Energie (E) entlang der Reaktionskoordinaten bei der Reaktion zweier Teilchen A und B zu AB mit einem Katalysator (blau) bzw. ohne Katalysator (grün). <sup>[23]</sup> .....	4
<b>Abbildung 5:</b>	Übersicht über die verschiedenen Arten der Katalyse und die dazugehörigen Katalysatoren. <sup>[2,9,10,18,25,26]</sup> .....	5
<b>Abbildung 6:</b>	Hydrogenolyse von Estern zu Alkoholen. ....	7
<b>Abbildung 7:</b>	Auswahl möglicher Reaktivitäten von Aldehyden mit verschiedenen Stoffklassen. <sup>[54,55]</sup> .....	8
<b>Abbildung 8:</b>	Oxidation von Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) nach Nikishin et al. <sup>[63]</sup> .....	10
<b>Abbildung 9:</b>	Industrielle Verwendung von Ruthenium im Jahr 2016. Die verbrauchte Gesamtmenge an Ruthenium betrug 30 900 kg. <sup>[69]</sup> .....	11
<b>Abbildung 10:</b>	Oxidation von 21-Acetoxy-17 $\alpha$ -hydroxypregn-4-en-3,20-dion ( <b>24-a</b> ) durch Shvos's Katalysator ( <b>25</b> ) als Beispiel für eine mögliche Anwendungen von Rutheniumverbindungen in der organischen Synthese. <sup>[75,76]</sup> .....	12
<b>Abbildung 11:</b>	Etablierte Synthese von <b>TPAP</b> unter Verwendung von Natriumbromat ( <b>30</b> ), Rutheniumtrichlorid ( <b>19</b> ) und <i>n</i> -Tetrapropylammoniumhydroxid ( <b>31</b> ). <sup>[82]</sup> .....	13
<b>Abbildung 12:</b>	Mechanismus der Oxidation von Aldehyden über ein Aldehydhydrat als Zwischenstufe mit Chrom(VI)oxid ( <b>33</b> ) als Katalysator. <sup>[83,84]</sup> .....	14
<b>Abbildung 13:</b>	Reaktionsmechanismus der Griffith-Ley-Oxidation nach Zerk et al. unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel. <sup>[85]</sup> .....	14
<b>Abbildung 14:</b>	Auswahl der von Sharpless et al. untersuchten Substrate. Von links nach rechts: 1-Nonen-3-ol ( <b>34-a</b> ), Geraniol ( <b>35-a</b> ), Carveol ( <b>36-a</b> ) und Testosteron ( <b>37-a</b> ). <sup>[86]</sup> .....	15
<b>Abbildung 15:</b>	Ruthenium(II)bispirazolpyridinkomplex <b>43</b> . <sup>[87-89]</sup> .....	16
<b>Abbildung 16:</b>	Reaktionsbedingungen für die katalytische Oxidation von Alkoholen mit den Katalysatoren <b>19</b> und <b>43</b> nach P. Weingart. <sup>[87]</sup> .....	17
<b>Abbildung 17:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) nach P. Weingart bei Einsatz von trockenem TMAO (oben) und TMAO Dihydrat (unten). <sup>[87]</sup> .....	17
<b>Abbildung 18:</b>	Oxidation verschiedener Substrate ( <b>X-a</b> ) mit den Katalysatoren <b>19</b> und <b>43</b> nach P. Weingart. Die Abbildung zeigt die entstehenden Reaktionsprodukte ( <b>X-b</b> ). Eingesetzte Substrate von links nach rechts: 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), 4-Chlorphenylethanol ( <b>47-a</b> ), 4-Methylphenylethanol ( <b>48-a</b> ), 4-Methoxyphenylethanol ( <b>49-a</b> ), 2-Naphtylethanol ( <b>50-a</b> ), Benzylalkohol ( <b>51-a</b> ), Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ), 2-Hexanol ( <b>53-a</b> ) und 1-Octanol ( <b>2-a</b> ). <sup>[87]</sup> .....	18
<b>Abbildung 19:</b>	Synthese eines heterogenen Katalysators ( $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$ ) durch Immobilisierung von DMF und $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ( <b>19</b> ) auf getrocknetem Kieselgel. <sup>[92]</sup> .....	19

<b>Abbildung 20:</b>	Strukturmodelle der Anionen verschiedener Silikatklassen: I - Inselsilikate, II - Gruppensilikate, III - Ringsilikate (hier 6-Ringsilikate), IV – Kettensilikate, V – Doppelkettensilikate und VI – Schichtsilikate. <sup>[67,96]</sup> .....	20
<b>Abbildung 21:</b>	Umwandlung verschiedener Siliziumdioxidmodifikationen ineinander abhängig von der Temperatur. <sup>[96,99]</sup> .....	21
<b>Abbildung 22:</b>	Schematische Darstellung der Herstellung von Kieselsäure ( <b>64</b> ) aus Wassergläsern (hier Natriummetasilikat ( <b>63</b> )) unter Einfluss von Schwefelsäure, sowie die anschließende Autokondensation zu Kieselgel ( <b>SiO<sub>2</sub></b> ). <sup>[10,102,105,106]</sup> .....	22
<b>Abbildung 23:</b>	Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche von Kieselgelpartikeln. I: Siloxangruppen, II: Silanolgruppen. <sup>[10]</sup> .....	23
<b>Abbildung 24:</b>	Postgrafting von Organosilanverbindungen auf Silikamaterialien. <sup>[107,108]</sup> .....	23
<b>Abbildung 25:</b>	Mit Hilfe von Postgrafting synthetisierter heterogener Katalysator <b>SiO<sub>2</sub>-TBD</b> , sowie der mittels Postgrafting immobilisierte Mangan(II)schiffbasekomplex <b>SiO<sub>2</sub>-Mn</b> . <sup>[108,110,111]</sup> .....	24
<b>Abbildung 26:</b>	Regulation der Anzahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche von Kieselgel durch Kalzinierung bzw. Rehydrierung sowie die Lage der spezifischen IR-Banden. <sup>[114]</sup> .....	24
<b>Abbildung 27:</b>	Vorteile der Verwendung von Silikamaterialien als Katalysatorträgermaterial. <sup>[128]</sup> .....	25
<b>Abbildung 28:</b>	Summenformeln von Iso- und Heteropolyanionen. ....	26
<b>Abbildung 29:</b>	Struktur des Kegginanions der Wolframatophosphorsäure (H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ], <b>67</b> ). <sup>[136]</sup> Sauerstoff: rot, Wolfram: grau, Phosphor: violett. ....	27
<b>Abbildung 30:</b>	Keggin Defektstruktur ( <b>ML-68</b> ) des Anions der Wolframatokieselsäure ( <b>68</b> ) mit der Summenformel [SiW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>8-</sup> . <sup>[139]</sup> Sauerstoff: rot, Wolfram: grau, Phosphor: violett. ....	27
<b>Abbildung 31:</b>	Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Oxidationsreaktion von Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen. ....	29
<b>Abbildung 32:</b>	Katalytische Oxidation von sekundären und primären Alkoholen mit einem <b>TBHP</b> - und einem <b>TMAO</b> -basierten Oxidationssystem unter Verwendung von RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ( <b>19</b> ). ....	31
<b>Abbildung 33:</b>	Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch Bildung von Peroxocarbonsäuren. <sup>[153]</sup> .....	32
<b>Abbildung 34:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF <sup>(I)</sup> oder Wasser <sup>(II)</sup> , TBHP (2 Äq. in Decan <sup>(I)</sup> oder Wasser <sup>(II)</sup> ), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), 60 °C. ....	34
<b>Abbildung 35:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (2 Äq. in Wasser), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), Temperatur wie angegeben. ....	39
<b>Abbildung 36:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) mit verschiedenen <b>TBHP</b> -Mengen. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (Menge wie angegeben), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), RT. ....	40

- Abbildung 37:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei zeitlich versetzter Zugabe von **TBHP**. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (3 Äq., 2 Äq. direkt zu Beginn, 1 Äq. zum angegebenen Zeitpunkt), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (1 mL, 1:1), RT. .... 42
- Abbildung 38:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei kontinuierlicher Zugabe von **TBHP**. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (2 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT. .... 44
- Abbildung 39:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**). Vergleich der Effekte der verschiedenen **TBHP**-Zugabemöglichkeiten bei sonst identischen Konditionen. .... 45
- Abbildung 40:** Umweltfreundliches System zur Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**)... 46
- Abbildung 41:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**)..... 46
- Abbildung 42:** Oxidation verschiedener Phenylethanol-derivate (**46-a**, **47-a**, **48-a**, **49-a**, **72-a**, **73-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**46-b**, **47-b**, **48-b**, **49-b**, **72-b**, **73-b**). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT. .... 48
- Abbildung 43:** Katalytische Oxidation von 2-Naphtylethanol (**50-a**). .... 49
- Abbildung 44:** Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol (**74-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**)..... 50
- Abbildung 45:** Veränderung der C-C-C-Bindungswinkel bei Oxidation von Cyclopentanol (**74-a**) und Cyclohexanol (**52-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen **74-b** und **52-b**. Bindungswinkel bestimmt aus literaturbekannten, experimentellen Kristallstrukturdaten mit Hilfe des Programms „Diamond View“.<sup>[159–162]</sup> ..... 51
- Abbildung 46:** Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol (**74-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**74-b**, **52-b** und **75-b**). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT. .... 52
- Abbildung 47:** Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) zu 4-Hydroxycyclohexanon (**76-b**) und 1,4-Cyclohexandion (**76-c**)..... 53
- Abbildung 48:** Exemplarische Zuordnung der Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der katalytischen Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) anhand einer konzentrierten Probe. *Cis*-Isomer von 1,4-Cyclohexandiol (*cis* **76-a**): rot; *trans*-Isomer von 1,4-Cyclohexandiol (*trans* **76-a**): magenta; 4-Hydroxycyclohexanon (**76-b**): blau und 1,4-Cyclohexandion (**76-c**): schwarz. Lösungsmittel:  $\text{D}_2\text{O}$ ..... 53
- Abbildung 49:** Oxidation von 2-Hexanol (**53-a**) und 3-Hexanol (**77-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen **53-b** und **77-b**. .... 55
- Abbildung 50:** Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) zu 1-Octanal (**2-b**)..... 56



<b>Abbildung 51:</b>	FID-Diagramme der Oxidation von 1-Octanol ( <b>2-a</b> , blau) zu 1-Octanal ( <b>2-b</b> , rot). Links: FID-Diagramm einer Probe nach 1. (links) und nach 24 h (rechts). Der interne Standard Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) wurde zur besseren Übersicht schwarz markiert. ....	58
<b>Abbildung 52:</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum einer konzentrierten Probe der Oxidation von 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) zu 1-Octanal ( <b>2-b</b> ) nach einer Reaktionszeit von 4 h. Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	58
<b>Abbildung 53:</b>	1-(2-Hydroxyethoxy)-1-octanol ( <b>79</b> ) und 2-Heptyl-1,3-dioxolan ( <b>80</b> ) als mögliche Produkte einer Reaktion von 1-Octanal ( <b>2-b</b> ) mit 1,2-Ethandiol ( <b>78</b> ).....	60
<b>Abbildung 54:</b>	Übersicht über die mit Hilfe des in Kapitel 3.1.1.1.1 entwickelten Oxidationssystems erhaltenen Oxidationsprodukte. Ausbeuten nach 5 h (blau) und 24 h (rot). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), (Wasser)/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL), RT. ....	61
<b>Abbildung 55:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) nach P. Weingart. ....	62
<b>Abbildung 56:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) bei zeitversetzter Zugabe von <b>TMAO</b> im Vergleich mit der Zugabe der Gesamtmenge des Oxidationsmittels zu Reaktionsbeginn. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF, TMAO (Menge und Zeitpunkt wie angegeben), DMF (trocken, 1 mL), RT, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	71
<b>Abbildung 57:</b>	Umsätze (links) und Ausbeuten (rechts) der Oxidation der Fettsäurealkohole <b>9-a</b> , <b>10-a</b> und <b>82-a</b> . ....	72
<b>Abbildung 58:</b>	Synthese eines heterogenen Katalysators ( <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> ) durch Immobilisierung von DMF und RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ( <b>19</b> ) auf getrocknetem Kieselgel. <sup>[92]</sup> .....	73
<b>Abbildung 59:</b>	Synthese von Silanprecursoren mit variablen Harnstofffunktionalitäten und Postgrafting der Silanprecursoren. <sup>[107,165]</sup> .....	74
<b>Abbildung 60:</b>	Synthese der Silanprecursoren <b>97 - 100</b> und <b>103 - 106</b> in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al. <sup>[165]</sup> .....	76
<b>Abbildung 61:</b>	Synthese und <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Verbindung <b>97</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	77
<b>Abbildung 62:</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Verbindung <b>97</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	77
<b>Abbildung 63:</b>	Synthese und <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Verbindung <b>98</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	78
<b>Abbildung 64:</b>	Darstellung möglicher mesomerer Grenzstrukturen von Verbindung <b>97</b> (links) und Verbindung <b>98</b> (rechts).....	79
<b>Abbildung 65:</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Verbindung <b>98</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	79
<b>Abbildung 66:</b>	Synthese und <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Verbindung <b>99</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	80
<b>Abbildung 67:</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Verbindung <b>98</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	80
<b>Abbildung 68:</b>	Synthese und <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Verbindung <b>100</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	81
<b>Abbildung 69:</b>	Synthese und <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Verbindung <b>101</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	82
<b>Abbildung 70:</b>	Konjugation von Harnstoffderivaten auf Basis von Tautomerie. <sup>[168]</sup> .....	83
<b>Abbildung 71:</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Verbindung <b>101</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	83

<b>Abbildung 72:</b>	$^1\text{H}$ -NMR des Rohproduktes der Synthese von Silanprecursor <b>102</b> . Gewünschtes Zielprodukt <b>102</b> : blau, Edukt Verbindung <b>89</b> : schwarz, Edukt Verbindung <b>96</b> : rot. Lösungsmittel: $\text{CDCl}_3$ .....	84
<b>Abbildung 73:</b>	Synthese und $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>102</b> . Lösungsmittel: $\text{CDCl}_3$ .....	85
<b>Abbildung 74:</b>	Mesomere Grenzstrukturen von Pyridin. ....	85
<b>Abbildung 75:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>102</b> . Lösungsmittel: $\text{CDCl}_3$ . ....	86
<b>Abbildung 76:</b>	Postgrafting der Silanprecursoren <b>97</b> - <b>107</b> nach Asefa et al. <sup>[107]</sup> .....	88
<b>Abbildung 77:</b>	Infrarotspektrum (KBr) von <b>SiO<sub>2</sub>-97</b> .....	90
<b>Abbildung 78:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR von Verbindung <b>97</b> (oben) und $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Material <b>SiO<sub>2</sub>-97</b> (unten). Lösungsmittel (Verbindung <b>97</b> , oben): $\text{CDCl}_3$ .....	93
<b>Abbildung 79:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>98</b> (oben) und $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Material <b>SiO<sub>2</sub>-98</b> (unten). Lösungsmittel ( <b>98</b> , oben): $\text{CDCl}_3$ . ....	94
<b>Abbildung 80:</b>	Einteilung von Siliziumzentren in Q- und T-Gruppen abhängig von ihrer chemischen Umgebung (oben) und $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Material <b>SiO<sub>2</sub>-98</b> (unten). <sup>[173,175,176]</sup> .....	95
<b>Abbildung 81:</b>	Synthese von amidfunktionalisierten Trägermaterialien durch Grafting von Trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silan ( <b>109</b> ) auf Kieselgel und anschließende Modifikation von <b>SiO<sub>2</sub>-109</b> mit Säurechloriden.....	97
<b>Abbildung 82:</b>	Synthese und $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-109</b> . ....	98
<b>Abbildung 83:</b>	$^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-109</b> .....	99
<b>Abbildung 84:</b>	Synthese der amidfunktionalisierten Trägermaterialien <b>SiO<sub>2</sub>-113</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-114</b> ausgehend von <b>SiO<sub>2</sub>-109</b> in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Wan et al. <sup>[179]</sup> .....	99
<b>Abbildung 85:</b>	Infrarotspektren (KBr) von <b>SiO<sub>2</sub>-109</b> (oben), <b>SiO<sub>2</sub>-113</b> (unten links) und <b>SiO<sub>2</sub>-114</b> (unten rechts) mit markierter Carbonylbande der Amidfunktion (rot).....	101
<b>Abbildung 86:</b>	$^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von <b>SiO<sub>2</sub>-113</b> (oben) und <b>SiO<sub>2</sub>-114</b> (unten). ....	102
<b>Abbildung 87:</b>	Immobilisierung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ( <b>19</b> ) auf verschiedenen harnstofffunktionalisierten Trägermaterialien.....	104
<b>Abbildung 88:</b>	Synthese von Katalysator <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> nach einer Versuchsvorschrift von V. Neugum. <sup>[92]</sup> .....	105
<b>Abbildung 89:</b>	$^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von <b>SiO<sub>2</sub>-97</b> (oben) und <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b> (unten).....	108
<b>Abbildung 90:</b>	Infrarotspektrum (KBr) von <b>SiO<sub>2</sub>-97</b> (rot) und <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b> (schwarz). ....	109
<b>Abbildung 91:</b>	Heterogenkatalytische Oxidation von <b>9-a</b> unter bisher undefinierten Reaktionsbedingungen.110	
<b>Abbildung 92:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b> – <b>SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub></b> und <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> bei 80 °C (links) und 100 °C (rechts). Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	113
<b>Abbildung 93:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> - <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6</b> . Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	117
<b>Abbildung 94:</b>	Synthese der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> - <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> . ....	118

- Abbildung 95:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) mit Katalysator **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und variabler Zeit zwischen Katalysatoreinwaage und Verschluss des Reaktionsgefäßes. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6, 0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre. .... 123
- Abbildung 96:** Schematische Darstellung der Adsorption von Wassermolekülen auf harnstofffunktionalisierten Silikaoberflächen mit stark hydrophoben (links) und weniger stark hydrophoben (rechts) Substituenten. .... 125
- Abbildung 97:** Desaktivierung von Silanolgruppen durch Austausch der Hydroxygruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten unter Verwendung von Hexamethyldisilazan (**116**) bzw. Trimethylchlorsilan (**117**). .... 127
- Abbildung 98:** Vergleich der <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-102** (oben) und **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}** (oben). .... 130
- Abbildung 99:** Vergleich der <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-102** (oben) und **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}** (oben). .... 131
- Abbildung 100:** Prozentuale Massenzunahme von Proben (ca. 200 mg) der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** an Umgebungsluft. .... 135
- Abbildung 101:** Schematische Darstellung der Synthese von heterogenen Katalysatoren mit einem **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 1.6 mg pro Gramm. Als Trägermaterialien fungieren harnstofffunktionalisierte Materialien mit deaktivierten Silanolgruppen (**SiO<sub>2</sub>-X-{OH-Y}** Materialien, unten), sowie nicht modifizierte **SiO<sub>2</sub>-X** Materialien (oben). .... 137
- Abbildung 102:** Schematische Darstellung einer möglichen Koordination eines Ruthenium(III)zentrums durch die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Material **SiO<sub>2</sub>-102**. .... 139
- Abbildung 103:** Katalytische Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**). Vergleich der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (oben links), **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (unten links), **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (oben rechts), sowie **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (unten rechts). Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre. .... 140
- Abbildung 104:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**). Vergleich der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (oben links), **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (unten links), **SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (oben rechts), sowie **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (unten rechts). Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre. .... 142
- Abbildung 105:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (oben links), **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (mittig links), **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-**

1.6 (unten links), <b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> (oben rechts), <b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> (mittig rechts) und <b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> (unten rechts). Vergleich verschiedener Katalysatortrocknungsmethoden: Trocknung im Vakuum bei 120 °C (schwarz), Trocknung im Vakuum und anschließende Lagerung über H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (rot), Trocknung im Vakuum und anschließende Lagerung über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <b>118</b> ). Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	145
<b>Abbildung 106:</b> Durch Rutheniumnanopartikel ( <b>Ru</b> ) katalysierte Oxidation von Alkoholen. ....	148
<b>Abbildung 107:</b> Synthese von Rutheniumnanopartikeln ( <b>Ru</b> ) auf heterogenen Trägermaterialien durch Reduktion von RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ( <b>19</b> ) mit Natriumborhydrid ( <b>119</b> ). <sup>[190]</sup> .....	149
<b>Abbildung 108:</b> Vergleich der Infrarotspektren von <b>SiO<sub>2</sub>-99</b> (links) und <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (rechts). ....	152
<b>Abbildung 109:</b> <sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR-Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> . ....	153
<b>Abbildung 110:</b> Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) mit den Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (links) und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (rechts) unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (3 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	156
<b>Abbildung 111:</b> Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) mit den Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (links) und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (rechts) unter Verwendung von Heptan (oben) und Octan (unten) als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (3 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	157
<b>Abbildung 112:</b> Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) mit den Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (schwarz) und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (rot). Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	158
<b>Abbildung 113:</b> Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) mit den Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (links) und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (rechts) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Vergleich zwischen dem Einsatz der Katalysatoren mit (rot) und ohne (schwarz) vorheriger Trocknung bei 120 °C im Vakuum. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	160
<b>Abbildung 114:</b> Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclooctanol ( <b>75-a</b> ), 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) und 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (links) und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (rechts) bei 100 °C. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	163
<b>Abbildung 115:</b> Synthese von Rutheniumnanopartikeln ( <b>Ru</b> ) auf Aktivkohle ( <b>AC</b> ) in Anlehnung an Liu et al.. <sup>[190]</sup> .....	165
<b>Abbildung 116:</b> Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) mit den Katalysatoren <b>AC-Ru-25.6</b> (links) und <b>AC-Ru-132.4</b> (rechts) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Vergleich zwischen dem Einsatz der Katalysatoren mit (rot) und ohne (schwarz) vorheriger	

	Trocknung bei 120 °C im Vakuum. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	169
<b>Abbildung 117:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclooctanol ( <b>75-a</b> ), 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) und 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) unter Verwendung der getrockneten Katalysatoren <b>AC-Ru-25.6</b> (oben links), <b>AC-Ru-132.4</b> (oben rechts), <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (unten links) und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (unten rechts) bei 100 °C. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	171
<b>Abbildung 118:</b>	Oxidation von Alkoholen mit rutheniumhaltigen Polyoxometallaten. ....	172
<b>Abbildung 119:</b>	Synthese des Monolacunarypolyoxyometallats der Wolframatophosphorsäure ( <b>ML-67</b> ) aus Wolframatophosphorsäure ( <b>67</b> ) nach Matsuda et al. <sup>[209]</sup> .....	173
<b>Abbildung 120:</b>	<sup>31</sup> P-NMR-Spektrum von <b>ML-67</b> . Lösungsmittel: D <sub>2</sub> O. ....	173
<b>Abbildung 121:</b>	Synthese des rutheniumhaltigen Polyoxometallats <b>122</b> nach einer Versuchsvorschrift von Sadakane et al. durch Umsatz von <b>ML-67</b> mit Dichloro( <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)-Dimer ( <b>120</b> ). <sup>[146]</sup> .....	174
<b>Abbildung 122:</b>	Rutheniumhaltiges Polyoxometallat <b>122</b> als Hexadecyltrimethylammoniumsalz.....	174
<b>Abbildung 123:</b>	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Verbindung <b>122</b> . Lösungsmittel: DMSO-d <sub>6</sub> . ....	175
<b>Abbildung 124:</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Verbindung <b>122</b> . Lösungsmittel: DMSO-d <sub>6</sub> . ....	176
<b>Abbildung 125:</b>	Temperaturabhängige <sup>31</sup> P-NMR-Spektren von Verbindung <b>122</b> bei 22 °C (oben), 50 °C (Mitte) und 100 °C (unten). Lösungsmittel: DMSO-d <sub>6</sub> .....	177
<b>Abbildung 126:</b>	Infrarotspektrum (KBr) von Verbindung <b>122</b> . ....	178
<b>Abbildung 127:</b>	Oxidation von Cyclohexanon ( <b>52-a</b> ) unter Verwendung von Verbindung <b>122</b> als Katalysator. Vergleich verschiedener Oxidationsmittelmengen und Lösungsmittelvolumina. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (in Wasser, Menge wie angegeben), <sup>t</sup> BuOH (Menge wie angegeben), RT. ....	181
<b>Abbildung 128:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) unter Verwendung von Verbindung <b>122</b> als Katalysator. Variation des Zeitpunktes und der Art der <b>TBHP</b> -Zugabe. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol bzw. 3 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (Menge und Zeitpunkt wie angegeben, kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), <sup>t</sup> BuOH (1 mL bzw. 3 mL), RT.....	184
<b>Abbildung 129:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) und 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) unter Einsatz von Verbindung <b>122</b> als Katalysator. Variation der Katalysatormenge und des Lösungsmittels. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	187
<b>Abbildung 130:</b>	Vergleich der Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> , links) und Cyclohexanol ( <b>52-a</b> , rechts) unter Verwendung von 0.5 mol-% RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ( <b>19</b> ) und unter Einsatz von 0.5 mol-% <b>122</b> . Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lsgm. wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. <sup>[181]</sup> .....	188
<b>Abbildung 131:</b>	Übersicht der mit Hilfe des <b>TBHP</b> basierten Oxidationssystems erhaltenen Oxidationsprodukte. Ausbeuten nach 5 h (blau) und 24 h (rot). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol),	

	RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), (Wasser)/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL), RT.....	191
<b>Abbildung 132:</b>	Übersicht der Oxidationsprodukte bei Verwendung von RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ( <b>19</b> ) als Katalysator und Aceton als Lösungsmittel. Ausbeuten nach 30 min (blau) und nach 24 h (rot). Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Aceton (1 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. <sup>[181]</sup> .....	192
<b>Abbildung 133:</b>	Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silanprecursoren <b>97 – 107</b> . .....	193
<b>Abbildung 134:</b>	Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Kieselgelderivate mit Amidstrukturmotiv.....	194
<b>Abbildung 135:</b>	Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Kieselgelderivate mit deaktivierten Silanolgruppen. ..	196
<b>Abbildung 136:</b>	Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte <b>SiO<sub>2</sub>-Ru</b> -Katalysatoren. ....	198
<b>Abbildung 137:</b>	Übersicht der erhaltenen Oxidationsprodukte bei Verwendung von immobilisierten Rutheniumnanopartikeln ( <b>Ru</b> ) als Katalysatoren. Ausbeuten bei Einsatz der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> (blau) und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (rot) nach 3 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan(1 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	199
<b>Abbildung 138:</b>	Übersicht der Oxidationsprodukte bei Verwendung von auf Aktivkohle ( <b>AC</b> ) bzw. auf Kieselgel ( <b>SiO<sub>2</sub></b> ) immobilisierten Rutheniumnanopartikel ( <b>Ru</b> ) als Katalysatoren. Ausbeuten bei Einsatz der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> (blau) und <b>AC-Ru-25.6</b> (rot) nach 3 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (1 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	201
<b>Abbildung 139:</b>	FID-Diagramme der Oxidation von 1-Octanol ( <b>2-a</b> , blau) zu 1-Octanal ( <b>2-b</b> , rot) bei 0 °C. Links: FID-Diagramm einer Probe nach 1 h. (links) und nach 24 h (rechts). Der interne Standard Cyclohexanon (52-b) wurde zur besseren Übersicht schwarz markiert. ....	291
<b>Abbildung 140:</b>	<sup>13</sup> C-NMR von Verbindung <b>100</b> . Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> . ....	292
<b>Abbildung 141:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-99</b> . ....	292
<b>Abbildung 142:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-100</b> . ....	292
<b>Abbildung 143:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-101</b> . ....	293
<b>Abbildung 144:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-102</b> . ....	293
<b>Abbildung 145:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-103</b> . ....	293
<b>Abbildung 146:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-104</b> . ....	294
<b>Abbildung 147:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-105</b> . ....	294
<b>Abbildung 148:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-106</b> . ....	294
<b>Abbildung 149:</b>	<sup>13</sup> C-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-107</b> . ....	295
<b>Abbildung 150:</b>	<sup>29</sup> Si-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-113</b> . ....	295
<b>Abbildung 151:</b>	<sup>29</sup> Si-CP-MAS-NMR Spektrum von <b>SiO<sub>2</sub>-114</b> . ....	295
<b>Abbildung 152:</b>	Infrarotspektrum (KBr) von <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> . ....	296
<b>Abbildung 153:</b>	Thermogravimetrische Analyse von <b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> . ....	296
<b>Abbildung 154:</b>	Thermogravimetrische Analyse von <b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> . ....	296

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Preise für Fettsäurealkohole und die korrespondierenden Aldehyde. Reinheit > 98 %. Preise entnommen: Homepage Merck am 27.09.2022. <sup>[56]</sup> .....	9
<b>Tabelle 2:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) unter Verwendung von <b>TMAO</b> , Carbamidperoxid ( <b>69</b> ) und <b>TBHP</b> (5 – 6 M in Decan). Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF, Oxidationsmittel (2 Äq), DMF (1 mL), 60 °C.....	32
<b>Tabelle 3:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF <sup>(I)</sup> oder Wasser <sup>(II)</sup> , TBHP (2 Äq. in Decan <sup>(I)</sup> oder Wasser <sup>(II)</sup> ), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), 60 °C.....	33
<b>Tabelle 4:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) unter Einfluss verschiedener Säuren. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (2 Äq. in Wasser), Additiv wie angegeben (10 mol-%), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), 60 °C.....	35
<b>Tabelle 5:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) unter Zugabe variabler Mengen <i>p</i> -Toluolsulfonsäure ( <b>70</b> ). Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (2 Äq. in Wasser), <i>p</i> -Toluolsulfonsäure (Menge wie angegeben), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), 60 °C.....	36
<b>Tabelle 6:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) bei variabler Reihenfolge der Zugabe der Reaktionskomponenten <b>52-a</b> , <b>TBHP</b> und $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ . ( <b>19</b> ) Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (2 Äq. in Wasser), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), 60 °C.....	37
<b>Tabelle 7:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (2 Äq. in Wasser), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), Temperatur wie angegeben.....	38
<b>Tabelle 8:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) mit verschiedenen <b>TBHP</b> Mengen. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (Menge wie angegeben), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), RT.....	40
<b>Tabelle 9:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) bei zeitlich versetzter Zugabe von <b>TBHP</b> . Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (3 Äq., 2 Äq. direkt zu Beginn, 1 Äq. zum angegebenen Zeitpunkt), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), RT.....	41
<b>Tabelle 10:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) bei Zugabe von variablen Mengen zusätzlichem <b>TBHP</b> nach 2 h. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$	

	(0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (2 Äq. direkt zu Beginn, Menge wie angegeben nach 2 h), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), RT. ....	42
<b>Tabelle 11:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) unter Verwendung von 2 bzw. 3 Äq. <b>TBHP</b> , wobei ein Teil zu Beginn und ein Teil nach 2 h Reaktionszeit zugesetzt wird. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (Menge und Zeitpunkt wie angegeben), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL, 1:1), RT. ....	43
<b>Tabelle 12:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) bei kontinuierlicher Zugabe von <b>TBHP</b> . Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (Menge wie angegeben, kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. ....	45
<b>Tabelle 13:</b>	Oxidation verschiedener 1-Phenylethanol-derivate ( <b>46-a</b> , <b>47-a</b> , <b>48-a</b> , <b>49-a</b> , <b>72-a</b> , <b>73-a</b> ) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen ( <b>46-b</b> , <b>47-b</b> , <b>48-b</b> , <b>49-b</b> , <b>72-b</b> , <b>73-b</b> ). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. ....	47
<b>Tabelle 14:</b>	Oxidation von 2-Naphtylethanol ( <b>50-a</b> ) zu 2-Naphtylacetophenon ( <b>50-b</b> ). Reaktionsbedingungen: 2-Naphtylethanol (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. ....	49
<b>Tabelle 15:</b>	Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol ( <b>74-a</b> ), Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) und Cyclooctanol ( <b>75-a</b> ) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen ( <b>74-b</b> , <b>52-b</b> und <b>75-b</b> ). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. ....	50
<b>Tabelle 16:</b>	Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol ( <b>76-a</b> ) zu 4-Hydroxycyclohexanon ( <b>76-b</b> ) und 1,4-Cyclohexandion ( <b>76-c</b> ) unter verschiedenen Konditionen. Reaktionsbedingungen: 1,4-Cyclohexandiol (1 mmol <sup>(I)</sup> bzw. 3 mmol <sup>(II)</sup> ), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (Menge wie angegeben) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (Menge wie angegeben, portionsweise Zugabe zu Beginn und nach 2 h <sup>(I)</sup> bzw. kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1(III)</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (1 mL <sup>(I)</sup> bzw. 3 mL <sup>(II)</sup> , 1:1), Temperatur wie angegeben. ....	54
<b>Tabelle 17:</b>	Oxidation von 2-Hexanol ( <b>53-a</b> ) und 3-Hexanol ( <b>77-a</b> ) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen <b>53-b</b> und <b>77-b</b> . Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. ....	56
<b>Tabelle 18:</b>	Oxidation von 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) zu 1-Octanal ( <b>2-b</b> ). Reaktionsbedingungen: 1-Octanol (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Cyclohexanon (100 µL) als interner Standard, <sup>t</sup> BuOH (3 mL), RT. ....	57
<b>Tabelle 19:</b>	Oxidation von 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) zu 1-Octanal ( <b>2-b</b> ) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: 1-Octanol (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Cyclohexanon (100 µL) als interner Standard, <sup>t</sup> BuOH (3 mL), Temperatur wie angegeben. ....	59



<b>Tabelle 20:</b>	Oxidation von 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) bei Zusatz von 1,2-Ethandiol ( <b>78</b> ). Reaktionsbedingungen: 1-Octanol (3 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Cyclohexanon (100 $\mu\text{L}$ ) als interner Standard, 1,2-Ethandiol (Menge wie angegeben), $t\text{BuOH}$ (3 mL), RT.....	60
<b>Tabelle 21:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) bei zeitversetzter Zugabe von <b>TMAO</b> . Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF, TMAO (Menge und Zeitpunkt wie angegeben), DMF (trocken, 1 mL), RT, $\text{N}_2$ -Atmosphäre. ....	70
<b>Tabelle 22:</b>	Auflistung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten harnstoffbasierten Silanprecursoren, deren Struktur und Nummer, sowie die zur Synthese verwendeten Edukte.	75
<b>Tabelle 23:</b>	Übersicht der durch Postgrafting von <b>97 - 107</b> erhaltenen harnstofffunktionalisierten Trägermaterialien, sowie deren Struktur und Bezeichnung. ....	87
<b>Tabelle 24:</b>	Durch Elementaranalyse erhaltene Kohlenstoff- und Stickstoffwerte der Materialien <b>SiO<sub>2</sub>-97 - SiO<sub>2</sub>-107</b> , sowie die sich aus den Werten ergebenden C:N-Verhältnisse und Beladungen.....	89
<b>Tabelle 25:</b>	Lage der Amid-I- bzw. Amid-II-Bande in den synthetisierten Materialien <b>SiO<sub>2</sub>-97 - SiO<sub>2</sub>-107</b> . ...	92
<b>Tabelle 26:</b>	Mit Hilfe von Stickstoffphysisorption bestimmte spezifische Oberflächen der Materialien <b>SiO<sub>2</sub>-97 - SiO<sub>2</sub>-107</b> . ....	96
<b>Tabelle 27:</b>	Durch Elementaranalyse erhaltene Kohlenstoff- und Stickstoffwerte der Materialien <b>SiO<sub>2</sub>-109, SiO<sub>2</sub>-113 und SiO<sub>2</sub>-114</b> , sowie die sich aus den Werten ergebenden C:N-Verhältnisse und Beladungen. ....	100
<b>Tabelle 28:</b>	Übersicht der durch Beladung von <b>SiO<sub>2</sub>-97 – SiO<sub>2</sub>-101 und SiO<sub>2</sub></b> mit $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ( <b>19</b> ) erhaltenen Katalysatoren, deren Struktur und Bezeichnung, sowie das zur Herstellung eingesetzte <b>19</b> -zu-Trägermaterial- Verhältnis.....	106
<b>Tabelle 29:</b>	Vergleich der Elementaranalysen der Trägermaterialien <b>SiO<sub>2</sub>-97 - SiO<sub>2</sub>-101 und SiO<sub>2</sub></b> mit den Elementaranalysen der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> , sowie mittels Atomadsorptionsspektroskopie bestimmte Rutheniumgehalte der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> . ....	107
<b>Tabelle 30:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung von <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b> bei verschiedenen Temperaturen und <b>TMAO</b> Mengen. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b> (0.5 mol-%), TMAO (Menge wie angegeben), Heptan (3 mL), T wie angegeben, $\text{N}_2$ -Atmosphäre. ....	111
<b>Tabelle 31:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> bei 80 und 100 °C. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), T wie angegeben, $\text{N}_2$ -Atmosphäre. ....	112
<b>Tabelle 32:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN</b> . Reaktionsbedingungen: 1-	

	Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	114
<b>Tabelle 33:</b>	Auflistung der nach einer Vorschrift von V. Neugum hergestellten <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b> Katalysatoren mit variablem Rutheniumgehalt, deren Bezeichnung, die eingesetzte DMF-Menge, sowie das <b>19:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis</b> . <sup>[92]</sup> .....	116
<b>Tabelle 34:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> - <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN</b> . Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	117
<b>Tabelle 35:</b>	Elementaranalysen der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> mit einem <b>19</b> -zu-Trägermaterial-Verhältnis (TM) von 1.6 mg pro Gramm im Vergleich mit den in Abschnitt 3.1.2.1.3 hergestellten Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub></b> und <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b> . ....	119
<b>Tabelle 36:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> - <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> im Vergleich zum Einsatz von <b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b> – <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b> als Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), T wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	120
<b>Tabelle 37:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> unter Zusatz von externen Trocknungsmitteln. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Trocknungsmittel wie angegeben, Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	121
<b>Tabelle 38:</b>	Prozentuale Massenveränderung einer Probe (ca. 200 mg) der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> an Umgebungsluft. ....	124
<b>Tabelle 39:</b>	Übersicht der durch Desaktivierung der Silanolgruppen erhaltenen Trägermaterialien. ....	128
<b>Tabelle 40:</b>	Elementaranalysen und C:N-Verhältnisse der Trägermaterialien mit desaktivierten Silanolgruppen (rechts) im Vergleich mit den Elementaranalysen, Beladungen und C:N-Verhältnissen der eingesetzten Grundmaterialien (links). ....	128
<b>Tabelle 41:</b>	Übersicht über die im Rahmen dieses Kapitels hergestellten Katalysatoren, die verwendeten Bezeichnungen, sowie die postulierten Trägermaterialstrukturen. ....	132
<b>Tabelle 42:</b>	Elementaranalysen der in Tabelle 41 gelisteten Katalysatoren im Vergleich zu den Elementaranalysen der verwendeten Trägermaterialien. ....	133
<b>Tabelle 43:</b>	Prozentuale Massenveränderung einer Probe (ca. 200 mg) der in Tabelle 41 gelisteten Katalysatoren an Umgebungsluft. ....	134
<b>Tabelle 44:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) zu 1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> - <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> im Vergleich zum Einsatz von <b>SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> als Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	138

<b>Tabelle 45:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> im Vergleich zum Einsatz von <b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> als Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	141
<b>Tabelle 46:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) unter Verwendung der für 4 Tage über Schwefelsäure (I) oder Phosphorpentoxid (II) als Trockenmittel (Tr.Mi.) getrockneten Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	144
<b>Tabelle 47:</b>	Oxidation von 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) unter Verwendung von Katalysator <b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> und unter Zusatz von Natriumsulfat als Trocknungsmittel. Reaktionsbedingungen: 1-Hexadecanol (1 mmol), <b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b> (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	146
<b>Tabelle 48:</b>	Übersicht über die hergestellten rutheniumnanopartikelhaltigen Katalysatoren, sowie über die verwendeten Trägermaterialien und <b>19</b> -zu-Trägermaterial (TM)-Verhältnisse.....	150
<b>Tabelle 49:</b>	Vergleich der Elementaranalysen der Katalysatoren mit den Elementaranalysen <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> mit den Elementaranalysen der eingesetzten Trägermaterialien.....	151
<b>Tabelle 50:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> . Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	154
<b>Tabelle 51:</b>	Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) zu Acetophenon ( <b>46-b</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> bei variablen Temperaturen und unter Einsatz verschiedener Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (3 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	155
<b>Tabelle 52:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) unter Verwendung von im Vakuum bei 120 °C getrockneten und nicht getrockneten Chargen der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	159
<b>Tabelle 53:</b>	Prozentuale Massenveränderung einer Probe (ca. 200 mg) der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> an Umgebungsluft.....	161

<b>Tabelle 54:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclooctanol ( <b>75-a</b> ), 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) und 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> bei 100 °C. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	162
<b>Tabelle 55:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclooctanol ( <b>75-a</b> ), 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) und 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) unter Verwendung der Katalysatoren <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> . Reaktionsbedingungen: Substrat (1-mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	164
<b>Tabelle 56:</b>	Vergleich der Elementaranalysen der Katalysatoren <b>AC-Ru-25.6</b> und <b>AC-Ru-132.4</b> mit der Elementaranalyse der eingesetzten Trägermaterialcharge. ....	166
<b>Tabelle 57:</b>	Prozentuale Massenveränderung einer Probe (ca. 200 mg) der Katalysatoren <b>AC-Ru-25.6</b> und <b>AC-Ru-132.4</b> an Umgebungsluft. ....	167
<b>Tabelle 58:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) unter Verwendung von bei 120 °C im Vakuum getrockneten und nicht getrockneten Chargen der Katalysatoren <b>AC-Ru-25.6</b> und <b>AC-Ru-132.4</b> bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	168
<b>Tabelle 59:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclooctanol ( <b>75-a</b> ), 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) und 1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> ) unter Verwendung der getrockneten Katalysatoren <b>AC-Ru-25.6</b> , <b>AC-Ru-132.4</b> , <b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b> und <b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b> bei 100 °C. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	170
<b>Tabelle 60:</b>	Elementaranalysen- und Atomabsorptionsspektroskopiewerte von Verbindung <b>122</b> . Molare Masse (122) = 4236.5 g · mol <sup>-1</sup> . ....	175
<b>Tabelle 61:</b>	Oxidation von Cyclohexanon ( <b>52-a</b> ) unter Verwendung von Verbindung <b>122</b> als Katalysator. Vergleich verschiedener Oxidationsmittelmengen und Lösungsmittelvolumina. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (in Wasser, Menge wie angegeben), <sup>t</sup> BuOH (Menge wie angegeben), RT. ....	180
<b>Tabelle 62:</b>	Oxidation von Cyclohexanon ( <b>52-a</b> ) unter Verwendung von Verbindung <b>122</b> als Katalysator bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (3 Äq. in Wasser), <sup>t</sup> BuOH (1 mL), Temperatur wie angegeben. ...	182
<b>Tabelle 63:</b>	Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) unter Verwendung von Verbindung <b>122</b> als Katalysator. Variation des Zeitpunktes und der Art der <b>TBHP</b> -Zugabe. Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (1 mmol <sup>1</sup> bzw. 3 mmol <sup>2</sup> ), Katalysator (1 mol-%), TBHP (Menge und Zeitpunkt wie angegeben, <sup>2</sup> : kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), <sup>t</sup> BuOH (1 mL <sup>1</sup> bzw. 3 mL <sup>2</sup> ), RT. ....	183
<b>Tabelle 64:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) und 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen <b>46-b</b> , <b>52-b</b> und <b>2-b</b> und Verwendung von Verbindung <b>122</b> als Katalysator. Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), <sup>t</sup> BuOH (3 mL), RT. ....	185

<b>Tabelle 65:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) und 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) unter Einsatz von Verbindung <b>122</b> als Katalysator und unter Variation des Lösungsmittels. Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	186
<b>Tabelle 66:</b>	Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ) und Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) unter Einsatz von Verbindung <b>122</b> und RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ( <b>19</b> ) als Katalysatoren. <sup>[181]</sup> Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben, N <sub>2</sub> -Atmosphäre. ....	188
<b>Tabelle 67:</b>	In dieser Arbeit bei gaschromatographischen Untersuchungen verwendete Temperatur-Zeit-Programme. ....	265
<b>Tabelle 68:</b>	Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate, der für diese Substrate geltenden Bezeichnungen, der Analysemethoden, der zum Eluieren der Proben verwendeten Lösungsmittel, sowie die eingesetzten Oxidationsmethoden (vgl. Absatz 5.3.4.1). ....	266
<b>Tabelle 69:</b>	Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 12, sowie Oxidation von Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) zu Cyclohexanon ( <b>52-b</b> ) unter Verwendung von 0.3 mol-% bzw. 0.1 mol-% <b>19</b> . Reaktionsbedingungen: Cyclohexanol (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ((I)-(IV)) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP ((I)-(IV)), kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> , Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. (I): 0.5 mol-% RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> , 2 Äq. TBHP; (II): 0.5 mol-% RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> , 1.1 Äq. TBHP; (III): 0.3 mol-% RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> , 2 Äq. TBHP; (IV): 0.1 mol-% RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> , 2 Äq. TBHP; .....	285
<b>Tabelle 70:</b>	Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 13: Oxidation verschiedener 1-Phenylethanol-derivate ( <b>46-a</b> , <b>47-a</b> , <b>48-a</b> , <b>49-a</b> , <b>72-a</b> , <b>73-a</b> ) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen ( <b>46-b</b> , <b>47-b</b> , <b>48-b</b> , <b>49-b</b> , <b>72-b</b> , <b>73-b</b> ). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. ....	286
<b>Tabelle 71:</b>	Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 15: Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol ( <b>74-a</b> ), Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) und Cyclooctanol ( <b>75-a</b> ) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen ( <b>74-b</b> , <b>52-b</b> und <b>75-b</b> ). Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH (3 mL, 1:1), RT. ....	287
<b>Tabelle 72:</b>	Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 16: Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol ( <b>76-a</b> ) zu 4-Hydroxycyclohexanon ( <b>76-b</b> ) und 1,4-Cyclohexandion ( <b>76-c</b> ) unter verschiedenen Konditionen. Reaktionsbedingungen: 1,4-Cyclohexandiol ((I)-(IV): 1 mmol, (V)+(VI): 3 mmol), RuCl <sub>3</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ((I)+(III)+(V)+(VI): 0.5 mol-%, (II)+(IV): 1 mol-%) als Stammlösung in H <sub>2</sub> O, TBHP ((I)-(IV): 4 Äq. zu Beginn + 2 Äq. nach 2 h, (V)+(VI): 2.2 Äq., kontinuierliche Zugabe mit 0.25 mL · h <sup>-1</sup> ), Wasser/ <sup>t</sup> BuOH ((I)-(IV): 1 mL, (V)+(VI): 3 mL, Temperatur ((I)+(II)+(VI): 60 °C, (III)-(V): RT. ....	288
<b>Tabelle 73:</b>	Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 17: Oxidation von 2-Hexanol ( <b>53-a</b> ) und 3-Hexanol ( <b>77-a</b> ) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen <b>53-b</b> und <b>77-b</b> .	

	Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$ (3 mL, 1:1), RT. ....	289
<b>Tabelle 74:</b>	Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 18 und Tabelle 19: Oxidation von 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) zu 1-Octanal ( <b>2-b</b> ). Reaktionsbedingungen: 1-Octanol (3 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (0.5 mol-%) als Stammlösung in $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit $0.25 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ , Cyclohexanon (100 $\mu\text{L}$ ) als interner Standard, $^t\text{BuOH}$ (3 mL), RT <sup>(I)</sup> oder 0 °C <sup>(II)</sup> . ....	290
<b>Tabelle 75:</b>	Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 63 und Tabelle 64: Oxidation von 1-Phenylethanol ( <b>46-a</b> ), Cyclohexanol ( <b>52-a</b> ) und 1-Octanol ( <b>2-a</b> ) unter Verwendung von Verbindung <b>122</b> als Katalysator bei kontinuierlicher <b>TBHP</b> Zugabe. Reaktionsbedingungen: Substrat (3 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), $^t\text{BuOH}$ (3 mL), RT. ....	297

# 1 Einleitung

## 1.1 Katalyse – Definitionen, Geschichte, Anwendungen und Kennzahlen

*„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“*

(Wilhelm Ostwald, 1894)

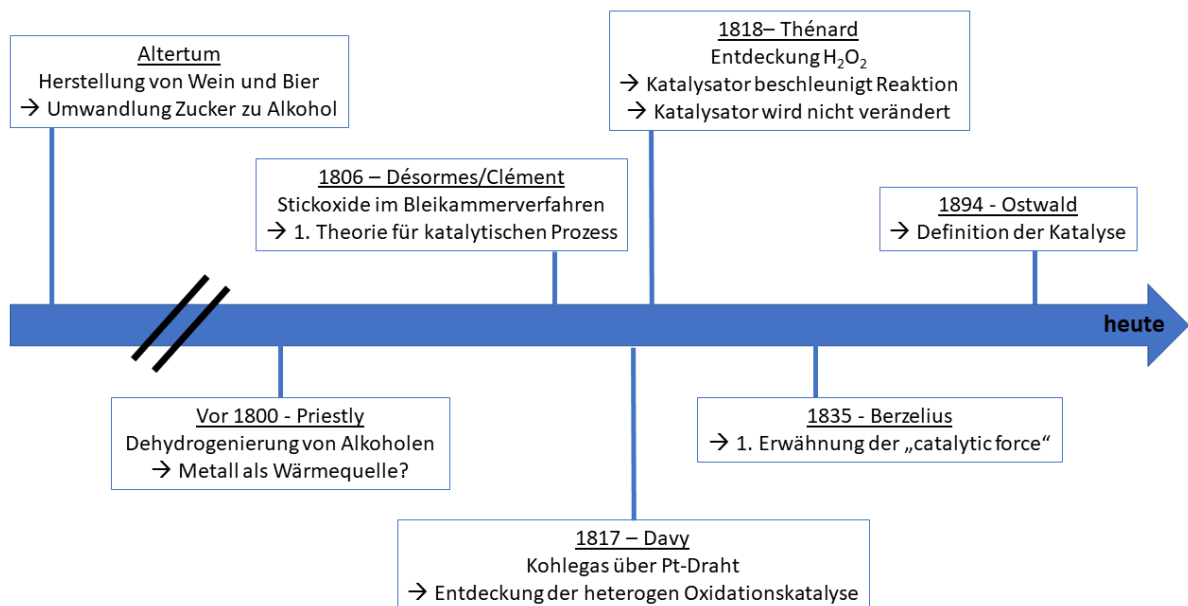
Mit diesen Worten definierte der 1853 in Riga geborene deutsche Chemiker und spätere Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald im Jahre 1894 den Begriff „Katalyse“ und prägt damit bis heute die Wissenschaft.<sup>[1–3]</sup>

### 1.1.1 Geschichte der Katalyse

Katalytische Reaktionen sind bereits seit dem Altertum bekannt. So wäre bspw. die Herstellung von Bier und Wein im Altertum ohne die von Enzymen katalysierte Umwandlung von Zucker zu Alkohol nicht möglich gewesen.<sup>[2,3]</sup> Katalytische Prozesse wurden in chemischen Laboratorien allerdings lange nicht als solche erkannt. So beobachteten schon vor 1800 Joseph Priestly und Martinus van Marum unabhängig voneinander die Dehydrogenierung von Alkoholen an Metallen, allerdings hielten sie das Metall vermutlich nur für eine Wärmequelle.<sup>[4,5]</sup> Charles Bernard Désormes und Nicolas Clément veröffentlichten 1806 den vermutlich ersten Ansatz einer Theorie zu einem katalytischen Prozess in ihrer Abhandlung über den Einfluss von Stickoxiden im Bleikammerverfahren.<sup>[4,6]</sup> Die Eigenschaft eines Katalysators, eine chemische Reaktion zu beschleunigen, ohne dabei selbst verändert zu werden, beschrieb Louis Jacques Thénard 1818 im Zuge seiner Entdeckung von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , **1**). Er stellte fest, dass sich seine neu entdeckte Verbindung bei Kontakt mit diversen Feststoffen zersetzte, ohne dass die Feststoffe selbst davon beeinflusst wurden. Des Weiteren berichtet er auch erstmals davon, dass die Zersetzung umso schneller abläuft, je feiner das eingesetzte Metall verteilt ist.<sup>[4,5]</sup> Die erste Beschreibung der Reaktion von Gasen an einer Metalloberfläche stammt von Humphry Davy, der 1817 von seinen

Beobachtungen bei der Entwicklung einer Sicherheitslampe für Minenarbeiter berichtet. Er experimentierte dabei mit der Einleitung von Kohlegasen in eine Lampe, bei der ein dünner Platindraht über die Flamme gespannt worden war. Bei Einleitung der Gase erlosch die Flamme, der Platindraht glühte allerdings noch für mehrere Minuten weiter. Dieses Phänomen konnte bei Platin- und Palladiumdrähten für verschiedenste Gas-Luft-Gemische beobachtet werden und Davy schloss daraus, dass sich der Luftsauerstoff mit den anderen Gasen am heißen Draht verbindet und diese Reaktion dabei so viel Wärme erzeugt, dass der Draht weiter glüht. Dieser Bericht markiert die Entdeckung der heterogenen Oxidationskatalyse und ist eine der ersten aufgezeichneten Beschreibungen von katalytischer Aktivität.<sup>[4,5,7]</sup>

Der Begriff „Katalyse“ wird zum ersten Mal von Jöns Jacob Berzelius verwendet, der in seinem Bericht über den Fortschritt der Chemie im Jahr 1835 (publiziert in 1836) das gemeinsame Muster von katalytischen Reaktionen erkennt und von Stoffen berichtet, die andere chemische Verbindungen verändern bzw. die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen beschleunigen, ohne davon selbst beeinflusst zu werden. Er bezeichnete diese Fähigkeit von Stoffen als „catalytic force“ (engl. katalytische Kraft) und den gesamten Prozess der Umwandlung von Verbindungen unter Einfluss dieser Stoffe als „Katalyse“.<sup>[2,4,5,8–10]</sup> Dieses Konzept wurde dann von Ostwald 1894 in die oben genannte moderne Definition gefasst, welche bis heute in weiten Teilen Gültigkeit besitzt.<sup>[2,3,9,10]</sup>

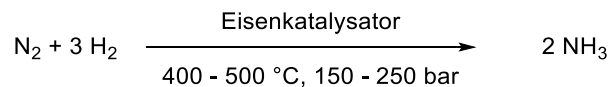


**Abbildung 1:** Geschichte der Katalyse - Zusammenfassung als Zeitstrahl.<sup>[2–10]</sup>



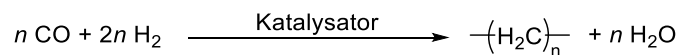
### 1.1.2 Die Rolle der Katalyse in der chemischen Industrie

Seit der Definition des Begriffes „Katalyse“ wurden viele bedeutende großindustrielle Verfahren entwickelt, welche auf der katalytischen Wirkung verschiedener chemischer Komponenten basieren. So revolutionierte beispielweise die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens zur Ammoniaksynthese (vgl. Abbildung 2) die Düngerherstellung und spielt somit nach wie vor eine tragende Rolle bei der Ernährung der Weltbevölkerung.<sup>[11–14]</sup>



**Abbildung 2:** Reaktionsgleichung des Haber-Bosch-Verfahrens zur Ammoniaksynthese.<sup>[9]</sup>

Neben dem Haber-Bosch-Verfahren spielen bspw. auch die Ziegler-Natta-Polymerisation, die Fischer-Tropsch-Synthese (s. Abbildung 3) oder das Hydrodesulfurierungsverfahren (kurz HDS-Verfahren) eine große Rolle in der modernen chemischen Industrie.<sup>[3,14–19]</sup>



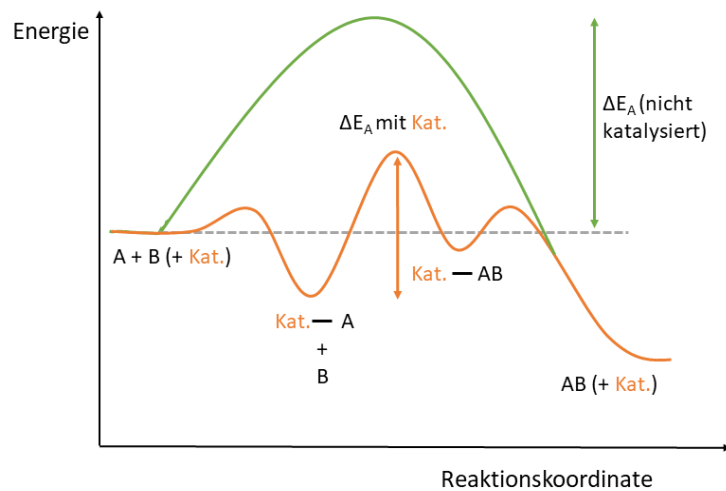
**Abbildung 3:** Vereinfachte Darstellung der Fischer-Tropsch-Synthese.<sup>[9]</sup>

Bei den genannten Verfahren kommen hauptsächlich Metalle bzw. Metallkomplexe als Katalysatoren zum Einsatz, allerdings finden sich in der Industrie auch große Anwendungsgebiete für sogenannte „Biokatalysatoren“, womit meist Enzyme gemeint sind.<sup>[3,11,13–17,20,21]</sup> So basiert bspw. die Reinigungsleistung von Waschmitteln auf dem Einsatz verschiedener Enzyme, die wasserunlösliche Fleckenbestandteile katalytisch in wasserlösliche Komponenten umwandeln.<sup>[20,21]</sup> Heutzutage durchlaufen schätzungsweise mehr als 90% aller in der chemischen Industrie erzeugten Produkte an mindestens einer Stelle ihres Herstellungsprozesses eine katalytische Reaktion.<sup>[22]</sup> Dies macht das Prinzip der Katalyse zu einem essentiellen Bestandteil der Wertschöpfungskette.

### 1.1.3 Katalysatoren – Reaktive Zwischenstufen und Kenngrößen

Grundsätzlich ermöglicht ein Katalysator einen alternativen Reaktionsweg, welcher eine niedrigere Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) als die unkatalysierte Vergleichsreaktion aufweist und ist so dazu in der Lage, die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion zu erhöhen, ohne Einfluss auf die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zu nehmen.<sup>[2,3,14,22,23]</sup> Abbildung 4 stellt diesen Zusammenhang bildlich dar und macht zudem deutlich, dass die

Absenkung der Aktivierungsenergie durch die Bildung verschiedener reaktiver Zwischenstufen erreicht wird. Der Katalysator ist maßgeblich an der Bildung dieser Zwischenstufen beteiligt, allerdings wird er im Zuge der Bildung des Endproduktes regeneriert und liegt somit am Ende der Reaktion wieder unverändert in seiner Ausgangsform vor.<sup>[14,22]</sup>



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der potenziellen Energie (E) entlang der Reaktionskoordinaten bei der Reaktion zweier Teilchen A und B zu AB mit einem Katalysator (blau) bzw. ohne Katalysator (grün).<sup>[23]</sup>

Die Effektivität eines Katalysators wird durch verschiedene Kenngrößen charakterisiert. Hier sind besonders die Aktivität, die Produktivität und die Selektivität zu nennen.<sup>[3,9,22]</sup> Die Aktivität eines Katalysators kann unter anderem durch die Umsatzfrequenz TOF (engl. „turnover frequency“) angegeben werden. Die TOF (vgl. Formel 1) beschreibt das Verhältnis zwischen pro Zeiteinheit gebildeter Menge an Produkt und der eingesetzten Stoffmenge an Katalysator.<sup>[9]</sup>

$$TOF = \frac{r_P}{c_{Kat}} \text{ mit } r_P = \frac{dc_P}{dt}$$

**Formel 1:** Turnover frequency mit  $r_P$  = Bildungsgeschwindigkeit des Produkts,  $c_{Kat}$  = Konzentration des Katalysators,  $c_P$  = Konzentration des Produkts.<sup>[9]</sup>

Die Menge an Produkt, die pro katalytisch aktivem Zentrum erzeugt werden kann, wird als katalytische Produktivität bezeichnet. Diese dimensionslose Kenngröße wird durch die Umsatzzahl TON (engl. „turnover number“, Formel 2) angegeben.<sup>[9]</sup>

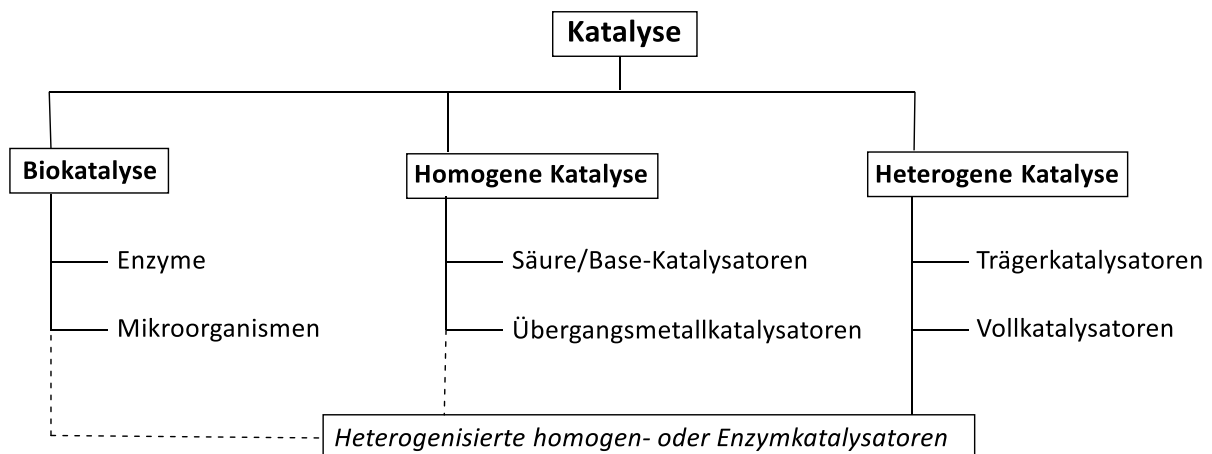
$$TON = \frac{n_P}{n_{Kat}}$$

**Formel 2:** Turnover number mit  $n_P$  = Stoffmenge Produkt und  $n_{Kat}$  = Stoffmenge Katalysator.<sup>[9]</sup>

Die Selektivität eines Katalysators gibt wiederum an, in welchem Maß ein Katalysator eine von mehreren möglichen Reaktionen der beteiligten Reaktanden bevorzugt. Diese Selektivität kann sich sowohl auf die mögliche Ausbildung gänzlich verschiedener Produkte, als auch auf die Bevorzugung bestimmter Enantiomere, Diastereomere oder Regioisomere beziehen.<sup>[9,22]</sup>

### 1.1.4 Homogene Katalyse, Heterogene Katalyse, Biokatalyse

Die moderne Wissenschaft unterscheidet grundsätzlich drei Arten der Katalyse: die homogene Katalyse, die heterogene Katalyse und die Enzymkatalyse.<sup>[9,10,18,24,25]</sup> Dabei nimmt die Enzymkatalyse (häufig auch Biokatalyse genannt) unter diesen drei Arten aufgrund der hohen Komplexität der eingesetzten Katalysatoren (meist Enzyme mit komplizierten dreidimensionalen Strukturen und mehreren aktiven Zentren) eine Sonderstellung ein und soll im Rahmen dieser Arbeit nur am Rande erwähnt werden.<sup>[24,25]</sup> Abbildung 5 zeigt eine Übersicht der existierenden Arten der Katalyse, sowie eine Auflistung der in den betreffenden Katalysearten verwendeten Katalysatortypen:



**Abbildung 5:** Übersicht über die verschiedenen Arten der Katalyse und die dazugehörigen Katalysatoren.<sup>[2,9,10,18,25,26]</sup>

Die homogene Katalyse unterscheidet sich von der heterogenen Katalyse durch den Aggregatzustand, in dem sich die beteiligten Komponenten befinden. Bei einer homogenen Katalyse liegen alle Komponenten in einer gemeinsamen (meist flüssigen) Phase vor, während bei der heterogenen Katalyse Substrat und Katalysator in unterschiedlichen Phasen vorliegen.

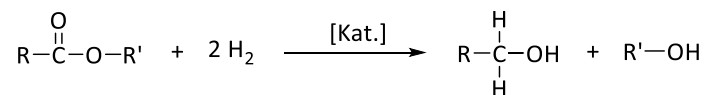
In der Regel handelt es sich bei der heterogenen Katalyse um einen festen Katalysator und flüssige oder gasförmige Reaktanden.<sup>[10]</sup> Durch die unterschiedlichen Aggregatzustände kann die katalytische Reaktion bei der heterogenen Katalyse nur an der Phasengrenzfläche stattfinden, was dazu führt, dass diese Phasengrenzfläche für eine effektive Katalyse möglichst groß gestaltet werden muss.<sup>[2,3,10,18]</sup> In der chemischen Industrie spielt die heterogene Katalyse eine herausragende Rolle. So nutzen circa 85% aller industriellen Prozesse heterogene Katalysatoren, die neben eines einfachen Handlings des festen Katalysators den großen Vorteil bieten, dass sich dieser leicht von den Reaktanden und Produkten abtrennen und recyceln lässt.<sup>[10,18]</sup> Eines der ersten großtechnisch eingesetzten Verfahren, welches auf einem heterogenen Katalysator basierte, ist die Oxidation von Schwefeldioxid zu rauchender Schwefelsäure an einem auf Asbest aufgetragenen Platinkatalysator. Auch das Haber-Bosch-Verfahren, die Oxidation von Ammoniak, das Hydrocracken von Erdölbestandteilen und das Reforming zur Erhöhung der Octanzahl von Naphta beruhen bis heute auf heterogenen Katalysatoren.<sup>[10,18]</sup> Die homogene Katalyse findet dagegen in der Industrie seltener Anwendung, da die Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators mit erhöhtem Aufwand und Kosten verbunden sind. Dennoch bieten auch homogene Katalysatoren eine Vielzahl von Vorteilen: Durch ihre molekulare Struktur ist ein tieferes mechanistisches Verständnis der Reaktion möglich, was die Katalysatorentwicklung und -anpassung vereinfacht. Auch können homogene Katalysatoren aufgrund ihrer definierten Struktur in stöchiometrisch exakten Mengen eingesetzt werden.<sup>[9,27]</sup> Durch den Wegfall von Oberflächeneffekten weisen homogene Katalysatoren zusätzlich in der Regel eine höhere spezifische Aktivität auf.<sup>[27]</sup> Etablierte großtechnische Prozesse, welche auf homogenen Katalysatoren basieren sind bspw. die Reppe-Carbonylierung, das Höchst-Wacker-Verfahren und die Oxosynthese zur Herstellung von Aldehyden aus Olefinen.<sup>[27]</sup> Die Heterogenisierung homogener Katalysatoren ist eine vielfach genutzte Möglichkeit, die Vorteile der homogenen Katalysatoren mit der guten Abtrennbarkeit der heterogenen Katalysatoren zu kombinieren.<sup>[2,28]</sup>

## 1.2 Fettsäurealkohole und -aldehyde – Bedeutung, Synthese und Verwendung

### 1.2.1 Fettsäurealkohole – Klassifizierung, Herstellung und Anwendung

Als Fettsäurealkohole bezeichnet man einwertige, aliphatische Alkohole mit einer Kettenlänge zwischen sechs und 26 Kohlenstoffatomen.<sup>[29–31]</sup> Es handelt sich dabei in den meisten Fällen um primäre Alkohole, deren Kohlenstoffketten verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt vorliegen können.<sup>[30,31]</sup>

Industriell sind Fettsäurealkohole petrochemisch durch Oligomerisierung von Ethylen und anschließender Oxidation der Olefine oder basierend auf natürlichen Ausgangsstoffen durch die Hydrogenolyse von Fettsäure- oder Waxestern zugänglich.<sup>[31–34]</sup> Verfahren zur Hydrogenolyse von Fettsäureestern werden seit mehr 70 Jahren in der chemischen Industrie eingesetzt und verlaufen nach dem in Abbildung 6 aufgezeigten Prinzip:<sup>[29]</sup>



**Abbildung 6:** Hydrogenolyse von Estern zu Alkoholen.<sup>[29]</sup>

Die eingesetzten Katalysatoren basieren vornehmlich auf Kupfer, da Kupferkatalysatoren eine hohe Selektivität für die Hydrogenolyse von Estern zu Alkoholen aufweisen und somit die Bildung unerwünschter anderer Hydrogenolyseprodukte wie Säuren, Ether oder Kohlenwasserstoffen vermindert wird.<sup>[35,36]</sup> In der Regel erfordert die Hydrogenolyse von Fettsäureestern hohe Drücke von 20-30 MPa und Temperaturen zwischen 200 und 300 °C.<sup>[32,33,37–43]</sup> Während das erste Verfahren zur kupferkatalysierten Hydrogenolyse von Alkylformiaten bereits 1919 von Christiansen patentiert wurde, erfolgte die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkoholen erst in den frühen 1930er Jahren nahezu zeitgleich durch Edgar, Adkins Lazier und Calingaert in den USA und durch Schmidt, Normann und Schrauth in Deutschland.<sup>[36–43]</sup>

Fettsäurealkohole spielen in der chemischen Wertschöpfungskette eine große Rolle und finden Einsatz in verschiedensten Anwendungsgebieten, bspw. als Bestandteil des Chemikaliencocktails zum Entfernen der Drucktinte im Papierrecycling oder als Emulgator in Kosmetika und Hautpflegeprodukten.<sup>[31–33,44]</sup> Zudem finden sie Anwendung als Weichmacher in der Polymerindustrie, als Detergenzien oder als hochhaltbare Schmiermittel.<sup>[32,33,45]</sup> Neben diesen direkten Anwendungen sind Fettsäurealkohole gefragte Ausgangsverbindungen zur

Herstellung einer Reihe multifunktionaler Chemikalien (Aldehyde, Amine, Ether, Ester usw.).<sup>[32,33,46]</sup> Das Marktvolumen von Fettsäurealkoholen betrug 2019 5.08 Milliarden US-Dollar und steigt stetig an.<sup>[47]</sup>

### 1.2.2 Fettsäurealdehyde – Bedeutung, Charakteristika und Synthese

Die Oxidationsprodukte von Fettsäurealkoholen, die sogenannten Fettsäurealdehyde, sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da sie wertvolle Start- und Zwischenprodukte für die chemische und pharmazeutische Industrie darstellen.<sup>[48,49]</sup> Fettsäurealdehyde sind in einer Vielzahl alltäglicher Produkte zu finden, bspw. als Duft- und Geschmacksstoffe in Getränken, Speisen, Haushaltsprodukten, Seifen, Kosmetika oder Parfümen, aber auch in Pharmazeutika und Agrochemikalien.<sup>[48,49,50,51,52]</sup> Aufgrund der duft- und geschmacksgebenden Eigenschaften vieler linearer aliphatischer Aldehyde ist der F&F (Flavors&Fragrances) Bereich eines der größten direkte Anwendungsgebiete von Fettsäurealdehyden.<sup>[48,49,52]</sup> Octanal (**2-b**), Nonanal (**3-b**) und Decanal (**4-b**) besitzen eine bedeutende Rolle in den charakteristischen Düften von Citrusfrüchten, während Tetradecanal (**5-b**) einen Duft nach Pinien und Campher verleiht.<sup>[48,51,52]</sup> 1921 wurden C<sub>10</sub> bis C<sub>12</sub> Aldehyde mit 2-Methylundecanal (**6-b**) zum weltbekannten Chanel No°5® kombiniert.<sup>[49,53]</sup> Die Verwendung dieser Aldehyde erfordert in vielen Anwendungsbereichen eine hohe Reinheit der eingesetzten Substanzen, da sich selbst geringste Mengen unerwünschter Nebenprodukte extrem negativ auf die gewünschte Funktion bspw. als Duftstoff auswirken können.<sup>[48]</sup>

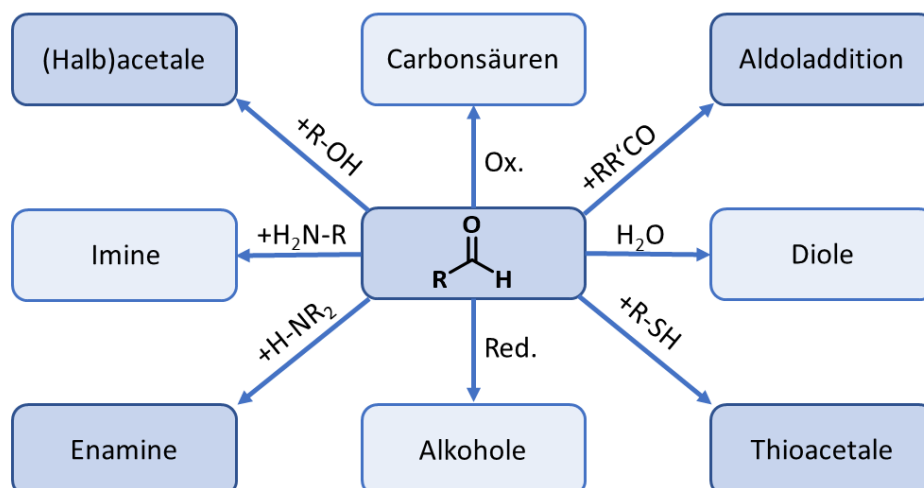


Abbildung 7: Auswahl möglicher Reaktivitäten von Aldehyden mit verschiedenen Stoffklassen.<sup>[54,55]</sup>

Aufgrund der komplexen und vielfältigen Reaktivität (vgl. Abbildung 7) von Aldehyden erfordert dieser Umstand entweder aufwändige Trennverfahren oder Methoden zur selektiven Überführung der Alkohole in die gewünschten Aldehyde.<sup>[54,55]</sup> Die hohe Komplexität der Aldehydherstellung führt wiederum zu einer enormen Wertsteigerung zwischen Fettsäurealkoholen und ihren korrespondierenden Aldehyden. Das Ausmaß dieser Wertsteigerung ist in Tabelle 1 an einigen Substanzen exemplarisch dargestellt und zeigt bspw. eine Wertsteigerung bei der Oxidation von 1-Eicosanol (**11-a**) zu 1-Eicosanal (**11-b**) um über 7000 %.<sup>[56]</sup>

**Tabelle 1:** Preise für Fettsäurealkohole und die korrespondierenden Aldehyde. Reinheit > 98 %. Preise entnommen: Homepage Merck am 27.09.2022.<sup>[56]</sup>

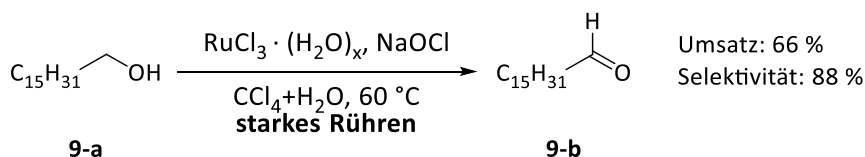
Alkohol	Preis / €·g <sup>-1</sup>	Aldehyd	Preis / €·g <sup>-1</sup>	$\Delta(\text{Preis}) / \text{€}$
1-Hexanol ( <b>7-a</b> )	0.04	1-Hexanal ( <b>7-b</b> )	0.25	0.21
1-Dodecanol ( <b>8-a</b> )	0.05	1-Dodecanal ( <b>8-b</b> )	11.50	11.48
1-Hexadecanol ( <b>9-a</b> )	0.07	1-Hexadecanal ( <b>9-b</b> )	211.00	210.93
1-Octadecanol ( <b>10-a</b> )	0.62	1-Octadecanal ( <b>10-b</b> )	224.80	224.18
1-Eicosanol ( <b>11-a</b> )	11.76	1-Eicosanal ( <b>11-b</b> )	841.44	829.68

Während die selektive Oxidation kurzkettiger Alkohole grundsätzlich vielfältig und in großer Tiefe in der Literatur diskutiert wird, so sind Informationen zur selektiven Oxidation höherer aliphatischer Alkohole zu den korrespondierenden Aldehyden rar.<sup>[48]</sup>

In der Natur werden Fettsäurealkohole zunächst durch eine Fettsäurealkoholoxidase enzymatisch zum korrespondierenden Aldehyd oxidiert, ehe dieser durch eine Fettsäurealdehyddehydrogenase zur Säure umgewandelt wird.<sup>[48,57]</sup> Nur wenige kommerziell erhältliche Enzyme sind dazu in der Lage, langkettige primäre Alkohole in die korrespondierenden Aldehyde zu überführen. Ein Beispiel hierfür ist das Enzym E.C.1.1.1.192 (**12**), welches Hexadecanol (**9-a**) zur korrespondierenden Palmitinsäure (**9-c**) umwandelt. Die aus *candida lipolytica* und *candida tropicalis* gewonnenen Alkoholdehydrogenasen sowie die Pferdeleber Alkoholdehydrogenase (**HLAD, 13**) sind ebenfalls dazu in der Lage, Fettsäurealkohole bis zu einer Kettenlänge von 24 Kohlenstoffatomen zu den korrespondierenden Aldehyden zu oxidieren.<sup>[48,49,58,59,60]</sup> Aufgrund der stark limitierten Reaktionsbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Lösungsmittel) bei der Anwendung von Enzymen und der hohen Kosten für stöchiometrisch eingesetzte Co-Enzyme

und Oxidationsmittel sind enzymatische Oxidationen häufig auf kleine Maßstäbe beschränkt.<sup>[48,58,59]</sup>

Die intrinsischen Eigenschaften langkettiger, aliphatischer Alkohole erschweren grundsätzlich eine homogen- oder heterogenkatalytische Oxidation im Vergleich zu kurzkettigen aromatischen oder allylischen Alkoholen. So ist die Reaktivität der Alkoholfunktion in aliphatischen Alkoholen generell niedriger als in aromatischen oder allylischen Substraten und nimmt mit steigender Kettenlänge rapide ab.<sup>[48]</sup> Dies zeigt sich unter anderem in den Arbeiten von Lei et al.: Während die Oxidation von 1-Hexanol (**7-a**) zu 1-Hexanal (**7-b**) innerhalb von 2 h vollständig abgeschlossen ist, benötigt die Oxidation von 1-Dodecaol (**8-a**) zum korrespondierenden Aldehyd (**8-b**) mit 6 h die dreifache Reaktionszeit. Als Katalysator verwendet die Gruppe einen polymerstabilisierten Rutheniumkatalysator mit Iodosobenzol (**14**) als Oxidationsmittel in Acetonitril bei 60 °C.<sup>[61]</sup> Zusätzlich erschwert die mit der Kettenlänge ansteigende Hydrophobizität den Einsatz umweltfreundlicher Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid (**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, **1**) oder *tert*-Butylhydroperoxid (**TBHP**, **15**) und erfordert in vielen Fällen den Einsatz eines Phasentransferreagenzes.<sup>[48,62]</sup> Stalick et al. verwenden hierfür bspw. Tetrabutylammoniumbromid (**16**) und sind damit in der Lage, Octadecanol (**10-a**) mit Wasserstoffperoxid in einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> System in Gegenwart von [Ru<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>3</sub>]OAc (**17**) als Katalysator zu oxidieren.<sup>[62]</sup> Nikishin et al. arbeiten ebenfalls in einem zweiphasigen System aus CCl<sub>4</sub> und wässrigem NaOCl (**18**) und vermischen diese beiden Phasen durch starkes Rühren. Auf diese Art und Weise kann Hexadecanol (**9-a**) in Gegenwart von RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) mit hohen Selektivitäten (Umsatz = 66 %, Selektivität = 88 %) zu Hexadecanal (**9-b**) oxidiert werden.<sup>[48,63]</sup>



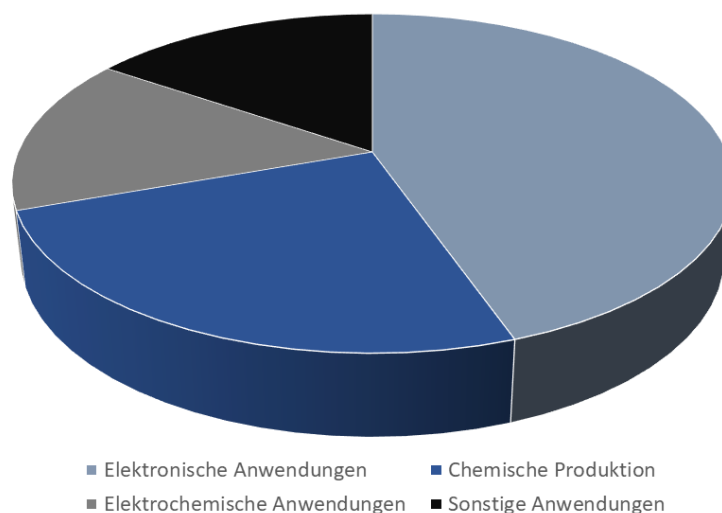
**Abbildung 8:** Oxidation von Hexadecanol (**9-a**) nach Nikishin et al..<sup>[63]</sup>

Neben Rutheniumverbindungen kommen auch Zirkonium-, Wolfram-, Palladium-, Gold- und Platinkatalysatoren bei der Umwandlung von Fettsäurealkoholen zu Fettsäurealdehyden zum Einsatz.<sup>[48,64]</sup>



### 1.3 Ruthenium – Platinmetall, Werkstoff und Katalysator

Das 1844 von Karl Ernst Claus in sibirischen Platinerzen entdeckte Ruthenium (lt. *Ruthenia*, Russland) gehört zur achten Nebengruppe („Eisengruppe“) und ist den sogenannten „Platinmetallen“ zugeordnet.<sup>[65,66]</sup> Dieses mit einem Massenanteil von ca. 0.02 ppm in der Erdhülle vorkommende, silberweiße Metall gehört mit Rhodium, Rhenium und Iridium zu den seltensten nicht-radioaktiven Elementen dieser Erde und tritt häufig in Verbindung mit anderen Platinmetallen auf. Neben gediegen auftretendem Ruthenium sind auch einige wenige rutheniumhaltige Erze wie bspw. Rutheniumarsenid ( $[(Ru)As]$ , **20**), Rutheniumiridosmin ( $(Ru, Ir)$ , **21**) oder Laurit ( $RuS_2$ , **22**) bekannt.<sup>[66–68]</sup> Die aufwändige Trennung des Rutheniums von anderen Metallen der Platingruppe involviert mehrschrittige Trennverfahren wie bspw. fraktionierte Fällungen, Destillationen oder flüssig-flüssig Extraktionen und trägt so neben der Seltenheit des Elementes zu den hohen Preisen (112.26 \$ pro Feinunze in 2012) für Ruthenium bei.<sup>[19,66,69]</sup> Der weltweite Verbrauch an Ruthenium betrug im Jahr 2016 30.9 Tonnen, wobei der größte Teil (13.8 t) des Metalls in der Elektronikindustrie verwendet wurde.<sup>[69]</sup> Hierbei spielt das Element vor allem beim „Perpendicular Recording“-Verfahren zum Speichern von Daten auf Festplatten eine große Rolle.<sup>[66,70]</sup> Neben der Elektronikindustrie wird Ruthenium auch in elektrochemischen Verfahren (4.63 t) und in der chemischen Produktion (7.71 t) eingesetzt.<sup>[69]</sup>

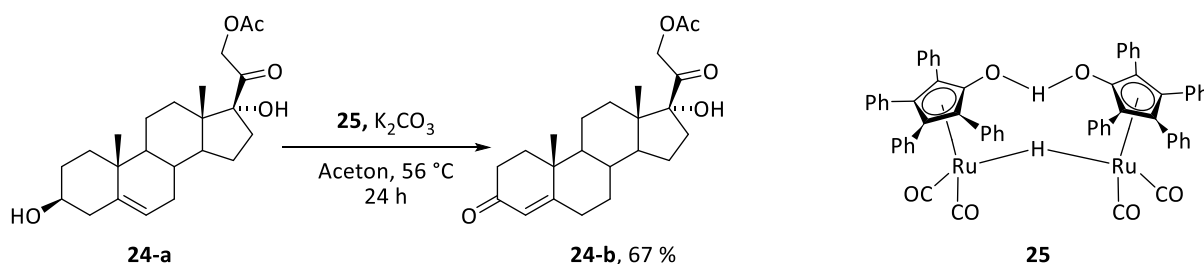


**Abbildung 9:** Industrielle Verwendung von Ruthenium im Jahr 2016. Die verbrauchte Gesamtmenge an Ruthenium betrug 30 900 kg.<sup>[69]</sup>

In der chemischen Industrie wird Ruthenium unter anderem zur Beschichtung von Titanelektroden für die Chloralkalielektrolyse verwendet. Dabei werden die Titanelektroden

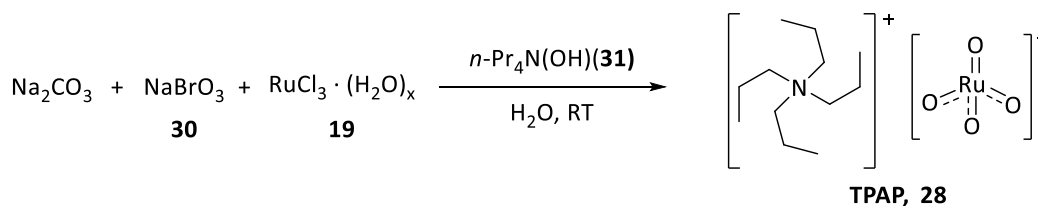
mit einer dünnen Schicht Rutheniumoxid (**23**) überzogen und so deren Stabilität verbessert.<sup>[19]</sup> Neben diesem Einsatzgebiet wird das Metall vorrangig als Katalysator bspw. zur Hydrierung von Carbonylverbindungen oder für Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt.<sup>[19,66]</sup> Das Element zeigt grundsätzlich eine breit gefächerte katalytische Aktivität, allerdings sind industrielle Anwendungen aufgrund der hohen Kosten häufig limitiert. So eignet sich Ruthenium prinzipiell als Katalysator für die Herstellung von Ammoniak im Haber-Bosch-Verfahren und ermöglicht dabei höhere Ausbeuten bei niedrigeren Drücken als die großflächig verwendeten Eisenkatalysatoren.<sup>[66,71,72]</sup> In Trinidad werden die weltgrößten Ammoniaksynthesenanlagen betrieben, welche das KAAP-Verfahren (Kellogg Brown & Root Advanced Ammonia Process) unter Verwendung eines Rutheniumkatalysators einsetzen.<sup>[71,72]</sup> Der in diesem Verfahren genutzte Katalysator weist eine 10 bis 20-fach höhere Aktivität auf als der traditionelle Eisenkatalysator.<sup>[71]</sup> Trotz der hohen Effektivität von Ruthenium ist der Einsatz von Eisenkatalysatoren in der Ammoniaksynthese aus wirtschaftlichen Gründen bis heute bevorzugt.<sup>[66,71,72]</sup> Auch bei der katalytischen Herstellung von Methan aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden aus Kostengründen häufig traditionelle Nickelkatalysatoren den effektiveren Rutheniumkatalysatoren vorgezogen.<sup>[66,73]</sup>

Dennoch werden mögliche Anwendungen von Ruthenium von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern aus aller Welt untersucht. Die Forschungsgebiete sind dabei ebenso vielfältig wie die eingesetzten Verbindungen und reichen von Einsätzen in der Medizin (bspw. als Antitumormedikation, Strahlentherapie, Immunsuppression oder Antibiotika) über elektrochemische Anwendungen bis hin zu organischen Synthesen (u. a. Hydrogenierungen, Isomerisierungen, C-C-Bindungsknüpfungen, Olefin-Metathesen oder Oxidationen).<sup>[74,75]</sup> Abbildung 10 zeigt beispielhaft die Ruthenium katalysierte Oxidation von 21-Acetoxy-17 $\alpha$ -hydroxypreg-4-en-3,20-dion (**24-a**) mit Hilfe von Shvo's Katalysator (**25**).<sup>[75,76]</sup>



**Abbildung 10:** Oxidation von 21-Acetoxy-17 $\alpha$ -hydroxypreg-4-en-3,20-dion (**24-a**) durch Shvos's Katalysator (**25**) als Beispiel für eine mögliche Anwendungen von Rutheniumverbindungen in der organischen Synthese.<sup>[75,76]</sup>

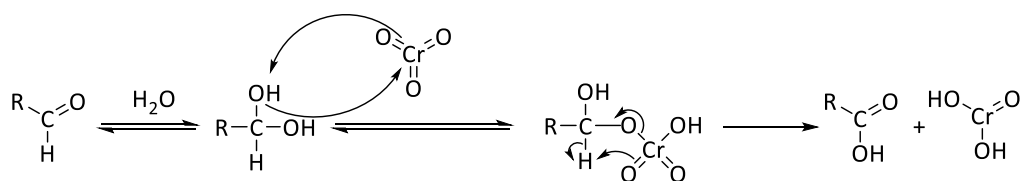
Die Ruthenium katalysierte Oxidation von Alkoholen ist nach wie vor von großem wissenschaftlichem Interesse, da die Produkte dieser Oxidationen häufig eine signifikante Wertsteigerung im Vergleich zu den Ausgangsstoffen aufweisen (vgl. Tabelle 1, Abschnitt 1.2.2) und der Einsatz eines Katalysators die entstehenden Abfallmengen im Vergleich zu stöchiometrischen Oxidationen vermindern kann. Eine der bekanntesten Oxidationsmethoden ist die von William P. Griffith und Steven V. Ley entwickelte, auf Perruthenat basierende Methode, welche als „Griffith-Ley-Oxidation“ bekannt ist.<sup>[77]</sup> Das System nutzt die Eigenschaft des Rutheniums als eines der wenigen Elemente des Periodensystems, die Oxidationsstufen +IIIV und +IIIIV mit starken  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren (bspw.  $O^{2-}$ ) stabilisieren zu können.<sup>[78–80]</sup> Durch die hohe Oxidationsstufe wird eine starke oxidative Wirkung der eingesetzten Verbindungen gewährleistet. So wurde das 1860 von Karl Karlovich Klaus entdeckte Rutheniumtetroxid ( $RuO_4$ , **26**) ab 1953 als starkes Reagenz zur Oxidation von organischen Substraten verwendet.<sup>[79,81]</sup> Griffith und Ley verwenden das Perruthenatanion ( $(RuO_4)^-$ , **27**) als Katalysator, da dieses im Vergleich zu Rutheniumtetroxid ( $RuO_4$ , **26**) den Vorteil einer geringeren Toxizität und einer leicht herabgesetzten oxidativen Wirkung besitzt und somit selektive Oxidationen unter relativ milden Reaktionsbedingungen ermöglicht.<sup>[79,80]</sup> In ihrer initialen Veröffentlichung aus dem Jahr 1987 berichten Griffith und Ley von der Nutzung zweier Perruthenatverbindungen, wobei sich die Nutzung von Tetrapropylammoniumperruthenat (**TPAP**, **28**) mit der Zeit gegen Tetrabutylammoniumperruthenat (**TBAP**, **29**) durchgesetzt hat, da **TPAP** leichter zu synthetisieren ist.<sup>[77,80]</sup> Die etablierte Synthese von **TPAP** aus  $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$  (**19**), Natriumbromat (**30**) und *n*-Tetrapropylammoniumhydroxid (**31**) ist in Abbildung 11 dargestellt:<sup>[82]</sup>



**Abbildung 11:** Etablierte Synthese von **TPAP** unter Verwendung von Natriumbromat (**30**), Rutheniumtrichlorid (**19**) und *n*-Tetrapropylammoniumhydroxid (**31**).<sup>[82]</sup>

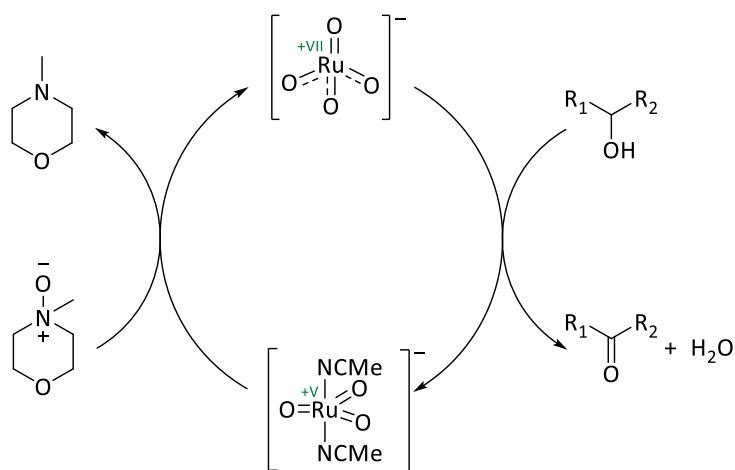
**TPAP** und **TBAP** ermöglichen die selektive Oxidation eines breiten Spektrums von Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen in organischen Lösungsmitteln bei niedrigen Reaktionstemperaturen. Dadurch bleiben andere labile Funktionalitäten wie Ester, (Silyl-)ether, Epoxide oder Doppelbindungen intakt.<sup>[77]</sup> Als Oxidationsmittel wurde und wird

hauptsächlich *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (**NMO**, **32**) verwendet, wobei der Zusatz von gepulvertem 4 Å Molekularsieb zum Entfernen des Kristall- und Reaktionswassers für eine effektive katalytische Leistung notwendig ist.<sup>[77,80]</sup> Durch die Bindung von Wasser im Molekularsieb wird zusätzlich bei der Oxidation von primären Alkoholen die Bildung des Aldehydhydrats (vgl. Abbildung 12) und damit die Weiteroxidation zur Carbonsäure behindert, was die Selektivität der Griffith-Ley-Oxidation zur Herstellung von Aldehyden deutlich erhöht.<sup>[80,83,84]</sup>



**Abbildung 12:** Mechanismus der Oxidation von Aldehyden über ein Aldehydhydrat als Zwischenstufe mit Chrom(VI)oxid (**33**) als Katalysator.<sup>[83,84]</sup>

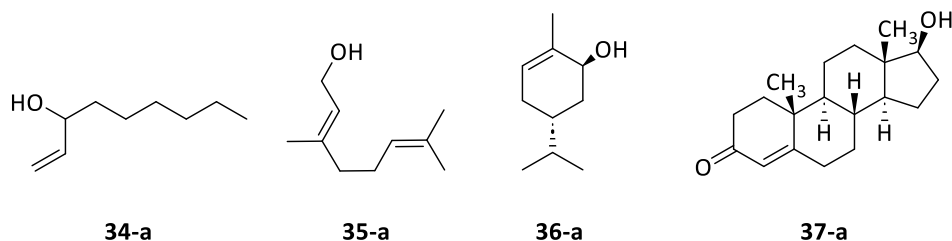
Die Griffith-Ley-Oxidation verwendet Ruthenium in hohen bis sehr hohen Oxidationsstufen (V - VII). Abbildung 13 zeigt den von Zerk et al. im Jahr 2017 postulierten Reaktionsmechanismus, bei dem das Ruthenium(VII)zentrum von **TPAP** zunächst unter Reduktion zu Ru<sup>+V</sup> den Alkohol zum korrespondierenden Aldehyd oxidiert. Das Ru<sup>+V</sup> Intermediat wird von zwei Lösungsmittelmolekülen (in diesem Fall Acetonitril) stabilisiert, ehe die Reoxidation zu Ru<sup>+VII</sup> durch Reduktion von **NMO** erfolgt.<sup>[85]</sup>



**Abbildung 13:** Reaktionsmechanismus der Griffith-Ley-Oxidation nach Zerk et al. unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel.<sup>[85]</sup>

Die Oxidation von Alkoholen ist allerdings nicht nur mit Rutheniumzentren in hohen Oxidationsstufen, sondern auch mit Verbindungen möglich, bei denen das Rutheniumzentrum in einer niedrigeren Oxidationsstufe vorliegt. Bereits 1976 untersuchte Sharpless den Einsatz

verschiedener niedervalenter Rutheniumverbindungen zur Oxidation eines breitgefächerten Spektrums von Alkoholen, welches neben einfachen sekundären und primären Alkoholen auch komplexere allylische und olefinische Alkohole wie 1-Nonen-3-ol (**34-a**), Geraniol (**35-a**), Carveol (**36-a**) oder Testosteron (**37-a**) abdeckt.<sup>[86]</sup> Abbildung 14 zeigt eine Auswahl der von Sharpless et al. untersuchten Substrate:

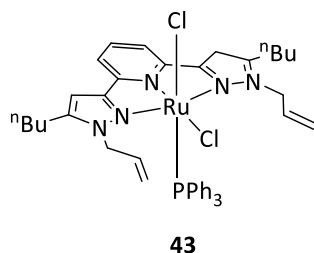


**Abbildung 14:** Auswahl der von Sharpless et al. untersuchten Substrate. Von links nach rechts: 1-Nonen-3-ol (**34-a**), Geraniol (**35-a**), Carveol (**36-a**) und Testosteron (**37-a**).<sup>[86]</sup>

Als Katalysatoren wurden möglichst einfache, kommerziell erhältliche Rutheniumverbindungen in geringen Mengen (0.84 mol-%) verwendet, wobei sich  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (**38**),  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (**39**), und  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als katalytisch aktiv zeigten, während  $\text{RuO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**23**),  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  (**40**) und  $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  (**41**) inaktiv blieben. Aus einer Reihe untersuchter Oxidationsmittel wurde *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (**NMO**, **32**) als aktivstes Oxidans gewählt und mit DMF, Aceton oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (**HMPT**, **42**) als Lösungsmittel kombiniert. Die Wahl des Lösungsmittels wird dabei hauptsächlich durch die begrenzte Löslichkeit der eingesetzten Rutheniumverbindungen in organischen Solventien bestimmt. Unter den genannten Bedingungen war es Sharpless möglich, Alkohole in sehr guten Ausbeuten von bis zu 100 % in die korrespondierenden Carbonylverbindungen zu überführen.<sup>[86]</sup>

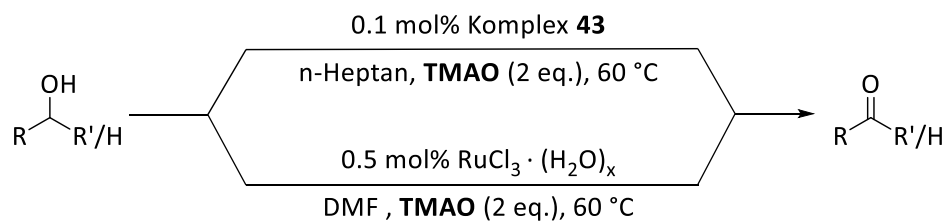
Die Arbeiten von Sharpless, Griffith und Ley legen die Grundsteine für die Entwicklung eines Systems zur Oxidation von Alkoholen unter Einsatz von einfachen, niedervalenten Rutheniumverbindungen in der Arbeitsgruppe Thiel, auf welches im weiteren Verlauf dieses Kapitels genauer eingegangen werden soll.

Der in Abbildung 15 gezeigte Ruthenium(II)bispirazolylpyridinkomplex (**43**) wurde von L. Taghizadeh entwickelt und von P. Weingart erfolgreich für die katalytische Transferhydrierung von Carbonylverbindungen verwendet.<sup>[87–89]</sup>



**Abbildung 15:** Ruthenium(II)bispirazolylpyridinkomplex **43**.<sup>[87–89]</sup>

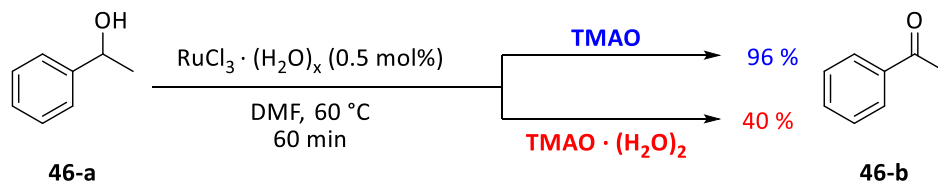
Sharpless et al. postulieren in ihrem Paper von 1976, dass der Reaktionsmechanismus der Oxidation vermutlich über die Bildung eines Rutheniumalkoxids verläuft, welches dann unter  $\beta$ -H-Eliminierung in die gewünschte Carbonylverbindung und eine Rutheniumhydridspezies überführt wird. Die Reoxidation dieser Hydridspezies würde den finalen Schritt des Katalysezyklus darstellen und die Oxidation eines weiteren Substratmoleküls ermöglichen.<sup>[86]</sup> Ein solcher Reaktionsmechanismus kann zumindest in Teilen als eine Reversion der katalytischen Transferhydrierung angesehen werden, welche ebenfalls über eine Metallhydridspezies als reaktive Zwischenstufe verläuft.<sup>[87,90]</sup> Aus diesem Grund wurde der in der Transferhydrierung hoch effektive Komplex **43** in der katalytischen Oxidation von Alkoholen untersucht. Neben **43** wurde auch der Einsatz einfacher niedervalenter Rutheniumverbindungen untersucht, die im Gegensatz zu Komplex **43** keinem großen Syntheseaufwand zur Herstellung des Katalysators bedürfen.  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) ist die bei weitem günstigste Rutheniumquelle und hat sich in den Arbeiten von Sharpless et al. als katalytisch aktiv gezeigt, weshalb diese Rutheniumverbindung neben **43** als Katalysator gewählt wurde.<sup>[86,87]</sup> Im Zuge der Optimierung der Wirtschaftlichkeit der Oxidationsreaktionen wurde anstelle von **NMO** Trimethylamin-*N*-oxid (**TMAO**, **44**) als Oxidationsmittel gewählt. Weitere preisgünstige Oxidationsmittel wie Pyridin-*N*-oxid (**45**), Wasserstoffperoxid (**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, **1**), *tert*-Butylhydroperoxid (**TBHP**, **15**) oder Sauerstoff wiesen keine ausreichende Aktivität auf, weshalb mit **TMAO** das preisgünstigste der am Stickstoffatom  $\text{sp}^3$ -hybridisierten *N*-Oxide gewählt wurde. Unter Einfluss von **TMAO** konnte P. Weingart für beide Katalysatoren (**19** und **43**) mit den in Abbildung 16 gelisteten Reaktionsbedingungen nahe quantitative Umsätze in der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) verzeichnen.<sup>[87]</sup>



**Abbildung 16:** Reaktionsbedingungen für die katalytische Oxidation von Alkoholen mit den Katalysatoren **19** und **43** nach P. Weingart.<sup>[87]</sup>

Die geringe Löslichkeit von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) erfordert die Durchführung von Oxidationsreaktionen in stark polaren Lösungsmitteln. Aus diesem Grund wählten Weingart et al. analog zu Sharpless DMF als Lösungsmittel für  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) katalysierte Reaktionen.<sup>[86,87]</sup> Komplex **43** zeigt dagegen aufgrund der Butyl- und Allylsubstituenten eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Heptan. Bei Verwendung von Heptan konnten Weingart et al. die Ausbildung eines Zweiphasensystems beobachten, bei dem sich die polaren Reaktionskomponenten (Katalysator **43**, **TMAO** und der eingesetzte Alkohol) zu einer kleinen Phase zusammenfanden. Innerhalb dieser polaren Phase herrscht eine extrem hohe Katalysatorkonzentration, was den Einsatz von geringeren Katalysatormengen - lediglich 0.1 mol-% im Vergleich zu 0.5 mol-% bei **19** - erlaubt.<sup>[87]</sup>

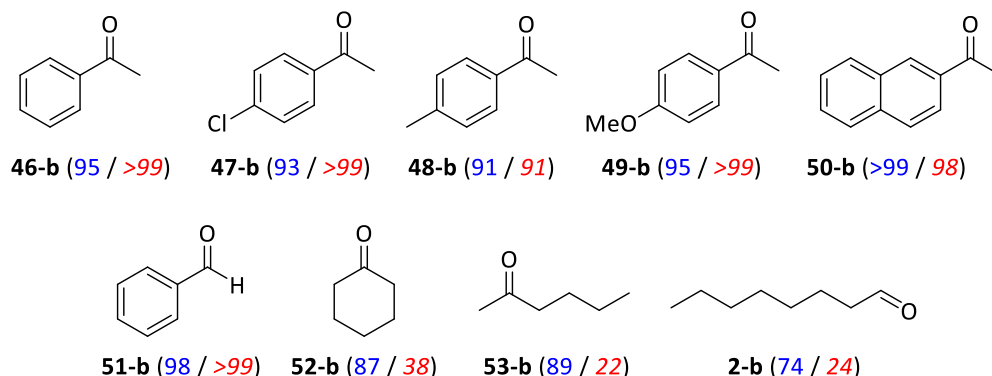
Analog zu den Beobachtungen von Griffith und Ley zeigt sich auch in diesem Oxidationssystem ein deutlicher negativer Einfluss von Wasser auf die katalytische Leistung des Systems.<sup>[77,87]</sup> So erhielt P. Weingart bei Einsatz von zwei Äquivalenten TMAO und Verwendung von 0.5 mol-%  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) nach 1 h bei 60 °C Reaktionstemperatur eine nahe quantitative (96%) Ausbeute an Acetophenon (**46-b**), während die Ausbeute bei Verwendung von **TMAO** ·  $(\text{H}_2\text{O})_2$  nach gleicher Zeit nur bei 40 % lag.<sup>[87]</sup>



**Abbildung 17:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) nach P. Weingart bei Einsatz von trockenem **TMAO** (oben) und **TMAO** Dihydrat (unten).<sup>[87]</sup>

Neben der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) wurde die Eignung des in Abbildung 16 zusammengefassten Oxidationssystems für ein breites Spektrum sekundärer aromatischer Alkohole sowie für einige ausgewählte aliphatische sekundäre und primäre Alkohole

untersucht. Eine Auswahl der im Jahr 2020 veröffentlichten Ergebnisse ist in Abbildung 18 zusammengefasst:<sup>[87]</sup>



Reaktionsbedingungen: 60°C, DMF (**20**) bzw. *n*-Heptan (**43**) als Lösungsmittel, 0.5 mol% (**19**) bzw. 0.1 mol% (**43**) Katalysator, TMAO (2 eq.), Reaktionszeit: 10 min  
 blau: Ausbeuten unter Verwendung von Katalysator **19**; rot: Ausbeuten unter Verwendung von Katalysator **43**

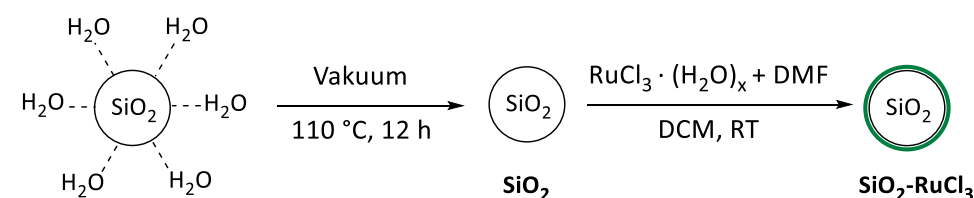
**Abbildung 18:** Oxidation verschiedener Substrate (**X-a**) mit den Katalysatoren **19** und **43** nach P. Weingart. Die Abbildung zeigt die entstehenden Reaktionsprodukte (**X-b**). Eingesetzte Substrate von links nach rechts: 1-Phenylethanol (**46-a**), 4-Chlorphenylethanol (**47-a**), 4-Methylphenylethanol (**48-a**), 4-Methoxyphenylethanol (**49-a**), 2-Naphtylethanol (**50-a**), Benzylalkohol (**51-a**), Cyclohexanol (**52-a**), 2-Hexanol (**53-a**) und 1-Octanol (**2-a**).<sup>[87]</sup>

Wie aus Abbildung 18 deutlich zu erkennen ist, wurde für aliphatische Substrate (**52-a**, **53-a** und **2-a**) eine signifikant höhere Aktivität von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als von Katalysator **43** festgestellt. Weingart et al. begründen dies mit der guten Löslichkeit der aliphatischen Substrate in *n*-Heptan und der dadurch ausbleibenden Bildung der zweiten polaren Phase.<sup>[87]</sup>

In den folgenden Jahren wurde das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene,  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysator nutzende, System weiterführend erforscht. So tätigte B. Kaiser im Rahmen ihrer Masterarbeit 2019 erste Voruntersuchungen zur Verwendung der in Abbildung 16 beschriebenen Bedingungen für die Oxidation langkettiger Fettsäurealkohole. Die Studien - welche dann im Rahmen der vorliegenden Arbeit fortgeführt und vervollständig wurden (vgl. Abschnitt 3.1.1.2) - zeigen eine prinzipielle Eignung des Systems zur selektiven Oxidation von Fettsäurealkoholen zu den korrespondierenden Fettsäurealdehyden.<sup>[91]</sup>  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) wurde aufgrund der geringeren Kosten, der Verfügbarkeit in größeren Mengen, des geringeren synthetischen Aufwands und der höheren katalytischen Aktivität gegenüber aliphatischen Substraten als Katalysator für diese weiterführenden Studien gewählt.



Erste Untersuchungen zur Heterogenisierung des von P. Weingart entwickelten Oxidationssystems (vgl. Abbildung 16) wurden von V. Neugum im Rahmen seiner Masterarbeit im Jahr 2020 durchgeführt. Dabei untersuchte Neugum die Immobilisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf mit DMF beladenem, getrocknetem Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ), sowie die Anwendung des resultierenden heterogenen Katalysators ( $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$ ) in der Oxidationskatalyse. Auch Neugum wählte Fettsäurealkohole wie Hexadecanol (**9-a**) als Substrate und konnte trotz starkem Leaching der Aktivkomponente die prinzipielle Eignung des synthetisierten Katalysatorsystems (s. Abbildung 19) für diesen Substrat- und Reaktionstyp belegen.<sup>[92]</sup> Auch diese Studien wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit fortgeführt und vertieft (vgl. Abschnitt 3.1.2).

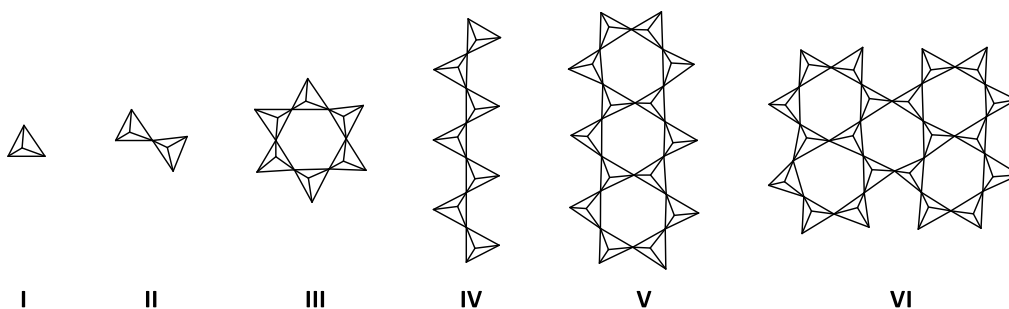


**Abbildung 19:** Synthese eines heterogenen Katalysators ( $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$ ) durch Immobilisierung von DMF und  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf getrocknetem Kieselgel.<sup>[92]</sup>

### 1.4 Kieselgele – Aufbau, Funktionalisierung und Verwendung

Das 1807 erstmals von Humphry Davy beschriebene Hauptgruppenelement Silizium ist mit einem Anteil von 25.5 % an der Erdkruste das zweithäufigste Element der Erde.<sup>[19,93]</sup> Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff liegt das Element in der Natur fast ausschließlich gebunden mit Sauerstoff als Siliziumdioxid (hauptsächlich in Form von Quarz (**54**)) oder in Form von silikatischen Mineralien wie bspw. Pyroxenen, Glimmer oder Feldspäten vor.<sup>[67,94,95]</sup> Gemeinsam bilden diese Silizium-Sauerstoffverbindungen ca. 90 % der festen Erdkruste aus und steuern so 67.3 Gew-% zur Gesamtmasse des Planeten Erde bei.<sup>[19,67]</sup>

Alle Silikate weisen ein gemeinsames Strukturmotiv in Form eines tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgebenen Siliziumatoms auf. Anhand der Art der Verknüpfung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder können Silikate in verschiedene Klassen unterteilt werden. Die Struktur motive von Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Doppelketten- und Schichtsilikaten können Abbildung 20 entnommen werden:<sup>[67,96]</sup>

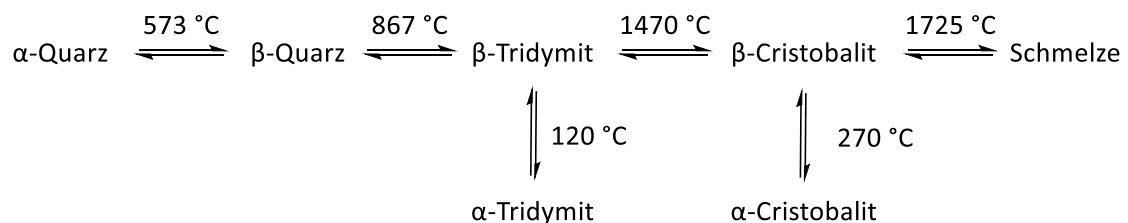


**Abbildung 20:** Struktur motive der Anionen verschiedener Silikatklassen: **I** - Insel silikate, **II** - Gruppensilikate, **III** - Ringsilikate (hier 6-Ringsilikate), **IV** – Kettensilikate, **V** – Doppelkettensilikate und **VI** – Schichtsilikate.<sup>[67,96]</sup>

Insel silikate bestehen aus im Raum isolierten  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern (vgl. Abbildung 20), deren negative Ladung durch angelagerte Kationen ausgeglichen wird. Ein Beispiel für ein solches Insel silikat ist der Schmuckstein Zirkon ( $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ , **55**).<sup>[67,96,97]</sup> Gruppensilikate bestehen dagegen aus zwei Tetraedereinheiten, welche über eine Ecke miteinander verknüpft sind, sodass sich eine Summenformel von  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ergibt. Der 1884 von I. H. L. Vogt entdeckte Åkermanit ( $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , **56**) ist ein Vertreter der Gruppensilikate.<sup>[67,95,96,98]</sup> Über zwei Tetraeder miteinander verknüpfte, geschlossene Einheiten aus drei, vier oder sechs  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern mit den Summenformeln  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  und  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  werden von den Ringsilikaten wie bspw. Beryll ( $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , **57**) aufgebaut. Die  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder in Kettensilikaten sind ebenfalls über zwei Sauerstoffatome miteinander verknüpft, allerdings werden in diesem Fall

keine isolierten Einheiten sondern unendlich lange Ketten mit der Summenformel  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$  ausgebildet. Die Gruppe der Pyroxene (bspw. Enstatit ( $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , **58**)) ist aus Kettensilikaten aufgebaut und spielt mit 11 Vol.-% eine zentrale Rolle im Aufbau der Erdkruste. In Doppelketten- und Schichtsilikate findet die Verknüpfung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder über jeweils drei der vier Sauerstoffatome statt. Während Doppelkettensilikate nur eindimensional unendliche Ketten ausbilden, zeigen Schichtsilikate eine unendliche Ausdehnung in zwei Raumrichtungen. Aus dieser unterschiedlichen Ausdehnung ergeben sich die Summenformeln  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  für Doppelkettensilikate bzw.  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  für Schichtsilikate. Findet die Verknüpfung über alle vier Ecken des  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders statt, so spricht man von Gerüstsilikaten, welche eine dreidimensional unendliche Ausdehnung besitzen. Der häufigste Vertreter der Gerüstsilikate ist Siliziumdioxid in Form von Quarz (**54**), aber durch Austausch von  $\text{Si}^{+IV}$  gegen  $\text{Al}^{+III}$  können eine Vielzahl verschiedener Gerüstsilikate entstehen, welche durch Einlagerung einfacher Ionen (bspw.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ) oder Wasser unterschiedlichste Eigenschaften und Stabilitäten aufweisen können.<sup>[67,96]</sup>

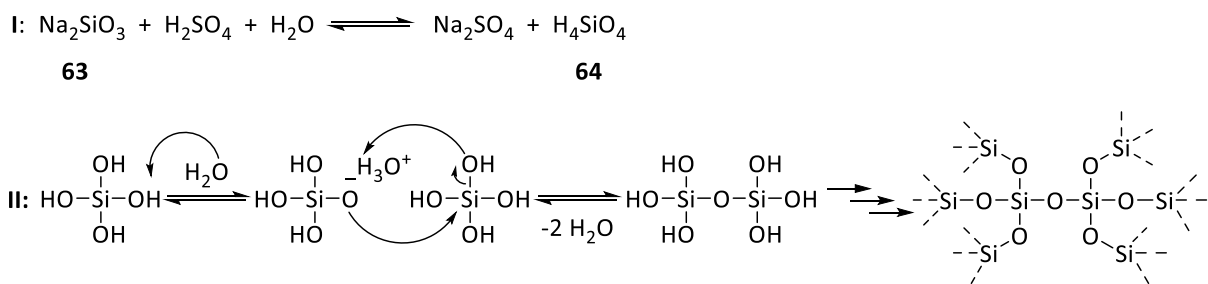
Reines Siliziumdioxid tritt in der Natur in verschiedenen Modifikationen auf, welche auf den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen beruhen.<sup>[67,96,99]</sup> Der trigonal-trapezoedrische  $\alpha$ -Quarz (**55**) ist die stabilste und somit am häufigsten auftretenden  $\text{SiO}_2$ -Modifikation, welche alleine für den Aufbau von 12 % der Erdkruste verantwortlich ist.<sup>[19,67,99,100]</sup> Bei höheren Temperaturen entstehen aus Quarz (**54**) die orthorhombischen bzw. kubischen Hochtemperaturmodifikationen Tridymit (**59**, ab 867 °C) und Cristobalit (**60**, ab 1470 °C), während sich unter hohen Drücken Hochdruckmodifikationen wie der monokline Coesit (**61**, ab ca. 2 GPa) oder der tetragonale Stishovit (**62**, ab ca. 7.5 GPa) bilden.<sup>[96,99,101]</sup>



**Abbildung 21:** Umwandlung verschiedener Siliziumdioxidmodifikationen ineinander abhängig von der Temperatur.<sup>[96,99]</sup>

Kieselgele ( $\text{SiO}_2$ ) wiederum sind eine amorphe Variante des Siliziumdioxids mit großer spezifischer Oberfläche, welche im Trocknungsprozess gefällter Polykieselsäuren entsteht.<sup>[10,102–104]</sup> Die in der Regel unter Einfluss von Schwefelsäure aus wässrigen

Silikatlösungen – den sogenannten Wassergläsern (bspw. Natriummetasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , **63**)) - gebildete Kieselsäure ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , **64**) autokondensiert unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Siloxanbrücken (Si-O-Si) rasch zu dreidimensionalen Netzwerkstrukturen.<sup>[10,102,105,106]</sup> Dabei bilden sich zunächst Kristallkeime, welche dann zu sphärischen Partikeln heranwachsen und anschließend zu verzweigten Ketten oder anderen Strukturmotiven aggregieren.<sup>[105]</sup> Das entstehende sogenannte Hydrogel kann nach Filtration und Trocknung in das fertige, pulverige Kieselgel überführt werden.<sup>[10,103]</sup> Der Prozess der Herstellung von Kieselgelen ist in Abbildung 22 schematisch dargestellt:

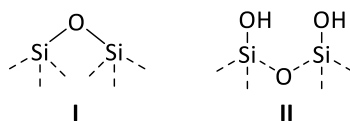


**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Herstellung von Kieselsäure (**64**) aus Wassergläsern (hier Natriummetasilikat (**63**)) unter Einfluss von Schwefelsäure, sowie die anschließende Autokondensation zu Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**).<sup>[10,102,105,106]</sup>

Die Eigenschaften des Hydrogels und damit auch die Eigenschaften des resultierenden Kieselgels können über die Dauer der Alterung, die Temperatur, die Vermischung der Reaktanden, den pH-Wert oder die Zugabe von Additiven beeinflusst werden.<sup>[10,102,105]</sup> So können bspw. durch angepasste Wahl der Synthesebedingungen weitporige Kieselgele mit Porendurchmessern von 8 - 12 nm oder engporige Kieselgele mit Porendurchmessern von ca. 3 nm erhalten werden. Die Größe der Poren beeinflusst maßgeblich die spezifische Oberfläche und damit die Eigenschaften des entstehenden Materials. Engporige Kieselgele weisen bspw. eine spezifische Oberfläche von  $600 - 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf, während weitporige Kieselgele lediglich über  $250 - 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  verfügen.<sup>[10]</sup> Additive – von simplen Verbindungen wie Ammoniumsalzen oder Aminen bis hin zu komplexen organischen Polymeren – können neben der Porengröße und -struktur auch die Partikelgröße, die entstehende innere Oberfläche des Materials und die Aggregation der Einzelpartikel beeinflussen und werden deshalb häufig zur Herstellung von spezifischen Anforderungen genügenden Kieselgelen verwendet.<sup>[102,105]</sup>

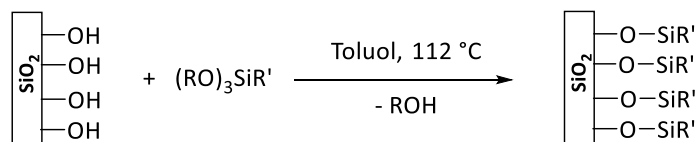
Die Reaktivität von Kieselgel kann auch durch Modifikationen und Funktionalisierungen an der Partikeloberfläche verändert werden.<sup>[107]</sup> Kieselgelpartikel verfügen wie alle Silikamaterialien

grundsätzlich über zwei Arten funktioneller Gruppen: verbrückende Siloxan- und isolierte Silanolgruppen, welche in Abbildung 23 gezeigt sind.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 23:** Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche von Kieselgelpartikeln. I: Siloxangruppen, II: Silanolgruppen.<sup>[10]</sup>

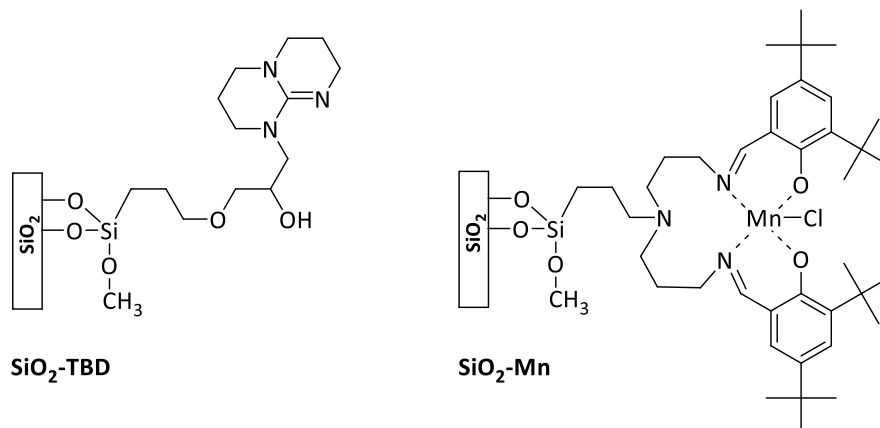
Die stabilen Siloxangruppen weisen aufgrund der nur schwach ausgeprägten Lewis-Basizität des verbrückenden Sauerstoffatoms nur eine geringe Reaktivität auf. Silanolgruppen zeigen dagegen aufgrund der aziden Eigenschaften der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung ein deutlich reaktiveres Verhalten und können daher zur Funktionalisierung von Silikamaterialien wie Kieselgel verwendet werden.<sup>[107]</sup> Beim sogenannten „Postgrafting“ werden durch elektrophile Reaktionen zwischen einem Organosilan und den freien Silanoleinheiten funktionelle Gruppen auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht. Postgrafting erfolgt in der Regel durch Rühren von Kieselgel oder anderen (mesoporösen) Materialien mit einem starken Überschuss Organosilan in unpolaren Lösungsmitteln (i. d. R. Toluol) bei hohen Temperaturen.<sup>[107,108]</sup>



**Abbildung 24:** Postgrafting von Organosilanverbindungen auf Silikamaterialien.<sup>[107,108]</sup>

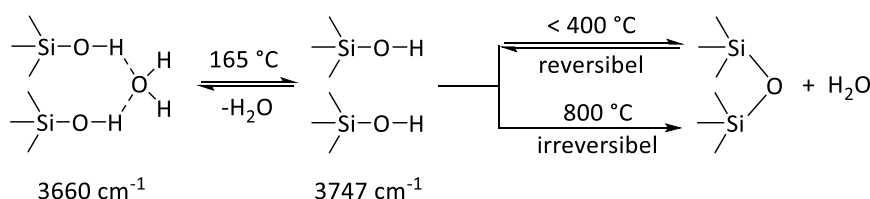
Die in Abbildung 24 abgebildete Methode erlaubt die Einführung verschiedenster katalytisch aktiver funktioneller Gruppen (bspw. saure oder basische Zentren, Amine, Halogenide, komplexe organische Funktionalitäten oder verschiedenste Metallkomplexe) und ermöglicht so die Synthese von heterogenen Katalysatoren mit genau eingestellten Reaktivitäten.<sup>[107,108,109,110]</sup> Jacobs et al. berichteten bspw. in ihrer Veröffentlichung aus dem Jahr 1997 von der erfolgreichen Herstellung eines heterogenen, stark basischen Katalysators mit Hilfe von Postgrafting. Die Gruppe setzte diesen auf der Immobilisierung von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (**TBD**, **65**) basierenden Katalysator (**SiO<sub>2</sub>-TBD**, vgl. Abbildung 25) erfolgreich für verschiedenste organische Reaktionen wie Michael-Reaktionen, Knoevenagel-Kondensationen und Epoxidierungen ein.<sup>[107,108,111]</sup> Als Beispiel für die Immobilisierung von Metallkomplexen können die Arbeiten der Gruppe um D. Brunel dienen. In ihrer

Veröffentlichung aus dem Jahr 1996 wird die Synthese des in Abbildung 25 gezeigten heterogenen Mangan(II)-Schiffsche-Base-Komplexes (**SiO<sub>2</sub>-Mn**) mit Hilfe von Postgrafting aufgezeigt.<sup>[108,110]</sup>



**Abbildung 25:** Mit Hilfe von Postgrafting synthetisierter heterogener Katalysator **SiO<sub>2</sub>-TBD**, sowie der mittels Postgrafting immobilisierte Mangan(II)-Schiffsche-Base-Komplex **SiO<sub>2</sub>-Mn**.<sup>[108,110,111]</sup>

Die Anzahl der durch Postgrafting auf der Oberfläche von Silikamaterialien aufgebrachtene katalytisch aktiven Einheiten ist unter anderem von der Anzahl der vorhandenen Silanolgruppen abhängig, da diese als Ankerpunkt für die funktionellen Gruppen fungieren (vgl. Abbildung 24).<sup>[112]</sup> Die Menge dieser Silanolgruppen kann durch Infrarotspektroskopie unter Nutzung der für freie Silanolgruppen spezifischen Bande bei 3747 cm<sup>-1</sup> sowie unter Betrachtung der bei ca 3660 cm<sup>-1</sup> liegenden Bande von Silanolgruppen mit angelagerten Wassermolekülen bestimmt werden.<sup>[10,113,114]</sup> Zusätzlich kann die Anzahl der Silanolgruppen wie in Abbildung 26 schematisch dargestellt durch Kalzinieren reguliert werden.<sup>[10,114–116]</sup>



**Abbildung 26:** Regulation der Anzahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche von Kieselgel durch Kalzinierung bzw. Rehydrierung sowie die Lage der spezifischen IR-Banden.<sup>[114]</sup>

Bei Temperaturen unter 165 °C wird zunächst das adsorbierte Wasser von der Oberfläche des Kieselgels entfernt ohne Einfluss auf die Zahl der Silanolgruppen zu nehmen. Kalziniertemperaturen zwischen 165 und 400 °C führen zu einer Reduktion der Silanolgruppen durch deren Umwandlung in Siloxaneinheiten. Während dieser Prozess bei moderaten Temperaturen durch Rehydrierung mit Wasser umgekehrt werden kann, so nimmt

die Stabilität der entstehend Siloxangruppen mit steigender Temperatur zu, bis der Dehydrierungsprozess bei ca. 800 °C vollständig irreversibel wird.<sup>[10,114–116]</sup>

Neben der Möglichkeit zur Modifikation der Oberflächen verleihen Silanolgruppen Kieselgelen die Fähigkeit zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[104]</sup> Dadurch sind Kieselgele dazu in der Lage, große Mengen an Wasser und anderen Stoffen reversibel zu binden und sind deshalb ideale Adsorptionsmittel.<sup>[104,117–123]</sup> 1919 wurde erstmals ein Kieselgel von W. A. Patrick patentiert, das bereits während des ersten Weltkriegs aufgrund der Fähigkeit des Materials zur Adsorption von Dämpfen und Gasen - insbesondere von „Senfgas“ (Bis(2-chlorethyl)thioether, **66**) – in den Gasmasken der Soldaten genutzt wurde.<sup>[118,124]</sup> Die Eigenschaft von Kieselgelen, über 20 % ihres Eigengewichtes an Wasser zu adsorbieren, wird nicht nur in den Verpackungen von Elektrogeräten, Medikamenten oder Lebensmitteln frequentiert genutzt, sondern ist auch ein integraler Baustein der Forschung zur Entwicklung von wassernutzenden Adsorptionskühlern als umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen Kühlsystemen.<sup>[104,117,120–123,125]</sup> Neben dem Einsatz als Adsorptions- und Trocknungsmittel findet Kieselgel vielfältige weitere Anwendungen in Industrie und Technik, bspw. als stationäre Komponente in der Chromatographie, als Abrasivkomponente in Pflegeprodukten wie Zahnpasta oder zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften von Flüssigkeitssystemen.<sup>[126]</sup> Aufgrund der guten Adsorptionseigenschaften, der hohen spezifischen Oberfläche und der ausgeprägten chemischen und thermischen Stabilität sind Silikamaterialien wie bspw. Kieselgel zudem beliebte und viel verwendete Trägermaterialien für heterogene Katalysatoren.<sup>[99,108,127]</sup>



**Abbildung 27:** Vorteile der Verwendung von Silikamaterialien als Katalysatorträgermaterial.<sup>[128]</sup>

## 1.5 Polyoxometallate – Strukturen, Synthese und Anwendungsbereiche

Als Polyoxometallate (**POM**) werden Metall-Sauerstoff-Clusteranionen bezeichnet, welche grundsätzlich in zwei Gruppen unterteilt werden können: Isopolyanionen bestehen ausschließlich aus einer Metallart und Oxidanionen, während Heteropolyanionen zusätzlich mind. ein weiteres Atom – das sogenannte Heteroatom – aufweisen.<sup>[129–131]</sup> Abbildung 28 verdeutlicht diese Unterscheidung noch einmal anhand der Summenformeln. ‚**M**‘ steht dabei für die Addendaatome, also für jene Übergangsmetallatome, aus denen das Clusteranion aufgebaut ist. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Molybdän oder Wolfram; in selteneren Fällen auch um Vanadium, Niob oder Tantal in hohen Oxidationsstufen.<sup>[129–133]</sup> Die Literatur beschreibt eine Vielzahl von Elementen in der Rolle des Heteroatoms (**X'**), hauptsächlich allerdings Hauptgruppenelemente wie Phosphor, Arsen oder Silizium.<sup>[131,132]</sup>

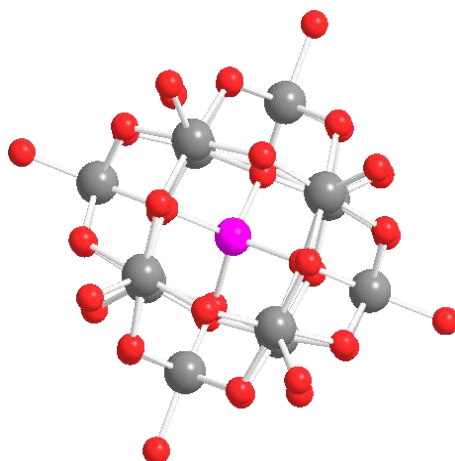


**M** = Addendaatome; **O** = Sauerstoffatome; **X** = Heteroatome

**Abbildung 28:** Summenformeln von Iso- und Heteropolyanionen.<sup>[130]</sup>

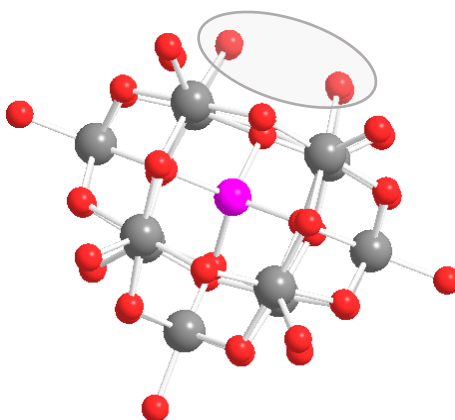
Obgleich die ersten Polyoxometallate schon früh (1826 durch Berzelius) entdeckt wurden, stellte die Aufklärung der genauen Struktur die Chemiker des 19. Jhd. vor eine schwierige Aufgabe.<sup>[129,132,134]</sup> Werner und Pauling unterbreiteten bereits Anfang des 20. Jhd. theoretische Vorschläge für den Aufbau von Polyoxometallaten, die genaue Strukturaufklärung erfolgte allerdings erst 1933 durch J. F. Keggin mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie.<sup>[129,132,135,136]</sup> Abbildung 29 zeigt die nach ihrem Entdecker benannte ‚Kegginstruktur‘ des Anions der Wolframato-phosphorsäure ( $H_3[PW_{12}O_{40}]$ , **67**). Die Kegginstruktur ist um ein zentrales Heteroatom (hier Phosphor in violett) im Zentrum des Clusters herum aufgebaut. Das Heteroatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen (rot) umgeben. Um diesen Tetraeder befinden sich zwölf über Ecken und Kanten verknüpfte Sauerstoffoktaeder, welche jeweils ein Addendaatom (hier Wolfram in grau) in der Polyedermitte aufweisen.<sup>[133,136]</sup> Neben der Kegginstruktur werden 9 weitere Basisstrukturen in der Literatur beschrieben, welche von Anderson/Evans, Lindqvist, Dawson, Waugh, Silverton/Dexter, Preyssler, Weakley, Strandberg und Finke entdeckt und nach ihnen benannt wurden.<sup>[130,133,137,138]</sup>





**Abbildung 29:** Struktur des Kegginanions der Wolframatophosphorsäure ( $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , **67**).<sup>[136]</sup> Sauerstoff: rot, Wolfram: grau, Phosphor: violett.

Polyoxometallate bilden sich eigenständig (sog. ‚self assembly‘) aus gelösten Wolframat- oder Molybdaten (seltener Vanadate, Niobdate oder Tantalate) in saurer Lösung.<sup>[130,131]</sup> Die Struktur von Heteropolyanionen wird dabei durch die Reaktionsbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Reihenfolge der Zugabe der Komponenten) bestimmt, was eine genaue Kontrolle dieser Parameter erfordert.<sup>[130,132]</sup> Insbesondere der pH-Wert spielt für die Bildung definierter Polyoxometallatstrukturen eine große Rolle. Grundsätzlich sind Heteropolyanionen nur in saurer Lösung stabil und beginnen sich bei höheren pH-Werten in ihre Ausgangsbestandteile zu zersetzen. Diese Eigenschaft kann zur gezielten Synthese von Defektstrukturen – den sogenannten Lacunarypolyoxometallaten – genutzt werden.<sup>[132]</sup> So führt bspw. eine Erhöhung des pH-Wertes auf  $\text{pH} = 4.5$  zur reversiblen Bildung des in Abbildung 30 gezeigten Monolacunarypolyoxometallats (**ML-68**) mit der Summenformel  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  aus dem Anion der Wolframatokieselsäure ( $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ , **68**).<sup>[139]</sup>



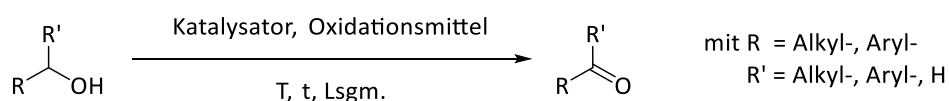
**Abbildung 30:** Keggin Defektstruktur (**ML-68**) des Anions der Wolframatokieselsäure (**68**) mit der Summenformel  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ .<sup>[139]</sup> Sauerstoff: rot, Wolfram: grau, Phosphor: violett.

Die Struktur von **ML-68** wurde 1975 von Sasaki et al. durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt und unterscheidet sich von der Kegginstruktur durch das Fehlen eines W-O Fragmentes an der in Abbildung 30 markierten Stelle.<sup>[139]</sup> Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führt zunächst zur Bildung einer Struktur mit zwei bzw. drei Lücken, ehe das Anion vollständig zerfällt.<sup>[132,140]</sup> Der Verlust eines oder mehrerer W-O Fragmente erhöht die negative Ladung des Anions, während zeitgleich die sonst delokalisierte Ladung vermehrt an der entstandenen Lücke lokalisiert wird. Dieser Umstand erhöht die Reaktivität von Lacunarypolyoxometallten gegenüber Elektrophilen drastisch im Vergleich zu ihren Ausgangsstrukturen.<sup>[133,141]</sup> Die Lücke gestattet zusätzlich den Einbau von Übergangsmetallkationen wie bspw. Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Osmium oder Iridium.<sup>[132,133,142,143–146]</sup> Das Polyoxometallat fungiert dabei als fünfzähliger Chelatligand, sodass in Kombination mit einem weiteren Liganden i. d. R. eine oktaedrische Koordinationsumgebung entsteht.<sup>[130,133,143]</sup> Übergangsmetallfunktionalisierte Polyoxometallate werden als **TMSPOM** („transition metal substituted polyoxometallate“) bezeichnet und ermöglichen durch geschickte Wahl des Übergangsmetallions und der Gegenionen ein selektives Tuning verschiedenster Faktoren wie bspw. Löslichkeit, Redoxeeigenschaften oder Stabilität in unterschiedlichen Reaktionsumgebungen.<sup>[132]</sup> Von allen edelmetallsubstituierten Polyoxometallaten standen rutheniumhaltige Verbindungen in der Vergangenheit aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften häufig im Zentrum der Aufmerksamkeit der POM-Forschungsgemeinde.<sup>[147,148]</sup> Monolacunarypolyoxometallate des Keggintyps stabilisieren Rutheniumzentren in verschiedenen Oxidationsstufen, was den Einbau unterschiedlichster Fragmente in die Lücke des **POM**'s erlaubt und zur Ausbildung einer breiten Variation von Verbindungen des Typs  $[XW_{11}O_{39}(RuL)]^{n-}$  (mit **L** bspw.: DMSO, NO, CH<sub>3</sub>CN, N<sub>3</sub>, Aromaten, H<sub>2</sub>O oder CO) führt.<sup>[146–148,149,150]</sup> Die resultierenden **TMSPOM** Verbindungen wurden in einem weiten Feld katalytischer Reaktionen untersucht, darunter unter anderem die Oxidation von Olefinen, Wasser oder Alkoholen, sowie die Reduktion von CO<sub>2</sub>.<sup>[146–148,151]</sup>

Bis zum heutigen Tag sind Polyoxometallate aufgrund ihrer variablen Eigenschaften und ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten Teil der aktuellen Forschung. Neben dem Einsatz von Polyoxometallaten in der klassischen Katalyse findet die Verbindungsklasse unter anderem auch Verwendung in der Viren- bzw. Tumorbekämpfung, in der photochemischen Reinigung von Industrieabwässern, sowie zum Entfernen von Mikroplastik.<sup>[152]</sup>

## 2 Motivation und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten Alkohole (insbesondere primäre langkettige Fettsäurealkohole) unter Einfluss verschiedener rutheniumhaltiger Katalysatoren oxidativ in die korrespondierenden Carbonylverbindungen überführt werden. Der Fokus wurde dabei auf die ökonomisch und ökologisch günstige und simple Herstellung der Katalysatoren, sowie auf die Anpassung der Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Produktausbeuten gelegt.



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Oxidationsreaktion von Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen.

Zunächst sollte ein auf Peroxiden als Oxidationsmittel basierendes System entwickelt werden, welches unter Verwendung von preisgünstigem  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) dazu in der Lage ist, sekundäre Alkohole in die korrespondierenden Ketone zu überführen. Peroxide bieten im Vergleich zu anderen in der Literatur verwendeten Oxidationsmitteln den Vorteil, dass sie in der Regel während der Reaktion zu ungiftigen Abbauprodukten wie Wasser oder Sauerstoff zersetzt werden. Der Einsatz von Peroxiden könnte somit die mit der Alkoholorxidation verbundene Umweltbelastung und Abfallmenge reduzieren. Das angestrebte System sollte mit Blick auf die Verwendung möglichst umweltfreundlicher Bedingungen zu bestmöglichen Produktausbeuten hin optimiert und anschließend auf ein breites Substratspektrum angewendet werden.

Neben der Entwicklung eines neuen Peroxid-gestützten Oxidationssystems sollte ein bereits in der Arbeitsgruppe Thiel bekanntes (vgl. Abschnitt 1.3.), auf Trimethylamin-*N*-oxid (**TMAO**, **44**) und  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) basierendes System für die katalytische Oxidation von Fettsäurealkoholen zu Fettsäurealdehyden weiter optimiert werden.<sup>[87,91,92]</sup> Fettsäurealdehyde sind, wie bereits im Rahmen der Einleitung (s. Abschnitt 1.2) erläutert, von großem wirtschaftlichem Interesse und bieten eine signifikante Wertsteigerung im Vergleich zu ihren Ausgangsverbindungen.

Zusätzlich zur Optimierung der Produktausbeuten und der Isolation der erhaltenen Aldehyde sollte die Heterogenisierung des eingesetzten Katalysators im Vordergrund stehen. Eine

Überführung des Systems von der homogenen zur heterogenen Katalyse bietet den Vorteil der Abtrennbarkeit des Katalysators und damit die Möglichkeit zum einfachen Recycling der eingesetzten Katalysatormenge. Hierzu sollten verschiedene auf Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) beruhende Trägermaterialien hergestellt, charakterisiert und mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) beladen werden. Die so erhaltenen Katalysatoren sollten dann wiederum charakterisiert für die katalytische Oxidation von (Fettsäure)alkoholen eingesetzt werden.

Neben der Heterogenisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) sollte auch die Eignung von auf Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) bzw. Aktivkohle (**C**) immobilisierten Rutheniumnanopartikeln als Katalysator für die Oxidation von (Fettsäure)alkoholen, sowie der Einsatz eines rutheniumhaltigen Polyoxometallates untersucht werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

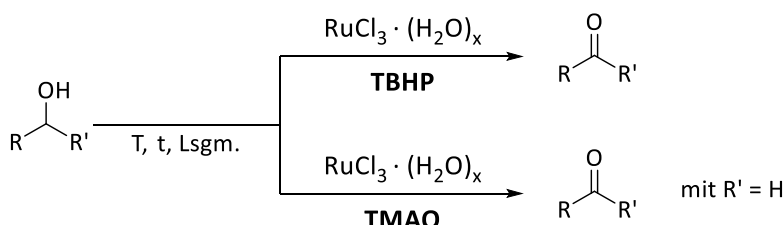
### 3.1 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$

#### 3.1.1 Homogenkatalytische Oxidation von Alkoholen

**Vorbemerkung:** Für alle katalytischen Untersuchungen im folgenden Abschnitt (Kapitel 3.1.1) entspricht - falls nicht anders angegeben - die gelistete Ausbeute dem detektierten Umsatz.

Wie bereits im Rahmen der Aufgabenstellung erläutert, sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Wege zur homogenkatalytischen Oxidation von Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen entwickelt bzw. optimiert werden. Dabei soll im folgenden Abschnitt zunächst die Entwicklung eines auf *tert*-Butylhydroperoxid (**TBHP**, **15**) basierten Oxidationssystems erläutert werden, ehe auf die Optimierung und Erweiterung eines bereits bestehenden Systems basierend auf Trimethylamin-*N*-Oxid (**TMAO**, **44**) eingegangen werden wird.<sup>[87,91,92]</sup> Als Katalysator fungiert in beiden Systemen kostengünstiges  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**).

In Abschnitt 3.1.1.1 (TBHP-System) steht dabei die Entwicklung eines möglichst umweltfreundlichen Systems im Vordergrund. Hierzu soll die Oxidation eines breiten Spektrums von Alkoholen unter milden Reaktionsbedingungen und mit Einsatz möglichst geringer Katalysator- und Oxidationsmittelmengen durchgeführt werden. Abschnitt 3.1.1.2 (TMAO-System) legt den Fokus hingegen vorrangig auf den Übertrag des bestehenden Systems von sekundären Alkoholen hin zu langkettigen primären Alkoholen.<sup>[87,91,92]</sup> Neben der Optimierung des Systems in Hinblick auf Ausbeute und Selektivität soll auch die Isolation der entstehenden Fettsäurealdehyde thematisiert und ein Grundstein für die Heterogenisierung des Systems gelegt werden.



**Abbildung 32:** Katalytische Oxidation von sekundären und primären Alkoholen mit einem **TBHP**- und einem **TMAO**-basierten Oxidationssystem unter Verwendung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**).

### 3.1.1.1 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP)

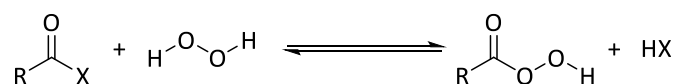
#### 3.1.1.1.1 Entwicklung und Optimierung eines TBHP basierten Oxidationssystems

Zur Entwicklung eines möglichst umweltfreundlichen Systems zur Oxidation von sekundären Alkoholen wurde zunächst die grundsätzliche Aktivität von Peroxiden als Oxidationsmittel anhand der Umwandlung von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) untersucht. Tabelle 2 zeigt den Einsatz von **TBHP** und Carbamidperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , **69**) im Vergleich zum bereits in der Arbeitsgruppe etablierten **TMAO**. Alle Reaktionen wurden zunächst mit einer  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) Menge von 0.5 mol-% bei 60 °C in trockenem DMF als Lösungsmittel durchgeführt und via GC analysiert. Dies entspricht den von P. Weingart entwickelten Reaktionsbedingungen zur Oxidation von Alkoholen unter Einsatz von **TMAO** und soll einen ersten Überblick über die Aktivitäten der verschiedenen Oxidationsmittel verschaffen. Auf den Einsatz von wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**1**) wurde verzichtet, da dieses Oxidationsmittel bereits von P. Weingart eingesetzt wurde und keine Aktivität für diesen Reaktionstyp zeigt.<sup>[87,88]</sup>

**Tabelle 2:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) unter Verwendung von **TMAO**, Carbamidperoxid (**69**) und **TBHP** (5–6 M in Decan). **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF, Oxidationsmittel (2 Äq), DMF (1 mL), 60 °C.

Oxidationsmittel	Ausbeute / % nach	
	15 min	3 h
<b>TMAO</b>	95	96
<b>69</b>	<1	<1
<b>TBHP</b>	3	18

Aus Tabelle 2 sind deutliche Unterschiede in der Aktivität der eingesetzten Oxidationsmittel zu erkennen. Während der Einsatz von **TBHP** zwar eine circa 80 % niedrigere Ausbeute an Cyclohexanon (**52-b**) liefert als das Vergleichsexperiment mit **TMAO**, so ist dennoch grundsätzlich Aktivität zu erkennen. Hingegen zeigt sich deutlich, dass **69** keine Aktivität als Oxidationsmittel in der  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) katalysierten Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) aufweist. Wasserstoffperoxid gilt trotz des hohen Anteils an potenziell aktivem Sauerstoff als träges Oxidationsmittel und erfordert in vielen Anwendungsgebieten eine Aktivierung, bspw. in Form einer Umwandlung in eine Peroxycarbonsäure:<sup>[153–155]</sup>



**Abbildung 33:** Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch Bildung von Peroxycarbonsäuren.<sup>[153]</sup>

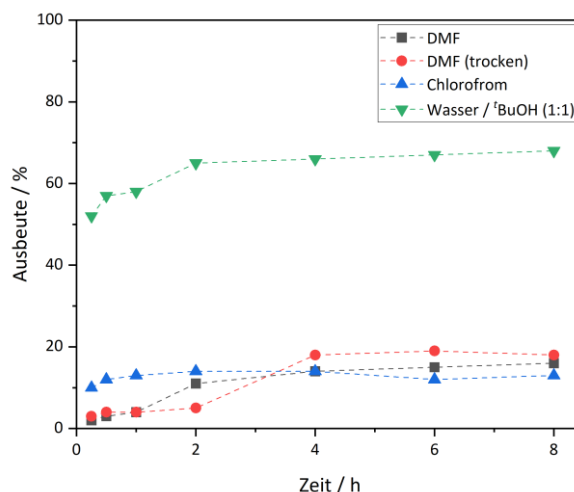
Im Fall der zuvor diskutierten Oxidation von **52-a** konnte die Aktivität von **69** allerdings auch durch die Zugabe verschiedener Säuren in variablen Mengen nicht verbessert werden. Aus diesem Grund wurde auf die weitere Anwendung von Wasserstoffperoxid - sowohl in wässriger Form als auch als Harnstoffaddukt - verzichtet und der Fokus auf die Entwicklung und Optimierung eines **TBHP** gestützten Systems gelegt.

Die in Tabelle 2 verwendeten Reaktionsbedingungen sollten zu Beginn lediglich einen Überblick über das grundsätzliche Vorhandensein von Aktivität der Oxidationsmittel in Bezug auf die rutheniumkatalysierte Oxidation von Alkoholen verschaffen. Aus diesem Grund erfolgte anschließend eine umfassende Abänderung dieser Konditionen hin zu maßgeschneiderten Reaktionsbedingungen für die Anwendung von **TBHP** als Oxidationsmittel in der Umsetzung von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**). Zu diesem Zweck wurden zunächst verschiedene Lösungsmittel auf ihren Einfluss auf die Produktausbeuten an Cyclohexanon (**52-b**) untersucht. Die Anzahl der möglichen Lösungsmittel wird dabei allerdings durch die geringe Löslichkeit des Katalysators ( $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , **19**) stark limitiert. Löslichkeitsuntersuchungen mit organischen Lösungsmitteln zeigten eine ausreichende Löslichkeit von **19** in DMF, Aceton und Chloroform. Auf den Einsatz von Aceton wurde aufgrund des niedrigen Siedepunktes, der eine Reaktionstemperatur von 60 °C nicht ermöglicht, verzichtet. Da **TBHP** nicht nur in Decan, sondern auch als wässrige Lösung kommerziell erhältlich ist, sollte auch die Eignung von Wasser – dem umweltfreundlichsten aller Lösungsmittel - untersucht werden. Um eine vollständige Durchmischung aller Komponenten zu gewährleisten wurde dieser Reaktion ein Anteil *tert*-Butanol hinzugefügt. Die Ergebnisse der Verwendung der genannten Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

**Tabelle 3:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF<sup>(l)</sup> oder Wasser<sup>(ll)</sup>, TBHP (2 Äq. in Decan<sup>(l)</sup> oder Wasser<sup>(ll)</sup>), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), 60 °C.

Lösungsmittel	Ausbeute / % nach						
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h
DMF <sup>(l)</sup>	2	3	4	11	14	15	16
DMF (trocken) <sup>(l)</sup>	3	4	4	5	18	19	18
Chloroform <sup>(l)</sup>	10	12	13	14	14	12	13
H <sub>2</sub> O/ <sup>t</sup> BuOH <sup>(ll)</sup> (1:1)	52	57	58	65	66	67	68

Aus Tabelle 3 ist deutlich zu erkennen, dass in einem Gemisch aus Wasser und *tert*-Butanol die höchsten Ausbeuten an **52-b** verzeichnet werden können. Diese liegen dabei über 40% höher als bei den Vergleichsreaktionen in DMF und Chloroform, welche sich alle auf einem sehr ähnlichen, niedrigen Niveau befinden (vgl. Abbildung 34).



**Abbildung 34:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF<sup>(l)</sup> oder Wasser<sup>(ll)</sup>, TBHP (2 Äq. in Decan<sup>(l)</sup> oder Wasser<sup>(ll)</sup>), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), 60 °C.

Der Umstand, dass ein wässriges Lösungsmittelgemisch die mit weitem Abstand besten Produktausbeuten liefert, belegt die große Abhängigkeit der  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) katalysierten Alkoholorxidation von der Wahl des Oxidationsmittels. Während Wasser bei Einsatz von **TMAO** einen erwiesenermaßen negativen Einfluss auf die Oxidationsleistung hat, so scheint es bei Einsatz von **TBHP** als Oxidationsmittel einen neutralen oder gar positiven Effekt zu besitzen.<sup>[87]</sup> Die Möglichkeit des Einsatzes einer wässrigen *tert*-Butanollösung stellt einen großen Schritt in der Entwicklung eines umweltfreundlichen Oxidationssystems dar. Beide Komponenten des Lösungsmittelgemisches sind ungiftig, nicht wassergefährdend, preisgünstig und können leicht durch Destillation bzw. Extraktion von den gewünschten Zielprodukten abgetrennt werden. Zusätzlich ermöglicht die gemeinsame Verwendung von Wasser und einer vollständig mischbaren organischen Komponente die Anpassbarkeit des Lösungsmittelgemisches an die Polaritätsanforderungen der eingesetzten Substrate. Aufgrund der zuvor genannten Vorzüge wurde in allen weiteren Untersuchungen ein variables Gemisch aus Wasser und *tert*-Butanol als Lösungsmittel gewählt.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, kann die Aktivität von Wasserstoffperoxid (**1**) durch Zugabe von Säuren erhöht werden.<sup>[153–155]</sup> Aus diesem Grund



wurde auch bei der Optimierung des **TBHP** basierten Oxidationssystems die Zugabe verschiedener Säuren als möglicherweise aktivierendes Additiv untersucht. Der Einfluss der Zugabe von je 10 mol-% *p*-Toluolsulfonsäure (**70**), Trifluoressigsäure (**71**), Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure im Vergleich zur Referenzreaktion ohne Säure ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) unter Einfluss verschiedener Säuren. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (2 Äq. in Wasser), Additiv wie angegeben (10 mol-%), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL, 1:1), 60 °C.

Additiv	Ausbeute / % nach			
	15 min	30 min	1 h	2 h
-	52	57	58	65
<b>70</b>	58	58	58	59
<b>71</b>	57	58	59	60
$\text{H}_2\text{SO}_4$	57	59	59	59
HCl	58	58	58	58
$\text{H}_3\text{PO}_4$	50	55	59	64

Die oben gezeigten Ausbeuten belegen eindeutig, dass die Zugabe von Säuren in einer Menge von 10 mol-% keinerlei Effekt auf die katalytische Umwandlung von **52-a** aufweist. Alle Ausbeuten befinden sich auf demselben Niveau mit der Vergleichsreaktion ohne Zugabe von Säure. Um einen Effekt der Säuremenge ausschließend zu können, wurde anschließend der Zusatz verschiedener Säuremengen untersucht. Als Additiv wurde für diese Experimente wurde exemplarisch *p*-Toluolsulfonsäure (**70**) gewählt, da diese in ihrer Eigenschaft als Feststoff besonders leicht exakt zu dosieren ist. Tabelle 5 listet die über einen Zeitraum von zwei Stunden erhaltenen Ausbeuten an Cyclohexanon (**52-b**) in Abhängigkeit von der zugegebenen Säuremenge. Es zeigt sich, dass auch der Zusatz unterschiedlicher prozentualer Anteile an Säure keinen Effekt auf die Effektivität der Umsetzung von **52-a** zu **52-b** zu besitzen scheint. Unabhängig von der Säurekonzentration liegen die Ausbeuten nach zwei Stunden Reaktionszeit für alle Versuche in dieser Experimentgruppe zwischen 58 und 65 %. Somit lässt sich aus Tabelle 4 und Tabelle 5 kein Einfluss von Säuren erkennen – weder in Bezug auf die Art noch auf die Menge der eingesetzten Säure. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Versuche im Zuge der Optimierung des **TBHP**-Systems auf die Zugabe einer Säure als aktivierendes Additiv verzichtet.

**Tabelle 5:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) unter Zugabe variabler Mengen *p*-Toluolsulfonsäure (**70**). **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (2 Äq. in Wasser), *p*-Toluolsulfonsäure (Menge wie angegeben), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL, 1:1), 60 °C.

Säuremenge / mol-%	Ausbeute / % nach			
	15 min	30 min	1 h	2 h
-	52	57	58	65
1	55	57	59	59
5	60	63	66	67
10	58	58	58	59
20	52	57	61	65
50	45	49	53	58

Die Untersuchung des Einflusses von Säuren auf die Oxidation von **52-a** wurde durch stark schwankende Ausbeuten signifikant erschwert. Konstante, reproduzierbare Ergebnisse konnten nur dann erhalten werden, wenn nur eine einzige Reaktion zum gegebenen Zeitpunkt durchgeführt wurde. Sobald mehrere Reaktionen parallel begonnen wurden, konnten die erhaltenen Ergebnisse nicht reproduziert werden und schwankten um bis zu 20 %. Die genaue Beobachtung der katalytischen Testansätze während des Zufügens der Einzelkomponenten lieferte erste Hinweise auf den Ursprung dieses Phänomens: Bei allen zuvor beschriebenen Reaktionen wurde zunächst das Lösungsmittel vorgelegt, ehe das Oxidationsmittel und der Katalysator zugegeben wurden. Die Reaktion wurde dann für alle vorbereiteten Reaktionsansätze durch Zugabe der finalen Komponente – dem Substrat – gestartet. Bei genauer Betrachtung der Flüssigkeit im Reaktionsgefäß kann eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden, sobald sich **TBHP** und **19** gemeinsam in Lösung befinden. Diese Beobachtung deutet auf eine mögliche Desaktivierung des Oxidationsmittels durch den Katalysator hin – ein Phänomen, das die schwankenden Ausbeuten erklären könnte. Je länger der Zeitraum ist, in dem **19** das Oxidationsmittel desaktiviert, desto weniger **TBHP** steht der Reaktion zur Verfügung, was zu herabgesetzten Produktausbeuten führt. Um dieses Postulat zu überprüfen, wurde im Folgenden die Reihenfolge variiert, in welcher die Zugabe der Reaktionskomponenten erfolgte. Blindproben mit einer Kombination aus **52-a** und **TBHP** bzw. **52-a** und **19** stellten sicher, dass für eine erfolgreiche Umwandlung von **52-a** zu **52-b** alle drei Komponenten (Substrat, Katalysator, Oxidationsmittel) notwendig sind. Ohne einen Desaktivierungsprozess sollte also weder die Reihenfolge, in der die Komponenten zugegeben werden, noch die Zeit, die zwischen den Zugaben vergeht, einen Einfluss auf die

resultierenden Produktausbeuten besitzen – die Reaktion sollte erst mit der Zugabe der letzten Komponente beginnen. Tabelle 6 zeigt deutlich, dass dies im vorliegenden Oxidationssystem nicht der Fall ist und in der Tat eine Desaktivierungsreaktion zwischen Oxidationsmittel und Katalysator vorliegen muss:

**Tabelle 6:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei variabler Reihenfolge der Zugabe der Reaktionskomponenten **52-a**, **TBHP** und  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ . (**19**) **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (2 Äq. in Wasser), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (1 mL, 1:1), 60 °C.

#	Reihenfolge der Zugabe der Komponenten	Ausbeute / % nach			
		15 min	30 min	1 h	2 h
A	<b>TBHP - 19 - 52-a</b>	55	56	56	56
B	<b>TBHP - 19 – 5 min Wartezeit - 52-a</b>	40	40	40	40
C	<b>52-a - 19 - TBHP</b>	58	60	61	62
D	<b>52-a - TBHP - 19</b>	56	60	64	67

Bei Betrachtung der Zugabereihenfolgen A und B wird der Effekt der Desaktivierung des Oxidationsmittels besonders deutlich. Trotz gleicher Mengenverhältnisse und gleicher Reaktionsbedingungen liegt die Ausbeute an **52-b** im Fall von Reihenfolge B um über 15 % niedriger als bei Reihenfolge A. Dieser Ausbeuteabfall belegt, dass in der fünfminütigen Wartezeit eine Desaktivierung des Oxidationsmittels – vermutlich durch rutheniumkatalysierte Rekombination zu Sauerstoff und *tert*-Butanol – stattfinden muss. Aus Tabelle 6 ist außerdem zu entnehmen, dass die besten Ausbeuten dann erhalten werden können, wenn die Zeitspanne, in der **19** und **TBHP** ohne Gegenwart eines Substrates interagieren können, möglichst geringgehalten wird. Dies erklärt den Anstieg der Ausbeuten zwischen Reihenfolge A und den Reihenfolgen C und D: C und D fügen jeweils eine der problematischen Komponenten (**19** bzw. **TBHP**) zuletzt zu und verkürzen so den Zeitraum, in dem eine Desaktivierung erfolgen kann, erheblich. Der Unterschied zwischen Reihenfolge C (**TBHP** zuletzt) und D (**19** zuletzt) kann dadurch begründet werden, dass die Zugabe von **TBHP** aufgrund der benötigten Menge ein zweifaches Umstellen der verwendeten Pipette der Marke Eppendorf erfordert. Dadurch befindet sich ein Teil des Oxidationsmittels schon im Reaktionsgefäß und kann desaktiviert werden, während der zweite Teil noch abgemessen wird. Dieses Problem tritt bei der Zugabe einer wässrigen Stammlösung von **19** nicht auf, weshalb die Produktausbeuten bei Reihenfolge D noch einmal leicht höher liegen als bei Verwendung von Reihenfolge C. Die Anwendung von Reihenfolge D ermöglichte den Erhalt reproduzierbarer Ergebnisse auch bei paralleler Durchführung mehrerer Experimente und

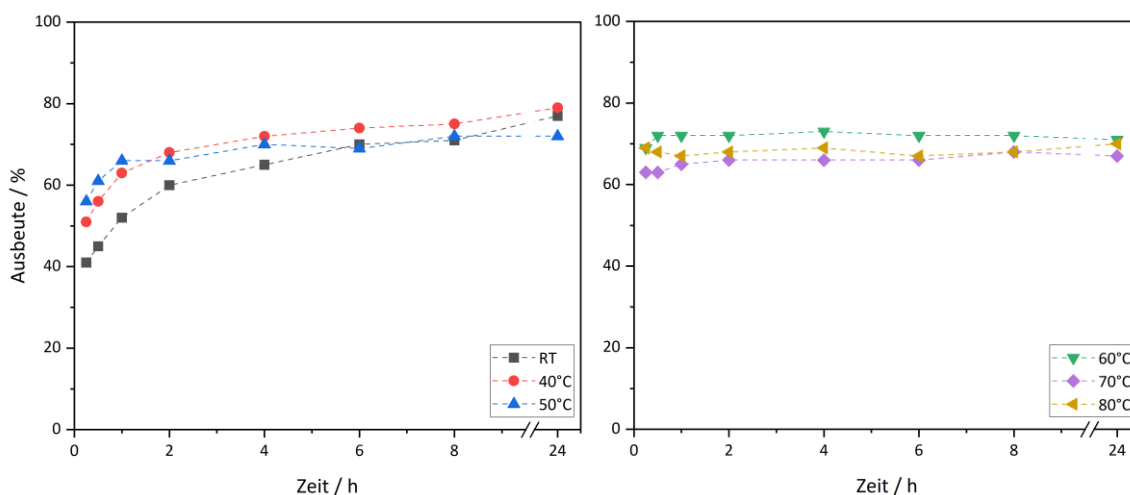
wurde daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit – falls nicht anders angegeben - bei allen **TBHP** involvierenden Experimenten genutzt.

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist direkt abhängig von der Reaktionstemperatur.<sup>[156]</sup> Insbesondere im Fall zweier parallel stattfindender Konkurrenzreaktionen – in diesem Fall die Umwandlung von **52-a** und **52-b**, sowie die Desaktivierung des Oxidationsmittels durch den Katalysator – kann eine Anpassung der Temperatur dafür sorgen, dass einer der möglichen Reaktionswege bevorzugt wird.<sup>[10,156]</sup> Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Temperatur auf die Oxidation von **52-a** eingehend untersucht:

**Tabelle 7:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol), RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in H<sub>2</sub>O, TBHP (2 Äq. in Wasser), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL, 1:1), Temperatur wie angegeben.

Temperatur / °C	Ausbeute / % nach							
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
RT	41	45	52	60	65	70	71	77
40	51	56	63	68	72	74	75	79
50	56	61	66	66	70	69	72	72
60	69	72	72	72	73	72	72	71
70	63	63	65	66	66	66	68	67
80	69	68	67	68	69	67	68	70

Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen und in Tabelle 7 zusammengefassten Ausbeuten an **52-b** zeigen eine eher ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit: Tendenziell fallen die Ausbeuten umso geringer aus, umso tiefer die Reaktionstemperatur gewählt wird. Dabei können die besten Ausbeuten zwischen Raumtemperatur und 40 °C beobachtet werden. Abbildung 35 stellt diese Temperaturabhängigkeit noch einmal graphisch dar und verdeutlicht außerdem den Umstand, dass die Ausbeuten bei höheren Temperaturen nicht nur geringer ausfallen, sondern auch früher stagnieren. Während bei RT bzw. bei Reaktionstemperaturen von 40 °C und 50 °C über den gesamten Reaktionszeitraum ein mäßiger Anstieg der Ausbeuten beobachtet werden kann, so stagnieren die Ausbeuten bei Temperaturen von 60, 70 und 80 °C bereits nach maximal 30 Minuten.



**Abbildung 35:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (2 Äq. in Wasser), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (1 mL, 1:1), Temperatur wie angegeben.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion und die Stagnation der Ausbeuten kann erneut mit Hilfe der Zersetzung des Oxidationsmittels durch den eingesetzten Katalysator begründet werden: In der Reaktionslösung finden die Desaktivierung von **TBHP** und die gewünschte, **TBHP** gestützte Oxidation von **52-a** parallel statt. Es kann postuliert werden, dass abhängig von der Reaktionstemperatur eine dieser Reaktionen effektiver verläuft als die andere. Nach einem bestimmten, temperaturabhängigen Zeitraum ist das Oxidationsmittel vollständig verbraucht – folglich kann keine Umwandlung von **52-a** zu **52-b** mehr stattfinden und die Ausbeuten stagnieren. Bei tieferen Temperaturen scheint das das Oxidationsmittel langsamer und ineffektiver desaktiviert zu werden, womit über einen längeren Zeitraum **TBHP** für die gewünschte Oxidationsreaktion zur Verfügung steht. Diese geht nach den Gesetzen der chemischen Reaktionskinetik bei tieferen Temperaturen ebenfalls langsamer von statten als bei hohen Temperaturen, weshalb ein längerer Zeitraum benötigt wird, um mit den höheren Temperaturen vergleichbare Ausbeuten zu erreichen. Allerdings können aufgrund des langsameren Abbaus des Oxidationsmittels insgesamt höhere Ausbeuten erreicht werden als bei schnellem **TBHP**-Abbau aufgrund hoher Reaktionstemperaturen.

Die obenstehenden Untersuchungen zeigen eine nahezu identische Oxidationsleistung des entwickelten Systems bei RT bzw. bei 40 °C. Bei gleicher Verweilzeit ist aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten Raumtemperatur allen anderen Temperaturen vorzuziehen, da weder zum Kühlen noch zum Erwärmen der Reaktion Energie eingesetzt werden muss. Auch entfällt in industriellen Anwendungen die Notwendigkeit zum Einsatz eines geeigneten Heiz-

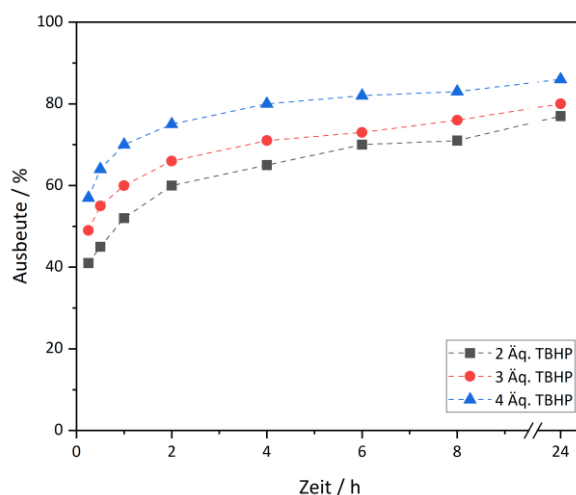
oder Kühlmediums. Aus diesem Grund wurde Raumtemperatur als Reaktionstemperatur für alle weiteren Reaktionen in diesem Kapitel gewählt.

Neben dem Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur spielt auch die Menge an eingesetztem Oxidationsmittel eine zentrale Rolle für die katalytische Leistung eines Oxidationssystems. Tabelle 8 bildet einen Vergleich der erhaltenen Ausbeuten an Cyclohexanon (**52-b**) bei Einsatz von 2, 3 und 4 Äquivalenten **TBHP** ab:

**Tabelle 8:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) mit verschiedenen **TBHP** Mengen. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (Menge wie angegeben), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL, 1:1), RT.

TBHP / Äq.	Ausbeute / % nach							
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
2	41	45	52	60	65	70	71	77
3	49	55	60	66	71	73	76	80
4	57	64	70	75	80	82	83	86

Die in Tabelle 8 gelisteten Daten zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der Ausbeuten von der eingesetzten **TBHP**-Menge. Allerdings fällt der Effekt einer Variation der Oxidationsmittelmenge deutlich schwächer aus als dies zunächst zu erwarten wäre. Eine Verdopplung der **TBHP**-Menge von 2 auf 4 Äquivalente führt bspw. nach 24 h lediglich zu einer Ausbeutesteigerung von 9 % (vgl. graphische Auftragung der Messwerte in Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) mit verschiedenen **TBHP**-Mengen. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (Menge wie angegeben), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL, 1:1), RT.

Der geringe Effekt einer Erhöhung der Oxidationsmittelmenge kann entweder durch Desaktivierung des Katalysators oder durch beschleunigte Zersetzung des Oxidationsmittels nach den Gesetzen von Le Chatelier begründet werden.<sup>[157]</sup> Um eine Desaktivierung des Katalysators auszuschließen zu können, wurde das Reaktionsgemisch zu späteren Zeitpunkten im Reaktionsverlauf mit zusätzlichem **TBHP** versetzt. Liegt die niedrige Ausbeutesteigerung bei Verdopplung der Oxidationsmittelmenge in einer Katalysatordesaktivierung begründet, so sollte die Zugabe von **TBHP** zu einem späteren Zeitpunkt keinen Einfluss auf die Ausbeuten besitzen. Liegt sie dagegen in der schnelleren Zersetzung des Oxidationsmittels begründet, so sollte die spätere Zugabe von frischem **TBHP** eine signifikante Steigerung der Produktausbeute zur Folge haben, da dann wieder Oxidationsmittel für den Umsatz von **52-a** zu **52-b** zur Verfügung stünde.

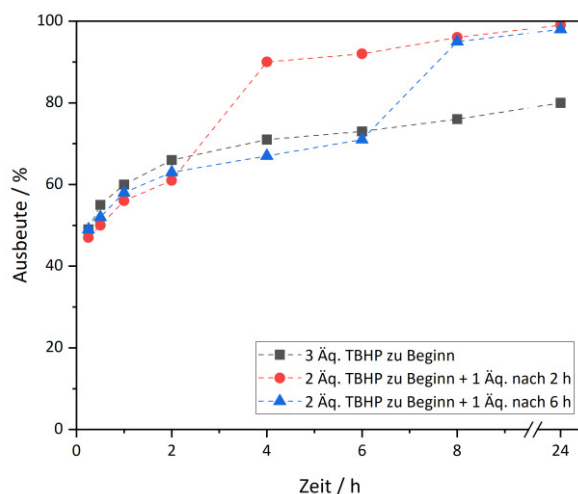
Für die oben beschriebenen Untersuchung wurde eine Gesamtmenge von 3 Äquivalenten **TBHP** gewählt. Zwei Äquivalente wurden dabei direkt zu Beginn dem Reaktionsgemisch zugesetzt, während das dritte Äquivalent zu variablen späteren Zeitpunkten (30 min, 1 h, 2 h, 6 h) zugegeben wurde:

**Tabelle 9:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei zeitlich versetzter Zugabe von **TBHP**.  
**Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (3 Äq., 2 Äq. direkt zu Beginn, 1 Äq. zum angegebenen Zeitpunkt), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL, 1:1), RT.

Zeitpunkt der 2. <b>TBHP</b> -Zugabe	Ausbeute / % nach							
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
0 min	49	55	60	66	71	73	76	80
30 min	52	54	75	87	91	93	93	96
1 h	56	60	64	89	94	96	96	98
2 h	47	50	56	61	90	92	96	>99
6 h	49	52	58	63	67	71	95	98

Die deutlich erkennbaren Sprünge der Produktausbeuten nach Zugabe von frischem **TBHP** belegen eindeutig, dass die Ausbeute an **52-b** bisher nicht von der Desaktivierung des Katalysators, sondern von der Zersetzung des Oxidationsmittels limitiert wurde. Durch zeitversetzte Zugabe eines Teils der Oxidationsmittelmenge können nahezu quantitative Ausbeuten an Cyclohexanon (**52-b**) erreicht werden, wobei der Zeitpunkt der zweiten **TBHP**-Zugabe keine Rolle zu spielen scheint. Abbildung 37 verdeutlicht diesen Effekt anhand eines Vergleiches zwischen der zeitversetzten Zugabe des dritten **TBHP**-Äquivalents nach 2 bzw.

nach 6 h und der Referenzreaktion, bei der die gesamte **TBHP**-Menge zu Beginn zugegeben wurde:



**Abbildung 37:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei zeitlich versetzter Zugabe von **TBHP**. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (3 Äq., 2 Äq. direkt zu Beginn, 1 Äq. zum angegebenen Zeitpunkt), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (1 mL, 1:1), RT.

Neben der Variation des Zeitpunktes der Zugabe von zusätzlichem **TBHP** wurde auch untersucht, welche Menge frisches Oxidationsmittel zugegeben werden muss, um einen nahezu quantitativen Umsatz von **52-a** zu **52-b** zu erreichen. Hierzu wurden die Reaktionen wie bereits in Tabelle 9 zu Beginn mit zwei Äquivalenten **TBHP** versetzt, ehe nach zwei Stunden Reaktionszeit zusätzliches Oxidationsmittel in variablen Mengen zugesetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst:

**Tabelle 10:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei Zugabe von variablen Mengen zusätzlichem **TBHP** nach 2 h. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (2 Äq. direkt zu Beginn, Menge wie angegeben nach 2 h), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (1 mL, 1:1), RT.

Menge <b>TBHP</b> / Äq.	Ausbeute / % nach							
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
2 zu Beginn + 1 nach 2 h	47	50	56	61	90	92	96	>99
2 zu Beginn + 0.75 nach 2 h	55	58	62	67	91	95	97	98
2 zu Beginn + 0.5 nach 2 h	52	56	60	64	87	90	91	95

Während die detektierten Ausbeuten mit sinkender Menge an frischem Oxidationsmittel leicht abnehmen, so kann dennoch auch mit 0.5 Äq. zusätzlichem **TBHP** ein nahezu vollständiger Umsatz von Cyclohexanol (**52-a**) zum gewünschten Produkt verzeichnet werden. Entscheidend für gute Ausbeuten an **52-b** scheint somit nicht ausschließlich die Gesamtmenge



des Oxidationsmittels, sondern vielmehr die zeitversetzte Zugabe desselben zu sein. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, im Zuge dessen die **TBHP**-Gesamtmenge auf zwei Äquivalente herabgesetzt wurde. Dabei wurde ein Äquivalent zu Beginn und das zweite nach zwei Stunden zugegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind gemeinsam mit verschiedenen Referenzreaktionen in Tabelle 11 zusammengefasst:

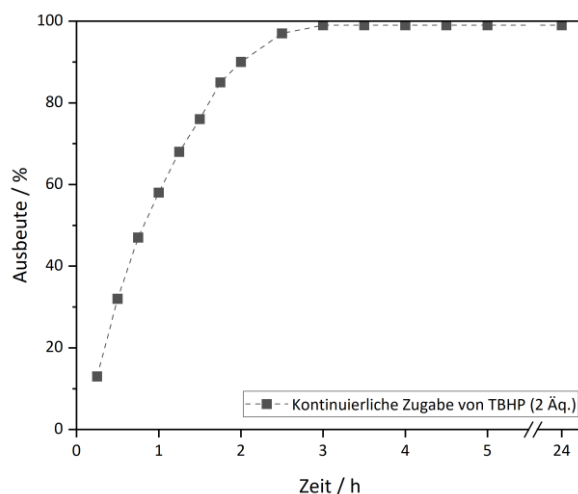
**Tabelle 11:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) unter Verwendung von 2 bzw. 3 Äq. **TBHP**, wobei ein Teil zu Beginn und ein Teil nach 2 h Reaktionszeit zugesetzt wird. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (Menge und Zeitpunkt wie angegeben), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL, 1:1), RT.

Menge TBHP / Äq. und Zeitpunkt d. Zugabe	Ausbeute / % nach							
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
2 zu Beginn	41	45	52	60	65	70	71	77
3 zu Beginn	49	55	60	66	71	73	76	80
2 zu Beginn + 1 nach 2 h	47	50	56	61	90	92	96	>99
1 zu Beginn + 1 nach 2 h	41	45	47	50	87	92	94	97

Der oben gezeigte Vergleich belegt eindeutig, dass bei zeitversetzter **TBHP**-Zugabe ein nahezu vollständiger Umsatz von **52-a** zu **52-b** mit lediglich zwei Äquivalenten Oxidationsmittel möglich ist. Der Zeitversatz führt dabei zu einer Ausbeutesteigerung von 20 % bei gleicher Oxidationsmittelmenge. Dies bestätigt abschließend die Abhängigkeit der möglichen Produktausbeuten von der Desaktivierung des Oxidationsmittels. Um die Zeit, in der das Oxidationsmittel durch den Katalysator zersetzt werden kann, weiter zu vermindern, wurde in der nachfolgenden Untersuchung das Oxidationsmittel kontinuierlich mit Hilfe einer Spritzenpumpe zugegeben. Durch die tropfenweise Zugabe des Oxidationsmittels sollte idealerweise die Desaktivierungsrate minimiert und die Oxidationsrate maximiert werden.

Für das in Abbildung 38 dargestellte Experiment wurde eine **TBHP**-Menge von zwei Äquivalenten gewählt, welche mit einer Zugabegeschwindigkeit von  $0.25 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$  dem Reaktionsgemisch zugefügt wurde. Die Durchführung der Untersuchung unter Verwendung der Spritzenpumpe erforderte eine Verdreifachung des Reaktionsansatzes von einer bisherigen Substratmenge von 1 mmol auf 3 mmol. Zwei Äquivalente **TBHP** bedeuten in dieser Ansatzgröße  $822 \mu\text{L}$  **TBHP**, was wiederum einer Zugabedauer von ca. 3.3 Stunden entspricht. Zur besseren Übersicht über den Reaktionsverlauf wurde zudem die Anzahl der entnommenen Proben erhöht. Während der ersten zwei Stunden der Reaktion wurden alle 15 Minuten Proben entnommen, danach bis zur einer Reaktionsdauer von fünf Stunden alle

30 Minuten. Zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs nach Abschluss der Oxidationsmittelzugabe wurde eine weitere Probe nach 24 h analysiert.



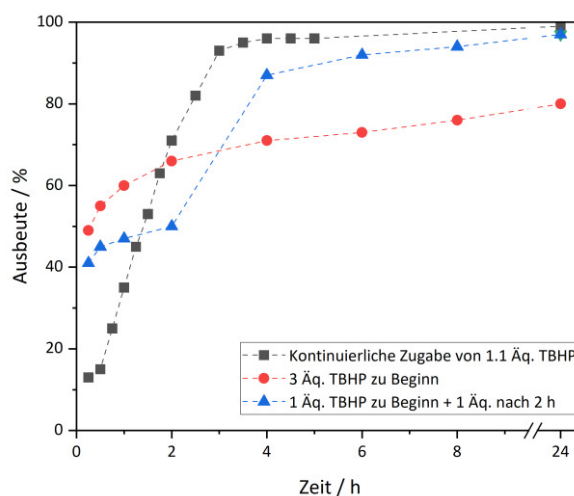
**Abbildung 38:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei kontinuierlicher Zugabe von **TBHP**. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (2 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT.

Bei kontinuierlicher Zugabe von **TBHP** kann zunächst ein nahezu linearer Anstieg der Ausbeuten an **52-b** beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass wie erhofft das Oxidationsmittel vorrangig zur Oxidation des Substrates verwendet und nur zu geringem Anteil deaktiviert wird. Die Ausbeuten beginnen bei Werten über 95 % abzufachen, was allerdings leicht durch eine herabgesetzte Stoßwahrscheinlichkeit der beteiligten Komponenten begründet werden kann. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden ist kein Substrat mehr zu detektieren, es wurde also ein nahezu vollständiger Umsatz von **52-a** zu **52-b** erreicht. Da die Zugabe des Oxidationsmittels zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen ist, ist davon auszugehen, dass die tatsächlich benötigte Oxidationsmittelmenge unter den eingesetzten zwei Äquivalenten liegt. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem die **TBHP**-Menge auf 1.1 Äq. herabgesetzt wurde. Die Zugabezeit beträgt in diesem Fall ca. 1.8 h bei gleicher Zugabegeschwindigkeit. Die erhaltenen Ausbeuten sind gemeinsam mit der zwei Äquivalente verwendenden Vergleichsreaktion in Tabelle 12 gelistet. Während Abbildung 38 alle erhaltenen Datenpunkte graphisch zusammenfasst, zeigt Tabelle 12 aufgrund der großen Datenmenge nur einen repräsentativen Ausschnitt der erhaltenen Ergebnisse. Eine vollständige Auflistung ist im Anhang (Abschnitt 7.1) einzusehen.

**Tabelle 12:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) bei kontinuierlicher Zugabe von **TBHP**.  
**Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (Menge wie angegeben, kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (3 mL, 1:1), RT.

Menge TBHP / Äq.	Ausbeute / % nach								
	30 min	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h	4 h	5 h	24 h
1.1	15	35	53	71	82	93	96	96	>99
2	32	58	76	90	97	>99	>99	>99	>99

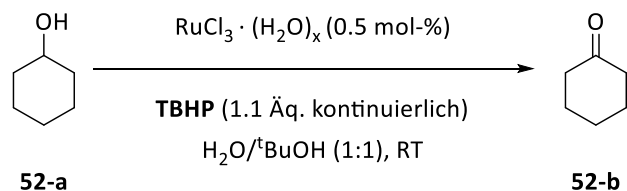
Aus Tabelle 12 ist zu entnehmen, dass auch eine **TBHP**-Menge von lediglich 1.1 Äq. für eine vollständige Umwandlung von Cyclohexanol (**52-a**) in Cyclohexanon (**52-b**) ausreichend ist. Der Einsatz eines solch geringen Überschusses an Oxidationsmittel ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht ideal. Somit stellt die kontinuierliche Zugabe des Oxidationsmittels einen wichtigen finalen Schritt in der Entwicklung eines umweltfreundlichen Oxidationssystems dar. Abbildung 39 vermittelt noch einmal einen graphischen Eindruck des Effektes der kontinuierlichen (schwarz) bzw. zeitversetzten (grün) Zugabe des Oxidationsmittels im Vergleich zur Zugabe der **TBHP**-Gesamtmenge zu Beginn der Reaktion (rot).



**Abbildung 39:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**). Vergleich der Effekte der verschiedenen **TBHP**-Zugabemöglichkeiten bei sonst identischen Konditionen.

Neben einer Reduktion des Oxidationsmittels wurde auch eine Verminderung der Katalysatormenge untersucht. Die Absenkung des Gehaltes an Katalysator **19** von 0.5 mol-% auf 0.3 mol-% bzw. auf 0.1 mol-% führt zu einem signifikanten Abfall der Ausbeuten (vgl. Anhang Abschnitt 7.1). Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Modifikation der Katalysatormenge verzichtet.

Abbildung 40 fasst das im vorangegangenen Abschnitt entwickelte und optimierte System zur Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) noch einmal abschließend zusammen:



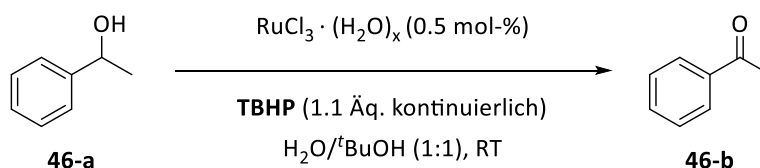
**Abbildung 40:** Umweltfreundliches System zur Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**).

Durch Einsatz eines Wasser- *tert*-Butanol-Gemisches wird die Verwendung eines kostengünstigen, umweltfreundlichen und nicht wassergefährdenden Lösungsmittelgemisches sichergestellt. Die Durchführung der Reaktionen bei Raumtemperatur minimiert den für den Reaktion notwendigen Energieaufwand, während die kontinuierliche Zugabe des Oxidationsmittels zeitgleich den Materialaufwand minimiert. Auf diese Art und Weise kann **52-a** auf umweltfreundliche und ökonomisch günstige Art und Weise in die korrespondierende Carbonylverbindung **52-b** überführt werden.

### 3.1.1.1.2 Anwendung des entwickelten Oxidationssystems auf verschiedene Substrate

Die Entwicklung und Optimierung eines umweltfreundlichen Systems zur **TBHP** gestützten Alkoholorxidation erfolgte, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, unter Verwendung von Cyclohexanol (**52-a**) als Modellsubstrat. Der nachfolgende Abschnitt beschreibt die Untersuchung des entwickelten Systems in Bezug auf seine Eignung für die Oxidation einer Vielzahl unterschiedlicher sekundärer und primärer Alkohole. Dabei soll zunächst auf die Oxidation einer Reihe sekundärer Alkohole eingegangen werden, ehe die Oxidation primärer Substrate diskutiert werden wird.

Zu Beginn sollte der Effekt eines aromatischen Substituenten an der sekundären Alkoholfunktion anhand von 1-Phenylethanol (**46-a**) als Substrat untersucht werden.



**Abbildung 41:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**).

Zusätzlich wurde der Einfluss von Substituenten in verschiedenen Positionen am Phenylring untersucht. Zu diesem Zweck wurden neben **46-a** auch 1-(4-Chlorphenyl)ethanol (**47-a**), 1-(4-Methylphenyl)ethanol (**48-a**), 1-(4-Methoxyphenyl)ethanol (**49-a**), 1-(2-Chlorphenyl)ethanol (**72-a**) und 1-(2-Methylphenyl)ethanol (**73-a**) oxidiert. Alle Substrate wurden unter den, im vorangegangenen Abschnitt optimierten, Reaktionsbedingungen (vgl. Abbildung 40) in die korrespondierenden Carbonylverbindungen überführt. Die Untersuchung der Proben erfolgte via Gaschromatographie. Tabelle 13 fasst einen repräsentativen Ausschnitt der erhaltenen Daten für alle zuvor genannten Substrate zusammen. Der vollständige Datensatz ist dem Anhang (Abschnitt 7.1) zu entnehmen.

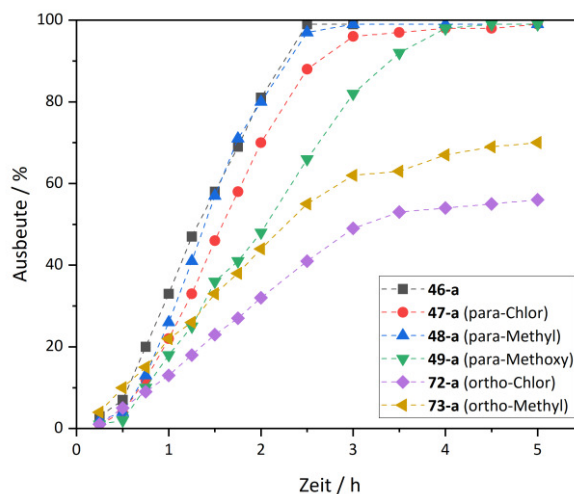
**Tabelle 13:** Oxidation verschiedener 1-Phenylethanol-derivate (**46-a**, **47-a**, **48-a**, **49-a**, **72-a**, **73-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**46-b**, **47-b**, **48-b**, **49-b**, **72-b**, **73-b**). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $t$ BuOH (3 mL, 1:1), RT.

Substrat	Ausbeute / % nach								
	15 min	30 min	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h	4 h	5 h
<b>46-a</b>	3	7	33	58	81	>99	>99	-	-
<b>47-a</b>	1	4	22	46	70	88	96	98	98
<b>48-a</b>	2	4	26	57	80	97	99	>99	>99
<b>49-a</b>	1	2	18	36	48	66	82	98	>99
<b>72-a</b>	1	5	13	23	32	41	49	54	56
<b>73-a</b>	4	10	22	33	44	55	62	67	70

Die im Zuge der katalytischen Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) erhaltenen Daten belegen eindeutig einen positiven Effekt eines aromatischen Substituenten an der Alkohol-funktionalität im Vergleich zu rein aliphatischen Resten, wie sie am Modellsubstrat Cyclohexanol (**52-a**) zu finden sind. Die Umwandlung von **46-a** zu **46-b** ist bereits nach 2.5 h abgeschlossen, während unter gleichen Reaktionsbedingungen erst nach über 5 h quantitative Ausbeuten an **52-b** verzeichnet werden können (vgl. Tabelle 12). Dies lässt sich vermutlich durch den positiven mesomeren Effekt des Phenylrings begründen. Dieser erhöht die Elektronendichte am zu oxidierenden Kohlenstoffatom und erleichtert somit dessen Oxidation. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substituenten am Phenylring führen zu – im Vergleich zu unfunktionalisiertem 1-Phenylethanol (**46-a**) - verringerten Ausbeuten. Im Fall von Substituenten in *ortho*-Position zur Alkoholfunktionalität wird ein deutlicher sterischer Effekt sichtbar. Die Produktausbeuten nach 5 h liegen in diesen Fällen (**72-a** und

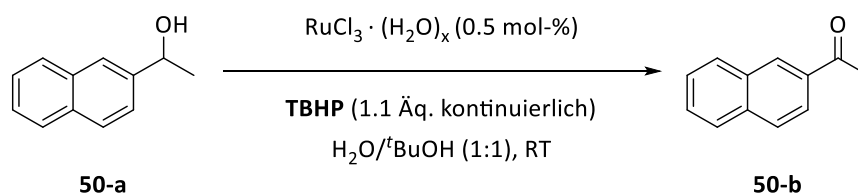
**73-a)** um über 30 % niedriger als bei den entsprechend in *para*-Position substituierten Phenylethanolderivaten **47-a** und **48-a**, was mit Hilfe sterischer Hinderung der Oxidation durch den Substituenten in *ortho*-Position begründet werden kann. Substituenten mit positivem induktivem Effekt scheinen die Oxidation weniger zu behindern als solche mit einer Kombination aus positivem mesomeren und negativem induktivem Effekt. So zeigen die beiden methylsubstituierten Phenylethanolderivate **48-a** (*para*) und **73-a** (*ortho*) schnellere Reaktionsfortschritte und höhere Produktausbeuten als die entsprechenden chlorsubstituierten Derivate **47-a** (*para*) und **72-a** (*ortho*). Während sowohl der Chlorsubstituent von **47-a** als auch der Methoxysubstituent von **49-a** eine Kombination aus einem positiven mesomeren und einem negativen induktiven Effekt aufweisen, so scheint der Chlorsubstituent die Oxidation weniger zu hemmen als der Methoxysubstituent. Es kann mit beiden Substituenten eine vollständige Umsetzung des Alkohols zur korrespondierenden Carbonylverbindung erreicht werden, allerdings verläuft diese im Fall von **47-a** deutlich schneller als im Fall von **49-a**. Dies kann möglicherweise durch unterschiedliche Stärken der mesomeren bzw. induktiven Effekte begründet werden.

Abbildung 42 verdeutlicht noch einmal graphisch die oben diskutierten Effekte verschiedener Substituenten und ihrer Positionen im Phenylring.



**Abbildung 42:** Oxidation verschiedener Phenylethanolderivate (**46-a**, **47-a**, **48-a**, **49-a**, **72-a**, **73-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**46-b**, **47-b**, **48-b**, **49-b**, **72-b**, **73-b**). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $t$ BuOH (3 mL, 1:1), RT.

Neben 1-Phenylethanol (**46-a**) und seinen Derivaten wurde 2-Naphtylethanol (**50-a**) als weiteres sekundäres Substrat mit aromatischem Substituenten untersucht.



**Abbildung 43:** Katalytische Oxidation von 2-Naphtylethanol (**50-a**).

Die Oxidation von **50-a** erfolgte dabei unter den in Abschnitt 3.1.1.1.1 entwickelten Reaktionsbedingungen. Einzig die Analyse der entnommenen Proben erfolgte in diesem Fall via NMR-Spektroskopie. Eine Vergrößerung des aromatischen Ringes hat, wie in Tabelle 14 deutlich wird, einen negativen Effekt auf die Produktausbeuten. Selbst nach 24 h liegen die detektierten Ausbeuten an **50-b** weit unter den bei der Oxidation von **46-a** nach 2.5 h erreichten Werten (vgl. Tabelle 13). Ein vollständiger Umsatz konnte nicht erreicht werden. Dies kann möglicherweise durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von **50-a** zu **50-b** begründet werden. Ist die Geschwindigkeit der Oxidation zu gering, so gewinnt die Desaktivierung von **TBHP** durch Katalysator **19** als Konkurrenzreaktion zur gewünschten Oxidation wieder an Bedeutung. Wird zu viel **TBHP** desaktiviert, so ist - unabhängig von der Reaktionszeit - kein vollständiger Umsatz mehr möglich, da nicht genügend Oxidationsmittel zur Verfügung steht. Für diese Theorie spricht das generell langsame Ansteigen der Ausbeuten, sowie das Abflachen der Kurve nach Beendigung der **TBHP**-Zugabe (Reaktionszeit 2 h und aufwärts).

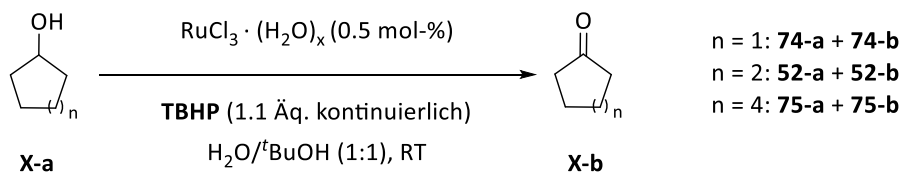
**Tabelle 14:** Oxidation von 2-Naphtylethanol (**50-a**) zu 2-Naphtylacetophenon (**50-b**). **Reaktionsbedingungen:** 2-Naphtylethanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , **TBHP** (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT.

Substrat	Ausbeute / % nach							
	30 min	1 h	1.5 h	2 h	3 h	4 h	5 h	24 h
<b>50-a</b>	7	19	32	45	61	68	70	82

Die zuvor diskutierten Untersuchungen belegen die Eignung des entwickelten Oxidationssystems für die Oxidation von sekundären Alkoholen, welche über einen aromatischen Rest verfügen. Zusätzliche Substituenten am Phenylring scheinen sich tendenziell negativ auf die

erhaltenen Ausbeuten auszuwirken, dennoch können für alle untersuchten Substrate hohe Umsatzraten von meist weit über 80 % detektiert werden.

Neben der Untersuchung von aromatischen sekundären Substraten wurden auch cyclische sekundäre Alkohole mit unterschiedlichen Ringgrößen unter Verwendung des optimierten, **TBHP** gestützten Oxidationssystems (vgl. Abbildung 40, Abschnitt 3.1.1.1.1) in ihre korrespondierenden Carbonylverbindungen überführt:



**Abbildung 44:** Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol (**74-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**).

Als cyclische Substrate wurden dabei neben dem Modellsupstrat Cyclohexanol (**52-a**) auch Cyclopentanol (**74-a**) und Cyclooctanol (**75-a**) oxidiert (vgl. Abbildung 44). Die Analyse der erhaltenen Proben erfolgte mit Hilfe von Gaschromatographie (**52-a** und **75-a**) und NMR-Spektroskopie (**74-a**). Tabelle 15 zeigt erneut einen repräsentativen Ausschnitt der erhaltenen Analysedaten, während der vollständige Datensatz im Anhang (Abschnitt 7.1) einzusehen ist.

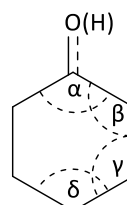
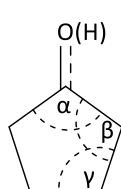
**Tabelle 15:** Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol (**74-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**74-b**, **52-b** und **75-b**). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT.

Substrat	Ausbeute / % nach								
	30 min	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h	4 h	5 h	24 h
<b>74-a</b>	8	23	36	48	57	64	73	71	81
<b>52-a</b>	15	35	53	71	82	93	96	96	>99
<b>75-a</b>	12	42	62	82	92	95	97	97	98

Die erhaltenen Ausbeuten an **74-b**, **52-b** und **75-b** belegen eindeutig eine Abhängigkeit der Produktausbeuten von der Ringgröße des oxidierten cyclischen Substrates. Eine Vergrößerung des Ringes von sechs auf acht Kohlenstoffatome führt zu einer schnelleren Umsetzung von Cyclooctanol (**75-a**) im Vergleich zu Cyclohexanol (**52-a**). So werden hier bereits nach 2.5 h Ausbeuten von über 90 % detektiert, während dies bei der Oxidation von **52-a** erst nach ca. 3 h Reaktionszeit der Fall ist. Eine Verkleinerung des Rings von sechs auf fünf Kohlenstoffatome führt dagegen zu seiner deutlichen Hemmung der gewünschten Oxidationsreaktion. Die



Umsetzung von Cyclopentanol (**74-a**) zu **75-b** verläuft erheblich langsamer als die Vergleichsreaktionen der Sechs- bzw. Achtringsubstrate. Dadurch kann – vermutlich erneut begründet durch die Desaktivierung von **TBHP** – auch nach 24 h kein vollständiger Umsatz verzeichnet werden. Das beobachtete Phänomen der mit der Ringgröße ansteigenden Ausbeuten kann möglicherweise durch die unterschiedliche Flexibilität der cyclischen Substrate begründet werden. Die Oxidation der Alkoholfunktionalität zum Keton führt zu einer Änderung der Hybridisierung am oxidierten Kohlenstoffatom von  $sp^3$ - zu  $sp^2$ . Einhergehend mit der Umhybridisierung findet normalerweise eine Aufweitung der C-C-Bindungswinkel von  $109.5^\circ$  zu  $120^\circ$  statt.<sup>[158]</sup> Eine vollständige Aufweitung des Bindungswinkels ist aufgrund der cyclischen Struktur der Substrate nicht möglich, wie experimentelle Kristallstrukturen in der Literatur belegen.<sup>[159–162]</sup> Dennoch führt die Oxidation zu einer Aufweitung des Winkels („ $\alpha$ “) zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und den benachbarten Ringkohlenstoffatomen (vgl. Abbildung 45). Diese Winkelaufweitung führt notwendigerweise auch zu einer Veränderung der C-C-Bindungswinkel an allen anderen Kohlenstoffatomen im Ring und damit zu einer Abweichung von den – für dieses Substrat – idealen Winkeln. Abbildung 45 verdeutlicht die Veränderungen der Bindungswinkel bei der Oxidation von Cyclopentanol (**74-a**) und Cyclohexanol (**52-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen:<sup>[159–162]</sup>



$\alpha$  (**74-a**):  $102.8^\circ$   
 $\beta$  (**74-a**):  $106.1^\circ$   
 $\gamma$  (**74-a**):  $105.3^\circ$

$\alpha$  (**74-b**):  $109.1^\circ$   
 $\beta$  (**74-b**):  $104.3^\circ$   
 $\gamma$  (**74-b**):  $103.9^\circ$

$\alpha$  (**52-a**):  $111.1^\circ$   
 $\beta$  (**52-a**):  $111.5^\circ$   
 $\gamma$  (**52-a**):  $111.1^\circ$   
 $\delta$  (**52-a**):  $111.3^\circ$

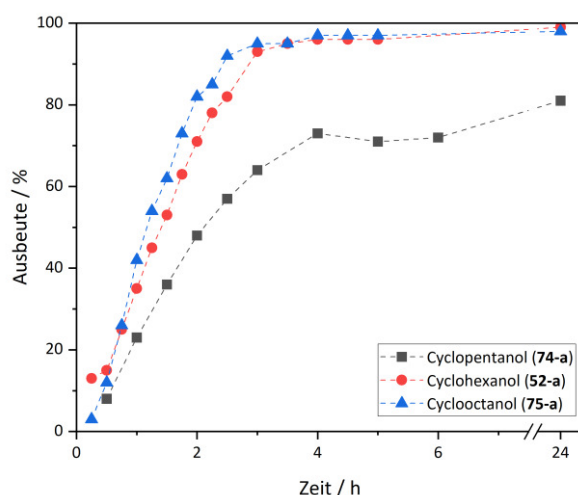
$\alpha$  (**52-b**):  $115.5^\circ$   
 $\beta$  (**52-b**):  $111.6^\circ$   
 $\gamma$  (**52-b**):  $111.0^\circ$   
 $\delta$  (**52-b**):  $110.8^\circ$

**Abbildung 45:** Veränderung der C-C-C-Bindungswinkel bei Oxidation von Cyclopentanol (**74-a**) und Cyclohexanol (**52-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen **74-b** und **52-b**. Bindungswinkel bestimmt aus literaturbekannten, experimentellen Kristallstrukturdaten mit Hilfe des Programms „Diamond View“.<sup>[159–162]</sup>

Die in Abbildung 45 gelisteten Winkelveränderungen zeigen deutlich, dass die Veränderung der Winkel im Fall der Oxidation von Cyclopentanol (**74-a**) deutlich stärker ausgeprägt ist als im Fall von Cyclohexanol (**52-a**). Cyclohexanon (**52-b**) zeigt im Vergleich zu Cyclohexanol (**52-a**) eine Aufweitung des Winkels „ $\alpha$ “ um ca.  $4^\circ$  – die übrigen Kohlenstoffbindungswinkel bleiben

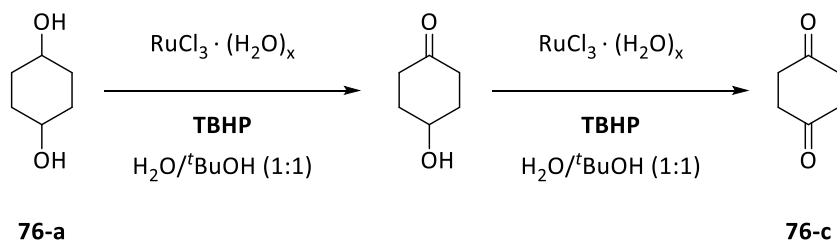
allerdings nahezu unverändert und liegen nahe am idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ . Cyclopentanol (**74-b**) dagegen zeigt neben einer deutlich stärker ausgeprägten Aufweitung des Winkels „ $\alpha$ “ um ca.  $7^\circ$  auch eine signifikante Verkleinerung der Winkel „ $\beta$ “ und „ $\gamma$ “ von  $105-106^\circ$  auf ca.  $104^\circ$ . Die Oxidation von **74-a** zu **74-b** zwingt also die Kohlenstoffatome des Ringsystems zur Einnahme von Bindungswinkeln, welche weiter vom idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) der  $sp^3$ -Hybridorbitale entfernt sind als dies im Edukt (**74-a**) der Fall ist. Cyclohexanol (**52-a**) weist aufgrund der größeren Ringgröße eine höhere Flexibilität auf, weshalb in diesem Fall die Veränderung der Bindungswinkel an den nicht oxidierten Kohlenstoffatomen weniger stark ausgeprägt ist. Die ungünstige Veränderung der Bindungswinkel und die daraus resultierenden Spannungen im Ringsystem könnte die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit von Cyclopentanol (**74-a**) im Vergleich zu Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**) erklären.

Abschließend belegen die in Tabelle 15 gelisteten, Werte die Eignung des entwickelten Oxidationssystems für die Umwandlung von Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**) in die korrespondierenden Carbonylverbindungen. Für die Umsetzung von Cyclopentanol (**74-a**) zu Cyclopentanon (**74-b**) ist aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit vermutlich der Einsatz von mehr Oxidationsmittel notwendig. Zudem könnten die erhaltenen Ausbeuten möglicherweise auch durch langsamere Zugabe von **TBHP** und damit durch eine reduzierte **TBHP**-Desaktivierungsrate erhöht werden.



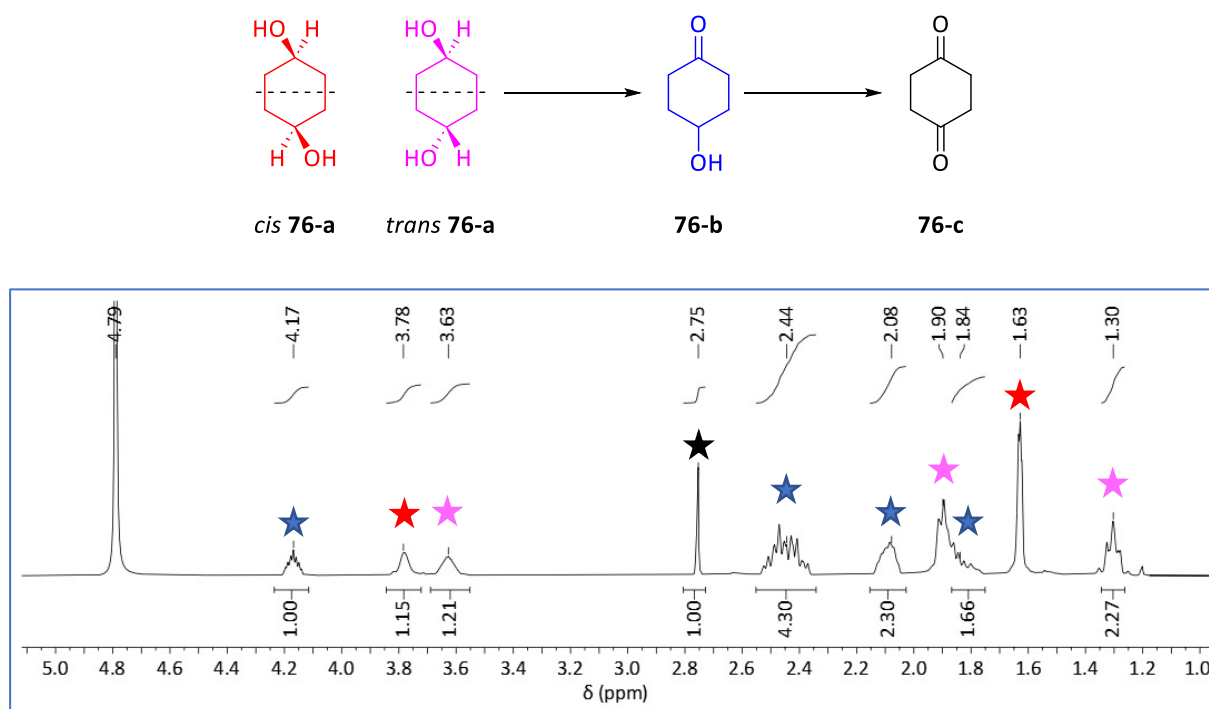
**Abbildung 46:** Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol (**74-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**74-b**, **52-b** und **75-b**). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $t$ BuOH (3 mL, 1:1), RT.

Zusätzlich zu der Oxidation von cyclischen Alkoholen mit variabler Ringgröße wurde mit 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) das Substratspektrum um ein diolisches Substrat erweitert. Bei der eingesetzten Verbindung handelt es sich um ein symmetrisches Diol, welches über 4-Hydroxycyclohexanon (**76-b**) als einfach oxidiertes Zwischenprodukt zu 1,4-Cyclohexandion (**76-c**) oxidiert werden kann.



**Abbildung 47:** Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) zu 4-Hydroxycyclohexanon (**76-b**) und 1,4-Cyclohexandion (**76-c**).

Die Auswertung aller durchgeführten Experimente (vgl. Tabelle 16) erfolgte via NMR-Spektroskopie. Aufgrund der hohen Komplexität der erhaltenen Spektren zeigt Abbildung 48 exemplarisch die Zuordnung der Signale anhand einer konzentrierten Probe.



**Abbildung 48:** Exemplarische Zuordnung der Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der katalytischen Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) anhand einer konzentrierten Probe. *Cis*-Isomer von 1,4-Cyclohexandiol (*cis* **76-a**): rot; *trans*-Isomer von 1,4-Cyclohexandiol (*trans* **76-a**): magenta; 4-Hydroxycyclohexanon (**76-b**): blau und 1,4 Cyclohexandion (**76-c**): schwarz. Lösungsmittel:  $\text{D}_2\text{O}$ .

Die Ausgangsverbindung **76-a** liegt als *cis-/trans*-Isomerengemisch vor. Aus diesem Grund erzeugt das Substrat eine Gesamtzahl von 5 Signalen, wobei die beiden roten markierten Signale bei 3.78 bzw. 1.63 ppm dem *cis*-Isomer und die drei magenta markierten Signale bei 3.63, 1.90 und 1.30 ppm dem *trans*-Isomer zuzuordnen sind. Die blau markierten Signale bei 4.17, 2.44, 2.08 und 1.84 ppm sind dem monooxydierten Produkt **76-b** zuzuordnen, während das schwarz markierte Singulett bei 2.75 ppm das zweifach oxydierte Produkt **76-c** repräsentiert.

Die Oxidation von **76-a** wurde bereits vor der endgültigen Optimierung des **TBHP** basierten Oxidationssystems untersucht. Aus diesem Grund listet Tabelle 16 neben der kontinuierlichen Zugabe von **TBHP** auch Experimente zur portionsweisen Zugabe von **TBHP** bei verschiedenen Temperaturen und Katalysatormengen. Die gelisteten Messdaten zeigen einen repräsentativen Ausschnitt der erhaltenen Produktausbeuten, der vollständige Datensatz kann im Anhang (Abschnitt 7.1) eingesehen werden.

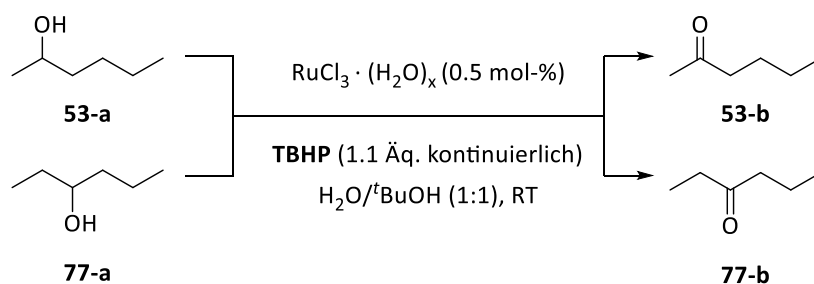
**Tabelle 16:** Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) zu 4-Hydroxycyclohexanon (**76-b**) und 1,4-Cyclohexandion (**76-c**) unter verschiedenen Konditionen. **Reaktionsbedingungen:** 1,4-Cyclohexandiol (1 mmol<sup>(I)</sup> bzw. 3 mmol<sup>(II)</sup>), RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (Menge wie angegeben) als Stammlösung in H<sub>2</sub>O, TBHP (Menge wie angegeben, portionsweise Zugabe zu Beginn und nach 2 h<sup>(I)</sup> bzw. kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h<sup>-1(I)</sup>), Wasser/<sup>t</sup>BuOH (1 mL<sup>(I)</sup> bzw. 3 mL<sup>(II)</sup>, 1:1), Temperatur wie angegeben.

#	T / °C	TBHP / Äq.	19 / mol-%	Ausbeute / % an <b>76-b</b> und ( <b>76-c</b> ) nach				
				30 min	1 h	2 h	4 h	24 h
(I)	RT	4+2	0.5	35 / (2)	41 / (2)	42 / (3)	54 / (6)	56 / (8)
(I)	RT	4+2	1.0	49 / (5)	50 / (5)	53 / (5)	59 / (10)	64 / (11)
(II)	RT	2.2	0.5	12 / (<1)	31 / (2)	52 / (4)	61 / (12)	65 / (14)
(I)	60	4+2	0.5	56 / (5)	56 / (6)	55 / (6)	66 / (17)	67 / (17)
(I)	60	4+2	1.0	59 / (7)	59 / (7)	60 / (7)	65 / (18)	66 / (21)
(II)	60	2.2	0.5	51 / (4)	57 / (6)	65 / (15)	62 / (31)	59 / (36)

Aus Tabelle 16 wird erkenntlich, dass trotz ausreichender Oxidationsmittelmenge die Bildung von **76-c** aus **76-b** gehemmt zu sein scheint. Während in allen Fällen sowohl das einfach oxydierte Produkt (**76-b**) als auch das zweifach oxydierte Produkt (**76-c**) zu detektieren sind, liegen die Ausbeuten an **76-c** im Bereich zwischen 8 und 21 % und damit sehr niedrig. Dies kann vermutlich durch die Änderungen in der elektronischen Struktur des Substrates im Zuge der ersten Oxidation begründet werden. Die positive Polarisierung des Carbonylkohlenstoffatoms erniedrigt mutmaßlich die im Zyklus vorhandene Elektronendichte

und hemmt dadurch die zweite Oxidation. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur scheint im Fall des vorliegenden Substrates von Vorteil zu sein – im Gegensatz zur Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**, vgl. Abschnitt 3.1.1.1.1), bei der eine Erhöhung der Reaktionstemperatur den gegenteiligen Effekt aufweist. Bei 60 °C können – bei portionsweiser Zugabe von **TBHP** - um bis zu 10 % höhere Ausbeuten an 1,4-Cyclohexandion (**76-c**) erhalten werden als bei Raumtemperatur. Eine Verdopplung der Katalysatormenge scheint dagegen keinen signifikanten Effekt aufzuweisen. Die Ausbeuten an **76-c** unterscheiden sich lediglich um 3-4 %. Auch im Fall von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) führt die kontinuierliche Zugabe des Oxidationsmittels zu einer signifikanten Verbesserung der erhaltenen Ausbeuten in Bezug auf die eingesetzte **TBHP**-Menge. Wie Tabelle 16 zeigt können bei kontinuierlicher Zugabe von **TBHP** mit 2.2 Äq. um ca. 10 % bessere Ausbeuten an **76-b** erhalten werden als bei portionsweiser Zugabe von 6 Äq. **TBHP**. Auch die Ausbeuten an **76-c** sind im Vergleich zur portionsweisen **TBHP**-Zugabe leicht erhöht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von RT auf 60 °C bei gleichzeitiger kontinuierlicher Zugabe des Oxidationsmittels führt erneut zu einer deutlichen Erhöhung der Ausbeuten des zweifach oxidierten Produkts (**76-c**) um ca. 20 % im Vergleich zur bei RT durchgeführten Vergleichsreaktion. Die erhaltenen Ausbeuten an **76-b** sind dagegen leicht erniedrigt, was allerdings durch die Weiterreaktion von **76-b** zu **76-c** begründet werden kann.

Die Untersuchungen zur Eignung des, in Abschnitt 3.1.1.1.1 entwickelten, Oxidationssystems für die Oxidation von sekundären Alkoholen umfassten neben aromatischen und cyclischen Alkoholen auch die Oxidation von aliphatischen sekundären Substraten. Hierzu dienten 2-Hexanol (**53-a**) und 3-Hexanol (**77-a**) als Modellssubstrate.



**Abbildung 49:** Oxidation von 2-Hexanol (**53-a**) und 3-Hexanol (**77-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen **53-b** und **77-b**.

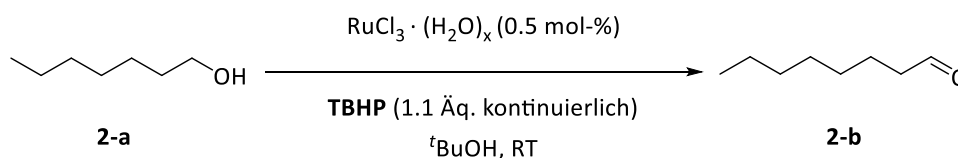
Tabelle 17 zeigt einen Ausschnitt der mittels Gaschromatographie detektierten Ausbeuten an 2-Hexanon (**53-b**) und 3-Hexanon (**77-b**). Die vollständige Auflistung der Daten ist im Anhang

in Abschnitt 7.1 einzusehen. Die erhaltenen Messdaten zeigen deutlich, dass das entwickelte Oxidationssystem von einer cyclischen Substratstruktur zu profitieren scheint. Die Ausbeuten der aliphatischen Hexanolderivate (**53-a** und **77-a**) steigen erheblich langsamer an als dies bei der Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**, vgl. Tabelle 12) der Fall ist. Die langsame Umsetzung in Kombination mit der mutmaßlich fortschreitenden Desaktivierung des Oxidationsmittels führt dazu, dass nach 24 h die Ausbeuten an **53-b** und **77-b** um mehr als 20 % niedriger sind als die bei gleichen Reaktionsbedingungen erhaltenen Ausbeuten an **52-b**. Die Begründung für dieses Phänomen verbleibt im Rahmen dieser Arbeit ungeklärt. Zukünftig könnte allerdings durch mechanistische Untersuchungen Klarheit gewonnen werden. Zwischen **53-a** und **77-a** ist kein signifikanter Unterschied der Ausbeuten zu beobachten, was sich aufgrund der sehr ähnlichen Substratstrukturen mit den Erwartungen deckt.

**Tabelle 17:** Oxidation von 2-Hexanol (**53-a**) und 3-Hexanol (**77-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen **53-b** und **77-b**. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT.

Substrat	Ausbeute / % nach								
	30 min	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h	4 h	5 h	24 h
<b>53-a</b>	11	27	49	64	72	73	73	75	77
<b>77-a</b>	11	26	41	55	66	69	69	72	74

Aldehyde stellen, wie bereits im Rahmen der Einleitung (vgl. Abschnitt 1.2.2) erläutert, wertvolle Zwischenprodukte für eine Vielzahl von Anwendungen dar.<sup>[48,49,54,55]</sup> Aus diesem Grund sollte das unter Abschnitt 3.1.1.1 entwickelte Oxidationssystem auch auf primäre Alkohole angewendet werden. Als Modells substrat diente 1-Octanol (**2-a**) als kleiner Vertreter der Klasse der Fettsäurealkohole.<sup>[29–31]</sup>



**Abbildung 50:** Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) zu 1-Octanal (**2-b**).

Das im Zuge der Oxidationsreaktion entstehende 1-Octanal (**2-b**) weist aufgrund der Reaktivität der Aldehydfunktion (vgl. Abbildung 7 in Abschnitt 1.2.2) großes Potential zur Bildung von Folgeprodukten auf.<sup>[54,55]</sup> Aus diesem Grund wurde der Umsetzung von **2-a** zu **2-b** zusätzlich Cyclohexanon (**52-b**) als inerte interner Standard zur Bestimmung der

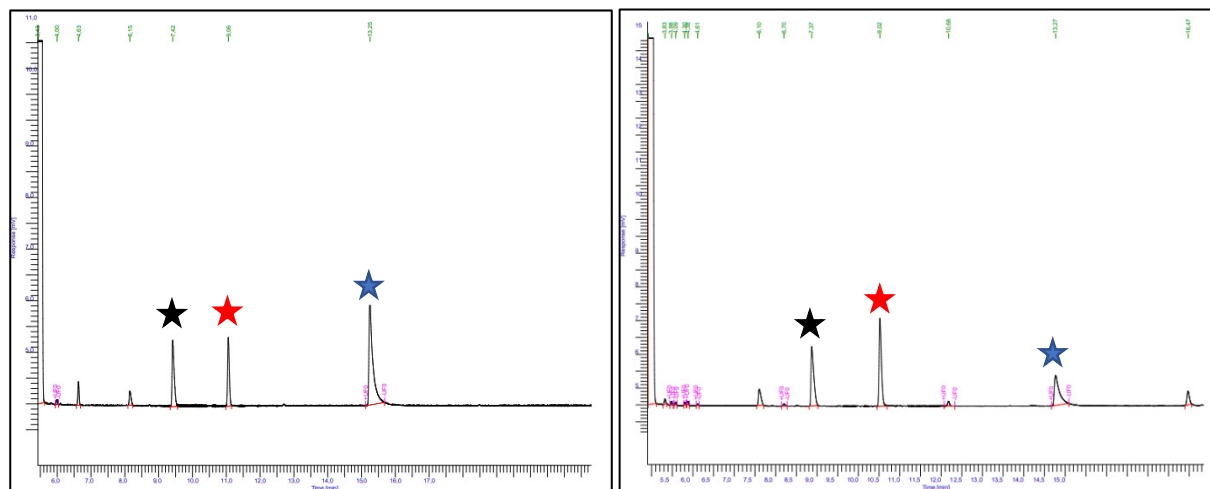
Eduktumsätze zugesetzt. Als weitere Abweichung von den entwickelten Reaktionsbedingungen wurde die Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) nicht im bewährten Wasser-*tert*-Butanol-Gemisch, sondern in reinem *tert*-Butanol als Lösungsmittel durchgeführt. Diese Änderung wurde notwendig, da erste Versuchsansätze eine Phasentrennung des Reaktionsgemisches zeigten. Durch die Steigerung des *tert*-Butanolgehaltes konnte das Lösungsmittel an die erhöhte Hydrophobizität des langkettigen Substrates angepasst werden. Katalysator **19** und **TBHP** wurden weiterhin als wässrige Lösungen zugefügt. Tabelle 18 listet einen Ausschnitt der mittels Gaschromatographie erhaltenen Umsätze und Produktausbeuten. Die vollständigen Datensätze sind Abschnitt 7.1 des Anhangs zu entnehmen.

**Tabelle 18:** Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) zu 1-Octanal (**2-b**). **Reaktionsbedingungen:** 1-Octanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Cyclohexanon (100  $\mu\text{L}$ ) als interner Standard,  $t\text{-BuOH}$  (3 mL), RT.

Ausbeute / % und (Umsatz) / % nach								
30 min	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h	4 h	5 h	24 h
9 / (20)	24 / (40)	31 / (53)	35 / (58)	47 / (75)	48 / (75)	47 / (77)	54 / (80)	63 / (84)

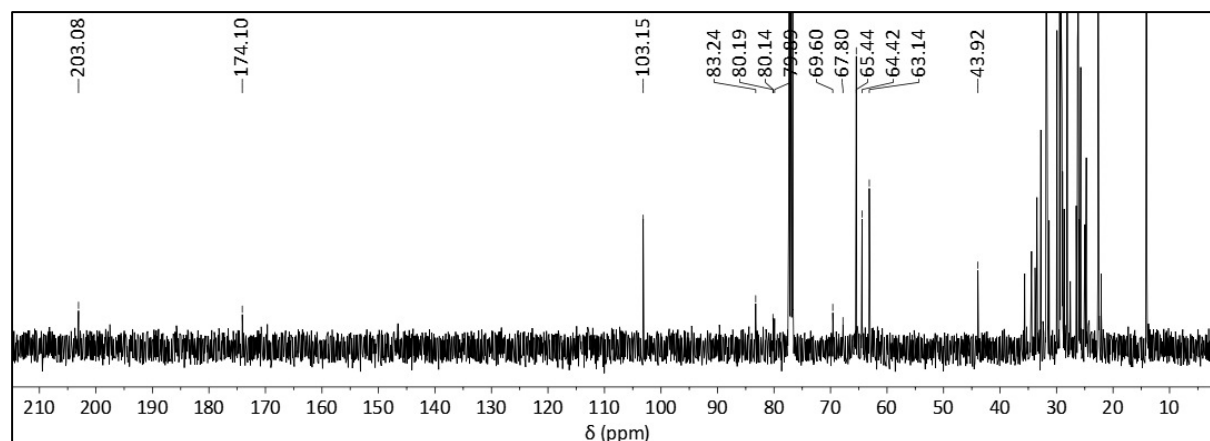
Der Vergleich der erhaltenen Umsätze mit den Ausbeuten an **2-b** zeigt eine deutliche Diskrepanz, welche auf die Bildung von Nebenprodukten hindeutet. Die Umsätze liegen für alle untersuchten Proben höher als die detektierten Produktausbeuten, in den meisten Fällen beträgt der Unterschied zwischen 20 und 30 %. Einzig zu Beginn der Reaktion sind die Unterschiede etwas geringer. Eine Betrachtung der erhaltenen FID-Gaschromatogramme zeigt, dass die Diskrepanz nicht von einem, sondern von einer Vielzahl von Nebenprodukten verursacht wird. Zusätzlich scheint die Anzahl gebildeter Folgeprodukte mit der Zeit anzusteigen. Abbildung 51 zeigt den Vergleich zwischen einem nach 1 h und nach 24 h erhaltenen FID-Diagramm. Während nach 1 h lediglich drei Nebenprodukte zu sehen sind, liegt die Anzahl der im Chromatogramm sichtbaren Folgeprodukte nach 24 h bei zehn. Aufgrund der hohen Reaktivität der Aldehydfunktion ist die Bandbreite der möglichen Nebenprodukte sehr groß. Während eine Weiteroxidation zur Octansäure (**2-c**), die Bildung von (Halb)acetalen, sowie Aldoladditions- und Aldolkondensationsreaktionen sehr wahrscheinlich sind, bleibt die Identität der gebildeten Nebenprodukte dennoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit ungeklärt. Die Identifikation der gebildeten Neben- und Folgeprodukte wurde durch deren Vielzahl signifikant erschwert. Gaschromatographische

Untersuchungen mit gekoppelter Massenspektrometrie zeigen lediglich eine große Zahl kleiner Fragmente, welche keine Rückschlüsse auf die gebildeten Nebenprodukte zulassen.



**Abbildung 51:** FID-Diagramme der Oxidation von 1-Octanol (**2-a**, blau) zu 1-Octanal (**2-b**, rot). Links: FID-Diagramm einer Probe nach 1 (links) und nach 24 h (rechts). Der interne Standard Cyclohexanon (**52-b**) wurde zur besseren Übersicht schwarz markiert.

Auch mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte aufgrund der Vielzahl der Signale keine Identifikation der Nebenprodukte erfolgen. Abbildung 52 zeigt exemplarisch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer konzentrierten Probe nach einer Reaktionszeit von vier Stunden und verdeutlicht noch einmal die zuvor diskutierte Problematik der Signalanzahl.



**Abbildung 52:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer konzentrierten Probe der Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) zu 1-Octanal (**2-b**) nach einer Reaktionszeit von 4 h. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Zur Reduktion der gebildeten Nebenprodukte wurden zwei Ansätze verfolgt: Eine Absenkung der Reaktionstemperatur und die kontrollierte, reversible Überführung des entstehenden Aldehyds in ein Halbacetal bzw. in ein cyclisches Acetal. Tabelle 19 zeigt die erhaltenen Umsätze und Produktausbeuten bei einer Reduktion der Temperatur auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  durch Kühlung



des verwendeten Aluminiumblocks mit Hilfe einer Eis-Wasser-Kochsalzmischung. Aufgrund der Natur der zur Bestimmung der Umsätze verwendeten Formel sind sehr niedrige Umsätze unzuverlässig. Aus diesem Grund werden in Tabelle 19 und auch in der vollständigen Auflistung der Messdaten im Anhang (Abschnitt 7.1) nur Umsätze über 10 % gelistet.

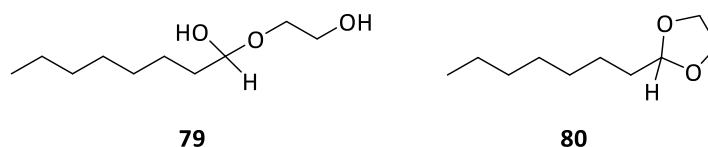
**Tabelle 19:** Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) zu 1-Octanal (**2-b**) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. **Reaktionsbedingungen:** 1-Octanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Cyclohexanon (100  $\mu\text{L}$ ) als interner Standard,  $t\text{BuOH}$  (3 mL), Temperatur wie angegeben.

T / °C	Ausbeute / % und (Umsatz) / % nach							
	30 min	1 h	1.5 h	2 h	3 h	4 h	5 h	24 h
0	1 / (-)	3 / (-)	6 / (-)	9 / (-)	19 / (26)	27 / (38)	31 / (43)	56 / (77)
RT	9 / (20)	24 / (40)	31 / (53)	35 / (58)	48 / (75)	47 / (77)	54 / (80)	63 / (84)

Die erhaltenen Messdaten zeigen einen positiven Einfluss der Absenkung der Reaktionstemperatur auf die Bildung der Nebenprodukte. Zwar verläuft die Reaktion bei 0 °C deutlich langsamer als bei Raumtemperatur, es kann allerdings auch eine deutliche Verbesserung der Selektivität der Oxidationsreaktion beobachtet werden, sodass der Unterschied zwischen Ausbeute und Umsatz bei 0 °C nur 7 - 12 % anstelle von 20 – 30 % bei RT beträgt. Die geringere Selektivität im Fall des 24 h Datenpunkts ist vermutlich auf ein langsames Auftauen des Kühlbades im Verlaufe der Nacht und damit auf eine erhöhte Reaktionstemperatur zurückzuführen. Die Anzahl der Nebenprodukte nach 1 h bzw. nach 24 h verändert sich nicht (vgl. FID-Chromatogramme in Abschnitt 7.1, Abbildung 139). Somit führt eine geringere Temperatur zwar zu einer höheren Selektivität, die grundsätzliche Bildung von Nebenprodukten kann allerdings nicht vermieden werden. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zur Absenkung der Reaktionstemperatur das Abfangen des Aldehyds mit 1,2-Ethandiol (**78**) als weitere Methode zur Unterdrückung der Nebenproduktbildung untersucht.

Die Bildung von (Halb)acetalen wird häufig als Schutzgruppe für reaktive Carbonylverbindungen wie Aldehyde verwendet. Die Bildung erfolgt reversibel, sodass eine Rückgewinnung des Aldehyds möglich ist.<sup>[158]</sup> Die kontrollierte Einführung einer Schutzgruppe könnte im Fall der Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) die Nebenproduktbildung unterdrücken, indem der gebildete Aldehyd sofort in eine weniger reaktive Verbindung überführt wird. Nach Abschluss der Reaktion und vollständiger Umsetzung von **2-a** könnte der Aldehyd durch

Abspaltung der Schutzgruppe zurückgewonnen werden.<sup>[158]</sup> Zum Abfangen des Aldehyds wurde 1,2-Ethandiol (**78**) als Reagenz gewählt, da die Verbindung in Blindproben nachweislich nicht selbst oxidiert wird und somit trotz oxidierender Reaktionsbedingungen vollständig für die Ausbildung einer Schutzgruppe zur Verfügung steht. Abbildung 53 zeigt mit 1-(2-Hydroxyethoxy)-1-octanol (**79**) und 2-Heptyl-1,3-dioxolan (**80**) die beiden möglichen Produkte einer Reaktion von 1-Octanal (**2-a**) mit **78**.



**Abbildung 53:** 1-(2-Hydroxyethoxy)-1-octanol (**79**) und 2-Heptyl-1,3-dioxolan (**80**) als mögliche Produkte einer Reaktion von 1-Octanal (**2-b**) mit 1,2-Ethandiol (**78**).

In ersten Testreaktionen wurden der Oxidation von 1-Octanal (**2-a**) 1.0 bzw. 1.5 Äq. 1,2-Ethandiol (**79**) zugesetzt, um sicherzustellen, dass die Gesamtheit des gebildeten Aldehyds in die Verbindungen **79** oder **80** überführt werden kann. Tabelle 20 belegt jedoch, dass der Versuch, **2-b** mit **78** abzufangen, nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte. In keiner der untersuchten Proben können Verbindung **79** oder **80** nachgewiesen werden. Stattdessen kommt es zu einem massiven Einbruch der Umsätze und Produktausbeuten:

**Tabelle 20:** Oxidation von 1-Octanal (**2-a**) bei Zusatz von 1,2-Ethandiol (**78**). **Reaktionsbedingungen:** 1-Octanal (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Cyclohexanon (100  $\mu\text{L}$ ) als interner Standard, 1,2-Ethandiol (Menge wie angegeben),  $t\text{BuOH}$  (3 mL), RT.

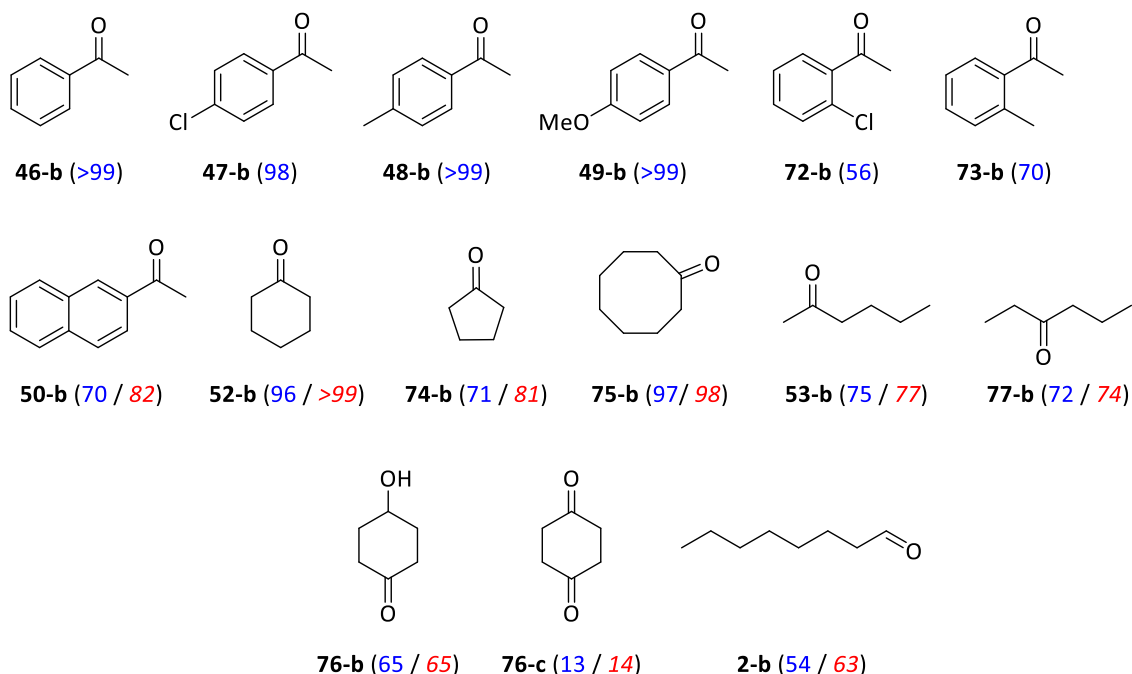
79 / Äq.	Ausbeute / % und (Umsatz) / % nach		
	1 h	3 h	24 h
0	23 / (40)	47 / (75)	63 / (84)
1.0	6 / (-)	11 / (14)	11 / (13)
1.5	5 / (-)	11 / (15)	13 / (16)

Die Umsätze liegen nach 24 h um circa 60 % niedriger als bei der Vergleichsreaktion ohne 1,2-Ethandiol (**78**). Auch die Ausbeuten sind um ca. 50 % vermindert. Diese Veränderungen der katalytischen Leistung deuten darauf hin, dass 1,2-Ethandiol (**78**) anstelle des Abfangens von **2-b** negativen Einfluss auf Katalysator **19** zu nehmen scheint. **78** ist aufgrund der beiden Hydroxygruppen ein potenzieller Chelatligand. In der Literatur gibt es mehrere Beispiele von Ruthenium(III)zentren, die von mehreren zweizähligen Sauerstoffliganden koordiniert werden.<sup>[163]</sup> Eine solche Koordination könnte dazu führen, dass für die Oxidation notwendige

freie Koordinationsstellen blockiert werden, wodurch der Abfall der Umsätze und damit auch der Ausbeuten erklärt werden könnten. Aufgrund der anhand von 1,2-Ethandiol (**78**) belegten Problematik der chelatisierenden Eigenschaften von Diolen und der Tatsache, dass andere Alkohole unter den herrschenden Reaktionsbedingungen potenziell selbst oxidiert werden könnten, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Versuche zum Abfangen von **2-b** als (Halb)acetal durchgeführt.

Abschließend belegen die zuvor beschriebenen Experimente eine generelle Eignung des unter Abschnitt 3.1.1.1.1 entwickelten Oxidationssystems für die Oxidation von primären Alkoholen am Beispiel von 1-Octanol (**2-a**). Allerdings muss mit der Bildung einer Vielzahl von Neben- und Folgeprodukten gerechnet werden. Diese könnten potenziell durch Trennverfahren vom gewünschten Produkt separiert werden, sodass die Herstellung von 1-Octanal (**2-b**) mit dem entwickelten System prinzipiell möglich ist.

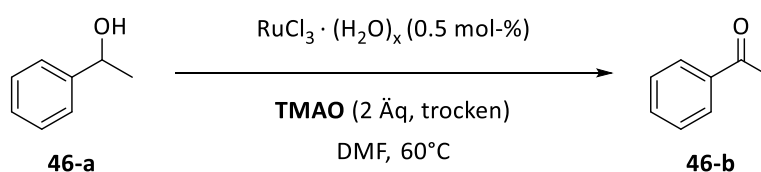
Abbildung 54 fasst noch einmal abschließend die im Rahmen des Kapitels diskutierten Oxidationsprodukte zusammen und belegt die Eignung des neu entwickelten **TBHP** basierten Oxidationssystems für eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate:



**Abbildung 54:** Übersicht über die mit Hilfe des in Kapitel 3.1.1.1.1 entwickelten Oxidationssystems erhaltenen Oxidationsprodukte. Ausbeuten nach 5 h (blau) und 24 h (rot). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), (Wasser)/ $t\text{BuOH}$  (3 mL), RT.

### 3.1.1.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von Trimethylamin-*N*-oxid

Im Rahmen der Einleitung (vgl. Abschnitt 1.3) wurde ein von P. Weingart entwickeltes Oxidationssystem eingehend erläutert (s. Abbildung 55). Weingart gelingt mit dem beschriebenen System die Oxidation einer Vielzahl sekundärer und kurzkettiger primärer Alkohole unter Verwendung geringer Mengen  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysator. Als Oxidationsmittel dient in diesem System trockenes Trimethylamin-*N*-oxid (**44**, **TMAO**) in ebenfalls trockenem DMF als Lösungsmittel. Die von Weingart ermittelte, optimale Reaktionstemperatur beträgt 60 °C.<sup>[87,88]</sup>



**Abbildung 55:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) nach P. Weingart.<sup>[87,88]</sup>

Der nachfolgende Abschnitt erläutert den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Übertrag des bestehenden Systems auf langkettige primäre Alkohole als Substrate, sowie die Isolierung der dabei entstehenden Aldehyde und die dafür notwendigen Modifikationen der Reaktionsbedingungen. Bereits Griffith und Ley berichten von einem negativen Einfluss von Wasser auf die katalytische Leistung ihres Oxidationssystems bei Verwendung von *N*-Oxiden als Oxidationsmittel.<sup>[77,80]</sup> Da das von P. Weingart entwickelte Oxidationssystem (vgl. Abschnitt 1.3) ebenfalls große Einbrüche der Produktausbeuten bei Erhöhung des Wassergehaltes in der Reaktion zeigt, wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich wasserfreies Trimethylamin-*N*-oxid (**44**, **TMAO**) als Oxidationsmittel verwendet.<sup>[87,88]</sup> Das eingesetzte **TMAO** wurde dabei als kostengünstiges Dihydrat kommerziell erworben und anschließend mit Hilfe literaturbekannter Techniken getrocknet.<sup>[164]</sup>

Zum Übertrag des bestehenden Systems auf langkettige Fettsäurealkohole wurden 1-Hexadecanol (**9-a**), 1-Octadecanol (**10-a**) und (*Z*)-Octadec-9-en-1-ol (**82-a**, technische Reinheit, Synthese siehe Abschnitt 5.3.4) als Modellsubstrate verwendet. Die durchgeführten Untersuchungen, sowie die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse sind im nachfolgenden Manuskript zusammengefasst:

**Titel:** Ruthenium(III)chloride as an efficient catalyst for the selective Oxidation of fatty alcohols to aldehydes

**Autoren:** Nelly F. Nunheim, Bianca Kaiser, Prof. Dr. Werner R. Thiel\*

**Status:** veröffentlicht in ChemistrySelect **2023**, *8*, (12).

**DOI:** <https://doi.org/10.1002/slct.202300346>

Das nachfolgende Manuskript „Ruthenium(III)chloride as an efficient catalyst for the selective Oxidation of fatty alcohols to aldehydes“ wurde gemeinsam mit und unter Anleitung von Prof. Dr. Werner R. Thiel verfasst und am 28.03.2023 im wissenschaftlichen Journal *ChemistrySelect* des Wiley-Verlags veröffentlicht. Das Manuskript thematisiert die Verwendung eines von P. Weingart entwickelten Oxidationssystems für die Oxidation langkettiger primärer Fettsäurealkohole.<sup>[87]</sup> Bianca Kaiser führte dabei im Rahmen ihrer Masterarbeit erste Orientierungsversuche zur generellen Eignung des von Weingart entwickelten Systems für die Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**), 1-Octadecanol (**10-a**) und (Z)-Octadec-9-en-1-ol (**82-a**) durch. Des Weiteren tätigte Bianca Kaiser erste Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen in Bezug auf Reaktionstemperatur und Oxidationsmittelmenge. Die Verifikation der erhaltenen Ergebnisse, die Bestimmung der Reaktionsumsätze durch Zusatz von 1,2-Dichlorbenzol (**83**) als internen Standard und alle weiteren thematisierten Experimente waren Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Das Manuskript beschreibt neben dem Übertrag des Systems auf Fettsäurealkohole und der Optimierung der Reaktionsbedingungen auch die Isolation von 1-Hexadecanal (**9-b**) in größerem Reaktionsmaßstab, sowie die damit einhergehenden Notwendigkeit zum Wechsel des verwendeten Lösungsmittels von DMF zu Aceton. Zuletzt wird die Verwendung von Aceton für einen aus 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclohexanol (**52-a**), 1-Dodecanol (**8-a**), 1-Hexadecanol (**9-a**), 1-Octadecanol (**19-a**) und (Z)-Octadec-9-en-1-ol (**82-a**) bestehenden Substratscope beschrieben, diskutiert und mit der Verwendung von DMF verglichen. Die Supporting Information des nachfolgenden Manuskriptes ist dem digitalen Anhang der vorliegenden Arbeit zu entnehmen und enthält neben einer Auflistung der erhaltenen Analysedaten detaillierte Vorschriften zur Herstellung und Charakterisierung von (Z)-Octadec-9-en-1-ol (**82-a**) und 1-Hexadecanal (**9-b**).

# Excellence in Chemistry Research



## Announcing our new flagship journal

- Gold Open Access
- Publishing charges waived
- Preprints welcome
- Edited by active scientists

## Meet the Editors of *ChemistryEurope*



**Luisa De Cola**  
Università degli Studi  
di Milano Statale, Italy



**Ive Hermans**  
University of  
Wisconsin-Madison, USA



**Ken Tanaka**  
Tokyo Institute of  
Technology, Japan

# Ruthenium(III) Chloride as an Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of Fatty Alcohols to Aldehydes

Nelly F. Nunheim, Bianca Kaiser, and Werner R. Thiel\*<sup>[a]</sup>

The oxidation of a series of fatty alcohols to yield the corresponding aldehydes is performed using  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  as a homogeneous catalyst and inexpensive trimethylamine *N*-oxide

(TMAO) as the oxygen source. The reaction conditions were optimized for both high conversion and high selectivity.

## Introduction

Fatty alcohols are available from natural and thus sustainable sources for example through the hydrogenation of fatty acid esters (triglycerides).<sup>[1]</sup> In nature, fatty alcohols are not only found in various fats and oils, but also in forestry waste and in particular in tall-oil, which is a side-product of the Kraft pulping process.<sup>[2,3]</sup> Alkaline pulping of cellulose containing materials such as flax is another way to provide access to fatty alcohols.<sup>[2,4]</sup> The oxidation products of these alcohols, in particular the corresponding fatty aldehydes, are of economic interest since the latter represent valuable starting materials and intermediates for chemical and pharmaceutical synthesis<sup>[5]</sup> and have found wide applications in the flavors and fragrances industry.<sup>[2,6]</sup>

Not surprisingly, the price of fatty aldehydes differs from the price of the corresponding fatty alcohols by 1–2 orders of magnitude.

In 2014, Cortés Corberán et al. summarized methods for the green oxidation of fatty alcohols in a review article.<sup>[2]</sup> They pointed out that the “chemical reactivity of aliphatic alcohols is much lower than that of benzylic, allylic or functionalized alcohols”. In addition, the reactivity of fatty aldehydes for further oxidation is high under most reaction conditions. Therefore, it is still a challenging task to obtain high conversions as well as high selectivities.

Various routes for the selective oxidation of fatty alcohols to fatty aldehydes have been worked out in the past. These include enzymatic syntheses, as well as processes based on metal-containing catalysts<sup>[7,7]</sup> and stoichiometric processes as the Swern or Moffat oxidation<sup>[8]</sup> or oxidation with pyridinium chromate.<sup>[9]</sup> A series of metals such as iron, zirconium,

palladium and ruthenium have been used as catalysts in these transformations as well as different oxidizing agents, among them iodosobenzene, hydroperoxides, hydrogen peroxide and oxygen.

Ruthenium has turned out to be of particular relevance for the selective generation of aldehydes from (long-chained) primary alcohols. Simple  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  in combination with peracids or hypochloride, complexes such as  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  with oxygen and/or TEMPO as well as a whole bunch of heterogeneous ruthenium-containing systems were applied in the past. Interestingly, these systems were mainly developed and optimized with 1-octanol as the substrate. The oxidation of typical members of the fatty alcohol series ( $C \geq 12$ ) has rarely been reported.<sup>[2,6]</sup>

Previously, we have published a study on the application of  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  as a highly active catalyst for the oxidation of various secondary and some primary alcohols with trimethylamine *N*-oxide (TMAO) as the oxidizing agent. This catalytic system provides the corresponding carbonyl derivatives with high selectivities and yields within a few minutes.<sup>[7e]</sup>  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  is by far the cheapest source of ruthenium available. By DFT calculations on a structurally well-defined model complex, we were able to show that this reaction can be understood as a variant of the Ley-Griffith oxidation of alcohols, which normally uses perruthenate(VII) as the catalyst and mainly *N*-methylmorpholine *N*-oxide as the oxygen source. However, the history of ruthenium catalyzed alcohol oxidations dates back to 1976 when Sharpless et al. reported the use of a series of low-valent ruthenium compounds for the oxidation of alcohols to the corresponding carbonyl compounds.<sup>[10]</sup>

## Results and discussion

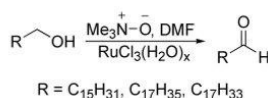
In the present manuscript we want to highlight the transfer of this simple, but largely efficient reaction system to long-chained primary alcohols, in particular to fatty alcohols such as hexadecanol, octadecanol and oleyl alcohol (Scheme 1).

In our recent study, this oxidation of alcohols was optimized in terms of temperature, reaction time, solvent and the amount and purity of the TMAO used. It soon turned out that the presence of water severely lowers the conversion rates of the catalytic alcohol oxidation. Accordingly, anhydrous TMAO and dry solvents were used in all reactions. Trimeth-

[a] N. F. Nunheim, B. Kaiser, Prof. Dr. W. R. Thiel  
Fachbereich Chemie  
Technische Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Str. 54  
67663 Kaiserslautern (Germany)  
E-mail: thiel@chemie.uni-kl.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/slct.202300346>

© 2023 The Authors. ChemistrySelect published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

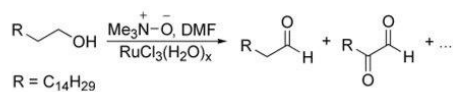


Scheme 1. Catalytic oxidation of primary alcohols.

ylamine *N*-oxide, which was purchased as the inexpensive dihydrate, was therefore dried before use by applying a Dean-Stark apparatus with toluene as the water-removing solvent.<sup>[11]</sup> The water intake of 0.5 mol-% of hydrated RuCl<sub>3</sub> is negligible. The solvent dimethylformamide (DMF) was dried according to a procedure in the literature with CaSO<sub>4</sub> as the desiccant.<sup>[12]</sup> 1,2-Dichlorobenzene was applied as the internal standard to quantify the conversions.

In advance to the broader study described below, a short series of experiments was carried out with 1-hexadecanol (palmityl alcohol) as the substrate to re-determine the optimum reaction conditions. Hereby, the temperature and the amount of the oxidant used were varied on the basis of our former results and the progress of the conversion and the yield of hexadecanal were investigated (Table 1).

Regardless of the temperature applied, the use of 3.0 equiv. of TMAO (Entries 2, 4 and 6) evidently leads to higher conversions and better yields than the use of 2.0 equiv. of TMAO (Entries 1, 3 and 5), indicating that there might be some deactivation of the oxidizing agent or the catalyst during the reaction. Even more interesting, after about one hour of reaction time, the formation of by-products seems to start to take place, since the yield of the aldehyde decreases while the conversion of 1-hexadecanol remains constant or still slightly increases. This is different to short reaction times, where the conversion rate reflects the aldehyde yield and is a clear indication that the aldehyde formed by the oxidation of the primary alcohol undergoes some subsequent transformations and is thus consumed again. The molecular structures of the resulting by-products could not be completely assigned yet. However, one singlet resonance in the <sup>1</sup>H NMR spectrum of the product mixture that appears close to the triplet signal of hexadecanal (9.61 ppm) at 9.38 ppm indicates that one of the



Scheme 2. Formation of 2-oxohexadecanal during the oxidation of 1-hexadecanol.

by-products could be 2-oxohexadecanal (Scheme 2, see the <sup>1</sup>H NMR spectrum in the Supporting Information). However, the formation of 2-oxohexadecanal alone does not explain the loss of yield of hexadecanal in total, since integration of the two aldehyde resonances does not sum up to the amount of converted 1-hexadecanol.

Typically for a reaction sequence of the type A→B→C, wherein the rate of the second step is slower than the rate of the first step, an optimum yield of B (here hexadecanal) can be obtained. A closer look to the entries of Table 1 reveals that at 60 °C more than 90% yield of hexadecanal are formed within 30 minutes, in case 3 equiv. of TMAO are applied (Entry 4). Thus, it is possible to achieve an almost complete conversion of the alcohol to the corresponding aldehyde. When the temperature is raised to 80 °C, an increase in by-product formation can be observed (Entry 6). As the temperature is lowered to 40 °C (Entry 2), the by-product concentration decreases, but the reaction rate also decreases rapidly leading to considerably lower conversions and yields. In summary, at 60 °C excellent conversion and yield are obtained at rather short reaction times. The formation of by-products is still slow enough to obtain the desired aldehyde purely. Accordingly, these reaction conditions were chosen for all following oxidation reactions.

In addition to hexadecanol, octadecanol and oleyl alcohol were oxidized with 2 equiv. of TMAO (Table 2, Entries 3 and 5) by applying the previously optimized reaction conditions. Comparing Entries 1 and 3 in Table 2 shows that the progress of conversion and yields is comparable for both, 1-hexadecanol and 1-octadecanol. This is in accordance with our expectations since both substrates only differ in the length of their carbon chains and are thus structurally rather similar. As already

Entry <sup>[a]</sup>	T <sup>[c]</sup> /°C	Conversion <sup>[d]</sup> /Yield <sup>[d]</sup> [%] after				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
1 <sup>[b]</sup>	40	51/48	70/65	74/69	77/72	79/66
2 <sup>[c]</sup>	40	55/51	74/69	82/77	83/74	85/74
3 <sup>[b]</sup>	60	77/75	78/72	79/70	81/67	81/45
4 <sup>[c]</sup>	60	93/91	96/93	95/90	95/89	95/79
5 <sup>[b]</sup>	80	85/76	85/74	85/70	85/60	85/56
6 <sup>[c]</sup>	80	92/88	94/87	94/89	94/81	96/48

[a] reaction conditions: substrate (1 mmol), anhydrous TMAO, 1 mL of dry DMF, 100 μL of 1,2-dichlorobenzene (internal standard), 0.5 mol-% of RuCl<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>;  
 [b] 2.0 equiv. Of TMAO,  
 [c] 3.0 equiv. Of TMAO,  
 [d] conversion/yield determined by NMR spectroscopy.



**Table 2.** Substrate scope of the RuCl<sub>3</sub> catalysed oxidation of fatty alcohols with trimethylamine *N*-oxide.

Entry <sup>(a)</sup>	Substrate	Conversion <sup>(d)</sup> /Yield <sup>(d)</sup> [%] after				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
1	1-hexadecanol <sup>(b)</sup>	77/75	78/72	79/70	81/67	81/45
2	1-hexadecanol <sup>(c)</sup>	93/91	96/93	95/90	95/89	95/79
3	1-octadecanol <sup>(b)</sup>	81/78	82/76	83/74	82/68	85/53
4	1-octadecanol <sup>(c)</sup>	89/87	92/91	93/86	94/86	95/83
5	oleyl alcohol <sup>(b,ei)</sup>	74/71	78/72	78/68	77/67	88/59
6	oleyl alcohol <sup>(c,ei)</sup>	84/81	88/83	88/82	88/80	93/75
7	1-hexadecanol <sup>(c,fi)</sup>	<1/<1	<1/<1	<1/<1	<1/<1	<1/<1

<sup>(a)</sup> Reaction conditions: substrate (1 mmol), 1 mL dry DMF, 100  $\mu$ L 1,2-dichlorobenzene (internal standard), 0.5 mol-% of RuCl<sub>3</sub>, 60 °C;  
<sup>(b)</sup> 2.0 equiv. of TMAO,  
<sup>(c)</sup> 3.0 equiv. of TMAO,  
<sup>(d)</sup> conversion/yield determined by NMR; <sup>(e)</sup> technical quality – consists of 53% oleyl alcohol, 39% linolyl alcohol and 8% stearyl alcohol,  
<sup>(f)</sup> reaction in the absence of RuCl<sub>3</sub> - reaction conditions: substrate (1 mmol), 1 mL dry DMF, 100  $\mu$ L 1,2-dichlorobenzene (internal standard), 60 °C.

observed for hexadecanol, the increasing formation of by-products can also be observed at longer reaction times for octadecanol. The yield of octadecanal decreases by about 25% between a reaction time of 10 min and 24 h, the yield of hexadecanal by about 30%. This again confirms that the aldehydes which are formed during the reaction undergo a variety of subsequent transformations. However, at short reaction times, octadecanal is formed without any visible by-products. The third substrate examined was oleyl alcohol (Table 2, Entry 5). This substrate was used in technical grade and therefore consists not only of oleyl alcohol (53%) but also contains linolyl alcohol (39%) and some octadecanol (9%, stearyl alcohol). The composition of the substrate was determined using the ratios of typical resonances in the <sup>1</sup>H NMR spectrum (see the Supporting Information for further details). The reported conversions and yields refer to the entire mixture and not in particular to oleyl alcohol since all components generate a common <sup>1</sup>H NMR resonance of the corresponding fatty aldehyde (–C(O)H group). Due to the structural similarity of the three components in the substrate mixture, it can be assumed that the product composition reflects the substrate composition. Compared to hexadecanol and octadecanol, the oxidation of technical oleyl alcohol resulted in slightly lower yields. At a first glance, this might indicate that in addition to the alcohol function the double bonds being present in the unsaturated oleyl or linolyl alcohol could also undergo oxidation. However, no epoxide could be detected in the NMR spectra as there is no hint for any oxidation at the  $\alpha$ -position to the C=C-double bonds.

Since the yields of aldehyde, which could be obtained using 2 equiv. of TMAO did not exceed 80%, the oxidations of octadecanol and oleyl alcohol were also carried out with 3 equiv. of TMAO (Table 2, Entries 4 and 6). As already shown in Table 1 for hexadecanol (Entry 4), the increase of the amount of TMAO leads to a significant increase of conversions and yields during the first 30 minutes, which is also observed for the two new substrates examined (Table 2). The yield of 1-octadecanal increases by 15% (Entry 4, 30 min reaction time) compared to the use of only 2 equiv. of TMAO (Entry 3, 30 min reaction

time). The conversion of oleyl alcohol (Entries 5 and 6) increases by 11%.

Due to the exceptionally good yields, a scale-up of the reaction was carried out to allow the isolation of the product and to examine the possibility of performing the described reactions on a larger scale. For this purpose, the amounts of hexadecanol and solvent were increased by a factor of 40 as compared to Table 2, Entry 2. Hexadecanol, solvent and TMAO were heated to the reaction temperature, then the catalyst was added as stock solution in DMF. To ensure good yields, the reaction was stopped after 30 minutes. However, due to the high boiling point of DMF, it was not possible to isolate the product in a pure form. In addition, the excellent solubility of RuCl<sub>3</sub> in DMF prevented the separation of the catalyst using alumina or by extraction with both water and a series of organic solvents. These issues were motivation to look out for an alternative solvent. It finally turned out that acetone is a favourable solvent for these RuCl<sub>3</sub> catalyzed oxidations: The catalyst is readily soluble in it, it is easier to remove than DMF, more environmentally benign, available in large quantities and, finally, less expensive than DMF. Furthermore reaction temperatures of almost 60 °C are achievable. In acetone (Table 3, Entry 5) the reaction proceeds somewhat slower and the yield is reduced by about 5%. Nevertheless, almost 90% of the aldehyde can be obtained. The reaction was terminated after 3 h by cooling the mixture to r.t., acetone was removed under vacuum and diethyl ether was added, which allowed the simple separation of the catalyst and unreacted TMAO from the crude product by filtration through alumina. After removal of the diethyl ether, a crude product was isolated with 84% yield, which consisted of 88% of the aldehyde and 12% of unreacted alcohol. The desired aldehyde could be purified by column chromatography, using *n*-hexane and dichloromethane (1:1) (the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of the crude product mixture and the purified aldehyde are deposited in the Supporting Information).

Since changing the solvent to acetone offers a multitude of benefits a wider range of alcohols was oxidized in the presence of acetone as the solvent to investigate its suitability not only

**Table 3.** Substrate scope of the RuCl<sub>3</sub> catalysed oxidation of various alcohols using 3 equiv. of trimethylamine *N*-oxide and acetone as the solvent.

Entry <sup>[a]</sup>	Substrate	Conversion <sup>[c]</sup> /Yield <sup>[c]</sup> (%) after				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
1	1-phenylethanol <sup>[b]</sup>	99/99	99/99	99/99	99/99	99/99
2	cyclohexanol <sup>[b]</sup>	99/99	99/99	99/99	99/99	99/99
3	1-dodecanol <sup>[c]</sup>	81/78	86/86	86/83	88/84	89/68
4	1-hexadecanol <sup>[c]</sup>	79/76	84/82	85/83	91/88	90/37
5	1-octadecanol <sup>[c]</sup>	73/73	80/79	82/81	83/82	88/51
6	oleyl alcohol <sup>[c,d]</sup>	81/79	84/81	85/83	88/84	88/56

<sup>[a]</sup> Reaction conditions: substrate (1 mmol), 1 mL dry acetone, 100 μL 1,2-dichlorobenzene (internal standard), 0.5 mol-% of RuCl<sub>3</sub>, 55 °C;  
<sup>[b]</sup> turnovers/yields determined by gas chromatography;  
<sup>[c]</sup> conversion/yields determined by NMR;  
<sup>[d]</sup> technical substrate – consists of 53 % oleyl alcohol, 39 % linolyl alcohol and 8 % stearyl alcohol.

for the oxidation of 1-hexadecanol. The results are summarized in Table 3.

In summary, acetone was found to be nearly as good as a solvent as DMF. Secondary alcohols, both aromatic and aliphatic, are completely converted to the corresponding ketones within 10 min, as we have described in a previous publication for DMF.<sup>[6]</sup> The conversion of primary alcohols, in particular of long-chained fatty alcohols, proceeds slightly slower in acetone compared to DMF. The obtained yields are decreased by about 2–10%. We believe that this can be explained by the decrease of the reaction temperature by 5 °C. Because ketones with a higher boiling point than acetone are in turn more difficult to remove from the reaction mixture and more expensive, they were not investigated further as solvents. In addition to the slower conversion of the alcohols, it was found that the formation of undesired by-products is also slowed down. The aldehyde yields increase during a period of 3 h and then start to decrease again. In DMF, the decomposition of the product starts after 30 min and then increases rapidly. Consequently, acetone allows a larger time frame for product isolation, which can be an advantage concerning the up-scaling of these oxidation processes.

## Conclusion

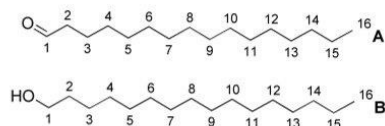
The results of the experiments discussed above demonstrate that it is possible to oxidize long-chain fatty alcohols efficiently to the corresponding aldehydes by using RuCl<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> as the catalyst and TMAO as the oxidizing agent in different polar and non-protic solvents. When 3 equiv. of TMAO are used, almost complete conversions in combination with high selectivities can be achieved with DMF as well as with acetone. Acetone provides a series of advantages over DMF, which are thoroughly discussed in the manuscript. To obtain high selectivities it is of particular importance to keep the reaction times low. At the moment we are investigating the formation of the 2-oxoaldehydes in more detail. These compounds are interesting starting materials, in particular for the synthesis of heterocyclic compounds, and they are difficult to obtain. It therefore is of interest to develop an efficient catalytic route to these compounds.

## Experimental section

**General procedure for catalytic oxidations:** All catalytic experiments were performed in 20 mL crimp-capped vials supplied by VWR International GmbH. The vials were equipped with a magnetic stirring bar prior to weighing substrate and trimethylamine *N*-oxide (TMAO) and sealing the vial with a pte septum. After that, the vials were prepared for the reactions by three cycles of evacuation and flushing with nitrogen. Internal standard, solvent and catalyst (as DMF/acetone solution of defined concentration) were added using Hamilton syringes. The vials were placed in an aluminum block, which was preheated to the reaction temperature. Samples were taken using syringes and cannulas from B. Braun Melsungen AG and were then analyzed by NMR spectroscopy or gas chromatography. To separate the catalyst, the samples were sent over a small column of magnesium sulfate and neutral alumina.

### Procedure for the large-scale oxidation of hexadecanol and the product isolation:

A 100 mL Schlenk tube was charged with 1-hexadecanol (9.90 g, 40 mmol) and TMAO (9.01 g, 120 mmol). The flask was prepared for the reaction by three cycles of evacuation and flushing with nitrogen. Dry acetone (40 mL) was added and the mixture was heated to 55 °C. RuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (52.3 mg, 200 μmol, 0.5 mol-%) was dissolved in dry acetone (2 mL) and added to the solution. Hazard warning: a large amount of gas is generated during the reaction. Therefore a vent for the gas must be provided, otherwise the reaction vessel may burst! After approx. 3 h the solvent was removed under reduced pressure. Diethyl ether (50 mL) was added to the residue. The resulting suspension was passed over neutral alumina (column dimensions: 1~20 cm, d~2 cm) to remove the catalyst and unreacted TMAO. The column was then rinsed with diethyl ether (200 mL). The solvent was removed from the filtrate to yield 8.09 mg (84%) of the desired product. Composition of the crude product: 88% of hexadecanal (A), 12% of 1-hexadecanol (B) (Scheme 3). The aldehyde was purified by column chromatography using *n*-hexane and dichloromethane (1:1). 2.38 mg (9.88 mmol, 25%) of a colorless solid were obtained. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  2951m, 2918s, 2847s, 2749w, 2712w, 1793w, 1732m, 1705m, 1635w, 1465m, 1411m, 1389m, 1373w, 1344w, 1300w, 1262w, 1241w, 1214w, 1197w, 1181w, 1127w, 1100w, 1067w, 1040w, 1024w, 981w, 894w, 867w, 802w, 716m, 697w, 659w, 605w, 578w, 545w, 518w, 508w, 464w, 453w, 432w. <sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  9.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1H, A1), 2.41 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, A2), 1.69–1.56 (m, 2H, A3), 1.36–1.17 (m, 24H, A4–A15), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> =



Scheme 3. Assignment of the NMR data of hexadecanal (A) and 1-hexadecanol (B)

7.0 Hz, 3H, A16).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.9,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  203.9 (A1), 44.1 (A2), 32.1 (A14), 29.8, 29.7, 29.6, 29.5 (A4–A12), 29.3 (A13), 22.8 (A15), 22.2 (A3), 14.3 (A16).

### Supporting Information Summary

The Supporting Information contains further descriptions of preparative and catalytic procedures as well as all data of the chromatographic and spectroscopic characterization of the products.

### Acknowledgements

The authors wish to thank the research unit NanoKat at TU Kaiserslautern for financial support. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

### Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

### Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

**Keywords:** alcohol oxidation · catalysis · fatty aldehyde · ruthenium chloride · trimethylamine *N*-oxide

- [1] a) W. Schrauth, O. Schenck, K. Stickdorn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 1314–1318; b) O. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 2051–2053; c) G. Calingaert, G. Edgar, *Ind. Eng. Chem.* **1934**, 26, 878–880; d) W. A.

- Lazier, *US Patent 2,109,844* **1938**; e) H. Adkins, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 36, 1095–1097; f) W. Normann, *Z. Angew. Chem.* **1931**, 44, 714–717; g) T. Turek, D. L. Trimm, N. W. Cant, *Catal. Rev.* **1994**, 36, 645–683.  
 [2] V. C. Corberán, M. E. González-Pérez, S. Martínez-González, A. Gómez-Avilés, *Appl. Catal. A* **2014**, 474, 211–223.  
 [3] a) A. Behr, A. Westfechtel, J. Pérez Gomes, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 700–714; b) A. Johansson, *Biomass* **1982**, 2, 103–113.  
 [4] G. Marques, J. C. del Río, A. Gutiérrez, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 260–267.  
 [5] a) A. Sweidan, M. Chollet-Krugler, P. van de Weghe, A. Chokr, S. Tomasi, M. Bonnaure-Mallet, L. Bousarghin, *Bioorg. Med. Chem.* **2016**, 24, 5823–5833; b) V. Gududuru, K. Zeng, R. Tsukahara, N. Makarova, Y. Fujiwara, K. R. Pigg, D. L. Baker, G. Tigyi, D. D. Miller, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 451–456; c) F. León, I. Brouard, A. Rivera, F. Torres, S. Rubio, J. Quintana, F. Estévez, J. Bermejo, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 5830–5839; d) J. Ann, S. Yoon, J. Baek, D. H. Kim, N. E. Lewin, C. S. Hill, P. M. Blumberg, J. Lee, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 90, 332–341.  
 [6] a) S. Tsuzuki, *J. Agric. Food Chem.* **2019**, 67, 4720–4725; b) A. Dunkel, M. Steinhaus, M. Kotthoff, B. Nowak, D. Krautwurst, P. Schieberle, T. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7124–7143; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7250–7271; c) D. Ribeacourt, B. Bissaro, F. Lambert, M. Lafond, J.-G. Berrin, *Biotechnol. Adv.* **2022**, 56, 107787; d) M. Zviely, in *Encyclopedia of Chemical Technology* (Eds.: R. E. Kirk, D. F. Othmer), Wiley, New York, 2013.  
 [7] a) T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6750–6755; b) S. E. Martin, A. Garrone, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 549–552; c) K. Krohn, I. Vinke, H. Adam, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1467–1472; d) Q.-X. Kang, J.-J. Luo, Y.-B. Bai, Z.-W. Yang, Z.-Q. Lei, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6309–6313; e) P. Weingart, P. Hütchen, A. Damone, M. Kohns, H. Hasse, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, 12, 3919–3928; f) V. A. Brome, L. M. Harwood, H. M. I. Osborn, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 1448–1455; g) D. Liu, H. Zhou, X. Gu, X. Shen, P. Li, *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 117–122; h) M. Shibata, R. Nagata, S. Saito, H. Naka, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 580–582; i) Y. Ishii, T. Nakano, A. Inada, Y. Kishigami, K. Sakurai, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 240–242; j) T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6750–6755; k) D. R. Jensen, M. J. Schultz, J. A. Mueller, M. S. Sigman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3810–3813; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3940–3943.  
 [8] T. T. Tidwell, Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds via Alkoxy-sulfonium Ylides: The Moffatt, Swern, and Related Oxidations, in *Organic Reactions*, vol. 39, John Wiley & Sons, Hoboken, 1990.  
 [9] V. Chakraborty, M. Bordoloi, *J. Chem. Res. Synop.* **1999**, 118–119.  
 [10] K. B. Sharpless, K. Akashi, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 2503–2506.  
 [11] J. A. Soderquist, C. L. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3961–3962.  
 [12] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed., Elsevier/BH, Oxford, 2009.

Submitted: January 30, 2023

Accepted: February 15, 2023

In Ergänzung zum vorangestellten Manuskript wurde auch die zeitversetzte Zugabe von **TMAO** untersucht. In Kapitel 3.1.1.1 wurden die positiven Effekte einer zeitversetzten bzw. kontinuierlichen Zugabe von **TBHP** eingehend beschrieben. Auf dieser Grundlage sollte nun untersucht werden, ob bei Verwendung von **TMAO** als Oxidationsmittel ein ähnlicher Effekt beobachtet werden kann. Als Modellreaktion wurde die Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**10-a**) bei 60 °C in DMF als Lösungsmittel gewählt. Als interner Standard zur Bestimmung der Umsätze diente analog zum Manuskript 1,2-Dichlorbenzol (**83**). Die Verbindung ist unter den herrschenden Bedingungen chemisch inert und erzeugt Signale im aromatischen Bereich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Somit kommt es nicht zu einer Überlagerung der Signale von **83** mit denen von Substrat, Produkt oder Lösungsmittel. Tabelle 21 zeigt die innerhalb einer Stunde erhaltenen Ausbeuten bei zeitversetzter **TMAO**-Zugabe im Vergleich zur vollständigen Zugabe des Oxidationsmittels bei Beginn der Reaktion.

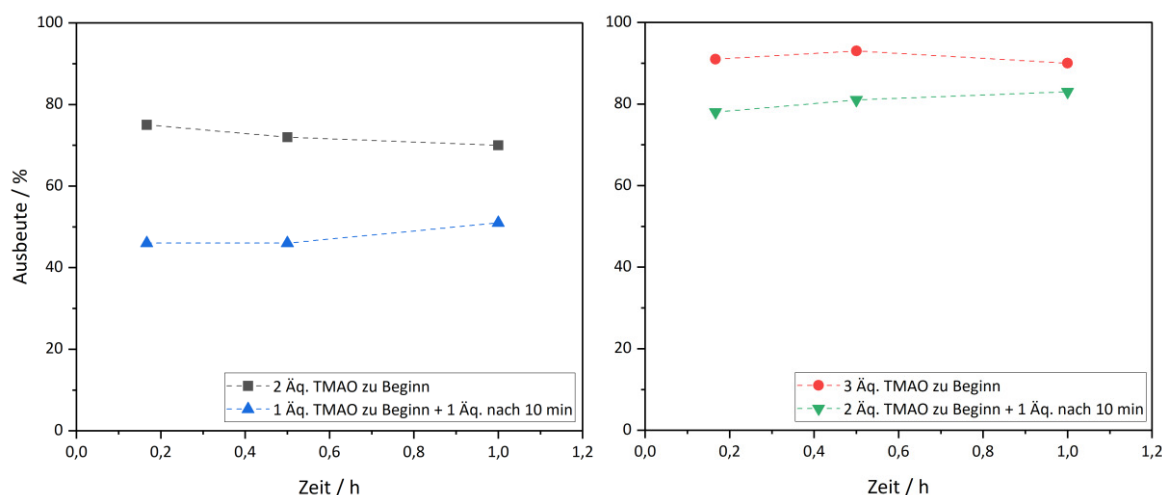
**Tabelle 21:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) bei zeitversetzter Zugabe von **TMAO**. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF, **TMAO** (Menge und Zeitpunkt wie angegeben), DMF (trocken, 1 mL), RT, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Menge <b>TMAO</b> / Äq. und Zeitpunkt d. Zugabe	Ausbeute / % und ( <i>Umsatz</i> ) / % nach		
	10 min.	30 min	1 h
2 zu Beginn	75 / (77)	72 / (78)	70 / (79)
3 zu Beginn	91 / (93)	93 / (96)	90 / (95)
1 zu Beginn + 1 nach 10 min	45 / (53)	51 / (61)	53 / (63)
2 zu Beginn + 1 nach 10 min	78 / (81)	81 / (84)	83 / (86)

Im Gegensatz zu **TBHP** führt die zeitversetzte Zugabe von **TMAO** nicht zu einer Verbesserung der detektierten Umsätze und Produktausbeuten, sondern im Gegenteil zu einer deutlichen Verminderung. Die detektierten Ausbeuten bei zeitversetzter **TMAO**-Zugabe liegen bei drei Äquivalenten **TMAO** um 7 – 13 % und bei zwei Äquivalenten sogar um 17 – 30 % niedriger als bei Zugabe der gesamten Oxidationsmittelmenge zu Beginn der Reaktion. Das Ausbleiben einer Ausbeutesteigerung deutet darauf hin, dass in diesem Fall keine Desaktivierung des Oxidationsmittels durch den Katalysator (**19**) stattfindet und aus diesem Grund der Zeitpunkt der Oxidationsmittelzugabe keine Rolle spielt. Der Abfall der detektierten Ausbeuten kann vermutlich durch die Art der zweiten **TMAO**-Zugabe begründet werden: Um eine **TMAO**-Zugabe unter Erhalt der Stickstoffatmosphäre im Reaktionsgefäß zu ermöglichen, muss das Oxidationsmittel als Stammlösung in DMF mit Hilfe einer Spritze zugegeben werden. Im Fall der diskutierten Experimente entspricht ein Äquivalent **TMAO** 75 mg der festen Verbindung.

Um diese Oxidationsmittelmenge bei Raumtemperatur vollständig zu lösen, sind ca. 3 mL DMF notwendig. Die Zugabe eines Äquivalents an **TMAO** als Stammlösung in DMF führt also zu einer Vervierfachung der Lösungsmittelmenge von 1 mL auf 4 mL. Die Reduktion der Umsätze und Ausbeuten nach 30 min und 1 h Reaktionszeit ist also vermutlich auf Verdünnungseffekte und damit auf reduzierte Stoßwahrscheinlichkeiten zwischen den Reaktionskomponenten zurückzuführen. Die Verdünnung wirkt sich bei Einsatz von insgesamt zwei Äquivalenten **TMAO** stärker aus als bei Verwendung von drei Äquivalenten, da die **TMAO**-Gesamtkonzentration in der Reaktionslösung bei zwei Äquivalenten niedriger ist als bei drei Äquivalenten. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass alle Reaktionskomponenten aufeinander treffen herabgesetzt, wodurch der stärkere Abfall der Ausbeuten im Vergleich zum Einsatz von drei Äquivalenten **TMAO** erklärt werden kann. Die verminderten Ausbeuten nach 10 min – also vor der zusätzlichen **TMAO**-Zugabe – liegen darin begründet, dass noch nicht die Gesamtheit des Oxidationsmittels zugefügt wurde und somit ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Vergleicht man dagegen Eintrag 1 (2 Äq. **TMAO** zu Beginn) und Eintrag 4 (2 Äq. **TMAO** zu Beginn + 1 Äq. nach 10 min) aus Tabelle 21 miteinander, so werden nahezu identische Ergebnisse detektiert, da sich zum Zeitpunkt 10 min. in beiden Reaktionen genau zwei Äquivalente **TMAO** befinden.

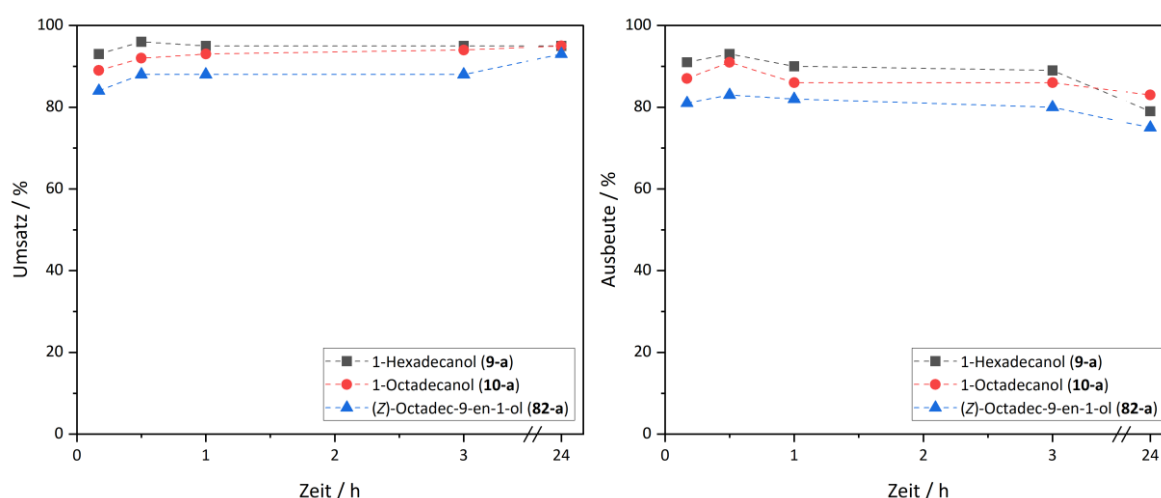
Abbildung 56 stellt die in Tabelle 21 gelisteten Ausbeuten an **9-b** und ihre Abhängigkeit von der Art der Oxidationsmittelzugabe noch einmal graphisch dar:



**Abbildung 56:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) bei zeitversetzter Zugabe von **TMAO** im Vergleich mit der Zugabe der Gesamtmenge des Oxidationsmittels zu Reaktionsbeginn. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in DMF, **TMAO** (Menge und Zeitpunkt wie angegeben), DMF (trocken, 1 mL), RT,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Das eingefügte Manuskript beschreibt die Überführung der langkettigen Fettsäurealkohole 1-Hexadecanol (**9-a**), 1-Octadecanol (**10-a**) und (Z)-Octadec-9-en-1-ol (**82-a**) in ihre Aldehyde (**9-b**, **10-b** und **82-b**) als Erweiterung des Substratspektrums für das von P. Weingart entwickelte Oxidationssystem.<sup>[87,88]</sup> Ergänzend zu den im Manuskript genannten Verbindungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Oxidation einer Reihe weiterer Substrate untersucht, welche sich jedoch alle als inaktiv oder aufgrund von Signalüberlagerungen als nicht auswertbar erwiesen. Als inaktiv zeigten sich neben Cholesterol (**84-a**) als Vertreter der Steroide auch 1,2-Ethandiol (**78-a**) und 1,4-Butandiol (**85-a**) als Vertreter der Diole, sowie Cycloocten (**86-a**) als Vertreter der Alkene. Aufgrund von Überlagerungen der Produktsignale mit den Lösungsmittelsignalen von DMF war eine Auswertung der Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) nicht möglich. Im Fall von 1,4-Butandiol (**87-a**) und 1,8-Octandiol (**88-a**) kann anhand von Signalen im Aldehydbereich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eine Umwandlung in korrespondierende Carbonylverbindungen vermutet werden, allerdings ist aufgrund der Bildung einer Vielzahl von strukturell ähnlichen Nebenprodukten und der damit einhergehenden Signalüberlagerung eine genauere Auswertung nicht möglich.

Das vorangegangene Kapitel belegt jedoch eindeutig die Möglichkeit der  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) katalysierten Oxidation von Fettsäurealkoholen unter Verwendung von Trimethylamin-*N*-oxid (**44**, **TMAO**) als Oxidationsmittel (vgl. Abbildung 57) und stellt somit einen idealen Ausgangspunkt zur im nächsten Kapitel diskutierten Entwicklung eines heterogenen Systems zur Oxidation von Fettsäurealkoholen dar.

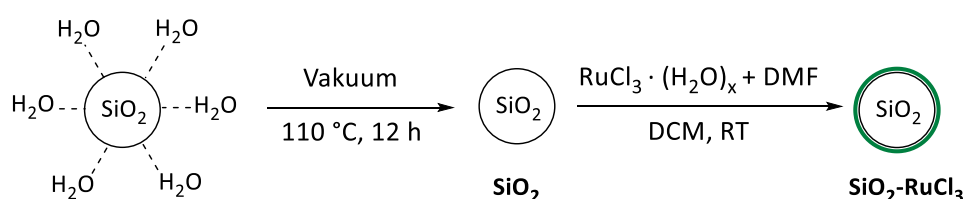


**Abbildung 57:** Umsätze (links) und Ausbeuten (rechts) der Oxidation der Fettsäurealkohole **9-a**, **10-a** und **82-a**.

### 3.1.2 Heterogenkatalytische Oxidation von Alkoholen

Die Heterogenisierung eines Katalysatorsystems stellt einen wichtigen Schritt zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für katalytische Oxidationen dar, da dadurch eine leichte Katalysatorabtrennung und Wiederverwendung ermöglicht wird.

Viktor Neugum führte im Rahmen seiner Masterarbeit im Jahr 2020 erste Untersuchungen zur Heterogenisierung des von Pascal Weingart entwickelten und in Abschnitt 1.3 erläuterten Oxidationssystems durch.<sup>[87,88,92]</sup> Neugum immobilisierte dabei  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf einem Trägermaterial, welches aus mit DMF beladenem Kieselgel bestand.



**Abbildung 58:** Synthese eines heterogenen Katalysators ( $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$ ) durch Immobilisierung von DMF und  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf getrocknetem Kieselgel.<sup>[92]</sup>

Die Immobilisierung von **19** basierte dabei lediglich auf polaren Wechselwirkungen zwischen der Metallkomponenten, DMF und der Kieselgeloberfläche ohne feste Anbindung der Rutheniumzentren. Der erhaltene Katalysator ( $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$ ) wurde in der Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) unter Verwendung von **TMAO** als Oxidationsmittel eingesetzt und belegte die generelle Eignung von heterogenisiertem  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) für diesen Reaktionstyp – Neugum konnte Ausbeuten an **9-b** von knapp über 70 % detektieren. Das Recycling des Katalysators offenbarte allerdings ein starkes Leaching der Aktivkomponenten, welches zu einem starken Abfall der Ausbeuten im zweiten Zyklus der Oxidation führte.<sup>[92]</sup>

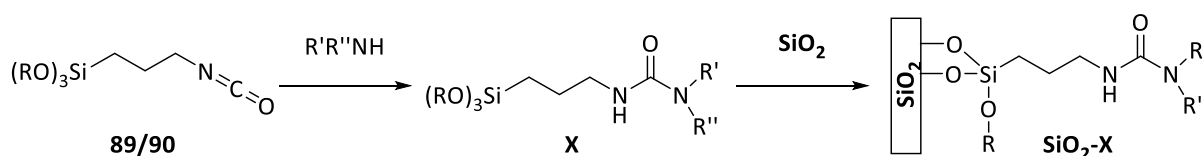
Wie bereits im Rahmen der Aufgabenstellung erläutert, sollte die Heterogenisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden. Aufgrund des von Viktor Neugum detektierten Leachings sollten für die Immobilisierung von **19** Trägermaterialien verwendet werden, welche aufgrund von Funktionalisierungen der Oberfläche stärkere Wechselwirkungen mit der Rutheniumkomponenten eingehen können. Der nachfolgende Abschnitt beschreibt die Synthese und Charakterisierung von Kieselgelderivaten mit verschiedenen amid- und harnstoffbasierten Funktionalitäten, die Immobilisierung von **19** auf diesen Materialien, sowie die Anwendung der resultierenden Katalysatoren in der Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) und 1-Phenylethanol (**46-a**).

### 3.1.2.1 Synthese und Charakterisierung silikabasierter Trägermaterialien und Katalysatoren

#### 3.1.2.1.1 Synthese von Kieselgelderivaten mit harnstoffbasierten Funktionalisierungen

Zur Immobilisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf Kieselgel wurden unter anderem verschiedene harnstoffbasierte Verbindungen als Linker zwischen Kieselgel und **19** gewählt. Die Harnstofffunktionalität bietet den Vorteil, über drei potenzielle Donoratome (2 x Stickstoff und 1 x Sauerstoff) zu verfügen. Zusätzlich kann bei der Synthese aus Isocyanaten und Aminen eine große Variation verschiedener Reste an der zentralen Harnstoffeinheit eingeführt werden, was eine Feintuning der Eigenschaften des resultierenden Harnstoffderivates ermöglicht.

Zur Anbindung von Harnstoffderivaten an Kieselgel ist die Einführung eines über eine Trialkoxysilylgruppe verfügenden Restes notwendig. Auf diese Weise kann das gebildete Harnstoffderivat durch sogenanntes Postgrafting unter Alkoholabspaltung auf der Kieselgeloberfläche fixiert werden.<sup>[107,108]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anbindung an Kieselgel durch Verwendung der über Trialkoxysilylgruppen verfügenden Isocyanate (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (**89**) und (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (**90**) realisiert. Das Harnstoffderivat wurde dabei zunächst nach einer Versuchsvorschrift von Li et al. aus dem Jahr 2017 durch Rühren von **89** oder **90** mit einem Amin in Aceton aufgebaut.<sup>[165]</sup> Der resultierende Silanprecursor wurde anschließend mit Hilfe von Postgrafting nach einer Vorschrift von Asefa et al. durch Rühren mit Kieselgel in siedendem Toluol auf der Kieselgeloberfläche fixiert.<sup>[107]</sup>

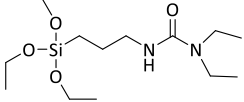
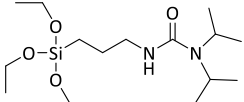
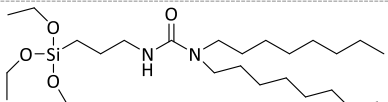
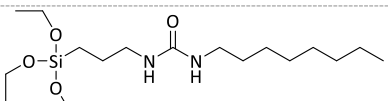
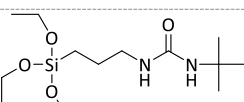
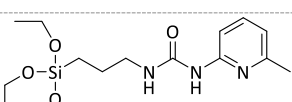
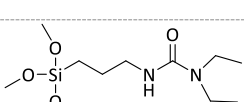
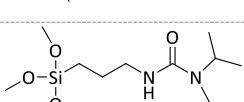
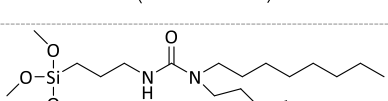
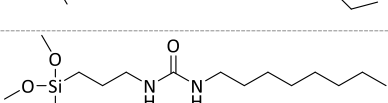
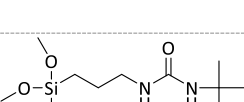


**Abbildung 59:** Synthese von Silanprecursoren mit variablen Harnstofffunktionalitäten und Postgrafting der Silanprecursoren.<sup>[107,165]</sup>

Zur Einführung verschiedener Reste an der Harnstofffunktionalität wurden Diethylamin (**91**), Diisopropylamin (**92**), Di-*n*-octylamin (**93**), *n*-Octylamin (**94**), *tert*-Butylamin (**95**) und 2-Amino-6-Methylpyridin (**96**) als Aminkomponenten mit **89** und **90** kombiniert. Tabelle 22 zeigt zunächst eine Übersicht aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Silanprecursoren welche über eine Harnstofffunktionalität verfügen, sowie die als Edukte verwendeten Isocyanate und Amine.



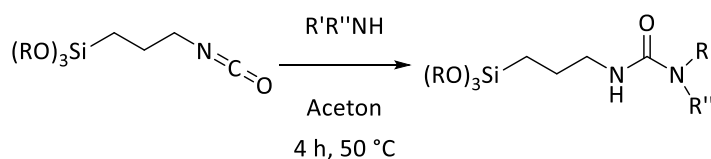
**Tabelle 22:** Auflistung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten harnstoffbasierten Silanprecursoren, deren Struktur und Nummer, sowie die zur Synthese verwendeten Edukte.

Edukte		Produkt	
Isocyanat	Amin	Silanprecursor	Struktur
89	91	97	
89	92	98	
89	93	99	
89	94	100	
89	95	101	
89	96	102	
90	91	103	
90	92	104	
90	93	105	
90	94	106	
90	95	107	

Die Synthese aller in Tabelle 22 gelisteten Silanprecursoren erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Li et al.<sup>[165]</sup> Zu einer auf 50 °C temperierten Vorlage des Amins in Aceton wurde tropfenweise das gewählte Isocyanat (**89** oder **90**) hinzugegeben, ehe das Reaktionsgemisch für vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt wurde. Durch Entfernen des

Lösungsmittels konnte der jeweilige Silanprecursor in nahezu quantitativen Ausbeuten elementaranalysenrein erhalten werden. Einzig die Synthesen der Silanprecursoren **101**, **102** und **107** erforderten leicht abgewandelte Reaktionsbedingungen. Bei Verwendung von *tert*-Butylamin (**95**) muss die Reaktionstemperatur zur Herstellung von **101** und **107** aufgrund des niedrigen Siedepunktes von **95** (Sdp.:<sup>[166]</sup> 45 °C) auf Raumtemperatur abgesenkt werden, um einen Verlust des Amins durch Verdampfungseffekte zu verhindern. Aus diesem Grund erhöht sich die Reaktionszeit in diesen Fällen auf 72 h. Auch bei der Synthese von **102** ist eine längere Reaktionszeit von 72 h bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C notwendig, da die Kopplungsreaktion erheblich langsamer verläuft als bei den übrigen Verbindungen. Auf die Gründe hierfür wird später noch genauer eingegangen.

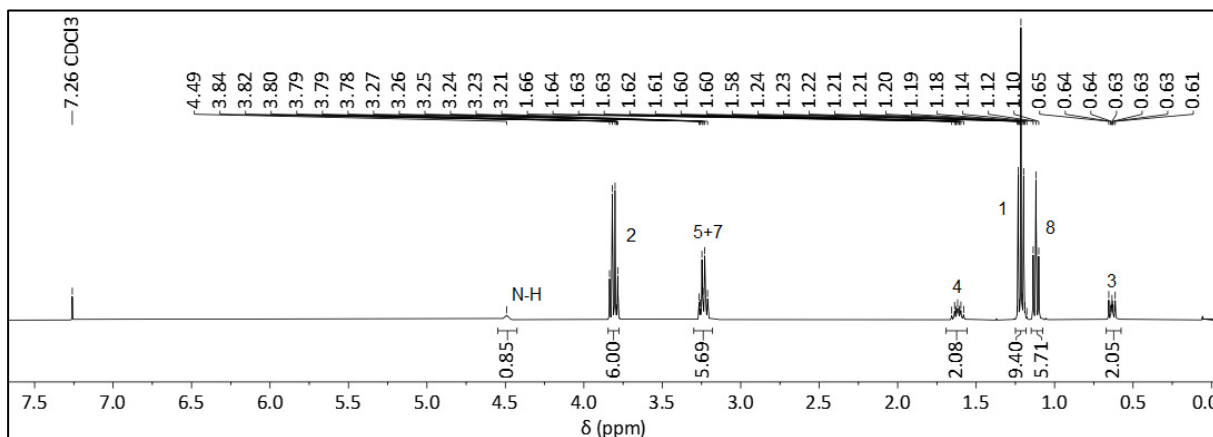
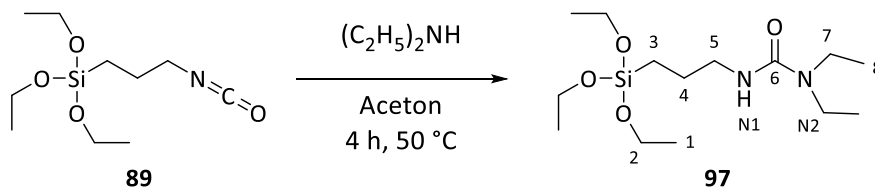
Abbildung 60 fasst die Synthesebedingungen für die Herstellung der Silanprecursoren **97** - **100** sowie **103** - **106** noch einmal graphisch zusammen, ehe im Folgenden exemplarisch auf die Charakterisierung der auf Isocyanat **89** basierenden Verbindungen eingegangen werden wird.



**Abbildung 60:** Synthese der Silanprecursoren **97** - **100** und **103** - **106** in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

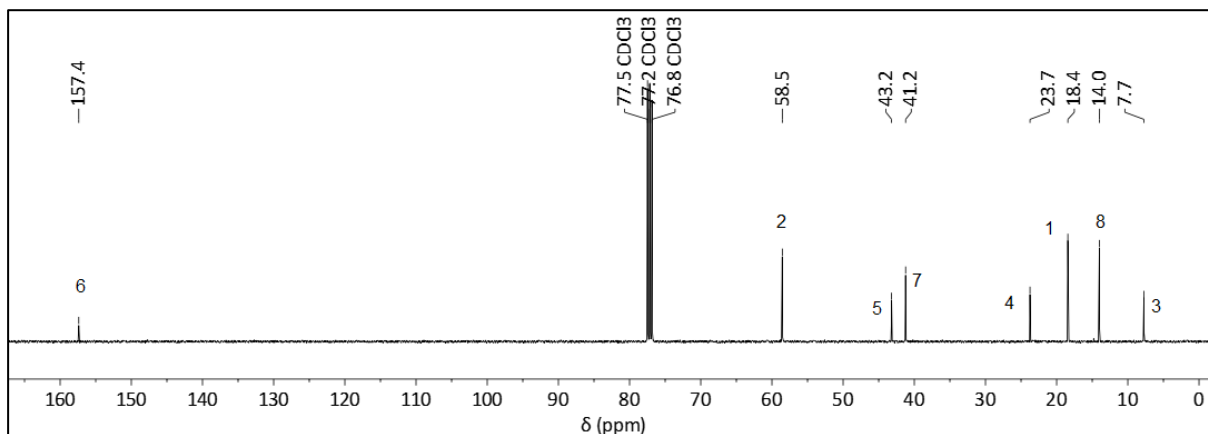
Alle erhaltenen Silanprecursoren wurden mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, sowie mittels Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Zur Zuordnung der NMR-Signale wurden in vielen Fällen zusätzlich zweidimensionale <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-Cosy-, HMBC- und HMQC-Spektren aufgenommen, welche im digitalen Anhang dieser Arbeit zu finden sind. Abbildung 61 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **97**. Das breite Singulett bei 4.49 ppm markiert dabei das Proton am ersten Stickstoffatom der Harnstoffgruppe. Die drei Ethoxygruppen des Moleküls erzeugen das Quartett bei ca. 3.80 ppm (H2) und das Triplett bei 1.21 ppm (H1). Die Signale der Multipletts bei 3.27 – 3.21, 1.66 – 1.58 und 0.65 – 0.61 ppm sind der verbrückenden Propylgruppe (H5, H4, H3) zuzuordnen, wobei das Signal der Protonen H5 (3.27 – 3.21 ppm) mit dem durch die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Ethyleinheiten (H7) erzeugten Signal überlappt. Die Signale dieser CH<sub>2</sub>-Gruppen sind im Vergleich zu Diethylamin (**91**) um 0.61 ppm zu tiefem Feld verschoben, was durch die Nachbarschaft der elektronenziehenden

Carbonylgruppe begründet werden kann. Die terminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen der Ethyleinheiten (Protonen Nr. 8) erzeugen ein weiteres Triplet bei 1.12 ppm.



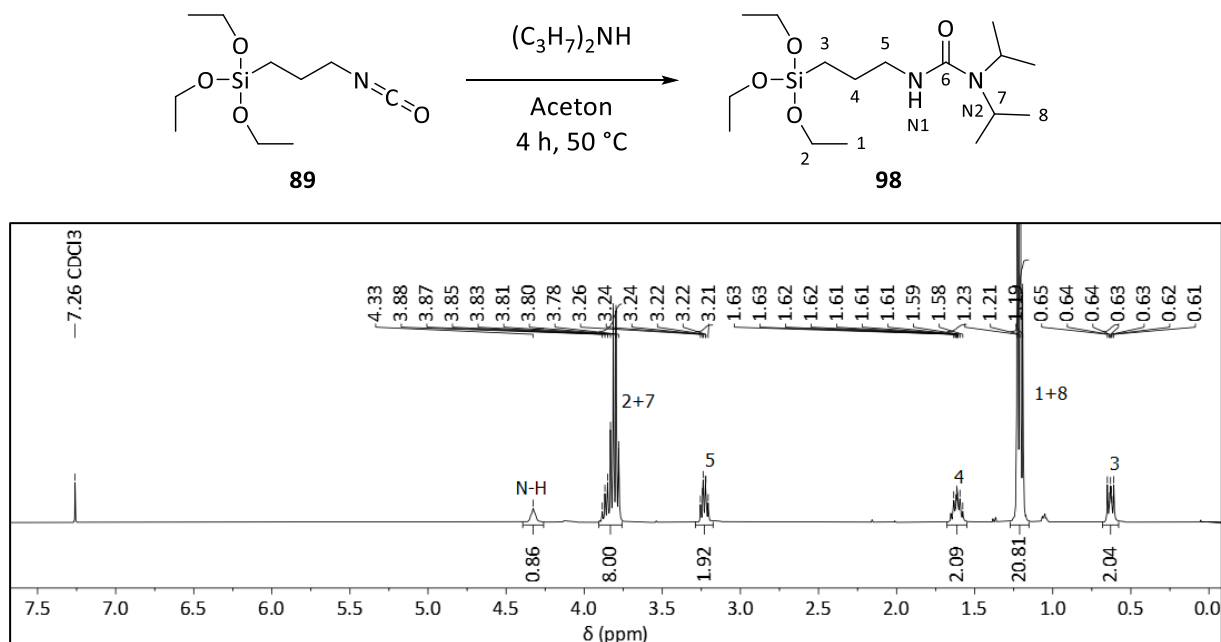
**Abbildung 61:** Synthese und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **97**. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **97** ist in Abbildung 62 zu sehen und belegt durch das Signal bei 157.4 ppm, welches dem Kohlenstoffatom C6 zuzuordnen ist, eindeutig die erfolgreiche Bildung einer Harnstoffeinheit. Das Signal liegt in einem für Harnstoffderivate typischen Bereich chemischer Verschiebungen und liegt außerdem im Vergleich zum Carbonylkohlenstoffatom der Ausgangsverbindung **89** ( $\delta = 122.2$  ppm) weit zu tiefem Feld verschoben vor.<sup>[167]</sup> Des Weiteren zeigt das Spektrum die erwarteten Signale der Ethoxy- und Ethylgruppen, sowie der verbrückenden Propylgruppe im Bereich zwischen 58.5 und 7.7 ppm.



**Abbildung 62:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **97**. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>.

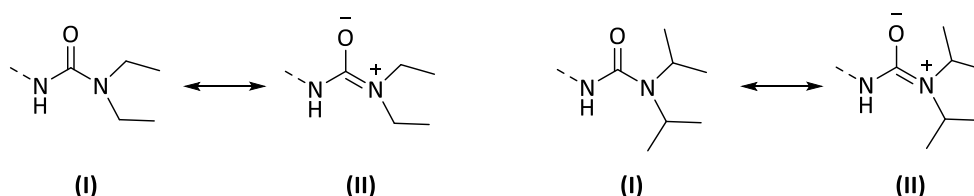
Abbildung 63 erläutert noch einmal die Synthese von **98** aus (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (**89**) und Diisopropylamin (**92**) und zeigt zudem das erhaltene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung:



**Abbildung 63:** Synthese und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **98**. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

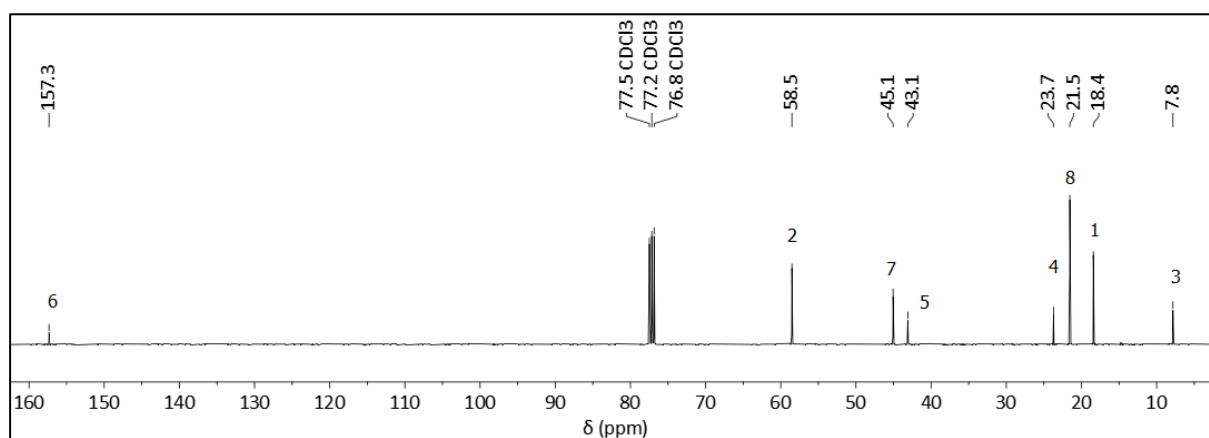
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **98** zeigt einen ähnlichen Grundaufbau wie das von Verbindung **97** erhaltene Spektrum. Die Signale der Ethoxygruppen sowie der verbrückenden Propyleinheit (H1 – H5) von Verbindung **97** und **98** weisen identische chemische Verschiebungen auf. Allerdings überlagern im Fall von **98** die Protonen der CH-Gruppe der Isopropyleinheit (H7) nicht mit den Protonen H5 der verbrückenden Propylkette bei 3.23 ppm, sondern mit der  $\text{CH}_2$ -Einheit der Ethoxygruppen bei ca. 3.81 ppm. Dies entspricht einer Tieffeldverschiebung von ca. 1 ppm im Vergleich zum freien Amin und kann erneut durch die Nachbarschaft der Carbonylgruppe begründet werden. Auch die terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Isopropyleinheiten werden um ca. 0.2 ppm zu tiefem Feld verschoben und überlagern dadurch mit den  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Ethoxyeinheiten. Es kann also insgesamt bei Verbindung **98** eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung der Aminsignale beobachtet werden, als dies bei Verbindung **97** der Fall ist. Dieser Effekt könnte möglicherweise durch die in Abbildung 64 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen begründet werden. Eine Isopropylgruppe weist einen stärkeren induktiven Effekt auf als eine Ethylgruppe. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die mesomere Grenzstruktur „(II)“ im Fall von Verbindung **98** besser stabilisiert wird als im Fall von Verbindung **97** und somit im strukturellen Gleichgewicht

an Gewicht gewinnt. Grenzstruktur „(II)“ weist eine positive Ladung am Stickstoffatom und somit einen entschirmenden Effekt aufgrund reduzierter Elektronendichte auf, wodurch die stärkere Tieffeldverschiebung der Aminosignale von **79** im Vergleich zu **78** begründet werden könnte.



**Abbildung 64:** Darstellung möglicher mesomerer Grenzstrukturen von Verbindung **97** (links) und Verbindung **98** (rechts).

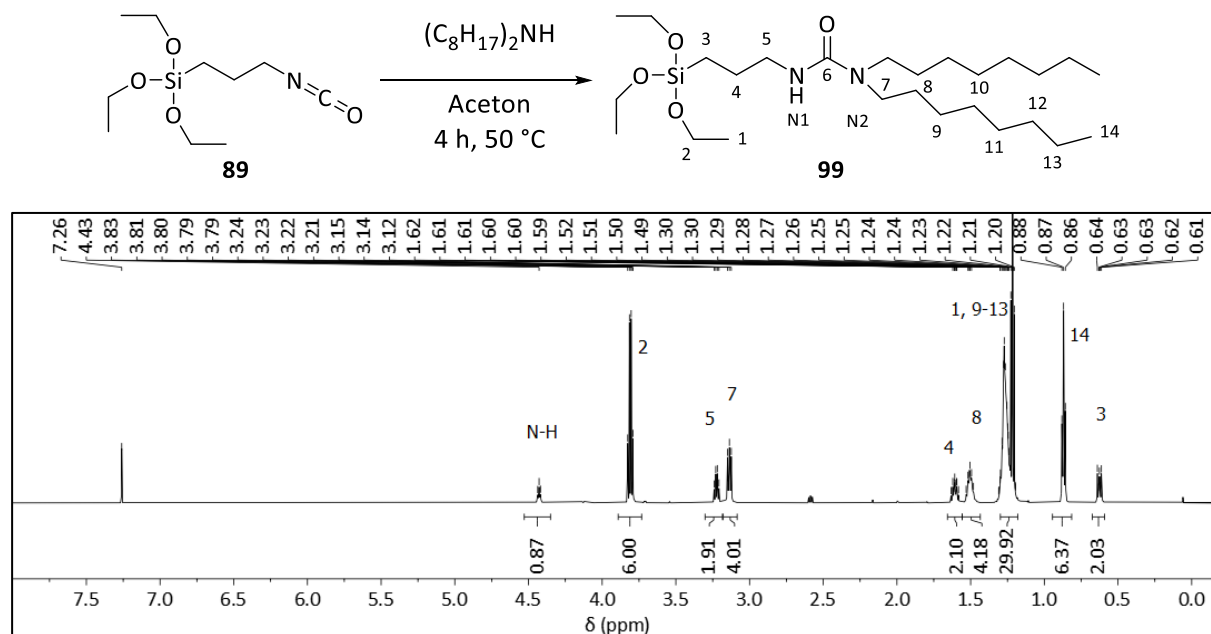
Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 65) befinden sich die Signale der Kohlenstoffatome 7 und 8 bei tieferem Feld, als dies bei Verbindung **97** der Fall ist. Deshalb kehrt sich die Reihenfolge der Signalkombinationen C5 und C7 sowie C1 und C8 in **98** im Vergleich zu Verbindung **97** genau um. Die übrigen Signale (C1 bis C6) finden sich in beiden Verbindungen erwartungsgemäß bei identischen chemischen Verschiebungen.



**Abbildung 65:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **98**. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

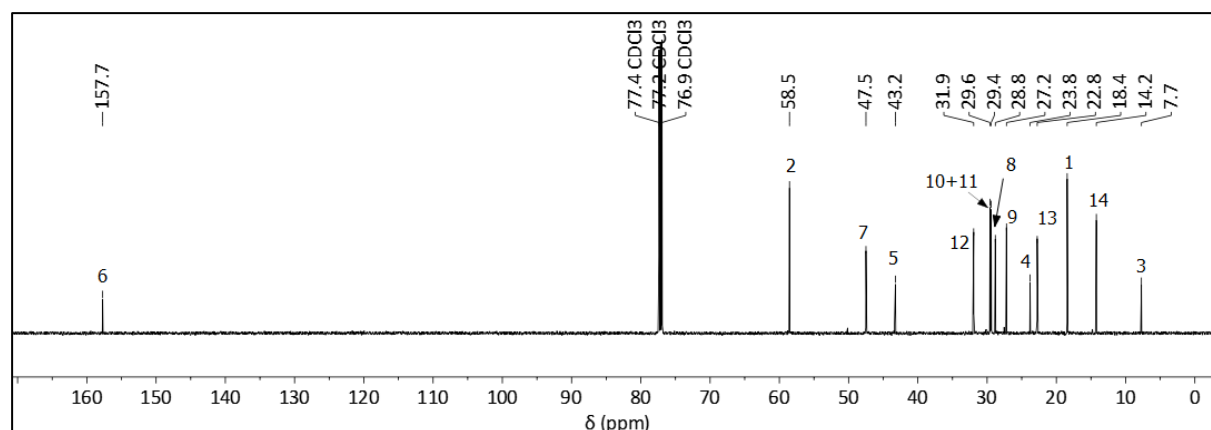
Durch Kopplung von **89** mit Di-*n*-octylamin (**93**) kann Verbindung **99** erhalten werden. Dieses Harnstoffderivat besitzt durch die beiden Octylketten eine hydrophobe Einheit, was bei Verwendung des fertigen Trägermaterials in unpolaren Lösungsmitteln einen Vorteil bei der Diffusion der Reaktionskomponenten darstellen könnte. Die Octyleinheiten erzeugen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Gesamtzahl von vier Signalen, wobei die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in direkter Nachbarschaft zur Harnstofffunktion (H7) ein Triplet bei 3.14 ppm erzeugen. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe (H8) kann dem Multiplett zwischen 1.53 und 1.48 ppm zugeordnet werden und die terminalen

CH<sub>3</sub>-Gruppen (H14) dem Triplett bei 0.87 ppm. Die Protonen H9 – H13 erzeugen ein gemeinsames Multiplett zwischen 1.31 und 1.19 ppm, welches mit dem durch die CH<sub>3</sub>-Gruppen der Ethoxyeinheiten (H1) erzeugten Triplet überlagert. Die durch die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Ethoxyeinheiten (H2) sowie durch die die verbrückende Propylgruppe erzeugten Signale weisen auch in Verbindung **99** identische Positionen auf wie in den zuvor diskutierten Silanprecursoren.



**Abbildung 66:** Synthese und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **99**. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>.

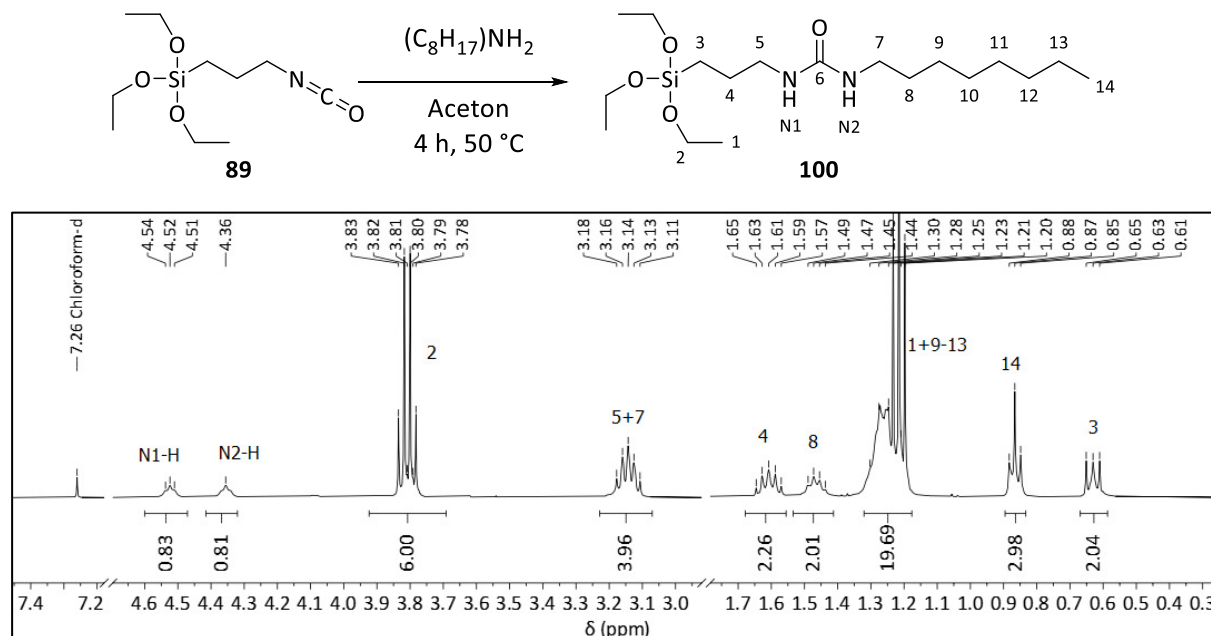
Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **99** in Abbildung 67 zeigt die erwartete Anzahl von 14 Signalen, welche mit Hilfe von HMBC- und HMQC-Spektren den Kohlenstoffatomen 1 bis 14 zugeordnet werden konnten:



**Abbildung 67:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **98**. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>.

Die Kohlenstoffatome C1 – C6 erzeugen in Verbindung **99** Signale bei den bereits in **97** und **98** beobachteten Verschiebungen – es kann keine Veränderung durch die Einführung langkettiger Substituenten beobachtet werden. Die Position von C6 bei einer chemischen Verschiebung von 157.7 ppm belegt auch in diesem Fall die erfolgreiche Bildung der Harnstoffeinheit.

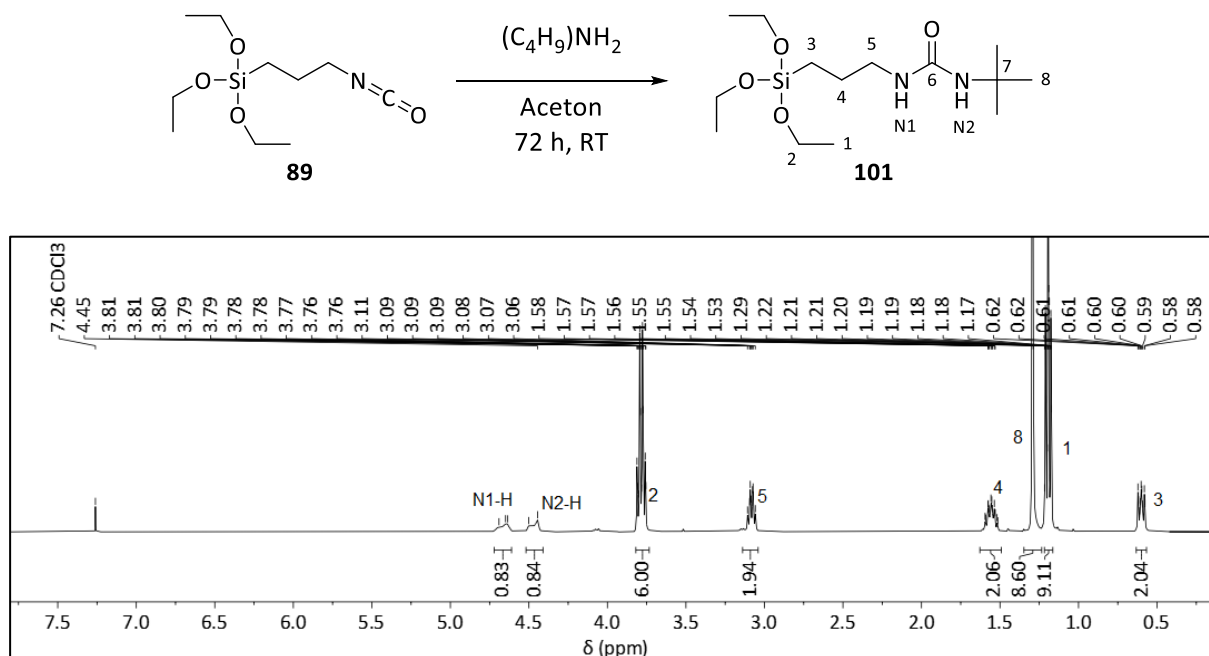
Bei Einsatz von *n*-Octylamin (**94**) kann Verbindung **100** erhalten werden (vgl. Abbildung 68). Auch **100** verfügt durch die Octylgruppe über eine hydrophobe Einheit, allerdings ist der sterische Anspruch einer Kombination aus einer Octylkette und einem Proton mutmaßlich geringer als der sterische Anspruch zweier Octylketten. Dies könnte im fertigen Trägermaterial möglicherweise die Fixierung des  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) erleichtern. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **100** weist erwartungsgemäß eine hohe Ähnlichkeit zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **99** auf und unterscheidet sich einzig in einem zusätzlichen N-H-Signal (N2-H) bei 4.36 ppm und in der Position der Protonen H5, welche im Vergleich zu **99** um ca. 0.08 ppm zu hohem Feld verschoben sind. Dies führt zu einer Überlappung der Signale von H5 und H7, welche in **99** nicht zu beobachten ist. Zur besseren Übersicht über die Position und Gestalt der Signale wurden die nicht relevanten Teile des Spektrums in diesem Fall herausgeschnitten – das vollständige Spektrum ist dem digitalen Anhang dieser Arbeit zu entnehmen.



**Abbildung 68:** Synthese und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **100**. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten 14 Kohlenstoffsignale und ist dem Anhang dieser Arbeit (Abschnitt 7.1, Abbildung 140) zu entnehmen.

Neben den Dialkylaminen **91**, **92** und **93**, sowie *n*-Octylamin (**94**) wurde **89** zusätzlich mit *tert*-Butylamin (**95**) umgesetzt. Dabei kann nach einer Reaktionszeit von 72 h bei Raumtemperatur Silanprecursor **101** in nahezu quantitativen Ausbeuten (92 %) analysenrein erhalten werden. Abbildung 69 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **101**:

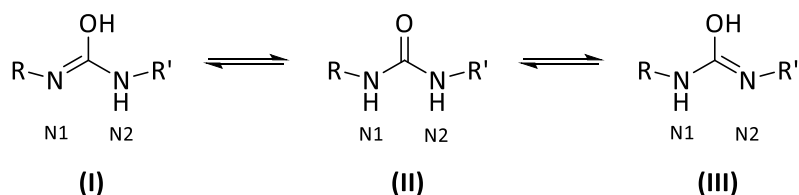


**Abbildung 69:** Synthese und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **101**. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>.

Das vorliegende <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeichnet sich besonders durch die chemische Verschiebung der Protonen H5 aus. Während bei den auf Dialkylaminen basierenden Silanprecursoren **97**, **98** und **99** die Protonen mit der Nummer 5 stets ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 3.23 ppm erzeugen, so konnte bereits bei Verbindung **100** ein leichter Hochfeldshift dieses Signals um 0.08 ppm beobachtet werden. In Verbindung **101** liegt das Signal von H5 bei 3.04 ppm und damit um 0.19 ppm zu hohem Feld verschoben vor. Diese Verschiebungen können möglicherweise auf elektronische Effekte der eingeführten Substituenten zurückgeführt werden. Die Harnstofffunktion verfügt über eine auf Tautomerie basierende Konjugation (vgl. Abbildung 70), durch die beide Seiten der Funktionalität elektronisch miteinander in Verbindung stehen.<sup>[168]</sup> Die Einführung eines Dialkylsubstituenten an N2 unterbricht diese Konjugation – es ist nur noch die Bildung der Tautomere „(I)“ und „(II)“ möglich, Tautomer „(III)“ kann aufgrund des fehlenden Protons an N2 nicht mehr gebildet werden. Die unterbrochene Konjugation könnte der Grund dafür sein, dass die Einführung verschiedener Dialkylsubstituenten an N2 die chemischen Verschiebungen der



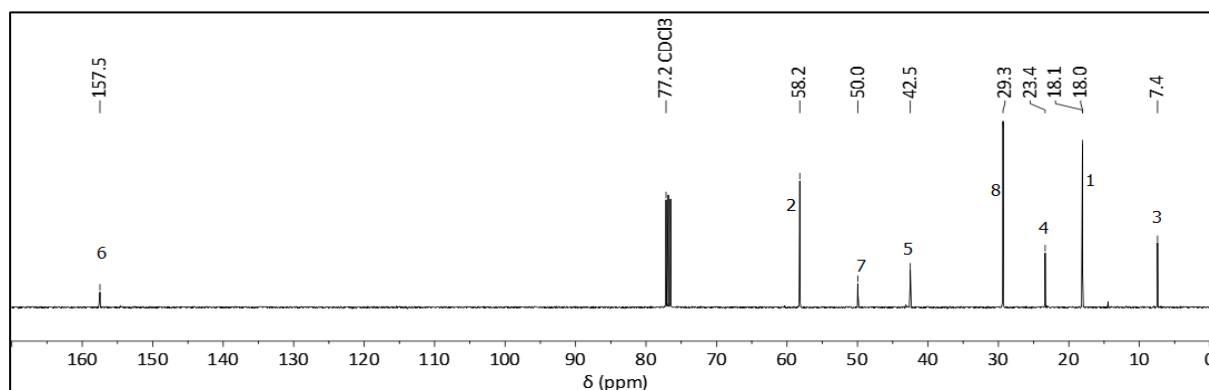
verbrückenden Propylkette (H3, H4 und H5) in den Silanprecursoren **97**, **98** und **99** nicht zu beeinflussen scheint.



**Abbildung 70:** Konjugation von Harnstoffderivaten auf Basis von Tautomerie.<sup>[168]</sup>

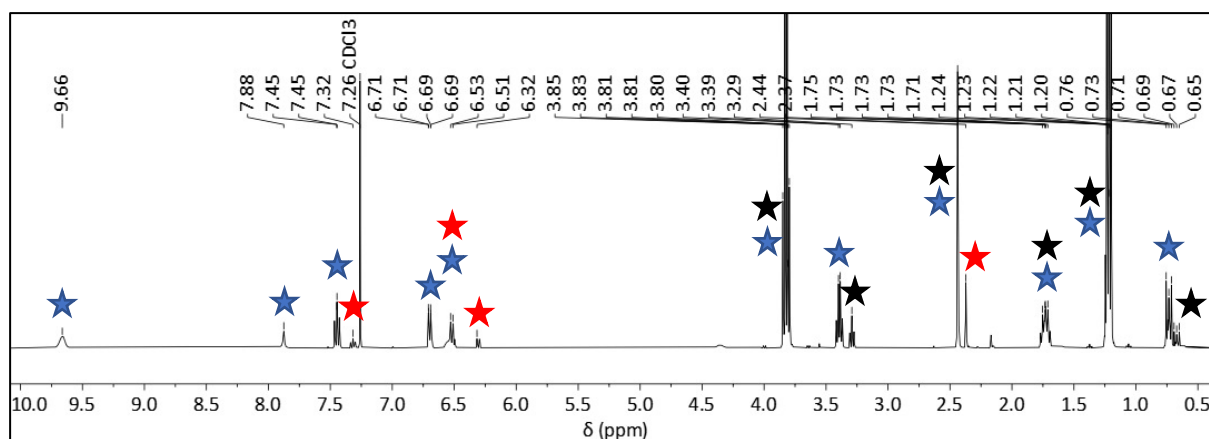
Wird anstelle eines Dialkylsubstituenten allerdings ein Monoalkylsubstituent an N2 eingeführt, so wird die in Abbildung 70 erläuterte Konjugation nicht unterbrochen. Dadurch wirken sich die elektronischen Eigenschaften des Substituenten an N2 durch Konjugation der Harnstoffeinheit auf die chemischen Verschiebungen der Propylkette aus. Sowohl die Octylkette von **100** als auch der *tert*-Butylsubstituent von **101** weisen einen positiven induktiven Effekt auf, erhöhen also die im System vorhandene Elektronendichte. Dies sollte zu einer Hochfeldverschiebung der Signale der Propylkette führen, welche in beiden Fällen auch beobachtet werden kann. Aufgrund der räumlichen Nähe ist die Verschiebung an H5 besonders ausgeprägt, während sie an H3 und H4 nahezu vernachlässigbar gering ist. Die Hochfeldverschiebung von H5 ist in Verbindung **101** stärker ausgeprägt als in **100**, da der *tert*-Butylsubstituent einen stärkeren +I-Effekt besitzt als die Octylkette.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **101** zeigt insgesamt acht Signale, was der für die Verbindung erwarteten Anzahl entspricht. Dabei kann das Signal bei 50.0 ppm dem Kohlenstoffatom C7 zugeordnet werden, womit die Anbindung der *tert*-Butylgruppe belegt werden kann.



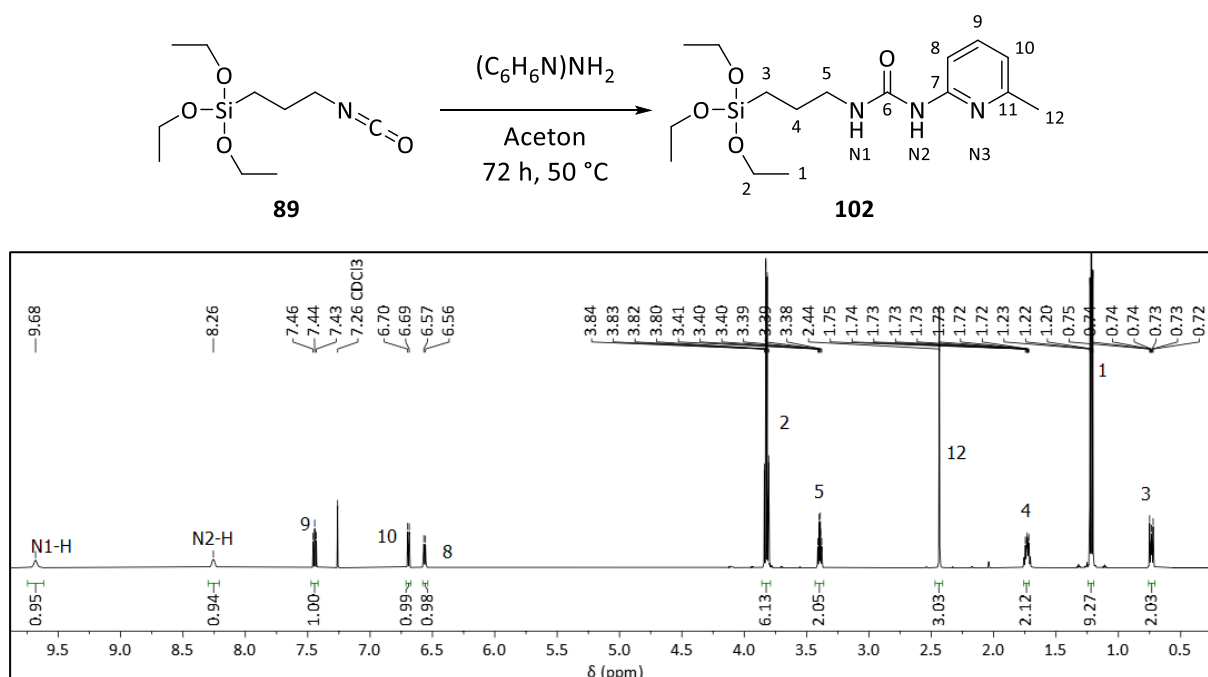
**Abbildung 71:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **101**. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>.

Durch Kopplung von **89** mit 2-Amino-6-methylpyridin (**96**) kann ein aromatischer Substituent am Stickstoffatom N2 der Harnstofffunktionalität eingeführt werden. Das Stickstoffatom des Pyridinrings stellt außerdem ein weiteres potenzielles Donoratom dar, sodass Verbindung **102** als dreizähniger Chelatligand fungieren kann. Diese Eigenschaft von **102** könnte möglicherweise die Fixierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf dem resultierenden Trägermaterial verbessern, wodurch ein Leaching der Aktivkomponenten vermindert und die Recyclingfähigkeit des Katalysators erhöht werden könnte. Die Verwendung von 2-Amino-6-methylpyridin (**96**) anstelle von 2-Aminopyridin (**108**) ist notwendig, da die Methylgruppe von **96** durch ihren positiven induktiven Effekt die Elektronendichte im System erhöht, wodurch der nukleophile Angriff der Aminofunktion von **96** auf die Isocyanateinheit von **89** erleichtert wird. Dennoch verlangsamt der Pyridinring als Elektronenmangelaromat die Reaktion im Vergleich zu den zuvor diskutierten Silanprecursoren **97** – **101** so stark, dass die Reaktionszeit auf 72 h erhöht werden muss. Dennoch kann, wie Abbildung 72 zeigt, auch nach dieser Zeit kein vollständiger Umsatz zu **102** detektiert werden.



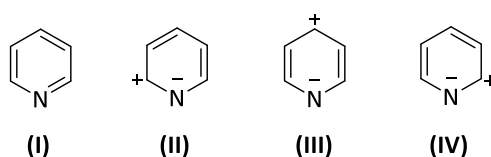
**Abbildung 72:**  $^1\text{H}$ -NMR des Rohproduktes der Synthese von Silanprecursor **102**. Gewünschtes Zielprodukt **102**: blau, Edukt Verbindung **89**: schwarz, Edukt Verbindung **96**: rot. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Die blau markierten Signale sind dem gewünschten Zielprodukt **102** zuzuordnen und die rot markierten Signale dem nicht umgesetzten Amin **96**. Die schwarz markierten Signale werden durch Reste von Verbindung **89** erzeugt. Durch säulenchromatographische Reinigung mit einem Ethylacetat/Methanol-Gemisch kann Verbindung **102** analysenrein in einer Ausbeute von 69 % erhalten werden. Abbildung 73 fasst noch einmal die Synthesebedingungen zur Herstellung von **102** zusammen und zeigt zusätzlich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung nach säulenchromatographischer Reinigung, sowie die Zuordnung der erzeugten Signale:



**Abbildung 73:** Synthese und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **102**. Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>.

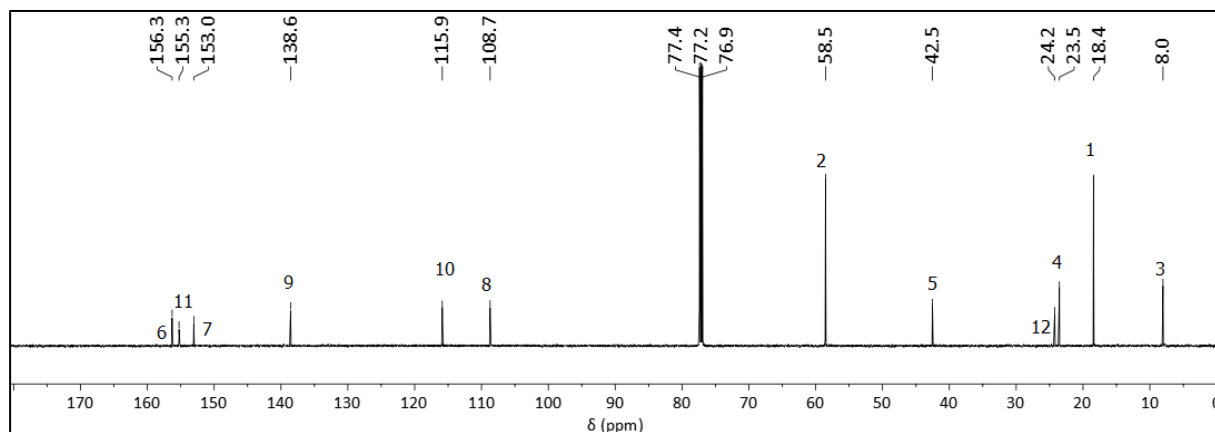
Die Protonen 8 – 10 des Pyridinrings erzeugen drei Signale im aromatischen Bereich des Spektrums bei chemischen Verschiebungen von 7.44 (H9), 6.70 (H10) und 6.57 (H8) ppm, während die Protonen der Methylgruppen (H12) als Singulett bei 2.44 ppm zu sehen sind. Aufgrund seiner mesomeren Grenzstrukturen (vgl. Abbildung 74, Grenzstruktur (II)) weist der Pyridinring einen elektronenziehenden Effekt auf, welcher sich durch die Konjugation der Harnstoffeinheit auf das Gesamtsystem auswirkt.



**Abbildung 74:** Mesomere Grenzstrukturen von Pyridin.

Der elektronenziehende Effekt der Pyridineinheit wird besonders in der starken Tieffeldverschiebung der Protonen an den Stickstoffatomen N1 und N2 deutlich. Diese sind bei chemischen Verschiebungen von 9.68 (N1-H) bzw. 8.26 (N2-H) ppm zu finden und liegen somit im Vergleich zu Verbindung **100** bzw. **101** um über 4 ppm zu tiefem Feld verschoben vor. Auch die Signale der verbrückenden Propylgruppe sind im Vergleich zu den Dialkylderivaten (**97** – **99**) in Verbindung **102** um 0.16 (H5), 0.12 (H4) bzw. 0.11 (H3) ppm zu tiefem Feld verschoben, was ebenfalls auf den Einfluss der Pyridineinheit zurückgeführt werden kann.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **102** ist in Abbildung 75 zu sehen und zeigt die erwartete Anzahl von zwölf Signalen, wobei der Pyridinring durch fünf Signale im Bereich zwischen 155.3 und 108.7 ppm repräsentiert wird. Die Methylgruppe an der Pyridineinheit erzeugt ein Signal bei 24.2 ppm.



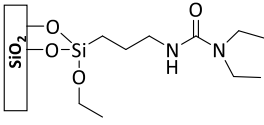
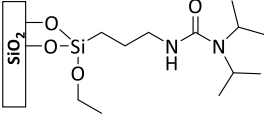
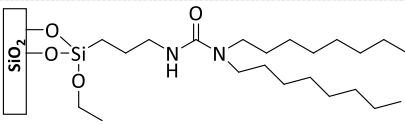
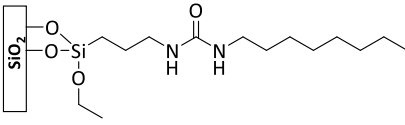
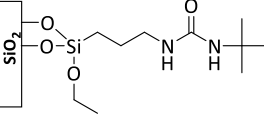
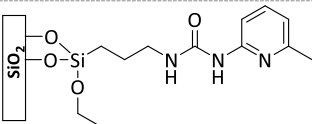
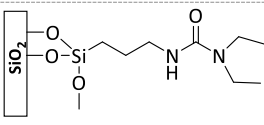
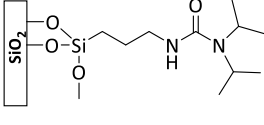
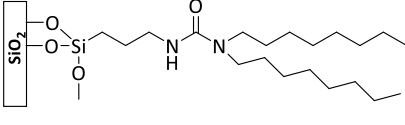
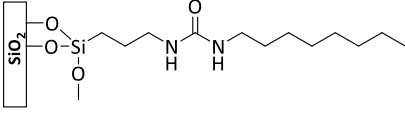
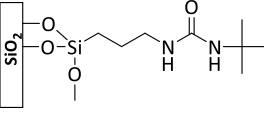
**Abbildung 75:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **102**. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Die auf (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (**90**) basierenden Silanprecursoren **103 - 107** unterscheiden sich lediglich in der Substitution der Ethoxyeinheiten gegen Methoxygruppen von den, auf der Verwendung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (**89**) beruhenden, analog funktionalisierten Verbindungen **97 - 101**. Aus diesem Grund wird auf eine umfassende Diskussion der Synthese und der erfolgten Charakterisierung von **103 - 107** an dieser Stelle verzichtet und auf den Experimentalteil dieser Arbeit (Abschnitt 5.3.1) verwiesen.

Nach erfolgter vollständiger Charakterisierung wurden die Verbindungen **97 - 107** zur Herstellung eines breiten Spektrums harnstofffunktionalisierter Kieselgelträgermaterialien verwendet. Die Silanprecursoren wurden hierzu mit Hilfe von Postgrafting nach einer Versuchsvorschrift von Asefa et al. durch Rühren einer Suspension aus Kieselgel und Silanprecursor in siedendem Toluol auf der Oberfläche des Trägermaterials fixiert.<sup>[107]</sup>

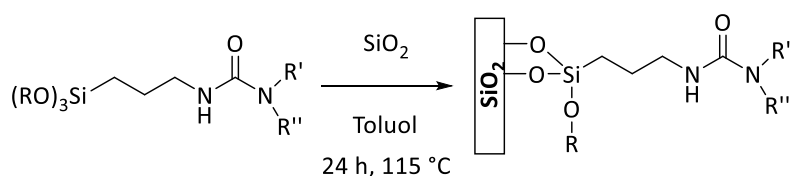
Tabelle 23 zeigt zunächst eine Übersicht der durch Postgrafting von **97 - 107** erhaltenen, funktionalisierten Trägermaterialien **SiO<sub>2</sub>-97 - SiO<sub>2</sub>-107**.

**Tabelle 23:** Übersicht der durch Postgrafting von **97 - 107** erhaltenen harnstofffunktionalisierten Trägermaterialien, sowie deren Struktur und Bezeichnung.

Silanprecursor	Material	Struktur
97	SiO <sub>2</sub> -97	
98	SiO <sub>2</sub> -98	
99	SiO <sub>2</sub> -99	
100	SiO <sub>2</sub> -100	
101	SiO <sub>2</sub> -101	
102	SiO <sub>2</sub> -102	
103	SiO <sub>2</sub> -103	
104	SiO <sub>2</sub> -104	
105	SiO <sub>2</sub> -105	
106	SiO <sub>2</sub> -106	
107	SiO <sub>2</sub> -107	

Das Grafting der Silanprecursoren wurde nach dem im Abbildung 76 gezeigten Schema bei einer Reaktionstemperatur von 115 °C und einer Reaktionszeit von 24 h in trockenem Toluol

durchgeführt. Für alle in Tabelle 23 gelisteten heterogenen Materialien erfolgte das Postgrafting mit einem Silanprecursor-zu-Kieselgel-Verhältnis von 2 mmol Silanprecursor zu 1 g Kieselgel.<sup>[107]</sup> Als Trägermaterial wurde ein kommerziell bei der Firma Merck erworbenes, stabilisatorfreies Kieselgel mit einer Partikelgröße zwischen 2 und 25  $\mu\text{m}$ , einer Porengröße von 60  $\text{\AA}$ , einem Porenvolumen von  $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und einer spezifischen Oberfläche von  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  verwendet. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden eventuelle Reste des Silanprecursors durch Waschen des erhaltenen Materials mit Toluol, Ethanol und Aceton entfernt.



**Abbildung 76:** Postgrafting der Silanprecursoren **97 - 107** nach Asefa et al..<sup>[107]</sup>

Nach Trocknung der Materialien wurden die Verbindungen **SiO<sub>2</sub>-97 – SiO<sub>2</sub>-107** mit Hilfe von Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie, Stickstoffphysisorption und Festkörper-MAS-Spektroskopie charakterisiert.

Die Elementaranalyse ermöglicht neben der Berechnung des Kohlenstoff-zu-Stickstoff-Verhältnisses – welches Informationen über die Intaktheit der aufgebrachtten Einheiten liefert - auch die Bestimmung des Beladungsgrads des Materials mit funktionellen Gruppen. Die Berechnung erfolgt dabei bezogen auf ein Gramm Material nach dem untenstehenden Prinzip anhand des erhaltenen Stickstoffwertes ( $m\text{-}\%(N)$ ) und der Anzahl der in der funktionellen Gruppe enthaltenen Stickstoffatome ( $x(N)$ ). 1 % Stickstoff in einer Probenmenge von 1.00 g entspricht einer Stickstoffmasse ( $m(N)$ ) von 0.01 g.

$$m(N) = \frac{m - \%(N)}{100}$$

$$\text{Beladung (funktionelle Gruppen) in } \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} = \left( \frac{m(N)}{14.007 \cdot x(N)} \right) \cdot 1000$$

**Formel 3:** Berechnung der Beladung heterogener Materialien mit funktionellen Gruppen anhand des durch Elementaranalyse bestimmten Stickstoffwertes.

Das Kohlenstoff-zu-Stickstoff-Verhältnis (C:N-Verhältnis) wird aus den erhaltenen Stickstoff- ( $m\%(\text{N})$ ) und Kohlenstoffwerten ( $m\%(\text{C})$ ) bestimmt, wobei erneut ein 1 % eines Elementes in 1.00 g Probe einer Elementmasse von 0.01 g entsprechen.

$$\frac{C}{N} = \frac{n(C)}{n(N)} = \frac{\left(\frac{\left(\frac{m - \%(\text{C})}{100}\right)}{12.011}\right)}{\left(\frac{\left(\frac{m - \%(\text{N})}{100}\right)}{14.007}\right)}$$

**Formel 4:** Berechnung des Kohlenstoff-zu-Stickstoff-Verhältnisses anhand der via Elementaranalyse erhaltenen Stickstoff- und Kohlenstoffwerte.

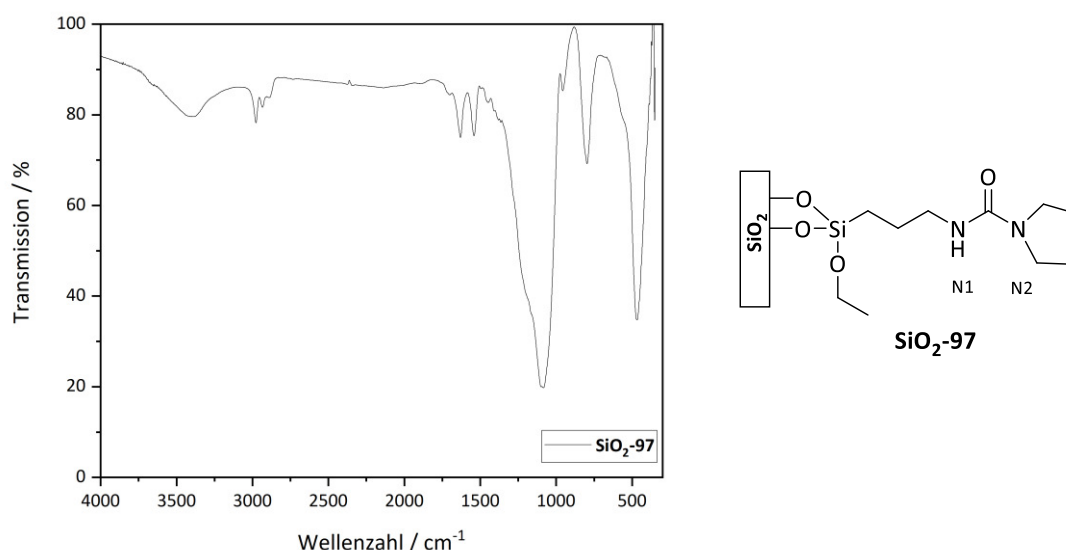
Die erhaltenen Kohlenstoff- und Stickstoffwerte der synthetisierten Materialien **SiO<sub>2</sub>-97 – SiO<sub>2</sub>-107**, sowie die sich aus den Werten ergebenden C:N-Verhältnisse und Beladungen sind Tabelle 24 zu entnehmen. Die C:N-Verhältnisse belegen dabei in allen Fällen die strukturelle Unversehrtheit der Harnstoffeinheiten. Der Umstand, dass die Werte in fast allen Fällen etwas höher liegen als das theoretisch berechnete C:N-Verhältnis bei vollständiger Anbindung des Precursors deutet darauf hin, dass nicht alle Ethoxy- bzw. Methoxygruppen zur Anbindung an die Kieselgeloberfläche verwendet wurden und somit noch Alkoxygruppen im Material verbleiben. Dieser Umstand wird in den verwendeten Zeichnungen (vgl. Tabelle 23) bereits durch eine Alkoxygruppe am oberflächengebundenen Siliziumatom angedeutet.

**Tabelle 24:** Durch Elementaranalyse erhaltene Kohlenstoff- und Stickstoffwerte der Materialien **SiO<sub>2</sub>-97 – SiO<sub>2</sub>-107**, sowie die sich aus den Werten ergebenden C:N-Verhältnisse und Beladungen.

Material	C / %	N / %	C:N (Th.)	C:N (Exp.)	Beladung / mmol · g <sup>-1</sup>
<b>SiO<sub>2</sub>-97</b>	6.69	1.52	4	5.13	0.54
<b>SiO<sub>2</sub>-98</b>	8.34	1.74	5	5.59	0.62
<b>SiO<sub>2</sub>-99</b>	12.66	1.46	10	10.11	0.52
<b>SiO<sub>2</sub>-100</b>	11.98	1.85	6	7.55	0.66
<b>SiO<sub>2</sub>-101</b>	10.87	2.66	4	4.77	0.95
<b>SiO<sub>2</sub>-102</b>	10.74	3.59	3.3	3.49	0.85
<b>SiO<sub>2</sub>-103</b>	9.01	2.48	4	4.24	0.88
<b>SiO<sub>2</sub>-104</b>	7.48	1.76	5	4.92	0.63
<b>SiO<sub>2</sub>-105</b>	12.61	1.50	10	9.80	0.54
<b>SiO<sub>2</sub>-106</b>	13.48	2.54	6	6.19	0.91
<b>SiO<sub>2</sub>-107</b>	9.82	3.03	4	3.78	1.08

Die Beladung der Materialien mit funktionellen Gruppen bewegt sich zwischen ca. 0.5 und ca. 1.1 mmol · g<sup>-1</sup> und variiert mit jeder neuen Materialcharge leicht. Eine Beeinflussung der Beladung durch Erhöhung des Silanprecursor-zu-Kieselgel-Verhältnisses ist nicht möglich, womit davon ausgegangen werden kann, dass die resultierende Beladung vermutlich nicht vom eingesetzten Überschuss an Silanprecursor, sondern von der sterischen Situation auf der Kieselgeloberfläche abhängig ist. Auch eine Erhöhung der Reaktionszeit hat keinen Einfluss auf die Beladung der Materialien mit funktionellen Gruppen. Grundsätzlich scheint die Beladung bei zwei Substituenten an Stickstoffatom N2 etwas niedriger auszufallen als bei nur einem Substituenten, was durch den erhöhten sterischen Anspruch der Dialkylsubstituenten begründet werden könnte. Eine Ausnahme stellt hierbei Material **SiO<sub>2</sub>-103** dar – die Beladung liegt in diesem Fall mit 0.88 mmol · g<sup>-1</sup>, was im Vergleich zu den übrigen dialkylsubstituierten Materialien sehr hoch ist. Eine zufriedenstellende Erklärung für dieses Einzelphänomen konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Neben dem C:N-Verhältnis konnte die erfolgreiche Anbindung der Silanprecursoren **97** - **107** und die Unversehrtheit der Harnstofffunktionen auch durch Infrarotspektroskopie bestätigt werden. Die Untersuchung der Analysensubstanzen erfolgte dabei in allen Fällen als Kaliumbromidpellet und unter Abzug eines zuvor aufgezeichneten Kaliumbromid-hintergrundes. Abbildung 77 zeigt exemplarisch das Infrarotspektrum von Material **SiO<sub>2</sub>-97**:



**Abbildung 77:** Infrarotspektrum (KBr) von **SiO<sub>2</sub>-97**.

Das abgebildete Spektrum zeigt neben den für Kieselgele typischen Signalen auch alle Banden, die für Verbindung **97** zu erwarten sind, und belegt dadurch das erfolgreiche Aufbringen von



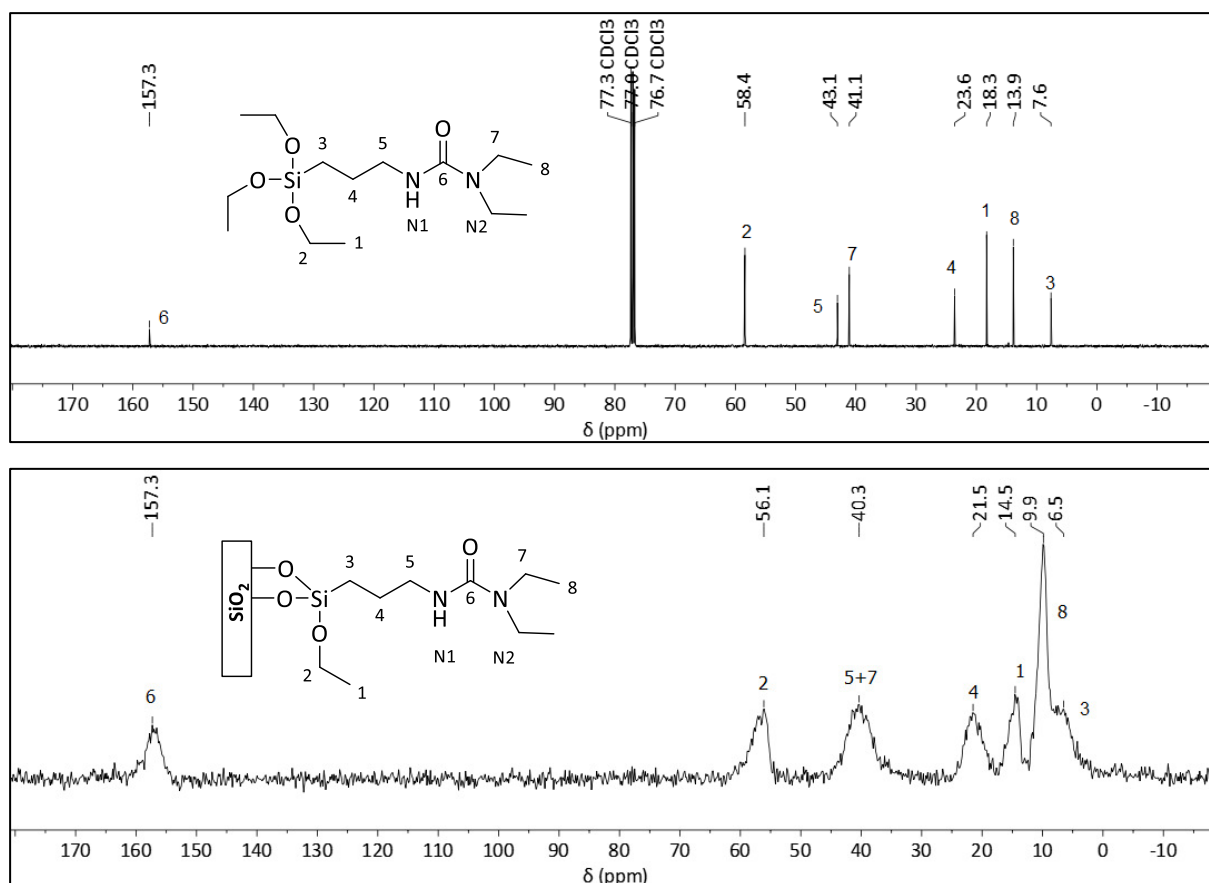
Verbindung **97** auf die Oberfläche von Kieselgel. Die breite Bande bei ca.  $3390\text{ cm}^{-1}$  ist der Streckschwingung von oberflächenadsorbiertem Wasser zuzuordnen, während die Schulter bei ca.  $3240\text{ cm}^{-1}$  von Streckschwingungen der Silanolgruppen erzeugt wird.<sup>[106,114]</sup> Die typischerweise zwischen  $3300$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  auftretenden N-H-Banden sind in diesem Spektrum nicht zu sehen, was durch Überlagerung mit den durch Wasser- bzw. Silanolgruppen erzeugten Banden begründet werden kann.<sup>[169]</sup> Die Banden bei  $2974$ ,  $2930$  und  $2886\text{ cm}^{-1}$  sind den verschiedenen Streckschwingungen der in **SiO<sub>2</sub>-97** enthaltenen CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen zuzuordnen.<sup>[167,170]</sup> Die Amid-I-Bande, welche eine Kombination der C=O-Schwingung der Harnstofffunktion mit N-C-N- und C-N-Schwingungen ist, kann bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden und befindet sich damit in einem für Harnstoffderivate typischen Bereich.<sup>[169–171]</sup> Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die Amid-I-Bande mit der Biegeschwingung des adsorbierten Wassers überlagert, welche in der Regel ebenfalls bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  auftritt.<sup>[106]</sup> Eine Kombination aus N-H-Deformationsschwingungen und asymmetrischen N-C-N-Streckschwingungen baut die Amid-II-Bande auf, welche in voranstehendem Spektrum bei  $1536\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist.<sup>[170–172]</sup> Sowohl die Amid-I-Bande als auch die Amid-II-Bande sind in der Regel von starker Intensität gekennzeichnet, welche in **SiO<sub>2</sub>-97** allerdings durch den geringen prozentuellen Anteil der funktionellen Gruppen an der Gesamtprobe gedämpft wird. Die CH<sub>3</sub>-Biegeschwingungen und die Amid-III-Bande (Kombination verschiedener N-H- und C-N-Schwingungen) weisen geringere Intensitäten auf und sind im aufgenommenen Spektrum als Schultern bei ca.  $1450$  bzw. bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.<sup>[169,170]</sup> Die intensivste Bande des Spektrums bei  $1093\text{ cm}^{-1}$  ist der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung zuzuordnen. Die ungleichmäßige Form der Bande entsteht dabei durch Kombination des transversal optischen Modus (TO-Modus) mit dem longitudinal optischen Modus (LO) der asymmetrischen Streckschwingung. Die symmetrische Si-O-Si-Streckschwingung ist bei  $795\text{ cm}^{-1}$  und die O-Si-O-Biegeschwingung bei  $467\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Zusätzlich erzeugen die Silanolgruppen eine weitere Bande bei  $952\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[106]</sup> Die IR-Spektren aller in Tabelle 23 gelisteten Trägermaterialien weisen einen ähnlichen Aufbau zu dem hier diskutierten Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-97** auf. Jene Banden, welche durch das Kieselgelgrundgerüst, die Silanolgruppen oder das adsorbierte Wasser erzeugt werden, befinden sich in allen Spektren an denselben Positionen. Die Lage der Amid-I und Amid-II-Banden (vgl. Tabelle 25) variiert dagegen leicht mit der durch variable Substituenten an N<sub>2</sub> ausgelösten Veränderung der elektronischen Eigenschaften der Harnstofffunktionalität.<sup>[169]</sup> Auch die Lage und Intensität der Signale der C-H-Schwingungen ist

abhängig von der Art der Substituenten an N2. **SiO<sub>2</sub>-102** weist so beispielsweise im Gegensatz zu allen anderen Materialien auch schwache Banden bei knapp über 3000 cm<sup>-1</sup> auf, welche den Schwingungen der aromatischen C-H-Bindungen zuzuordnen sind.<sup>[167]</sup> Dennoch kann die Zuordnung und Erläuterung der Banden von **SiO<sub>2</sub>-97** nahezu uneingeschränkt auf die Materialien **SiO<sub>2</sub>-98** – **SiO<sub>2</sub>-107** übertragen werden, weshalb keine umfassende Diskussion der übrigen Infrarotspektren erfolgt und stattdessen auf die entsprechenden Einträge im Experimentalteil (Abschnitt 5.3) verwiesen wird.

**Tabelle 25:** Lage der Amid-I- bzw. Amid-II-Bande in den synthetisierten Materialien **SiO<sub>2</sub>-97** - **SiO<sub>2</sub>-107**.

Material	Lage Amid-I-Bande / cm <sup>-1</sup>	Lage Amid-II-Bande / cm <sup>-1</sup>
<b>SiO<sub>2</sub>-97</b>	1633	1536
<b>SiO<sub>2</sub>-98</b>	1643	1578
<b>SiO<sub>2</sub>-99</b>	1636	1548
<b>SiO<sub>2</sub>-100</b>	1648	1582
<b>SiO<sub>2</sub>-101</b>	1643	1578
<b>SiO<sub>2</sub>-102</b>	1683	1562
<b>SiO<sub>2</sub>-103</b>	1637	1549
<b>SiO<sub>2</sub>-104</b>	1672	1573
<b>SiO<sub>2</sub>-105</b>	1637	1549
<b>SiO<sub>2</sub>-106</b>	1643	1578
<b>SiO<sub>2</sub>-107</b>	1643	1567

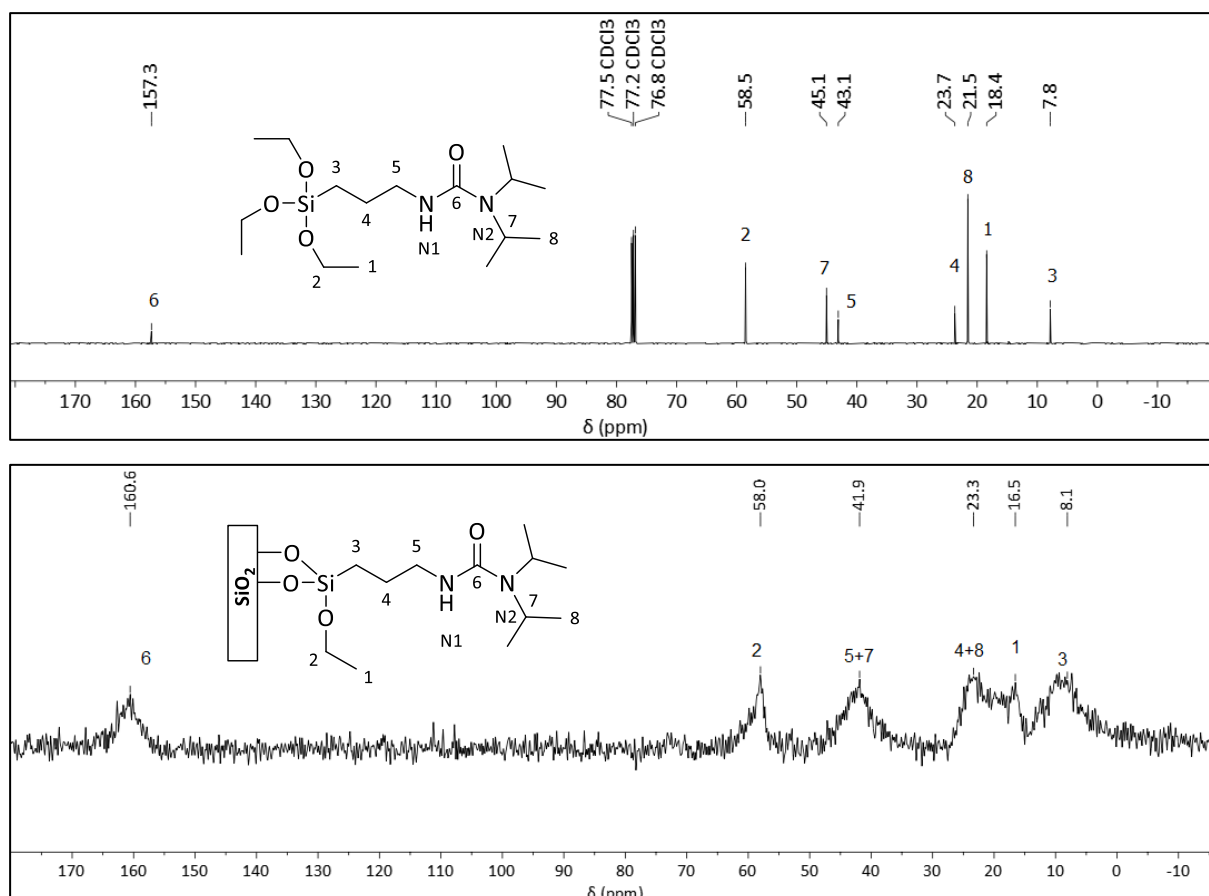
Zusätzlich zu Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie wurden die Materialien **SiO<sub>2</sub>-97** – **SiO<sub>2</sub>-107** mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Diese Analysemethode liefert neben einer weiteren Bestätigung der strukturellen Integrität der Harnstoffeinheiten auch Informationen über deren Anbindung an das Kieselgelgrundgerüst und über den Grad der Hydrolyse der Alkoxygruppen. Abbildung 78 zeigt das <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-97** im direkten Vergleich mit dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Silanprecursors **97** und belegt eindeutig das Grafting von Verbindung **97** auf die Oberfläche von Kieselgel und damit die erfolgreiche Synthese von **SiO<sub>2</sub>-97**. Begründet durch die Messung im Festkörper und die daraus resultierende Signalverbreiterung fallen die Signale der Kohlenstoffatome C5 und C7 zu einem gemeinsamen Signal zusammen und auch das Kohlenstoffatom C3 erzeugt kein isoliertes Signal mehr, sondern ist als Schulter im Signal von C8 zu sehen. Dennoch können alle erwarteten Signale detektiert werden, womit die strukturelle Unversehrtheit der eingeführten funktionellen Gruppe bestätigt werden kann.



**Abbildung 78:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von Verbindung **97** (oben) und  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Material  $\text{SiO}_2$ -**97** (unten). Lösungsmittel (Verbindung **97**, oben):  $\text{CDCl}_3$ .

Das Auftreten der Signale der Kohlenstoffatome C1 und C2 belegt außerdem die bereits aufgrund des C:N-Verhältnisses geäußerte Vermutung, dass nicht alle Alkoxygruppen zur Anbindung an die Kieselgeloberfläche abgespalten werden. Somit kann die Abweichung der C:N-Verhältnisse von den theoretisch berechneten Werten (vgl. Tabelle 24) eindeutig auf verbleibende Alkoxygruppen zurückgeführt werden.

Auch für Material  $\text{SiO}_2$ -**98** wird im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 79) eine gute Übereinstimmung mit dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Silanprecursors **98** detektiert, wodurch ein erfolgreiches Aufbringen des diisopropylsubstituierten Harnstoffderivates auf die Oberfläche von Kieselgel belegt wird. Die messmethodenbedingte Signalverbreiterung führt erneut zum Zusammenfallen der Signale der Kohlenstoffatome C5 und C7. Zusätzlich erzeugen C4 und C8 ein gemeinsames Signal, welches ohne Baselinentrennung in das Signal des Kohlenstoffatoms C1 übergeht. Auch das Material  $\text{SiO}_2$ -**98** enthält nicht hydrolysierte Ethoxygruppen wie die beiden Signale bei 58.5 (C2) bzw. 16.5 ppm (C1) belegen.

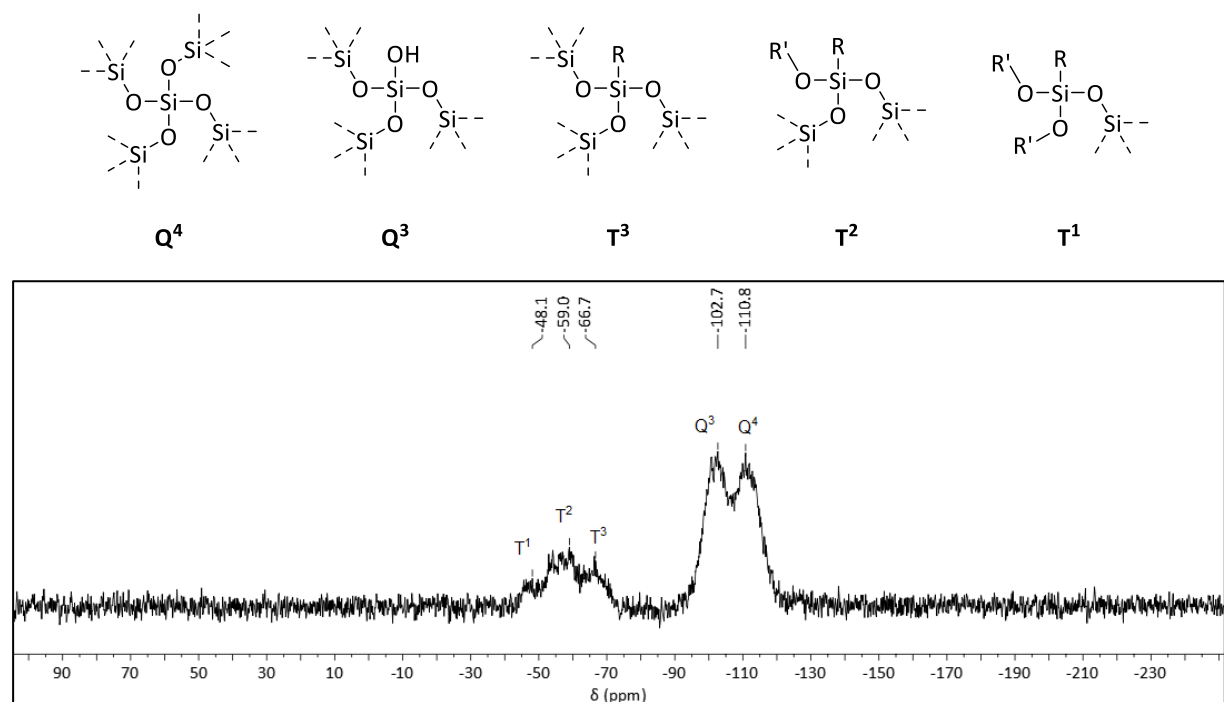


**Abbildung 79:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **98** (oben) und  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Material  $\text{SiO}_2$ -**98** (unten). Lösungsmittel (**98**, oben):  $\text{CDCl}_3$ .

Wie bereits die  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von  $\text{SiO}_2$ -**97** und  $\text{SiO}_2$ -**98**, so zeigen auch die Spektren von  $\text{SiO}_2$ -**99** –  $\text{SiO}_2$ -**107** ausreichende Übereinstimmungen mit den bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Silanprecursoren **99** – **107**, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Postgrafting in allen Fällen erfolgreich war. Die Spektren sind dem Anhang dieser Arbeit (Abschnitt 7.2, Abbildung 141 bis Abbildung 149) zu entnehmen und zeigen in allen Fällen Signale verbleibender Ethoxy- ( $\text{SiO}_2$ -**99** –  $\text{SiO}_2$ -**102**) bzw. Methoxygruppen ( $\text{SiO}_2$ -**103** –  $\text{SiO}_2$ -**107**), wodurch die Abweichungen der C:N-Verhältnisse von den berechneten Werten begründet werden können.

Durch Aufnahme von  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren kann Aufschluss über die chemische Umgebung der im Material enthaltenen Siliziumatome gewonnen werden. Dies ermöglicht die eindeutige Bestätigung einer chemischen Bindung der eingesetzten Silanprecursoren an das Siliziumgrundgerüst. Des Weiteren kann der Anbindungsgrad des Precursors an die Kieselgeloberfläche und damit der Hydrolysegrad der Alkoxygruppen bestimmt werden. Gemäß Abbildung 80 werden Siliziumzentren anhand ihrer chemischen Umgebung in T- bzw.

Q-Gruppen unterteilt, wobei die Existenz von T-Gruppen die chemische Bindung des Silanprecursors an das Siliziumgrundgerüst verifiziert und Q-Gruppen die Intaktheit des Grundgerüsts bestätigen.<sup>[173,174,175,176]</sup> Als Q-Gruppen werden dabei jene Siliziumzentren bezeichnet, welche ausschließlich Bindungen zu anderen Siliziumatomen oder zu Silanolgruppen aufweisen. T-Gruppen weisen dagegen Bindungen zu einem organischen Rest und einer variablen Anzahl an Alkoxygruppen, sowie mindestens eine Verbindung zum Siliziumgrundgerüst auf. T-Gruppen werden folglich von chemisch an das Grundgerüst gebundenen Silanprecursormolekülen erzeugt, deren Auftreten wird daher als Bestätigung der erfolgreichen Anbindung des Precursors an die Kieselgeloberfläche gewertet. Neben der Einteilung von Siliziumzentren anhand ihrer chemischen Umgebung zeigt Abbildung 80 auch das <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von Material **SiO<sub>2</sub>-98**:



**Abbildung 80:** Einteilung von Siliziumzentren in Q- und T-Gruppen abhängig von ihrer chemischen Umgebung (oben) und <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von Material **SiO<sub>2</sub>-98** (unten).<sup>[173,175,176]</sup>

Alle im Rahmen dieser Arbeit getätigten <sup>29</sup>Si-MAS-NMR Messungen erfolgten unter Einsatz von „Cross Polarisation“ („CP“). Cross Polarisation – auch „protonenverstärkte Kerninduktionsspektroskopie“ genannt – nutzt die höhere Polarisation und die kürzeren Relaxationszeiten des <sup>1</sup>H-Kerns, um durch Übertragung der Kernmagnetisierung via heteronuklearer dipolarer Wechselwirkungen die Signalintensität der Siliziumzentren um bis zu Faktor 5 zu erhöhen.<sup>[173,177]</sup> Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-98** zeigt zwei intensive Signale

bei -102 bzw. -111 ppm, welche den Q<sup>3</sup>- bzw. Q<sup>4</sup>-Gruppen des Siliziumgrundgerüsts des eingesetzten Kieselgels zugeordnet werden können. Die erfolgreiche Anbindung von Verbindung **98** wird durch das Auftreten der T<sup>1</sup>-, T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Gruppen bei -48, -59 und -67 ppm verifiziert. Zusätzlich bestätigt das Auftreten der T<sup>1</sup>- und T<sup>2</sup>-Gruppen noch einmal abschließend den Umstand, dass während des Postgraftingprozesses nicht alle Ethoxygruppen abgespalten und gegen Bindungen an das Kieselgel ersetzt werden, sondern dass noch Ethoxygruppen im fertigen Trägermaterial verbleiben. Alle aufgenommenen <sup>29</sup>Si-Spektren zeigen einen – bis auf die Intensitäten – identischen Aufbau zu dem zuvor diskutierten Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-98**, weshalb auf eine umfassende Beschreibung der übrigen <sup>29</sup>Si-Spektren in diesem Abschnitt verzichtet und auf den Experimentalteil in Abschnitt 5.3 verwiesen wird.

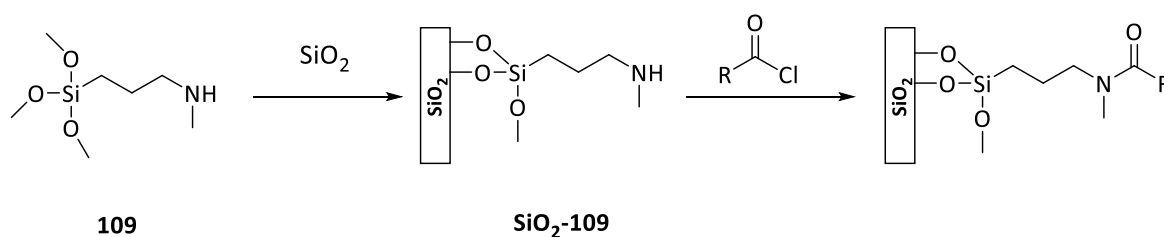
Mit Hilfe von Stickstoffphysisorption und der Methode von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller konnten zusätzlich die spezifischen Oberflächen der hergestellten Trägermaterialien **SiO<sub>2</sub>-97 – SiO<sub>2</sub>-107** bestimmt werden.<sup>[178]</sup> Alle Materialien zeigen erwartungsgemäß eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche (vgl. Tabelle 26) um mindestens 50 % im Vergleich zum unfunktionalisierten Kieselgel, was durch das Aufbringen der funktionellen Gruppen und deren resultierenden Platzbedarf begründet werden kann.

**Tabelle 26:** Mit Hilfe von Stickstoffphysisorption bestimmte spezifische Oberflächen der Materialien **SiO<sub>2</sub>-97 - SiO<sub>2</sub>-107**.

Material	Spezifische Oberfläche A / cm <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>
Kieselgel	500
SiO <sub>2</sub> -97	240
SiO <sub>2</sub> -98	250
SiO <sub>2</sub> -99	220
SiO <sub>2</sub> -100	210
SiO <sub>2</sub> -101	180
SiO <sub>2</sub> -102	200
SiO <sub>2</sub> -103	180
SiO <sub>2</sub> -104	220
SiO <sub>2</sub> -105	160
SiO <sub>2</sub> -106	150
SiO <sub>2</sub> -107	210

### 3.1.2.1.2 Synthese von Kieselgelderivaten mit amidbasierten Funktionalisierungen

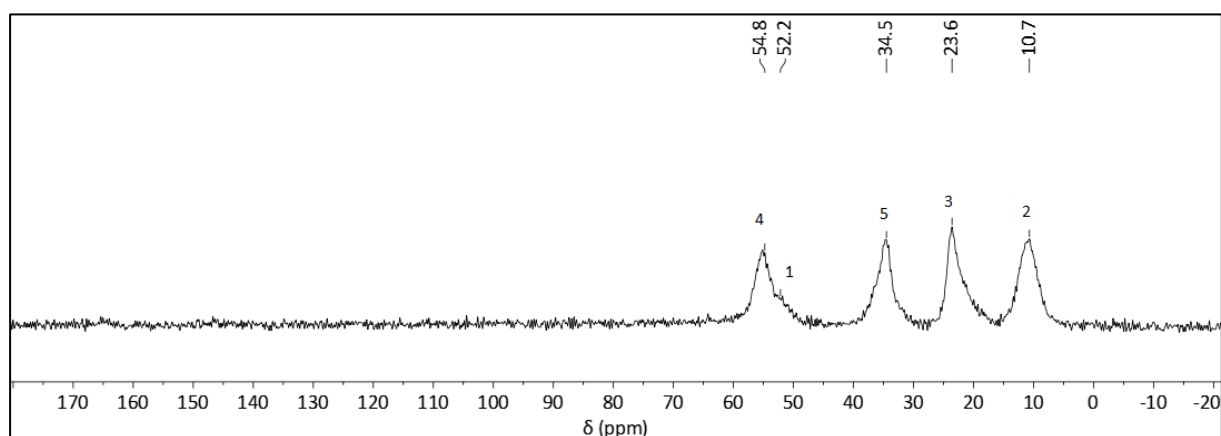
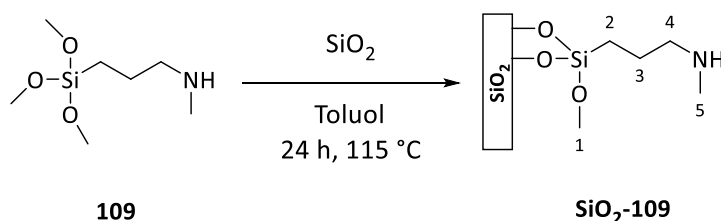
Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten harnstofffunktionalisierten Trägermaterialien zielen auf eine Immobilisierung der katalytisch aktiven Komponente  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) durch Koordination des Metallzentrums an die Harnstoffeinheit ab. Die ursprünglichen Vorarbeiten von Viktor Neugum basierten dagegen auf der Fixierung von **19** durch ausschließlich polare Wechselwirkungen zwischen der Metallkomponenten und dem auf dem Kieselgel adsorbierten *N,N*-Dimethylformamid.<sup>[92]</sup> Das beobachtete Leaching ist dabei mutmaßlich auch darauf zurückzuführen, dass die polare Komponente in Form von *N,N*-Dimethylformamid nicht chemisch an das Trägermaterial gekoppelt, sondern lediglich adsorbiert vorlag. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben harnstofffunktionalisierten Trägermaterialien auch amidfunktionalisierte Trägermaterialien mit unterschiedlichen langen Alkylketten synthetisiert, um durch chemische Anbindung der Amidfunktionalität an die Oberfläche des Trägermaterials das Leaching von **19** zu vermindern. Die Synthese der amidfunktionalisierten Trägermaterialien erfolgte dabei nach dem in Abbildung 81 dargestellten Schema durch Grafting von Trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silan (**109**) auf Kieselgel und anschließender Modifikation von  $\text{SiO}_2$ -**109** mit Säurechloriden zur Einführung von Alkylketten variabler Länge. Der Aufbau der Amidfunktionalität erfolgte in diesem Fall erst nach dem Aufbringen des käuflich erworbenen Silanprecursors **109** auf die Kieselgeloberfläche um eine Hydrolyse der für das Grafting notwendigen Methoxygruppen durch die während der Reaktion entstehende Salzsäure zu verhindern.



**Abbildung 81:** Synthese von amidfunktionalisierten Trägermaterialien durch Grafting von Trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silan (**109**) auf Kieselgel und anschließende Modifikation von  $\text{SiO}_2$ -**109** mit Säurechloriden.

Das Aufbringen von Silanprecursor **109** auf die Oberfläche des Kieselgels (genaue Spezifikationen vgl. Abschnitt 3.1.2.1.1) erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Asefa et al. durch Rühren einer Suspension von **109** und Kieselgel in siedendem Toluol für einen Zeitraum von 24 h.<sup>[107]</sup> Das eingesetzte Silanprecursor-zu-Kieselgel-Verhältnis betrug, wie bereits bei den harnstofffunktionalisierten Silanprecursoren im vorangegangenen Abschnitt etabliert,

2 mmol Silanprecursor pro 1 g Kieselgel. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und Entfernen etwaiger Reste von Silanprecursor **109** durch Waschen des Materials mit Toluol, Ethanol und Aceton wurde Material **SiO<sub>2</sub>-109** zunächst getrocknet und anschließend umfassend analysiert, um ein erfolgreiches Aufbringen von **109** zu bestätigen. Die Elementaranalyse ergab einen Stickstoffwert von 2.07 % sowie einen Kohlenstoffgehalt von 7.66 %, woraus sich ein C:N-Verhältnis von 4.32 sowie eine Beladung von 1.47 mmol funktioneller Gruppen pro Gramm Material ergibt. Das C:N-Verhältnis deutet erneut auf verbleibende Methoxygruppen im Material hin, was durch Aufnahme des in Abbildung 82 gezeigten <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrums bestätigt werden konnte. Das Spektrum zeigt eine Gesamtzahl von vier Signalen, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 54.8 ppm (C4) eine deutliche Schulter bei 52.2 ppm zeigt, welche den Methoxygruppen des Materials (C1) zugeordnet werden kann. Die an das Stickstoffatom gebundene Methylgruppe kann dem Signal bei 34.5 ppm zugeordnet werden, während die Kohlenstoffatome C3 und C2 Signale bei 23.6 sowie bei 10.7 ppm erzeugen.



**Abbildung 82:** Synthese und <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-109**.

Das aufgenommene <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt neben Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Gruppen bei -100.8 bzw. -111.0 ppm auch Signale bei chemischen Verschiebungen von -58.3 und -67.0 ppm, welche von T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Gruppen erzeugt werden. Das Auftreten der T-Gruppen verifiziert die chemische Bindung von **109** an die Oberfläche des Kieselgels, während die Abwesenheit von



T<sup>1</sup>-Gruppen auf einen grundsätzlich hohen Anbindungsgrad der Silanprecursormoleküle über durchschnittlich mindestens zwei Sauerstoffatome hindeutet.

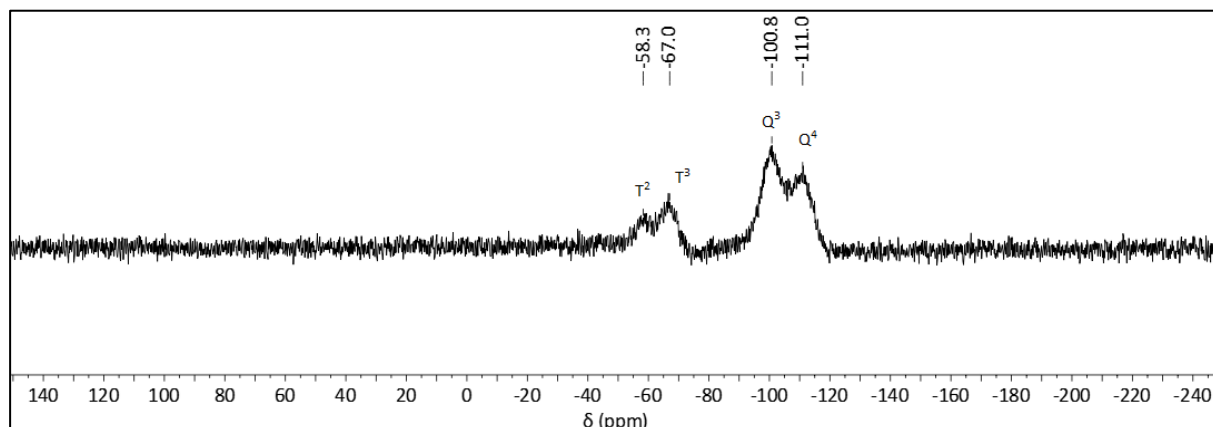


Abbildung 83: <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-109**.

Der Aufbau der gewünschten Amidfunktion ausgehend von Material **SiO<sub>2</sub>-109** erfolgte durch Umsatz des sekundären Amins mit Acetylchlorid (**110**) bzw. mit Octanoylchlorid (**111**). In einer an Versuchsvorschriften von Wan et al. angelehnten Variante der Schotten-Baumann-Methode wurde **SiO<sub>2</sub>-109** zunächst in Toluol suspendiert und mit Triethylamin (**112**) zum Abfangen der entstehenden Salzsäure versetzt, ehe das Säurechlorid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 h bei 50 °C gerührt wurde.<sup>[179]</sup>

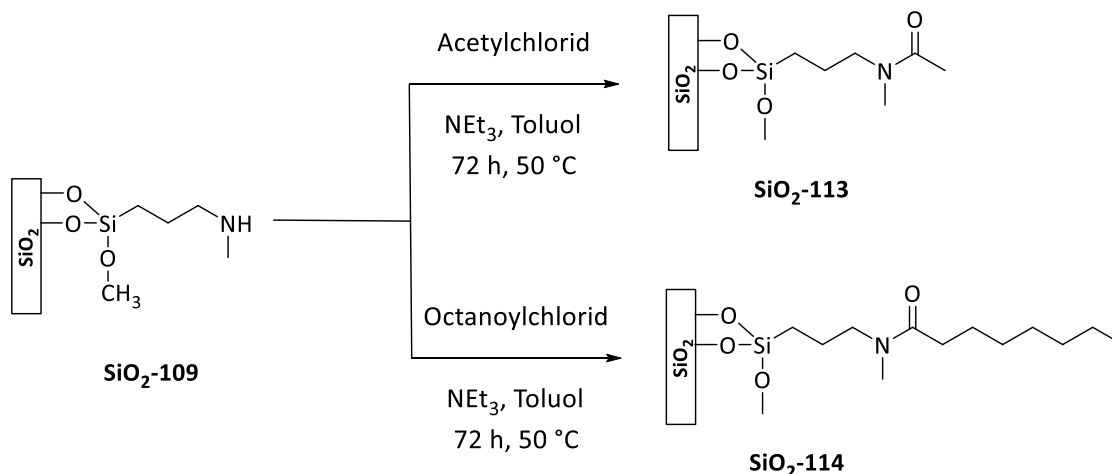


Abbildung 84: Synthese der amidfunktionalisierten Trägermaterialien **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114** ausgehend von **SiO<sub>2</sub>-109** in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Wan et al..<sup>[179]</sup>

Die resultierenden Materialien **SiO<sub>2</sub>-113** bzw. **SiO<sub>2</sub>-114** wurden mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen, um nicht umgesetztes Säurechlorid, sowie Triethylamin (**112**) und das während der Reaktion aus **112** und HCl gebildete Triethylammoniumchlorid (**115**) zu entfernen. Nach

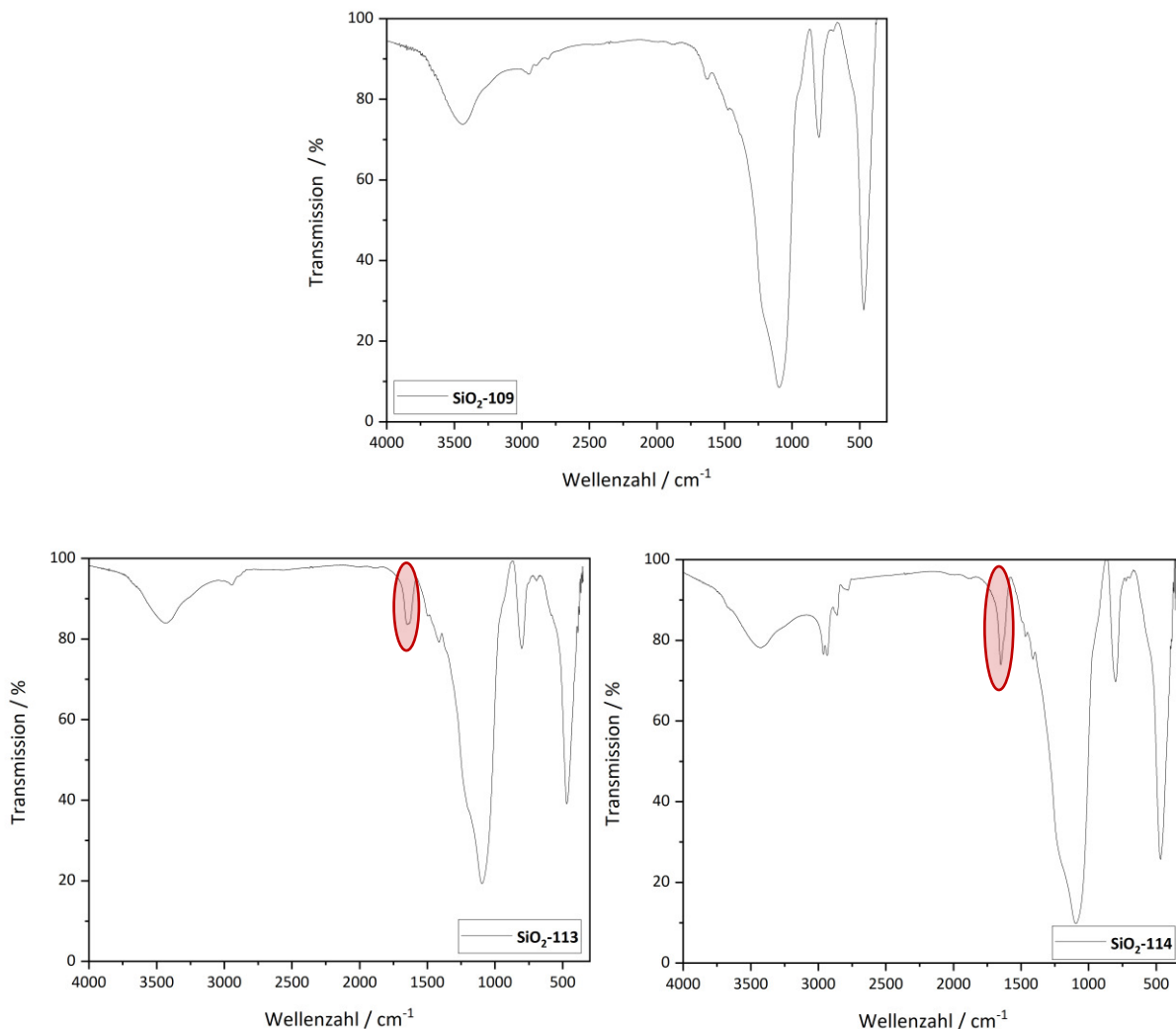
anschließender Trocknung wurden **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114** zunächst elementaranalytisch untersucht:

**Tabelle 27:** Durch Elementaranalyse erhaltene Kohlenstoff- und Stickstoffwerte der Materialien **SiO<sub>2</sub>-109**, **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114**, sowie die sich aus den Werten ergebenden C:N-Verhältnisse und Beladungen.

Material	C / %	N / %	C:N (Th.)	C:N (Exp.)	Beladung / mmol · g <sup>-1</sup>
<b>SiO<sub>2</sub>-109</b>	7.66	2.07	4	4.32	1.47
<b>SiO<sub>2</sub>-113</b>	9.75	1.80	6	6.31	1.28
<b>SiO<sub>2</sub>-114</b>	15.01	1.52	12	11.52	1.08

Während das C:N-Verhältnis von **SiO<sub>2</sub>-113** mit 6.31 erneut aufgrund verbleibender Methoxygruppen den theoretischen Wert von 6 übersteigt, so liegt das C:N-Verhältnis von **SiO<sub>2</sub>-114** mit 11.52 leicht unter dem errechneten Verhältnis von 12. Dies kann möglicherweise durch unvollständige Umsetzung der funktionellen Gruppen und damit durch verbleibende Aminogruppen begründet werden. Dennoch muss die erfolgreiche Bildung der Amidfunktion in diesem Fall mittels anderer Analysemethoden bestätigt werden. Die auf ein Gramm bezogene Beladung der Materialien mit funktionellen Gruppen wurde durch den Aufbau der Amidgruppe und die damit einhergehende Vergrößerung der funktionellen Gruppen im Vergleich zum Ausgangsmaterial **SiO<sub>2</sub>-109** abgesenkt. Die Einführung der Amidfunktionalität durch Verwendung von Octanoylchlorid (**111**) weist dabei aufgrund der größeren und damit schwereren Octylkette erwartungsgemäß einen stärkeren Effekt auf die Beladung auf, als dies bei Verwendung von Acetylchlorid (**110**) der Fall ist. Aus diesem Grund liegt die Beladung von **SiO<sub>2</sub>-114** um 0.2 mmol · g<sup>-1</sup> niedriger als die Beladung von **SiO<sub>2</sub>-113**.

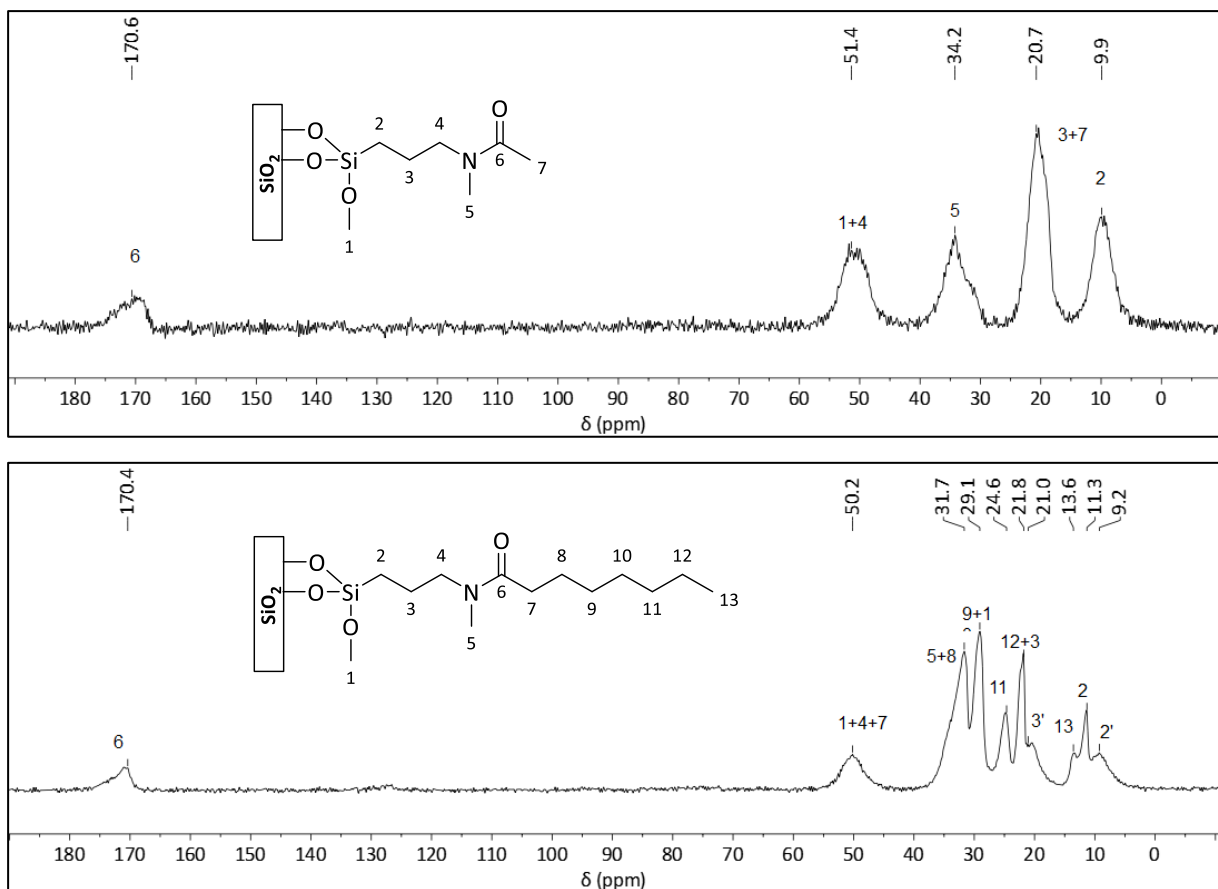
Die erfolgreiche Bildung einer Amidfunktion konnte durch Aufnahme von <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren sowie durch infrarotspektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Abbildung 85 zeigt die Infrarotspektren von **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114** im Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-109**. Das IR-Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-109** zeigt die im vorangegangenen Abschnitt ausführlich diskutierten Banden des Kieselgels sowie schwache Banden verschiedener C-H-Schwingungen im Bereich zwischen 2990 und 2750 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren von **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114** zeigen dagegen eine weitere (im Hinblick auf die Beladung) intensive Bande bei 1645 bzw. 1650 cm<sup>-1</sup>, welche der C=O-Schwingung der Amidfunktion zugeordnet werden kann und somit die erfolgreiche Reaktion der Aminofunktion von **SiO<sub>2</sub>-109** mit den Säurechloriden **110** bzw. **111** belegt. Zusätzlich ist im Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-114** die Intensität der C-H-Banden stark erhöht, wodurch zusätzlich die Einführung der Octylkette verifiziert werden kann.



**Abbildung 85:** Infrarotspektren (KBr) von **SiO<sub>2</sub>-109** (oben), **SiO<sub>2</sub>-113** (unten links) und **SiO<sub>2</sub>-114** (unten rechts) mit markierter Carbonylbande der Amidfunktion (rot).

Auch die in Abbildung 86 gezeigten <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren belegen sowohl die Ausbildung einer Amidfunktion als auch die Einführung der gewünschten Alkylketten in den Materialien **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114**. Beide NMR-Spektren zeigen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 170 ppm, welches dem Carbonylkohlenstoffatom zugeordnet werden. Der Methylsubstituent von Material **SiO<sub>2</sub>-113** ist bei einer chemischen Verschiebung 20.7 ppm zu finden und überlagert durch die messmethodenbedingte Signalverbreiterung mit dem Signal des Kohlenstoffatoms C3. Die Octylkette von **SiO<sub>2</sub>-114** wiederum erzeugt sechs Signale bei 50.2, 31.7, 29.1, 24.6, 21.8 und 13.6 ppm, wobei auch in diesem Fall Überlagerungen mit den Signalen der Propylkette, den Methoxygruppen und der Methylgruppe am Stickstoffatom zu beobachten sind. Zusätzlich zeigt das Spektrum zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von 21.0 und 9.2 ppm, welche nicht der funktionellen Gruppe von **SiO<sub>2</sub>-114** zugeordnet werden können. Das Auftreten dieser Signale ist durch

unvollständigen Umsatz und damit durch Reste von Material **SiO<sub>2</sub>-109** zu begründen. Die Ausbildung der Amidfunktion und damit die Einführung der Carbonylgruppe führt zu einer Reduktion der Elektronendichte im System und sollte damit zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der Propylkette von **SiO<sub>2</sub>-114** im Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-109** führen. Dies sollte in einem doppelten Signalsatz der Kohlenstoffatome C2 – C5 resultieren, wodurch das Auftreten der Signale bei 21.0 und 9.2 ppm erklärt und den Kohlenstoffatomen C2 und C3 von Material **SiO<sub>2</sub>-109** zugeordnet werden könnten. Im Spektrum werden diese Signale als 2' bzw. 3' bezeichnet. Aufgrund der Vielzahl und der generellen Breite der Signale ist davon auszugehen, dass die Signale der Kohlenstoffatome C4 und C5 von **SiO<sub>2</sub>-109** aufgrund von Überlagerungseffekten nicht eindeutig zu erkennen sind. Der Umstand, dass die chemischen Verschiebungen von C2' und C3' nicht vollständig mit den in Abbildung 83 gelisteten Verschiebungen in Material **SiO<sub>2</sub>-109** übereinstimmen, kann möglicherweise erneut durch Signalüberlagerungen und dadurch veränderte Signalformen, sowie verschobene Intensitätsmaxima begründet werden.



**Abbildung 86:** <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-113** (oben) und **SiO<sub>2</sub>-114** (unten).

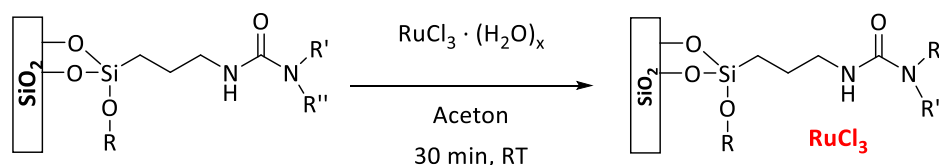
Die  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114** (vgl. Anhang Abschnitt 7.2 Abbildung 150 und Abbildung 151) zeigen entsprechend den Erwartungen keine nennenswerten Veränderungen im Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-109**, da sich die Bindungssituation der funktionellen Gruppen durch die an der Aminogruppe durchgeführten Modifikationen nicht verändert.

Während für Material **SiO<sub>2</sub>-113** ein unvollständiger Umsatz der Aminofunktion mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht nachgewiesen werden kann, so werden bei der Herstellung von Material **SiO<sub>2</sub>-114** reproduzierbar zu niedrige C:N-Verhältnisse und zusätzliche Signale im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR beobachtet. Aufgrund der geringen Masse der in **SiO<sub>2</sub>-113** eingeführten Alkylkette ist es möglich, dass ein unvollständiger Umsatz elementaranalytisch nicht nachweisbar, aber dennoch vorhanden ist. Da eine genaue Bestimmung der Umsatzrate der Aminogruppe zur gewünschten Amidfunktionalität mittels Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und NMR-Spektroskopie nicht möglich ist, verbleibt die exakte Zusammensetzung dieser Materialien in weiten Teilen undefiniert. Aus diesem Grund wurde auf den Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-113** und **SiO<sub>2</sub>-114** als Trägermaterial für die Heterogenisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

### 3.1.2.1.3 Immobilisierung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ auf funktionalisierten Kieselgelderivaten

In Abschnitt 3.1.2.1.1 wurde die Synthese und Charakterisierung verschiedener harnstofffunktionalisierter Trägermaterialien diskutiert. Das folgende Kapitel beschreibt die Immobilisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf einer dieser Trägermaterialien, sowie die Charakterisierung der resultierenden Katalysatoren, welche für die Oxidation von (Fettsäure)alkoholen eingesetzt werden sollen.

Die Fixierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf den hergestellten Trägermaterialien erfolgt nach dem in Abbildung 87 gezeigten Schema durch Rühren einer Suspension aus **19** und dem ausgewählten Trägermaterial in Aceton.



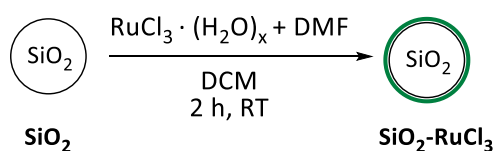
**Abbildung 87:** Immobilisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf verschiedenen harnstofffunktionalisierten Trägermaterialien.

Nach 30-minütigem Rühren wurde die Suspension einige Minuten im Ultraschallbad durchmischt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Katalysator getrocknet wurde. Das eingesetzte **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis orientierte sich dabei an der Beladung des Trägermaterials mit funktionellen Gruppen und entsprach einem Molekül  $\text{RuCl}_3$  pro vier funktioneller Gruppen. Dieses Verhältnis wurde gewählt, um zu gewährleisten, dass ausreichend viele Harnstoffeinheiten zur Fixierung von **19** zur Verfügung stehen und dennoch ein möglichst hoher Gehalt der Aktivkomponenten erreicht werden kann. Die Berechnung der Rutheniumeinwaage pro Gramm Material erfolgte anhand des Stickstoffgehaltes ( $m\text{-}\%(N)$ ) im Trägermaterial und der Anzahl der Stickstoffatome ( $x(N)$ ) pro funktioneller Gruppe mit Hilfe nachstehender Formel:

$$m(\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x) = \left[ \left( \frac{\left( \frac{\left( \frac{m - \% (N)}{100} \right)}{14.007 \cdot x(N)} \right)}{4} \right) \cdot 261.47 \right] \cdot 1000$$

**Formel 5:** Berechnung der  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) Einwaage anhand der Elementaranalyse des Trägermaterials.

Als Lösungsmittel für Aktivkomponente **19** wurde Aceton im Heterogenisierungsprozess gewählt, da es sich dabei um eines der wenigen Lösungsmittel handelt, in denen  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) ausreichend löslich ist. Des Weiteren lässt sich Aceton im Gegensatz zu Wasser und *N,N*-Dimethylformamid leicht und rückstandslos entfernen, wodurch das Risiko eines Leachings der Aktivkomponenten aufgrund polarer Lösungsmittelrückstände minimiert werden sollte. Für die ersten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten katalytischen Optimierungsexperimente wurden zunächst Katalysatoren basierend auf den Trägermaterialien **SiO<sub>2</sub>-97 – SiO<sub>2</sub>-101** hergestellt. Alle gewählten Trägermaterialien basierten auf Verbindung **89** als Edukt in Kombination mit den Aminen **91 - 95**, da (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (**89**) um ca. Faktor 4 kostengünstiger zu erwerben ist als (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (**90**) und daher aus wirtschaftlichen Gründen besser zur Herstellung größerer Materialmengen geeignet ist.<sup>[180]</sup> Zusätzlich konnten weder bei der Synthese noch bei der Charakterisierung der Materialien signifikante Unterschiede zwischen auf **89** bzw. auf **90** basierenden Trägermaterialien festgestellt werden, sodass eine Verwendung beider Materialien redundante Ergebnisse liefern würde. Auf eine Beladung von **SiO<sub>2</sub>-102** wurde aufgrund der Notwendigkeit der säulenchromatographischen Reinigung von Silanprecursor **102** und den damit verbundenen Ausbeuteverlusten für die ersten katalytischen Untersuchungen zunächst verzichtet. Eine Beladung dieses Trägermaterials mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) erfolgte jedoch im weiteren Verlauf der Optimierungsexperimente und wird in Kapitel 3.1.2.3 thematisiert. Zur besseren Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse wurde zusätzlich eine Variante des Katalysators von Viktor Neugum – allerdings mit signifikant höherem Rutheniumgehalt - hergestellt. Die Immobilisierung von **19** durch polare Wechselwirkung mit oberflächenadsorbierten *N,N*-Dimethylformamid erfolgte dabei nach der von Neugum entwickelten und in Abbildung 88 gezeigt Versuchsvorschrift durch Rühren von unfunktionalisiertem Kieselgel und **19** in einem DMF/DCM-Gemisch.<sup>[92]</sup>



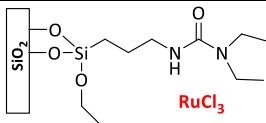
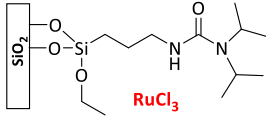
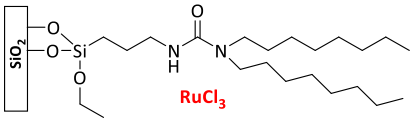
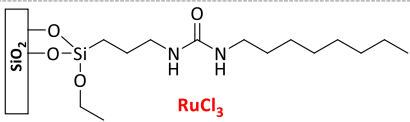
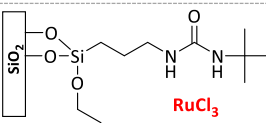

**Abbildung 88:** Synthese von Katalysator  $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$  nach einer Versuchsvorschrift von V. Neugum.<sup>[92]</sup>

Das bei der Katalysatorherstellung eingesetzte **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis beeinflusst signifikant die für spätere Katalysen notwendige Katalysatoreinwaage und damit die

Feststoffmenge, welche in einem katalytischen Experiment zu finden ist. Das ursprünglich von Viktor Neugum eingesetzte Ruthenium-zu-Kieselgel-Verhältnis von 1.6 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) pro Gramm Trägermaterial führt zu einer sehr hohen Katalysatoreinwaage von 760 mg bei Einsatz von 0.5 mol-% der Aktivkomponenten (Substratmenge: 1 mmol).<sup>[92]</sup> Die mittels Formel 5 bestimmten  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) Einwaagen für die Materialien **SiO<sub>2</sub>-97** – **SiO<sub>2</sub>-101** liegen zwischen 34.1 und 62.1 mg pro Gramm Trägermaterial und führen somit zu signifikant geringeren Katalysatoreinwaagen. Um zu gewährleisten, dass für alle hergestellten Katalysatoren das Feststoff-zu-Lösungsmittel-Verhältnis in späteren katalytischen Untersuchungen im selben Bereich liegt, wurde für die Herstellung von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** eine  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) Menge von 25.6 mg pro Gramm unfunktionalisiertem Kieselgel gewählt. Das verwendete DMF-zu-Kieselgel-Verhältnis blieb dabei unverändert.

Tabelle 28 zeigt eine Auflistung der initial hergestellten Katalysatoren und des für ihre Herstellung eingesetzten **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses:

**Tabelle 28:** Übersicht der durch Beladung von **SiO<sub>2</sub>-97** – **SiO<sub>2</sub>-101** und **SiO<sub>2</sub>** mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) erhaltenen Katalysatoren, deren Struktur und Bezeichnung, sowie das zur Herstellung eingesetzte **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis.

Trägermaterial	Katalysator	19 : TM / mg · g <sup>-1</sup>	Struktur
<b>SiO<sub>2</sub>-97</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b>	44.7	
<b>SiO<sub>2</sub>-98</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b>	40.6	
<b>SiO<sub>2</sub>-99</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub></b>	34.1	
<b>SiO<sub>2</sub>-100</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b>	43.0	
<b>SiO<sub>2</sub>-101</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub></b>	62.1	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b>	25.6	



Nach erfolgter Synthese wurden die Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** zunächst einige Stunden bei 120 °C im Vakuum getrocknet, ehe sie mittels MAS-NMR-, IR-, Atomabsorptionsspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert wurden. Auch **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** wurde analog analysiert. Allerdings musste in diesem Fall auf eine weitere Trocknung des Katalysatormaterials verzichtet werden, um ein Entfernen des auf der Oberfläche adsorbierten *N,N*-Dimethylformamids zu vermeiden.

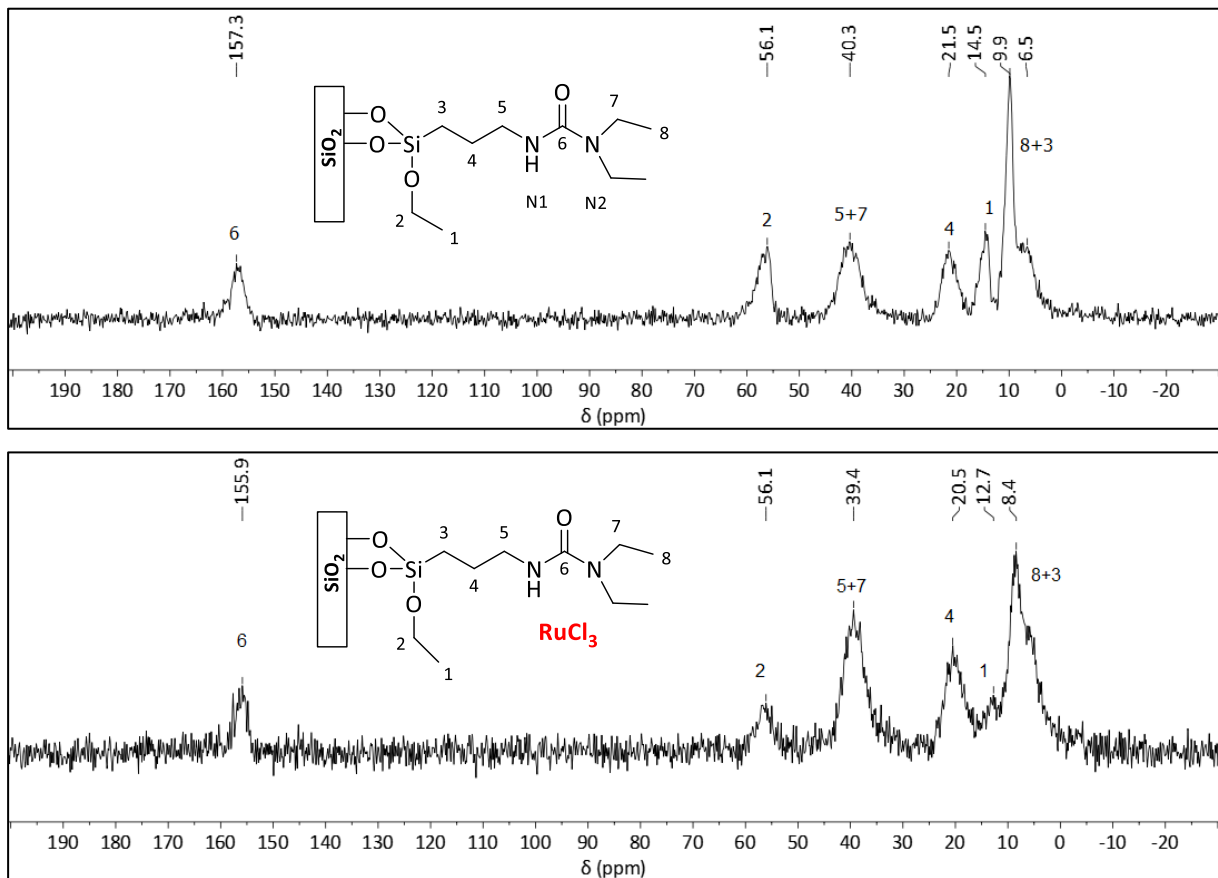
Tabelle 29 zeigt den Vergleich zwischen den Elementaranalysen der Trägermaterialien und der Katalysatoren sowie die mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmten prozentualen Rutheniumgehalte der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**:

**Tabelle 29:** Vergleich der Elementaranalysen der Trägermaterialien **SiO<sub>2</sub>-97** - **SiO<sub>2</sub>-101** und **SiO<sub>2</sub>** mit den Elementaranalysen der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**, sowie mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmte Rutheniumgehalte der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**.

Trägermaterial	C / %	N / %	Katalysator	C / %	N / %	Ru / %
<b>SiO<sub>2</sub>-97</b>	6.69	1.52	<b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b>	5.73	1.52	1.81
<b>SiO<sub>2</sub>-98</b>	8.34	1.74	<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b>	6.86	1.76	1.50
<b>SiO<sub>2</sub>-99</b>	12.66	1.46	<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub></b>	11.85	1.48	1.49
<b>SiO<sub>2</sub>-100</b>	11.98	1.85	<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b>	10.53	1.96	1.48
<b>SiO<sub>2</sub>-101</b>	10.87	2.66	<b>SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub></b>	9.19	2.59	2.41
<b>SiO<sub>2</sub></b>	-	-	<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b>	2.90	1.06	1.30

Durch das Aufbringen von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf die Trägermaterialien wird der mittels Elementaranalyse nicht detektierbare Anteil der Probenmenge erhöht, was ein moderates Absinken der prozentualen Anteile von Stickstoff und Kohlenstoff im Verhältnis zur eingebrachten Menge an **19** zur Folge haben sollte. Allerdings fällt bei Betrachtung von Tabelle 29 auf, dass der Stickstoffgehalt auf gleichem Niveau verweilt und in vielen Fällen sogar leicht ansteigt, während der Kohlenstoffwert in allen Fällen viel stärker absinkt als dies bei der eingesetzten  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) Menge zu erwarten wäre. Dies deutet auf eine strukturelle Veränderung des Trägermaterials in Form des Verlustes von Kohlenstoffatomen hin. Eine mögliche Ursache könnte die Hydrolyse von Ethoxygruppen im Zuge der Beladung mit Rutheniumchlorid sein. Durch deren Abspaltung würden zwei Kohlenstoffatome pro Ethoxygruppe verloren gehen, was sowohl das Absinken des Kohlenstoffwertes als auch das leichte Ansteigen des Stickstoffwertes begründen könnte. Zur Überprüfung dieser Theorie wurden <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren aufgenommen und mit jenen der

Trägermaterialien verglichen. Abbildung 89 zeigt exemplarisch den Vergleich zwischen dem  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-97** und Katalysator **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>**:

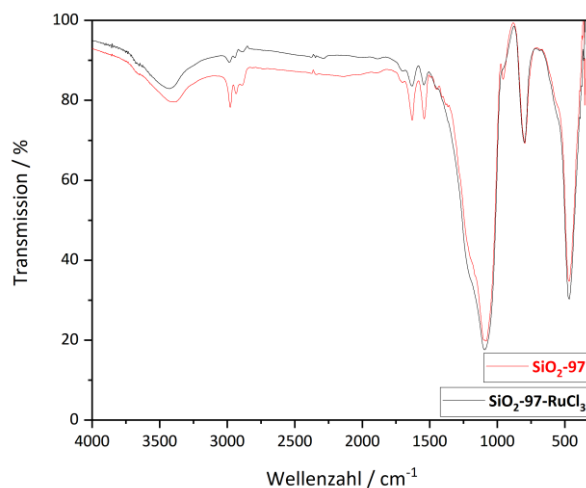


**Abbildung 89:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-97** (oben) und **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** (unten).

Im direkten Vergleich der NMR-Spektren kann eindeutig die Abspaltung von Ethoxygruppen während der Immobilisierung von **19** durch die stark reduzierte Signalintensität der Kohlenstoffatome C1 und C2 verifiziert werden. Dieses Phänomen ist durch den Einsatz nicht getrockneter Lösungsmittel und der damit einhergehenden Hydrolyse der Ethoxygruppen zu Ethanol und einer Si-OH Einheit erklärbar. Da die Ethoxygruppen mutmaßlich nicht an der Fixierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) beteiligt sind, sollte deren Verlust keinen Einfluss auf die Eignung von **SiO<sub>2</sub>-97** als Trägermaterial besitzen. Wie sich bereits anhand der Elementaranalysen in Tabelle 29 abzeichnete, ist der Verlust der Ethoxygruppen bei allen auf harnstofffunktionalisierten Trägermaterialien basierenden Katalysatoren zu beobachten. Die übrige Struktur der Spektren verbleibt in allen Fällen erwartungsgemäß identisch zu den rutheniumfreien Trägermaterialien, da die Immobilisierung von **19** keinen Einfluss auf die chemische Grundstruktur der Trägermaterialien ausübt. Auch Signalverschiebungen aufgrund möglicher Koordination von Rutheniumzentren an die Harnstoffeinheiten der Materialien sind

aufgrund der Signalbreite und -überlagerung nicht zu erkennen. Das  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von  $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$  zeigt lediglich drei Signale, welche *N,N*-Dimethylformamid zuzuordnen sind, und ist dem Experimentalteil (Abschnitt 5.3.2.4) zu entnehmen. Aufgrund begrenzter Messzeiten und wiederholter Gerätestörungen wurde auf die Aufnahme von  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der hergestellten Katalysatoren im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da das Aufbringen von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) keinen Einfluss auf die Bindungssituation der funktionellen Gruppen an das Kieselgelgrundgerüst ausübt.

Die aufgenommenen Infrarotspektren der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-97-RuCl}_3$  -  $\text{SiO}_2\text{-101-RuCl}_3$  zeigen ebenfalls keine nennenswerten Abweichungen im Vergleich zu den Spektren der rutheniumfreien Trägermaterialien, wie der Vergleich der IR-Spektren von  $\text{SiO}_2\text{-97}$  und  $\text{SiO}_2\text{-97-RuCl}_3$  in Abbildung 90 belegt. Aufgrund der hohen Intensität der Schwingungen des Kieselgelgrundgerüsts ist davon auszugehen, dass sämtliche Banden, welche den Rutheniumzentren zugeordnet werden, von den verschiedenen Silizium-Sauerstoff-Schwingungsbanden überlagert werden. Die abweichenden Intensitäten der Banden in den unten gezeigten Spektren ist auf ein unterschiedliches Probe-zu-Kaliumbromid-Verhältnis während der Messung zurückzuführen. Die Lage der Banden – insbesondere der Amid-I- und Amid-II-Bande - bleibt jedoch unverändert.



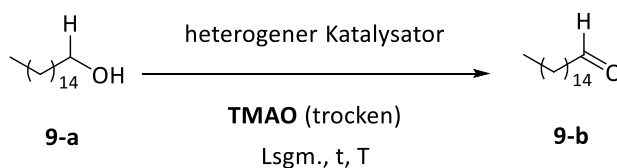
**Abbildung 90:** Infrarotspektrum (KBr) von  $\text{SiO}_2\text{-97}$  (rot) und  $\text{SiO}_2\text{-97-RuCl}_3$  (schwarz).

Das im Anhang in Abbildung 152 gezeigte Infrarotspektrum von  $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$  zeigt neben den für Kieselgel typischen Banden eine verhältnismäßig intensive Bande bei  $1662\text{ cm}^{-1}$ , welche der Carbonylfunktion von DMF zugeordnet werden kann und dessen Adsorption bestätigt.

### 3.1.2.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von $\text{SiO}_2\text{-X-RuCl}_3$ Katalysatoren

Kapitel 3.1.1.2 beschreibt die homogenkatalytische Oxidation von langkettigen Fettsäurealkoholen – wie bspw. Hexadecanol (**9-a**) – und belegt die Eignung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysator für diesen Typ von Oxidationsreaktion unter Verwendung von Trimethylamin-*N*-Oxid (**TMAO**, **44**) als Oxidationsmittel. Bei Einsatz einer Katalysatormenge von 0.5 mol-% gelang der nahezu vollständige Umsatz von **9-a** in den korrespondierenden Aldehyd (**9-b**) bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C unter Verwendung von drei Äquivalenten **TMAO** in DMF bzw. in Aceton als Lösungsmittel.<sup>[181]</sup> Viktor Neugum legte in seiner Masterarbeit den Grundstein der heterogenkatalytischen Oxidation von Fettsäurealkoholen und konnte eine bis zu 70 %ige Umwandlung von **9-a** in **9-b** erreichen. Allerdings zeigte das von ihm verwendete Katalysatorsystem – auf dem Katalysator  $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$  basiert – starke Leachingeffekte.<sup>[92]</sup> Aus diesem Grund sollten im Rahmen dieser Arbeit harnstofffunktionalisierte Trägermaterialien zur Immobilisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) verwendet werden. Deren Synthese, Charakterisierung und Beladung mit **19** wurde in den vergangenen Abschnitten eingehend diskutiert.

Der Einsatz der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-97-RuCl}_3$  –  $\text{SiO}_2\text{-101-RuCl}_3$  erfordert aufgrund der Novität des Katalysatorsystems eine vollständige Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Oxidation von **9-a**, da davon auszugehen ist, dass die in Abschnitt 3.1.1.2 etablierten Konditionen nur eingeschränkt auf ein heterogenes Katalysatorsystem übertragbar sind.



**Abbildung 91:** Heterogenkatalytische Oxidation von **9-a** unter bisher undefinierten Reaktionsbedingungen.

Während der homogenkatalytische Einsatz von **19** polare Lösungsmittel wie DMF oder Aceton erfordert, um eine ausreichende Löslichkeit des Katalysators zu gewährleisten, so sollte sich das Lösungsmittel für heterogenkatalytische Untersuchungen durch ein hohes Maß an Unpolarität auszeichnen, um ein Auswaschen der Aktivkomponenten (**19**) möglichst zu vermeiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Heptan als Lösungsmittel für heterogenkatalytische Untersuchungen gewählt, da Heptan zusätzlich zu seinen unpolaren Eigenschaften Reaktionstemperaturen von bis zu 100 °C erlaubt.

Erste Untersuchungen zur Aktivität der im vorangegangenen Abschnitt hergestellten Katalysatoren erfolgten unter Einsatz variabler Mengen **TMAO** bei RT sowie bei 100 °C, um zu Beginn einen großen Temperaturbereich abzudecken. Als Katalysator wurde für die initialen Untersuchungen **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** gewählt, da von diesem Katalysator zum gegebenen Zeitpunkt die größte Charge zur Verfügung stand. Die eingesetzte Katalysatoreinwaage entsprach einem RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) Gehalt von 0.5 mol-%. Tabelle 30 fasst die erhaltenen Ausbeuten an 1-Hexadecanal (**9-b**) bei Verwendung von zwei, drei und vier Äquivalenten **TMAO** als Oxidationsmittel zusammen:

**Tabelle 30:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung von **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** bei verschiedenen Temperaturen und TMAO Mengen. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub> (0.5 mol-%), TMAO (Menge wie angegeben), Heptan (3 mL), T wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

T / °C	TMAO / Äq.	Ausbeute / % nach				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
RT	2	4	7	12	15	15
RT	3	3	9	10	12	15
RT	4	5	10	9	12	10
100	2	10	11	10	12	13
100	3	11	11	11	15	11
100	4	11	15	12	12	7

Bei Betrachtung der erhaltenen Ausbeuten fällt zunächst auf, dass diese weit unter den von V. Neugum erzielten Ergebnissen liegen. Während Neugum Ausbeuten an **9-b** von über 70 % erreicht, liegt die maximale Ausbeute bei Einsatz von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** bei lediglich 15 %.<sup>[92]</sup> Bereits P. Weingart beobachtete bei Verwendung von RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) in der homogenkatalytischen Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) einen starken Abfall der Ausbeuten bei Absenken der Reaktionstemperatur unter 60 °C.<sup>[87,88]</sup> Somit könnten die niedrigen Ausbeuten bei Raumtemperatur dadurch begründet werden, dass nicht ausreichend thermische Energie für die Umwandlung von **9-a** zu **9-b** zur Verfügung steht. Zusätzlich zeigte sich, dass die Löslichkeit von **TMAO** in Heptan bei Raumtemperatur unzureichend ist und ein großer Teil des Oxidationsmittels ungelöst verbleibt, wodurch ebenfalls eine potenzielle Oxidation gehindert werden kann. Die konstant niedrigen Ausbeuten bei 100 °C können allerdings durch keine der zuvor genannten Begründungen erklärt werden. Im Vergleich zu Raumtemperatur steigen die Ausbeuten an **9-b** bei 100 °C deutlich schneller an und erreichen bereits nach 10 min Werte knapp über 10 %, während sie

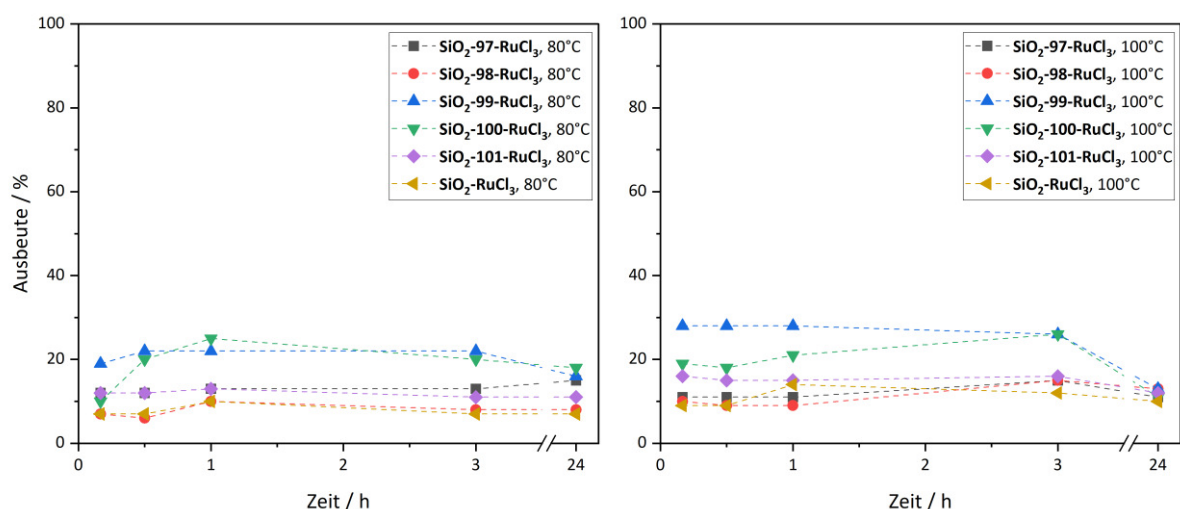
bei RT lediglich zwischen 3 und 5 % liegen. Dies deutet darauf hin, dass **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** bei 100 °C eine höhere Aktivität aufweist als bei RT. Bei längeren Reaktionszeiten kann eine erneute Abnahme der Ausbeuten beobachtet werden, was durch die Weiterreaktion von **9-b** zu einer Vielzahl von Folgeprodukten (vgl. Abschnitt 3.1.1.2) begründet werden kann.<sup>[181]</sup> Die eingesetzte TMAO Menge scheint in den vorliegenden Experimenten keinen definierbaren Einfluss auf die Ausbeuten zu besitzen, welche unabhängig von der Oxidationsmittelmenge maximal im Bereich zwischen 10 und 15 % liegen. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Umsatzrate von **9-a** so niedrig ist, sodass in allen Fällen genügend Oxidationsmittel für alle stattfindenden Oxidationen zur Verfügung steht.

Um zu untersuchen, ob die niedrigen Ausbeuten in der spezifischen Aktivität von **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** oder in äußeren Faktoren begründet liegen, wurden im Folgenden alle in Kapitel 3.1.1.2.3 hergestellten Katalysatoren für die Oxidation von **9-a** eingesetzt. Dabei wurde eine mittlere TMAO Menge von 3 Äquivalenten gewählt, da sich diese Oxidationsmittelmenge in der homogenen Katalyse als ideal gezeigt hatte.<sup>[181]</sup> Die katalytischen Experimente wurden bei 80 und 100 °C durchgeführt, um den Effekt der Reaktionstemperatur weiterführend zu untersuchen:

**Tabelle 31:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** – **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** bei 80 und 100 °C. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), T wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	T / °C	Ausbeute / % nach				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b>	80	12	12	13	13	15
<b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b>	100	11	11	11	15	11
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b>	80	7	6	10	8	8
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b>	100	10	9	9	15	13
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub></b>	80	19	22	22	22	16
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub></b>	100	28	28	28	26	12
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b>	80	19	20	25	20	18
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b>	100	19	18	21	26	11
<b>SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub></b>	80	12	12	13	11	11
<b>SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub></b>	100	16	15	15	16	12
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b>	80	7	7	10	7	7
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b>	100	9	9	14	12	10

Die in Tabelle 31 gelisteten Werte liegen erneut signifikant niedriger als die von V. Neugum im Rahmen seiner Masterarbeit erreichten Ausbeuten an **9-b**.<sup>[92]</sup> Für keinen der eingesetzten Katalysatoren können Ausbeuten an 1-Hexadecanal (**9-b**) von über 28 % detektiert werden. Dies gilt auch für die in Abschnitt 3.1.2.1.3 hergestellte Variante von Neugums Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**. Dieser auf unfunktionalisiertem Trägermaterial basierende Katalysator liefert im Gegenteil sogar eine der niedrigsten Ausbeuten im Vergleich zu den anderen eingesetzten Katalysatoren (vgl. Abbildung 92 und Tabelle 31).



**Abbildung 92:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** – **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** bei 80 °C (links) und 100 °C (rechts). **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Die Reaktionstemperatur scheint im vorliegenden Fall ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeuten zu besitzen. Für die Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** – **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** liegen die detektierten Ausbeuten an **9-b** bei 100 °C marginal höher als bei 80 °C, was darauf hindeutet, dass die geringen Ausbeuten nicht in einer zu hohen Reaktionstemperatur begründet liegen. Der stärkste aus Tabelle 31 zu entnehmende Einfluss scheint vom Substituenten an der Harnstoffeinheit herzurühren. Die kurzketzig funktionalisierten Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** weisen eine zueinander ähnliche Aktivität auf und erzeugen maximale Ausbeuten an **9-b** zwischen 10 und 18 %. Die Verwendung eines unfunktionalisierten Trägermaterials (**SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**) führt zu ähnlichen Ergebnissen. Dagegen hat die Einführung langkettiger Substituenten im Trägermaterial offenbar einen signifikant positiven Einfluss auf die katalytische Leistung der resultierenden Katalysatormaterialien. So liegen die maximalen Ausbeuten der langkettig

funktionalisierten Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>** zwischen 22 und 28 % und damit um ca. 10 % höher als bei kurzkettiger Funktionalisierung.

Der Umstand, dass mit den Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** – **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** die von Neugum berichteten Ausbeuten an **9-b** von knapp 70 % nicht erreicht werden können, könnte möglicherweise in der Funktionalisierung der Trägermaterialien begründet liegen. Ziel des Einbaus einer Harnstofffunktionalität war die Fixierung von RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) durch Wechselwirkungen mit den Donoratomen der Harnstoffeinheit. Eine zu starke Koordination von **19** an diese Einheiten könnte die geringe katalytische Aktivität durch einen Mangel freier Koordinationsstellen, an denen die Oxidation von **9-a** stattfinden kann, erklären. Diese Begründung kann allerdings nicht für die lediglich 14 % betragende Ausbeute herangezogen werden, die von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** erzeugt wird, da dieser Katalysator keine funktionellen Gruppen aufweist. Da es sich bei **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** um den Katalysator von V. Neugum mit lediglich abweichendem Rutheniumgehalt handelt, legen die niedrigen Ausbeuten dieses Katalysators die Vermutung nahe, dass auch andere Faktoren als die Koordination des Metallzentrums eine Rolle bei der Erzeugung der niedrigen Ausbeuten spielen müssen. Um diese möglichen Faktoren entweder auf die Katalysatoren oder auf die verwendeten Reaktionsbedingungen einzugrenzen, wurde eine Experimentreihe durchgeführt, in der eine Charge des originalen, von V. Neugum hergestellten Katalysators (**SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN**) im direkten Vergleich zu den Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** in der Oxidation von **9-a** eingesetzt wurde:

**Tabelle 32:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN**. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Ausbeute / % nach			
	10 min	30 min	1 h	3 h
<b>SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub></b>	10	11	12	10
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b>	8	10	11	13
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub></b>	6	7	7	7
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN</b>	66	73	70	68

Bei gleichen Reaktionsbedingungen können Unterschiede in den erhaltenen Ausbeuten nur durch die Katalysatoren selbst verursacht werden. Die für diese Experimentreihe gewählten Reaktionsbedingungen entsprachen mit einer Reaktionstemperatur von 60 °C exakt jenen



Reaktionsbedingungen, mit denen V. Neugum für 1-Hexadecanal (**9-b**) Ausbeuten von ca. 70 % detektieren konnte.<sup>[92]</sup> Die Ergebnisse der in Tabelle 32 gelisteten Experimentreihe belegen eindeutig einen signifikanten Unterschied zwischen dem von V. Neugum synthetisierten Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN** und den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**. Während mit Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN** die von Neugum berichteten Ausbeuten von knapp über 70 % **9-b** erreicht werden, bleiben die übrigen Katalysatoren weit hinter diesen Werten zurück und erreichen maximale Ausbeuten von bspw. 13 % für Katalysator **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>**. Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** generiert sogar lediglich 7 % **9-b** innerhalb der untersuchten Reaktionszeit von 3 h. Bei exakt gleichen Reaktionsbedingungen kann mit **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN** folglich eine über 60 % höhere Umwandlung von **9-a** in **9-b** beobachtet werden, als dies bei Einsatz der analog hergestellten Variante **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** der Fall ist. **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** unterscheiden sich wie bereits in Abschnitt 3.1.2.1.3 erläutert ausschließlich im eingesetzten **19**-zu-Kieselgel-Verhältnis. Für **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN** liegt dieses bei 1.6 mg **19** pro Gramm Kieselgel und für **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** bei 25.6 mg pro Gramm. Tabelle 32 legt nahe, dass der Rutheniumgehalt möglicherweise einen Einfluss auf die katalytische Leistung der hergestellten Materialien besitzen könnte, da dieser den einzigen signifikanten Unterschied zwischen **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** darstellt.

Um einen möglichen Einfluss des Rutheniumgehaltes zu untersuchen, wurde eine Reihe von Katalysatoren im Stil von **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** mit variablem Rutheniumgehalt hergestellt. Die Synthese erfolgte dabei nach der in Abbildung 88 (s. Abschnitt 3.1.3.1.3) beschriebenen Methode durch Rühren von unfunktionalisiertem Kieselgel mit unterschiedlichen Mengen **19** in einem DMF/DCM-Gemisch.<sup>[92]</sup> Die verwendete DMF Menge wurde dabei ebenfalls auf die Kieselgel Menge angepasst, sodass das **SiO<sub>2</sub>**-zu-DMF-Verhältnis bei der Herstellung der Katalysatoren dem von V. Neugum entsprach.<sup>[92]</sup> Das eingesetzte Kieselgel wurde zusätzlich vor Aufbringen der Metallkomponenten für ca. 12 h bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet, um den Wassergehalt des Kieselgels von Beginn an möglichst gering zu halten, da eine Trocknung des Materials nach der Synthese nicht mehr möglich ist, ohne einen Verlust des adsorbierten DMF zu riskieren. Sämtliche Katalysatoren wurden mittels Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Die Elementaranalysen sowie der Rutheniumgehalt von **SiO<sub>2</sub>-25.6** sind dem Experimentalteil (Abschnitt 5.3.2.4) zu entnehmen. Eine Untersuchung der aufgebrauchten Rutheniummenge mittels Atomabsorptionsspektroskopie ist dabei nur für Katalysator **SiO<sub>2</sub>-25.6** möglich, da der erwartete Rutheniumgehalt für die übrigen

Katalysatoren außerhalb der zuverlässigen Messgrenzen der Analysemethode liegt. Aus diesem Grund wurde für sämtliche Katalysatoren mit Rutheniumgehalten unter 1 % eine theoretische Katalysatoreinwaage berechnet. Die theoretische Katalysatoreinwaage „ $m(Kat)^{Th.}$ “ wird kalkuliert für 0.5 mol-% der katalytisch aktiven Komponente (Verbindung **19**) bei einer experimentellen Ansatzgröße von 1 mmol Substrat. Dies entspricht einer Stoffmenge  $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$  (**19**) von 0.005 mmol oder einer Masse von 1.31 mg. Unter dieser Voraussetzung kann „ $m(Kat)^{Th.}$ “ aus der Einwaage des Trägermaterials „ $m(TM)$ “ und der  $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$  (**19**) Einwaage „ $m(19)$ “ nach Formel 6 berechnet werden:

$$m(Gesamt) = m(TM) + m(19)$$

$$m(Kat)^{Th.} = \left( \frac{m(Gesamt)}{m(19)} \right) \cdot 1,31$$

**Formel 6:** Berechnung der theoretischen Katalysatoreinwaage „ $m(Kat)^{Th.}$ “ für eine Katalysatormenge von 0.5 mol-% der Aktivkomponenten **19** für eine katalytischen Ansatz mit einer Substratmenge von 1 mmol.

Die aufgenommenen Infrarotspektren der Katalysatoren zeigen keine erkennbaren Unterschiede zu dem in Abschnitt 3.1.2.1.3 diskutierten Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**, was in der analogen chemischen Struktur aller Katalysatoren begründet liegt. Die Messdaten der Infrarotspektren sind im digitalen Anhang dieser Arbeit zu finden. Tabelle 33 zeigt eine Auflistung der hergestellten Katalysatoren, sowie der für deren Herstellung eingesetzten **19**-zu-Kieselgel- und DMF-zu-Kieselgel-Verhältnisse. Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** entspricht dabei dem in Abschnitt 3.1.2.1.3 hergestellten und in Tabelle 31 und Tabelle 32 eingesetzten Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>**.

**Tabelle 33:** Auflistung der nach einer Vorschrift von V. Neugum hergestellten **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>** Katalysatoren mit variablem Rutheniumgehalt, deren Bezeichnung, die eingesetzte DMF-Menge, sowie das **19**-zu-**SiO<sub>2</sub>**-Verhältnis.<sup>[92]</sup>

Bezeichnung	DMF : SiO <sub>2</sub> / μL · g <sup>-1</sup>	19 : SiO <sub>2</sub> / mg · g <sup>-1</sup>
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	200	1.6
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-3.2</b>	200	3.2
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-6.4</b>	200	6.4
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-12.8</b>	200	12.8
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6</b>	200	25.6

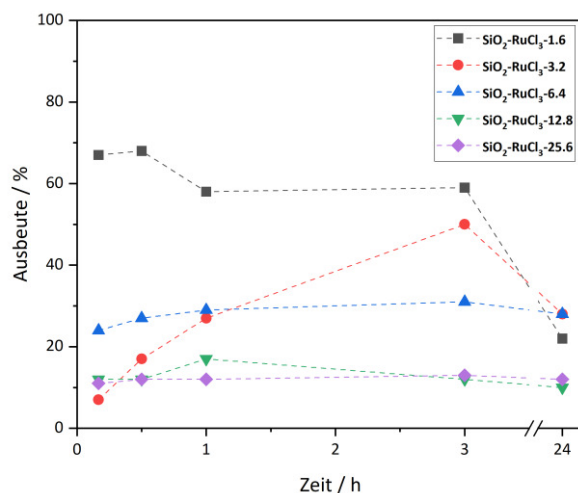
Die synthetisierten Katalysatoren wurden nach erfolgter Charakterisierung in der katalytischen Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) untersucht. Die Reaktionsbedingungen

wurden dabei analog zu den in Tabelle 32 verwendeten Konditionen gewählt, um eine Vergleichbarkeit der resultierenden Ergebnisse zu gewährleisten. Tabelle 34 listet die bei Einsatz der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** – **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** erhaltenen Ausbeuten an Carbonylverbindung **9-b** im erneuten Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN**:

**Tabelle 34:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN**. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Ausbeute / % nach				
	10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	67	68	58	59	22
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-3.2</b>	7	17	27	50	28
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-6.4</b>	24	27	29	31	28
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-12.8</b>	12	12	17	12	10
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6</b>	11	12	12	13	12
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-VN</b>	66	73	70	68	-

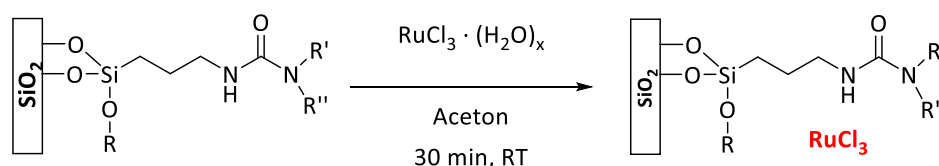
Die erhaltenen Ergebnisse verifizieren einen massiven Einfluss der auf Kieselgel aufgetragenen Rutheniummenge auf die katalytische Aktivität des resultierenden Katalysators. Wie Abbildung 93 graphisch verdeutlicht, kann umso mehr **9-b** erhalten werden, umso weniger RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x (**19**) auf das Kieselgel aufgebracht wird.</sub>



**Abbildung 93:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6**. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Mit Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** können die von V. Neugum erzielten Ergebnisse von ca. 70 % **9-b** reproduziert werden, während bei einer Verdopplung der RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x (**19**) Einwaage</sub>

(Katalysator **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-3.2**) bereits ein Einbruch der Ausbeuten um 18 % beobachtet werden kann. Bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** liegen die maximalen Ausbeuten dann lediglich noch bei 13 %. Um zu überprüfen, ob der beobachtete Einfluss des Rutheniumgehaltes auch die geringen Ausbeuten an **9-b** bei Einsatz der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** – **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** (vgl. Tabelle 31) erklärt, wurden Varianten der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>** mit geringerem Rutheniumgehalt hergestellt. Es wurden diese Katalysatormaterialien für die Variation des Rutheniumgehaltes gewählt, da sie in den vorangegangenen Untersuchungen (vgl. Tabelle 31) die höchsten (**SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>**) bzw. respektive die niedrigsten (**SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>**) Ausbeuten an **9-b** erzeugten und somit ein guter Überblick über das Verhalten der katalytischen Aktivität mit verändertem Rutheniumgehalt erhalten werden sollte. Die Synthese erfolgte dabei analog zur Herstellung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-97-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** durch Rühren der Trägermaterialien in einer Lösung von **19** in Aceton (vgl. Abbildung 94). Das Lösungsmittel-zu-Trägermaterial-Verhältnis wurde nicht verändert, sodass lediglich die gelöste  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) Menge signifikant reduziert ist.



**Abbildung 94:** Synthese der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6**.

Tabelle 34 belegt, dass die beste katalytische Aktivität von **19** auf unfunktionalisiertem Kieselgel bei einem **19**-zu-Kieselgel-Verhältnis von 1.6 mg pro Gramm Trägermaterial erreicht wird. Aus diesem Grund wurde dieses **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis auch für die Herstellung der in Tabelle 35 gelisteten Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** verwendet. Die Tabelle zeigt die nach Trocknung erhaltenen Elementaranalysenwerte der hergestellten Katalysatoren im direkten Vergleich mit den prozentualen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten der Trägermaterialien. Zur besseren Einordnung der Werte werden auch die Analysedaten der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>** noch einmal aufgegriffen.

**Tabelle 35:** Elementaranalysen der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** mit einem **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis (TM) von 1.6 mg pro Gramm im Vergleich mit den in Abschnitt 3.1.2.1.3 hergestellten Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>**, **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>**.

Trägermaterial	C / %	N / %	Katalysator	19 : TM / mg · g <sup>-1</sup>	C / %	N / %
<b>SiO<sub>2</sub>-98<sup>1</sup></b>	8.34	1.74	<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b>	40.6	6.86	1.76
<b>SiO<sub>2</sub>-99<sup>2</sup></b>	12.66	1.46	<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub></b>	34.1	11.85	1.48
<b>SiO<sub>2</sub>-100<sup>3</sup></b>	11.98	1.85	<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b>	43.0	10.53	1.96
<b>SiO<sub>2</sub>-98<sup>1</sup></b>	10.29	1.97	<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	1.6	10.09	1.98
<b>SiO<sub>2</sub>-99<sup>2</sup></b>	13.31	1.60	<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	1.6	13.18	1.57
<b>SiO<sub>2</sub>-100<sup>3</sup></b>	14.16	2.74	<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	1.6	14.16	2.64

<sup>1,2,3</sup> = unterschiedliche Chargen, daher abweichende Elementaranalyse des Trägermaterials (TM).

Die Elementaranalysen von **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** zeigen einen schwächeren Abfall der Kohlenstoffwerte im Vergleich zum eingesetzten Trägermaterial, als dies bei **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>** der Fall ist. Dieses Phänomen kann durch den geringeren Metallanteil begründet werden. Eine Untersuchung des Rutheniumgehaltes ist, wie bereits erläutert, aufgrund des geringen erwarteten Rutheniumanteils von lediglich 0.06 % nicht möglich. Die theoretische Berechnung der Katalysatoreinwaage erfolgte daher erneut nach Formel 6.

Neben der elementaranalytischen Charakterisierung wurden die Katalysatormaterialien auch infrarotspektroskopisch untersucht. Wie schon bei den Katalysatoren mit hohem Rutheniumgehalt konnten auch in den Infrarotspektren von **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** keinen nennenswerten Veränderungen im Vergleich zu den Trägermaterialien beobachtet werden. Die jeweiligen Spektren sind daher dem digitalen Anhang, sowie dem Experimenterteil dieser Arbeit zu entnehmen.

Der Einsatz der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** im direkten Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>** belegt auch für funktionalisierte Trägermaterialien einen signifikanten positiven Einfluss der Reduktion des **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses auf die Effektivität der katalytischen Umsetzung von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**). Trotz einer Temperaturabsenkung auf 60 °C erzeugen die Katalysatoren mit niedriger Metallbeladung zwischen 35 und 44 % mehr Carbonylverbindung **9-b** als die analogen Katalysatoren mit hoher Beladung bei 80 °C. Der Effekt ist dabei mit 44 % am stärksten ausgeprägt bei Verwendung von **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** im Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>**.

**Tabelle 36:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** im Vergleich zum Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** – **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>** als Katalysatoren. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), T wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	T / °C	Ausbeute / % nach				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub></b>	80	7	6	10	8	8
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub></b>	80	19	22	22	22	16
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub></b>	80	19	20	25	20	18
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	60	47	52	54	54	25
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	60	44	57	51	43	33
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	60	29	68	55	57	44

Der in Tabelle 34 und Tabelle 36 beobachtete positive Effekt der Absenkung des Rutheniumgehaltes könnte möglicherweise in der Verteilung der Rutheniumzentren begründet liegen. Werden weniger Metallzentren auf einer gegebenen Materialmenge verteilt, so ist davon auszugehen, dass mehr aktive Einzelzentren entstehen. Die Verteilung der Rutheniumzentren auf der Oberfläche wird dadurch ähnlicher zur Verteilung der Metallzentren in der homogenen Katalyse, bei der die aktiven Zentren über die gesamte Reaktionslösung verteilt sind. Dies könnte einen positiven Effekt auf die katalytische Leistung der resultierenden Katalysatoren besitzen, da im Durchschnitt mehr aktive Zentren für die Oxidationsreaktion zur Verfügung stehen als bei Agglomeration der Aktivkomponenten. Eine weitere mögliche Erklärung für die Verbesserung der Ausbeuten an **9-b** bei Absenkung des Rutheniumgehaltes ist die erhöhte Menge an Trägermaterial und die damit einhergehenden Trocknung der Reaktionslösung. Wie bereits im Rahmen der Einleitung (Abschnitt 1.4) erwähnt, weist Kieselgel ausgesprochen gute Eigenschaften als Trocknungsmittel auf, während die **TMAO** gestützte Oxidation von Alkoholen bekannterweise durch erhöhten Wassergehalt behindert wird.<sup>[77,80,87,88,104,117,122]</sup> Somit könnte die Anwesenheit eines Katalysators mit einem niedrigen **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis die Produktausbeuten durch die Trocknungseigenschaften des Trägermaterials verbessern, indem das während der Reaktion gebildete Wasser sowie Feuchtigkeitsreste in Lösungs- und Oxidationsmittel abgefangen werden. Bei Einsatz von Katalysatoren mit hohem Rutheniumgehalt ist möglicherweise die Trägermaterialmenge unzureichend für einen solchen Trocknungseffekt.

Um den Einfluss des Trägermaterials als Trocknungsmittel zu untersuchen, wurde eine Experimentreihe durchgeführt, bei der der Reaktionslösung ein externes Trocknungsmittel zugesetzt wurde. Als Katalysator wurde **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** als Material mit hohem Rutheniumgehalt und somit geringer Trägermaterialmenge eingesetzt, während unfunktionalisiertes Kieselgel als Trocknungsmittel diente. Die gewählte Kieselgelmenge entsprach dabei ungefähr der Differenz der Katalysatoreinwaagen zwischen **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, sodass die Gesamtmenge aus Katalysator und zusätzlichem Kieselgel ungefähr der Trägermaterialmenge bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** als Katalysator entsprach. **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** erzeugt Ausbeuten an 1-Hexadecanal (**9-b**) von ungefähr 70 % (vgl. Tabelle 34). Liegt die Ausbeutesteigerung bei geringer Rutheniumbeladung im Trocknungseffekt des Trägermaterials begründet, so sollten mit der Kombination aus **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** und zusätzlichem Kieselgel ähnliche Ergebnisse erhalten werden, wie bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** als Katalysator. Ist dies nicht der Fall, so kann der Effekt vermutlich auf die Verteilung der Rutheniumzentren zurückgeführt werden. Eine katalytische Aktivität der verschiedenen Trägermaterialien wurde durch Blindproben ausgeschlossen.

Tabelle 37 fasst die erhaltenen Ausbeuten an **9-b** der **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** katalysierten Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) bei Zusatz von externen Trocknungsmitteln zusammen:

**Tabelle 37:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** unter Zusatz von externen Trocknungsmitteln. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Trocknungsmittel wie angegeben, Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Trocknungsmittel	Ausbeute / % nach	
		30 min	3 h
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6</b>	-	12	13
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6</b>	SiO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	32	20
<b>SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	-	68	59

<sup>1</sup> = Einwaage: 800 mg

Die erhaltenen Ausbeuten an **9-b** legen den Schluss nahe, dass die höhere katalytische Aktivität jener Katalysatoren mit niedriger RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) Beladung unter anderem auf die oben erläuterte Verteilung der Rutheniumzentren auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Ausbeuten bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** können mit einer Kombination aus **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** und Kieselgel nicht erreicht werden. Dennoch hat der Zusatz von Kieselgel einen deutlich erkennbaren Effekt und führt zu einer Ausbeutesteigerung von ca. 20 %. Die beobachtete

Verbesserung der katalytischen Aktivität bei Erniedrigung des **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses liegt also vermutlich in einer Kombination der Trocknungseigenschaften des Trägermaterials und der Verteilung der Rutheniumzentren auf der Oberfläche begründet.

Der Vergleich der in Tabelle 36 und Tabelle 37 gelisteten Werte zeigt allerdings deutlich, dass trotz Anpassung des Rutheniumgehaltes die Ausbeuten bei Einsatz funktionalisierter Trägermaterialien um min. 10 % hinter den Ausbeuten bei Einsatz unfunktionalisierter Trägermaterialien zurückbleiben. Dies könnte durch das bereits bekannte Leaching der Aktivkomponenten von den unfunktionalisierten Trägermaterialien und damit durch einen hohen Anteil homogen in der Lösung verteilten Ruthenium(III)chlorids (**19**) erklärt werden.<sup>[92]</sup> Dennoch erzeugen auch die auf unfunktionalisiertem Kieselgel basierenden Katalysatoren signifikant niedrigere Ausbeuten an **9-b**, als dies bei homogen katalytischer Anwendung von **19** (vgl. Abschnitt 3.1.1.2) der Fall ist. Zusätzlich werden bei Einsatz von Katalysatoren auf funktionalisierten Trägermaterialien teils starke Schwankungen der Ausbeuten bei wiederholter, paralleler Durchführung gleicher Reaktionen beobachtet. Die beobachteten Schwankungen haben alle gemeinsam, dass die detektierten Ausbeuten an **9-b** umso höher sind, umso später das betreffende Reaktionsgefäß im Zuge der Experimentvorbereitung mit Katalysator befüllt wird und je weniger Zeit zwischen Katalysatoreinwaage und Verschluss des Reaktionsgefäßes vergeht. Da sowohl die Trägermaterialien als auch die eingesetzte Aktivkomponente  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) nachweislich luftstabil sind, kann eine Zersetzung des Katalysators als Ursache für die Schwankungen ausgeschlossen werden. Kombiniert man die Beobachtungen allerdings mit dem in Tabelle 37 belegten Trocknungseffekt des Trägermaterials und den allgemein bekannten hygroskopischen Eigenschaften von Kieselgel, so könnten die Ausbeuteschwankungen möglicherweise durch einen veränderlichen Wassergehalt des Trägermaterials ausgelöst werden.<sup>[104]</sup> Das getrocknete und unter Stickstoffatmosphäre gelagerte Katalysatormaterial wird bei der Experimentvorbereitung der wasserhaltigen Umgebungsluft ausgesetzt und könnte in der Zeit, die während der Vorbereitungen vergeht, unbekannte Mengen Wasser aufnehmen. Das angelagerte Wasser würde sich, wie bereits von Griffith und Ley beschrieben, negativ auf die Effektivität der katalytischen Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) auswirken.<sup>[77,80]</sup>

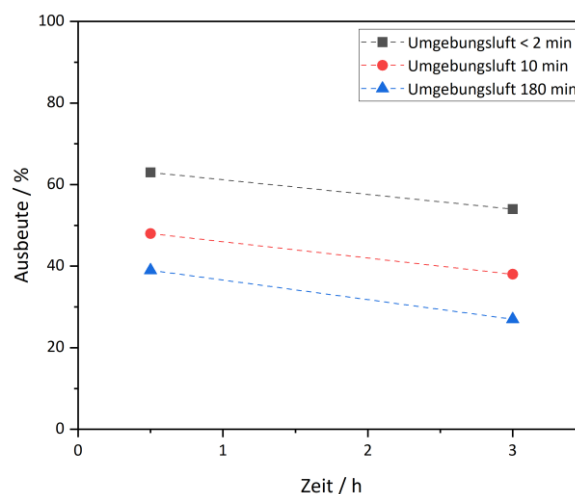
Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde ein Experiment mit Katalysator **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** durchgeführt, bei dem die Zeit, welche der Katalysator unter Einfluss von Umgebungsluft



verbringt, variiert wurde. In zwei Experimenten wurde zunächst der Katalysator in das Reaktionsgefäß eingewogen und anschließend für 10 bzw. 180 min offen an der Umgebungsluft ruhen gelassen, ehe das Oxidationsmittel **TMAO** eingewogen und das Gefäß verschlossen und unter Inertgasatmosphäre gesetzt wurde. In einem dritten Experiment wurde nicht, wie in allen vorangegangenen Experimenten, das Oxidationsmittel als letzte Komponente unmittelbar vor Verschluss des Reaktionsgefäßes eingewogen, sondern der Katalysator. Dies führt dazu, dass der Katalysator nur für einen sehr kurzen Zeitraum (< 2 min) der Umgebungsluft ausgesetzt ist. Die erhaltenen Ergebnisse der Experimentreihe sind in Abbildung 95 zusammengefasst und bestätigen eindeutig die Korrelation zwischen dem Zeitraum, den der Katalysator der Umgebungsluft ausgesetzt ist, und den erreichbaren Ausbeuten an **9-b**.

Zeit <sup>1</sup> / min	Ausbeute / % nach	
	30 min	3 h
< 2	63	54
10	48	38
180	39	27

<sup>1</sup> = Zeit zwischen Katalysatoreinwaage und Verschluss des Reaktionsgefäßes



**Abbildung 95:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) mit Katalysator **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und variabler Zeit zwischen Katalysatoreinwaage und Verschluss des Reaktionsgefäßes. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6, 0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Je kürzer die Zeit, die das Katalysatormaterial der Umgebungsluft ausgesetzt ist, desto höher sind die erreichten Ausbeuten an **9-b**. Durch Einwaage des Katalysators unmittelbar vor Verschluss des Reaktionsgefäßes können Ausbeuten von 63 % an **9-b** erreicht werden. Diese

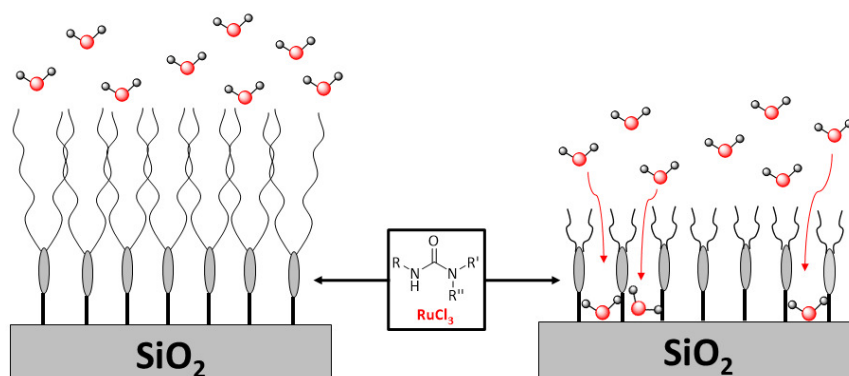
liegen damit um ca. 10 % höher als bei dem bis zu diesem Punkt üblichen Verfahren, bei dem zuerst der Katalysator in alle Gefäße eingewogen wurde, ehe das Oxidationsmittel zugefügt und die Gefäße verschlossen wurden (vgl. Tabelle 36, Eintrag **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6**). Die Bestätigung, dass der beobachtete Effekt in der Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft begründet liegt, wurde durch die in Tabelle 38 gelisteten Untersuchungen erbracht. Dabei wurden ca. 200 mg der getrockneten Katalysatormaterialien **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** der Umgebungsluft ausgesetzt und die Gewichtsveränderung der Proben über einen Zeitraum 2.5 h beobachtet. Bei Aufnahme von Wasser aus der Luft sollte eine Gewichtszunahme des Materials zu beobachten sein, die auf die Adsorption von Wasser auf der Oberfläche des Trägermaterials zurückzuführen ist. Eine solche Gewichtszunahme ist bei allen untersuchten Proben zu beobachten und belegt somit eindeutig die Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft.

**Tabelle 38:** Prozentuale Massenveränderung einer Probe (ca. 200 mg) der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** an Umgebungsluft.

Katalysator	Massezunahme / % nach							
	5 min	10 min	30 min	45 min	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.29	0.43	0.76	1.00	1.29	1.51	1.62	1.76
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.25	0.36	0.62	0.79	1.04	1.18	1.37	1.51
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.24	0.37	0.61	0.82	1.01	1.24	1.41	1.54

Durch die Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft könnten die beobachteten Schwankungen der Ausbeuten bei Verwendung von funktionalisierten Katalysatoren begründet werden. Das Phänomen liefert zeitgleich auch eine Erklärung für die, im Vergleich zur homogenen Katalyse (vgl. Abschnitt 3.1.12), niedrigeren Produktausbeuten in Form von zusätzlichem Wasser, welches durch das Trägermaterial in das Reaktionssystem eingebracht wird und die Reaktion, wie von Griffith, Ley und Weingart beschrieben, mutmaßlich negativ beeinflusst.<sup>[77,80,87,88]</sup> Bei Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-1.6** – **SiO<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>-25.6** (vgl. Tabelle 33) wurden keine schwankenden Ausbeuten beobachtet, was allerdings durch den Umstand zu erklären ist, dass diese Katalysatoren aufgrund des DMF Gehaltes nicht getrocknet werden können und folglich auch nicht unter Inertgasatmosphäre gelagert werden. Entsprechend tritt hier keine Aufnahme von Wasser mehr auf, da die Materialien bereits der Umgebungsluft ausgesetzt sind, wodurch der Zeitraum zwischen Katalysatoreinwaage und Verschluss des Reaktionsgefäßes keine Rolle spielt.

Wird an dieser Stelle noch einmal auf die erste Anwendung der in Abschnitt 3.1.2.1.3 hergestellten Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>** – **SiO<sub>2</sub>-101-RuCl<sub>3</sub>** in Tabelle 31 zurückgegriffen, so kann die Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft auch eine Begründung dafür liefern, weshalb die Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>** von allen untersuchten Materialien die besten Ausbeuten an Carbonylverbindung **9-b** generieren: Die langen Octylketten auf der Oberfläche dieser Materialien besitzen einen hydrophoben Effekt, der die Adsorption von Wasser auf der Oberfläche zu behindern scheint (vgl. Tabelle 38 und Abbildung 96). Durch den reduzierten Wassergehalt kann dann die katalytische Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) an den immobilisierten Rutheniumzentren ungestörter ablaufen, was zu insgesamt höheren Produktausbeuten führt als bei vergleichbaren Katalysatoren mit weniger hydrophoben Alkylresten, die mutmaßlich mehr Wasser aus der Umgebungsluft aufnehmen können.



**Abbildung 96:** Schematische Darstellung der Adsorption von Wassermolekülen auf harnstofffunktionalisierten Silikaoberflächen mit stark hydrophoben (links) und weniger stark hydrophoben (rechts) Substituenten.

Anhand der in diesem Kapitel durchgeführten Experimente - insbesondere anhand der Untersuchungen des Einflusses von Umgebungsluft auf getrocknete Katalysatoren (vgl. Abbildung 95) - ist davon auszugehen, dass das adsorbierte Wasser die katalytische Oxidation von Alkoholen signifikant negativ beeinflusst. Dies liegt sicherlich vor allem in der großen prozentualen Menge an aufgenommenem Wasser begründet. Für die Durchführung einer katalytischen Oxidation (1 mmol Substrat, 0.5 mol-% Katalysator) wird für sämtliche Katalysatoren mit einem **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 1.6 eine Katalysatoreinwaage von 820 mg benötigt. Eine Massenzunahme von 0.25 % - wie sie für alle in Tabelle 38 gelisteten Materialien bereits innerhalb von 5 min auftritt - entspricht für diese Menge der Aufnahme von 2.30 mg oder 0.127 mmol Wasser. Dies bedeutet, dass innerhalb von fünf Minuten 12.7 % der Substratmenge an zusätzlichem Wasser in das System eingebracht

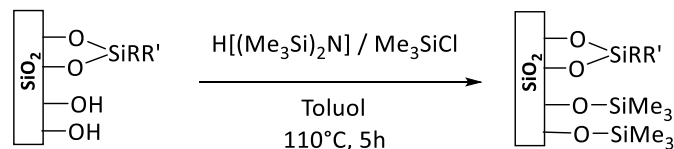
werden. Aufgrund der bekannten negativen Auswirkungen von Wasser auf die Effektivität der katalytischen Oxidation von Alkoholen sollten im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften der hergestellten Trägermaterialien so modifiziert werden, dass die Menge an adsorbiertem Wasser minimiert wird.

### 3.1.2.3 Modifikation silikabasierter Trägermaterialien

Im vorangegangenen Abschnitt wurde neben der Anwendung der in Abschnitt 3.1.2.1.3 hergestellten Katalysatoren und der Anpassung des Rutheniumgehaltes zur Verbesserung der Produktausbeuten bei der katalytischen Alkoholorxidation auch die Hydrophilie der eingesetzten Trägermaterialien diskutiert. Tabelle 38 vermittelt einen Eindruck dieser schwerfassbaren Größe in Form einer Dokumentation der Massenzunahme getrockneter Katalysatorproben unter Einfluss von Umgebungsluft. Die beobachteten Massenzunahmen im Bereich von 0.36 – 0.43 % innerhalb von zehn Minuten können vermutlich auf die Adsorption von Wasser auf der Silikaoberfläche zurückgeführt werden. Aufgrund der, für die katalytische Aktivität notwendigen, Reduktion der **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisse und der dadurch sehr großen Katalysatoreinwaage entsteht ein signifikanter Wassereintrag durch Adsorption von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft während der Reaktionsvorbereitung. Bereits Griffith und Ley setzten ihren Reaktionen Molekularsieb zu, um das während der Reaktion entstehende Wasser abzufangen und auch P. Weingart stellte einen deutlichen Einbruch der katalytischen Aktivität der von ihm verwendeten Katalysatoren fest, wenn der Wassergehalt des Systems durch Reaktionswasser oder durch Einsatz von TMAO · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (**44**) erhöht wurde.<sup>[77,80,87,88]</sup> Es ist daher davon auszugehen, dass die Aufnahme von Wasser durch die Katalysatormaterialien die Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) deutlich erschwert und die Ausbeuten bei Einsatz der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** aus diesem Grund signifikant niedriger liegen als bei Einsatz von freiem RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) in der homogenen Katalyse. Eine strukturelle Modifikation der Trägermaterialien, welche zu einer hydrophoberen Oberflächenstruktur führt, könnte dafür sorgen, dass die Katalysatoren weniger Wasser aufnehmen, wodurch die katalytische Aktivität mutmaßlich deutlich verbessert werden sollte.

Eine Möglichkeit, die Hydrophobizität von Kieselgelderivaten zu erhöhen, könnte in der Desaktivierung der Silanolgruppen auf der Materialoberfläche liegen. Diese sind durch die

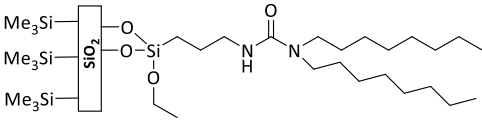
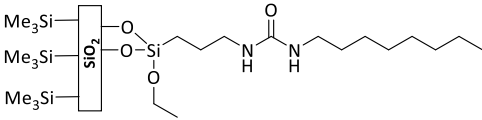
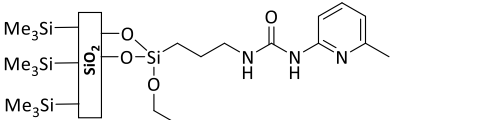
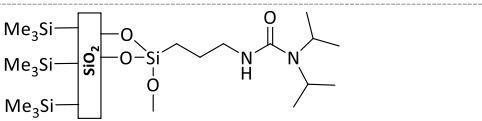
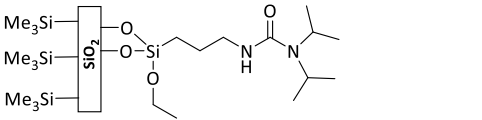
Ausbildung von Wasserstoffbrücken maßgeblich an der Adsorption von Wasser auf Silikaoberflächen beteiligt.<sup>[10,104,114]</sup> Ein Austausch der Silanolgruppen auf der Trägermaterialoberfläche gegen hydrophobere Einheiten, welche nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken fähig sind, sollte die Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft reduzieren und somit den Gesamtwassergehalt bei Oxidationsreaktionen unter Verwendung heterogener Katalysatoren minimieren. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Desaktivierung der Silanolgruppen durch Austausch der Hydroxygruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten nach der in Abbildung 97 gezeigten Methode durch Rühren des jeweiligen Trägermaterials mit Hexamethyldisilazan (**116**) oder Trimethylchlorsilan (**117**) in siedendem Toluol für einen Zeitraum von 5 h:



**Abbildung 97:** Desaktivierung von Silanolgruppen durch Austausch der Hydroxygruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten unter Verwendung von Hexamethyldisilazan (**116**) bzw. Trimethylchlorsilan (**117**).

Für die Desaktivierung von Hydroxygruppen auf der Oberfläche von Katalysatorträgern wurden die Materialien **SiO<sub>2</sub>-98** – **SiO<sub>2</sub>-100**, sowie **SiO<sub>2</sub>-102** und aus Verfügbarkeitsgründen **SiO<sub>2</sub>-104** ausgewählt. Die Desaktivierung der Silanolgruppen für die Materialien **SiO<sub>2</sub>-99**, **SiO<sub>2</sub>-100**, **SiO<sub>2</sub>-102** und **SiO<sub>2</sub>-104** erfolgte dabei durch Einsatz von Hexamethyldisilazan (**116**), während die Silanolgruppen von **SiO<sub>2</sub>-98** mit Trimethylchlorsilan (**117**) desaktiviert wurden. Der Einsatz von Trimethylchlorsilan (**117**) als Desaktivierungsreagenz erfolgte nur exemplarisch am Beispiel von **SiO<sub>2</sub>-98**, da **117** bei Raumtemperatur einen um Faktor 10 höheren Dampfdruck aufweist als Hexamethyldisilazan (**116**) und somit ein höheres Gesundheitsrisiko darstellt.<sup>[182]</sup> Da die genaue Anzahl der Silanolgruppen auf der Materialoberfläche mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht bestimmt werden kann, wurde ein starker Überschuss von 10 mmol **116** bzw. 20 mmol **117** pro Gramm funktionalisiertem Kieselgel eingesetzt, um eine Desaktivierung möglichst vieler Hydroxyeinheiten zu gewährleisten. Tabelle 39 zeigt eine Übersicht der erhaltenen desaktivierten Trägermaterialien und der eingesetzten Desaktivierungsreagentien (DR).

**Tabelle 39:** Übersicht der durch Desaktivierung der Silanolgruppen erhaltenen Trägermaterialien.

Edukte	DR <sup>1</sup>	Produkt	Struktur
SiO <sub>2</sub> -99	116	SiO <sub>2</sub> -99-{OH-116}	
SiO <sub>2</sub> -100	116	SiO <sub>2</sub> -100-{OH-116}	
SiO <sub>2</sub> -102	116	SiO <sub>2</sub> -102-{OH-116}	
SiO <sub>2</sub> -104	116	SiO <sub>2</sub> -104-{OH-116}	
SiO <sub>2</sub> -98	117	SiO <sub>2</sub> -98-{OH-117}	

<sup>1</sup> = eingesetztes Desaktivierungsreagenz

Die hergestellten Trägermaterialien wurden nach Ablauf der Reaktionszeit (vgl. Abbildung 97) mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen, um eventuelle Reste der Desaktivierungsreagentien zu entfernen. Nach erfolgter Trocknung bei 120 °C wurden die Materialien mittels Elementaranalyse und CP-MAS-NMR-Spektroskopie eingehend auf den Einbau von Trimethylsilyloxyeinheiten untersucht, ehe die Materialien mit RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) beladen wurden. Die erhaltenen Elementaranalysen von **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}** und **SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}** sind in Tabelle 40 im direkten Vergleich zu den eingesetzten Grundmaterialien zusammengefasst:

**Tabelle 40:** Elementaranalysen und C:N-Verhältnisse der Trägermaterialien mit desaktivierten Silanolgruppen (rechts) im Vergleich mit den Elementaranalysen, Beladungen und C:N-Verhältnissen der eingesetzten Grundmaterialien (links).

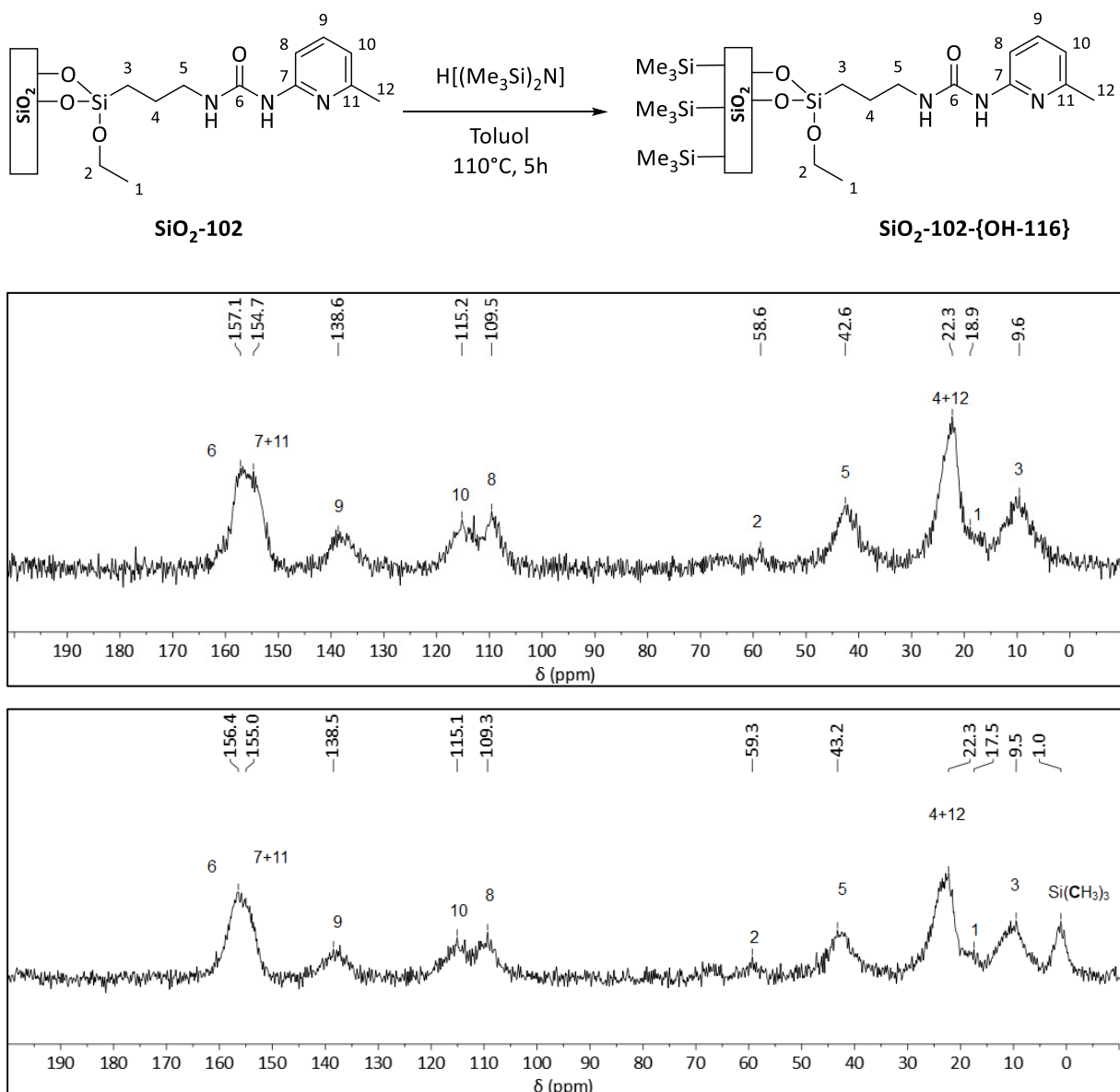
Edukt	Beladung / mmol · g <sup>-1</sup>	C / %	N / %	C:N	Produkt	C / %	N / %	C:N
SiO <sub>2</sub> -99	0.57	13.31	1.60	9.70	SiO <sub>2</sub> -99-{OH-116}	13.93	1.52	10.69
SiO <sub>2</sub> -100	0.94	14.16	2.74	6.03	SiO <sub>2</sub> -100-{OH-116}	15.09	2.68	6.57
SiO <sub>2</sub> -102	0.85	10.74	3.59	3.49	SiO <sub>2</sub> -102-{OH-116}	11.58	3.52	3.84
SiO <sub>2</sub> -104	0.85	9.35	2.40	4.54	SiO <sub>2</sub> -104-{OH-116}	9.58	2.43	4.60
SiO <sub>2</sub> -98	0.70	10.29	1.97	6.09	SiO <sub>2</sub> -98-{OH-117}	9.45	1.86	5.92

Für alle mit Hexamethyldisilazan (**116**) umgesetzten Materialien kann ein Anstieg des Kohlenstoffwertes und des C:N-Verhältnisses beobachtet werden, was auf den erfolgreichen Einbau von Trimethylsilyloxyeinheiten hindeutet. Die Effekte fallen dabei allerdings unterschiedlich stark aus: Der größte Anstieg des C:N-Verhältnisses ist bei **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}** zu beobachten und der niedrigste bei **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}**. Diese Beobachtung könnte auf die sterische Situation auf der Silikaoberfläche zurückzuführen sein. **SiO<sub>2</sub>-100**, **SiO<sub>2</sub>-102** und **SiO<sub>2</sub>-104** weisen ähnliche Beladungen mit funktionellen Gruppen auf. Allerdings ist der sterische Anspruch einer beweglichen, der Oberfläche abgewandten Octylkette auf **SiO<sub>2</sub>-100** geringer als der eines substituierten Pyridinringes auf **SiO<sub>2</sub>-102**. Folglich ist davon auszugehen, dass die sterische Situation auf der Oberfläche von **SiO<sub>2</sub>-100** die Platzierung von mehr Trimethylsilyloxyeinheiten erlaubt als auf der Oberfläche von **SiO<sub>2</sub>-102**. Der sterische Anspruch eines Dialkylsubstituenten an der zentralen Harnstoffeinheit sollte jenen eines Monoalkylsubstituenten noch einmal übersteigen, wodurch der geringe Anstieg des C:N-Verhältnisses für **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}** begründet werden kann. Der beobachtete starke Anstieg des C:N-Verhältnisses im Fall des dioctylsubstituierten Materials **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}** kann wiederum vermutlich durch die geringe Beladung von **SiO<sub>2</sub>-99** und damit durch die großflächige Verteilung der funktionellen Gruppen auf diesem Material erklärt werden.

Im Fall der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan (**117**) wird ein Absinken des Kohlenstoff- und Stickstoffwertes, sowie des C:N-Verhältnisses beobachtet. Dies könnte möglicherweise durch eine parallel stattfindende Abspaltung der Ethoxyeinheiten an organischen Funktionalitäten von **SiO<sub>2</sub>-98** begründet werden. Während der Umsetzung von Silanolgruppen mit **117** entsteht Chlorwasserstoff – dieser wiederum begünstigt mutmaßlich die Hydrolyse der noch im Startmaterial vorhandenen Ethoxygruppen. Somit würde der Kohlenstoffwert durch den Einbau von Trimethylsilyloxygruppen angehoben und zeitgleich durch die Abspaltung der Ethoxygruppen abgesenkt werden, was je nach Verhältnis zwischen Einbau und Abspaltung zu den in Tabelle 40 gelisteten Elementaranalysenwerten führen könnte.

Die Aufnahme von <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren belegt für alle hergestellten Materialien den erfolgreichen Einbau von Trimethylsilyloxyeinheiten durch das Auftreten eines zusätzlichen Signals im Bereich chemischer Verschiebungen zwischen 2.4 und 0.3 ppm, welches den Kohlenstoffatomen der drei Methylgruppen (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) zugeordnet werden kann.<sup>[183]</sup> Abbildung 98 zeigt exemplarisch den Vergleich der <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-102** und

**SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}** und verifiziert neben dem Einbau der Trimethylsilyloxyeinheiten (Signal bei 1.0 ppm) auch die strukturelle Integrität der Harnstoffeinheit und des angebondenen Pyridinsubstituenten. Die Spektren von **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}** und **SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}** unterscheiden sich ebenfalls nur durch das Auftreten des Signals der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Einheit von den Spektren der eingesetzten Ausgangsmaterialien (vgl. Abschnitt 3.1.2.1.1) und sind daher dem Experimentalteil dieser Arbeit (Abschnitt 5.3.2.2) zu entnehmen.

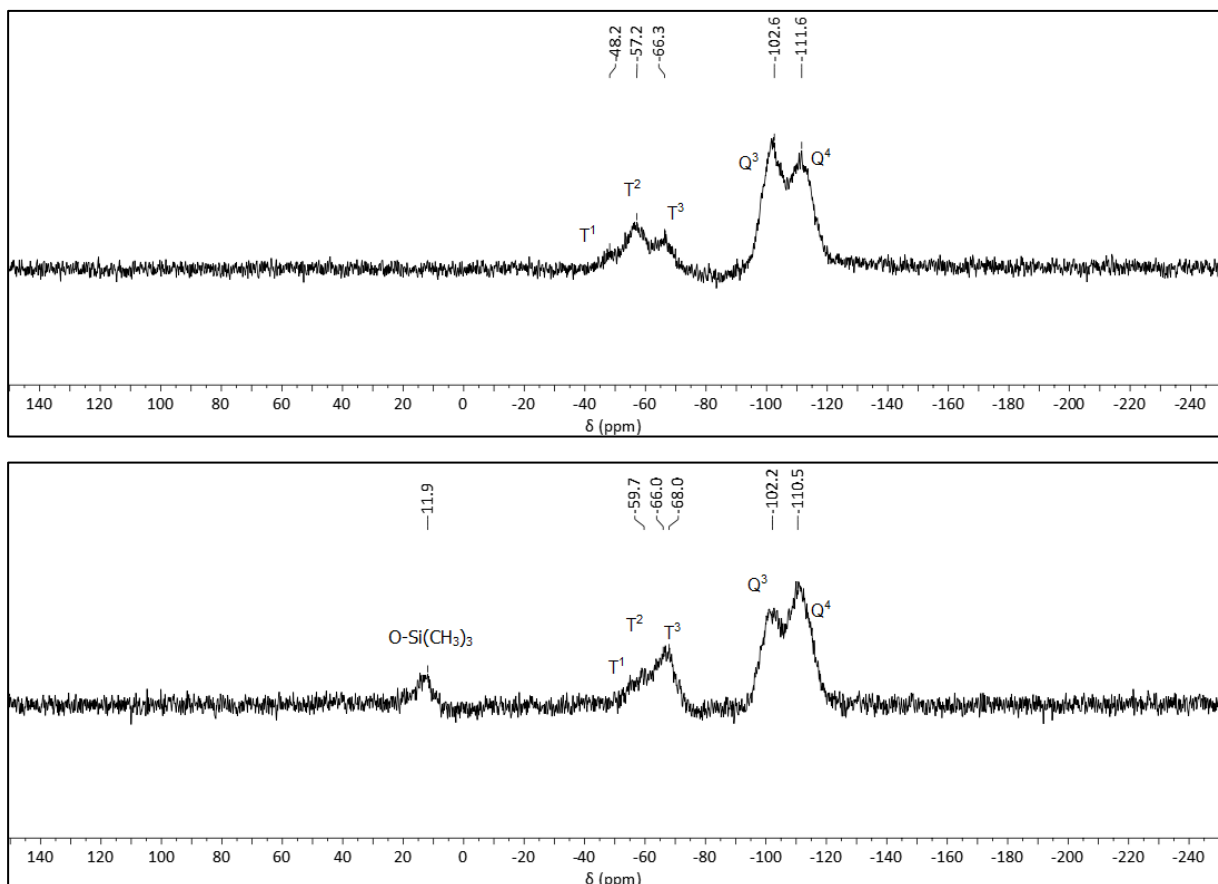


**Abbildung 98:** Vergleich der <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-102** (oben) und **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}** (oben).

Auch der Vergleich der <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-102** und **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}** (vgl. Abbildung 99) zeigt neben den Signalen der T<sup>1</sup>-, T<sup>2</sup>-, T<sup>3</sup>-, Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Gruppen ein weiteres Signal bei einer chemischen Verschiebung von 11.9 ppm. Glason, Bild, Jancke und Lippmaa



berichten in ihren Veröffentlichungen von chemischen Verschiebungen der sogenannten M-Gruppe ( $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) zwischen +6 und +12 ppm abhängig von der chemischen Umgebung der M-Gruppen.<sup>[184]</sup> Auf dieser Grundlage kann das Signal bei 11.9 ppm den neu eingeführten Trimethylsilyloxygruppen zugeordnet werden, womit auch das  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum den erfolgreichen Austausch von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von **SiO<sub>2</sub>-102** gegen Trimethylsilyloxyeinheiten belegt. Die  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}** (vgl. Experimentalteil Abschnitt 5.3.2.2) zeigen ebenfalls ein Signal bei chemischen Verschiebungen von 13.3 bzw. 11.6 ppm, welches den neu eingeführten Trimethylsilyleinheiten zugeordnet werden kann. Zeitgleich nimmt in allen untersuchten Fällen die Signalintensität der Q<sup>3</sup>-Gruppen durch Umsetzung mit Hexamethyldisilazan (**116**) im Vergleich zur Intensität der Q<sup>4</sup>-Gruppen deutlich ab, wodurch eine Verminderung der im Material vorhanden Silanolgruppen belegt wird.

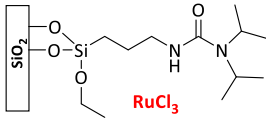
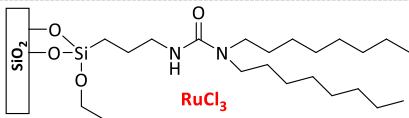
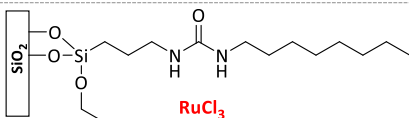
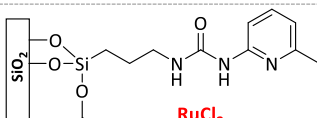
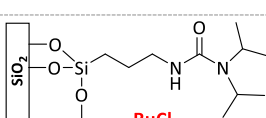
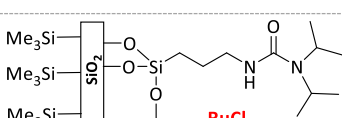
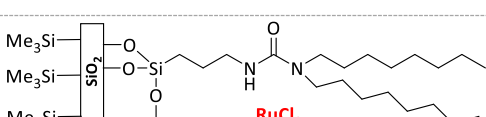


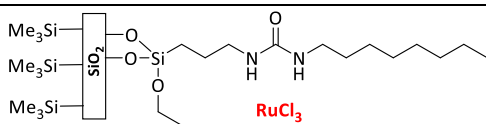
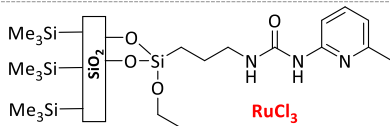
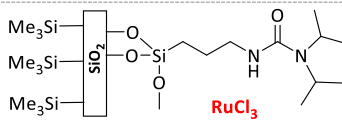
**Abbildung 99:** Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **SiO<sub>2</sub>-102** (oben) und **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}** (oben).

Nachdem die erfolgreiche Substitution von Oberflächenhydroxygruppen durch Trimethylsilyloxyeinheiten für die Materialien **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}**, **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}** und **SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}** sowohl durch

Elementaranalysen als auch durch NMR-Spektren belegt werden konnte, wurden die hergestellten Trägermaterialien nach dem in Abschnitt 3.1.2.1.3 beschriebenen Verfahren mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) beladen. Das **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis betrug dabei für alle Katalysatoren 1.6 mg **19** pro Gramm Trägermaterial. Um eine Vergleichbarkeit der späteren katalytischen Untersuchungen zu gewährleisten, wurden zusätzlich noch die nicht desaktivierten Grundmaterialien **SiO<sub>2</sub>-98**, **SiO<sub>2</sub>-99**, **SiO<sub>2</sub>-100**, **SiO<sub>2</sub>-102** und **SiO<sub>2</sub>-104** unter Verwendung des identischen **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) beladen. Für **SiO<sub>2</sub>-98** – **SiO<sub>2</sub>-100** erfolgte dies bereits in Abschnitt 3.1.2.2. Zur besseren Übersicht werden die erhaltenen Analysedaten in diesem Kapitel allerdings noch einmal aufgeführt. Tabelle 41 zeigt eine Übersicht aller hergestellten Katalysatoren mit einem **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 1.6 mg pro Gramm funktionalisiertem Kieselgel:

**Tabelle 41:** Übersicht über die im Rahmen dieses Kapitels hergestellten Katalysatoren, die verwendeten Bezeichnungen, sowie die postulierten Trägermaterialstrukturen.

Trägermaterial	Katalysator	Struktur
<b>SiO<sub>2</sub>-98</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>-99</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>-100</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>-102</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>-104</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	
<b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}</b>	<b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	

Trägermaterial	Katalysator	Struktur
SiO <sub>2</sub> -100-{OH-116}	SiO <sub>2</sub> -100-{OH-116}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	
SiO <sub>2</sub> -102-{OH-116}	SiO <sub>2</sub> -102-{OH-116}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	
SiO <sub>2</sub> -104-{OH-116}	SiO <sub>2</sub> -104-{OH-116}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	

Alle synthetisierten Katalysatoren wurden mittels Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Bestimmung der Katalysator-einwaage erfolgte aufgrund des geringen Rutheniumgehaltes erneut nach Formel 6 (vgl. Abschnitt 3.1.2.2). Tabelle 42 listet die erhaltenen Elementaranalysenwerte der in Tabelle 41 gezeigten Katalysatoren im Vergleich zu den Kohlenstoff- und Stickstoffwerten der verwendeten Trägermaterialien:

**Tabelle 42:** Elementaranalysen der in Tabelle 41 gelisteten Katalysatoren im Vergleich zu den Elementaranalysen der verwendeten Trägermaterialien.

Trägermaterial	C / %	N / %	Katalysator	C / %	N / %
SiO <sub>2</sub> -98	10.29	1.97	SiO <sub>2</sub> -98-RuCl <sub>3</sub> -1.6	10.09	1.98
SiO <sub>2</sub> -99	13.31	1.60	SiO <sub>2</sub> -99-RuCl <sub>3</sub> -1.6	13.18	1.57
SiO <sub>2</sub> -100	14.16	2.74	SiO <sub>2</sub> -100-RuCl <sub>3</sub> -1.6	14.16	2.64
SiO <sub>2</sub> -102	10.74	3.59	SiO <sub>2</sub> -102-RuCl <sub>3</sub> -1.6	10.00	3.40
SiO <sub>2</sub> -104	9.35	2.40	SiO <sub>2</sub> -104-RuCl <sub>3</sub> -1.6	9.37	2.44
SiO <sub>2</sub> -98-{OH-117}	9.45	1.86	SiO <sub>2</sub> -98-{OH-117}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	9.43	1.87
SiO <sub>2</sub> -99-{OH-116}	13.93	1.52	SiO <sub>2</sub> -99-{OH-116}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	13.94	1.49
SiO <sub>2</sub> -100-{OH-116}	15.09	2.68	SiO <sub>2</sub> -100-{OH-116}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	15.15	2.66
SiO <sub>2</sub> -102-{OH-116}	11.58	3.52	SiO <sub>2</sub> -102-{OH-116}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	11.08	3.45
SiO <sub>2</sub> -104-{OH-116}	9.58	2.43	SiO <sub>2</sub> -104-{OH-116}-RuCl <sub>3</sub> -1.6	9.67	2.43

Die Elementaranalysen zeigen in vielen Fällen, dass das Aufbringen von **19** wie erwartet zu einem leichten Abfall der Kohlenstoffwerte führt, welcher zum einen durch das Aufbringen einer anorganischen Komponente und zum anderen durch eine teilweise Hydrolyse der noch im Material vorhandenen Alkoxygruppen begründet werden kann. Im Fall der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und

**SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** kann ein leichter Anstieg der Kohlenstoffwerte im Vergleich zum Trägermaterial beobachtet werden. Dieser liegt allerdings noch im Rahmen der intrinsischen Ungenauigkeit der Messmethode und ist vermutlich auch durch diese zu begründen. Die Stickstoffwerte der Katalysatoren verbleiben im Vergleich zu den Trägermaterialien auf gleichem Niveau oder sinken leicht ab, was erneut durch eine Kombination aus dem Aufbringen von **19** als anorganischer Komponente und dem Verlust von Alkoxygruppen begründet werden kann.

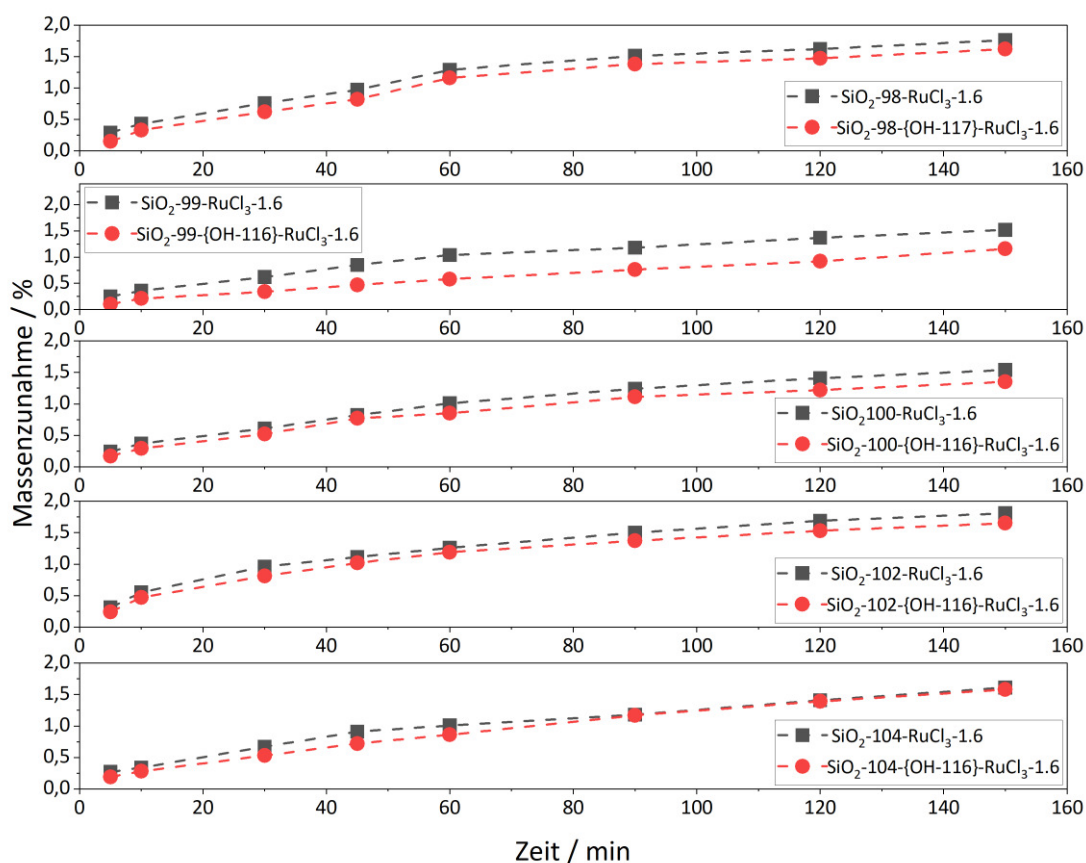
Die aufgenommenen Infrarot- und <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren zeigen außer einer Reduktion der Signalintensität der Alkoxygruppen – welche in der bereits in Abschnitt 3.1.2.1.3 diskutierte Hydrolyse selbiger Gruppen begründet liegt – keine nennenswerten Unterschiede zwischen den hergestellten Katalysatoren und den verwendeten Trägermaterialien. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Diskussion dieser Spektren verzichtet und auf den Experimentalteil dieser Arbeit in Abschnitt 5.3.2.3 verwiesen.

Um den Effekt der Desaktivierung der Silanolgruppen auf der Trägermaterialoberfläche zu untersuchen, wurden erneut Experimente zur Massenzunahme der Katalysatormaterialien unter Einfluss von Umgebungsluft durchgeführt. Hierzu wurden alle Katalysatoren bei 120 °C für mehrere Tage im Vakuum getrocknet, ehe eine Probe von ca. 200 mg entnommen und ihre Gewichtsveränderung unter Einfluss von Raumluft beobachtet wurde.

**Tabelle 43:** Prozentuale Massenveränderung von Proben (ca. 200 mg) der in Tabelle 41 gelisteten Katalysatoren an Umgebungsluft.

Katalysator	Massezunahme / % nach						
	5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.29	0.43	0.76	1.29	1.51	1.62	1.76
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.25	0.36	0.62	1.04	1.18	1.37	1.51
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.24	0.37	0.61	1.01	1.24	1.41	1.54
<b>SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.31	0.55	0.96	1.26	1.50	1.69	1.81
<b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.27	0.34	0.67	1.01	1.18	1.41	1.61
<b>SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.15	0.33	0.62	1.16	1.38	1.47	1.61
<b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.10	0.21	0.34	0.58	0.76	0.92	1.16
<b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.17	0.29	0.52	0.85	1.11	1.22	1.35
<b>SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.24	0.47	0.81	1.19	1.37	1.53	1.65
<b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	0.19	0.28	0.53	0.86	1.17	1.39	1.58

Tabelle 43 fasst die prozentualen Massenzunahmen der in Tabelle 41 gelisteten Katalysatoren über einen Zeitraum von 2,5 h zusammen. Die beobachteten Massenzunahmen belegen eindeutig einen positiven Effekt des Austausches von Oberflächenhydroxygruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten auf die Eigenschaft der Katalysatoren, Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufzunehmen – die Massenzunahmen sind für alle Katalysatoren auf desaktivierten Trägermaterialien geringer als für den nicht desaktivierten Vergleichskatalysator (s. Abbildung 100).



**Abbildung 100:** Prozentuale Massenzunahme von Proben (ca. 200 mg) der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-98-RuCl}_3\text{-1.6}$  -  $\text{SiO}_2\text{-100-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-102-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-104-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-98-(OH-117)-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-99-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-100-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-102-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-104-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$  an Umgebungsluft.

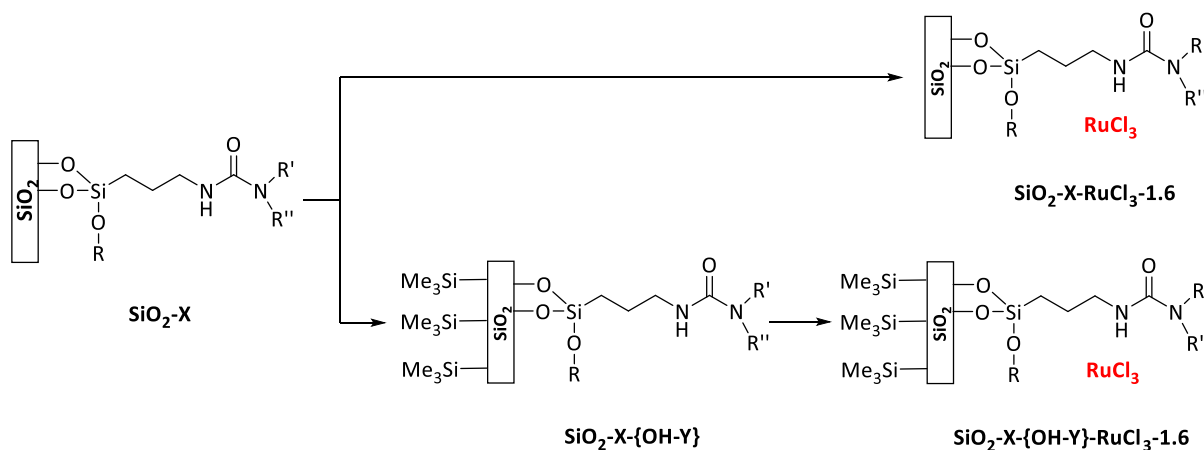
Der stärkste Effekt ist, wie Abbildung 100 verdeutlicht, zwischen  $\text{SiO}_2\text{-99-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-99-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$  zu beobachten. Hier liegt die Gewichtsunterschied nach 2,5 h bei 0,35 %, während sie bei den übrigen Katalysatoren zwischen 0,03 und 0,19 % liegt. Diese Beobachtung korreliert mit dem Umstand, dass die Elementaranalysen der Trägermaterialien in Tabelle 40 durch die große Änderung des C:N-Verhältnisses darauf hindeuten, dass auf Material  $\text{SiO}_2\text{-99}$  verhältnismäßig die meisten Trimethylsilyloxyeinheiten aufgebracht wurden. Somit sollte

**SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}** die hydrophobste Oberfläche der eingesetzten Trägermaterialien besitzen – ein Postulat, welches durch die beobachteten Massenzunahmen gestützt wird. Die geringste Veränderung des C:N-Verhältnisses wurde bei Desaktivierung der Silanolgruppen von **SiO<sub>2</sub>-104** beobachtet, was darauf hindeutet, dass in diesem Fall die geringste Anzahl Trimethylsilyleinheiten auf der Oberfläche aufgebracht wurden. Auch hier korrelieren die Massenzunahmen mit dieser Beobachtung – der Unterschied der Massenzunahme zwischen **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** beträgt nach 2.5 h lediglich 0.03 %. Für die übrigen untersuchten Katalysatoren liegen die beobachteten Unterschiede in der Massenzunahme auf ähnlichem Niveau zwischen 0.15 und 0.19 %. Auch dies korreliert mit der Beobachtung einer moderaten Veränderung des C:N-Verhältnisses bei Desaktivierung der Silanolgruppen (vgl. Tabelle 40).

Trotz der positiven Veränderung der Gewichtszunahmen nehmen auch die Katalysatoren auf desaktivierten Trägermaterialien nach wie vor innerhalb von 10 Minuten zwischen 0.2 und 0.5 % ihrer Masse an Wasser aus der Umgebungsluft auf. Es ist also davon auszugehen, dass eine gründliche Trocknung, sowie eine schnelle Einwaage der eingesetzten Katalysatormaterialien nach wie vor essenziell für eine erfolgreiche **TMAO** gestützte Oxidationskatalyse ist. Da die Trocknung der Katalysatoren bei hohen Temperaturen über 120 °C erfolgen muss, um die Entfernung von adsorbiertem Wasser zu gewährleisten, wurde anhand von **SiO<sub>2</sub> 104 RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (vgl. Abbildung 153 und Abbildung 154 im Anhang Abschnitt 7.2) exemplarisch die thermische Stabilität der hergestellten Katalysatoren mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Dabei konnte für beide Katalysatoren in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 200 °C ein endothermer Massenverlust beobachtet werden, welcher vermutlich auf Wasser zurückzuführen ist.<sup>[114]</sup> Der Masseverlust betrug im Fall von **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6** ca. 4 % und im Fall von **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** ca. 2 %, was erneut den positiven Effekt der Desaktivierung der Silanolgruppen auf den Wassergehalt der Katalysatoren belegt. Zwischen 200 und 400 °C können starke Masseverluste von insgesamt 12 – 14 % beobachtet werden, welche mutmaßlich auf die Zersetzung der funktionellen Gruppen zurückgeführt werden können. Im Bereich über 400 °C werden nur minimale Massenverluste beobachtet, welche vermutlich auf die Umwandlung von Silanolgruppen in Siloxangruppen zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt 1.4).<sup>[10,114,115]</sup>

### 3.1.2.4 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung modifizierter $\text{SiO}_2\text{-X-RuCl}_3$ Katalysatoren

Die katalytischen Untersuchungen in Abschnitt 3.1.2.2 zeigten eindeutig, dass die katalytische Aktivität von auf funktionalisiertem Kieselgel immobilisiertem  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) weit hinter der Aktivität von **19** in der homogenen Katalyse (vgl. Abschnitt 3.1.1.2) zurückbleibt. Dieser Umstand konnte zum einen auf das eingesetzte **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis und zum anderen auf durch das Trägermaterial eingebrachte Feuchtigkeit zurückgeführt werden. Erstere Ursache konnte durch ein Absenken des **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses auf 1.6 mg pro Gramm behoben werden, wodurch die katalytische Aktivität bereits signifikant gesteigert werden konnte (vgl. Tabelle 34 und Tabelle 36). Um die durch das Trägermaterial eingebrachte Wassermenge zu vermindern, erfolgte in Abschnitt 3.1.2.3 eine strukturelle Modifikation der Katalysatorträgermaterialien. Zur Ausbildung einer möglichst hydrophoben Oberfläche wurde ein Teil der Silanolgruppen auf der Materialoberfläche durch Umsatz mit Hexamethyldisilazan (**116**) oder Trimethylchlorsilan (**117**) gegen Trimethylsilyloxyeinheiten ausgetauscht. Zur Untersuchung des Einflusses dieser Modifikation auf die katalytische Aktivität wurden in Abschnitt 3.1.2.3 sowohl aus den modifizierten als auch aus den nicht modifizierten Trägermaterialien Katalysatoren mit einem Rutheniumgehalt von 1.6 mg **19** pro Gramm Trägermaterial hergestellt und charakterisiert (vgl. Tabelle 41).



**Abbildung 101:** Schematische Darstellung der Synthese von heterogenen Katalysatoren mit einem **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 1.6 mg pro Gramm. Als Trägermaterialien fungieren harnstofffunktionalisierte Materialien mit deaktivierten Silanolgruppen ( $\text{SiO}_2\text{-X}\{\text{OH-Y}\}$  Materialien, unten), sowie nicht modifizierte  $\text{SiO}_2\text{-X}$  Materialien (oben).

Die resultierenden Katalysatormaterialien wurden zunächst in der katalytischen Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) eingesetzt, um einen ersten Eindruck über Aktivität von  $\text{SiO}_2\text{-98}\{\text{OH-117}\}\text{-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-99}\{\text{OH-116}\}\text{-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-100}\{\text{OH-116}\}\text{-RuCl}_3\text{-1.6}$

**RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** im Vergleich zu den nicht modifizierten Referenzkatalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6** zu erhalten. Alle für diese Untersuchungen verwendeten Katalysatoren wurden 4 – 5 Tage im Vakuum bei 120 °C getrocknet und die Zeit zwischen Einwaage des Katalysators und Verschluss des Reaktionsgefäßes möglichst gering gehalten, um den Einfluss von Feuchtigkeit in der Umgebungsluft zu minimieren. Die detektierten Ausbeuten an **9-b** bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C, einer Katalysatormenge von 0.5 mol-% und einer Oxidationsmittelmenge von drei Äquivalenten **TMAO** sind in Tabelle 44 aufgezeigt.

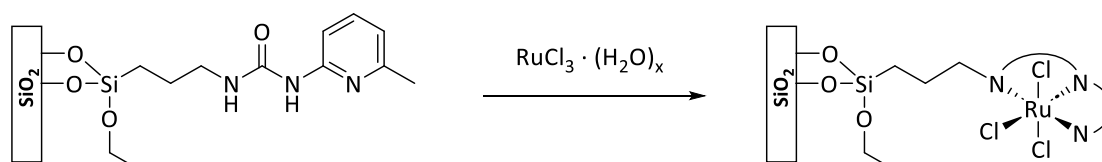
**Tabelle 44:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zu 1-Hexadecanal (**9-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6** im Vergleich zum Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** als Katalysatoren. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Ausbeute / % nach				
	10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-98-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	47	52	54	54	25
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	44	57	51	43	33
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	29	68	55	57	44
<b>SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	1	1	1	1	9
<b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	24	45	31	30	30
<b>SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	30	42	47	22	16
<b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	22	28	41	28	24
<b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	18	26	39	29	30
<b>SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	<1	<1	1	2	9
<b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	18	20	31	28	21

Die Experimente zur katalytischen Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) zeigen, dass mit fast allen untersuchten Katalysatoren Ausbeuten an **9-b** von über 30 % erreicht werden können, wobei die besten Ausbeuten von 68 bzw. 57 % erneut bei Einsatz von Trägermaterialien mit langen Octylketten an der zentralen Harnstofffunktion beobachtet werden. Dies ist vermutlich erneut auf die vergleichsweise hohe Hydrophobizität der langkettigen Alkylreste und die dadurch reduzierte Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft zurückzuführen ist. Der Einsatz der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** - welche auf Harnstoffderivat **102** als funktioneller Gruppe basieren - erzeugt die mit weitem Abstand



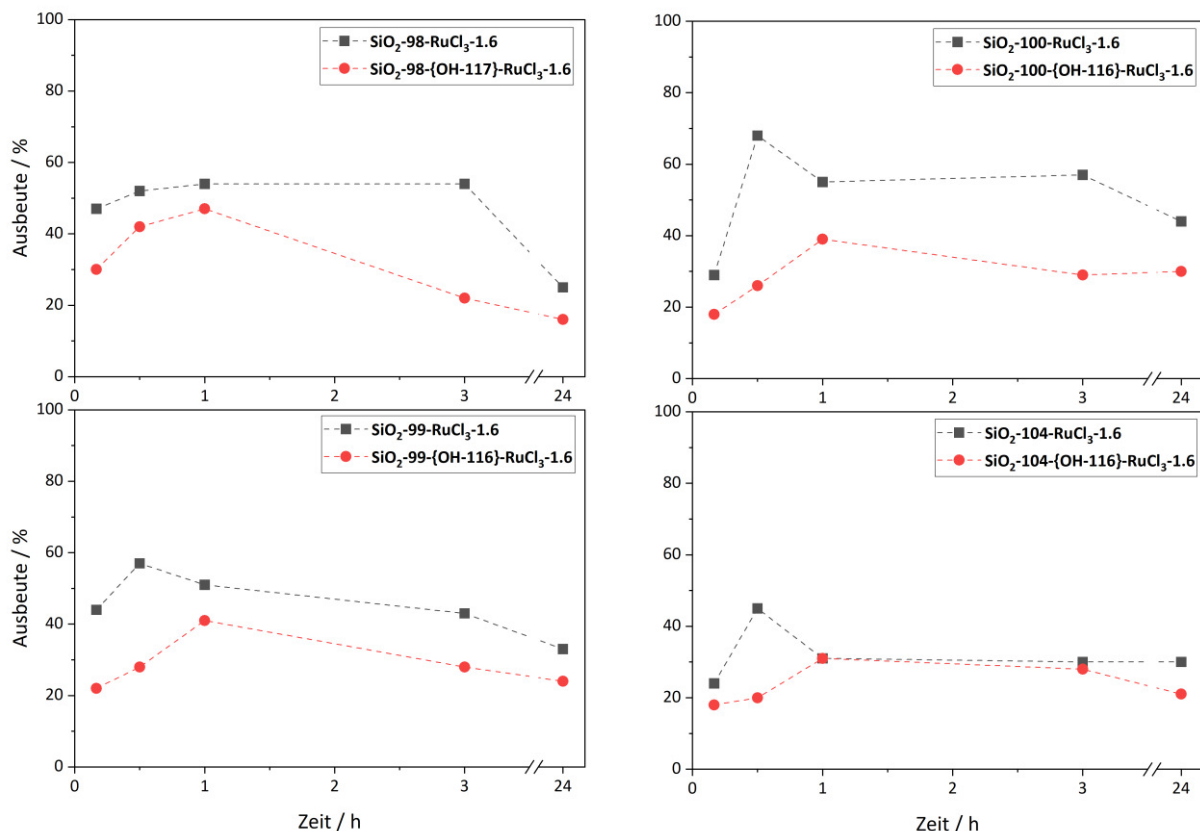
geringsten Produktausbeuten. Bei Verwendung dieser Katalysatoren liegen die Ausbeuten an **9-b** selbst nach 24 h Reaktionszeit unter 10 %. Dies könnte möglicherweise in der Struktur des Harnstoffderivates begründet liegen: Verbindung **102** verfügt über drei potenzielle Stickstoffdonoratome in unmittelbarer Nachbarschaft und ist somit theoretisch dazu in der Lage, ein Metallzentrum als Chelatligand über drei Koordinationsstellen zu koordinieren (vgl. Abbildung 102). In Kombination mit den drei Chloridoliganden von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) würde das Ruthenium(III)zentrum koordinativ abgesättigt werden, was zu einem signifikanten Einbruch der katalytischen Aktivität aufgrund eines Mangels an freien Koordinationsstellen führen könnte, wodurch die geringen Ausbeuten an **9-b** erklärt werden könnten. Versuche, dieses Postulat durch Umsatz von **102** mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und anschließender Kristallisation des resultierenden Produktes zu bestätigen, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Erfolg geführt werden, da weder in der Kälte noch durch Eindiffusion unpolarer Lösungsmittel Kristalle erhalten werden konnten. Dennoch unterscheidet sich Material **SiO<sub>2</sub>-102** nur durch den Substituenten an der Harnstofffunktion von **SiO<sub>2</sub>-98 – SiO<sub>2</sub>-100**, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass der Einbruch der katalytischen Aktivität bei Verwendung von **SiO<sub>2</sub>-102** als Trägermaterial an der Koordinationsfähigkeit dieses Substituenten liegen muss.



**Abbildung 102:** Schematische Darstellung einer möglichen Koordination eines Ruthenium(III)zentrums durch die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Material **SiO<sub>2</sub>-102**.

Die in Tabelle 44 gelisteten Ausbeuten an **9-b** der verbleibenden Katalysatormaterialien zeigen entgegen den Erwartungen den Trend, dass die erhaltenen Ausbeuten an Carbonylverbindung **9-b** bei Verwendung von Katalysatoren auf desaktivierten Trägermaterialien geringer ausfallen, als dies bei Einsatz der ursprünglichen Trägermaterialien der Fall ist. Diese Beobachtung wird durch die graphische Darstellung der Daten in Abbildung 103 noch einmal verdeutlicht. Während mit den nicht modifizierten Trägermaterialien Spitzenausbeuten zwischen 45 und 68 % erreicht werden können, so liegen die maximal detektierten Ausbeuten bei Einsatz der desaktivierten Trägermaterialien lediglich zwischen 31 und 47 %. Da die Untersuchungen zur Gewichtsveränderung der Katalysatoren an Umgebungsluft in Tabelle 43

eindeutig eine Reduktion der Wasseraufnahme durch Desaktivierung der Oberflächensilanolgruppen belegt, können die verminderten Ausbeuten nicht im Wassergehalt der Materialien begründet liegen. Auch eine unterschiedlich stark ausgeprägte Trocknung der Katalysatormaterialien konnte durch exaktes Monitoring der Trocknungszeiten sowie der Temperatur- und Vakuumwerte ausgeschlossen werden. Möglicherweise könnten der Abfall der Ausbeuten durch Veränderungen des pH-Wertes der Reaktionslösung begründet werden. Im Zuge des Austausches von Silanolgruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten entsteht bei Nutzung von Hexamethyldisilazan (**116**) als Desaktivierungsreagenz Ammoniak und bei Verwendung von Trimethylchlorsilan (**117**) Chlorwasserstoff. Da für die entstehenden Trägermaterialien aufgrund des negativen Einflusses von Wasser keine wässrige Aufarbeitung erfolgen kann, könnten Reste der Base bzw. der Säure auf dem Trägermaterial verbleiben und somit die katalytischen Eigenschaften der auf diesen Materialien basierenden Katalysatoren verfälschen.



**Abbildung 103:** Katalytische Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**). Vergleich der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-98-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-98-OH-117-RuCl}_3\text{-1.6}$  (oben links),  $\text{SiO}_2\text{-99-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-99-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$  (unten links),  $\text{SiO}_2\text{-100-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-100-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$  (oben rechts), sowie  $\text{SiO}_2\text{-104-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-104-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$  (unten rechts). **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

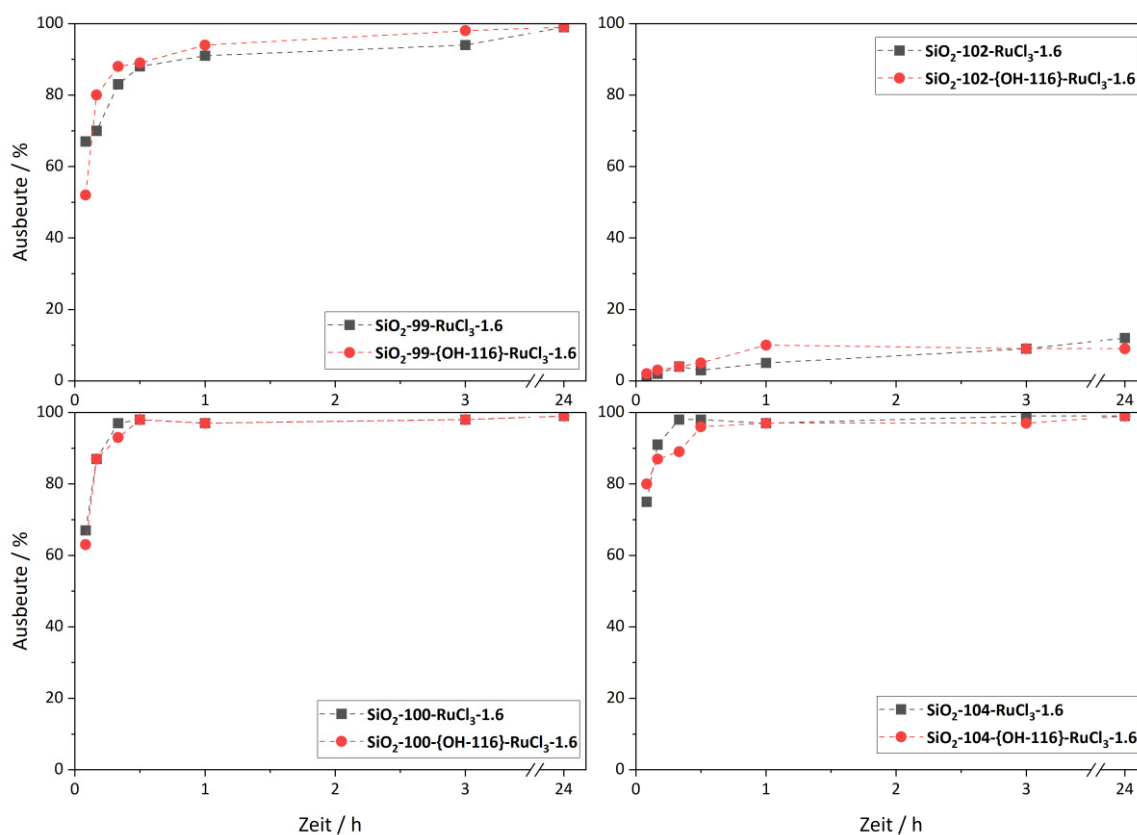
Zusätzlich zur Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) wurden die in Tabelle 41 gelisteten Katalysatoren – mit Ausnahme von  $\text{SiO}_2\text{-98-RuCl}_3$  und  $\text{SiO}_2\text{-98-OH-117-RuCl}_3\text{-1.6}$  - auch im Hinblick auf die Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) untersucht. Die Reaktionsbedingungen für diese Untersuchungen wurden dabei identisch zur Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**, vgl. Tabelle 44) gewählt.

**Tabelle 45:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) unter Verwendung der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-99-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-100-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-102-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-104-RuCl}_3\text{-1.6}$  im Vergleich zum Einsatz von  $\text{SiO}_2\text{-99-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-100-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-102-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-104-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$  als Katalysatoren. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Katalysator	Ausbeute / % nach						
	5 min	10 min	20 min	30 min	1 h	3 h	24 h
$\text{SiO}_2\text{-99-RuCl}_3\text{-1.6}$	67	70	83	88	91	94	98
$\text{SiO}_2\text{-100-RuCl}_3\text{-1.6}$	67	87	97	98	97	98	>99
$\text{SiO}_2\text{-102-RuCl}_3\text{-1.6}$	1	2	4	3	5	9	12
$\text{SiO}_2\text{-104-RuCl}_3\text{-1.6}$	75	91	98	98	97	99	>99
$\text{SiO}_2\text{-99-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$	52	80	88	89	94	98	>99
$\text{SiO}_2\text{-100-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$	63	87	93	98	97	98	>99
$\text{SiO}_2\text{-102-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$	2	3	4	5	10	9	9
$\text{SiO}_2\text{-104-OH-116-RuCl}_3\text{-1.6}$	80	87	89	94	97	97	>99

Die erhaltenen Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) belegen eine deutlich höhere Aktivität der eingesetzten Katalysatoren im Bezug auf die Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) als auf die Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**, vgl. Tabelle 44). Dies kann sicherlich durch die allgemein höhere Aktivität von sekundären Alkoholen gegenüber Oxidationsreaktionen begründet werden, welche auf einer Erhöhung der Elektronendichte am zu oxidierenden Kohlenstoffatom beruht. Die Elektronendichte wird dabei durch positive induktive respektive mesomere Effekte der Substituenten erhöht. Während die Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in 1-Hexadecanol (**9-a**) nur vom positiven induktiven Effekt der  $\text{C}_{15}$ -Kette bestimmt wird, so wird sie im Fall von 1-Phenylethanol (**46-a**) sowohl vom positiven induktiven Effekt der Methylgruppe als auch vom positiven mesomeren Effekt des Phenylrings erhöht. Dies erleichtert eine Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) im Vergleich zu 1-Hexadecanol (**9-a**) und führt zu höheren Produktausbeuten. Für alle Katalysatoren, welche nicht auf Trägermaterial  $\text{SiO}_2\text{-102}$  basieren, konnte nach 3 h eine nahezu vollständige Umsetzung von **46-a** zu **46-b** beobachtet werden. Einzig bei Einsatz der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-102-RuCl}_3\text{-1.6}$  und

**SiO<sub>2</sub>-102-(OH-116)-RuCl<sub>3</sub>-1.6** lagen die Ausbeuten nach 24 h erneut nur bei ca. 10 %, was die geringe katalytische Aktivität dieser Materialien anhand eines zweiten – leichter zu oxidierenden - Substrates bestätigt. Aus diesem Grund wurde auf einen Einsatz dieser Katalysatoren im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit verzichtet. Wie die graphische Auftragung der erhaltenen Messdaten in Abbildung 104 verdeutlicht, können im Fall der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Einsatz von Katalysatoren auf desaktivierten Trägermaterialien und Katalysatoren auf nicht modifizierten Trägermaterialien festgestellt werden.



**Abbildung 104:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**). Vergleich der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-99-(OH-116)-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (oben links), **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-100-(OH-116)-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (unten links), **SiO<sub>2</sub>-102-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-102-(OH-116)-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (oben rechts), sowie **SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-(OH-116)-RuCl<sub>3</sub>-1.6** (unten rechts). **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Vergleicht man die in Tabelle 44 und Tabelle 45 zusammengefassten Ergebnisse der heterogenkatalytischen Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) und 1-Phenylethanol (**46-a**) mit jenen der homogenkatalytischen Oxidation derselben Substrate (vgl. Abschnitt 3.1.1.2), so wird deutlich, dass die heterogenkatalytisch erhaltenen Ausbeuten nach wie vor weit hinter den homogenkatalytisch erhaltenen zurückbleiben.<sup>[87,181]</sup> In Kombination mit den in Tabelle

43 gelisteten Massenzunahmen der hergestellten Katalysatormaterialien ist davon auszugehen, dass der Wassergehalt der Reaktionsumgebung nach wie vor eine Rolle in der Begründung der niedrigeren Ausbeuten bei heterogenkatalytischer Alkoholorxidation spielt. Aus diesem Grund wurden neben der Desaktivierung der Oberflächenhydroxygruppen auch die zusätzliche Trocknung der Katalysatoren über verschiedenen Trocknungsmitteln, sowie der Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat zur Reaktionsmischung als mögliche Wege zur Reduktion des Gesamtwassergehaltes untersucht.

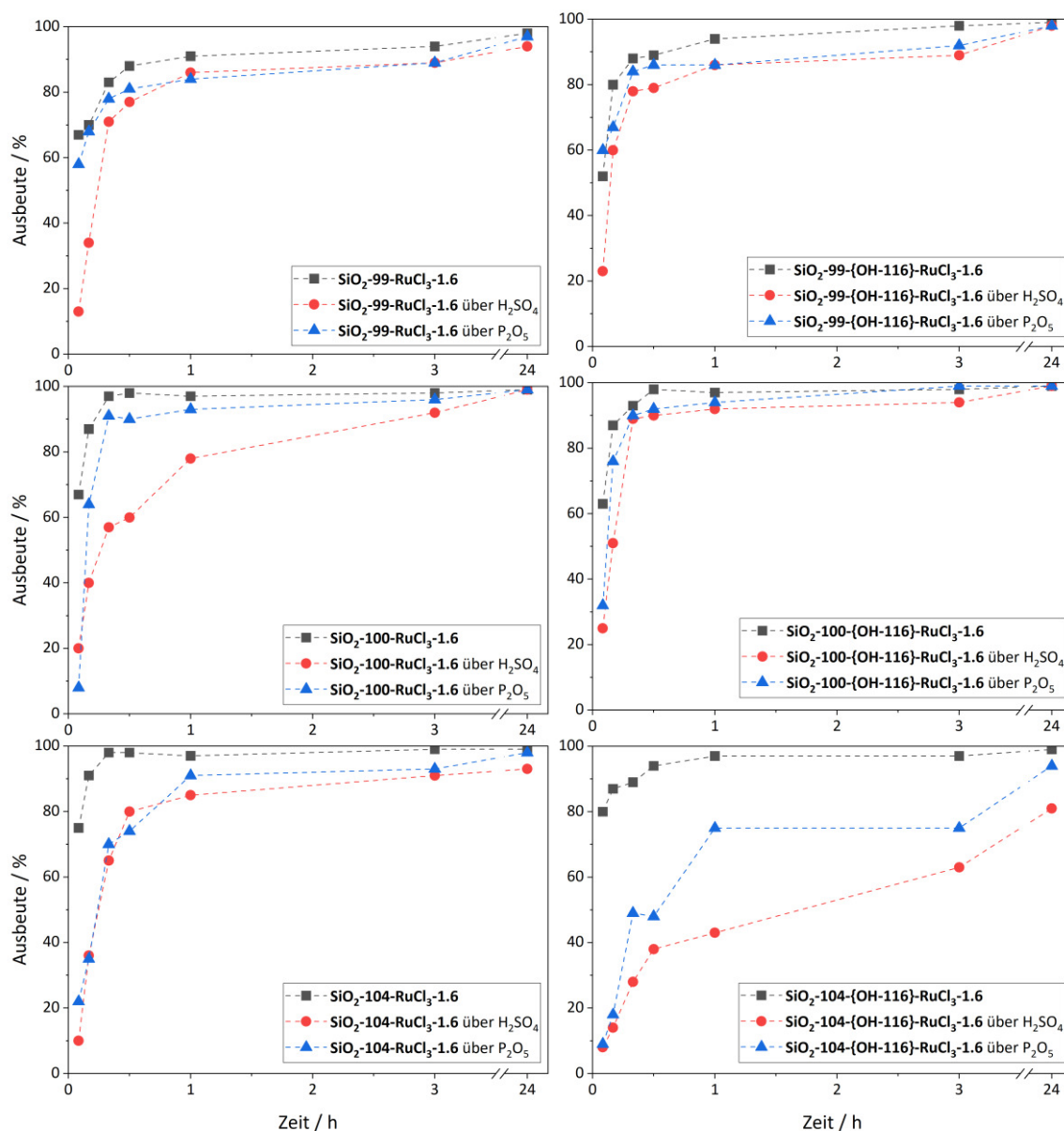
Die zusätzliche Trocknung der Katalysatoren erfolgte durch Lagerung von Katalysatorproben in einem evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ , **118**). Schwefelsäure und Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ , **118**) sind bekannte und weitreichend verwendete Trocknungsmittel für Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe und sind in der Lage, große Mengen an Feuchtigkeit aus der sie umgebenden Atmosphäre aufzunehmen.<sup>[164,185]</sup> Die mehrere Tage bei 120 °C getrockneten Katalysatoren wurden in Reaktionsgefäße eingewogen, und anschließend für vier Tage offen in einem evakuierten Exsikkator über dem gewählten Trocknungsmittel gelagert. Direkt nach Öffnen des Exsikkators wurden die Reaktionsgefäße mit einer Bördelkappe verschlossen und unter Schutzgasatmosphäre gebracht, um die katalytischen Untersuchungen durchzuführen. Als Substrat wurde für diese Untersuchungen wurde 1-Phenylethanol (**46-a**) gewählt, da der Aggregatzustand von **46-a** eine Zugabe nach Verschluss des Reaktionsgefäßes ermöglicht. Somit kann die Zeit, die die Katalysatoren nach Öffnen des Exsikkators der Umgebungsluft ausgesetzt sind, minimiert werden. Tabelle 46 fasst die Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) zusammen, die bei Lagerung der Katalysatoren  $SiO_2$ -**99-RuCl<sub>3</sub>-1.6**,  $SiO_2$ -**100-RuCl<sub>3</sub>-1.6**,  $SiO_2$ -**104-RuCl<sub>3</sub>-1.6**,  $SiO_2$ -**99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**,  $SiO_2$ -**100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und  $SiO_2$ -**102-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** über Schwefelsäure bzw. Phosphorpentoxid (**118**) erhalten werden können. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse bildet Tabelle 46 zusätzlich die Ausbeuten an **46-b** ab, welche durch Einsatz der ausschließlich im Vakuum getrockneten Katalysatoren erhalten wurden (vgl. Tabelle 45).

**Tabelle 46:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) unter Verwendung der für 4 Tage über Schwefelsäure (I) oder Phosphorpentoxid (II) als Trockenmittel (Tr.Mi.) getrockneten Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6**. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Tr.Mi. <sup>1</sup>	Ausbeute / % nach						
		5 min	10 min	20 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	-	67	70	83	88	91	94	98
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(I)	13	34	71	77	86	89	94
<b>SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(II)	58	68	78	81	84	89	97
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	-	67	87	97	98	97	98	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(I)	20	40	57	60	78	92	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-100-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(II)	8	64	91	90	93	96	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	-	75	91	98	98	97	99	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(I)	10	36	65	80	85	91	93
<b>SiO<sub>2</sub>-104-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(II)	22	35	70	74	91	93	98
<b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	-	52	80	88	89	94	98	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(I)	23	60	78	79	86	89	98
<b>SiO<sub>2</sub>-99-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(II)	60	67	84	86	86	92	98
<b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	-	63	87	93	98	97	98	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(I)	25	51	89	90	92	94	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-100-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(II)	32	76	90	92	94	>99	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	-	80	87	89	94	97	97	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(I)	8	14	28	38	43	63	81
<b>SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6</b>	(II)	9	18	50	47	75	75	94

<sup>1</sup> = Trocknungsmittel

Die in Tabelle 46 gelisteten Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) zeigen den Trend, dass unabhängig vom eingesetzten Katalysator der schnellste Anstieg der Produktausbeuten dann erhalten werden konnte, wenn der Katalysator direkt nach Trocknung im Vakuum verwendet wurde. Nach 24 h Reaktionszeit liegen die Ausbeuten für alle Katalysatoren - außer **SiO<sub>2</sub>-104-{OH-116}-RuCl<sub>3</sub>-1.6** – unabhängig von der Trocknungsmethode auf gleichem Niveau und zeigen eine nahezu vollständige Umsetzung von **46-a** zu **46-b**. Eine zusätzliche Lagerung der Katalysatorprobe sowohl über Schwefelsäure als auch über Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, **118**) führt allerdings zu einem deutlich langsameren Anstieg der Ausbeuten an **46-b**, was auf eine geringere Aktivität dieser Katalysatorproben hindeutet. Dieser Effekt ist, wie Abbildung 105 verdeutlicht, bei Lagerung über Schwefelsäure stärker ausgeprägt als über Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, **118**).



**Abbildung 105:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) unter Verwendung der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-99-RuCl}_3\text{-1.6}$  (oben links),  $\text{SiO}_2\text{-100-RuCl}_3\text{-1.6}$  (mittig links),  $\text{SiO}_2\text{-104-RuCl}_3\text{-1.6}$  (unten links),  $\text{SiO}_2\text{-99-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$  (oben rechts),  $\text{SiO}_2\text{-100-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$  (mittig rechts) und  $\text{SiO}_2\text{-104-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$  (unten rechts). Vergleich verschiedener Katalysatortrocknungsmethoden: Trocknung im Vakuum bei 120 °C (schwarz), Trocknung im Vakuum und anschließende Lagerung über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rot), Trocknung im Vakuum und anschließende Lagerung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  (**118**). **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Der beobachtete negative Effekt der Lagerung der Katalysatormaterialien über einem Trocknungsmittel ist vermutlich auf eine gesteigerte Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft in Kombination mit einer für Kieselgel unzureichenden Trocknungswirkung von Schwefelsäure und Phosphorpentoxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , **118**) zurückzuführen. Während sowohl Schwefelsäure als auch Phosphorpentoxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , **118**) sehr gute und viel genutzte Trocknungsmittel darstellen, so trifft dies auch für Kieselgel selbst zu.<sup>[114,164]</sup> Es ist also davon

auszugehen, dass es eine Konkurrenz zwischen der Trocknungswirkung der eingesetzten Trocknungsmittel und der Hydrophilie der Katalysatorträgermaterialien gibt, sodass möglicherweise kein oder nur ein geringer Übertrag von Wasser zwischen Kieselgel und Trocknungsmittel stattfindet. Kombiniert man dieses Postulat mit dem Umstand, dass der Katalysator bei Lagerung über Trocknungsmittel nicht nur beim Einwiegen der benötigten Katalysatormenge, sondern auch beim Öffnen des Exsikkators der Umgebungsluft ausgesetzt ist, so könnte der langsamere Anstieg der Produktausbeuten im Vergleich zu unmittelbar verwendeten Katalysatoren durch einen erhöhten Wassergehalt begründet werden. Die verwendete 96 %ige Schwefelsäure enthält noch einen Restwassergehalt von 4 %. In diesem Fall wäre es also sogar möglich, dass Kieselgel Wasser aus der Schwefelsäure aufnimmt und somit nicht die Schwefelsäure das Trägermaterial trocknet, sondern der umgekehrte Effekt auftritt. Dies könnte erklären, weshalb die Verlangsamung der Umsetzung von **46-a** zu **46-b** bei Verwendung von Schwefelsäure als Trockenmittel stärker ausgeprägt ist als bei Verwendung von Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ , **118**).

Neben einer zusätzlichen Trocknung der Katalysatormaterialien wurde auch die Zugabe von trockenem Natriumsulfat als Trocknungsmittel während der Experimente untersucht. Zu diesem Zweck wurde exemplarisch 1-Hexadecanol (**9-b**) in Gegenwart von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** zu 1-Hexadecanal (**9-b**) umgesetzt und der Reaktion zusätzlich 300 mg trockenes Natriumsulfat zugesetzt:

**Tabelle 47:** Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) unter Verwendung von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** und unter Zusatz von Natriumsulfat als Trocknungsmittel. **Reaktionsbedingungen:** 1-Hexadecanol (1 mmol), SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6 (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Trocknungsmittel	Ausbeute / % nach				
	10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
-	44	57	51	43	33
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (300 mg)	56	58	42	42	35

Wie die in Tabelle 47 gelisteten Messwerte belegen, weist der Zusatz von Natriumsulfat keinen Effekt auf die katalytische Umsetzung von **9-a** zu **9-b** auf. Die maximal erreichte Ausbeute liegt sowohl mit als auch ohne Zugabe von Natriumsulfat knapp unter 60 %. Es ist davon auszugehen, dass das auf der Oberfläche des Trägermaterials adsorbierte Wasser durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silanol- und Harnstoffgruppen auf der Oberfläche fixiert wird. Die starke Hydrophobizität des eingesetzten Lösungsmittels

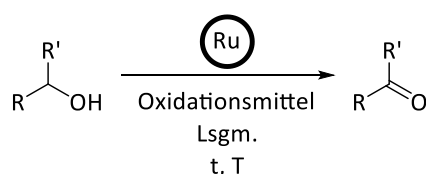


vermindert zusätzlich die Wahrscheinlichkeit einer Desorption des oberflächengebundenen Wassers. Auch das während der Reaktion entstehende Wasser wird vermutlich auf der Trägermaterialoberfläche adsorbiert, da es an den Rutheniumzentren und damit mutmaßlich in der Nähe der Trägeroberfläche gebildet wird und eine Diffusion in die Reaktionslösung zusätzlich durch die unpolaren Eigenschaften von Heptan vermindert wird. Somit ist davon auszugehen, dass der ausbleibende Effekt der Zugabe von Natriumsulfat darauf zurückzuführen ist, dass das in der Lösung verteilte Trocknungsmittel keinen Einfluss auf Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Trägermaterialoberfläche nehmen kann und somit der Wassergehalt nicht maßgeblich verändert wird. Da davon auszugehen ist, dass dieser Effekt bei allen extern zugegebenen Trocknungsmitteln auftritt, wurde auf eine Untersuchung anderer Trocknungsmittel im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Das vorangegangene Kapitel belegt eindeutig, dass die Aktivität der in Kapitel 3.1.2.3 hergestellten Katalysatoren nicht durch Lagerung über wasserentziehenden Reagenzien oder durch Zusatz eines externen Trocknungsmittels zum Reaktionsgemisch erhöht werden kann. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die zuvor genannten Maßnahmen den Gesamtwassergehalt des Systems nicht signifikant absenken können. Während Abschnitt 3.1.2.3 eindeutig eine Erhöhung der Hydrophobizität der Trägermaterialien durch Austausch von Silanolgruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten belegt (vgl. Tabelle 43), so zeigen die Untersuchungen in diesem Kapitel, dass dieser Austausch eine Absenkung der katalytischen Aktivität der resultierenden Katalysatoren zur Folge hat. Folglich konnten die besten Produktausbeuten bei der Verwendung der nicht modifizierten Trägermaterialien (vgl. Abschnitt 3.1.2.1.1) erhalten werden, wobei sich die hydrophoben Eigenschaften langer Alkylketten auf den Trägermaterialien **SiO<sub>2</sub>-99** und **SiO<sub>2</sub>-100** als vorteilhaft erwiesen. Unter Verwendung des idealen **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses von 1.6 mg **19** pro Gramm Trägermaterial (vgl. Abschnitt 3.1.2.2) konnten mit diesen Materialien Produktausbeuten von bis zu 68 % 1-Hexadecanal (**9-b**) bzw. von bis zu 99 % Acetophenon (**46-b**) detektiert werden (vgl. Tabelle 44 und Tabelle 45). Obgleich weniger aktiv als homogenkatalytisch verwendetes  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**), so verfügen die in Kapitel 3.1.2 hergestellten Katalysatoren dennoch über großes Potential in der selektiven Oxidation von Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen und sollten zukünftig auf ihre Wiederverwendbarkeit hin untersucht werden.

### 3.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von Rutheniumnanopartikeln

Kapitel 3.1 belegt die Eignung von Ruthenium(III)chlorid ( $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , **19**) für die selektive Umwandlung von Alkoholen in die korrespondierenden Carbonylverbindungen. Neben **19** sollten im Rahmen dieser Arbeit weitere rutheniumhaltige Verbindungen in Bezug auf ihre Eignung als Katalysatoren für die selektive Alkoholorxidation untersucht werden. Neben rutheniumhaltigen Polyoxometallaten (s. Abschnitt 3.3) wurden Rutheniumnanopartikel (**Ru**) für diese Untersuchungen ausgewählt.



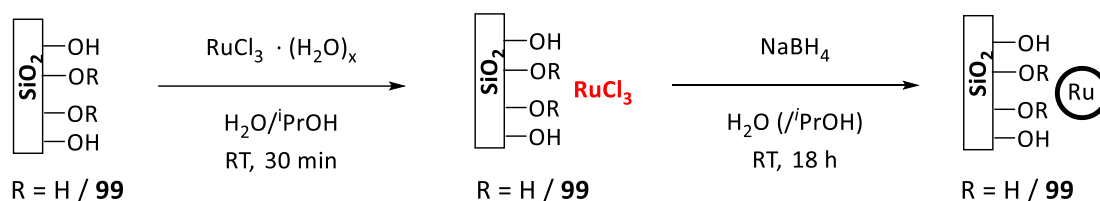
**Abbildung 106:** Durch Rutheniumnanopartikel (**Ru**) katalysierte Oxidation von Alkoholen.

Metallnanopartikel werden in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt wie bspw. in der Elektronik, in der Optik, in der magnetischen Speicherung, in der Herstellung von Keramiken, in der Medizin oder auch in der Katalyse.<sup>[186,187]</sup> Für katalytische Anwendungen zeichnen sich Metallnanopartikel vor allem durch ihre hohe spezifische Oberfläche und damit durch eine hohe Anzahl potenzieller aktiver Zentren aus.<sup>[186,188]</sup> Nanopartikel sind von nahezu allen Übergangsmetallen bekannt und finden weitreichende katalytische Anwendung, wobei Rutheniumnanopartikel (**Ru**) aufgrund der breit gefächerten Reaktivität des Rutheniums (vgl. Abschnitt 1.3) sehr häufig als Katalysatoren herangezogen werden.<sup>[186,188,189,190–193]</sup> Rutheniumnanopartikel (**Ru**) werden entweder kolloidal oder auf verschiedensten Trägermaterialien wie bspw. (Nano)-Silikapartikeln, Aluminiumoxid, Graphit oder graphitähnlichen Materialien, Polymeren oder auf Kohlenstoffnanoröhren für katalytischen Anwendungen eingesetzt.<sup>[190,191,194–197]</sup> Die Einsatzgebiete von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) sind dabei ebenso vielfältig wie die Trägermaterialien und erstrecken sich von der Ammoniaksynthese über Hydrogenierungsreaktionen und die Aktivierung von Methan und  $\text{CO}_2$  bis hin zu Oxidationsreaktionen, wie bspw. der selektiven Alkoholorxidation.<sup>[188,192,195,196,198,199]</sup> Die in der Literatur<sup>[192,199,200]</sup> thematisierte Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen diente als Grundlage für die Entscheidung, Rutheniumnanopartikel (**Ru**) als mögliche Alternative zu  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) für das in Abschnitt 3.1.2 entwickelte heterogene Oxidationssystem einzusetzen.

### 3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{SiO}_2$ -X-Ru Katalysatoren

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Rutheniumnanopartikel (**Ru**) - auf silikabasierten Trägermaterialien immobilisiert - als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Rutheniumnanopartikel (**Ru**) bieten im Vergleich zu  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) den Vorteil einer herabgesetzten Löslichkeit der Aktivkomponenten. Dieser Umstand könnte nicht nur in Bezug auf ein breiteres Spektrum möglicher Lösungsmittel, sondern auch in Bezug auf das Katalysatorecycling von Vorteil sein, da die Nanopartikel mutmaßlich fester auf der Trägermaterialoberfläche fixiert sind und somit weniger Leaching der Aktivkomponenten stattfinden sollte. Als Trägermaterialien diente das harnstofffunktionalisierte Material **SiO<sub>2</sub>-99**, sowie **SiO<sub>2</sub>** als Vergleichsmaterial ohne funktionelle Gruppen. **SiO<sub>2</sub>-99** wurde dabei aufgrund der langen Octylketten an der zentralen Harnstofffunktion ausgewählt, da sich deren hydrophobe Eigenschaften in den katalytischen Untersuchungen in Abschnitt 3.1.2 als vorteilhaft erwiesen hatten. Die Herstellung der Rutheniumnanopartikel (**Ru**) erfolgte nach einer Vorschrift von Liu et al. durch Reduktion von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) mit Natriumborhydrid (**119**).<sup>[190]</sup> Natriumborhydrid wurde dabei als Reduktionsmittel gewählt, da das Redoxpotential von **119** ( $E^0 = -1.24 \text{ V}$ ) eine Reduktion von  $\text{Ru}^{+\text{III}}$  zu  $\text{Ru}^0$  ( $E^0 = 0.6 \text{ V}$ ) ermöglicht und die Verbindung zudem kommerziell erhältlich, preisgünstig und gut zu handhaben ist.<sup>[190,201]</sup>

Die Reduktion von **19** erfolgte für das unfunktionalisierte Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) in Wasser, während für das Aufbringen von **Ru** auf **SiO<sub>2</sub>-99** ein Wasser/Isopropanol-Gemisch als Lösungsmittel gewählt wurde, da die hydrophoben Eigenschaften des Trägermaterials keine gleichmäßige Suspension von **SiO<sub>2</sub>-99** in reinem Wasser erlauben. Die Nanopartikelsynthese erfolgte dabei bei Raumtemperatur nach dem in Abbildung 107 gezeigten Schema durch Lösen von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) in einer Suspension des Trägermaterials und anschließender Umsetzung mit  $\text{NaBH}_4$  (**119**).



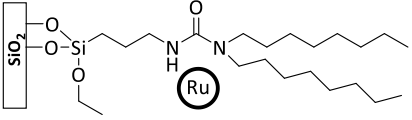
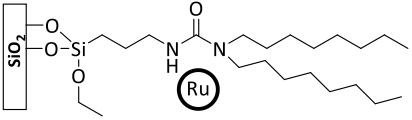
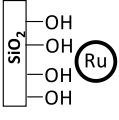
**Abbildung 107:** Synthese von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) auf heterogenen Trägermaterialien durch Reduktion von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) mit Natriumborhydrid (**119**).<sup>[190]</sup>

Der notwendige Überschuss an Reduktionsmittel **119** wurde durch Einsatz unterschiedlicher  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**)-zu-Natriumborhydrid (**119**)-Verhältnisse bestimmt. Es wurden dabei **19**-zu-

**119**-Verhältnisse von 1:1.1, 1:2 und 1:10 untersucht. Bei der Zugabe von **119** kann ein sofortiger Farbumschlag der dunkelroten Lösung zu einer tiefschwarzen Farbe beobachtet werden, was auf eine erfolgreiche Reduktion der Rutheniumzentren hindeutet. Nach einer Reaktionszeit von 18 h, die die vollständige Reduktion von **19** gewährleisten soll, wurde das Material filtriert und mit Ethanol gewaschen, um unerwünschte Verbindungen wie Natriumchlorid oder Reste von Natriumborhydrid (**119**) zu entfernen. Während diesem Schritt konnte bei Einsatz eines **19**-zu-**119**-Verhältnisses von 1:1.1 und 1:2 eine starke Rotfärbung der Waschlösung beobachtet werden, was auf Reste von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und damit auf eine unvollständige Reduktion hindeutet. Dies ist bei Einsatz eines 1:10-Verhältnisses nicht der Fall, sodass dieses **19**-zu-**119**-Verhältnis für alle weiteren Synthesen eingesetzt wurde.

Aufgrund der Tatsache, dass in Abschnitt 3.1.2 ein starker Einfluss des **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses auf die Aktivität der Katalysatoren beobachtet wurde, wurde der Einfluss dieser Größe auch bei der Herstellung rutheniumnanopartikelhaltiger Katalysatoren untersucht. Da die Nanopartikel *in situ* aus Verbindung **19** erzeugt werden, wird zur Einordnung der **Ru** Mengen erneut das vor der Reduktion eingesetzte **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis angegeben. Für die Synthese von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) auf Trägermaterial **SiO<sub>2</sub>-99** lagen die **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisse bei 1.6 bzw. 25.6 mg pro Gramm, während für die Herstellung Katalysatoren auf unfunktionalisiertem Kieselgel eine **19** Einwaage von 25.6 mg pro Gramm **SiO<sub>2</sub>** verwendet wurde. Tabelle 48 listet die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten rutheniumnanopartikelhaltigen Katalysatoren, die dafür eingesetzten Trägermaterialien, sowie die jeweilig verwendete Bezeichnung.

**Tabelle 48:** Übersicht über die hergestellten rutheniumnanopartikelhaltigen Katalysatoren, sowie über die verwendeten Trägermaterialien und **19**-zu-Trägermaterial (TM)-Verhältnisse.

Edukte	<b>19</b> :TM / mg · g <sup>-1</sup>	Produkt	Struktur
SiO <sub>2</sub> -99	1.6	SiO <sub>2</sub> -99-Ru-1.6	
SiO <sub>2</sub> -99	25.6	SiO <sub>2</sub> -99-Ru-25.6	
SiO <sub>2</sub>	25.6	SiO <sub>2</sub> -Ru-25.6	

Nach Trocknung der Katalysatormaterialien bei 80 °C im Trockenschrank wurden elementaranalytische Untersuchungen durchgeführt, deren Resultate für die Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** in Tabelle 49 zusammengefasst sind.

**Tabelle 49:** Vergleich der Elementaranalysen der Katalysatoren mit den Elementaranalysen **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** mit den Elementaranalysen der eingesetzten Trägermaterialien.

Trägermaterial	C / %	N / %	Katalysator	Ru / %	C / %	N / %
SiO <sub>2</sub> -99	11.51	1.40	SiO <sub>2</sub> -99-Ru-1.6	n.b.	11.15	1.34
SiO <sub>2</sub> -99	11.51	1.40	SiO <sub>2</sub> -99-Ru-25.6	1.20	9.26	1.15
SiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	SiO <sub>2</sub> -Ru-25.6	1.10	2.48	0.00

Die Elementaranalysen der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-1.6** und **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** zeigen einen Abfall in den Kohlenstoff- und Stickstoffwerten im Vergleich zum eingesetzten Trägermaterial, welcher auf das Aufbringen der Rutheniumnanopartikel (**Ru**) zurückzuführen ist. Der Abfall ist erwartungsgemäß im Fall von Katalysatormaterial **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** deutlich stärker ausgeprägt als bei **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6**, da in diesem Fall die ca. 16-fache Menge an Nanopartikeln auf die Oberfläche aufgebracht werden. Der detektierte Kohlenstoffgehalt von **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** ist vermutlich durch Reste von auf der Oberfläche adsorbiertem Lösungsmittel zu begründen. Die detektierten Rutheniummengen liegen im Bereich der theoretisch errechneten Werte bei vollständiger Reduktion des eingesetzten  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**), sodass die erfolgreiche Umwandlung von **19** in Rutheniumnanopartikel (**Ru**) noch einmal bestätigt werden kann. Eine Bestimmung des Rutheniumgehaltes von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6** mittels Atomabsorptionsspektroskopie ist aufgrund der geringen eingesetzten Rutheniummenge nicht möglich, weshalb in diesem Fall wieder eine theoretische Katalysatoreinwaage bestimmt wurde. Auf Basis der für **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** erhaltenen Rutheniumwerte kann die in Formel 7 verwendete Annahme getroffen werden, dass die eingesetzte  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) Menge „ $m(\mathbf{19})$ “ vollständig in Rutheniumnanopartikel (**Ru**) umgewandelt wird. Auf diese Art und Weise kann die notwendige Katalysatoreinwaage „ $m(\text{Kat})^{\text{Th.}}$ “ für eine Katalysatormenge von 0.5 mol-% bezogen auf eine 1 mmol Substrat umfassenden Reaktion (entspricht 0.005 mmol der Aktivkomponenten) aus der Einwaage des Trägermaterials „ $m(\text{TM})$ “, sowie aus der Einwaage und der molaren Masse von **19** berechnet werden:

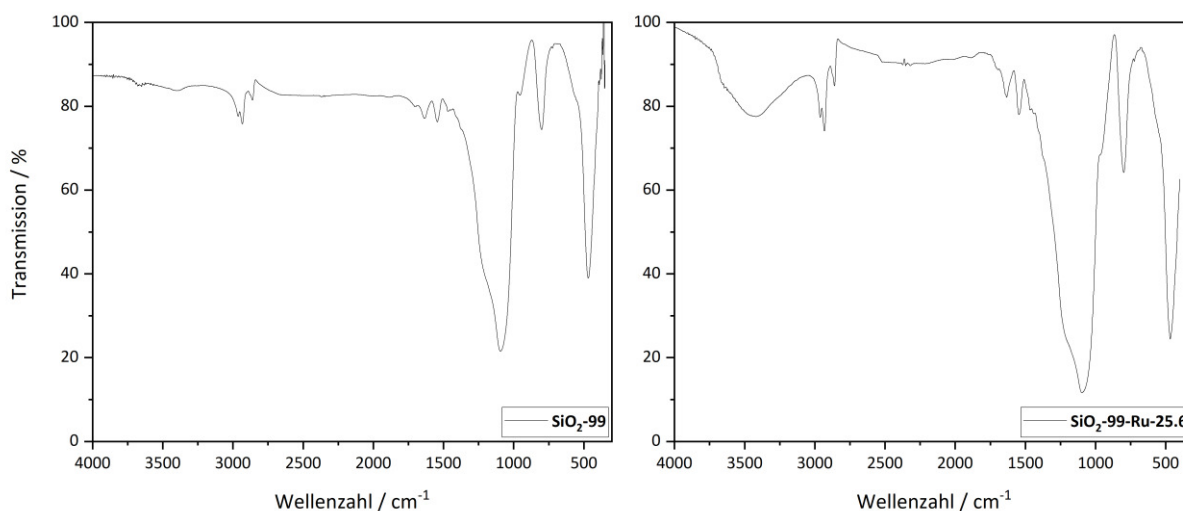
$$m(\text{Gesamt}) = m(\text{TM}) + m(\mathbf{19})$$

$$n(\text{Ru}) = n(\mathbf{19}) = \frac{m(\mathbf{19})}{261,43}$$

$$m(\text{Kat})^{\text{Th.}} = \left( \frac{m(\text{Gesamt})}{n(\text{Ru})} \right) \cdot 0,005$$

**Formel 7:** Berechnung der theoretischen Katalysatoreinwaage „ $m(\text{Kat})^{\text{Th.}}$ “ für eine 1 mmol Substrat umfassende Reaktion bei einer gewünschten Katalysatormenge von 0.5 mol-%.

Neben einer elementaranalytischen Charakterisierung wurden von allen hergestellten Katalysatoren Infrarotspektren aufgenommen. Diese zeigen allerdings außerhalb eines variierenden Wassergehaltes keine signifikanten Unterschiede zu den eingesetzten Trägermaterialien, wie die exemplarische Darstellung des Infrarotspektrums von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** im Vergleich mit **SiO<sub>2</sub>-99** belegt (vgl. Abbildung 108). Aus diesem Grund erfolgt an dieser Stelle keine umfassende Diskussion und es wird stattdessen auf die Beschreibung IR-Spektren in Abschnitt 3.1.2.1.1 und auf den Experimentalteil in Abschnitt 5.3 verwiesen.



**Abbildung 108:** Vergleich der Infrarotspektren von **SiO<sub>2</sub>-99** (links) und **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (rechts).

Das exemplarisch aufgenommene <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (vgl. Abbildung 109) zeichnet sich vor allem durch die komplette Abwesenheit von Signalen aus, welche den verbleibenden Ethoxygruppen des Silanprecursors **99** zugeordnet werden könnten (Kohlenstoffatome C1 und C2, zu erwarten bei ca. 15 respektive bei ca. 56 ppm). Es ist also davon auszugehen, dass das hergestellte Katalysatormaterial keine Ethoxygruppen mehr enthält, was durch das Rühren des Trägermaterials in einem wässrigen Lösungsmittel

begründet werden kann. Der hohe Wassergehalt löst höchstwahrscheinlich die Hydrolyse der Ethoxygruppen und damit deren Austausch gegen Hydroxyeinheiten aus. Des Weiteren zeigt Abbildung 109 alle Signale der verbrückenden Propylkette, der Harnstoffeinheit und der Octylketten, wodurch die strukturelle Integrität der funktionellen Gruppen belegt ist.

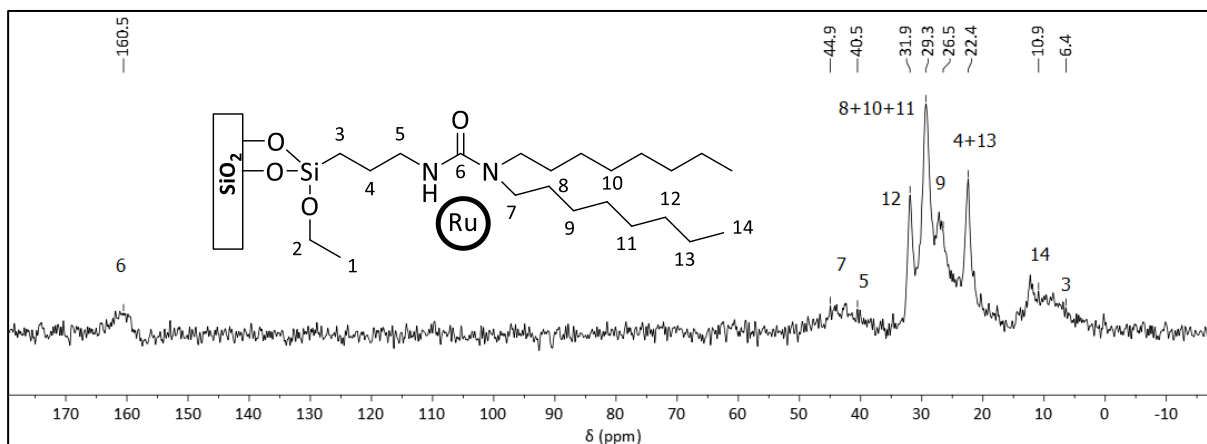


Abbildung 109:  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von  $\text{SiO}_2\text{-99-Ru-25.6}$ .

### 3.2.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von $\text{SiO}_2\text{-X-Ru}$ Katalysatoren

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren  $\text{SiO}_2\text{-99-Ru-1.6}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-99-Ru-25.6}$  und  $\text{SiO}_2\text{-Ru-25.6}$  diskutiert, welche auf immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) als katalytisch aktiver Komponente basieren. Das nachfolgende Kapitel thematisiert die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der zuvor genannten Katalysatoren in der Oxidation verschiedener Alkohole. Wie bereits für die  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) basierten heterogenen Katalysatoren wurde auch für die **Ru** basierten Katalysatormaterialien eine Nutzung des von P. Weingart entwickelten, **TMAO** gestützten Oxidationssystems angestrebt.<sup>[87,88]</sup> Aufgrund der veränderten Katalysatorart muss allerdings dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass die in Kapitel 3.1.2 entwickelten Reaktionsbedingungen nur bedingt auf rutheniumnanopartikelhaltige Katalysatoren übertragbar sind, weshalb zunächst eine Experimentreihe zur Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde. Für die Umsetzung dieser Optimierungsreihe wurde 1-Phenylethanol (**46-a**) aufgrund seiner grundsätzlich hohen Aktivität gegenüber Oxidationsreaktionen als Substrat gewählt, sowie die in den Abschnitten 3.1.1.2 und 3.1.2 etablierte Oxidationsmittelmenge von drei Äquivalenten **TMAO** festgelegt. Die eingesetzte Katalysatormenge belief sich für alle Experimente in diesem Abschnitt auf 0.5 mol-% der katalytischen aktiven Komponente bezogen auf die verwendete Substratmenge. Die Oxidation von **46-a** bei 60 °C in Heptan sollte einen ersten Überblick über

die Aktivität von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** vermitteln. Tabelle 50 zeigt die Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**), welche mit den an Umgebungsluft gelagerten Katalysatoren erreicht werden konnten:

**Tabelle 50:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6**, **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6**. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 60 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Ausbeute / % nach		
	30 min	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6</b>	2	2	1
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	36	41	63
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	12	74	88

Die detektierten Ausbeuten an **46-b** deuten auch in Fall der auf Rutheniumnanopartikel (**Ru**) basierenden Katalysatoren auf einen großen Einfluss des gewählten Ruthenium-zu-Trägermaterial-Verhältnisses hin. Allerdings zeigt sich hier der umgekehrte Effekt im Vergleich zum Einsatz von RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) als Katalysator: Wird während der Synthese der Katalysatoren ein **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 25.6 mg pro Gramm verwendet, so liegen die Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) nach 24 h zwischen 63 und 88 %. Wird dieses Verhältnis auf 1.6 mg **19** pro Gramm Trägermaterial abgesenkt, so resultiert anders als in Abschnitt 3.1.2 ein starker Einbruch der katalytischen Aktivität, sodass bei Verwendung von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6** als Katalysator Ausbeuten an **46-b** von maximal 2 % detektiert werden können. Dieser Effekt könnte von der Verteilung der Rutheniumzentren bestimmt werden. Es ist davon auszugehen, dass die katalytische Umsetzung bei Verwendung von RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) als Katalysator an isolierten Metallzentren stattfindet. Somit ist, wie in Abschnitt 3.1.2 beobachtet, ein niedriges **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von Vorteil, da sich auf der größeren Materialoberfläche mehr isolierte Metallzentren bilden können und die Agglomeration der Aktivkomponenten vermindert wird. Ligandenfreie Metallzentren lagern sich dagegen zu Partikeln zusammen, deren Größe unter anderem von den Reaktionsbedingungen bestimmt wird.<sup>[190,193,197,202]</sup> Aus einer gegebenen Menge RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) bildet sich also eine definierte Anzahl an Rutheniumnanopartikeln (**Ru**). Bei Einsatz eines sehr niedrigen **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses wird diese definierte Anzahl an Nanopartikeln auf einer sehr großen Materialmenge verteilt, während bei Wahl eines höheren **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisses dieselbe Anzahl an Nanopartikeln auf einer signifikant



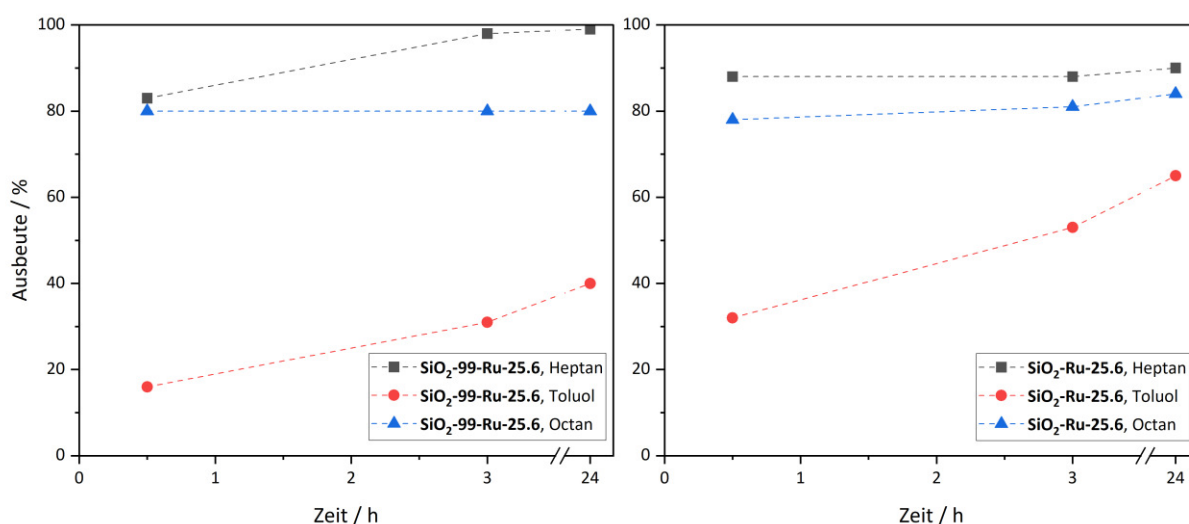
geringeren Materialmenge verteilt wird. Es kann vermutet werden, dass die Verteilung einer gegebenen Nanopartikelanzahl auf einer größeren Materialmenge zu einer signifikanten Herabsetzung der Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Substratmolekülen, Oxidationsmittel und Rutheniumzentren führt, wodurch die niedrigen Ausbeuten bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6** erklärt werden könnten. Die beobachteten Ausbeuten an **46-b**, welche durch mehrfache Wiederholung des Experimentes verifiziert wurden, befinden sich auf so niedrigem Niveau, dass auf eine weitere Anwendung von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-1.6** verzichtet wurde.

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur ist von essenzieller Wichtigkeit für die Optimierung der Reaktionsbedingungen. Aus diesem Grund wurde die katalytische Oxidation von **46-a** mit den Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (vgl. Tabelle 51). Um den dabei möglichen Temperaturbereich zu erweitern, wurden neben Heptan auch Toluol und Octan als Lösungsmittel eingesetzt.

**Tabelle 51:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** bei variablen Temperaturen und unter Einsatz verschiedener Lösungsmittel. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (3 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Lösungsmittel	T / °C	Ausbeute / % nach		
			30 min	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Heptan	60	36	41	63
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Heptan	80	75	86	89
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Heptan	100	83	98	99
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Toluol	60	1	6	32
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Toluol	100	16	31	40
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Toluol	125	38	59	60
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Octan	100	80	80	80
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	Octan	125	81	82	82
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Heptan	60	12	74	88
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Heptan	80	66	83	86
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Heptan	100	88	88	90
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Toluol	60	10	21	51
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Toluol	100	32	53	65
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Toluol	125	52	56	63
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Octan	100	78	81	84
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	Octan	125	82	83	84

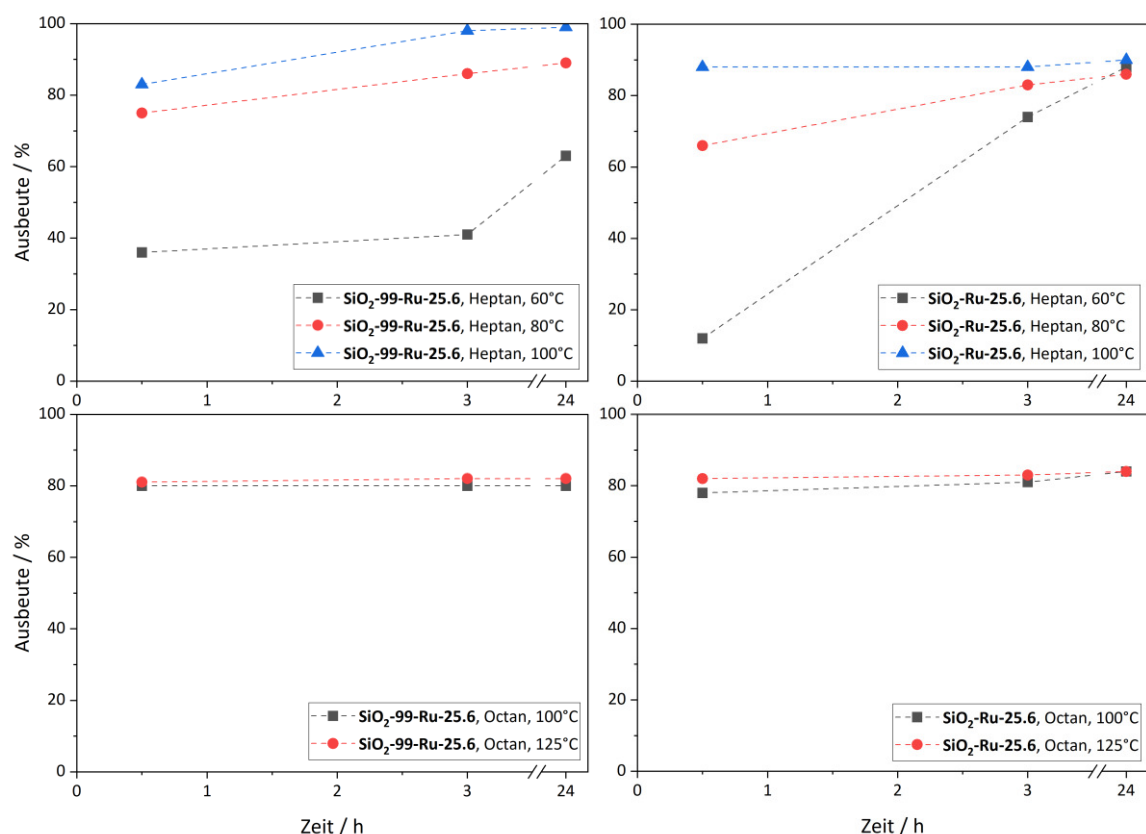
Abbildung 110 zeigt den direkten Vergleich der Lösungsmittel Heptan, Octan und Toluol bei einer Temperatur von 100 °C. Es fällt auf, dass bei Einsatz von Toluol unabhängig vom eingesetzten Katalysator deutlich niedrigere Ausbeuten an **46-b** detektiert werden als bei Einsatz von Heptan oder Octan als Lösungsmittel. Mit einem empirischen  $E_T(30)$ -Wert von 33.9 kcal · mol<sup>-1</sup> weist Toluol eine höhere Polarität auf als Heptan und Octan, deren  $E_T(30)$ -Werte jeweils 31.1 kcal · mol<sup>-1</sup> betragen.<sup>[203]</sup> Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Einsatz eines sehr unpolaren Lösungsmittels für die untersuchte Oxidationsreaktion von Vorteil ist.



**Abbildung 110:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) mit den Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (links) und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (rechts) unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (3 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

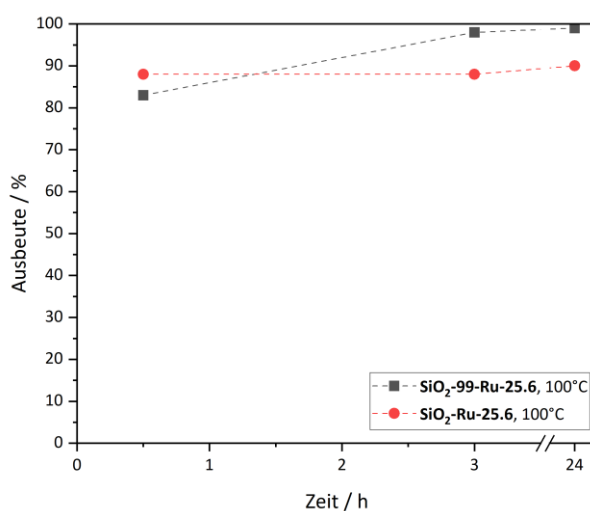
Die detektierten Ausbeuten bei Nutzung von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** liegen für Heptan und Octan zwischen 80 und 90 %. Allerdings können bei Einsatz von Heptan ca. 6 % mehr Acetophenon (**46-b**) erzeugt werden als bei Verwendung von Octan. Dieser Effekt ist bei Einsatz von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** mit ca. 18 % noch stärker ausgeprägt. Da sich Heptan und Octan weder in ihrer Polarität noch in anderen Eigenschaften signifikant unterscheiden, muss dieser Effekt auf das hohe Alter und damit vermutlich auf Verunreinigungen bzw. den enthaltenen Wassergehalt der verwendeten Octancharge zurückgeführt werden. Auf eine Wiederholung der Experimente mit einer frischen Octancharge wurde verzichtet, da die durch Octan ermöglichte Erhöhung der Reaktionstemperatur von 100 auf 125 °C nicht den gewünschten Effekt höherer Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) zur Folge hatte (vgl. Abbildung 111). Während in einem Bereich zwischen 60 und 100 °C eine Erhöhung der

Reaktionstemperatur zu einer signifikanten Steigerung der beobachteten Ausbeuten führt, so stagniert dieser Effekt bei Temperaturen über 100 °C. Die Unterschiede nach 30 min Reaktionszeit belaufen sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 60 auf 80 °C auf 34 % bei Verwendung von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und auf 54 % bei Nutzung von **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6**. Durch die Temperaturerhöhung von 80 °C auf 100 °C betragen die Unterschiede nach 30 min 8 % respektive 22 %. Wird die Temperatur dagegen von 100 auf 125 °C erhöht, so führt dies - trotz einer um 25 % erhöhten Reaktionstemperatur - nur noch zur Erhöhung der Ausbeuten um 1 bzw. 4 %. Aus wirtschaftlichen und energetischen Gründen ist daher eine Reaktionsführung bei 100 °C bevorzugt. Als Lösungsmittel für alle weiteren Untersuchungen wurde Heptan gewählt, da dieses zum einen die Durchführung von Oxidationsreaktionen bei 100 °C erlaubt und zum anderen im Vergleich zu Octan signifikant geringere Beschaffungskosten aufweist.<sup>[204]</sup>



**Abbildung 111:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) mit den Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (links) und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (rechts) unter Verwendung von Heptan (oben) und Octan (unten) als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (3 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Ein direkter Vergleich der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** in der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) bei 100 °C in Heptan ist in Abbildung 112 dargestellt. Es wird beobachtet, dass der auf funktionalisiertem Kieselgel basierende Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** um ca. 10 % höhere Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) generiert als der auf unfunktionalisiertem Kieselgel basierende Katalysator **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6**. Bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** wurde nach einer Reaktionszeit von 3 h eine nahezu vollständige Umwandlung (98 %) von **46-a** zu **46-b** beobachtet, während die Ausbeute bei Verwendung von **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** nach 3 h bei 88 % lag.



**Abbildung 112:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) mit den Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (schwarz) und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (rot). **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Vergleicht man die in Tabelle 51 gelisteten Ausbeuten mit den Ergebnissen, die bei Einsatz von rutheniumchloridhaltigen Katalysatoren erhalten wurden (s. Abschnitt 3.1.2.4, Tabelle 45), so fällt auf, dass die Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** langsamer ansteigen und insgesamt niedrigere Endwerte erreichen, als dies bei den auf RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) basierenden Katalysatoren der Fall ist. Im Gegensatz zu den **19**-haltigen Katalysatoren in Abschnitt 3.1.2 wurden **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** unter Einfluss von Raumluft gelagert und nicht vor Verwendung im Vakuum getrocknet. Da die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft einen erwiesenermaßen negativen Einfluss auf die heterogenkatalytische, RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**) basierte Oxidation von Alkoholen besitzt (vgl. Abschnitt 3.1.2.2), lag der Schluss nahe, den Einfluss der Umgebungsfeuchtigkeit ebenfalls für die rutheniumnanopartikelhaltigen Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die voranstehenden Katalysatormaterialien zunächst

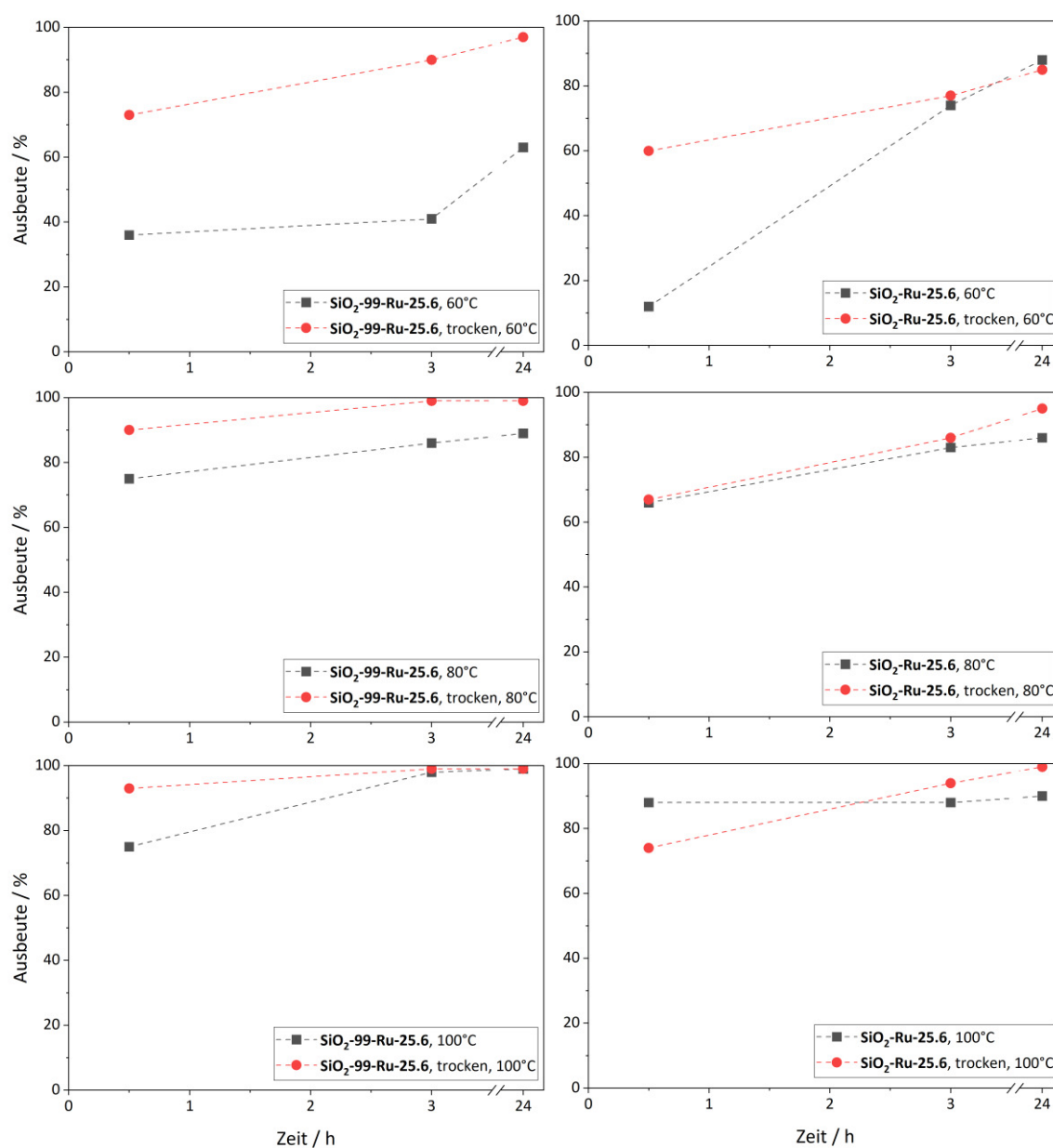
für mehrere Tage bei 120 °C im Vakuum getrocknet und anschließend erneut in der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) eingesetzt. Die Einwaage der Katalysatoren erfolgte dabei erneut als letzter Schritt der Experimentvorbereitung, um die Zeit, die die Materialien der Umgebungsluft ausgesetzt wurden, möglichst gering zu halten. Tabelle 52 fasst die bei verschiedenen Reaktionstemperaturen erhaltenen Produktausbeuten zusammen und stellt einen direkten Vergleich zwischen getrockneten und nicht getrockneten Katalysatormaterialien her.

**Tabelle 52:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) unter Verwendung von im Vakuum bei 120 °C getrockneten und nicht getrockneten Chargen der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	T / °C	Trocknung	Ausbeute / % nach		
			30 min	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	60	Nein	36	41	63
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	60	Ja	73	90	97
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	80	Nein	83	98	99
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	80	Ja	90	>99	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	100	Nein	75	86	89
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	100	Ja	93	>99	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	60	Nein	12	74	88
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	60	Ja	60	77	85
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	80	Nein	66	83	86
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	80	Ja	67	86	95
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	100	Nein	88	88	90
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	100	Ja	74	94	>99

Der Vergleich der erhaltenen Messwerte belegt eindeutig, dass die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft auch einen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** besitzt. Wie Abbildung 113 verdeutlicht, liegen die bei Verwendung von getrockneten Katalysatoren erhaltenen Produktausbeuten in allen Fällen über den Ausbeuten, welche bei Einsatz der ungetrockneten Materialien detektiert werden können. Neben dem negativen Einfluss von Feuchtigkeit bestätigt Abbildung 113 noch einmal den Umstand, dass die höchsten Produktausbeuten bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C erhalten werden. Auch das bereits in Tabelle 51 beobachtete Phänomen der höheren

katalytischen Aktivität von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** in Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** wird durch die erhaltenen Messwerte noch einmal bestätigt.



**Abbildung 113:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) mit den Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (links) und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (rechts) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Vergleich zwischen dem Einsatz der Katalysatoren mit (rot) und ohne (schwarz) vorheriger Trocknung bei 120 °C im Vakuum. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Um zu verifizieren, dass die beobachteten Unterschiede zwischen getrockneten und ungetrockneten Katalysatoren in der Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft begründet liegen, wurde erneut die Massenzunahme getrockneter Katalysatorproben an Umgebungsluft untersucht (vgl. Tabelle 53).

**Tabelle 53:** Prozentuale Massenveränderung einer Probe (ca. 200 mg) der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** an Umgebungsluft.

Katalysator	Massezunahme / % nach						
	5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	0.33	0.85	1.64	2.55	3.30	3.73	3.83
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	0.53	1.01	1.85	2.76	3.40	4.08	4.77

Tabelle 53 zeigt, dass Katalysatormaterialien mit Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) als katalytischer aktiver Komponente deutlich mehr Wasser aus der Umgebungsluft aufzunehmen scheinen als auf  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) basierende Katalysatoren (vgl. Tabelle 38 und Tabelle 43). So steigt die Masse von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** bspw. innerhalb von 10 min um 0.85 % und damit um mehr als das Doppelte, als dies beim analog funktionalisierten Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-RuCl<sub>3</sub>-1.6** mit 0.36 % der Fall ist (s. Tabelle 43). Dieser massive Wassereintrag könnte für die reduzierte Aktivität von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** im Vergleich zu **19**-haltigen Katalysatoren verantwortlich sein. Die beobachteten Massenzunahmen können auch zur Erklärung der höheren katalytischen Aktivität von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** im Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** herangezogen werden: Das funktionalisierte Trägermaterial gewinnt über die Zeit deutlich weniger an Masse als das un-funktionalisierte Trägermaterial. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** weniger Wasser in das Oxidationssystem einbringt als **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6**, wodurch sich die höheren Produktausbeuten bei Einsatz von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** ergeben. Die geringere Feuchtigkeitsaufnahme des funktionalisierten Trägermaterials wird dabei vermutlich durch die hydrophoben Eigenschaften der Octylketten an der zentralen Harnstofffunktion verursacht. Die beobachteten Massenzunahmen in Kombination mit den verringerten Produktausbeuten bei Verwendung ungetrockneter Katalysatormaterialien verdeutlichen, dass auch für die in diesem Kapitel beschriebenen Katalysatoren eine eingehende Trocknung essenziell zu sein scheint, um hohe Produktausbeuten zu erreichen.

Nach erfolgter Optimierung von Reaktionstemperatur und Katalysatortrocknungsgrad sollte die Eignung von auf Kieselgel immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) für die Oxidation verschiedener Alkohole untersucht werden. Hierzu wurden neben 1-Phenylethanol (**46-a**) als sekundärem aromatischem Substrat und Cyclooctanol (**75-a**) als sekundärem, cyclischem Substrat auch 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-b**) als Vertreter der langkettigen primären Alkohole oxidiert. Tabelle 54 fasst die bei 100 °C erhaltenen Ausbeuten der

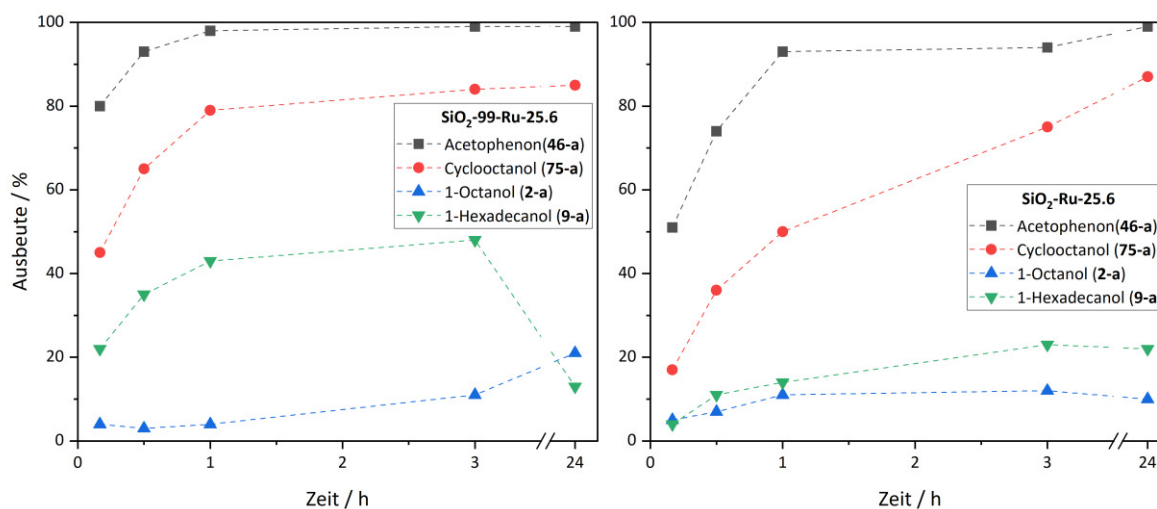
korrespondierenden Carbonylverbindungen für die Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** zusammen.

**Tabelle 54:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclooctanol (**75-a**), 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-a**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** bei 100 °C. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Substrat	Ausbeute / % nach				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>46-a</b>	80	93	98	>99	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>75-a</b>	45	65	79	84	85
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	4	3	4	11	21
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	22	35	43	48	13
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>46-a</b>	51	74	93	94	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>75-a</b>	17	36	50	75	87
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	5	7	11	12	10
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	4	11	14	23	22

Die erhaltenen Ausbeuten der Carbonylverbindungen **46-b**, **75-b**, **2-b** und **9-b** (vgl. Tabelle 54) zeigen für alle Substrate das bereits beobachtete Phänomen einer höheren Aktivität von Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** im Vergleich zu **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6**. Für alle Katalysatoren lässt sich des Weiteren ein Absinken der Ausbeuten beobachten, welches direkt mit der Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom korreliert. **46-a** weist aufgrund des positiven mesomeren Effektes des Phenylsubstituenten und des positiven induktiven Effektes der Methylgruppe die größte Elektronendichte der untersuchten Substrate am zentralen Kohlenstoffatom auf. Erwartungsgemäß können für dieses Substrat die höchsten Ausbeuten der korrespondierenden Carbonylverbindung detektiert werden. Substrat **75-b** besitzt anstelle eines +M- und eines +I-Effektes zwei positive induktive Effekte. Somit ist die Elektronendichte am zu oxidierenden Kohlenstoffatom im Vergleich zu **46-a** reduziert, was sich in einer Absenkung der detektierten Ausbeuten widerspiegelt. Die primären Substrate **2-a** und **9-a** besitzen nur einen positiven induktiven Effekt, der die Elektronendichte am späteren Carbonylkohlenstoffatom beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass die detektierten Ausbeuten an **2-b** und **9-b** von allen untersuchten Substraten am geringsten ausfallen. Zusätzlich wird die Produktausbeute der Carbonylverbindungen **2-b** und **9-b** durch die bereits in Kapitel 3.1.1 erläuterte Umwandlung der gewünschten Produkte in verschiedene Folgeprodukte zusätzlich erniedrigt.





**Abbildung 114:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclooctanol (**75-a**), 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-a**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (links) und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (rechts) bei 100 °C. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Die homogenkatalytische Oxidation von Fettsäurealkoholen (s. Abschnitt 3.1.1.2) zeigte für eine Reaktionstemperatur von 100 °C deutlich niedrigere Aldehydausbeuten als für eine Temperatur von 60 °C. Dies liegt an der temperaturbedingt erhöhten Bildung von Nebenprodukten und damit am beschleunigten Abbau des gewünschten Produktes. Um zu überprüfen, ob dieses Phänomen auch bei der heterogenkatalytischen Oxidation von primären Alkoholen beobachtet werden kann, wurde die Oxidation der Substrate 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-a**) zusätzlich bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C durchgeführt. Der direkte Vergleich der Aldehydausbeuten bei Reaktionstemperaturen von 60 und 100 °C ist in Tabelle 55 zusammengefasst und zeigt eine Reduktion der Ausbeuten bei Absenkung der Reaktionstemperatur. Während die maximal beobachteten Ausbeuten an 1-Hexadecanol (**9-b**) bei 100 °C 48 % für Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und 23 % für Katalysator **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** betragen, liegen sie bei 60 °C lediglich bei 22 % respektive bei 6 %. Die in Tabelle 55 gelisteten Experimente belegen also eindeutig, dass 100 °C auch für langkettige, aliphatische Substrate die ideale Reaktionstemperatur darstellt.

**Tabelle 55:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclooctanol (**75-a**), 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-a**) unter Verwendung der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6**. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1-mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

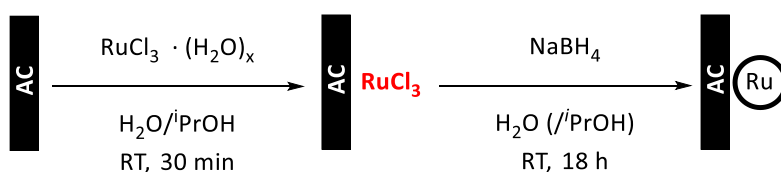
Katalysator	Substrat	T / °C	Ausbeute / % nach				
			10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	60	1	4	6	10	9
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	100	5	6	11	12	10
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	60	1	6	9	9	22
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	100	22	35	43	48	13
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	60	<1	1	2	7	9
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	100	4	3	4	11	21
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	60	<1	1	4	6	4
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	100	4	11	14	23	22

Die im vorangegangenen Kapitel durchgeführten Experimente belegen die prinzipielle Eignung der auf (un)funktionalisiertem Kieselgel immobilisierten Rutheniumnanopartikel (**Ru**) für die katalytische Oxidation von sekundären und primären Alkoholen. Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C können mit Katalysator **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** Produktausbeuten von bis zu 99 % Acetophenon (**46-b**), 85 % Cyclooctanol (**75-b**), 22 % 1-Octanal (**2-b**) und bis zu 48 % 1-Hexadecanal (**9-b**) erreicht werden. Es wird allerdings deutlich, dass die möglichen Produktausbeuten trotz Optimierung des Rutheniumgehaltes, der Reaktionstemperatur und des Trocknungsgrades hinter den in Abschnitt 3.1.2 erreichten Produktmengen zurückbleiben. Somit sind Katalysatoren, welche auf  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als aktiver Komponente basieren, offenbar aktiver als solche, bei denen Rutheniumnanopartikel die Aktivkomponente bilden. Dieser Umstand könnte auf die Struktur, Verteilung und Agglomeration der Rutheniumzentren zurückzuführen sein. Allerdings spielt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch der Wassergehalt der Reaktionslösung eine Rolle für das beobachtete Phänomen. Wie Tabelle 53 belegt, nehmen die in diesem Kapitel hergestellten Katalysatoren sehr viel mehr Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft auf als die **19**-haltigen Katalysatoren, welche in Kapitel 3.1.2 thematisiert werden. Somit wird mehr Wasser in das Reaktionssystem eingebracht, was zu negativen Auswirkungen auf die Produktausbeuten führt (s. Tabelle 52). Eine Möglichkeit die Aufnahme von Wasser während der Reaktionsvorbereitung zu vermindern, könnte die Verwendung eines weniger hydrophilen Trägermaterials wie bspw. Aktivkohle sein. Diese Modifikation der Katalysatoren ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

### 3.2.3 Synthese und katalytische Anwendung von Aktivkohle-Ru Katalysatoren

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Verwendung verschiedener funktionalisierter und unfunktionalisierter Kieselgele als Trägermaterialien für  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) bzw. für Rutheniumnanopartikel (**Ru**) belegen, dass die hydrophilen Eigenschaften von Kieselgel ein fundamentales Problem für die Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von **TMAO** als Oxidationsmittel sind. Aufgrund der starken Hydrophilie sind Kieselgele dazu in der Lage, innerhalb kurzer Zeitspannen große Mengen an Wasser aus der Umgebungsluft aufzunehmen.<sup>[104]</sup> Dieser signifikante Wassereintrag in das Reaktionssystem führt, wie bereits von Griffith, Ley und Weingart berichtet und von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bestätigt, zu einer deutlichen Reduktion der resultierenden Produktausbeuten.<sup>[79,80,87]</sup> Da das Desaktivieren der Oberflächensilanolgruppen (vgl. Abschnitt 3.1.2.3 und 3.1.2.4) nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte, wurde eine Abänderung des Trägermaterials von Kieselgel hin zu Aktivkohle (**AC**) als weitere Möglichkeit zur Reduktion des Wassergehaltes untersucht. Das nachfolgende Kapitel beschreibt erste orientierende Untersuchungen zur Herstellung von auf Aktivkohle (**AC**) immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**), sowie die Anwendung der hergestellten Katalysatoren in der Oxidation verschiedener Alkohole zu den jeweiligen korrespondierenden Carbonylverbindungen.

Die Herstellung von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) auf Aktivkohle (**AC**) erfolgte dabei nach der bereits in Abschnitt 3.2.1 erläuterten Methode (vgl. Abbildung 115) durch Reduktion von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) mit Natriumborhydrid (**119**).<sup>[190]</sup>



**Abbildung 115:** Synthese von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) auf Aktivkohle (**AC**) in Anlehnung an Liu et al..<sup>[190]</sup>

Der hohe Anteil an Kohlenstoff und die daraus resultierende Hydrophobizität sorgen dafür, dass der Isopropanolanteil im verwendeten Lösungsmittelgemisch deutlich erhöht werden muss, um eine ausreichende Suspension des Trägermaterials zu gewährleisten. Während zur Synthese von **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** reines Wasser und zur Herstellung von **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** ein 2:1 Gemisch aus Wasser und Isopropanol eingesetzt werden konnte, so musste bei Verwendung von Aktivkohle (**AC**) als Trägermaterial ein Wasser-zu-Isopropanol-Verhältnis von 1:4 gewählt

werden. Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) auf Kieselgel (s. Abschnitt 3.2.2) zeigten einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Rutheniumgehalt des Katalysatormaterials und der katalytischen Aktivität. Im Gegensatz zur Verwendung von Katalysatoren auf Basis von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) zeigen Katalysatoren auf Basis von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) bessere Aktivitäten bei hohen Rutheniumgehalten. Aus diesem Grund wurden ausschließlich Aktivkohlekatalysatoren mit hohen prozentualen Rutheniumanteilen hergestellt, wobei neben dem bewährten **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 25.6 mg pro Gramm auch exemplarisch ein noch höheres Verhältnis von 132.4 mg **19** pro Gramm Trägermaterial untersucht wurde. Für alle synthetisierten Katalysatoren wurde außerdem ein **19**-zu-**119**-Verhältnis von 1:10 eingesetzt, da sich dieses Verhältnis in Abschnitt 3.2.1 bereits bewährt hatte und zuverlässig zu einer vollständigen Reduktion von **19** zu führt.

Aufgrund der intrinsischen Eigenschaften von Aktivkohle (**AC**) konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden keine zuverlässige Charakterisierung der synthetisierten Katalysatoren erfolgen. Die Herstellung von Aktivkohle (**AC**) erfolgt durch Carbonisierung pflanzlicher, tierischer, mineralischer oder petrochemischer Ausgangsstoffe.<sup>[205,206]</sup> Das aus diesem Prozess resultierende Material besteht nicht nur aus Kohlenstoff, sondern enthält auch andere Elemente wie bspw. Sauerstoff und Stickstoff in Form einer Vielzahl chemisch gebundener, zufällig verteilter funktioneller Gruppen.<sup>[205,207]</sup> Daraus resultiert eine extrem inhomogene elementare und chemische Zusammensetzung der Aktivkohle (**AC**), die keine zuverlässige Charakterisierung von Katalysatoren erlaubt. Zur Verdeutlichung der angesprochenen Problematik zeigt Tabelle 56 den Vergleich der Elementaranalysen der Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** mit der Elementaranalyse des eingesetzten Trägermaterials.

**Tabelle 56:** Vergleich der Elementaranalysen der Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** mit der Elementaranalyse der eingesetzten Trägermaterialcharge.

Trägermaterial	C / %	N / %	H / %	S / %	Katalysator	C / %	N / %	H / %	S / %
<b>AC</b>	86.45	0.41	0.60	0.00	<b>AC-Ru-25.6</b>	78.06	0.00	1.83	0.00
<b>AC</b>	86.45	0.41	0.60	0.00	<b>AC-Ru-132.4</b>	66.36	0.25	0.87	0.54

Die Bestimmung der Katalysatoreinwaage erfolgte aufgrund der Inhomogenität des Trägermaterials erneut auf theoretischem Wege nach Formel 7 (s. Abschnitt 3.2.1).

Durch den hohen Kohlenstoffanteil ist davon auszugehen, dass Aktivkohle eine geringere Affinität zu Wasser aufweist als Kieselgel und somit weniger Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufnehmen sollte. Um dieses Postulat zu überprüfen, wurde erneut die Gewichtszunahme von getrockneten Proben der Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** unter Einfluss von Umgebungsluft untersucht.

**Tabelle 57:** Prozentuale Massenveränderung einer Probe (ca. 200 mg) der Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** an Umgebungsluft.

Katalysator	Massezunahme / % nach						
	5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
<b>AC-Ru-25.6</b>	0.05	0.10	0.21	0.31	0.37	0.47	0.52
<b>AC-Ru-132.4</b>	0.05	0.11	0.16	0.37	0.42	0.52	0.54

Die beobachteten Massezunahmen bestätigen, dass die Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** deutlich weniger Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufnehmen als der vergleichbare, auf unfunktionalisiertem Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) basierende Katalysator **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (vgl. Tabelle 53). Während **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** innerhalb von 10 min 1.01 % an Masse gewinnt, so liegt die Zunahme bei Verwendung von Aktivkohle als Katalysator nur bei ca. 0.1 % innerhalb von 10 min. Auch über längere Zeiträume hinweg werden nur geringe Mengen von weit unter 1 % an Wasser aus der Umgebungsatmosphäre adsorbiert.

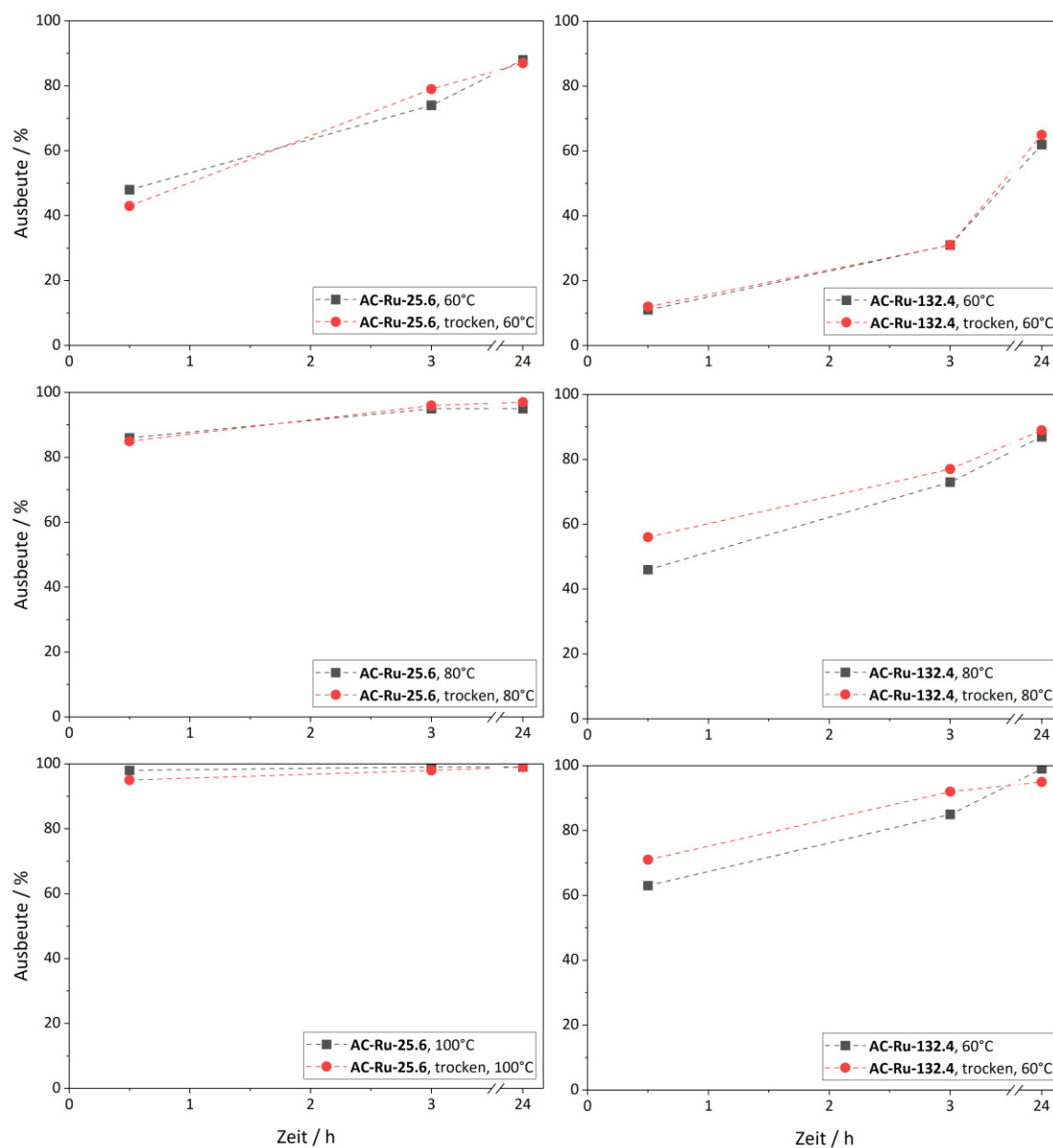
Trotz der geringen beobachteten Massenzunahmen wurden für die initialen Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** sowohl getrocknete als auch ungetrocknete Katalysatorproben eingesetzt, um auch auf diesem Weg die erhöhte Hydrophobizität von Aktivkohle (**AC**) als Katalysatorträgermaterial im Vergleich zu Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) zu belegen. Als Substrat wurde für die ersten Untersuchungen 1-Phenylethanol (**46-a**) gewählt, da sich dieser Alkohol aufgrund der hohen Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besonders leicht in die korrespondierende Carbonylverbindung **46-b** überführen lässt. Als Lösungsmittel wurde aus den in Abschnitt 3.2.2 erläuterten Gründen Heptan gewählt. Die Oxidationsmittelmenge betrug - wie in Abschnitt 3.1.2 etabliert - drei Äquivalente **TMAO**. Die Reaktionen wurden bei 60, 80 und 100 °C durchgeführt, um einen Überblick darüber zu gewinnen, ob ein Wechsel des Trägermaterials das Temperaturverhalten von immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) beeinflusst. Die erhaltenen Ausbeuten an Carbonylverbindung **46-b** sind in Tabelle 58 zusammengefasst.

**Tabelle 58:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) unter Verwendung von bei 120 °C im Vakuum getrockneten und nicht getrockneten Chargen der Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	T / °C	Trocknung	Ausbeute / % nach		
			30 min	3 h	24 h
<b>AC-Ru-25.6</b>	60	Nein	48	74	88
<b>AC-Ru-25.6</b>	60	Ja	43	79	87
<b>AC-Ru-25.6</b>	80	Nein	86	95	95
<b>AC-Ru-25.6</b>	80	Ja	85	96	97
<b>AC-Ru-25.6</b>	100	Nein	98	>99	>99
<b>AC-Ru-25.6</b>	100	Ja	95	98	>99
<b>AC-Ru-132.4</b>	60	Nein	11	31	62
<b>AC-Ru-132.4</b>	60	Ja	12	31	65
<b>AC-Ru-132.4</b>	80	Nein	47	73	87
<b>AC-Ru-132.4</b>	80	Ja	56	77	89
<b>AC-Ru-132.4</b>	100	Nein	63	85	>99
<b>AC-Ru-132.4</b>	100	Ja	71	92	95

Die in Tabelle 58 gelisteten Messdaten belegen, dass das Trägermaterial keinen Einfluss auf das Temperaturverhalten von immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) aufweist. Auch bei Verwendung von Aktivkohle (**AC**) als Trägermaterial können die besten Ausbeuten an Acetophenon (**46-b**) bei 100 °C erhalten werden. Eine Absenkung der Reaktionstemperatur führt unabhängig vom eingesetzten Katalysator zu einer Reduktion der Produktausbeuten. Eine Trocknung des Katalysatormaterials hat, wie Abbildung 116 verdeutlicht, keine weitreichenden Auswirkungen auf die detektierte katalytische Aktivität. Während getrocknete Katalysatoren zwar etwas höhere Ausbeuten an **46-b** erzeugen als ungetrocknete Materialproben, so betragen die Unterschiede in allen Fällen weniger als 10 %. Dieses Phänomen ist auf die geringe Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft zurückzuführen und beweist eindeutig den positiven Effekt eines hydrophoben Katalysatorträgermaterials auf die durch das Trägermaterial in das Reaktionssystem eingebrachte Wassermenge. Der Vergleich zwischen **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** zeigt eine deutlich höhere katalytische Aktivität für **AC-Ru-25.6**. Die detektierten Unterschiede liegen nach 3 h zwischen 6 und 48 %, wobei der Effekt bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C mit über 40 % am stärksten ausgeprägt ist. Die geringere Aktivität von **AC-Ru-132.4** im Vergleich zu **AC-Ru-25.6** könnte darauf zurückzuführen sein, dass der um Faktor 5 höhere

Rutheniumgehalt zu einer stärkeren Agglomeration der Aktivkomponenten und damit zu einer insgesamt geringeren Anzahl aktiver Zentren führen könnte.



**Abbildung 116:** Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zu Acetophenon (**46-b**) mit den Katalysatoren **AC-Ru-25.6** (links) und **AC-Ru-132.4** (rechts) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Vergleich zwischen dem Einsatz der Katalysatoren mit (rot) und ohne (schwarz) vorheriger Trocknung bei 120 °C im Vakuum. **Reaktionsbedingungen:** 1-Phenylethanol (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Neben der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) wurden die Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** ebenfalls für die Oxidation von Cyclooctanol (**75-a**), 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-a**) eingesetzt, um einen direkten Vergleich der Trägermaterialien Kieselgel (SiO<sub>2</sub>) und Aktivkohle (AC) anhand mehrerer Substrate zu ermöglichen. Als Reaktionstemperatur wurde erneut 100 °C gewählt, da bei dieser Temperatur mit allen bisher

untersuchten **Ru**-Katalysatoren die höchsten Produktausbeuten detektiert werden konnten. Tabelle 59 fasst die erhaltenen Ausbeuten der Carbonylverbindungen **46-b**, **75-b**, **2-b** und **9-b** zusammen. Die Oxidation von **46-a**, **75-a**, **2-a** und **9-a** mit Hilfe von auf Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 eingehend diskutiert. Zur besseren Übersicht werden die unter Einsatz dieser Katalysatoren erhaltenen Ausbeuten in Tabelle 59 ebenfalls noch einmal aufgeführt.

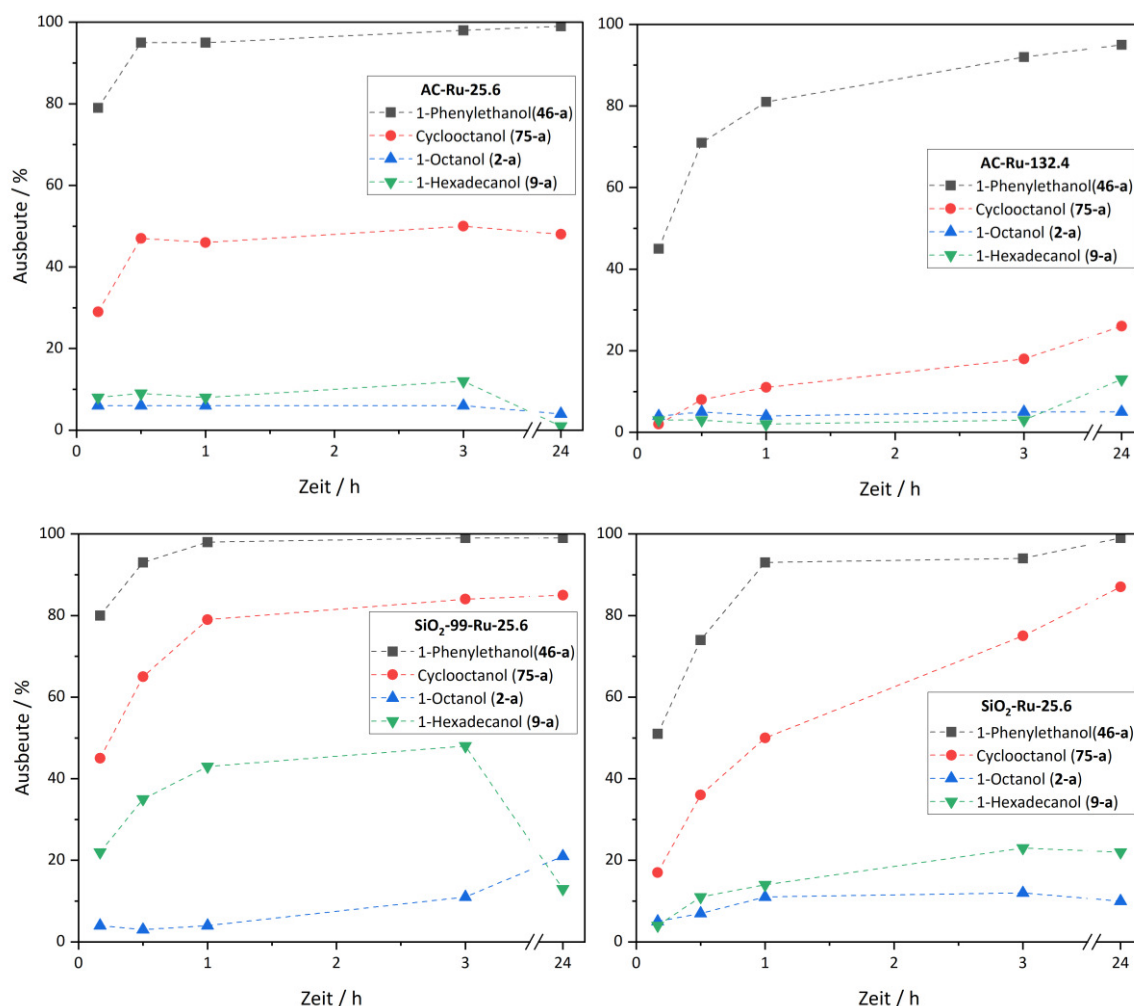
**Tabelle 59:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclooctanol (**75-a**), 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-a**) unter Verwendung der getrockneten Katalysatoren **AC-Ru-25.6**, **AC-Ru-132.4**, **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** bei 100 °C. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Katalysator	Substrat	Ausbeute / % nach				
		10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>AC-Ru-25.6</b>	<b>46-a</b>	79	95	95	98	>99
<b>AC-Ru-25.6</b>	<b>75-a</b>	29	47	46	50	48
<b>AC-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	6	6	6	6	4
<b>AC-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	8	9	8	12	<1
<b>AC-Ru-132.4</b>	<b>46-a</b>	45	71	81	92	95
<b>AC-Ru-132.4</b>	<b>75-a</b>	2	8	11	18	26
<b>AC-Ru-132.4</b>	<b>2-a</b>	4	5	4	5	5
<b>AC-Ru-132.4</b>	<b>9-a</b>	3	3	2	3	13
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>46-a</b>	80	93	98	>99	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>75-a</b>	45	65	79	84	85
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	4	3	4	11	21
<b>SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	22	35	43	48	13
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>46-a</b>	51	74	93	94	>99
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>75-a</b>	17	36	50	75	87
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>2-a</b>	5	7	11	12	10
<b>SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6</b>	<b>9-a</b>	4	11	14	23	22

Die detektierten Messwerte zeigen, dass auch für die Katalysatoren **AC-Ru-25.6** und **AC-Ru-132.4** umso mehr Ausbeute generiert wird, umso höher die Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Substrats ist. Somit wurden für alle untersuchten Ru-Katalysatoren die höchsten Produktausbeuten bei Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) beobachtet. Die Ausbeuten bei Umsetzung von Cyclooctanol (**75-b**) liegen zwischen den detektierten Ausbeuten an **46-b** und der Aldehydmenge, die bei der Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) bzw. 1-Hexadecanol (**9-b**) erreicht wird. Vergleicht man die Katalysatoren, bei denen



Rutheniumnanopartikel (**Ru**) auf Aktivkohle (**AC**) immobilisiert wurden, direkt mit einer Immobilisierung auf Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**), so fällt auf, dass auf Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) basierende Katalysatoren allgemein höhere Ausbeuten ergeben (s. Abbildung 117). Die Immobilisierung von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) auf Aktivkohle (**AC**) bietet also den Vorteil einer - im Vergleich zu Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) - geringeren Feuchtigkeitsaufnahme, wodurch die Notwendigkeit zur Katalysatortrocknung entfällt. Allerdings spiegelt sich der geringere Wassergehalt nicht wie erhofft in höheren Produktausbeuten wider. Zudem bringt die Nutzung von Aktivkohle (**AC**) den zusätzlichen Nachteil einer inhomogenen Zusammensetzung des Materials mit sich, wodurch keine genaue Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren möglich ist. Aus diesen Gründen wurde auf einen weiteren Einsatz von Aktivkohle als Katalysator-trägermaterial im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

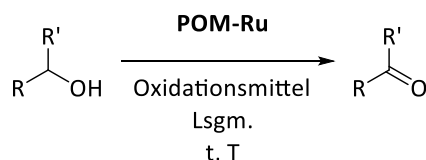


**Abbildung 117:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclooctanol (**75-a**), 1-Octanol (**2-a**) und 1-Hexadecanol (**9-a**) unter Verwendung der getrockneten Katalysatoren **AC-Ru-25.6** (oben links), **AC-Ru-132.4** (oben rechts), **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (unten links) und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (unten rechts) bei 100 °C. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (3 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

### 3.3 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung rutheniumhaltiger Polyoxometallate

Während die vorangegangenen Abschnitte die Oxidation von Alkoholen unter Verwendung verschiedener homogener und heterogener Katalysatoren auf Basis von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) beschreiben, so thematisiert das nachfolgende Kapitel die Synthese und Charakterisierung, sowie den katalytischen Einsatz eines rutheniumhaltigen Polyoxometallates in derselben Reaktionsklasse.

Polyoxometallate bieten den Vorteil einer genau definierten Struktur in Kombination mit der Möglichkeit zur einfachen Anpassung der chemischen und elektronischen Eigenschaften durch die Wahl der verwendeten Addenda- und Heteroatome, sowie der Gegenionen und ggf. der Liganden an zusätzlich eingebrachten Übergangsmetallzentren. Außerdem hat sich der Einsatz von Polyoxometallaten zur Oxidation eines breiten Spektrums von Alkoholen mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , **1**) in der Arbeitsgruppe Thiel bereits in der Vergangenheit bewährt.<sup>[208]</sup> Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Verwendung eines rutheniumhaltigen Polyoxometallates als Katalysator für die Umwandlung verschiedener Alkohole in die korrespondierenden Carbonylverbindungen untersucht, wobei sowohl **TBHP** als auch **TMAO** als Sauerstoffquellen eingesetzt wurden.

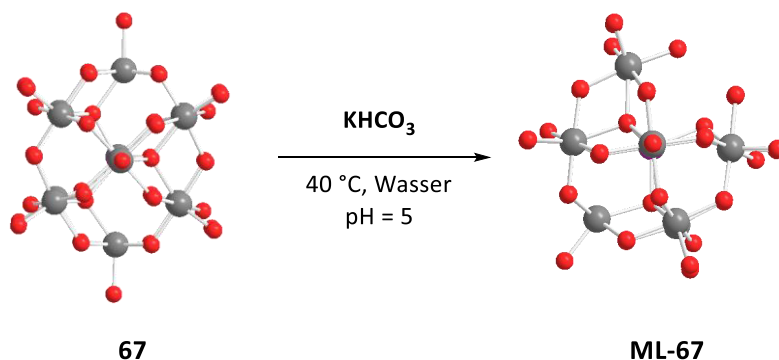


**Abbildung 118:** Oxidation von Alkoholen mit rutheniumhaltigen Polyoxometallaten.

#### 3.3.1 Synthese und Charakterisierung rutheniumhaltiger Polyoxometallate

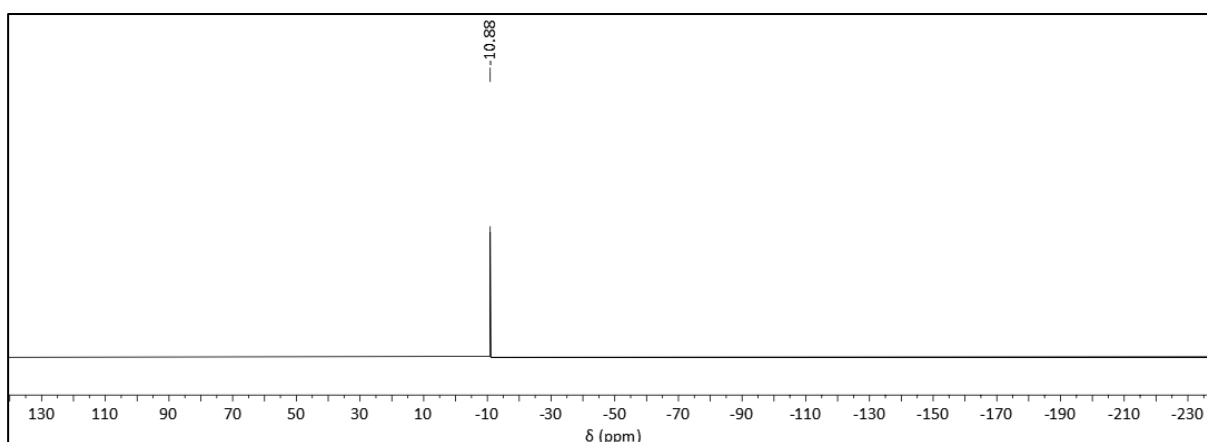
Die Synthese eines rutheniumhaltigen Polyoxometallates erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch Einbau eines Rutheniumzentrums in die Lücke des Monolacunarypolyoxometallates der Wolframatophosphorsäure (**ML-67**). Zu diesem Zweck wurde **ML-67** zunächst nach einer Versuchsvorschrift von Matsuda und Mitarbeitern aus Wolframatophosphorsäure (**67**) hergestellt.<sup>[209]</sup> Dabei wird **67** in ca. 40 °C warmen Wasser gelöst und anschließend mit einer wässrigen Kaliumhydrogencarbonatlösung ein pH-Wert von 5 eingestellt. Diese Erhöhung des pH-Wertes führt zur Abtrennung genau eines WO-Fragmentes von der Keggin Grundstruktur

der Wolframato-phosphorsäure (**67**) und damit zur Ausbildung der gewünschten Defektstruktur **ML-67** (vgl. Abbildung 119).



**Abbildung 119:** Synthese des Monolacunarypolyoxyometallats der Wolframato-phosphorsäure (**ML-67**) aus Wolframato-phosphorsäure (**67**) nach Matsuda et al..<sup>[209]</sup>

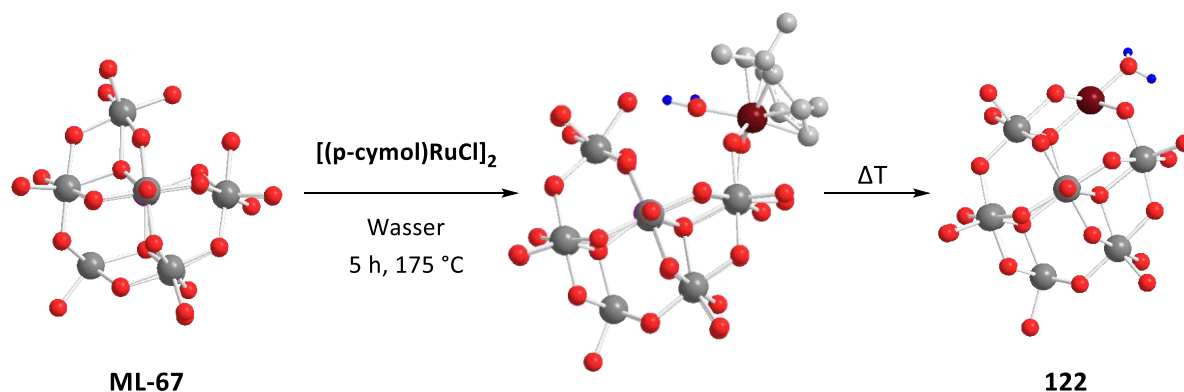
Nach erfolgter Einstellung des pH-Wertes wird die entstehende Suspension filtriert und die verbleibende Lösung in der Kälte kristallisiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR des erhaltenen Feststoffes ist in Abbildung 120 zu sehen und zeigt ein Signal bei  $-10.88$  ppm, welches **ML-67** zugeordnet werden kann. Dieses Signal bestätigt die erfolgreiche Synthese der Defektstruktur.<sup>[209]</sup>



**Abbildung 120:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **ML-67**. Lösungsmittel:  $\text{D}_2\text{O}$ .

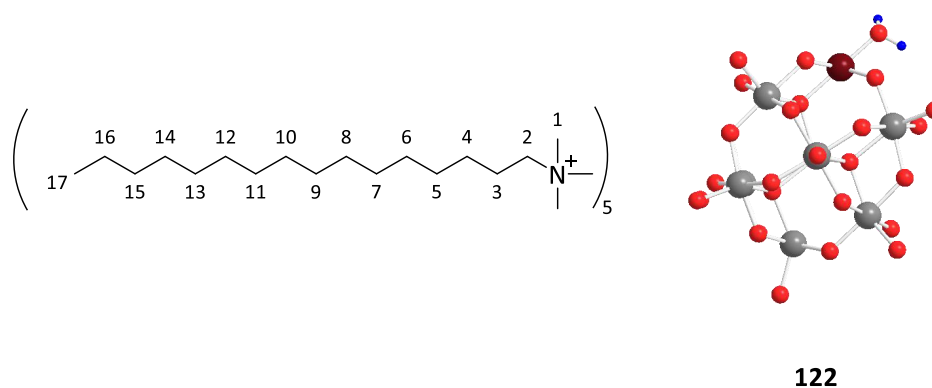
Der Einbau eines Rutheniumzentrums in die Lücke von **ML-67** erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Sadakane et al. durch Umsatz von **ML-67** mit Dichloro(*p*-cymol)-ruthenium(II)-Dimer (**120**) in einem Teflonautoklaven bei  $175$  °C unter Wasserdruck.<sup>[146]</sup> Die Verwendung von **120** anstelle des von Sadakane et al. eingesetzten Benzolruthenium(II)-chlorid-Dimers (**121**) ist auf die signifikant geringeren Beschaffungskosten von **120** zurückzuführen und wird durch den Umstand ermöglicht, dass die organischen Fragmente im Zuge der Synthese abgespalten werden und entsprechend im Endprodukt nicht mehr

vorhanden sind. Unter den herrschenden Reaktionsbedingungen kommt es zunächst aufgrund der hohen Temperaturen zu einer Spaltung des Dimers. Anschließend wird das Rutheniumzentrum, wie Abbildung 121 verdeutlicht, über zwei Sauerstoffatome der Lücke vorkoordiniert. Die thermische Abspaltung der *p*-Cymoleinheit führt abschließend zum vollständigen Einbau des Rutheniumatoms in die Lücke von **ML-67** und damit zur Bildung des rutheniumhaltigen Polyoxometallates **122**.



**Abbildung 121:** Synthese des rutheniumhaltigen Polyoxometallates **122** nach einer Versuchsvorschrift von Sadakane et al. durch Umsatz von **ML-67** mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer (**120**).<sup>[146]</sup>

Nach einer Reaktionszeit von 5 h wurde der Autoklav zunächst langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, ehe das erhaltene Reaktionsgemisch filtriert wurde, um unlösliche Reaktionsbestandteile zu entfernen. Durch Zusatz einer Lösung von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (**123**) in Methanol kann **122** als Hexadecyltrimethylammoniumsalz (s. Abbildung 122) ausgefällt werden.



**Abbildung 122:** Rutheniumhaltiges Polyoxometallat **122** als Hexadecyltrimethylammoniumsalz.

Hexadecyltrimethylammoniumbromid (**123**) wurde als Gegenion gewählt, um die Löslichkeit von **122** in organischen Lösungsmitteln zu gewährleisten. Die erhaltene Suspension wurde

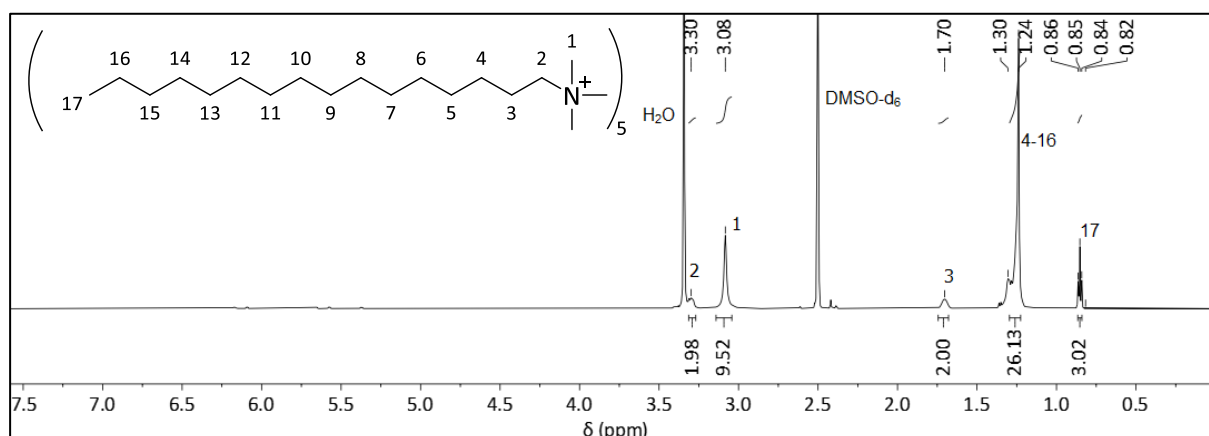
filtriert und der Filterkuchen anschließend mit Wasser versetzt, um Reste von nicht umgesetzten **ML-67** zu entfernen. Nach erneuter Filtration wurde **122** mit Methanol und Diethylether gewaschen, um eventuell vorhandene Reste des Gegenions **123** zu entfernen. Nach Trocknung im Vakuum konnten die in Tabelle 60 gelisteten Elementaranalysen- und Atomabsorptionsspektroskopiewerte erhalten werden.

**Tabelle 60:** Elementaranalysen- und Atomabsorptionsspektroskopiewerte von Verbindung **122**. Molare Masse (**122**) = 4236.5 g · mol<sup>-1</sup>.

(C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N) <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Ru(H <sub>2</sub> O)]	C / %	N / %	H / %	W / %	Ru / %
Theoretisch	27.04	1.66	5.06	47.74	2.39
Experimentell	27.28	1.52	5.00	47.55	2.28

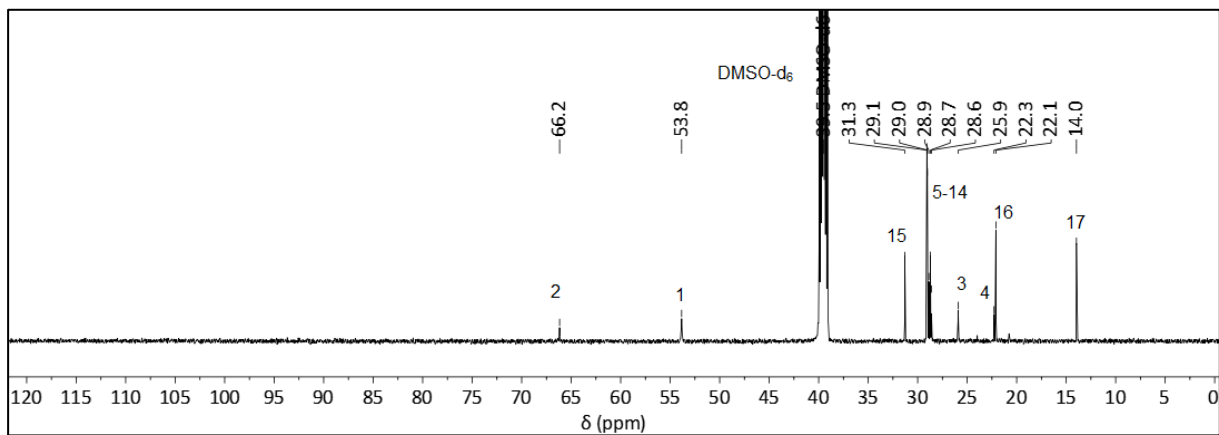
Die erhaltenen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffwerte zeigen, dass die isolierte Verbindung über fünf Hexadecyltrimethylammoniumkationen verfügt. In Kombination mit der siebenfach negativen Ladung von **ML-67** deutet dies auf eine Oxidationsstufe von +II für das in **122** eingebaute Rutheniumion hin. Dies entspricht den Erwartungen, da die Reaktionsbedingungen zur Herstellung von **122** keine Oxidation der eingesetzten Ruthenium(II)ionen zur Folge haben sollten. Die Wolfram- und Rutheniumwerte belegen ein W:Ru von 11:1 und bestätigen somit den erfolgreichen Einbau eines Rutheniumions in die Lücke des Lacunarypolyoxometallats **ML-67**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **122** ist in Abbildung 123 dokumentiert und zeigt ausschließlich das Hexadecyltrimethylammoniumgegenion.



**Abbildung 123:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **122**. Lösungsmittel: DMSO-d<sub>6</sub>.

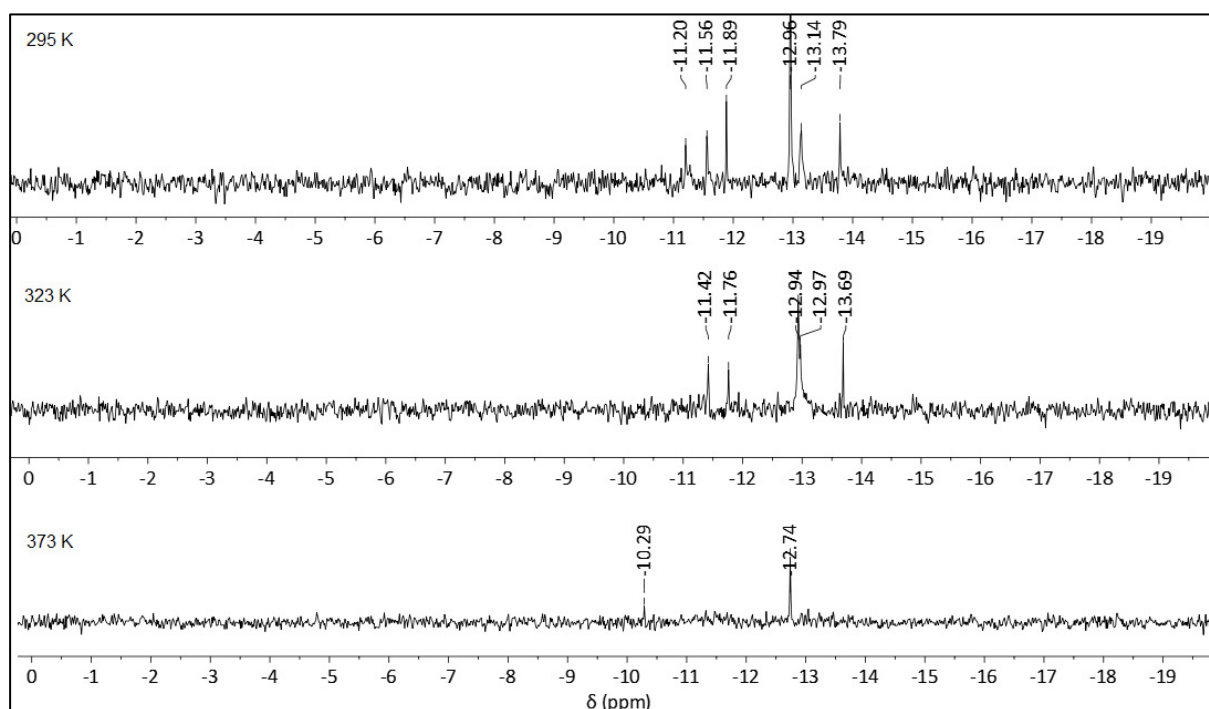
Das breite Singulett bei 3.30 ppm ist den Protonen H2 zuzuordnen. Die Singulettssignale bei 3.08 und 1.70 ppm werden von den Protonen der Methylgruppen (H1, 3.08 ppm) bzw. von den Protonen H3 (1.70 ppm) erzeugt. Die terminale CH<sub>3</sub>-Gruppe der Hexadecylkette (H17) erzeugt ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 0.84 ppm, während die übrigen Protonen der Kette (H4-H16) zu einem gemeinsamen Multipllett zwischen 1.30 und 1.24 ppm zusammenfallen. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **122** (vgl. Abbildung 124) zeigt ausschließlich das eingesetzte Gegenion.



**Abbildung 124:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **122**. Lösungsmittel: DMSO-d<sub>6</sub>.

Das <sup>31</sup>P-NMR von Verbindung **122** zeigt insgesamt 6 Signale. Dies könnte auf phosphorhaltige Verunreinigungen hindeuten, allerdings sprechen sowohl die Werte der Elementaranalyse als auch die mittels Atomabsorptionsspektroskopie erhaltenen Ruthenium- und Wolframgehalte gegen das Vorliegen von Verunreinigungen. Die Vielzahl der Signale im <sup>31</sup>P-NMR könnte auch durch strukturelle Isomere von Verbindung **122** zu begründen sein. Die Bildung von Isomeren, bei denen das zentrale Phosphoratom über eine variable chemische Umgebung verfügt, könnte das Erscheinen von sechs Signalen im <sup>31</sup>P-NMR begründen. Die Existenz von strukturellen Isomeren bei unsubstituierten Polyoxometallaten des Kegginotyps durch Rotation von M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Einheiten wurde bereits von Baker und Figgis im Jahr 1970 postuliert und 1973 von Sasaki et al. durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt.<sup>[145,210]</sup> Es kann dabei eine Gesamtzahl von fünf Isomeren beobachtet werden, welche jeweils durch eine 60° Drehung der vier vorhandenen M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Einheiten erzeugt werden.<sup>[211]</sup> In monometallsubstituierten Keggin Polyoxometallaten wird zusätzlich die Uniformität der M<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Einheiten aufgelöst, wodurch weitere Isomere durch die Rotation der metallsubstituierten M<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Einheit, sowie durch die Position des eingebrachten Metalls innerhalb dieser Einheit erzeugt werden.<sup>[150,212]</sup> Folglich

existiert für Verbindung **122** eine große Anzahl theoretisch möglicher Isomere, sodass das Auftreten von sechs Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR durch diese zu begründen ist. Um zu überprüfen, ob die dokumentierten Signale auf Isomere oder auf phosphorhaltige Verunreinigungen zurückzuführen sind, wurden temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen (vgl. Abbildung 125). Werden die sechs Signale bei Raumtemperatur von verschiedenen Isomeren erzeugt, so sollte eine Erhöhung der Messtemperatur zu einer Reduktion der Signalzahl führen, da durch die höhere Temperatur die Energie zur Überwindung der Inversionsbarrieren zur Verfügung stehen sollte.

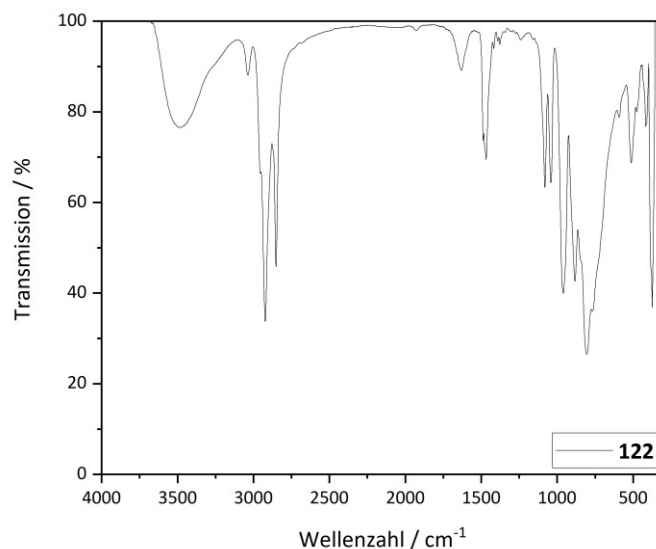


**Abbildung 125:** Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Verbindung **122** bei 22 °C (oben), 50 °C (Mitte) und 100 °C (unten). Lösungsmittel: DMSO- $d_6$ .

Die temperaturabhängigen Messungen (vgl. Abbildung 125) zeigen bereits bei einer Messtemperatur von 50 °C nur noch fünf anstelle von sechs Signalen, wobei zusätzlich eine Verschiebung aller Signale in Richtung des intensivsten Peaks bei -12.96 ppm beobachtet wird. Eine weitere Anhebung der Messtemperatur auf 100 °C führt erneut zu einer geringeren Signalzahl, sodass in diesem Spektrum (vgl. Abbildung 125 unten) nur noch zwei Peaks zu sehen sind. Dabei kann das Signal bei -10.29 ppm mit hoher Wahrscheinlichkeit **ML-67** zugeordnet werden. **ML-67** kann aus Verbindung **122** durch Verlust des Rutheniumzentrums gebildet werden, wobei die hohe Messtemperatur mutmaßlich die Triebkraft für das Entfernen des Rutheniumions aus der Lücke von **ML-67** darstellt. Neben **ML-67** zeigt das

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 100 °C nur noch ein einziges Signal bei -12.74 ppm. Dies deutet darauf hin, dass Verbindung **122** bei dieser Temperatur nur noch aus einer einzigen Spezies besteht. Somit sind phosphorhaltige Verunreinigungen als Ursache für die hohe Signalzahl bei Raumtemperatur eindeutig auszuschließen, da sich in diesem Fall die Signalzahl bei Temperaturerhöhung nicht verändern dürfte. Demensprechend kann davon ausgegangen werden, dass die bei Raumtemperatur dokumentierte Signale auf verschiedene Isomere von Verbindung **122** zurückzuführen sind. Eine genaue Identifikation der vorliegenden Isomere erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Das Infrarotspektrum von Verbindung **122** ist in Abbildung 126 gezeigt und belegt sowohl die strukturelle Integrität des Polyoxometallatgrundgerüsts als auch den Einbau des Rutheniumzentrums und die Anwesenheit der Hexadecyltrimethylammoniumgegenionen.



**Abbildung 126:** Infrarotspektrum (KBr) von Verbindung **122**.

Abbildung 126 zeigt das eingebrachte Gegenion anhand von Schwingungsbanden im Bereich zwischen 3000 und 2800  $\text{cm}^{-1}$ , sowie zwischen 1500 und 1400  $\text{cm}^{-1}$  welche den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Hexadecyltrimethylammoniumkations zuzuordnen sind.<sup>[167,170]</sup> Die Streckschwingungen des in Material bzw. Kaliumbromid enthaltenen Wassers erzeugen eine breite Schwingungsbande bei 3500  $\text{cm}^{-1}$ , während eine weitere, weniger intensive Bande bei 1626  $\text{cm}^{-1}$  von der Biegeschwingung des Wasser generiert wird.<sup>[213,214]</sup> In unsubstituierten Polyoxometallaten des Keggentyp tritt die P-O-Schwingung bei ca. 1080  $\text{cm}^{-1}$  auf.<sup>[138]</sup> Der Austausch eines Wolframkations gegen ein Rutheniumzentrum führt dazu, dass in diesem Bereich zwei Schwingungsbanden auftreten:



Eine Bande für die P-O-Schwingung, bei dem das Phosphoratom in einem P-O-W-Bindungsverhältnis vorliegt, und eine Bande für die P-O-Schwingung bei einem P-O-Ru-Bindungsverhältnis. Das Infrarotspektrum von **122** zeigt sowohl eine Bande bei  $1076\text{ cm}^{-1}$  als auch eine weitere Bande bei  $1036\text{ cm}^{-1}$ , wodurch der Einbau des Rutheniumzentrums auch durch diese Charakterisierungsmethode belegt wird. Die Intaktheit des Polyoxometallatgrundgerüsts wird durch die terminalen W-O-Schwingungen bei  $957\text{ cm}^{-1}$ , sowie durch die W-O-W-Schwingungen der ecken- bzw. kantenverbrückten W-O Oktaeder bei  $877$  respektive bei  $808\text{ cm}^{-1}$  bestätigt.<sup>[138,213]</sup>

### 3.3.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von Verbindung **122**

Nach erfolgter Synthese und Charakterisierung (s. Abschnitt 3.3.1) wurde die Eignung von Verbindung **122** als mögliche Alternative zu  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (**19**) als Katalysator für die homogenkatalytische Oxidation von Alkoholen untersucht. Hierzu erfolgte der Einsatz von **122** sowohl in Kombination mit **TBHP** als auch in Verbindung mit **TMAO** als Oxidationsmittel. Die Optimierung der auf **TBHP** bzw. auf **TMAO** basierenden Oxidationssysteme bei Anwendung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (**19**) als Katalysator wurde in Abschnitt 3.1.1 eingehend beschrieben. Es zeigte sich, dass bei Nutzung von **TBHP** als Oxidationsmittel eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur in einem Wasser-*tert*-Butanol-Gemisch unter kontinuierlicher Zugabe von 1.1 Äquivalenten **TBHP** die besten Produktausbeuten ergab. Dagegen erfordert die Verwendung von **TMAO** als Sauerstoffquelle eine Reaktionstemperatur von ca.  $60\text{ }^\circ\text{C}$  in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder DMF und eine Oxidationsmittelmenge von drei Äquivalenten.

Das nachfolgende Kapitel thematisiert zunächst die Oxidation von Alkoholen unter Einsatz von **TBHP** als Oxidationsmittel, sowie die Optimierung dieses Systems für den Einsatz von Verbindung **122** als Katalysator. Im zweiten Teil des Kapitels wird auf die Verwendung von **TMAO** als Sauerstoffquelle eingegangen, wobei die unter Abschnitt 3.1.1.2 optimierten Reaktionsbedingungen herangezogen und mit Verbindung **122** als Katalysator auf verschiedene Alkohole angewendet wurden.

Der Austausch des eingesetzten Katalysators stellt eine fundamentale Änderung der bestehenden homogenen Oxidationssysteme (vgl. Abschnitt 3.1.1) dar. Daher wurden die grundlegenden Optimierungsschritte der **TBHP** gestützten Alkoholorxidation anhand von Cyclohexanol (**52-a**) als Substrat wiederholt, ehe die Anwendung von **122** als Katalysator für

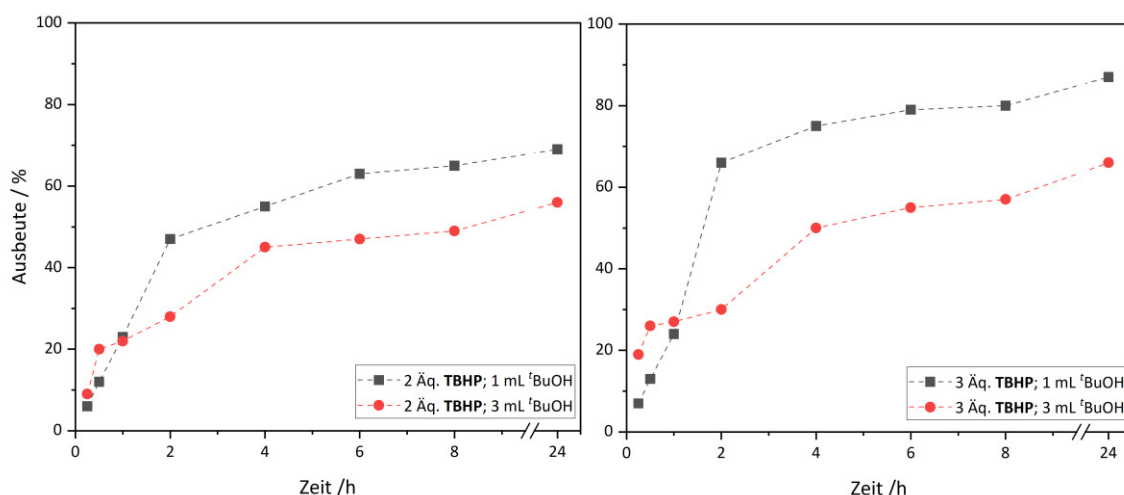
die Oxidation verschiedener Alkoholklassen untersucht wurde. Um einen grundsätzlichen Überblick über die Aktivität von Verbindung **122** als Katalysator für die Umwandlung von Cyclohexanol (**52-a**) in Cyclohexanon (**52-b**) zu gewinnen, wurde zunächst eine Experimentreihe durchgeführt, bei der zwei bzw. drei Äquivalente **TBHP** zu Beginn der Reaktion zugegeben wurden. Aufgrund der Tatsache, dass **122** nicht in Wasser löslich ist, wurden sämtliche Reaktionen in reinem *tert*-Butanol als Lösungsmittel durchgeführt und zusätzlich zur Oxidationsmittelmenge auch die verwendete Lösungsmittelmenge variiert, um deren Einfluss auf die Reaktion bei Einsatz eines nur mäßig löslichen Katalysators (**122**) zu untersuchen. Die eingesetzte Katalysatormenge belief sich in allen Fällen auf 1 mol-% bezogen auf das Substrat. Die erhaltenen Ausbeuten an Carbonylverbindung **52-b** sind in Tabelle 61 gelistet und dokumentieren eindeutig eine katalytische Aktivität von **122** in Bezug auf die **TBHP** gestützte Oxidation von Alkoholen.

**Tabelle 61:** Oxidation von Cyclohexanon (**52-a**) unter Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator. Vergleich verschiedener Oxidationsmittelmengen und Lösungsmittelvolumina. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), **TBHP** (in Wasser, Menge wie angegeben), *t*BuOH (Menge wie angegeben), RT.

V ( <i>t</i> BuOH) / mL	TBHP / Äq.	Ausbeute / % nach							
		15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
1	2	6	12	23	47	55	63	65	69
1	3	7	13	24	66	75	79	80	87
3	2	9	20	22	28	45	47	49	56
3	3	19	26	27	30	50	55	57	66

Die dokumentierten Produktausbeuten zeigen erwartungsgemäß, dass bei Zugabe des Oxidationsmittels zu Beginn der Reaktion eine höhere **TBHP**-Konzentration von Vorteil ist. Bei Einsatz von drei Äquivalenten **TBHP** werden nach 24 h zwischen 12 und 18 % höhere Ausbeuten an **52-b** erreicht, als bei Einsatz von zwei Äquivalenten. Dieses Phänomen ist auf die höhere Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Substrat, Katalysator und Oxidationsmittel bei höherer **TBHP**-Konzentration zurückzuführen. Abbildung 127 verdeutlicht graphisch den Umstand, dass eine Lösungsmittelmenge von 1 mL zu höheren Produktausbeuten führt als ein *tert*-Butanol Volumen von 3 mL. Innerhalb der ersten Stunde der Reaktionszeit liegen allerdings die Produktausbeuten bei Verwendung von 3 mL *tert*-Butanol höher als die detektierten Ausbeuten bei Nutzung von lediglich 1 mL Lösungsmittel. Dies deutet auf eine Aktivierungsphase des Katalysators hin, die in diesem Fall vermutlich in der nur mäßig ausgeprägten Löslichkeit von Verbindung **122** in *tert*-Butanol begründet liegt. Bei geringer

Löslichkeit der Aktivkomponenten kann davon ausgegangen werden, dass diese in einer größeren Lösungsmittelmenge schneller vollständig in die Lösung übergeht als dies bei geringeren Volumina der Fall ist. Somit steht bei Einsatz von 3 mL *tert*-Butanol schneller die vollständige Katalysatormenge für katalytische Umwandlungen zur Verfügung als bei Nutzung von 1 mL Lösungsmittel, was sich in höheren Ausbeuten an **52-b** zu Beginn der Reaktion widerspiegelt. Nach 1 h Reaktionszeit ist der Katalysator auch bei Verwendung von 1 mL Lösungsmittel visuell vollständig gelöst, weshalb die Produktausbeuten stark anzusteigen beginnen. Aufgrund der höheren Stoßwahrscheinlichkeit der Reaktionskomponenten in konzentrierteren Lösungen können über den gesamten Reaktionszeitraum trotz der Aktivierungsphase höhere Produktausbeuten bei Verwendung von 1 mL *tert*-Butanol detektiert werden als bei Einsatz von 3 mL Lösungsmittel.



**Abbildung 127:** Oxidation von Cyclohexanon (**52-a**) unter Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator. Vergleich verschiedener Oxidationsmittelmengen und Lösungsmittelvolumina. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanon (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (in Wasser, Menge wie angegeben), <sup>t</sup>BuOH (Menge wie angegeben), RT.

Während die in Tabelle 61 und Abbildung 127 dokumentierten Messwerte eindeutig eine katalytische Aktivität von **122** belegen, so scheint diese dennoch geringer auszufallen als die Aktivität von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**). Bei gleichen Reaktionsbedingungen werden mit Verbindung **19** innerhalb von 24 h **52-b** von 77 % bei Verwendung von zwei Äquivalenten **TBHP** und von 80 % bei Einsatz von drei Äquivalenten **TBHP** erreicht. Für **122** liegen diese Werte bei 69 % respektive bei 87 %. Während sich die Werte zwar auf selben Niveau befinden, so beläuft sich die Katalysatormenge, welche eingesetzt wurde, um die genannten Ausbeuten zu erzeugen, bei Verbindung **122** auf 1 mol-%, während sie bei  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) lediglich 0.5 mol-% beträgt. Bei gleicher Aktivität von **122** und  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) sollte der Einsatz von 1 mol-%

Katalysator höhere Ausbeuten liefern als der Einsatz von 0.5 mol-%. Da die erhaltenen Messwerte das genau umgekehrte Phänomen zeigen ist davon auszugehen, dass Verbindung **122** eine deutlich geringere katalytische Aktivität aufweist als **19**.

In Abschnitt 3.1.1.1.1 wurde der Einfluss der Temperatur auf die **TBHP** gestützte Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) eingehend untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die besten Ergebnisse bei Raumtemperatur erhalten werden, da bei dieser Temperatur das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen der gewünschten Alkoholorxidation und der unerwünschten Desaktivierung des Oxidationsmittels ideal zu sein scheint. Um zu untersuchen, ob der Wechsel des Katalysators das Temperaturverhalten der Reaktion beeinflusst, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem **52-a** bei 60 °C in Gegenwart von drei Äquivalenten **TBHP** in die korrespondierende Carbonylverbindung überführt wurde. Die Ergebnisse dieses Experimentes sind in Tabelle 62 im direkten Vergleich zur analogen Reaktion bei Raumtemperatur zusammengefasst.

**Tabelle 62:** Oxidation von Cyclohexanon (**52-a**) unter Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (3 Äq. in Wasser), <sup>t</sup>BuOH (1 mL), Temperatur wie angegeben.

T / °C	Ausbeute / % nach							
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
RT	7	13	24	66	75	79	80	87
60	38	42	45	48	51	57	59	62

Der Vergleich der Oxidation von **52-a** bei Raumtemperatur und bei 60 °C zeigt eindeutig, dass auch bei Einsatz von Verbindung **122** als Katalysator eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur bevorzugt werden sollte. Zu Beginn der Reaktion steigen die Ausbeuten bei 60 °C deutlich schneller an als bei Raumtemperatur, was vermutlich auf einen temperaturbedingt schnelleren Übergang des Katalysatormaterials in die Reaktionslösung zurückgeführt werden kann. Die Gesamtausbeuten über einen Zeitraum von 24 h liegen allerdings bei 60 °C um 25 % niedriger als bei Raumtemperatur. Dieses Phänomen wird vermutlich analog zum Einsatz von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysator durch eine Desaktivierungsreaktion zwischen Oxidationsmittel und Katalysator (vgl. Abschnitt 3.1.1.1.1) verursacht, welche bei höheren Temperaturen schneller verläuft als bei Raumtemperatur. Durch die schnellere Desaktivierung des eingesetzten **TBHP**'s steht bei einer

Reaktionstemperatur von 60 °C insgesamt weniger Oxidationsmittel zur Verfügung als bei Raumtemperatur, wodurch die geringeren Ausbeuten an **52-b** erklärt werden könnten.

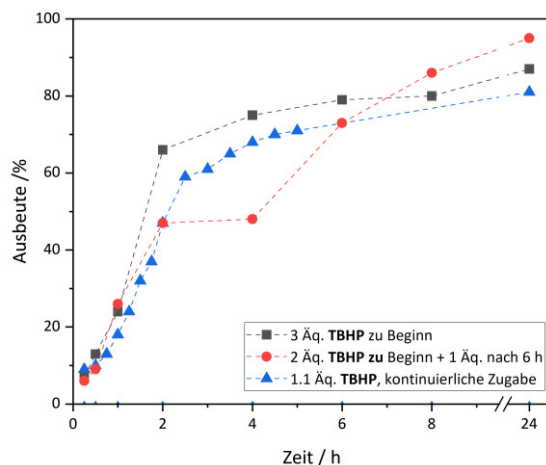
Um das Auftreten einer Desaktivierung des Oxidationsmittels durch den Katalysator auch für den Einsatz von Verbindung **122** zu bestätigen, wurde eine zu Abschnitt 3.1.1.1.1 analoge Experimentreihe durchgeführt, bei der sowohl die portionsweise **TBHP**-Zugabe als auch die kontinuierliche Zugabe des Oxidationsmittels untersucht wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 63 zusammengefasst, wobei für die kontinuierliche Zugabe von **TBHP** aufgrund der großen Datenmenge nur ein repräsentativer Ausschnitt der Messdaten gelistet wird. Eine vollständige Auflistung der Messdaten ist Tabelle 75 des Anhangs dieser Arbeit zu entnehmen.

**Tabelle 63:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) unter Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator. Variation des Zeitpunktes und der Art der **TBHP**-Zugabe. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol<sup>1</sup> bzw. 3 mmol<sup>2</sup>), Katalysator (1 mol-%), TBHP (Menge und Zeitpunkt wie angegeben, <sup>2</sup>: kontinuierliche Zugabe mit 0.25 ml · h<sup>-1</sup>), <sup>t</sup>BuOH (1 mL<sup>1</sup> bzw. 3 mL<sup>2</sup>), RT.

Menge TBHP / Äq. und Zeitpunkt d. Zugabe	Ausbeute / % nach								
	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	5 h	6 h	8 h	24 h
3 zu Beginn <sup>1</sup>	7	13	24	66	75	-	79	80	87
1 zu Beginn + 1 nach 6 h <sup>1</sup>	6	9	26	47	48	-	73	86	95
1.1 kontinuierlich <sup>2</sup>	9	10	18	47	68	71	-	-	81

Tabelle 63 und Abbildung 128 zeigen, dass auch bei Einsatz von Verbindung **122** als Katalysator eine Desaktivierung des Oxidationsmittels auftritt. Bei zusätzlicher Zugabe von frischem **TBHP** nach 6 h wird ein starker Sprung der bis zu diesem Zeitpunkt abflachenden Ausbeuten beobachtet. Dieser Sprung deutet darauf hin, dass vor Zugabe des zusätzlichen **TBHP** nicht mehr ausreichend Oxidationsmittel für eine effektive Umwandlung von Cyclohexanol (**52-a**) in Cyclohexanon (**52-b**) zur Verfügung stand. Bei kontinuierlicher Zugabe der Sauerstoffquelle mittels einer Spritzenpumpe (Zugabegeschwindigkeit 0.25 mL · h<sup>-1</sup>) werden mit 1.1 Äquivalenten **TBHP** Ausbeuten erreicht, welche nur 6 % niedriger liegen als bei Zugabe von drei Äquivalenten zu Beginn der Reaktion. Die gelisteten Experimente zeigen damit deutlich, dass die genutzte Oxidationsmittelmenge durch kontinuierliche **TBHP**-Zugabe bei Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator deutlich reduziert werden kann. Dennoch zeigt Verbindung **122** auch bei dieser Art der Oxidationsmittelzugabe eine deutlich niedrigere Aktivität als RuCl<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (**19**). Während unter Verwendung von 0.5 mol-% **19** bei kontinuierlicher **TBHP**-Zugabe bereits nach 5 h nahezu vollständiger Umsatz von **52-a** zu **52-b** (96 %, vgl. Abschnitt 3.1.1.1.1, Tabelle 12) beobachtet wird, so liegt die Ausbeute nach 5 h bei

Verwendung von 1 mol-% **122** als Katalysator bei lediglich 71 %. Auch nach 24 h kann mit dem rutheniumhaltigen Polyoxometallat **122** bei Einsatz von 1.1 Äquivalenten **TBHP** kein vollständiger Umsatz erzielt werden.



**Abbildung 128:** Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) unter Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator. Variation des Zeitpunktes und der Art der **TBHP**-Zugabe. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (1 mmol bzw. 3 mmol), Katalysator (1 mol-%), **TBHP** (Menge und Zeitpunkt wie angegeben, kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $t^{\text{BuOH}}$  (1 mL bzw. 3 mL), RT.

Cyclohexanol (**52-a**) diene als Modells substrat für die Oxidation von sekundären aliphatischen Alkoholen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde neben der Oxidation von **52-a** auch die Eignung von **122** für die Umwandlung von sekundären aromatischen Alkoholen, sowie von primären Substraten in die korrespondierenden Carbonylverbindungen untersucht. Als Modells substrate für diese Alkoholklassen wurden dabei 1-Phenylethanol (**46-a**) und 1-Octanol (**2-a**) gewählt. Die Reaktionsführung erfolgte bei Raumtemperatur unter kontinuierlicher Zugabe von 1.1 Äquivalenten **TBHP**. Ein repräsentativer Auszug der erhaltenen Ausbeuten an **46-b** und **2-b** im direkten Vergleich mit den bereits in Tabelle 63 gelisteten Ausbeuten an **52-b** ist in Tabelle 64 dokumentiert. Eine vollständige Auflistung der Messdaten ist dem Anhang (Abschnitt 7.3, Tabelle 75) zu entnehmen. Für die Oxidation von **2-a** dokumentiert Tabelle 64 zusätzlich die beobachteten Eduktumsätze, wodurch die Bildung von Neben- und Folgeprodukten verfolgt werden kann. Wie bereits zuvor in Abschnitt 3.1.1.1.2 erläutert, werden Umsätze unter 10 % aufgrund der zur Berechnung eingesetzten Formel nicht gelistet.

**Tabelle 64:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und 1-Octanol (**2-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen **46-b**, **52-b** und **2-b** und Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $t\text{BuOH}$  (3 mL), RT.

Substrat	Ausbeute / % und (Umsatz) / % nach							
	15 min	30 min	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	24 h
<b>46-a</b>	2	2	5	34	74	87	90	97
<b>52-a</b>	9	10	18	47	61	68	71	81
<b>2-a</b>	<1 / (-)	<1 / (-)	<1 / (-)	4 / (18)	6 / (34)	15 / (40)	16 / (42)	22 / (52)

Die in Tabelle 64 gelisteten Messwerte zeigen auch für Katalysator **122** einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den erhaltenen Produktausbeuten und der Elektronendichte am zu oxidierenden Kohlenstoffatom. Je mehr Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom vorhanden ist, desto höher sind die beobachteten Ausbeuten. Folglich konnten die höchsten Gehalte der korrespondierenden Carbonylverbindung bei der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) detektiert werden, während die Ausbeuten an 1-Octanal (**2-b**) von allen untersuchten Substraten am geringsten ausfallen. Die Ausbeuten an **2-b** werden neben der geringen Elektronendichte durch die Bildung von Neben- und Folgeprodukten zusätzlich reduziert, wie die dokumentierten Umsätze eindeutig belegen. Nach 24 h liegt der Umsatz von **2-a** bei 52 %, allerdings können nur 22 % an **2-b** detektiert werden. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1.1.2, so entstehen auch bei der Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator für die Oxidation von **2-a** eine Vielzahl von Nebenprodukten, deren Identifikation im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig erfolgen konnte. Die Untersuchung der Substrate **46-a** und **2-a** zeigt erneut, dass Verbindung **122** bei identischen Reaktionsbedingungen eine deutlich geringere katalytische Aktivität aufweist als  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**). Bei Einsatz von 1 mol-% an Verbindung **122** betragen die Produktausbeuten nach 24 h 97 % an **46-b** respektive 22 % an **2-b**. Bei Verwendung von 0.5 mol-% **19** wird dagegen bereits nach 2.5 h ein nahezu vollständiger Umsatz von **46-a** zu **46-b** beobachtet werden, während die Ausbeute an Carbonylverbindung **2-b** nach 24 h 63 % beträgt (vgl. Abschnitt 3.1.1.1.2, Tabelle 13 und Tabelle 18).

Neben dem Einsatz von **TBHP** als Oxidationsmittel wurde auch die Verwendung von **TMAO** als Sauerstoffquelle untersucht. Dabei wurden die in Abschnitt 3.1.1.1.2 entwickelten Reaktionsbedingungen (3 Äquivalente **TMAO**, 1 mL DMF als Lösungsmittel, 60 °C) auf 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und 1-Octanol (**2-a**) angewendet. Die Katalysatormenge betrug erneut 1 mol-%. Neben DMF wurde auch Aceton als Lösungsmittel

eingesetzt, da dieses im Vergleich zu DMF eine Vielzahl von Vorteilen wie bspw. leichtere Entfernbarkeit, geringere Kosten und höhere Umweltfreundlichkeit bietet und sich bereits als gute Alternative zu DMF bewährt hat (vgl. Abschnitt 3.1.1.2).<sup>[181]</sup> Die Ergebnisse der beschriebenen Experimentreihe sind in Tabelle 65 zusammengefasst.

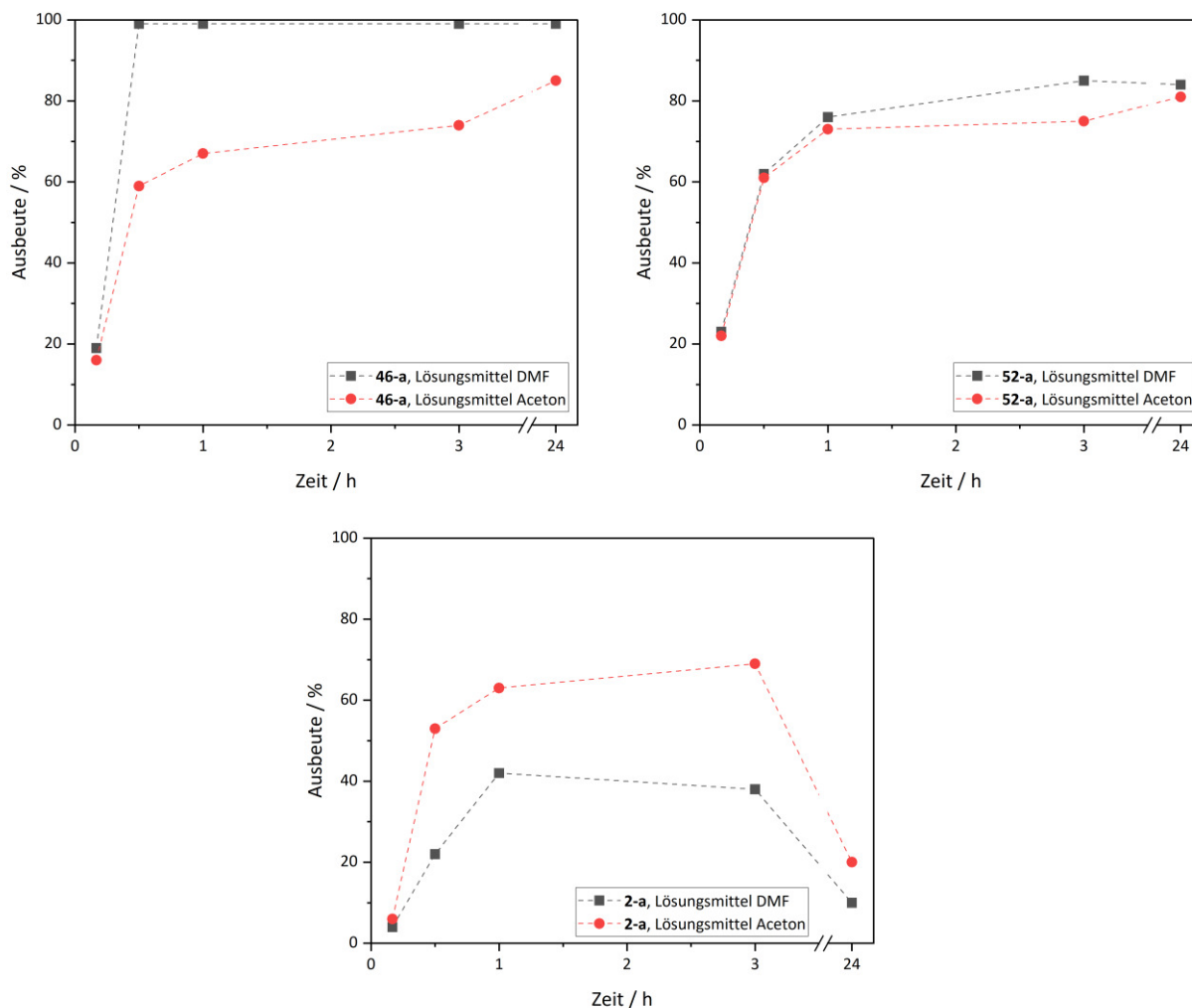
**Tabelle 65:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und 1-Octanol (**2-a**) unter Einsatz von Verbindung **122** als Katalysator und unter Variation des Lösungsmittels. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (1 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Substrat	Lsgm.	T / °C	Ausbeute / % und Umsatz / % nach				
			10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>46-a</b>	DMF	60	19	>99	>99	>99	>99
<b>46-a</b>	Aceton	55	16	59	67	74	85
<b>52-a</b>	DMF	60	23	62	76	85	84
<b>52-a</b>	Aceton	55	22	61	73	75	81
<b>2-a</b>	DMF	60	4 / (14)	22 / (24)	42 / (53)	38 / (61)	10 / (66)
<b>2-a</b>	Aceton	55	6 / (13)	53 / (70)	63 / (75)	69 / (79)	20 / (80)

Auch für den Einsatz von **TMAO** als Oxidationsmittel zeigt sich der bereits vielfach diskutierte Effekt der Elektronendichte am zu oxidierenden Kohlenstoffatom auf die erhaltenen Ausbeuten. Wie bereits bei Verwendung von **TBHP**, so werden auch bei der Nutzung von **TMAO** die höchsten Ausbeuten bei der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) beobachtet, da dieses Substrat aufgrund des +M-Effektes des Phenylrings und des +I-Effektes der Methylgruppe die höchste Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom aufweist. Die Ausbeuten des, über zwei positive induktive Effekte verfügenden, Cyclohexanols (**52-a**) liegen bereits deutlich niedriger und die geringsten Ausbeuten werden bei der Oxidation des primären, nur über einen positiven induktiven Effekt verfügenden Substrates 1-Octanol (**2-a**) dokumentiert. Der Vergleich des Einsatzes von DMF und Aceton als Lösungsmittel (vgl. Abbildung 129) zeigt, dass für sekundäre Substrate (**46-a** und **52-a**) bei Verwendung von DMF höhere Ausbeuten erreicht werden als bei Aceton. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die notwendige Absenkung der Reaktionstemperatur von 60 auf 55 °C zurückzuführen. Die Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) zeigt dagegen den umgekehrten Effekt: Es können höhere Ausbeuten und Umsätze bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel erreicht werden als bei DMF. Auch beginnen die Ausbeuten bei Einsatz von Aceton erst nach drei Stunden abzusinken, während dies bei Einsatz von DMF bereits nach einer Stunde der Fall ist. Dieses Phänomen wurde



bereits bei der  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) katalysierten Oxidation von Alkoholen (s. Abschnitt 3.1.1.2) beobachtet und ist vermutlich auf die niedrigere Reaktionstemperatur und somit auf die langsamere Bildung von Folgeprodukten zurückzuführen.<sup>[181]</sup>



**Abbildung 129:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und 1-Octanol (**2-a**) unter Einsatz von Verbindung **122** als Katalysator. Variation der Katalysatormenge und des Lösungsmittels. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

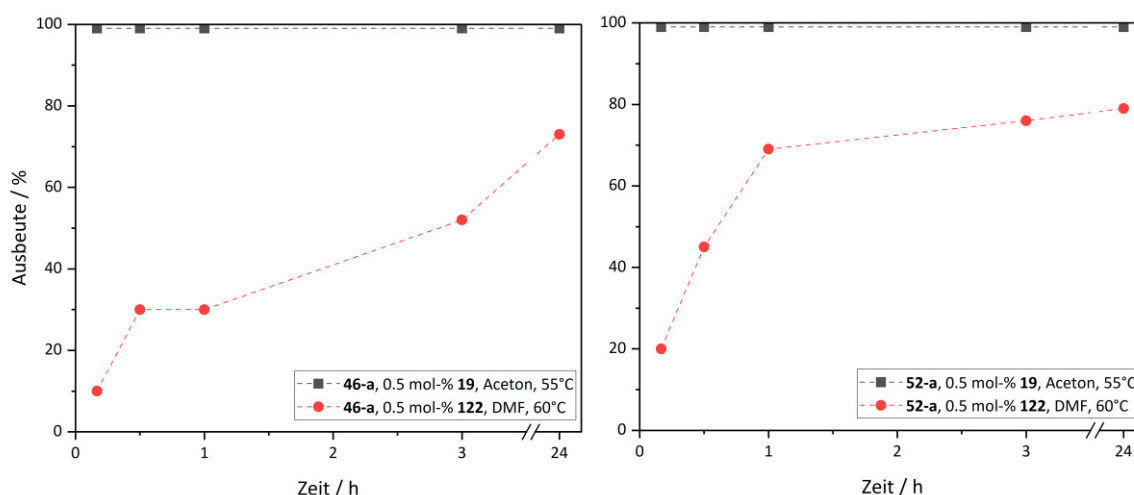
Neben dem Einsatz von 0.5 mol-% wurden für die Substrate 1-Phenylethanol (**46-a**) und Cyclohexanol (**52-a**) zusätzlich Experimente mit einer Katalysatormenge von 0.5 mol-% durchgeführt, um einen direkten Vergleich zur Nutzung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysator zu ermöglichen. Die erhaltenen Ausbeuten der korrespondierenden Carbonylverbindungen **46-b** und **52-b** bei Einsatz von 0.5 bzw. 1 mol-% **122** sind in Tabelle 66 zusammengefasst. Zur besseren Einordnung der erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 66 zusätzlich die in Abschnitt 3.1.1.2 erhaltenen Ausbeuten bei Verwendung von 0.5 mol-%  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**).<sup>[181]</sup> Für die  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) katalysierten Reaktionen wurde Aceton als Lösungsmittel

eingesetzt und die Reaktionstemperatur betrug 55 °C, während die Oxidationsreaktionen unter Nutzung von **122** als Katalysator in DMF bei 60 °C erfolgten.

**Tabelle 66:** Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) und Cyclohexanol (**52-a**) unter Einsatz von Verbindung **122** und  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysatoren.<sup>[181]</sup> **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lösungsmittel wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Katalysator	Substrat	Lsgm.	T / °C	Ausbeute / % nach				
				10 min	30 min	1 h	3 h	24 h
<b>122</b>	<b>46-a</b>	DMF	60	10	30	30	52	73
<b>19</b> <sup>[181]</sup>	<b>46-a</b>	Aceton	55	>99	>99	>99	>99	>99
<b>122</b>	<b>52-a</b>	DMF	60	20	45	69	76	79
<b>19</b> <sup>[181]</sup>	<b>52-a</b>	Aceton	55	>99	>99	>99	>99	>99

Die in Tabelle 66 und Abbildung 130 zusammengefassten Produktausbeuten belegen eindeutig, dass Verbindung **122** auch bei Verwendung von TMAO als Oxidationsmittel eine signifikant geringere katalytische Aktivität aufweist als  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**):



**Abbildung 130:** Vergleich der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**, links) und Cyclohexanol (**52-a**, rechts) unter Verwendung von 0.5 mol-%  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und unter Einsatz von 0.5 mol-% **122**. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Lsgm. wie angegeben (1 mL), Temperatur wie angegeben,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.<sup>[181]</sup>

Trotz der geringeren Reaktionstemperatur wandelt Katalysator **19** sowohl 1-Phenylethanol (**46-a**) als auch Cyclohexanol (**52-a**) innerhalb von 10 Minuten nahezu vollständig in die korrespondierenden Carbonylverbindungen um. Dagegen betragen die **46-b** und **52-b** Ausbeuten bei Einsatz von 0.5 mol-% **122** nach 24 h lediglich 73 % respektive 79 %. Auch eine Verdopplung der Katalysatormenge auf 1 mol-% führt nicht zu einer vollständigen Umwandlung der untersuchten Substrate in die korrespondierenden Carbonylverbindungen (vgl.

Tabelle 65). Dies könnte auf die Art und Zugänglichkeit der aktiven Zentren, auf den sterischen Anspruch des Polyoxometallatgrundgerüsts, sowie auf die schlechtere Löslichkeit von Verbindung **122** im Vergleich zu  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) zurückzuführen sein.

Die in diesem Kapitel diskutierten Experimente belegen eindeutig eine Aktivität des synthetisierten rutheniumhaltigen Polyoxometallates **122** in Bezug auf die katalytische Umwandlung von Alkoholen in die korrespondierenden Carbonylverbindungen. Dennoch wurde aufgrund der im Vergleich zu  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) deutlich geringeren Aktivität, des hohen synthetischen Aufwands und den damit verbundenen Kosten, sowie der schlechten Atomökonomie von Verbindung **122** auf weitere Studien zur Verwendung von rutheniumhaltigen Polyoxometallaten für die katalytische Alkoholorxidation im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$

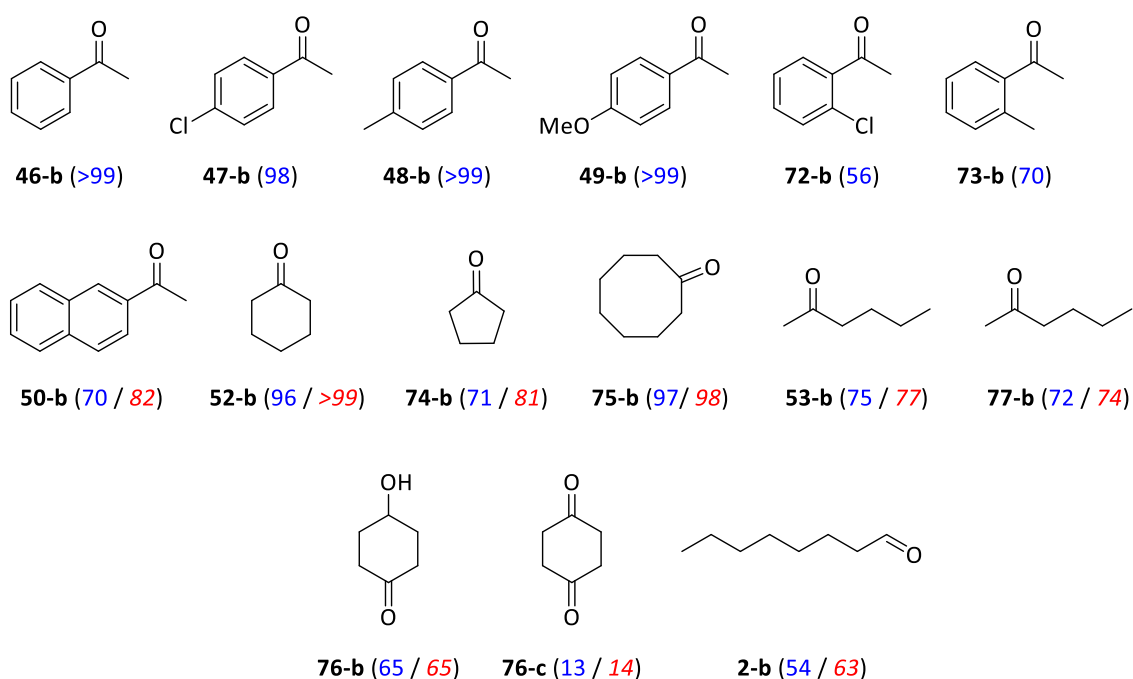
#### 4.1.1 Homogenkatalytische Oxidation von (Fettsäure)alkoholen unter Verwendung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ als Katalysator

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der homogenkatalytische Einsatz von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) in der Alkoholorxidation unter Verwendung von **TBHP** und **TMAO** als Sauerstoffquellen eingehend untersucht. Dabei sollte die Nutzung von **TBHP** zur Entwicklung eines umweltfreundlichen und unter milden Bedingungen arbeitenden Oxidationssystems dienen, während der Einsatz von **TMAO** die Anwendung des von P. Weingart entwickelten Oxidationssystems auf langkettige Fettsäurealkohole zum Ziel hatte.

##### 4.1.1.1 Entwicklung und Anwendung eines TBHP basierten Oxidationssystems

Zur Entwicklung eines auf **TBHP** basierenden, umweltfreundlichen Oxidationssystems wurde eine Vielzahl von Optimierungsschritten anhand von Cyclohexanol (**52-a**) als Substrat durchgeführt. Dabei zeigte sich ein Wasser-*tert*-Butanol-Gemisch als ideales Lösungsmittel, welches nicht nur die gute Löslichkeit von Katalysator, Substrat und Oxidationsmittel gewährleistet, sondern zudem kostengünstig, umweltfreundlich und nicht wassergefährdend ist. Schwankende Produktausbeuten und eine Gasentwicklung während der Reaktionsvorbereitung belegten einen Desaktivierungsprozess des Oxidationsmittels durch den eingesetzten Katalysator. Dieser konnte durch eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur, sowie durch die kontinuierliche Zugabe des Oxidationsmittels so stark reduziert werden, dass eine vollständige Überführung von **52-a** in **52-b** mit lediglich 1.1 Äquivalenten **TBHP** möglich ist. Diese Reaktionsbedingungen minimieren zusätzlich den notwendigen Material- und Energieaufwand für die Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**), sodass eine ökologisch und ökonomisch günstige Art der Reaktionsführung gewährleistet werden kann. Die entwickelten Reaktionsbedingungen wurden anschließend auf eine Vielzahl von Substraten angewendet, welche in Abbildung 131 zusammengefasst sind. Dabei konnten die meisten der untersuchten sekundären Substrate innerhalb von 5 h zu über 70 % in die korrespondierenden Ketoverbindungen überführt werden. Die Oxidation von primären Alkoholen wurde exemplarisch anhand von 1-Octanol (**2-a**) untersucht und belegt eine

grundsätzliche Eignung des entwickelten Systems für die Umwandlung dieser Substratklasse in die korrespondierenden Aldehyde. Allerdings wird dabei eine starke Neben- und Folgeproduktbildung beobachtet. Der Zusatz von 1,2-Ethandiol (**78**) als Abfangreagenz für das gebildete Produkt (**2-b**) führt zu einem starken Einbruch der Reaktivität – vermutlich begründet durch die chealatisierenden Eigenschaften von 1,2-Ethandiol (**78**) und der daraus resultierenden Komplexbildung zwischen  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und **78**. Zur Anwendung des **TBHP** gestützten Oxidationssystems auf primäre Alkohole sollten zukünftig also Wege gefunden werden, die gewünschten Aldehyde zuverlässig abzufangen oder effektiv von den gebildeten Nebenprodukten abzutrennen.

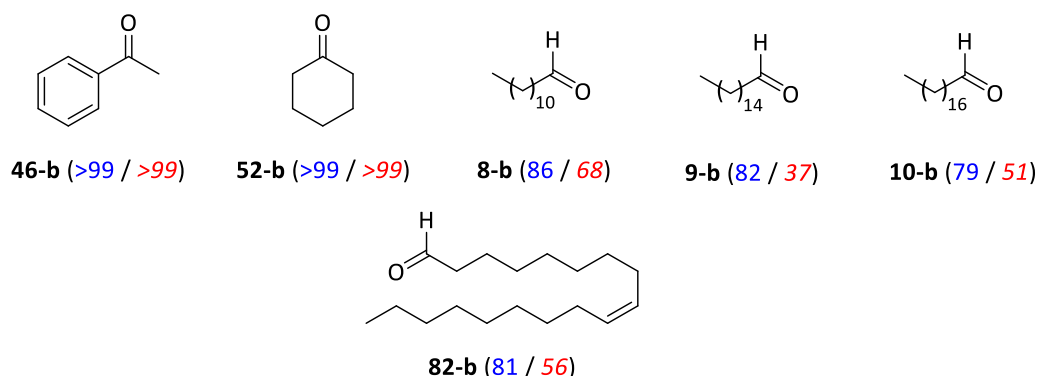


**Abbildung 131:** Übersicht der mit Hilfe des TBHP basierten Oxidationssystems erhaltenen Oxidationsprodukte. Ausbeuten nach 5 h (blau) und 24 h (rot). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), (Wasser)/ $^i\text{BuOH}$  (3 mL), RT.

#### 4.1.1.2 Oxidation von (Fettsäure)alkoholen unter Verwendung von TMAO als Oxidationsmittel

Die Experimente zum Übertrag des von P. Weingart entwickelten, **TMAO** basierten Oxidationssystems auf langkettige Fettsäurealkohole sind in einer Veröffentlichung im wissenschaftlichen Journal ChemistrySelect zusammengefasst.<sup>[87,88,181]</sup> Dabei zeigte sich anhand der Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**), dass eine Reaktionstemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und der Einsatz von drei Äquivalenten **TMAO** für die Umwandlung von Fettsäurealkoholen in die korrespondierenden Aldehyde ideal zu sein scheint. Bei diesen Reaktionsbedingungen können für alle untersuchten Substrate hohe Produktausbeuten von über 80 % ohne detektierbare

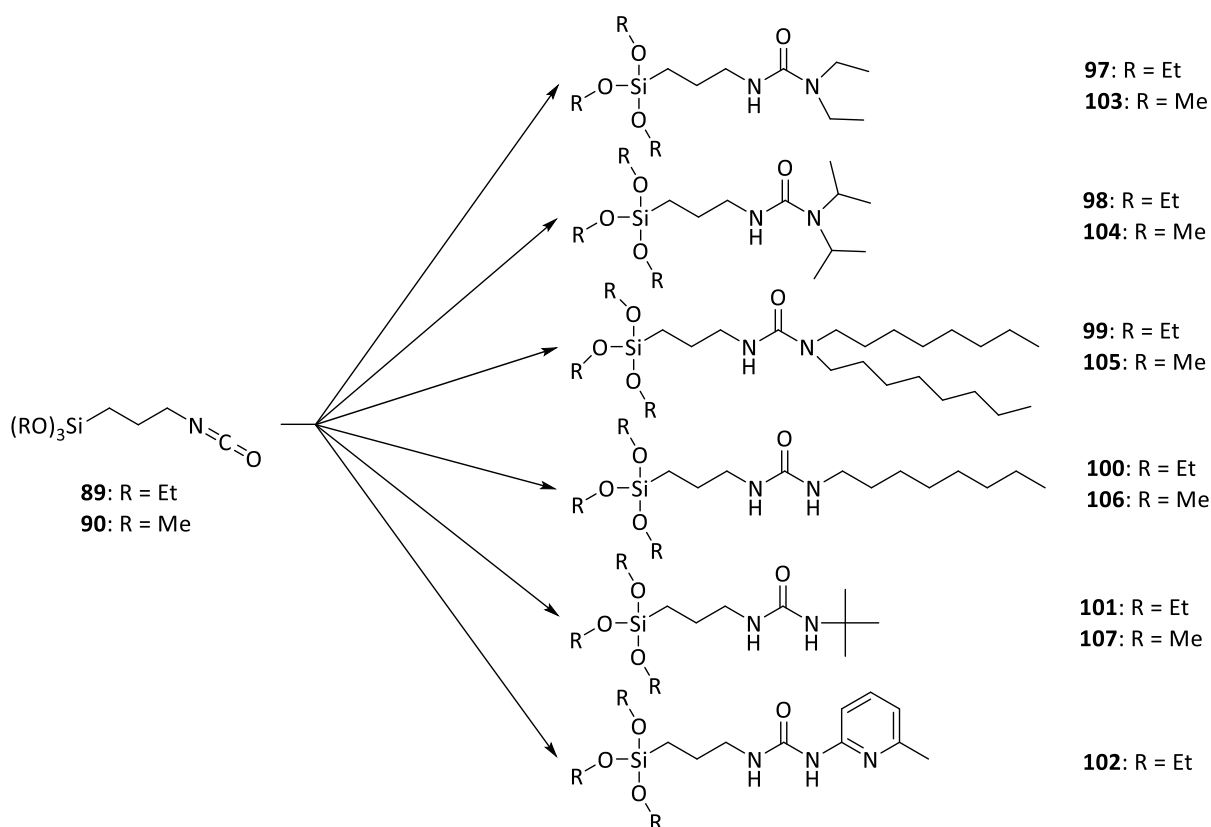
Nebenprodukte verzeichnet werden, sofern die Reaktionszeiten niedrig gewählt werden. Bei Reaktionsdauern über 1 h wird ein Abbau der gewünschten Aldehyde in eine Vielzahl unbekannter Nebenprodukte beobachtet. Die Identifikation dieser Nebenprodukte sollte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein. Zusätzlich zur Optimierung der Reaktionsbedingungen auf Fettsäurealkohole thematisiert die Veröffentlichung auch die erfolgreiche Isolation von 1-Hexadecanal (**9-b**) durch Upscaling der Reaktionsbedingungen um den Faktor 40. Dabei wurde zur Abtrennung des Katalysators ein Wechsel des verwendeten Lösungsmittels von DMF zu Aceton notwendig. Aceton bietet eine Vielzahl von Vorteilen im Vergleich zu DMF wie bspw. eine geringere Giftigkeit, höhere Umweltfreundlichkeit, bessere Abtrennungsmöglichkeiten und geringere Beschaffungskosten. Aus diesem Grund wurde neben dem Upscaling der Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) auch eine Auswahl weiterer sekundärer und primärer Alkohole (vgl. Abbildung 132) unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen oxidiert. Reaktionen in Aceton verlaufen dabei im Vergleich zu DMF etwas langsamer und mit um 2 - 10 % reduzierten Ausbeuten, was auf die notwendige Absenkung der Reaktionstemperatur von 60 auf 55 °C zurückzuführen ist.<sup>[181]</sup> Dennoch ist aufgrund der höheren Umweltfreundlichkeit und der geringeren Giftigkeit der Einsatz von Aceton, insbesondere für Reaktionen in größerem Maßstab, der Verwendung von DMF vorzuziehen.



**Abbildung 132:** Übersicht der Oxidationsprodukte bei Verwendung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysator und Aceton als Lösungsmittel. Ausbeuten nach 30 min (blau) und nach 24 h (rot). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Aceton (1 mL), 60 °C,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.<sup>[181]</sup>

#### 4.1.2 Heterogenkatalytische Oxidation von (Fettsäure)alkoholen unter Verwendung von $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ als Katalysator

Die Heterogenisierung eines homogenen Katalysators stellt einen wichtigen Schritt in der Optimierung einer katalytischen Reaktion dar, da dadurch eine Wiederverwendung der katalytisch aktiven Komponente deutlich erleichtert wird. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Heterogenisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) als Katalysator für das von P. Weingart entwickelte und im Rahmen dieser Arbeit erweiterte System (s. Abschnitt 3.1.1.2) untersucht.<sup>[87,88,181]</sup> Als Trägermaterialien dienten mit Harnstoffderivaten funktionalisierte Kieselgele. Zur Herstellung dieser Kieselgelderivate wurden zunächst Silanprecursoren nach einer Vorschrift von Li et al. durch Kopplung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (**89**) bzw. (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (**90**) mit Diethylamin (**91**), Diisopropylamin (**92**), Di-*n*-octylamin (**93**), *n*-Octylamin (**94**), *tert*-Butylamin (**95**) und 2-Amino-6-methylpyridin (**95**) synthetisiert und vollständig charakterisiert.<sup>[165]</sup>

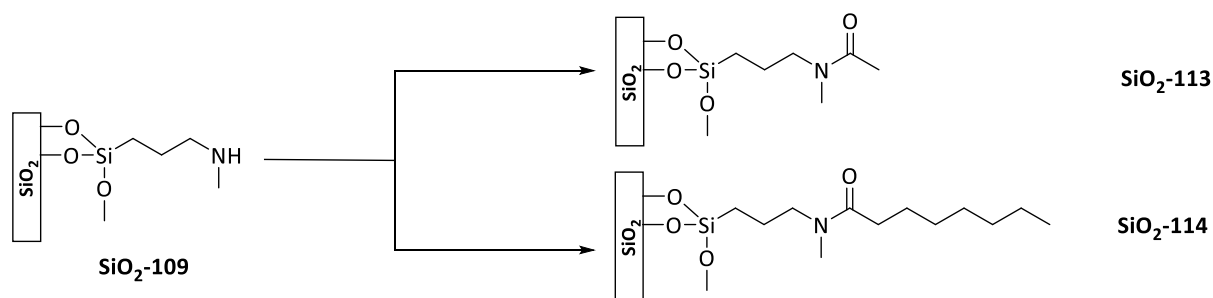


**Abbildung 133:** Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silanprecursoren **97 – 107**.

Das Aufbringen der in Abbildung 133 gezeigten Silanprecursoren auf Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ) erfolgte durch Postgrafting nach einer Vorschrift von Asefa et al..<sup>[107]</sup> Nach erfolgter Charakterisierung

wurde eine Auswahl der hergestellten Trägermaterialien durch Rühren des Materials in einer Lösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) in Aceton mit **19** beladen und anschließend charakterisiert. Das verwendete **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis entsprach dabei zunächst vier funktionellen Gruppen pro  $\text{RuCl}_3$ -Molekül.

Neben harnstofffunktionalisierten Kieselgelen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Kieselgelderivate hergestellt, welche über eine Amidfunktion verfügen (vgl. Abbildung 134). Zu diesem Zweck wurde Trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silan (**109**) durch Postgrafting auf die Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  aufgebracht, ehe die Ausbildung der Amidfunktion durch Umsatz mit Acetylchlorid (**110**) bzw. mit Octanoylchlorid (**111**) erfolgte.<sup>[107,179]</sup> Die Charakterisierung dieser Materialien zeigte allerdings Hinweise auf eine unvollständige Funktionalisierung der im ersten Reaktionsschritt aufgebrachten Aminoeinheiten, weshalb auf einen Einsatz dieser Materialien als Katalysatorträgermaterialien verzichtet wurde.



**Abbildung 134:** Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Kieselgelderivate mit Amidstrukturmotiv.

Die hergestellten Katalysatormaterialien mit Harnstoffstrukturmotiven wurden nach erfolgter Charakterisierung zunächst für die Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde dabei Heptan gewählt, da dieses aufgrund seiner unpolaren Eigenschaften das Leaching der Aktivkomponente möglichst verhindern sollte. Für alle Untersuchungen wurden drei Äquivalente **TMAO** eingesetzt, da sich diese Oxidationsmittelmenge bereits in Abschnitt 3.1.1.2. als ideal gezeigt hatte.<sup>[181]</sup>

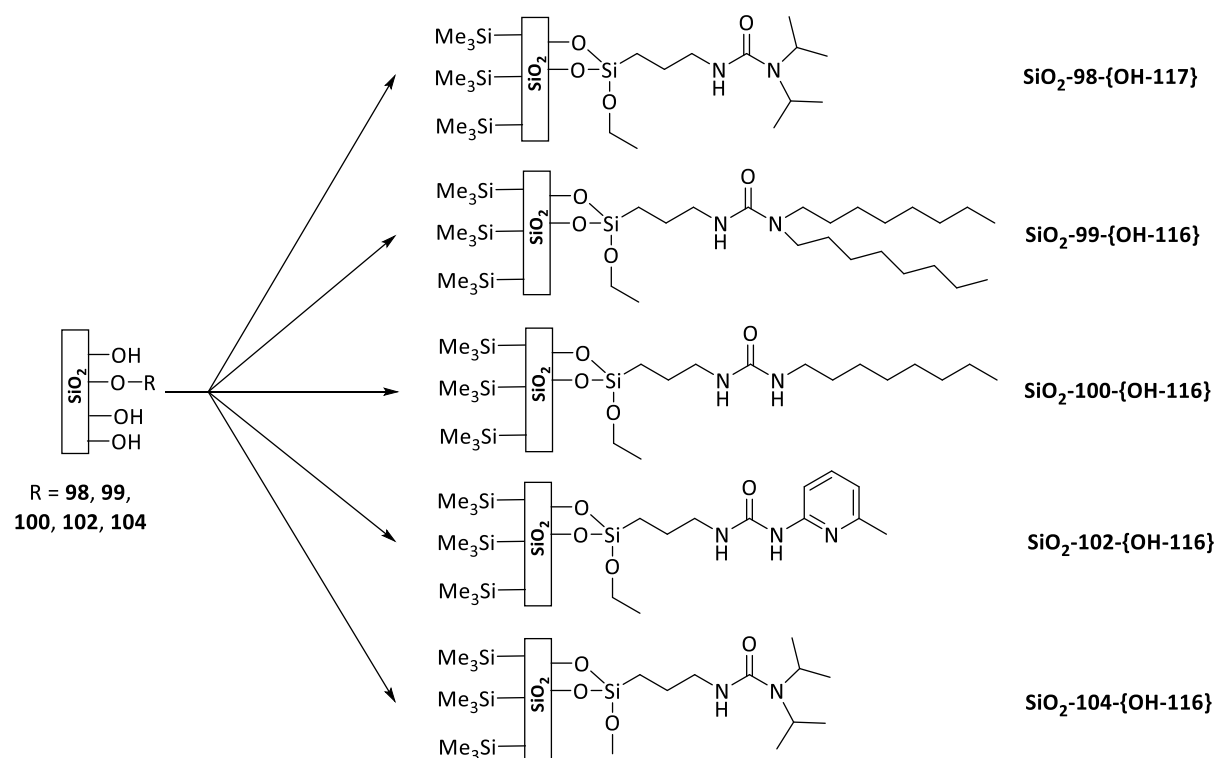
In den ersten Experimenten konnten für alle untersuchten Katalysatoren unabhängig von der Reaktionstemperatur nur sehr niedrige Ausbeuten – meist deutlich unter 30 % - detektiert werden. Eine eingehende Untersuchung führte dies auf das eingesetzte **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis zurück. Eine Experimentreihe, bei der unfunktionalisiertes Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ) mit variablen Mengen an **19** beladen wurde, verifizierte eindeutig, dass die bei 60 °C detektierten Ausbeuten an **9-b** umso höher lagen, umso niedriger das **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis bei



der Synthese des Katalysators gewählt wurde. Dieser Effekt ist vermutlich auf eine Kombination der Trocknungseigenschaften von Kieselgel und der Verteilung der Metallzentren auf der Materialoberfläche zurückzuführen. Während die erhöhte Kieselgelmenge das während der Reaktion gebildete Wasser aufnehmen kann, so führt ein geringeres **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis mutmaßlich auch zu einer großflächigeren Verteilung der Rutheniumzentren und damit zu einer geringeren Agglomeration der Aktivkomponenten. Die besten Ausbeuten an **9-b** konnten mit 68 % bei einem **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 1.6 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) pro Gramm Trägermaterial beobachtet werden, weshalb dieses Verhältnis für alle im weiteren Verlauf dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren verwendet wurde.

Trotz der Modifikation des Aktivkomponenten-zu-Trägermaterial-Verhältnisses blieben die Ausbeuten bei der heterogenkatalytischen Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) weit hinter denen der homogenkatalytischen Oxidation zurück. Zusätzlich konnten teilweise stark schwankende Ausbeuten bei mehrfacher Wiederholung identischer Experimente beobachtet werden. Diese Schwankungen wurden auf die Zeit, die der Katalysator während der Reaktionsvorbereitung unter Einfluss von Umgebungsluft verbringt, zurückgeführt und sind in der Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft begründet. Wasser hat, wie bereits Griffith, Ley und Weingart berichteten, einen negativen Einfluss auf die *N*-Oxid gestützte Oxidation von Alkoholen und kann zu einer starken Reduktion der Ausbeuten führen.<sup>[77,80,87,88]</sup> Experimente zur Massenzunahme getrockneter Katalysatorproben an Umgebungsluft zeigten, dass alle untersuchten Katalysatoren innerhalb von 5 min über 0.25 % ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen. Dies entspricht für die Katalysatormenge, welche bei einer Oxidation von 1 mmol Substrat eingesetzt wird, ca. 0.127 mmol Wasser und damit einem Zwölftel der Substratmenge. Der Wassereintrag durch das Trägermaterial ist mit hoher Wahrscheinlichkeit für die im Vergleich zur homogenen Katalyse reduzierten Produktausbeuten verantwortlich.

Um die Aufnahme von Wasser während der Experimentvorbereitung zu reduzieren, wurden Versuche durchgeführt, die die Hydrophobizität der Kieselgeloberfläche durch Desaktivierung der Silanolgruppen erhöhen. Zu diesem Zweck wurden die, in Abbildung 135 gezeigten, funktionalisierten Kieselgelderivate mit Hexamethyldisilazan (**116**) respektive mit Trimethylchlorsilan (**117**) umgesetzt, um einen Teil der Silanolgruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten zu ersetzen.



**Abbildung 135:** Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Kieselgelderivate mit desaktivierten Silanolgruppen.

Der erfolgreiche Austausch von Hydroxygruppen gegen Trimethylsilyloxyeinheiten wurde mittels  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse bestätigt. Anschließend an die Charakterisierung wurden die Materialien mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) beladen, wobei nochmals das bereits bewährte **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 1.6 mg **19** pro Gramm Trägermaterial eingesetzt wurde. Eine erneute Untersuchung der Massenzunahme getrockneter Katalysatorproben unter Einfluss von Umgebungsluft zeigt, dass sich die aufgenommene Wassermenge durch Desaktivierung der Silanolgruppen deutlich reduzieren lässt. Dennoch nehmen auch diese Materialien innerhalb von 5 min zwischen 0.1 und 0.24 % ihres Eigengewichtes an Wasser auf, weshalb eine gute Trocknung der Katalysatoren auch für Materialien mit desaktivierten Silanolgruppen notwendig ist.

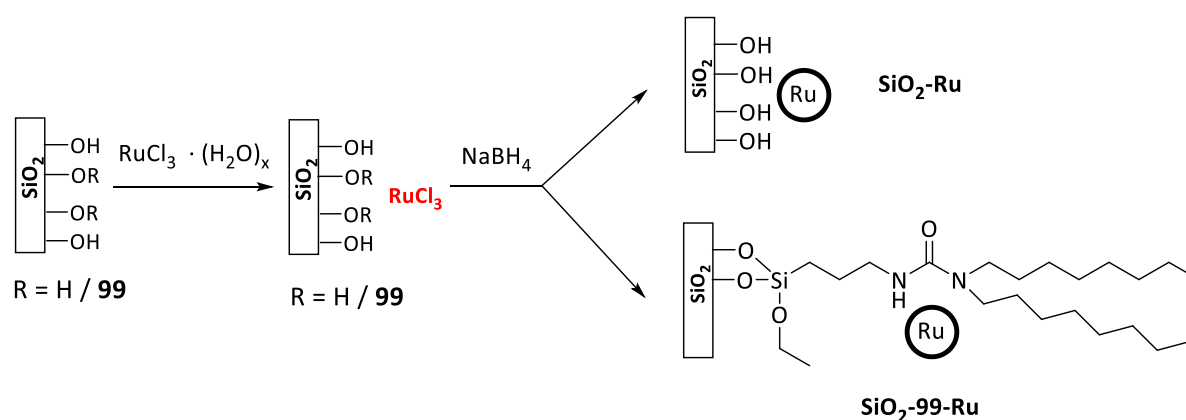
Die hergestellten Katalysatoren wurden anhand der Oxidation von 1-Hexadecanol (**9-a**) und 1-Phenylethanol (**46-a**) mit ihren Analoga auf nicht desaktivierten Trägermaterialien verglichen. Dabei wurde beobachtet, dass der Einsatz des **SiO<sub>2</sub>-102** und des daraus resultierenden desaktivierten Trägermaterials **SiO<sub>2</sub>-102-OH-116** zu einem starken Einbruch der Produktausbeuten führt. Dies ist vermutlich auf die Bildung eines Chelatkomplexes zwischen den drei Stickstoffatomen der funktionellen Gruppe und dem aufgebracht

$\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) zurückzuführen. Für alle anderen Katalysatoren wurde ein Einfluss der Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Substrates beobachtet. Während die maximal detektierten Ausbeuten an 1-Hexadecanal (**9-b**) bei 68 % lagen, so wurde der elektronenreichere 1-Phenylethanol (**46-a**) binnen 24 h nahezu vollständig in die korrespondierende Carbonylverbindung überführt. Des Weiteren zeigte sich, dass Katalysatoren, welche auf desaktivierten Trägermaterialien basieren, bei identischen Reaktionsbedingungen deutlich weniger 1-Hexadecanal (**9-b**) erzeugen als solche Katalysatoren, bei denen die Silanolgruppen nicht gegen Trimethylsilyloxyeinheiten ausgetauscht wurden. Eine abschließende Erklärung für dieses Phänomen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Die Desaktivierung der Silanolgruppen auf der Oberfläche mit Hexamethyldisilazan (**116**) und Trimethylchlorsilan (**117**) führte somit nicht zu der erhofften Verbesserung der Produktausbeuten. Aus diesem Grund wurde die Trocknung der Katalysatoren über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , **118**), sowie der Zusatz von Trocknungsmitteln zum Reaktionsgemisch als weitere Möglichkeiten zur Reduktion des Gesamtwassergehaltes untersucht. Allerdings konnte auch mit keiner dieser Methoden eine Verbesserung der detektierten Ausbeuten beobachtet werden.

Die Heterogenisierung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) auf funktionalisierten Kieselgelderivaten erzeugt somit Katalysatoren, welche dazu in der Lage sind, Ausbeuten von bis zu 68 % 1-Hexadecanal (**9-b**) und bis zu 99 % Acetophenon (**46-b**) zu erzeugen. Die Effektivität dieser Katalysatoren wird dabei allerdings stark durch aus der Umgebungsluft aufgenommene Feuchtigkeit limitiert. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Methoden, den Gesamtwassergehalt zu senken und somit die Produktausbeuten zu erhöhen, führten nicht zu den erwünschten Ergebnissen. Aus diesem Grund sollten in zukünftigen Arbeiten andere, weniger hydrophile Materialien wie bspw. Aluminiumoxid oder Titanoxid als Katalysatorträgermaterialien in Erwägung gezogen werden. Auch die Wiederverwendbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren sollte zukünftig untersucht werden, da eine gute Recyclfähigkeit die, im Vergleich zum homogenen Einsatz von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) herabgesetzte, Aktivität aufwiegen könnte.

## 4.2 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung von Rutheniumnanopartikeln

Neben der Anwendung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) thematisiert die vorliegende Arbeit auch die Nutzung von immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) als Katalysatoren für die Oxidation verschiedener sekundärer und primärer Alkohole. Die Synthese der verwendeten Nanopartikel erfolgte nach einer Vorschrift von Liu et al. durch Reduktion von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) mit Natriumborhydrid (**119**) in Gegenwart eines Trägermaterials.<sup>[190]</sup> Als Trägermaterial diente sowohl unfunktionalisiertes Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ) als auch ein harnstofffunktionalisiertes Kieselgelderivat ( $\text{SiO}_2$ -**99**), welches über unpolare Octylketten an der zentralen Harnstoffeinheit verfügt. Bei der Synthese wurden **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnisse von 1.6 mg respektive von 25.6 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) pro Gramm Trägermaterial gewählt. Nachdem das erfolgreiche Aufbringen von Rutheniumzentren auf die Materialoberfläche durch Atomabsorptionsspektroskopie bestätigt worden war, wurden die hergestellten Katalysatoren zunächst umfassend charakterisiert, ehe eine Anwendung in der katalytischen Umwandlung von 1-Phenylethanol (**46-a**) in korrespondierende Carbonylverbindung (**46-b**) erfolgte.

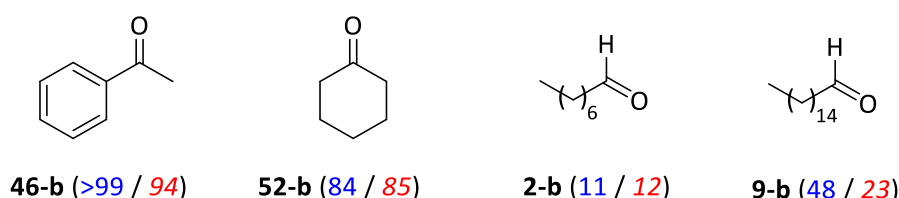


**Abbildung 136:** Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte  $\text{SiO}_2\text{-Ru}$ -Katalysatoren.

Die katalytische Anwendung immobilisierter Rutheniumnanopartikel (**Ru**) erfolgte erneut unter Verwendung von drei Äquivalenten Trimethylamin-*N*-oxid (**TMAO**) als Sauerstoffquelle in Kombination mit einer Katalysatormenge von 0.5 mol-%. Dabei zeigt sich, dass der Katalysator, welcher mit einem **19**-zu-Trägermaterial-Verhältnis von 1.6 mg **19** pro Gramm Kieselgel hergestellt wurde, über nahezu keine katalytische Aktivität verfügt. Die Katalysatoren, welche über eine höhere Metallbeladung verfügen, zeigen dagegen gute Aktivitäten in der Oxidation von **46-a** zu **46-b**. Somit kann bei Verwendung von

Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) als katalytisch aktiver Komponente genau das umgekehrte Phänomen beobachtet werden, wie bei Einsatz von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**): Je höher der Metallgehalt, desto besser die beobachteten Produktausbeuten. Experimentreihen zum Einsatz verschiedener Lösungsmittel (Heptan, Octan, Toluol) zeigten, dass sich die stark unpolaren Lösungsmittel Heptan und Octan am besten für die untersuchte Oxidationsreaktion eignen. Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionstemperatur zeigten, dass die Oxidation von **46-a** bei höheren Temperaturen schneller und effektiver stattfindet als bei tiefen Temperaturen. Allerdings wird ein starkes Abflachen der Aktivitätssteigerung bei Temperaturerhöhung über 100 °C beobachtet. Der Unterschied der maximal detektierten Ausbeuten an **46-b** zwischen 100 und 125 °C in Octan beträgt lediglich 2 %, weshalb aus wirtschaftlichen und energetischen Gründen eine Reaktionsführung bei 100 °C in Heptan zu bevorzugen ist.

Die Anwendung der optimierten Reaktionsbedingungen auf verschiedene Substrate zeigt auch bei Verwendung von Rutheniumnanopartikeln als katalytisch aktiver Komponente eine Abhängigkeit der Produktausbeuten von der Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Die höchsten Ausbeuten von über 99 % sind bei der Oxidation des elektronenreichen 1-Phenylethanol (**46-a**) erreichbar, während für elektronenärmere Substrate deutlich niedrigere Produktausbeuten verzeichnet werden (s. Abbildung 137).



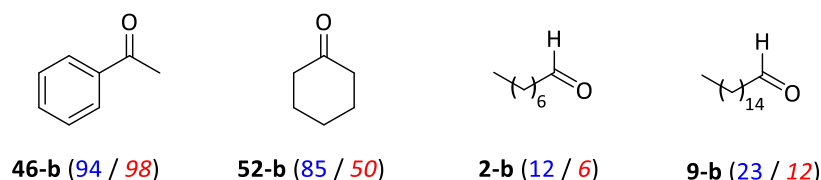
**Abbildung 137:** Übersicht der erhaltenen Oxidationsprodukte bei Verwendung von immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) als Katalysatoren. Ausbeuten bei Einsatz der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-99-Ru-25.6** (blau) und **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (rot) nach 3 h Reaktionszeit. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan(1 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft durch das verwendete Trägermaterial besitzt auch bei der Nutzung von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) einen signifikanten Einfluss auf die erzeugten Produktausbeuten. So generieren getrocknete Katalysatoren deutlich höhere Ausbeuten an **46-b** als Ungetrocknete. Untersuchungen zur Massenzunahme getrockneter Materialproben zeigen, dass der auf unfunktionalisiertem Kieselgel basierende Katalysator deutlich mehr Wasser aufnimmt als der über unpolare Gruppen verfügende

Katalysator, welcher auf **SiO<sub>2</sub>-99** basiert. Dieser Umstand erklärt das zuvor beobachtete Phänomen einer geringeren katalytischen Aktivität des auf unfunktionalisiertem Kieselgel basierenden Materials. Grundsätzlich gewinnen die mit Rutheniumnanopartikel (**Ru**) beladenen Katalysatoren deutlich mehr an Masse als die vergleichbaren mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) versehenen Materialien.

Um den Wassereintrag des Katalysatormaterials in das Reaktionssystem zu reduzieren, wurde ein Wechsel des Trägermaterials von Kieselgel hin zu unpolarer und damit hydrophober Aktivkohle (**AC**) angestrebt. Die Herstellung der Nanopartikel erfolgte erneut durch Reduktion von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) mit Natriumborhydrid (**119**). Aufgrund der Beobachtungen bei der Anwendung kieselgelbasierter Katalysatoren wurden hohe **19**-zu-**119**-Verhältnisse von 25.6 mg bzw. von 132.4 mg **19** pro Gramm Aktivkohle gewählt, um einen weiteren Überblick über den Einfluss des Metallgehaltes auf die katalytische Aktivität zu erhalten. Nach erfolgter Trocknung wurden die synthetisierten Materialien auf ihre Gewichtszunahme unter Einfluss von Umgebungsluft untersucht, wobei sich zeigte, dass die auf Aktivkohle basierenden Katalysatormaterialien deutlich weniger Feuchtigkeit aufnehmen als die vergleichbaren **SiO<sub>2</sub>-Ru**-Katalysatoren. Aufgrund der inhomogenen Zusammensetzung der Aktivkohle erfolgte keine weitere Charakterisierung der hergestellten Materialien.

Die Anwendung der Katalysatoren in der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**) zeigte, dass bei selbem Temperaturverhalten der Unterschied der detektierten Ausbeuten an **46-b** zwischen getrockneten und ungetrockneten Katalysatorproben deutlich geringer ausfällt, als dies bei auf Kieselgelderivaten immobilisierten Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) der Fall ist. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den verringerten Feuchtigkeitseintrag durch das Katalysatorträgermaterial zurückzuführen. Eine Erhöhung des Metallgehaltes von 25.6 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) pro Gramm Aktivkohle (**AC**) auf 132.4 mg pro Gramm führt nicht wie erhofft zu höheren Produktausbeuten, sondern hat stattdessen einen Einbruch der Ausbeuten an **46-b** zur Folge. Dies ist vermutlich auf eine höhere Agglomeration der Aktivkomponenten und damit auf eine Reduktion der aktiven Zentren zurückzuführen. Auch jener Katalysator, der mit einem **19**-zu-**AC**-Verhältnis von 25.6 mg pro Gramm hergestellt wurde, generiert geringere Produktausbeuten und weist somit eine geringere Aktivität auf als der vergleichbare, auf Kieselgel basierende Katalysator (vgl. Abbildung 138).



**Abbildung 138:** Übersicht der Oxidationsprodukte bei Verwendung von auf Aktivkohle (**AC**) bzw. auf Kieselgel (**SiO<sub>2</sub>**) immobilisierten Rutheniumnanopartikel (**Ru**) als Katalysatoren. Ausbeuten bei Einsatz der Katalysatoren **SiO<sub>2</sub>-Ru-25.6** (blau) und **AC-Ru-25.6** (rot) nach 3 h Reaktionszeit. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), TMAO (3 Äq.), Heptan (1 mL), 100 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Aufgrund der herabgesetzten katalytischen Aktivität der Rutheniumnanopartikel (**Ru**) in Kombination mit der inhomogenen Zusammensetzung des Trägermaterials wurden keine weiteren Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle als Katalysatorträgermaterial getätigt. Zukünftig könnten andere heterogene Materialien wie bspw. Aluminiumoxid, Titandioxid oder Steatit als Trägermaterialien für Rutheniumnanopartikel (**Ru**) untersucht werden. Auch eine weitere Modifikation der Oberfläche von Kieselgel könnte zu einem hydrophoberen Material und damit zu einem geringeren Wassereintrag führen.

### 4.3 Oxidation von Alkoholen unter Verwendung rutheniumhaltiger Polyoxometallate

Die dritte Rutheniumspezies, welche für die katalytische Oxidation von Alkoholen verwendet wurde, ist ein auf Wolframatophosphorsäure (**67**) basierendes, rutheniumhaltiges Polyoxometallat. Bei der als **122** bezeichneten Verbindung wurde ein W-O-Fragment des Metallsauerstoffclusters der Wolframatophosphorsäure (**67**) gegen ein Rutheniumion ausgetauscht. Zur Synthese dieser Verbindung wurde zunächst ein W-O-Fragment der Wolframatophosphorsäure (**67**) durch Veränderung des pH-Wertes entfernt.<sup>[209]</sup> Das resultierende Monolacunarypolyoxometallat **ML-67** wurde anschließend nach einer Vorschrift von Sadakane et al. bei 175 °C mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer (**120**) umgesetzt.<sup>[146]</sup> Nach erfolgtem Austausch der Gegenkationen mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid (**123**) konnte Verbindung **122** in guten Ausbeuten erhalten und vollständig charakterisiert werden.

Die Anwendung von Verbindung **122** in der Alkoholorxidation erfolgte in Kombination mit **TBHP** und **TMAO** als Sauerstoffquellen. Dabei wurden nach einigen grundlegenden Optimierungsschritten jene Reaktionsbedingungen angewendet, welche bereits für den

homogenkatalytischen Einsatz von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) entwickelt worden waren. Für die Nutzung von **TBHP** als Oxidans bedeutete dies die kontinuierliche Zugabe von 1.1 Äquivalenten des Oxidationsmittels bei Raumtemperatur in *tert*-Butanol als Lösungsmittel. Die **TMAO** gestützte Oxidation von Alkoholen erfolgte dagegen sowohl in DMF als auch in Aceton als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und einer Oxidationsmittel-menge von drei Äquivalenten. Dabei zeigte sich bei der Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und 1-Octanol (**2-a**) der eindeutige Trend, dass die Produktausbeuten deutlich hinter den mit  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) erreichten zurückbleiben.<sup>[181]</sup> Dies könnte unter anderem in der schlechten Löslichkeit von Verbindung **122** und im hohen sterischen Anspruch des Metallsauerstoffclusters begründet liegen.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von *abcr GmbH* (Karlsruhe; Deutschland), *Acros Organics B.V.B.A* (Tochtergesellschaft von Thermo Fisher Scientific, Waltham; USA), *Alfa Aesar* (Haverhill; USA), *Thermo Fisher Scientific* (Waltham; USA), *Merck/Sigma Aldrich* (St. Louis; USA) und *VWR International* (Radnor; USA) erworben und, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan und Toluol wurden mittels einer Trocknungsanlage des Typs „MB-SPS-800“ der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* (Garching bei München; Deutschland) getrocknet und mittels eines für 30 min kontinuierlich durch die Flüssigkeit geleiteten Stickstoffstroms von Sauerstoff befreit. *N,N*-Dimethylformamid und Tetrahydrofuran wurden nach Standardmethoden getrocknet.<sup>[164]</sup>

Bei der Arbeit mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden Standard-Schlenktechniken angewandt.

### 5.2 Analysemethoden

#### 5.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Aufnahme von NMR-Spektren in Lösung erfolgte an den FT-NMR-Spektrometern „Avance II 600“ bzw. „Avance III 400“ der Firma *Bruker* (Billerica; USA). Als interner Standard der Messungen dienten die Restprotonen (<sup>1</sup>H-NMR-Spektren) bzw. die Resonanzsignale der Deuteriumkerne (<sup>13</sup>C-NMR-Spektren) der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Falls nicht weiter vermerkt, wurden die Spektren bei einer Temperatur von 22 °C aufgenommen.

Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs „Avance III 500 Solid State NMR“ der Firma *Bruker* (Billerica; USA) aufgenommen. Die Messungen wurden dabei alle unter MAS-Bedingungen mit einer Rotationsfrequenz von 11000 Hz durchgeführt. Die Proben wurden in 2.5 mm bzw. 4 mm ZrO<sub>2</sub>-Rotoren vermessen, wobei für die Aufnahme von <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren eine sogenannte „cross polarisation“ durchgeführt wurde, um die Signalqualität zu verbessern. Die chemischen Verschiebungen wurden durch regelmäßige Messungen von Standardsubstanzen (Adamantan für <sup>13</sup>C, Tetrakis(tetramethylsilyl)silan für <sup>29</sup>Si) kalibriert.<sup>[215]</sup>

Die Bearbeitung und Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit Hilfe der Software „MestReNova 6.0.2-5475“ bzw. „MestReNova 14.3.1-31739“ der Firma *Mestrelab Research S. L.* (Santiago de Compostela; Spanien).

### 5.2.2 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarotspektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer des Typs „FT/IR 6100“ der Firma *Jasco Deutschland GmbH* (Pfungstadt; Deutschland) aufgenommen. Die Messung der Proben erfolgte dabei in Form von Kaliumbromid-Pellets, wobei das Kaliumbromid stets als Hintergrund vermessen wurde und der Messbereich zwischen 4000 und 400  $\text{cm}^{-1}$  lag. Die Bearbeitung und Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mittels der Software „Origin 2020b“ der Firma *OriginLab Corporation* (Northampton; USA)

### 5.2.3 Elementaranalyse

Die Durchführung von Elementaranalysen erfolgte durch die Mitarbeiter\*innen der *Analytikabteilung* der organischen Chemie an einem Gerät des Typs „Vario Micro cube“ der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* (Langenselbold; Deutschland).

### 5.2.4 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Bestimmung von Wolfram- bzw. Rutheniumgehalten erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) durch Mitarbeiter\*innen der *Analytikabteilung* der organischen Chemie an einem Gerät des Typs „ContrAA700“ der Firma *Analytik Jena* (Jena; Deutschland). Die Probenvorbereitung erfolgte dabei mittels eines Mikrowellenaufschlusses mit HF im Falle von Kieselgelproben und mittels ammoniakalkalischer Lösung im Falle von Polyoxometallatproben. Die Bestimmung des prozentualen Rutheniumgehaltes erfolgte mit dem Brenngasgemisch Luft/Acetylen, wobei die Zugabe von HCl und eines CsCl-Puffers zur Probe notwendig war. Der prozentuale Wolframgehalt wurde mit Hilfe des Brenngasgemisches Lachgas/Acetylen bestimmt.

### 5.2.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden an einer Thermowaage Setsys 16/18 der Firma *Setaram Instrumentaion* (Caluire-et-Cuire; Frankreich) durch Mitarbeiter\*innen der Arbeitsgruppe *Kleist* durchgeführt. Die Proben wurden unter einem konstanten Strom synthetischer Luft von RT bis 900 °C mit einer Heizrate von 7.5  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  erwärmt um die temperatur- bzw. zeitabhängigen Massenverluste zu bestimmen.

### 5.2.6 Stickstoffphysisorption

Zur Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurde das Gerät „BELSORP miniX“ der Firma *MICROTRAC MRB* (Montgomeryville; USA) verwendet. Die Messungen erfolgten durch Mitarbeiter\*innen der Arbeitsgruppe *Kleist*. Die spezifischen Oberflächen wurden dabei nach der Methode von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller unter Verwendung des linearen Teils des Adsorptionsbereichs berechnet.<sup>[178]</sup> Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software „BELmaster7“ der Firma *MICROTRAC MRB* (Montgomeryville; USA).

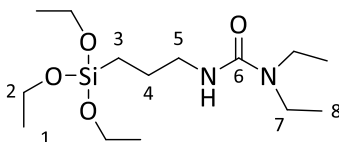
### 5.2.7 Gaschromatographie (GC)

Gaschromatographische Untersuchungen erfolgten an einem Gerät des Typs „Clarus 580“ der Firma *PerkinElmer* (Waltham; USA) mit nachgeschaltetem Flammenionisationsdetektor (FID). Wasserstoff und synthetische Luft dienten im Verhältnis von 1:10 als Verbrennungsgase, während Helium als Trägergas fungierte. Die Probeninjektionstemperatur betrug standardisiert 250 °C und die Dektortemperatur 320 °C. Das Injektionsvolumen betrug je 1 µL. Es wurden Säulen des Typs FS-OV-1701-CB-0.25 der Firma *CS-Chromatographie Service GmbH* (Langerwehe; Deutschland) sowie des Typs FS-EnantioSELECT beta 1 der Firma *CS-Chromatographie Service GmbH* (Langerwehe; Deutschland) zur Untersuchung der Proben verwendet. Die Länge der Säule betrug je 30 m bei einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einem Außendurchmesser von 0.36 mm. Temperatur, Verweilzeit und Aufheizrate mussten an die Bestandteile der untersuchten Proben angepasst werden, um eine optimale Auftrennung der Reaktionskomponenten zu gewährleisten. Die „Temperatur-Zeit-Programme“ für die in dieser Arbeit eingesetzten Substrate sind Abschnitt 5.3.4.2 zu entnehmen. Die Bearbeitung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software „TotalChrom“ der Firma *PerkinElmer* (Waltham; USA).

## 5.3 Synthesevorschriften

### 5.3.1 Synthese von Silanprecursoren

#### 5.3.1.1 Synthese von *N*-Diethyl-*N'*-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff (97)



Die Synthese erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

Diethylamin (322 mg, 4.4 mmol, 454  $\mu$ L) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (999 mg, 4.04 mmol, 1 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 45 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 1178 mg (3.68 mmol, 91 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.49 (s, 1H, NH), 3.80 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, H2), 3.27-3.21 (m, 6H, H5+H7), 1.66-1.58 (m, 2H, H4), 1.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 9H, H1), 1.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 6H, H8), 0.65-0.61 (m, 2H, H3) ppm.

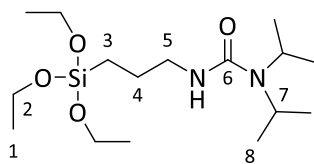
**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 157.4 (C6), 58.5 (C2), 43.2 (C5), 41.2 (C7), 23.8 (C4), 18.4 (C1), 14.0 (C8), 7.7 (C3) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (320.5 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	8.74	52.47	10.06	0.00
Experimentell	8.70	52.07	9.84	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3356, 2968, 2928, 2875, 1899, 1708, 1632, 1536, 1439, 1406, 1395, 1373, 1362, 1288, 1195, 1162, 1109, 1076, 955, 780, 678, 634, 580, 492, 470, 337 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.2 Synthese von *N*-Diisopropyl-*N'*-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff (**98**)



Die Synthese erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

Diisopropylamin (891 mg, 8.81 mmol, 1.23 mL) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (1999 mg, 8.08 mmol, 2 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 2756 mg (7.91 mmol, 98 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 4.33 (s, 1H, NH), 3.88-3.78 (m, 8H, H<sub>2</sub>+H<sub>7</sub>), 3.23 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 1.61 (qin, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 1.23-1.19 (m, 21H, H<sub>1</sub>+H<sub>8</sub>), 0.65-0.61 (m, 2H, H<sub>3</sub>) ppm.

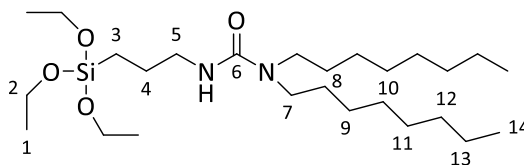
**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 157.3 (C<sub>6</sub>), 58.5 (C<sub>2</sub>), 45.1 (C<sub>7</sub>), 43.1 (C<sub>5</sub>), 23.7 (C<sub>4</sub>), 21.6 (C<sub>8</sub>), 18.4 (C<sub>1</sub>), 7.8 (C<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (348.5 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	8.04	55.13	10.41	0.00
Experimentell	7.83	54.70	10.41	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3363, 2968, 2924, 2880, 1708, 1622, 1524, 1450, 1395, 1363, 1329, 1299, 1218, 1161, 1105, 1077, 1021, 954, 775, 684, 608, 575, 498, 476, 443 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.3 Synthese von *N*-Dioctyl-*N'*-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff (99)



Die Synthese erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

Di-*n*-octylamin (1951 mg, 8.08 mmol, 2.44 mL) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (1999 mg, 8.08 mmol, 2 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 3772 mg (7.72 mmol, 95 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 4.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 1H, NH), 3.80 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, H2), 3.24-3.20 (m, 2H, H5), 3.15-3.12 (m, 4H, H7), 1.63-1.58 (m, 2H, H4), 1.53-1.48 (m, 4H, H8), 1.28-1.20 (m, 30H, H1+H9-13), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, H14), 0.64-0.61 (m, 2H, H3) ppm.

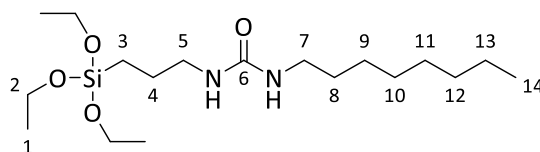
**<sup>13</sup>C-NMR (150.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 157.7 (C6), 58.5 (C2), 47.5 (C7), 43.2 (C5), 31.9 (C12), 29.6 (C10), 29.4 (C11), 28.8 (C8), 27.2 (C9), 23.8 (C4), 22.8 (C13), 18.4 (C1), 14.2 (C14), 7.7 (C3) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>26</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (488.8 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	5.73	63.88	11.55	0.00
Experimentell	5.75	63.64	11.45	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3356, 2950, 2928, 2851, 1720, 1698, 1624, 1538, 1491, 1458, 1442, 1405, 1388, 1372, 1297, 1275, 1243, 1189, 1168, 1106, 1079, 1015, 955, 786, 770, 724, 675, 595, 487, 471, 444 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.4 Synthese von *N*-Octyl-*N'*-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff (**100**)



Die Synthese erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

*N*-Octylamin (527 mg, 4.04 mmol, 674  $\mu$ L) wurde in Aceton vorgelegt (10 mL) und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (999 mg, 4.08 mmol, 1 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das Rohprodukt wurde in DCM (5 mL) aufgenommen und über Silika filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

**Ausbeute:** 762 mg (2.02 mmol, 50 % d. Th.)

**Aussehen:** gelber Feststoff

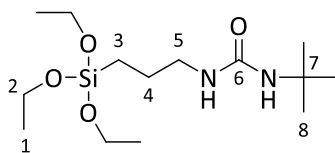
**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, 1H, NH), 4.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, 1H, NH), 3.80 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, H2), 3.18-3.11 (m, 4H, H5+H7), 1.65-1.57 (m, 2H, H4), 1.49-1.44 (m, 2H, H8), 1.27-1.19 (m, 19H, H1+H9-13), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 3H, H14), 0.65-0.61 (m, 2H, H3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 158.4 (C6), 58.6 (C2), 43.1 (C5), 40.8 (C7), 31.9 (C12), 30.4 (C8), 29.5 (C10), 29.4 (C11), 27.1 (C9), 23.7 (C4), 22.8 (C13), 18.4 (C1), 14.2 (C14), 7.7 (C3) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (376.6 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	7.44	57.41	10.71	0.00
Experimentell	7.43	57.11	10.46	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3348, 2975, 2921, 2855, 1725, 1695, 1629, 1584, 1479, 1463, 1443, 1413, 1387, 1367, 1278, 1248, 1192, 1167, 1103, 1077, 1016, 955, 791, 776, 721, 676, 656, 590, 468, 443 cm<sup>-1</sup>.

5.3.1.5 Synthese von *N*-<sup>t</sup>Butyl-*N*'-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff (**101**)

Die Synthese erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

*Tert*-Butylamin (325 mg, 4.4 mmol, 467  $\mu$ L) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (999 mg, 4.08 mmol, 1 mL) in Aceton (10 mL) wurde hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei RT gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 1187 mg (3.70 mmol, 92 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.64 (s, 1H, NH), 4.44 (s, 1H, NH), 3.78 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, H2), 3.11-3.01 (m, 2H, H5), 1.59-1.52 (m, 2H, H4), 1.29 (s, 9H, H8), 1.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 9H, H1), 0.62-0.58 (m, 2H, H3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 158.0 (C6), 58.4 (C2), 50.0 (C7), 42.7 (C5), 29.6 (C8), 23.7 (C4), 18.3 (C1), 7.7 (C3) ppm.

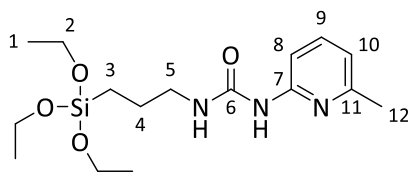
**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (320.5 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	8.74	52.47	10.06	0.00
Experimentell	8.68	52.21	9.91	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3356, 2969, 2925, 2881, 2735, 1722, 1692, 1637, 1565, 1478, 1453, 1386, 1361, 1279, 1213, 1192, 1167, 1106, 1080, 960, 865, 783, 678, 652, 553, 491, 461 cm<sup>-1</sup>.



### 5.3.1.6 Synthese von *N*-2-Amino-6-picolin-*N'*-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff (**102**)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

2-Amino-6-picolin (433 mg, 4.0 mmol) wurde in Aceton (5 mL) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (989 mg, 4.0 mmol, 0.99 mL) in Aceton (5 mL) wurde langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mittels Ethylacetat:Methanol (97:3) gereinigt.

**Ausbeute:** 983 mg (2.77 mmol, 69 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 9.68 (s, 1H, NH), 8.26 (s, 1H, NH), 7.46-7.43 (m, 1H, H9), 6.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, H10), 6.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H, H8), 3.82 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, H2), 3.41-3.38 (m, 2H, H5), 2.44 (s, 3H, H12), 1.76-1.71 (m, 2H, H4), 1.22 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 9H, H1), 0.75-0.72 (m, 2H, H3) ppm.

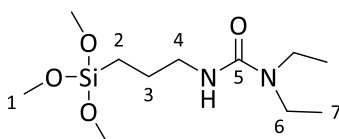
**<sup>13</sup>C-NMR (150.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 156.3 (C6), 155.3 (C11), 153.1 (C7), 138.6 (C9), 115.9 (C10), 108.8 (C8), 58.5 (C2), 42.5 (C5), 24.3 (C12), 23.5 (C4), 18.4 (C1), 8.0 (C3) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Si (355.5 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	11.82	54.06	8.22	0.00
Experimentell	11.55	53.58	8.23	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3442, 3227, 3140, 3074, 2975, 2932, 2888, 2767, 2734, 1686, 1599, 1555, 1518, 1459, 1447, 1416, 1389, 1375, 1363, 1322, 1293, 1272, 1244, 1228, 1192, 1161, 1157, 1105, 1081, 956, 873, 789, 700, 646, 552, 499, 460, 432 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.7 Synthese von *N*-Diethyl-*N'*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff (103)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al.<sup>[165]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter  $N_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Diethylamin (635 mg, 8.68 mmol, 894  $\mu$ L) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (1626 mg, 7,92 mmol, 1.5 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 1954 mg (7.02 mmol, 89 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 4.54 (s, 1H, NH), 3.48 (s, 9H, H1), 3.19-3.13 (m, 6H, H4+H6), 1.58-1.51 (m, 2H, H3), 1.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H7), 0.59-0.56 (m, 2H, H2) ppm.

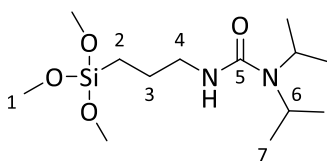
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 157.3 (C5), 50.5 (C1), 43.1 (C4), 41.0 (C6), 23.4 (C3), 13.8 (C7), 6.3 (C2) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (326.6  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	10.06	47.45	9.41	0.00
Experimentell	10.01	47.68	9.47	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3356, 2964, 2942, 2844, 1724, 1627, 1533, 1454, 1404, 1376, 1365, 1307, 1279, 1193, 1087, 1009, 997, 928, 865, 815, 786, 676, 657, 641, 492, 452  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.1.8 Synthese von *N*-Diisopropyl-*N'*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff (**104**)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter  $N_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Diisopropylamin (882 mg, 8.71 mmol, 1.23 mL) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (1626 mg, 7.92 mmol, 1.5 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 2156 mg (7.04 mmol, 89 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 4.33 (s, 1H, NH), 3.78 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2H, H6), 3.48 (s, 9H, H1), 3.18-3.13 (m, 2H, H4), 1.58-1.51 (m, 2H, H3), 1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 12H, H7), 0.60-0.55 (m, 2H, H2) ppm.

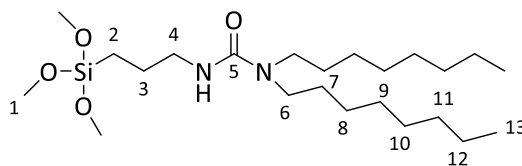
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 157.2 (C5), 50.5 (C1), 44.9 (C6), 42.9 (C4), 23.4 (C3), 21.4 (C7), 6.4 (C2) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (354.7 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	9.14	50.95	9.87	0.00
Experimentell	9.00	51.04	9.86	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3363, 2971, 2938, 2840, 1719, 1625, 1525, 1462, 1448, 1419, 1367, 1329, 1300, 1195, 1162, 1089, 1003, 965, 824, 800, 677, 644, 606, 572, 505, 477, 453, 420 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.9 Synthese von *N*-Dioctyl-*N'*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff (105)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al.<sup>[165]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter  $N_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Di-*n*-octylamin (1932 mg, 8.0 mmol, 2.42 mL) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (1642 mg, 8.0 mmol, 1.51 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 3402 mg (7.62 mmol, 95 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 4.46 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1H, NH), 3.47 (s, 9H, H1), 3.17-3.12 (m, 2H, H4), 3.09-3.05 (m, 4H, H6), 1.57-1.50 (m, 2H, H3), 1.47-1.42 (m, 4H, H7), 1.23-1.19 (m, 20H, H8-12), 0.81-0.78 (m, 3H, H13), 0.59-0.55 (m, 2H, H2) ppm.

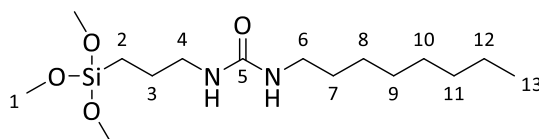
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 157.6 (C5), 50.5 (C1), 47.3 (C6), 43.1 (C4), 31.8 (C11), 29.4 (C9), 29.3 (C10), 28.7 (C7), 27.0 (C8), 23.5 (C3), 22.6 (C12), 14.0 (C13), 6.3 (C2) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (446.7 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	6.27	61.84	11.28	0.00
Experimentell	6.26	62.00	11.31	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3348, 2917, 2862, 1708, 1628, 1534, 1489, 1462, 1403, 1371, 1299, 1277, 1238, 1192, 1093, 1014, 944, 866, 818, 764, 723, 678, 602, 575, 492, 454 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.10 Synthese von *N*-Octyl-*N'*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff (**106**)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al..<sup>[165]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter  $N_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

*N*-Octylamin (1044 mg, 8.0 mmol, 1.34 mL) wurde in Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (1642 mg, 8.0 mmol, 1.52 mL) in Aceton (10 mL) wurde langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das Rohprodukt wurde in DCM (5 mL) aufgenommen und über Silika filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

**Ausbeute:** 1394 mg (4.17 mmol, 52 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 5.09 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H, NH), 4.99 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.3$  Hz, 1H, NH), 3.53 (s, 9H, H1), 3.12-3.06 (m, 4H, H4+H6), 1.57-1.52 (m, 2H, H3), 1.44-1.39 (m, 2H, H7), 1.32-1.24 (m, 10H, H8-12), 0.85-0.81 (m, 3H, H13), 0.63-0.59 (m, 2H, H2) ppm.

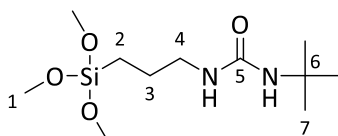
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 158.9 (C5), 50.6 (C1), 42.9 (C4), 40.5 (C6), 31.9 (C11), 30.5 (C7), 29.5 (C9), 29.4 (C10), 27.1 (C8), 23.6 (C3), 22.7 (C12), 14.1 (C13), 6.4 (C2) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (334.5 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	8.37	53.86	10.24	0.00
Experimentell	8.28	53.81	10.08	0.00

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3341, 2926, 2860, 2838, 1726, 1632, 1572, 1460, 1411, 1377, 1256, 1191, 1087, 1020, 863, 816, 781, 722, 672, 653, 479 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.11 Synthese von *N*-<sup>t</sup>Butyl-*N*'-(3-(trimethoxysilyl)propyl)harnstoff (107)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Li et al.<sup>[165]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter  $N_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

*Tert*-Butylamin (187 mg, 2.53 mmol, 269  $\mu$ L) wurde in Aceton (5 mL) vorgelegt. Eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan (434 mg, 2.11 mmol, 400  $\mu$ L) in Aceton (5 mL) wurde langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei RT gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 548 mg (1.97 mmol, 93 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 4.93 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz, 1H, NH), 4.73 (s, 1H, NH), 3.51 (s, 9H, H1), 3.08-3.03 (m, 2H, H4), 1.57-1.49 (m, 2H, H3), 1.27 (s, 9H, H7), 0.62-0.58 (m, 2H, H2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 158.1 (C5), 50.6 (C1), 50.1 (C6), 42.6 (C4), 29.6 (C7), 23.6 (C3), 6.4 (C2) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (278.4  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Theoretisch	10.06	47.45	9.41	0.00
Experimentell	9.96	46.97	9.10	0.00

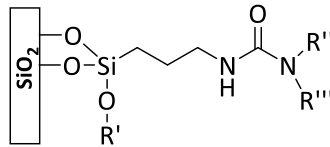
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3374, 2939, 2840, 2279, 1911, 1724, 1699, 1640, 1560, 1529, 1457, 1413, 1388, 1378, 1358, 1274, 1249, 1195, 1094, 1020, 935, 875, 817, 774, 676, 645, 615, 585, 489, 459, 423, 408  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2 Synthese von heterogenen Materialien

#### 5.3.2.1 Synthese oberflächenfunktionalisierter Kieselgelderivate

##### 5.3.2.1.1 Synthese Kieselgelderivaten mit harnstoffbasierten Funktionalisierungen

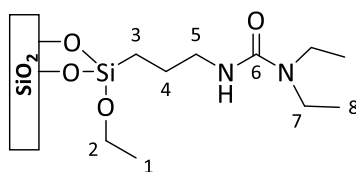
###### 5.3.2.1.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese harnstofffunktionalisierter Kieselgel Derivate



Das Aufbringen von funktionellen Gruppen auf  $\text{SiO}_2$  erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Asefar et al.<sup>[107]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Kieselgel (Partikelgröße: 2-25  $\mu\text{m}$ , Porengröße: 60  $\text{Å}$ , Porenvolumen:  $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , Oberfläche:  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , CAS-Nr. 112926-00-8) wurde in Toluol suspendiert. Anschließend wurde der Silanprecursor (ca. 2 mmol pro 1.0 g Kieselgel) in Toluol gelöst und zur Kieselgelsuspension hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt und anschließend filtriert. Das erhaltene Material wurde mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen und anschließend bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

5.3.2.1.1.2 Synthese von SiO<sub>2</sub>-97

**Ansatz:** Kieselgel (1.50 g), **97** (962 mg, 2.0 mmol)

**Ausbeute:** 1.42 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.52	6.69	1.64	0.00

**Beladung:**

#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	5.13	0.54

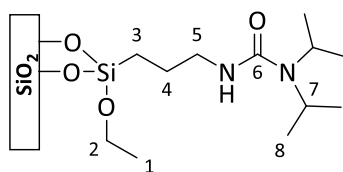
**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta = 157.3$  (C6),  $56.1$  (C2),  $40.4$  (C5+C7),  $21.5$  (C4),  $14.5$  (C1),  $9.8$  (C8),  $6.5$  (C3) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta = -58.1$  (T<sup>2</sup>),  $-68.4$  (T<sup>3</sup>),  $-103.5$  (Q<sup>3</sup>),  $-111.4$  (Q<sup>4</sup>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3406$  m,  $2982$  m,  $2927$  w,  $2883$  w,  $1712$  w,  $1633$  m,  $1536$  m,  $1497$  w,  $1447$  w,  $1408$  w,  $1380$  w,  $1365$  w,  $1087$  vs,  $958$  w,  $801$  m,  $467$  s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) =  $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



5.3.2.1.1.3 Synthese von SiO<sub>2</sub>-98

**Ansatz:** Kieselgel (2.00 g), **98** (1.39 g, 4.0 mmol)

**Ausbeute:** 2.59 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.74	8.34	1.92	0.00

**Beladung:**

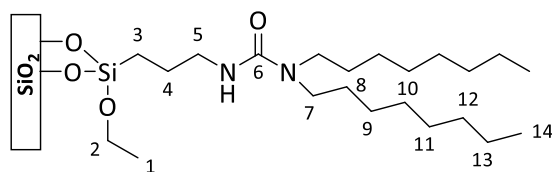
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	5.59	0.62

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz, 2.5 mm):**  $\delta$  = 160.9 (C6), 58.0 (C2), 41.9 (C5+C7), 23.3 (C4+C8), 16.6 (C1), 8.1 (C3) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta$  = -48.1 (T<sup>1</sup>), -59.0 (T<sup>2</sup>), -66.7 (T<sup>3</sup>), -102.7 (Q<sup>3</sup>), -110.8z (Q<sup>4</sup>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3434 m, 2990 m, 2935 m, 1643 m, 1578 m, 1489 w, 1473 w, 1454 w, 1446 w, 1416 w, 1393 w, 1091 vs, 958 w, 801 m, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 250 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.4 Synthese von SiO<sub>2</sub>-99

**Ansatz:** Kieselgel (2.00 g), **99** (1.96 g, 4.0 mmol)

**Ausbeute:** 2.72 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.46	12.66	2.69	0.00

**Beladung:**

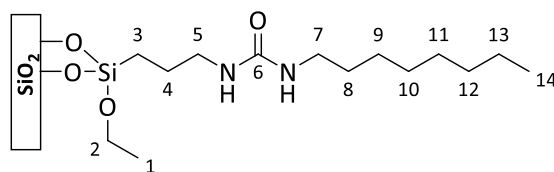
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	10.11	0.52

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta = 155.5$  (C6), 56.2 (C2), 45.1 (C7), 40.3 (C5), 28.9 (C12), 26.3 (C8+C10+C11), 24.0 (C9), 19.4 (C4+C13), 14.6 (C1), 9.2 (C14), 5.9 (C3) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta = -48.3$  (T<sup>1</sup>), -58.6 (T<sup>2</sup>), -68.1 (T<sup>3</sup>), -102.4 (Q<sup>3</sup>), -111.1 (Q<sup>4</sup>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3409$  w, 2968 m, 2935 m, 2858 w, 1691 w, 1636 m, 1548 m, 1470 w, 1445 w, 1409 w, 1375 w, 1095 vs, 955 w, 804 m, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 220 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.5 Synthese von SiO<sub>2</sub>-100

**Ansatz:** Kieselgel (3.00 g), **100** (2.26 g, 6.0 mmol)

**Ausbeute:** 4.40 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.85	11.98	2.89	0.00

**Beladung:**

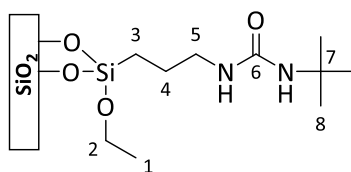
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	7.55	0.66

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz, 2.5 mm):**  $\delta$  = 157.3 (C6), 54.8 (C2), 39.4 (C5), 36.4 (C7), 28.3 (C8+C12), 25.7 (C10+C11), 23.3 (C9), 18.8 (C4+C13), 14.2 (C1), 8.4 (C14), 5.3 (C3) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta$  = -58.0 (T<sup>2</sup>), -68.5 (T<sup>3</sup>), -102.7 (Q<sup>3</sup>), -112.7 (Q<sup>4</sup>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3675 w, 3406 m, 2982 w, 2938 m, 2861 m, 1648 m, 1582 m, 1506 w, 1473 w, 1457 w, 1445 w, 1395 w, 1372 w, 1095 vs, 958 w, 797 m, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 210 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.6 Synthese von SiO<sub>2</sub>-101

**Ansatz:** Kieselgel (2.00 g), **101** (1.36 g, 4.24 mmol)

**Ausbeute:** 2.54 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	2.66	10.87	2.30	0.00

**Beladung:**

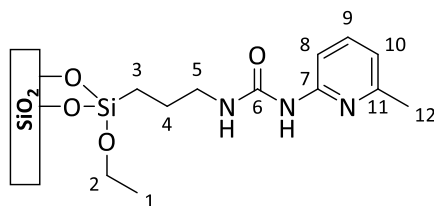
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	4.77	0.95

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz, 2.5 mm):**  $\delta$  = 155.4 (C6), 54.7 (C2), 45.5 (C7), 38.6 (C5), 24.4 (C8), 19.9 (C4), 13.3 (C1), 6.1 (C3) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta$  = -58.6 (T<sup>2</sup>), -68.6 (T<sup>3</sup>), -102.2 (Q<sup>3</sup>), -111.0 (Q<sup>4</sup>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3661 w, 3377 m, 2975 m, 2932 w, 1643 m, 1578 m, 1484 w, 1454 w, 1394 w, 1364 w, 1087 vs, 962 w, 801 m, 686 w, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 180 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.7 Synthese von SiO<sub>2</sub>-102

**Ansatz:** Kieselgel (10.0 g), **102** (7.81 g, 20.2 mmol)

**Ausbeute:** 10.3 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	3.59	10.74	1.53	0.00

**Beladung:**

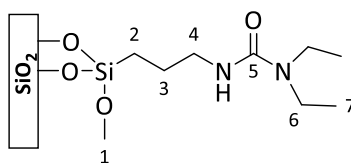
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	3.49	0.85

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta$  = 157.1 (C6), 154.7 (C7+C11), 138.6 (C9), 115.2 (C10), 109.5 (C8), 58.6 (C2), 42.5 (C5), 22.3 (C4+C12), 18.9 (C1), 9.6 (C3) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta$  = -48.2 (T<sup>1</sup>), -57.2 (T<sup>2</sup>), -66.3 (T<sup>3</sup>), -102.6 (Q<sup>3</sup>), -111.6 (Q<sup>4</sup>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3428 m, 3255 w, 3076 w, 2988 w, 2944 w, 2889 w, 1683 m, 1606 m, 1562 m, 1464 m, 1098 vs, 790 m, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 200 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.8 Synthese von SiO<sub>2</sub>-103

**Ansatz:** Kieselgel (3.00 g), **103** (1.67 g, 6.0 mmol)

**Ausbeute:** 4.04 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	2.48	9.01	1.99	0.00

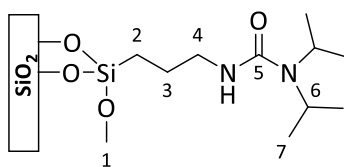
**Beladung:**

#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	4.24	0.88

<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz, 2.5 mm): δ = 158.5 (C5), 50.0 (C1), 42.9 (C5), 39.6 (C6), 22.5 (C3), 11.8 (C7), 7.9 (C2) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3391 m, 2979 m, 2946 w, 2902 m, 2836 m, 1637 m, 1549 m, 1500 w, 1463 w, 1452 w, 1409 w, 1383 w, 1363 w, 1098 vs, 926 w, 793 m, 693 w, 562 w, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 180 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.9 Synthese von SiO<sub>2</sub>-104

**Ansatz:** Kieselgel (3.00 g), **104** (1.84 g, 6.0 mmol)

**Ausbeute:** 3.99 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.76	7.43	1.69	0.00

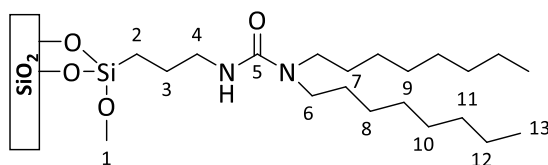
**Beladung:**

#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	4.92	0.63

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz, 2.5 mm):**  $\delta$  = 156.6 (C5), 45.9 (C1), 38.2 (C4+C6), 19.0 (C3), 15.6 (C7), 5.1 (C2) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3406 m, 2979 m, 2946 m, 2902 m, 2947 m, 1705 w, 1672 m, 1573 m, 1525 w, 1479 w, 1449 w, 1087 vs, 926 w, 801 m, 682 w, 463 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 220 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.10 Synthese von SiO<sub>2</sub>-105

**Ansatz:** Kieselgel (3.00 g), **105** (2.68 g, 6.0 mmol)

**Ausbeute:** 5.13 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.5	12.61	2.54	0.00

**Beladung:**

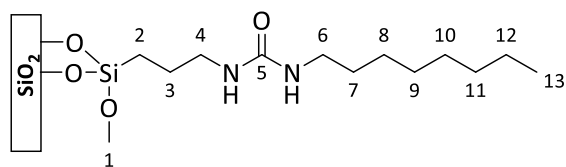
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	9.80	0.54

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz, 2.5 mm):**  $\delta$  = 154.9 (C5), 45.7 (C1), 43.3 (C6), 38.6 (C4), 27.4 (C11), 24.8 (C7+C9+C10), 22.5 (C7+C8), 17.9 (C3+C12), 7.9 (C13), 4.9 (C2) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3420 m, 2961 m, 2928 m, 2862 m, 1637 m, 1549 m, 1461 w, 1091 vs, 958 w, 804 m, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 160 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.



5.3.2.1.1.11 Synthese von SiO<sub>2</sub>-106

**Ansatz:** Kieselgel (3.00 g), **106** (2.01 g, 6.0 mmol)

**Ausbeute:** 4.14 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	2.54	13.48	2.60	0.00

**Beladung:**

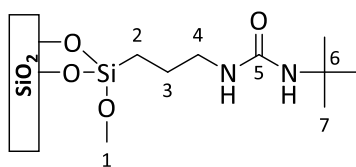
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	6.19	0.91

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta$  = 156.2 (C5), 46.2 (C1), 36.2 (C4), 34.6 (C6), 27.9 (C11), 25.6 (C7+C9+C10), 23.0 (C8), 18.6 (C3+C12), 9.7 (C12), 8.4 (C2) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta$  = -55.6 (T<sup>2</sup>), -64.3 (T<sup>3</sup>), -100.6 (Q<sup>3</sup>), -109.9 (Q<sup>4</sup>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3374 m, 2961 m, 2939 m, 2862 m, 1643 m, 1578 m, 1513 w, 1505 w, 1470 w, 1454 w, 1443 w, 1091 vs, 944 w, 796 m, 693 w, 467 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 150 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.1.12 Synthese von SiO<sub>2</sub>-107

**Ansatz:** Kieselgel (3.00 g), **107** (1.67 g, 6.0 mmol)

**Ausbeute:** 3.89 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	3.03	9.82	2.40	0.00

**Beladung:**

#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	3.78	1.08

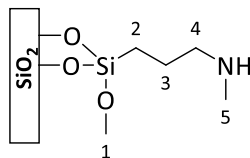
<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ = 160.5 (C5), 50.3 (C1+C6), 43.3 (C4), 29.3 (C7), 24.2 (C3), 10.9 (C2) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3377 m, 2971 m, 2938 m, 2840 w, 1643 m, 1567 m, 1526 w, 1454 w, 1392 w, 1365 w, 1195 m, 1091 vs, 937 w, 807 m, 463 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 210 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

### 5.3.2.1.2 Synthese von Kieselgelderivaten mit amidbasierten Funktionalisierungen

#### 5.3.2.1.2.1 Synthese von SiO<sub>2</sub>-109



Das Aufbringen von funktionellen Gruppen auf SiO<sub>2</sub> erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Asefar et al.<sup>[107]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Kieselgel (4.00 g) wurde in Toluol (50 mL) suspendiert. Anschließend wurde Trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silan (1594 mg, 8.0 mmol, 1.63 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 5.05 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	2.07	7.66	1.90	0.00

**Beladung:**

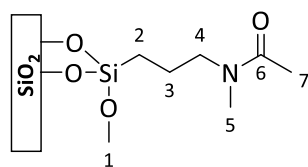
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	4.32	1.48

<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ = 54.8 (C1), 52.2 (C4), 34.5 (C5), 23.6 (C3), 10.7 (C2) ppm.

<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz): δ = -58.3 (T<sup>2</sup>), -67.0 (T<sup>3</sup>), -100.8 (Q<sup>3</sup>), -111.0 (Q<sup>4</sup>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3434 m, 2947 w, 2886 w, 2798 w, 1626 w, 1464 w, 1387 w, 1093 vs, 796 m, 698 w, 466 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 200 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.2.2 Synthese von SiO<sub>2</sub>-113

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Xiaobing et al.<sup>[179]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

SiO<sub>2</sub>-109 (1500 mg) wurde in Toluol (30 mL) suspendiert. Es wurde Triethylamin (506 mg, 5.0 mmol, 695 µL) und Acetylchlorid (401 mg, 5.0 mmol, 364 µL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erwärmt und für 72 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 1.45 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.80	9.75	2.05	0.00

**Beladung:**

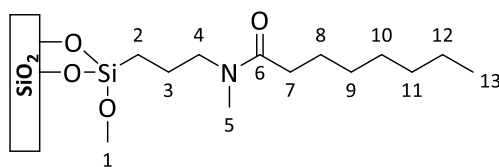
#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	6.31	1.28

<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ = 170.6 (C6), 51.4 (C1+C4), 34.2 (C5), 20.7 (C3+C7), 9.9 (C2) ppm.

<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz): δ = -58.3 (T<sup>2</sup>), -68.0 (T<sup>3</sup>), -100.5 (Q<sup>3</sup>), -110.4 (Q<sup>4</sup>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 m, 2969 w, 2947 w, 2881 w, 1637 m, 1494 w, 1417 w, 1094 vs, 796 m, 699 w, 469 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 180 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

5.3.2.1.2.3 Synthese von SiO<sub>2</sub>-114

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Xiaobing et al.<sup>[179]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

SiO<sub>2</sub>-109 (1900 mg) wurde in Toluol (50 mL) suspendiert. Es wurde Triethylamin (810 mg, 8.0 mmol, 1.11 mL) und Octanoylchlorid (1314 mg, 8.0 mmol, 1.38 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erwärmt und für 72 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 1653 mg

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.52	15.01	2.75	0.00

**Beladung:**

#	C:N-Verhältnis	Beladung / mmol
Experimentell	11.52	1.08

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz):** δ = 170.4 (C6), 50.2 (C1+C4+C7), 31.7 (C5+C8), 29.1 (C9+C10), 24.6 (C11), 21.8 (C3+C12), 13.6 (C13), 11.3 (C2) ppm.

**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (99 MHz):** δ = -58.9 (T<sup>2</sup>), -68.1 (T<sup>3</sup>), -101.6 (Q<sup>3</sup>), -112.5 (Q<sup>4</sup>) ppm.

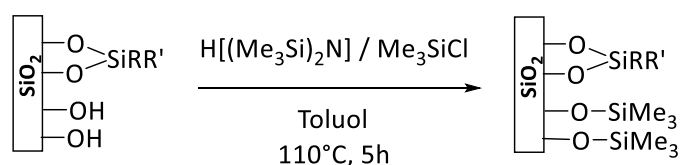
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3428 m, 2967 m, 2934 m, 2868 w, 2791 w, 1648 m, 1461 w, 1417 w, 1087 vs, 796 m, 697 w, 471 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 120 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

### 5.3.2.2 Synthese oberflächenfunktionalisierter Kieselgelderivate mit desaktivierten Oberflächensilanolgruppen

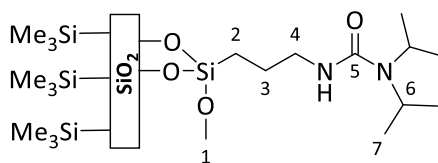
#### 5.3.2.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Desaktivierung oberflächengebundener Silanolgruppen

Zur Desaktivierung von Hydroxygruppen, welche nach dem Aufbringen der funktionellen Gruppen (s. Abschnitt 3.1.2) noch auf der Oberfläche des Silikamaterials lokalisiert sind, wurden verschiedene Reagenzien (Hexamethyldisilazan (**116**) bzw. Trimethylchlorsilan (**117**)) eingesetzt. Welches Desaktivierungsreagenz eingesetzt wurde ist im folgenden Abschnitt für jedes hergestellte Material vermerkt.



Die Reaktionsführung erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Hexamethyldisilazan oder Trimethylchlorsilan wurde zunächst in Toluol vorgelegt, ehe das funktionalisierte Kieselgelderivat in dieser Lösung suspendiert wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 115 °C gerührt, ehe der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen und anschließend bei 120 °C getrocknet wurde.

5.3.2.2.2 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-104}\{\text{OH-116}\}$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-104}$  (10.0 g),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (16.3 g, 100.0 mmol, 21.5 mL)

**Ausbeute:** 10.2 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	2.43	9.58	1.89	0.00

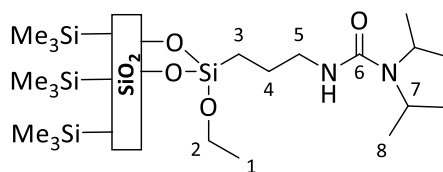
**C:N-Verhältnis:** 4.59

**$^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta = 160.5$  (C5), 50.6 (C1), 43.0 (C4+C6), 24.4 (C3), 20.6 (C7), 10.1 (C2), 1.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR (99 MHz):**  $\delta = 11.6$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -58.3 ( $\text{T}^2$ ), -66.7 ( $\text{T}^3$ ), -101.5 ( $\text{Q}^3$ ), -111.8 ( $\text{Q}^4$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3428$  m, 2975 w, 2877 w, 1723 w, 1658 m, 1559 m, 1095 vs, 801 s, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 210  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

5.3.2.2.3 Synthese von **SiO<sub>2</sub>-98-{OH-117}**

**Ansatz:** SiO<sub>2</sub>-98 (15.0 g), Me<sub>3</sub>SiCl (32.6 g, 300 mmol, 37.8 mL)

**Ausbeute:** 16.6 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.86	9.45	1.96	0.00

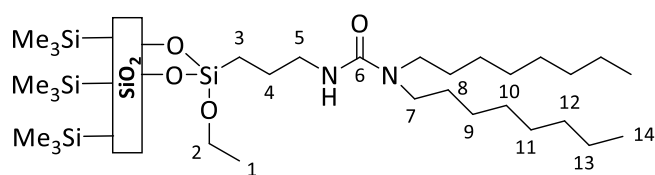
**C:N-Verhältnis:** 5.92

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz):** δ = 159.7 (C6), 59.1 (C2), 42.8 (C5+C7), 23.8 (C4+C8), 17.0 (C1), 10.0 (C3), 0.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3420 m, 2982 w, 2949 w, 2894 w, 1635 m, 1099 vs, 844 m, 802 m, 466 s cm<sup>-1</sup>.

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 240 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.



5.3.2.2.4 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-99-}\{\text{OH-116}\}$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-99}$  (20.0 g),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (16.3 g, 100.0 mmol, 21.5 mL)

**Ausbeute:** 19.6 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

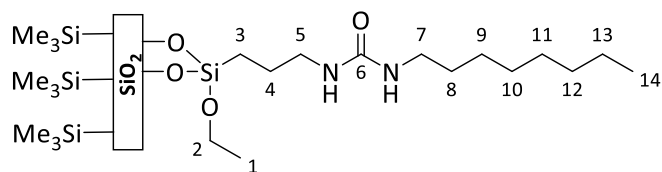
#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	1.52	13.93	1.66	0.00

**C:N-Verhältnis:** 11.57

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 158.4$  (C6), 59.8 (C2), 48.2 (C7), 43.2 (C5), 32.1 (C12), 29.6 (C8+C10+C11), 27.3 (C9), 22.6 (C4+C13), 18.5 (C1), 12.8 (C14), 100.2 (C3), 1.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3665$  m, 2964 m, 2932 m, 2866 w, 1694 w, 1650 m, 1540 m, 1087 vs, 944 w, 840 m, 807 m, 463 s  $\text{cm}^{-1}$ .

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) =  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

5.3.2.2.5 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-100-}\{\text{OH-116}\}$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-100}$  (12.0 g),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (19.6 g, 120.0 mmol, 25.7 mL)

**Ausbeute:** 13.1 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	2.68	15.09	2.80	0.00

**C:N-Verhältnis:** 6.56

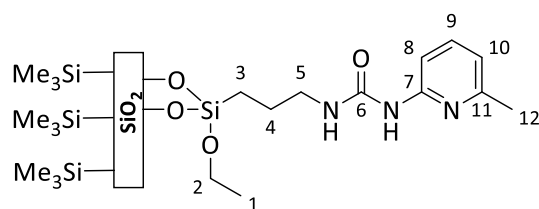
$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 160.7$  (C6), 60.3 (C2), 43.8 (C5), 41.0 (C7), 32.6 (C12), 30.2 (C8+C10+C11), 28.0 (C9), 23.1 (C4+C13), 18.6 (C1), 12.9 (C14), 9.9 (C3), 2.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si-MAS-NMR}$  (99 MHz):  $\delta = 13.3$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -58.6 ( $\text{T}^2$ ), -64.8 ( $\text{T}^3$ ), -101.1 ( $\text{Q}^3$ ), -110.6 ( $\text{Q}^4$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3381$  m, 2968 m, 2935 m, 2858 m, 1648 m, 1582 m, 1472 w, 1439 w, 1095 vs, 837 m, 804 m, 463 s  $\text{cm}^{-1}$ .

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 170  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 5.3.2.2.6 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-102-}\{\text{OH-116}\}$



**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-102}$  (5.0 g),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (4.08 g, 25.0 mmol, 4.36 mL)

**Ausbeute:** 4.89 g

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Elementaranalyse:**

#	N / %	C / %	H / %	S / %
Experimentell	3.52	11.58	1.72	0.00

**C:N-Verhältnis:** 3.84

**$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):**  $\delta = 156.4$  (C6), 155.0f (C7+C11), 138.5 (C9), 115.1 (C10), 109.3 (C8), 59.3 (2), 43.2 (C5), 22.3 (C4+C12), 17.5 (C1), 9.5 (C8), 1.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{29}\text{Si-MAS-NMR}$  (99 MHz):**  $\delta = 11.9$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -59.7 ( $\text{T}^2$ ), -68.0 ( $\text{T}^3$ ), -102.2 ( $\text{Q}^3$ ), -110.5 ( $\text{Q}^4$ ) ppm.

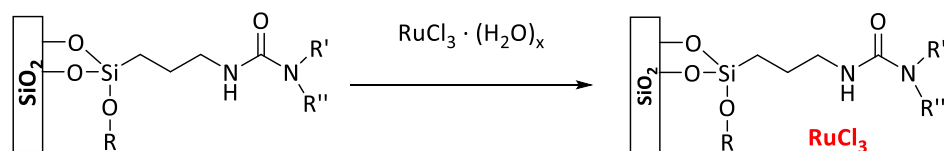
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3442$  m, 3104 w, 2962 w, 2885 w, 1676 m, 1599 m, 1567 m, 1468 m, 1092 vs, 786 m, 686 w, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 190  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

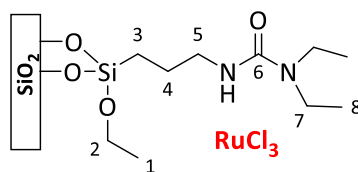
### 5.3.2.3 Synthese $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ beladener funktionalisierter Kieselgelderivate

**Anmerkung:** Diverse Materialien wurden mit variablen Mengen  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) beladen, um die Effekte unterschiedlicher Metallgehalte auf dem Material zu untersuchen (s. Abschnitt 3.1.2). Da sich die resultierenden Katalysatoren ausschließlich im eingesetzten **19**-zu-Kieselgel-Verhältnis unterscheiden, wird untenstehend je nur eine Variante der Synthese aufgelistet und vollständig charakterisiert. Die übrigen Materialien mit abweichendem Rutheniumgehalt wurden ausschließlich mittels Elementaranalyse charakterisiert. Die  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und Kieselgeleinwaagen, sowie die zugehörigen Elementaranalysenmesswerte sind den tabellarischen Auflistungen im Unterpunkt „Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie“ zu entnehmen.

#### 5.3.2.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ beladener funktionalisierter Kieselgelderivate



$\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  wurde zunächst in Aceton gelöst, ehe das funktionalisierte Kieselgelderivat hinzugegeben und die Suspension 30 min bei RT gerührt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 soniert, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend zunächst bei 80 °C im Trockenschrank und dann bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5.3.2.3.2 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-97-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-97}$  (2.53 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (113 mg, 432  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 2.54 g

**Aussehen:** rotbrauner Feststoff

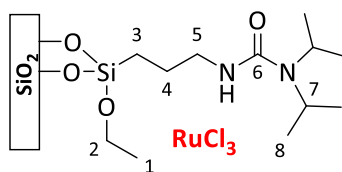
**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-97}$ / mg	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
2530	113	Exp.	1.52	5.73	1.47	0.00	1.76

**C:N-Verhältnis:** 4.18

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 156.5$  (C6), 56.9 (C2), 39.4 (C5+C7), 20.1 (C4), 13.3 (C1), 8.8 (C8), 5.0 (C3) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3442$  m, 2990 w, 2956 w, 2891 w, 1697 w, 1643 m, 1544 m, 1456 w, 1390 w, 1094 vs, 952 w, 804 m, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.2.3.3 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-98-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-98}$  (946 mg),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (38.4 mg, 147  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 919 mg

**Aussehen:** rotbrauner Feststoff

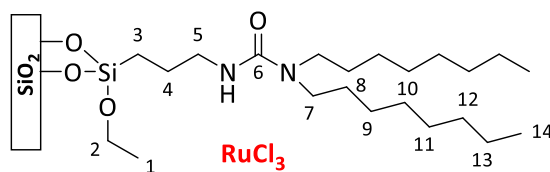
**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-98}$ / mg	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
946	38.4	Exp.	1.76	6.86	1.69	0.00	1.50
5000	8.0	Exp.	1.98	10.09	2.03	0.00	n.b

**C:N-Verhältnis:** 4.55

**$^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR (126 MHz, 2.5 mm):**  $\delta = 160.1$  (C6), 59.9 (C2), 43.8 (C5), 40.6 (C7), 22.2 (C4+C8), 16.7 (C1), 9.2 (C3) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3423$  m, 2985 w, 2941 w, 2886 w, 1705 w, 1647 m, 1562 m, 1442 w, 1095 vs, 955 w, 801 m, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.2.3.4 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-99-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-99}$  (1.03 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (35.1 mg, 134  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 987 mg

**Aussehen:** rotbrauner Feststoff

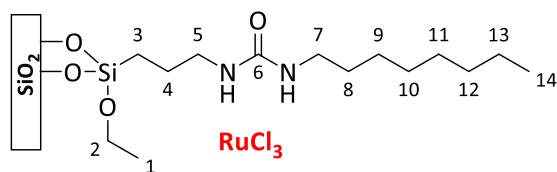
**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-99}$ / mg	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
1030	35.1	Exp.	1.48	11.85	2.75	0.00	1.49
17380	27.8	Exp.	1.57	13.18	2.44	0.00	n.b.

**C:N-Verhältnis:** 9.33

**$^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta = 159.1$  (C6), 59.3 (C2), 48.3 (C7), 42.6 (C5), 32.0 (C12), 29.3 (C8+C10+C11), 27.1 (C9), 22.5 (C4+C13), 17.6 (C1), 12.9 (C14), 9.2 (C3) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3428$  m, 2961 m, 2939 m, 2862 m, 1697 w, 1632 m, 1544 m, 1467 w, 1423 w, 1095 vs, 952 w, 801 m, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.2.3.5 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-100-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-100}$  (1.06 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (45.6 mg, 174  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 1.04 g

**Aussehen:** rotbrauner Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

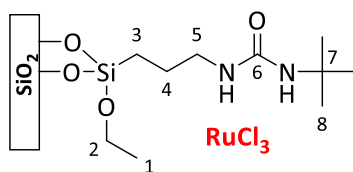
<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-100}$ / mg	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
1060	45.6	Exp.	1.96	10.53	2.20	0.00	1.48
11800	18.8	Exp.	2.64	14.16	2.61	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 6.26

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz, 2.5 mm):  $\delta = 160.8$  (C6), 59.2 (C2), 43.5 (C5), 40.6 (C7), 31.9 (C12), 29.2 (C8+C10+C11), 26.9 (C9), 22.4 (C4+C13), 17.1 (C1), 12.3 (C14), 9.8 (C3) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3434$  m, 2979 w, 2935 w, 2858 w, 1705 w, 1639 m, 1573 m, 1518 w, 1464 w, 1091 vs, 955 w, 793 m, 4721 s  $\text{cm}^{-1}$ .



5.3.2.3.6 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-101-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-101}$  (1.29 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (80.1 mg, 306  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 1.29 g

**Aussehen:** rotbrauner Feststoff

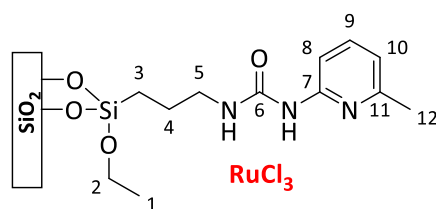
**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-101} / \text{mg}$	$\text{RuCl}_3 / \text{mg}$	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
1290	80.1	Exp.	2.59	9.19	2.42	0.00	2.41

**C:N-Verhältnis:** 4.82

**$^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta = 160.9$  (C6), 60.2 (C2), 50.1 (C7), 42.1 (C5), 28.8 (C8), 24.1 (C4), 17.4 (C1), 10.4 (C3) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3668$  m, 3413 m, 2986 m, 2942 w, 2887 w, 1651 m, 1563 m, 1497 w, 1454 w, 1399 w, 1366 w, 1095 vs, 958 w, 801 m, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.2.3.7 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-102-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-102}$  (4.56 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (7.2 mg, 27.5  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 3.99 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

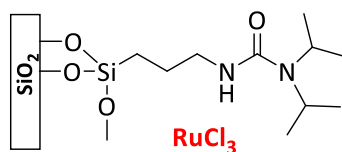
<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-102} / \text{mg}$	$\text{RuCl}_3 / \text{mg}$	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
4560	7.2	Exp.	3.40	10.00	1.41	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 3.43

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 157.4$  (C6), 154.2 (C7+C11), 137.4 (C9), 115.4 (C10), 110.0 (C8), 59.4 (C2), 42.4 (C5), 22.0 (C4+C12), 18.8 (C1), 9.0 (C3) ppm.

$^{29}\text{Si-MAS-NMR}$  (99 MHz):  $\delta = -48.4$  ( $\text{T}^1$ ), -57.1 ( $\text{T}^2$ ), -67.0 ( $\text{T}^3$ ), -101.2 ( $\text{Q}^3$ ), -112.7 ( $\text{Q}^4$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3413$  m, 3076 w, 2933 w, 2889 w, 1877 w, 1678 m, 1599 m, 1567 m, 1468 m, 1095 vs, 790 m, 463 s  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.2.3.8 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-104-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-104}$  (12.2 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (19.5 mg, 74.5  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 11.5 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

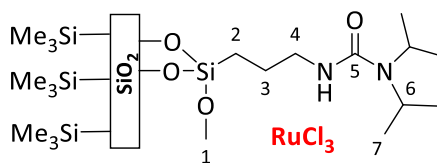
<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-104} / \text{g}$	$\text{RuCl}_3 / \text{mg}$	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
12.2	19.5	Exp.	2.44	9.37	1.78	0.00	n.b.

**C:N-Verhältnis:** 4.53

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 159.8$  (C5), 49.4 (C1), 42.7 (C4), 41.9 (C6), 22.8 (C3), 19.3 (C7), 9.2 (C2) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3360$  w, 3418 m, 2980 m, 2949 m, 2887 w, 1711 w, 1623 m, 1540 m, 1097 vs, 798 m, 687 w, 463 s  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.3.9 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-104-}\{\text{OH-116}\}\text{-RuCl}_3$



**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-104-}\{\text{OH-116}\}$  (10.02 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (18.5 mg, 70.7  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 9.88 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

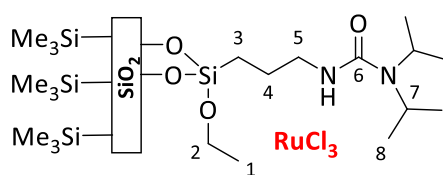
Einwaagen		Messwerte					
$\text{SiO}_2\text{-104-}\{\text{OH-116}\}$ / g	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
10.02	18.5	Exp.	2.43	9.67	1.90	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 4.64

**$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):**  $\delta = 160.1$  (C5), 50.8 (C1), 42.8 (C4+C6), 22.9 (C3+C7), 9.8 (C2), 0.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3657$  m, 3428 m, 2961 m, 2884 w, 1715 m, 1671 m, 1562 m, 1102 vs, 801 s, 686 w, 463 s  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.3.10 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-98-}\{\text{OH-117}\}\text{-RuCl}_3$



**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-98-}\{\text{OH-117}\}$  (5.0 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (8.0 mg, 30.6  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 4.81 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

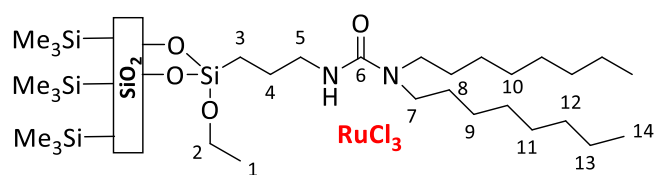
<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-98-}\{\text{OH-117}\}$ / mg	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
5000	8.0	Exp.	1.87	9.43	1.97	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 5.88

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 160.6$  (C6), 59.6 (C2), 42.5 (C5+C7), 23.8 (C4+C8), 17.0 (C1), 9.3 (C3), 0.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3428$  m, 2975 w, 2942 w, 2877 w, 1640 m, 1563 m, 1098 vs, 847 w, 803 m, 693 w, 562 w, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.3.11 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-99-}\{\text{OH-116}\}\text{-RuCl}_3$



**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-99-}\{\text{OH-116}\}$  (16.8 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (26.8 mg, 102.0  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 16.3 mg

**Aussehen:** grauer Feststoff

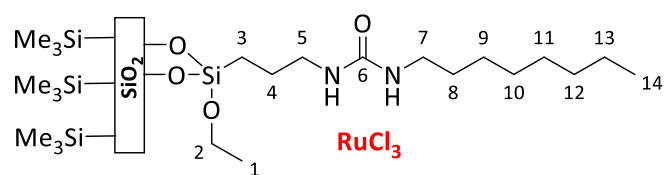
**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-99-}\{\text{OH-116}\}$ / g	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
16.80	26.8	Exp.	1.49	13.94	2.61	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 10.91

**$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):**  $\delta = 159.4$  (C6), 60.1 (C2), 48.9 (C5), 44.2 (C7), 32.3 (C12), 29.8 (C8+C10+C11), 27.6 (C9), 22.9 (C4+C13), 18.2 (C1), 12.5 (C14), 9.6 (C3), 2.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3442$  m, 2968 m, 2935 m, 2858 w, 1705 w, 1650 m, 1540 m, 1095 vs, 952 w, 850 m, 806 m, 463 s  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.2.3.12 Synthese von  $\text{SiO}_2\text{-100-}\{\text{OH-116}\}\text{-RuCl}_3$ 

**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-100-}\{\text{OH-116}\}$  (9.56 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (15.3 mg, 58.5  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 15.2 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

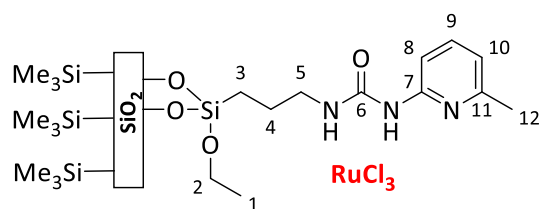
<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-100-}\{\text{OH-116}\}$ / mg	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
9560	15.3	Exp.	2.66	15.15	2.77	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 6.64

**$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):**  $\delta = 160.5$  (C6), 59.8 (C2), 43.9 (C5), 40.7 (C7), 32.2 (C12), 29.8 (C8+C10+C11), 27.6 (C9), 22.7 (C4+C13), 18.9 (C1), 12.5 (C14), 9.8 (C3), 2.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3363$  m, 2968 m, 2935 m, 2869 m, 1640 m, 1574 m, 1465 w, 1087 vs, 837 m, 804 s, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.3.13 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-102-}\{\text{OH-116}\}\text{-RuCl}_3$



**Ansatz:**  $\text{SiO}_2\text{-102-}\{\text{OH-116}\}$  (2.75 g),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (4.4 mg, 16.8  $\mu\text{mol}$ )

**Ausbeute:** 2.13 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2\text{-102-}\{\text{OH-116}\}$ / mg	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
2750	4.4	Exp.	3.45	11.08	1.59	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 3.75

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 157.4$  (C6), 155.4 (C11), 153.8 (C7), 138.4 (C9), 115.5 (C10), 109.7 (C8), 59.8 (C2), 42.4 (C5), 22.6 (C4+C12), 18.9 (C1), 9.5 (C3), 1.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si-MAS-NMR}$  (99 MHz):  $\delta = 13.0$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -58.6 ( $\text{T}^2$ ), -67.5 ( $\text{T}^3$ ), -102.1 ( $\text{Q}^3$ ), -111.4 ( $\text{Q}^4$ ) ppm.

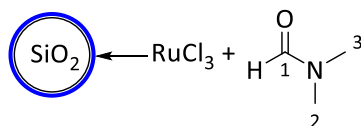
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3428$  m, 3252 w, 2968 w, 2935 w, 2880 w, 1683 m, 1606 m, 1562 m, 1464 m, 1092 vs, 952 w, 786 m, 693 w, 463 s  $\text{cm}^{-1}$ .



### 5.3.2.4 Synthese $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ beladener unfunktionalisierter Kieselgele

**Anmerkung:** Unfunktionalisiertes Kieselgel wurde mit variablen Mengen  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) beladen, um die Effekte unterschiedlicher Metallgehalte auf dem Material zu untersuchen (s. Abschnitt 3.2). Da sich die resultierenden Katalysatoren ausschließlich im eingesetzten **19**-zu-Kieselgel-Verhältnis unterscheiden, wird untenstehend nur eine Variante der Synthese aufgelistet und vollständig charakterisiert. Die übrigen Materialien mit abweichendem Rutheniumgehalt wurden ausschließlich mittels Elementaranalyse charakterisiert. Die  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und Kieselgeleinwaagen, sowie die zugehörigen Elementaranalysenmesswerte sind der tabellarischen Auflistung im Unterpunkt „Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie“ zu entnehmen.

#### 5.3.2.4.1 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von V. Neugum.<sup>[92]</sup>

$\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (11.3 mg, 43.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einer Mischung aus Dichlormethan (20 mL) und *N,N*-Dimethylformamid (1335 mg, 18.3 mmol, 1.41 mL) gelöst. Anschließend wurde Kieselgel (7.06 g) in der Lösung suspendiert und die entstandene Suspension für 2 h bei RT gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**Ausbeute:** 7.54 g

**Aussehen:** hellgrüner Feststoff

#### Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:

Einwaagen		Messwerte					
$\text{SiO}_2$ / g	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
7.06	11.3	Exp.	0.52	1.80	1.00	0.00	n. b.
8.03	25.7	Exp.	1.06	3.08	1.12	0.00	n. b.
5.22	33.4	Exp.	0.48	1.73	0.98	0.00	n. b.
5.16	66.0	Exp.	0.61	2.07	1.06	0.00	n. b.
5.28	135.0	Exp.	1.06	2.90	1.17	0.00	1.30

**$^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta = 164.2$  (C1), 35.0 (C2), 29.4 (C3) ppm.

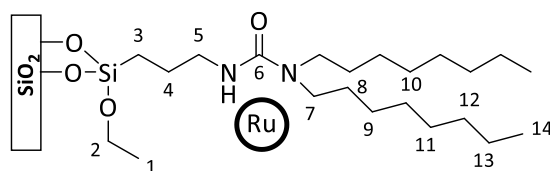
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3428$  m, 2889 w, 1662 m, 1087 vs, 966 m, 807 m, 471 s  $\text{cm}^{-1}$ .

**Spezifische Oberfläche:** A (BET) = 330  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 5.3.2.5 Synthese Rutheniumnanopartikel beladener Kieselgelderivate

**Anmerkung:** Diverse Materialien wurden mit variablen Mengen von Rutheniumnanopartikeln (**Ru**) beladen, um die Effekte unterschiedlicher Metallgehalte auf dem Material zu untersuchen (vgl. Abschnitt 3.2). Da sich die resultierenden Katalysatoren ausschließlich im eingesetzten Ruthenium-zu-Kieselgel-Verhältnis unterscheiden, wird untenstehend je nur eine Variante der Synthese aufgelistet und vollständig charakterisiert. Die übrigen Materialien mit abweichendem Rutheniumgehalt wurden ausschließlich mittels Elementaranalyse charakterisiert. Die  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und Kieselgeleinwaagen, sowie die zugehörigen Elementaranalysenmesswerte sind den tabellarischen Auflistungen im Unterpunkt „Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie“ zu entnehmen.

#### 5.3.2.5.1 Synthese $\text{SiO}_2$ -99-Ru



Die Synthese der Rutheniumnanopartikel erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Liu et al.<sup>[190]</sup>

Eine Lösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (131.1 mg, 632  $\mu\text{mol}$ ) in deionisiertem Wasser (40 mL) wurde vorgelegt und mit Isopropanol (20 mL) versetzt. Anschließend wurde  $\text{SiO}_2$ -99 (5.12 g) in dieser Lösung suspendiert, ehe Natriumborhydrid (242.9 mg, 6.42 mmol) zugegeben wurde. Die erhaltene Suspension wurde 18 h bei RT gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde mit Ethanol (150 mL) gewaschen und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5.24 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

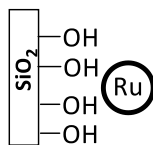
<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
SiO <sub>2</sub> -99 / g	RuCl <sub>3</sub> / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
5.12	131.1	Exp.	1.15	9.26	1.89	0.00	1.20
28.75	46.2	Exp.	1.34	11.15	4.14	0.00	n. b.

**C:N-Verhältnis:** 9.39

**<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR (126 MHz):**  $\delta$  = 160.5 (C6), 45.0 (C7), 42.9 (C5), 32.0 (C12), 29.3 (C8+C10+C11), 26.5 (C9), 22.4 (C4+C13), 10.9 (C14), 6.4 (C3) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3456 m, 2961 m, 2939 m, 2862 w, 1633 m, 1545 m, 1480 m, 1095 vs, 793 m, 471 s cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.2.5.2 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-Ru}$



Die Synthese der Rutheniumnanopartikel erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Liu et al.<sup>[190]</sup>

Kieselgel (9.05 g) wurde in einer Lösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (231 mg, 1.11 mmol) in deionisiertem Wasser (20 mL) suspendiert. Es wurde Natriumborhydrid (429 mg, 11.3 mmol) zugegeben und die Suspension anschließend für 18 h bei RT gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde mit Ethanol (150 mL) gewaschen und anschließend bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 9.27 g

**Aussehen:** grauer Feststoff

**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**

<u>Einwaagen</u>		<u>Messwerte</u>					
$\text{SiO}_2$ / g	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
9.05	231	Exp.	0.00	2.48	0.87	0.00	1.10

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3463 m, 2990 w, 2913 w, 1640 m, 1095 vs, 801 m, 456 s  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.6 Synthese Rutheniumnanopartikel beladener Aktivkohle

**Anmerkung:** Die eingesetzte Aktivkohle wurde mit variablen Mengen von Rutheniumnanopartikeln beladen, um die Effekte unterschiedlicher Metallgehalte auf dem Material zu untersuchen (vgl. Abschnitt 3.2). Untenstehend wird exemplarisch die Herstellung eines Katalysators mit mittlerem Rutheniumgehalt beschrieben. Die eingesetzten  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**19**) und Aktivkohleeinwaagen der übrigen Materialien, sowie die zugehörigen Elementaranalysenmesswerte sind der tabellarischen Auflistung im Unterpunkt „Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie“ zu entnehmen.



*Die Synthese der Rutheniumnanopartikel erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Liu et al..<sup>[190]</sup>*

Aktivkohle (5.02 g) wurde in einer Lösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (129 mg, 620  $\mu\text{mol}$ ) in einer Mischung aus deionisiertem Wasser (5 mL) und Isopropanol (20 mL) suspendiert. Es wurde Natriumborhydrid (239 mg, 6.31 mmol) zugegeben und die Suspension anschließend für 18 h bei RT gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde mit Ethanol (150 mL) gewaschen und anschließend bei 120 °C im Trockenschrank für 20 h getrocknet.

**Ausbeute:** 4.67 g

**Aussehen:** schwarzer Feststoff

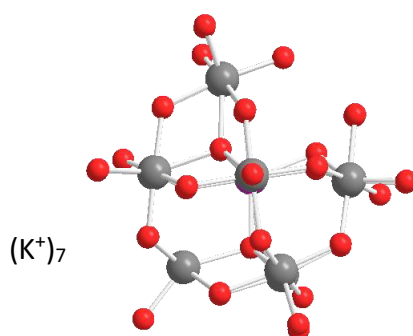
#### Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:

Einwaagen		Messwerte					
AC / g	$\text{RuCl}_3$ / mg	#	N / %	C / %	H / %	S / %	Ru / %
5.02	129	Exp.*	0.00	78.06	1.83	0.00	n.b
1.05	139	Exp.	0.25	66.36	0.87	0.54	n.b

\*Eintrag 2 verwendet eine andere Charge Aktivkohle als Eintrag 1.

### 5.3.3 Synthese rutheniumhaltiger Polyoxometallate

#### 5.3.3.1 Synthese von $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (ML-67)



Die Synthese erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Matsuda et al..<sup>[209]</sup>

Wolframatophosphorsäure Hydrat (31.1 g, 10.8 mmol) wurde in Wasser (40 °C, 150 mL) gelöst. Anschließend wird Kaliumchlorid (1.55 g, 20.8 mmol) zugegeben und der pH-Wert mit wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung (1 mmol/L) auf pH = 5 eingestellt. Die resultierende Suspension wurde filtriert, die Lösung eingeeengt und das Produkt anschließend in der Kälte kristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

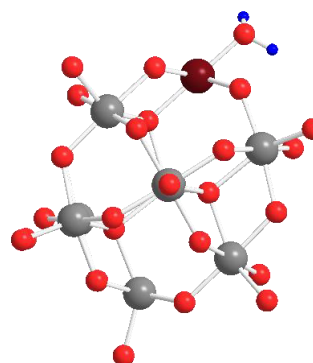
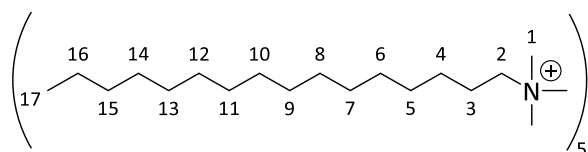
**Ausbeute:** 28.6 g (8.93 mmol, 83 % d. Th.)

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**<sup>31</sup>P-NMR (242.94 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta = -10.9$  ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3463, 1999, 1630, 1088, 1041, 953, 902, 857, 810, 732, 590, 511, 433, 407$  cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.3.2 Synthese von $(C_{19}H_{42}N)_5[PW_{11}O_{39}Ru(H_2O)]$ (122)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Sadakane et al..<sup>[144]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte in einem Teflonautoklaven (100 mL) unter  $H_2O$ -Druck.

Lacunarypolyoxometallat ML-67 (1794 mg, 560  $\mu$ mol) und Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II)-Dimer (176 mg, 288  $\mu$ mol) wurden in Wasser (25 mL) suspendiert und für 5 h auf 175 °C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen der Reaktionslösung wurde diese filtriert und anschließend mit einer Lösung von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (1225 mg, 3.36 mmol) in Methanol (10 mL) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde ca. 24 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde in Wasser (250 mL) suspendiert und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erneut filtriert und der Filterkuchen mit Methanol (150 mL) und Diethylether (75 mL) gewaschen, ehe der resultierende Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 1898 mg (448  $\mu$ mol, 80 % d. Th.)

**Aussehen:** dunkelbrauner Feststoff

**$^1H$ -NMR (600.13 MHz, DMSO):**  $\delta$  = 3.30 (m, 2H, H2), 3.08 (s, 9H, H1), 1.70 (m, 2H, H3), 1.24 (m, 26H, H4-H16), 0.85 (t,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 3H, H17) ppm.

**$^{13}C$ -NMR (150.9 MHz, DMSO):**  $\delta$  = 66.1 (C2), 53.8 (C1), 31.3 (C15), 29.1 (C5-C10), 29.0 (C11), 28.9 (C12), 28.7 (C13), 28.6 (C14), 25.9 (C3), 22.3 (C4), 22.1 (C16), 13.9 (C17) ppm.

**$^{31}P$ -NMR (295 K, 242.9.13 MHz,  $D_2O$ ):**  $\delta$  = -11.2, -11.6, -11.9, -13.0, -13.1, -13.8 ppm.

**$^{31}P$ -NMR (373 K, 242.9.13 MHz,  $D_2O$ ):**  $\delta$  = -12.7 ppm.

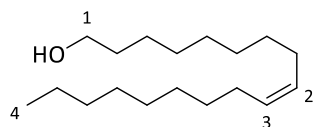


**Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie:**  $(C_{19}H_{42}N)_5PW_{11}O_{39}Ru(H_2O)$ (4236.5 g · mol<sup>-1</sup>)

#	N / %	C / %	H / %	S / %	W / %	Ru / %
Theoretisch	1.66	27.04	5.06	0.00	47.74	2.39
Experimentell	1.52	27.28	5.00	0.00	47.55	2.28

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3488 m, 3033 w, 2921 s, 2856 s, 1626 w, 1482 m, 1467 m, 1417 w, 1397 w, 1377 w, 1238 w, 1983 m, 1042 w, 963 s, 879 s, 802 s, 766 s, 589 m, 515 m, 472 m, 415 m, 372 s cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.4 Synthese von (Z)-Octadec-9-en-1-ol (**82-a**)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von de Petrocellis et al..<sup>[216]</sup>

Die Reaktionsführung erfolgte unter  $N_2$ -Atmosphäre sowie in ausgeheizten Glasgeräten mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln.

Lithiumaluminiumhydrid (3.89 g, 88.6 mmol) wurde in Diethylether (50 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Ölsäuremethylester (technische Reinheit, 4.38 g, 8.86 mmol, 5.0 mL) wurde in Diethylether (20 mL) gelöst und tropfenweise zur Vorlage hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h auf 45 °C erhitzt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet wurde. Nach Abkühlen der Mischung auf RT wurde Eiswasser (80 mL) hinzugefügt, ehe so viel Schwefelsäure (15 %) hinzugefügt wurde, bis der farblose Niederschlag vollständig gelöst war. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 75 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Bei der hergestellten Verbindung handelt es sich um ein technisches Gemisch. Daher werden nur die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale ohne weitere Zuordnung angeben.

**Ausbeute:** 2.13 g

**Aussehen:** farbloses Öl

**Zusammensetzung:** (Z)-Octadec-9-en-1-ol (54 %), (9Z, 12Z)-Octadeca-9,12-dien-1-ol (38 %), 1-Octadecanol (8 %)

**$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 5.37-5.33 (m), 3.64 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz), 2.82-2.76 (m), 2.06-1.99 (m), 1.60-1.53 (m), 1.30-1.25 (m), 0.97 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz), 0.91-0.86 (m) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3323 m, 3008 m, 2927 s, 2861 s, 1656 w, 1465 m, 1377 w, 1060 m, 719 m  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.5 Katalytische Oxidation von Alkoholen

#### 5.3.5.1 Allgemeine Durchführung

##### 5.3.5.1.1 Katalysemethode A

###### 5.3.5.1.1.1 Methode A(L) bei Einsatz von Katalysatorstammlösungen

Die Durchführung der katalytischen Oxidation von Alkoholen nach „Methode A“ erfolgte in 20 mL Rollrandgläsern der Firma *VWR International* (Radnor; USA) mit einem Durchmesser von 2 cm und einem Fassungsvermögen von 20 mL. Die Reaktionsgefäße wurden mit einem teflonüberzogenen Magnetrührstab ausgestattet, ehe das Lösungsmittel mittels Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) hinzugegeben wurde. Die Zugabe des Substrates, des internen Standards und des Oxidationsmittels erfolgte anschließend durch Einwaage im Falle fester Komponenten bzw. durch volumetrische Abmessung mit einer Pipette der Firma *Eppendorf SE* (Hamburg; Deutschland) im Falle flüssiger Komponenten. Zuletzt wurde der Katalysator in Form einer Stammlösung definierter Konzentration mit Hilfe einer Pipette der Firma *Eppendorf SE* (Hamburg; Deutschland) zugegeben, ehe das Reaktionsgefäß mit einer teflonbeschichteten Septenkappe der Firma *VWR International* (Radnor; USA) verschlossen wurde. Das Reaktionsgefäß wurde in einem auf Reaktionstemperatur temperierten Aluminiumblock platziert. Anschließend wurden nach festen Zeitintervallen (s. Abschnitt 3) mittels Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) Proben zur Untersuchung der katalytischen Aktivität entnommen. 0.05 – 0.1 mL der Reaktionslösung wurden über eine Schüttung aus Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid filtriert und mit einem an das Substrat angepassten Lösungsmittel (s. Abschnitt 5.3.4.3, Tabelle 68) eluiert. Die resultierenden Proben wurden mit den ebenfalls in Tabelle 68 gelisteten Analysemethoden untersucht.

###### 5.3.5.1.1.2 Methode A(S) bei Einsatz fester Katalysatoren

Im Falle fester Katalysatoren („Methode A(S)“) wurde zunächst die benötigte Katalysatormenge in das Rollrandglas eingewogen, ehe nach „Methode A(L)“ fortgefahren wurde. Hierbei ist zu beachten, dass die Zugabe des Oxidationsmittels den Startpunkt der Reaktion markiert und diese somit als letztes erfolgte, ehe das Reaktionsgefäß verschlossen wurde.

### 5.3.5.1.2 Katalysemethode B

#### 5.3.5.1.2.1 Methode B(L) bei Einsatz von Katalysatorstammlösungen

Die Durchführung der katalytischen Oxidation von Alkoholen nach „Methode B(L)“ erfolgte in 20 mL Rollrandgläsern der Firma *VWR International* (Radnor; USA) mit einem Durchmesser von 2 cm und einem Fassungsvermögen von 20 mL. Die Reaktionsgefäße wurden mit einem teflonüberzogenen Magnetrührstab ausgestattet, ehe das Lösungsmittel mittels Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) hinzugegeben wurde. Die Zugabe des Substrates, des internen Standards und eines Teils des Oxidationsmittels (vgl. Abschnitt 3) erfolgte anschließend durch Einwaage im Falle fester Komponenten bzw. durch volumetrische Abmessung mit einer Pipette der Firma *Eppendorf SE* (Hamburg; Deutschland) im Falle flüssiger Komponenten. Zuletzt wurde der Katalysator in Form einer Stammlösung definierter Konzentration mit Hilfe einer Pipette der Firma *Eppendorf SE* (Hamburg; Deutschland) zugegeben, ehe das Reaktionsgefäß mit einer teflonbeschichteten Septenkappe der Firma *VWR International* (Radnor; USA) verschlossen wurde. Das Reaktionsgefäß wurde in einem auf Reaktionstemperatur temperierten Aluminiumblock platziert. Der verbleibende Anteil des Oxidationsmittels wurde nach festgelegten Reaktionszeiten durch eine hochpräzise Spritze der Firma *Hamilton Bonaduz AG* (Bonaduz; Schweiz) zugegeben. Nach festen Zeitintervallen (s. Abschnitt 3) wurden mittels Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) Proben zur Untersuchung der katalytischen Aktivität entnommen. 0.05 – 0.1 mL der Reaktionslösung wurden über eine Schüttung aus Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid filtriert und mit einem an das Substrat angepassten Lösungsmittel (s. Abschnitt 5.3.4.3, Tabelle 68) eluiert. Die resultierenden Proben wurden mit den ebenfalls in Tabelle 68 gelisteten Analysemethoden untersucht.

#### 5.3.5.1.2.2 Methode B(S) bei Einsatz fester Katalysatoren

Im Falle fester Katalysatoren („Methode B(S)“) wurde zunächst die benötigte Katalysatormenge in das Rollrandglas eingewogen, ehe nach „Methode B(L)“ fortgefahren wurde. Hierbei ist zu beachten, dass die Zugabe des Oxidationsmittels den Startpunkt der Oxidation markiert und diese somit als letztes erfolgte, ehe das Reaktionsgefäß verschlossen wurde.

### 5.3.5.1.3 Katalysemethode C

#### 5.3.5.1.3.1 Methode C(L) bei Einsatz von Katalysatorstammlösungen

Die Durchführung der katalytischen Oxidation von Alkoholen nach „Methode C(L)“ erfolgte in 20 mL Rollrandgläsern der Firma *VWR International* (Radnor; USA) mit einem Durchmesser von 2 cm und einem Fassungsvermögen von 20 mL. Die Reaktionsgefäße wurden mit einem teflonüberzogenen Magnetrührstab ausgestattet, ehe das Lösungsmittel mittels Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) hinzugegeben wurde. Die Zugabe des Substrates und des internen Standards erfolgte anschließend durch Einwaage im Falle fester Komponenten bzw. durch volumetrische Abmessung mit einer Pipette der Firma *Eppendorf SE* (Hamburg; Deutschland) im Falle flüssiger Komponenten. Der Katalysator wurde in Form einer Stammlösung definierter Konzentration mit Hilfe einer Pipette der Firma *Eppendorf SE* (Hamburg; Deutschland) zugegeben, ehe das Reaktionsgefäß mit einer teflonbeschichteten Septenkappe der Firma *VWR International* (Radnor; USA) verschlossen wurde. Das Reaktionsgefäß wurde in einem auf Reaktionstemperatur temperierten Aluminiumblock platziert. Das Oxidationsmittel wurde kontinuierlich mit Hilfe einer Spritzenpumpe des Typs „LA 30“ der Firma *Bruno Kummer GmbH* (Freiburg, Deutschland) unter Verwendung von Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) zugegeben. Die Dosierrate betrug dabei  $0.25 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ . Nach festen Zeitintervallen (s. Abschnitt 3) wurden mittels Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) Proben zur Untersuchung der katalytischen Aktivität entnommen. 0.05 – 0.1 mL der Reaktionslösung wurden über eine Schüttung aus Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid filtriert und mit einem an das Substrat angepassten Lösungsmittel (s. Abschnitt 5.3.4.3, Tabelle 68) eluiert. Die resultierenden Proben wurden mit den ebenfalls in Tabelle 68 gelisteten Analysemethoden untersucht.

#### 5.3.5.1.3.2 Methode C(S) bei Einsatz fester Katalysatoren

Im Falle fester Katalysatoren („Methode C(S)“) wurde zunächst die benötigte Katalysatormenge in das Rollrandglas eingewogen, ehe nach „Methode C(L)“ fortgefahren wurde.

#### 5.3.5.1.4 Katalysemethode D

##### 5.3.5.1.4.1 Methode D(L) bei Einsatz von Katalysatorstammlösungen

Die Durchführung der katalytischen Oxidation von Alkoholen nach „Methode D(L)“ erfolgte in 20 mL Rollrandgläsern der Firma *VWR International* (Radnor; USA) mit einem Durchmesser von 2 cm und einem Fassungsvermögen von 20 mL. Die Reaktionsgefäße wurden mit einem teflonüberzogenen Magnetrührstab ausgestattet, ehe die festen Komponenten (Oxidationsmittel, ggf. Substrat) in das Gefäß eingewogen wurden. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer teflonbeschichteten Septenkappe der Firma *VWR International* (Radnor; USA) verschlossen und anschließend dreimal im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit trockenem Stickstoff als Inertgas gespült. Die Zugabe des Lösungsmittels erfolgte mit Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland), während die übrigen flüssigen Komponenten (interner Standard, ggf. Substrat, Katalysator als Stammlösung definierter Konzentration) mit Hilfe hochpräziser Spritzen der Firma *Hamilton Bonaduz AG* (Bonaduz; Schweiz) erfolgte. Der Katalysator wurde dabei zuletzt zugegeben und markiert den Startpunkt der Oxidation. Das Reaktionsgefäß wurde in einem auf Reaktionstemperatur temperierten Aluminiumblock platziert. Anschließend wurden nach festen Zeitintervallen (s. Abschnitt 3) mittels Spritzen und Kanülen der Firma *B. Braun* (Melsungen; Deutschland) Proben zur Untersuchung der katalytischen Aktivität entnommen. 0.05 – 0.1 mL der Reaktionslösung wurden über eine Schüttung aus Magnesiumsulfat und Aluminiumoxid filtriert und mit einem an das Substrat angepassten Lösungsmittel (s. Abschnitt 5.3.4.3, Tabelle 68) eluiert. Die resultierenden Proben wurden mit den ebenfalls in Tabelle 68 gelisteten Analysemethoden untersucht.

##### 5.3.5.1.4.2 Methode D(S) bei Einsatz fester Katalysatoren

Im Falle fester Katalysatoren („Methode D(S)“) wurde zunächst die benötigte Katalysatormenge in das Rollrandglas eingewogen, ehe nach „Methode D(L)“ fortgefahren wurde. Der Startpunkt der Oxidation wird hierbei durch die Zugabe des Substrates bzw. im Fall eines festen Substrates durch die Zugabe des Lösungsmittels markiert.

### 5.3.5.2 Temperatur-Zeit-Programme (Gaschromatographie)

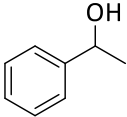
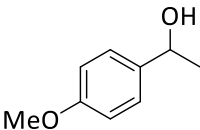
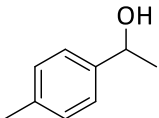
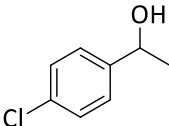
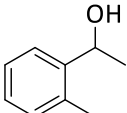
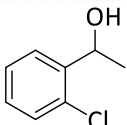
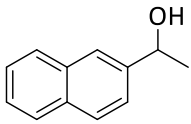
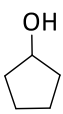
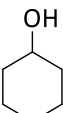
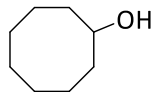
Nachfolgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Temperatur-Zeit-Programme der gaschromatographischen Untersuchungen aufgelistet. Eine Zuordnung der Programme zu den jeweiligen Substraten findet sich in Tabelle 68.

**Tabelle 67:** In dieser Arbeit bei gaschromatographischen Untersuchungen verwendete Temperatur-Zeit-Programme.

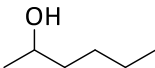
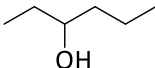
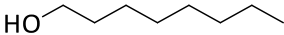
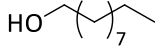
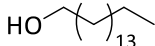
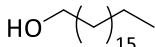
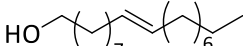
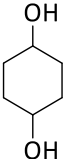
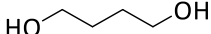
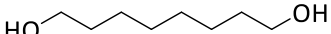
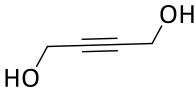
#	Dauer / min	T <sub>Start</sub> / °C	Heizrate / K · min <sup>-1</sup>	T <sub>Ende</sub> / °C
TZP-1	20	80	4	160
TZP-2	40	80	4	240

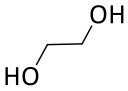
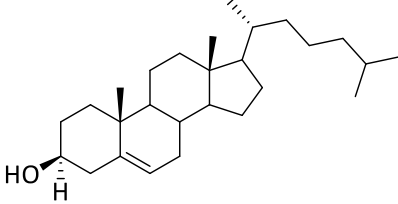

## 5.3.5.3 Substrate, Analysemethoden, Lösungsmittel und Katalysemethoden

**Tabelle 68:** Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate, der für diese Substrate geltenden Bezeichnungen, der Analysemethoden, der zum Eluieren der Proben verwendeten Lösungsmittel, sowie die eingesetzten Oxidationsmethoden (vgl. Absatz 5.3.4.1).

Substrat	Bezeichnung	Analysemethode	Lsgm.	Katalysemethode
	<b>46-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C, D
	<b>49-a</b>	GC (TZP-2)	EtOAc	C
	<b>48-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C
	<b>47-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C
	<b>73-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C
	<b>72-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C
	<b>50-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	C
	<b>74-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	C
	<b>52-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	A, B, C, D
	<b>75-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C



Substrat	Bezeichnung	Analysemethode	Lsgm.	Katalysemethode
	<b>53-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C
	<b>77-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C
	<b>2-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C, D
	<b>8-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	D
	<b>9-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	C, D
	<b>10-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	D
	<b>82-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	D
	<b>76-a</b>	NMR	D <sub>2</sub> O	C, D
	<b>87-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	D
	<b>88-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	D
	<b>85-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	D

Substrat	Bezeichnung	Analysemethode	Lsgm.	Katalysemethode
 <chem>OCCO</chem>	<b>78-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C, D
 <chem>CC(C)CCCC[C@H]1CC[C@@H]2[C@@]1(CC[C@H]3[C@H]2CC=C4[C@@]3(CC[C@@H](C4)O)C)C</chem>	<b>84-a</b>	NMR	CDCl <sub>3</sub>	C, D
 <chem>C1=CCCCC1</chem>	<b>86-a</b>	GC (TZP-1)	EtOAc	C, D

### 5.3.5.4 Formeln zur Auswertung (Gaschromatographie und NMR-Spektroskopie)

#### 5.3.5.4.1 Gaschromatographie

Zur quantitativen Bestimmung von Ausbeuten ( $Y_P$ ) und Umsätzen ( $X_E$ ) ist die Bestimmung der spezifischen Detektorempfindlichkeit  $S_i$  („Responsefaktor“) für jedes Substrat und jedes detektierte Produkt notwendig. Diese Größe kann aus der Steigung der Regressionsgeraden einer Auftragung der Probenkonzentration ( $c$ ) gegen die detektierte Integralfläche ( $A$ ) erhalten werden:

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

**Formel 8:** Bestimmung der spezifischen Detektorempfindlichkeit  $S_i$  (Responsefaktor).

Zur Bestimmung von  $S_i$  wurden 5-8 Proben bekannter Konzentration vermessen.

Die Bestimmung des Umsatzes ( $X_E$ ) einer Reaktion erfordert die Zugabe einer genau bekannten Menge eines internen Standards ( $I_S$ ). Dieser Standard darf von den herrschenden Reaktionsbedingungen in keiner Weise beeinflusst oder verändert werden. Unter Einbezug der Responsefaktoren und der eingesetzten Stoffmengen des Standards ( $n_{IS}$  und  $S_{IS}$ ) und des Edukts ( $n_E$  und  $S_E$ ) kann der Umsatz wie folgt berechnet werden:

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

**Formel 9:** Bestimmung des Umsatzes ( $X_E$ ) einer Reaktion bei Probenauswertung via Gaschromatographie.

Zur Bestimmung der Ausbeute ( $Y_P$ ) wird das, um die Responsefaktoren ( $S_E$  und  $S_P$ ) korrigierte, Verhältnis zwischen der Integralfläche des Produkts ( $A_P$ ) und der Gesamtfläche aus Edukt und Produkt ( $A_P + A_E$ ) betrachtet:

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

**Formel 10:** Bestimmung der Ausbeute ( $Y_P$ ) einer Reaktion bei Probenauswertung via Gaschromatographie.

#### 5.3.5.4.2 NMR-Spektroskopie

Zur quantitativen Auswertung von NMR-Spektren muss zunächst für ein Signal für Edukt ( $E$ ), Produkt ( $P$ ) und internen Standard ( $IS$ ) ausgewählt und integriert werden. Dabei müssen die gewählten Signale eindeutig konkreten Protonensignalen zuzuordnen sein und es darf keine Überlagerung mit anderen Signalen auftreten. Zur Bestimmung von Umsatz ( $X_E$ ) und Produktausbeute ( $Y_P$ ) müssen die Integrale von Edukt ( $I_E$ ), Produkt ( $I_P$ ) und Standard ( $I_{IS}$ ) zunächst normiert werden, um die Vergleichbarkeit der Signale zu garantieren. Um die normierten Integrale ( $I_{Ni}$ ) zu bestimmen, wird das Integral des ausgewählten Signals ( $I_i$ ) durch die Anzahl an Protonen ( $H_i$ ) dividiert, die das ausgewählte Signal repräsentiert:

$$I_{Ni} = \frac{I_i}{H_i}$$

**Formel 11:** Bestimmung der normierten Integrale ( $I_{Ni}$ ).

Unter Einbezug der normierten Integrale und der eingesetzten Stoffmengen von Standard ( $I_{NIS}$  und  $n_{IS}$ ) und Edukt ( $I_{NE}$  und  $n_E$ ) kann der Umsatz ( $X_E$ ) bestimmt werden:

$$X_E = 100 - \left( \frac{I_{NE}}{I_{NIS}} \cdot \frac{n_{IS}}{n_E} \cdot 100 \right)$$

**Formel 12:** Bestimmung des Umsatzes ( $X_E$ ) einer Reaktion bei Probenauswertung via NMR-Spektroskopie.

Die Ausbeute ( $Y_P$ ) kann aus dem Verhältnis des normierten Integrals des Produkts ( $I_{NP}$ ) und der Summe der normierten Integrale von Produkt und Edukt ( $I_{NP} + I_{NE}$ ) wie folgt bestimmt werden:

$$Y_P = 100 \cdot \left( \frac{I_{NP}}{I_{NP} + I_{NE}} \right)$$

**Formel 13:** Bestimmung der Ausbeute ( $Y_P$ ) einer Reaktion bei Probenauswertung via NMR-Spektroskopie.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Wilhelm Ostwald, *Lebenslinien - eine Selbstbiographie. Erster Teil. Riga-Dorpat-Riga 1853-1887*, Klasing & Co, Berlin, **1926**.
- [2] J. Hagen, *Technische Katalyse. Eine Einführung*, 1. Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, 2. Aufl. ed., Wiley-VCH, Ciando, Weinheim, München, **2013**.
- [4] A. J. B. Robertson, *Plat. Met. Rev.* **1975**, 64–69.
- [5] M. W. Roberts, *Catalysis Letters* **2000**, 67, 1–4.
- [6] C. B. Désormes, N. Clément, *Annls. Chim.* **1806**, 329.
- [7] H. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1817**, 77.
- [8] J. J. Berzelius, *Annls. Chim. Phys.* **1836**, 146.
- [9] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 3.Aufl. ed., Springer, Berlin, Heidelberg, **2019**.
- [10] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, 1. Aufl. ed., Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [11] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2004–2008.
- [12] Vaclav Smil, *World Agric.* **2011**, 2:9-1.
- [13] A. Hermann, *Phys. Bl.* **1965**, 21, 168–171.
- [14] L. Lefferts, U. Hanefeld (Eds.) *Catalysis. An integrated textbook for students*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2018**.
- [15] M. E. Dry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77, 43–50.
- [16] D. B. Bukur, B. Todic, N. Elbashir, *Catalysis Today* **2016**, 275, 66–75.
- [17] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547.
- [18] A. A. Shaikh, *Heterogeneous Catalysis. Essentials for Chemical Engineers*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2020**.
- [19] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg, *Industrielle Anorganische Chemie*, 4. Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [20] R. D. Schmid, R. Verger, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1694–1720.

- [21] B. Osterath, N. Rao, S. Lütz, A. Liese, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 324–333.
- [22] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126–135.
- [23] RÖMPP-Redaktion, H.-J. Wölk, *Katalyse*, Thieme Gruppe, **2016**.
- [24] K. Myrbäck, *Enzymatische Katalyse. Einführung in die Enzymchemie*, Reprint 2019 ed., De Gruyter, Berlin, Boston, **2019**.
- [25] A. Illanes, *Enzyme Biocatalysis. Principles and Applications*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**.
- [26] a) A. S. Bommaris, B. Riebel (Eds.) *Biocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) G. Jeromin, M. Bertau, *Bioorganikum. Praktikum der Biokatalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [27] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 37–45.
- [28] a) A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, A. J. Vorholt (Eds.) *Einführung in die Technische Chemie*, 2. Aufl. ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**; b) E. Wiebus, B. Cornils, *Chem Ing Tech (Weinh)* **1994**, *66*, 916–923.
- [29] T. Turek, D. L. Trimm, N. W. Cant, *Catal Rev* **1994**, *36*, 645–683.
- [30] W. B. Rizzo, *Biochim Biophys Acta* **2014**, *1841*, 377–389.
- [31] P. Munkajohnpong, C. Kesornpun, S. Buttranon, J. Jaroensuk, N. Weeranoppanant, P. Chaiyen, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2020**, *14*, 986–1009.
- [32] C. J. Kenneally in *Encyclopedia of Chemical Technology* (Eds.: R. E. Kirk, D. F. Othmer), Wiley, New York, **2013**.
- [33] R. E. Kirk, D. F. Othmer (Eds.) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, **2013**.
- [34] U. R. Kreutzer, *J Am Oil Chem Soc* **1984**, *61*, 343–348.
- [35] a) H. Adkins, *Org. Reactions* **1984**, *8*, 1–27; b) A. Kieboom, *J Catal* **1971**, *20*, 58–66; c) T. M. JD Chanley, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 228–229.
- [36] J A Christiansen (J. A. Christiansen), US Patent 1,302,011, **1919**.
- [37] W. Normann, *Angew. Chem.* **1931**, *44*, 714–717.
- [38] O. Schmidt, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, *64*, 2051–2053.
- [39] W. Schrauth, O. Schenck, K. Stickdorn, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, *64*, 1314–1318.
- [40] W. Schrauth, *Angew. Chem.* **1933**, *46*, 459–461.
- [41] H. Adkins, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1095–1097.

- [42] G. Calingaert, G. Edgar, *Ind. Eng. Chem.* **1934**, *26*, 878–880.
- [43] W. A. Lazier (Wilbur A Lazier), US Patent US2079414 A, **1937**.
- [44] a) J. K. Borchardt (Shell Oil Co), US Patent US5258099A, **1993**; b) S. Halpern Chirch, A. Shar, A.-L. S. Bernard, US Patent US1023191B2, **2019**; c) R. Heinz, H.-J. Huppert, K. Girke, US Patent US7485610B2, **2009**.
- [45] a) H. Mueller, C.-P. Herold, S. v. Tapavicza, US Patent US6716799B1, **2004**; b) M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, L. O. dos Santos, M. M. Beppu, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 254–263; c) F. Andriani, I. Surya, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2018**, *1116*, 42005.
- [46] a) S. K. Yeong, Z. Idris, H. A. Hassan in *Monograph Series on Oilseeds, Vol. 5* (Eds.: O.-M. Lai, C.-P. Tan, C. C. Akoh), Elsevier Science, Champaign, **2015**; b) I. Borodina, C. Holkenbrink, M. Inger Dam, C. Löfstedt, US Patent US11345922B2, **2022**.
- [47] Market Research Report, *Fatty Alcohol Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis*, Fortune Business Insights, Pune, **2020**.
- [48] V. C. Corberán, M. E. González-Pérez, S. Martínez-González, A. Gómez-Avilés, *APPL CATAL A-GEN* **2014**, *474*, 211–223.
- [49] D. Ribeaucourt, B. Bissaro, F. Lambert, M. Lafond, J.-G. Berrin, *Biotechnol. Adv.* **2022**, *56*, 107787.
- [50] a) M. Zviely in *Encyclopedia of Chemical Technology* (Eds.: R. E. Kirk, D. F. Othmer), Wiley, New York, **2013**; b) A. Dunkel, M. Steinhaus, M. Kotthoff, B. Nowak, D. Krautwurst, P. Schieberle, T. Hofmann, *Angew. Chem. Int.* **2014**, *53*, 7124–7143.
- [51] I.-D. Huang, L. M. Polinski, K. K. Rao, US Patent US 4,154,762, **1979**.
- [52] S. Tsuzuki, *J. Agric. Food Chem.* **2019**, *67*, 4720–4725.
- [53] a) A.-D. Fortineau, *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 45; b) K. Schlögel, *The scent of empires. Chanel No 5 and Red Moscow*, Polity Press, Cambridge, **2021**.
- [54] K. Schwetlick, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Aufl. ed., Wiley VCH, Weinheim, **2009**.
- [55] David R. Klein, *Organic Chemistry, 2<sup>nd</sup> ed. ed.*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2014**.
- [56] Merck KGaA, to be found under [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com), zuletzt aufgerufen am 27.09.2022, **2022**.
- [57] a) S. Vanhanen, M. West, J. T. Kroon, N. Lindner, J. Casey, Q. Cheng, K. M. Elborough, A. R. Slabas, *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 4445–4452; b) A. S. Rajangam, S. K. Gidda, C. Craddock, R. T. Mullen, J. M. Dyer, P. J. Eastmond, *Plant Physiol.* **2013**, *161*, 72–80.

- [58] G. Cea, L. Wilson, J. M. Bolívar, A. Markovits, A. Illanes, *Enzyme Microb. Technol.* **2009**, *44*, 135–138.
- [59] M. Ueda, A. Tanaka, *Methods in Enzymology, Vol. 188* (Ed.: M. E. Lidstrom), Acad. Press, San Diego, **1990**.
- [60] a) R. Iwama, S. Kobayashi, A. Ohta, H. Horiuchi, R. Fukuda, *FEMS yeast research* **2015**, *15*; b) L. Álvarez, F. Acevedo, A. Illanes, *Process Biochem* **2011**, *46*, 1342–1349.
- [61] M. Dreja, A. Häzelt, N. Bluhm, *Chem. Unserer Zeit* **2018**, *52*, 164–176.
- [62] J. H. Wynne, C. T. Lloyd, D. R. Witsil, G. W. Mushrush, W. M. Stalick, *Org Prep Proced Int* **2000**, *32*, 588–592.
- [63] Y. N. Ogibin, A. I. Ilovaiskii, G. I. Nikishin, *Russ Chem Bull* **1991**, *40*, 99–105.
- [64] a) K. Krohn, I. Vinke, H. Adam, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1467–1472; b) T. Nishimura, Y. Maeda, N. Kakiuchi, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2000**, 4301–4305; c) T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6750–6755; d) V. C. Corberán, A. Gómez-Avilés, S. Martínez-González, S. Ivanova, M. I. Domínguez, M. E. González-Pérez, *Catal. Today* **2014**, *238*, 49–53; e) Y. Bi, M. Zhou, H. Hu, C. Wei, W. Li, K. Zhen, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2001**, *72*, 73–82; f) K. Heyns, L. Blazejewicz, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 67–75.
- [65] a) V. N. Pitchkov, *Plat. Met. Rev.* **1996**, *40*, 181–188; b) W. M. Haynes (Ed.) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 97<sup>th</sup> ed. ed., CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2017**; c) A. K. Sahu, D. K. Dash, K. Mishra, S. P. Mishra, R. Yadav, P. Kashyap in *Structure-Dependent Biological Response of Noble Metals. From Nanoparticles, Through Nanowires To Nanolayers*, IntechOpen, Rijeka, **2018**.
- [66] H. Sicius, *Eisengruppe: Elemente der achten Nebengruppe*, Springer, Wiesbaden, **2017**.
- [67] M. Okrusch, H. E. Frimmel, *Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 10. Aufl. ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2022**.
- [68] S. Weiß (Ed.) *Das große Lapis-Mineralienverzeichnis. Alle Mineralien von A - Z und ihre Eigenschaften*, 6. Aufl., Weise Verlag, München, **2014**.
- [69] P. J. Loferski, Z. T. Ghalayini, S. A. Singerling, *Platinum-Group Metals U.S. Geological Survey 2016*, **2018**.



- [70] a) P.C. Hydes, *Plat. Met. Rev.* **1980**, *24*, 50–55; b) J. Z. Shi, S. N. Piramanayagam, C. S. Mah, H. B. Zhao, J. M. Zhao, Y. S. Kay, C. K. Pock, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 222503; c) U. Kwon, R. Sinclair, E. Velu, S. Malhotra, G. Bertero, *IEEE Trans. Magn.* **2005**, *41*, 3193–3195.
- [71] M. Appl, *Ammonia: principles and industrial practice*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2007**.
- [72] H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1093–1096.
- [73] Y. Traa, J. Weitkamp, *Chemie Ing. Techn.* **1998**, *70*, 1428–1430.
- [74] a) W. Han Ang, P. J. Dyson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **2006**, 4003–4018; b) A. Bonetti, *Platinum and other heavy metal compounds in cancer chemotherapy. Molecular mechanisms and clinical applications*, Humana Press, New York, **2009**; c) R. Sáez, J. Lorenzo, M. J. Prieto, M. Font-Bardia, T. Calvet, N. Omeñaca, M. Vilaseca, V. Moreno, *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *136*, 1–12; d) C. M. Clavel, E. Păunescu, P. Nowak-Sliwiska, P. J. Dyson, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1097; e) C. S. Allardyce, P. J. Dyson, *Plat. Met. Rev.* **2001**, *45*, 62–69; f) P. Veerakumar, S.-T. Hung, P.-Q. Hung, K.-C. Lin, *J. Agric. Food Chem* **2022**, *70*, 8523–8550; g) C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087; h) A. M. Lozano-Vila, S. Monsaert, A. Bajek, F. Verpoort, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4865–4909; i) M. R. Axet, K. Philippot, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1085–1145.
- [75] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599–2660.
- [76] M. L. S. Almeida, P. Kocovsky, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6587–6590.
- [77] W. P. Griffith, S. V. Ley, G. P. Whitcombe, A. D. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *21*, 1625–1627.
- [78] W. P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 179–185.
- [79] W. P. Griffith, *Plat. Met. Rev.* **1989**, *33*, 181–185.
- [80] S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, *Synthesis* **1994**, 639–666.
- [81] a) C. Djerassi, R. R. Engle, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3838–3840; b) D. G. Lee, M. van den Engh, *Organic Chemistry, Vol. 5* (Ed.: K. B. Wiberg), Acad. Pr, New York, **1973**.
- [82] A. J. Bailey, W. P. Griffith, S. I. Mostafa, P. A. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 268–271.
- [83] J. Rocek, C.-S. Ng, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3348–3350.
- [84] J. Rocek, C.-S. Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1522–1529.

- [85] T. J. Zerk, P. W. Moore, J. S. Harbort, S. Chow, L. Byrne, G. A. Koutsantonis, J. R. Harmer, M. Martínez, C. M. Williams, P. V. Bernhardt, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8435–8442.
- [86] K. B. Sharpless, K. Akashi, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 2503-2506.
- [87] P. Weingart, P. Hütchen, A. Damone, M. Kohns, H. Hasse, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3919-3928.
- [88] P. Weingart, *Bispyrazolylpyridinhaltige Rutheniumkomplexe und deren Anwendung in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2020**.
- [89] L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3431–3437.
- [90] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944.
- [91] B. Kaiser, *Katalytische Oxidation von Fettsäurealkoholen*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2019**.
- [92] V. Neugum, *Rutheniumkatalysierte Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2020**.
- [93] H. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1808**, *98*, 333–370.
- [94] a) A. F. Holleman (Ed.) *Lehrbuch der Chemie, Teil 1*, 3. Aufl. ed., De Gruyter, Berlin, Boston, **2021**; b) P. Korbel, M. Novák, W. Horwath, *Mineralien-Enzyklopädie*, Ed. Dörfler im Nebel-Verl., Eggolsheim, **2002**;
- [95] F. Klockmann, P. Ramdohr, *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, Enke, Stuttgart, **1980**.
- [96] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl. ed., W. de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [97] G. Bayer, H.-G. Wiedemann, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 88–97.
- [98] I. H. L. Vogt in *Archiv for Mathematik og Naturvidenskab* **1890**, *13*, 310-402.
- [99] P. J. Heaney, C. T. Prewitt, G. V. Gibbs, *Silica. Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, De Gruyter, Boston, **2019**.
- [100] G. Will, M. Bellotto, W. Parrish, M. Hart, *J Appl Crystallogr* **1988**, *21*, 182–191.
- [101] a) W. A. DOLLASE, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1965**, *121*, 369–377; b) U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 5. Aufl. ed., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, **2006**; c) R. Alsasser, T. Klapötke, H.-J. Meyer, E. Riedel (Eds.) *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl. ed., De Gruyter, Berlin, Boston, **2007**;

- d) L. Coes, *Science* **1953**, *118*, 131–132; e) E. C. T. Chao, J. J. Fahey, J. Littler, D. J. Milton, *J. Geophys. Res.* **1962**, *67*, 419–421; f) J. R. Smyth, J. V. Smith, G. Artioli, A. Kvik, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 988–992; g) R. B. Sosman, *Science* **1954**, *119*, 738–739; h) Stishov S. M., *Geokhimiya* **1961**, *10*, 837–839; i) T. Zoltai, M. J. Buerger, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1959**, 129–141.
- [102] D. J. Belton, O. Deschaume, C. C. Perry, *FEBS Journal* **2012**, *279*, 1710–1720.
- [103] H. E. Bergna, *ACS Publications* **1994**, 1–47.
- [104] I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, *J. Organomet Chem* **2007**, *692*, 2861–2886.
- [105] C. C. Perry, *Rev Mineral Geochem* **2003**, *54*, 291–327.
- [106] S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, *Brazilian J. Chem. Eng.* **2011**, 89–94.
- [107] K. K. Sharma, T. Asefa, *Angw. Chem. Int.* **2007**, *46*, 2879–2882.
- [108] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater* **1998**, *10*, 2950–2963.
- [109] a) A. Puglisi, R. Annunziata, M. Benaglia, F. Cozzi, A. Gervasini, V. Bertacche, M. C. Sala, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 219–229; b) G. K. Chuah, X. Hu, P. Zhan, S. Jaenicke, *J. Mol Catal A Chem* **2002**, *181*, 25–31; c) I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Appl. Catal. A* **2005**, *205*, 19–30; d) M. W. McKittrick, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3052–3053; e) S. O'Brien, J. Tudor, S. Barlow, M. J. Drewitt, S. J. Heyes, D. O'Hare, *ChemComm* **1997**, 641–642; f) A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 749–751.
- [110] P. Sutra, D. Brunel, *ChemComm* **1996**, 2485–2486.
- [111] Y. V. S. Rao, D. E. de Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2776–2778.
- [112] A. Rajendran, M. Rajendiran, Z.-F. Yang, H.-X. Fan, T.-Y. Cui, Y.-G. Zhang, W.-Y. Li, *Chem Rec* **2020**, *20*, 513–540.
- [113] S. Läufer, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1980**, *301*, 10–13.
- [114] M. L. Hair, *J Non Cryst Solids* **1975**, *19*, 299–309.
- [115] T. Kawai, K. Tsutsumi, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 310–316.
- [116] K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Colloid Polym Sci* **1985**, *263*, 506–511.
- [117] S. I. Farag Badawy, A. J. Gawronski, F. Alvarez, *Int. J. Pharm.* **2001**, *223*, 1–13.
- [118] M. Feldman, P. Desrochers, *Industry and Innovation* **2003**, *10*, 5–24.
- [119] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121*, 77–110.

- [120] N. Dahan, N. Donaldson, S. Taylor, N. Sereno, *J. Microelectron. Electron. Packag.* **2013**, *10*, 15–22.
- [121] K. K. Gaikwad, S. Singh, A. Ajji, *Environ Chem Lett* **2019**, *17*, 609–628.
- [122] S. Yildirim, B. Röcker, M. K. Pettersen, J. Nilsen-Nygaard, Z. Ayhan, R. Rutkaite, T. Radusin, P. Suminska, B. Marcos, V. Coma, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2018**, *17*, 165–199.
- [123] K. C. Ng, H. T. Chua, C. Y. Chung, C. H. Loke, T. Kashiwagi, A. Akisawa, B. B. Saha, *Appl. Therm. Eng.* **2001**, *21*, 1631–1642.
- [124] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, M. Pagliaro, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6592–6620.
- [125] a) Q. W. Pan, R. Z. Wang, *Sol. Energ.* **2018**, *172*, 24–31; b) D. Wang, J. Zhang, Q. Yang, N. Li, K. Sumathy, *Appl. Energy* **2014**, *113*, 734–741.
- [126] a) H. Ferch, *Prog. Org. Coat.* **1982**, *10*, 91–118; b) A. Joiner, C. J. Philpotts, A. T. Ashcroft, M. Laucello, A. Salvaderi, *J Dent* **2008**, *36 Suppl 1*, S32-7; c) L. Z. Collins, M. Naeeni, S. M. Platten, *J Dent* **2008**, *36 Suppl 1*, S21-5; d) J. E. Schiel, R. Mallik, S. Soman, K. S. Joseph, D. S. Hage, *J Sep Sci* **2006**, *29*, 719–737; e) J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A* **1997**, *779*, 29–71; f) M. Petro, D. Berek, *Chromatographia* **1993**, *37*, 549–561; g) D. Berek, I. Novák, *Chromatographia* **1990**, *30*, 582–590.
- [127] a) P. S. Shinde, P. S. Suryawanshi, K. K. Patil, V. M. Belekar, S. A. Sankpal, S. D. Delekar, S. A. Jadhav, *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*, 75; b) M. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda, *APPL CATAL A-GEN* **2002**, *233*, 77–90; c) C. S. Ewing, G. Veser, J. J. McCarthy, D. S. lambrecht, J. K. Johnson, *Surf Sci* **2016**, *652*, 278–285; d) D. Rath, S. Rana, K. M. Parida, *RSC Adv* **2014**, *4*, 57111–57124.
- [128] P. Veerakumar, P. Thanasekaran, K.-L. Lu, S.-B. Liu, S. Rajagopal, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6357–6376.
- [129] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int.* **1991**, *30*, 34–48.
- [130] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Berlin, Berlin, **2013**.
- [131] M. Misono, *Catal Rev* **1987**, *29*, 269–321.
- [132] A. Patel, N. Narkhede, S. Singh, S. Pathan, *Catal Rev* **2016**, *58*, 337–370.
- [133] L. Ruhlmann, D. Schaming, *Trends in Polyoxometalates Research*, Nova Science Publishers Inc, Hauppauge, **2015**.

- [134] J. C. Poggendorff, E. Wiedemann: G. H. Wiedemann, *Annalen der Physik und Chemie*, J.A. Barth, Leipzig, **1894**.
- [135] a) A. Werner, *Neuere Anschauungen Auf Dem Gebiete Der Anorganischen Chemie*, 4 Aufl. ed., Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1920**; b) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2868–2880.
- [136] J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131*, 908–909.
- [137] a) J. S. Anderson, *Nature* **1937**, *140*, 850; b) H. T. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291–1292; c) J. L. T. Waugh, D. P. Shoemaker, L. Pauling, *Acta Cryst* **1954**, *7*, 438–441; d) D. D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3589–3590; e) R. D. Peacock, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1836–1839; f) R. Strandberg, L. Niinistö, J. Møller, G. Schroll, K. Leander, C.-G. Swahn, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 1004–1018.
- [138] R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Dmaille, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886–3896.
- [139] K. Y. Matsumoto, Y. Sasaki, *BCSJ* **1976**, *49*, 156–158.
- [140] S. G. Mitchell, H. N. Miras, D.-L. Long, L. Cronin, *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 4240–4246.
- [141] Rakesh Gupta, Firasat Hussain in *Trends in Polyoxometalates Research*, Nova Science Publishers Inc, Hauppauge, **2015**.
- [142] a) N. H. Nsouli, A. H. Ismail, I. S. Helgadottir, M. H. Dickman, J. M. Clemente-Juan, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, 5884–5890; b) G. Marcu, I. Ciogolas, *Rev. Roum. Chim.* **1979**, *24*, 1049; c) F. Zonnevillle, C. M. Tourne, G. F. Tourne, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2751–2757; d) X. Wei, R. E. Bachman, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10248–10253; e) M. N. Sokolov, S. A. Adonin, D. A. Mainichev, P. L. Sinkevich, C. Vicent, N. B. Kompankov, A. L. Gushchin, V. A. Nadolinny, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9675–9682; f) C. Vicent, S. A. Adonin, A. V. Anyushin, D. A. Mainichev, M. N. Sokolov, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **2014**, *2014*, 5618–5624; g) C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. Weakley, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, *32*, 3875–3890; h) R. Ripan, M. Pușcașiu, *Z Anorg Allg Chem* **1968**, *358*, 82–89.
- [143] M. N. Sokolov, S. A. Adonin, C. Vicent in *Trends in Polyoxometalates Research*, Nova Science Publishers Inc, Hauppauge, **2015**.
- [144] S. Ogo, M. Miyamoto, Y. Ide, T. Sano, M. Sadakane, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9901–9907.
- [145] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3794–3797.
- [146] S. Ogo, M. Miyamoto, Y. Ide, T. Sano, M. Sadakane, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9901–9907.

- [147] B. Liu, J. Yan, Y.-F. Wang, X.-Y. Yi, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16882–16887.
- [148] A. A. Mukhacheva, A. L. Gushchin, V. V. Yanshole, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *Molecules* **2020**, *25*, 1859.
- [149] a) A. Sartorel, P. Miró, M. Carraro, S. Berardi, O. Bortolini, A. Bagno, C. Bo, M. Bonchio, *Chemistry* **2014**, *20*, 10932–10943; b) R. Wan, H. Li, X. Ma, Z. Liu, V. Singh, P. Ma, C. Zhang, J. Niu, J. Wang, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10327–10336; c) S. Ogo, S. Moroi, T. Ueda, K. Komaguchi, S. Hayakawa, Y. Ide, T. Sano, M. Sadakane, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7190–7195; d) K. Nishiki, H. Ota, S. Ogo, T. Sano, M. Sadakane, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2714–2723; e) M. N. Sokolov, S. A. Adonin, D. A. Mainichev, P. L. Sinkevich, C. Vicent, N. B. Kompankov, A. L. Gushchin, V. A. Nadolinny, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9675–9682.
- [150] N. Shimizu, T. Ozeki, H. Shikama, T. Sano, M. Sadakane, *J Clust Sci* **2014**, *25*, 755–770.
- [151] a) A. Bagno, M. Bonchio, A. Sartorel, G. Scorrano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 17–20; b) R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6025–6031; c) M. Murakami, D. Hong, T. Suenobu, S. Yamaguchi, T. Ogura, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11605–11613; d) M. Sadakane et al., *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 1467–1474; e) A. Yokoyama, K. Ohkubo, T. Ishizuka, T. Kojimo, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10006–10013; f) J. C. Bart, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *390*, 11–19; g) A. M. Khenkin, I. Efremenko, L. Weiner, J. M. L. Martin, R. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1356–1364.
- [152] a) S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962; b) S. Y. Lai, K. H. Ng, C. K. Cheng, H. Nur, M. Nurhadi, M. Arumugam, *Chemosphere* **2021**, *263*, 128244; c) R. H. Kimberlin, C. A. Walker, *Arch. Virol.* **1983**, *78*, 9–18; d) A. Misra, C. Zambrzycki, G. Kloker, A. Kotyrba, M. H. Anjass, I. Franco Castillo, S. G. Mitchell, R. Güttel, C. Streb, *Angew. Chem. Int.* **2020**, *59*, 1601–1605; e) T. Yamase, *Mol Eng* **1993**, *3*, 241–262.
- [153] D. E. Richardson, H. Yao, K. M. Frank, D. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1729–1739.
- [154] V. N. Kislenko, A. A. Berlin, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 470–488.
- [155] D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [156] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, Bergstr, **2013**.

- [157] a) C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, 13. Aufl. ed., Thieme, Stuttgart, New York, **2020**; b) H. Le Chatelier, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1884**, *99*, 786–789.
- [158] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2015**.
- [159] S. A. Moggach, D. R. Allan, P. Lozano-Casal, S. Parsons, *J Synchrotron Rad* **2005**, *12*, 590–597.
- [160] D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2011**, *67*, o104-6.
- [161] R. M. Ibberson, S. Parsons, D. R. Allan, A. M. T. Bell, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **2008**, *64*, 573–582.
- [162] H. A. Shallard-Brown, D. J. Watkin, A. R. Cowley, *Acta Cryst E* **2005**, *61*, o2424-o2425.
- [163] a) R. Pellaux, S. Decurtins, H. W. Schmalte, *Acta Cryst C* **1999**, *55*, 1075–1079; b) J. P. Deloume, G. Duc, R. Faure, G. Thomas-David, *Revue de Chimie Minerale* **1985**, *22*, 728–738; c) F. O. Elnajjar, R. Wang, M. A. Aquino, *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *502*, 119388.
- [164] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed. ed., Elsevier Science & Technology, Jordan Hill, **2009**.
- [165] C. Xie, X. Zeng, W. Fang, X. Lai, H. Li, *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *142*, 263–272.
- [166] IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, "tert-Butylamin", to be found under <https://gestis.dguv.de/data?name=070070>.
- [167] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Aufl. ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2016**.
- [168] Z. Piasek, T. Urbanski, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *16*, 723–727.
- [169] J. Derkosch, K. Schlögl, H. Woidich, *Mh. Chem.* **1957**, *88*, 35-46.
- [170] E. Geidel, H. Böhling, R. Salzer, G. Geiseler, *Monatsh. Chem.* **1988**, 439–449.
- [171] B. R. Singh, D. B. DeOliveira, F.-N. Fu, M. P. Fuller in *SPIE Proceedings* (Eds.: L. A. Nafie, H. H. Mantsch), SPIE, **1993**.
- [172] H. J. Becher, *Eur. J. Inorg.* **1956**, *89*, 1951–1959.
- [173] T. N. Mitchell, B. Costisella, *NMR - from spectra to structures. An experimental approach*, 2<sup>nd</sup> ed. ed., Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [174] a) Z. Luan, D. Zhao, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *Studies in surface science and catalysis, Vol. 117* (Ed.: L. Bonneviot), Elsevier, New York, **1998**; b) T. B. Casserly, K. K. Gleason, *J Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13605–13610.
- [175] M. Templin, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 814–817.

- [176] R. Brindle, K. Albert, S. J. Harris, C. Tröltzsch, E. Horne, J. D. Glennon, *J. Chromatogr. A* **1996**, *731*, 41–46.
- [177] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1776–1777.
- [178] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [179] J. Chen, W. Long, S. Fang, Y. Yang, X. Wan, *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 13256–13259.
- [180] Merck KGaA, to be found under [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com), zuletzt aufgerufen am 16.02.2023, **2023**.
- [181] N. F. Nunheim, B. Kaiser, W. R. Thiel, *ChemistrySelect* **2023**, *8*.
- [182] a) IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, "1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan", to be found under <https://gestis.dguv.de/data?name=002920>; b) IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, "Trimethylchlorsilan", to be found under <https://gestis.dguv.de/data?name=002670>.
- [183] H.-O. Kalinowski, *13 C-NMR-Spektroskopie. 200 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, New York, **1984**.
- [184] a) T. B. Casserly, K. K. Gleason, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13605–13610; b) R. A. Assink, A. K. Hays, R. W. Bild, B. L. Hawkins, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 2629–2633; c) G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk, E. Lippmaa, *J. Organomet Chem* **1971**, *28*, 293–300.
- [185] Houben (Ed.) *Analytische Methoden*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1921**.
- [186] N. G. García-Peña, R. Redón, A. Herrera-Gomez, A. L. Fernández-Osorio, M. Bravo-Sanchez, G. Gomez-Sosa, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *340*, 25–34.
- [187] a) A. Corma, H. Garcia, *Top Catal* **2008**, *48*, 8–31; b) Z. Wang, R. Xing, X. Yu, Y. Han, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2663–2678; c) A. Shiohara, S. M. Novikov, D. M. Solís, J. M. Taboada, F. Obelleiro, L. M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10836–10843; d) G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, T. F. Otero, *Part. Part. Syst. Character.* **2013**, *30*, 853–863; e) S. Verma, A. J. Domb, N. Kumar, *Nanomedicine* **2011**, *6*, 157–181; f) D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int.* **2005**, *44*, 7852–7872; g) C. F. Gutierrez-Gonzalez, S. Agouram, R. Torrecillas, J. S. Moya, S. Lopes-Esteban, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 4135–4140.
- [188] M. Guerrero, A. Roucoux, A. Denicourt-Nowicki, H. Bricout, E. Monflier, V. Collière, K. Fajerweg, K. Philippot, *Catal. Today* **2012**, *183*, 34–41.



- [189] a) V. Pareek, A. Bhargava, R. Gupta, N. Jain, J. Panwar, *adv sci engng med* **2017**, *9*, 527–544; b) L. D. Pachón, G. Rothenberg, *Appl Organomet Chem* **2008**, *22*, 288–299; c) J. Yang, J. Y. Lee, T. C. Deivaraj, H.-P. Too, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 95–99; d) A. Cid, J. Simal-Gandara, *J. Inorg Organomet Polym Mater* **2020**, *30*, 1011–1032; e) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 816–854.
- [190] W. Yu, M. Liu, J. Liu, X. Ma, Z. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 439–444.
- [191] S. Haghshenas Kashani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, *Catal Lett* **2018**, *148*, 1110–1123.
- [192] J. Zhao, W. Y. Hernández, W. Zhou, Y. Yang, E. I. Vovk, M. Capron, V. Ordonsky, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 238–247.
- [193] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J Organomet Chem* **1996**, 143–162.
- [194] X. Li, G. Fan, C. Zeng, *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 14927–14934.
- [195] A. Miyazaki, I. Balint, Y. N. K-i Aika, *J Catal* **2001**, *204*, 364–371.
- [196] I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, *J. Catal* **2002**, *207*, 66–75.
- [197] J. V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M. C. Molina-Higgins, C. E. Castano, *Mater Sci Eng B* **2016**, *205*, 28–35.
- [198] a) G. Schmid (Ed.) *Nanoparticles. From theory to application*, 2<sup>nd</sup> ed. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) O. Solorza-Feria, S. Durón, *Int. J. Hydrog. Energy* **2002**, *27*, 451–455; c) J. Cored, A. García-Ortiz, S. Iborra, M. J. Climent, L. Liu, C.-H. Chuang, T.-S. Chan, C. Escudero, P. Concepción, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19304–19311.
- [199] M. Nasrollahzadeh, F. Soleimani, N. Sadat Soheili Bidgoli, Z. Nezafat, Y. Orooji, T. Baran, *J Organomet Chem* **2021**, *933*, 121658.
- [200] a) P. L. J. García-Suárez, B. García, K. Philippot, *Recent Pat Nanotechnol* **2013**, *7*, 247–264; b) E. Y. Lee, Y. Kim, J. S. Lee, J. Park, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2943–2946.
- [201] a) N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. Rannou, G. Laval, C. Celle, J.-P. Simonato, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1278–1283; b) D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, 8. Aufl. ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [202] a) J. Yang, J. Y. Lee, T. C. Deivaraj, H.-P. Too, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 308–312; b) C. N. Ramachandra Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thamos, P. P. Edwards, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 27–35.

- [203] a) G. S. C. Reichardt, *Liebigs Ann.* **1995**, 1579–1582; b) R. Eberhardt, S. Löbbcke, B. Neidhart, C. Reichardt, *Liebigs Ann./Rucueil* **1997**, 1195–1199; c) C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [204] Merck KGaA, to be found under [www.merckmillipore.com](http://www.merckmillipore.com), zuletzt aufgerufen am 07.03.2023.
- [205] A. Mohammad-Khah, R. Ansari, *Int. J. ChemTech Res.* **2009**, *1*, 859–864.
- [206] J. Simitzis, *Angew. Makromol. Chemie* **1987**, *148*, 41–52.
- [207] G. Brinkmann, *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 378–383.
- [208] J. Keck, *Verwendung von Polyoxometallaten in katalytischen Oxidationsreaktionen - Eine Untersuchung im stationären und kontinuierlichen Betrieb*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2021**.
- [209] N. Haraguchi, Y. Okaue, T. Isobe, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1994**, 1015–1020.
- [210] K. Yamamura, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 648–649.
- [211] I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zent, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4608–4617.
- [212] D. Laurencin, A. Proust, H. Gérard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7888–7893.
- [213] L. Grama, F. Boda, A. S. Gaz Florea, A. Curticăpean, D.-L. Muntean, *Acta Med Marisiensis* **2014**, *60*, 84–88.
- [214] M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [215] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 1795–1818.
- [216] A. Schiano Moriello, S. López Chinarro, O. Novo Fernández, J. Eras, P. Amodeo, R. Canela-Garayoa, R. M. Vitale, V. D. Marzo, L. de Petrocellis, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 8255–8281.

## 7 Anhang

### 7.1 Anhang zu Abschnitt 3.1.1

**Tabelle 69:** Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 12, sowie Oxidation von Cyclohexanol (**52-a**) zu Cyclohexanon (**52-b**) unter Verwendung von 0.3 mol-% bzw. 0.1 mol-% **19**. **Reaktionsbedingungen:** Cyclohexanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**(I)-(IV)**) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (**(I)-(IV)**), kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , Wasser/<sup>t</sup>BuOH (3 mL, 1:1), RT. **(I):** 0.5 mol-%  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , 2 Äq. TBHP; **(II):** 0.5 mol-%  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , 1.1 Äq. TBHP; **(III):** 0.3 mol-%  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , 2 Äq. TBHP; **(IV):** 0.1 mol-%  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , 2 Äq. TBHP;

Zeit / h	Ausbeute / % unter Verwendung von Reaktionsbedingungen			
	(I)	(II)	(III)	(IV)
0.25	13	13	2	2
0.5	32	15	5	4
0.75	47	25	5	6
1	58	35	7	8
1.25	68	45	9	10
1.5	76	53	11	13
1.75	85	63	13	15
2	90	71	15	16
2.5	97	82	18	21
3	>99	93	22	22
3.5	>99	95	25	23
4	>99	96	28	24
4.5	>99	96	32	24
5	>99	96	33	25
24	>99	>99	58	26

**Tabelle 70:** Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 13: Oxidation verschiedener 1-Phenylethanol-derivate (**46-a**, **47-a**, **48-a**, **49-a**, **72-a**, **73-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**46-b**, **47-b**, **48-b**, **49-b**, **72-b**, **73-b**). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT.

Zeit / h	Ausbeute / % für Substrat					
	46-a	47-a	48-a	49-a	72-a	73-a
0.25	3	1	2	1	1	4
0.5	7	4	4	2	5	10
0.75	20	12	13	10	9	15
1	33	22	26	18	13	22
1.25	47	33	41	25	18	26
1.5	58	46	57	36	23	33
1.75	69	58	71	41	27	38
2	81	70	80	48	32	44
2.5	>99	88	97	66	41	55
3	>99	96	99	82	49	62
3.5	>99	97	-	92	53	63
4	-	98	>99	98	54	67
4.5	-	98	-	>99	55	69
5	-	99	>99	>99	56	70
24	-	-	-	-	61	-

**Tabelle 71:** Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 15: Oxidation der cyclischen, sekundären Alkohole Cyclopentanol (**74-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und Cyclooctanol (**75-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen (**74-b**, **52-b** und **75-b**). **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT.

Zeit / h	Ausbeute / % für Substrat		
	74-a	52-a	75-a
0.25	-	13	3
0.5	8	15	12
0.75	-	25	26
1	23	35	42
1.25	-	45	54
1.5	36	53	62
1.75	-	63	73
2	48	71	82
2.25	-	78	85
2.5	57	82	92
3	64	93	95
3.5	-	95	95
4	73	96	97
4.5	-	96	97
5	71	96	97
6	72	-	-
24	81	>99	98

**Tabelle 72:** Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 16: Oxidation von 1,4-Cyclohexandiol (**76-a**) zu 4-Hydroxycyclohexanon (**76-b**) und 1,4-Cyclohexandion (**76-c**) unter verschiedenen Konditionen. **Reaktionsbedingungen:** 1,4-Cyclohexandiol ((I)-(IV): 1 mmol, (V)+(VI): 3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  ((I)+(III)+(V)+(VI): 0.5 mol-%, (II)+(IV): 1 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP ((I)-(IV): 4 Äq. zu Beginn + 2 Äq. nach 2 h, (V)+(VI): 2.2 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  ((I)-(IV): 1 mL, (V)+(VI): 3 mL, Temperatur ((I)+(II)+(VI):  $60^\circ\text{C}$ , (III)-(V): RT.

Zeit / h	Ausbeute / % an 76-b und (76-c) bei Verwendung von Reaktionsbedingungen					
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
0.25	55 / (5)	55 / (6)	26 / (1)	44 / (4)	-	-
0.5	56 / (5)	59 / (7)	35 / (2)	49 / (5)	12 / (<1)	51 / (4)
1	56 / (6)	59 / (7)	41 / (2)	50 / (5)	21 / (2)	57 / (6)
1.5	-	-	-	-	44 / (3)	63 / (12)
2	55 / (6)	60 / (7)	42 / (3)	53 / (5)	52 / (4)	65 / (15)
2.5	-	-	-	-	59 / (9)	-
3	-	-	-	-	62 / (10)	65 / (21)
4	66 / (17)	65 / (18)	54 / (6)	59 / (10)	61 / (12)	62 / (31)
5	-	-	-	-	65 / (13)	-
6	69 / (18)	66 / (20)	55 / (7)	60 / (11)	-	-
8	70 / (18)	67 / (21)	56 / (8)	60 / (11)	-	-
24	67 / (17)	66 / (21)	56 / (8)	64 / (11)	65 / (14)	59 / (36)

**Tabelle 73:** Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 17: Oxidation von 2-Hexanol (**53-a**) und 3-Hexanol (**77-a**) zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen **53-b** und **77-b**. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ), Wasser/ $^t\text{BuOH}$  (3 mL, 1:1), RT.

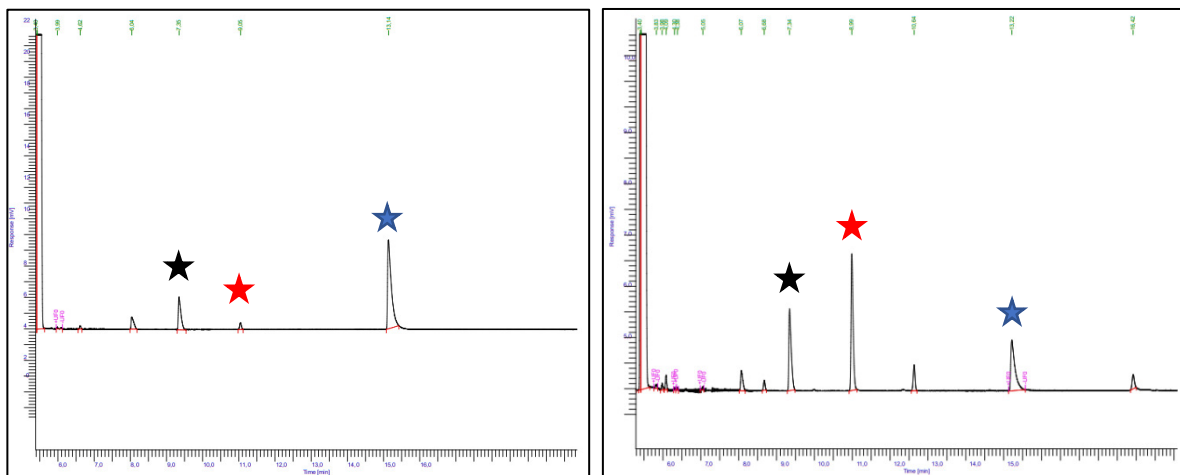
Zeit / h	Ausbeute / % für Substrat	
	77-a	78-a
0.25	4	5
0.5	11	11
0.75	19	18
1	27	26
1.25	35	33
1.5	49	41
1.75	54	47
2	64	55
2.5	72	66
3	73	69
3.5	73	70
4	73	69
4.5	74	71
5	75	72
24	77	74

**Tabelle 74:** Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 18 und Tabelle 19: Oxidation von 1-Octanol (**2-a**) zu 1-Octanal (**2-b**). **Reaktionsbedingungen:** 1-Octanol (3 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (0.5 mol-%) als Stammlösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ , Cyclohexanon (100  $\mu\text{L}$ ) als interner Standard,  $^t\text{BuOH}$  (3 mL),  $\text{RT}^{(I)}$  oder  $0 \text{ }^\circ\text{C}^{(II)}$ .

Zeit / h	Ausbeute / % und (Umsatz*) / %	
	(I)	(II)
0.25	3 / (16)	1 / (-)
0.5	9 / (20)	1 / (-)
0.75	16 / (27)	2 / (-)
1	24 / (40)	3 / (-)
1.25	25 / (40)	4 / (-)
1.5	31 / (53)	6 / (-)
1.75	33 / (54)	8 / (-)
2	35 / (58)	9 / (-)
2.5	46 / (70)	-
3	47 / (75)	15 / (19)
3.5	48 / (75)	19 / (26)
4	49 / (76)	23 / (29)
4.5	47 / (77)	27 / (38)
5	54 / (80)	31 / (43)
6	-	34 / (47)
7	-	37 / (49)
24	63 / (84)	56 / (77)

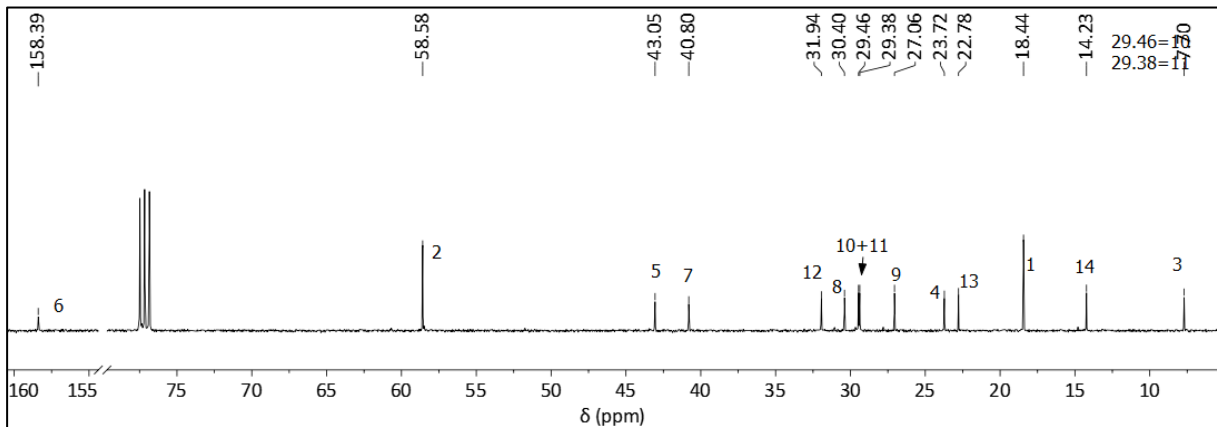
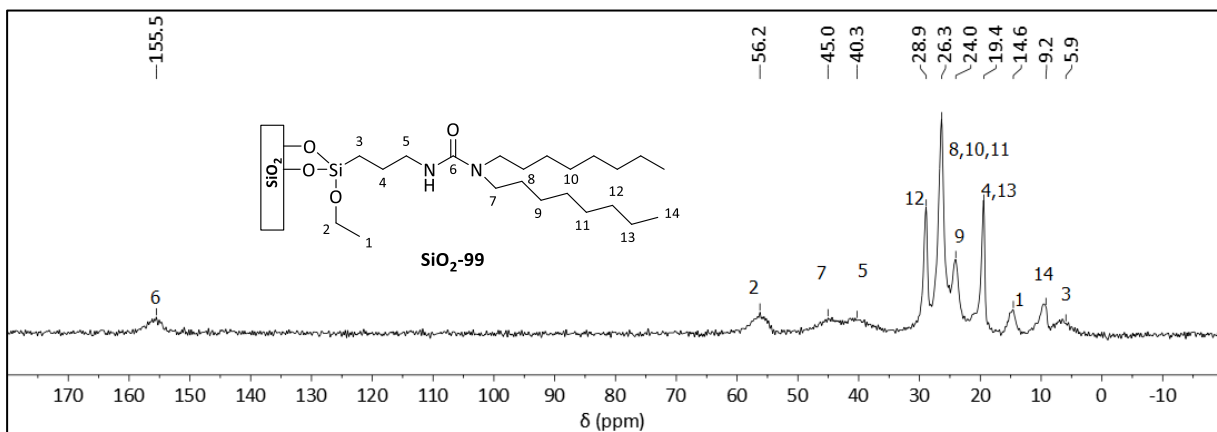
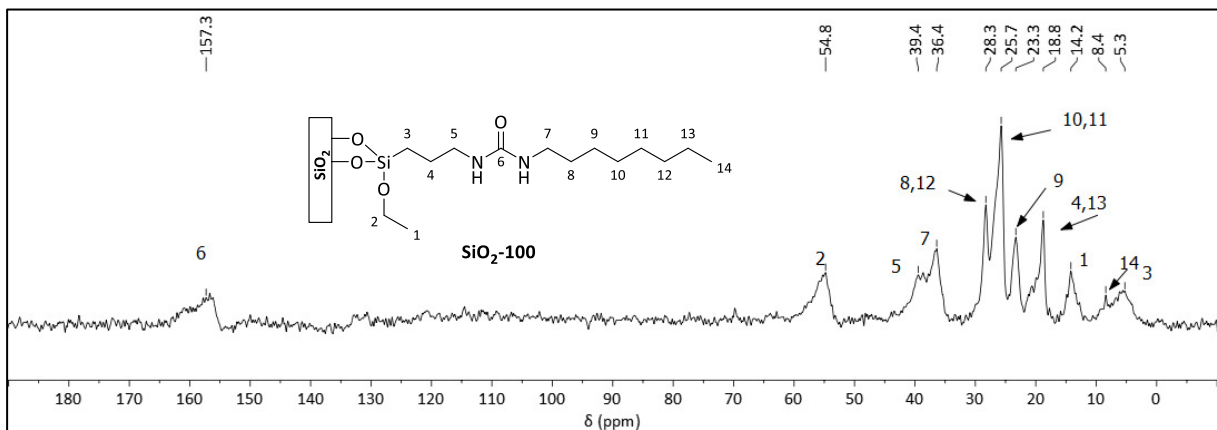
\*Aufgrund der mathematischen Natur der zur Bestimmung der Umsätze verwendeten Formel (vgl. Abschnitt 5.3.4.4.1) sind sehr kleine Umsätze nicht zuverlässig zu bestimmen. Aus diesem Grund werden nur Umsätze, welche größer sind als 10 % gelistet.

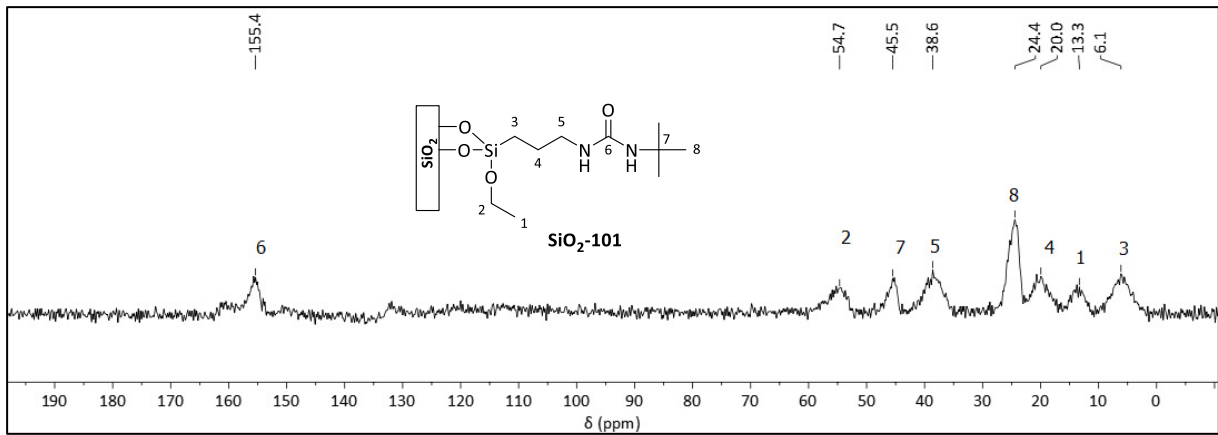




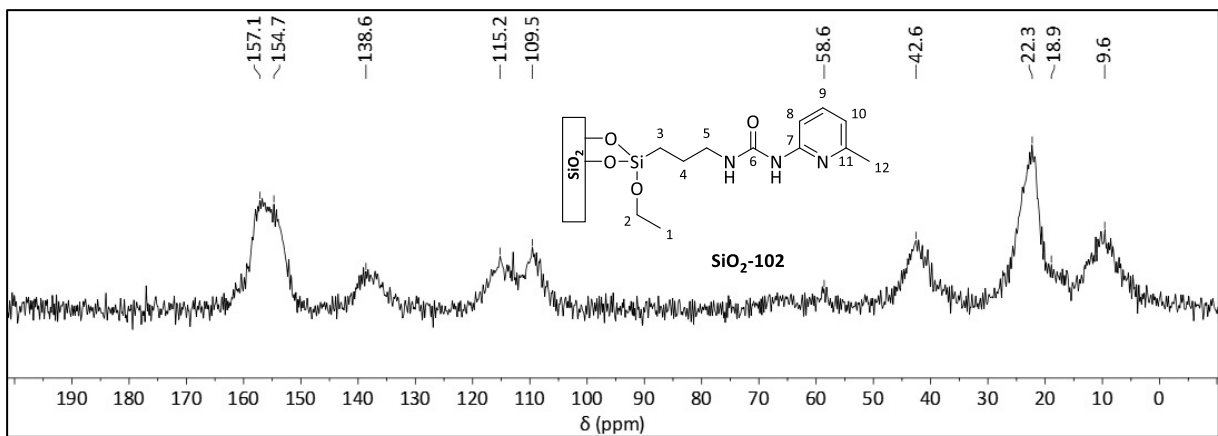
**Abbildung 139:** FID-Diagramme der Oxidation von 1-Octanol (**2-a**, blau) zu 1-Octanal (**2-b**, rot) bei 0 °C. Links: FID-Diagramm einer Probe nach 1 h. (links) und nach 24 h (rechts). Der interne Standard Cyclohexanon (**52-b**) wurde zur besseren Übersicht schwarz markiert.

## 7.2 Anhang zu Abschnitt 3.1.2

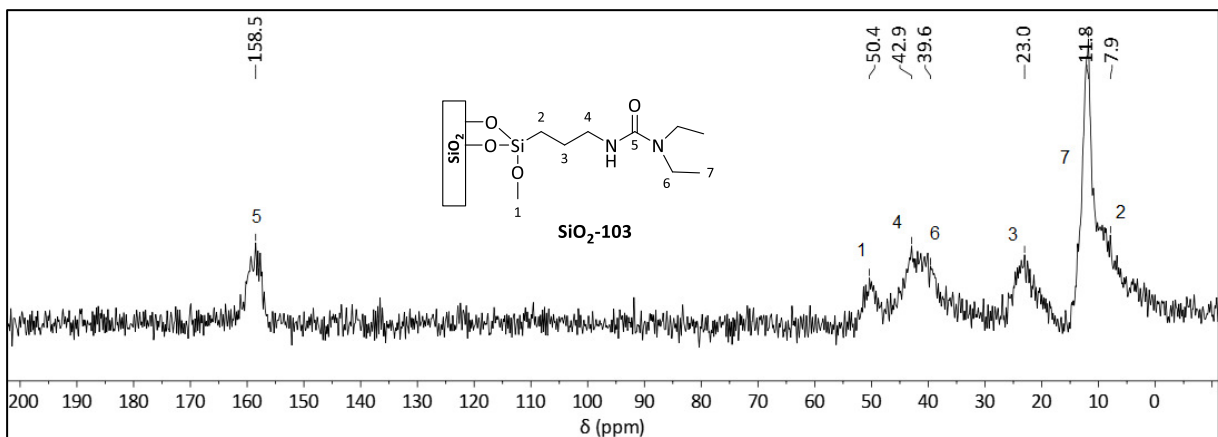
Abbildung 140:  $^{13}\text{C}$ -NMR von Verbindung **100**. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .Abbildung 141:  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-99**.Abbildung 142:  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-100**.



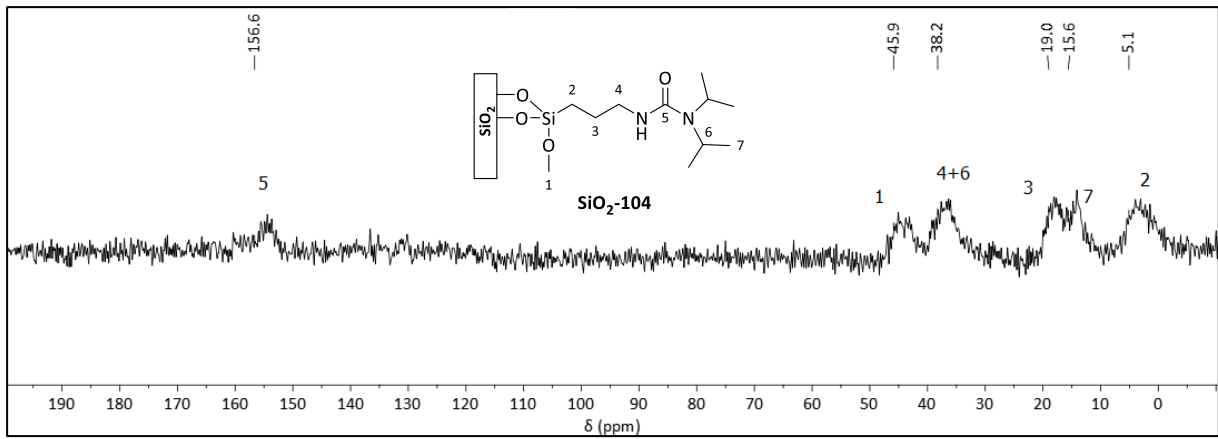
**Abbildung 143:** <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-101**.



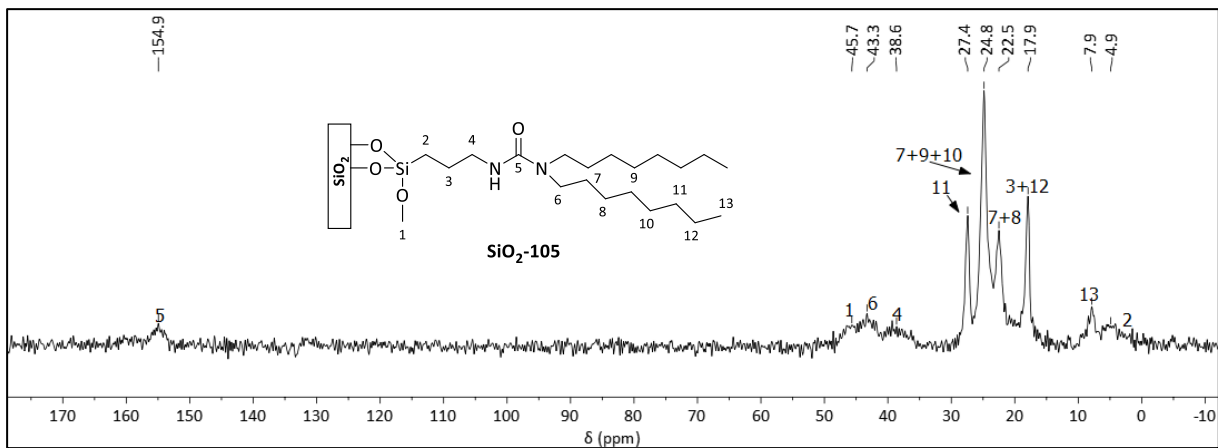
**Abbildung 144:** <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-102**.



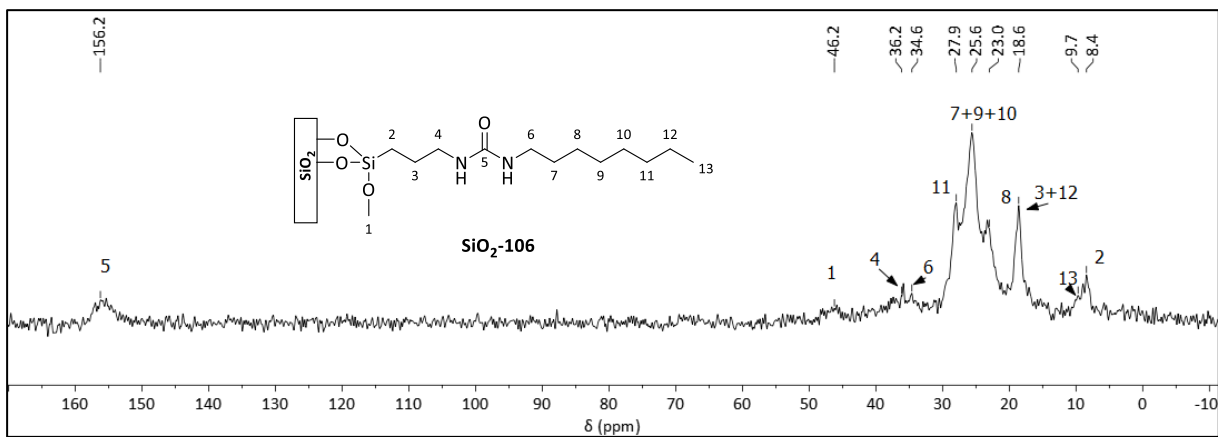
**Abbildung 145:** <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR Spektrum von **SiO<sub>2</sub>-103**.



**Abbildung 146:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von  $\text{SiO}_2$ -104.



**Abbildung 147:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von  $\text{SiO}_2$ -105.



**Abbildung 148:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von  $\text{SiO}_2$ -106.

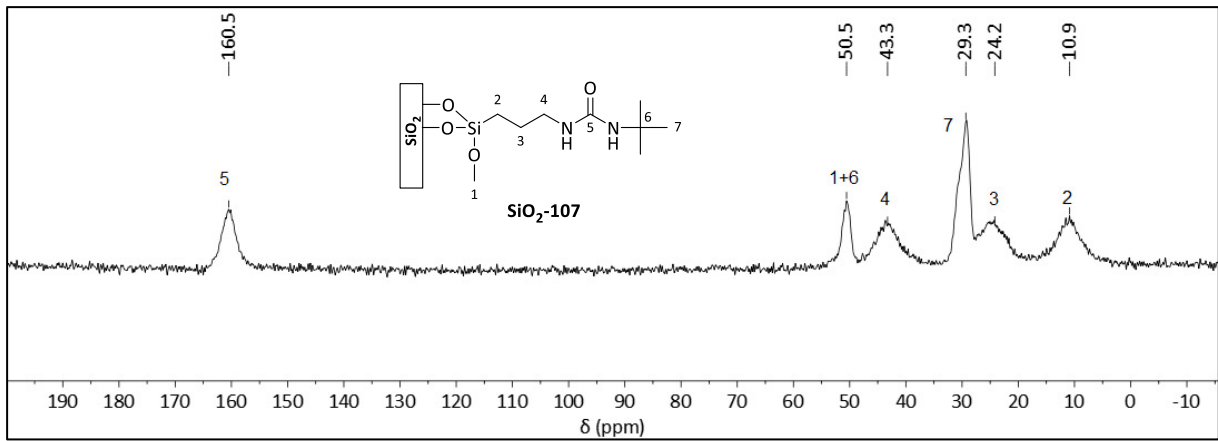


Abbildung 149:  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von  $\text{SiO}_2\text{-107}$ .

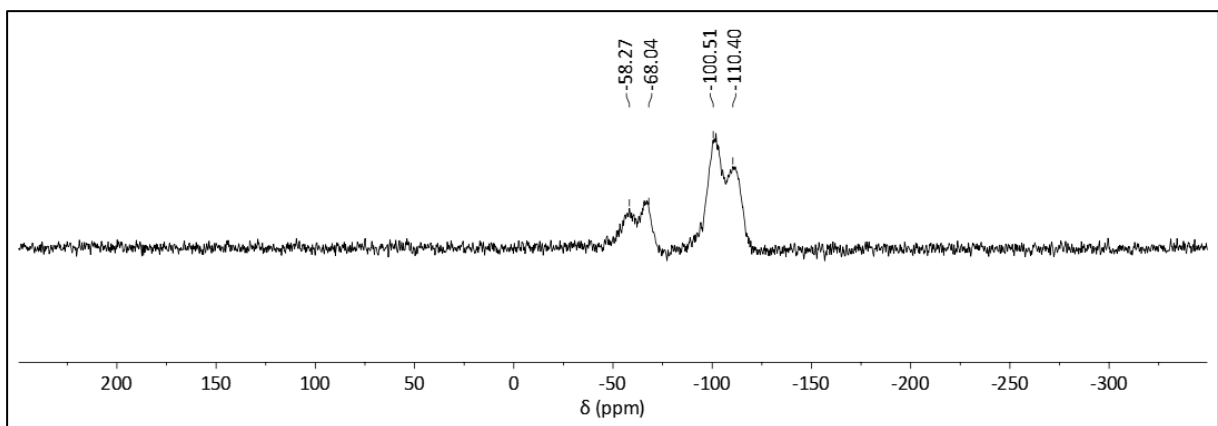


Abbildung 150:  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von  $\text{SiO}_2\text{-113}$ .

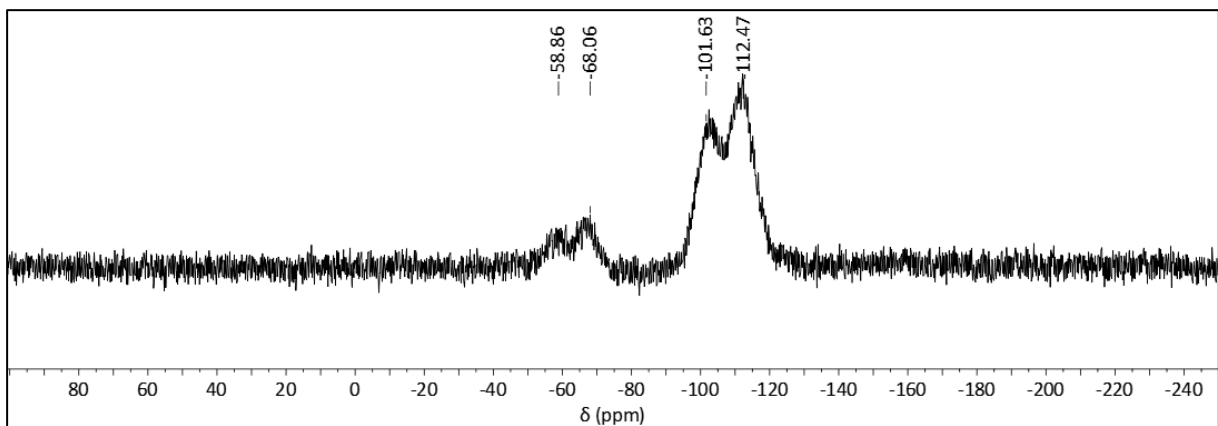


Abbildung 151:  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR Spektrum von  $\text{SiO}_2\text{-114}$ .

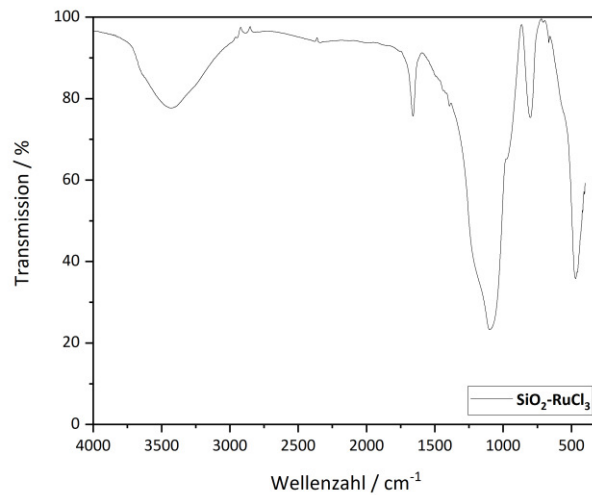


Abbildung 152: Infrarotspektrum (KBr) von  $\text{SiO}_2\text{-RuCl}_3$ .

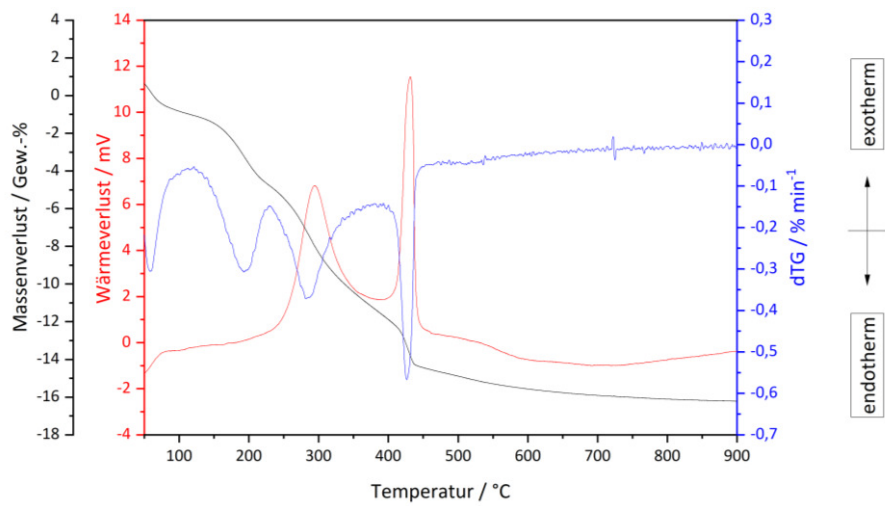


Abbildung 153: Thermogravimetrische Analyse von  $\text{SiO}_2\text{-104-RuCl}_3\text{-1.6}$ .

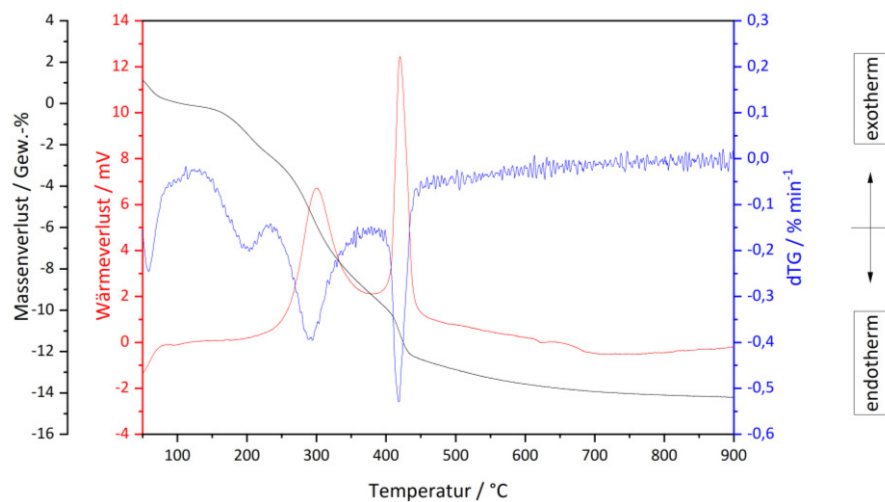


Abbildung 154: Thermogravimetrische Analyse von  $\text{SiO}_2\text{-104-(OH-116)-RuCl}_3\text{-1.6}$ .

### 7.3 Anhang zu Abschnitt 3.3

**Tabelle 75:** Vollständige Auflistung der Datensätze aus Tabelle 63 und Tabelle 64: Oxidation von 1-Phenylethanol (**46-a**), Cyclohexanol (**52-a**) und 1-Octanol (**2-a**) unter Verwendung von Verbindung **122** als Katalysator bei kontinuierlicher **TBHP** Zugabe. **Reaktionsbedingungen:** Substrat (3 mmol), Katalysator (1 mol-%), TBHP (1.1 Äq., kontinuierliche Zugabe mit  $0.25 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $t^{\text{BuOH}}$  (3 mL), RT.

Zeit / h	Ausbeute / % und (Umsatz) / % für Substrat		
	46-a	52-a	2-a
0.25	2	9	<1 / (-)
0.5	2	10	<1 / (-)
0.75	3	13	<1 / (-)
1	5	18	<1 / (-)
1.25	8	24	2 / (-)
1.5	12	32	3 / (-)
1.75	17	37	3 / (-)
2	34	47	4 / (-)
2.5	62	59	5 / (-)
3	74	61	6 / (-)
3.5	83	65	12 / (34)
4	80	68	15 / (40)
4.5	87	70	16 / (42)
5	90	71	16 / (42)
24	97	81	22 / (52)

# LEBENS LAUF

## AUSBILDUNG

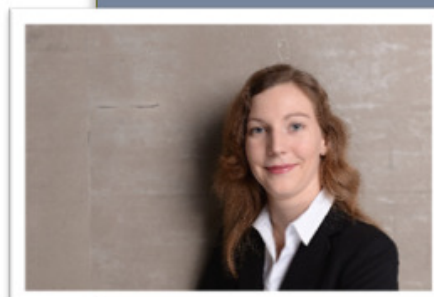
- 06/2020 – heute      **Promotion**  
Technische Universität Kaiserslautern
- 10/2018 – 03/2020      **Master-Studiengang Chemie, I.0**  
Technische Universität Kaiserslautern  
• Synthese, Komplexierung und katalytische Anwendung von  $Cp^{\sigma}O$
- 10/2015 – 09/2018      **Bachelor-Studiengang Chemie, I.3**  
Technische Universität Kaiserslautern  
• Synthese mehrfach cyclometallierter mono- und bimetallischer Iridium(III)-Komplexe
- 08/2012 – 03/2015      **Allgemeine Hochschulreife, I.0**  
Integrierte Gesamtschule Rockenhausen, Rockenhausen
- 08/2006 – 06/2012      **Sekundarabschluss I, I.1**  
Realschule Plus Rockenhausen, Rockenhausen

## WISSENSCHAFTLICHE PUBLIKATIONEN

- 10/2021      **Dr. F. Nährig, N. Nunheim, Dr. K. S. M. Salih, Dr. J.-Y. Chung, D. Gond, Dr. Y. Sun, Prof. Dr. S. Becker, Prof. Dr. W. R. Thiel**  
• A Novel Cyclopentadienone and its Ruthenium and Iron Tricarbonyl Complexes
- 03/2023      **N. Nunheim, B. Kaiser, Prof Dr. W. R. Thiel**  
• Ruthenium(III) Chloride as an Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of Fatty Alcohols to Aldehydes

## STIPENDIEN UND AUSZEICHNUNGEN

- 12/2021      **I. Platz Steinhofer Preisverleihung**  
Prof. Dr. Drs. h.c. Adolf Steinhofer-Stiftung
- 01/2019 – 03/2020      **Studienstipendium,**  
Konrad-Adenauer-Stiftung e.V.
- 10/2015 – 12/2018      **Studienstipendium,**  
Deutschlandstipendium



## Nelly Franziska Nunheim

Master of Science

### SPRACHEN



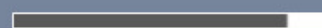
Deutsch



Englisch

### KENNTNISSE

MS Word/Excel/Powerpoint



ChemBioOffice



Mestrelab Research (MestReNova)



OriginLab (Origin Pro)

