



**Technische Universität München**

Fakultät für Chemie

# **Aktivierung und Anwendung sauerstoffhaltiger Spezies**

**Eva-Maria H el ene Jeanne Esslinger**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung einer

**Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Lukas Hintermann

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Fritz E. Kühn

2. Prof. Dr. Klaus K hler

Die Dissertation wurde am 21.02.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.03.2022 angenommen.

*„Der Weg ist das Ziel“*

Philosoph Konfuzius

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2018 bis Februar 2022 im Fachgebiet Molekulare Katalyse der Technischen Universität München angefertigt.

Ich danke meinem Doktorvater **Herrn Prof. Dr. Fritz E. Kühn** für die unkomplizierte Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit auf einem interessanten und bedeutenden industriebasierten Dissertationsthema im Rahmen einer Kooperation mit der Atlantic Chem GmbH zu arbeiten. Die außerordentlich angenehmen Rahmenbedingungen, insbesondere die gute Arbeitsatmosphäre, das starke Gruppengefüge und die zur Verfügung gestellte Forschungsfreiheit erlaubten mir, mich persönlich entfalten und eigene Ideenkonzepte während der gesamten Promotionsdauer entwickeln zu können.

Ebenfalls danken möchte ich **Herrn Dr. Hartmann** als Industrie- und Kooperationspartner für die sowohl fachlich anregenden und mit Anekdoten durchzogenen Gespräche wie auch für den entscheidenden wissenschaftlichen Input, der zum Fortschritt des Industrieprojekts beigetragen hat.

## Danksagung

In erster Linie möchte ich Herrn Dr. **Robert Reich** für die fachliche und organisatorische Unterstützung während meiner Zeit als Doktorandin danken. Diese Mischung aus Menschlichkeit und Zuverlässigkeit, die sich im Umgang mit den einzelnen Mitarbeitern bemerkbar macht und der Arbeitsgruppe eine starke Struktur verleiht, schätze ich sehr und hat mir auch in schwierigeren Momenten geholfen, die Motivation nicht zu verlieren und gewissenhaft weiterzumachen.

Ein ganz besonderer Dank gebührt auch Frau **Ulla Hifinger**, die ihre Arbeit jeden Tag mit viel Herz und Geduld ausnahmslos erledigt. Somit stellen unterschiedliche Formen bürokratischer Angelegenheiten kein Problem mehr dar und werden durch ihre freundliche und hilfsbereite Art schnell gelöst, was das Leben der Doktoranden um Einiges erleichtert!

Ich danke auch Herrn Dr. **Alexander Pöthig** und Herrn Dr. **Christian Jandl** für die fachliche und überaus geduldige Hilfestellung bei kristallographischen Belangen, die mich trotz der damit einhergehenden wissenschaftlichen Vorteile, gelegentlich an die Grenze der Verzweiflung gebracht haben 😊 Damit verbunden möchte ich genauso **Pauline, Jens** und **Flo** danken, die mich thematisch an die Kristallographie herangeführt haben und es mir ermöglichten, bei jeder Messung zuzuschauen und Neues zu erlernen. Danke **Dani** für deine qualitativ guten und leicht messbaren Kristalle, die in den meisten Fällen keinen weiteren Verfeinerungsschritt benötigten und mit einem Klick auf „Autostructure“ so gut wie publikationsfertig waren 😊

Ein Dankeschön geht auch an das Praktikums-Team, bestehend aus Frau Dr. **Oksana Storcheva, Tobias Kubo, Sara Garofalo** und **Thomas Miller** für die labortechnische Unterstützung während der jährlich wiederkehrenden ACI-Praktikumsbetreuung. An dieser Stelle möchte ich mich ausdrücklich bei den Technikern **Tobias Kubo, Sara Garofalo** und **Thomas Miller**, die mich im Rahmen der Vorlesungsassistenz immer bei guter Laune gehalten haben und mir mit der Zeit ans Herz gewachsen sind, bedanken.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. **Markus Drees**, der auf viele meiner eingehenden (manchmal auch unnötigen) Emails über Prüfungsvorbereitungen für Studenten oder Organisatorisches bzgl. der TUM Graduate School mit einer guten Portion Humor antwortete und somit den jeweiligen Situationen, den Stress entnehmen konnte.

Vielen Dank **Jürgen Kudermann** für die Messung unzähliger GC-Proben und die generell kompetenten und weiterbringenden Erklärungen für „Laien“ über GC-Geräte und -Methoden.

Und natürlich gilt ein sehr großer Dank allen ehemaligen und aktuellen Kollegen, die einen wesentlichen Bestandteil der Promotion dargestellt und durch ihre einzigartigen Charaktere, eine „bunte Mischung“ gebildet haben, sodass niemals ein Funken von Langeweile im Laboralltag aufkam. Hiermit bedanke ich mich als erstes bei **Jonas, Christian, Bruno** und **Ben**, die mir den Einstieg in die Gruppe als „Neuankömmling“ erleichtert und mich freundschaftlich in das Umfeld integriert haben. **Bruno**, deine offene und ehrliche Wesensart haben die Atmosphäre stark geprägt und in Kombination mit deinem Humor, die Ernsthaftigkeit des Lebens in zahlreichen Momenten vergessen lassen. Dabei ist der produktive und vor allem sinnvolle „Deutschunterricht“, in dem wir **Han** den essenziellen Wortschatz beigebracht haben, erwähnenswert!

**Ben**, ich danke dir für deine große Hilfsbereitschaft und deinen wertvollen wissenschaftlichen Input, insbesondere bei Katalyse-Fragen (auch wenn ich danach das Gefühl hatte, jegliches Grundverständnis für die Chemie verloren zu haben 😊). Danke auch dafür, dass du immer ein offenes Ohr für alles Mögliche hast – sei es fachlicher oder freundschaftlich-kollegialer Natur.

Danke an das Kollegen-Duo oder besser gesagt „Dream Team“ **Jonas** und **Christian** mit denen ich die meiste Zeit in meiner Promotion, sowohl im oberen Labor als auch außerhalb der Arbeit verbracht habe. Ihr wart nicht nur forschungsmäßig eine Stütze und Bereicherung, sondern habt auch für ordentlich viel Spaß in jeder freien Minute gesorgt. Am meisten vermisse ich dabei die „fliegenden Attacken“ durch quietschende Plastikhühner oder die endlosen Diskussionen über Leberkas in verschiedenen Ausführungen. Allerdings wurde mit **Leon** frühzeitig für einen ebenbürtigen Ersatz in der neuen Doktoranden-Generation gesorgt, sodass „Nerfgun- und Plastikhuhn-Attacken“ weiterhin ihren Lauf nehmen und keinen einzigen Doktoranden im oberen Labor verschonen 😊

Ich danke zudem meiner Vorgängerin **Nadine**, die im Vorfeld eine synthetische Grundlage für das Industrieprojekt ausgearbeitet hatte und zur erfolgreichen Fortführung dessen beitrug. Des Weiteren bedanke ich mich auch für deine begleitende und reibungslose Übergabe der Vorlesungsassistenten. Bei **Christiane**, die sich nicht nur zu einer guten Arbeitskollegin, sondern auch zu einer guten Freundin entwickelte, möchte ich mich innig bedanken und blicke mit vielen guten Erinnerungen auf diese Zeit zurück, die von vielen tiefgründigen Gesprächen geprägt wurde.

Danken möchte ich auch noch **Marco**, der mit seiner authentischen und ungezwungenen Persönlichkeit, den Alltag und die Beziehungen zu seinen Mitmenschen unbeschwerlich machte. Zwar waren seine „Knuddel-Einheiten“ des Öfteren etwas anstrengend, aber dennoch eine besondere Form der Zuneigung, die er mit seiner sonst sehr direkten Art und Weise nicht anders ausdrücken konnte. Deinen häufigen „Evaaaaa!“-Ausruf und die aufheiternden Balkongespräche werde ich in Zukunft besonders vermissen.

Aus der neueren Doktoranden-Generation sind auch mehrere Personen nennenswert, die mich auf meinem Weg bis zum Promotionsende begleitet und den Laboralltag „versüßt“ haben.

Liebe **Nici** oder auch **Lieblingskollegin Coleddi** 😊 Mittlerweile sind es mehr als 2 Jahre her, als du für deine Masterarbeit zum AK Kühn kamst und von da an unsere langjährige Arbeitsplatznachbarschaft begann. Seitdem hast du das obere Labor nie wieder verlassen, zum Glück! Denn ich bin sehr froh darüber, eine so liebenswerte Kollegin, wie dich gehabt zu haben. Deine engagierte und menschliche (aber auch ausgeprägt chaotische, sorry! 😊) Ader kommt dem gesamten Team zugute, sowohl an guten als auch schlechten Tagen und stärkt den Zusammenhalt um Einiges. Menschen, wie dich braucht man einfach, bleib so wie du bist! Durch deinen Positivismus hast du es immer wieder aufs Neue geschafft, mich aus Motivationslöchern rauszuziehen und mich, auch wenn mir eigentlich in diesem Moment nicht danach war, zum Lachen zu bringen bis die Tränen kamen. Die regelmäßigen verbalen Reisen nach Frankreich haben uns ein großes „amusement“ 😊 bereitet, wie so auch unsere privaten Back-Treffen und Disney-Abende.

Liebe **Greta**, das Erlernen der Katalyse-Grundlagen zusammen mit deiner aufrichtigen und unkomplizierten Art war sehr amüsant und wird nie in Vergessenheit geraten, da ein paar Wochen später Corona dazwischen kam und wir danach beinahe Alles wieder vergessen hatten. Trotzdem haben wir es meiner Meinung nach zum Schluss doch gut gemeistert und wissen zumindest, wie wir nun vorgehen müssen – es sei denn, wir bekommen plötzlich starke Kopfschmerzen und müssen aufgrund von Konzentrationsschwierigkeiten im Home Office bleiben (der Laptop ist natürlich auch sehr wichtig!) 😊 In diesem Sinne geht auch ein großer Dank an **Flo**, der uns bei der Katalyse und mir speziell bei der wissenschaftlichen Publikation mit fachlichen Ratschlägen stets zur Seite stand.

**Michi**, deine ruhige und geerdete Person macht dich zum „Ruhepol“ des AK Kühns. Die Zusammenarbeit im Labor, sowie die zahlreichen Bierabende und Gespräche mit dir waren immer sehr „erquickend“! 😊 Ich hoffe, dass du dir genügend Kristallographie Skills mit meiner Hilfe aneignen konntest und du später eine Reihe guter (ausgenommen der MedChem 😊) Kristalle zum Messen und Auswerten bekommst.

Mein Dank geht auch an Alex aka **Böthi-Boy**, der besonders durch seine hohe Kooperationsbereitschaft und Loyalität in diversen Angelegenheiten hervorsteicht und seine Arbeitskollegen in jeder denkbaren Situation niemals im Stich lassen würde (außer wenn es mal brennt! 😊). Deinen Job als Hüttenorganisator hast du immer sehr vorbildlich gemacht und damit zu einmaligen und unvergesslichen Wochenenden beigesteuert. Auch die vielen fröhlichen Bierabende und Tanzeinlagen mit „roter Schüssel“ werden mir immer in guter Erinnerung bleiben!

Danken möchte ich hier auch **Alex**, unserem AK Daddy und aktuellen 3D-Druck Experten für die in meiner Publikation relevanten TGA-Messungen und überdies seiner grundsätzlich sympathischen und liebevollen Art, die mit jedem Charakter kompatibel ist und eine grundlegend friedliche Grundstimmung im Team schafft.

Schließlich möchte ich mich gleichermaßen bei allen neu zugezogenen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: **Leon, Tim, Shaoheng, Yogi** und den Masteranden **Carla, Johannes** und **Claudia** bedanken, die ebenfalls einen großen Beitrag für ein entspanntes und freundliches Arbeitsklima leisten.

**Leon**, dein aufgeschlossener und witziger Charakter, der ununterbrochen für Unterhaltung im Labor sorgt, ist einer von vielen genannten Faktoren, warum ich jeden Tag gerne zur Arbeit gegangen bin. Und BITTE achte möglichst darauf, dass die Kuchenhäufigkeit in den Kaffeepausen mit der Zeit nicht nachlässt. Immerhin hast du die Basis gelegt! Und terrorisiere außerdem weiter das obere Labor mit deinen „Nerfgun- und Quietschehuhn-Attacken“, damit sich auch ja keine Müdigkeit breit machen kann! 😊

**Carla**, auch wenn du für deine Masterarbeit erst in den letzten Monaten meiner Promotion zum Arbeitskreis hinzugestoßen bist, bin ich sehr froh darüber, jemanden wie dich kennengelernt zu haben! 😊 Deine grenzenlose Lebensenergie, gepaart mit sprühendem Optimismus haben zu einigen lustigen Mittags- und Kaffeepausen und nicht zu vergessen, unvergesslichen Hütten-Momenten, ganz besonders beim „Kühe melken“ und Twister spielen, geführt! Danke dafür! 😊

Selbstverständlich geht ein ganz großer Dank an meine besten Freundin **Leonie** aus Essen und dem neu aufgebauten Freundeskreis in München, der sich zum größten Teil aus Mitgliedern des lieb gewonnenen Tanzstudio Garchings zusammensetzt. Ohne eure Unterstützung und die Liebe zum Ballett hätte mein Unialltag ganz anders ausgesehen! Dafür bin ich euch endlos dankbar und hoffe, den Kontakt zu euch niemals zu verlieren.

Zu guter Letzt möchte ich mich von Herzen bei meinen lieben Eltern, **Thierry** und **Marie-Geneviève** bedanken, die mir von klein auf, permanent Rückhalt und Sicherheit gegeben haben. Denn ohne eure seelische Unterstützung und Weitsicht wären die zu bewältigenden Hürden deutlich höher gewesen, um die Lebensziele zu erreichen, die ich mir vorgenommen hatte.

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	X
Kurzzusammenfassung .....	XIV
Abstract .....	XVIII
<b>I. Theoretischer Teil .....</b>	<b>1</b>
1. Einleitung: Bleichmittel in der Waschindustrie .....	1
1.1 Waschmittel und Inhaltsstoffe.....	4
1.2 Bleichmittel – Mechanistischer Hintergrund.....	8
1.2.1 Peroxid-Bleiche – Bleichmittel auf Sauerstoffbasis.....	11
1.2.2 Bleichaktivatoren .....	12
1.2.3 Bleichkatalysatoren .....	16
1.2.4 Imid-peroxo-Carbonsäuren als potenzielle Bleichmittel .....	18
2. Einleitung: Eisen-Komplexe in der Epoxidations-Katalyse .....	24
2.1 Homogene Katalyse .....	28
2.2 Bio-inspirierte Eisen-Komplexe .....	30
2.3 Mechanistischer Hintergrund und die Rolle von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	33
2.4 <i>N</i> -Heterozyklische Carben-Liganden .....	37
3. Zielsetzung.....	42
4. Ergebnisse und Diskussion: Bleichmittel in der Waschmittelindustrie .....	45
4.1 Anfangsstudien zur Oxidation von ε-Phthalimid-Caprinsäure (PAC) .....	45
4.2 Testansätze mit Wolframsäure (H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ) .....	49
4.3 Das Phosphorsäure-System in Analogie zur Caro’schen Säure .....	51
4.3.1 Löslichkeits-Studien.....	51
4.3.2 Zusatz hygroskopischer Substanzen.....	53
4.3.3 Bedeutung der Äquivalente .....	54
4.3.4 Optimiertes H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -System mit festgesetzten Äquivalenten .....	57
4.3.5 Einfluss von Säurestärke & Hygroskopie.....	59
4.4 Phosphorsäure vs. Poly-Phosphorsäure .....	61
4.4.1 Hintergrund und mechanistischer Vorschlag .....	61



4.4.2 Experimentelle Durchführung mit Poly-Phosphorsäure.....	62
4.4.3 PEV-Vergleich von H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> und Poly-PS in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.....	69
5. Ergebnisse und Diskussion: Eisen-Komplexe in der Epoxidationskatalyse <sup>[384]</sup> .....	71
5.1 Katalytische Epoxidierung von <i>cis</i> -Cycloocten über Komplex <b>4a</b> & <b>4b</b> .....	71
5.2 Vergleich der Umsatzzahlen (TOF) und Umsatzfrequenzen (TON).....	76
5.3 Katalytische Epoxidierung verschiedenartiger Olefin-Substrate .....	79
5.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	82
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	84
<b>II. Experimenteller Teil</b> .....	<b>89</b>
1. Materialien und Methoden.....	89
2. Synthesen.....	90
3. Katalytische Reaktionen.....	95
<b>III. Anhang</b> .....	<b>97</b>
<b>IV. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>110</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AcOH	Essigsäure (engl.: <i>acetic acid</i> )
Äq.	Äquivalente
arom.	aromatisch
BPMCN	<i>N,N</i> -Bis-(2-pyridylmethyl)- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>trans</i> -1,2-diaminocyclohexan
br	breit (IR) (engl.: <i>broad</i> )
Bu	Butyl
CN <sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butylisocyanid
Cp	Cyclopentadienyl
Cr	Chrom
CV	Cyclovoltammetrie
Cyclam	1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan
CYP	Cytochrom P450 (Hämproteine)
Cys	Cystein
<i>d</i>	Dublett (NMR)
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOBA	Decanoyloxybenzoesäure
DPDDA	Dodecandipersäure
E <sup>+</sup>	Elektrophil
EtCN	Ethylcyanid/Propionitril
FAS	Fettalkoholsulfate
Fe	Eisen (lat.: <i>ferrum</i> )
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor
Glu	Glutamat
Hg	Quecksilber (lat.: <i>hydrargyrum</i> )
His	Histidin
HOMO	das höchste mit Elektronen besetzte Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: <i>high performance liquid chromatography</i> )
HPPO	technisches Verfahren (engl.: <i>hydrogen peroxide to propylene oxide</i> )
I-Effekt	induktiver Effekt
IR	Infrarot

<i>J</i>	Kopplungskonstante
Jh.	Jahrhundert
K	Kalium
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LD <sub>50</sub>	Letale Dosis 50 (Dosis bei der 50% der Versuchsexemplare sterben)
LOBS	Natrium-4-(lauroyloxy)-benzolsulfonat
LUMO	das niedrigste mit Elektronen besetzte Molekülorbital (engl.: <i>lowest occupied molecular orbital</i> )
<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>m</i>	Multipllett (NMR)
max.	maximal
MCPBA	<i>meta</i> -Chlorbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Methylcyanid/Acetonitril
MMO	Methan-Monooxygenase (Enzym)
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
Mono-PS	Mono-Phosphorsäure
MSS	Methansulfonsäure
MSPSS	Methyl-sulfonyl-peroxo-sulfonsäure/Me-Caro'sche Säure
MTO	Methyltrioxorhenium
Na	Natrium
NHC	<i>N</i> -Heterozyklische Carbene
NMR	Magnetische Kernresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i> )
NOBS	Natrium-4-(nonanoyloxy)benzolsulfonat
N <sub>4</sub> Py	1,1-Di-(Xlyridine-2-yl)- <i>N,N</i> -bis-(Xlyridine-2-ylmethyl)-methanamin
O <sub>A</sub>	Aktivsauerstoff
OAc	Acetat
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl.: <i>Organization for Economic Cooperation and Development</i> )
Ox.	Oxidation
<i>p</i>	para (Position am Aromaten)
<i>p</i>	Pentett (NMR)

P	Porphyrin
PAAC	<i>N</i> -Phthaloylamino-Caprone
PAC	$\epsilon$ -Phthalimid-Caprone
PAP	$\epsilon$ -Phthalimid-peroxy-Caprone
PEV	Produkt-zu-Edukt-Verhältnis
Ph	Phenyl
PKIE	Primäre kinetische Isotopeneffekte (engl.: <i>primary kinetic isotope effect</i> )
pK <sub>s</sub>	Säurekonstante
Poly-PS	Poly-Phosphorsäure
PS	Phosphorsäure
PTC	Phasen-Transfer-Katalysator (engl.: <i>phase transfer catalyst</i> )
Re	Rhenium
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien (engl.: <i>Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	Singulett (NMR)
<i>s</i>	stark (IR) (engl.: <i>strong</i> )
salen	<i>N,N</i> -Bis-(salicyliden)-ethylendiamin
Sc	Scandium
<i>t</i>	Triplett (NMR)
<i>t</i>	<i>tert</i>
TACN	1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan
TAED	Tetraacetylenethylendiamin
TAML	makrozyklischer Tetra-Amido-Ligand
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TFMSS	Trifluormethansulfonsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse (engl.: <i>thermogravimetric analysis</i> )
Ti	Titan
TMC	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
TMS	Trimethylsilan
TOF	Wechselzahl/Effizienz des Katalysators (engl.: <i>turnover frequency</i> )
TON	katalytische Produktivität (engl.: <i>turnover number</i> )
TPA	Tris-(2-pyridylmethyl)-amin
TPS	Tetrapropylbenzolsulfonate

triAED	Triacetylethylendiamin
TS-1	Titan-Silicalit-Katalysator
U <sub>B</sub>	Beschleunigungsspannung (REM)
UHP	Carbamidperoxid (engl.: <i>Urea Hydrogen Peroxide</i> )
UV	Ultraviolettstrahlung
Vis	sichtbar (engl.: <i>visible</i> )
vs	sehr stark (IR) (engl.: <i>very strong</i> )
WD	Arbeitsabstand/Schärfentiefe (REM) (engl.: <i>working distance</i> )
wt%	Gewichtsprozent (engl.: <i>weight percent</i> )

## Kurzzusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Themenbereiche behandelt. Das Hauptprojekt beschäftigt sich mit funktionalisierten Peroxocarbonsäuren, welche aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften optimal als separates Bleichmittel oder als Zusatz in Waschmittelkompositionen einsetzbar sind. Die besonderen Charakteristika dieser Verbindungsklasse werden über hohe Reaktivitäten bei niedrigen Temperaturen in einem weiten pH-Bereich, effiziente Keimreduktion und insbesondere über die praktische „Ein-Komponenten-Formel“ definiert.

Im Vergleich zu Persalzen, welche strukturell  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anlagerungsverbindungen darstellen und ihre vollständige Bleicheffizienz über die *in situ*-Bildung von Peroxosäuren ausschließlich in Gegenwart von Bleichaktivatoren und -katalysatoren entfalten können, ist die Oxidationskraft von direkt eingesetzten Peroxocarbonsäuren auf ein einziges Molekül konzentriert, sodass ein steigender Aktivitätsverlust bedingt durch zahlreiche chemische Interaktionen vermieden werden kann. Unter den funktionalisierten Vertretern der Peroxosäuren, nimmt die nicht-toxische  $\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Caprone Säure (PAP) wegen ihrer synthetisch leichten Zugänglichkeit, ihres ausbalancierten Hydrophilie- und Lipophilie-Verhältnisses, resultierend in einer angemessenen thermischen Stabilität und einer gleichzeitig hohen Bleichleistung eine besondere Stellung, sowohl im sekundären als auch tertiären Sektor ein. Die industrielle Standard-Syntheseroute des PAP-Moleküls baut auf einer Oxidationsreaktion von  $\epsilon$ -Phthalimid-Caprone Säure (PAC) mittels Caro'scher Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) aus konzentrierter Schwefelsäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf und gestaltet sich, bedingt durch den schädlichen Umwelteintrag von tonnenweise anfallender „Dünnsäure“ als ökologisch problematisch. Um die Rezeptur umweltfreundlicher chemischer Verbindungen, wie die Basis-Verbindung  $\epsilon$ -Phthalimid-Caprone Säure (PAC) und anfallende Nebenprodukte, wie z.B. *N*-Phthaloylamino-Caprone Säure (PAAC) zu komplettieren, wurde im Rahmen dieses 1. Projekts dieser Dissertation in Kooperation mit der mittelständigen Firma, AtlantiChem GmbH, ein tragfähiges Konzept ausgearbeitet. Anfängliche Studien fokussierten sich hauptsächlich auf den nicht-stöchiometrischen und dadurch volumeneinsparenden Einsatz von Metallkatalysatoren, um einen effizienten Einbau des Aktiv-Sauerstoffs ( $\text{O}_\text{A}$ ) in das PAC-Molekül zu erreichen. Das Reaktivitätsprofil der Metallkomplexe erwies sich in der gezielten Oxidation von Carbonsäuren als inkompatibel und wurde an die etablierte Standard-Prozedur während der gesamten Projekt-Laufzeit angepasst. Es stellte sich heraus, dass das PAC-Molekül anfangs mit Hilfe einer genügend starken und hygroskopischen Säure aktiviert werden muss, um schließlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus in das gewünschte PAP-Molekül überführt zu werden. Auf Basis von Löslichkeitstest und mehrzähliger Testreaktionen führte die Entwicklung anhand von NMR-Daten weg von der stark hygroskopischen 96%igen Schwefelsäure hin zu 85%iger Phosphorsäure, über selbst hergestellte ~ 100%ige Phosphorsäure und letztendlich zur

vollkommen wasserfreien Poly-Phosphorsäure (10.0 Äq.) in Kombination mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6.0 Äq.) bei milden Reaktionstemperaturen von 30–40 °C in Dichlormethan, resultierend in einem max. Produkt-zu-Edukt-Verhältnis (PEV) von 100:0 und eine max. Produktausbeute von 90%. Kinetik-Messungen mit den unterschiedlichen Phosphorsäure-Varianten legten dar, dass das PEV vom Wassergehalt in der Reaktionslösung bzw. von der Hygroskopie und die Reaktionsgeschwindigkeit primär vom  $\text{pK}_s$ -Wert der Säure beeinflusst werden und diese intrinsischen Faktoren nur als ausgeglichene Fusion, ein funktionierendes Reaktionssystem kreieren. Das Synthesekonzept ist jedoch bei höheren Temperaturen zur Steigerung der Geschwindigkeit aufgrund der eintretenden Instabilität des PAP-Moleküls ab 40 °C limitiert und bildet zusammen mit einer Ausbeute-Optimierung (> 90%) und der Auswahl umweltbewussterer Lösungsmittel als Ersatz zum Dichlormethan, einen weiteren wichtigen Untersuchungsaspekt in der Fortsetzung dieses Projekts.

Der zweite Themenbereich der Arbeit widmet sich der Epoxidierung von Olefinen. Dieser Reaktionstyp ist ein wichtiger Bestandteil in der industriellen Produktion essenzieller Materialien, welche entweder als Basis- und Feinchemikalien auf diversen Einsatzgebieten zur Verfügung stehen oder als Intermediate weiter zu diesen kommerziellen Finalprodukten verarbeitet werden. Als Katalysatoren etablierten sich vor allem Eisen-NHC-Komplexe aufgrund der guten Verfügbarkeit und der geringen Toxizität des Übergangsmetalls, verknüpft mit einer flexiblen Modifizierung der Komplexe auf axialer oder äquatorialer Ebene. Auf dieser Grundlage entstanden zum einen, ein speziell in der Epoxidierung hochaktiver Fe<sup>II</sup>-(Prä-)Katalysator und sein Fe<sup>III</sup>-Derivat, welche mit einem tetradentaten makrozyklischen NHC-Liganden cCCCC und zwei am Fe-Zentrum axial positionierten Acetonitril-Liganden ausgestattet sind, und zum anderen, ein in der Olefin-Epoxidierung und C–H-Aktivierung erfolgreicher (Prä-)Katalysator, welcher aus einem Bis-(pyridyl-NHC)-Liganden NCCN und ebenfalls zwei axialen Acetonitril-Liganden am Metallzentrum zusammengesetzt ist.

Vor diesem Hintergrund und auf Basis der ermittelten Korrelation, sowohl zwischen erhöhten TOFs und niedrigen Redoxpotentialen (Epoxidierung), wie auch erhöhten TONs und höheren Redoxpotentialen (C–H-Aktivierung) des reversiblen Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>-Redoxpaares durch Einführung von *tert*-Butylisocyanid-Liganden, wurden zwei Fe<sup>II</sup>-Derivate des literaturbekannten Eisen-Komplexes mit makrozyklischem Fe-cCCCC-Grundgerüst in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten (Modellsubstrat) mit dem Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid katalytisch getestet. Die Ergebnisse wurden unter Zuhilfenahme der GC-FID-Analysemethode ausgewertet und werden in der vorliegenden Arbeit anhand von Diagrammen aus Kinetik-Studien bei verschiedenen Temperaturprofilen präsentiert. Bei den Fe<sup>II</sup>-Derivaten handelt es sich in Anlehnung an das Substitutionsmuster des Fe-NCCN-Komplexes, um Katalysatorsysteme mit axialen Mono- und Bis-(*tert*-Butylisocyanid)-Liganden am Metall-Zentrum. Entgegen aller Voraussagen über die gemessenen Redoxpotentiale und der damit verknüpften Aktivität der neu entwickelten Fe<sup>II</sup>-Derivate, deren Werte zwischen denen des Fe-cCCCC- und des Fe-NCCN-Komplex liegen sollten, wurden deutlich niedrigere Aktivitäten (TOF = 240–1 400 h<sup>-1</sup> bei 20 °C) und Selektivitäten trotz Zugabe eines Additivs (Sc(OTf)<sub>3</sub>) ermittelt. Demgegenüber zeichnete sich im Laufe der Experimente, eine hohe Temperaturtoleranz in Form nahezu konstanter TONs auf verschiedenen Temperaturniveaus ab und wird im Kapitel über TGA-Messungen näher diskutiert. Basierend auf diesen Beobachtungen, konnte eine Parallele zu einem bereits vorhandenen und temperaturstabilen Fe-Komplex mit cCCCC-Grundgerüst und einer charakteristischen Erweiterung der Imidazol-Struktur durch Einführung von Benzyl-Gruppen (Benzimidazolyliden-Ligand), welche analog zu den *tert*-Butylisocyanid-Liganden mit π-Akzeptor-Eigenschaften, die Elektronendichte am Fe-Zentrum verringern, gezogen werden. Obschon der ähnlichen elektrochemischen Beschaffenheit, liegt die Aktivität des auf äquatorialer Ebene modifizierten Fe-Komplexes weitaus über den auf axialer Ebene abgewandelten Fe-Komplexen. Der Einfluss des Modifikations-Ortes auf die chemische Verhaltensweise des Katalysators und die Identifizierung möglicher



C–H-Oxidationsprodukte während der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten und verschiedenartiger Olefin-Substrate, stellen die beiden Grundpfeiler dieses Themenbereichs dar und werden im Zusammenhang mit der Aktivität, Stabilität und Selektivität der neu getesteten (Prä-)Katalysatoren in Hinblick auf zukünftige Synthesestrategien ausführlich erläutert.

## Abstract

In the course of this work, two different topics were addressed. The main project deals with functionalized peroxocarboxylic acids, which, due to their versatile properties, can be optimally used as separate bleaching agents or as additives in detergent compositions. The special characteristics of this compound class are defined by high reactivities at low temperatures in a wide pH range, efficient germ reduction and, in particular, the practical “one-component-formula”.

Compared to persalts, which structurally represent  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition compounds and which can develop their full bleaching efficiency through the *in situ* formation of peroxyacids, exclusively in the presence of bleach activators and catalysts, the oxidation power of directly used peroxocarboxylic acids is concentrated on a single molecule, so that an increasing activity loss on the basis of numerous chemical interactions can be avoided. Among all other existing functionalized substitutes of peroxyacids, the non-toxic  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycaproic acid (PAP) has a special standing, both in the secondary and tertiary sectors by reason of its synthetically easy access, its balanced rate of hydrophilicity and lipophilicity, resulting in an appropriate thermal stability at simultaneous high bleaching performance. The standard industrial synthesis route of the PAP molecule is based on an oxidation reaction of  $\epsilon$ -Phthalimidocaproic acid (PAC) by means of Caro’s acid ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) resulting from concentrated sulfuric acid and  $\text{H}_2\text{O}_2$  and proves to be ecologically problematic as the result of the harmful environmental discharge of tons of “dilute acid”. In order to complete the formulation of environmentally friendly chemical compounds, for instance the base compound  $\epsilon$ -Phthalimidocaproic acid (PAC) and by-products, such as *N*-phthaloylamino-caproic acid (PAAC), a viable concept was developed in the course of the first project of this dissertation in cooperation with the medium-sized company AtlantiChem GmbH. Initial studies focused mainly on the non-stoichiometric and thus volume-saving use of metal catalysts to achieve an efficient incorporation of active oxygen ( $\text{O}_\text{A}$ ) into the PAC molecule. The reactivity profile of the metal complexes proved to be incompatible in the targeted oxidation of carboxylic acids and was adapted to the established standard procedure throughout the whole project lifetime. It turned out that the PAC molecule has to be activated initially with the help of a sufficiently strong and hygroscopic acid to be finally converted into the desired PAP molecule after the model of an addition-elimination mechanism. Being based on solubility tests and multiple test reactions (NMR data), the development led away from the strongly hygroscopic 96% sulfuric acid to 85% phosphoric acid, over self-produced ~ 100% phosphoric acid and finally to the completely anhydrous polyphosphoric acid (10.0 eq) in combination with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6.0 eq) at mild reaction temperatures of 30–40 °C in dichloromethane, resulting in a max. product-to-educt ratio (PEV) of 100:0 and a max. product yield of 90%. Kinetic measurements with the different phosphoric acid variants outlined that the PEV is influenced

by the water content in the reaction solution (hygroscopy) and that the reaction rate is primarily affected by the  $pK_a$  value of the acid. Consequently, these intrinsic factors create a functional reaction system, solely as a balanced fusion. However, the synthesis concept is constrained by higher temperatures, in order to increase the rate, based on the onset of instability of the PAP molecule above 40 °C. Together with the yield optimization (> 90%) and the selection of more environmentally conscious solvents as replacement of dichloromethane, the previously mentioned observation forms another important aspect of investigation with regard to the continuation of this project.

The second topic of this work is dedicated to the epoxidation of olefins. This type of reaction is an important component in the industrial production of essential materials, which are either available as base and fine chemicals in various fields of application or are further processed as intermediates to these commercial final products. Iron-NHC complexes were established as catalysts due to the good availability and low toxicity of the transition metal, combined with a flexible modification of the complexes on an axial or equatorial level. On this basis, a Fe<sup>II</sup> (pre-)catalyst and its Fe<sup>III</sup> derivative, both highly active in epoxidation reactions, equipped with a tetradentate macrocyclic NHC ligand cCCCC and two acetonitrile ligands axially positioned at the Fe center were obtained on the one hand and a (pre-)catalyst, which is successful in olefin epoxidation and C–H activation, composed of a bis(pyridyl-NHC) ligand NCCN, and also two axial acetonitrile ligands at the metal center, was developed on the other hand.

Against this background and on the basis of the determined correlation, both between increased TOFs and low redox potentials (epoxidation), as well as increased TONs and higher redox potentials (C–H activation) of the reversible Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> redox couple by introduction of *tert*-butyl isocyanide ligands, two Fe<sup>II</sup> derivatives of the literature-known iron complex with a macrocyclic Fe-cCCCC basis were catalytically tested in the epoxidation of *cis*-cyclooctene (model substrate) with the oxidant hydrogen peroxide. The results were evaluated *via* the GC-FID analytical method and are introduced in the present work using plots about kinetic studies at different temperature profiles. Following the substitution pattern of the Fe-NCCN complex, the Fe<sup>II</sup> derivatives are catalyst systems with axial mono- and bis(*tert*-butyl isocyanide) ligands, coordinating to the metal center. Contrary to all predictions about measured redox potentials and the associated activity of the newly developed Fe<sup>II</sup> derivatives, whose values were expected to be intermediate between those of the Fe-cCCCC and Fe-NCCN complexes, significantly lower activities (TOF = 240–1,400 h<sup>-1</sup> at 20 °C) and selectivities were obtained despite the addition of an additive (Sc(OTf)<sub>3</sub>). In contrast, a high temperature tolerance, manifested by nearly constant TONs at different temperature levels became apparent in the course of the experiments and will be discussed more detailed in the chapter about TGA measurements. Based on these observations, a parallel could be drawn to an already existing and temperature stable Fe-complex with cCCCC basic framework and a characteristic broadening of the imidazole structure by introducing benzyl groups (benzimidazolylidene ligand), which reduce the electron density at the Fe-center, analogous to the *tert*-butyl isocyanide ligands with π-acceptor properties. Despite the similar electrochemical nature, the activity of the equatorially modified Fe-complex is much higher than that of the axially modified one. The influence of the modification site on the chemical behavior of catalysts and the identification of possible C–H oxidation products during the epoxidation of *cis*-cyclooctene and various other olefin substrates, represent the two keystones of this work and will be clearly explained in relationship to the activity, stability and selectivity of the newly tested (pre-)catalysts in view of future synthesis strategies.

# I. THEORETISCHER TEIL

## 1. Einleitung: Bleichmittel in der Waschindustrie

Die chemische Industrie stellt ein breites Spektrum an wertvollen Produkten von Kosmetika über Medikamente, Chemiefasern und Klebstoffe bis hin zu Düngemitteln bereit.<sup>[1]</sup> 30% der Erzeugnisse erreichen den Endverbraucher direkt, während 2/3 industriell in weiteren Prozessschritten verarbeitet werden. In Deutschland ist die Chemie einem der bedeutendsten Wirtschaftszweige zuzuordnen, wobei die deutsche chemisch-pharmazeutische Industrie rund 1/4 des Chemieumsatzes in der gesamten EU ausmacht. Die drei Kernbereiche werden hierbei von der Kunststoffverarbeitung, der Auto-, Verpackungs- und Bauindustrie gebildet. Demgegenüber gehören Wasch- und Körperpflegemittel mit einem nicht unerheblichen Produktionswertanteil von ca. 7.9% zu den wichtigen Produktionsgebieten der Chemie (Abb.1).<sup>[1]</sup>

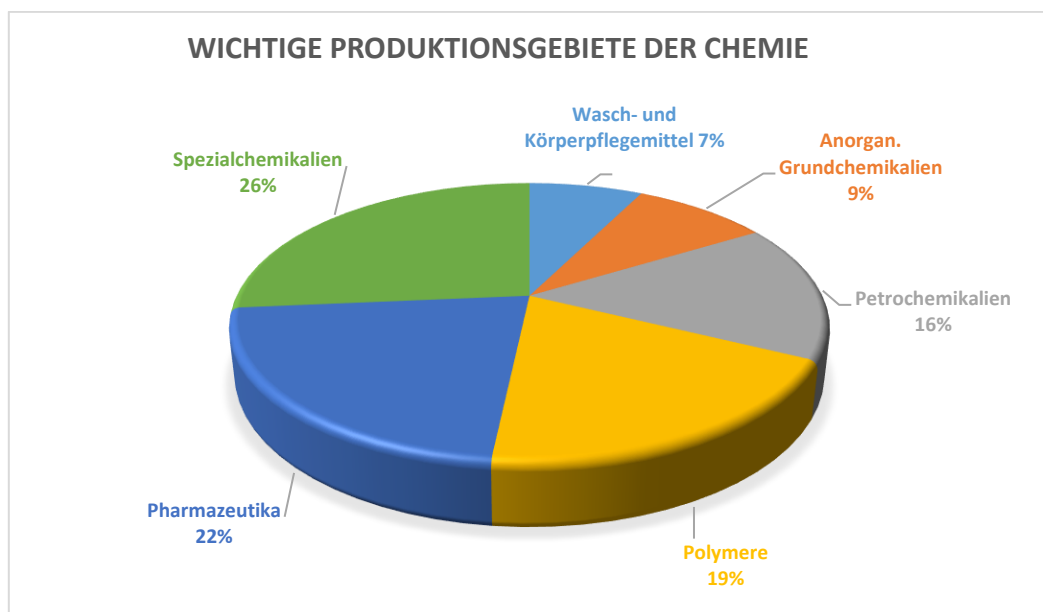


Abbildung 1: Wichtige Produktionsgebiete der Chemie in Deutschland - Anteile am Produktionswert in Prozent, 2019.<sup>[1]</sup>

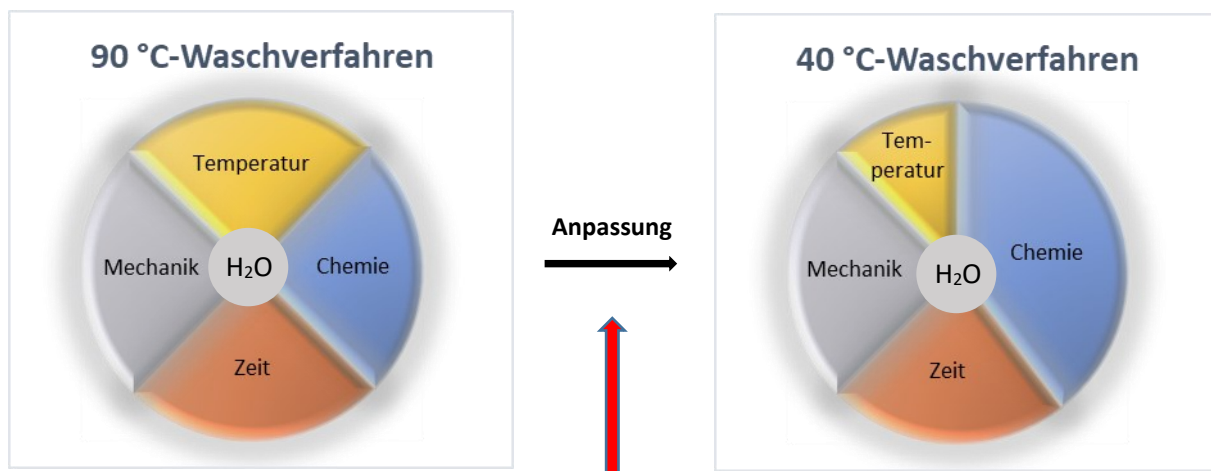
Der Einsatz von Waschmitteln war und bleibt stets ein wichtiger Bestandteil unseres alltäglichen Lebens und ist aufgrund wachsender gesellschaftlicher Standards einem stetig fortschreitenden Entwicklungsprozess unterlegen. Die Diversität bezüglich auserwählter Inhaltsstoffe und praktischer Designs<sup>[2]</sup> verdeutlicht die Vernetzung von technologischen, ökologischen, wirtschaftlichen und auch sozialkulturbeschichtlichen Faktoren, die die Evolution der Waschmittelindustrie antreiben.<sup>[3-5]</sup>

Eingebettet in den historischen Kontext, war neben dem Wasser als Hauptwaschquelle, bereits „Seife“, damals noch eine Mixtur aus Fetten und Holzasche, bei den Sumerern (2500 v. Chr.) bekannt,<sup>[6]</sup> deren Gebrauch sich weniger auf den Reinigungsvorgang bezog, sondern ähnlich wie bei anderen späteren Kulturen (Germanen und Römer) auf den Bereich der Kosmetik und Heilmittel beschränkte.<sup>[6]</sup> Basierend auf Unkenntnis, brachte das Zufallsprinzip gepaart mit den zur Verfügung gestellten Ressourcen, weitere Zusatzstoffe, wie Soda (natürliche Vorkommen), Sand, Tonerde, Seifenkraut, Honig, aber auch übelriechende natürliche Substanzen, wie gegorener Urin und tierische Exkreme im Laufe der Zeit hervor. Ab dem 4. Jahrhundert setzte sich die Seife, oft in Form von Kern- oder Schmierseifen als vollwertiges Waschmittel durch und wurde von sogenannten Seifensiedern ausschließlich aus Pflanzensaft, Fetten und Ölen auf sowohl pflanzlicher (Olivenöl), als auch tierischer Basis (Ziegen- und Rindertalg, Schaf- und Schweinefett, Fischöl) im südeuropäischen Raum hergestellt.<sup>[6, 7]</sup> Das Konzept der Seifenproduktion fand somit auch Anklang bei den Ägyptern und Griechen und wurde daraufhin von den Arabern (7. Jh.) hinsichtlich des Reinigungsgrades optimiert, indem die Basizität der Pflanzen- bzw. Holzasche mit Hilfe von Ätzkalk (Calciumoxid) gesteigert wurde. Ausgehend von dem arabisch besetzten Spaniens, blühte der südeuropäische Raum im Bereich der Seifenherstellung, welche sich zunehmend auch auf andere Länder bis ins 16. Jahrhundert hinein durch den Export verlagerte, auf. Die aufsteigende Rohstoffknappheit in Bezug auf Holzasche, deren Hauptbestandteile, Soda (Natriumcarbonat) und Pottasche (Kaliumcarbonat) sind, führte zu einer alternativen Herstellungsmethode nach *Leblanc* (1789),<sup>[8]</sup> welche Soda aus Glaubersalz (Natriumsulfat) entstehen lässt. Infolge des hohen Energieaufwandes und ätzend wirkender Nebenprodukte, wie Chlorwasserstoff (HCl) und Calciumsulfid (CaS), wurde der Vorgang durch den *Solvay* Prozess 1861 ersetzt. Dabei entstehen Soda und Kaliumcarbonat aus leicht zugänglichen Rohstoffen, wie Kochsalz (NaCl) und Kalk (CaCO<sub>3</sub>), unterstützt durch die Zugabe von Ammoniak.<sup>[9]</sup> Somit konnte die Ressourcenknappheit der Holzasche als limitierender Faktor zu den sonst kostengünstigen Ölen und Fetten aus internationalen Handelsabkommen aufgehoben und die industrielle Seifenproduktion zwischen 1750 und 1900 angekurbelt werden.<sup>[6, 7]</sup>




Mit Beginn der Hochindustrialisierung ab 1871 und dem damit einhergehenden wirtschaftlichen Aufschwungs in Deutschland, trat die großtechnische Seifenfabrikation ein. Damit verbunden, wurde in Deutschland ein Waschmittel auf Seifenbasis bestehend aus Soda und Natriumsilicat in einem 4:1 Pulvergemisch, auch als „Henkel's Bleichsoda“ bezeichnet, 1878 in den Handel genommen.<sup>[2, 6]</sup> Die Eigenschaften des Produkts erwirkten, dass die Wäsche durch Wasserenthärtung „weicher“ gemacht und darin enthaltene Eisen- und Mangansalze gebunden wurden, um Verfärbungen heller Kleidung zu vermeiden.<sup>[6, 10]</sup> 1907 wurde schließlich das Vollwaschmittel unter dem Namen Persil® auf den Markt eingeführt und besaß zusätzlich zum Pulvergemisch, die Komponente Perborat, die zusammen mit der anderen Hauptkomponente Silikat den Handelsnamen kreierte.<sup>[6, 10]</sup> Die neue Marktidee revolutio-

nierte mit dem im Waschmittel enthaltenen Peroxid – Peroxoborat, die alltägliche Hausarbeit hinsichtlich des bisher recht aufwendigen und wetterabhängigen Bleichvorgangs, der sogenannten „Rasenbleiche“.<sup>[6, 10]</sup> Etwa 25 Jahre später wurde das erste Feinwaschmittel namens Fewa® entworfen und ebenfalls auf den Markt eingeführt, welches sich durch den Ersatz klassischer Seife durch moderne Tenside auf Erdölbasis, wie Fettalkoholsulfate (FAS) auszeichnete. Seit dem Ende der 50er wurde die Seife durch diese neue Form der Tenside fast vollständig abgelöst.<sup>[6, 10]</sup>

Ausgehend von den historischen Grundpfeilern des Haushaltswaschmittels zeichnet sich ein klarer Trend ab und verdeutlicht, dass sich die Prioritäten im Bereich des „Wäschewaschens“ sukzessive verschoben haben. Dafür muss erst klar werden, welche Faktoren ineinander verwoben sind und wie diese sich gegenseitig beeinflussen. Diese Abhängigkeit wird anhand des Waschkreis nach Sinner<sup>[6, 11]</sup> (Tensidchemiker bei Henkel) in *Abbildung 2* verdeutlicht.



### Anforderungen

Schmutzentfernung & Reinheit	Bleiche & Hygiene	Umwelt & Nachhaltigkeit
<ul style="list-style-type: none"> <li>Einfache Anwendbarkeit (Angebotsformen)</li> <li>Niedrige Waschtemperatur</li> <li>Keine Vorbehandlung</li> <li>Hohe Produktstabilität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Entfernung von Bakterien und Keimen</li> <li>Frischer Geruch/Duft</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geringer Wasser- und Energieverbrauch → Energieeffizienz</li> <li>Geringe Umweltbelastung</li> <li>Preiswertes Produkt + reduzierte Dosierung</li> </ul>
		

*Abbildung 2:* Veranschaulichung des Einflusses von Außenfaktoren auf die Entwicklung von Haushaltswaschmitteln anhand des Waschkreis nach Sinner.<sup>[6, 7, 11]</sup>

Dazu zählen primär Wasser, Temperatur, Textilien (Chemie), Wäscheschmutz (Chemie), Waschmittel (Chemie), Waschgeräte (Mechanik) und der Zeitfaktor, welche in ihrer Gewichtung immer wieder neu angeordnet werden müssen, um sich unter dem Druck der sich ständig ändernden Außenfaktoren, wie z.B. anwachsendes Nachhaltigkeitsdenken zusammen mit energieeffizienter Gestaltung, der expandierenden Technologiebranche und zunehmenden humanitären Bedürfnissen flexibel arrangieren zu können. Während zu Beginn der Entwicklung, die Schmutzentfernung im Vordergrund stand, so nahmen Anhaltspunkte, wie der einwandfreie hygienische Zustand der Wäsche und die Erhaltung des Gebrauchswertes allmählich eine immer größer werdende Rolle in der Gesellschaft ein.<sup>[6]</sup>

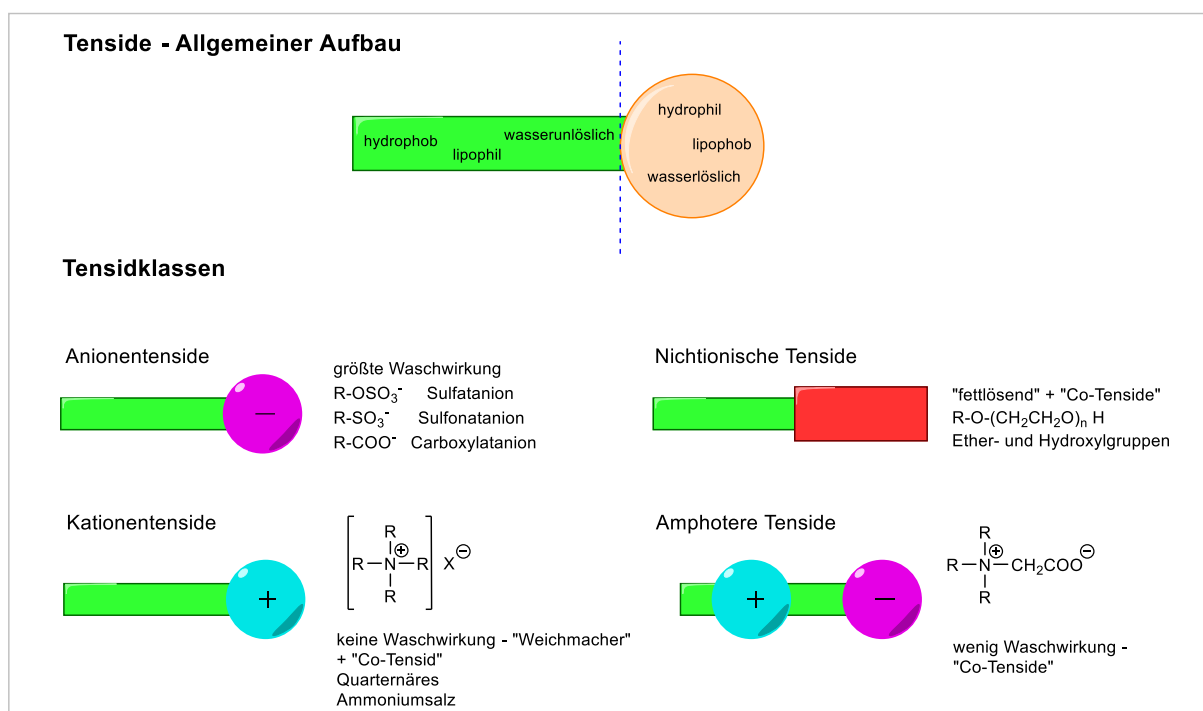
## 1.1 Waschmittel und Inhaltsstoffe

Bis zum Ende der 50er Jahre bauten praktisch alle Waschmittel auf Seife als Kernkomponente auf. Jährlich werden global knapp 9 Mio. Tonnen an Seife als das meist hergestellte Tensid hergestellt und zeigt somit seine fortwährende zentrale Rolle nicht nur in der Reinigungs- und Kosmetikbranche, sondern ebenfalls im pharmazeutischen Bereich, wie auch in der Nahrungsmittel- und Papierindustrie.<sup>[7]</sup>  
<sup>[12]</sup> Die Seife stellt somit das älteste Waschmittel, dessen Reinigungsfunktion auf chemisch-physikalischen Vorgängen beruht, dar.<sup>[6, 7, 13]</sup>

Zunächst ist die Zusammensetzung der klassischen Seife relevant, um den Reinigungsprozess der Wäsche näher zu erläutern. Primär geht es um die Entfernung von diversen Schmutzpartikeln, die sich in wasserlösliche (Zucker, anorganische Salze, Eiweißstoffe etc.) und wasserunlösliche Bestandteile (Fett, Ruß etc.) aufspalten. Dies gelingt chemisch ausschließlich der Stoffklasse der Tenside (lat.: tensio = Spannung), die beide Polaritätscharakteristika, also Hydrophilie und Hydrophobie in einem Molekül vereinen.<sup>[13]</sup> Dementsprechend werden Tenside auch als amphiphile Teilchen bezeichnet. Ihre geringere Dichte bewirkt, dass diese sich an der Wasseroberfläche in einer monomolekularen Schicht anordnen, sodass ihre hydrophilen Kopfgruppen im wässrigen Medium verweilen und der hydrophobe Part sich in Richtung des anderen Grenzmediums (Luft) ausrichtet. Die hohe Oberflächenspannung des Wassers, ausgelöst durch starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen wird mittels dieser grenzflächenaktiven Substanzen herabgesetzt.<sup>[12]</sup> Wird die Tensidkonzentration erhöht, bilden sich Mizellen in Form von höheren, stäbchenförmigen Aggregaten, deren polare Gruppen eine Kugelschale formen, während die unpolaren Reste den Innenraum ausfüllen. Hydrophobe Flecken können über diesen Weg vom unpolaren Teil der Mizelle umschlossen und dank der äußeren hydrophilen Kopfgruppen mit dem Wasser aus dem Textilgewebe herausgelöst werden.<sup>[8, 14]</sup>



Näher betrachtet sind Seifen in Wasser lösliche Alkalisalze mittlerer bis langkettiger Fett- bzw. Monocarbonsäuren und werden großtechnisch, angelehnt an erste Waschmittelrezepturen aus der Verseifung von Fetten und Ölen mit Natrium- oder Kaliumhaltigen Verbindungen, entweder über das Laugen- oder das Carbonatverfahren gewonnen.<sup>[15]</sup> Die von der Konsistenz härteren Na-Salze werden als Kernseife und die weicheren K-Salze bevorzugt als Schmierseife verwendet. In wässrigem Milieu liegen neben der unpolaren Kohlenwasserstoffkette, die negativ geladenen Fettsäureanionen der Alkalisalze als hydrophiler Molekülteil frei, sodass die klassische Seife in die Kategorie der Anionischen Tenside eingeordnet wird.<sup>[7, 13, 16]</sup> In *Abbildung 3* wird das Kopf-Schwanz-Modell zusammen mit weiteren Tensidklassen (kationisch, nichtionisch und amphoter), die oft als Hilfskomponenten in Kombination mit waschstarke anionischen Tensiden in Waschmitteln fungieren, verbildlicht.<sup>[6, 8]</sup>



*Abbildung 3:* Veranschaulichung von insgesamt vier Tensidklassen: Anionentenside, Kationentenside, Nichtionische Tenside und Amphotere Tenside.<sup>[2, 3, 6-8]</sup>

Moderne Tenside aus fossilen (Erdöl, Erdgas und Kohle)<sup>[8]</sup> oder nachwachsenden (Palmkern-, Kokosöl)<sup>[17]</sup> Rohstoffen erwiesen sich im Vergleich zur Seife, die bei einer hohen Wasserhärte schwer lösliche Kalkseifen mit überschüssigen  $Mg^{2+}$ - und  $Ca^{2+}$ -Ionen bildet, als bessere Alternative, um Rückstände an Textilien und in Waschmaschinen zu verhindern.<sup>[7]</sup> Dies blieb aber lediglich den Industrieländern vorbehalten. 1932 wurden mit dem Feinwaschmittel Fewa<sup>®</sup> auch die enthaltenen pH-neutralen Fettalkoholsulfate (FAS), die gegenüber Feinwäsche, wie Wolle oder Seide tolerant sind, bekannt. Weitere anionische Tenside, wie die Tetrapropylenbenzolsulfonate (TPS) setzten sich aufgrund unzulänglicher biologischer Abbaubarkeit nur begrenzt durch und wurden 1964 von den vielseitig einsetzbar

und ökologisch verträglicheren linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS) ersetzt.<sup>[6, 8]</sup> Die optimale Waschqualität wird im Grunde bei hohen pH-Werten um 10–11, d.h. ausschließlich unter stark alkalischen Bedingungen gewährleistet. Je höher die OH<sup>-</sup>-Konzentration ist, desto effektiver ist auch die Schmutzablösung von der jeweiligen Textilie, da die OH<sup>-</sup>-Teilchen auf der Oberfläche der Schmutzpartikel und Fasern durch Adsorption haften bleiben und folglich eine gegenseitige leichte Abstoßung erfahren.<sup>[6, 7]</sup>

Zusätzlich zu der reinigenden Basiskomponente eines Waschmittels kommen weitere Inhaltsstoffe hinzu, die den Waschprozess unkomplizierter und angenehmer gestalten sollen. Wie schon mit dem Prinzip nach *Sinner* eingeleitet, variierte die Waschmittelzusammensetzung, ausgelöst durch äußere Einflüsse stark und hat sich nun seit ca. 2015 weitestgehend stabilisiert.<sup>[6, 7]</sup> Da die Konditionen und damit zusammenhängenden Bedürfnisse in verschiedenen Teilen der Erde stark auseinandergehen, machen sich auch hier Unterschiede in der historischen Entwicklung des Waschmittels bemerkbar. Primär müssen Industrieländer und Entwicklungsländer in Anbetracht der einzelnen Faktoren individuell betrachtet werden. Dabei entscheiden in erster Linie die gegebene Wassertemperatur, die Wasserhärte und die Funktion elektrischer Waschmaschinen, welche Inhaltsstoffe überhaupt benötigt werden oder nicht.<sup>[3]</sup> Gleichzeitig soll der Umwelteintrag stets klein gehalten und möglichst viel Energie eingespart werden. Dies betraf in der Vergangenheit nicht nur die modernen Tenside, sondern auch Polyphosphate<sup>[18]</sup> als Komplexbildner/Wasserenthärter, welche für die vermehrte Schaumbildung in Oberflächengewässern verantwortlich waren. Die Problemlösung bestand darin, Zeolith A als Ersatzinhaltsstoff 1974<sup>[6]</sup> zu patentieren. Genauso stellt sich die Frage, wie Wasserhärte, Dosierung, Erscheinungsbild (Pulver/Feststoff, Flüssigkeit), Empfindlichkeit und Farbigkeit der Wäsche miteinander vernetzt sein müssen, damit die Waschleistung auf einem vergleichbaren Niveau bleibt und gleichzeitig der Kostenrahmen nicht gesprengt wird. All dies sind bedeutende Punkte für das Heranreifen eines marktfähigen Waschmittelproduktes. *Tabelle 1* zeigt eine zeitliche Übersicht von Waschmittelinhaltsstoffen bezogen auf ihre Massenanteile in %.<sup>[7]</sup>

Ein weiterer bedeutsamer historischer Einschnitt ist die Entwicklung und Optimierung von Bleichmitteln (*Tabelle 1*), die *in puncto* Hygiene und Bleiche von Textilien eine durchaus wichtige Rolle als Waschmittelinhaltsstoffe spielen und in den nächsten Kapiteln im Detail vorgestellt werden.

Tabelle 1: Inhaltsstoffe nach Massenanteilen (%) von 1907–2015 (Kurzfassung). Restliche Massenanteile bezogen auf H<sub>2</sub>O.<sup>[7]</sup>

Inhaltsstoffe (Massenanteile in %)	1907	1925	1953	1959	1964	1987	2004	2015
<b>Tenside</b> <sup>[19]</sup>								
Seife Ersatz der klassischen Seife	32	44	44	–	3.5	1.5	1	1
Tetrapropylbenzolsulfonat - TPS <sup>[20, 21]</sup>	–	–	–	13	–	–	–	–
Lineares Alkylbenzolsulfonat -LAS <sup>[20, 21]</sup>	–	–	–	–	14	7	12	13
Fettalkoholsulfat - FAS <sup>[20, 21]</sup>	–	–	–	–	–	–	–	–
Nichtionische Tenside <sup>[22-24]</sup>	–	–	–	–	2.5	5	3	3
<b>Wasserenthärter</b> <sup>[25, 26]</sup>								
Natriumdiphosphat	–	–	10	23	–	–	–	–
Pentanatriumtriphosphat	–	–	10	23	–	–	–	–
Zeolith A Ökologischer Aspekt	–	–	–	–	–	25	22	1
Natriumsilicat	3	3	7	4.5	4	3.5	1	7
Polycarboxylate	–	–	–	–	–	4	3	3
<b>Bleichmittel</b> <sup>[26, 27]</sup>								
Natriumperborat	9	9	6	7	16	20	–	–
Natriumpercarbonat	–	–	–	–	–	–	14	13
Tetraacetylenylendiamin - TAED (Bleichaktivator)	–	–	–	–	–	2	2.5	4
Bleichkatalysator	–	–	–	–	–	–	–	+
<b>Enzyme</b> <sup>[26]</sup>	–	–	–	–	–	+	+	+
<b>Sonstige Inhaltsstoffe</b>								
Phosphonate	–	–	–	–	–	0.2	0.5	1
Vergrauungsinhibitoren	–	–	–	1.5	1.5	1.0	0.5	3
Soil-Release-Polymere	–	–	–	–	–	–	+	+
Optische Aufheller	–	–	+	+	+	+	+	+
Schauminhibitoren	–	–	–	–	–	+	+	+
Magnesiumsilicat (Stabilisatoren)	–	–	2.5	2.5	2.0	–	–	–
Duftstoffe <sup>[27]</sup>	–	–	–	–	+	+	+	+
Natriumsulfat (Füllstoffe)	–	–	3.5	38	4.5	4.5	6	25

## 1.2 Bleichmittel – Mechanistischer Hintergrund

Die Verwendung von Bleichmitteln gewann im Vergleich zu Waschmitteln erst im 18. Jh. an wachsender Bedeutung und begann sich mit der Herstellung von Chlorwasser und Chlorverbindungen im Textil- und Papiergewerbe, bis hin zur Erstellung eines Antiseptikums zur Eindämmung von Infektionskrankheiten, zu entfalten.<sup>[28]</sup> Diese Entwicklung zeigt auf, dass Bleichmittel nicht nur Farbflecke und Vergilbungen beseitigen können, sondern auch darüber hinaus desinfizierende Eigenschaften besitzen.<sup>[29, 30]</sup> Zwar fanden Bleichmittel schon im Altertum in Form von Schwefelverbindungen Einsatz, jedoch wiesen diese sogleich wirkungstechnische Grenzen auf.<sup>[31]</sup> Ähnlich verhielt es sich mit der natürlichen „Rasenbleiche“, die bis ins 20. Jh. für Textilien angewandt wurde, aber wegen des zu großen Zeitaufwands und der Wetterabhängigkeit letztendlich mit der Entwicklung der Bleichmittel nachließ. Diese beruht auf dem Vorgang der Foto-Bleiche bzw. -Katalyse, wobei aktivierter Sauerstoff (Singulett-Sauerstoff  $^1\text{O}_2$ ) als Oxidationsmittel durch Sonneneinstrahlung und dem Chlorophyll der Pflanzen generiert wird. Kombiniert mit Wasser geht Wasserstoffperoxid schließlich als eigentliche Bleichkomponente hervor.<sup>[6, 7]</sup>

Unter den ersten Bleichmitteln des 18. Jh. war das *l'Acide Muriatique Oxygéné*, welches nach dem Mediziner und Chemiker *Berthollet*, oxidierte Salzsäure (HOCl) beinhaltete, resultierend aus einem Gemisch aus Salzsäure und einer sauerstoffreichen Verbindung, besonders in der Produktion von edlem und dekorativem Gewebe in französischen Tapiserie-Manufakturen bekannt.<sup>[28, 32]</sup> Nachdem Chlor als Element, 1774<sup>[31]</sup> entdeckt wurde und damit das Wissen darüber weiter ausgebaut werden konnte, offenbarte sich nach *Scheele* diese chemische Reaktion aufgrund des entweichenden Chlorgases (hypochlorige Säure zusammen mit überschüssiger Salzsäure) als wenig sinnvoll und wurde durch die Produktion einer stabileren und weniger gesundheitsschädlichen Kaliumhypochlorit (KOCl) – Lösung aus hypochloriger Säure und Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) abgelöst.<sup>[28, 33]</sup> Dieser Schritt ebnete den Weg für die Erzeugung eines flüssigen Bleichmittels, das sogenannte *Eau de Javel*, (benannt nach dem Ort Javel nahe Paris) welches zu der Zeit eine bedeutende Stellung in der florierenden Textilindustrie einnahm und sich bis in die heutige Zeit als Markenname durchgesetzt hat.<sup>[28, 34]</sup> Ende des 18. Jh. wurde das Bleichpulver „oxygenated muriates of calcareous earths“ nach *Tennant* basierend auf Löschkalk ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und der damit möglichen Kombination „oxygenierter Salzsäure“ mit ihren Alkalisalzen patentiert.<sup>[35]</sup> Daraufhin wurde von Apothekern die Herstellung von „oxidiert salzsaurem Kali/Natrium“ auf der Basis von Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oder Ätzlauge (NaOH) angeraten und darüber hinaus die Termini, wie „Gas oxymuriaticum“ und „oxidiert salzsaure Kalk“ schließlich im Laufe des 19. Jh. auf „Chlor“ und „Chlorkalk“ abgeändert.<sup>[36]</sup> In Bezug auf die desinfizierende Wirksamkeit der Chlorbleiche wurde nach Überlegungen eines Arztes namens *Ignaz Philipp Semmelweis* im Jahre 1847, das damals geläufige Kindbett-

und Puerperalfieber<sup>[28, 37]</sup> durch die Übertragung von Krankheitserregern an nicht gereinigten Handflächen ausgelöst, sodass vor jeder ärztlichen Behandlung das sogenannte *Chlorina liquida* in Einsatz kam, bis sich das deutlich kostengünstigere Chlorkalk in Lösung als effizientes, keimtötendes Mittel als Grundbaustein für den Durchbruch chlorhaltiger Desinfektionsmittel erwies.<sup>[28]</sup>

Da Chlorkalk eine gewisse Luft- und Wasserempfindlichkeit aufweist, kann sich die Chemikalie bei längerer Lagerung an Luft oder auch Luftausschluss in Kombination mit Licht- und Wärmeeinfluss schlagartig zersetzen.<sup>[31]</sup> Dagegen entfaltet diese aber ihre Wirksamkeit bei niedrigen Temperaturen (15–20 °C) und wird daher bevorzugt in Ländern mit niedrigen Waschttemperaturen, vor allem in Japan und in Nord- und Südamerika genutzt.<sup>[6, 7]</sup> Demgegenüber steht die Sauerstoffbleiche, die sich vermehrt im europäischen Raum etabliert hat und auf einem Mehrkomponentensystem aus Bleichmittel, Bleichaktivator und Stabilisator beruht. International gesehen haben sich somit die Chlorbleiche mit Natriumhypochlorit und die Sauerstoffbleiche mit Salzen auf Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Basis, wie Natriumperborat oder Natriumpercarbonat auf dem Markt etablieren können (*Abb.4*).<sup>[6, 7]</sup> Nach der Entdeckung des Wasserstoffperoxids 1818 durch *Thénard*<sup>[3, 31]</sup> und die sich später anschließende ansteigende Produktion der entsprechenden Persalze, waren flüssige Formulierungen mit reinem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur noch bedingt vorzufinden, d.h. sie sind nun vielmehr als Additiv oder Fleckenentferner erhältlich, um dessen Zerfall unter stark alkalischen Bedingungen und dessen Unvereinbarkeit mit weiteren Inhaltsstoffen, wie z.B. Enzymen während des Waschprozesses zu vermeiden.<sup>[3]</sup> Verglichen mit der Sauerstoffbleiche verhält sich die Chlorbleiche deutlich aggressiver gegenüber Fasern und Färbungen, sodass diese neben ihrer ohnehin schwierigen Lagerstabilität, zusätzlich irreversible Textilschäden verursachen kann.<sup>[38]</sup>

Die Intention der Textilbleiche liegt darin, hartnäckige Verschmutzungen – sei es technische oder natürliche Farbstoffe – *via* chemisch-physikalischer Vorgänge aus den Fasern optisch zu entfernen (*Abb.4*). Es wird dabei zwischen einem oxidativen und reduktiven chemischen Prozess unterschieden. Erfahrungsgemäß weist die reduktive Bleiche mit Schwefelverbindungen eine stets geringe Effizienz auf, da eine oxidative Rückreaktion mit Luftsauerstoff potenziell auftreten und somit das gewünschte Ergebnis rückgängig machen kann.<sup>[3, 39]</sup> Darum wird der Fokus auf den Vorgang der geläufigen Sauerstoffbleiche gelegt und dieser ausführlich diskutiert. Der Bleichprozess unterliegt dabei einer oxidativen Spaltung spezieller Molekülbereiche der unerwünschten Farbstoffe, die ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen. Sie können dadurch unwirksam gemacht werden können, indem sie ihre farbtragenden Eigenschaften durch die Störung des lichtabsorbierenden Molekülteils (Chromophor) verlieren.<sup>[40]</sup> Diese Störung äußert sich in einer Spaltung und anschließenden Hydroxylierung der jeweiligen konjugierten Doppelbindungen.<sup>[7, 41]</sup> In *Abbildung 4* ist eine Übersicht ausgewählter natürlicher Farbstoffe und deren Struktur visualisiert.<sup>[6, 7, 42-45]</sup>

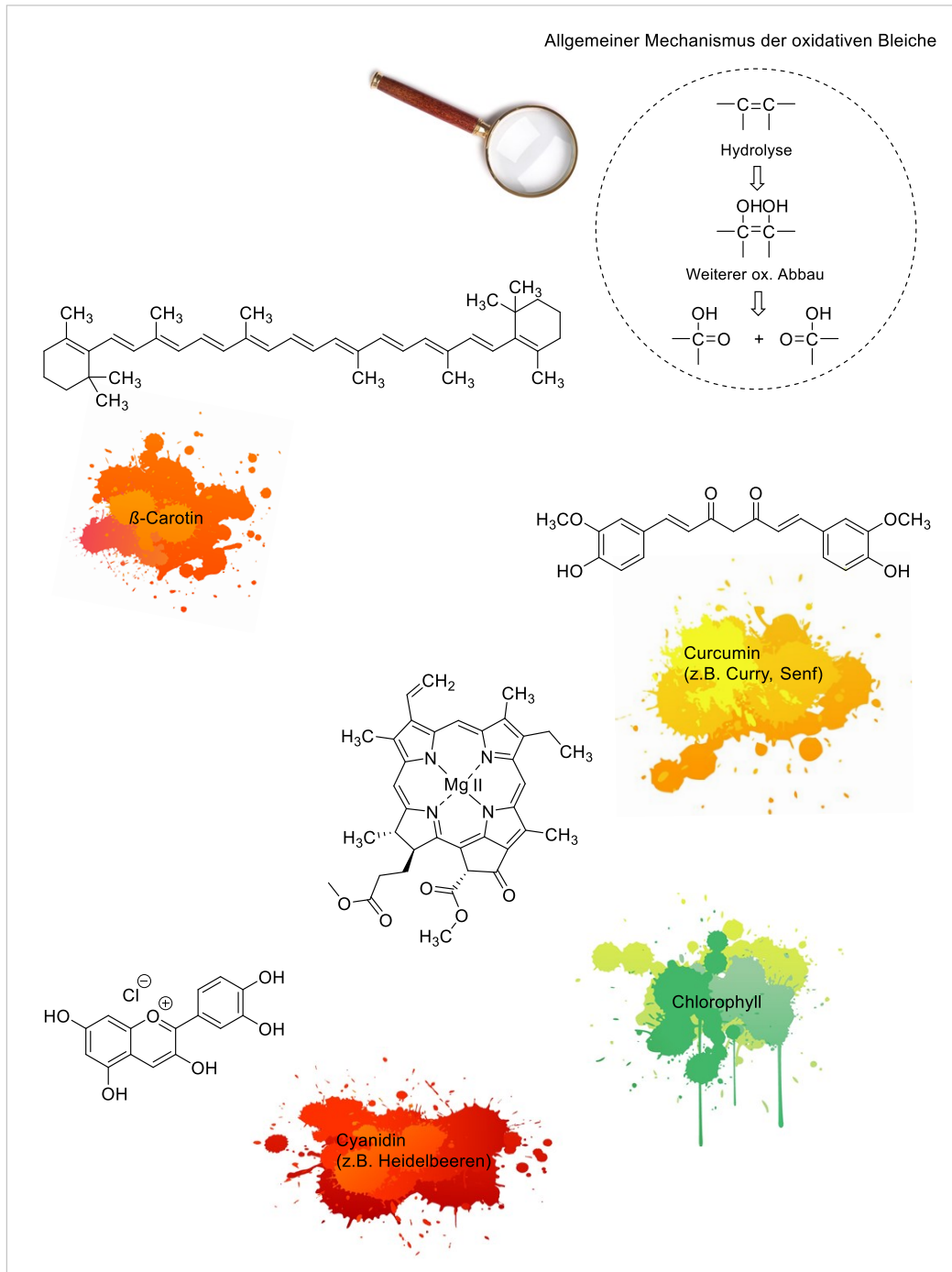


Abbildung 4: Übersicht verschiedener natürlicher Farbstoffe: β-Carotin<sup>[43]</sup>, Curcumin<sup>[42]</sup>, Chlorophyll<sup>[44]</sup>, Cyanidin<sup>[45]</sup> und der allgemeine Mechanismus der oxidativen Bleiche.<sup>[6, 7, 40-45]</sup>

### 1.2.1 Peroxid-Bleiche – Bleichmittel auf Sauerstoffbasis

Der Bleicheffekt wird insgesamt von der chemischen Zusammensetzung des Bleichmittels, seiner Konzentration, Verweilzeit und seiner Wirksamkeit in bestimmten Waschtemperaturbereichen und dem Verschmutzungsgrad der Textilien bestimmt.<sup>[46]</sup> In der europaweit eingesetzten Peroxid-Bleiche gingen zwei feste Persalze des Wasserstoffperoxids hervor, das Natriumperborat ( $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_4\text{O}_8/\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_4\text{O}_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), das 1907 im ersten Vollwaschmittel Persil® Verwendung fand und das Natriumpercarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ) als heutzutage maßgeblicher Bestandteil in Waschmittelanwendungen.<sup>[3]</sup> Die damalige Verwendung von Natriumperborat im ersten Vollwaschmittel beruhte auf seiner guten Stabilität, Löslichkeit und Rentabilität und wurde aber nach Maßstäben der europäischen Chemikaliengesetzgebung (REACH) als „reproduktionstoxisch, Kategorie 2“ klassifiziert, sodass dessen Applikation in Wasch- und Reinigungsmitteln seit 2004 eingestellt wurde.<sup>[7]</sup>

Der Mechanismus der Peroxid-Bleiche stützt sich bis heute lediglich auf Annahmen<sup>[47-52]</sup>. Er wird durch den Zerfall der Anlagerungsverbindung Natriumpercarbonat zu Wasserstoffperoxid im wässrigen, alkalischen Medium eingeleitet. Die aktive Sauerstoffspezies, auch als Peroxidradikalanion oder kurz „Superoxid“ bezeichnet, geht aus Folgereaktionen des vom Persalz (Natriumpercarbonat) stammenden Wasserstoffperoxids hervor und greift das konjugierte Doppelbindungssystem der entsprechenden Farbstoffe in einer Oxidationsreaktion an. Als Folge entstehen Hydroxidverbindungen und weitere mögliche Oxidationsprodukte. In *Abbildung 5* wird ein potenzieller Mechanismus nach *Thompson et al.*<sup>[7, 47, 49]</sup> vorgestellt.

Es ist zu berücksichtigen, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  seine Wirksamkeit erst ab Waschtemperaturen von 60 °C erreicht und daher die Persalze an ihre Grenzen in Bezug auf Energieeinsparung stoßen. Das Natriumpercarbonat stellt ein ausgeklügeltes 3-in-1 Bleichmittel dar, da sich neben dem Bleicheffekt, ein hoher pH-Wert (10–11) und Wasser enthärtende Eigenschaften durch die Bildung von Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), resultierend aus einer guten Wasserlöslichkeit von Natriumpercarbonat, ergeben.<sup>[7]</sup> Natriumpercarbonat wird vorzugsweise in Granulat-Form, welches z.B. mit einer Stabilisatorschicht aus Silicaten überzogen ist, verpackt und senkt damit das Gefahrenpotenzial Peroxid haltiger Verbindungen. Reines  $\text{H}_2\text{O}_2$  hat einen Aktiv-Sauerstoff-Anteil von 47% und kommt aus diesem Grund in Waschmittelzusammensetzungen indirekt in Anlagerungsverbindungen vor. Ein Richtwert zur Ermittlung des Aktiv-Sauerstoff Anteils (%) in Peroxid haltigen Substanzen kann über das Verhältnis der atomaren Masse des Aktivsauerstoffs, abhängig von der Anzahl an (–O–O–)-Verlinkungen, zur molekularen Masse der Gesamtverbindung spezifisch errechnet werden<sup>[53, 54]</sup>:

$$\text{Aktivsauerstoff \%} = \frac{100 \times \text{Anz. der Atome des Aktivsauerstoffs} \times 16}{\text{Molekulare Masse der Verbindung}} \quad (1)$$

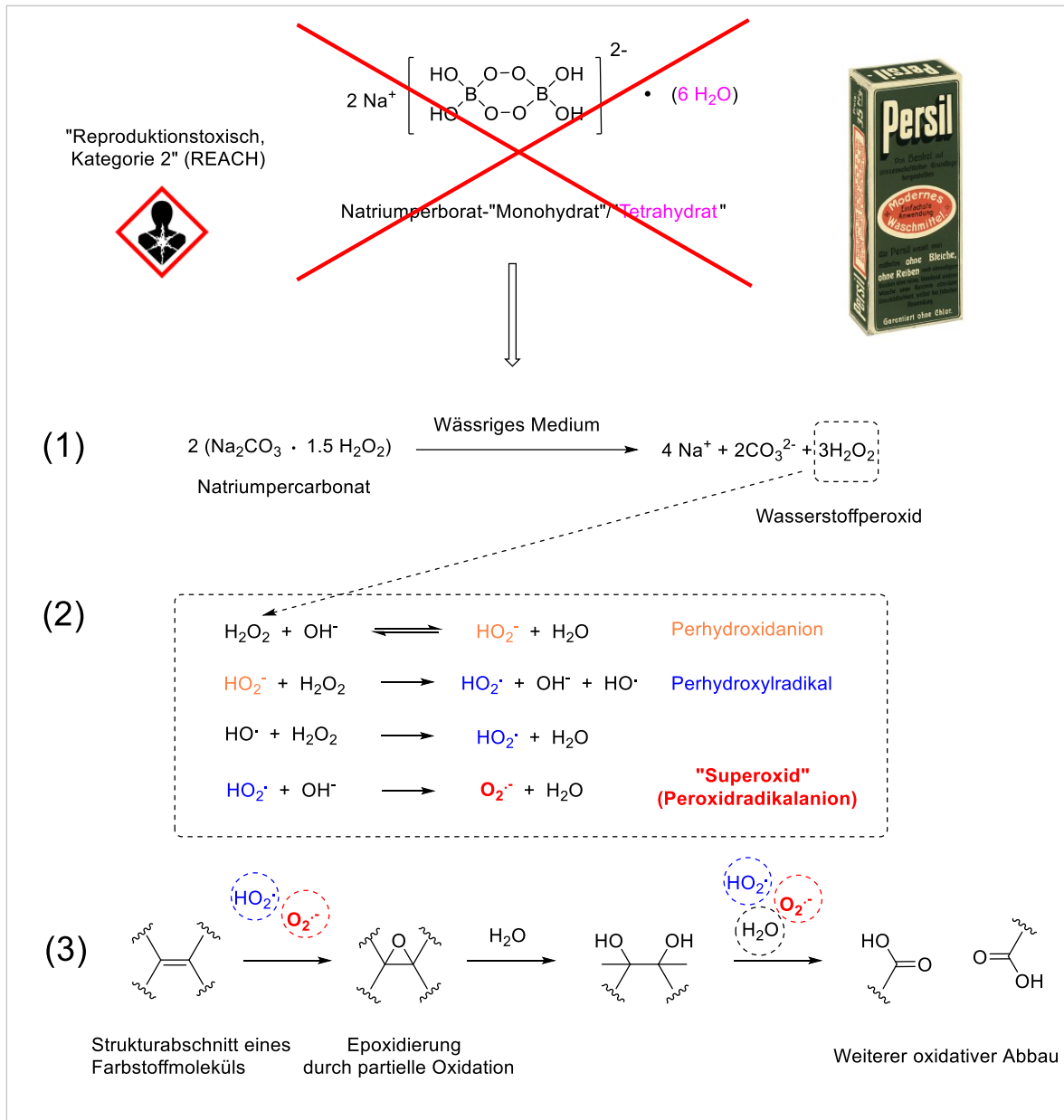


Abbildung 5: Detaillierter postulierter Mechanismus der oxidativen Bleiche auf Sauerstoffbasis nach *Thompson et al.* (1) Hydrolyse von Natriumpercarbonat. (2) Reaktionsverhalten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im alkalischen Medium. (3) Oxidative Zerstörung der Farbstoffe durch einen gezielten Angriff am Doppelbindungssystem des Chromophors.<sup>[3, 7, 46–52]</sup>

### 1.2.2 Bleichaktivatoren

Angesichts der signifikanten Temperaturabhängigkeit von Wasserstoffperoxid und der damit verknüpften Reaktionskinetik (*Arrhenius*)<sup>[55, 56]</sup> existieren sogenannte Bleichmittelaktivatoren, die die Wirksamkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter moderaten Waschbedingungen (40–60 °C) steigern können und zugleich gute Bleichresultate ermöglichen.<sup>[7, 54]</sup> Diese Aktivatoren bestehen insgesamt aus zwei Bausteinen, einem Peroxycarbonsäure-Vorläufer und einer Abgangsgruppe. Durch gezielte Modifikationen dieser können



die Eigenschaften der Bleichmittelaktivatoren den wachsenden Anforderungen nach beliebig ausgetauscht und optimiert werden. Das Vorläufer-Molekül bestimmt sowohl das Oxidationspotenzial hinsichtlich Aktivität und Selektivität, als auch das Zusammenspiel hydrophiler und hydrophober Molekülanteile der während des Perhydrolyse-Prozesses freigesetzten Peroxocarbonsäure.<sup>[54, 57]</sup> Das Löslichkeitsverhalten, die Perhydrolyse-Rate und Lagerstabilität wird indes über die Abgangsgruppe gesteuert.<sup>[54, 57]</sup> Die Idee, Peroxocarbonsäuren einzusetzen, stammt ursprünglich aus zwei Patenten über Lebensmittelbleiche in den 1920er, die Fettsäure-Peroxiden eine vertretbare Bleichwirkung zuschreiben.<sup>[54]</sup> Vor allem höhere Fettsäuren erwiesen sich als hervorragende Bleichmittel und wurden damit als Inhaltsstoffe einer altbewährten Methode innerhalb der Seifenproduktion neu aufgegriffen.<sup>[58, 59]</sup> Dieses Konzept führte zu unterschiedlichen Aktivator-Designs, welche kommerziell relevante Verbindungen, wie TAED (Tetraacetythylenediamin),<sup>[54, 60]</sup> NOBS (Natrium-4-(nonanoyloxy)-benzolsulfonat)<sup>[54, 61]</sup> und sein höheres Homolog LOBS (Natrium-4-(lauroyloxy)-benzolsulfonat)<sup>[54, 57]</sup> und DOBA (Decanoyloxybenzoesäure)<sup>[54, 62]</sup> graduell hervorgebracht haben, auf denen weitere neue strukturelle Designs aufgebaut werden (Abb.6).

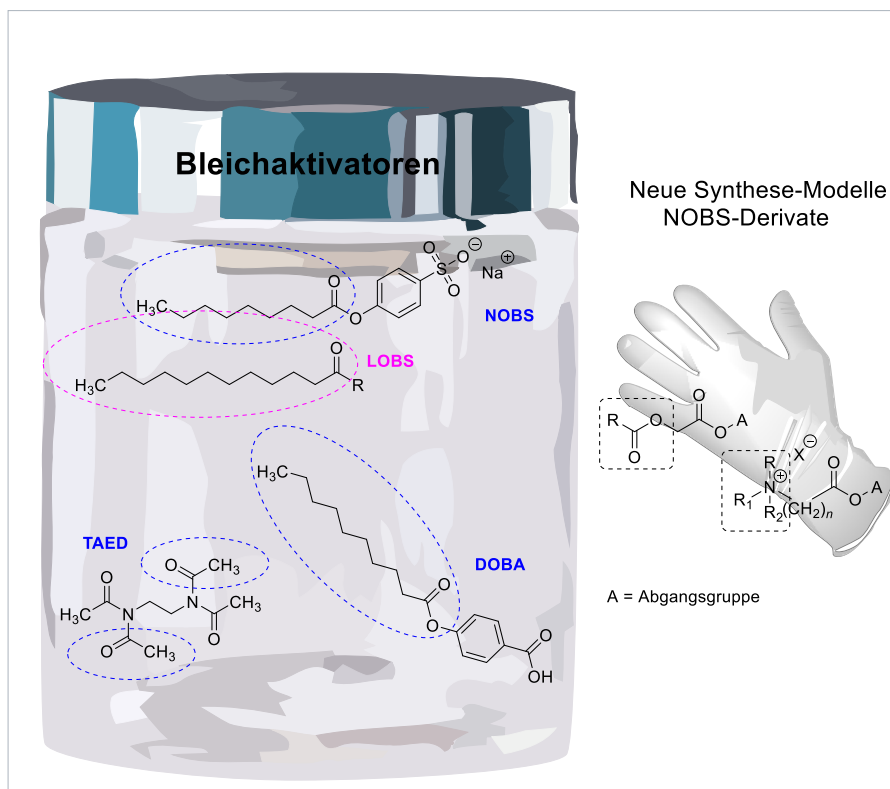


Abbildung 6: Übersicht der wichtigsten kommerziell erhältlichen Bleichaktivatoren in Europa (TAED), USA (NOBS), Japan (NOBS, DOBA) und Beispiele von neuen Synthese-Modellen auf der Basis von NOBS.<sup>[54, 57-70]</sup>

Die Anfertigung neuer „Aktivator“-Typen orientiert sich Forschungsstudien nach an der Grundstruktur von NOBS, das zusammen mit TAED seit 1970/80 als Hauptbleichaktivator in kommerziellen Waschmittelprodukten eingesetzt wird.<sup>[61, 63, 64]</sup> Dies wird durch Längenänderung oder den Ersatz der Alkylkette durch andere funktionelle Gruppen, wie z.B. Glykolatgruppen<sup>[65]</sup> und quaternäre Ammoniumsalze<sup>[66]</sup> erreicht, um beispielweise weitere Angriffspunkte für die Perhydrolyse bereitzustellen oder eine bessere Haftung an der negativ aufgeladenen Textilfaseroberfläche für eine leichtere Schmutzentfernung zu erzielen (*Abb. 6*).<sup>[54, 66]</sup> Alle vier Bleichaktivatoren zeichnen sich nicht durch eine überaus hohe Reaktivität der Komponenten, sondern durch ein gutes Gleichgewicht zwischen Bleicheffektivität und niedrigem Zerstörungspotenzial gegenüber Textilfasern jeglicher Art aus.<sup>[67]</sup> TAED ist ein hydrophiler Bleichaktivator, der seit 1978 (*Skip, Unilever*)<sup>[54, 60]</sup> bekannt und hauptsächlich in Waschmitteln auf europäischem Gebiet kommerziell erhältlich ist.<sup>[7, 54]</sup> Dessen Grundstruktur bildet ein kristallines Amid, welches zusammen mit Wasserstoffperoxid, Peroxoessigsäure bildet und bereits ab Temperaturen von 30 °C einen zuverlässigen Bleicheffekt bewirkt.<sup>[60]</sup> Die kristalline Grundstruktur gewährleistet eine bedeutend hohe Lagerstabilität, die durch Granulation des Materials mit umschließendem Schutzfilm zunehmend verbessert werden kann.<sup>[68]</sup> NOBS ist ein lipophiler Bleichaktivator (1983, *Procter & Gamble*)<sup>[54, 61]</sup>, der in den USA und Japan in Hinblick auf andere Waschverhältnisse anstelle von TAED verwendet wird und eher auf hydrophobe/ölige Flecken (Curry, Ketchup, Sojasauce) auf der Geweboberfläche spezialisiert ist.<sup>[7, 61, 69]</sup> DOBA wird auch wie LOBS, einem höheren Homolog von NOBS bevorzugt in Japan eingesetzt<sup>[54, 62]</sup> und dient ebenfalls wegen seiner längeren Kohlenstoffkette der Entfernung hydrophober Verschmutzungen.<sup>[54, 70]</sup> Darüber hinaus liegt ein Zusammenhang zwischen der Länge der Kohlenstoffkette und verstärkten antimikrobiellen Eigenschaften vor, sodass TAED mit seiner kompakteren Struktur dabei eine geringere Effektivität aufweist.<sup>[54]</sup>

Das Prinzip hinter der Zugabe des „Aktivators“ (am Beispiel von TAED) besteht darin, dass das Perhydroxidation ( $\text{HO}_2^-$ ) (*Abb. 7*), welches beim Zerfall der Bleichsubstanz im alkalischen Medium entsteht, *via* temperaturunabhängige Perhydrolyse-Reaktion<sup>[71]</sup> abzufangen, um die entsprechende Peroxocarbonsäure als Bleichalternative aus dem Aktivator-Molekül heraus zu generieren.<sup>[54, 72, 73]</sup> Außerdem gehen dabei biologisch abbaubare Nebenprodukte hervor, die die Umwelt nicht unnötig belasten.<sup>[74]</sup> In *Abbildung 7* ist die Reaktion von TAED mit dem Perhydroxidation, einschließlich der Folgereaktionen über TriAED (Triacetylethylendiamin) und DAED (Diacetylethylendiamin) dargestellt. Zurückliegende Experimente belegen den Vorgang der Perhydrolyse, welcher zum ersten Mal im Perborat/TAED-Bleichmittelsystem über die Bildung von Peressigsäure aus dem „Aktivator“ TAED aufgedeckt wurde (*Abb. 7*).<sup>[75]</sup> Dabei stellte sich heraus, dass die Peroxocarbonsäuren ein wesentlich höheres Oxidationspotenzial im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufweisen, was parallel zur geringeren Energieaufwendung,

klare Vorteile für die Anwendung in Waschmittelkompositionen mit sich bringt.<sup>[76]</sup> Aufgrund des starken nukleophilen Charakters des Perhydroxidations, wird die Wahrscheinlichkeit gesenkt, dass Hydroxidationen aus dem alkalischen Medium mit dem „Aktivator“ interagieren.<sup>[71, 77, 78]</sup>

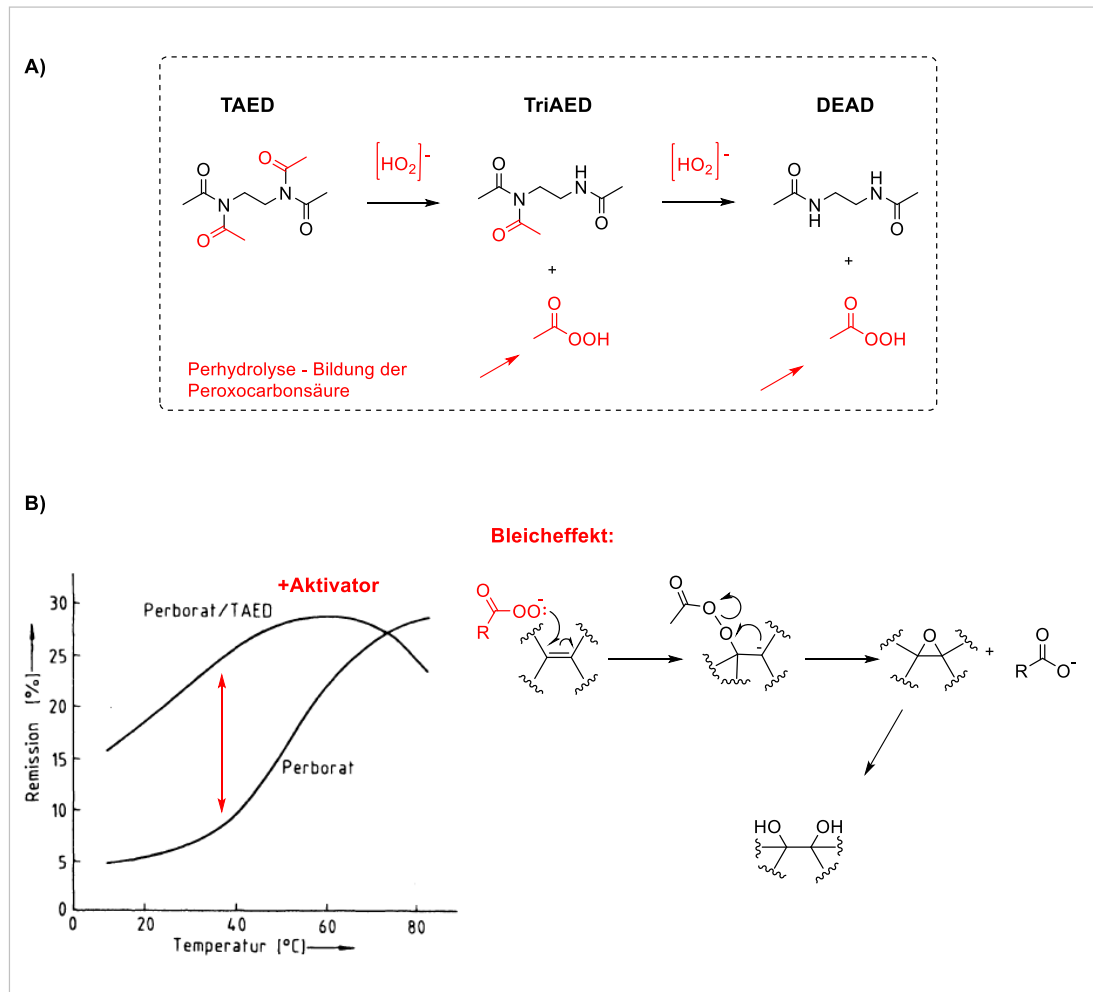
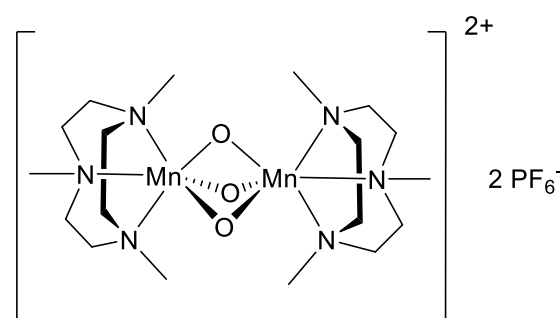


Abbildung 7: A) Perhydrolyse von TAED mit dem Perhydroxidation zu zwei Molekülen Peroxycarbonsäure (Essigsäure). B) Temperaturabhängige Bleichleistung mit (Perborat/TAEED) und ohne (Perborat) Bleichaktivator und Angriff des Peroxycarbonsäureanions auf das Doppelbindungssystem von Farbstoffen.<sup>[11, 54, 71–78]</sup> Nachdruck mit Genehmigung von Ref [11]. Copyright Springer Verlag 1992.

## 1.2.3 Bleichkatalysatoren

Da Bleichaktivatoren für eine ausreichende Bleichwirkung in stöchiometrischen Mengen zugegeben werden müssen, bieten sogenannte Bleichkatalysatoren in Gestalt stabiler Komplexe mit Übergangsmetallen, wie Mangan, Eisen oder Cobalt eine interessante Alternative, da schon sehr kleine Mengen ( $\geq 0.005\%$  Produktanteil) genügen, um mit dem Wasserstoffperoxid in der Lösung eine Reaktion einzugehen. Daher eignen sie sich optimal für geringere Dosierungen und die damit einhergehende reduzierte Volumeneinnahme.<sup>[54]</sup> Ähnlich wie bei den Bleichaktivatoren basiert die Annahme darauf, dass das in alkalischem Medium *in situ* gebildete Perhydroxidion ( $\text{HO}_2^-$ ) mit dem Katalysatorkomplex eine Reaktion eingeht und aktiviert wird.<sup>[7]</sup> Infolgedessen wird ein entsprechender Peroxo-Komplex generiert, der seine oxidative Wirkung schon bei niedrigeren Temperaturen ( $< 30\text{ }^\circ\text{C}$ ) entfaltet und Bleichsysteme mit TAED um das 80–100-fache übertrifft.<sup>[79, 80]</sup> Aus diesen Gründen wuchsen einige Synthesekonstrukte, die vor allem Eisen und Mangan als Übergangsmetalle in Hinblick auf ökonomische und ökologische Faktoren favorisierten und sich daher in zahlreichen Patenten niedergeschlagen haben.<sup>[3, 81, 82]</sup> Gleichzeitig wurden Eisen und Mangan, verglichen mit anderen Übergangsmetallen in Bezug auf ihre thermodynamische Stabilität, Oxidationsbeständigkeit und Selektivität als vorteilhafter eingestuft.<sup>[3]</sup> Die britische Firma *Unilever* brachte 1994 den ersten Bleichaktivator (Mn-TACN) mit zwei Mangan-Kernen und symmetrischen dreizähligen TACN-Liganden (TACN = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan) (*Abb. 8*) in Persil Power®, Omo Power® und Skip Power® (Großbritannien, Niederlande und Frankreich) auf den Markt.<sup>[3, 83, 84]</sup> Wegen größerer Faserschädigung und Farbänderungen wurde dessen Verkauf ein Jahr später eingestellt („Persil Power flop“) und dessen Verwendung zunehmend auf Geschirrspülmittel und die Bleiche von Rohbaumwolle oder Holz verlagert.<sup>[84-86]</sup>



Mn-TACN

Persil Power®



Abbildung 8: Chemische Struktur des ersten kommerzialisierten Bleichkatalysators Mn-Me<sub>3</sub>tacn in Persil Power®.<sup>[3, 83-91]</sup>

Später wurden unterschiedliche Liganden-Systeme in Verbindung mit Eisen und Mangan getestet und patentiert. Allerdings soll bei den Bleichkatalysatoren nicht nur die Oxidationsbeständigkeit und thermodynamische Stabilität der Metalle unter alkalischen Konditionen berücksichtigt, sondern auch der Fokus auf die Oxidationsempfindlichkeit der damit verknüpften Liganden gelegt werden, was die gesamte Modellentwicklung weitgehend beeinträchtigen könnte. Schätzungsweise haben sich 98% der Ligand-Systeme im Zusammenhang mit Eisen und Mangan in Übergangsmetallkomplexen aus der Literatur wegen unzureichender Stabilität und geringer immanenter Aktivität als ungeeignet für die Waschmittelindustrie erwiesen.<sup>[54, 87, 88]</sup>

Firmen, wie *Ciba*, *Clariant* und *Henkel* entwarfen u.a. Mangan-Komplexe mit Schiff'schen Basen als Liganden, welche zwar eine niedrigere Aktivität zeigen, aber dafür einen leichteren synthetischen Zugang besitzen und zudem vor Farbverlust schützen.<sup>[84, 89-94]</sup> Neben kreuzverbrückten Makrozyklen in Mangan- und Eisen-Komplexen (*Procter & Gamble*) wurden des Weiteren z.B. auch terpy-Liganden vorgeschlagen und stellten sich im Komplex als ein das Bleichsystem Percarbonat/TAED überragende Möglichkeit ohne weitere Farbbeeinträchtigungen heraus.<sup>[95-99]</sup> Ergänzend wurde bei kongruentem Komplexaufbau, die Aktivierung von molekularem Luftsauerstoff ohne den Einsatz Peroxid haltiger Stoffe festgestellt.<sup>[100]</sup> Die Anwendung makrozyklischer Tetraamid-Liganden in Eisen-Komplexen nach *T.J. Collins* wurden sowohl im Bereich der Abwasserreinigung, der Vermeidung von Farbverlust auf Textilien durch den Waschvorgang, als auch in Bezug auf Fleckenentfernung und der Lignin-Entfernung aus Holzfasern in der Papierindustrie dokumentiert.<sup>[84, 101-111]</sup> Wie im Vorfeld erwähnt, besteht das Risiko, dass diese Chelat-Komplexe unter den genannten oxidierenden Bedingungen im alkalischen Medium wegen fehlender thermodynamischer Stabilität zerfallen und das freigesetzte Metall zu farbigen  $Mn^{IV}$ - oder  $Fe^{III}$ -Verbindungen oxidiert wird.<sup>[54]</sup>

Demzufolge verlagerte sich die Forschung zunehmend in Richtung metallfreier Optionen, wie z.B. Dioxirane und deren Stickstoff-Analoga, die Oxaziridine, welche durch ihre kompakte und gespannte Molekülstruktur optimal als Sauerstoffüberträger dienen. In Kombination mit Aktivatoren eigneten sich vor allem die Oxaziridine, die durch Oxidation von Iminen oder deren Salze<sup>[112]</sup> gebildet werden können, während Dioxirane deutlich stärkere Oxidationsmittel benötigen, die allein durch Bleichmittelkomponenten nicht ersetzt werden können. Die Sulfonylimine<sup>[113]</sup> zeigen diesbezüglich eine höhere Reaktivität auf, welche sichtbar von der benachbarten elektronenziehenden Sulfonylgruppe herrührt.<sup>[3]</sup> In *Abbildung 9* ist eine Gegenüberstellung metallbasierter Bleichkatalysatoren und metallfreien Vorläuferverbindungen und deren Oxidationsprodukten dargestellt. Ein weiterer wichtiger Aspekt beruht auf der direkten Aktivierung von molekularem Sauerstoff aus der Luft, wie es die Oxygenasen in ihrer natürlichen Umgebung tun. Dies bedeutet, dass die Synthese neuartiger Katalysatoren biomimetisch

konzipiert wird, sodass die Molekülstruktur dem aktiven Zentrum dieser natürlich vorkommenden Spezies ähnelt. Somit würde man die Kreation zahlreicher Bleichmittel/Aktivator/Katalysator-Kompositionen, die durch das Zusammenspiel unterschiedlicher Faktoren immer mehr an Komplexität gewinnen, ressourcenschonender umgehen können.<sup>[3, 114]</sup>

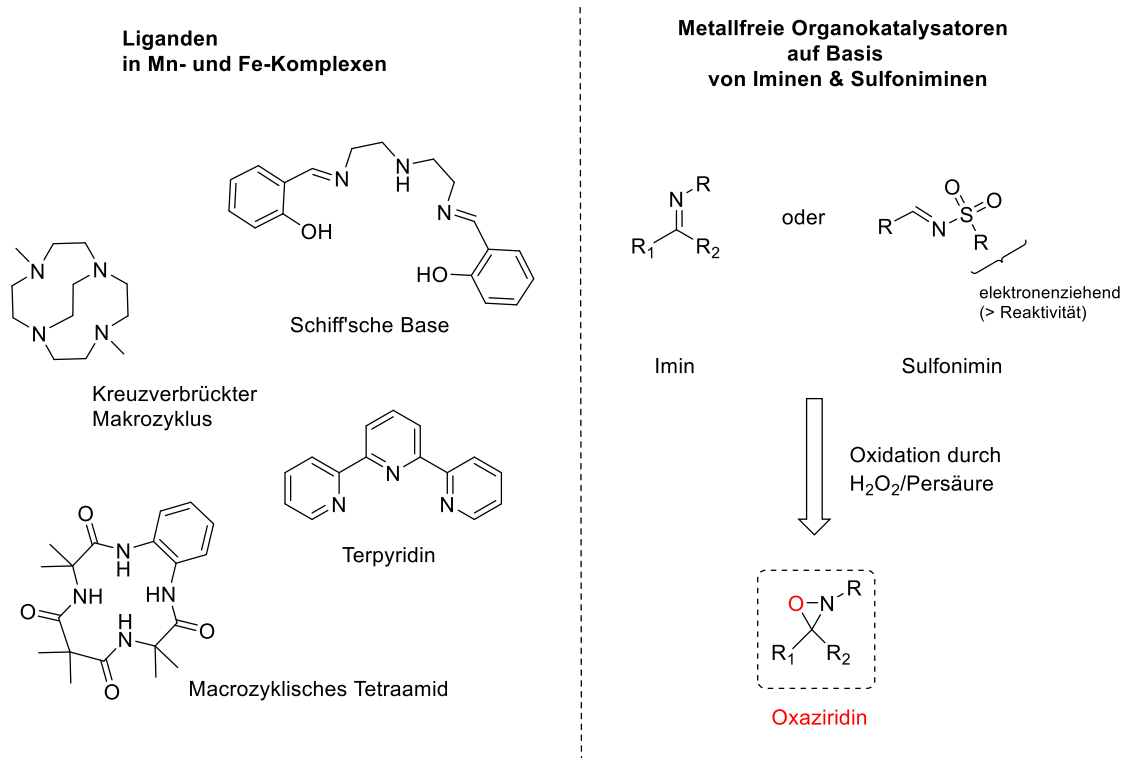


Abbildung 9: Beispiele von patentierten Liganden-Systemen in Mn- und Fe-Komplexen (links). Demgegenüber metallfreie Organokatalysatoren ausgehend von ihren Ausgangsverbindungen (Imin, Sulfonimin) (rechts).<sup>[3, 84, 89-113]</sup>

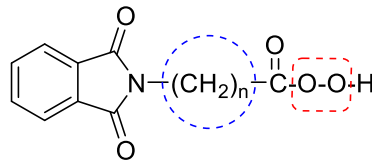
#### 1.2.4 Imid-peroxo-Carbonsäuren als potenzielle Bleichmittel

Sowohl Bleichaktivatoren als auch Bleichkatalysatoren sind hinsichtlich ihrer komplexeren chemischen Zusammensetzung, die stark temperatur- und pH-empfindlich ist, in ihrer Bleichwirkung eingeschränkt und können daher nicht problemlos in Mehrkomponentensystemen verwendet werden. Angelehnt an die Bleichkombination Natriumpercarbonat/TAED,<sup>[3, 54, 60]</sup> welche Peroxoessigsäure als reaktive Bleichspezies hervorbringt, entwickelte sich der Syntheseschwerpunkt immer mehr in Richtung vielfältig funktionalisierter Peroxocarbonsäuren,<sup>[41, 48, 115-117]</sup> die direkt in den Bleichprozess eingeschleust werden ohne vorangehende *in situ*-Bildung<sup>[54, 72, 73]</sup>. Peroxocarbonsäuren überzeugten insbesondere mit ihrem, dem Wasserstoffperoxid überlegenden Oxidationspotenzial in einem weiten pH-Wertebereich und zudem ohne Beeinträchtigung ihrer Effizienz durch konkrete Temperaturlimits.<sup>[76, 118]</sup> Zum Einen würden damit einige mechanistische Zwischenschritte wegfallen, die zu einem sich akkumulierenden

Aktivitätsverlust während des Waschprozesses führen und zum anderen könnte der Bleichmittel-Anteil mit Hilfe volumensparender Persäuren in Waschmittelkompositionen um ca. 10% herabgesetzt werden.<sup>[118]</sup> Dennoch bringen Aspekte, wie die Lagerstabilität, die Verträglichkeit mit anderen Inhaltsstoffen und die Verfügbarkeit an Rohstoffen, geknüpft an aufwendige Syntheserouten, die ihrerseits zu höheren Produktionskosten führen, die Etablierung geeigneter Persäuren an ihre Grenzen.<sup>[7, 118]</sup> Neben der Lagerstabilität spielen aber auch die Wasserlöslichkeit, die mit der Bleicheffizienz während des Reinigungsprozesses einhergeht und eine weitgehende Umweltverträglichkeit eine wichtige Rolle, um die Synthese und Anwendung von Persäuren sinnvoll zu gestalten.<sup>[118]</sup> Zu den anfänglichen Verbindungen (1980er) zählten beispielweise die bleichstarke aliphatische Dodecandipersäure (DPDDA) von *Solvay Interlox & Unilever*,<sup>[119-121]</sup> welche allerdings wegen ihrer langen Kohlenstoffkette, eine eher niedrige Wasserlöslichkeit und Umweltverträglichkeit aufwies. Der Trend zu längererkettigen Persäuren hin rührt von der Tatsache her, dass kurzkettige Gegenstücke, wie die flüssige Peressigsäure sehr instabil sind und sich daher nur *in situ* in Lösung und nicht in reiner konzentrierter Form herstellen lassen.<sup>[119]</sup> Feste Formulierungen werden bevorzugt, da diese mit einem Schutzmantel aus Phlegmatisierungsmitteln, wie z.B. anorganischen Salzen auf Magnesium<sup>[116, 122]</sup>- oder Natrium-Basis<sup>[123]</sup> umhüllt werden können, um die reine Form der Persäure in ihrer Reaktivität einzudämmen, was sich aber nachteilig auf deren Volumenaktivität auswirkt.<sup>[119]</sup>

Ausgehend von der Erkenntnis, dass der Einbau polarer funktioneller Gruppen, wie Sulfon<sup>[124]</sup>- Ur- eido<sup>[125]</sup>- und Amido-Gruppen,<sup>[126]</sup> den Schmelzpunkt und die Stabilität des Persäure-Kristallgerüsts steigert, etablierten sich Imid-peroxo-Carbonsäuren als neuartige Form organischer Persäuren, deren chemisch reaktive Funktionalität über eine Alkylkette mit dem Stickstoff-Atom einer polaren zyklischen Imid-Funktion verbunden ist.<sup>[3, 118, 127]</sup> Weiter zeigen zyklische Imid-peroxo-Gruppen im Vergleich zu ihren azyklischen Pendants eine deutlich niedrigere Hydrolyseempfindlichkeit.<sup>[118]</sup> In Anbetracht flexibler und unkomplizierter Synthesegestaltung hat sich die Gruppe der Phthalimid-Per-carbonsäuren hervor getan und konnte sich neben Alkylderivaten favorisierter Malein- oder Bernsteinsäureimide,<sup>[128]</sup> oxidationsstarken aromatischen Persäuren<sup>[129]</sup> oder bekannten, aber schwer zugänglichen Sulfonimiden<sup>[130]</sup> behaupten. Variationen in der Alkylkettenlänge und der daraus resultierenden chemischen Eigenschaften rückte den Fokus vermehrt auf die  $\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Carbonsäure (PAP), welche wichtige Kriterien, wie Stabilität, Wasserlöslichkeit, Reaktivität/Bleicheistung und ausreichende Verfügbarkeit weitreichend erfüllt.<sup>[118]</sup> Das PAP-Molekül trägt eine C<sub>5</sub>-Alkylkette am Imid-Stickstoff und beweist damit, dass eine mittlere Kettenlänge einen guten Ausgleich zwischen den unterschiedlichen Kriterien herstellt im Vergleich zu Extremen, bezogen auf besonders kurze und lange Alkylketten, die größere Diskrepanzen zwischen Stabilität, Polarität und Aktivität aufzeigen.<sup>[118]</sup> In *Tabelle 2* werden n = 1 bis n = 11 Alkylketten einer Phthalimid-Per-carbonsäure und deren Auswirkungen auf individuelle Molekülcharakteristika verglichen.

Tabelle 2: Übersicht der Kriterien Erfüllung einer Peroxycarbonsäure in Abhängigkeit von ihrer Alkylkettenlänge.<sup>[118]</sup>



Grundeigenschaften	n = 1	n = 3	n = 5	n = 11
Molare Masse (g/mol)	221	249	277	361
Aktivsauerstoff (%)	7.2	6.4	5.8	4.4
Schmelzpunkt (°C)	118	106	90	82
<b>Konsequenzen/Wirkung</b>				
Löslichkeit in Wasser	✓	✓	~	-
Löslichkeit in Öl	-	-	✓	✓
Bleichaktivität	✓	✓	✓	-
Thermische Stabilität	-	~	✓	✓
Verfügbarkeit/Herstellbarkeit	~	-	✓	-

gut ✓ ~ mittel - schlecht

Mit der Auswahl einer nebenproduktarmen Syntheseroute und gut zugänglichen Ausgangsstoffen, nämlich  $\epsilon$ -Caprolactam und Phthalsäureanhydrid für die Herstellung der  $\epsilon$ -Phthalimid-Capronsäure (PAC), welche in einem späteren Schritt über Säureaktivierung und  $\text{H}_2\text{O}_2$  weiter zur entsprechenden Persäure oxidiert wird, gestaltet sich die  $\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Capronsäure (PAP), gekoppelt an eine hervorragende Bleichwirkung und sicherer Handhabung als äußerst attraktiv für die Waschmittelindustrie.<sup>[118, 131]</sup> PAP, von *Hoechst & Henkel*<sup>[131-134]</sup> entwickelt, behauptete sich gegenüber klassischen Bleichmitteln bezugnehmend auf seine extraordinäre Wirkung in einem niedrigen Temperaturbereich von 20–40 °C und ist sowohl als Hilfsmittel in Waschmittelkompositionen als auch separates Waschmittel unter dem Handelsnamen Eureco® (Solvay) kommerziell erhältlich.<sup>[7, 135-139]</sup> In *Abbildung 10* ist der Kontrast zwischen den Aktivitätsprofilen von PAP und herkömmlichen Persalzen mit und ohne Aktivator ersichtlich.

Die Persäure PAP ist ein weißer Feststoff und zeichnet sich durch seine hohe Kristallinität und einer damit zusammenhängenden hohen physikalischen Stabilität bei einem gleichzeitigen Aktivsauerstoffgehalt von 5.8% aus, sodass eine explosionsartige Zersetzungsreaktion unwahrscheinlich ist und PAP bei Raumtemperatur gefahrlos auf diversen Anwendungsgebieten verwendet werden kann.<sup>[118]</sup>



Die Reaktivitätseindämmung wird dabei offenbar durch die Entfernung der reaktiven Gruppe über die Alkylkette zur polaren Phthalimid-Funktionalität kontrolliert. Toxikologischen Untersuchungen ( $LD_{50}$ , Mutagenität, Teratogenität) nach wird die Substanz als nicht giftig eingestuft und zeigt bei Berührung mit der Haut keine sensibilisierenden Effekte, was den Umgang mit dieser Substanz sowohl im Großbetrieb als auch für den Endverbraucher im privaten Bereich angenehm gestaltet.<sup>[118, 140]</sup>

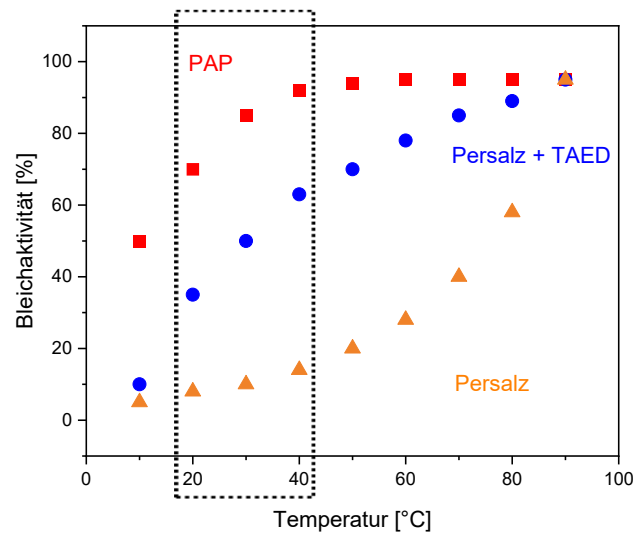


Abbildung 10: Temperaturabhängige Aktivitätsprofile von PAP, Persalz und Persalz + Aktivator (TAED) im Vergleich.<sup>[140, 141]</sup>

Die Molekülstruktur von PAP deckt durch Präsenz ähnlicher hydrophiler und hydrophober Anteile ein weites Spektrum von Verunreinigungen unterschiedlicher Polarität während des Bleichprozesses ab. Da der Toleranzbereich von PAP nicht alle Arten synthetischer Fasern umfasst und der Einsatz zu Vergilbungen und kleineren Schäden von elastischen Textilbestandteilen (Kautschuk, Elasthan) führte, fokussiert sich dessen Anwendung vornehmlich auf die industrielle und gewerbliche Reinigung.<sup>[3]</sup> Dennoch zeigt sich PAP insgesamt gemäßigt aggressiv gegenüber Textilfasern- und farben und demonstriert im Verhältnis zu aktivierten Persalzen vergleichbare Resultate. *Abbildung 11* veranschaulicht den Schädigungsgrad nach mehreren Waschgängen, zum einen nach der Behandlung mit der deutlich aggressiveren Chlorbleiche (Hypochlorit) und zum anderen mit komparativ mildem PAP.<sup>[136, 141]</sup>

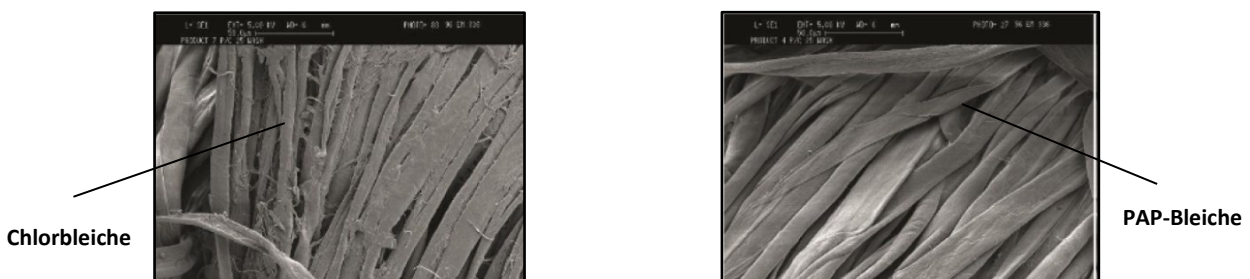
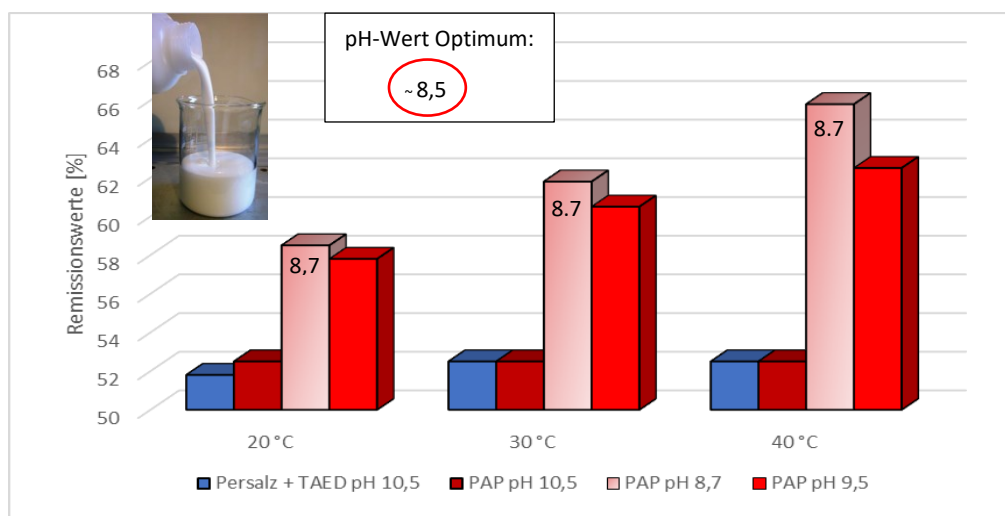


Abbildung 11: Mikroskopische Aufnahmen (REM;  $U_B = 5.00$  kV,  $WD = 6$  mm) von Textilfasern nach 25 Waschzyklen.<sup>[136, 141]</sup>

Ergänzend fiel PAP durch seine stark desinfizierende bzw. keimtötende Aktivität vor allem gegenüber schwer zu eliminierenden Candida-Hefen *albicans*<sup>[118]</sup> auf und ist überdies in der Agrikultur, Oberflächenreinigung und einigen Kosmetikprodukten vorzufinden.<sup>[118, 136, 141, 142]</sup>

Das PAP-System kann optimal in den Waschprozess unter alkalischen Waschbedingungen eingreifen, da sich sein pH-Wertebereich von 4–11 ausdehnt, wobei sich sein Reaktivitätsoptimum bei Werten von 8–10 (pH = ~8.5) befindet; der Bereich, in dem eine äquimolare Konzentration an PAP und dessen Anion vorliegt. *Abbildung 12* veranschaulicht die pH-abhängige Bleicheffizienz von PAP in Vollwaschmitteln in Bezug auf die Entfernung von Standardflecken, verursacht durch Wein, Tee und Gras. Dabei wird aufgezeigt, dass PAP ab einem pH-Wert von 9.5 an Wirksamkeit verliert.



*Abbildung 12:* pH-abhängige Bleicheffizienz von PAP und Persalz + Aktivator (TAED) bei 20 °C, 30 °C, 40 °C in Abhängigkeit der Remissionswerte [%] (Lichtreflektion) unter Berücksichtigung von Standardverschmutzungen (Wein, Tee, Gras).<sup>[141]</sup>

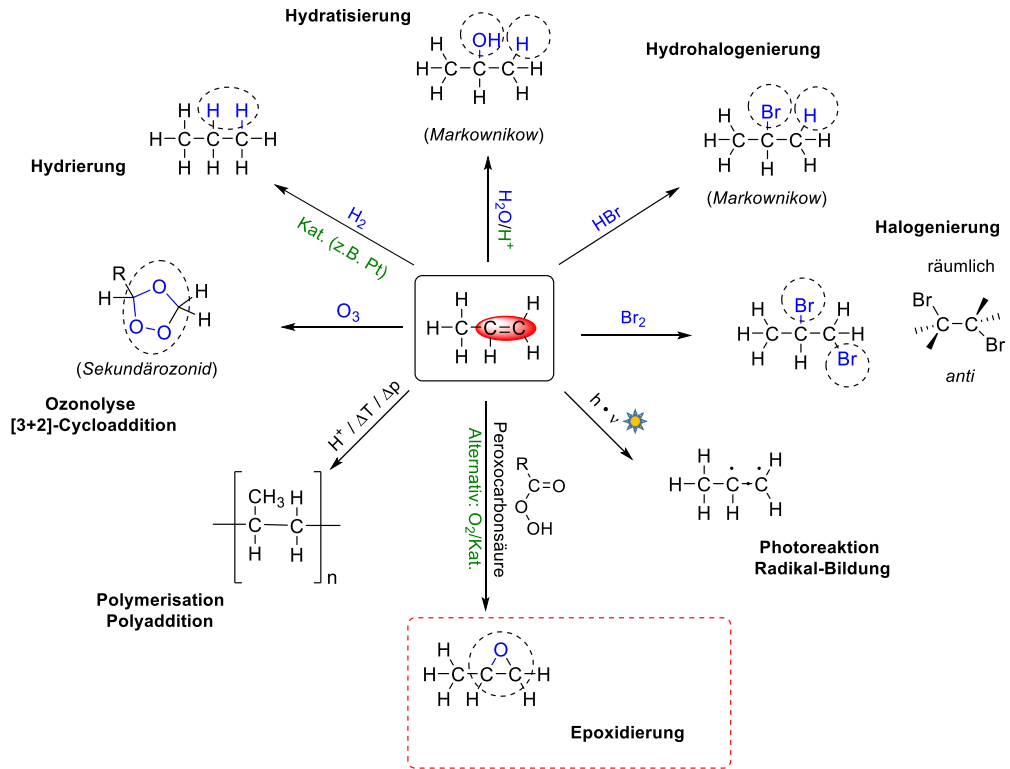
Wird der genannte Bereich von pH 4–11 überschritten, so tritt eine Hydrolyse-Reaktion von PAP in Form einer irreversiblen Imidring-Öffnung zu *N*-Phthaloylamino-Caprionsäure (PAAC) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein. Dasselbe Phänomen kann ab einer Temperatur von 40 °C beobachtet werden.<sup>[118, 136, 141, 143]</sup> Nach dem Waschvorgang liegen aufgrund der Sauerstoffübertragung also PAC bzw. PAAC als Folgeprodukte vor und gelangen als biologisch leicht abbaubare bzw. leicht zu mineralisierende Substanzen in das Abwassersystem und nicht als reaktive Persäuren. Dies wiederum verschafft PAP ökotoxikologische Vorteile und macht es demgemäß zu einem erfolgsversprechenden Bleichmittel.<sup>[118, 136, 141]</sup>

Infolge der Alkali- und Temperaturempfindlichkeit liegt PAP mit einer Konzentration von 4–8%, meist als Granulat in pulverförmigen Waschmittelformulierungen vor, was zusätzlich die thermische Stabilität angesichts der Lagerung und der Weiterverarbeitung optimiert. Das Granulatinnere ist ergänzend mit einer Polymerschicht überzogen, um die Reaktivität der Persäure herabzusetzen und störenden Nebenreaktionen mit anderen Inhaltsstoffen, wie Enzymen oder optischen Aufhellern, die ebenfalls oxidiert werden können, vorzubeugen.<sup>[118, 136, 141, 144-146]</sup> Gleichzeitig bleibt der Aktivgehalt in einem

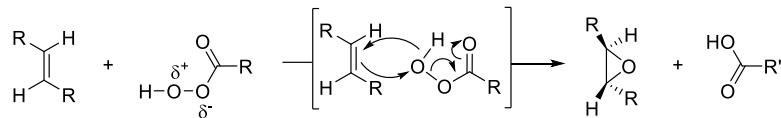
Wertebereich von 65–85% ausreichend hoch und übertrifft damit denjenigen von DPDDA-Granulaten.<sup>[118]</sup> Mit Einsatzkonzentrationen von 10–15% existieren des Weiteren auch recht stabile wässrige Suspensionen auf PAP-Basis. Die mittlere bis niedrige Wasserlöslichkeit der Persäure bei niedrigen pH-Werten ermöglicht dies in Kombination mit Polymer-Suspensionshilfsmitteln.<sup>[118, 132, 147-149]</sup>

Das Zusammenspiel außergewöhnlicher Eigenschaften von PAP kreiert eine aussichtsvolle Alternative zu bisherigen Bleichartikeln, welche aber zukünftige Fortschritte innerhalb der Syntheseroute durch flexible Umgestaltung in Hinblick auf das anwachsende Umweltbewusstsein und den damit zu erbringenden Schutz, erlangen kann. Denn die allgemeine Synthese bekannter und kommerziell zugänglicher präformierter Peroxocarbonsäuren im Industriemaßstab läuft über die Säure-aktivierte Bildung der Persäure-Funktionalität in hochsaurem Milieu – meist in Schwefelsäure mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von > 30% ab, sodass gravierende Umweltprobleme in punkto größerer Mengen anfallender Abfallschwefelsäure, sogenannter „Dünnsäure“ verzeichnet wurden. Eine Aktion von *Greenpeace* im Jahre 1980 gegen die damals noch legale Verkappung toxischer „Dünnsäure“ in die Nordsee betont, welche verheerende Konsequenzen dies auf unsere Umwelt und die darin lebenden Organismen hat.<sup>[150]</sup> Aus diesem Grund liegt die Motivation darin, ein nachhaltiges Synthesekonzept zu entwickeln, welches die industrielle Rückgewinnung konzentrierter Schwefelsäure über kostspielige und energieaufwendige Schritte umgeht.<sup>[151]</sup>

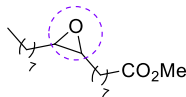




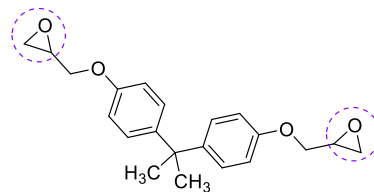
Mechanismus nach Prileschajew:



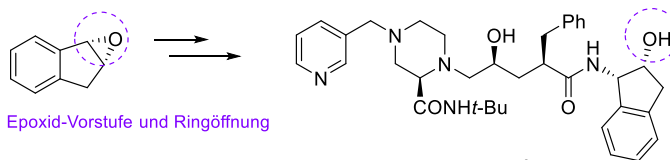
Beispiele von Epoxiden und Folgestufen in unterschiedlichen Anwendungsgebieten



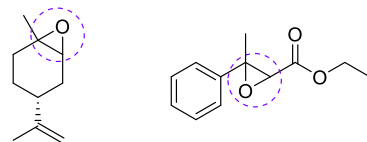
Methyloleat (langekettiger Fettsäureester) in Tensiden (Waschmittel)



Bisphenol-A-diglycidylether  
 Epoxidharze als Vorstufe von Kunststoffen



Protease Inhibitors Indinavir® (HIV)  
 Pharmaka

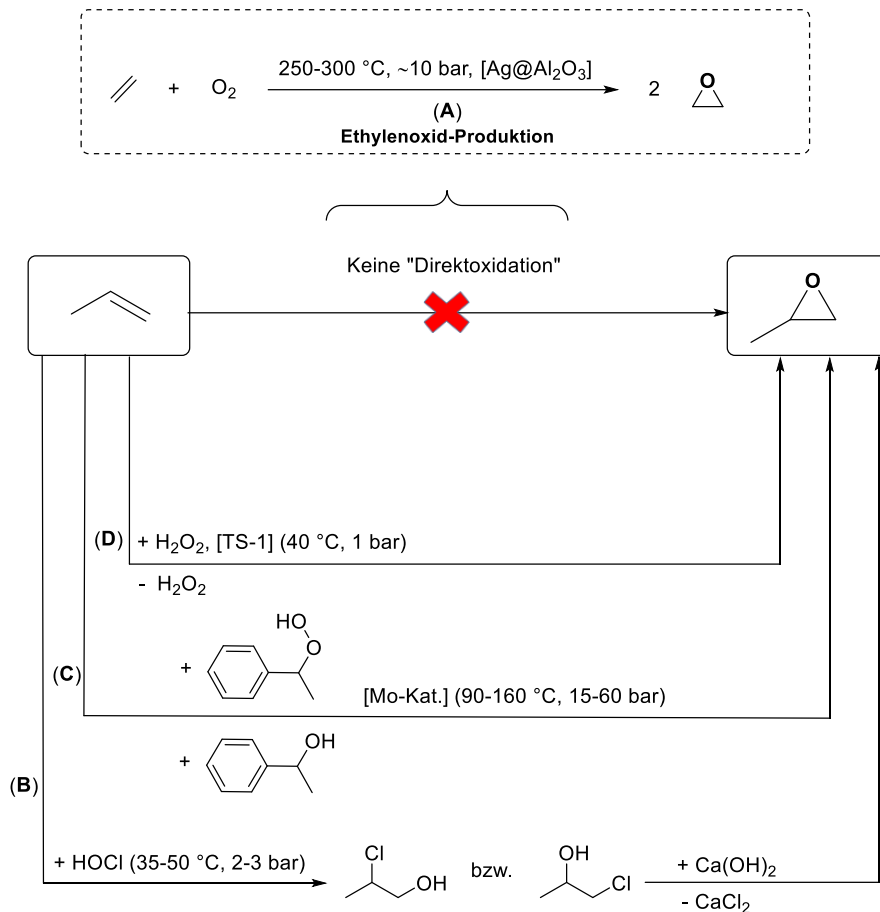


Limonenoxid und Erdbeeraldehyd  
 Duft- und Geschmacksstoffe

Abbildung 13: Grundbeispiele der elektrophilen Addition (oben) & Epoxid-Verbindungen in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten: Waschmittel, Kunststoffe, Duft- und Geschmacksstoffe, Pharmaka (unten).<sup>[153-175]</sup>

In der Regel werden Olefine mittels Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxid, Varianten von Alkyl Hydroperoxiden, Persäuren oder Luftsauerstoff in die jeweiligen Epoxide überführt.<sup>[160, 171-175]</sup> Der klassische Epoxidations-Mechanismus nach *Prileschajew* (Abb. 13) verläuft über einen zyklischen Übergangszustand zwischen Olefin und Persäure, der u.a. durch die unterschiedlichen Partialladungen der Peroxo-Gruppe initiiert wird. Diesbezüglich werden Persäuren, wie die *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) bevorzugt eingesetzt.<sup>[153]</sup>

Angesichts der weltweiten wirtschaftlichen Nachfrage nehmen Ethylen- und Propylenoxid als Grundchemikalien, Schlüsselpositionen in der chemischen Industrie ein. Diese Verbindungen werden über den Prozess der heterogenen Katalyse großtechnisch aus Ethen und Propen, welche ihrerseits petrochemisch aus fossilen Rohstoffen (Erdöl) über *Steam Cracking* und *Fluid Catalytic Cracking* erhalten werden, gewonnen.<sup>[176, 177]</sup> Eine der wichtigsten Folgeprodukte aus Ethylen- und Propylenoxid sind die entsprechenden Glykole, welche in Frostschutzmitteln, Bremsflüssigkeiten und im kosmetischen Bereich zum Einsatz kommen.<sup>[177]</sup> 2/3 der Propylenoxid-Produktion gelangt in die Herstellung von Polyetherpolyolen in Verknüpfung mit Polyurethanen für die Fabrikation von Schaumstoffen, Isoliermaterialien und Ausstattungselementen in Autos.<sup>[176]</sup> Die industrielle Synthese von Ethylenoxid, die über „Direktoxidation“ von Ethen mit reinem Sauerstoff an einem Silber-Trägerkatalysator mit einer aktuell erreichbaren Selektivität von 95% realisiert wird, stammt vom Entwickler *Union Carbide* (1937) ab und wurde später von *Shell Oil Co.* (1958) optimiert.<sup>[178-180]</sup> Demgegenüber würde die Übertragung dieses Verfahrens auf Propen zu einer „Direktoxidation“ (A) mit niedrigerer Selektivität wegen der potenziell oxidierbaren endständigen Methylgruppe führen.<sup>[170]</sup> Darum stieg man zunehmend auf das Chlorhydrin-Verfahren (B) um, welches ebenfalls für die Herstellung von Ethylenoxid gilt. Dabei gehen aus Propen zwei Chlorhydrine hervor, die zusammen mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  das gewünschte Endprodukt ergeben. Da aber eine bedeutende Menge an Salzen und chlorhaltigen Nebenprodukten anfallen, hat sich im Nachhinein eine optionale Route, das sogenannte „Oxiran-Verfahren“ (C) nach der Firma *Halcon* benannt, ergeben.<sup>[170, 176]</sup> Mit Hilfe von Hydroperoxid TBHP (*tert*-Butylhydroperoxid) findet die Radikal-initiierte Oxidation von Ethylbenzol zu Ethylbenzolhydroperoxid, welches weiter an einem molybdänbasierten Katalysator (ursprünglich auf Basis von  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) zu Propylenoxid umgesetzt wird, statt. 1-Phenylethanol als gebildetes Nebenerzeugnis kann schließlich leicht durch Dehydratisierung in das Wertprodukt Styrol mit einem Marktanteil von rund 50% überführt werden.<sup>[170, 176, 181]</sup> Die beeinträchtigende Toxizität von Molybdän leitete folglich über zum non-toxischen „HPPO-Verfahren“ für die Synthese von Propylenoxid (PO) im Industriemaßstab. Dieser von den Firmen *Degussa/Uhde* und *BASF/Dow* entworfen, verläuft über den Einsatz von Wasserstoffperoxid (HP) (D) und einem Titan-Silicalit-Katalysator (TS-1) mit ausgezeichneter Selektivität.<sup>[170, 182-184]</sup> *Schema 2* fasst die vier vorgestellten Optionen zur Oxidation von Propen, inklusive anfallender Nebenprodukte, kompakt zusammen.



Schema 2: Optionale Routen (mit Reaktionsbedingungen) der Propylenoxid-Produktion in Bezugnahme auf die „Direktoxidation“ von Ethen zu Ethylenoxid: (A) Synthese von Ethylenoxid (B) Chlorhydrin-Prozess (C) „Oxiran“-Prozess (D) HPPO-Prozess. Die Pfeillängen stellen den Aufwand bzw. die damit verbundene Problematik des jeweiligen Verfahrens dar.<sup>[170, 176–184]</sup>

Während industriell vorzugsweise heterogene Katalysatoren, wie z.B. in der Produktion von Ethylen- und Propylenoxid herangezogen werden, basieren praktisch einfach reproduzierbare homogene Katalysatoren meist auf Übergangsmetallen mit variierendem Liganden-Muster, sodass sich deren synthetische Herstellung und infolgedessen deren Reaktivität flexibel gestalten lassen. Zusätzlich ist diese Katalysator Art von harschen Reaktionsbedingungen, wie hoch einzustellenden Drücken oder Temperaturen und charakteristischen Diffusionsproblemen losgelöst. Da homogene Katalysatoren die Eigenschaft besitzen, Reaktionen regio- und enantioselektiv zu steuern, sind gute Ausbeuten, gepaart mit hohen Reaktivitäten und Selektivitäten möglich. Somit können auch komplexere bzw. schwer zugängliche Olefine in der Produktion von Feinchemikalien leichter umgesetzt werden. Allerdings stellt die Abtrennung des Katalysators von den übrigen Bestandteilen im Reaktionsgemisch im Gegensatz zum heterogenen Katalysatorsystem einen erheblichen Kostenfaktor dar.<sup>[170, 185, 186]</sup>

## 2.1 Homogene Katalyse

Forschungsarbeiten von *Sharpless*,<sup>[181, 187-191]</sup> *Jacobsen*,<sup>[192, 193]</sup> *Katsuki*,<sup>[191, 192]</sup> *Kochi*,<sup>[181, 190, 192-194]</sup> *Herrmann*<sup>[195-200]</sup> und *Espenson*<sup>[201]</sup> stellen fundamentale Synthesekonzepte in der homogenen Epoxidations-Katalyse, basierend auf der Verwendung von Katalysatoren mit unterschiedlichen Übergangsmetallen und umgebender charakteristischer Liganden-Sphäre, dar. Der individuelle Aufbau dieser Katalysatoren ermöglicht somit den Zugang zu Doppelbindungs-Systemen, welche in diversen Verbindungsklassen vorzufinden sind.

*Sharpless* entwickelte eine Methode der asymmetrischen Epoxidierung von Allylalkoholen mit einem Enantiomerenüberschuss von > 90% und erhielt damit 2001 den Nobelpreis.<sup>[188]</sup> Für deren Realisierung wurde ein zweikerniger Titan<sup>IV</sup>-Komplex, der an chiralen Diethyltartrat-Liganden und Alkoxy-Liganden koordiniert ist, *in situ* synthetisiert. Je nachdem, ob es sich um ein (*R,R*) oder (*S,S*)-konfigurierten Diethyltartrat-Liganden handelt, wird das dazugehörige Enantiomer bevorzugt gebildet. Allerdings beschränkt sich die Anwendung allein auf Allylalkohole und zeigt hierdurch eine geringere Selektivität gegenüber elektronenschwächeren Olefinen.<sup>[181, 187-191]</sup> Persäuren nehmen trotz ihres hohen Oxidationspotenzials,<sup>[118]</sup> vor allem wegen ihrer insgesamt sowohl ausgesprochen niedrigen Selektivität und Stereoselektivität, als auch schwierigen Handhabung, eine untergeordnete Rolle in der Epoxidierung von Olefinen ein, sodass Oxidationsmittel, wie z.B. TBHP für die Epoxidations-Methode nach *Sharpless* eher Verwendung finden.<sup>[181]</sup>

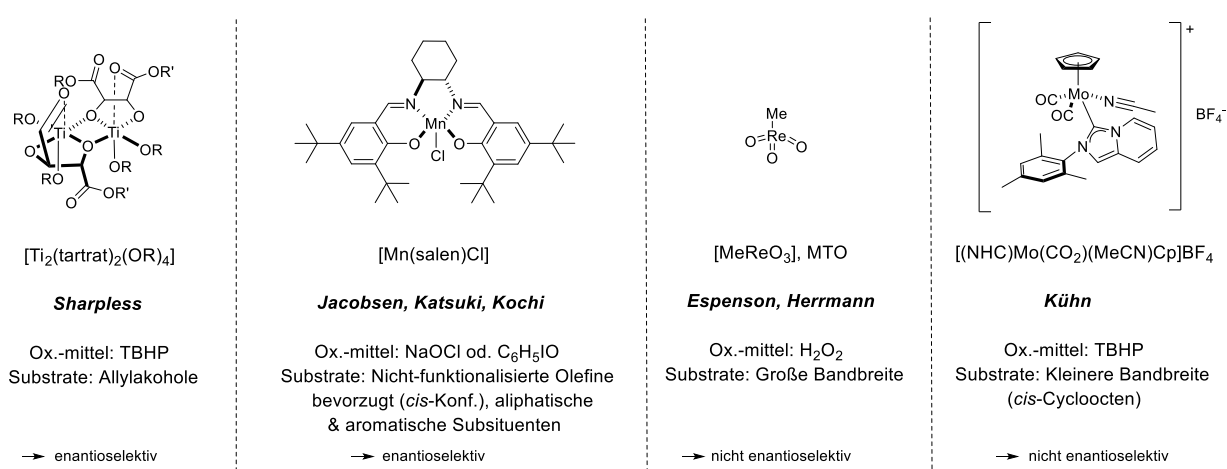
Neben der elegant gelösten asymmetrischen Epoxidierung von Allylalkoholen, ist das Konstrukt eines optisch aktiven Mangan<sup>III</sup>-Salen-Komplexes nach *Jacobsen*, *Katsuki* und *Kochi* an nicht-funktionalisierten Olefinen und mit vorwiegend guten Selektivitäten an *cis*-Alkenen mit geeigneten Oxidationsmitteln, wie Iodosobenzol, Natriumhypochlorit (NaOCl) und *m*-Chlorperbenzoesäure anwendbar. Des Weiteren inkludiert das System auch, mit aliphatischen und aromatischen Resten, tri- und tetra substituierte Doppelbindungs-Systeme,<sup>[202, 203]</sup> die ebenfalls zu Epoxidations-Produkten mit einem Enantiomerenüberschuss von > 90% umgesetzt werden können.<sup>[192]</sup> Dabei wird die Bildung eines Mn<sup>V</sup>-oxo-Komplexes als katalytisch aktive Spezies vorausgesetzt.<sup>[192]</sup> Einerseits eignet sich die asymmetrische Epoxidierung durch Einführung chiraler Liganden, wie Tartrate oder Salen in Übergangsmetallkomplexen hervorragend für die Synthese von Naturprodukten und Feinchemikalien. Andererseits wird diese aber durch gewisse Faktoren, wie eine niedrige Substratspezifität, teure Oxidationsmittel und hohe Katalysatorkonzentrationen eingedämmt.

Hingegen zeigt Methyltrioxorhenium (MTO), das von *Beattie* und *Jones* (1979)<sup>[204]</sup> entdeckt und dessen Rolle in der homogenen Epoxidations-Katalyse später von *Herrmann* und *Espenson* näher untersucht wurde, ein breiteres Reaktivitätsspektrum nicht nur gegenüber anspruchsvolleren Olefin-Substraten, wie Limonen<sup>[205]</sup> oder Camphen,<sup>[206]</sup> sondern auch gegenüber zahlreichen anderen Funktionalitäten,



darunter beispielweise Alkine,<sup>[207]</sup> Aromaten<sup>[197, 208-210]</sup> oder Halogene<sup>[181, 199-201, 211-213]</sup>. Im Gegensatz zu den anderen vorgestellten Konzepten, wird hier das umweltschonendere Oxidationsmittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einem hohen Aktivsauerstoff-Anteil von rund 47%, aus dem lediglich Wasser als Nebenprodukt generiert wird, eingesetzt.<sup>[54, 214-216]</sup> Aus mechanistischer Betrachtung, entsteht bei einem Überschuss an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein Rhenium-bis-peroxo-Komplex, der als aktiver Sauerstoffüberträger in dieser Oxidationsreaktion fungiert. Anders als bei den anderen Konzepten fällt hier jedoch der Vorteil der enantioselektiven Epoxidierung prochiraler Substrate wegen fehlendem Chiralitätszentrum im MTO-Molekül weg.<sup>[217, 218]</sup>

Da Rhenium ein sehr teures Metall ist, hob sich ein Molybdän-basierter *N*-heterozyklischer Carben (NHC)-Komplex, der 2014 von *Kühn et al.*<sup>[219]</sup> synthetisch konzipiert wurde, in Hinblick auf den Metallpreis von Molybdän und seiner Aktivität (TOF) deutlich von seinem Rhenium-Vorgänger ab und erreichte bei der Oxidation mit TBHP eine max. Umsatzfrequenz (TOF) von 53 000 h<sup>-1</sup>, während MTO bei einer max. TOF von 40 000 h<sup>-1</sup> an seine Grenzen gelangte. Allerdings wird die höhere Aktivität des Mo-NHC-Komplexes durch ein kleineres Substrat-Spektrum limitiert.<sup>[181]</sup> Der Einsatz von vom Benchmark-Substrat, *cis*-Cycloocten abweichende Substrate führten bei diesem System lediglich zu einer herabgesetzten Aktivität des Katalysators und unterstreicht die herausragende Stellung von MTO hinsichtlich der Selektivität.<sup>[181]</sup> Der Grund für die verminderte Selektivität des Mo-NHC-Komplexes liegt vermutlich in der großen Distanz der chiralen Gruppen vom aktiven Metall-Zentrum und bedingt dadurch eine nicht-enantioselektiv gesteuerte Epoxidations-Reaktion.<sup>[181]</sup> Der Vergleich zwischen den aufgeführten Katalysator-Systemen beweist, dass jedes Konzept seine Vor- und Nachteile mit sich bringt und ein Zusammenschluss der individuellen Eigenschaften, ein optimales Ergebnis liefern würde. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, blühten weiter neue Synthese-Vorstellungen und -Ideen auf, was zur Weiterentwicklung dieses Forschungsgebietes führte. In *Abbildung 14* ist eine Übersicht der Konzepte mit den charakteristischen Daten aufgeführt.



*Abbildung 14:* Übersicht der vier Grundpfeiler der homogenen Katalyse: *Sharpless*,<sup>[181, 187–191]</sup> *Jacobsen/Katsuki/Kochi*,<sup>[181, 190–194, 202, 203]</sup> *Espenson/Herrmann*,<sup>[181, 195–201, 205–218]</sup> *Kühn*<sup>[181, 219]</sup>.

## 2.2 Bio-inspirierte Eisen-Komplexe

Übergangsmetallkatalysatoren, die eine große Anwendungsbandbreite besitzen, geringe Metallkosten verursachen und zudem noch umweltschonend sind, stellen die Wissenschaft seit vielen Jahren vor Herausforderungen. Gleichzeitig sollen die Katalysatoren ein gutes Aktivitäts- und Stabilitätsprofil aufweisen, was die metallorganische Synthese nicht gerade problemlos gestaltet.<sup>[220]</sup>

Angelehnt an natürliche biochemische Prozesse, in denen Übergangsmetalle komplexiert in biologischen Organismen vorliegen und die Fähigkeit besitzen, zahlreiche wichtige oxidative Reaktionen mit Luftsauerstoff zu katalysieren, rückt Eisen als interessanter Vertreter neben Rhenium und Molybdän-basierten Katalysator-Systemen zunehmend in den Vordergrund. Metalloenzyme können durch ihren markanten Aufbau, spezielle chemische Reaktionen, wie die Epoxidierung von C=C-Doppelbindungen und die Hydroxylierung von unreaktiven C–H-Bindungen mit sowohl hoher Substratspezifität, als auch außerordentlicher Regio- und Stereoselektivität verwirklichen.<sup>[221, 222]</sup> Der Großteil der Forschungsstudien über sauerstoff-aktivierende Enzyme, bezieht sich auf die Familie der Cytochrome P450 (CYP 450) (Abb.15), welche in tierischen und pflanzlichen, wie auch bakteriellen Organismen vorkommt.<sup>[223]</sup> Dass rund 75% der Phase-1-Reaktionen während der Biotransformation bekannter Arzneimittel von CYP 450 Enzymen übernommen werden, zeigt deutlich ihre essenzielle Stellung in biologischen Organismen.<sup>[222]</sup> Das aktive Zentrum des Metalloenzym enthält einen Eisen-Porphyrin-Cofaktor, der über einen Cystein-Rest kovalent mit dem Protein Backbone verknüpft, an das Metallzentrum in axialer Position koordiniert und basierend auf dieser Konstellation, der Enzymgruppe, die Bezeichnung „Cysteinato-Häm-Enzyme“ verleiht.<sup>[221, 223]</sup> Es wird im Allgemeinen zwischen Häm- und Nicht-Häm-Enzymen unterschieden, wobei bei Häm-Enzymen, das Konstrukt der prosthetischen Gruppe in erster Linie aus einem Porphyrin-Molekül oder dem weitestgehend entlehnt, besteht.<sup>[223]</sup> Ein Beispiel für ein Nicht-Häm-Enzym ist die Methan-Monooxygenase (MMO) mit einem zweikernigen Eisen-Komplex<sup>[224]</sup> als aktives Zentrum, welches die Umsetzung von Methan zu Methanol begünstigt (Abb. 15).

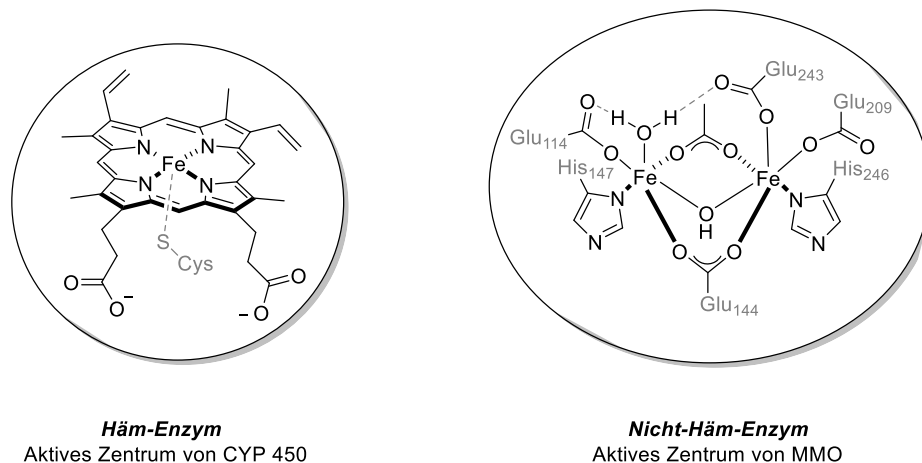
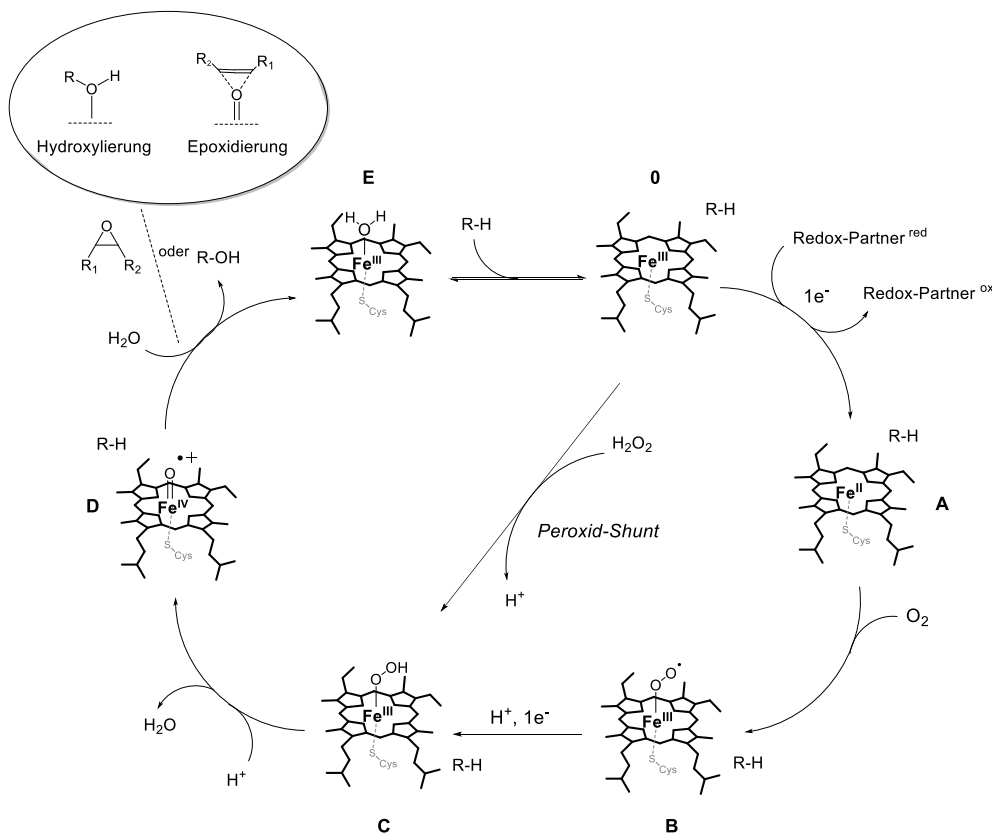


Abbildung 15: Aktives Zentrum des Häm-Enzyms Cytochroms (CYP) P450 (links) und des Nicht-Häm-Enzyms Methan-Monooxygenase (MMO) (rechts).<sup>[220–224]</sup>

Nicht-Häm-Enzyme folgen in Hinblick auf den mechanistischen Hintergrund der Sauerstoffübertragung, dem Häm-Paradigma in der oxidativen Katalyse.<sup>[221]</sup> CYP 450 und MMO bauen pro Substrat, ein O-Atom während der Oxidationsreaktion ein und werden daher beide als Monooxygenasen bezeichnet. Das zweite O-Atom aus dem Luftsauerstoff wird dabei zu H<sub>2</sub>O als „grünes“ Nebenprodukt reduziert.<sup>[225]</sup> Der von *Grove et al.* (1979) beschriebene Mechanismus (*Schema 3*) beruht auf spektroskopischen Daten und postuliert die Existenz einer Fe<sup>III</sup>-OOH (**C**)- und einer katalytisch aktiven Fe<sup>IV</sup>=O-Spezies bzw. einem Porphyrin-Radikal-Kation [(P·)Fe<sup>IV</sup>=O]<sup>+</sup> (**D**). Durch die Übertragung von einem Elektron (NADPH) und der Reduktion von Fe<sup>III</sup> zu Fe<sup>II</sup> kann der molekulare Sauerstoff gebunden und demzufolge Spezies **C** durch erneute Übertragung eines Elektrons gebildet werden. Ergänzend kann Spezies **C** über den sogenannten *Peroxid-Shunt*-Reaktionspfad direkt aus dem Ausgangs-Fe<sup>III</sup>-Komplex mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gewonnen werden. Verbindung **D** wird schließlich durch Protonierung und heterolytischer Spaltung der O–O-Bindung erhalten.<sup>[221, 223, 225-227]</sup>



*Schema 3*: Mechanismus der oxidativen Katalyse am aktiven Zentrum von Cytochrom P450 nach *Grove et al.*<sup>[220–227]</sup>

Da Eisen das meist vorkommende Übergangsmetall in der Erdkruste (4.7 Gew.-%) darstellt und überwiegend als nicht-toxisch eingestuft wird,<sup>[221, 228, 229]</sup> wurde die Synthese von biomimetischen Häm- und Nicht-Häm-Komplexen auf Eisen-Basis sukzessiv ausgebaut und die Gestaltung der umgebenden Liganden primär an die Vorbilder der Natur angepasst, um komparable Reaktivitäten und Selektivitäten in der oxidativen Katalyse zu erreichen.

Den synthetischen Ansatzpunkt für die Entwicklung von aktiven Häm-Eisen-Komplexen hat seinen Ursprung in der erhöhten Reaktivität des Porphyrin-Radikal-Kations  $[(P \cdot)Fe^{IV}=O]^+$ , welches dem postulierten Mechanismus nach *Grove et al.* zu entnehmen ist (*Schema 3*). Die Intention lag darin, hohe Regio-, Stereo- und Enantioselektivitäten über die äquatoriale Funktionalisierung der *meso*-Position am Porphyrin-Grundgerüst unter milden Reaktionsbedingungen zu lenken. Aus anfänglichen synthetischen Versuchen von *Groves et al.* (1979), Phenyl-Gruppen mit elektronenziehenden Substituenten anzubringen,<sup>[230]</sup> ergaben sich gute Katalysatoraktivitäten mit hohen Umsatzzahlen (TONs) und einer damit einhergehenden Stabilität des Porphyrin-Liganden gegenüber oxidativen Bedingungen.<sup>[231, 232]</sup> Elektronenziehende Porphyrin-Liganden setzen demnach die Elektronendichte am Fe-Zentrum herab und erhöhen infolgedessen die Oxidationskraft bzw. Reaktivität des Katalysatorkomplexes (*Abb. 16*).<sup>[233]</sup> Während Häm-Enzyme die Reaktivität der Peroxo-Spezies über die Bindung zur axial am Fe-Zentrum lokalisierten Cystein-Funktionalität aus dem Protein Backbone reguliert, kann diese in künstlichen Häm-Katalysatoren über die Modifizierung der Porphyrin-Liganden in *meso*-Position kontrolliert werden.<sup>[234-236]</sup>

Sogenannte „Nicht-Häm-Eisen-Komplexe“ sind aufgrund der fehlen Porphyrin-Einheit, die koordinierende Liganden in axiale Positionen zwingt, vielfältig aufgebaut und bestehen meistens aus mehrzähligen Liganden mit *N*- und *O*-Donoren.<sup>[237]</sup> Freie Koordinationsstellen werden je nach Konstellation entweder von *cis*- oder *trans* labilen Liganden besetzt. Inspiriert vom Aufbau der Methan-Monooxygenase (MMO) und dem Cytochrom P450 (CYP) entwickelte sich die Synthese von Nicht-Häm-Eisen-Katalysatoren, weg von zweikernigen,<sup>[238]</sup> hin zu einkernigen Fe-Komplexen mit durchweg tetradentaten *N*-Donorliganden.<sup>[238]</sup> Aus Pionierarbeiten von *Collins et al.* (1990er) entsprangen oxidativ stabile makrozyklische Tetra-Amido-Liganden (TAMLs), die in ihrem ionischen Zustand, die Eigenschaft besitzen, hochvalente Metallzentren zu stabilisieren.<sup>[104, 239]</sup> Der isolierte  $[Fe^{IV}(TAML1)Cl]^-$  Komplex gilt als der erste kristallographisch erfasste high-spin  $Fe^{IV}$ -Komplex und legte die Bausteine für weitere Entwicklungen in Bezug auf tetradentate *N*-Donorliganden.<sup>[104]</sup> Einer der ersten für die Epoxidations-Katalyse geeigneten Nicht-Häm-Katalysatoren, ein  $Fe^{II}$ -Cyclam (1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan)-Komplex, wurde von *Nam et al.* (1991) entwickelt und erwies sich mit einer max. erreichbaren TON von 20 und einer max. Ausbeute von 40% mit  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel (*cis*-Cycloocten) als kompatibel. Einzelne Liganden-Klassen von Nicht-Häm-Verbindungen, die seit 2000 synthetisiert werden, sind in *Abbildung 16* aufgeführt.<sup>[240-245]</sup> Seit Beginn des 21. Jh. konzentrieren sich eine Vielzahl von Forschungsgruppen, wie *Que*, *Nam*, *Valentine* und *Costas* zunehmend auf den mechanistischen Hintergrund der Katalyse an aktiven Zentren von Nicht-Häm-Eisen-Komplexen, da wegen ihres spezifischen Aufbaus, die Platzierung und Art der Liganden einen erheblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und folglich auf die Produktbildung nehmen.<sup>[214, 246-251]</sup> Zugleich schneiden die Nicht-Häm-Kandidaten *in puncto*

Ausbeute, Stereoselektivität und Substrat-Toleranz ineffizienter als die Kandidaten des Häm-Paradigmas ab. Darüber hinaus ist eine Analyse von möglichen Deaktivierungspfaden, welche die Komplexstabilität einschränken, notwendig, um diesen Katalysator Typus effizienter zu gestalten.<sup>[246]</sup>

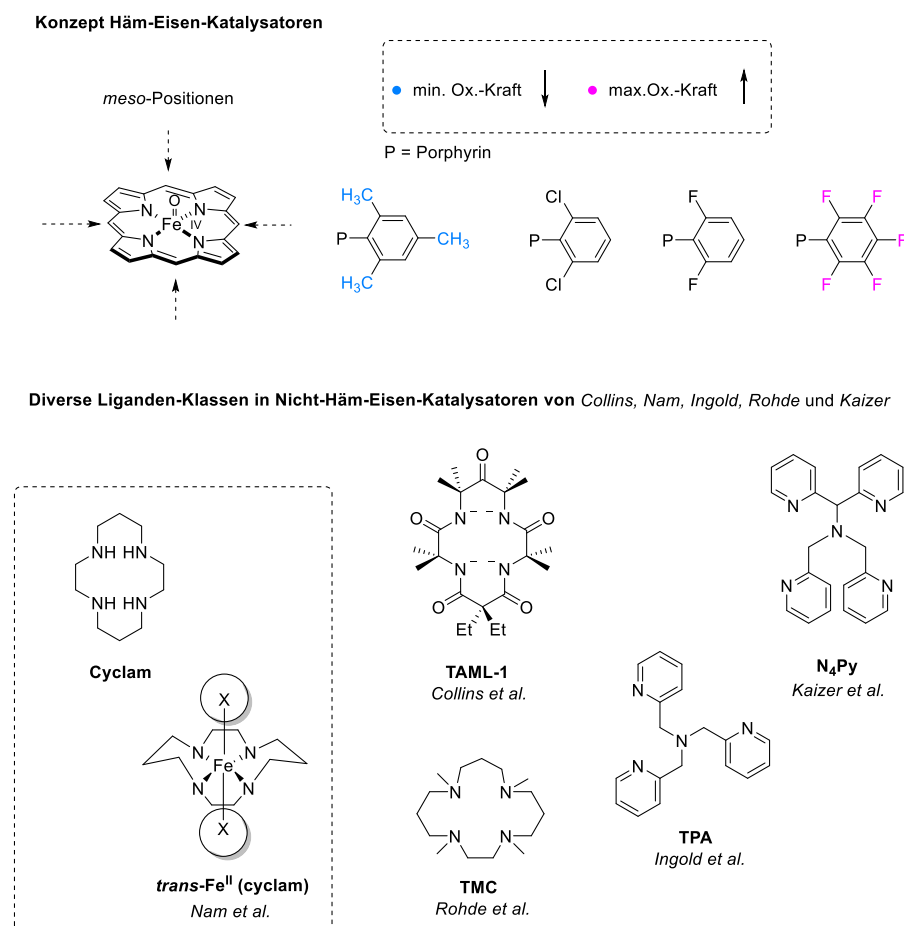
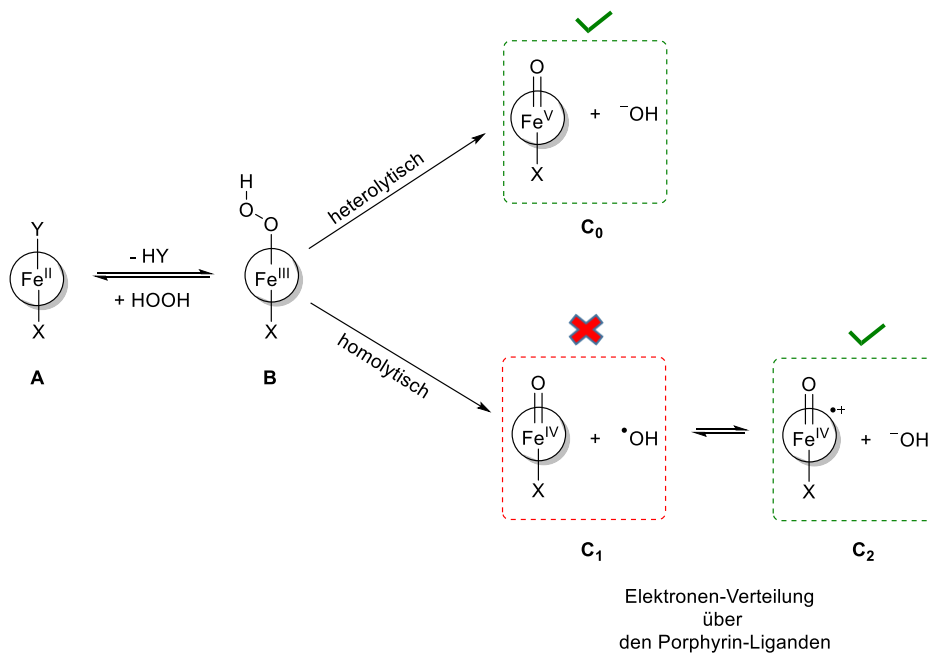


Abbildung 16: Modifizierung des Porphyrin-Gerüsts an der *meta*-Position mit elektronenschiebenden- und ziehenden Substituenten (oben). Übersicht verschiedener Liganden-Typen in Nicht-Häm-Eisen-Katalysatoren und ein Nicht-Häm-Eisen-Komplex Beispiel von Nam et al. mit *trans*-labilen Liganden in axialer Position (unten).<sup>[230–245]</sup>

### 2.3 Mechanistischer Hintergrund und die Rolle von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Durch den Mechanismus der oxidativen Katalyse des Häm-Paradigmas (s. Kap. 2.2) begründet, setzt die Bildung der aktiven Spezies eine Oxidationszahl von +II im Fe-Komplex voraus, um die sauerstoffübertragende Spezies, meist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu binden. Demnach sind die meisten Häm- und Nicht-Häm-Katalysatoren als Fe<sup>II</sup>-(Prä-)Katalysatoren, die über einen Ein-Elektronen-Schritt, auch *Fenton Reaktion* genannt, zu einer Fe<sup>III</sup>-Spezies oxidiert werden, konzipiert worden.<sup>[229]</sup> Die *Fenton Reaktion* geht auf ihren Entdecker, H. J. H. Fenton (spätes 19. Jh.) zurück, der die oxidations-fördernde Funktion von in Reaktionslösung existierenden Eisen-Ionen während der Oxidation von Äpfelsäure (Hydroxybernsteinsäure)

mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  notiert hatte. Spätere Studien bewiesen, dass einfache Eisen-Salze in Kombination mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als *Fenton Reagenz*, diverse organische Substrate wirkungsvoll oxidieren können.<sup>[252]</sup> Weil es sich bei dem eigentlichen Oxidationsmittel nach *Haber und Weiss* um ein Hydroxyl-Radikal<sup>[252, 253]</sup> handelt, welches eine Reihe von radikalischen Intermediaten generieren kann, wirkt sich dessen hohe Reaktivität nachteilig auf das eigene System aus und greift dabei nicht nur den Katalysator, sondern auch das Oxidationsmittel an.<sup>[254]</sup> Der Aspekt wird dadurch verstärkt, dass das eher elektronenarme  $\text{H}_2\text{O}_2$  als gängiges Oxidationsmittel, nicht in der Lage ist, vorhandene Radikale zu stabilisieren. Daraus resultiert, dass die Katalysatoren in Hinblick auf eine niedrigere Selektivität und Produktausbeute geschwächt werden.<sup>[220, 254]</sup> Auf dieser Grundlage sind bei Betrachtung der Sauerstoff-Aktivierung an mononuklearen Zentren von Eisen-Porphyrin-Komplexen (s. Mechanismus unter Punkt 2.2), zwei potentielle Wege der  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ -Spezies (**B**)-Spaltung nach vorangegangenem Ligandenaustausch denkbar (*Schema 4*).<sup>[216, 220, 255, 256]</sup>

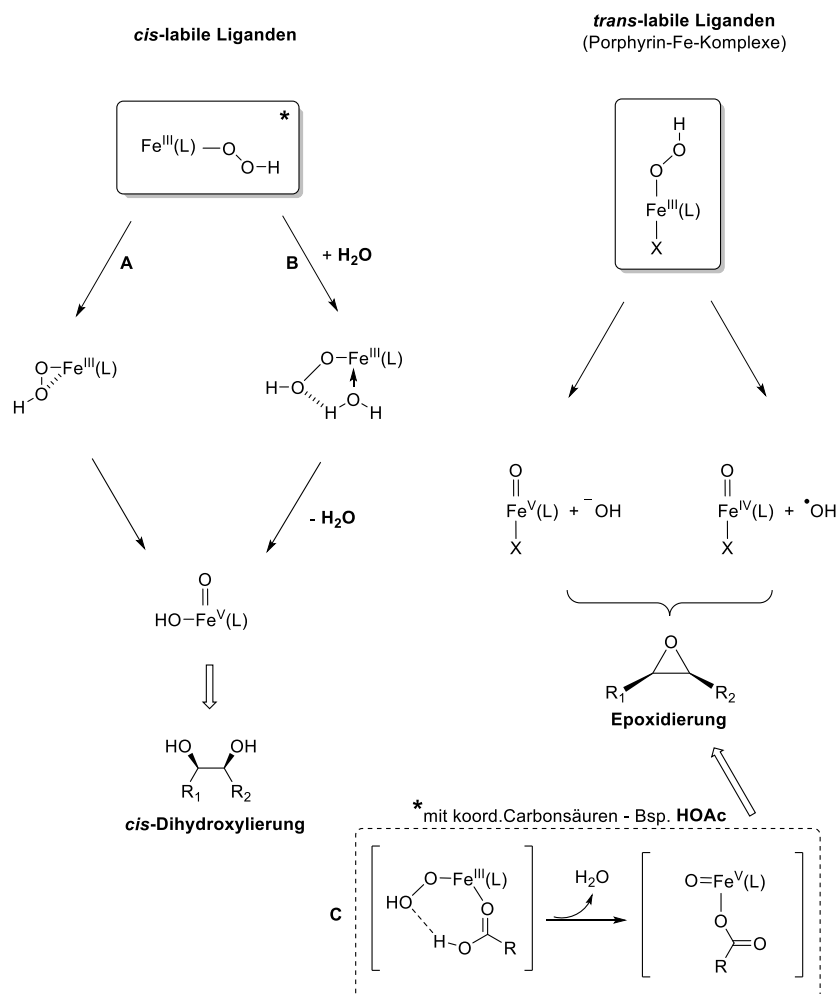


*Schema 4:* Mechanismus von Eisen-Porphyrin-Komplexen und die Beeinflussung der Produktbildung durch homolytische oder heterolytische Bindungsspaltung der  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ -Spezies (**B**) zu möglichen Fe-oxo-Komplexen (**C**<sub>0</sub>), (**C**<sub>1</sub>) oder (**C**<sub>2</sub>).<sup>[216, 220, 255–257]</sup>

Eine heterolytische Spaltung löst die Bildung eines  $\text{Fe}^{\text{V}}$ -oxo-Komplexes und eines Oxid-Anions (**C**<sub>0</sub>) aus, während bei der homolytischen Spaltungsart neben einem  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -oxo-Komplex, ein Oxyl-Radikal (**C**<sub>1</sub>) hervorgeht und sich abträglich auf den Katalysator und das Oxidationsmittel auswirkt. Da aber einige Liganden, wie der Porphyrin-Ligand in CYP 450-Enzymen, die Fähigkeit besitzen, Elektronendichte über den gesamten Liganden zu verteilen, ist neben des gebildeten  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -oxo-Komplexes, auch die Ausbildung eines  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Radikal-Kations, zusammen mit einem Oxid-Anion (**C**<sub>2</sub>) realisierbar, was die hohe Selektivität von CYP 450 Enzymen erklärt (s. Mechanismus Kapitel 2.2).<sup>[216, 220, 256]</sup> Dieser Mechanismus ist

für Oxidationsmittel, wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , organische Peroxide und Persäuren gültig, die im Zusammenspiel mit Lösungsmitteln und Additiven, die Art der Spaltung beeinflussen.<sup>[216, 257]</sup>

Um auf Forschungsstudien von *Nam* und *Valentine* über Nicht-Häm-Eisen-Katalysatoren zurückzukommen (s. Kapitel 2.2),<sup>[238, 240]</sup> hat die Topologie der umgebenden Liganden am Fe-Zentrum und der Zusatz von Additiven, wie Brønsted- oder Lewisäuren einen erheblichen Einfluss auf den Ausgang der Produktbildung, sowohl bei Häm- als auch Nicht-Häm-Eisenkatalysatoren.<sup>[214, 258-262]</sup> Handelt es sich am Metall-Zentrum um *cis*-labile orientierte Liganden, so wird unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,<sup>[263, 264]</sup> bevorzugt das Produkt der *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen gebildet (Schema 5). Die konkurrierende Epoxidations-Reaktion von Alkenen hingegen setzt *trans*-labile Liganden voraus und folgt entsprechend dem klassischen Mechanismus in *Häm*-Enzymen.



Schema 5: Darstellung des Mechanismus, zum einen mit *cis*-labilen und zum anderen mit *trans*-labilen Liganden und die damit zusammenhängende Beeinflussung der Produktbildung. Pfad B verläuft über die Interaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Pfad C zeigt den Effekt bei Zugabe von koordinierenden Carbonsäuren.<sup>[214, 246-251, 258-266]</sup>

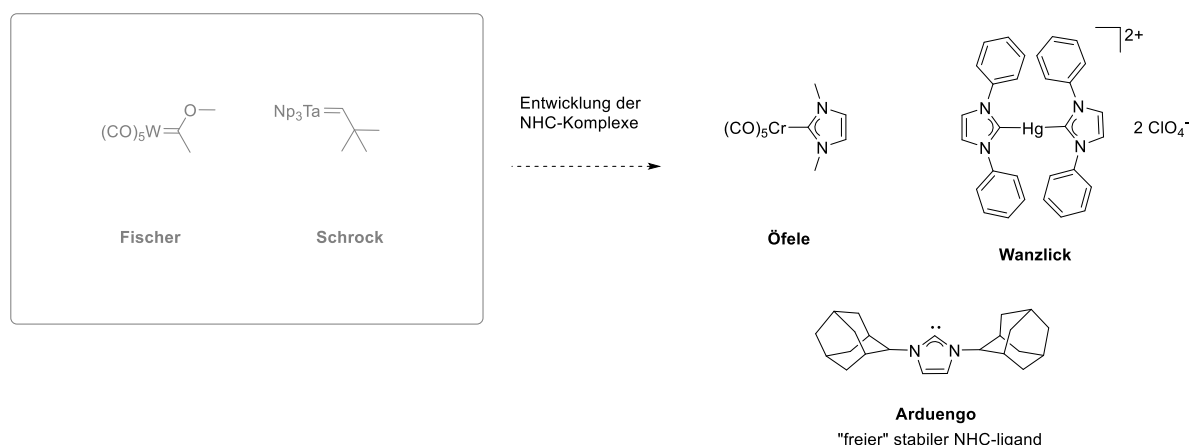
Der mechanistische Unterschied macht sich jeweils im Aufbau der aktiven Spezies und deren Entstehungsprozess bemerkbar. Bei Betrachtung ersterer Option, ist eine Hydroxo-oxo-Spezies,<sup>[265]</sup> die entweder über einen fünfgliedrigen zyklischen Übergangszustand eines H<sub>2</sub>O-geförderten Reaktionsweges (**B**) oder eine η<sup>2</sup>-OOH-Spezies (**A**) erzeugt wird, maßgeblich an der Oxidation beteiligt.<sup>[214]</sup> Die Epoxidierung verläuft indes über eine homolytische oder heterolytische Spaltung nach dem in *Schema 4* vorgestellten Mechanismus für Häm-Eisen-Komplexe mit hauptsächlich *trans* axialen Liganden ohne einen zweiten benachbarten *cis*-labilen Liganden.<sup>[248]</sup>

Werden zum Beispiel koordinierende Brønstedsäuren, wie Essigsäure (HOAc) hinzugegeben, kann die Selektivität hin zum Epoxid-Produkt durch die Formation einer Fe<sup>V</sup> (O) (OAc) (*Schema 5*) gesteigert werden, indem die *cis*-Dihydroxylierung durch einen kompetitiven Angriff von H<sub>2</sub>O unterdrückt wird.<sup>[260, 266]</sup> Nach PKIE (Primäre Kinetische Isotopen Effekt)-Studien eines Nicht-Häm-Eisen-Katalysators mit BPMCN- und CH<sub>3</sub>CN-Liganden bzgl. der Ausbeute von Cyclohexanol aus Cyclohexan zur Untersuchung des Effekts von Additiven, unterschied sich der Wert nach Zugabe von HOAc nur geringfügig von dem ohne Zugabe von Additiven. Demgegenüber zeigte der Einsatz von Perchlorsäure (HClO<sub>4</sub>) als nicht-koordinierende Brønsted-Säure und Sc<sup>3+</sup>-Lewis-Säuren, untereinander ähnliche und vom Ausgangszustand stärker abweichendere Werte und verdeutlicht eine größeres Oxidationspotenzial des Eisen-Katalysators, welches ihn dazu befähigt, auch Benzol in Phenol umzuwandeln.<sup>[260]</sup> Der dieser Tatsache zugrundeliegende Mechanismus definiert die Aktivitätssteigerung als Konsequenz einer durch Sc<sup>3+</sup> und HClO<sub>4</sub> erleichterten O–O-Spaltung im Fe<sup>III</sup>-OOH-Intermediat, die die Bildung des hoch elektrophilen Oxidationsmittels beschleunigt und darüber hinaus die deaktivierende Funktion einer möglichen oxo-verbrückten Fe<sup>III</sup>–O–Fe<sup>III</sup>-Spezies unterdrücken kann.<sup>[259, 260, 267]</sup> Nach *Swart* tritt Sc(OTf)<sub>3</sub> als neutraler Reaktand ein und ändert seinen Koordinationsmodus, indem es einen vorübergehenden Sc<sup>3+</sup>-Eisen-oxo-Komplex ausbildet.<sup>[262]</sup> Die vergleichsweise niedrigere Aktivität mit HOAc (**C**, *Schema 5*) rührt von der niedrigeren Elektrophilie der aktiven Spezies, welche vermutlich durch das koordinierende Acetat-Anion induziert wird, her.<sup>[260]</sup> Scandiumtriflat, Sc(OTf)<sub>3</sub> offenbarte gegenüber anderweitigen Lewis-Säuren auf Aluminium-, Zink-, Yttrium- oder Ytterbium-Basis etwa 10-mal so hohe Ausbeuten an Cyclohexanol und hat sich mittlerweile als Performance steigerndes Additiv in zahlreichen Oxidationsreaktionen mit Fe- und Mn-Katalysatoren etabliert.<sup>[260, 261, 268-271]</sup>



## 2.4 N-Heterozyklische Carben-Liganden

Bevor N-heterozyklische Carben (NHC)-Liganden aufgrund ihrer außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften und Stabilität in der Organometallchemie intensiver untersucht wurden, existierten 4–6 Jahre vor der Einführung der ersten Synthese-Exemplare, lediglich zwei Gruppen von Metallcarbenen, nämlich *Fischer*-<sup>[272, 273]</sup> und *Schrock*-<sup>[274]</sup> Carbene, die sich in der Oxidationsstufe des entsprechenden Metalls unterscheiden.<sup>[275]</sup> Erste Untersuchungen zu NHC-Liganden gehen auf das Jahr 1960 zurück, indem *Wanzlick* über einen  $\alpha$ -Eliminierungsprozess versuchte, das gewünschte Imidazolidin-2-yliden zu isolieren, aber stattdessen stets das dimere Entetraamin (*Wanzlick-Gleichgewicht*) erhielt.<sup>[276-279]</sup> Die Stabilisierung ungesättigter Imidazolidin-2-ylidenen gelang schließlich 1968, als *Wanzlick* und *Öfele* durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen und der Präsenz eines passenden koordinativ ungesättigten Metallkomplexes, die Synthese von  $\text{Cr}^0$ - und  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Komplexen erfolgreich umsetzen konnten (*Abb.17*).<sup>[280, 281]</sup>



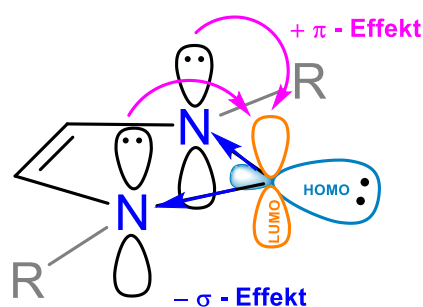
*Abbildung 17*: Übersicht von Carben-Komplexen unterschiedlicher Zusammensetzung. Metall-Carben-Komplexe von *Fischer* & *Schrock* (links); Stabilisierung ungesättigter Imidazolidin-2-ylidenen im  $\text{Cr}^0$ - und  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Komplex und Entdeckung des ersten stabilen ungebundenen NHC-Liganden von *Arduengo* (rechts).<sup>[272-281]</sup>

Kurz darauf wurden von *Lappert et al.*, die von *Wanzlick* dargestellten elektronenreichen Entetraamine mit Übergangsmetallkomplexen behandelt, sodass neuartige Komplexe mit Imidazolidin-2-yliden-Liganden hervorgingen.<sup>[282, 283]</sup> Der erste stabile NHC-Ligand in ungebundener Form konnte 1991 von *Arduengo et al.* über die Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes mit sterisch anspruchsvollen *N,N'*-diadamantyl-Liganden isoliert werden.<sup>[284, 285]</sup> Dieser wichtige Einschnitt schloss also die Annahme von grundsätzlich reaktiven und instabilen freien Carbenen aus und legte den Grundbaustein für die Synthese zahlreicher NHC-Liganden und azyklischer Heteroatom-substituierter freier Carbene in den darauffolgenden Jahren.<sup>[279]</sup> Die flexible und leicht zugängliche Synthese<sup>[286]</sup> dieser Liganden-Klasse ermöglichte somit die Entwicklung mannigfaltiger NHC-Komplexe mit besonderen katalytischen Funktionen, mit denen sich einige Arbeitsgruppen, wie *Herrmann et al.*,<sup>[195, 287, 288]</sup> *Crudden et al.*,<sup>[289]</sup> *Nolan et al.*<sup>[290]</sup> und *Glorius et al.*<sup>[291]</sup> detaillierter befassten und schriftlich festhielten.<sup>[279]</sup> Eine zentrale Rolle

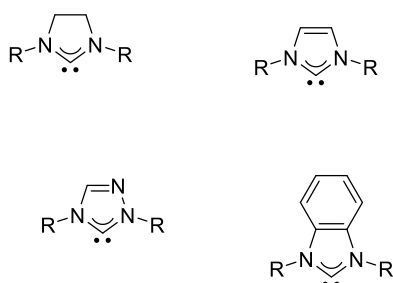
spielten dabei durch NHC-Komplexe katalysierte C–C-Kreuzkupplungen<sup>[292, 293]</sup> und Olefin-Metathese-Reaktionen<sup>[294-296]</sup>. Auf die Olefin-Metathese ausgerichtete Katalysatoren, darunter ein Ruthenium-basierter NHC-Komplex von *Grubbs* waren ein großer Erfolg der Organometallchemie, welcher sich in der Verleihung des Nobel Preises 2005 an *Chauvin*,<sup>[297]</sup> *Grubbs*<sup>[298]</sup> und *Schrock*<sup>[299]</sup> widerspiegelte. Ferner werden NHC-Komplexe z.B. in Oxidationsreaktionen von Alkoholen auf Palladium-,<sup>[300-303]</sup> Rhodium-<sup>[304]</sup> und Iridium-Basis<sup>[305]</sup> (*Oppenauer-Typ-Oxidation*), in Alkin-Oxidationen auf Gold-Basis,<sup>[306, 307]</sup> Olefin-Oxidationen, wie der *Wacker-Oxidation* von terminalen Alkenen<sup>[275]</sup> und die Oxidation von Alkanen (Methan) auf Palladium- und Platin-Basis<sup>[308-310]</sup> eingesetzt.<sup>[275]</sup>

Der Grund, warum NHC-Liganden eine vielseitige Verwendung finden, liegt in ihrer besonderen elektronischen Struktur. Carbene im Allgemeinen sind neutrale Verbindungen eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms mit einem Elektronensextett. Dabei weisen *N*-heterozyklische Carbene, eine nicht-lineare Geometrie an einem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff im Singulett-Grundzustand auf.<sup>[275, 279]</sup> Dies bedeutet, dass das Carben ein gefülltes (highest occupied molecular orbital – HOMO)  $\sigma$ - und ein leeres (lowest occupied molecular orbital – LUMO)  $p_\pi$ -Orbital besitzt, sodass eine große Differenz zwischen den relativen Orbitalenergien, welche folglich die Reaktivität des Carbens bestimmt, entsteht.<sup>[311-313]</sup>

#### Elektronische Struktur *N*-heterozyklischer Carbene



#### Klassische NHC-Liganden



#### Nicht-Klassische NHC-Liganden

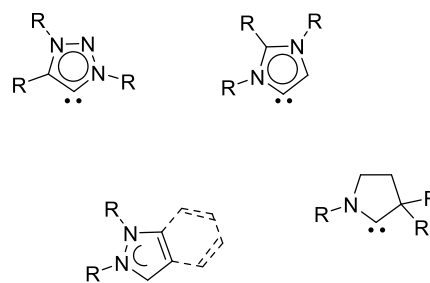


Abbildung 18: Bildliche Darstellung der elektronischen Struktur von NHCs mit den zusammenhängenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekten (oben) und Überblick diverser NHCs, aufgeteilt in klassische und nicht-klassische oder „abnormale“ Vertreter (unten).<sup>[275, 279, 286, 311-317]</sup>

Eine weitgehende Stabilität wird erreicht, indem die benachbarten *N*-Atome, einem mesomeren Vorgang ähnelnd, Elektronendichte durch einen  $+\pi$ -Effekt in das leere p-Orbital schieben und parallel über einen elektronenziehenden  $-\sigma$ -Effekt, die Energie des besetzten  $\sigma$ -Orbitals herabsetzen (*Abb. 18*).<sup>[313]</sup> In *Abbildung 18* ist eine Übersicht an verschiedenartigen NHC-Liganden aufgeführt, darunter auch „abnormale“ Liganden, die verglichen mit ihren klassischen Vertretern, erhöhte  $\sigma$ -Donor-Fähigkeiten aufzeigen, da der elektronenziehende Effekt durch die abweichende Positionierung der Heteroatome vom Carben-Zentrum abgeschwächt wird. Die klassischen NHCs umfassen z.B. Derivate von Imidazol, Benzimidazol, Imidazolin und 1,2,4-Triazol.<sup>[286]</sup>

Daraus resultierend, fungieren NHC-Liganden im Gegensatz zu *Fischer*- und *Schrock*-Carbenen als reine  $\sigma$ -Donoren ohne charakteristische Metall-Ligand- $\pi$ -Rückbindung.<sup>[314-317]</sup> Angesichts ihrer stärkeren  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften lösten die nukleophilen NHC-Liganden, die chemisch ähnelnden Phosphin-Liganden in vielen Fällen erfolgreich ab.<sup>[286, 318]</sup>

In Anbetracht der Vielzahl an NHC-Komplexen mit 3d-Übergangsmetallen, sind die Eisen-NHC-Komplexe darunter am meisten vertreten.<sup>[318-324]</sup> Ihr Potenzial, hohe Oxidationsstufen bis +V in Eisen-Spezies zu stabilisieren und die synthetische Variabilität der NHC-Liganden durch Modifikationen des Molekül Backbones, entweder an den *N*- oder frei zugänglichen *C*-Atomen führte zu diversen Modellen von Mono-NHC-Komplexen bis hin zu vier koordinierenden NHC-Einheiten am Metall-Zentrum in azyklischen und zyklischen Varianten.<sup>[318, 324]</sup> Die übergeordneten Einsatzgebiete beinhalten die neuartige Koordinationschemie, die biomimetische Chemie und die homogene Katalyse mit Fokus auf der Epoxidierung von Olefinen und der Hydroxylierung von Aromaten.<sup>[318, 321, 325-327]</sup> Trotz frühzeitiger Kenntnisse über diese Kategorie der Fe-Komplexe fanden fundamentale Arbeiten von *Fehlhammer et al.* über Tris-(NHC)-Borat-Komplexe angesichts der Besonderheit der NHCs, hohe Oxidationszahlen zu stabilisieren erst in den 90er Jahren statt.<sup>[321, 328, 329]</sup> Die Idee, größere (18–24-gliedrig) makrozyklische chelatisierende Tetra-(NHC)-Liganden am Metall-Zentrum einzuführen, wurde von *Jenkins* und *Murphy* initiiert und erinnerte damit an das natürlich vorkommende zyklische Porphyrin-System, nur mit dem Unterschied, dass das CNC-Motiv durch das NCN-Motiv ausgetauscht ist.<sup>[330-332]</sup> *Jenkins (A)* (2011) bewies mit der Aufstellung eines derartigen Fe<sup>II</sup>-Komplexes, die vielversprechende katalytische Aziridierung von Olefinen und die Existenz einer Fe<sup>IV</sup>-Spezies als aktive Komponente.<sup>[333, 334]</sup> Auch fundamentale Arbeiten von *Meyer (B)* (2013) konnten die Hypothese, dass zyklische chelatisierende NHC-Liganden, reaktive Fe-oxo-Spezies mit hoher Oxidationszahl stabilisieren können, bestätigen.<sup>[335]</sup>

Daraufhin folgten, den Komplexen von *Jenkins* und *Meyer* strukturell ähnelnde *N*-heterozyklische Fe<sup>II</sup>-Komplexe von *Kühn et al.* in sowohl zyklischer als auch azyklischer Form.<sup>[326, 336, 337]</sup> Dabei wird das Augenmerk auf zwei prominente (Prä-)Katalysatoren gelegt, welche nicht nur die Epoxidierung von Ole-

finen, sondern auch die C–H-Oxidation von Alkanen und aromatischen Verbindungen erfolgreich umsetzen können (Abb. 19).<sup>[229, 326, 336]</sup> Dazu zählt der erste in Epoxidations-Reaktionen eingesetzte organometallische azyklische Fe<sup>II</sup>-Komplex mit einem Bis-(pyridyl-NHC)-Liganden NCCN (**C**) und ein Fe<sup>II</sup>-Komplex mit einem tetradentaten makrozyklischen NHC-Liganden cCCCC (**D**).<sup>[326, 327, 338, 339]</sup>

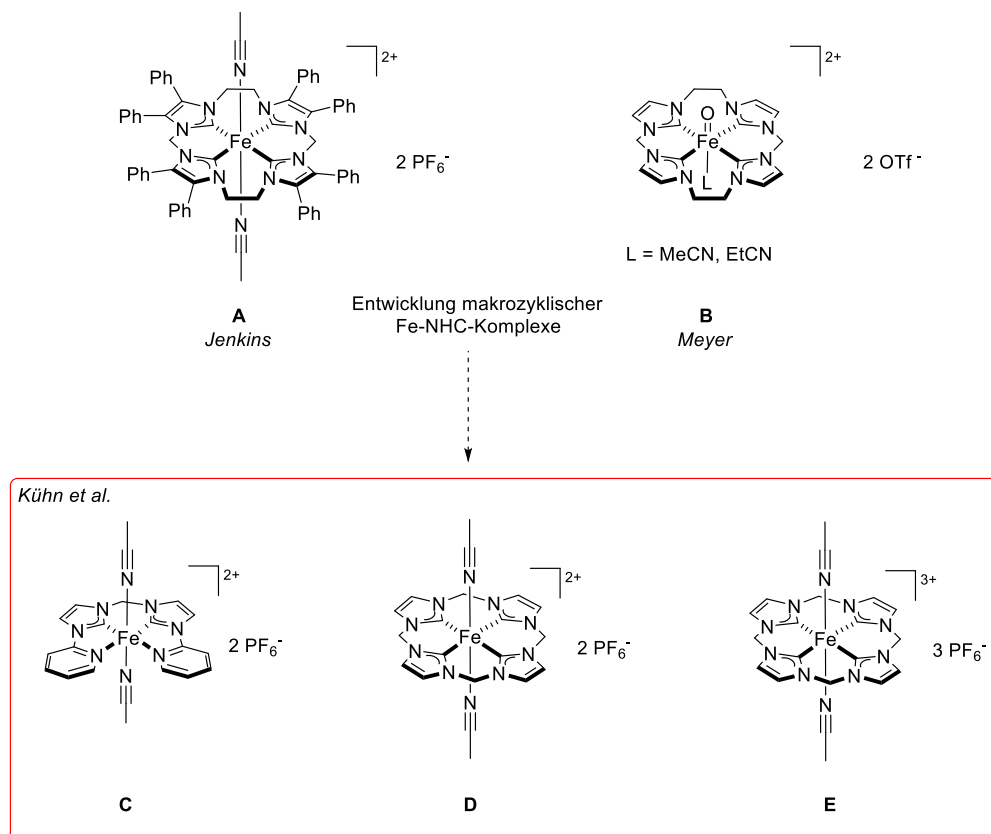


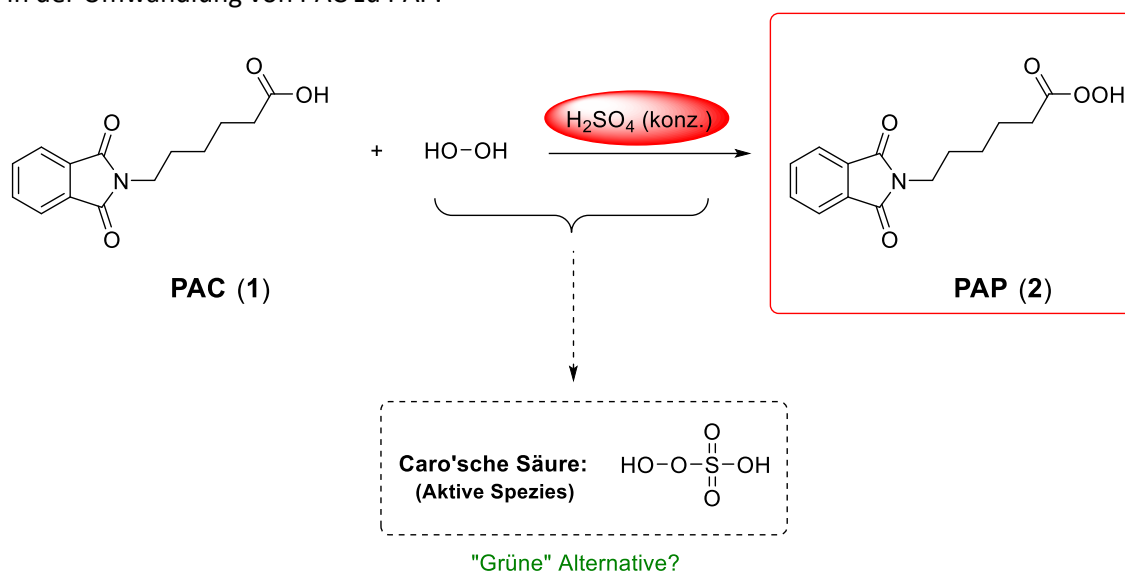
Abbildung 19: Fundamentale Arbeiten von Jenkins & Meyer zu makrozyklischen Fe-NHC-Komplexen (**A**, **B**) (oben) und leistungsstarke (Prä-)Katalysatoren (unten): Fe<sup>II</sup>-Komplex mit dem tetradentaten Bis-(pyridyl-NHC)-Liganden NCCN (**C**) und der Fe<sup>II</sup>-Komplex mit dem tetradentaten makrozyklischen NHC-Liganden cCCCC (**D**) und sein Fe<sup>III</sup>-Pendant **E** von Kühn *et al.* (unten).<sup>[318–339]</sup>

Letzterer zeigt als Fe<sup>II</sup>-cCCCC-Derivat in der Oxidationsstufe +III (**E**) eine herausragende Aktivität mit einer TOF-Zahl von bis zu 183 000 h<sup>-1</sup> und eine im Verhältnis zu anderen Katalysatoren herausragende TON von 4 300.<sup>[229]</sup> Eine Steigerung bzw. Verdopplung der Aktivität (TOF von 410 000 h<sup>-1</sup>) von **D** und **E** konnte mit Hilfe von Lewis-Säuren, insbesondere Sc(OTf)<sub>3</sub> erzielt werden und zeigt auch hier wieder die bedeutende Funktion der Additive als mechanistisches Hilfsmittel (s. Kapitel 2.3).<sup>[259]</sup> Beide (Prä-)Katalysatoren tragen *trans* axiale Acetonitril-Liganden, die einen relevanten Anknüpfungspunkt für weitere Synthese-Konzepte und demzufolge für die fortwährende Entwicklung leistungsstarker Fe<sup>II/III</sup>-Kandidaten bieten. Beobachtungen nach hat sich ein Zusammenhang zwischen der getesteten katalytischen Aktivität von Fe-NHC-Komplexen und dem gemessenen Redoxpotential *via* Cyclovoltammetrie (CV) herausgebildet und somit die Behauptung manifestiert, dass ein niedriges Halbzellen-Potenzial

auf eine höhere Aktivität des entsprechenden Komplexes hinweist.<sup>[229, 326, 340]</sup> Das Konzept der Substitution von koordinativ leicht zugänglichen axial positionierten labilen MeCN-Liganden durch *tert*-Butyl-Isocyanid-Liganden am Metall-Zentrum von Komplex **C** führte zu einer Erhöhung des Halbzellen-Potenzials, ausgelöst durch den  $\pi$ -Akzeptor-Charakter der Isocyanid-Liganden.<sup>[338]</sup> Zwar impliziert dies eine geringere Aktivität, allerdings nur beim Erreichen von maximalen Substitutionsgraden. Bei einem Substitutionsgrad = 1, schnitt die Performance des (Prä-)Katalysators **C** hinsichtlich Selektivität und höheren TONs, speziell in der C–H-Oxidation von Alkanen deutlich besser ab und zwar durch  $\pi$ - und  $\sigma$ -Eigenschaften eines *tert*-Butyl-Isocyanid-Liganden an einer Koordinationsseite des Katalysator-Komplexes.<sup>[339, 341-345]</sup> Aus diesen Erkenntnissen heraus, liegt die Herausforderung darin, Fe-Komplexe mit optimaler Aktivität, Selektivität und Stabilität zu kreieren und die gegenseitige Beeinflussung zwischen dem Redoxpotential und dem Ort der Modifikation (axial oder äquatorial) weiter unter Berücksichtigung möglicher Zersetzungswege des Katalysators, experimentell zu ermitteln und zu verstehen.<sup>[346]</sup>

### 3. Zielsetzung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung einer umweltschonenden Variante der Syntheseroute zur Herstellung der  $\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Caprone (2) über eine Schwefelsäure-aktivierte Oxidationsreaktion von  $\epsilon$ -Phthalimid-Caprone (1) mit Wasserstoffperoxid. Die *in situ* generierte aktive Spezies in Form der Caro'schen Säure fungiert schließlich als eigentlicher Aktivsauerstoff-Überträger in der Umwandlung von PAC zu PAP.



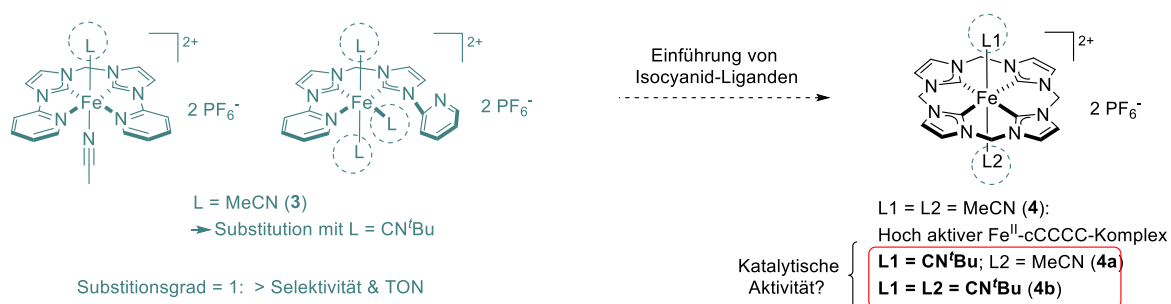
Schema 6: Standardisierte Synthese-Route zur großtechnischen Produktion von  $\epsilon$ -Phthalimido-peroxo-Caprone (2) über die Caro'sche Säure als aktive Spezies (oben); Überlegung einer umweltbewussteren, „grünen“ Alternative (unten).

Ein wissenschaftlicher Beitrag zu diesem Projekt wurde von dem mittelständigen Unternehmen *atlantiChem GmbH*, das seine Geschäftstätigkeit nach einer nachhaltigen Prozessoptimierung chemischer Synthesen ausrichtet, im Rahmen einer Kooperation geliefert.<sup>[347]</sup> Bereits vorangegangene Forschungsarbeiten über eine umweltfreundlichere und sichere Synthese-Methode von  $\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Caprone (PAP) im Labormaßstab wurden in Kooperation mit der *atlantiChem GmbH* durchgeführt.

Die gewünschte Peroxo-Verbindung, auch unter dem Handelsnamen *Eureco*<sup>®</sup> (Solvay) bekannt, wird primär als separates Bleichmittel oder in Waschmittelkompositionen verwendet und überzeugt zudem in ihrer stark antibakteriellen und keimtötenden Wirkung gegenüber anderen Waschmitteln bzw. Waschmittelinhaltsstoffen. Als ungiftige und nicht Haut-sensibilisierende Chemikalie findet sie außerdem auch Verwendung in einigen Kosmetikprodukten. Die hohe Wirkeffizienz während des Bleichvorgangs, über einen weiten pH-Wertebereich einerseits und der direkte Einsatz ohne eine *in situ* Bildung der aktiven Spezies im Waschmedium bei niedrigen Temperaturen andererseits, macht PAP zu einem, sowohl wirkungstechnisch als auch synthetisch ausbaufähigen und einen für die Waschmittelindustrie attraktiven Vertreter unter existierenden Waschlösungsmitteln. Da das Nachhaltigkeitsbewusstsein in unserer Gesellschaft permanent wächst und aktuell von immanenter Bedeutung ist, gestaltet sich das

Standard-Verfahren zur großtechnischen Produktion präformierter Peroxocarbonsäuren mittels konzentrierter Schwefelsäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Konzentrationen von  $> 30\%$  hinsichtlich tonnenweise entstehender „Dünnsäure“ als umwelttechnisch nicht unproblematisch. Deswegen besteht das zukunftsorientierte Interesse, den Syntheseschwerpunkt zuerst im Labormaßstab in Richtung spezifischer Metallkatalysierter Oxidationsreaktionen oder schwächerer, weiter verwertbarer Säuren zu verschieben, um ein tragbares Konzept zu entwickeln, welches eventuell auf den Industriemaßstab vergrößert werden kann.

Das zweite Kernstück der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung der Aktivität von zwei  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -NHC-Komplexen in der katalytischen Epoxidations-Reaktion von Olefinen. Diese (Prä-)Katalysatoren stellen Derivate des literaturbekannten, in der Olefin-Epoxidierung hoch aktiven  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes mit einem tetradentaten makrozyklischen NHC-Liganden cCCCC (**4**) dar und werden einem MeCN-Reaktionsmedium für die Umsetzung von *cis*-Cycloocten als Standard-Substratmodell mit dem gängigen Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu *cis*-Cyclooctenoxid hinzugefügt. Des Weiteren wird der Effekt durch Zugabe von Additiven und die Kompatibilität der Katalysatoren auch mit komplexeren Olefin-Strukturen unter denselben Reaktionsbedingungen getestet. Die Grundidee, die Derivate des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -cCCCC-Komplexes mit Isocyanid-Liganden in axialer Position gegen *trans* labile MeCN-Liganden am Metall-Zentrum mit den Substitutionsgraden = 1–2 auszutauschen, ergab sich aus früheren Studien des azyklischen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes mit Bis-(pyridyl-NHC)-Liganden NCCN (**3**), welcher durch die Präsenz eines Isocyanid-Liganden in *trans*-Stellung zum einem einfachen MeCN-Liganden, eine optimierte Performance in Hinblick auf höhere Selektivitäten und TONs in der anspruchsvollen C–H-Oxidation von Alkanen zeigte.



Schema 7: Übertragung des Substitutions-Konzeptes mit *tert*-Butylisocyanid-Liganden vom  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex mit dem tetradentaten Bis-(pyridyl-NHC)-Liganden NCCN auf den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex mit dem tetradentaten makrozyklischen NHC-Liganden cCCCC.

Übertragen auf die synthetisch neuartigen Katalysatorsysteme mit Mono (**4a**)- und Bis (**4b**)-(tert-Butylisocyanid)-Liganden und der Betrachtung der individuellen Redoxpotentiale als Anhaltspunkte für die Aktivität von Fe-Katalysatoren in der Epoxidations-Reaktion, wird das Design von vorteilhaften katalytischen Eigenschaften des Fe<sup>II</sup>-cCCCC- und des Fe<sup>II</sup>-NCCN-Komplexes angestrebt, in der Hoffnung neben der klassischen Olefin-Epoxidierung, auch herausfordernde Reaktionen, wie die C–H-Oxidation von Alkanen zu erreichen. Auf der Vergleichsbasis mit anderen von *Kühn et al.* synthetisierten Fe-NHC-Komplexen, die nicht nur *via* axiale Stellung, sondern auch durch flexible Gestaltung des NHC-Backbones äquatorial modifiziert werden können, geht es prinzipiell darum herauszufinden, wie groß der Einfluss des Redoxpotentials (chemische Eigenschaften der Substituenten) auf die Aktivität der Katalysator-Moleküle, verglichen mit der Stelle der Modifizierungen im Molekül, tatsächlich ist.



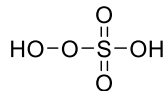
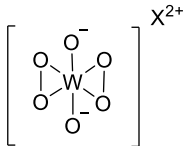
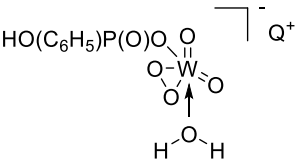
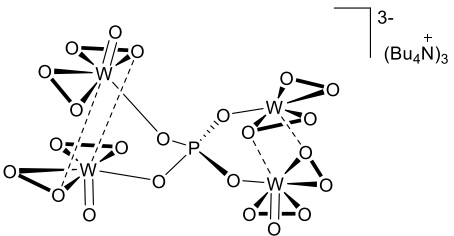
## 4. Ergebnisse und Diskussion: Bleichmittel in der Waschmittelindustrie

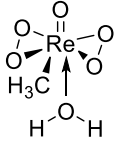
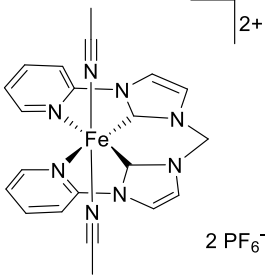
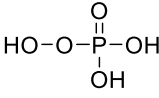
### 4.1 Anfangsstudien zur Oxidation von $\epsilon$ -Phthalimid-Caprinsäure (PAC)

Vorangegangene Studien zur Synthese von PAP (**2**) befassten sich hauptsächlich mit der Oxidation der  $\epsilon$ -Phthalimid-Caprinsäure PAC (**1**) und einfacherer Modellsubstrate unter Verwendung von Übergangsmetallverbindungen.<sup>[348]</sup> Bei der Herstellung beliebiger Peroxosäuren über die reaktive Caro'sche Säure oder Peroxo-Monoschwefelsäure handelt es sich um eine etablierte Standardsyntheseroute,<sup>[131, 349-351]</sup> was aus den zusammenfassenden Ergebnissen in *Tabelle 3* ersichtlich ist. Um die Kompatibilität und Effizienz der ausgewählten Oxidations-Systeme zu untersuchen, wurden neben PAC, weitere nicht-funktionalisierte Moleküle mit endständigen Carbonsäuren und unterschiedlichen Alkylkettenlängen getestet. Darunter fallen die kurzkettige Essigsäure ( $C_3$ ) und längerkettige Substrate, wie die Caprinsäure ( $C_6$ ) und die Decansäure ( $C_{10}$ ). Am Beispiel von Eintrag **1** (*Tab. 3*) ist zu erkennen, dass neben längeren Alkylketten, auch charakteristische funktionelle Gruppen, die mit einer endständigen Carbonsäure über eine Alkylkette verknüpft sind (Phthalimid-Gruppe an **1**), eine höhere Molekülstabilität, sowohl in der Startverbindung, als auch im Zielmolekül gewährleisten können und eine Oxidation an der gewünschten Stelle erleichtern.

Methyltrioxorhenium (MTO) oder der  $Fe^{II}$ -NCCN-Komplex als Oxidationskatalysatoren stellen sich mit einer Ausbeute von 0–13% als eher ungeeignete Systeme für die Umwandlung von **1** in **2** heraus. Da diese Katalysator-Systeme bekannterweise eine starke Oxidationskraft im Zusammenspiel mit  $H_2O_2$  speziell in der homogenen Epoxidations-Katalyse von Olefinen entfalten und der Sauerstoff der aktiven Spezies von diesen Metallkomplexen ausschließlich von elektrophiler Natur ist,<sup>[248]</sup> ist ein nukleophiles Substratmolekül, eine notwendige Voraussetzung für einen erfolgreichen chemischen Reaktionsumsatz. Die C=C-Doppelbindung in Olefinen ist elektronenreich und daher sehr reaktiv, sodass eine Ausstattung mit elektronenschiebenden Substituenten, den Effekt sogar erhöhen kann. Dass der Einsatz des  $Fe^{II}$ -Komplexes zu keinem erkennbaren Reaktionsumsatz führte, liegt offenbar auch an der vergleichsweise höheren Oxophilie von Fe-Komponenten und ihrer Instabilität gegenüber stärkeren oxidativen Bedingungen.<sup>[229, 352, 353]</sup> Die Reaktivität von Carbonylverbindungen dagegen folgt gewöhnlich dem umgekehrten Prinzip, d.h., diese werden vorerst durch eine Säure aktiviert, sodass am Carbonyl-Kohlenstoff (C=O) ein elektrophiles Zentrum entsteht, welches nur durch ein nukleophiles Teilchen angegriffen werden kann. Basierend auf diesem Prinzip ist auch die Reaktivität der Caro'schen Säure konzipiert und sollte die Suchgrundlage nach kompatiblen Oxidations-Systemen bilden. Alternativ bietet sich das Mesomerie-stabilisierte Carboxylat-Ion als sinnvolles Pendant zur elektrophilen aktiven Spezies an. Da aber in diesem Fall die Reaktivität eindeutig niedriger liegt als bei reaktionsfreudigen Olefinen, hat sich der Einsatz dieser Substrat-spezifischen Katalysator-Systeme weitestgehend erübrigt und stoßen in Bezug auf die Ausbeute an PAP an ihre Grenzen.

Tabelle 3: Übersicht früherer Laborarbeiten für die Umsetzung von PAC zu PAP mit verschiedenen Oxidations-Systemen.<sup>[348]</sup>

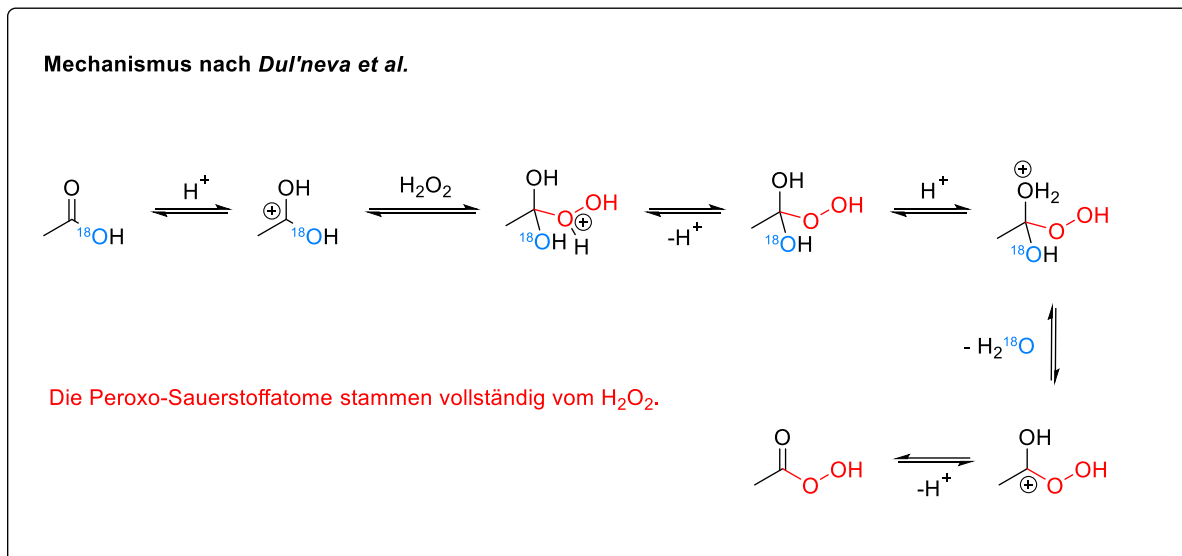
Oxidations-System	Substrat	Ausbeute/Effizienz
<b>1</b> <i>Caro'sche Säure</i> 	Essigsäure Capronsäure Decansäure PAP	24% ✓ 83% ✓ 90% ✓ 95% ✓
<b>2</b> <i>Aktive Peroxowolframat-Spezies</i> <sup>[354-356]</sup>  $\text{CaWO}_4, \text{Na}_2\text{WO}_4, \text{H}_2\text{WO}_4$ in Kombination mit $\text{H}_2\text{O}_2$	Essigsäure Capronsäure Decansäure PAP	20% ✓ 4–21% ✓ – 18% ✓
<b>3</b> <i>Aktive Peroxo-phosphato-Wolfram-Spezies</i>  3-Komponenten-System <sup>[357]</sup> : $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Phasen-Transfer-Kat. PTC, Phosphorsäure-Spezies	Essigsäure Capronsäure Decansäure PAP	– ✗ 4–13% ✓ – – ✗
<b>4</b> <i>Venturello-Komplex auf Wolfram-Basis</i> <sup>[358]</sup> 	Essigsäure Capronsäure Decansäure PAP	– 19–24% ✓ – –

<p><b>5 Aktive Methyltrioxorhenium (MTO)-Spezies</b></p>  <p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ✓ Urea Hydrogenperoxid: ✗</p>	<p>Essigsäure</p> <p>Capronsäure</p> <p>Decansäure</p> <p>PAP</p>	<p>6–9% ✓</p> <p>9–13% ✓</p> <p>– ✗</p> <p>–</p>
<p><b>6 Fe[NCCN]-Katalysator</b></p> 	<p>Essigsäure</p> <p>Capronsäure</p> <p>Decansäure</p> <p>PAP</p>	<p>–</p> <p>– ✗</p> <p>–</p> <p>–</p>
<p><b>7 Peroxophosphorsäure Analog zur Caro'schen Säure</b></p> 	<p>Essigsäure</p> <p>Capronsäure</p> <p>Decansäure</p> <p>PAP</p>	<p>–</p> <p>–</p> <p>–</p> <p>– ✗</p>

Ähnlich verhält es sich mit den Wolfram-basierten Verbindungen, die wie die meisten typischen Metallkomplexe durch ein typisches elektrophiles Reaktionsverhalten gegenüber einer Varietät organischer Substrate charakterisiert sind.<sup>[359]</sup> Die höheren Ausbeuten lassen sich möglicherweise dadurch erklären, dass die Wolfram- oder Wolfram-basierten Komplexe anionisch (Einträge **2**, **3**, **4** in Tab. 3) aufgebaut sind und dieser Aspekt eine verminderte Elektrophilie am Peroxosauerstoff begründet.<sup>[360]</sup> Aber auch hier fielen die Ausbeuten gegenüber der Standardprozedur unterdurchschnittlich aus.

Ein zu vernehmender positiver Trend zur Herstellung von **2** aus Eintrag **2** bezgl. Der Wolframsäure deutet darauf hin, dass die Existenz und die Stärke einer Säure, gemessen an ihrem pK<sub>s</sub>-Wert von bedeutender Relevanz ist und das Reaktivitätsprofil von Carbonylverbindungen bestätigt. Dennoch erweist sich die Wolframsäure als zu schwach, um die Carbonylgruppe genügend schnell und effektiv zu aktivieren, sodass höhere Reaktionstemperaturen erforderlich wären, die ihrerseits die Entstehung des temperaturempfindlichen PAPs hemmen würden. Ein vorgeschlagener Mechanismus von *Dul'neva*

*et al.* (Schema 8) in Bezug auf die Oxidation von Essigsäure zur entsprechenden Peroxosäure stützt das beschriebene Reaktivitätsprofil zusätzlich.<sup>[350]</sup> Dabei steht nicht nur die Säureaktivierung, sondern auch die Rolle von Wasserstoffperoxid, welche durch Isotopenmarkierung von  $^{18}\text{O}$ -Sauerstoff erforscht wurde, im Vordergrund. Das Ergebnis ist dementsprechend die vollständige Übertragung der Peroxo-Einheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf das Substratmolekül und die grundlegende Annahme, dass die Synthese von Peroxosäuren nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ablaufen.



Schema 8: Mechanismus nach Dul'neva et al. bzgl. der Oxidation von Essigsäure zu Peroxoessigsäure mittels  $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ .<sup>[350]</sup>

Die Stärke der Säureaktivierung wird durch den  $\text{pK}_s$ -Wert der jeweiligen Säure beeinflusst und lenkt damit die Aufmerksamkeit auf den Eintrag 7, der sich auf die Verwendung von Phosphorsäure und der mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ* gebildeten Peroxomonophosphorsäure bezieht. Aufgrund eines sich mit der Zeit verdichtenden Reaktionsmediums wurde die Reaktion und die sich anschließende Produktermittlung abgebrochen. Dennoch wurde der Fokus in der Projektweiterführung auf die Phosphorsäure wegen ihrer nicht zu unterschätzenden Reaktivität und ihrer geringeren Umweltschädlichkeit hinsichtlich ihrer Wiederverwertung als Düngemittel über einen möglichen Weg der quantitativen Fällung als „Triphosphat“ ( $\text{NH}_4\text{Mg}[\text{PO}_4]$ )<sup>[361]</sup> gelegt und versucht die auftretende Problematik mit einem passenden Lösemittel zu beheben. Die Phosphorsäure nimmt mit ihrem  $\text{pK}_s$ -Wert von  $\sim 2.2$  eine mittlere Position zwischen Wolfram ( $\text{pK}_s = 3.8$ )- und Schwefelsäure ( $\text{pK}_s = -2.9$ )<sup>[362, 363]</sup> ein und scheint somit aussichtsreiche Reaktionsvoraussetzungen in der Umsetzung von **1** zu **2** zu erfüllen.

## 4.2 Testansätze mit Wolframsäure (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)

In Hinblick auf die potenziell erfolgsversprechenden Ergebnisse von H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> bei der Oxidation von PAC (**1**) zu PAP (**2**) wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und einer eventuellen Systemoptimierung, kleinere Testansätze mit unterschiedlichen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen durchgeführt. Aufgrund der Tatsache, dass Katalysator-Systeme im Gegensatz zu anderen Reaktionskomponenten nicht in stöchiometrischen Mengen dazugegeben werden müssen, würden hierdurch im positiven Fall, volumen- und kostentechnische Vorteile in der späteren industriellen Verarbeitung geschaffen werden.

Nach einer literaturbekannten Vorschrift<sup>[364]</sup> wurde in einer abgeänderten Abfolge, die Säure H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mit 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorgelegt und das Edukt **1**, welches davor in *t*-BuOH gelöst worden war, hinzugegeben. Die Temperatur wurde anfangs auf moderate 30 °C eingestellt, um eine bessere Kontrolle über den Reaktionsverlauf zu haben, da die Temperaturtoleranzgrenze des PAP-Moleküls bei 40 °C liegt. Unter diesen milden Bedingungen konnte aber kaum bis gar kein Produkt detektiert werden, sodass diese in weiteren Anläufen verschärft wurden. Eine sukzessive Erhöhung der Temperatur auf max. 40–45 °C über einen kurzen Zeitraum und der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von 30% auf 50%, sowie die Zugabe von wenigen Tropfen konz. Phosphorsäure als Promotor führten zu interessanten Signalpeaks im NMR-Spektrum. Für die Interpretation der Ergebnisse wurde ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dem <sup>1</sup>H-Spektrum der Übersichtlichkeit halber herangezogen, da die Probe dem Reaktionsmedium direkt entnommen wurde. In *Abbildung 20* ist durch das Übereinanderlegen der Edukt- und der Reaktionsmediums-Signale in Benzol zu erkennen, dass eine neue Spezies im Verhältnis 1:1 zum Edukt entstanden ist. Vergleicht man die neu auftretenden Signale mit dem Produkt-Spektrum (*via* Caro'sche Säure) in Benzol (s. Anhang)<sup>[348]</sup>, so wird deutlich, dass die tief- und hochfeldverschobenen Verschiebungen der Signale (grün-blau) übereinstimmen und das gewünschte Produkt entstanden ist. Vor allem die signifikante Verschiebung des C(1)- und des C(2)-Kohlenstoffs bei ca.  $\delta = 174.0$  ppm und  $\delta = 29.7$  ppm sind eindeutige Indizien.

Die Reaktionsmischung wurde über mehrere Stunden und teilweise über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und zeigte keine signifikante Änderung der Signalverhältnisse. Der Einsatz höherer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen auf der einen Seite, obwohl die Versuchsvorschrift auf 30%ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen ausgelegt ist, die notwendigen hohen Temperaturen und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Promotor auf der anderen Seite weisen stark auf die limitierte Effizienz des Systems hin, wenn man bedenkt, dass die vollständige Umsetzung von **1** zu **2** mittels Caro'scher Säure innerhalb weniger Minuten mit einer 30%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung ohne Erhöhung der Temperatur realisierbar ist.

Zwar kommt es zu einer Bildung der aktiven Spezies in Gestalt eines Peroxowolfram<sup>VI</sup>-Komplexes, aber durch die verhältnismäßig schwache Säureaktivierung, die mit Hilfe einer geringen Menge von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angetrieben werden muss, wird der Angriff des elektrophilen Carbonyl-Kohlenstoff-Zentrums tendenziell eher oder schneller von einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül als von der reaktiveren aktiven Spezies, welche wegen ihrer Elektrophilie andere Angriffspunkte bevorzugt, übernommen. Dieser Sachverhalt resultiert in einer bemerkbaren Abnahme der erwünschten Selektivität und zu verzögerten Reaktionszeiten. Zusammen mit der Instabilität von **2** bei Temperaturen > 40 °C existieren in diesem Wolfram-Ansatz zu viele Faktoren, die sich gegenseitig beeinträchtigen und somit einem vollständigen und erfolgsversprechenden Reaktionsumsatz entgegenwirken.

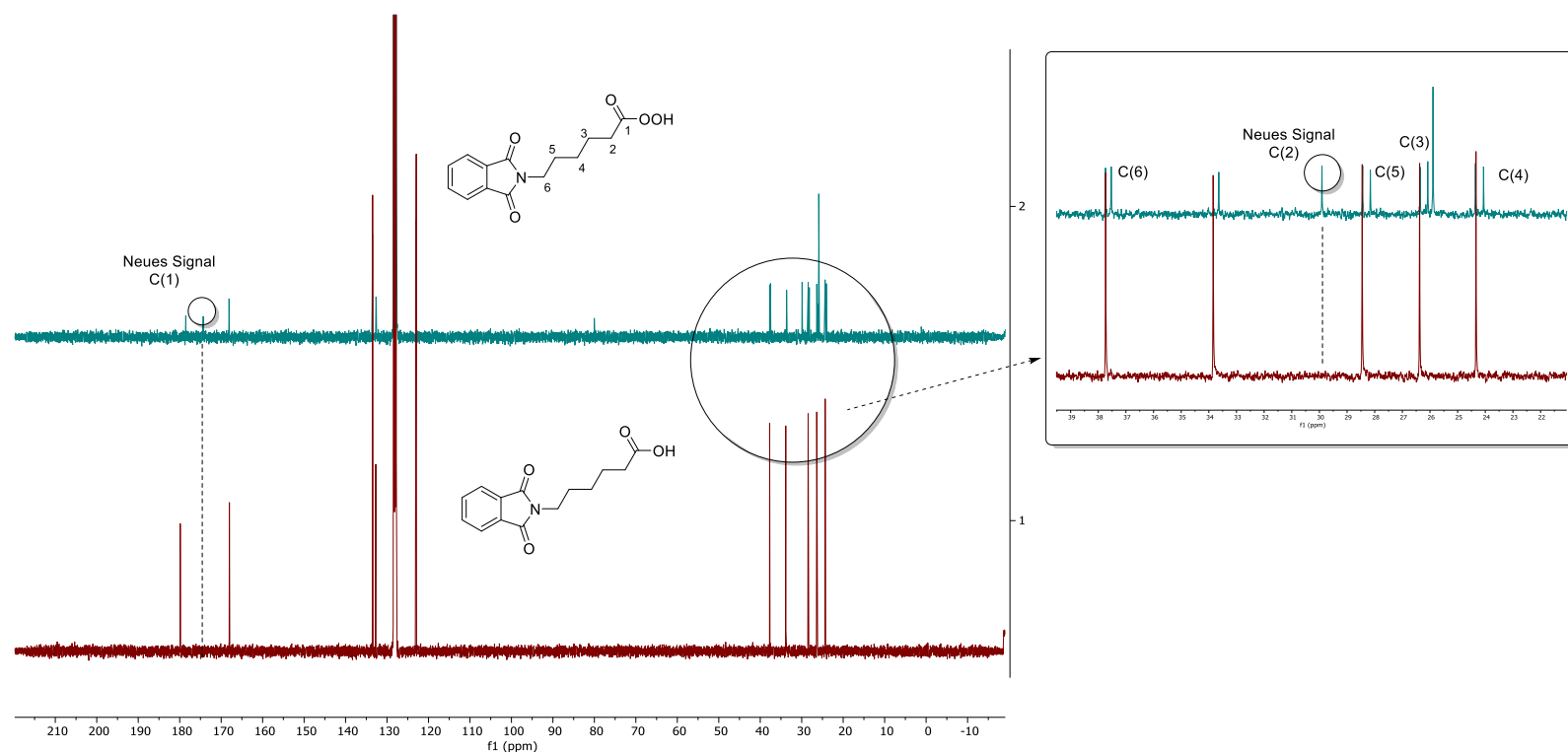


Abbildung 20: Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von PAC (Edukt) und einer kleineren Menge entstandenen PAPs (Produkt) im Reaktionsgemisch des Testansatzes mit H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Einige Signal-Verschiebungen und neu entstandene Signale weisen auf die Existenz einer Peroxo-Gruppe im Zielmolekül hin.

## 4.3 Das Phosphorsäure-System in Analogie zur Caro'schen Säure

### 4.3.1 Löslichkeits-Studien

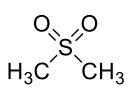
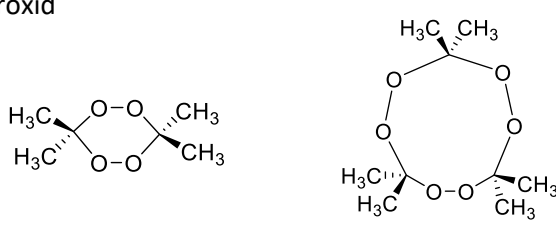
Das Konzept, Phosphorsäure als analoge Alternative zur Schwefelsäure zu verwenden, ergab sich nicht nur aus umweltrelevanten Aspekten heraus, sondern auch aus dem Vergleich ihrer  $pK_s$ -Werte (s. Kap. 4.1) für eine effizientere Säureaktivierung und ähnlichen Reaktivitätsmerkmalen der *in situ* gebildeten Aktivsauerstoff-Spezies.<sup>[365]</sup> Damit das Substrat in der Reaktionsmischung oxidativ erreichbar ist, ist ein möglichst homogenes Reaktionsgemisch durch die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels (s. Kap. 4.1), angepasst an die Polaritätsanforderungen des  $\epsilon$ -Phthalimido-Capronsäure (**1**)-Moleküls erforderlich. Je nachdem wie hoch die einzusetzenden  $H_2O_2$ -Äquivalente für ein kompatibles System eingestellt werden müssen, bildet sich zwangsläufig ein 2-Phasen-System aus, welches durch eine ausreichend gute Durchmischung und ein nahezu vollständiges In-Lösung-gehen des Substrats überwunden werden kann. Eine ordentliche Durchmischung kann neben der Einstellung hoher Rührerdrehzahlen, des Weiteren unter Nutzung eines Ultraschallbads erzeugt werden.

Als geeignete Lösungsmittel, gemessen an der Substratlöslichkeit und einer sichtbaren Produktentstehung über NMR-Spektroskopie, haben sich besonders polar aprotische Lösungsmittel, wie Dichlormethan (DCM) hervorgetan (Tab. 4). Die geringere Löslichkeit des Produkts,  $\epsilon$ -Phthalimido-peroxo-Capronsäure (**2**) gegenüber der Ausgangsverbindung in DCM macht sich durch eine Trübung der Reaktionsmischung bei einem positiven Reaktionsumsatz bemerkbar und konnte aus diesem Grund zeitlich exemplarisch verfolgt werden.

Ein polar aprotisches Lösemittel, wie Dimethylsulfoxid führte, verglichen mit DCM zu einer maximal erreichbaren Löslichkeit des Substrats, zeigte sich aber gegenüber den oxidativen Bedingungen im Reaktionsmedium instabil, was sich in einer ausbleibenden Produktbildung äußerte. Chloroform wies ein mit DCM vergleichbares Löslichkeitsverhalten auf, aber stellte sich als ebenso instabil heraus, resultierend in einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Beobachtungen lassen sich durch den Sachverhalt erklären, dass DMSO über Säureaktivierung mit  $H_2O_2$  potenziell zu Dimethylsulfon oxidiert und Chloroform allmählich, allein durch einfachen Luftsauerstoff zu HCl, Phosgen und  $CO_2$  zersetzt werden kann, sodass diese Nebenoxidationen mit der eigentlichen Reaktion konkurrieren und diese weitreichend einschränken (Tab. 4).<sup>[366, 367]</sup> Die Reaktion des polar aprotischen Acetons in Kombination mit  $H_2O_2$  lässt hoch explosive Acetonperoxid-Dimere oder -Trimere entstehen und macht es trotz der darin beobachtbaren guten Löslichkeit des PAC-Moleküls zu einem inadäquaten Kandidaten.<sup>[368]</sup> In ähnlicher Weise verhält es sich mit polar protischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen und Ethern, die unter diesen aggressiven Bedingungen leicht zu explosiven Verbindungen oxidiert werden können und wiederum ein gesteigertes Gefahrenpotenzial darstellen. Analytische Daten aus vorange-

gangenen Studien konnten unterstützend beweisen, dass *iso*-Propanol über mehrere Oxidationschritte, ebenfalls dimere und trimere Strukturen des Acetonperoxids ausbilden kann.<sup>[348]</sup> Das über die *tert*-Butyl-Gruppen maßgeblich stabilisierte *tert*-Butanol löst das Edukt zwar vollständig, aber behält seine flüssige Form erst bei Temperaturen ab 40 °C und beginnt bei Raumtemperatur wieder in einen partiell festen Zustand überzugehen, was die Forschungsarbeit wiederum vor die Ursprungsproblematik hinsichtlich der Unlöslichkeit von **1** in reiner Phosphorsäure stellt. Aufgrund der ausgewogenen Polaritäten im PAC- und PAP-Molekül kommen reine unpolar aprotische Lösungsmittel (z.B. Benzol, Hexan) nicht in Frage und können somit aus dem Konzept gänzlich ausgeschlossen werden.

Tabelle 4: Löslichkeitsverhalten von PAC in polar aprotischen & polar protischen Lösungsmitteln mit Angabe von potenziellen Nebenreaktionen.<sup>[348, 366-368]</sup>

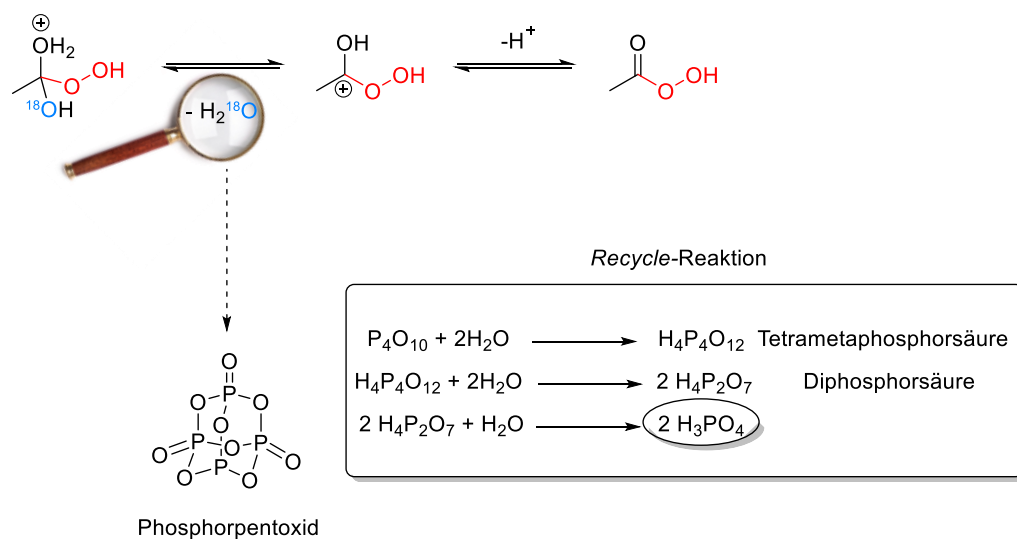
Lösungsmittel	Löslichkeit von PAC	Bemerkungen
<b>Polar aprotisch</b>		
Dichlormethan	++	Kleinere, sich absetzende PAC-Partikel Oxidationsempfindlichkeit → Dimethylsulfon
Dimethylsulfoxid	+++	
		
Chloroform	++	Oxidationsempfindlichkeit → HCl, Phosgen, CO <sub>2</sub>
Aceton	+++	Oxidationsempfindlichkeit → Di- und Trimere von Acetonperoxid
		
<b>Polar protisch</b>		
Methanol	+++	Oxidationsempfindlichkeit → Di- und Trimere von Acetonperoxid im Fall von <i>i</i> -PrOH Löslichkeit erst ab 40 °C
<i>iso</i> -Propanol	+	
<i>t</i> -BuOH	+++	



## 4.3.2 Zusatz hygroskopischer Substanzen

Bei näherer Betrachtung des Additions-Eliminierungs-Mechanismus nach *Dul'neva et al.* (s. Kap. 4.1) wird deutlich, dass in den letzten Schritten vor der vollständigen Bildung der Peroxosäure, Wasser als Nebenprodukt bzw. Eliminierungsprodukt entsteht und kontinuierlich dem System entzogen werden muss, um das vorhandene Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern (*Abb. 21*). Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der herkömmlichen Methode *via Caro'sche Säure* betont die Vielfältigkeit der starken Schwefelsäure in Hinblick auf eine zügige Carbonsäure-Aktivierung und der Fähigkeit, H<sub>2</sub>O aufgrund ihrer starken Hygroskopie zu binden und aus dem System zu entfernen. Diese Funktionen können von der Phosphorsäure nicht gleichwertig erfüllt werden und müssen mit Hilfsmitteln nachgeahmt werden.

Darum wurden einige Testreihen mit diversen Trockenmitteln aufgestellt, wobei sich Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) als vielversprechendes Zusatzmittel herausgestellt hat, da es effizient in den Prozess eingreift und diesen nicht durch unerwünschte Nebenprodukte limitiert (*Abb. 21*).

**Mechanismus nach *Dul'neva et al.***

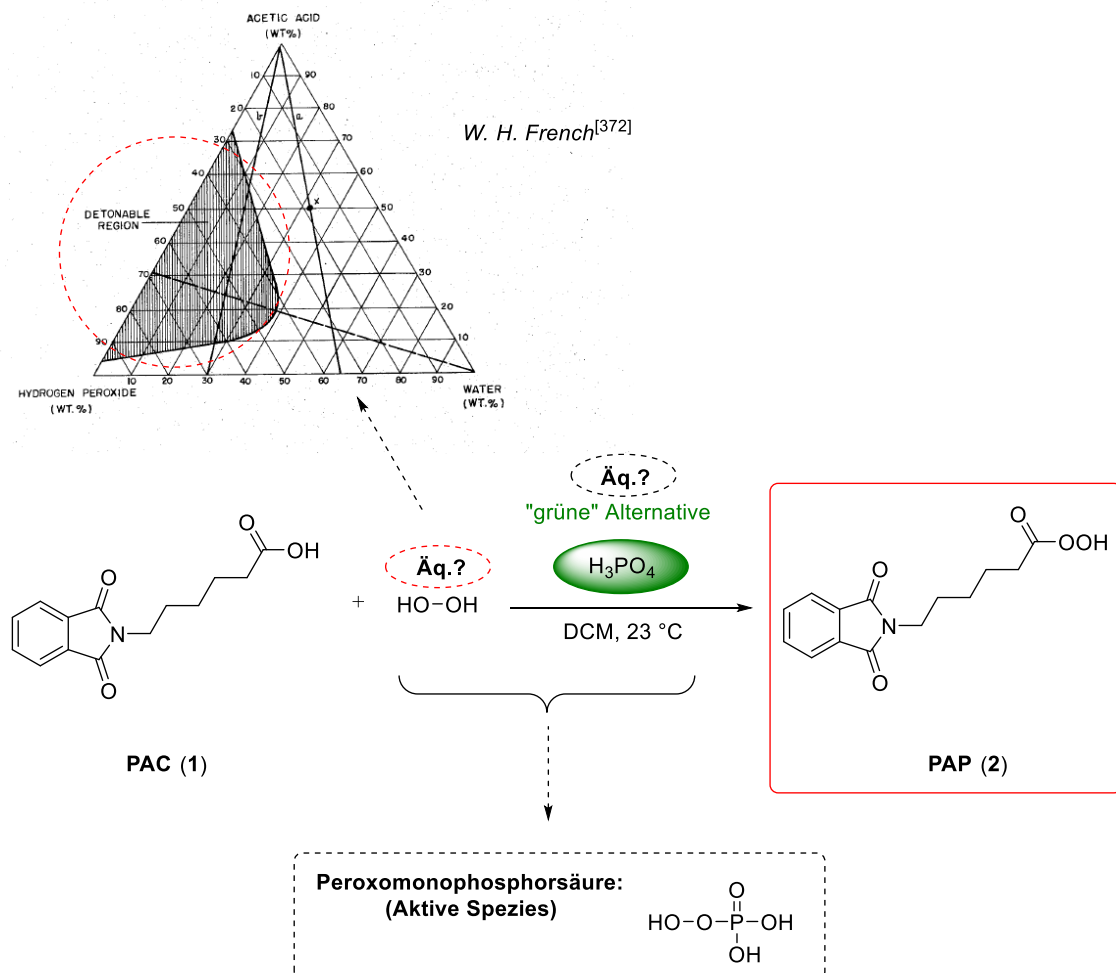
*Abbildung 21:* Darstellung von Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) als geeignetes Trockenmittel für die Oxidationsreaktion von PAC zu PAP und die dazugehörige 3-Stufen-*Recycle-Reaktion*.<sup>[369, 370]</sup>

Dadurch, dass P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> während der Reaktion selbst verbraucht und mit H<sub>2</sub>O zu *ortho*-Phosphorsäure über Tetrameta- und Diphosphorsäure-Zwischenstufen *recycelt* wird, ergeben sich keine nachträglich aufwendigen Arbeitsschritte zur Isolierung des Endprodukts.<sup>[369, 370]</sup> Standardmäßig eingesetzte Trockenmittel, wie bspw. Magnesiumsulfat (MgSO<sub>4</sub>), Calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>) und das häufig verwendete Molekularsieb sind Feststoffe, die, wenn sie nicht durch die vorherrschenden oxidativen Bedingungen zersetzt werden, unverbraucht aus der Reaktion hervorgehen, sodass diese später vom Reaktionsmedium

durch Filtration getrennt werden müssen, was u.a. zu Ausbeuteverlusten beiträgt. Da Molekularsieb, auch Zeolith A genannt, auf einem Aluminiumsilikat-Gerüst aus Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) basiert, ist es besonders anfällig für einen oxidativen Angriff und beginnt sich unter Gasbildung aufzulösen.

#### 4.3.3 Bedeutung der Äquivalente

Aus Erkenntnissen der Testansätze hinsichtlich der Substratlöslichkeit und der notwendigen Zugabe einer wasserabsorbierenden Substanz konnte ein aussichtsreiches Modell mit konzentrierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%), die im Vergleich zu konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) auf Lösungsmittel angewiesen ist, um die Bildung eines Gemischs zähflüssiger Konsistenz zu verhindern, aufgestellt werden (Schema 9).



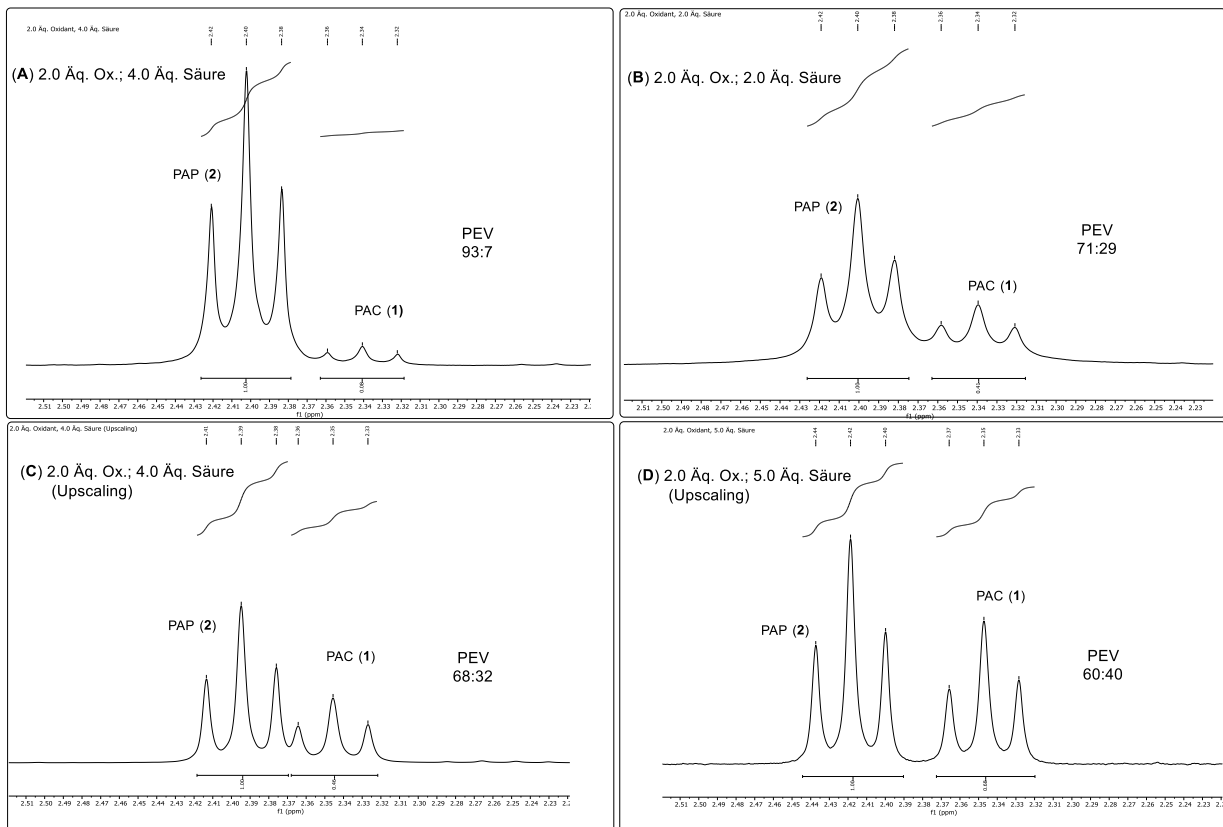
Schema 9: „Grüne Alternative“ über  $\text{H}_3\text{PO}_4$  für die Darstellung von PAP und die Überlegung zu adäquaten Äquivalenten für ein positives Reaktionsergebnis.<sup>[372]</sup>

Orientiert am experimentellen Part des Patents von *Getthöffer* und *Reinhardt*<sup>[349]</sup> zur Herstellung von Imid-peroxo-Carbonsäuren *via* Caro'sche Säure, wurden anfangs kleinere Testansätze im Milligrammmaßstab und niedrigeren Äquivalenten für ein näheres Verständnis in Bezug auf das chemische Zusammenspiel zwischen Substrat, Säure und Oxidationsmittel erprobt. Nach der Patentvorschrift, empfiehlt sich die Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel in 1- bis 20-fachem, vornehmlich 1.5- bis 4-fachem Überschuss und für die Säure, der Einsatz von 2–5 Äquivalenten<sup>[349]</sup>, sodass ein recht großer Spielraum für Testreaktionen zur Verfügung steht bis schließlich ein kompatibles System erarbeitet werden und wachsen kann.

Der Austausch des weitreichend in Oxidationsreaktionen etablierten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch ein anderweitiges Oxidationsmittel wird wegen seiner wenig umweltbelastenden und eher „grünen“ Eigenschaften,<sup>[54, 214-216]</sup> ausschließlich H<sub>2</sub>O als Nebenprodukt zu produzieren und vor allem wegen des hohen Reaktionsvermögen, bezogen auf einen Aktivsauerstoff-Anteil von nahezu 50% nicht in Frage gestellt.<sup>[215]</sup> Peroxide auf Harnstoff-Basis, wie das Wasserstoff-Harnstoff-Addukt UHP (Urea Hydrogen Peroxide) würden sich sowohl aus ökotoxikologischen, als auch gefahrentechnischen Gründen mit einem Wasserstoffperoxid-Anteil von 35% und wegen seiner wasserfreien Form für das vorgestellte Konzeptziel anbieten;<sup>[371]</sup> sind aber in ihrer Effizienz aufgrund ihres besonders stabilen Molekülbaus im Vergleich zum deutlich instabileren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wässriger Lösung herabgestuft. Diesbezüglich wurden Testreaktionen, und wegen einer zusätzlich aufkommenden Unlöslichkeit im DCM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gemisch frühzeitig abgebrochen. Für die Entwicklung eines tragbaren Systems wurde in Hinblick auf die schwächere H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Säure und die damit verbundene langsamere Aktivierung des Substrats, ein Upgrade der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von 30% auf 50% durchgeführt. Höhere Konzentrationen wurden für die Testreihe aus Gründen eines zu hohen Gefahrenpotenzials, in den Detonationsbereich (*W. H. French*)<sup>[372]</sup> zu gelangen, vor allem mit Sicht auf die eventuell spätere industrielle Anwendung in großem Maßstab ausgeschlossen.

Die Resultate der NMR-Experimente in DCM (*Abb. 22*) verdeutlichen, dass die doppelte Menge an zugegebener Säure (4.0 Äq.) im Vergleich zum Oxidationsmittel (2.0 Äq.), zu einem maximalen Produktzu-Edukt-Verhältnis (PEV) von 93:7 bei einer Testansatzmenge von 20 mg Substrat führt. Die Auswertung erfolgte anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, weil die Tieffeld-Verschiebung des H-(C2)-Triplett-Signals (Methylenprotonen) des Produkts **2** bei  $\delta = 2.39\text{--}2.42$  ppm sehr markant ist und direkt mit dem eng anliegenden Integral des Edukts **1** über das PEV in Relation gesetzt werden kann. Werden die Säure-Äquivalente auf die Hälfte minimiert, so verkleinert sich auch das PEV von 93:7 auf 71:29. Diese Beobachtungen weisen deutlich auf die Notwendigkeit einer starken Säure hin, die durch höhere Äquivalente einer mittelstarken Säure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) für die Mobilisierung der Oxidationsreaktion ausgeglichen werden muss. Demgegenüber resultierte ein Hochskalieren der Reaktion auf 500 mg mit denselben Äquivalenten in schlechteren PEVs (68:32). Auch die geringfügige Erhöhung der Säure-Äquivalente von

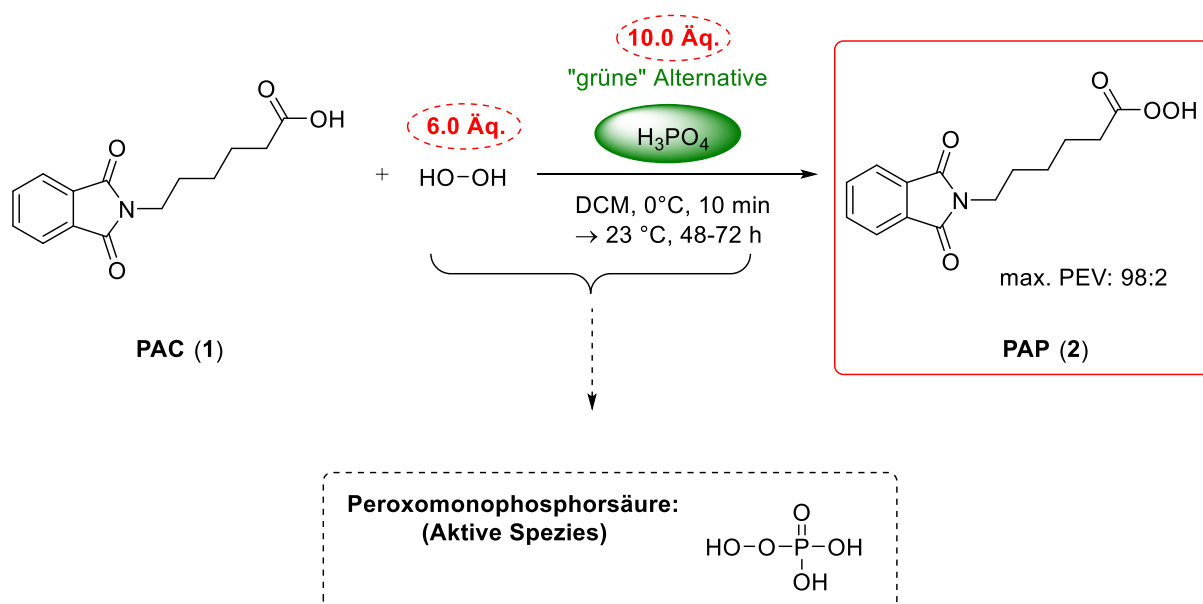
4 auf 5 brachte ein schlechteres PEV (60:40) mit sich und betont die Schwierigkeit, dass die Feinabstimmung der Reaktionsbedingungen nur in kleinen Ansätzen flexibel umsetzbar ist und die Auswirkungen auf den Ausgang der Reaktion dort stärker sind. Demzufolge müssten annahmeweise die Säure-Äquivalente stets einen großen Abstand zu den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Äquivalenten haben bzw. in doppelter Menge für eine ausreichende Substrat-Aktivierung eingesetzt werden, wohingegen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Äquivalente auch nicht zu klein gewählt werden dürfen, damit eine kontinuierliche Bildung der aktiven Spezies und ein kontinuierlicher Angriff am Substratmolekül erfolgen kann.



**Abbildung 22:** Vergleich der PAP-Bildung anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (PEVs) nach Einsatz unterschiedlicher Äquivalente an Oxidationsmittel und Säure: Ansatzgröße von 20 mg: (A) 2.0 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 4.0 Äq.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (oben links), (B) 2.0 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 2.0 Äq.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (oben rechts); Ansatzgröße von 500 mg: (C) 2.0 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 4.0 Äq.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (unten links), (D) 2.0 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 5.0 Äq.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (unten rechts).

4.3.4 Optimiertes  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -System mit festgesetzten Äquivalenten

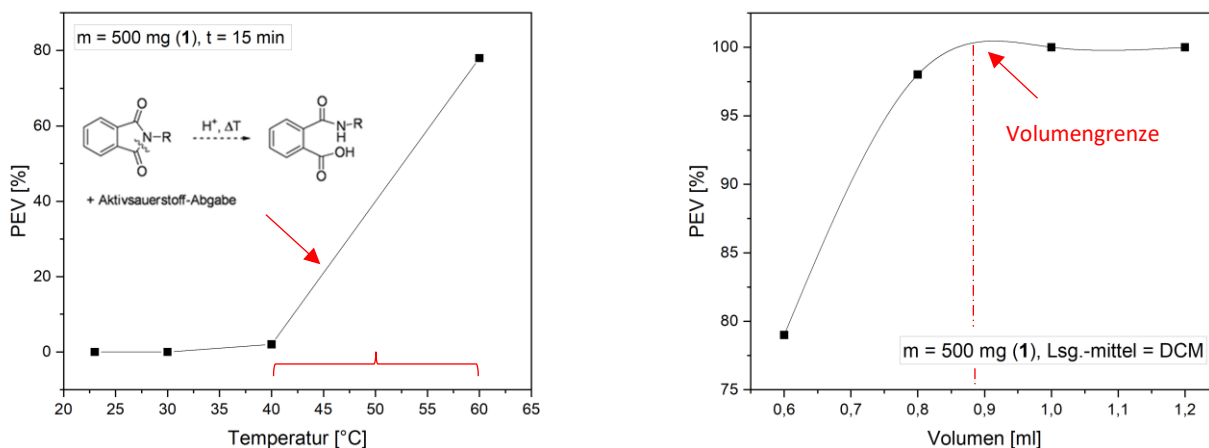
Eine Bandbreite an Testansätzen, basierend auf unterschiedlich gewählten  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Äquivalenten lief auf die Festsetzung von 6.0 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 10.0 Äq.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hinaus, wie in *Schema 10* abgebildet. Das nun greifbare Konzept für die Herstellung von PAP (**2**) bei RT ist auch auf größere Reaktionsansätze (500 mg) anwendbar und führt zu einer max. erreichbaren PEV von 98:2 nach ca. 48–72 h. Bevor die Reaktionsmischung für einen längeren Reaktionszeitraum auf RT aufgewärmt wird, wird diese vor tropfenweiser Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 0 °C gekühlt, da die *in situ* Bildung der aktiven Spezies mit einem stark exothermen Reaktionsverlauf verbunden ist.



*Schema 10:* Darstellung der „grünen Alternative“ über  $\text{H}_3\text{PO}_4$  für die Herstellung von PAP mit festgesetzten Äquivalenten in Hinblick auf die wichtigen Reaktionskomponenten, Oxidationsmittel und Säure.

Der PEV-Trend aus Beobachtungen vorangegangener Testreaktionen mit niedrig angesetzten Äquivalenten zeichnet sich auch hier ab und stützt die Vermutung, dass die Menge an zugesetzter Säure, die des Oxidationsmittels um das 2-fache übersteigen muss, um das Substratmolekül **1** für eine nukleophile Addition des Aktivsauerstoffs der aktiven Spezies, in dem Fall, die Peroxomonophosphorsäure vorzubereiten und disponibel zu machen. Im Verhältnis werden die Äquivalente des  $\text{H}_2\text{O}_2$  derart gewählt, dass die zur Verfügung gestellte Menge an Aktivsauerstoff genügt, damit die in der Reaktionsmischung präsenten aktivierten Substratmoleküle vollständig in Verbindung **2** überführt werden und eine partielle Oxidation weitreichend unterdrückt wird. Die experimentelle Reduktion der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Äquivalente von 6.0 auf 4.0 leitete zur Erkenntnis: Je größer das Verhältnis der Äquivalente von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu den Äquivalenten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist, desto zügiger wird ein hohes PEV erzielt, welches aber früher in einer Plateau-Phase endet, weil möglicherweise die im kleineren Maß vorhandene Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Oxidationsreaktion vorzeitig zum Erliegen bringt. In Anbetracht der auffällig langen Reaktionszeit, kann

mit einer sukzessiven Temperaturerhöhung von 23–60 °C, eine bemerkbare Anhebung des PEVs ab 40 °C beobachtet werden. In *Abbildung 23* wird die Entwicklung des PEVs in Abhängigkeit der Temperatur nach jeweils 15 min wiedergegeben und zeigt einen steilen Anstieg zwischen 40 und 60 °C.



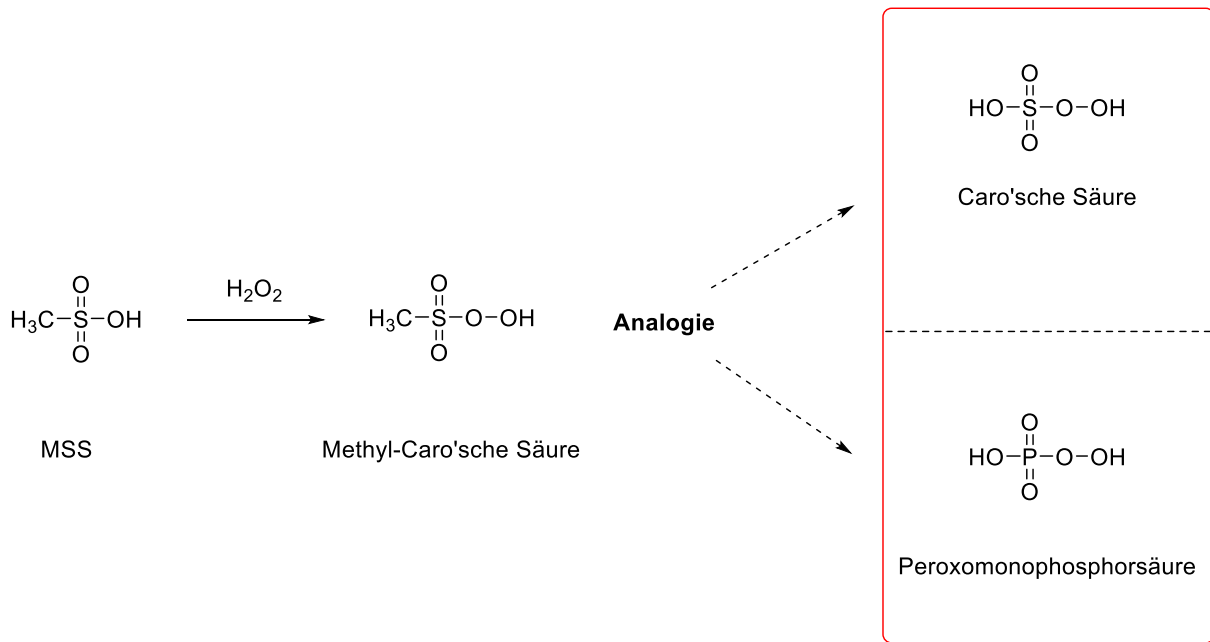
*Abbildung 23:* Temperaturabhängigkeit des PEVs bezogen auf PAP (links) und Lösungsmittelvolumenabhängigkeit des PEVs bezogen auf PAP (rechts).

Exakt in diesem Temperaturbereich liegt auch die Zersetzungsfähigkeit des PAP-Moleküls, welche sich in experimentellen Untersuchungen nach längerer Wartezeit in einer Minimierung des PEVs ausdrückte. Die Halbwertszeit der vollständigen Hydrolyse von **2** liegt bei 40 °C und 20 min. Modellsystem-Untersuchungen (Borat-Puffer) sollten realitätsgetreue Waschbedingungen im alkalischen Medium nachstellen und brachten eine stark temperatur- und pH-abhängige (OH<sup>-</sup>-Ionen) irreversible Öffnung des Imidrings zum Vorschein, welche mechanistisch gesehen, auch im sauren Medium bei erhöhter Temperatur vorstellbar ist. Gleichzeitig verliert die gebildete Peroxosäure unter diesen Bedingungen, den vorher eingebauten Aktivsauerstoff, was das wachsende Edukt-Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erklären würde.<sup>[118]</sup> Um den mit dem PEV-Anstieg konkurrierenden Zerfall von **2** so niedrig wie möglich zu halten und den Reaktionsverlauf leichter kontrollieren zu können, wurden für weitere experimentelle Vorgehensweisen, Temperaturen zwischen 30 und 40 °C gewählt. Neben dem Faktor Temperatur ist das Lösungsmittelvolumen gleichermaßen ein wichtiges Kriterium und kann die PEV zu höheren Werten hin beeinflussen, je nachdem, wie gut das Substratmolekül gelöst in der Reaktionsmischung vorliegt. Nachdem vier verschiedene Volumina und deren Auswirkung auf den PEV getestet wurden, wurde festgestellt, dass ein PEV Maximum von 100:0 bei einem Lösungsmittelvolumen zwischen 0,80 und 1,00 ml für einen 500 mg Ansatz erreichbar ist. Steigt das Volumen > 1,00 ml, so sind minimale, vernachlässigbare Unterschiede sichtbar. Ausbeutebestimmungen werden in den nächsten Kapiteln detaillierter diskutiert und bilden einen guten Vergleichswert zu bisher oberflächlich bestimmten PEVs.

#### 4.3.5 Einfluss von Säurestärke & Hygroskopie

Für ein klareres Verständnis in Bezug auf die Notwendigkeit einer starken Säure für die Initiation der Oxidationsreaktion, wurden unter Berücksichtigung der  $pK_s$ -Werte, in ihrer Reaktivität der Schwefelsäure ähnelnde oder stärkere Säuren, wie Methansulfonsäure ( $CH_3SO_3H$ , MSS) und Trifluormethansulfonsäure ( $CF_3SO_3H$ , TFMSS) für kleinere Experimente herangezogen. Vergleicht man die  $pK_s$ -Werte untereinander, so ergibt sich folgende Reihenfolge bezüglich der Säurestärke: TFMSS ( $pK_s = -5.21$ ) >  $H_2SO_4$  ( $pK_s = -2.9$ ) > MSS ( $pK_s = -1.9$ ) >  $H_3PO_4$  ( $pK_s = 2.2$ ).<sup>[362, 363]</sup> Entsprechend des Reaktionsverhaltens von  $H_2SO_4$  war ein 100%iger Umsatz, sowohl bei der Verwendung von TFMSS, als auch von MSS innerhalb von 2 min bei Raumtemperatur und den für das  $H_3PO_4$ -System festgesetzten Äquivalenten beobachtbar. Wurden kleinere Mengen an  $H_2O$  in allen drei Fällen zum Reaktionsgemisch getropft, so war innerhalb des vorgegebenen Zeitraums, kaum Reaktionsumsatz zu sehen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Säurestärke bei einer bestimmten  $H_2O$ -Konzentration keinen alleinigen Einfluss auf den Reaktionsverlauf nimmt und nur in Kombination mit starken hygroskopischen Eigenschaften, den gewünschten Effekt bewirken kann. Übertragen auf das  $H_3PO_4$ -System mit 85%  $H_3PO_4$  und einem Wasseranteil von 15% veranlasst die signifikant schwächere Hygroskopie der Säure, eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche offenbar von der Säurestärke gesteuert wird. Dies bedeutet, dass das Verhältnis von Säurestärke und Hygroskopie ausgewogen sein muss, damit ein positiver Reaktionsumsatz erwartet werden kann.

Wird ein realistischer Einsatz in der Oxidationsreaktion von PAC (1) zu PAP (2) von TFMSS und MSS untersucht, so fällt TFMSS, vor allem wegen ökotoxikologischer Aspekte weg. TFMSS gehört zu den „Supersäuren“ und besitzt neben ihres umfangreichen Toxizitätsspektrums, insbesondere in Bezug auf eine hohe spezifische Zellorgantoxizität, ein erhöhtes Gefahrenpotenzial, welches sich in einer starken exothermen Reaktion bei Kontakt mit Feuchtigkeit oder Oxiden zeigt. Zu den gefährlichen Zersetzungsprodukten zählt z.B. HF, das in wässrigem Medium, gefährliche Flusssäure bildet. Diesbezüglich und wegen der allgemein toxischen Wirkung halogenhaltiger Verbindungen auf diverse lebende Organismen würde die Erweiterung der Oxidationsreaktion mit TFMSS vom Labormaßstab auf den Industriemaßstab zu Komplikationen in der Lagerung und Entsorgung unter Beachtung des Umwelteintrags führen.<sup>[373, 374]</sup> Im Gegensatz zur TFMSS, wäre der Einsatz von MSS aufgrund ihrer biologisch leichten Abbaubarkeit (OECD Richtlinie 301 A) und der mit  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel nach demselben mechanistischen Muster<sup>[365, 375]</sup> gebildeten aktiven Spezies, Methylsulfonyl-peroxo-Sulfonsäure oder MeCaro'sche Säure (MSPSS) und dem damit verknüpften analogen Wirkprinzip von erheblichem Vorteil (Schema 11).<sup>[375, 376]</sup>



Schema 11: Oxidationsreaktion von MSS mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Methyl-Caro'schen Säure nach dem mechanistischen Prinzip analog zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.<sup>[365, 375, 376]</sup>

2016 wurde von der *Grillo-Werke AG* ein Verfahren entdeckt, mit dem über Methan und Schwefeltrioxid unter moderaten Reaktionsbedingungen, MSS in hohen Ausbeuten erzeugt werden kann. Auf diese Weise gewinnt das reaktionsträge Methan als Hauptkomponente von Erdgas in der chemischen Industrie wieder mehr an Bedeutung. Durch die ansteigende Nachfrage an „grüner“ MSS würde Erdgas als klimafreundliche Rohstoffquelle gegenüber der Hauptrohstoffquelle in der industriellen organischen Chemie, dem Erdöl, besonders in Hinblick auf die aktuelle Klimapolitik interessanter werden, da der Umwelteintrag eines der klimaschädlichsten Gase neben CO<sub>2</sub> dezimiert werden würde.<sup>[377]</sup> Allerdings wird die Verfügbarkeit an fossilen Energieträgern mit der Einschränkung der Erdöl- und Erdgasförderung, um den bestehenden Klimazielen gerecht zu werden, mit der Zeit immer weiter schrumpfen, sodass der Fokus dann vornehmlich auf Zukunftsträgern bzw. umweltfreundlichen Ausweichmöglichkeiten, wie erneuerbare Energieträger, z.B. Biomethangas liegen wird.<sup>[378, 379]</sup> Gegen den Einsatz von MSS spricht die vergleichsweise weniger routinierte und am Anfang stehende Produktion und die damit einhergehende Verfügbarkeit dieser Chemikalie gegenüber langjährig etablierten Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure, die als unentbehrliche Grundchemikalien vielseitig Verwendung finden. Zudem ist der Einsatz von MSS für die Synthese von Peroxocarbonsäuren nicht unbekannt und wurde des Öfteren als chemisch geeigneter Ersatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Patenten diskutiert.<sup>[380]</sup> Demzufolge bleibt der Untersuchungsschwerpunkt weiterhin auf der Phosphorsäure, welche über differente industrielle Wege, auch ohne erheblichen Bezug zu Erdgas- oder Rohölvorkommen hergestellt und überdies weiter zu Düngemittel verarbeitet werden kann.<sup>[381]</sup>

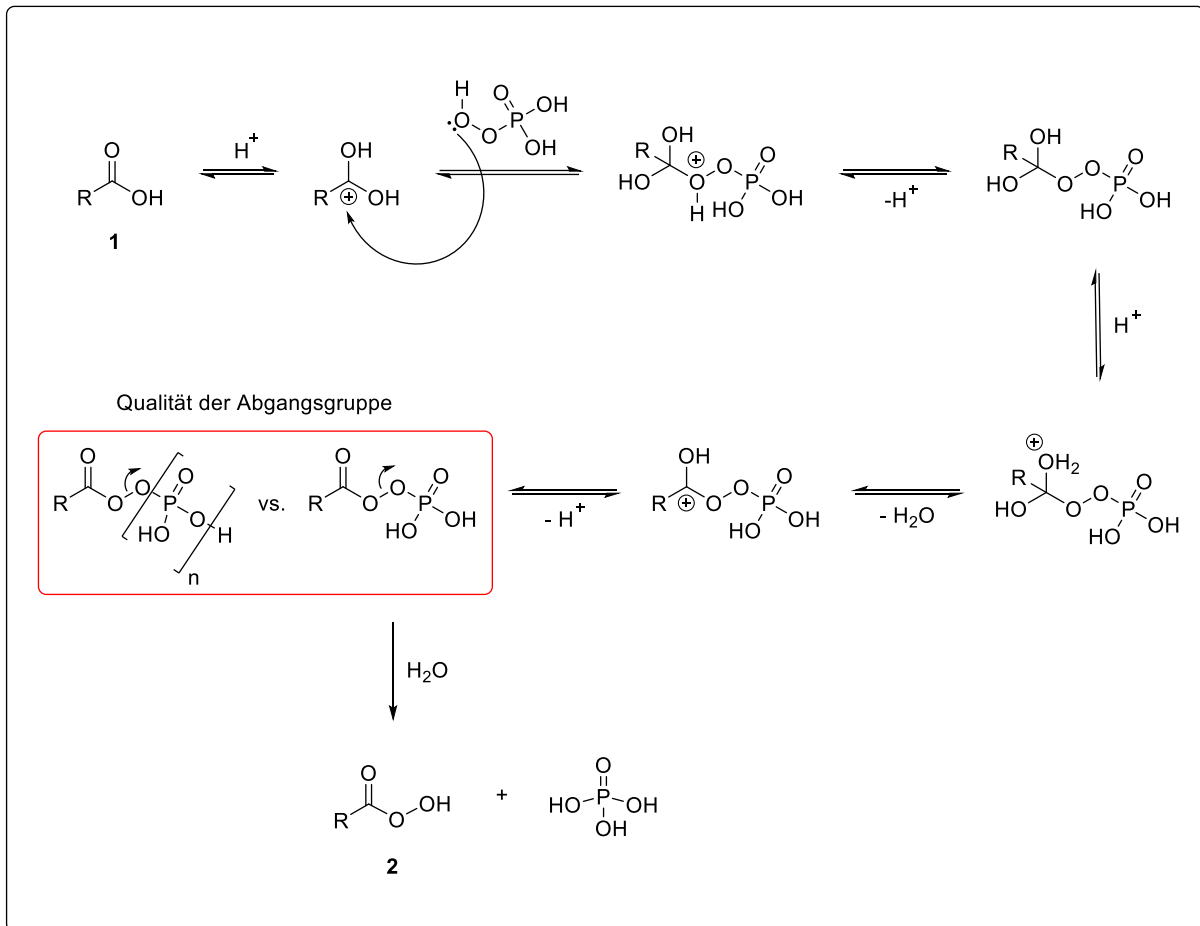


## 4.4 Phosphorsäure vs. Poly-Phosphorsäure

### 4.4.1 Hintergrund und mechanistischer Vorschlag

Im Zusammenhang mit den auf die Oxidationsreaktion einflussnehmenden Hauptfaktoren, Säurestärke und Hygroskopie wurde die Effizienz der Phosphorsäure in polymerisierter, wasserfreier Form getestet. Aufgrund der Tatsache, dass die Säurestärke von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  im Vergleich zu den in Kap. 4.3.5 aufgeführten Säuren auf Schwefel-Basis vielmehr durchschnittlich abschneidet, erscheint eine Intensivierung des Wasserentzugs aus dem Reaktionssystem zur Verlagerung des Gleichgewichts auf die Produktseite als unerlässlich. Somit kann der anfänglich verzögerte reaktionsbestimmende Schritt im späteren Verlauf entscheidend ausgeglichen werden.

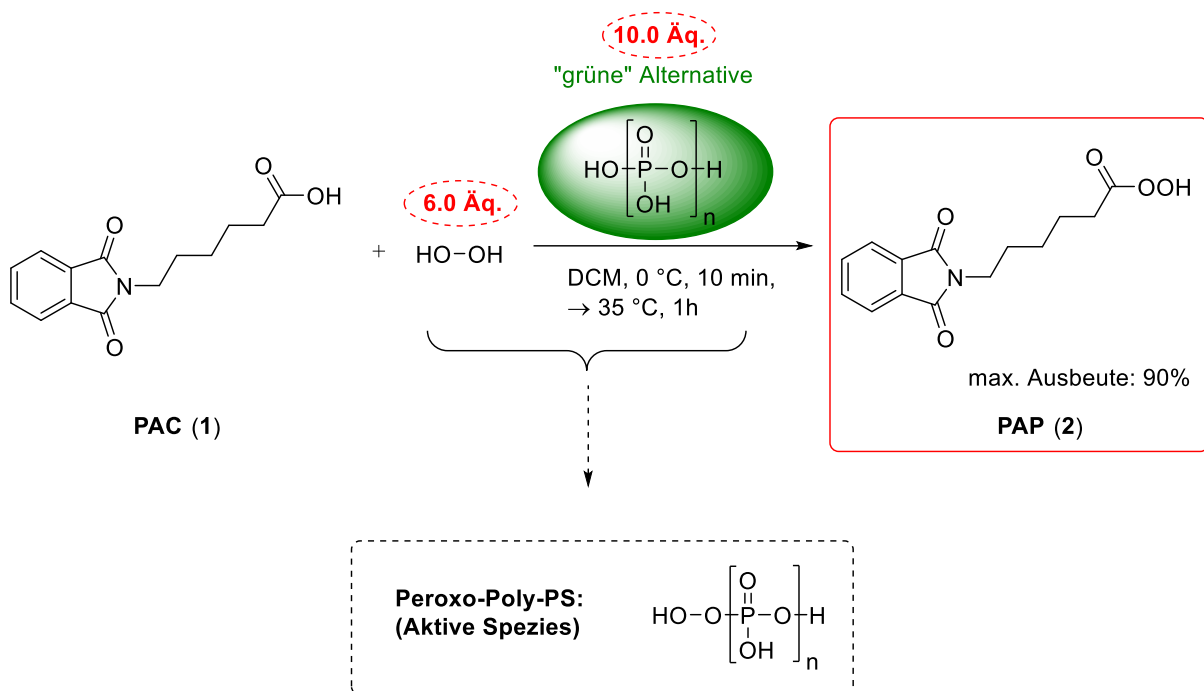
Die viskose, glasige Masse der Poly-Phosphorsäure (Poly-PS)<sup>[382]</sup> schränkt zwar in ihrer Handhabung während des Synthesevorgangs grundlegend ein, was in einer ausgedehnten Präparationszeit resultiert, aber dennoch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im gesamten Reaktionssystem niedrig hält, da sie zum einen in reiner, 100%igen Form ohne Wassergehalt verwendet wird und zum anderen hygroskopische Eigenschaften besitzt. Der in *Schema 12* abgebildete Mechanismus-Vorschlag mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in vereinfachter Form verweist in den letzten Reaktionsschritten bis zum PAP-Molekül (**2**) auf einen weiteren möglichen Aspekt, der zur Abstraktion eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls hinzukommt. Bevor die Bildung von Verbindung **2** endgültig abgeschlossen ist, geht die Abstraktion einer Abgangsgruppe voraus, die je nach Qualität des abgehenden Moleküls die Entstehung des Zielmoleküls schneller oder langsamer antreibt. Die Qualität der Abgangsgruppe hängt in erster Linie von ihrer Fähigkeit ab, die durch Ablösung vom Hauptmolekül entstehende negative Ladung weitestgehend stabilisieren zu können. Diesen Sachverhalt können z.B. Schwefel-Atome basierend auf ihrer Größe und ihrer sowohl guten Polarisierbarkeit, als auch niedrigen Elektronegativität optimal umsetzen. Grundsätzlich steigt die Abgangsgruppen-Qualität für Anionen starker Säuren und stützt somit die positiven Resultate, die über den Mechanismus der Caro'schen Säure erhalten werden.<sup>[153]</sup> Überträgt man diese Überlegung auf die Poly-PS, so würde eine deutlich voluminösere Abgangsgruppe aus mehreren vernetzten Phosphat-Gruppen, die eine im Vergleich zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erhöhte Stabilisierung der negativen Ladung am Sauerstoff-Atom erlauben, generiert werden. Diese Überlegung, konstruiert mit der theoretischen Gegebenheit, dass der  $\text{pK}_s$ -Wert mit zunehmender  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Einheit sinkt, wie es bspw. bei der Di- und Triphosphorsäure<sup>[362]</sup> auftritt, macht die Poly-PA zu einer attraktiven Komponente in der Oxidationsreaktion von **1** zu **2**.



Schema 12: Mechanismus-Vorschlag auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Basis und der hervorgehobene Vergleich (rot) der Abgangsgruppen-Qualität zwischen einer einfachen und einer mehrfach vernetzten negativ geladenen Phosphat-Gruppe.

#### 4.4.2 Experimentelle Durchführung mit Poly-Phosphorsäure

Nach demselben Prinzip der experimentellen Ausführung des funktionierenden Phosphorsäure-Systems, wurde PAC (**1**) zu PAP (**2**) durch das Oxidationssystem mit Poly-Phosphorsäure (Schema 13) bei einer milden und leichter zu kontrollierenden Temperatur von  $35\text{ }^\circ\text{C}$  und einer bemerkenswert kurzen Reaktionszeit von max. 1 Stunde (je nach Ansatzgröße) erfolgreich umgesetzt. Es konnten über diesen Weg max. Ausbeuten um die 90%, auch nach einem Hochskalieren der Reaktion von 0.5–5.0 g erzielt und das Produkt als weißes, kristallines Pulver isoliert werden. Die Reihenfolge in der Zugabe der einzelnen Komponenten wurde hinsichtlich der viskosen Beschaffenheit der Poly-PS etwas abgeändert (s. Exp. Teil) und das Gesamt-Reaktionsgemisch schließlich im Ultraschallbad hinreichend durchmischt, um das Substrat für eine angemessene Oxidation, für die Aktivsauerstoff-Spezies-Moleküle zugänglich zu machen. Auch hier wurden kleine Spatel-Mengen an  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Trockenmittel beigelegt, um die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im Reaktionsmedium so klein wie möglich zu halten.



Schema 13: Darstellung der „grünen Alternative“ über Poly-Phosphorsäure für die Herstellung von PAP mit festgesetzten Reaktionsbedingungen, die zu einer max. Ausbeute von 90% PAP führen.

Aus analytischen Daten *via* NMR- (Abb. 24 & 25) und IR-Spektroskopie (Abb. 26) konnte ein vollständiger Reaktionsumsatz zum gewünschten Produktmolekül **2** interpretiert werden. Eine Überlappung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** in DCM hebt die charakteristischen Signal-Verschiebungen des PAP-Moleküls angesichts der stärker elektronenziehenden Kraft der mittels Oxidation eingeführten  $-(\text{O}-\text{O})-$ Gruppe besonders hervor. Der Einfluss der neuartigen funktionellen Gruppe wird über eine Tieffeld-Verschiebung von  $\delta = 2.33\text{--}2.37$  ppm (braun-rot) auf  $\delta = 2.39\text{--}2.42$  ppm (blau-grün) der Methylen-Protonen am C(2)-Kohlenstoff und des neu auftretenden Protons der endständigen (O)OH-Gruppe bei  $\delta = 11.24$  ppm (blau-grün) definiert. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sind die Signale des Edukts (**1**) für eine überschaubare Visualisierung schwächer dargestellt und zeigen umgekehrt, jeweils eine Hochfeld-Verschiebung bzgl. des C(1)-Atoms von  $\delta = 178.51$  ppm auf  $174.57$  ppm und von  $\delta = 33.86$  ppm auf  $30.61$  ppm bzgl. des C(2)-Atoms im Produkt (**2**).

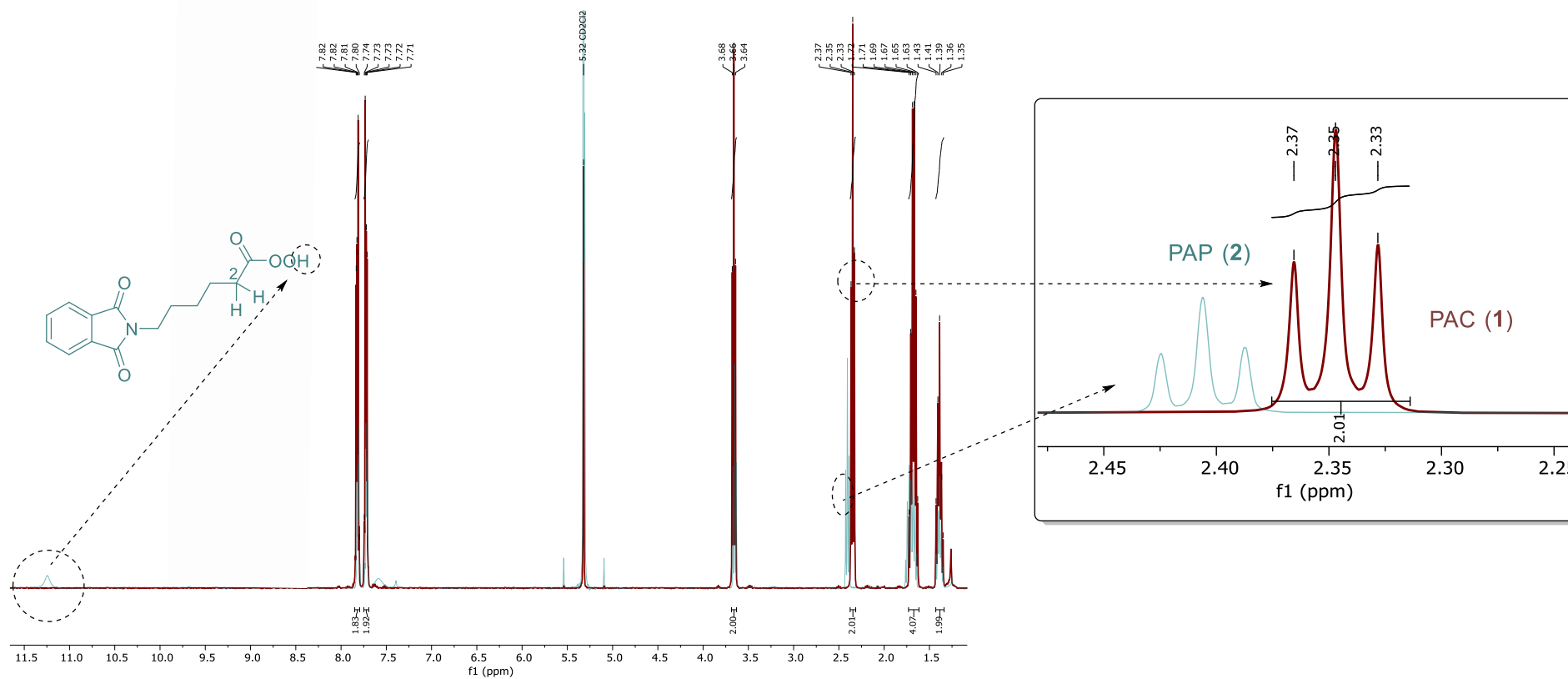
<sup>1</sup>H-NMR-Überlappung\_DCM

Abbildung 24: Überlappung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Verbindung 1 (braun-rot) & 2 (grün-blau). Neu entstandenes Protonen-Signal der Peroxo-Gruppe des PAP-Moleküls (links) und signifikante Tieffeld-Verschiebung von H-(C2) (rechts).

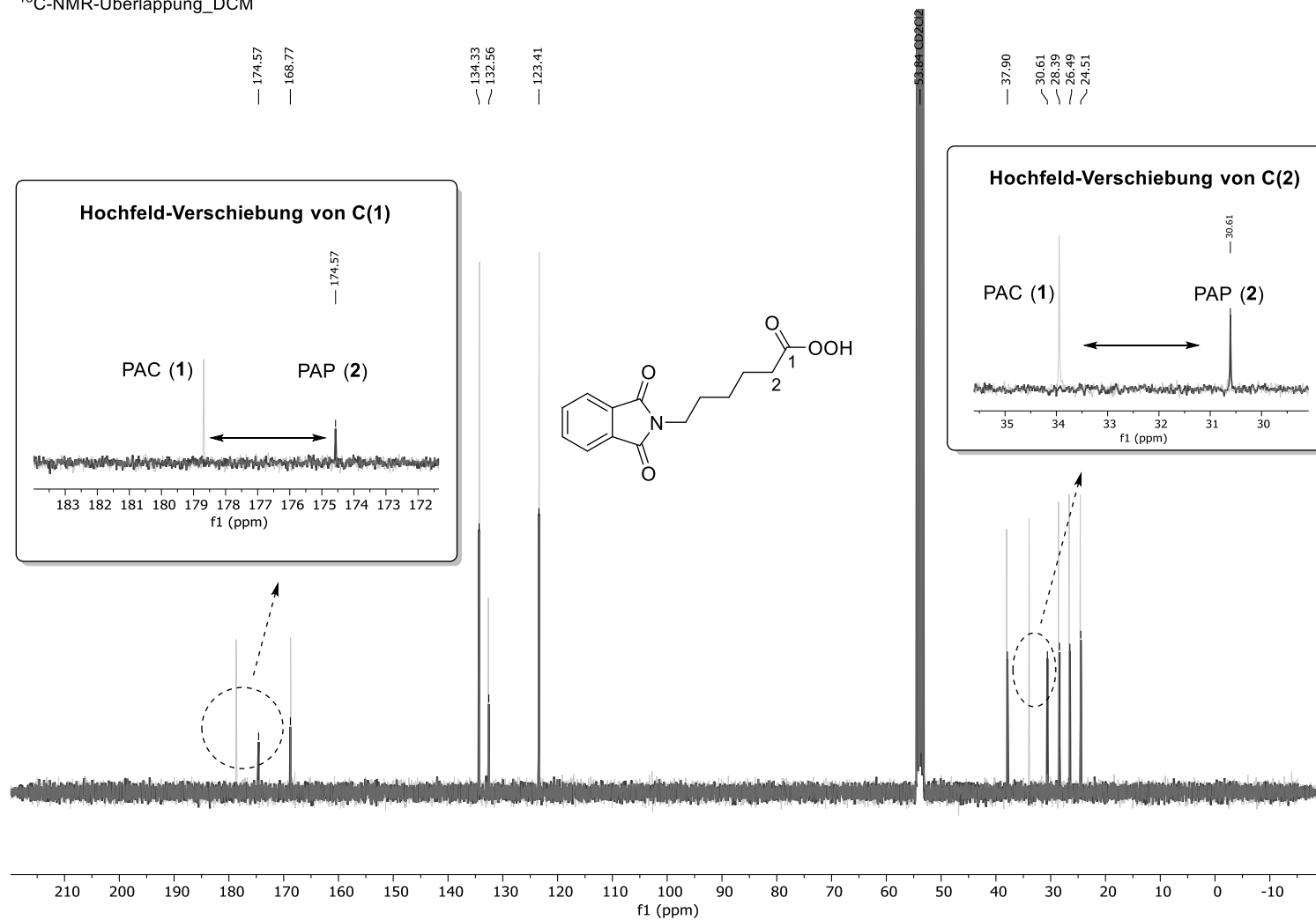
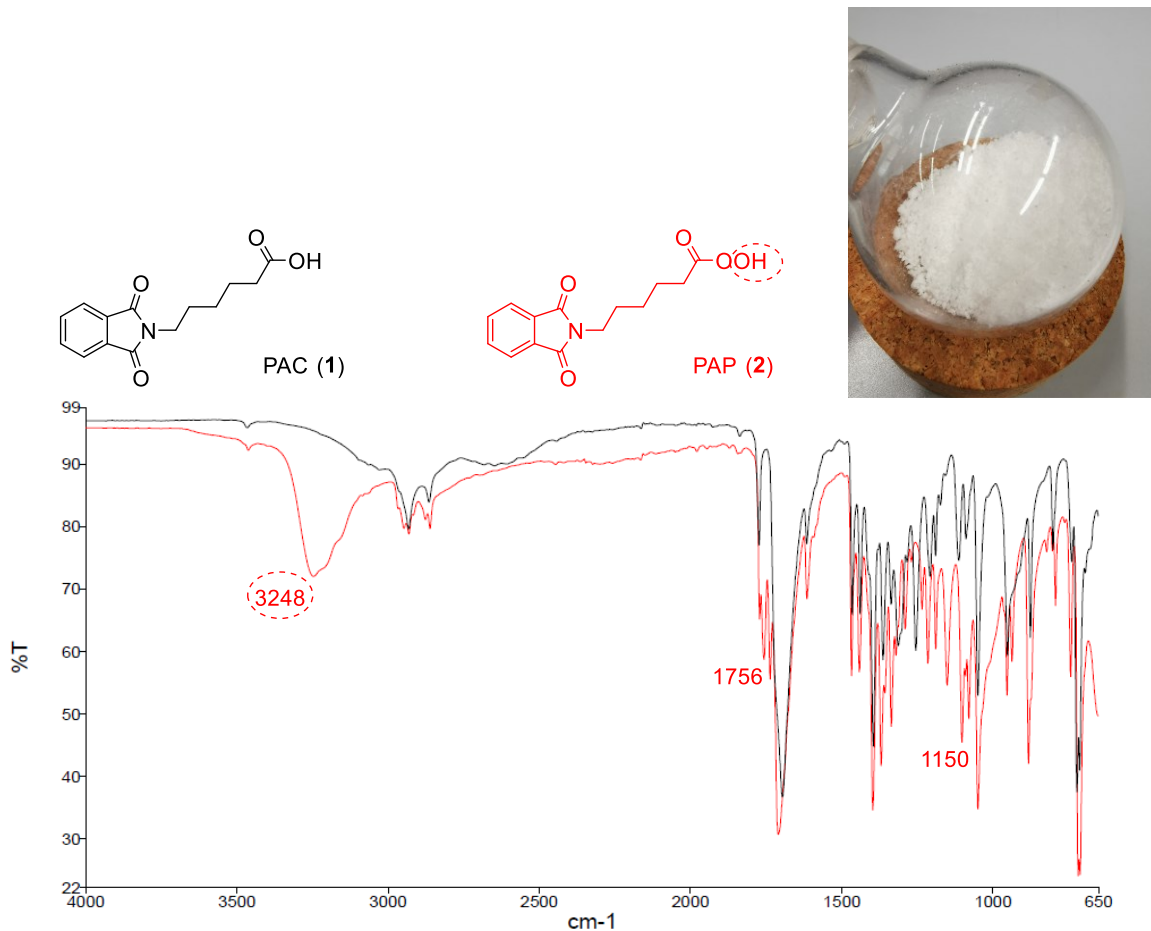
<sup>13</sup>C-NMR-Überlappung\_DCM

Abbildung 25: Überlappung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung 1 (hell-grau) & 2 (dunkel-grau). Signifikante Hochfeld-Verschiebung des C(1)=O Signals (links) und Hochfeld-Verschiebung des C(2)-Signals (rechts).

Ergänzend konnte die erfolgreiche Einführung des Aktivsauerstoffs in das PAP-Molekül zur Persäure mit Hilfe der IR-Spektroskopie identifiziert werden. Dabei kann eine spezifische breite Bande der Valenzschwingung einer assoziierten O–H-Gruppe bei einer Wellenzahl von  $\nu = 3248 \text{ cm}^{-1}$  (rot) detektiert werden und steht in einem sichtbaren Kontrast zu den Schwingungsbänden des PAC-Moleküls (schwarz), speziell in diesem Wertebereich (*Abb. 26*). Zugleich kann ebenfalls die C=O-Valenzschwingung bei  $1756 \text{ cm}^{-1}$  und die COOH-Deformationsschwingung bei  $1150 \text{ cm}^{-1}$  aus dem Spektrum gelesen werden.<sup>[383]</sup>



*Abbildung 26:* Überlagerte IR-Spektren der Verbindungen **1** & **2** zeigen eine eindeutige Produktbildung anhand spezifischer Banden, wie die O–H- und C=O-Valenzschwingung und auch die COOH-Deformationsschwingung.

Die Ausbeutebestimmung der Peroxosäure **2** begrenzte sich hinsichtlich eines flexiblen *Screenings* der vorangegangenen Testreaktionen auf Phosphorsäure- und Poly-PS-Basis auf die Analyse der PEVs und wurde über zwei alternative Methoden im Rahmen der vorliegenden Arbeit präzisiert.

Grundsätzlich gilt die Titration als zuverlässige Methode zur Bestimmung der Konzentration spezifischer Molekülverbindungen in Lösung. Die Konzentration von Peroxo-Verbindungen kann in diesem Kontext nach dem Prinzip der Redox Titration, entweder über Manganometrie oder Iodometrie ermit-

telt werden. Nach *Dul'neva et al.* ist die Konzentrationsberechnung bezogen auf zwei Oxidationsspezies in einer Reaktionslösung durchführbar. Auf diese Weise ist es ihnen experimentell gelungen, den Gehalt an Wasserstoffperoxid manganometrisch und den der Peressigsäure iodometrisch zu identifizieren.<sup>[350]</sup> Ist das Oxidationspotenzial im Zusammenhang mit dem Aktivsauerstoffgehalt (%) der Peroxo-Verbindung (s. Kap. 1.2.1 Peroxid-Bleiche) bekannt, so besteht die Möglichkeit, die Verbindungen nacheinander redoxchemisch zu bestimmen, ohne dass diese sich gegenseitig während des Redox-Verfahrens stören und gegebenenfalls Ergebnisse unerwünscht manipulieren. Besteht eine große Divergenz zwischen den Aktivsauerstoff-Werten der Oxo-Spezies, so sollte die Bestimmung entsprechend unkompliziert verlaufen. Da das Reaktionsgemisch, in dem die Carbonsäure **1** zur Persäure **2** oxidiert wird, neben den Oxo-Spezies (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aktive Spezies, Persäure), darüber hinaus aus Reaktionskomponenten, wie überschüssiger Säure und Lösungsmittel zusammengesetzt ist, bot es sich in diesem Fall an, das isolierte Endprodukt in Lösung zu bringen und zu titrieren.

Eine weniger zeitaufwendige Alternative zur Ausbeutebestimmung, die in dieser Arbeit angewandt wurde, ist der sogenannte „externe-interne“ Standard über folgende Formel:

$$\text{Stoffmengenverhältnis} = \frac{\text{Substanz (Integral)}}{\text{Standard (Integral)}} \times \frac{\text{Kerne des Standards}}{\text{Kerne der Substanz}} \quad (2)$$

Der interne Standard wurde der zu untersuchenden NMR-Probe (unbekannte Stoffmenge) in bekannter Menge (µl/mg) „extern“ zugesetzt, um später in der Auswertung über die Formel (2), das Stoffmengenverhältnis zwischen Standard und Substanz (Produkt) zu berechnen. Mittels des Stoffmengenverhältnisses kann anschließend die Stoffmenge des in der Probe befindlichen Produkts erhalten werden. Für den „externen-internen“ Standard eignen sich auch flüchtigere Substanzen, wie Trimethylsilan (TMS), welche als Zusatz einer verschleißbaren NMR-Probe beigefügt werden. Gibt man jedoch die Standard-Substanz direkt in die Reaktionsmischung, so handelt es sich um einen internen Standard. Dabei muss die Flüchtigkeit der Substanz berücksichtigt werden, wenn z.B. mit erhöhten Temperaturen gearbeitet wird. Eine Standard-Substanz, die sämtliche Anforderungen erfüllt, ist 1*H*-Tridecafluorohexan, welche auf der einen Seite wegen der hohen Tieffeld-Verschiebung nicht mit wichtigen Produkt-Signalen zusammenfällt und auf der anderen Seite wegen ihrer geringen Flüchtigkeit optimal unter vielfältigen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden kann. Beide beschriebenen Methoden wurden erprobt und erwiesen sich als gleichwertig in Hinblick auf eine max. erreichbare Ausbeute von 90% (*Schema 13*).

Bei näherer Betrachtung der NMR-Spektren fällt ein 100%iger Umsatz von Verbindung **1** mit einem resultierenden PEV von nahezu 100:0 auf, was sich nicht mit einer ermittelten Ausbeute von 90% deckt. Weil keine anderweitigen Nebenprodukte ersichtlich sind und die Oxidationsreaktion von **1** zu **2** mit hoher Selektivität verläuft, ist der Ausbeuteverlust von 10% durch Produktverluste während der Aufreinigung zu erklären. Ergebnisse aus vergangenen Studien *via* Caro'sche Säure als aktive Spezies untermauern diese Annahme, dass trotz hoher Reaktivität und Selektivität der Peroxomonoschwefelsäure, lediglich eine Produktausbeute von 96% erreicht wird.<sup>[348]</sup> Die allgemeinen Schritte zur Aufreinigung bestehen in der Filtration des Produkts und vorangegangener Überführung der entstandenen Suspension in Eiswasser infolge der mittleren Löslichkeit des PAP-Moleküls in Wasser bei Raumtemperatur. In einem warmen wässrigen Medium hat das Molekül bekanntermaßen die Tendenz sich leichter aufzulösen, da es sonst seine Bleicheffizienz während des Waschvorgangs nicht entfalten kann (s. Kap. 1.2.4). Ist die Temperatur des Eiswassers nicht niedrig genug, so steigt die Löslichkeit des PAP-Moleküls und die Möglichkeit, dass ein kleiner prozentualer Anteil von PAP während des Filtrationsvorgangs mit dem Wasser mitgerissen wird. Zu der generellen Wasserlöslichkeit kommt in der neu entwickelten Synthese-Methode, die Problematik des Zwei-Phasen-Systems mit DCM/H<sub>2</sub>O hinzu. Die teilweise Löslichkeit des PAP-Moleküls in beiden Lösungsmitteln erschwert die Prozedur der Aufreinigung und leitete dazu, das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel DCM unter Vakuum weitgehend zu befreien. Die Problematik der Löslichkeit im Zwei-Phasen-System wurde hierbei nur auf die ursprüngliche Wasserlöslichkeit verlagert und nicht gelöst. Eine Maßnahme wäre, die Komplikation der Löslichkeit in Zukunft durch einen Extraktionsvorgang zu beheben, indem eine gesättigte Salzlösung verwendet wird, die die im Wasser partiell befindlichen Produktmoleküle nahezu vollständig in die organische Phase verdrängt.



4.4.3 PEV-Vergleich von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Poly-PS in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Für eine differenziertere Einschätzung der Interaktion diverser Einflussfaktoren, Säurestärke, Hygroskopie und Qualität der Abgangsgruppe auf die Oxidationsreaktion von PAC (**1**) zu PAP (**2**) wurden Kinetik-Messungen mit einer Ansatzmenge von 500 mg (**1**) und verschiedenen Variationen von Phosphorsäure (Mono- und Poly-PS) und  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Trockenmittel in einem Temperaturbereich von 40 °C bei einer max. Zeitdauer von 1 h *via*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 27).

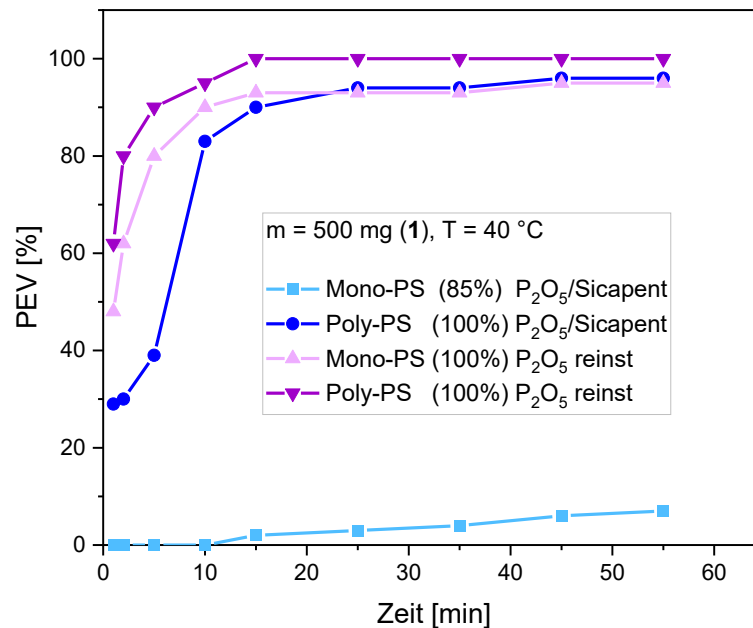


Abbildung 27: PEV-Vergleich von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Poly-PS in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit: Dabei werden unterschiedliche Reaktionsbedingungen in Hinblick auf die Säure-Konzentration (%) und Trockenmittel-Zusammensetzung berücksichtigt.

Die Idee hinter der Verwendung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf inertem Trägermaterial (Sicapent) war, den Schlüsselfaktoren und seine Einflussgröße auf die Produktbildung herauszuarbeiten, wenn eine in ihrer Effizienz „gehemmte“ Reaktionskomponente hinzugefügt wird. Der Aspekt, dass  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf Sicapent, ein geringeres Absorptionvolumen zur max. Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  besitzt, resultiert in Bezug auf die Mono-Phosphorsäure mit einem Eigenanteil von 85% in einer besonders niedrigen und langsam ansteigenden PEV (hellblau). In Relation zur Mono-PS, ist der Kurvenverlauf bei Einsatz von Poly-PS und derselben Trockenmittel-Kombination (dunkelblau) deutlich steiler trotz begrenzter  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorption und verdeutlicht die höchste Relevanz der Hygroskopie im Vergleich zu den erwähnten Einflussfaktoren in dieser Oxidationsreaktion. Werden die Kurvenverläufe der Mono- und Poly-PS, jeweils mit einem Eigenanteil von 100% (rosa, violett) (85%ige Mono-PS wurde in einem 1. Schritt stöchiometrisch mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 100%ige Mono-PS überführt) miteinander verglichen, wird der mäßige Einfluss von Säurestärke und der Abgangsgruppen-Qualität im System auf Phosphorsäure-Basis deutlich. Dennoch reicht die Säurestärke im Gegensatz zur Säurestärke der Schwefelsäure nicht aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit

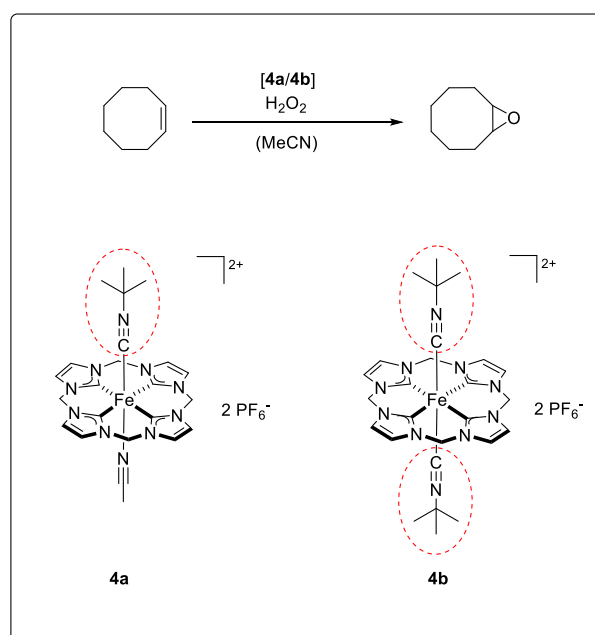
anzuheben und die Reaktionsdauer auf einem vergleichbaren Niveau einzugrenzen. Dies bedeutet zusammengefasst, dass die Säurestärke, vor allem zu Beginn der Reaktion eine herausragende Rolle spielt und die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, während die Hygroskopie für eine max. erreichbare PEV ausschlaggebend ist.

## 5. Ergebnisse und Diskussion:

Eisen-Komplexe in der Epoxidations-Katalyse<sup>[384]</sup>5.1 Katalytische Epoxidierung von *cis*-Cycloocten über Komplex **4a** & **4b**

Die Erkenntnis, dass sich bei einer synthetischen Änderung des Substitutionsgrades von 1 auf 2  $\pi$ -Akzeptor-Isocyanid-Liganden am Fe<sup>II</sup>-Komplex mit dem azyklischen, tetradentaten NCCN-(Bis-(pyridyl-NHC)) Liganden-Muster (**3**), das Halbzellen-Potential des reversiblen Redox-Paares Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> ( $E_{1/2} = 0.57\text{--}1.092\text{ V}$ ) erhöht und in einer optimierten katalytischen Performance *in puncto* Selektivität und max. erreichbaren TONs in der komplexen C–H-Oxidation von Alkanen resultiert,<sup>[338]</sup> wurde für die Kreation von Katalysator-Systemen mit neuartigen Eigenschaften genutzt. Anhand der beobachteten Tendenz bzgl. Fe-NHC-Komplexen, Olefin-Substrate mit einer gesteigerten Aktivität bei niedrigeren Halbzellenpotentialen, in das jeweilige Epoxid umzusetzen, wurden katalytische Aktivitäten der neu synthetisierten Fe<sup>II</sup>-Komplexe mit makrozyklischem, tetradentatem cCCCC-Liganden und Mono- und Bis-(*tert*-Butylisocyanid) Substitutionsmuster (**4a**,  $E_{1/2} = 0.35\text{ V}$  & **4b**,  $E_{1/2} = 0.44\text{ V}$ ) zwischen denen des hoch aktiven Fe<sup>II</sup>-(Prä-)Katalysatoren **4** mit MeCN-Liganden ( $E_{1/2} = 0.15\text{ V}$ ) und dem Fe<sup>II</sup>-(Prä-)Katalysatoren **3** ( $E_{1/2} = 0.57\text{ V}$ ) in Kombination mit den genannten außergewöhnlichen Eigenschaften erwartet.<sup>[229, 326, 340]</sup>

In Anbetracht der Anwendbarkeit von Komplex **4a** und **4b** als Katalysatoren in der Olefin-Epoxidierung (Schema 14), wurden unter Standardbedingungen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel, MeCN als Lösungsmittel und *cis*-Cycloocten als Substratmodell verwendet.



Schema 14: Olefin-Epoxidierung von *cis*-Cycloocten über die am Fe-Zentrum mit Mono- und Bis-(*tert*-Butylisocyanid)-Liganden substituierten (Prä-)Katalysatoren **4a** & **4b**.

Die GC-FID als analytische Methode, eingestellt auf das Substratmodell diene zur Quantifizierung des gebildeten Epoxids und des jeweiligen *cis*-Diols als geläufiges Nebenprodukt. Nach Evaluierung des Kurvenverlaufs der (Prä-)Katalysatoren **4a** und **4b**, bezogen auf den Umsatz [%] von *cis*-Cycloocten und die Ausbeute [%] von *cis*-Cyclooctenoxid, wurde die höhere Aktivität des Mono-(*tert*-Butylisocyanid) substituierten Derivats **4a** gegenüber des Bis-(*tert*-Butylisocyanid) substituierten Derivats **4b** deutlich (Abb. 28).

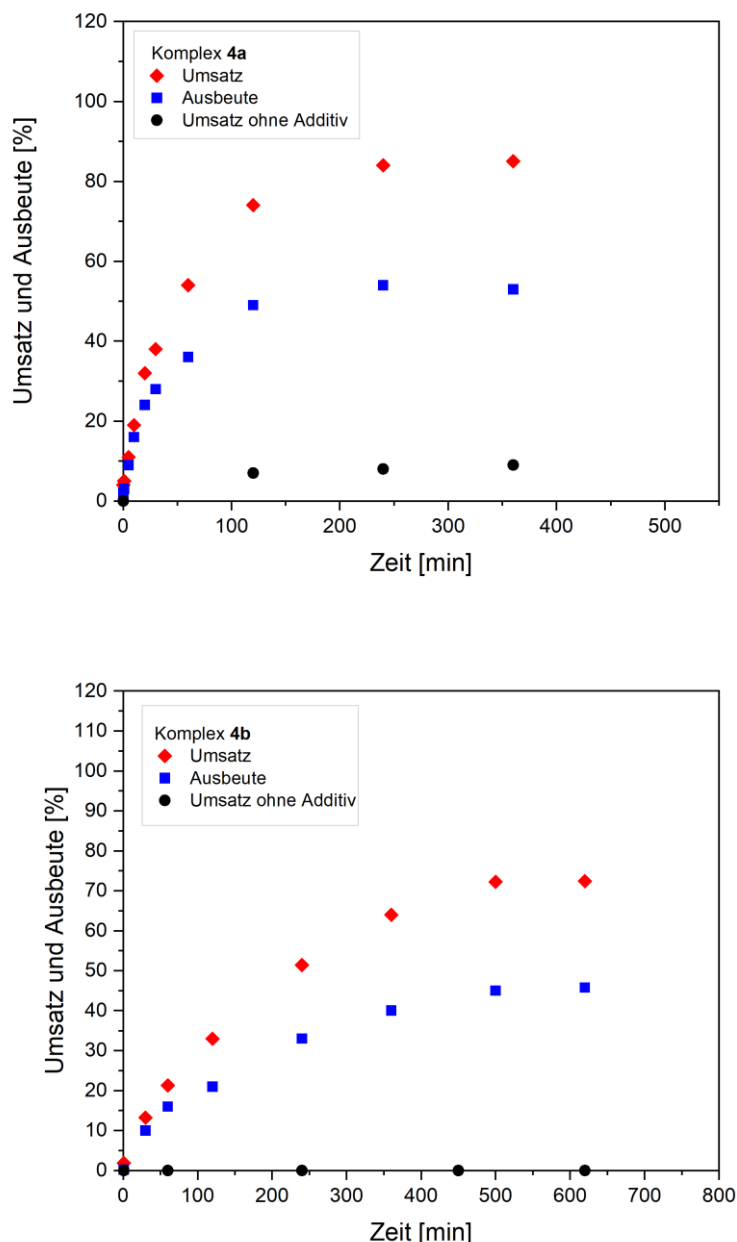


Abbildung 28: Umsätze und Ausbeuten der Katalysatoren (1.0 mol%) **4a** (oben) und **4b** (unten) in der Olefin-Epoxidierung von *cis*-Cycloocten bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C; mit (rot & blau) und ohne Additiv, Sc(OTf)<sub>3</sub> (schwarz).

Die erhöhte Aktivität macht sich in der Reaktionszeit (~ 6 h) von **4a**, welche verglichen mit **4b** (~ 12 h) halb so hoch ist, bemerkbar (Abb. 28). Diese experimentelle Beobachtung wird dabei durch spezifische Umsatzzahlen von **4a** (TON = 84) und **4b** (TON = 72) bei einer eingesetzten Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% bestätigt. Somit erweist sich die Einschätzung der katalytischen Aktivität einzelner Komplexe über das Halbzellen-Potential weiterhin als zuverlässige Vergleichsbasis. Eine hohe Katalysatorkonzentration (1.0 mol%) einerseits und die Notwendigkeit des Additivs Sc(OTf)<sub>3</sub> andererseits zeigt allerdings, dass beide Katalysatoren **4a** und **4b** zwar eine insgesamt niedrige Aktivität, aber verhältnismäßig höhere Stabilität während der Epoxidierung besitzen.

Diese Resultate können durch die unterschiedlichen Substitutionsgrade mit *trans* axialen *tert*-Butylisocyanid-Liganden am Eisen-Zentrum begründet werden. Damit ein Angriff des Oxidationsmittels und eine nachfolgende Ausbildung der aktiven Spezies stattfinden kann, müssen freie Koordinationsstellen am Metallzentrum geschaffen werden.<sup>[175]</sup> Aufgrund der zuvor in CV-Messungen ermittelten Reversibilität des Redox-Prozesses im Fall des Bis-Komplexes **4b**, ist die Dissoziation des Liganden nach dem Oxidationsschritt theoretisch nicht möglich und führt dazu, dass der zu Beginn erforderliche Ligandenaustausch gehemmt ist.<sup>[385]</sup> Hinzu kommt die reduzierte  $\pi$ -Rückbindung am Fe-Zentrum, ausgelöst durch die konkurrierenden axialen Isocyanid-Liganden mit  $\pi$ -Akzeptor-Charakter, sodass nur eine schwache Dissoziation der Liganden in Acetonitril *via* <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie experimentell bewiesen werden konnte.<sup>[385]</sup> Demgegenüber weist der aktivere (Prä-)Katalysator **4a** eine zugängliche Koordinationsstelle mit einem schwach koordinierenden MeCN-Liganden, welcher leicht ausgetauscht werden kann, auf. Da aber das cCCCC- gegenüber dem NCCN-Ligandenmotiv stärkere elektronenschiebende Eigenschaften auf das Fe-Zentrum ausübt, wird dort die  $\pi$ -Rückbindung gefördert und die Dissoziation durch eine verkürzte Fe–C<sub>Isocyanid</sub> Bindung beeinträchtigt. Dies würde die limitierte katalytische Aktivität vom Mono-Komplex **4a** trotz einer erreichbaren Koordinationsstelle am Fe-Zentrum erklären. Dementsprechend benötigen beide Komplexe, **4a** und **4b** ein starkes Additiv für die Initiation der Reaktion, da die alleinige Interaktion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lediglich einen geringen bis unmerklichen Umsatz liefern würde (Abb. 28). Dadurch wird impliziert, dass Sc(OTf)<sub>3</sub> nicht nur die O–O-Spaltung des gebildeten Hydroperoxo-Fe<sup>III</sup>-Intermediats beschleunigt (s. Kap. 2.3, *Schema 4*), sondern auch für die Entstehung einer freien Koordinationsstelle verantwortlich ist. Wie weit sich die zeitliche Entstehung der Oxidations-Spezies bei beiden Katalysatoren trotz Zugabe von 10.0 Äq. Sc(OTf)<sub>3</sub> ausdehnt, konnte durch UV/Vis-Experimente (Abb. 29) gestützt werden. Infolge der langsam voranschreitenden Veränderung der Absorptionsbanden, wurde die Reaktion innerhalb eines max. Zeitraums von 43–86 min betrachtet. Selbst nach 86 min sind die Absorptionsbanden (450–650 nm) von Komplex **4a** nicht besonders aussagekräftig, was einer leichten Abweichung der roten (43 min) und grünen (86 min) Bande von der schwarzen Grundbande zu entnehmen ist. Dennoch wird aus den Beobachtungen von **4a** und aus der bis dahin unveränderten Absorptionsbande von **4b** nach 43 min ersichtlich, dass die Reaktivität

des Bis-Komplexes **4b** im Vergleich zu **4a** basierend auf seiner chemischen Beschaffenheit stark herabgesetzt ist.

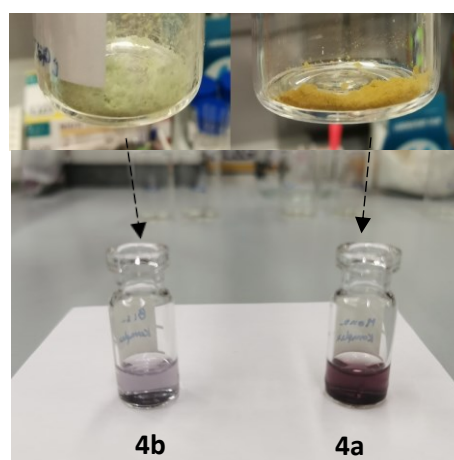
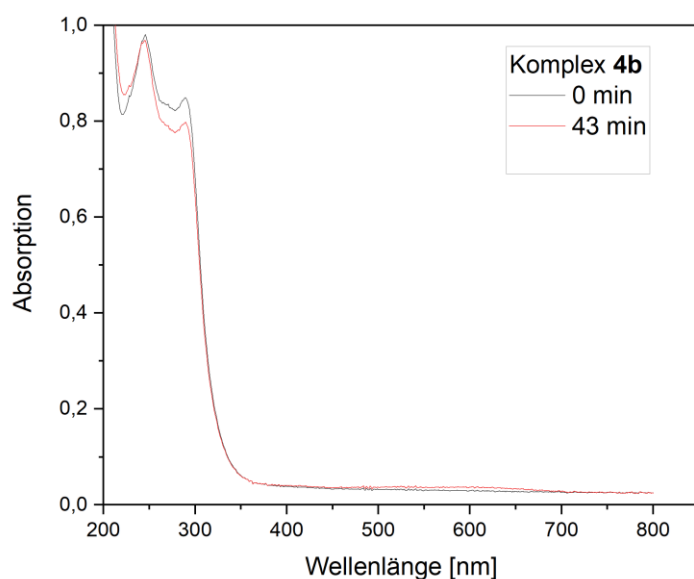
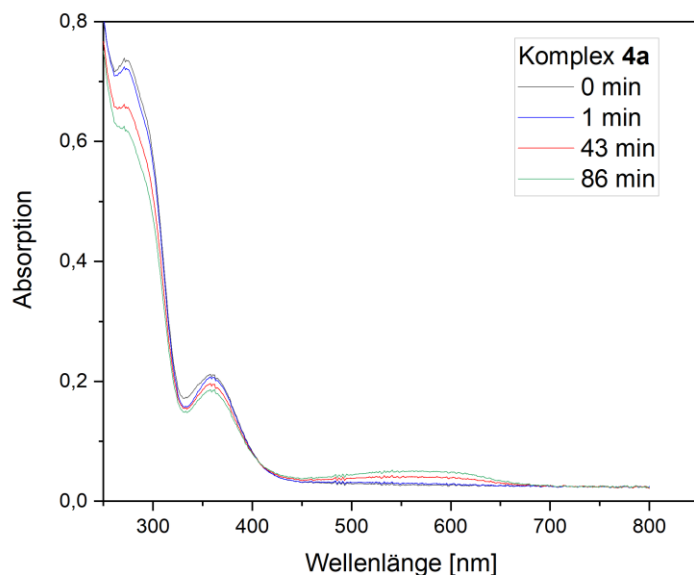


Abbildung 29: Lösungen von 1.0 Äq. **4a** und **4b** mit einer anfänglichen Konzentration von  $1 \times 10^{-4}$  M in MeCN werden gleichzeitig mit 10.0 Äq.  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  und 1.5 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgrund der niedrigen Reaktionszeit behandelt (links). Farbliche Änderung der Komplexe **4a** und **4b** (höher konzentriert) in MeCN durch Zugabe von 10.0 Äq.  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ , aber ohne Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (rechts).

Wurde eine höhere Konzentration an Komplex in einem offenen Vial mit MeCN vorgelegt und analog zu den UV/Vis-Experimenten mit 10.0 Äq. Additiv versetzt, so konnte bereits nach einigen Minuten, umgeben von Luftsauerstoff und ohne Präsenz von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eine Farbänderung der Lösung von gelb  $\rightarrow$  dunkelviolett (**4a**) und grün  $\rightarrow$  violett (**4b**) notiert werden, was auf den stattfindenden essenziellen Oxidationschritt von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  nach  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und der wichtigen Rolle des Additivs hinweist (Abb. 29). Bei näherer

Betrachtung der Kurvenverläufe bei 20 °C besteht eine signifikante Spanne zwischen dem Graphen des Umsatzes und der Ausbeute bei beiden Katalysatorkomplexen, was auf eine mittlere Selektivität schließen lässt, die neben kleineren Anteilen an *cis*-Diol auf zahlreichen, nicht zu identifizierenden Signalen von Nebenprodukten in den Chromatogrammen der GC-FID Analyse (s. Anhang) zurückzuführen ist.

Eine Temperatursenkung gewährleistete einen tieferen Einblick in gegebenenfalls vorhandene Induktionsperioden beider Fe-Komplexe **4a** und **4b**. Unter Berücksichtigung der niedrigen Katalysatoraktivitäten, wurde eine Temperatur von 0 °C gewählt, anstatt der üblichen Temperaturbereiche von – 10 °C bis – 20 °C, die normalerweise bei leistungsstarken Katalysatoren angewandt werden (Abb. 30).<sup>[229, 340]</sup>

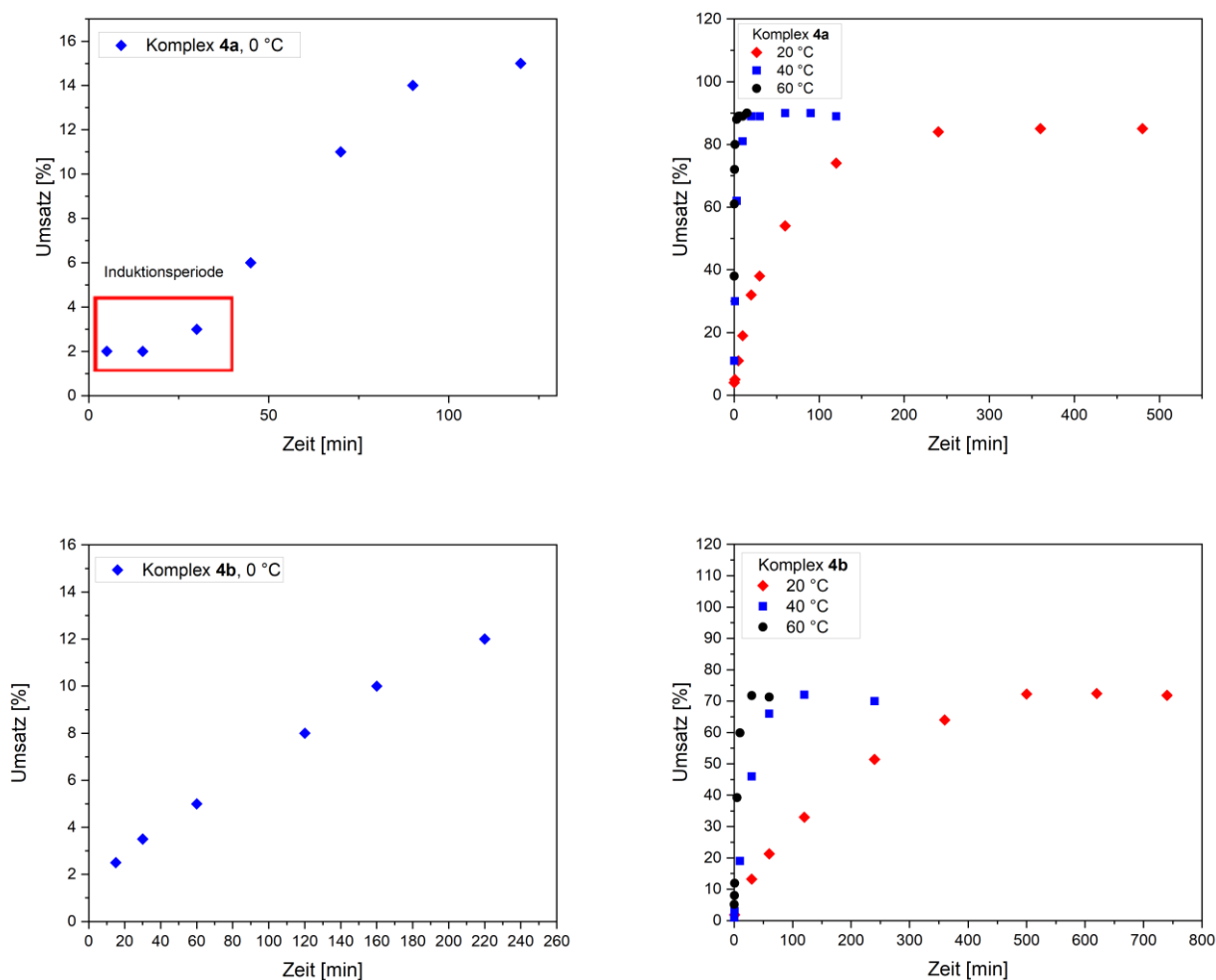


Abbildung 30: Umsätze und Ausbeuten der Katalysatoren (1.0 mol%) **4a** (oben) und **4b** (unten) in der Olefin-Epoxidierung von *cis*-Cycloocten, in Präsenz von Sc(OTf)<sub>3</sub> und einer Reaktionstemperatur von 0 °C, um die Existenz möglicher Induktionsperioden zu analysieren. Die geschätzte Länge der Induktionsperiode ist in roter Farbe markiert (links oben). Umsätze und Ausbeuten der Katalysatoren (1.0 mol%) **4a** (oben) und **4b** (unten) in der Olefin-Epoxidierung von *cis*-Cycloocten, in Präsenz von Sc(OTf)<sub>3</sub> und einer Reaktionstemperatur von 20, 40 und 60 °C (rechts oben & unten).

Während die Umsatz-Kurve von Komplex **4b** einen nahezu linearen Verlauf aufweist, ist eine sich subtil abzeichnende Induktionsperiode bei Komplex **4a** auffällig. Die Länge der Induktionsperiode beträgt über 30 min (*Abb. 30*) trotz der Präsenz von  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  und betont damit die insgesamt markant niedrige Aktivität, zusammenhängend mit einem langsamen Oxidationsschritt von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  nach  $\text{Fe}^{\text{III}}$  im Vergleich zu anderen aktiveren Katalysator-Spezies.<sup>[229, 386]</sup> Die Oxidation bis hin zur aktiven Spezies im Fall von Komplex **4b** scheint ausgesprochen langsam zu sein, was möglicherweise durch die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, dominierende Schlüssel-Reaktion – die Epoxidierung von *cis*-Cycloocten – ausgelöst wird und die sichtbare Kurvenlinearität erzeugt. Angesichts der insgesamt niedrigen Performance beider (Prä-)Katalysatoren, wurde die Reaktionstemperatur von 20 auf 40 und 60 °C erhöht mit dem Fokus auf die Entwicklung der Katalysator-Aktivität (TOF) und Katalysator-Stabilität (TON) (*Abb. 30*). Es ist naheliegend, dass die TOF-Werte der jeweiligen Katalysatoren unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls angehoben werden und die Reaktion auf ein Zeitlimit zwischen 15 und max. 120 min für beide Komplexe reduziert wird. Folglich war die Reaktion bereits nach 15 min bzgl. Komplex **4a** und nach 30 min bzgl. Komplex **4b** bei einer max. eingestellten Temperatur von 60 °C und einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% in Kombination mit  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  beendet.

## 5.2 Vergleich der Umsatzzahlen (TOF) und Umsatzfrequenzen (TON)

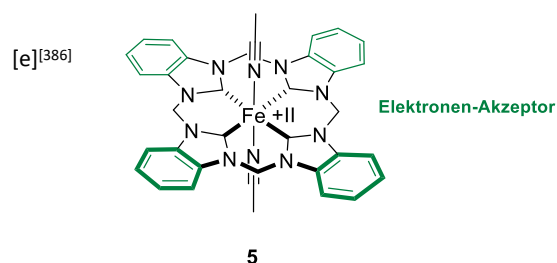
Maximal erzielbare TOFs wurden mit einer Verkleinerung der Katalysatorkonzentration auf 0.25 mol% für **4a** und **4b** erzielt (*Tab. 5*). Die erhaltenen Ergebnisse auf unterschiedlichen Temperaturniveaus zeigen einen rapiden Anstieg der TOF von  $1\,400\text{ h}^{-1}$  auf  $25\,900\text{ h}^{-1}$  für Komplex **4a** und bestätigen seine zuvor untersuchte höhere katalytische Aktivität. Dagegen steht eine, durch die TOF-Werte charakterisierte, allmählich ansteigende Aktivität in Bezug auf den Bis-Komplex **4b** für eine bedeutend hohe Stabilität gegenüber steigenden Temperaturen, verknüpft mit einem insgesamt niedrigen Aktivitäts-Niveau, das durch die Substitution mit zwei schwach dissoziierenden *tert*-Butylisocyanid-Liganden in axialer Position zustande kommt. Im Kontrast zu den erstuntersuchten klassischen cCCCC- und NCCN-Systemen,<sup>[229, 326]</sup> kommen die beobachteten TOFs von **4a** und **4b**, trotz des reaktionsfördernden Additivs nicht an die TOFs dieser literaturbekannten aktiven Systeme heran (*Tab. 5*). Der Mono-Komplex **4a** (1.0 mol%) mit einer max. TOF von  $1\,400\text{ h}^{-1}$  bei 20 °C liegt zwischen beiden klassischen Katalysator-Systemen, bleibt aber dennoch im niedrigeren Areal potenziell erreichbarer TOF-Zahlen. Somit hat sich eine über einen weiten Bereich konstant verhaltende TON bei hohen Temperaturen, als neuer und spezieller Aspekt unter allen existierenden Epoxidations-Katalysatoren hervorgetan, welcher durch



weitaus identisch bleibenden TONs von **4a** und **4b** bei 20–60 °C innerhalb einer tolerierbaren Fehler-spanne (Tab. 5, Abb. 30) in den Vordergrund gestellt wird. Diese außergewöhnliche Temperaturstabi-lität machte sich bei damaligen katalytischen Untersuchungen eines weiteren Eisen-Komplexes (**5**)<sup>[386]</sup> mit der Basisstruktur des (Prä-)Katalysators **4** und einer mit Benzyl-Gruppen Backbone-modifizierten Imidazol-Struktur ohne strukturelle Änderungen in axialer Position erkennbar. Die elektronenschie-benden Eigenschaften des makrozyklischen cCCCC-Liganden werden durch das erweiterte aromatische Ringsystem erniedrigt und veranlassen analog zu **4a** und **4b** eine reduzierte Elektronendichte am Eisen-Zentrum, was wiederum ein hohes Halbzellen-Potential von  $E_{1/2} = 0.44$  V (s. Bis-Komplex **4b**, Kap. 5.1) bewirkt.<sup>[386]</sup> Der zu den Komplexen **4a** und **4b** elektrochemisch ähnelnde Komplex **5**, der aber ver-gleichsweise äquatorial modifiziert ist, zeichnet sich, entsprechend dem Trend der Redoxpotentiale durch eine insgesamt niedrigere Aktivität, hohe TONs und speziell durch einen leichten Stabilitätsan-stieg gegenüber steigenden Temperaturen aus.<sup>[386]</sup>

Table 5: Performance der (Prä-)Katalysatoren **4a** und **4b** in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten im Vergleich zu literaturbe-kannten (Prä-)Katalysatoren **3**, **4**, **5**.

(Prä-)Katalysator	T [°C]	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	Selektivität [%] <sup>[a]</sup>	TOF [h <sup>-1</sup> ] <sup>[b]</sup>
<b>4a</b>	20	85	54	83	1 400*
<b>4a</b>	40	90	58	71	6 200
<b>4a</b>	60	90	52	59	25 900
<b>4b</b>	20	72	46	75	240
<b>4b</b>	40	72	45	72	2 900
<b>4b</b>	60	72	41	59	4 300
Literaturbekannte aktive Katalysator-Komplexe					
<b>4</b> <sup>[c]</sup>	20	24/59 <sup>[d]</sup>	100	> 99	50 000/ 415 000 <sup>[d]</sup>
<b>3</b> <sup>[c]</sup>	20	66	66	> 99	792
<b>5</b> <sup>[c][e]</sup>	20	100	96	96	11 000 <sup>[e]</sup>



Reaktionsbedingungen: *Cis*-Cycloocten (269 µmol, 1.0 Äq.), Sc(OTf)<sub>3</sub> (26.9 µmol, 0.1 Äq.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (403 µmol, 1.5 Äq.), Katalysator (2.69 µmol, 1.0 mol%); [a] Alle Ausbeuten und Umsätze wurden durch die GC-FID Analyse-methode nach Vollendung der Reaktion ermittelt; [b] Max. TOFs wurden bei einer Kat.-Konzentration von 0.25 mol% bei 20, 40 und 60 °C für die Katalysatoren **4a** und **4b** ermittelt. [c] **3** & **5**: Kat.-Konzentrationen von 1.0 mol%. **4**: 0.05 mol% ohne Additiv. [d] mit Additiv Sc(OTf)<sub>3</sub>. [e] TOF-Wert der Fe<sup>III</sup>-Spezies. \*Kat.-Konz. von 1.0 mol% für **4a** bei 20 °C. [e] Abbildung von Komplex **5** als Vergleichsbasis hinsichtlich der hohen Temperaturtoleranz.

Die Temperaturbeständigkeit, assoziiert mit der hohen Katalysatorstabilität hebt sich von der niedrigen Katalysatoraktivität, welche offensichtlich unter Betrachtung der TONs, den limitierenden Faktor, insbesondere für Komplex **4b** darstellt. Eine Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% führt zu max. TONs von bis zu 330 bei **4a** und 150 bei **4b**. Demnach scheinen steigende Temperaturen einen stärkeren Einfluss auf niedrigere Katalysatorkonzentrationen zu nehmen, sichtbar in größeren Fluktuationen der TON bei einer katalytischen Einsatzmenge von 0.1 mol% (Abb. 31).

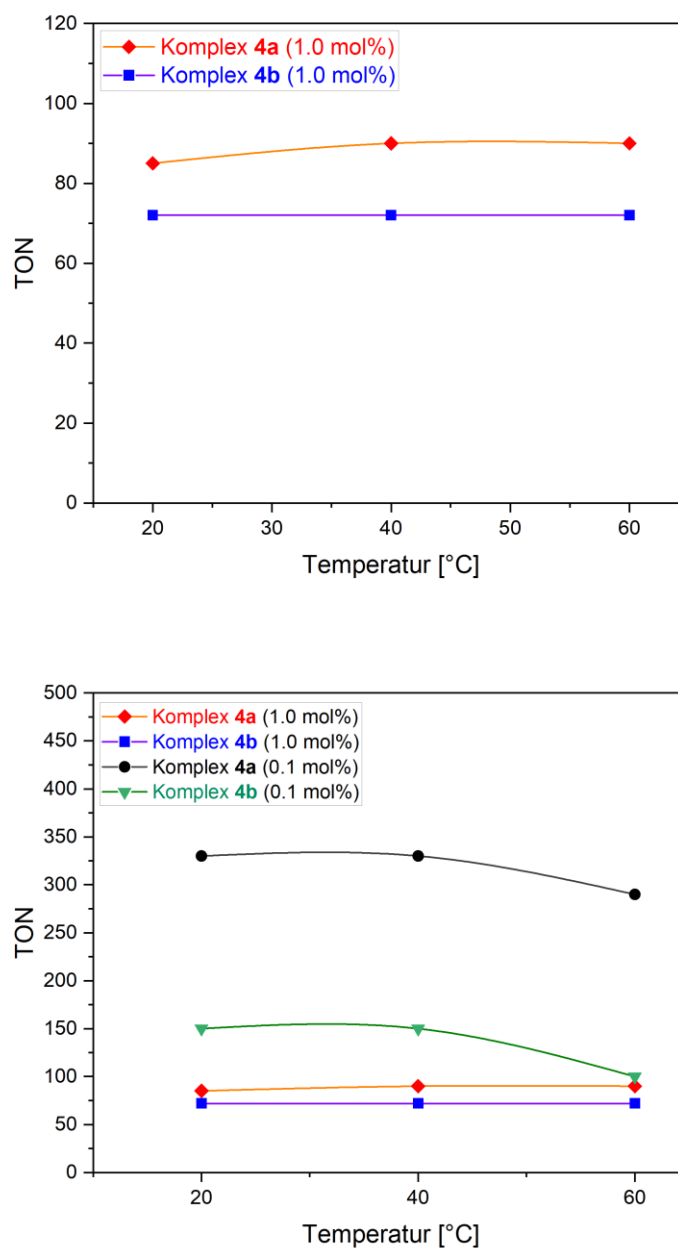


Abbildung 31: Vergleich der TONs der Katalysatoren (1.0 mol%) **4a** und **4b** bei unterschiedlich hoch eingestellten Temperaturen in Präsenz von  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (oben). Alle TONs wurden bei einer Kat.-Konzentration von 1.0 mol% und 0.1 mol% für max. erreichbare Werte ermittelt (unten).

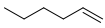
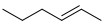
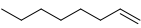




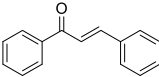
Gleichzeitig kann bei höheren Temperaturen, eine generelle Abnahme der Ausbeute und Selektivität für die Komplexe **4a** und **4b** ein Indiz darauf sein, dass ein anderweitiger mit der Epoxidierung konkurrierender Reaktionstyp eingreift, da keine fortführende Bildung von *cis*-Diol wie bei einer Temperatur von 20 °C zu sehen ist, schätzungsweise bedingt durch die wachsende Aktivität und konstante Stabilität in diesem Temperaturbereich. Denkbar wäre, dass die genannten Eigenschaften, die Selektivität der Katalysatoren in Richtung anspruchsvollerer Substrate verschiebt und die komplexere Oxidation von C–H-Bindungen begünstigt. Analog zum Derivatkomplex **5** mit einem charakteristischen tetradentaten makrozyklischen Benzimidazolyliden-Liganden (*Tab. 5*) zeichnen sich die Katalysatoren **4a** und **4b** durch eine hohe Temperaturtoleranz, kombiniert mit einer allgemein niedrigeren Aktivität gegenüber dem aktivsten Nicht-Häm-Eisen-Epoxidations-Katalysatoren **4** aus, erwirkt durch die elektronische Feinabstimmung am Eisen-Zentrum in axialer Lage. Interessanterweise wird beim Komplex **5**, der Oxidationsschritt von Fe<sup>II</sup> nach Fe<sup>III</sup> aufgrund des Elektronenzugs des modifizierten Backbones verlangsamt, was entsprechend dem manifestierten Redoxpotential-Trend mit einem gesteigerten Halbzellen-Potential ( $E_{1/2} = 0.44$  V) übereinstimmt. Diese experimentelle Feststellung kann auf den aktiveren Mono-Komplex **4a** mit ähnlichem Halbzellen-Potential ( $E_{1/2} = 0.35$  V) und ähnlich zeitlich ausgedehnter Induktionsperiode (trotz Zugabe von Sc(OTf)<sub>3</sub>) übertragen werden.<sup>[386]</sup> Die im Vergleich zu **4a** und **4b** divergierende Katalysatorleistung von **5**<sup>[386]</sup> verrät dessen Korrelation mit dem Ort der vorgenommenen strukturellen Modifikation, entweder in axialer oder äquatorialer Position an klassischen Eisen-NHC-Komplexen mit zwei axialen MeCN-Liganden.

### 5.3 Katalytische Epoxidierung verschiedenartiger Olefin-Substrate

Für ein breiteres Verständnis bzgl. des katalytischen Potenzials von **4a** und **4b** wurden ergänzende Epoxidations-Reaktionen mit diversen zyklischen, azyklischen, terminalen und funktionalisierten Olefin-Substraten über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durchgeführt (s. Anhang). Alle Experimente wurden unter Verwendung einer Konzentration von 1.0 mol% des jeweiligen Fe<sup>II</sup>-Katalysators und 0.1 Äq. Sc(OTf)<sub>3</sub> bei 20 °C und einer Reaktionszeit von insgesamt ca. 24 h realisiert. In Anbetracht der im Großen und Ganzen niedrigen Aktivität beider (Prä-)Katalysatoren und der Notwendigkeit eines Additivs, wurde eine vergleichsweise lange Reaktionszeit gewählt, um max. erzielbare Umsätze und Ausbeuten zu erlangen (*Tab. 6*). Da unkontrollierte Reaktionsverläufe vermieden werden sollten, wurde die Einstellung höherer Temperaturen ausgelassen und für eine ausreichende Signalstärke (NMR-Spektren), die doppelte Konzentration an Substanz berechnet. Aus den Resultaten der NMR-Spektroskopie wurden,

beide Komplexe **4a** und **4b** betreffend, Umsätze von bis zu 73% beim Einsatz anspruchsvollerer Doppelbindungs-Systeme mit Ausnahme des Substrats, Allylchlorid (Substrat **5**) deutlich. Aufgrund der elektrophilen Natur des Sauerstoffs der *in situ* gebildeten aktiven Spezies in der katalytischen Epoxidierung,<sup>[248]</sup> spielt die Elektronendichte der Doppelbindung eine entscheidende Rolle in der Reaktivität der in *Tabelle 6* aufgelisteten Substrate. Der Chlorid-Substituent im Substrat **5** übt einen negativen induktiven Effekt auf die Doppelbindung des Substratmoleküls aus, sodass dort die Elektronendichte verringert und der Angriff der aktiven Spezies erschwert wird.

*Tabelle 6:* Katalytische Epoxidierung verschiedenartiger Olefine durch die (Prä-)Katalysatoren **4a** und **4b**.

	Substrat	<b>4a</b> Umsatz [%]	<b>4a</b> Selektivität [%] <sup>[a]</sup>	<b>4b</b> Umsatz [%]	<b>4b</b> Selektivität [%] <sup>[a]</sup>
<b>1</b>		30	23	23	17
<b>2</b>		73	8	58	5
<b>3</b>		14	14	14	14
<b>4</b>		42	— <sup>[c]</sup>	42	— <sup>[c]</sup>
<b>5</b>		—	—	—	—
<b>6</b>		19	5 <sup>[b]</sup>	19	5 <sup>[b]</sup>
<b>7</b>		38	3 <sup>[c]</sup>	35	3 <sup>[c]</sup>
<b>8</b>		12	— <sup>[c]</sup>	12	— <sup>[c]</sup>

Reaktionsbedingungen: Substrat (135  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.),  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (13.5  $\mu\text{mol}$ , 0.1 Äq.),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq. 50%, 202  $\mu\text{mol}$ , 1.5 Äq.), **4a** & **4b** (1.0 mol%), Lösungsmittel  $\text{MeCN-d}_3$ ,  $t_R = 24$  h,  $T_R = 20$  °C; Umsätze und Selektivitäten wurden *via*  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie, mit Benzol (Substrate **1–6**) oder Toluol (Substrate **7** & **8**) als externer Standard ermittelt; [a] Bildung von *cis*-Diol und identifizierte größerer Mengen an Nebenprodukten mit neuen funktionellen Gruppen, wie Ketone, Alkohole und Aldehyde (s. Anhang für weitere Informationen); [b] mögliche Nebenprodukte während der Oxidation von Cyclohexen: 2-Cyclohexen-1-on und 2-Cyclohexen-1-ol; [c] Entstehung des Aldehyds, Acrolein (Substrat **4**) und Benzaldehyd (Substrate **7** & **8**).

Wird der Chlorid-Substituent durch eine elektronenschiebende Hydroxyl-Gruppe (Substrat **4**) ersetzt und der nukleophile Charakter der Doppelbindung verstärkt, so sind Umsätze von bis zu 42% möglich. Der höchste Umsatz von 73% wird mit dem azyklischen Doppelbindungs-System, Hex-2-en (Substrat **2**) erreicht, gefolgt vom Allyl-Alkohol (Substrat **4**) und einem aromatischen Vertreter, Styrol (Substrat **7**) mit 38%. Die erhöhte Reaktivität von Hex-2-en (Substrat **2**) kommt durch benachbarte Alkyl-Gruppen an der internen Doppelbindung zustande, was auf 1-Hexen (Substrat **1**) und 1-Octen (Substrat **3**) mit terminalen Doppelbindungen nicht zutrifft. Die Reaktivität von Styrol (Substrat **7**) kann mittels des aromatischen Systems, welches das gebildete Epoxid im Nachhinein besser stabilisieren kann, begründet werden, wohingegen die zusätzlich elektronenziehende Carbonyl-Gruppe im *trans*-Chalkon-Molekül (Substrat **8**), der naheliegenden Doppelbindung, Elektronendichte entzieht. Wie auch in der katalytischen Epoxidierung von *cis*-Cycloocten, ermöglicht der aktivere (Prä-)Katalysator **4a** höhere Umsätze und Selektivitäten im Vergleich zu **4b**.

Bezugnehmend auf die ermittelten Umsätze, führen die Epoxid-Ausbeuten aller untersuchten Substrate zu unerheblichen Selektivitäten von 23%, die ebenfalls die Vermutung eines potenziell interferierenden zweiten Reaktionstypen stützen. Vor diesem Hintergrund kann bei **4a** und **4b** ein anderes Verhaltensmuster bei der Oxidation von zyklischen Vertretern, wie Cyclohexen (Substrat **6**) im Verhältnis zu anderen Nicht-Häm-Katalysatoren beobachtet werden.<sup>[229, 340, 386]</sup> Denn für gewöhnlich werden zyklische Olefine wegen der elektronenschiebenden Eigenschaften der umgebenden CH<sub>2</sub>-Gruppen als bevorzugte Substrate in der Epoxidierung angesehen. Unvorhergesehen begrenzte sich die Produktbildung aus der Oxidation von Cyclohexen nicht nur auf das bekannte *cis*-Diol, sondern ließ mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Daten vermuten, dass im Cyclohexen vorhandene und zur Doppelbindung benachbarte C–H-Bindungen zu einigen Keton- (2-Cyclohexen-1-on) und Alkohol- (2-Cyclohexen-1-ol) Spezies oxidiert wurden. Unabhängig davon erscheint neben *cis*-Cyclooctenoxid, *cis*-Diol als wesentliches Nebenprodukt in nahezu allen Reaktionsansätzen (Substrate **1–8**) und betont damit, die teilweise Unterbindung der Epoxid-Bildung durch das präsente Sc(OTf)<sub>3</sub>, welches gegensätzlich zu koordinierenden Brønsted-Säuren die Fähigkeit besitzt, den gespannten Epoxid-Ring zu *cis*-Diolen in der Gegenwart von Wasser zu öffnen.<sup>[258]</sup> Allerdings bleibt die Zuordnung der Signale über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wegen großer Mengen an Nebenprodukten und der daraus resultierenden Unübersichtlichkeit weiterhin auf einer Vermutungsbasis. Das Auftreten von neuen funktionellen Gruppen, wie Ketone, Alkohole und Aldehyde, wie Acrolein aus Allylalkohol (Substrat **4**) und Benzaldehyd bzgl. Styrol (Substrat **7**) und *trans*-Chalkon (Substrat **8**) hebt die erwartete signifikant niedrige Selektivität gegenüber schwer zugänglichen Substraten in der Epoxidierung von Olefinen hervor. Das NMR-Experiment wurde gleichermaßen mit dem Standard-Substrat *cis*-Cycloocten unter denselben Bedingungen vollzogen und lieferte, ähnlich zum Cyclohexen, die Entstehung von C–H-Oxidationsprodukten. Diese experimentellen Fest-

stellungen bestätigen die bereits während der anfänglichen Kinetik-Messungen detektierten Nebenprodukte der vielversprechenden C–H-Oxidation mit Hilfe der sensitiveren GC-Methode und sollten unter Verwendung einer auf diesen Oxidations-Typ kalibrierten GC-Methode zukünftig näher betrachtet werden.

#### 5.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bezugnehmend auf die ungewöhnlich hohe Toleranzgrenze der (Prä-)Katalysatoren **4a** und **4b** gegenüber steigenden Temperaturen in der Epoxidations-Reaktion, wurden thermogravimetrische Messungen für die (Prä-)Katalysatoren **4**, **4a** und **4b** im festen Aggregatzustand vorgenommen (Abb. 32).

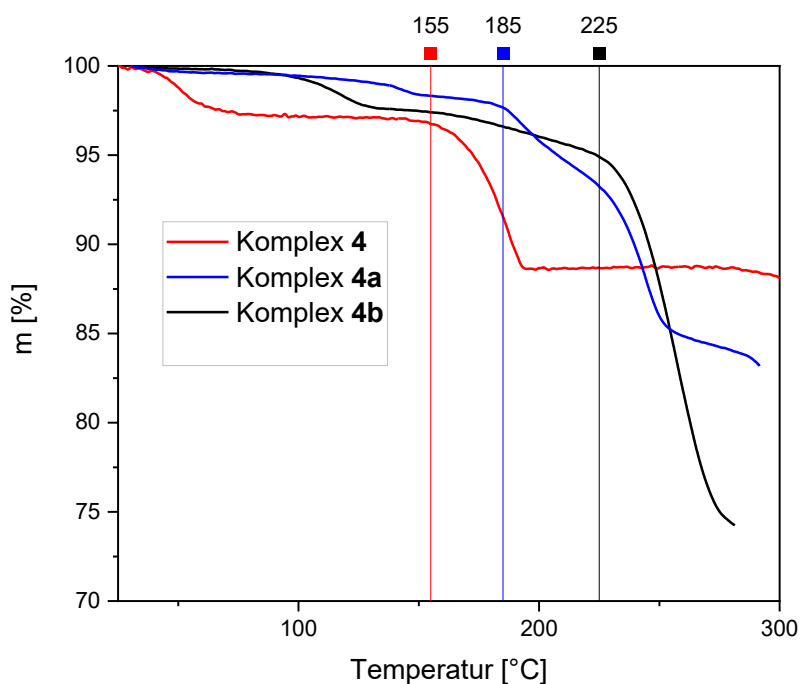


Abbildung 32: Thermogravimetrische Analyse der (Prä-)Katalysatoren **4**, **4a** und **4b** und Bestimmung der Dissoziations-Temperatur im festen Aggregatzustand.

Die thermische Stabilität aller drei Komponenten wurde durch Nachverfolgung des Masseverlusts [%] während des Aufheizens der Probe mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 25–300 °C bestimmt. Dafür wurde die jeweilige Komponente in einer kleinen Heizkammer, welche einem kontinuierlichen inertem Stickstoffstrom von 100 mL/min ausgesetzt war, platziert. Anfängliche Irregularitäten im Kurvenverlauf rühren von kleinen Fraktionen flüchtiger Komponenten durch Zersetzungsreaktionen oder Evaporation her. Da die Proben im festen Zustand untersucht wur-

den, können die Bedingungen katalytischer Reaktionen im flüssigen Medium, prinzipiell nicht realistisch in Hinblick auf standardmäßig interagierende Reaktionspartner (z.B. Luftsauerstoff, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Additive), welche die tatsächlich Thermostabilität der Katalysatoren beeinflussen bzw. tendenziell reduzieren, nachgestellt werden. Demzufolge müsste die Zersetzung von **4**, **4a** und **4b** praktisch schon bei niedrigeren Temperaturen eintreten. Dennoch zeichnet sich ein genereller Trend hinsichtlich der Katalysatorzersetzung in Abhängigkeit der Temperatur ab und stellt eine substantielle Grundlage für weitere Interpretationen dar. Komplex **4** beginnt bereits bei einer Temperatur von 155 °C zu zerfallen, während die Zersetzung des Mono-Komplexes **4a** und Bis-Komplexes **4b** bei Temperaturen von 185 °C und 225 °C detektiert wird. Diese Beobachtung deckt sich mit den aus den Kinetik-Messungen nahezu unveränderlichen TONs, welche mit der hohen Temperaturstabilität korrelieren und folgende Reihenfolge in der katalytischen Aktivität bestätigen: **4** > **4a** > **4b**.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese des PAP-Moleküls (**2**) konnte nach Verlagerung des wissenschaftlichen Schwerpunkts von metallkatalysierten Oxidationsreaktionen (s. Kap. 4.1) hin zur Säureaktivierung von Carbonsäure-Substraten, um zur entsprechenden Peroxosäure über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus und einen vorangegangenen notwendigen nukleophilen Angriff des Oxidationsmittels zu gelangen, erfolgreich umgesetzt werden (s. Kap. 4.3.4, Kap. 4.4.2).

In Analogie zum standardisierten und industriell etablierten Prozess mittels der oxidativ aggressiven Caro'schen Säure, konnte ein überzeugendes und potenziell erfolgsversprechendes System mit Phosphorsäure (PS) (s. Kap. 4.3.4) und Poly-Phosphorsäure (Poly-PS) (s. Kap. 4.4.2) im Laufe dieser Arbeit mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und dem Prinzip des „externen-internen“ Standards (s. Kap. 4.4.2) entwickelt werden. Zahlreiche Experimente in Hinblick auf die Substratlöslichkeit, die Überwindung eines Zwei-Phasen-Gemisches durch gute Durchmischung des Reaktionsansatzes im Ultraschallbad, die entscheidende Rolle wasserentziehender Substanzen und das ausgewogene Verhältnis zwischen Säure- und Oxidationsmittel-Äquivalenten führten zur ersten realisierbaren Stufe in der labortechnischen Produktion von Verbindung **2**. Darauf aufbauend erwies sich das Poly-PS-System, nachdem einige Studien (s. Kap. 4.4.3) über die wesentlichen, in dieser Oxidationsreaktion eingreifenden Einflussfaktoren, wie a) Säurestärke und b) Hygroskopie experimentell durchgeführt wurden, mit einer max. erreichbaren PEV von 100 und einer Ausbeute von  $\sim 90\%$  als effizientere Alternative zur PS (Abb. 33). Inwiefern die Qualität der Abgangsgruppe im vorletzten Synthese-Schritt (s. Kap. 4.4.1) für den Reaktionsausgang ausschlaggebend ist, bleibt weiterhin unklar, kann aber den experimentellen Resultaten entnehmend als weniger relevant zu Punkt a) und b) eingestuft werden. Insgesamt stößt das neu entwickelte System dennoch an seine Grenzen, da nur spezifisch hohe für die Säure (10.0 Äq.) und das Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6.0 Äq.) festgelegte Äquivalente, den Synthese-Prozess funktionsfähig machen. Die im Vergleich zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reduzierte Säurestärke der Poly-PS muss demnach durch hoch angesetzte Äquivalente für eine ausreichende Säureaktivierung von Substrat **1** ausgeglichen werden. Hinzu kommt, dass die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Verhältnis zur Säure-Konzentration adjustiert werden muss und nicht zu klein gewählt werden darf, damit einer verfrühten Beendigung der Oxidationsreaktion (Plateau-Phase, s. Kap. 4.3.4) entgegengewirkt werden kann. PEV-Vergleiche zwischen PS und Poly-PS aus Kinetik-Messungen bestätigten die Hygroskopie hinsichtlich max. PEVs als einflussreichsten Faktor, der aber nur im Zusammenspiel mit einer angemessenen und geschwindigkeitsbestimmenden Säurestärke zufriedenstellende Ergebnisse liefert und folgende Reihenfolge der intrinsischen und mechanistisch relevanten Faktoren vorgibt: Abgangsgruppe < Säure  $\leq$  Hygroskopie (s. Kap. 4.4.3).



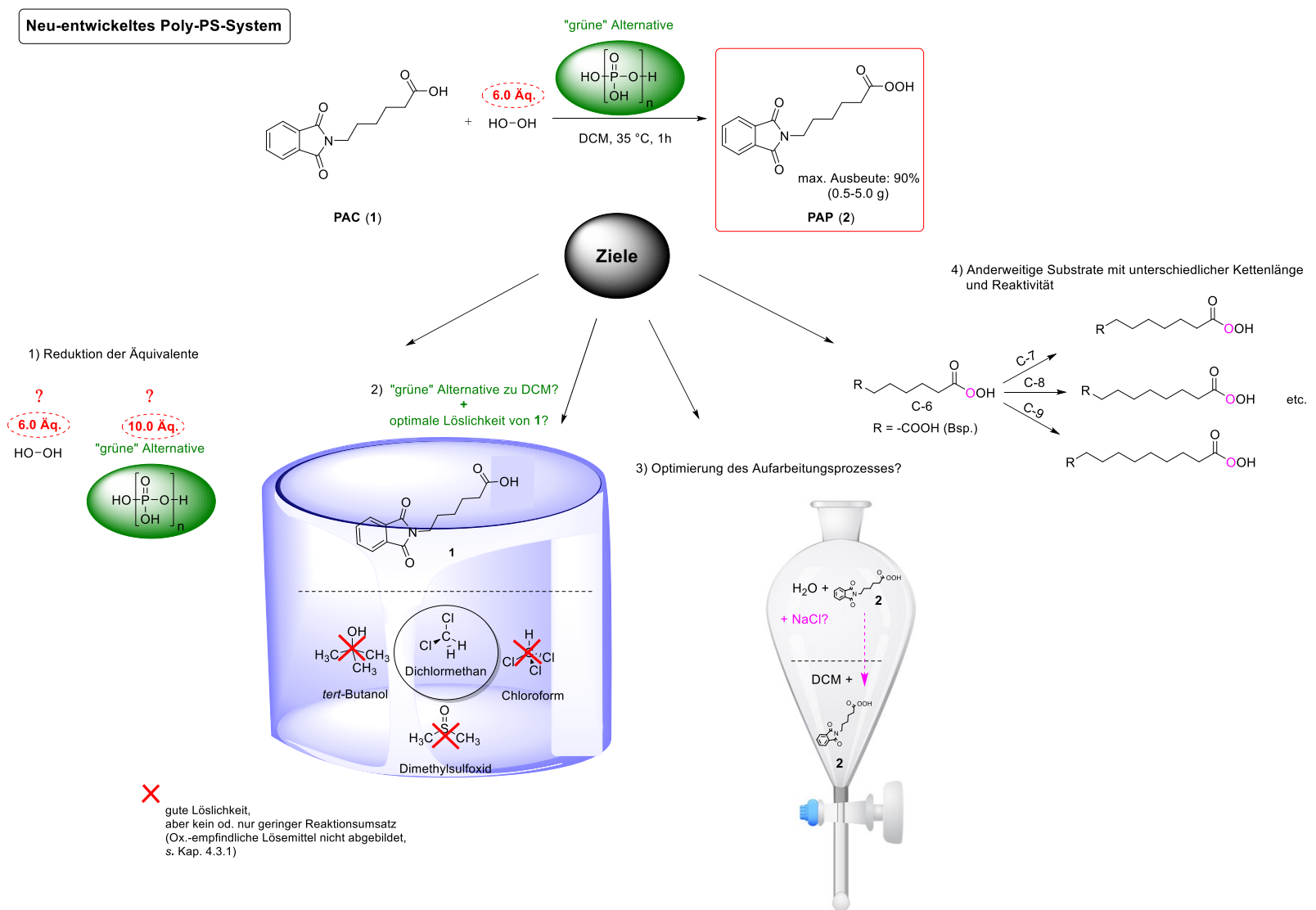


Abbildung 33: Darstellung ausstehender Ziele ausgehend vom neu-entwickelten Poly-PS-System: 1) Reduktion der Äquivalente 2) „Grüne“ Alternative zu DCM in Kombination mit guter Substratlöslichkeit 3) Optimierung des Aufarbeitungsprozesses 4) Kompatibilität gegenüber unterschiedlichen Carbonsäure-Substraten.

Eine Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung erreicht ab etwa 40 °C mit dem Zerfall der Endverbindung **2** ihr Limit und kann daher nur begrenzt eingesetzt werden. Gelingt es, intrinsische (Abgangsgruppe, Säurestärke, Hygroskopie) und externe Faktoren (Äquivalente, Temperatur, Lösungsmittel) chemisch sinnvoll und umweltfreundlich zu kombinieren, so könnte ein zukunftssträchtiges Modell in der Waschmittelindustrie verwirklicht werden (Abb. 33). Der Fokus sollte dementsprechend in Anbetracht des wachsenden Nachhaltigkeitsdenkens und des sicherheitstechnischen Arbeitens im industriellen Maßstab, sowohl auf der Wahl niedrigerer Äquivalente an Säure und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel, als auch der Verwendung eines ideal Substrat-lösenden und umweltschonenderen Umgebungsmediums als das bisher unter allen getesteten Lösemitteln unübertreffliche Dichlormethan (s. Kap. 4.3.1) liegen. Können überdies, die sich im Rahmen dieser Arbeit herauskristallisierenden Komplikationen während des Aufarbeitungs-Prozesses und dem damit verknüpften Ausbeuteverlust durch einen ausgeklügelten Extraktions-Vorgang (s. Kap. 4.4.2) behoben werden, könnte die Kompatibilität des Synthese-Konzepts auch an anderweitigen Substraten unterschiedlicher Kettenlänge und Reaktivität getestet werden. Folglich hätte man ein tragbares Konzept als Ersatz zum Standard-Verfahren (1.5 Äq.–4.0 Äq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und würde beispielweise bei einer jährlichen Produktion von 3.000 t PAP, über 9.000 t konzentrierte Schwefelsäure einsparen und die damit zusammenhängende kostenintensive Erzeugung von ca. 18.000 t Dünnsäure eindämmen.

Die vorausgegangene Einschätzung der insgesamt niedrigen Aktivität *trans* axial substituierter Mono- (**4a**) und Bis-(*tert*-Butylisocyanid) (**4b**) NHC-(Prä-)Katalysatoren mit einer cCCCC-Basis in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten anhand von CV-Daten erwies sich nach experimenteller Durchführung von Kinetik-Messungen als eingeschränkt zuverlässige Grundlage, da die intendierte zwischen den (Prä-)Katalysatoren **3** (NCCN-Gerüst) und **4** (cCCCC-Gerüst) liegende Aktivität nicht erreicht werden konnte (Abb. 34). Die überaus niedrige, durch Isocyanid-Liganden mit  $\pi$ -Akzeptor-Charakter beeinflusste Aktivität konnte angesichts der notwendigen Aktivierung der Katalysatoren mittels Sc(OTf)<sub>3</sub> als Additiv bestätigt werden. Veranlasst durch eine zugängliche Koordinationsstelle in Form eines schwach koordinierenden und leicht austauschbaren MeCN-Liganden, konnte im Fall von Mono-Komplex **4a** eine im Vergleich zum Bis-Komplex **4b** erhöhte Aktivität beobachtet werden. Dennoch kam diese aufgrund des stärker elektronenschiebenden Effekts des cCCCC- gegenüber dem NCCN-Grundgerüst, basierend auf einer verstärkten  $\pi$ -Rückbindung des Fe-Zentrums und einer damit verbundenen erschwerten Dissoziation eines Isocyanid-Liganden, an ihre Grenzen. Eine max. Temperaturerhöhung bis 60 °C bewirkte eine Beschleunigung der Katalysatoraktivität und äußerte sich in einer signifikanten Veränderung der Umsatzfrequenz (TOF) von 1 400 h<sup>-1</sup> nach 25 900 h<sup>-1</sup> für **4a** und 240 h<sup>-1</sup> nach 4 300 h<sup>-1</sup> für **4b**. Dabei

wurden weitestgehend konstant bleibende Umsatzzahlen (TON), die mit einer hohen Temperaturstabilität der Katalysatoren einhergehen, als neue und außergewöhnliche Charakteristik festgestellt. Es wurde entsprechend dieser Auffälligkeit, eine Parallele zu einem bereits bekannten und getesteten (Prä-)Katalysatoren **5** mit ähnlichen elektrochemischen Eigenschaften, welche aber vergleichsweise durch äquatoriale Modifizierung am Liganden-Backbone zustande kommen, gezogen. TGA-Messungen im festen Zustand zeigten speziell für den Bis-Komplex **4b**, eine hohe Zersetzungstemperatur, die mit einer erhöhten Temperaturtoleranz während der Epoxidations-Reaktion unter oxidativen Bedingungen korreliert und diesem Katalysator, eine ungewöhnlich herausragende Stabilität im Gegensatz zu diversen anderen Eisen-NHC-Komplexen zuspricht. Die Tatsache, dass der Katalysator-Komplex **5** eine insgesamt ersichtlich höhere Aktivität als **4a** und **4b** trotz analoger Elektrochemie aufweist, verdeutlicht umso mehr die oberflächlichen Annahmen, die mit Hilfe des Redoxpotential-Trends für NHC-Komplexe in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten aufgestellt werden. Der Unterschied wird offenbar durch axial eingeführte funktionelle Gruppen in *trans*-Position ausgemacht; dies bedeutet, dass die Gruppen direkt Einfluss auf das Fe-Zentrum nehmen, wo der wesentliche und einleitende Oxidationsschritt stattfindet. Diese katalytischen Resultate bilden schließlich eine essenzielle Grundlage für weitere Synthese-Optimierungen, mit dem Ziel, gesteigerte Aktivitäten (TOF) und Stabilitäten (TON), abhängig vom Ort der Modifizierung zu realisieren (Abb. 34).

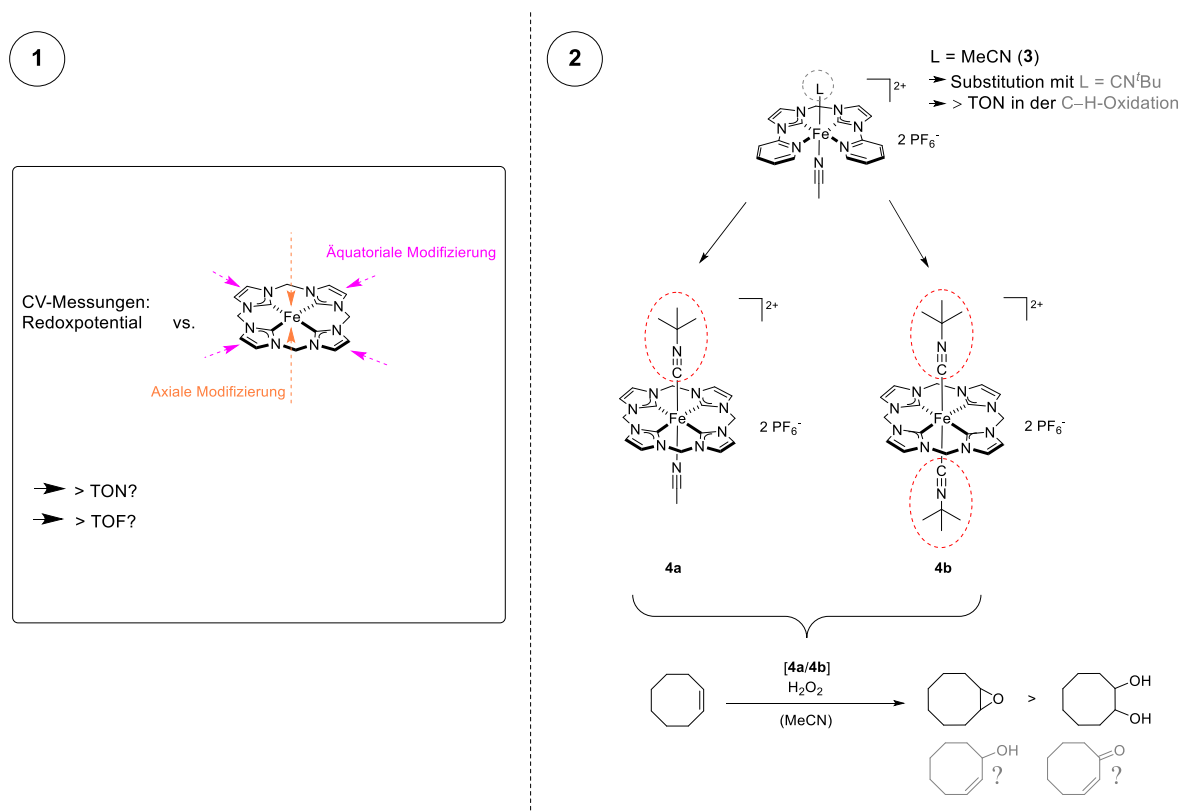


Abbildung 34: Gegenüberstellung der herausgearbeiteten ungewöhnlichen Aspekte: 1) Redoxpotential-Trend vs. Ort der Modifizierung am Fe-Komplex 2) Potenzielle C–H-Oxidation, inspiriert durch den Fe-NCCN-Komplex **3**.

Des Weiteren konnte in Zusammenhang mit den ermittelten Selektivitäten für beide neuwertigen (Prä-)Katalysatoren, eine klare Differenzspanne zwischen Umsatz und Ausbeute als zweiter bedeutender Aspekt beobachtet werden. Der Grund dafür liegt in der Bildung nicht zu vernachlässigender Anteile an nicht-identifizierbaren Nebenprodukten und konnte *via* Gaschromatographie-Analytik visualisiert werden. Zusätzliches Substrat-Screening mit komplexeren Olefin-Strukturen stützte die Erkenntnis niedriger Selektivitäten in der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten. Die Identifizierung ungewöhnlicher C–H-Oxidationsprodukte, insbesondere während der Umsetzung von Cyclohexen deutete auf eine mögliche Konkurrenzreaktion hin. Inspiriert durch den NCCN-Komplex **3**, welcher infolge der Substitution eines einfachen MeCN-Liganden durch einen Isocyanid-Liganden ( $n = 0 \rightarrow n = 1$ ), verbesserte TONs zeigte, könnte das daran angelehnte Substitutionsmuster im Mono-(**4a**) und Bis-Komplex (**4b**) einen Weg für die anspruchsvolle C–H-Oxidation unreaktiver Alkane geebnet haben und sollte nach Entwicklung einer sinnvollen GC-Methode, speziell für C–H-Oxidationen weiter im Labor untersucht werden.

## II. EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Materialien und Methoden

**Chemikalien und Lösungsmittel**, die in dieser Arbeit verwendet wurden, stammen von *Acros Organics*, *Sigma Aldrich*, *Fluka* und *Merck* in den kommerziell beziehbaren Qualitäten *puriss*, *p.a.* und *purum*. Reaktionslösungen im Rahmen des Industrieprojekts wurden hinsichtlich ihrer schwierigen Mischbarkeit mit einem Ultraschallgerät von *Sonorex* des Typs RK 100 H behandelt.

**$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie (NMR)** wurde mit dem Gerät *Bruker's AVIII 400US* bei 400.31 MHz ( $^1\text{H}$ ; 16 Scans) und 100.61 MHz ( $^{13}\text{C}$ ; 1024 Scans) gemessen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in [ppm], relativ zu Trimethylsilan angegeben. Das Lösungsmittelsignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels dient dabei als interner Standard. Die Signalmultiplizitäten werden mit den Abkürzungen *s* (Singulett), *d* (Duplett), *t* (Triplett) oder *m* (Multiplett) sowie deren Kombination bezeichnet und die Kopplungskonstanten *J* in [Hz] angegeben.

**Infrarot-Spektren (IR)** wurden auf einem FT-IR-Spektrometer von *Perkin Elmer* (MIR DTGS/KBr/Al) mit einer ATR-Einheit und darin integriertem Kristall der Zusammensetzung Diamant/ZnSe aufgenommen. Die Lage der Banden wird in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben und die relativen Signalintensitäten nach *vs* (very strong), *s* (strong), *m* (medium), *w* (weak), *vw* (very weak) und *br* (broad) benannt.

**GC-FID-Analysen** wurden an einem 7890B GC-System von *Agilent* mit einer integrierten HP-5-Säule ( $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ) ausgeführt.

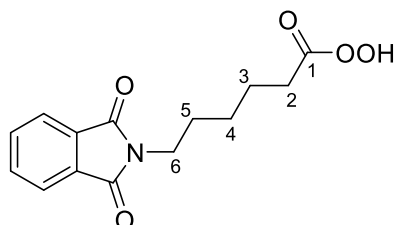
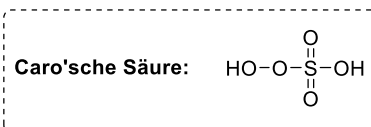
**UV-Vis-Spektren** wurden an einem *Agilent Technologies Cary 60* UV-Vis-Spektrophotometer bei einer Temperatur von 20 °C aufgenommen. Lösungen der Komplexe **4a** und **4b** mit einer initialen Konzentration von  $10^{-4}$  M in Acetonitril wurden mit 10.0 Äq.  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  und 1.50 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelt.

**TGA-Messungen** wurden an einem TGA/DSC 3+ Gerät von *Mettler-Toledo* durchgeführt. Ca. 5.0 mg des jeweiligen Komplexes (**4**, **4a**, **4b**) wurden in einem Saphir-Tiegel, der an eine Mikrowaage gekoppelt ist, vorgelegt. Dabei wurde der Heizraum mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min und einem konstanten Stickstoff-Strom von 100 mL/min betrieben.

## 2. Synthesen

$\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Caprone (PAP) (**2**)

a) Oxidation *via* **Caro'sche Säure**\*<sup>[131, 348-351]</sup>

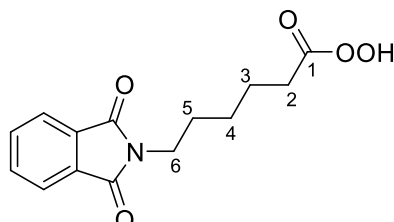
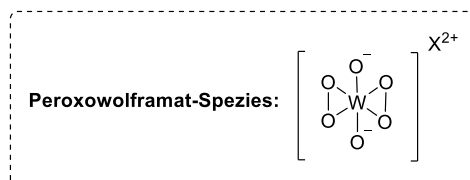


Phthalimid-Caprone (**1**) (500 mg, 1.91 mmol, 1.0 Äq.) wird in konzentrierter (96%)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.96 mL, 17.92 mmol, 9.4 Äq.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe einer (aq. 30%)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (0.80 mL, 7.64 mmol, 4.0 Äq.) über einen Zeitraum von 5–10 min wird das Reaktionsgemisch für weitere 10 min bei 0 °C gerührt bis eine vollständige Ausfällung des weißen Rohprodukts zu beobachten ist. Die entstehende Suspension wird schließlich in Eiswasser (4 mL) überführt und unter Vakuum filtriert. Darauf wird das Rohprodukt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (3 × 4 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, sodass Produkt **2** (500 mg, 1.91 mmol, 96%) als weißes und fein kristallines Pulver erhalten wird.

\*Das literaturbekannte und industriell etablierte Standard-Verfahren lässt sich mit Säuren unterschiedlicher Stärke verwirklichen und funktioniert optimal mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , MSS und TFMSS (s. Kap. 4.3.5). Die analytischen Daten von **2** werden unter Punkt d) in Verbindung mit dem selbst entwickelten Synthese-Konzept vollständig angegeben.

$\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Caprone (PAP) (**2**)

b) Oxidation *via* **Wolframsäure** ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) \* [364]



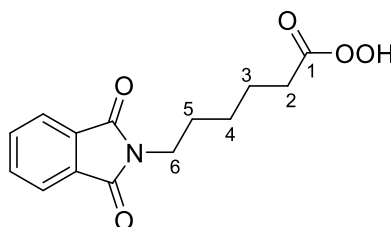
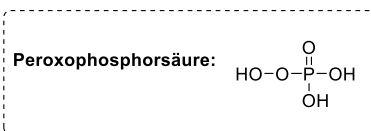
Einige Tropfen einer (aq. 50%)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (0.30 mL, 4.59 mmol, 6.0 Äq.) wird langsam in das vorgelegte *tert*-Butanol (0.3 mL) getropft und eine katalytische Menge an  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (4.0 mg, 0.08 mmol, 10.0 mol%) hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 10–15 min bei einer Temperatur von 40–45 °C gerührt. Schließlich wird das Reaktionsgemisch nach Zugabe der Phthalimid-Caprone (1) (200 mg, 0.77 mmol, 1.0 Äq.) und 1–3 Tropfen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Promotor bei 23 °C für mehrere Stunden gerührt und der Reaktionsverlauf *via*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

\*Die Reihenfolge in der Chemikalien-Zugabe ist hier in abgeänderter und optimierter Form wiedergegeben, um die Kompatibilität dieses Systems am Molekül PAC (**1**) zu testen.

NMR-Daten des sauberen Produkts konnten in diesem Fall nicht erhoben werden, da der Testansatz nur eine partielle Umsetzung von **1** zeigte.

$\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Caprone (PAP) (**2**)

c) Oxidation *via* Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (PS) \*



Nach nahezu vollständigem Lösen der Phthalimid-Caprone (1) (500 mg, 1.91 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (1 mL) wird die Reaktionslösung mit konzentrierter (85%)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1.29 mL, 19.14 mmol, 10.0 Äq.) versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von 5–10 min wird eine (aq. 50%)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (0.65 mL, 11.48 mmol, 6.0 Äq.) zugetropft und 1–2 große Spatel  $\text{P}_2\text{O}_5$  hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 23 °C Umgebungstemperatur aufgewärmt und für 72 h rühren gelassen bis eine vollständige Ausfällung des weißen Rohprodukts zu beobachten ist. Die entstehende Suspension wird schließlich in Eiswasser (4 mL) überführt und unter Vakuum filtriert. Darauf wird das Rohprodukt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (3 × 4 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, sodass Produkt **2** (1.91 mmol, PEV = 98:2) als weißes und fein kristallines Pulver erhalten wird.

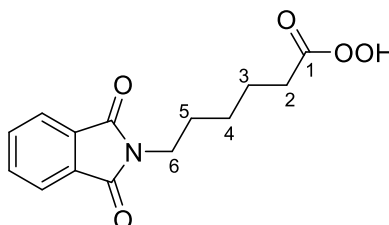
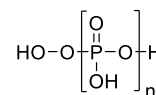
\*Zahlreiche Testreaktionen mit unterschiedlich erprobten Äquivalenten an Säure und Oxidationsmittel führten zu diesem neu entwickelten PS-Synthese-Konzept. Konkrete Ausbeuten wurden hier noch nicht ermittelt, sondern die Produktmenge über max. erreichbare PEVs charakterisiert.



$\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-Caprone (PAP) (**2**)

d) Oxidation *via* Poly-Phosphorsäure/Poly- $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Poly-PS) \*

Peroxo-Poly-PS:



Zuerst wird die Poly-Phosphorsäure (2.21 g, 19.14 mmol, 10.0 Äq.) aufgrund ihrer hohen Viskosität vorgelegt und schließlich mit der in DCM (1 mL) gelösten Phthalimid-Caprone (1) (500 mg, 1.91 mmol, 1.0 Äq.) kombiniert. Eine nahezu vollständige Durchmischung der Komponenten wird mit Hilfe eines Ultraschallbads erreicht. Nach Abkühlung auf 0 °C wird eine (aq. 50%)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (0.65 mL, 11.48 mmol, 6.0 Äq.) über einen Zeitraum von 5–10 min zugetropft und 1–2 große Spatel  $\text{P}_2\text{O}_5$  hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 23 °C Umgebungstemperatur aufgewärmt und für 1 h bei einer Temperatur von 35 °C rühren gelassen bis eine vollständige Ausfällung des weißen Rohprodukts zu beobachten ist. Die entstehende Suspension wird schließlich in Eiswasser (4 mL) überführt und unter Vakuum filtriert. Vor dem Filtrations-Schritt sollte das Lösungsmittel DCM\* weitestgehend *in vacuo* entfernt werden. Darauf wird das Rohprodukt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (3 × 4 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, sodass Produkt **2** (470 mg, 1.91 mmol, 90%) als weißes und fein kristallines Pulver erhalten wird.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.24 (s, 1H, H-O), 7.81 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 3.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.72 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 3.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3.65 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 2H, H-C(6)), 2.41 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz, 2H, H-C(2)), 1.77–1.64 (m, 4H, H-C(3), H-C(5)), 1.39 (p,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 2H, H-C(4)).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 174.57 (C(1)), 168.77 ( $\text{C}_{\text{Phthalimid=O}}$ ), 134.33 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 132.56 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 123.41 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 37.90 (C(6)), 30.61 (C(2)), 28.39 (C(5)), 26.49 (C(3)), 24.51 (C(4)).

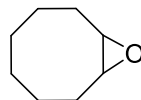
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.26 (s, 1H, H-O), 7.47 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 5.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 3.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 6.88 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 5.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 3.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3.36 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 2H, H-C(6)), 1.63 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz, 2H, H-C(2)), 1.29 (p,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 2H, H-C(5)), 1.15 (p,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz, 2H, H-C(3)), 0.82 (p,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8$  Hz, 2H, H-C(4)).

IR:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3248 (*br*,  $\nu(\text{OH})$ ), 1756 (*s*,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1150 (*s*,  $\delta(\text{COOH})$ ), 935 (*s*,  $\nu(\text{O}-\text{O}^-)$ ), 741 (*s*,  $\delta(\text{OH}-\text{O})$ ).

\* Zahlreiche Testreaktionen mit unterschiedlich erprobten Äquivalenten an Säure und Oxidationsmittel führten zu diesem neu entwickelten Poly-PS-Synthese-Konzept. Ausbeuten von 90% und einem PEV von 100:0 in einem Gramm-Bereich von 0.5–5.0 g wurden hier über die Titrations- und „externer-internaler Standard“-Methode ermittelt. Die Entfernung des Lösungsmittels DCM war ein Versuch, der Problematik des 2-Phasen-Systems (s. Kap. 4.4.2) entgegenzuwirken.

### 3. Katalytische Reaktionen

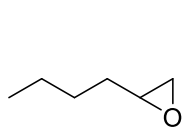
a) Epoxidierung von *cis*-Cycloocten zu *cis*-Cyclooctenoxid über die GC-FID-Methode\*



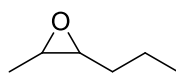
Cyclooctenoxid

Alle Reaktionen werden in einem Kryostat FP-50 der Firma *Julabo GmbH* mit einem Reaktionsvolumen von insgesamt 4.0 mL durchgeführt. Acetonitril (HPLC-Qualität) wird als Lösungsmittel in allen Experimenten verwendet. Der Katalysator (1.0 mol%, 2.69  $\mu\text{mol}$ ) wird aus einer vorgefertigten Stammlösung (5.5 mg/mL in Acetonitril), der jeweiligen Stöchiometrie entsprechend, zu einer Lösung von *cis*-Cycloocten (100 mol%, 269  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, und falls verwendet, das jeweilige Additiv in Acetonitril (0.1 mol%, 26.9  $\mu\text{mol}$ ) hinzugefügt. Die Reaktion wird schließlich durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 403.5  $\mu\text{mol}$ ) gestartet. Die Beendigung der Reaktion wird durch Zugabe von aktiviertem  $\text{MnO}_2$  (elektrolytisch gefällt) eingeleitet, um den Überschuss an vorhandenem  $\text{H}_2\text{O}_2$  abzubauen. Nach Filtration über aktiviertes neutrales Aluminiumoxid (Abtrennung des Katalysators), werden für jeden Datenpunkt zwei GC-Proben, 200  $\mu\text{L}$  Filtrat, 500  $\mu\text{L}$  externer Standard (*p*-Xylol, 4.0 mg/mL in *i*-PrOH) und 800  $\mu\text{L}$  *n*-Hexan vorbereitet. Kontrollversuche (Referenz) ohne Katalysator werden bei jeder Reaktion parallel durchgeführt und in die Berechnung miteingebunden.

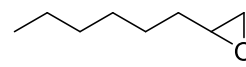
\*Zusätzlich wurde eine Reaktion mit einem einfachen Eisensalz ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ -chlorid) in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  untersucht, um die Bedeutung von Eisen-Komplexen in Verbindung mit NHCs zu unterstreichen, da ohne den Einfluss der NHC-Liganden, ein unselektiver Reaktionsverlauf beobachtet wurde.

b) Epoxidierung verschiedenartiger Olefin-Substrate über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

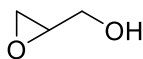
2-Butyloxiran



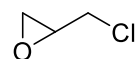
2-Methyl-3-Propyloxiran



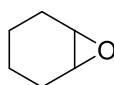
2-Hexyloxiran



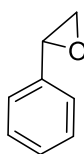
Oxiran-2-ylmethanol



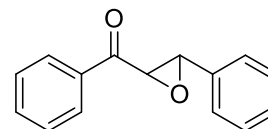
2-(Chlormethyl)oxiran



7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on



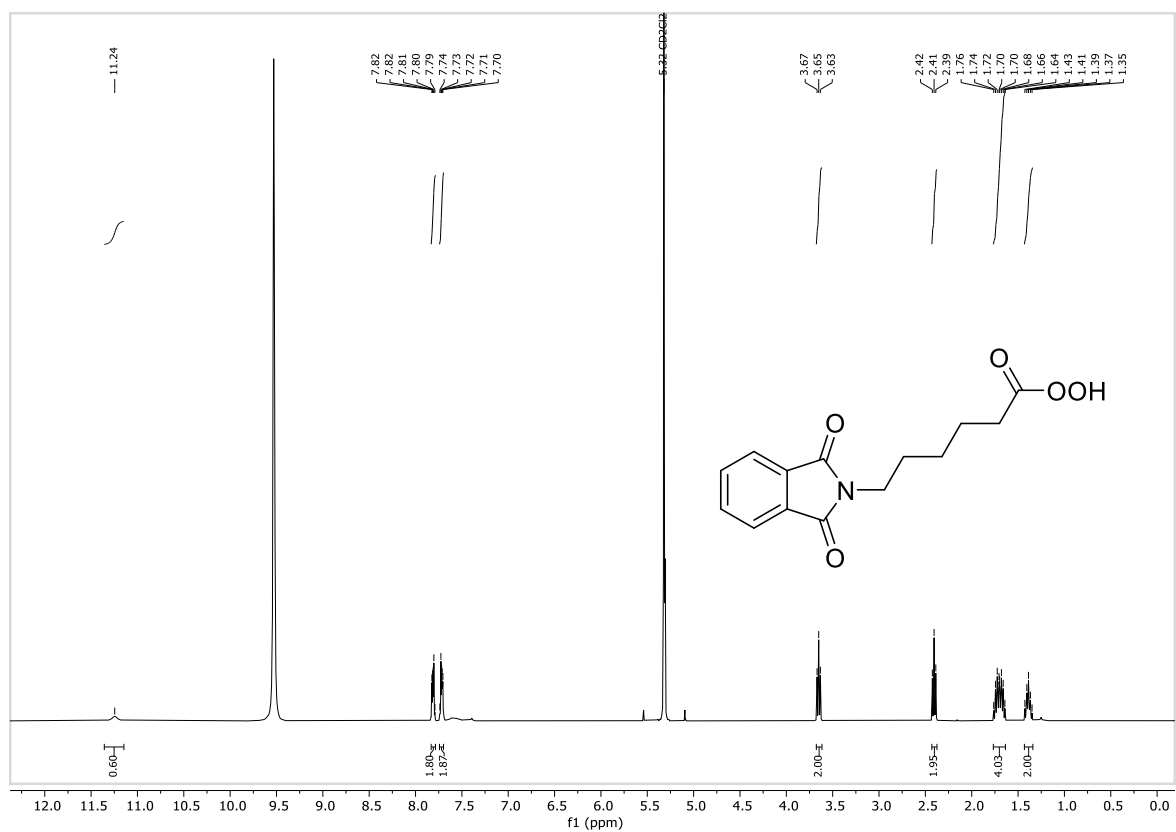
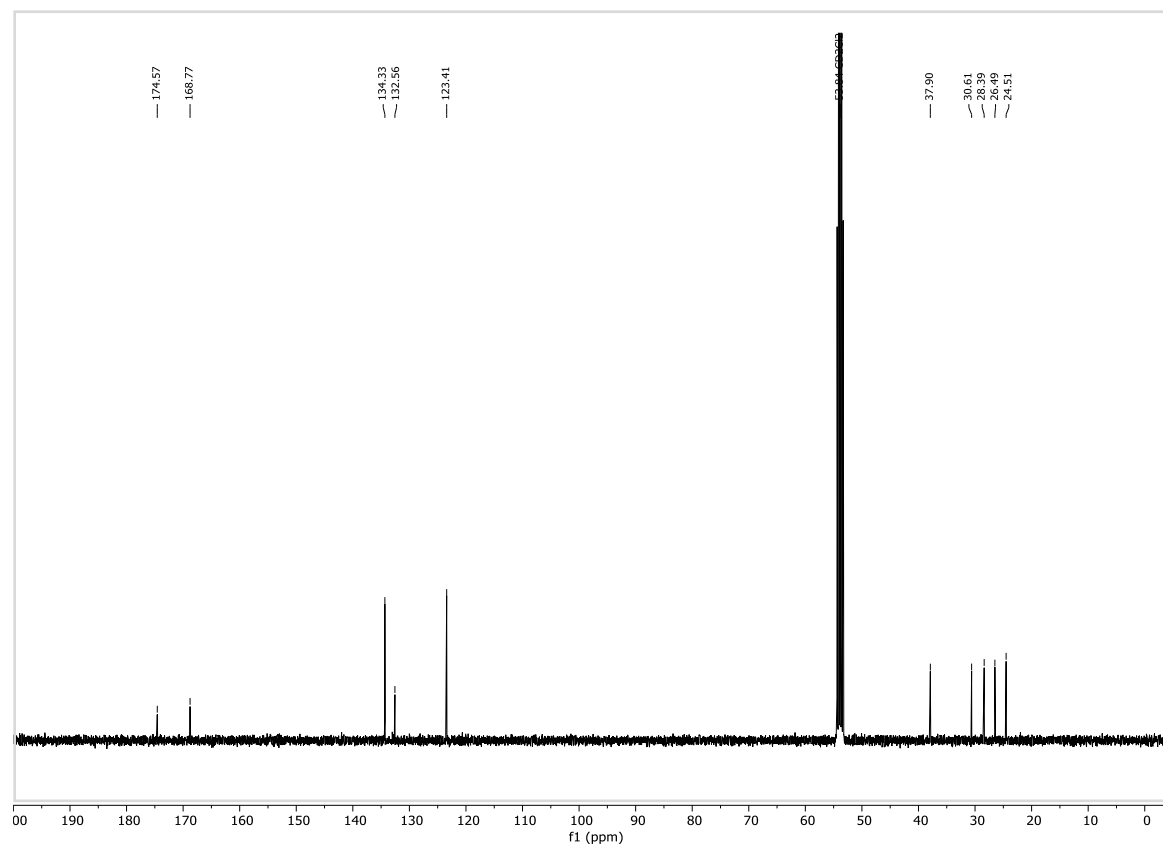
2-Phenyloxiran



Phenyl-(3-Phenyloxiran-2-yl)methanon

Das Screening von anderen Olefin-Substraten neben *cis*-Cycloocten wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. Alle Reaktionen werden in doppelter absoluter Konzentration (Spektrum-Qualität) in einem Gesamtvolumen von 1.0 mL und einer Katalysator-Konzentration von 1.0 mol% bei 20 °C ausgeführt. Der Katalysator (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) wird aus einer vorgefertigten Stammlösung (5.5 mg/mL in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), der jeweiligen Stöchiometrie entsprechend, zu einer Lösung von *cis*-Cycloocten (100 mol%, 134.5  $\mu\text{mol}$ ) in Acetonitril- $\text{d}_3$  gegeben und falls verwendet, das jeweilige Additiv in Acetonitril- $\text{d}_3$  (0.1 mol%, 0.13  $\mu\text{mol}$ ) hinzugefügt. Die Reaktion wird schließlich durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 201.8  $\mu\text{mol}$ ) gestartet. Die Beendigung der Reaktion wird durch Zugabe von aktiviertem  $\text{MnO}_2$  (elektrolytisch gefällt) eingeleitet, um den Überschuss an vorhandenem  $\text{H}_2\text{O}_2$  abzubauen. Nach Filtration über aktiviertes neutrales Aluminiumoxid (Abtrennung des Katalysators), werden entweder Benzol oder Toluol (je nach Signal-Überlappung) als externer Standard zugegeben. Für jeden Substrat-Versuch wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgezeichnet und die Produkte über Integral-Verhältnisse der jeweiligen Olefin-, Epoxid- und *cis*-Diol-Protonen quantifiziert.

## III. ANHANG

Abbildung 35:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2 (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).Abbildung 36:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 2 (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

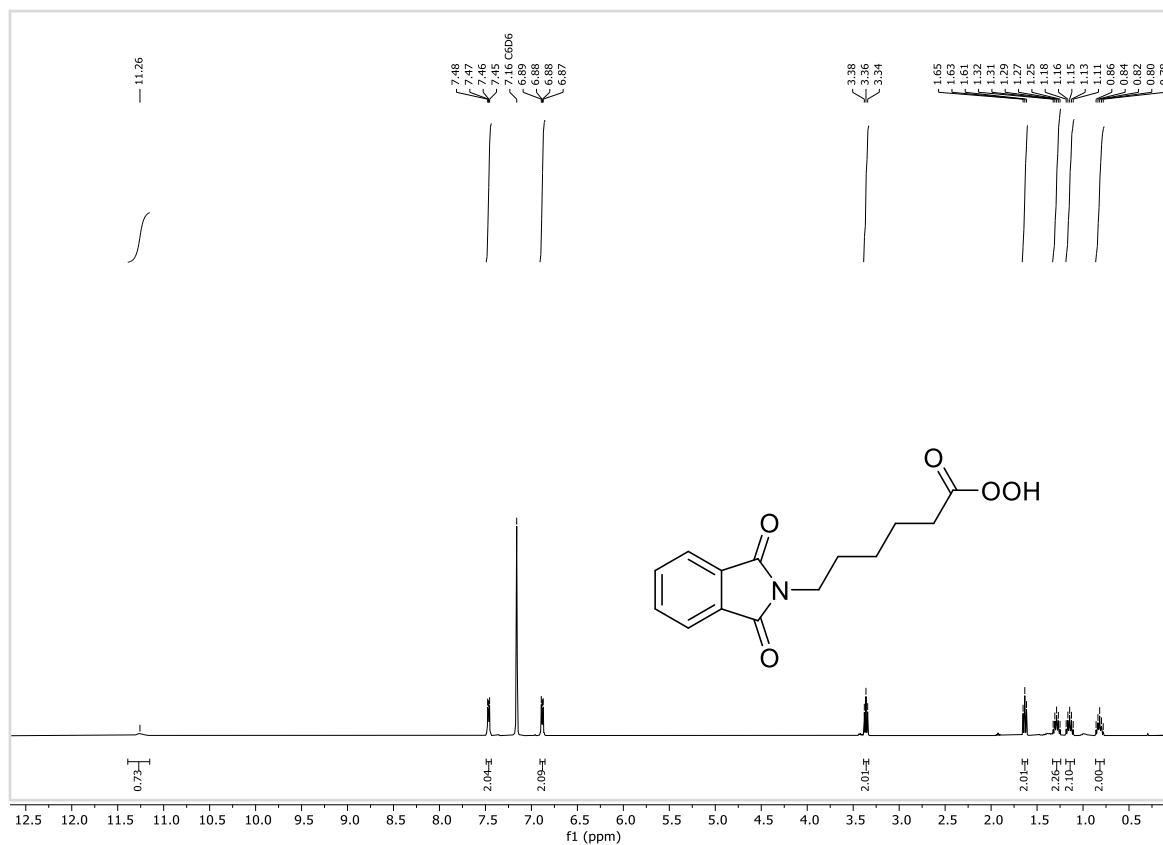
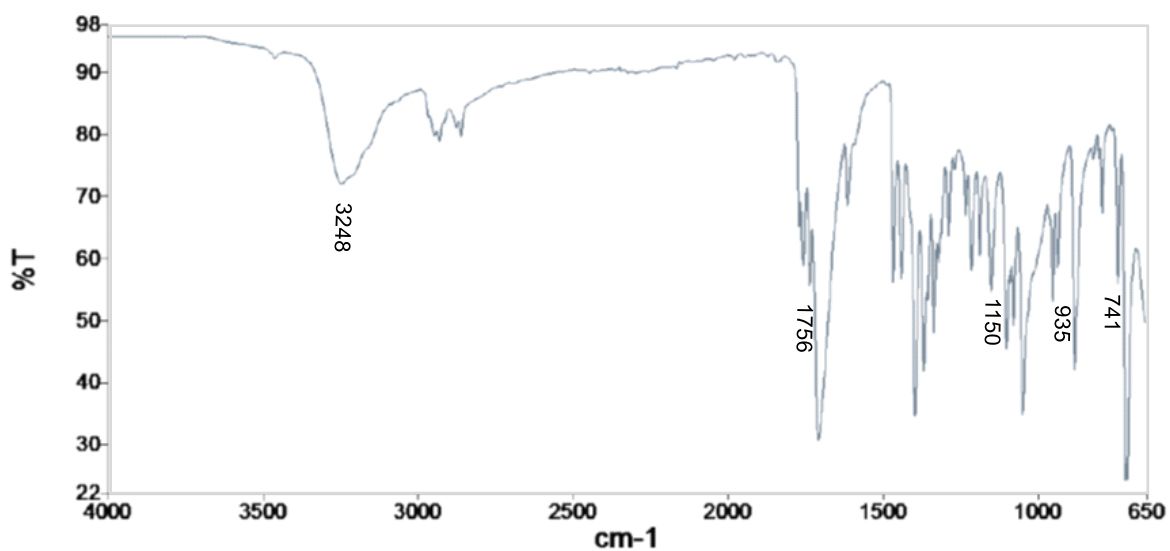
Abbildung 37:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2 (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Abbildung 38: IR-Spektrum von 2.

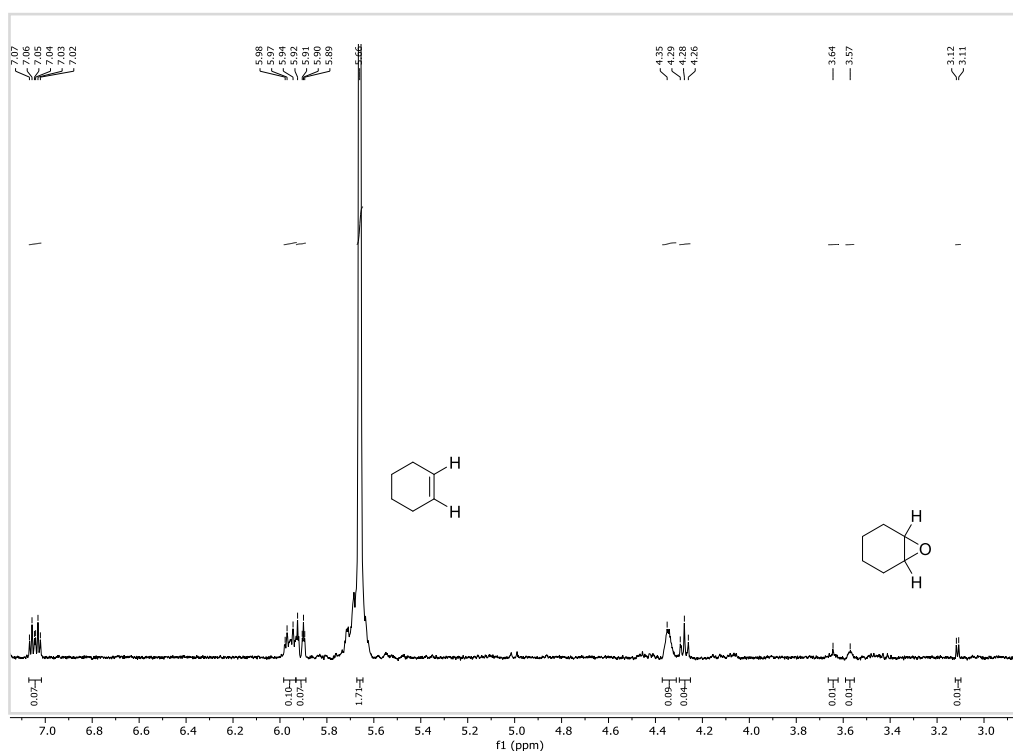


Abbildung 39:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Cyclohexen (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 3.50–4.00 ppm), Alkohol (~ 4.20–4.40 ppm), Keton (~ 5.90–7.10 ppm).<sup>[384]</sup>

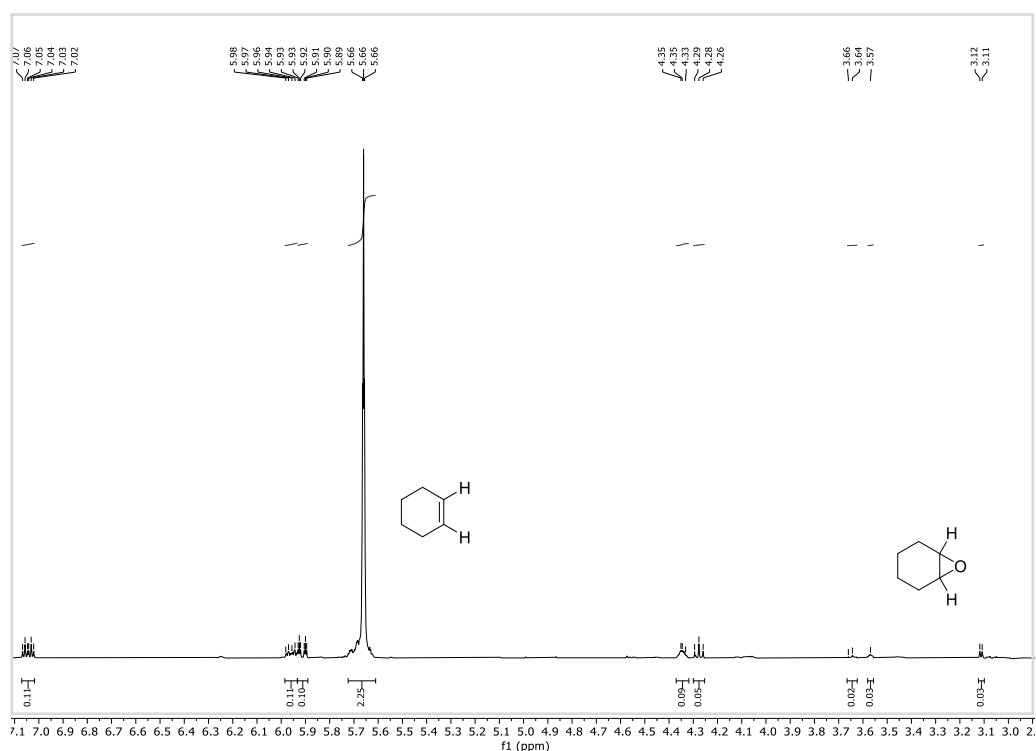


Abbildung 40:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Cyclohexen (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 3.50–4.00 ppm), Alkohol (~ 4.20–4.40 ppm), Keton (~ 5.90–7.10 ppm).<sup>[384]</sup>

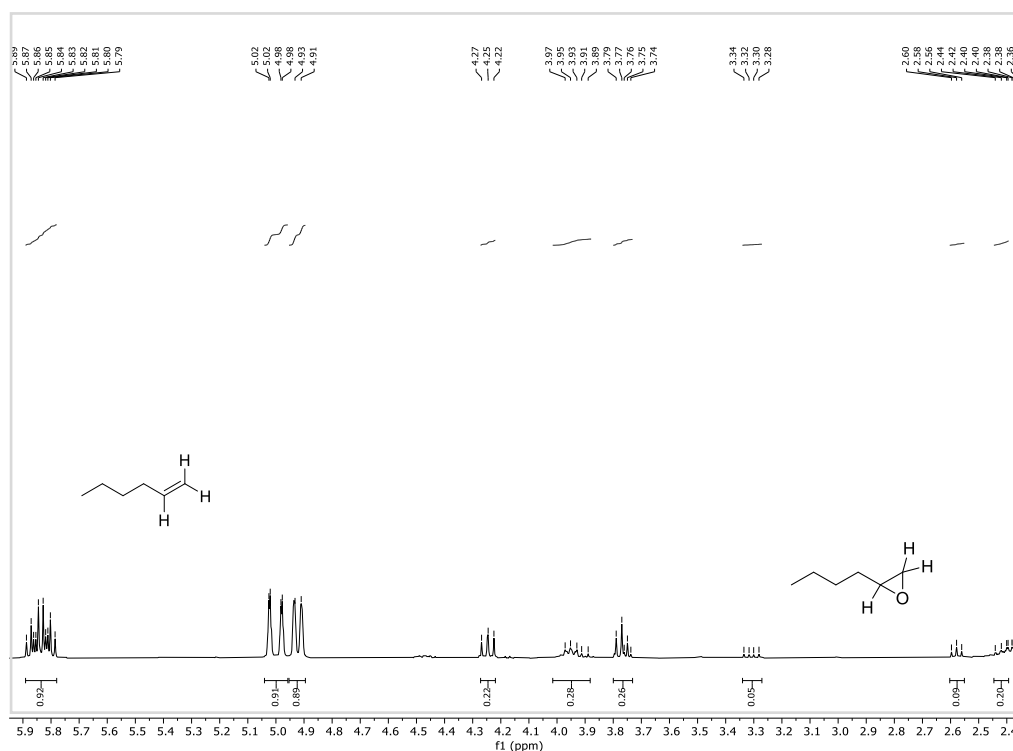


Abbildung 41:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von 1-Hexen (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20°C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 3.70–4.30 ppm), Aldehyd-Spezies (~ 9.40–9.70 ppm, Abb. 43).<sup>[384]</sup>

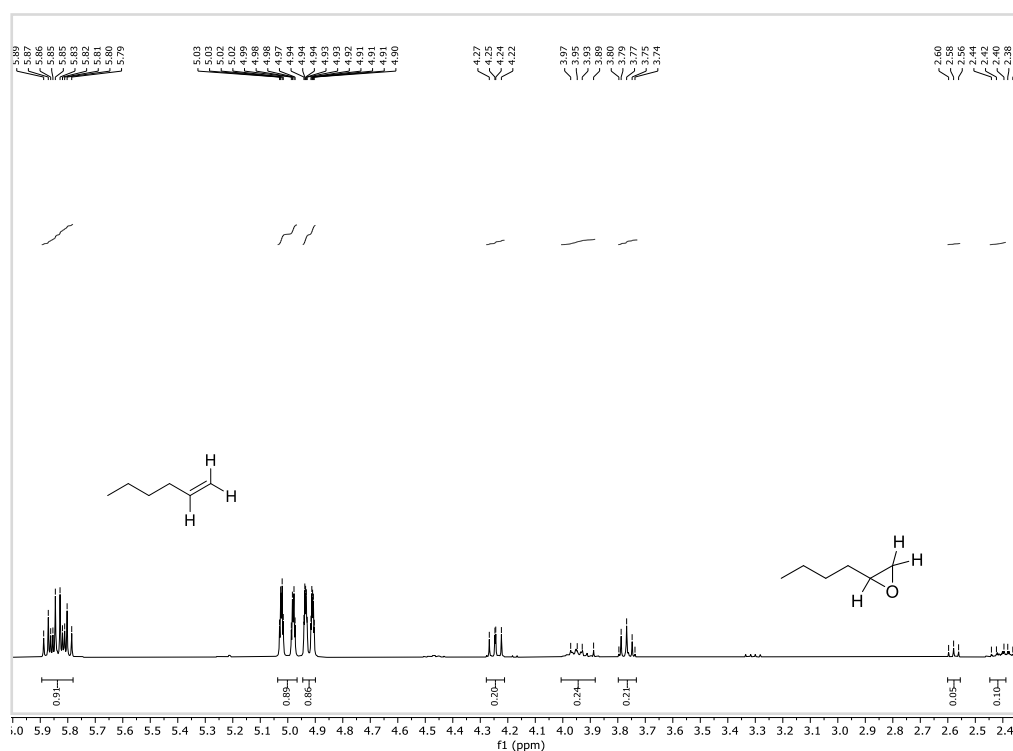


Abbildung 42:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von 1-Hexen (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20°C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 3.70–4.30 ppm), Aldehyd-Spezies (~ 9.40–9.70 ppm, Abb. 43).<sup>[384]</sup>



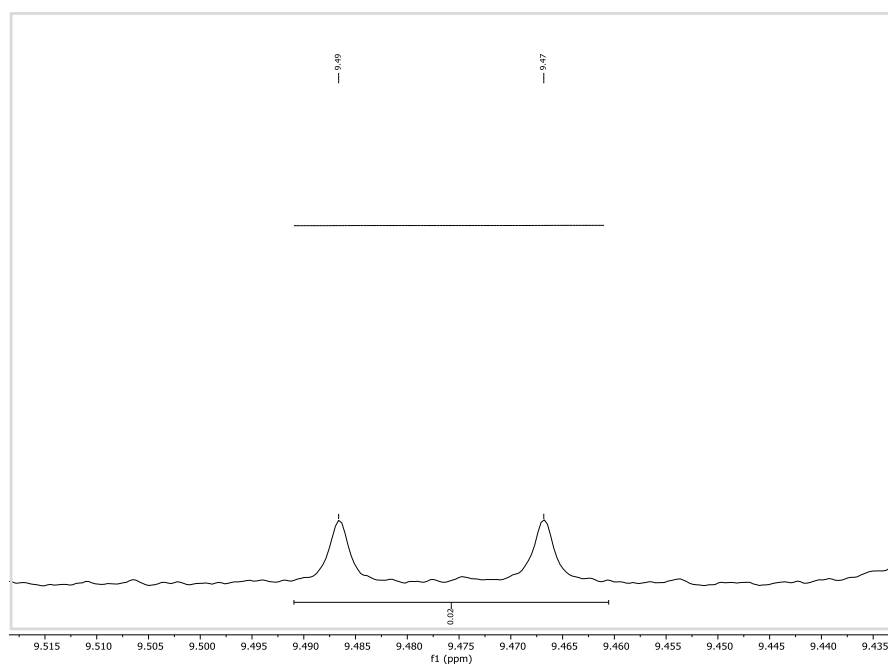


Abbildung 43: Minimale Entstehung von Aldehyd (2 Spezies) in der Epoxidierung von 1-Hexen.<sup>[384]</sup>

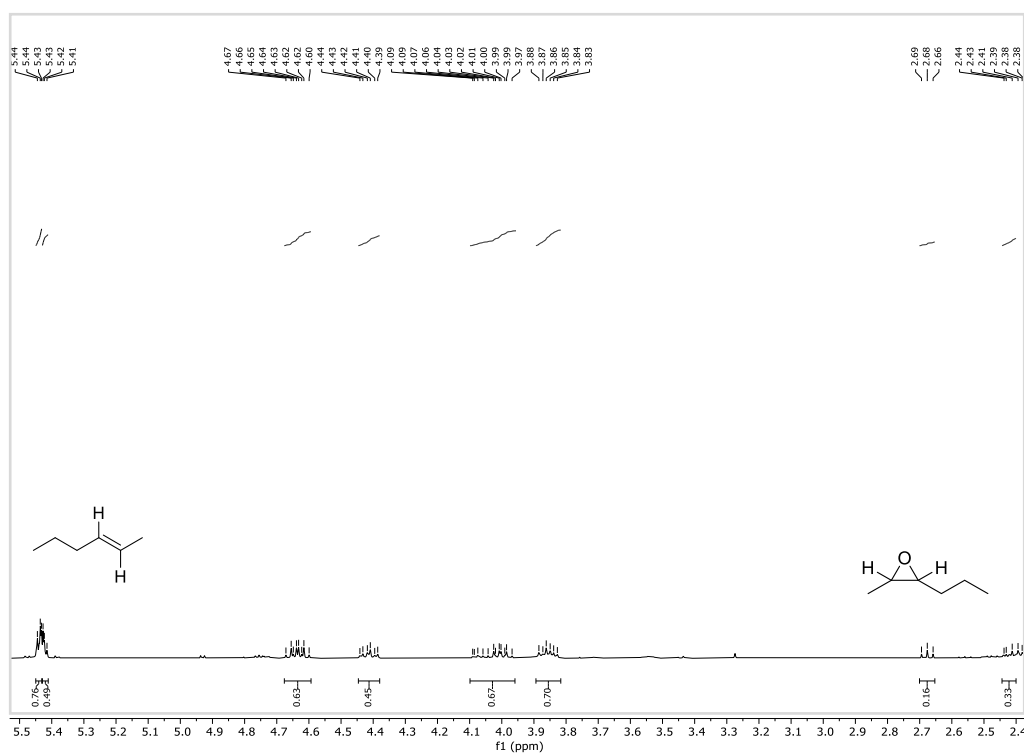
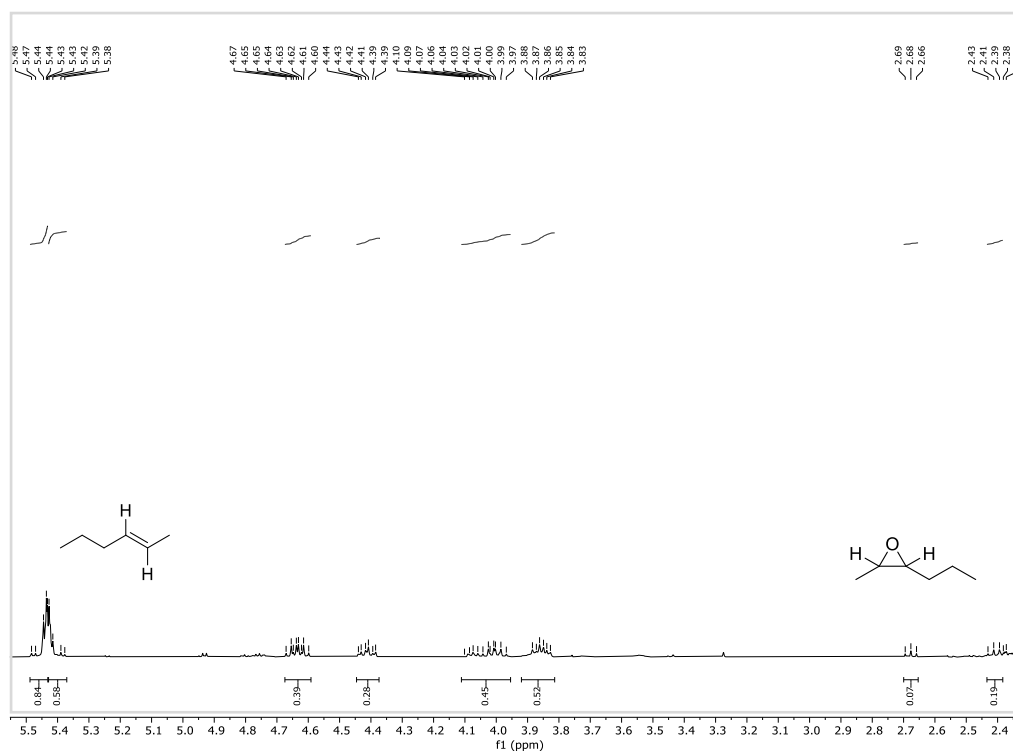
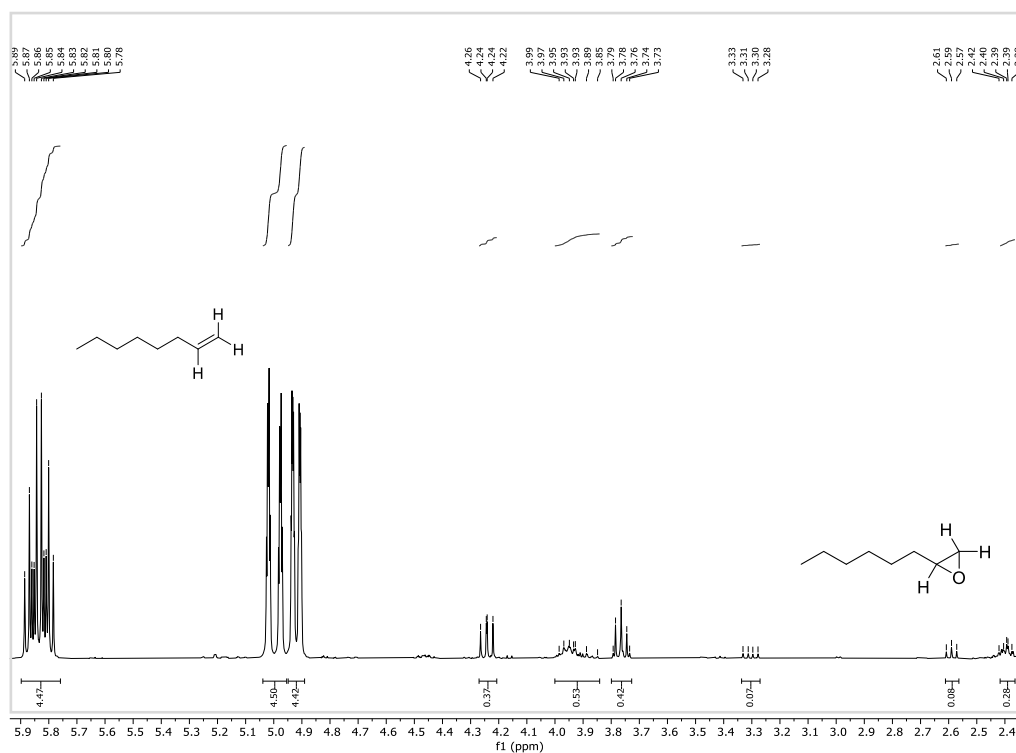


Abbildung 44:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Hex-2-en (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. gebildeter Nebenprodukte: *trans*-Diol (~ 3.80–4.10 ppm), Allylalkohol oder andere Alkohol-Spezies (~ 4.40–4.70 ppm), Aldehyd (~ 9.70 ppm).<sup>[384]</sup>



**Abbildung 45:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Hex-2-en (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. gebildeter Nebenprodukte: *trans*-Diol (~ 3.80–4.10 ppm), Allylalkohol oder andere Alkohol-Spezies (~ 4.40–4.70 ppm), Aldehyd (9.70 ppm).<sup>[384]</sup>



**Abbildung 46:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von 1-Octen (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. gebildeter Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 3.70–4.30 ppm), Aldehyd Spezies (~ 9.40–9.70 ppm).<sup>[384]</sup>

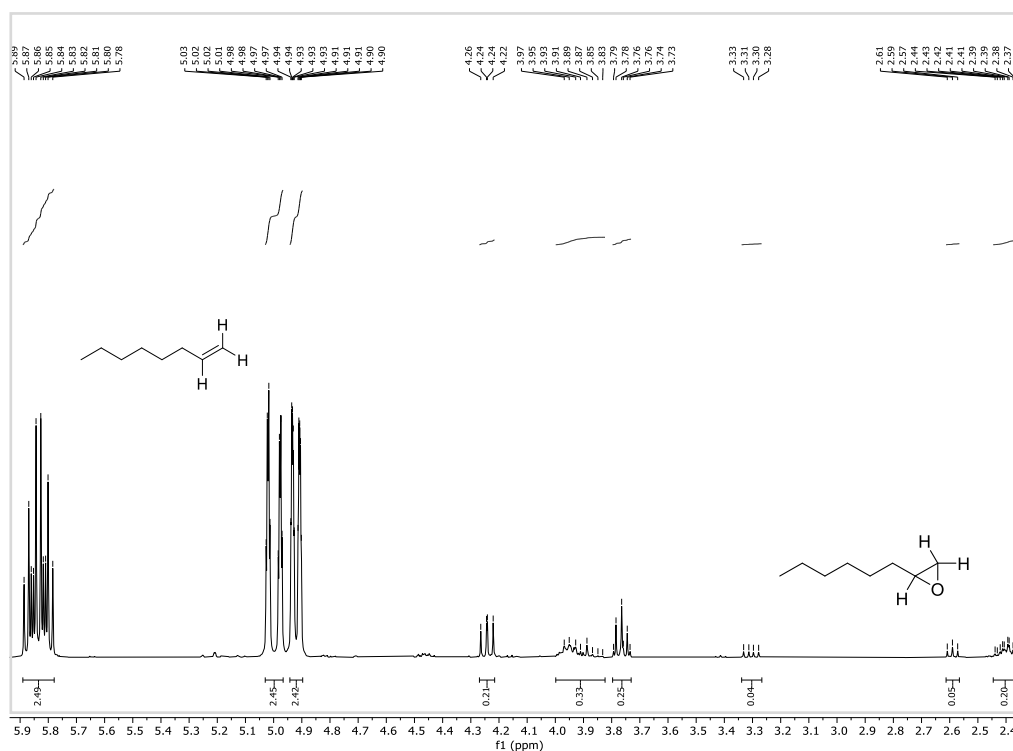


Abbildung 47:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von 1-Octen (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 3.70–4.30 ppm), Aldehyd-Spezies (~ 9.40–9.70 ppm).<sup>[384]</sup>

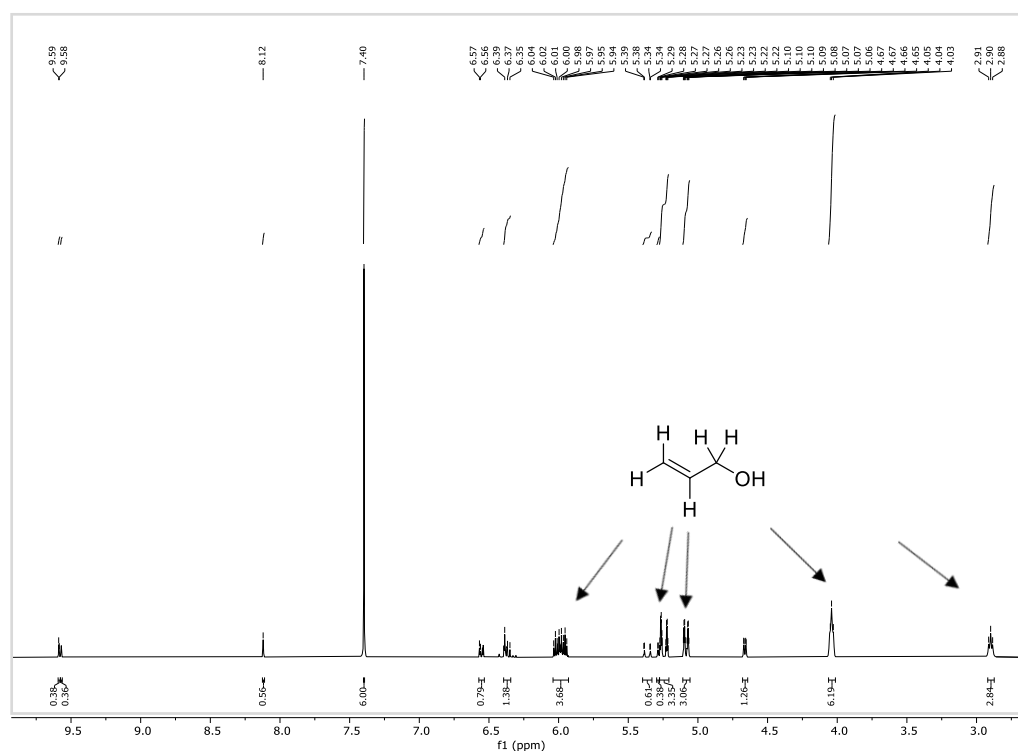


Abbildung 48:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Allylalkohol (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 4.70 ppm), diverse Alkohol-Spezies (~ 5.4 ppm), Acrolein/Aldehyd (6.40–6.60 ppm, 9.60 ppm).<sup>[384]</sup>

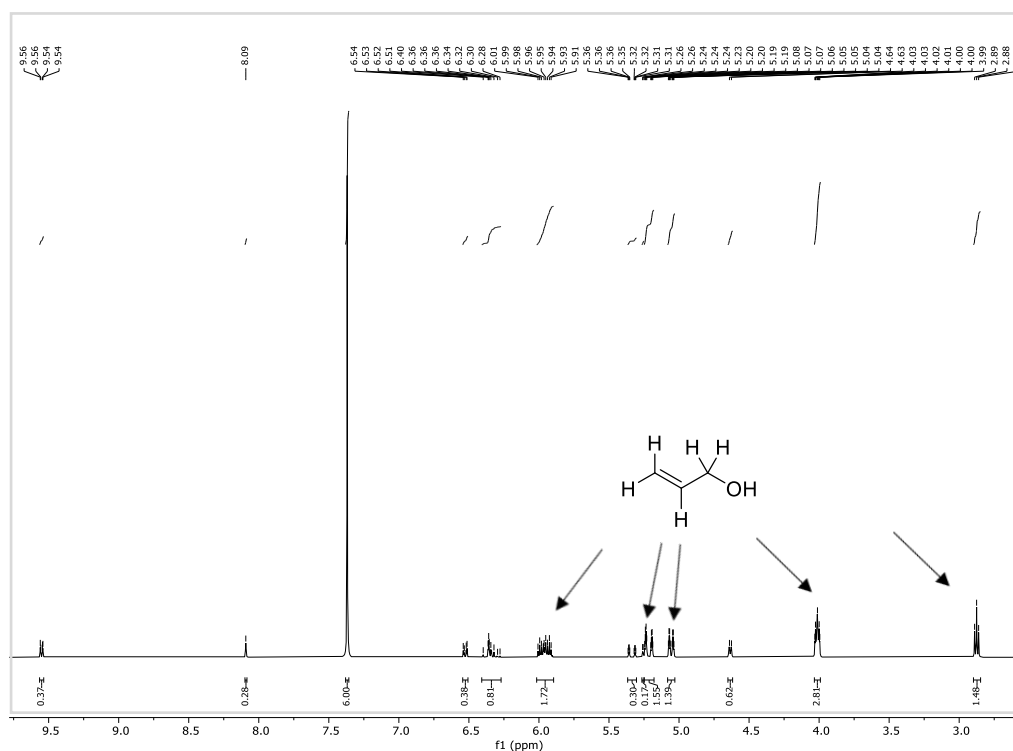


Abbildung 49:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Allylalkohol (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol (~ 4.70 ppm), diverse Alkohol Spezies (~ 5.40 ppm), Acrolein/Aldehyd (6.40–6.60 ppm, 9.60 ppm).<sup>[384]</sup>

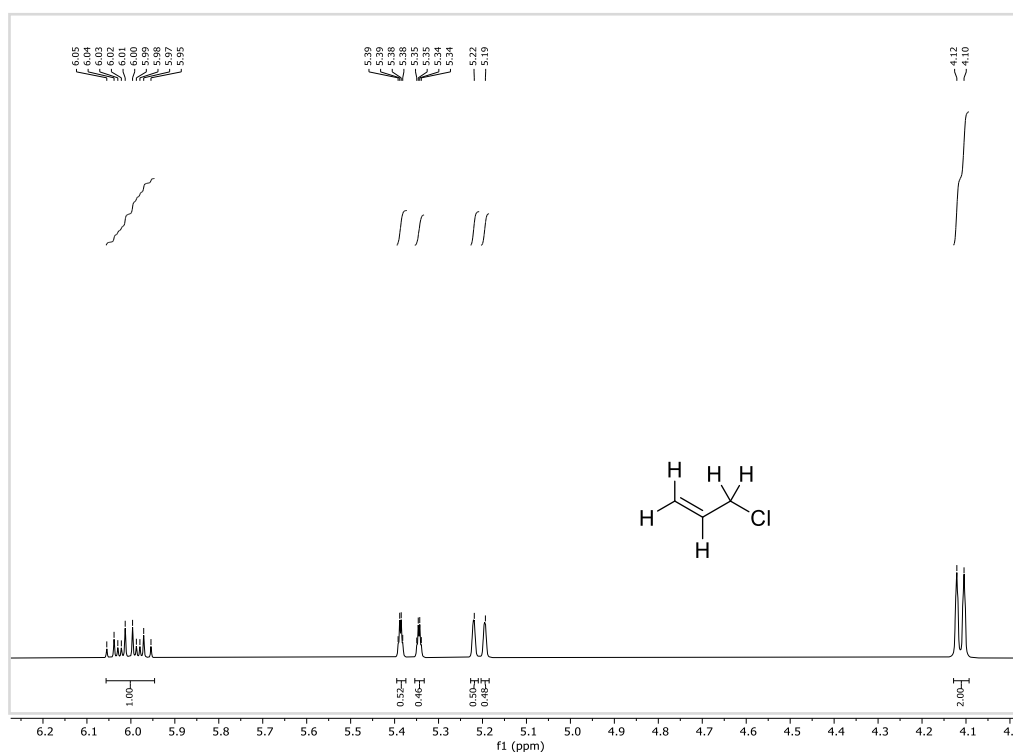


Abbildung 50:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Allylchlorid (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Kein Umsatz beobachtet.<sup>[384]</sup>

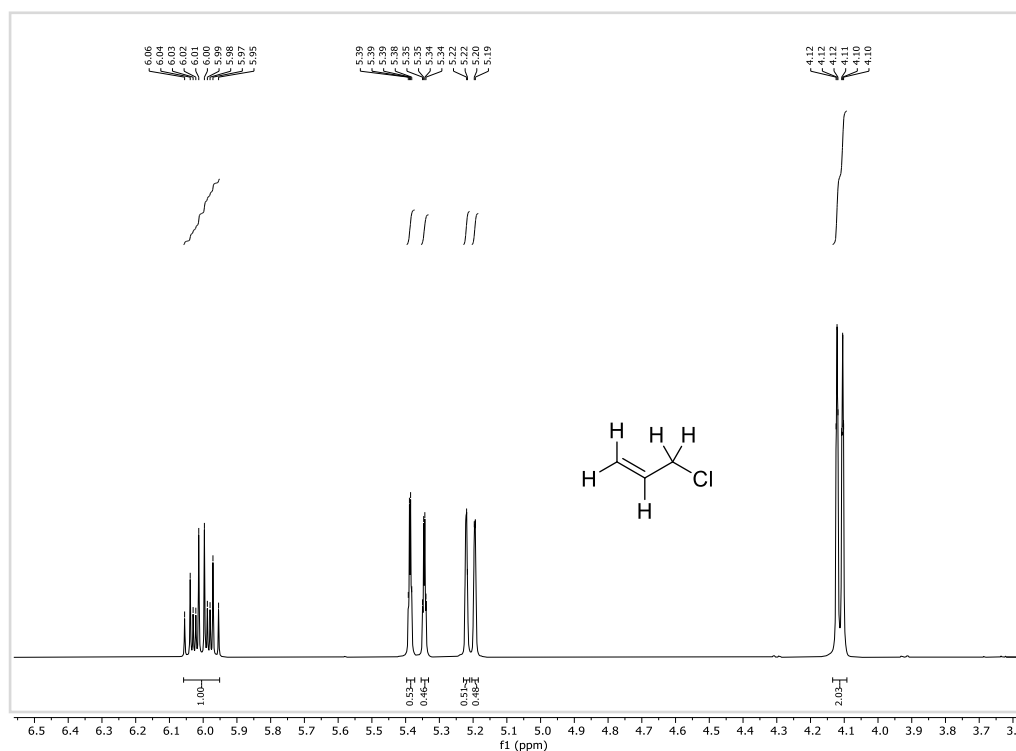


Abbildung 51:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Allylchlorid (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Kein Umsatz beobachtet.<sup>[384]</sup>

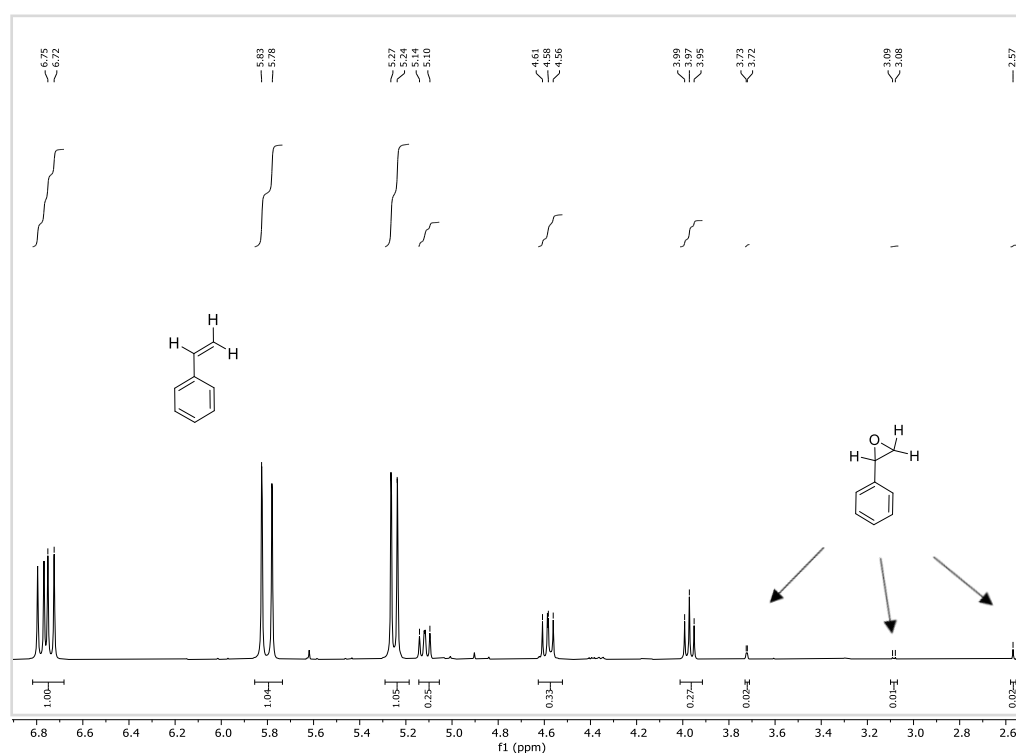
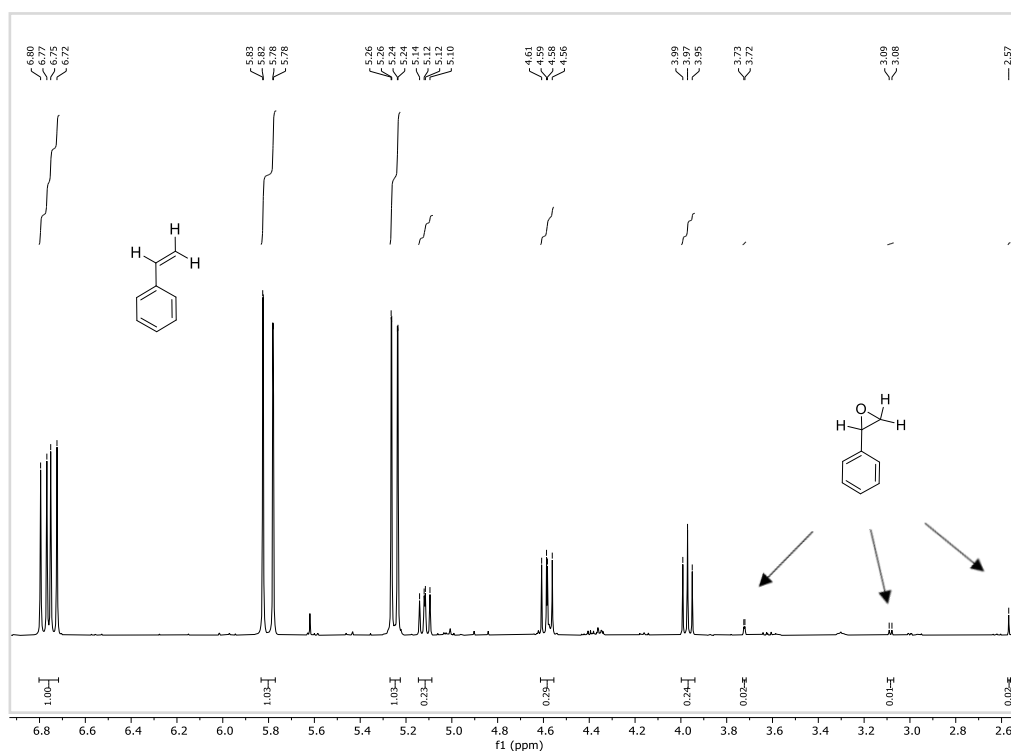
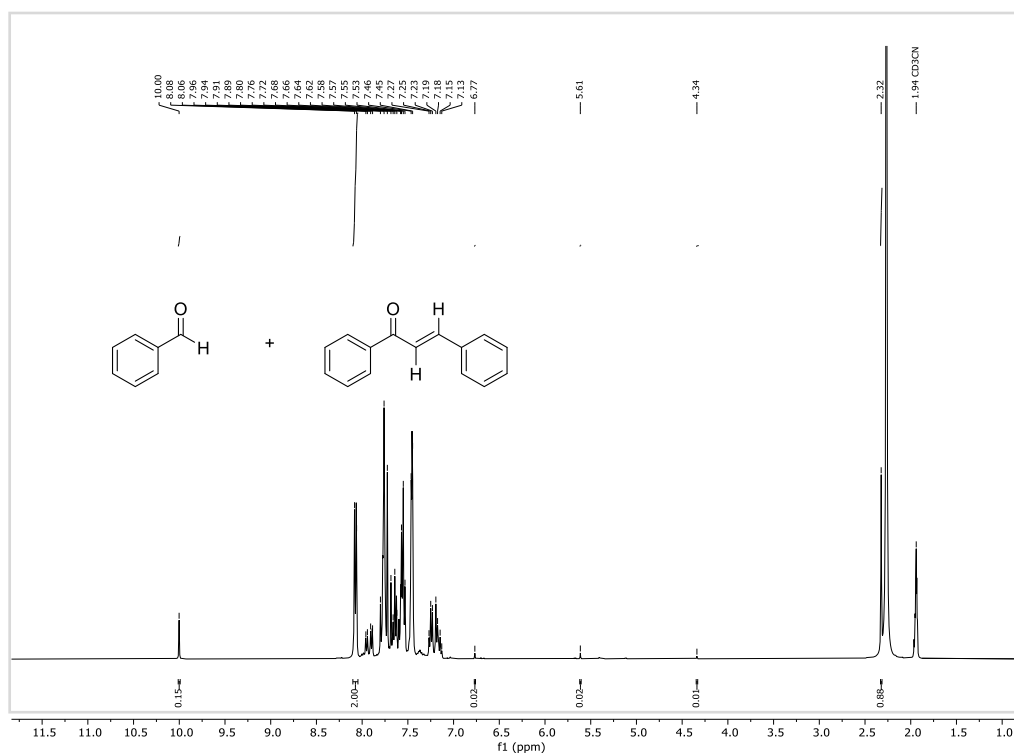


Abbildung 52:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Styrol (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol und diverse Alkohol-Spezies (~ 4.00–5.10 ppm), Benzaldehyd (10.01 ppm).<sup>[384]</sup>



**Abbildung 53:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von Styrol (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. der gebildeten Nebenprodukte: *cis*-Diol und diverse Alkohol Spezies (~ 4.00–5.10 ppm), Benzaldehyd (10.01 ppm).<sup>[384]</sup>



**Abbildung 54:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von *trans*-Chalkon (100 mol%, 135  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mol%, 202  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **4a** (1.0 mol%, 1.35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 mol%, 13.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 20 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. gebildeter Nebenprodukte: Kaum Umsatz beobachtbar, aber minimale Entstehung von Benzaldehyd (10.00 ppm).<sup>[384]</sup>

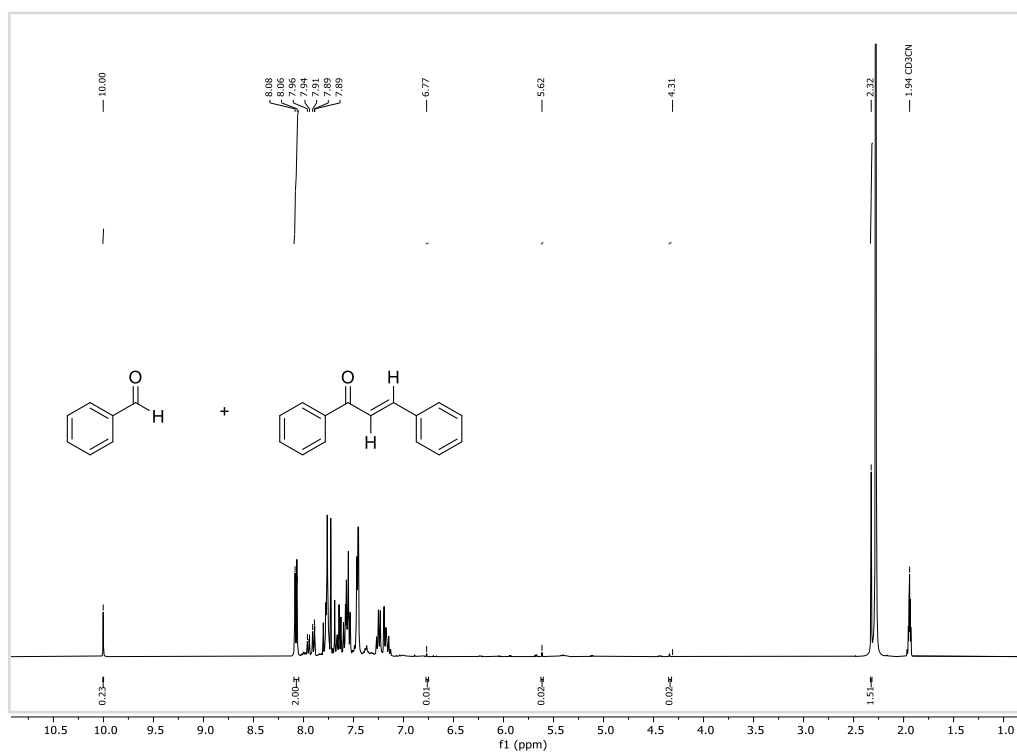


Abbildung 55: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum-Ausschnitt der Epoxidierung von *trans*-Chalkon (100 mol%, 135 μmol) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (150 mol%, 202 μmol), Katalysator **4b** (1.0 mol%, 1.35 μmol) und Sc(OTf)<sub>3</sub> (10 mol%, 13.5 μmol) bei 20 °C in CD<sub>3</sub>CN und einer Reaktionsdauer von 24 h. Annahme bzgl. gebildeter Nebenprodukte: Kaum Umsatz beobachtbar, aber minimale Entstehung von Benzaldehyd (10.00 ppm).<sup>[384]</sup>

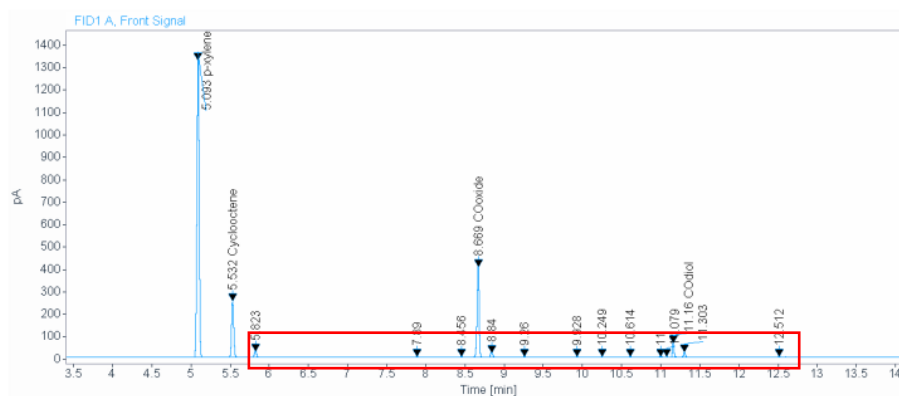


Technische Universität München

Zentralinstitut für Katalysatorforschung  
Catalysis Research Center

## Sample Report

Data file: C:\Chem32\1\Data\Kühn\ES\ES\_Epox\_021 2020-10-30 09-48-27  
 \ES\_Epox\_021\_7\_2\_2.D  
 Sample name: ES\_Epox\_021\_7\_2\_2  
 Description:  
 Sample amount: 0.000 Sample type: Sample  
 Instrument: GC02 Location: 32  
 Injection date: 10/30/2020 10:55:33 PM Injection: 1 of 1  
 Acq. method: Cyclooct-01.M Injection volume: 1.000  
 Analysis method: Cyclooct-01.M Acq. operator: SYSTEM



## Percent report based on Area

Name	RT [min]	Area	Height	RF	Amount [mg/ml]
p-xylene	5.093	2625.2947	1322.3428	0.00042	1.112
Cyclooctene	5.532	489.1316	252.4171	0.00058	0.282
COoxide	8.669	742.2374	400.2503	0.00064	0.478
COdiol	11.160	85.8361	61.8505	0.00064	0.055



### Sample Report

Signal: FID1 A, Front Signal

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
5.093	BB	0.0320	2625.2947	1322.3428	63.8309	p-xylene
5.532	BB	0.0298	489.1316	252.4171	11.8926	Cyclooctene
5.823	BB	0.0307	53.9220	27.7337	1.3110	
7.890	BB	0.0312	4.2453	2.0599	0.1032	
8.456	BB	0.0293	6.0711	3.0957	0.1476	
8.669	BB	0.0288	742.2374	400.2503	18.0466	COoxide
8.840	BB	0.0324	41.9847	20.7447	1.0208	
9.260	BB	0.0266	4.1377	2.2974	0.1006	
9.928	BB	0.0336	3.9994	1.6693	0.0972	
10.249	BB	0.0210	1.5521	1.1203	0.0377	
10.614	BB	0.0229	2.9782	1.9244	0.0724	
11.000	BB	0.0280	6.8992	3.8694	0.1677	
11.079	BB	0.0245	2.3274	1.4342	0.0566	
11.160	BV	0.0218	85.8361	61.8505	2.0870	COdiol
11.303	VB	0.0233	35.0148	23.1405	0.8513	
12.512	BB	0.0273	3.3194	1.8491	0.0807	
15.699	BB	0.0234	2.0671	1.3577	0.0503	
16.998	BB	0.0229	1.8733	1.2059	0.0455	
	Sum		4112.8912			

Abbildung 56: Ausschnitt aus einem GC-Chromatogramm: Beobachtung zahlreicher Nebenprodukt-Signale (rot markiert) während der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten.

## IV. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Verband der chemischen Industrie e.V. (VCI), Auf einen Blick - Chemische Industrie 2020 (abgerufen am 13.09.21): <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/chemische-industrie-auf-einen-blick.pdf>
- [2] D. Bajpai, V. K. Tyagi, *J. Oleo Sci.* **2007**, *56*, 327-340.
- [3] M. Dreja, A. Hätzelt, N. Bluhm, *Chem. Unserer Zeit* **2018**, *52*, 164-176.
- [4] E. Smulders, W. Rahse, W. Rybinski, *Laundry detergents*, Wiley-Vch, **2002**.
- [5] K. Kümmerer, *Chemie beim Spülen, Schrubben und Waschen: Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt. Chemie, Anwendung, Ökologie, Verbrauchersicherheit.*, Wiley Online Library, **2004**.
- [6] G. n. Wagner, G. Wagner, G. Wagner, *Waschmittel : Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit*, John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, GERMANY, **2010**.
- [7] G. n. Wagner, *Waschmittel : Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit*, John Wiley & Sons, Incorporated, Newark, GERMANY, **2017**.
- [8] B. Fabry, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 214-222.
- [9] W. Hasenpusch, *Chem. Unserer Zeit* **2020**, *54*, 2-11.
- [10] T. Czartowski, BRANDSLEX, Persil (abgerufen am 13.09.21): <https://www.brandslex.de/markenlexikon/cover/p/markenlexikon-persil>
- [11] H. Stache, H. Großmann, in *Waschmittel*, Springer, **1992**, pp. 15-33.
- [12] G. J. Lauth, J. Kowalczyk, in *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Springer, **2016**, pp. 381-398.
- [13] T. Schmiermund, in *Das Chemiewissen für die Feuerwehr*, Springer, **2019**, pp. 603-610.
- [14] F. A. Bettelheim, W. H. Brown, M. K. Campbell, S. O. Farrell, O. Torres, *Introduction to general, organic and biochemistry*, Cengage Learning, **2012**.
- [15] D. Diers, A. Curcio, S. Flechtker, Thema der Unterrichtsreihe: Seifen und Waschmittel 2007/2008 (abgerufen am 13.09.21): [https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/didaktik\\_der\\_chemie/schulorientiertes/wise\\_07-08/downloads\\_vortraege/ausarbeitung\\_seifen.pdf](https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/didaktik_der_chemie/schulorientiertes/wise_07-08/downloads_vortraege/ausarbeitung_seifen.pdf)
- [16] B. Kohaupt, in *Praxiswissen Chemie für Techniker und Ingenieure*, Springer, **1996**, pp. 125-128.
- [17] A. Behr, T. Seidensticker, in *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*, Springer, **2018**, pp. 17-34.
- [18] A. C. Kogawa, B. G. Cernic, L. G. D. do Couto, H. R. N. Salgado, *SPJ* **2017**, *25*, 934-938.
- [19] E. Kissa, *Detergency: Theory and technology*, CRC Press, **2020**.
- [20] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**.
- [21] W. M. Linfield, Marcel Dekker, INC., New York, **1976**.
- [22] V. Nace, *Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers, Vol. 60*, CRC Press, **1996**.
- [23] E. L. Reynders, I. Robb, *Surfactant sci. ser.* **1981**, *11*.
- [24] M. J. Schick, *Surfactant sci. ser.* **1987**, *23*.
- [25] H. Leidreiter, B. Gruning, D. Kaseborn, *Int. J. Cosmet. Sci.* **1997**, *19*, 239-253.
- [26] Y. Oikawa, T. Minami, H. Mayama, K. Tsujii, K. Fushimi, Y. Aoki, P. Skeldon, G. Thompson, H. Habazaki, *Acta Mater.* **2009**, *57*, 3941-3946.
- [27] G. Broze, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, CRC Press, **1999**.
- [28] U. Lang, *Gesch. Pharm.* **2015**, *67*, 61-71.
- [29] H. G. Hauthal, G. Wagner, *SOFW* **2003**.
- [30] M. Sajitz, J. Grohmann, *SOFW* **2011**, *137*.
- [31] V. Höbling, *Die Fabrikation der Bleichmaterialien*, Springer-Verlag, **1902**.
- [32] C. L. Berthollet, *Description du blanchiment des toiles et des fils par l'acide muriatique oxigéné, et de quelques autres propriétés de cette liqueur, relatives aux arts*, Fuchs, **1794**.

- [33] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2019**.
- [34] P. Lemay, *Rev. Hist. Pharm.* **1933**, *21*, 99-103.
- [35] S. Higgins, *J. Text. Inst.* **1924**, *15*, T39-T42.
- [36] S. F. Hermbstaedt, *Grundriß der Färbekunst, oder allgemeine theoretische und praktische Anleitung zur rationellen Ausübung der Wollen-, Seiden-, Baumwollen- und Leinenfärberey*, Vol. 2, Nicolai, **1824**.
- [37] G. Matthes, *Pschyrembel Klinisches Wörterbuch*. 255. Aufl., Wiley Online Library, **1986**.
- [38] H. Stache, H. Großmann, in *Waschmittel*, Springer, **1985**, pp. 46-71.
- [39] H. Meier, in *Die Photochemie der Organischen Farbstoffe*, Springer, **1963**, pp. 111-127.
- [40] H. P. Latscha, H. A. Klein, in *Organische Chemie*, Springer, **1990**, pp. 559-567.
- [41] K. Engel, *TSD* **1988**, *25*, 21-26.
- [42] F. W. Daube, *Über Curcumin den Farbstoff der Curcuma-Wurzel*, **1870**.
- [43] P. Karrer, E. Jucker, in *Carotinoide*, Springer, **1948**, pp. 59-65.
- [44] J. J. Katz, J. R. Norris, L. L. Shipman, M. C. Thurnauer, M. R. Wasielewski, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **1978**, *7*, 393-434.
- [45] R. Willstätter, A. E. Everest, *Untersuchungen über die Anthocyane. I. Über den Farbstoff der Kornblume*, Vol. 401, **1913**.
- [46] K. Mairhofer, *Weg mit dem Fleck: Inhaltsstoffe synthetischer Waschmittel unter besonderer Berücksichtigung von Bleichmittel/vorgelegt von Katrin Mairhofer*, Karl-Franzens-Universität Graz, **2019**.
- [47] M. Betz, *Antimikrobielle Wirksamkeit von Bleichmitteln und Bleichsystemen*, Technische Universität München, **2001**.
- [48] P. Kuzel, T. Lieser, *TSD* **1990**, *27*, 23-28.
- [49] K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4035-4043.
- [50] M. Spiro, W. P. Griffith, *Text. chem. color.* **1997**, *29*, 12-13.
- [51] N. J. Milne, *JSD* **1998**, *1*, 253-261.
- [52] J. Dannacher, W. Schlenker, *Textilveredelung 25: 205* **1990**, 207.
- [53] J. P. Farr, W. L. Smith, D. S. Steichen, *Bleaching agents*, **2000**.
- [54] G. O. Bianchetti, C. L. Devlin, K. R. Seddon, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 65365-65384.
- [55] I. W. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 812-826.
- [56] P. D. P. Bützer, *CLB* **2012**, *Heft 03*, 96-115.
- [57] G. Reinhardt, G. Borchers, *16 Application of Bleaching Detergent Formulations*, Vol. 141, **2008**.
- [58] W. B. Stoddard, V. R. Kokatnur, in *USPTO, US1687804*, PILOT LAB Inc, **1927**.
- [59] W. B. Stoddard, V. R. Kokatnur, in *USPTO, US1687803*, PILOT LAB Inc, **1928**.
- [60] E. Smulders, W. von Rybinski, A. Nordskog, *Laundry Detergents, 1. Introduction*, **2000**.
- [61] A. Cahn, *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives*, AOCS Publishing, **1994**.
- [62] M. Tsumadori, *J. Oleo Sci.* **2001**, *50*, 367-372.
- [63] A. J. Nollet, J. Meijer, J. W. Overkamp, Google Patents, **1991**.
- [64] F. E. Hardy, B. T. Ingram, Google Patents, **1987**.
- [65] R. A. Fong, S. N. Lewis, R. J. Wiersema, A. G. Zielske, Google Patents, **1988**.
- [66] M. Aoyagi, K. Takanashi, H. Araki, K. Murata, K. Sotoya, N. Ogura, M. Yamamura, in *USPTO, US4933103*, Withers & Rogers 4 Dyer's Buildings Holborn, London (GB), **1988**.
- [67] G. Reinhardt, H. Ulshöfer, *TSD* **2006**, *43*, 20-27.
- [68] G. Reinhardt, W. Schuler, J. Quack, *Jorn. Com. Esp. Deterg. 20: 165* **1989**, 179.
- [69] W. Baltes, *Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag, **2013**.
- [70] L. Cuypers, M. Hirschen, G. Reinhardt, *TSD* **2005**, *42*, 342-346.
- [71] M. Hirschen, *Analysis of Bleaching Agents and Bleaching Accelerants*, **2005**.
- [72] T. Bolsman, R. Kok, A. Vreugdenhil, *J Am Oil Chem Soc* **1988**, *65*, 1211-1218.
- [73] E. Kissa, J. M. Dohner, W. R. Gibson, D. Strickman, *JAOCS* **1991**, *68*, 532-538.
- [74] N. d. Oude, F. Balk, *Vol. 3F: Anthropogenic compounds: part F: detergents*, Berlin [etc.]: Springer, **1992**.

- [75] H. Hauthal, H. Schmidt, H. Scholz, J. Hofmann, W. Pritzkow, *TSD* **1990**, *27*, 187-193.
- [76] P. Bajpai, *Environmentally benign approaches for pulp bleaching*, Elsevier, **2012**.
- [77] M. Evans, N. Uri, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1949**, *45*, 224-230.
- [78] J. Hofmann, G. Just, W. Pritzkow, H. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **1992**, *334*, 293-297.
- [79] A. Behler, Thieme Gruppe, **2004**.
- [80] G. Reinhardt, Dr., M. Seebach, Dr., in *EPO, EP 1 225 215 A2*, Clariant GmbH, Frankfurt a. M. (GER), **2002**.
- [81] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. Vitols, J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398-7411.
- [82] U. Bossek, T. Weyhermueller, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6387-6388.
- [83] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, *Nature* **1994**, *369*, 637-639.
- [84] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 212-229.
- [85] T. L. Favre, R. Hage, K. Van der Helm-Rademaker, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R. Van Vliet, Google Patents, **1993**.
- [86] M. Verrall, *Nature* **1995**, *373*, 181-181.
- [87] B. I. Meena, D. Lakk-Bogáth, S. Keszei, J. Kaizer, *Available at SSRN 3785629* **2021**.
- [88] P. Sen, E. Yildirim, S. Z. Yildiz, *Synth. Met.* **2016**, *215*, 41-49.
- [89] D. Reinehr, G. Metzger, in *WIPO, WO-A-9719162*, Ciba, Basel (CH), **1995**.
- [90] S. Rothbart, *Mechanistic investigations on the activation of peroxides by manganese compounds*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), **2012**.
- [91] F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dbaly, R. H. Traber, in *WO-A-200105925*, Ciba, Basel (CH), **1999**.
- [92] H. Blum, C. Nitsch, P. Jeschke, J. Haerer, U. Pegelow, in *WIPO, WO-A- 9707191*, Henkel, Düsseldorf (GER) **1997**.
- [93] M. Hazenkamp, F. Bachmann, C. Makowka, M.-J. Dubs, G. Richter, G. Schlingloff, J. Dannacher, P. Weingartner, in *WIPO, WO-A-200053712*, Ciba, Basel (CH), **1999**.
- [94] B. Nestler, in *EPO, EP-B-869171*, Clariant GmbH, Frankfurt a. M. (GER), **1997**.
- [95] F. Uddin, *Use of Piperazine Ligands for Bleaching and Epoxidation Catalysis*, Queen Mary, University of London, **2010**.
- [96] D. H. Busch, S. R. Collinson, T. Hubin, in *WIPO, WO-A-9839098*, University of Kansas (US), **1998**.
- [97] C. M. Perkins, R. Labeque, B. K. Williams, J. P. Johnston, D. J. Kitko, J. C. Burckett-St. Laurent, M. E. Burns, in *WIPO, WO-A-9839405*, Procter & Gamble, Ohio (US), **1997**.
- [98] G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, M.-. J. Dannacher, J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter, in *WIPO, WO-A-2002088289*, Ciba, Basel (CH), **2001**.
- [99] G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, U. Heinz, M. Frey, A. Schneider, in *WIPO, WO-A-2004007657*, Ciba, Basel (CH), **2004**.
- [100] T. Wieprecht, G. Schlingloff, J. Xia, U. Heinz, A. Schneider, M.-J. Dubs, F. Bachman, in *WIPO, WO-A-2004039933*, Ciba, Basel (CH), **2002**.
- [101] T. J. Collins, C. P. Horwitz, in *WIPO, WO-A-9803625*, Carnegie Mellon University (US), **1996**.
- [102] T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 782-790.
- [103] T. J. Collins, C. P. Horwitz, A. D. Ryabov, L. D. Vuocolo, S. S. Gupta, A. Ghosh, N. L. Fattaleh, Y. Hangun, B. Steinhoff, C. A. Noser, ACS Publications, **2002**.
- [104] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Munck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637-5639.
- [105] T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4511-4513.
- [106] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 899-901.
- [107] J. M. Workman, R. D. Powell, A. D. Procyk, T. J. Collins, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1548-1550.
- [108] C. G. Miller, S. W. Gordon-Wylie, C. P. Horwitz, S. A. Strazisar, D. K. Peraino, G. R. Clark, S. T. Weintraub, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11540-11541.

- [109] C. P. Horwitz, D. R. Fooksman, L. D. Vuocolo, S. W. Gordon-Wylie, N. J. Cox, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4867-4868.
- [110] S. Mondal, Y. Hangun-Balkir, L. Alexandrova, D. Link, B. Howard, P. Zandhuis, A. Cugini, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *Catal. Today* **2006**, *116*, 554-561.
- [111] A. Ghosh, F. Tiago de Oliveira, T. Yano, T. Nishioka, E. S. Beach, I. Kinoshita, E. Münck, A. D. Ryabov, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2505-2513.
- [112] G. S. Miracle, G. Hiller, S. Murata, R. Gray, in *WIPO, WO/2003/104199*, The Procter & Gamble Company, Ohio (US), **2003**.
- [113] D. W. Groß, R. Nemitz, A. Kroos, K. Günther, in *DPMA, DE 10 2009 047 250 A1* Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf (GER), **2011**.
- [114] V. Ullrich, W. Baader, in *Reaktive Sauerstoffspezies in der Medizin*, Springer, **1987**, pp. 45-52.
- [115] T. Bolsman, R. Kok, A. Vreugdenhil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1211-1218.
- [116] G. Hignett, *TSD* **1986**, *23*, 69-72.
- [117] P. Kuzel, T. Lieser, *SOFW* **1985**, *111*, 448-452.
- [118] G. Reinhardt, *SOFW* **1994**, *120*, 411-416.
- [119] R. Rösler, S. Schelle, M. Gnann, W. Zeiss, P. R. Harrison, in *EPO, EP 0 488 090 A1* Solvay Deutschland GmbH, Hannover (GER), **1992**.
- [120] M. Dankowski, P. Kuzel, T. Lieser, *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1986**, *88*, 159-165.
- [121] K. C. Francis, S. A. Madison, J. Oakes, D. W. Thornthwaite, in *EPO, EP 0 399 584 A2*, Unilever NV, Rotterdam (NL); Unilever PLC, London (GB), **1990**.
- [122] A. Stehlin, K. Huber, Dr. , T. Maier, Dr., in *EPO, EP 0 628 655 A1* CIBA-GEIGY AG, Basel (CH), **1994**.
- [123] K. Engel, W. Ruback, F. Zimmermann, *SOFW* **1989**, *115*, 219-224.
- [124] C. Eckhardt, Dr., in *EPO, EP 0 548 019 B1*, Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel (CH), **1998**.
- [125] H. Gethöffer, Dr. , G. Reinhardt, Dr., P. Naumann, in *EPO, EP 0 458 327 B1* Hoechst AG, Frankfurt a. M. (GER), **1995**.
- [126] M. Löffler, Dr. , in *EPO, EP 0 739 880 A2* Hoechst AG, Frankfurt a. M. (GER), **1996**.
- [127] B. Vora, P. Pujado, T. Imai, T. Fritsch, **1990**.
- [128] J. A. Pryce, P. R. Harrison, G. Carr, in *WIPO, WO/1992/011238*, Interlox Chemicals Limited, London (GB) **1992**.
- [129] J. P. Sankey, A. P. James, in *WIPO, WO/1991/009843*, Interlox Chemicals Limited, London (GB), **1991**.
- [130] F. Jaekel, Dr. , G. Reinhardt, Dr. , D. W.-D. Müller, in *EPO, EP 0 51 2 432 B1* Clariant GmbH, Frankfurt a. M. (GER), **1998**.
- [131] H. Gethoeffer, G. Reinhardt, in *USPTO, US 5,061,807 A*, Hoechst AG, Frankfurt a. M. (GER), **1991**.
- [132] G. Reinhardt, Dr., V. Fridrichs, U. Rudolf, in *EPO, EP 0 497 337 B1* Hoechst AG, Frankfurt a. M. (GER), **1997**.
- [133] F. Jaekel, Dr. , G. Reinhardt, Dr. , G. Nöltner, in *EPO, EP 0 570 881 A2* Hoechst AG, Frankfurt a. M. (GER), **1993**.
- [134] P. Schmiedel, Dr., P. Barreleiro, Dr. , D. Wolfgang von, D. Bernhard, in *DPMA, DE 103 61 084 A1*, Henkel KGaA, Düsseldorf (GER), **2005**.
- [135] U. Zoller, P. Sosis, *Handbook of detergents, part F: Production, Vol. 142*, CRC Press, **2008**.
- [136] Solvay, EURECO - An effective and sustainable solution for the homecare and personal care industries (abgerufen am 01.10.21): <https://www.solvay.com/en/brands/eureco>
- [137] C. E. Hartmann, in *EPO, EP2 931 861 A1*, Atlantichem GmbH, Obernburg (GER), **2015**.
- [138] C. Hartmann, in *WIPO, WO 2012/113360 A1*, Atlantichem GmbH, Obernburg (GER), **2012**.
- [139] C. Hartmann, F. Göbel, in *EPO, EP2 220 203 B1*, Atlantichem GmbH, Obernburg (GER), **2009**.
- [140] H. Waldhoff, R. Spilker, in *Handbook Of Detergents, Part C*, CRC Press, **2016**, pp. 457-488.
- [141] HARKE, EURECO™ (abgerufen am 05.10.21): <https://docplayer.net/87780780-Eureco-tm-phthalimido-peroxy-hexanoic-acid-pap.html>; <http://www.harke.com>

- [142] D. W. Thornthwaite, W. Bebington, A. Joiner, W. Bebington, in *EPO, EP 1 155 681 A1*, Unilever PLC, London (GB); Unilever N.V., Rotterdam (NL), **2001**.
- [143] P. D. Hoagland, S. W. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1389-1392.
- [144] A. A. Kamel, D. J. Lang, P. A. Hanna, R. Gabriel, R. Theiler, in *USPTO, US 5,200,236 A*, Lever Brothers Company, New York (US), **1993**.
- [145] P. Block, Alan, S. Lin, Qcheng, R. Andrews, Madeira, S. Manske, David, in *WIPO, WO 97/39097*, Unilever N.V., Vlaardingen (NL), **1997**.
- [146] H. Gethöffer, Dr., G. Reinhardt, Dr., G. Nöltner, C. Porz, Dr., in *EPO, EP 0 453 970 A3* Hoechst AG, Frankfurt a.M. (GER), **1992**.
- [147] S. G. Barnes, T. D. Finch, I. Thompson, in *EPO, EP 0 442 549 A2* Unilever PLC, London (GB), **1991**.
- [148] J. J. H. Ploumen, B. De Vries, in *EPO, EP 0 435 379 A2* Akzo N.V., Arnheim (NL), **1991**.
- [149] G. V. Buskirk, D. L. Tavares, T. B. Ottoboni, in *EPO, EP 0 484 095 B1* Clorox, California (US), **1992**.
- [150] B. Behrens, *Forschungsjournal Soziale Bewegungen* **2011**, *24*, 39-41.
- [151] S. Michael, *Surfactant sci. ser.* **1997**, 1-4.
- [152] S. Federle, S. Hergesell, S. Schubert, in *Die Stoffklassen der organischen Chemie*, Springer, **2017**, pp. 21-32.
- [153] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, in *Organische Chemie*, Springer, **2008**, pp. 481-496.
- [154] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack, *Taschenbuch der Chemie: mit 50 Tabellen, 3 Tafeln im Anhang*, Deutsch, **1990**.
- [155] F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 508-534.
- [156] A. K. Yudin, *Aziridines and epoxides in organic synthesis*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [157] G. Grigoropoulou, J. Clark, J. Elings, *Green Chem.* **2003**, *5*, 1-7.
- [158] S. M. Roberts, J. Whittall, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Regio-and Stereo-Controlled Oxidations and Reductions, Vol. 5*, Wiley-Interscience, **2007**.
- [159] S. M. Roberts, J. Whittall, *Regio-and stereo-controlled oxidations and reductions, Vol. 10*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [160] S. A. Hauser, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 552-561.
- [161] A. N. Armylisas, M. S. Hazirah, S. Yeong, A. Hazimah, *Grasas y Aceites* **2017**, *68*, e174-e174.
- [162] NaWi-Verlag, Reaktionen in der Organischen Chemie 2 - Alkene (und Alkine) 2014 (abgerufen am 11.10.2021): [http://downloads.nawi-verlag.de/Reaktionen\\_Alkene.pdf](http://downloads.nawi-verlag.de/Reaktionen_Alkene.pdf)
- [163] L. O. Wiemann, C. Faltl, V. Sieber, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67*, 1056-1060.
- [164] G. Grigoropoulou, J. H. Clark, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4461-4463.
- [165] R. D. Gaikwad, S. S. Kabiraj, S. V. Bhat, *Flavour Fragr. J.* **2016**, *31*, 350-355.
- [166] S. Caron, R. W. Dugger, S. G. Ruggeri, J. A. Ragan, D. H. B. Ripin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2943-2989.
- [167] G. L. Plosker, S. Noble, *Drugs* **1999**, *58*, 1165-1203.
- [168] M. Goosey, M. Roth, T. Kainmüller, W. Seiz, in *Plastics for Electronics*, Springer, **1999**, pp. 83-129.
- [169] D. Dunnington, K. Butterworth, I. Gaunt, P. Mason, J. Evans, S. Gangolli, *Food Chem. Toxicol.* **1981**, *19*, 691-699.
- [170] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, A. J. Vorholt, *Einführung in die technische Chemie, Vol. 120*, Springer, **2010**.
- [171] T. R. Amarante, P. c. Neves, A. C. Coelho, S. Gago, A. A. Valente, F. A. Almeida Paz, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Organometallics* **2010**, *29*, 883-892.
- [172] M. Bagherzadeh, R. Latifi, L. Tahsini, V. Amani, A. Ellern, L. K. Woo, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2517-2521.
- [173] P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 291-310.
- [174] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431-458.
- [175] S. M. Hözl, P. J. Altmann, J. W. Kück, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 517-536.
- [176] M. Bernhard, J. Anton, F. Schmidt, F. Sandkaulen, M. Pascaly, *Chem. Unserer Zeit* **2017**, *51*, 198-209.

- [177] H. Offermanns, *NadC* **2014**, *62*, 866-868.
- [178] K. Kawabe, *Catal. Surv. Asia* **2010**, *14*, 111-115.
- [179] J. G. Speight, *Handbook of Petrochemical Processes*, CRC Press, **2019**.
- [180] W. Swodenk, H. Waldmann, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, *12*, 65-70.
- [181] J. W. Kück, R. M. Reich, F. E. Kühn, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 349-364.
- [182] T. A. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, B. M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3447-3459.
- [183] A. Thangaraj, M. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Zeolites* **1992**, *12*, 943-950.
- [184] A. Vyskočil, C. Viau, *J. Appl. Toxicol.* **1999**, *19*, 185-192.
- [185] Q.-H. Xia, H.-Q. Ge, C.-P. Ye, Z.-M. Liu, K.-X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603-1662.
- [186] J. G. de Vries, A. H. de Vries, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 799-811.
- [187] M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 113-126.
- [188] A. Ault, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 572.
- [189] A. Pfenniger, *Synthesis* **1986**, *1986*, 89-116.
- [190] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309-2320.
- [191] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976.
- [192] T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2060-2062.
- [193] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803.
- [194] E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1563-1602.
- [195] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [196] W. A. Herrmann, M. Alison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- [197] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. Correia, *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 213-223.
- [198] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1638-1641.
- [199] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209-1212.
- [200] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, F. E. Kuehn, R. W. Fischer, M. Kleine, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5188-5194.
- [201] J. H. Espenson, O. Pestovsky, P. Huston, S. Staudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2869-2877.
- [202] T. Fukuda, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, *1995*, 197-198.
- [203] B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5123-5126.
- [204] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318-2319.
- [205] T. Michel, M. Cokoja, V. Sieber, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *358*, 159-165.
- [206] T. Michel, M. Cokoja, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *368*, 145-151.
- [207] Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1326-1332.
- [208] W. Adam, W. A. Herrmann, C. R. Saha-Möller, M. Shimizu, *J. Mol. Catal.* **1995**, *97*, 15-20.
- [209] E. Karasevich, A. Nikitin, V. Rubailo, *Kinet. Catal.* **1994**, *35*, 810-814.
- [210] W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Moeller, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8281-8283.
- [211] P. J. Hansen, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5839-5844.
- [212] P. Huston, J. H. Espenson, A. Bakac, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4517-4523.
- [213] M. M. Abu-Omar, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 272-280.
- [214] K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3026-3035.
- [215] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Comm.* **2003**, 1977-1986.
- [216] N. A. Stephenson, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8635-8643.
- [217] K. Kiersch, Y. Li, K. Junge, N. Szesni, R. Fischer, F. E. Kühn, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5972-5978.
- [218] M. Wu, C. X. Miao, S. Wang, X. Hu, C. Xia, F. E. Kuehn, W. Sun, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3014-3022.
- [219] A. Schmidt, N. Grover, T. K. Zimmermann, L. Graser, M. Cokoja, A. Pöthig, F. E. Kühn, *J. Catal.* **2014**, *319*, 119-126.
- [220] F. G. Gelalcha, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 261-299.
- [221] L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333-340.
- [222] J. Rittle, M. T. Green, *Science* **2010**, *330*, 933-937.

- [223] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947-3980.
- [224] A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Nature* **1993**, *366*, 537-543.
- [225] J. T. Groves, in *CYP*, Springer, **2005**, pp. 1-43.
- [226] A. W. Munro, H. M. Girvan, K. J. McLean, *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 585-609.
- [227] H. Hirao, D. Kumar, W. Thiel, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13007-13018.
- [228] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317-3321.
- [229] J. W. Kück, M. R. Anneser, B. Hofmann, A. Pöthig, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 4056-4063.
- [230] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032-1033.
- [231] D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 251-259.
- [232] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [233] Y. M. Goh, W. Nam, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 914-920.
- [234] W. Nam, H. J. Lee, S.-Y. Oh, C. Kim, H. G. Jang, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 219-225.
- [235] W. Nam, M. H. Lim, S. Y. Oh, J. H. Lee, H. J. Lee, S. K. Woo, C. Kim, W. Shin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3646-3649.
- [236] T. Kamachi, T. Kouno, W. Nam, K. Yoshizawa, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 751-754.
- [237] S. Kal, S. Xu, L. Que Jr, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 7400-7419.
- [238] B. P. Murch, F. C. Bradley, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5027-5028.
- [239] L. Que, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 493-500.
- [240] W. Nam, R. Ho, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7052-7054.
- [241] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939-986.
- [242] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472-473.
- [243] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3690-3694.
- [244] P. A. MacFaul, K. Ingold, D. Wayner, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10594-10598.
- [245] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Science* **2003**, *299*, 1037-1039.
- [246] O. Cussó, X. Ribas, M. Costas, *ChemComm* **2015**, *51*, 14285-14298.
- [247] M. Fujita, M. Costas, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9912-9913.
- [248] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522-531.
- [249] W. N. Oloo, A. J. Fielding, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6438-6441.
- [250] W. N. Oloo, L. Que, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2612-2621.
- [251] J. Y. Ryu, J. Kim, M. Costas, K. Chen, W. Nam, L. Que Jr, *Chem. Comm.* **2002**, 1288-1289.
- [252] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125-131.
- [253] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 155-157.
- [254] F. Haber, J. Weiss, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci. P ROY SOC A-MATH PHY* **1934**, *147*, 332-351.
- [255] M. Costas, K. Chen, L. Que Jr, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 517-544.
- [256] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 73-96.
- [257] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032-1033.
- [258] R. Mas-Ballesté, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15964-15972.
- [259] F. Dyckhoff, J. F. Schlagintweit, R. M. Reich, F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3532-3536.
- [260] S. Kal, A. Draksharapu, L. Que Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5798-5804.
- [261] S. Kal, L. Que Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8484-8488.
- [262] M. Swart, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 6650-6652.
- [263] E. A. Mikhalyova, O. V. Makhlynets, T. D. Palluccio, A. S. Filatov, E. V. Rybak-Akimova, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 687-689.
- [264] H. Srour, P. Le Maux, S. Chevance, G. Simonneaux, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3030-3050.
- [265] Y. Feng, J. England, L. Que Jr, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1035-1042.
- [266] S. R. Iyer, M. M. Javadi, Y. Feng, M. Y. Hyun, W. N. Oloo, C. Kim, L. Que, *ChemComm* **2014**, *50*, 13777-13780.



- [267] S. Banerjee, A. Draksharapu, P. M. Crossland, R. Fan, Y. Guo, M. Swart, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4285-4297.
- [268] S. Kal, S. Xu, L. Que Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7332-7349.
- [269] Z. Lv, C. Choe, Y. Wu, H. Wang, Z. Chen, G. Li, G. Yin, *Mol. Catal.* **2018**, *448*, 46-52.
- [270] J. D. Steen, S. Stepanovic, M. Parvizian, J. W. de Boer, R. Hage, J. Chen, M. Swart, M. Gruden, W. R. Browne, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14924-14930.
- [271] J. Zhang, W.-J. Wei, X. Lu, H. Yang, Z. Chen, R.-Z. Liao, G. Yin, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15138-15149.
- [272] E. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [273] E. O. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *86*, 651-663.
- [274] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [275] T. Strassner, *The role of NHC ligands in oxidation catalysis*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**.
- [276] V. P. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038.
- [277] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493-493.
- [278] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [279] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [280] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [281] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- [282] D. Cardin, B. Cetinkaya, M. Lappert, L. Manojlović-Muir, K. Muir, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 400-401.
- [283] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5467-5473.
- [284] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801-2801.
- [285] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [286] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [287] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363.
- [288] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22.
- [289] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [290] S. P. Nolan, *N-Heterocyclic carbenes in synthesis*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [291] F. Glorius, *N-heterocyclic carbenes in transition metal catalysis, Vol. 21*, Springer, **2007**.
- [292] A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69-82.
- [293] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
- [294] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
- [295] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923.
- [296] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786-6801.
- [297] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747.
- [298] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [299] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [300] J. Muzart, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5789-5816.
- [301] J. Muzart, *Tetrahedron* **2005**, *40*, 9423-9463.
- [302] J. Muzart, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5955-6008.
- [303] J. Muzart, *Tetrahedron* **2005**, *17*, 4179-4212.
- [304] H. Lebel, V. Paquet, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *126*, 11152-11153.
- [305] F. Hanasaka, K.-i. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 1490-1492.
- [306] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563-4565.
- [307] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415-1418.
- [308] C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 633-639.
- [309] D. M. Pearson, *Palladium and Platinum Complexes for the Oxidation of Small Molecules*, Stanford University, **2010**.
- [310] N. Goldshleger, M. Tyabin, A. Shilov, A. Shteinman, *Russ. J. Phys. Chem.* **1969**, *43*, 1222-+.

- [311] G. B. Schuster, in *Advances in physical organic chemistry*, Vol. 22, Elsevier, **1986**, pp. 311-361.
- [312] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457-9492.
- [313] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [314] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039-2046.
- [315] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809.
- [316] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- [317] J. F. Lehmann, S. G. Urquhart, L. E. Ennis, A. P. Hitchcock, K. Hatano, S. Gupta, M. K. Denk, *Organometallics* **1999**, *18*, 1862-1872.
- [318] K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215-5272.
- [319] S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [320] S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357-369.
- [321] M. J. Ingleson, R. A. Layfield, *ChemComm* **2012**, *48*, 3579-3589.
- [322] D. Bezier, J. B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 19-33.
- [323] C. Johnson, M. Albrecht, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 1-14.
- [324] J. Cheng, L. Wang, P. Wang, L. Deng, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9930-9987.
- [325] M. R. Anneser, S. Haslinger, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3797-3804.
- [326] J. W. Kück, A. Raba, I. I. Markovits, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1882-1886.
- [327] A. Raba, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 11454-11457.
- [328] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 310-312.
- [329] R. Fränkel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikvar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 530-545.
- [330] H. M. Bass, S. A. Cramer, J. L. Price, D. M. Jenkins, *Organometallics* **2010**, *29*, 3235-3238.
- [331] R. McKie, J. A. Murphy, S. R. Park, M. D. Spicer, S. z. Zhou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6645-6648.
- [332] N. Findlay, S. Park, F. Schoenebeck, E. Cahard, S.-Z. Zhou, L. Berlouis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15462.
- [333] S. A. Cramer, R. H. Sánchez, D. F. Brakhage, D. M. Jenkins, *ChemComm* **2014**, *50*, 13967-13970.
- [334] S. A. Cramer, D. M. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19342-19345.
- [335] S. Meyer, I. Klawitter, S. Demeshko, E. Bill, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 935-939.
- [336] A. Raba, M. Cokoja, S. Ewald, K. Riener, E. Herdtweck, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2012**, *31*, 2793-2800.
- [337] D. T. Weiss, P. J. Altmann, S. Haslinger, C. Jandl, A. Pöthig, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18329-18339.
- [338] S. Haslinger, A. Lindhorst, J. Kück, M. Cokoja, A. Pöthig, F. Kühn, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 85486-85493.
- [339] S. Haslinger, A. Raba, M. Cokoja, A. Pöthig, F. E. Kühn, *J. Catal.* **2015**, *331*, 147-153.
- [340] J. F. Schlagintweit, F. Dyckhoff, L. Nguyen, C. H. G. Jakob, R. M. Reich, F. E. Kühn, *J. Catal.* **2020**, *383*, 144-152.
- [341] A. E. Carpenter, C. C. Mokhtarzadeh, D. S. Ripatti, I. Havrylyuk, R. Kamezawa, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2936-2944.
- [342] F. A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351-355.
- [343] H. K. Kim, J. H. Lee, Y. J. Kim, Z. Nu Zheng, S. W. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4958-4969.
- [344] L. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1515-1517.
- [345] Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 193-233.
- [346] F. Dyckhoff, J. F. Schlagintweit, M. A. Bernd, C. H. Jakob, T. P. Schlachta, B. J. Hofmann, R. M. Reich, F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 795-799.
- [347] in *atlantiChem GmbH: Innovationen in der Chemischen Industrie (abgerufen am 01.11.2021)*:  
<https://innolabor.de/page/atlantiChem-GmbH>
- [348] N. A. Tappe, *Synthesis and applications of molecular catalysts for oxidations and oxygen transfer reactions*, Technische Universität München, **2020**.

- [349] H. Gethöffer, Dr., G. Reinhardt, Dr., in *EPO, EP 0 349 940 A1*, Hoechst AG, Frankfurt a. M. (GER), **1990**.
- [350] L. Dul'Neva, A. Moskvin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 1125-1130.
- [351] J. Sorba, D. Lefort, J. Fossey, F. Grisel, W. R. Sanderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1565-1569.
- [352] M. Jegelka, B. Plietker, in *Iron Catalysis*, Springer, **2011**, pp. 177-213.
- [353] E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie: mit einem Anhang: Chemiegeschichte*, Walter de Gruyter, **2011**.
- [354] F. P. Ballistreri, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, V. Conte, F. Di Furia, *J. Mol. Catal.* **1994**, *89*, 295-301.
- [355] C. M. Tressler, P. Stonehouse, K. S. Kyler, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4875-4878.
- [356] Y. Usui, K. Sato, *Green Chem.* **2003**, *5*, 373-375.
- [357] P. Jiang, M. Chen, Y. Dong, Y. Lu, X. Ye, W. Zhang, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2010**, *87*, 83-91.
- [358] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzler, J. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4409-4415.
- [359] G. Strukul, *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant, Vol. 9*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [360] O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5093-5095.
- [361] L. B. Thompson, A. P. Mallarino, K. T. Pecinovsky, *Iowa State University Research and Demonstration Farms Progress Reports* **2013**, 2012.
- [362] Das Periodensystem der Elemente online: pks-Werte (abgerufen am 02.11.2021): <http://www.periodensystem-online.de/index.php?sel=wertdesc&prop=pKs-Werte&show=list&id=acid>
- [363] L. de anorganischen Chemie, H. Wiberg, *de Gruyter 102, Auflage*, **2007**.
- [364] T. Luong, H. Schriftman, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 316-320.
- [365] R. Ghanem, C. Carmona, M. A. Muñoz, P. Guardado, M. Balón, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2197-2202.
- [366] A. Clover, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 3133-3138.
- [367] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, John Wiley & Sons, **2020**.
- [368] N. A. Milas, A. Golubovi c, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6461-6462.
- [369] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2016**.
- [370] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle: Synthesen-Strukturen-Bindung-Verwendung*, Walter de Gruyter, **2013**.
- [371] S. Taliansky, *Synlett* **2005**, 2005, 1962-1963.
- [372] W. H. French, in *USPTO, US3360531A*, Ashland Oil & Refining Company, Kentucky (US), **1967**.
- [373] C. University, "Superacids" Safety Guidelines 2019 (abgerufen am 10.11.2021): <https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/SuperacidsSafetyGuidelines.pdf>
- [374] Lenntech, Fluor und Wasser: Reaktionen, Umwelt- und Gesundheitseffekte (abgerufen am 10.11.2021): <https://www.lenntech.de/element-und-wasser/fluor-und-wasser.htm>
- [375] A. K. Richards, in *USPTO, US2021032200A1*, Veolia North American Regeneration Services, LLC, **2021**.
- [376] S. Chemie, Sauer und ökologisch unbedenklich – neue Möglichkeiten durch die Methansulfonsäure (Stockmeier Chemie) (abgerufen am 10.11.2021): [https://assets.stockmeier.com/companys/STOCKMEIER\\_Chemie/Brochures/ECO\\_TOP/Eco-Top\\_Einleger\\_2018\\_low.pdf](https://assets.stockmeier.com/companys/STOCKMEIER_Chemie/Brochures/ECO_TOP/Eco-Top_Einleger_2018_low.pdf)
- [377] C. Technik, Funktionalisierung von Methan zu Methansulfonsäure 2016 (abgerufen am 11.11.2021): <https://www.chemietechnik.de/anlagentechnik/mess-analysetechnik/funktionalisierung-von-methan-zu-methansulfonsaeure.html>

- [378] D. C. Group, Schwefelsäure: Warum der saure Alleskönner von extremer Verknappung 2021 betroffen ist (abgerufen am 10.11.2021):  
<https://blog.donau-chemie-group.com/blog-posts/Schwefelsaeure-Alleskoenner>
- [379] bdew, Biomethan: der erneuerbare Alleskönner im Gassystem (abgerufen am 11.11.2021):  
<https://www.bdew.de/energie/erdgas/biomethan-der-erneuerbare-alleskoenner-im-gassystem/>
- [380] R. Stober, Dr. Dipl.-Chem., R. Wirthwein, Dr. Dipl.-Chem., Degussa AG, Frankfurt (GER), Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf (GER), **1981**.
- [381] Dechema, Rohstoffbasis im Wandel 2010 (abgerufen am 11.11.2021):  
[https://dechema.de/dechema\\_media/Downloads/Positionspapiere/Positionspapier\\_Rohstoffbasis+im+Wandel-called\\_by-dechema-original\\_page-124930-original\\_site-dechema\\_eV-view\\_image-1.pdf](https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Positionspapier_Rohstoffbasis+im+Wandel-called_by-dechema-original_page-124930-original_site-dechema_eV-view_image-1.pdf)
- [382] H. Sitzmann, Thieme Gruppe, **2008**.
- [383] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [384] E. M. H. Esslinger, J. F. Schlagintweit, G. G. Zámbo, A. M. Imhof, R. M. Reich, F. E. Kühn, *Asian Journal of Organic Chemistry* **2021**.
- [385] J. F. Schlagintweit, C. Hintermeier, M. R. Anneser, E. M. H. Esslinger, S. Haslinger, F. E. Kühn, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1896-1902.
- [386] M. A. Bernd, F. Dyckhoff, B. J. Hofmann, A. D. Böth, J. F. Schlagintweit, J. Oberkofler, R. M. Reich, F. E. Kühn, *J. Catal.* **2020**, *391*, 548-561.

Online-Quelle bzgl. Bilder/Fotos in *Abbildungen*: [Depositphotos.com](https://www.depositphotos.com)

### S.3, *Abb. 2*:

Veranschaulichung des Einflusses von Außenfaktoren auf die Entwicklung von Haushaltswaschmitteln anhand des Waschkreis nach *Sinner*.<sup>[6, 7, 11]</sup>

### S.10, *Abb. 4*:

Übersicht verschiedener natürlicher Farbstoffe:  $\beta$ -Carotin<sup>[43]</sup>, Curcumin<sup>[42]</sup>, Chlorophyll<sup>[44]</sup>, Cyanidin<sup>[45]</sup> und der allgemeine Mechanismus der oxidativen Bleiche.<sup>[6, 7, 40-45]</sup>

### S.12, *Abb. 5*:

Detaillierter postulierter Mechanismus der oxidativen Bleiche auf Sauerstoffbasis nach *Thompson et al.* (1) Hydrolyse von Natriumpercarbonat. (2) Reaktionsverhalten von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im alkalischen Medium. (3) Oxidative Zerstörung der Farbstoffe durch einen gezielten Angriff am Doppelbindungssystem des Chromophors.<sup>[3, 7, 46-52]</sup>

### S.53, *Abb. 21*:

Darstellung von Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) als geeignetes Trockenmittel für die Oxidationsreaktion von PAC zu PAP und die dazugehörige 3-Stufen-*Recycle*-Reaktion.<sup>[369, 370]</sup>

### S.85, *Abb. 33*:

Darstellung ausstehender Ziele ausgehend vom neu-entwickelten Poly-PS-System: 1) Reduktion der Äquivalente 2) „Grüne“ Alternative zu DCM in Kombination mit guter Substratlöslichkeit 3) Optimierung des Aufarbeitungsprozesses 4) Kompatibilität gegenüber unterschiedlichen Carbonsäure-Substraten.

## V. PUBLIKATIONSLISTE

*Electronic Fine-tuning of a Bio-inspired Iron(II) tetra-NHC Complex by trans Axial Isocyanide Substitution*

J. F. Schlagintweit, C. Hintermeier, M. R. Anneser, **E.-M. H. J. Esslinger**, S. Haslinger, F. E. Kühn, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1896–1902.

*Acetate Acetylacetonate Ampy Ruthenium(II) Complexes as Efficient Catalysts for Ketone Transfer Hydrogenation*

D. A. Hey, M. J. Sauer, P. J. Fischer, **E.-M. H. J. Esslinger**, F. E. Kühn, W. Baratta, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3537–3544.

*Mechanisms Underlying the Cytotoxic Activity of Syn/Anti-Isomers of Dinuclear Au(I) NHC Complexes*

B. Dominelli, C. H. G. Jakob, J. Oberkofler, P. J. Fischer, **E.-M. H. J. Esslinger**, R. M. Reich, F. Marques, T. Pinheiro, J. D. G. Correia, F. E. Kühn, *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *203*, 112576.

*Modification of Bio-Inspired tetra-NHC Iron Complexes with Axial Nitrile Ligands*

T. P. Schlachta, J. F. Schlagintweit, M. R. Anneser, **E.-M. H. J. Esslinger**, M. Muhr, S. Haslinger, F. E. Kühn, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *518*, 120228.

*The Effect of trans Axial Isocyanide Ligands on Iron(II) Tetra-NHC Complexes and their Reactivity in Olefin Epoxidation*

**E.-M. H. J. Esslinger**, J. F. Schlagintweit, G. G. Zámbo, A. M. Imhof, R. M. Reich, F. E. Kühn, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1–10.

*Gold(I) Bis(1,2,3-triazol-5-ylidene) Complexes as Promising Selective Anticancer Compounds*

J. F. Schlagintweit, C. H. G. Jakob, N. L. Wilke, M. Ahrweiler, C. Frias, J. Frias, M. König, **E.-M. H. J. Esslinger**, F. Marques, J. F. Machado, R. M. Reich, T. S. Morais, J. D. G. Correia, A. Prokop, F. E. Kühn, *J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 15747–15757.

## VI. EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich, Eva-Maria Esslinger, erkläre an Eides statt, dass ich die bei der promotionsführenden Einrichtung

TUM Graduate School

der TUM zur Promotionsprüfung vorgelegte Arbeit mit dem Titel:

Aktivierung und Anwendung sauerstoffhaltiger Spezies

unter der Anleitung und Betreuung durch: Prof. Dr. E. Fritz Kühn

ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung nur die gemäß § 7 Abs. 6 und 7 angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuer\*innen für die Anfertigung von Dissertationen sucht, oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

Ich habe die Dissertation in dieser oder ähnlicher Form in keinem anderen Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt.

Teile der Dissertation wurden in \_\_\_\_\_ veröffentlicht.

Ich habe den angestrebten Doktorgrad noch nicht erworben und bin nicht in einem früheren Promotionsverfahren für den angestrebten Doktorgrad endgültig gescheitert.

Ich habe bereits am \_\_\_\_\_ bei der promotionsführenden Einrichtung \_\_\_\_\_ der Hochschule \_\_\_\_\_ unter Vorlage einer Dissertation mit dem Thema \_\_\_\_\_

die Zulassung zur Promotion beantragt mit dem Ergebnis:

Ich habe keine Kenntnis über ein strafrechtliches Ermittlungsverfahren in Bezug auf wissenschaftsbezogene Straftaten gegen mich oder eine rechtskräftige strafrechtliche Verurteilung mit Wissenschaftsbezug.

Die öffentlich zugängliche Promotionsordnung sowie die Richtlinien zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis und für den Umgang mit wissenschaftlichem Fehlverhalten der TUM sind mir bekannt, insbesondere habe ich die Bedeutung von § 27 PromO (Nichtigkeit der Promotion) und § 28 PromO (Entzug des Doktorgrades) zur Kenntnis genommen. Ich bin mir der Konsequenzen einer falschen Eidesstattlichen Erklärung bewusst.

Mit der Aufnahme meiner personenbezogenen Daten in die Alumni-Datei bei der TUM bin ich

einverstanden,  nicht einverstanden.



Garching bei München, 17.02.2021, Eva-Maria Esslinger