

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Fakultät für Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Amphiphile, lösliche Polymere als Träger in der metallorganischen Katalyse

Alexander Oliver Friedrich Wörndle

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Sevil Weinkauff

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 23.12.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 14.02.2005 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2002 bis November 2004 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe des Department Chemie der Technische Universität unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken*.

Herrn *Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken* danke ich herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Betreuung meiner Dissertation. Im Besonderen möchte ich mich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen, die grosszügige Bereitstellung aller nötigen Mittel sowie die grenzenlose Freiheit bei der Bearbeitung meines Themas bedanken.

Bei Herrn *Dr. Ralf Weberskirch* bedanke ich mich für die mustergültige, intensive und fortwährende Betreuung meiner Arbeit und die vielen Gespräche und Diskussionen die in dieser Zeit zum Fortschritt der Arbeit beigetragen haben.

Frau *Dr.-Ing. Heidi Samarian* danke ich für ihre grosse Hilfsbereitschaft, ihre unermüdliche Unterstützung am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, sowie die gründliche Durchsicht des Manuskripts.

Meinen Laborkollegen *Dr. Lars Friebe* und *Dr. Daniel Schönfelder* danke ich für die angenehme, nie explosive, Laboratmosphäre. Lars im besonderen für die immer gegebene Bereitschaft zu hochgeistigen Diskussionen über jedes beliebige Thema und seine grosse Hilfsbereitschaft.

Darüberhinaus gebührt allen **Makros** Dank für die schöne, fast schon familiäre Atmosphäre am Lehrstuhl und die vielen daraus entstandenen gemeinsamen Unternehmungen (Saugrillen, Brezenknödel, etc.). Dies sind: *Dr. Marcus Schäfer, Eva Lichnerova, Dr. Christine Strissel, Christiane Lautner, Diana Maurer, Dr. Marcel Heller, Dr. Ursula Schmelmer, Dr. Udo Anders, Josef Bayer, Dr. Markus Rohjahn, Dr. Nicolas Stoeckel, Dr. Vera-Maria Graubner, Dr. Jan Robert, Anne Fiedler*, die mir als Stil- und Einkaufsberaterin hilfreich zur Seite stand, und versuchte uns in die Weihen des *charmanten Umgangs* einzuführen, *Dr. Asier Galan, Marin Steenackers, Dr. Hiroyuki Tonami* (Leberkäsefetisch) und *Dr. Jurgen Smenk*.

Dank gilt der NMR-Crew für viele, oft zu unmöglichen Zeiten, gemessene Spektren: *Dr. Martin Wagner, Dr. Philipp Wieland, Dr. Thomas Kotre, Dr. Sonia Cesana, Bernhard Lerche, Annalisa Giro* und *Benjamin Roßbach*; Martin auch für Ratschläge zur Oxazolinsynthese, Philipp für die Einarbeitung an unserem Gaschromatographen und Thomas für die Elektronenmikroskopie-Aufnahmen. Dies gilt auch für das unermüdliche Team GPC: *Dr. Lars Friebe, Dr. Daniel Schönfelder, Dr. Jens Krause, Martin Mayershofer* und *Tobias Halbach*. Jens und Tobias gebührt hier Dank für die lebendige Kooperation die sich noch entsponnen hat und zu der *Dr. M. Tobias Zarka* immer mit Rat und Tat beitrug. Und selbstverständlich auch unserer Computercrew: *Dr. Mario Vierle, Andreas Junger, Martin Bortenschlager* und seit kurzem *Daniel Käsmayr*, die Anregungen immer gerne aufnahmen und zügig umsetzten.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die grosszügige Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion im Rahmen eines Promotionsstipendiums danke ich dem Freistaat Bayern, für das infolge dessen gewährte Wohngeld der Landeshauptstadt München.

Eine Vorbemerkung

In dieser Arbeit werden nur die wenigen logisch schlüssigen Aspekte der Rechtschreibreform angewendet. Das »ß« wird durch ein einfaches Doppel-»ss« ersetzt. An die Stelle der deutschen „Anführungszeichen“ treten die französischen »Guillemets«. Dezimalzahlen werden nach angelsächsischer Konvention mit einem Dezimalpunkt geschrieben. Der Punkt als Tausendertrennzeichen findet damit keine Verwendung.

Gegenüber der Fähigkeit, die Arbeit eines Tages sinnvoll zu ordnen, ist alles andere im Leben ein Kinderspiel.

Johann Wolfgang Goethe, deutscher Naturforscher 1749–1832.

Gehe Wege und nicht nur Strassen, damit Du Spuren hinterlässt und nicht bloß Staub.

Unbekannt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
Messgrößen	vii
Einheiten	vii
Sonstiges	viii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Homogene und Heterogene Katalyse im Vergleich	4
2.2 Zweiphasenkatalyse	5
2.3 Oxidische Trägermaterialien	6
2.4 Polymere Träger	7
2.4.1 Vernetzte Polymerträger	8
2.4.2 Lösliche Polymerträger	9
2.4.2.1 Poly(ethylenglycol)	10
2.4.2.2 Poly(<i>N</i> - <i>iso</i> -propylacrylamid)copolymere und Verwandte	11
2.4.3 Dendrimere und hochverzweigte Polymere	13
2.4.3.1 Dendrimere	13
2.4.3.2 Hochverzweigte Polymere	16
2.4.4 Amphiphile Träger	16
2.4.4.1 AB-Blockcopolymere	17
2.4.4.2 Amphiphile Sternpolymere	18
2.4.4.3 Amphiphile Kammpolymere	18
2.5 C-C-Kupplungsreaktionen	19
2.6 Olefin-Metathese	21
3 Aufgabenstellung	23
4 Ergebnisse	25
4.1 Vorüberlegungen zur Umsetzung des Trägerkonzeptes	25
4.1.1 Trägerpolymer	25
4.2 Synthese des Polyesterträgers	30
4.3 Katalyse mit dem Polyesterträger EP	35
4.3.1 Suzuki-Reaktion mit Bromarenen	35

4.3.2	Hydroformylierung	39
4.3.3	Untersuchungen zur Hydrolysebeständigkeit	42
4.4	Synthese neuer Trägermaterialien	44
4.4.1	Kontrollierte radikalische Polymerisation	44
4.4.2	Synthese der Makroinitiatoren	47
4.4.2.1	<i>Cu-ATRP</i> mit 4-CMS	47
4.4.2.2	<i>CRP</i> von Styrol mit 4-CMS	50
4.4.2.2.1	<i>NMP</i> von Styrol und 4-CMS	50
4.4.2.2.2	Polymerisation von Styrol und 4-CMS in Gegenwart von DPE	53
4.4.3	Synthese der Pfropfblockcopolymeren	53
4.4.3.1	Synthese TPP-funktionalisierter Kammpfropfblock- copolymeren	54
4.4.3.2	Synthese der Acetoxy- und Methoxycarbonyl- funktionalisierten Kammpfropfblockcopolymeren	55
4.4.4	Beladung der Polymere	58
4.4.4.1	Palladiumbeladung der Kammpolymere	58
4.4.4.2	Rutheniumbeladung des Bumerangsystems	60
4.4.4.3	Permanentfixierung von Rutheniumcarbenen durch Chloraustausch	62
4.5	Katalyse mit den Kammpfropfblockcopolymeren	64
4.5.1	Pd-katalysierte C-C-Verknüpfungen	64
4.5.1.1	Suzuki-Miyaura Kupplung von Halogenarenen	65
4.5.1.2	Stille-Kupplung von Iodarenen	67
4.5.1.3	Sonogashira	69
4.5.1.4	Abschliessendes	71
4.5.2	<i>Grubbs-Hoveyda</i> -Bumerangsystem am Kammpolymerträger	71
4.6	Vergleich zwischen Stern und Kamm	74
4.6.1	Ringschlussmetathese	74
4.6.2	1,6-Heptadiin-Cyclopolymerisation	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	81
6	Summary and Outlook	85
7	Experimenteller Teil	89
7.1	Geräte und Hilfsmittel	89
7.1.1	Chemikalien und Lösemittel	90
7.2	Synthese	91
7.2.1	Monomersynthese	91
7.2.1.1	2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)-2-oxazolin	91
7.2.1.2	Allylpalladiummonotriphenylphosphanchlorid	91
7.2.2	Sternpfropfblockcopolymeren aus modifiziertem Polyester	92
7.2.2.1	Hochverzweigter Polyester E	92
7.2.2.2	Chloromethylmodifizierter Polyester ECI	93

7.2.2.3	TPP-funktionalisiertes Sternpfropfblockcopolymer EP	93
7.2.2.4	Acetoxyfunktionalisiertes Sternpfropfblockcopolymer EA	94
7.2.3	Sternblockcopolymer aus CMS-Polymeren	95
7.2.3.1	Hochverzweigte Polymere aus CMS	95
7.2.4	Kammpropfcopolymere	95
7.2.4.1	Lineare Makroinitiatoren	95
7.2.4.1.1	AAV zur Synthese linearer Makroinitiatoren nach der DPE-Methode	95
7.2.4.1.2	Linearer Makroinitiator durch NMP	95
7.2.4.1.3	linearer Makroinitiator LMI1	96
7.2.4.2	TPP-funktionalisierte Kammpropfblockcopolymer KP	96
7.2.4.3	Acetoxy-Träger KA	97
7.2.4.4	Methylester-Träger KMC	97
7.2.5	Trägerung der Metallkomplexe	98
7.2.5.1	Allylpalladiumkomplex am Sternblockpfropfcopolymer EPd	98
7.2.5.2	Allylpalladiumkomplex am Kammpropfblockcopolymer KPd	98
7.2.5.3	Hydrolyse des Acetoxyfunktionalisierten Kammblockcopolymers KOH	98
7.2.5.4	Hydrolyse des Acetoxyfunktionalisierten Sternpfropfblockcopolymers EOH	99
7.2.5.5	Perfluorcarbonsäurefunktionalisierung KPFGA	99
7.2.5.6	Perfluorcarbonsäurefunktionalisierung EPFGA	100
7.2.5.7	Perfluorcarbonsäuresilbersalz KPFGA_{Ag}	100
7.2.5.8	Perfluorcarbonsäuresilbersalz EPFGA_{Ag}	101
7.2.5.9	Chlorgetauschter Ru-Komplex am Sternpfropfblockcopolymer ERuIMESH₂	101
7.2.5.10	Chlorgetauschter Ru-Komplex am Kammpropfblockcopolymer KRUIMESH₂	102
7.2.5.11	Bumerangsystem am Kammpropfblockcopolymer	102
7.2.5.11.1	Fixierung des 2-Hydroxy-5-isoproxystyroliganden KIPS	102
7.2.5.11.2	Beladung mit <i>Grubbs-Hermann</i> -Katalysator KIPSRuIMESH₂	103
7.3	Katalyse	103
7.3.1	<i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung	103
7.3.2	<i>Stille</i> -Kupplung	104
7.3.3	<i>Sonogashira</i> -Kupplung	104
7.3.4	RCM	104
7.3.5	Heptadiencyclopolymerisation	105

A Anhang	107
A.1 Bestimmung der TOF-Werte	107
A.2 Katalyse	107
A.2.1 Sternpfropfblockcopolymerie	108
A.2.1.1 <i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung	108
A.2.2 Kammpfropfblockcopolymerie	108
A.2.2.1 <i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung	108
A.2.2.2 <i>Stille</i> -Kupplung	108
A.2.2.3 <i>Sonogashira</i> -Kupplung	109
Literaturverzeichnis	110
Abbildungsverzeichnis	114
Tabellenverzeichnis	117

Abkürzungsverzeichnis

Messgrößen

- δ Chemische Verschiebung
 M_n Zahlenmittel der Molmasse
 M_w Gewichtsmittel der Molmasse
 λ_{\max} Wellenlänge der Absorptionsmaximums

Einheiten

- Å Angström
cm Zentimeter
 cm^{-1} Wellenzahl
°C Grad Celsius
deg Grad
eV Elektronenvolt
g Gramm
h Stunden
K Kelvin
L Liter
mg Milligramm
MHz Megahertz
min Minute
mL Milliliter
mmol Millimol
mol Mol
 μg Mikrogramm
 μL Mikroliter
 μmol Mikromol
ng Nanogramm
nm Nanometer

ns	Nanosekunde
Pa	Pascal
pm	Picometer
ppm	parts per million
s	Sekunde
Tg	Teragramm, Millionen Tonnen
V	Volt

Sonstiges

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl-
ar., Ar.	Aromat
aromat.	aromatisch
ATR	<i>attenuated total reflexion</i>
ber.	berechnet
BN	Benzonitril
CMS	4-Chlormethylstyrol
CPS	<i>cross linked poly(styrene)</i> vernetztes Poly(styrol)
DB	<i>degree of branching</i> , Verzweigungsgrad
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
DEDPM	Diethyldipropargylmalonat
DIMB	Dimethoxybenzol, Hydrochinondimethylether
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad
DPE	1,1-Diphenylethen
E	Element
EA	Elementaranalyse
eingew.	eingewogen
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
eq.	Äquivalent

- EVE Ethylvinylether
FT-IR *fourier transform infrared spectroscopy*
Fkt. Funktion
GC Gaschromatograph
gem. gemessen
GPC Gelpermeationschromatographie
h Stunde
HK Hermanns Katalysator
I Initiator
ICP-OES *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*
i-Pr *iso*-Propyl
IMes 1,3-Bis-2,4,6-trimethylphenyl-imidazol-2-yliden
IMesH₂ 1,3-Bis-2,4,6-trimethylphenyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden
IR Infrarot
Kat. Katalysator
LCST *lower critical solution temperature*
LDA Lithiumdi-*iso*-propylamid
Lgd. Ligand
LM Lösemittel
M Metall, Monomer, Molmasse
[M] Konzentration des Monomeren
MI Makroinitiator
Me Methyl
MeO Methoxy
MeOx 2-Methyl-2-oxazolin
Mes 2,4,6-Trimethylphenyl
n Anzahl der Monomeräquivalente
n-Bu *n*-Butyl
MALDI-TOF *matrix assisted laser desorption ionization - time of flight*
n-BuLi *n*-Butyllithium
N_n *n*-tes Insertionsprodukt
N Anzahl der Doppelbindungen in Konjugation
N_{eff} Effektive Konjugationslänge
NCPS *non crosslinked poly(styrene)* unvernetztes Poly(styrol)
NHC N-heterozyklisches Carben
NMP *nitroxide mediated polymerisation*, Nitroxid-vermittelte Polymerisation
NMR Kernmagnetische Resonanz *nuclear magnetic resonance*, in diesem Zusammenhang: *br* (breites Signal), *s* (Singulett), *d* (Dublett), *dd* (Doppeldublett), *q* (Quartett), *m* (Multiplett), *t* (Triplet), *sept* (Septett)

- NOE *nuclear overhauser effect*
P Polymerkette
P aktive, wachsende Polymerkette
- PAMAM Poly(amidoamin)
- PEG Poly(ethylenglykol)
- PEGA-NH₂ vernetztes, PEG-modifiziertes Poly(acrylamid)
- PEO Poly(ethylenoxid)
- PFGA Perfluorglutarsäureanhydrid
- PDI Polydispersitätsindex
- Ph Phenyl
- Pip Piperidin
- PMDETA Pentamethyldiethylentriamin
- PS Polystyrol
- Py Pyridin
- RI *refractive index* (Brechungsindex)
- RCM *ring closing metathesis*
- ROM *ring opening metathesis*
- ROMP *ring opening metathesis polymerization*
- RT Raumtemperatur
- Smp. Schmelzpunkt
- t*-Bu *tert.*-Butyl
- T₀ Starttemperatur
- TABI Tetra-*n*-butylammoniumiodid
- TEM Transmissionelektronenmikroskop
- TEMPO 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxyl
tert tertiär
- THF Tetrahydrofuran
- TMS Tetramethylsilan, Trimethylsilyl
- TOF *turn over frequency* = Umsatzfrequenz = $\frac{\text{TON}}{\text{Zeit}}$
- TON *turn over number* = Umsatzzahl = $\frac{\text{mol(Produkt)}}{\text{mol(Kat.)}}$
- TPP Triphenylphosphan
- UV Ultraviolett
- vac. Vacuum
- Vol Volumen
- Vis *visible*
- ΔT Erhitzen
- X, X⁻ Halogen, Halogenid

Kapitel 1

Einleitung

Die Bedeutung katalytischer Verfahren in der chemischen Grundstoffproduktion ist unbestritten und keinesfalls zu unterschätzen. Zu den historisch und auch heute noch technisch bedeutsamsten Verfahren gehören hierbei die Ammoniak-Synthese nach *Haber* und *Bosch*, die von *Roehlen* entdeckte Oxosynthese und die *Ziegler-Natta*-Verfahren zur α -Olefin-Polymerisation. Diese Verfahren erfreuen sich im Fall der Ammoniaksynthese fast einhundert Jahre bzw. im Fall von Oxosynthese und *Ziegler-Natta*-Polymerisation etwa sechzig Jahre nach ihrer Entdeckung, Entwicklung und Einführung in die Technik immer noch eines regen Interesses. Die vorhandenen Systeme werden weiter optimiert und neuen Erfordernissen angepasst, daneben werden neue Problemlösungen und Anwendungen gesucht und entwickelt.

Zu den klassisch heterogenen Verfahren der industriellen chemischen Technologie sind in den letzten Jahrzehnten vielfältige Entwicklungen in der homogenen Katalyse hinzugekommen, die bereits im Fall der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation und des *Shell Higher Olefines Process* (SHOP) Eingang in die chemische Technik gefunden haben.

Hier zeigt sich das generelle Bestreben, die Atom- und Energieökonomie von chemischen Prozessen durch den Einsatz von Katalysatoren weiter zu optimieren und an die vorhandenen Ressourcen bzw. falls dies nicht anders effizient zu handhaben ist, die Ressourcen an die vorhandenen Prozesse anzupassen. Ein Beispiel dafür ist der *Phillips-Triolefin*-Prozess, in dem an einem SiO_2 -geträgerten Wolframkatalysator eine Produktverschiebung von 2-Buten und Ethen zu Propen, oder umgekehrt, möglich ist (vgl. Abb. 1.1), und früher dazu eingesetzt wurde 2-Buten aus Ethen und Propen zu erzeugen. Heute wird diese Umsetzung zur Umwandlung des 2-Butens in der C_4 -Fraktion aus dem *steam cracking* zu nutzbaren Basisprodukten wie Ethen und Propen verwendet.^[1]

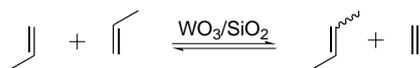


Abbildung 1.1: *Phillips-Triolefin* Prozess zur 2-Buten/Ethen Komproportionierung.

Der genaue Blick auf diejenigen Verfahren, die in grossen und grössten Masstäben betrieben werden, zeigt allerdings, dass gerade in diesen Prozessen vorwiegend heterogene Katalysatoren eingesetzt werden.

Die Ursachen hierfür sind naheliegend. Ein Blick auf eine typische grosstechnische Anlage zeigt ein bemerkenswertes Verhältnis zwischen der Peripherie und dem eigentlichen Reaktionsort. Die Peripherie, also alle Prozesse und Verfahrensschritte, die sich mit der Vorbereitung der Edukte und der Aufbereitung der Produkte befassen, überwiegt den Raumbedarf für den eigentlichen Reaktionsort, den Reaktor, erheblich.

Dies verdeutlicht das eigentliche Problem bei allen chemischen Prozessen, nämlich die Aufbereitung der gewonnenen Stoffe. Diesen Aufwand durch die Abtrennung und gegebenenfalls Wiederaufarbeitung eines löslichen Katalysators aus dem Produkt, zu vergrössern, das heisst einen zusätzlichen Verfahrensschritt einzuführen, ist im Regelfall nicht wirtschaftlich. Aus ökonomischen Gründen ist hier oft dem Verlust des wertvollen Edelmetallkatalysators der Vorzug vor dessen Rückgewinnung zu geben. In Folge einer solche Vorgehensweise werden vor allem hoch- und höchstaktive Katalysatorsysteme gesucht, so dass die im Produkt vorhandenen Restmetallmengen idealerweise derart gering sind, dass sie kein Problem im Hinblick auf Toxizität und Produktstabilität darstellen.^[2]

Hier erscheint es sinnvoll einen Überblick über gegenwärtige Technologien und Konzepte zu geben, die sich mit der Lösung dieser Probleme befassen, sei es durch Katalysatordesign zur Aktivitätssteigerung, durch Katalysatorfixierung an geeigneten Trägermaterialien oder durch verfahrenstechnische Kunstgriffe.

Kapitel 2

Grundlagen

Wie in der Einleitung dargelegt, sind bedeutende Felder gegenwärtiger chemischer Forschung nicht nur die Entwicklung neuer und die Verbesserung vorhandener katalytischer Prozesse, sondern auch die Suche nach und die Verbesserung von Konzepten zur Optimierung katalytischer Prozesse aus technisch-toxikologischer und technisch-ökonomischer Sicht. Dazu gibt es eine Anzahl von Ansätzen und Konzepten, die in der chemischen Literatur breiten Raum einnehmen. Diese sind im Einzelnen:

- Die Steigerung der Aktivität,
- die Verwendung toxikologisch unbedenklicher Metalle,
- die Fixierung des Katalysators am Festkörper,
- die Zweiphasenkatalyse und
- die Fixierung an löslichen und unlöslichen polymeren Materialien.

Die Steigerung der Aktivität findet in den zur Verfügung stehenden und in Betracht kommenden Systemen ihre natürliche Grenze. Ein hochaktives aber toxikologisch bedenkliches Material kommt oft für die Anwendung nicht mehr in Frage. Die Kosten und die Verfahrensführung mit den dadurch gegebenen Einschränkungen und Anforderungen tun ihr übriges. Der interessierte Leser sei hierzu auf die Vorlesung im Vertiefungsfach Katalyse verwiesen, in der ein Blick auf die Geschichte der *Oxosynthese* geworfen wird und gerade auch dieser Aspekt gewürdigt wird.^[3]

Es ist also das lohnendere Ziel die Fixierung von Katalysatoren zu untersuchen und dabei neue Konzepte und Verfahren zur einfachen Katalysatorabtrennung zu entwickeln, um diese später anzuwenden.^[2] Das Leitbild ist hier die Kombination aller vorteilhaften Eigenschaften homogener und heterogener Katalysatorsysteme bei gleichzeitigem Verzicht auf die jeweiligen Nachteile.

Tabelle 2.1: Vergleich der homogenen Katalyse mit der Heterogenen.

Aspekt	Homogen	Heterogen
Aktivität	gross	streut
Selektivität	gross	streut
Reaktionsbedingungen	mild	extrem
Standzeit	streut	gross
Anfälligkeit für Katalysatorgifte	wenig	stark
Diffusionslimitierung	keine	kann auftreten
Wiederverwendbarkeit	teuer und aufwendig	gegeben
Katalysatordesign	möglich	schwierig
Mechanismus	zugänglich	schwer fassbar

2.1 Homogene und Heterogene Katalyse im Vergleich

Die im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigte Leitlinie ist nur im direkten Vergleich beider Verfahren voll zu erfassen. Sie ist, wie Tabelle 2.1 zeigt, die Aufforderung das Optimum zu realisieren und die positiven Aspekte beider Vorgehensweisen zu vereinen, auch wenn das zunächst unmöglich erscheint. Es geht also darum, hohe Aktivitäten und leicht steuerbare Selektivitäten mit großen Standzeiten und einer eleganten und einfachen Katalysatorabtrennung zu verknüpfen. Was ist die Realität?

Klassische homogene Verfahren haben in die chemischen Technik nur beschränkten Einzug gehalten, das gilt verstärkt für Prozesse, die seltene und daher wertvolle, späte Übergangsmetalle einsetzen. Das einzige literaturbekannte Beispiel für einen technischen Einsatz der *Pd*-katalysierten *Heck*-Reaktion ist die heute nicht mehr durchgeführte *Heck*-Kupplung zur Produktion von Zimtsäureoctylester, einem UV-Absorber der in Sonnencremes Einsatz findet¹. Sie haben allerdings in der Produktion von Spezial- und Feinchemikalien für z.B. Pharmavorprodukte erhebliche Bedeutung erlangt. Ihr spezifischer Nachteil, der Verlust des Übergangsmetallkomplexes bei der Aufarbeitung und Produktisolierung, ist hier unter ökonomischen Gesichtspunkten nicht von Bedeutung. Die Wertschöpfung überwiegt die Metallkosten bei weitem. Auch der zur Entfernung letzter Metallreste zu treibende Aufwand ist im Hinblick auf die geringen Produktmengen problemlos zu bewältigen.

Gegen die klassische homogen-katalytische Vorgehensweise spricht auch die Verwendung organischer Lösemittel und der damit verbundene hohe Energieaufwand in

¹Heute ist die Umsetzung eines Diacetals mit Keten gefolgt von einem Eliminierungs- und Umesterungsschritt der technische Prozess bei der *BASF AG*.

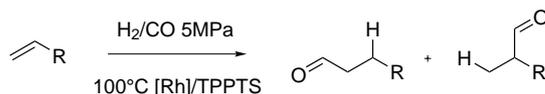


Abbildung 2.1: Zweiphasenkatalyse: Hydroformylierung von Propen ($\text{R}=\text{CH}_3$) mit Rhodium/TPPTS in Wasser.

den Verfahrensschritten zur Vorbereitung der Lösemittel und ihrer anschließenden Rekonditionierung und der Abtrennung und Trocknung der Produkte. Ein solcher Aufwand ist bei vielen heterogenen Verfahren schon allein deshalb nicht nötig, da die Umsetzungen bei hohen Temperaturen in der Gasphase oder in Substanz durchgeführt werden. Ein Beispiel dafür ist der technische Prozess zur Produktion von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin und Sauerstoff am *Vanadium*-Oxidkontakt. Hierbei treten dann die typischen Probleme von Festkörperkatalysatoren auf, wie z.B. die Verkokung des Katalysatorbettes, die zu einem steigenden Druckabfall führt und eine Katalysatorrekonditionierung durch Freibrennen erforderlich machen kann.

Es zeigt sich also, dass die Verfahren für ihre jeweiligen Problemstellungen oft sehr gute Lösungen darstellen. Sie haben allerdings in den Grenzbereichen zueinander Schwächen, die eine Kombination der Vorteile bei einer Minimierung der Nachteile erstrebenswert machen.

Klassisch ist hier der Wunsch nach einem rationalen Entwurf von *Single-Site*-Katalysatoren an oxidischen Trägermaterialien, der es erlaubt, die bis heute übliche, langwierige Optimierung von Metall- und Additivsystemen bei der Herstellung heterogener Katalysatoren durch die gut untersuchte Organometallchemie in Lösung zu ersetzen. Darauf wird in einem der folgenden Abschnitte näher eingegangen.^[4]

2.2 Zweiphasenkatalyse

Die Zweiphasenkatalyse ist ein Ansatz zur Lösung des Trennproblems, der bereits heute in der chemischen Technik Anwendung gefunden hat^[5]. Beispiele hierfür sind die Hydroformylierung von Ethen, Propen und Buten (vgl. Abb. 2.1) und der *Shell Higher Olefines Process*.

Die Zweiphasenkatalyse nutzt zur Bewerkstelligung der Produktabtrennung nicht-mischbare Lösemittel-Phasen. In einer dieser Phasen wird ein Katalysatorkomplex gelöst, der so beschaffen ist, dass er sich in der zweiten Phase nicht zu lösen vermag.^[6] Hier liegt also keine »echte« Fixierung des Katalysators vor, sondern eine Quasi-Heterogenisierung durch dessen Löslichkeit. Die Reaktion erfolgt in der Katalysatorphase rein homogen, woraus auch zu ersehen ist, dass dieses Konzept nur

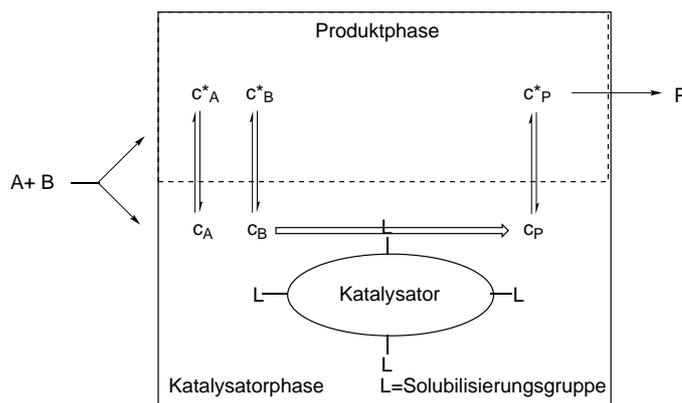


Abbildung 2.2: Fließschema der Zweiphasenkatalyse. Indizes: A,B: Edukte, P: Produkt.

dann umsetzbar ist, wenn das Edukt ausreichend in der Katalysatorphase löslich ist.

In Abb. 2.2 ist das Konzept bildlich dargestellt. Die Edukte werden zur Katalysatorphase gegeben und verteilen sich zwischen dieser sowie der Produktphase. Die Umsetzung findet am molekular gelösten Katalysatorkomplex in der Katalysatorphase statt. Das gebildete Produkt unterliegt dann dem Verteilungsgleichgewicht zwischen Katalysator- und Produktphase und kann mit der Produktphase abgetrennt werden. Diese wird aufgearbeitet, das Produkt entfernt und die Edukte zurückgeführt.

Dieses Konzept ist vielfältig modifizierbar. Die Produktphase kann sich beispielsweise erst im Verlauf der Reaktion bilden. Dies ist bei der Hydroformylierung von *Ethen*, *Propen* und *n-Buten* der Fall. Der Prozess ist so besonders effizient.

Eine ebenso interessante Variante ist gegeben, wenn die beiden Phasen bei der Umsetzungstemperatur vollständig mischbar sind. Die Produktisolierung beschränkt sich dann auf das Abkühlen des Ansatzes. Ein Beispiel für ein solches Vorgehen ist die *Fluorous Biphas Chemistry* von *Horváth*, ebenso wie die Verwendung anderer Lösemittel-Paare.^{[6],[7]}

2.3 Oxidische Trägermaterialien

Oxidische Träger sind die »Arbeitspferde« unter den Trägermaterialien. Sie zeichnen sich durch extreme Temperaturverträglichkeit, hohe Standzeiten und grosse mechanische Festigkeit aus. Die *BASF AG* garantiert z.B. für eine Vielzahl ihrer heterogenen Katalysatoren Standzeiten bis zu 15 Jahre.^[8]

Bei den Katalysatoren selbst handelt es sich in der Hauptsache um metalldotierte

Zeolithe, Aluminium- und Siliziumoxide, oft mit Zusätzen von Alkali- und Erdalkalimetalloxiden zur Steuerung der elektronischen Eigenschaften (vgl. Fe-Katalysator für die Ammoniaksynthese). Solche Katalysatoren sind vor ihrer ersten Verwendung zu konditionieren, damit die katalytisch aktiven Zentren an der Festkörperoberfläche gebildet werden.

Hier zeigt sich bereits das Hauptproblem dieser Trägermaterialien. Die katalytisch aktiven Zentren sind nicht einheitlich. Es gibt mehrere aktive Zentren, die nicht alle den gleichen Prozess beschleunigen. Es sind typischerweise *multi site catalysts*, die damit aus ihrer Natur heraus ein Selektivitätsproblem zeigen.

Die Metalldotierung erfolgt auf verschiedene Arten, die Niederschlagung von Metallsalzen und der Einschluss von Metallionen bei Sol-Gel-Prozessen sollen hier nur der Vollständigkeit halber Erwähnung finden.

Erst in den letzten Jahren sind in der Literatur Arbeiten zu finden, in denen definierte Metallkomplexe an die Oberfläche oxidischer Träger angebunden werden. Dieses Vorgehen hat zwei grosse Vorteile. Zum einen befinden sich die Metallzentren nur dort im Träger, wo Substrat hingelangen kann, so wie beim Niederschlag von Metallionen aus Lösung². Damit ist die Ausnutzung des Metalls im Katalysator grösser. Andererseits lassen sich so echte *single site catalysts* herstellen. Über viele dieser Arbeiten ist von *Basset* kürzlich in einem Übersichtsartikel berichtet worden.^[4]

2.4 Polymere Träger

Polymere Trägermaterialien haben schon seit langer Zeit Anwendung in der Synthese gefunden. Ihr Einsatz in Form der *Merrifield*-Harze bei der Festphasenpeptidsynthese bzw. der Festphasenoligonucleotidsynthese ist bekannt.^[9]

Vielfältig sind auch die Anwendungen von Polyethylenglykolen, endständig funktionalisierten Polyethylenoligomeren, nicht vernetzten Polystyrolen (NCPS) und Poly(*N*-*iso*-propylacrylamid)copolymeren.^[10]

Was dabei generell wenig Beachtung fand, sind die spezifischen Eigenschaften von Polymeren, die in ihrem Löslichkeitsverhalten massgeschneidert werden können.

In den letzten Jahren gab es dazu noch vielfältige Entwicklungen bei der Anwendung hochregulärer Polymerarchitekturen, den Dendrimeren.

²Bei Sol-Gel-Prozessen findet sich das Metall dagegen im gesamten Volumen des oxidischen Trägers, also auch in nicht für das Substrat zugänglichen Bereichen.

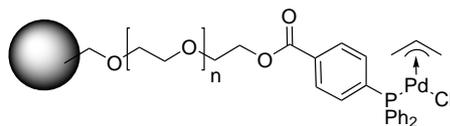


Abbildung 2.3: Nach *Uozumi* auf Tentagel[®] geträgerter *Palladium*-Komplex.^[15]

2.4.1 Vernetzte Polymerträger

Merrifield-Harze sind unlösliche, vernetzte Polystyrole, im engl. Schrifttum *cross linked polystyrenes* (CPS), die für die Anbindung von Substraten und Reagenzien polymeranalog modifiziert werden können.^{[9],[11],[12]} Sie haben in vielen Varianten Verwendung in der Festphasenpeptid- und Oligonucleotidsynthese gefunden, aber auch in der organischen Chemie zur Lösung vieler Probleme beigetragen.^{[13],[14]} Mit ihnen sind nämlich zwei Ansätze realisierbar, die die Aufarbeitung bei Umsetzungen erheblich vereinfachen. Erstens: Die Trägerung des Reagenzes. Sind die physikalischen Eigenschaften eines Produktes denen des verbrauchten Reagenzes zu ähnlich, so ist die verlustfreie Abtrennung des Produktes oftmals schwierig zu realisieren. Ist nun das Reagenz an einem unlöslichen, aber quellbaren Polymer gebunden, so lässt sich das Produkt nach der Umsetzung einfach auswaschen, das verbrauchte, polymergebundene Reagenz wird durch Filtration abgetrennt. Zweitens: Das Substrat der Umsetzung wird am Polymer fixiert. Hierdurch wird es möglich die Umsetzung durch hohe Reagenzüberschüsse zu nahezu quantitativen Umsätzen zu treiben. Der Reagenzüberschuss ist durch Auswaschen abzutrennen. Nur dadurch ist die Festphasensynthese von Peptiden und Nucleotiden nach *Merrifield* möglich, da allein so die Reaktionen zu nahezu quantitativen Umsätzen gebracht werden können.

Diese Träger können auch zur Fixierung von Übergangsmetallkatalysatoren verwendet werden, wie es *Uozumi* für ein Palladium/Triphenylphosphan-System (vgl. Abb. 2.3) gezeigt hat^[15].

Die Nachteile der vernetzten Polymerträger nach *Merrifield* sind eine Folge von ihrer heterogenen Natur. Da die Zentren, an denen die Reaktion stattfindet, nicht gleich gut zugänglich sind, ist das kinetische Verhalten für jeden Reaktionsort separat zu betrachten. Der Stofftransport ist von der erschwerten Diffusion im Medium abhängig. Die Solvatation des Harzes, der Substrate und Katalysatoren führt zu weiteren Problemen bei der Synthese, z.B. durch $\pi - \pi$ -Wechselwirkung. Anwender der Festphasenmethodologie sind daher bemüht, zu sogenannten homogenen Reaktionsbedingungen zurückzukehren.^[10]

2.4.2 Lösliche Polymerträger

Eine Lösung der Unzulänglichkeiten der *Merrifield*-Trägermaterialien ist die Verwendung unvernetzter, also löslicher Polymerträger. Die Reaktionsbedingungen entsprechen hier denen der klassischen organischen Chemie. Dabei ist die Abtrennung von Reagenzien und Produkten durch die Eigenschaften der Makromoleküle nach wie vor vereinfacht. In der Literatur wird diese Methodologie als *liquid phase synthesis* bezeichnet. Hier kommen typischerweise modifiziertes Polystyrol, Polyvinylalkohol, Polyethylenimin, Polyacrylsäure, Poly(methylenoxid), Poly(ethylen-glycol) und andere Polymere zum Einsatz. Ein Überblick über die Strukturen dieser und weiterer Materialien ist in Abb. 2.4 gegeben.

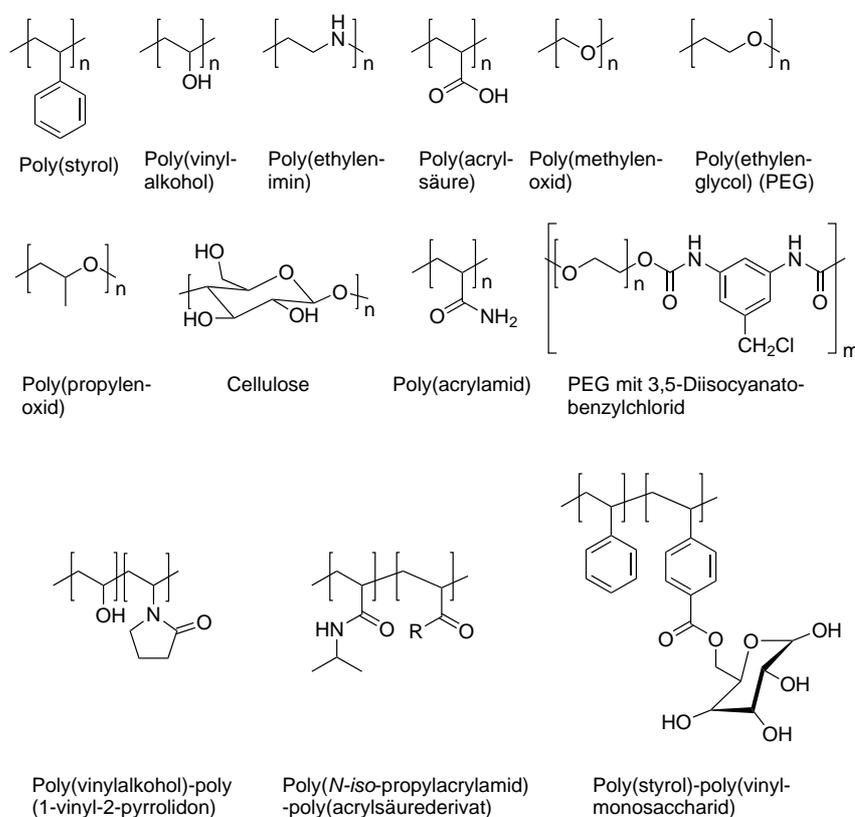


Abbildung 2.4: Träger für die *Liquid-Phase Synthesis*

Ein Beispiel dafür ist die Verwendung von Phasenseparationssystemen auf Polyethenbasis. Diese sind in Toluol bei Temperaturen oberhalb von 90°C homogen gelöst und können vielfältig eingesetzt werden. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Polymer aus und kann durch Filtration einfach abgetrennt werden.^{[16]–[19]}

Neben der Trennung durch Fällung und Filtration sind auch Verfahren wie die Dialyse, Membran- und Ultrafiltration zur Abtrennung niedermolekularer Verun-

reinigungen bzw. zur Wiedergewinnung eines polymergebundenen Katalysators geeignet.^{[20],[21]}

2.4.2.1 Poly(ethylenglycol)

Ein besonders häufig verwendeter Träger für die *Liquid Phase Synthesis* ist Poly(ethylenglycol) (PEG). Ein lineares Polymer, das auch als Poly(ethylenoxid) (PEO), Poly(oxyethylen) (POE) und Poly(oxiran) bezeichnet wird, und durch die Polymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) hergestellt wird. Dabei wird die Abkürzung PEG für Polymere mit einer Molmasse unter 20 000g/mol benutzt, als PEO werden Polymere mit höherer Molmasse bezeichnet. POE und Poly(oxiran) werden für Polymere eines breiten Molmassenbereiches verwendet.^[10] Poly(ethylenglycol) ist im Handel beidseitig hydroxyfunktionalisiert oder einseitig Methoxyfunktionalisiert erhältlich. MeO-PEG wird als monofunktional betrachtet, da die MeO-Endgruppe von chemischen Umsetzungen im Regelfall nicht verändert wird. Die Beladung von PEG ist im Vergleich zu MeO-PEG doppelt so gross, da zwei Hydroxyfunktionen als Ankergruppen zur Substratanbindung dienen. Ausserdem ist ein Derivat verfügbar, das zwei Aminogruppen trägt, das als diaminoPEG bezeichnet wird (vgl Abb. 2.5).^[10] Das Polymer ist in Wasser und einer Reihe von organischen Lösemitteln löslich. Es ist unlöslich in Hexan, Diethylether und *tert*-Butylmethylether, Lösemittel die daher zum Ausfällen des Polymeren benutzt werden. Die Analytik entspricht völlig der Analytik niedermolekularer Verbindungen. Es ist noch anzumerken, dass *Merrifield*-Harze oft mit PEG modifiziert werden, um die Zugänglichkeit des angebondenen Substrates zu verbessern. Hier wird von der Herstellung sogenannter »Lösungseigenschaften« gesprochen, wie z.B. bei Tentagel®-Harzen.^[22] Dies ändert allerdings nichts an der Heterogenität des Systems, die sich z.B. an den erzielbaren Enantiomerenüberschüssen und Umsätzen bei der asymmetrischen Dihydroxylierung nach *Sharpless* zeigt.^[10]

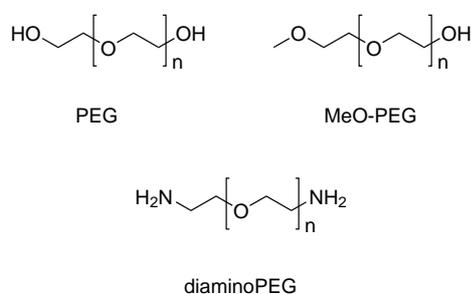


Abbildung 2.5: Käufliche PEG-Typen

Die Beladung von PEG-Trägern ist infolge der Endgruppenfunktionalisierung gering. Eine Vergrößerung der möglichen Beladung ist durch die Funktionalisierung des Polymerrückgrates (z.B. Polyethylenimin), bzw. mit Hilfe funktionalisierter Seitenketten (z.B. Polyvinylalkohol, Acrylatpolymere) erreichbar (vgl. Abb. 2.6).

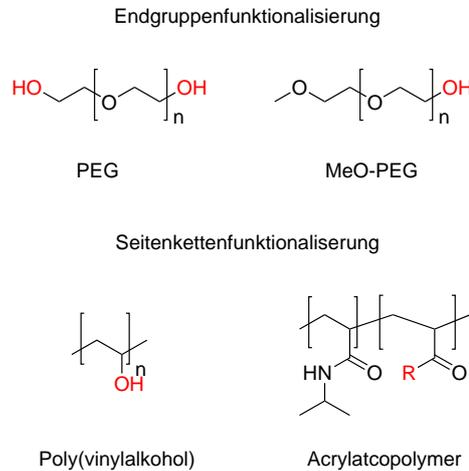


Abbildung 2.6: Am Kettenende funktionalisierte Träger im Vergleich mit in der Seitenkette funktionalisierten Trägern.

Besonders interessant sind hier Polymere, die neben der Fällung durch Zusatz eines Nichtlösemittels auch durch Temperaturvariation^[10] oder Belichtung^{[23], [24]} abgetrennt werden können. Ein in der Literatur häufig zu findendes Beispiel dafür sind statistische Copolymere von *N*-*iso*-propylacrylamid mit Acrylaten bzw. anderen Acrylamidderivaten.^[25]

2.4.2.2 Poly(*N*-*iso*-propylacrylamid)copolymere und Verwandte

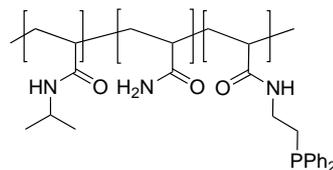


Abbildung 2.7: Poly-*N*-*iso*-Propylacrylamid-copolymere nach *Bergbreiter*.

Wie bereits erwähnt, ist es möglich Übergangsmetallkomplexe an Polymere anzubinden. In den bisher gezeigten Beispielen wurden allerdings die spezifischen Eigenschaften vieler Polymere nicht genutzt. Es wurde stets die Unlöslichkeit nicht vernetzter Polymere zu deren Abtrennung bzw. die Fällung nicht vernetzter Polymere in einem Nichtlösemittel zur Abtrennung durch Filtration eingesetzt.

Bergbreiter zeigte, dass sich durch die Nutzung von Polymereigenschaften wie z.B. der *lower critical solution temperature* (*LCST*) intelligente, selbststeuernde Katalysatorsysteme realisieren lassen. Ein sehr schönes Beispiel ist die Nutzung eines alkyldiphenylphosphanmodifizierten Gantrez[®]-Polymers für die Trägerung eines *Rhodium*-Hydrogenierungs-Katalysators (vgl. Abb. 2.8). Vermittels der Zusammensetzung des statistischen Copolymeren ist es möglich, eine *LCST* von z.B. 60°C einzustellen. Steigt jetzt bei der Durchführung der Hydrogenierung in Wasser infolge der freiwerdenden Hydrierwärme die Temperatur auf diese Grenztemperatur von 60°C an, fällt das Polymer aus. Die Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösemittel Wasser, die es bisher in Lösung zu halten vermochten, sind dafür jetzt zu schwach. In der Folge ist der Katalysator im Polymer eingeschlossen, er ist für das Substrat nicht mehr zugänglich. Die Reaktion bleibt stehen, das System kühlt ab, das Polymer löst sich wieder auf und die Reaktion kommt wieder in Gang, bis erneut der vom Polymer bestimmte Temperaturhorizont erreicht wird. Das System regelt sich selbst. Dies kann als Sicherheitseinrichtung genutzt werden, um einen Kontrollverlust zu vermeiden, indem die *LCST* einige Grad oberhalb der gewünschten Reaktionstemperatur gewählt wird. Kommt jetzt die Reaktion durch eine externe Störung ausser Kontrolle, fängt das Polymer als interner Regler die Störung ab. Das System ist damit inhärent sicher.

Andere Varianten nutzen die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit entsprechender Polyacrylsäurederivate für die Katalysatorabtrennung.^[26]

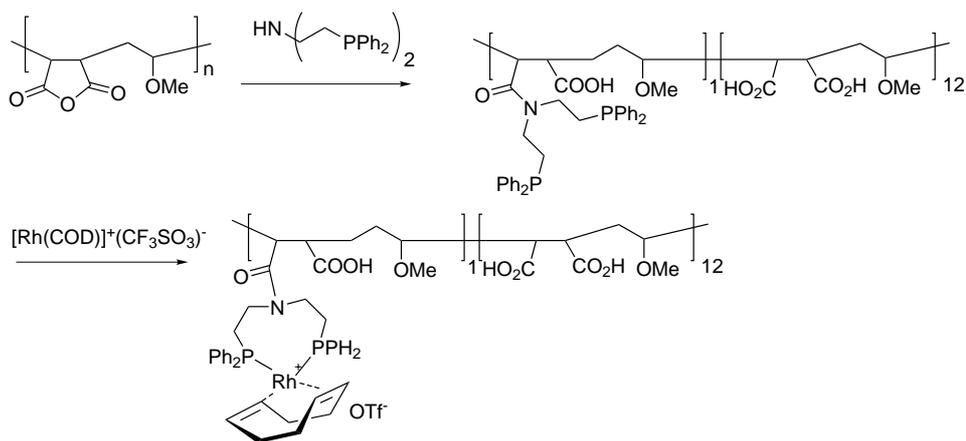


Abbildung 2.8: Modifiziertes Gantrez[®]-Polymer für einen wasserlöslichen Rhodium(I)-Hydrogenierungskatalysator. Abtrennung des Polymers zur Wiederverwendung ist durch Solventfällung oder Ansäuern des Ansatzes möglich.^[26]

2.4.3 Dendrimere und hochverzweigte Polymere

Neben den geläufigen linearen bzw. vernetzten Trägermaterialien haben sich in den letzten Jahren in der Forschung weitere Polymerarchitekturen etabliert, dazu gehören dendritische^{[27]-[29]} und hochverzweigte^{[30],[31]} Polymere.

Diese beiden Klassen unterscheiden sich weniger in ihren Eigenschaften, als in der Präzision ihrer Struktur und den möglichen Synthesewegen zu ihrer Herstellung; dies findet in den folgenden Abschnitten kurz Erläuterung.

2.4.3.1 Dendrimere

Dendrimere sind Polymere, die in jeder Monomereinheit maximal verzweigt sind, sie lassen sich prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen herstellen. Das ist zum einen die

- *core-first*-Methode, bei der das Molekül von Innen, vom Kern beginnend, nach Aussen in Schichten aufgebaut wird, und die
- *arm-first*-Methode, bei der zuerst »Keile« – Dendrons – hergestellt werden, die dann im letzten Schritt der Synthese mit einem Kern verknüpft werden können.

Diese Kurzbeschreibung erläutert bereits zwei der möglichen Funktionalisierungsstrategien zur Modifizierung von Dendrimeren, um z. B. Liganden oder Metallkomplex anzubinden. Das ist zum einen der Start der Reaktion von einem Liganden bzw. Metallkomplex aus, oder das Verknüpfen der Keile mit einem Liganden bzw. Metallkomplex als Kern, um eine Funktionalisierung im Zentrum des Moleküls zu erhalten, zum anderen die Anbindung von Liganden bzw. Metallkomplexen an der letzten Schale bei der *core-first*-Methode, oder bei der *arm-first*-Methode der Start der Dendron-Synthese mit einem Liganden bzw. Metallkomplex. Die dritte Variante zur Fixierung von Metallzentren in Dendrimeren ist die Nutzung der im Inneren der dendritischen Struktur vorhandenen funktionellen Gruppen, die die Monomereinheiten des Dendrimeren untereinander verknüpfen.

Das Vorgehen bei der *core-first*-Methode wird nun an Polyamidoamin-Dendrimeren (PAMAM-Dendrimere) erläutert, die durch kaskadierende *Michael*-Addition aus Ethylendiamin und Acrylsäuremethylester hergestellt werden (vgl. Abb. 2.9).

Im Startschritt (Dendrimer 0. Generation) wird Ethylendiamin (selten Ammoniak als trifunktionales Zentrum) mit einem Überschuss an Acrylsäuremethylester umgesetzt. Es entsteht das Dendrimer »0.5« . Generation, das dann im zweiten Schritt

der Reaktionssequenz mit einem Überschuss an Ethylendiamin umgesetzt wird. Die erste Sequenz ist beendet und das Dendrimer 1. Generation mit 4 Endgruppen ist fertiggestellt. Diese Reaktionssequenz lässt sich nun beständig wiederholen. Im Fall eines PAMAM-Dendrimeren gilt für eine nicht zu grosse Generation N für die Zahl der Endgruppen $n = 2^N$. Ein PAMAM-Dendrimer 9. Generation hat also 512 Amino-Endruppen, die weiter modifiziert werden können. In seinem Inneren befinden sich $m = \sum_{i=0}^{N-1} 2^i$ sekundäre Amidfunktionen, die auch als Liganden für Metalle fungieren können, im Beispielfall eines PAMAM-Dendrimeren 9. Generation also 410 sekundäre Amidfunktionen.

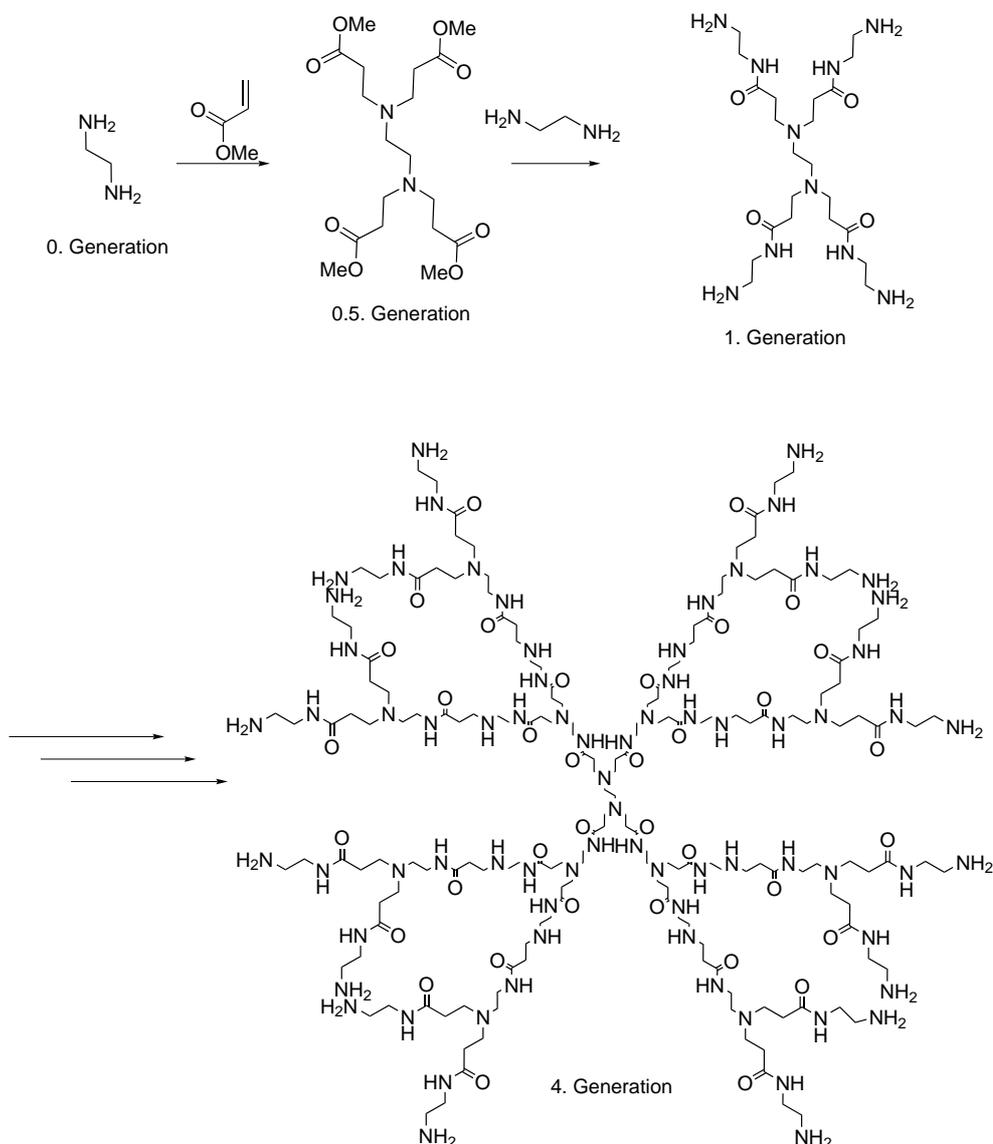


Abbildung 2.9: Stufenweise Synthese von PAMAM-Dendrimeren zum Dendrimer 4. Generation.

Bei Anwendung der *arm-first*-Technik wird das Dendrimer von Aussen beginnend zunächst in Form dendritischer Keile – Dendrons – hergestellt, die dann in einem letzten Schritt an einen Kern gekuppelt werden. Dies sei beispielhaft an *Frèchets* Polyaryletherdendrimeren erläutert (vgl. Abb. 2.10).

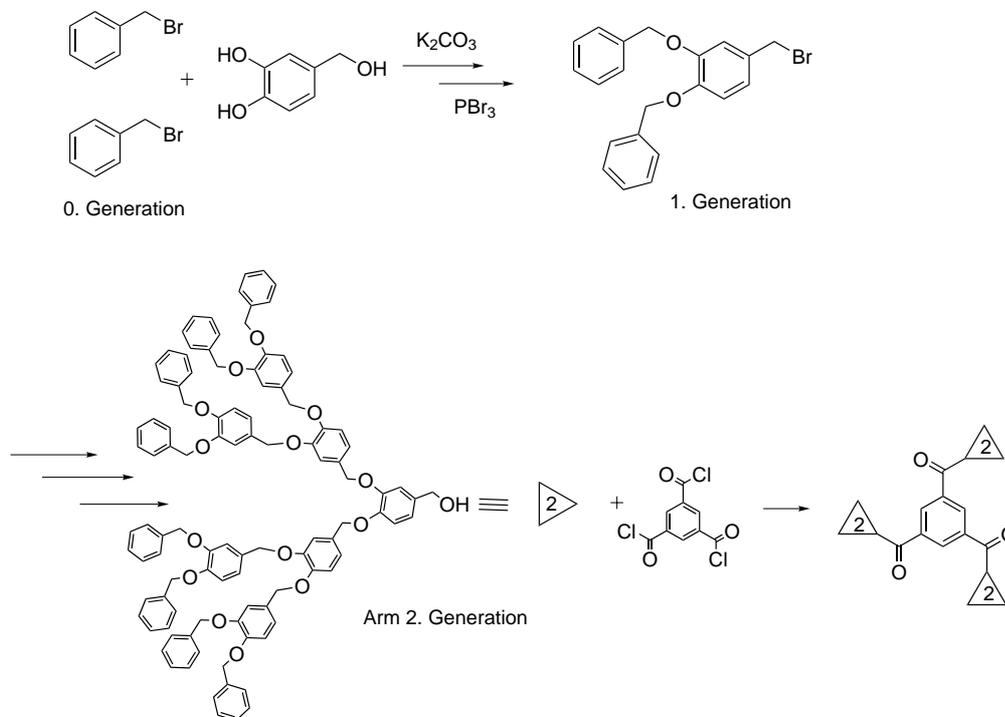


Abbildung 2.10: *arm-first*-Methode zur Herstellung dendritischer Polyarylether.

Benzylbromid und 3,4-Bishydroxybenzylalkohol werden verethert. Der erhaltene Alkohol wird anschliessend mit Phosphortribromid zum Benzylbromid umgesetzt. Durch wiederholte Anwendung dieser Reaktionssequenz werden Dendrons erzeugt, die dann an einen geeigneten Kern, z.B. ein multifunktionelles Säurechlorid, gebunden werden können.

Es gibt inzwischen eine grosse Zahl von Anwendungen von Dendrimeren als Katalysatorträger. Hier sollen ausschliesslich ein Paar Beispiele aufgezählt werden.

Eines ist die Hydrierung von Cyclopentadien mit einem *Palladium*-Komplex, der auf einem an der Oberfläche mit Phosphanfunktionsen modifizierten Dendrimer fixiert ist (vgl. Abb. 2.11). Sie ist merklich schneller als die Umsetzung mit dem monomeren Analogon, allerdings immer noch langsamer als die Umsetzung mit *Pd/C* oder *Pd/Al₂O₃*. Bemerkenswert ist auch, dass die Umsetzung im Nichtlösemittel Ethanol am schnellsten verläuft.^[32]

Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von Dendrons ist die Anwendung eines dendritisch modifizierten *Cu(II)*-Bis(oxazolin)-Komplexes zur Beschleunigung von

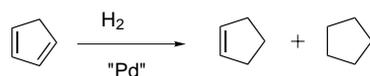


Abbildung 2.11: Hydrierung von Cyclopentadien mit einem oberflächenmodifizierten Dendrimer 4. Generation.

Diels-Alder-Reaktionen (vgl. Abb. 2.12). Hier zeigte sich für Dendrons nullter, erster und zweiter Generation kein signifikanter Unterschied in der Aktivität. Im Falle eines Dendrons dritter Generation war ein deutlicher Aktivitätsverlust zu beobachten.^{[33],[34]}

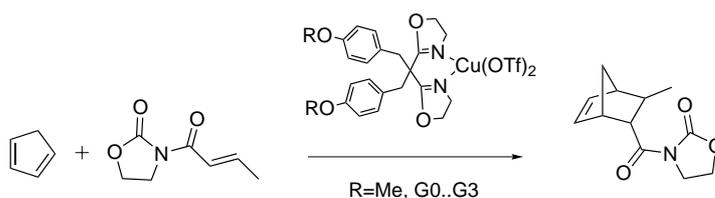


Abbildung 2.12: Diels-Alder-Reaktion mit Cu(II)-Bis(oxazolin)-Komplexen, die im Kern von Polyetherdendrimeren angebracht sind.

2.4.3.2 Hochverzweigte Polymere

So viele Beispiele es für die Anwendung von Dendrimeren als Katalysatorträger gibt, so wenige stehen ihnen bei den strukturell verwandten hochverzweigten Polymeren gegenüber, die vorwiegend durch die formale Polykondensation multifunktionaler Monomere (mindestens AB_2) erzeugt werden.^{[30],[31],[35]} Diese Substanzklasse wurde 1956 von *Flory* vorhergesagt und in ihren Eigenschaften theoretisch behandelt.

Eine kürzlich erschienene Arbeit aus der Arbeitsgruppe *van Koten* befasste sich mit der Fixierung definierter *Palladium*-Katalysatoren an hochverzweigten Triallylsilanpolymeren für eine katalytische Variante der Aldolkondensation.^[36] Der Träger erlaubte es allerdings nicht auf organische Lösemittel zu verzichten. Gerade danach wird heute gestrebt: Auf Lösemittel weitgehend zu verzichten und wo nötig toxikologisch und ökologisch unbenkliche Lösemittel wie Wasser, oder z.B. Propylencarbonat einzusetzen.

2.4.4 Amphiphile Träger

Eine Kombination aus der Trägerung an Polymeren und der Zweiphasenkatalyse ist die Trägerung an amphiphilen Polymeren. Hier sind amphiphil modifizierte *Merrifield*-Harze (z.B. Tentagel[®]) als heterogene Träger zu nennen. Daneben stehen

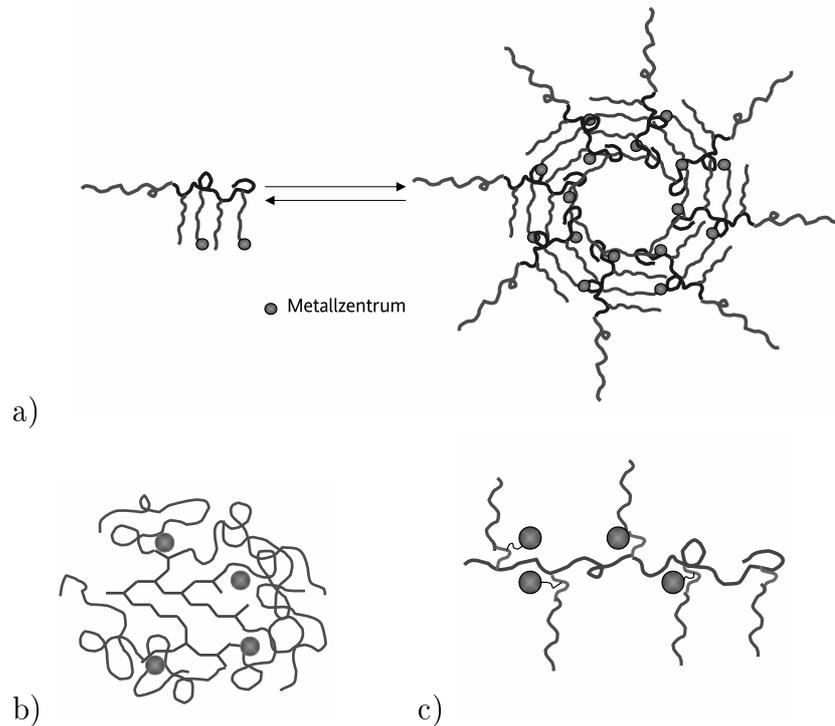


Abbildung 2.13: Amphiphile Polymerstrukturen und ihre Gestalt in Wasser

lösliche amphiphile Polymerarchitekturen, seien es Block-, Stern- oder Kammcopolymere. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Wasser Aggregate definierter Struktur bilden (vgl. Abb. 2.4.4).

2.4.4.1 AB-Blockcopolymere

Die einfachsten, amphiphilen Systeme sind niedermolekulare, ionische Tenside, wie z.B. Natrium-dodecylsulfat (SDS). Mit ihnen und verwandten Verbindungen haben *Oehme et. al.* die Fixierung und Wiederverwendung von Hydrogenierungskatalysatoren gezeigt. Diesen Systemen ist allerdings gemeinsam, dass das Metallzentrum nicht kovalent am Tensid gebunden ist, sondern frei in den Tensidaggregaten gelöst ist. Dies ist laut *Oehme* nötig, um die Aktivität und Selektivität nicht zu beeinflussen^[37], er beobachtete für solche Systeme keinen erhöhten Metallaustrag.^{[38]-[41]}

Oehme polymerisierte diese mizellaren Aggregate und brachte sie in der asymmetrischen Hydrogenierung von Aminosäurevorstufen zum Einsatz. Diese polymerisierten Mizellen wurden durch UV-Bestrahlung oder Plasmabehandlung von Lösungen vinyl-funktionalisierter Tenside hergestellt. Er hat im Inneren vernetzte Mizellen, also im hydrophoben Bereich vernetzte Tensidaggregate, und im hydrophilen Bereich

vernetzte Tensidaggregate, hergestellt und eingesetzt. Dabei hat er allerdings nie mit einem kovalent fixierten, also einem geträgerten Katalysator gearbeitet.^{[38]-[41]}

Auf Basis der Vorarbeiten von *Persigehl*^[42] hat *Zarka* dieses System erfolgreich mit kovalenter Anbindung des chiralen *Rhodium*-Komplexes auf ein AB-Blockcopolymersystem auf Oxazolinbasis übertragen.^[43]

2.4.4.2 Amphiphile Sternpolymere

Eine Entsprechung zu *Oehmes* vernetzten Mizellen findet sich bei amphiphilen Sternblockcopolymeren, die durch Pfropfung von einem hochverzweigten Makroinitiator aus hergestellt werden können. Der Makroinitiator ist dabei entweder ein hochreguläres, multifunktionelles und verzweigtes Polymer (Dendrimer) oder ein irregulär, hochverzweigtes Polymer, das mit Initiatorfunktionen für eine Pfropfpolymerisation versehen wird.^[44] Sie wurden allerdings, im Gegensatz zu Dendrimeren, bis auf Einzelfälle^[45] nicht zur Trägerung von Katalysatoren eingesetzt (vgl. Abb. 2.4.4).

2.4.4.3 Amphiphile Kammpolymere

Ein Vergleich amphiphiler Sternblockcopolymeren^[44] mit den von *van Koten* beschriebenen hochverzweigten Triallylsilanpolymeren^[36] zeigt, dass der zentrale Unterschied das amphiphile Segment ist, dass auf das hochverzweigte Polymer gepfropft ist. In Analogie dazu lassen sich nun lineare Polymerträger, die an der Seitenkette funktionalisiert werden zu amphiphilen Kammfropfcopolymeren weiterentwickeln. Wird das lineare Polymer als Makroinitiator, und damit das spätere Innere, aufgefasst so lässt sich durch seine geeignete Wahl die analoge Struktur mit hydrophobem Inneren und hydrophilen, Löslichkeit in Wasser vermittelnden Pfropfarmen realisieren. Vorarbeiten in diese Richtung sind von *Rueda-Sanchez* geleistet worden, der auf verzweigte Isobuten/4-Chlormethylstyrol-copolymere, später Methylnmethacrylat/4-Chlormethylstyrol-copolymere Phenyl- und Methyloxazolin gepfropft hat. Sein Augenmerk galt dem Einsatz als Phasenvermittler in Polymerblends, da Oxazolinpolymere sich durch eine gute Vertäglichkeit mit vielen Gebrauchspolymeren auszeichnen.^{[46], [47]}

Diese amphiphilen Stern- und Kammpolymere sind der naheliegende Anknüpfungspunkt zur Übertragung des Konzeptes der Nutzung Katalysator-funktionalisierter, amphiphiler Polymere zur Lösungsvermittlung und Umsetzung hydrophober Substrate in wässrigem Medium.

Nun soll noch ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Metathese- und C-C-Kupplungsreaktionen gegeben werden.

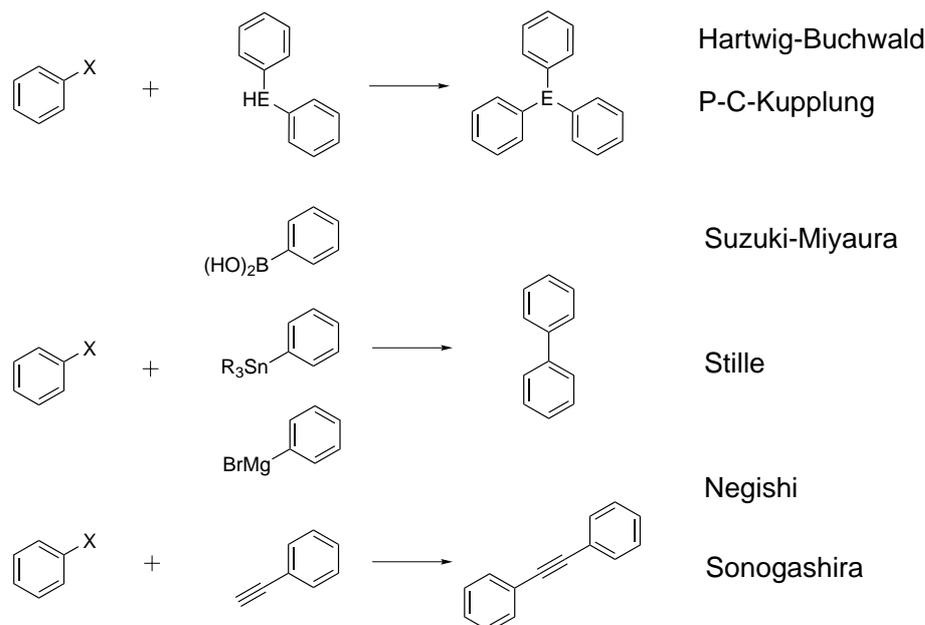


Abbildung 2.14: Überblick über gebräuchliche Kreuzkupplungsreaktionen. X=Hal, Triflat; E=N,P.

2.5 C-C-Kupplungsreaktionen

Seit der Entdeckung der ersten metallkatalysierten C-C-Kupplungsreaktion durch *Kumada*^[48], *Kochi*^[49] und *Negishi*^[50] Anfang der siebziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts, hat es auf diesem Feld eine stürmische Entwicklung gegeben, die zur Entdeckung einer Vielzahl von Kreuzkupplungsreaktionen geführt hat, wie z.B. den *Heck*^[51]-, *Suzuki-Miyaura*^[52]-, *Sonogashira*- und *Stille*^{[53], [54]}-Kupplungen und einer Zahl von *C-Heteroatom*-Kupplungsreaktionen wie z.B. der *Hartwig-Buchwald*-Aminierung und *P-C*-Kupplungsreaktionen^[55] (vgl. Abb. 2.14). Die *Heck*-Reaktion bleibt hier unberücksichtigt, da sich ihr Mechanismus merklich von dem der hier beschriebenen Reaktionen unterscheidet.

Ihnen gemeinsam ist der grundsätzliche Reaktionsmechanismus (vgl. Abb. 2.15). Aus dem Präkatalysator bildet sich durch Reduktion und Ligandverlust eine 14-Elektronen Palladium(0)-Spezies, die als eigentlich katalytisch aktive Spezies betrachtet wird. Diese lagert in einer oxidativen Addition ein Organylhalogenid an und bildet dabei einen quadratisch-planaren *trans*-Komplex (16-Elektronenspezies), der nun mit einem Metallorganyl im geschwindigkeitsbestimmenden Transmetallierungsprozess zu einem quadratisch-planaren *cis*-Komplex reagiert und dabei das Metallhalogenid freisetzt. Der so gebildete *cis*-Komplex bildet die ursprüngliche Palladium(0)-Spezies unter reduktiver *syn*-Eliminierung des Kupplungsproduktes

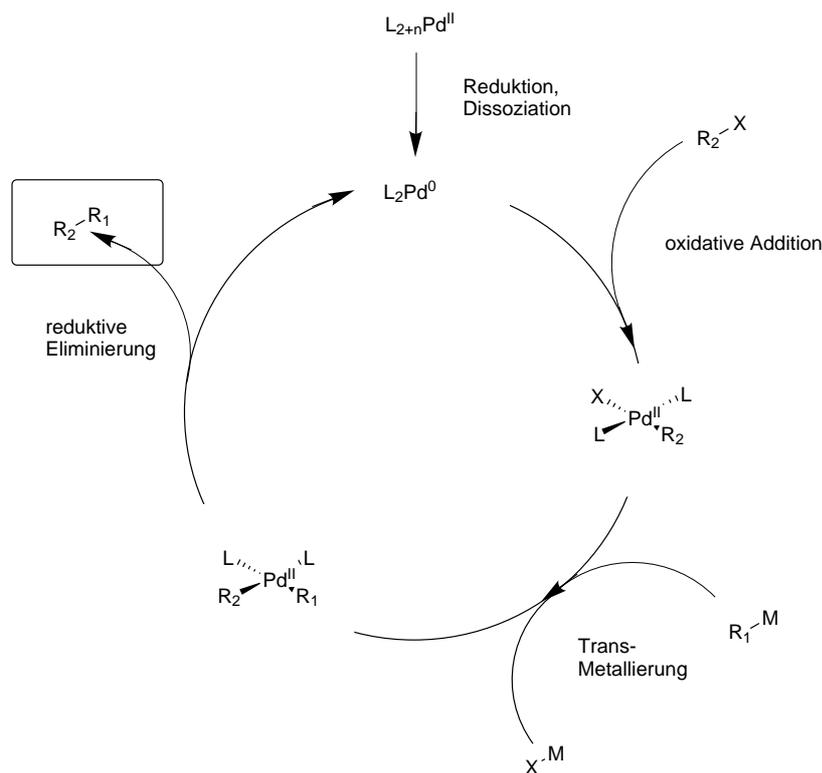


Abbildung 2.15: Katalytischer Zyklus der wichtigsten *Pd*-katalysierten Kreuzkuppelungsreaktionen.

zurück.

Wie in Abb. 2.14 gezeigt, handelt es sich bei der Suzuki-Miyaura-Kupplung um die Kupplung einer Organylboronsäure mit einem Organylhalogenid. Die geringe Löslichkeit von Boronsäuren in organischen Lösemitteln macht den Zusatz von Wasser notwendig, weshalb die Reaktion oft in Benzol/Wasser- bzw. Toluol/Wasser-Mischungen durchgeführt wird bzw. organische Boronsäureester eingesetzt werden. Die *Negishi*-Kupplung ist die Umsetzung von *Grignard*-Verbindungen oder Zink-Organylen mit Organylhalogeniden, die *Stille*-Reaktion entsprechend die mit Organozinnverbindungen. Allen diesen Reaktion gemeinsam ist ihre Anwendbarkeit bei der Synthese von substituierten Biphenylen, einem Strukturmotiv, das für pharmakologische Anwendungen interessant ist. Die *Sonogashira*-Kupplung von Arylhalogenid und terminalen Acetylenen fügt sich in dieses Schema ein, da hier ein intermediär gebildetes *Cu*-Acetylenid mit dem Metallzentrum unter Transmetallierung reagiert.

2.6 Olefin-Metathese

Die Olefinmetathese wurde 1950 bei der *DuPont de Nemours Corp.* entdeckt.^[56] Wenige Jahre später wurden bei *Phillips S.A.* die Grundlagen für den bereits erwähnten Triolefinprozess (vgl. Abb. 1.1) gelegt, der bald in die technologische Anwendung führte. Die grösste Bedeutung in der Technik hat allerdings mit einem Produktvolumen von 1.2Tg/a der *Shell higher olefines process* (SHOP), der in der Tradition der Aufbaureaktionen^[57] zu sehen ist, und zur Herstellung linearer Olefine aus Ethen eingesetzt wird.

Die zügige Entwicklung zu technischen Prozessen hat zu einem grossen Interesse am näheren Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse geführt. Von *Chalderons* Postulat der Alkyliidenübertragung^{[58],[59]} (1967) dauerte es nur vier Jahre bis *Chauvin* und *Herisson* einen Mechanismus^[60] vorschlugen, der wenig später von *Katz* und *Dall'Asta* bewiesen werden konnte, und eine Abfolge von [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionsschritten beinhaltet, die über eine Metallacyclobutanzwischenstufe verlaufen (vgl. Abb. 2.16).^{[61],[62]}

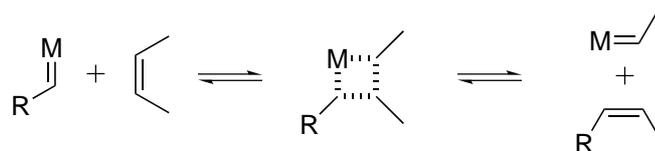


Abbildung 2.16: *Chauvin-Herisson*-Mechanismus der Olefinmetathese.

Zu den historischen, nicht definierten Katalysatoren traten in den letzten Jahren wohldefinierte, homogene Metathesekatalysatoren auf Basis von Molybdän und Ruthenium, die von *Schrock*^{[63]-[65]} und *Grubbs*^{[66],[67]} entwickelt worden sind (vgl. Abb. 2.17) und den Einzug der Olefinmetathese in die organische Synthese und die Naturstoffsynthese ermöglicht haben.^[68]

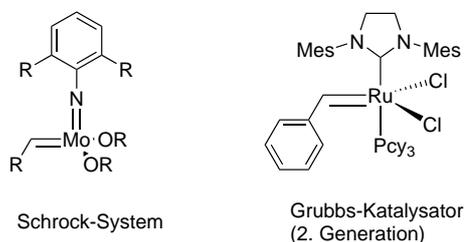


Abbildung 2.17: *Schrock*- und *Grubbs*-Metathese-Katalysatoren.

Diese beiden Klassen von Katalysatoren sind in ihren Eigenschaften und ihrer Stabilität merklich verschieden. Die Molybdänssysteme nach *Schrock* zeichnen

sich durch ihre hohe Aktivität aus, die allerdings mit einer grossen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit erkauft wird und die ihren Einsatz nur unter Glovebox-Bedingungen erlauben. Demgegenüber stehen die Rutheniumsysteme nach *Grubbs*, die zwar weniger aktiv sind, dafür aber in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit zur Umsetzung multifunktionaler Substrate (Carbonsäuren, Aldehyde, Amide und Alkohole) geeignet sind.

Dieses Eigenschaftsprofil hat mittlerweile zum Einsatz des *Grubbs*-Katalysators in der Feinchemikaliensynthese geführt. Bemerkenswert ist hier, dass sich Aktivitäten zur Umgehung der Patente von *Grubbs* entfalten. Ein Beispiel dafür sind die Benzylvinylthioether-Liganden, die seit kurzen von der *Ciba Specialty Chemicals* in Form eines neuen Rutheniumkatalysators angeboten werden.^[69]

Im Hinblick auf die Seltenheit und damit die hohen Kosten von Ruthenium, als Metall und als Verbindung, wäre allerdings langfristig der Weg hin zu neuen Systemen wünschenswert, die die Stabilität und die Aktivität der *Grubbs*-Systeme auf Basis verfügbarerer und preiswerter Metalle realisieren.

Kapitel 3

Aufgabenstellung

Wie in Einleitung und Grundlagenteil kurz dargestellt, sind in den letzten Jahren vielfältige Arbeiten durchgeführt worden, in denen die Anwendbarkeit amphiphiler AB-Blockcopolymerträger in der Katalyse gezeigt wurde.^{[42],[43],[70]–[73]} Die wesentliche Eigenschaft dieser amphiphilen Träger ist ihre Fähigkeit in wässrigen Systemen mizellare Aggregate zu bilden. Dadurch ist es möglich unter Ausnutzung der Mizelldynamik im Aggregations-/Desaggregationswechselfspiel öllösliche Substrate in wässriger Flotte an fixierten Übergangsmetallzentren umzusetzen.

Es stellte sich nunmehr die Frage, wie sich Systeme verhalten, die alle Kerneigenschaften der bisher verwandten amphiphilen Träger aufweisen, bei denen allerdings das Aggregationsgleichgewicht eingefroren ist. Systeme, die diese Eigenschaft zeigen sind bereits von *Oehme* untersucht worden. Allerdings wurden sie aus mizellaren Aggregaten durch Polymerisation gewonnen.^{[38],[39],[41]}

In dieser Arbeit sollte es aber um die Anwendung von Trägermaterialien gehen, die von Grund auf so hergestellt werden, dass sie diese Eigenschaften zeigen, sobald sie in wässrige Lösung gebracht werden, dabei allerdings nach Möglichkeit keine große Selbstaggregation aufweisen. Hierzu sollte auf Vorarbeiten von *Schmaljohann*, *Weberskirch* und *West* für die Sternpfropfblockcopolymer^[44] und von *Rueda-Sanchez* für die Kammpfropfblockcopolymer^{[46],[74]} zurückgegriffen und darauf aufgebaut werden, und die so zugänglichen Verbindungen mit den zwischenzeitlich von *Zarka*^{[43],[71],[72],[75]} und *Krause*^{[70],[76]} entwickelten Fixierungsverfahren kombiniert werden.^[70]

Kernziel war es »eingefrorene« Mizellen, wie vorher beschrieben, herzustellen, diese mit definierten Übergangsmetallzentren zu funktionalisieren und die so erhaltenen makromolekularen Katalysatoren anschliessend im Vergleich mit den bisher etablierten amphiphilen AB-Blockcopolymerensystemen zu untersuchen.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Vorüberlegungen zur Umsetzung des Trägerkonzeptes

Im folgenden Abschnitt sollen Vorüberlegungen zum Entwurf, der Synthese und Anwendung von amphiphilen Katalysatorträger diskutiert werden. Dazu gehören Betrachtungendarüber, welche Polymere dafür eingesetzt werden können und wie sich mit ihnen das Konzept umsetzen lässt. Wichtig ist dabei im besonderen die Flexibilität der Monomersynthese und eine grosse Kontrolle über die Polymerisationsreaktion.

4.1.1 Trägerpolymer

In Abschnitt 2.4.2.1 wurde Polyethylenglykol (PEG) als Trägerpolymer in der klassischen *liquid phase synthesis* vorgestellt. Es zeichnet sich durch seine Löslichkeit in Wasser und einigen organischen Lösemitteln aus.^{1[77]} Demzufolge stellt sich in einem Zweiphasensystem aus Wasser und einem organischen Lösemittel ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen ein.^[10] Damit ist PEG für die Anwendung als Träger zur Fixierung des Katalysators in der Wasserphase nicht geeignet. Dies trifft vor allem dann zu, wenn zur Abtrennung des Produktes eine Aufarbeitung durch Extraktion nötig ist. Der natürliche Behelf ist die Verwendung eines Nichtlösemittels für das Polymer als Extraktionsmittel. Für Polyethylenglykol kann es sich z.B. um Diethylether oder Methylbutylketon handeln. Die universelle Anwendbarkeit des Konzeptes wäre so nicht mehr gegeben, da nicht mehr jedes Substrat extrahiert werden kann und viele Extraktionsmittel, wie z.B. Dichlormethan

¹Benzol, Chloroform, Cyclohexanon, Acetonitril

und Chloroform, die mit ihrer hohen Dichte und der damit guten Phasentrennung in schäumenden Systemen vorteilhaft sind, nicht mehr eingesetzt werden können, da sie wegen der guten Löslichkeit des Trägers in ihnen den Metallaustrag erheblich erhöhen.

Ein weiterer Nachteil von Polyethylenglykol ist die prinzipielle Beschränkung auf die Endfunktionalisierung der Polymerketten, da im Labormassstab durchzuführende Monomersynthesen in ihrer Zahl, strukturellen Vielfalt und Flexibilität beschränkt sind.

Diese beiden Nachteile gibt es für die 2-Alkyl-2-oxazolin-Monomere und die daraus durch lebend-kationisch, ringöffnende Polymerisation² zu erhaltenden Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e nicht. Monomere sind auf einer Vielzahl von Routen leicht zugänglich und können vielfältige funktionelle Gruppen enthalten, sofern diese nicht nukleophil genug sind, um die Polymerisationsreaktion zu stören.

Persigehl hat dieses Problem für die Einführung von Triphenylphosphan-Ligandfunktionen durch die polymeranaloge Einführung über eine *Pd*-katalysierte *P-C*-Kupplungsreaktion gelöst^[55] (vgl. Abb. 4.4), da die direkte Umsetzung Triphenylphosphan-funktionalisierter Monomere die Polymersation wegen der grossen Nukleophilie des Phosphors störte, und die Phosphanfunktionen am Ende der Umsetzung alkyliert als Phosphoniumsalze vorlagen und damit nicht mehr als Liganden für Übergangsmetalle nutzbar waren.^[42]

Wie Polyethylenglykol zeigen auch Oxazolinpolymere charakteristische Signale im ¹H-NMR. Die Signale liegen für das Polymerrückgrat bei 3.5ppm und für die Methylgruppen in den Acetamidseitenketten bei 2.0ppm, dazu kommen noch variable Signale für die Initiatorfunktion und das Terminationsreagenz.

Im weiteren sind Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e, die aus 2-Methyl-2-oxazolin bzw. 2-Ethyl-2-oxazolin erhalten werden, über die Bildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes gut in Wasser löslich. In Abwesenheit von Wasser sind sie auch sehr gut in organischen Lösemitteln wie Dichlormethan und Chloroform löslich. Bemerkenswert ist hier, dass die Zugabe von wenig Wasser in eine Lösung von Poly(2-methyl-2-oxazolin) in Dichlormethan bereits ausreicht, um das Polymer »auszufällen«. Die Löslichkeit in Wasser/Methanol-Mischungen ist gut. Dazu zeigen Poly(2-methyl-2-oxazolin) und Poly(2-ethyl-2-oxazolin) in wässrigen Systemen eine *lower critical solution temperature (LCST)*. Da das Polymer durch die Wasserstoffbrückenbindun-

²Ein Blick auf den Reaktionsmechanismus in Abb. 4.2 zeigt, dass es ein elektrophiler Polymerisationsmechanismus ist und der Sprachgebrauch von der kationischen, ringöffnenden Polymerisation ungenau und eigentlich falsch ist. Es handelt sich um eine elektrophile *single-bond isomerisation polymerisation* (SIP).^{[78]. [79]}

4.1. VORÜBERLEGUNGEN ZUR UMSETZUNG DES TRÄGERKONZEPTES²⁷

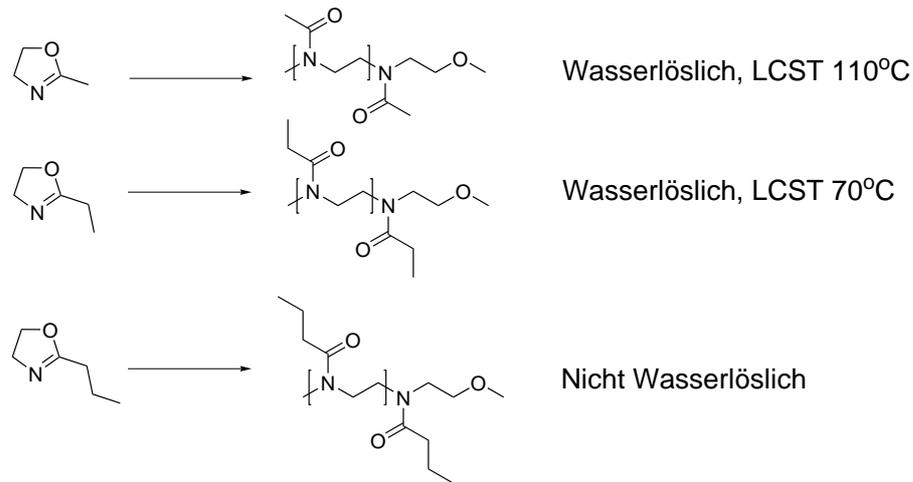


Abbildung 4.1: 2-Methyl-, 2-Ethyl- und 2-Propyl-2-oxazolin. Die Polymere aus Methyl- und Ethyl-2-oxazolin sind wasserlöslich, diejenigen aus 2-Propyl-2-oxazolin oder 2-Alkyl-Oxazolinen mit grösserer Alkylseitenkette sind nicht mehr wasserlöslich. Ursächlich hierfür sind die Wasserstoffbrückenbindungen zum umgebenden Medium.

gen zur Umgebung in Lösung gehalten wird, ist es möglich, durch die Erhöhung der Temperatur und damit der inneren Energie des Systems, diese temporären Bindungen soweit zurückzudrängen, dass es zur Phasenseparation kommt. Das Polymer fällt bei Erreichen der *LCST* augenblicklich aus. Für Poly(2-methyl-2-oxazolin) liegt die *LCST* bei 110°C, für Poly(2-Ethyl-2-oxazolin) bei 70°C (vgl. Abb. 4.1).

Diese Eigenschaften machen die Poly(2-alkyl-oxazolin)e zu einem sehr interessanten Polymersystem für die hier zu untersuchenden Anwendungen. Der leichte Zugang zu multifunktionellen Initiatoren erlaubt darüberhinaus einen einfachen Aufbau komplexer Polymerarchitekturen wie den hier als Micell-Mimikri geplanten Stern- und Kammpolymeren.^[44]

Die Polymerisation (vgl. Abb. 4.2) von 2-Alkyl-2-oxazolinen wird durch die Reaktion des nukleophilen Monomers mit dem Initiator, z.B. einem Alkylhalogenid oder einem Alkyltriflat, unter Bildung eines 2-Oxazoliniumkations eingeleitet. Dieses Kation kann jetzt mit weiterem Monomer unter Ringöffnung reagieren. Das 2-Oxazoliniumkation am Kettenende bleibt dabei erhalten. Alternativ dazu ist die direkte Reaktion mit dem Gegenion möglich. Das 2-Oxazoliniumkation wird dabei zu einem *N*-2-*X*-ethylamid geöffnet, das mit weiterem Monomer wieder zu einem 2-Oxazoliniumkation reagieren kann, das erneut unter Mitwirkung des Gegenions zum *N*-2-*X*-ethylamid umlagern kann. Welcher dieser beiden Reaktionspfade beschritten wird ist vom Monomer und dem aus dem Initiator stammenden Gegenion

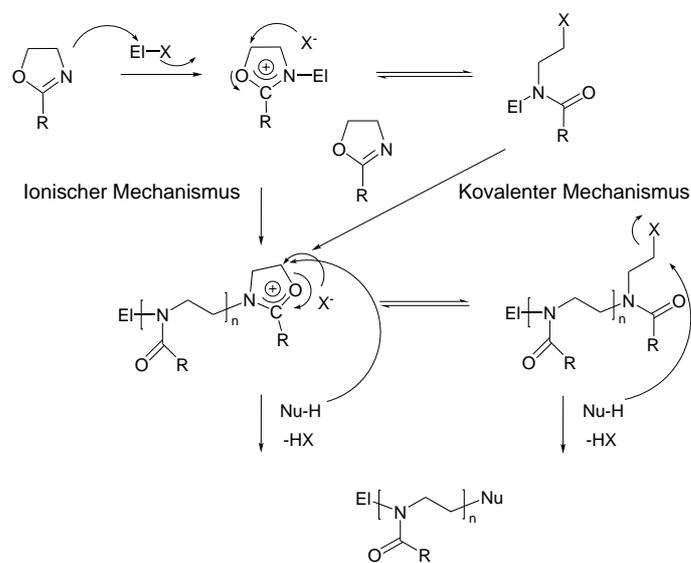


Abbildung 4.2: Mechanismus der elektrophilen *single-bond isomerisation polymerisation* (SIP) von 2-Oxazolinen. Ob ein ionischer oder kovalenter Mechanismus vorliegt entscheidet die Natur von Monomer bzw. Gegenion.^{[78],[79]}

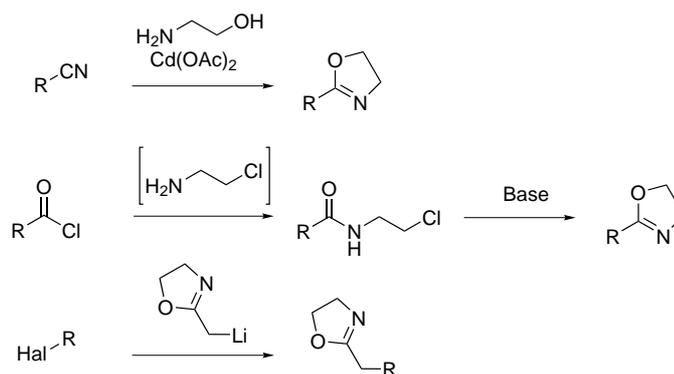


Abbildung 4.3: Auswahl von möglichen Synthesen zur Darstellung in der Seitenkette funktionalisierter 2-Oxazoline.

abhängig. Die Polymerisation von 2-Oxazolinen mit elektronenziehenden Seitenketten, wie z.B. 2-Perfluoralkyl-oxazolin, läuft über einen rein ionischen Mechanismus ab, wohingegen Oxazoline mit elektronenschiebenden Substituenten, wie z.B. 2-Nonyl-2-oxazolin, bevorzugt über einen kovalenten Mechanismus reagieren. Durch die Wahl eines geeigneten *innocent gegenions* (Iodid, Trifluorsulfat, Tosylat), das sich durch seine geringe bis gar nicht vorhandene Nucleophilie auszeichnet, kann eine Verschiebung von einem kovalenten zu einem ionischen Mechanismus hin erreicht werden.^{[78],[79]}

2-Alkyl-2-Oxazoline sind auf vielfältige Weise zugänglich. Zum einen gibt es hier die von *Witte* und *Seeliger* bei den *Chemischen Werken Hüls AG* gefundene Synthese aus der entsprechenden Nitrilverbindung durch Umsetzung mit Aminoethanol in Gegenwart eines lewissauren Metallsalzes (ZnCl_2 , $\text{Cd}(\text{OAc})_2$). Diese Methode ist besonders zur Darstellung unfunktionalisierter 2-Alkyl-2-Oxazoline geeignet, da funktionelle Gruppen oft durch Komplexbildung stören.^{[80],[81]} Zum anderen gibt es die Route ausgehend von der Carbonsäure bzw. deren Säurehalogeniden, die nach Umsetzung mit 2-Chlorethylamin – oder geeigneten Derivaten und deren entsprechender Umwandlung – mit Base, z.B. durch Destillation in Gegenwart von trockener, feingemahlener Soda, zum gewünschten 2-Oxazolin führt. Ausserdem erlaubt die *Wurtz-Kupplung* eines Alkylhalogenides mit dem durch Deprotonierung mit *n*-BuLi/TMEDA oder LDA erzeugten 2-Methyloxazolin-Anions die Bildung von 2-Oxazolinen.

Über die im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Routen sind vielfältige 2-Oxazoline zugänglich geworden (vgl. Abb. 4.4). Dazu zählen zum einen präfunktionalisierte Monomere, die dann polymeranalog umgesetzt werden, wie z.B. 2-(4-Iodphenylethyl)-2-oxazolin^[82], sowie 2-(5-Carboxymethylpentyl)-2-oxazolin^[43] und 2-(5-

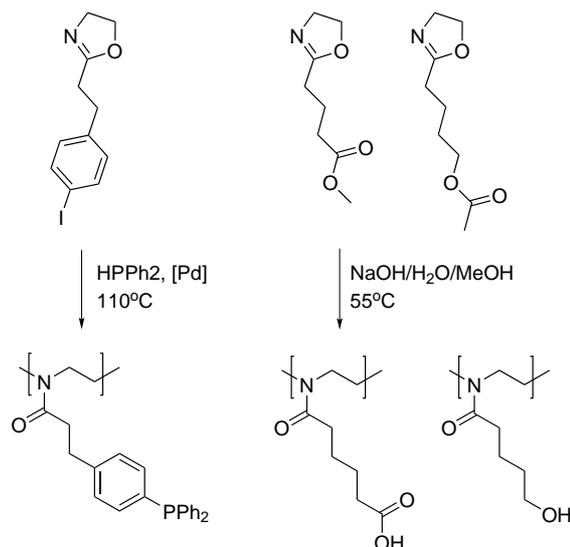


Abbildung 4.4: Verschiedene Funktionale Oxazoline und die Nutzung der Funktionen für polymeranaloge Umsetzung.

Acetoxypentyl)-2-oxazolin^[83], oder schon mit Ligand bzw. Metallzentrum funktionalisierte Monomere, wie z.B. bipyridinfunktionalisierte^[84] oder palladiumcarbenfunktionalisierte^[85] 2-Oxazoline.

Für die im Anschluss erläuterten Untersuchungen wurde zunächst 2-(4-Iodphenylethyl)-2-oxazolin zur Anbindung von Triphenylphosphanliganden für die Untersuchung von *Palladium*-katalysierten *C-C*-Kupplungsreaktionen, wie den *Suzuki-Miyaura*-, *Stille*- und *Sonogashira*-Kupplungen eingesetzt. In weiteren Experimenten zur Olefin-Metathese mit *Ruthenium*-Carben-Katalysatoren vom *Grubbs*-Typ sollten dann die von *Zarka* beschriebenen Monomere zum Einsatz kommen.

4.2 Synthese des Polyesterträgers

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Verwendung von multifunktionellen Initiatoren für die Polymerisation von 2-substituierten Oxazolinen zum Aufbau von komplexen Polymerarchitekturen erwähnt. Diese Initiatoren sind leicht herzustellen. In der Literatur ist kürzlich die Verwendung von modifizierten hochverzweigten Polymeren als Makroinitiator beschrieben worden.^{[44],[86]} *Weberskirch* hat beispielsweise einen chlormethylbenzylmodifizierten, aus 4,4'-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure hergestellten, hochverzweigten Polyester^[87] für die Synthese von Sternpolymeren eingesetzt, die dann eingehend untersucht wurden. Dabei zeigte sich durch dynamische Lichtstreuung, dass die Sternpolymere in Methanol oder Chloroform als gelöste

Individuen vorliegen. Die Moleküle zeigten eine Grösse von ca. 35nm.^{[44], [86]}

Das auf den Arbeiten von *Weberskirch* basierende, bei vorangehenden Experimenten zur *Heck*-Reaktion bereits untersuchte Polymersystem dürfte seinem Wesen nach auch zur Durchführung anderer Reaktionen als nur der *Heck*-Reaktion geeignet sein.^[88] Zu diesen Reaktionen zählen *Suzuki-Miyaura*-, *Stille*- und *Sonogashira*-Kupplung. In weitergehenden Untersuchungen wird hier zunächst auf die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung eingegangen. Bei dieser wird, wie auch bei anderen *Pd*-katalysierten *C-C*-Kupplungen, zur Regeneration der aktiven Spezies am Ende des Katalysezyklus eine Base eingesetzt; im Falle der *Heck*-Reaktion zur Abstraktion des Protons vom Metallzentrum, das sich dort nach der β -Hydrid-Eliminierung unter Freisetzung des Produktes befindet. Die häufig verwendeten anorganischen Basen, wie *NaOH*, *KOH*, *K₂CO₃*, *Cs₂CO₃*, können in wässrigen Medien zur verstärkten Hydrolyse des Polymergerüsts beitragen, da es sich um einen Phenylester handelt. Fréchet hat diese Eigenschaft zur Untersuchung der hochverzweigten Ester (Verzweigungsgrad) herangezogen und das Polymer, nach Methylierung der terminalen phenolischen Hydroxygruppen mit Methyljodid, in siedenden Wasser/THF-Mischungen mit Base hydrolysiert und zur Ermittlung des Verzweigungsgrades die Zusammensetzung des Hydrolysates gaschromatographisch analysiert.^[87] Daher erschien es nötig, die Stabilität der Sternpfropfblockcopolymeren im Folgenden genauer zu betrachten, da ja auch von der hydrophilen Umgebung ein merklicher Einfluss im Sinne einer Isolierung des Kernes zu erwarten ist.

Die Synthese des Katalysatorträgers erfolgte wie früher^[88] beschrieben und wird hier der Vollständigkeit halber kurz erläutert (vgl. Abb. 4.5).

Zunächst wurde in einer zweistufigen *AB₂*-Schmelzpolykondensation aus 4,4'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-valerinsäure in Gegenwart von Di-*n*-butylzinndiacetat ein hochverzweigter Polyester **E** hergestellt. **E** konnte in nahezu quantitativen Ausbeuten mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 8 000g/mol sowie Polydispersitätsindizes von 2.7 erhalten werden.

Das »Polyphenol« **E** wurde nun mit 3-Chloromethylbenzoesäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin zum hochverzweigten Makroinitiator **ECI** umgesetzt. Dieser zeigte eine mittlere Molmasse von 8 000g/mol mit einem Polydispersitätsindex von 4.0. Die Molmassenverteilung ist für ein Polykondensat überraschend eng und kann angesichts der nahezu quantitativen Ausbeuten nicht auf Fraktionierungseffekte zurückgeführt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich deutlich sichtbar bei 4.6ppm das Signal der Chlormethylgruppen.

Dieses Polymer wurde in der Folge als Stammverbindungen für die Pfropfung

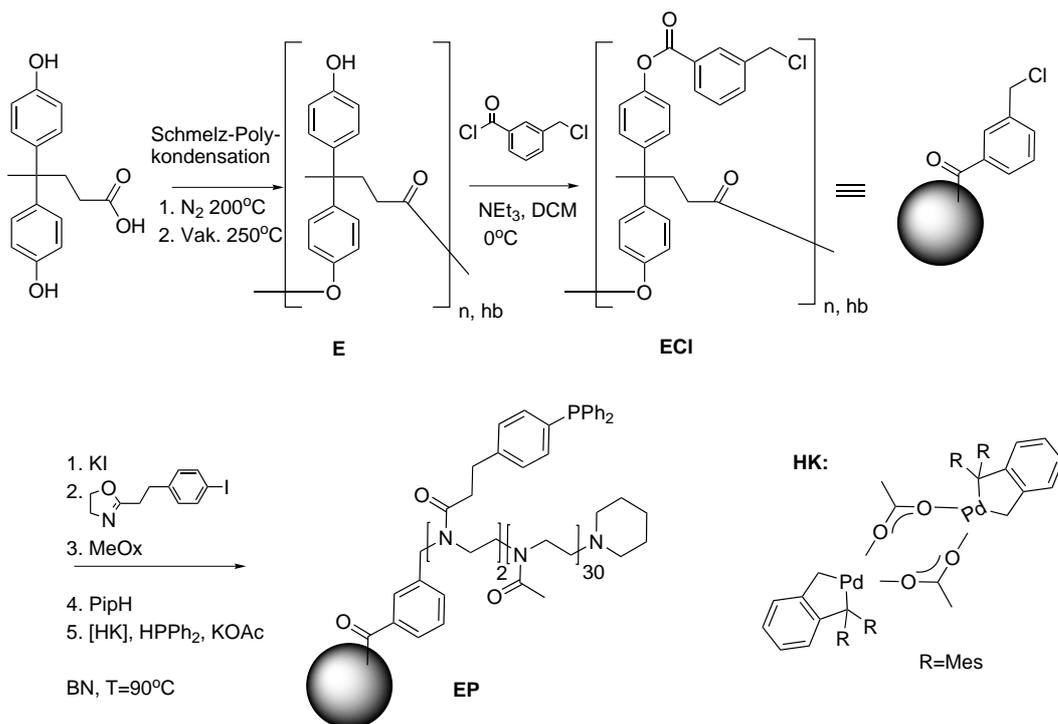


Abbildung 4.5: Schema der Synthese von **EP** über die Zwischenstufen **E** und **ECI**.

eingesetzt. Wie bereits früher herausgearbeitet^[88] ist es nicht notwendig, das fertige, präfunktionalisierte Pfropfcopolymer zu isolieren, um anschliessend die Triphenylphosphanfunktionalisierung durchzuführen. Eine direkte »Eintopfsynthese« mit *in situ*-Funktionalisierung ist problemlos möglich.^[88]

Die Pfropfblockcopolymerisation wurde mit Kaliumiodid oder Tetra-*n*-butylammoniumiodid als Cointiator in Benzonitril durchgeführt. Zur Ausbildung des ersten, hydrophoben Blocks wurden zunächst 2eq. 2-(4-Iodphenylethyl)-2-oxazolin zugegeben auf die später 30eq. 2-Methyl-2-oxazolin zur Ausbildung des zweiten, hydrophilen Blocks folgten. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe von Piperidin als Terminationsreagenz abgebrochen. Das einpolymerisierte 2-(4-Iodphenylethyl)-2-oxazolin wurde dann in Gegenwart von Hermanns Katalysator **HK**, Kaliumacetat und Diphenylphosphan bei $90^\circ C$ zum Triphenylphosphanliganden umgesetzt. Die erhaltenen Polymere wurden nach dem Entfernen des Lösemittels durch wiederholte Fällung aus abs. Dichlormethan in abs. Diethylether gereinigt. Die Gesamtausbeuten lagen bei 60–80%. Die durch Gelpermatationschromatographie in Dimethylacetamid (DMAc) mit Lithiumbromidzusatz bestimmten Molmassen betragen ca. 5 000g/mol. Dies ist gerade das doppelte der Molmasse für einen der Pfropfarme (2 300g/mol). Dieses Ergebnis steht wegen des Funktionsprinzipes der Gelpermatationschromatogra-

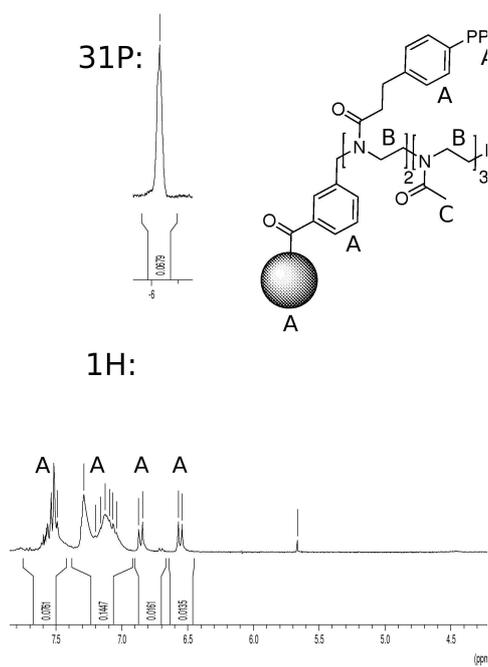
Tabelle 4.1: Analytische Daten der Pfcopopolymere auf Phenylesterbasis und der zugehörigen Stammverbindungen.

Eintrag	Name	M _n ^a g/mol	PDI ^a	³¹ P-NMR ^b ppm	Beladung	
					P ber. mmol/g	P NMR mmol/g
1	E	8 000	2.7	–	–	–
2	ECl	8 000	4.0	–	–	–
3	EP1	5 000 ^c	1.32 ^c	-5.8	0.49	0.32
4	EP2	5 700 ^c	1.17 ^c	-6.0	0.49	0.42
5	EP3	5 100 ^c	1.08 ^c	-6.1	0.49	0.20

^aCHCl₃^bd⁶-DMSO^cDMAc(LiBr)

phie, die die vermessenen Polymere mit einem linearen Standard vergleicht, nicht im Widerspruch mit dem Befund aus der Untersuchung der Polymere durch Transmissionselektronenmikroskopie, die Hinweise auf eine Teilchengröße von ca. 35nm gegeben hat (vgl. Abb.4.8) , was bei dieser Polymerarchitektur auf eine Molmasse um 70 000g/mol schliessen lässt. Die Aussage der Gelperationschromatographie ist schlicht die, dass sich das untersuchte Polymer wie ein Polymethylmethacrylat der Molmasse 5 000g/mol verhält.

Die Beladung mit Triphenylphosphanfunktionen wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch in d⁶-Dimethylsulfoxid mit Phosphorsäure (85%(w)) als internem Standard bestimmt, indem die Integrale des Triphenylphosphansignales und das Signal der zugesetzten Phosphorsäure verglichen wurden. Wie in Tab. 4.1 zu erkennen ist, stimmen die berechneten bzw. eingestellte Phosphorgehalte im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit den aus der NMR-Bestimmung erhaltenen Werten überein. Die Signale im ³¹P-NMR-Spektrum liegen im für Triphenylphosphanverbindungen typischen Bereich bei -6ppm. Die geringe Schwankung ist normal. Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen zeigen die für Poly-(2-methyl-2-oxazolin)e typischen Signale bei 3.5 und 2.0 ppm (vgl. Abb. 4.6) und bei ca. 6.9 bzw. 6.6ppm Signale, die den Arylprotonen der zum Polymer verbrückenden Phenylgruppe im Triphenylphosphanliganden zuzuordnen sind, weitere Signale stammen von den beiden nicht zum Polymer verbrückenden Phenylresten aus dem Triphenylphosphan, Benzonitril-Resten und vom nur sehr schwach zu erkennenden Poly(phenylester)kern. Analytische Daten vgl. Tabelle 4.1.

Abbildung 4.6: ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum von EP2.

4.3 Katalyse mit dem Polyesterträger EP

Diese Polymere wurden nunmehr als Makroliganden zur Durchführung der *Pd*-katalysierten *Suzuki-Miyaura*-Reaktion in Gegenwart von Base und für die *Rh*-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen im Zweiphasensystem Wasser-Polymer/-1-Octen herangezogen.

4.3.1 Suzuki-Reaktion mit Bromarenen

Der zuvor beschriebene Katalysatorträger wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 0.5eq. (bezogen auf die Triphenylphosphanfunktionen) Allylpalladiumchlorid-dimer umgesetzt. Das erhaltene orange-braune Pulver zeigt im ^{31}P -NMR ein charakteristisches Signal bei 23ppm, das dem Allylpalladiummono(triphenylphosphan)chlorid zuzuordnen ist (vgl. Abb. 4.7). Die ^1H und ^{13}C -Spektren entsprechen der Vorstufe. Der Palladiumgehalt wurde per Graphitrohr-AAS zu 20.7mg/g bestimmt, was zwar merklich unter dem beabsichtigten Gehalt von 34mg/g liegt, aber als Unterschätzung des wahren Gehaltes durch den Einfluss der organischen Matrix zu erklären ist.³

Wässrige Lösungen des unbeladenen Polymers **EP2** und des beladenen Polymers **EPd**, wie sie bei den Katalyseexperimenten zum Einsatz kamen, wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht (vgl. Abb. 4.8). Der Kontrast bei der nichtbeladenen Probe war relativ gering, reichte aber aus, um die einzelne Partikel mit einer Grösse um 35nm abzuschätzen. Die mit Palladium beladene Probe zeigte einen deutlich besseren Kontrast und ganz klar Partikel von ca. 35nm Grösse. Die erkennbare Zusammenballung ist eine Folge des Eintrocknens bei der Probenvorbereitung. Die Ergebnisse im Bezug auf die Partikelgrösse stimmen gut mit den von *Weberskirch* in der dynamischen Lichtstreuung für analoge, unfunktionalisierte Sternpolymere gefundenen Partikelgrössen zwischen 20nm und 40nm überein.^[86]

Nach ersten Versuchen mit den für *Suzuki-Miyaura*-Kupplungen typischen Metallmengen von 5Mol-% wurden die Metallmengen auf 0.25Mol-% verringert, um die Konzentration der Komponenten für die Analytik zu erhöhen. Den Umsätzen war dies, wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, nicht abträglich.

Als Reaktionstemperatur wurde in allen Fällen 50°C gewählt. Diese Bedingungen sind mild genug, um eine *Palladium*-Abscheidung^[89] zu vermeiden, und das System

³Dies ist auf die Bildung flüchtiger Anteile während der Veraschung der Probe im Graphitrohr bzw. die Bildung von nicht flüchtigen Carbidspezies an den Wänden des Graphitrohres zurückzuführen.

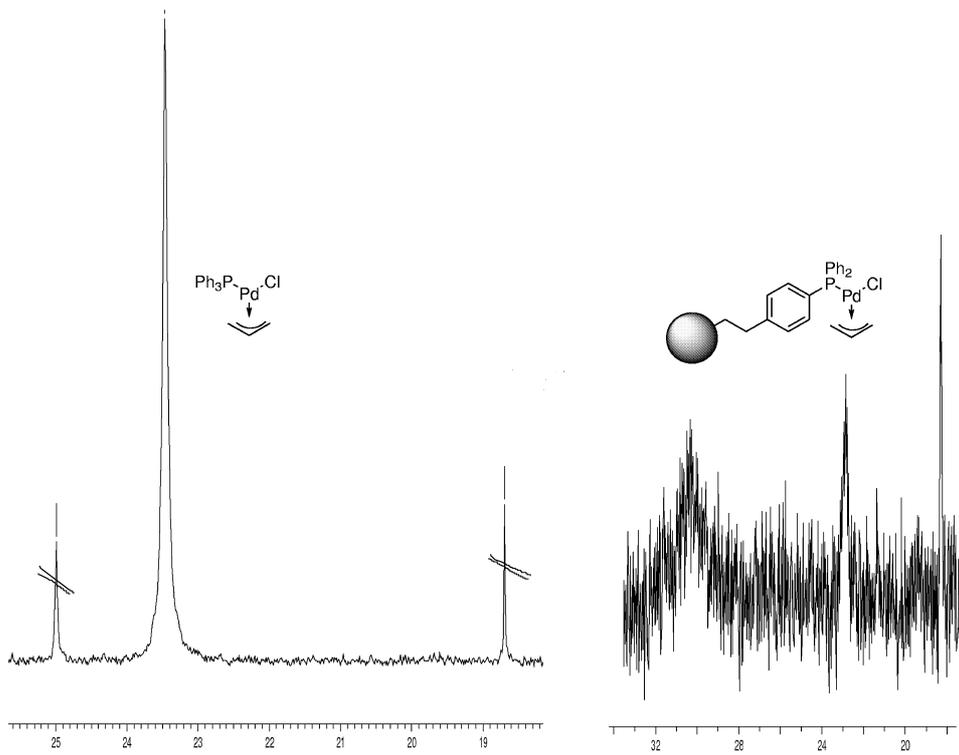


Abbildung 4.7: ^{31}P -NMR-Signale von Modellverbindung und polymergebundenem Komplex.

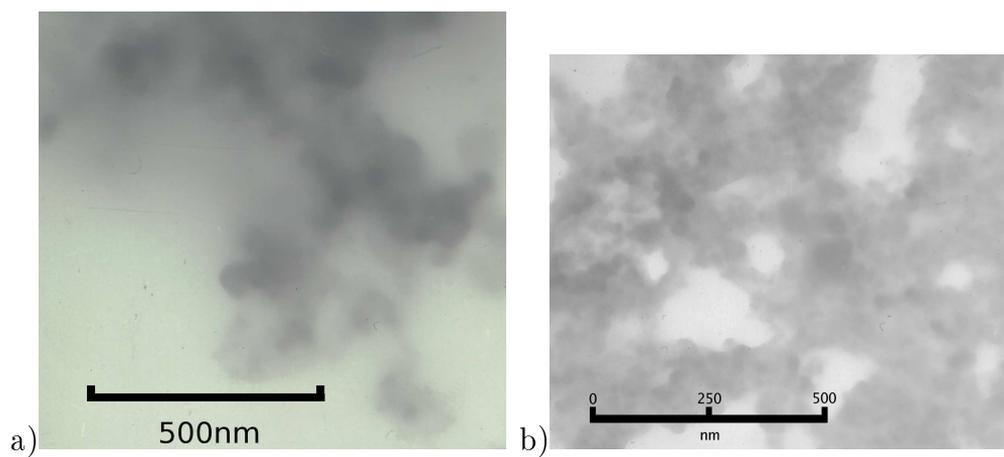
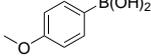
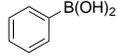
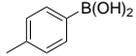


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen des a) unbelasten **EP** und des b) belasten **EPd** Sternpfropfblockcopolymeren.

Tabelle 4.2: *Suzuki-Miyaura*-Kupplung bei 50°C in Wasser mit Makroligand **EP3**. 180eq. Tetra-*n*-butylammoniumhalogenid, 1600eq. *KOH*.

Eintrag	Arylhalogenid	Boronsäure	Pd Mol-%	Umsatz %	Reaktionszeit h	TOF h ⁻¹
1			0.25	81.5	20	49
2			0.25	75.3	20	51
3			0.25	72.0	20	126

ist aktiv genug für die Umsetzung von Iod- und Bromaromaten. Die Daten in Tabelle 4.2 zeigen, dass für die im System *Pd/PPh*₃ mässig aktiven Bromaromaten nach ca. 20h Reaktionszeit Umsätze grösser 70% problemlos zu erreichen sind. Abbildung 4.9 zeigt, dass ein Umsatzniveau von wenigstens 60% bereits in allen Fällen nach 7 Stunden erreicht ist; die Phenylboronsäure fällt hier heraus. Dann lässt die Aktivität des Systems wegen der fortschreitenden Substratverarmung nach. Dazu kommt auch ein Verlust an aktivem Katalysator durch Oxidation des Phosphanliganden durch bei der Probenahme eingeschleppten Sauerstoff. Mit der elektronenreichen 4-Methoxy-Phenylboronsäure ist erwartungsgemäss (vgl. Tab. 4.2 Eintrag 3) der grösste Umsatz zu erzielen. Die *TOF*-Werte (*turn over frequency*), die aus der Steigung der Zeit-Umsatzkurven zu Beginn der Reaktion ermittelt wurden, sind bis auf Eintrag 3 konsistent. Hier liegen wohl Fehler in der Probenahme vor, die zu Beginn zu grosse Umsätze suggerierten und damit eine zu grosse, initiale Reaktionsgeschwindigkeit erzeugten. Die Qualität der angepassten Kurven ist sehr gut. Die Regressionkoeffizienten sind durchgehend grösser als 0.995.

Zur Untersuchung des Einflusses der hohen Basenkonzentration auf das Polymer wurde der organische Anteil mit Dichlormethan extrahiert, die Wasserphase neutralisiert, eingengt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Diese Lösung wurde zur Trockene eingengt und der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch und gelpermeationschromatographisch untersucht. Es zeigten sich im ¹H-NMR keine auffälligen Veränderung am Polymeren. Die Untersuchung des Rückstandes durch die Gelpermeationschromatographie in DMAc/LiBr zeigte eine merkliche Abnahme der Molmasse von 5100g/mol auf 2040g/mol (PDI 1.03) bzw. 2300g/mol (PDI 1.01). Diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten überein, die sich aus dem Ansatz für einen einzelnen Pfropfarm ergeben.

Da das Polymere **EP3** während der Reaktion hydrolysierte war eine Wiederverwendung nicht möglich. Das System entspricht nach einem Durchlauf den von

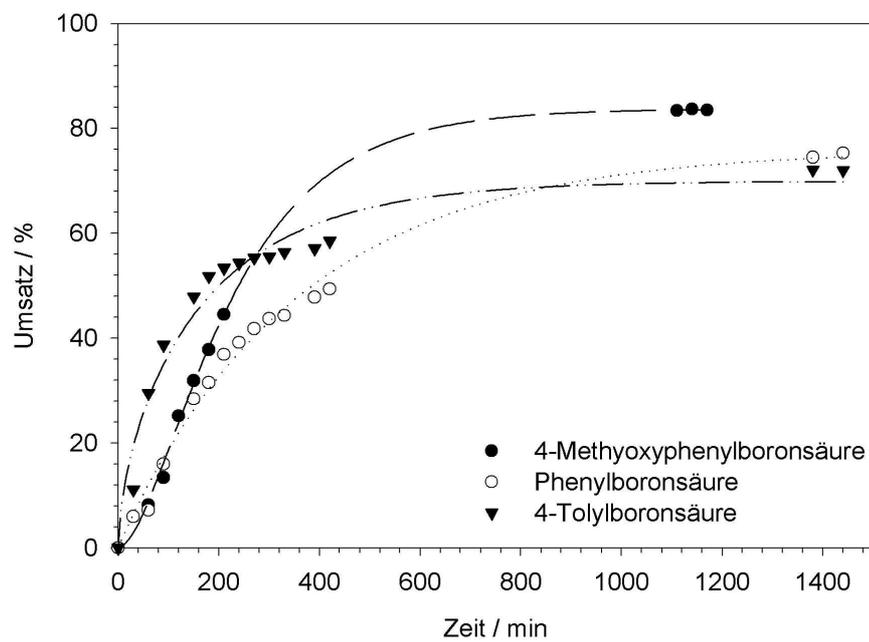


Abbildung 4.9: Umsatz von Brombenzol bei der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung mit verschiedenen Boronsäuren.

Schönfelder bereits für die *Heck*-Reaktion untersuchten funktionalisierten AB-Blockcopolymeren.^[73]

Eine Verwendung in *Stille*- und *Sonogashira*-Kupplung erschien angesichts der Hydrolyse des Katalysatorträgers für die Polymere **EP2** und **EP3** nicht mehr interessant. Es war vielmehr zu klären, wie ein amphiphiler Katalysatorträger so gestaltet werden kann, dass eine Hydrolyse unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr möglich ist. Naheliegender ist es hier vom hochverzweigten Ester abzurücken und andere Monomere und Polymerisationstechniken ins Auge zu fassen.

4.3.2 Hydroformylierung

Aus technologischer Sicht sehr interessant ist die Hydroformylierung langkettiger, endständiger Olefine, da die resultierenden Aldehyde wichtige Vorprodukte für die Tensidchemie sind.

Mit den dargestellten triphenylphosphanhaltigen Sternblockcopolymeren wurden in Kooperation mit *Wittmann* und *Bortenschlager* Versuche zur Hydroformylierung durchgeführt. Die Ergebnisse werden hier kurz referiert.^[90]

Zuvor soll allerdings die Hydroformylierung selbst kurz diskutiert werden. Formal handelt es sich um die Anlagerung eines Moleküls Kohlenmonoxid an ein Kohlenstoffatom einer C-C-Doppelbindung unter gleichzeitiger Absättigung des anderen Kohlenstoffatoms mit einem Wasserstoffatom unter bevorzugter Bildung des *anti*-Markovnikov-Produktes (vgl. Abb. 2.1). Diese Reaktion wurde 1938 von *Otto Roehlen* bei der *Ruhrchemie AG* während Arbeiten an Niederdruck-*Fischer-Tropsch*-Katalysatoren entdeckt und bereits in den Folgejahren gegen grosse Widrigkeiten in die Technik überführt.

Heute ist die Hydroformylierung oder Oxosynthese die bedeutendste in der Technik angewandte Homogenkatalyse. Die gegenwärtigen Kapazitäten betragen etwa 8.5Tg/a an Oxoprodukten. Diese haben eine ausgesprochen vielfältige Folgechemie, deren Produkte in allen Belangen des täglichen Lebens eine grosse Rolle spielen. Die Aldehyde sind wichtige Vorläuferverbindungen für die Polyamid- und Faserchemie und die aus ihnen gewonnenen Alkohole gehen z.B. in die Tensid-, Weichmacher-, und Waschmittelproduktion.

Zunächst wurden von *Roehlen* Cobaltoxid-Katalysatoren verwendet. Spätere Untersuchungen zum Mechanismus zeigten, dass die eigentlich katalytisch aktive Spezies ein lösliches Hydridocobalttricarbonyl $HCo(CO)_3$ ist, das sich unter den reduzierenden Bedingungen (Synthesegas) bei der Durchführung der Reaktion aus dem eingesetzten Cobaltoxid bildet. Weitergehende Untersuchungen haben heute

dazu geführt, dass Dicobaltoctacarbonyl als Katalysatorvorstufe zunächst durch Trialkylphosphan-Cobalt-Komplexe ersetzt wurde und später diese durch die entsprechenden Triphenylphosphan-Rhodiumspezies $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_2$ verdrängt wurde. Das Metallinventar in einer technischen Anlage wird bei der Verwendung von Rhodium durch die höheren Aktivitäten merklich kleiner, der Investitionsaufwand für das Metall bleibt wegen der Seltenheit des Rhodiums allerdings immer noch größer als im Fall des Cobalts. Dieser Kostennachteil wird zur Gänze durch die höhere Aktivität und Selektivität der Rhodium-Katalysatoren ausgeglichen, die eine Reaktionsführung im Niederdruckbereich (0.7-2.5MPa) bei Temperaturen um 100°C und mit einem verringerten Anfall von *iso*-Aldehyd als Nebenprodukt erlauben. Der Aufwand für die Gesamtanlage (Wandstärken der Rohrleitungen und Druckgefäße, Pumpaggregate) sinkt dadurch merklich im Vergleich zu den Hochdruckanlagen, die für die Cobaltsysteme nötig sind (vgl. Tab. 4.3).

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen Co- und Rh-Katalyse in der Hydroformylierung.

		Cobalt	Co/Phosphan	Rh/Phosphan
Druck [MPa]		20–30	5–10	0.7–2.5
Temperatur [°C]		140–180	180–200	90–125
Selektivität	C_4	0.82-0.85	>0.85	>0.90
	<i>n/iso</i>	80/20	bis 90/10	bis 95/5

Der katalytische Zyklus der Reaktion stellt sich für die Rhodium-Systeme wie folgt dar (vgl. Abb. 4.10). Vom Präkatalysator, einem Hydrido-Rhodium(I)-carbonyltristriphenylphosphan, dissoziiert ein Triphenylphosphanligand ab, es bildet sich eine quadratisch-planare *trans*-Hydrido-Rhodium(I)-carbonylbistriphenylphosphan-species, die ein Olefin unter Bildung eines trigonalbipyramidalen Alkenkomplexes *side-on* koordiniert. Infolge einer intermolekularen Wasserstoffübertragung bildet sich ein quadratischplanarer Rhodiumalkylkomplex, der ein weiteres Molekül Kohlenmonoxid unter Bildung einer quadratischpyramidalen Spezies anlagert. Einer der beiden Kohlenmonoxidliganden wird nun in die Rhodium-Alkylbindung eingeschoben. Es bildet sich eine quadratisch planare Rhodiumspezies, die den vorgeformten Aldehyd bereits enthält. Diese Spezies lagert nun in einer oxidativen Addition Wasserstoff an, die dabei gebildete oktaedrische Hydrido-Rhodium(III)-Spezies bildet nun unter reduktiver Eliminierung des Aldehydes das quadratisch-planare *trans*-Hydrido-Rhodium(I)-carbonylbistriphenylphosphan zurück, das dann weiteres Olefin anlagern kann und damit erneut in den Zyklus eintritt.

Der hier verwendete Makroligand **EP2** wurde zusammen mit 0.2eq Rhodium(I)-

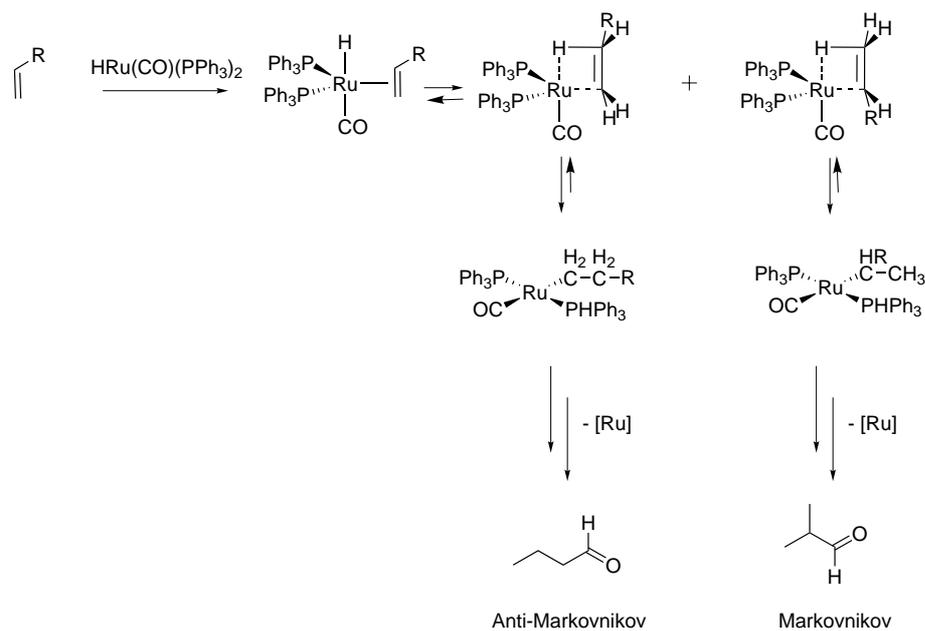


Abbildung 4.10: Schlüsselschritte für die Produktregioselektivität bei der Hydroformylierung. Der Reaktionspfad zum *anti*-Markovnikov-Produkt ist wegen geringerer sterischer Wechselwirkungen der bevorzugte Reaktionspfad. Das *anti*-Markovnikov-Produkt also das Hauptprodukt der Umsetzung.

biscarbonylacetylacetonat in einem Metallautoklaven mit Tefloneinsatz unter Gloveboxbedingungen eingewogen. Hierzu wurden noch 4000eq. 1-Octen und 50mL entgastes Wasser gegeben. Der Autoklav wurde verschlossen und mit Synthesegas ($H_2 : CO = 1 : 1$) und einem Vordruckregler unter Rühren bei einer Temperatur von $100^\circ C$ auf einen Druck von 5MPa gebracht. In Parallelansätzen wurde die Reaktionskinetik verfolgt.^[90]

Es zeigte sich eine relativ hohe Aktivität, die *TOF* betrug $1400h^{-1}$. Interessant im Vergleich zu anderen von *Wittmann* untersuchten Systemen^[90] ist die ausgeprägte Isomerisierung des Olefins. In der Folge sinkt für die Hydroformylierungsreaktion die beobachtete *n/iso*-Selektivität deutlich ab. Die Werte sinken auf 39:61 bis 41:59, was nicht verwunderlich ist, da ja zwei Reaktionen miteinander konkurrieren: die Hydroformylierung von 1-Octen und die Hydroformylierung der Isomerisierungsprodukte, die zwar langsamer abläuft, aber bei schneller oder vollständiger Isomerisierung des 1-Octens der einzige verbleibende Reaktionspfad ist. Für die technischen Anwendungen der Hydroformylierungsprodukte sind besonders die linearen Aldehyde von Interesse. Es wird also versucht, die Katalysatorsysteme gezielt so zu modifizieren, dass ein möglichst grosses *n/iso*-Verhältniss erreicht wird. Hier reicht die Fixierung des Triphenylphosphanliganden an ein Sternpfropfblockcopolymer aus, um die prinzipiell günstige Selektivität von 95/5 im System Rh/ PPh_3 deutlich unter die der Cobaltcarbonylsysteme (80/20) zu drücken. Solches ist gegebenenfalls für spezielle Anwendungen interessant, in denen α -verzweigte Aldehyde benötigt werden, nicht jedoch für die klassischen Grossprodukte der Technik, da hier die Nebenprodukte unerwünscht sind. Eine Veränderung des Polymeren wurde nicht festgestellt.

4.3.3 Untersuchungen zur Hydrolysebeständigkeit

Die Ergebnisse aus der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung legten es nahe, die Beständigkeit der Polymere in Gegenwart von Basen genauer zu untersuchen.

Dazu wurde ein nicht funktionalisiertes Sternpolymer als Modell hergestellt und mit verschiedenen Basen in hoher Konzentration in Wasser/THF-Mischungen bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Hydrolysate wurden isoliert, indem der Ansatz mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die Hydrolysate wurden anschliessend 1H -NMR-spektroskopisch und gelpermeationschromatographisch in Dimethylacetamid/LiBr charakterisiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Bemerkenswert ist, dass mit Ausnahme von Eintrag 2 (Fehlmesung) für Polymer **E1** nach der Umsetzung

Tabelle 4.4: Hydrolyse von Sternblockcopolymeren mit verschiedenen Basen bei Raumtemperatur.

Eintrag	Name	Base	Konzentration	Temperatur °C	Dauer h	M _n ^a g/mol	PDI
1	E1	–	–	–	–	4 622	1.20
2	H1	NaOH	1n	RT	20	3 289	1.19
3	H1T	NaOH ^b	1n	RT	20	4 598	1.18
4	H2	KOH	1n	RT	20	4 611	1.18
5	H3	Na ₂ CO ₃	1n	RT	20	4 510	1.17
6	H3T	Na ₂ CO ₃ ^b	1n	RT	20	4 530	1.17
7	H4	K ₂ CO ₃	1n	RT	20	4 318	1.17
8	H4T	K ₂ CO ₃ ^b	1n	RT	20	4 721	1.17
9	EP2	–	–	–	–	5 100	1.08
10	HEP1T	K ₂ CO ₃ ^b	4n	50	20	2 040	1.03
11	HEP2T	K ₂ CO ₃ ^b	4n	50	20	2 300	1.08

^aGPC (DMAc/LiBr), Werte wie gemessen^bmit TBABr als Phasentransferagens

keine nennenswerte Abweichung von der Molmasse des ursprünglichen Polymers **E1** festzustellen ist. Die Molmassen werden innerhalb der Fehlergrenzen der Methode bestätigt. Die Sternpfropfblockcopolymeren auf Basis des hochverzweigten Polyesters sind also bei Raumtemperatur auf einer Zeitskala von zumindest mehreren Tagen gegen Hydrolyse in 1n Base beständig.

Bei erhöhter Temperatur (Einträge 10 und 11) findet in 4n wässriger Base vollständige Hydrolyse statt. Die ermittelten Molmassen entsprechen sehr gut der berechneten Molmasse der Pfropfarme.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Katalysatorträger auf Polyesterbasis, also die Polymere **EP1**, **EP2** und **EP3**, für die Durchführung von C-C-Kupplungsreaktionen wie *Suzuki*, *Stille*- und *Sonogashira*-Kupplung nur bedingt tauglich sind. Eine Wiederverwendung dieser Träger ist ausgeschlossen, da sie sich unter den Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur, Base) zersetzen.

Gegen eine Verwendung dieses Trägers in basefreien Reaktionen bei Raumtemperatur, wie z.B. der Olefinmetathese spricht nichts. Es ist davon auszugehen, dass sie unter diesen Bedingungen über Wochen stabil sind. Seine Anwendbarkeit in basefreien Reaktionen ist prinzipiell zu erwarten, jedoch für Umsetzungen, die bei deutlich erhöhter Temperatur durchgeführt werden, im Einzelfall näher zu prüfen.

4.4 Synthese neuer Trägermaterialien

Die in den vorangegangenen Abschnitte geschilderten Untersuchungen haben zweifelsfrei gezeigt, dass die Katalysatorträger auf Basis eines hochverzweigten Polyesters für die Anwendung in den typischen *Pd*-katalysierten *C-C*-Kupplungsreaktionen nicht geeignet sind, da sie sich in Gegenwart der zur Regenerierung der katalytisch aktiven Spezies eingesetzten Basen langsam zersetzen. Es war daher notwendig, andere Verknüpfungsmodi zu wählen, die nicht, wie die Esterbindung, hydrolyselabil sind. Ein möglicher Weg, dieses Problem zu entschärfen ist der Übergang zu einer amidischen Verknüpfung. Dies wäre allerdings nur eine graduelle Verbesserung, da die Amidbindung auch hydrolysierbar ist, wenngleich dazu erheblich drastischere Bedingungen nötig sind. Es war vielmehr zweckmässig, direkt zu reinen Kohlenwasserstoffen für die Gerüststruktur des Katalysatorträgers überzugehen. Erste Überlegungen, eine Copolymerisation eines Inimers^[91] mit 4-Chlormethylstyrol durchzuführen und das erhaltene Polymer als Makroinitiator zur Pfropfung zu verwenden wurden zu Gunsten der Umsetzung von Chlormethylstyrol mit Cu/Amin-Systemen nach *Matyjaszewski* und *Gaynor* im Sinne einer *atom transfer radical polymerisation* fallen gelassen und nicht weiter verfolgt.

Eine weitere interessante Möglichkeit bestünde darin, das Sternkonzept auf Basis hochverzweigter Träger zu verlassen und als Alternative dazu lineare Gerüste für den Aufbau des amphiphilen Katalysatorträgers zu verwenden. Copolymere aus Styrol und 4-Chlormethylstyrol sind in diesem Zusammenhang interessant. Sie sollten sich in wässriger Lösung nicht wesentlich anders verhalten, als die Sternblockcopolymere. Das im Wasser unlösliche Styrolrückgrat wird sich zusammenknäueln, und die wasserlöslichen Pfropfarme werden in die Wasserphase hineinragen und so Löslichkeit vermitteln. Bei den Sternpolymeren wird dieses Verhalten durch die Struktur des Sterns begünstigt (vgl. Abb. 2.4.4).

In den folgenden Abschnitten soll nun auf die Synthese solcher Verbindungen und die dabei aufgetretenen und überwundenen Probleme eingegangen werden. Dazu ist aber zunächst ein kurzer Überblick der Techniken der kontrollierten radikalischen Polymerisation zu geben.

4.4.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation von Olefinen, allen voran Vinylmonomeren wie Styrol, Vinylacetat und den vielfältigen Acrylatmonomeren ist wegen ihrer grossen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und ihrer guten Verträglichkeit mit Lö-

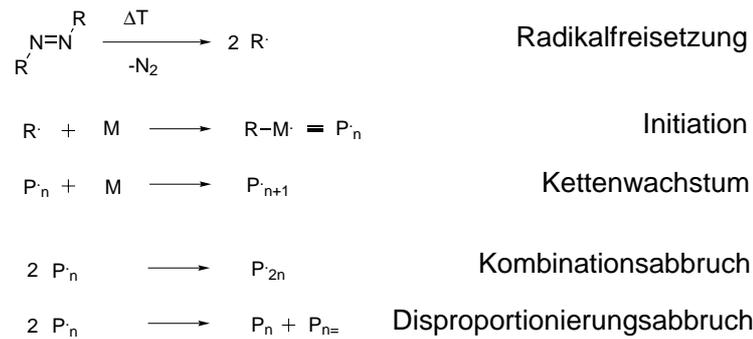


Abbildung 4.11: Summe der Einzelreaktionen bei der freien Radikalik.

semitteln und nicht zuletzt infolge ihrer Kompatibilität mit dem Medium Wasser, in der technischen Massenproduktion von Kunststoffen auch heute noch sehr bedeutsam. Sie verlor und verliert die Bedeutung allerdings zunehmend durch Neuentwicklungen, wie der *Ziegler-Natta*- und der *Metallocen*-Katalyse in der Ethen- und Propen-Polymerisation; dies vor allem, da eine kontrollierte Reaktionsführung zum Aufbau definierter Polymerstrukturen oder gar die Herstellung von Blockcopolymeren mit der klassischen, freien radikalischen Polymerisation nicht zu erreichen ist. Grund dafür ist das ausgesprochen komplexe Reaktionsgeschehen im Falle der freien radikalischen Polymerisation. Initiatorzerfall, Initiation, Monomeranlagerung an die wachsende Polymerkette, Übertragung, Radikalkombination und Radikaldisproportionierung finden alle mehr oder weniger gleichzeitig statt (vgl. Abb. 4.11). Daher enthalten Polymerisate aus der freien radikalischen Polymerisation immer auch Verzweigungsstellen, die durch den Einbau von Makromonomeren in die Polymerkette entstehen.

Eine kontrollierte, das heisst eine zu definierter mittlerer Molmasse und enger Molmassenverteilung führende Polymerisation wäre jedoch wünschenswert, so wie sie für ionische Polymerisationen bekannt ist. Ein Blick auf die ionischen Polymerisationsmechanismen zeigt, dass hier unter geeigneten Bedingungen lebende Polymerisation möglich ist. Sie zeichnen sich dann durch die Abwesenheit von Abbruchreaktionen aus. Die Molmasse des erhaltenen Polymeren ist durch die Wahl des Stoffmengenverhältnisses von Initiator zu Monomer möglich. Nach dem vollständigen Monomerverbrauch kann durch Zugabe eines weiteren Monomeren die Polymerisation fortgesetzt werden, es werden definierte Blockstrukturen erhalten.

Die Betrachtung des Mechanismus der radikalischen Polymerisation zeigt im Besonderen auf, dass die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich der Radikalkonzentration folgt (vgl. Abb. 4.11). Für die Wachstums- und Übertragungsreaktionen gelten Geschwindig-

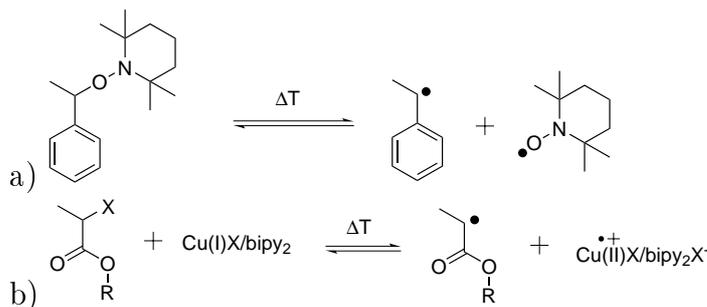


Abbildung 4.12: Beispiele für Systeme zur *controlled radical polymerisation* von Vinylmonomeren: a) *nitroxide mediated polymerisation* nach Hawker^[94] und *atom transfer radical polymerisation* nach Matyjaszewski^[92].

keitsgesetze erster Ordnung bezüglich der Radikalkonzentration. Gelingt es also, die Radikalkonzentration zurückzudrängen, so sinkt die Inzidenz von Abbruchreaktionen mit der zweiten Potenz der Abnahme der Radikalkonzentration, bei den anderen im Reaktionsgeschehen wesentlichen Reaktionen findet nur eine lineare Änderung statt. Dies wird erreicht, indem dem System stabile Radikale zugesetzt werden, die die wachsenden Radikalketten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen reversibel terminieren. Hier hat sich der Begriff der *schlafenden Spezies* eingebürgert. Die Auswahl der dafür zur Verfügung stehenden Verbindungen ist gross, da eine Vielzahl von ihnen für spezielle *Radikaltrapping*-Reaktionen hergestellt und untersucht wurden. Dieses Wissen fand nun bei den beginnenden Untersuchungen über Wege zur Kontrolle der radikalischen Polymerisation Anwendung.

Die ersten Systeme dieser Art waren die von George entdeckten und von Hawker weiterentwickelten Nitroxid-Systeme, die *reversible addition fragmentation transfer* Polymerisation der Rhodia S.A. und dann die Cu-, Ru- und Fe-Systeme von Matyjaszewski, Sawamoto und anderen.^{[92], [93]}

Unter ihnen sind alle bis auf das mit Thioestern arbeitende Rhodia-System formal mit den Systemen der ionischen Polymerisation vergleichbar. Sie verwenden Initiatoren – Nitroxid-Olefin-Addukte bei Hawkers System, α -Halogenalkyle bei den anderen – und »leben« vom Gleichgewicht zwischen freiem Radikal und *schlafender Spezies* (vgl. Abb. 4.12).

Diese Systeme haben allerdings den Nachteil, dass sie in allen Fällen zur Belastung der Polymere mit Rückständen führen. Das ist bei den Nitroxiden wegen ihrer nachgewiesenen Wirkung als Humankarzinogene und bei den Metall-Systemen mit Ausnahmen von Eisen wegen der Toxizität der Metallverbindungen problematisch und macht den Einsatz aus ökonomischer Sicht nur tragbar, wenn die Metalle im Produktionsprozess weitestgehend und kostengünstig zu entfernen sind. Die RAFT-

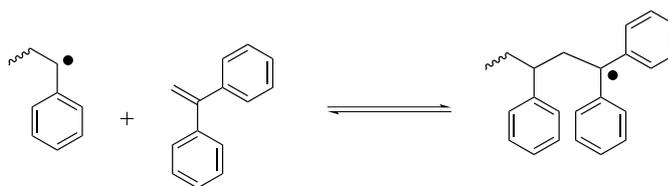


Abbildung 4.13: Vorstellung zur Kontrolle der radikalischen Vinylpolymerisation im DPE-System.

Systeme neigen wegen der hier eingesetzten Thioester leicht zur Vergilbung und können stark riechende Sulfide freisetzen.

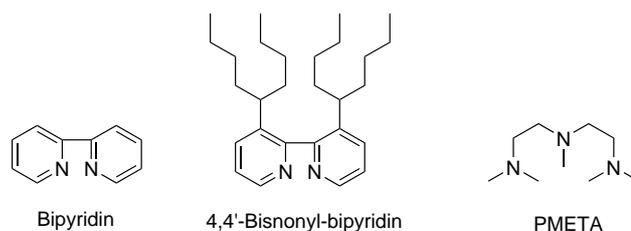
In den letzten Jahre ist daher die Suche nach Systemen betrieben worden, die diese Nachteile nicht zeigen. Eines davon ist das von *Wieland* untersuchte *DPE*-System.^[95] Es zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktionsführung mit Ausnahme des Zusatzes von 1,1'-Diphenylethen (DPE) identisch zur freien radikalischen Polymerisation gewählt werden kann und keine weiteren eventuell toxischen Komponenten, im besonderen Metalle, hinzukommen. Die wesentlichen Merkmale sind in Abb. 4.13 im Vergleich mit anderen kontrollierten radikalischen Polymerisationen gezeigt.

4.4.2 Synthese der Makroinitiatoren

Die beiden Typen von Makroinitiatoren, deren Synthese und Charakterisierung im folgenden aufgezeigt wird, sind das Ergebnis der Überlegungen, die angestellt wurden, nachdem sich gezeigt hatte, dass der ursprüngliche Katalysatorträger auf der Basis eines hochverzweigten Polyesters nicht ausreichend stabil gegen Hydrolyse ist. In den beiden Systemen wurde Wert darauf gelegt, dass die Gerüst- oder Kernstruktur keine funktionelle Gruppen und keine anderen Bindungen als C-C-Bindungen enthält. Das hat zur Auswahl von 4-Chlormethylstyrol und Styrol als Monomere geführt, da die aus ihnen herstellbaren Polymere zum einen die gerade erläuterten Anforderungen an die Gerüststruktur erfüllen und zum anderen direkt, ohne weitere Modifikation, im Gegensatz zum hochverzweigten Polyester, die notwendige Initiatorfunktion für die Pfropfung mit Oxazolinen enthalten. Im Hinblick auf eine eventuelle zukünftige Anwendung in der Technik ist dies ein nicht zu unterschätzender Vorteil.

4.4.2.1 *Cu*-ATRP mit 4-Chlormethylstyrol

Es ist möglich aus 4-Chlormethylstyrol durch *ATRP* hochverzweigte Polymere zu erhalten.^{[96], [97]} Dementsprechend sollte hiervon ausgehend die Herstellung und Unter-

Abbildung 4.14: In der *Cu-ATRP* eingesetzte Liganden.

suchung hochverzweigter Makroinitiatoren für die Oxazolin-Pfropfung stattfinden.

Die Durchführung der Reaktion erschien zunächst sehr einfach. 4-Chlormethylstyrol wurde in Substanz mit $Cu(I)Cl$ und Bipyridin auf $110^\circ C$ erhitzt. Die anfänglich grüne Farbe wich bald einer intensiv Roten. Das System zeigte sich allerdings auch von Anfang an heterogen. Der $Cu(II)$ -Bipyridin-Komplex ist ein Kation und damit im Monomer und in apolaren, organischen Lösemitteln nicht löslich. Die Kontrolle war also gering, da die Radikale zwar gebildet werden, die Rückreaktion mit dem ausgefallenen Cu^{II} -bipy-Komplex aber erschwert ist, was sich in den Ergebnissen in Tabelle 4.5 zeigt. Die Ergebnisse von *Matyjaszewski* und *Gaynor*^[96] konnten nicht reproduziert werden. Wie die Einträge 1–3 in Tabelle 4.5 zeigen, sind die erreichten Molmassen klein. Die Polymerisationsgrade lagen zwischen 20 und 37. Der Verzweigungsgrad war sehr klein.

Der Wechsel zu Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) (vgl. Abb. 4.14), einem Liganden, der mit Kupfer(I) ein aktiveres ATRP-System bildet, zeigte, nach einem Farbwechsel von zitronengelb zu hellgrün, in Minuten Gelbildung. Die Verwendung von 4,4'-Dinonylbipyridin, das einen löslichen Kupfer(II)-Komplex bildet, mit Kupfer(II) als Deaktivator brachte keine sichtbare Verbesserung. In den letzten Versuchen wurde das ursprüngliche Bipyridin-System wieder aufgegriffen und Kupfer(II) als Deaktivator zugegeben.

Die Kupfermengen wurden verdreifacht, die Ligandmenge auf den vierfachen Überschuss gesteigert (vgl. Tab. 4.5 Einträge 7 und 8). Die erreichten Molmassen konnten so merklich auf 20428g/mol (PDI 1.29) bzw. 31810g/mol (PDI 1.87) gesteigert werden. Die Bestimmung des Polymerisations- und Verzweigungsgrades war bei diesen Polymeren allerdings nicht mehr möglich, da die Vinylendgruppe in den 1H -NMR-Spektren nicht mehr zu erkennen waren. Es fand sich in den 1H -NMR-Spektren ein zusätzliches Signal bei 4.9ppm. Dies ist der *schlafenden Spezies*, also dem benzyllischen Proton eines Polystyrylbenzylchlorides zuzuordnen. Das ermittelte Signalverhältnis von

Tabelle 4.5: ATRP von Chlormethylstyrol

Eintrag	Ligand	Cu ^I /Lgd.	Cu ^I /M	Temperatur °C	Zeit h	LM	GPC ^a		
							M _n g/mol	PDI	P _n DB ^b %
1	bipy	1/3	1/100	110°C	20h	–	2408	1.51	–
2	bipy	1/3	1/100	110°C	20h	Mesitylen	2095	1.16	0%
3	bipy	1/3	1/100	110°C	21h	–	2197	1.27	10%
4	PMDETA	1/3	1/1000	90°C	1h	Mesitylen			Gelbildung
5	PMDETA	1/3	1/200	90°C	1h	Mesitylen			Gelbildung
6	dinonylbipy	1/4 ^c	1/200	100°C	20h	Mesitylen	–	–	–
7	bipy	1/4 ^c	1/33	110°	3h	Mesitylen	20428 ^d	1.29 ^d	– ^e
8	bipy	1/4 ^c	1/33	110°	3h	Mesitylen	31810 ^d	1.82 ^d	– ^e

^aCHCl₃, Werte wie gemessen.^bdegree of branching^c1eq. Cu^{II} als Deaktivator^dDMAc/LiBr^enicht bestimmbar

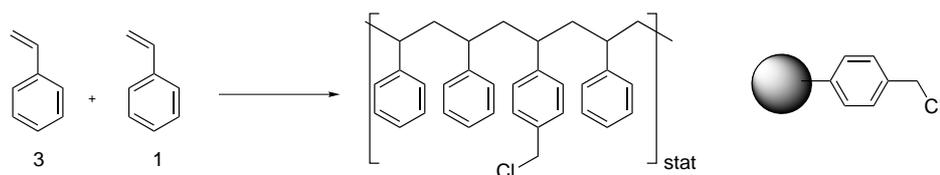


Abbildung 4.15: Linearer Makroinitiator.

$$\frac{I_{\text{P-CHCl-Ph}}}{I_{\text{Ph-CH}_2\text{Cl}}} = \frac{1}{15}$$

entsprach mit 1/40 (Tab. 4.5 Eintrag 7) bzw. 1/30 (Tab. 4.5 Eintrag 8), bei Berücksichtigung der Protonenzahlen, sehr gut dem Cu/Monomer-Verhältnis mit 1/33. Damit war davon auszugehen, dass die erhaltenen Polymere linear sind.

Es bleibt also abschliessend festzuhalten, dass der Versuch, hochverzweigte Makroinitiatoren aus 4-Chlormethylstyrol per *ATRP* zu erhalten, erfolglos eingestellt werden musste.

4.4.2.2 CRP von Styrol mit 4-Chlormethylstyrol

Mit dem gewählten *ATRP*-System wurden vorwiegend lineare Polymere erzeugt, daher wurde angesichts neuer Entwicklungen im Gebiet der radikalischen Polymerisation der Versuch unternommen, lineare Makroinitiatoren durch Copolymerisation von 4-Chlormethylstyrol (CMS) und Styrol herzustellen. Dies wäre im Falle der freien radikalischen Polymerisation wegen der grossen Übertragungsneigung von 4-Chlormethylstyrol problematisch und würde zu Verzweigungen und geringen Molmassen führen. Wie bereits ausgeführt, lässt sich dieses Problem bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation stark zurückdrängen.

Zur Überprüfung der Funktion der Kontrollmechanismen wurde zunächst die »thermische« Polymerisation von 4-Chlormethylstyrol, also ohne Initiatorzusatz, untersucht (vgl. Tab. 4.6 Eintrag 1). Dabei werden nur geringe Umsätze (5h, 24%) bei grossen Molmassen ($M_n=102\,000\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.81$) erreicht, wie es für eine radikalische Polymerisation mit geringer Radikalkonzentration auch zu erwarten ist.

4.4.2.2.1 NMP von Styrol und 4-Chlormethylstyrol

In den ersten Versuchen, den Zugang zu linearen Makroinitiatoren zu erreichen, wurden Styrol/4-Chlormethylstyrolcopolymere durch die *nitroxide mediated polymerisation* (NMP) nach *Hawker* hergestellt (vgl. Tab. 4.6 Einträge 2–4).^[94]

Eintrag 2 zeigt die Ergebnisse der Homopolymerisation von 4-Chloromethyl-

Tabelle 4.6: Polymerisation und Copolymerisation von Chlormethylstyrol und Styrol mit TEMPO/Styrol-Addukten als Initiatoren bei 130°C bzw. dem DPE-System bei 80°C.

Nr.	Methode	n(Styrol)/n(CMS)		[M]/[Ini.]	Zeit h	Umsatz %	M _n ^a g/mol	PDI
		eingew.	NMR gem.					
1	frei	0/1	0/1	1/0	5	24	102 000	1.81
2	NMP	0/1	0/1	100	4	70	8 200	1.91
3	NMP	4/1	4/1	100	5.5	74	9 560	1.23
4	NMP	3/1	3/1	100	70.5	82	24 000	2.91
5	DPE	0/1	0/1	340	48	36	7 500	1.93
6	DPE	1/3	1/3	340	48	33	23 700	1.67
7	DPE	1/1	1/1	340	48	34	18 600	1.75
8	DPE	3/1	3/1	340	48	35	18 500	1.60
9	DPE	1/0	1/0	340	48	32	18 300	1.68

^aCHCl₃

styrol. Bei einem n(Monomer)/n(Initiator)-Verhältnis von 100 wurde nach vier Stunden ein Umsatz von 70% erreicht. Das erhaltene Polymer hatte eine mittlere Molmasse von 8 200g/mol bei einem Polydispersitätsindex von 1.91. Das ist die Hälfte der theoretisch aus dem n(Monomer)/n(Initiator)-Verhältnis zu erwartenden Molmasse von 16 000g/mol.

Bei der Copolymerisation mit Styrol im Stoffmengenverhältnis Styrol/4-Chlormethylstyrol= 4/1 bei identischem n(Monomer)/n(Initiator)-Verhältnis wurde nach 5.5h Reaktionszeit ein Umsatz von 74% erreicht (Eintrag 3). Das Polymer hatte eine mittlere Molmasse von 9 560g/mol bei einem Polydispersitätsindex von 1.23. Die Molmassenverteilung war also enger, das heisst die Kontrolle der Reaktion wurde deutlich besser, was auf eine Zurückdrängung der Übertragungsreaktionen von 4-Chlormethylstyrol durch die Verdünnung mit Styrol zurückzuführen ist. Die Molmasse war allerdings nach wie vor deutlich zu niedrig.

Dies geht auf zwei Effekte im System zurück. Zum einen findet nach wie vor Übertragung statt, zum anderen werden bei der hohen Temperatur von 130°C aus dem Styrol durch bekannte thermische Prozesse in geringem Umfang Radikalspezies gebildet, die dann in das Reaktionsgeschehen eingreifen und aus dem Gleichgewicht zwischen TEMPO-Polymer-Addukt und freiem TEMPO und freier Polymerkette TEMPO entfernen und so im Gesamtsystem zu einer zu niedrigen mittleren Molmasse führen. Dieser sogenannte *persistent radical effect* kann durch den Zusatz eines weiteren *persistent radical*, wie z.B. TEMPO ausgeschaltet werden, das dann eine Reserve an reversiblen Terminierungsreagenz darstellt. Die Kontrolle über die

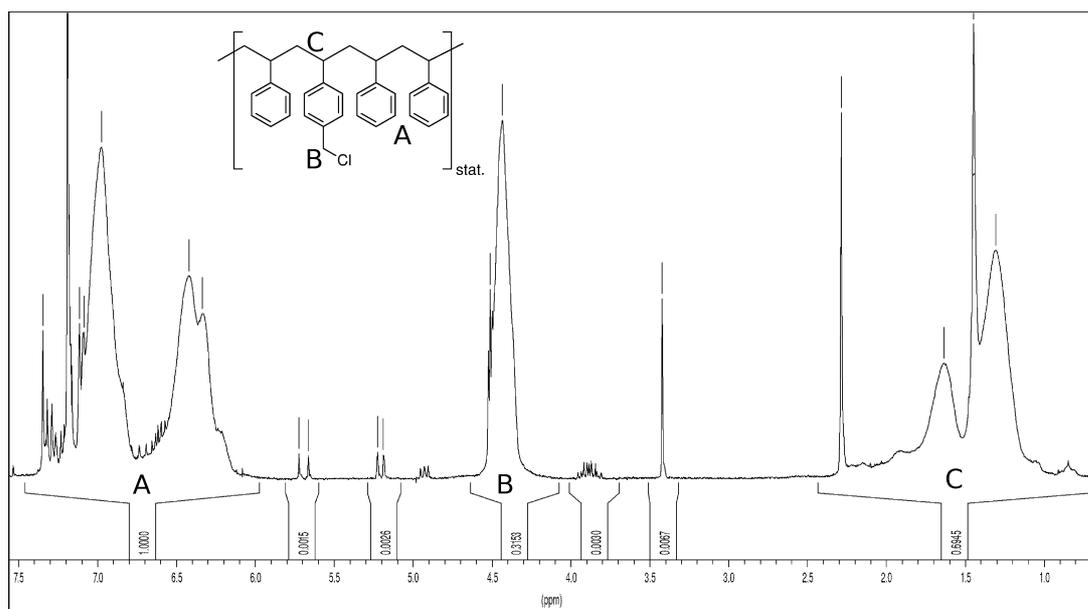


Abbildung 4.16: ^1H -NMR-Spektrum von K1 zur Bestimmung des Chlormethylfunktionsgehaltes im Polymer.

mittlere Molmasse wird wiederhergestellt. Natürlich verlangsamt sich die Polymerisationsreaktion merklich, da sich das Gleichgewicht zwischen *wachsender* und *schlafender Spezies* durch das Überangebot an stabilem TEMPO-Radikal weiter hin zur *schlafenden Spezies* verschiebt.

Nach 70.5h Reaktionszeit wurden 82% Umsatz erreicht (Tab. 4.6 Eintrag 4). Die Molmasse beträgt 24000g/mol bei einem Polydispersitätsindex von 2.91. Die Gegenwart des *persistent radicals* führt zu einem Verlust an Präzision bei der Molmassenverteilung. Dies ist allerdings für die geplante Anwendung nicht von Bedeutung, da dort die Molmasse des Makroinitiators vorrangig ist. Die Polymerzusammensetzung liess sich in allen Fällen aus ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen durch den Vergleich der Integrale der Signale der Aryl-Seitenketten (um 7ppm), der Signale der Chlormethylgruppen (4.6ppm) und den Signalen des Polymerrückgrates (um 2ppm) gut überprüfen und bestätigen (vgl. Abb. 4.16). Sie stimmt mit den gewählten Polymerzusammensetzungen gut überein (vgl. Tab. 4.7).

Es zeigte sich leider später bei der Pfropfung eine sehr ausgeprägte Neigung zur Gelbildung, die eine weitere Verwendung dieser Polymere unmöglich machte. Die Untersuchungen von *Wieland* eröffneten jedoch eine alternative Vorgehensweise bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation.^{[95],[98]} Im folgenden Abschnitt wird ihr Einsatz zur Herstellung der gewünschten linearen Makroinitiatoren kurz erläutert.

Tabelle 4.7: Chlorgehalte für statistische Styrol/CMS-Copolymere. DPE-System bei 80°C.

Nr.	Methode	Styrol/CMS		Chlorgehalte / %		
		eingew.	NMR gem.	theor.	EA	mmol/g
5	DPE	0/1	0/1	25.29	22.27	6.55
6	DPE	1/3	1/3	20.22	19.12	4.91
7	DPE	1/1	1/1	14.48	14.3	3.27
8	DPE	3/1	3/1	7.8	9.28	1.63
9	DPE	1/0	1/0	0	–	–

4.4.2.2.2 Polymerisation von Styrol und 4-Chlormethylstyrol in Gegenwart von 1,1-Diphenylethen Das kürzlich von *Wieland* bearbeitete *DPE-Systems* für die kontrollierte radikalische Polymerisation eröffnet einen alternativen und unproblematischen Zugang zu statistischen Styrol/4-Chlormethylstyrolcopolymeren, Verbindungen, die sich hervorragend als Makroinitiatoren für die 2-Oxazolinpolymerisation einsetzen lassen sollten.

Dazu werden Styrol und 4-Chlormethylstyrol unter Zusatz von 1,1-Diphenylethen (DPE) unter den klassischen Bedingungen einer radikalische Lösungspolymerisation, also in Gegenwart eines Radikalinitiators, wie hier Azobisisobutyronitril (AIBN), unter Sauerstoffausschluss umgesetzt.

Die Ergebnisse daraus sind in Tab. 4.6 Einträge 5–9 wiedergegeben. Die reine Homopolymerisation zeigt im Hinblick auf Molmasse und PDI nahezu identische Ergebnisse mit dem NMP-Ansatz (vgl. Eintrag 2). Bei den statistischen Copolymeren verbessern sich die Ergebnisse merklich. Die Molmassen liegen, wie die Einträge 6–8 zeigen um 20 000g/mol, die Polydispersitäten um 1.7. Die Elementaranalyse der Verbindungen bestätigt den Verlauf der Chlorgehalte, sie fallen von 22.27% (Eintrag 5, CMS-Homopolymer) über 19.12% (Eintrag 6), 14.3% (Eintrag 7) und 9.28% (Eintrag 8) 0% für das Styrolhomopolymer (Eintrag 9) ab. Für den Einsatz in der Pfropfung können, wegen der guten Übereinstimmung von gewählter und erreichter Polymerzusammensetzung, direkt die sich aus der Polymerzusammensetzung ergebenden Chlormethylfunktionsgehalte eingesetzt werden.

4.4.3 Synthese der Pfropfblockcopolymeren

Die Pfropfblockcopolymeren wurden ebenso hergestellt wie die bisherigen Sternpfropfblockcopolymeren auf der Basis des modifizierten Polyester-Makroinitiators. Das Vorgehen sei hier kurz wiedergegeben (vgl. Abb. 4.17).

Zunächst wird der Makroinitiator, zusammen mit einem Coinitiator, wie Kali-

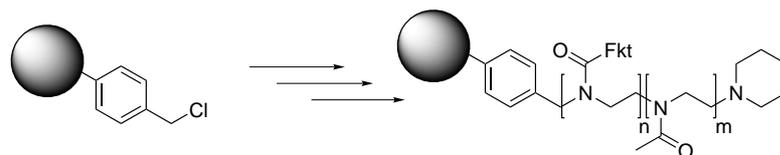


Abbildung 4.17: Aufbau von amphiphilen Pfropfblockcopolymeren durch *grafting from block copolymerisation*.

umiodid oder Tetra-*n*-butylammoniumiodid, in Benzonitril gelöst und während des Erhitzens der Lösung das funktionalisierte Oxazolinmonomer für die spätere Anbindung des Katalysators zugegeben. Nach dessen vollständigem Umsatz wird die entsprechende Menge an 2-Methyl-2-oxazolin zugegeben und nach dessen Verbrauch die Polymerisation durch die Zugabe eines Terminierungsreagenzes (Piperidin) abgebrochen. Das Polymer wird anschliessend an den bei der Pfropfung vorgebildeten Positionen mit den nötigen Ligandfunktionen oder dem Metallkomplex selbst funktionalisiert.

4.4.3.1 Synthese triphenylphosphanfunktionalisierter Kammpfropfblockpolymere

Die Synthese der triphenylphosphanfunktionalisierter Kammpfropfblockcopolymere erfolgt wie im vorangegangenen Abschnitt kurz erläutert. Vom Makroinitiator ausgehend werden durch ringöffnende Isomerisierungspolymerisation Pfropfarme aufgebaut, die direkt am Makroinitiator, an der späteren Pallasadschicht⁴, einen iodaryl-funktionalisierten Block enthalten, an den sich ein Methyloxazolinblock anschliesst, der später die Wasserlöslichkeit des Polymers sicherstellt. Der Pfropfarm wird mit Piperidin terminiert. Die Blocklängen sind wie in Tab. 4.8 zu 2 Monomereinheiten 4-Iodphenylethyloxazolin und 30 Monomereinheiten Methyloxazolin gewählt worden, um Vergleichbarkeit mit den Sternblockcopolymeren und den AB-Blockcopolymeren zu gewährleisten. Dieses präfunktionalisierte Pfropfblockcopolymer wird dann *in-situ* durch eine polymeranaloge Phosphor-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion mit Triphenylphosphanfunktionen versehen. Die Reaktionssequenz wird in Abb. 4.18 verdeutlicht, die Kupplungsreaktion ist *Pd*-katalysiert.^[55]

Die aus GPC-Messungen in Dimethylacetamid/LiBr gewonnenen Molmassen liegen zwischen 74 000g/mol und 102 000g/mol bei sehr kleinen Polydispersitäten von ca. 1.20. Die Polymere sind triphenylphosphanoxidfrei und zeigen, in DMSO gelöst,

⁴Die Pallasadschicht ist der Übergang vom hydrophoben Bereich in einem mizellaren Aggregat zum hydrophilem Bereich.

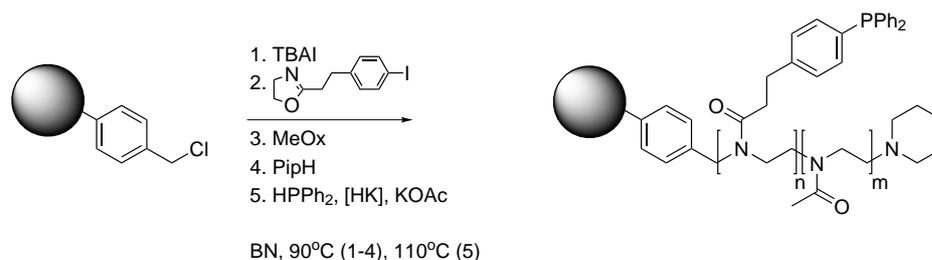


Abbildung 4.18: Synthese und Funktionalisierung der Triphenylphosphanfunktionalisierten Kammpfropfblockcopolymer.

Tabelle 4.8: Analytische Daten für die triphenylphosphanfunktionalisierten Kammpfropfblockcopolymer.

Nr.	Makroinitiator	n,m	GPC (DMAc/LiBr)		^{31}P -NMR	P-Gehalt NMR
	Tab. 4.7		M_n / (g/mol)	PDI	ppm	mmol/g
1	Nr. 6	2,30	102 000	1.21	-6.28	0.13
2	Nr. 7	2,30	74 000	1.19	-6.31	0.19
3	Nr. 8	2,30	76 500	1.24	-6.28	0.29

die typische ^{31}P -NMR-Verschiebung von 6.30ppm. Zur Bestimmung der Phosphorgehalte wurde wie bereits zuvor beschrieben eine ^{31}P -NMR-Messung mit konz. Phosphorsäure als internem Standard durchgeführt und die Beladung aus den Signalintensitäten und den Einwaagen von Polymer und Phosphorsäure bestimmt (vgl. Tab. 4.8). Der Restpalladiumgehalt nach der Aufarbeitung wurde durch Graphitofen-AAS bestimmt und liegt bei 0.4mg/g Polymer.

4.4.3.2 Synthese der Acetoxy- und Methoxycarbonyl-funktionalisierten Kammpfropfblockcopolymer

Ausgehend von den bekannten, linearen Makroinitiatoren wurden nun Kammpfropfblockcopolymer mit Acetoxy- bzw. Methoxycarbonyl-Funktionen an der Pfropfstelle hergestellt (vgl. Abb. 4.19 und Abb. 4.20). Die zur einfachen Fixierung von Metathesekatalysatoren über einen Chloraustausch nach *Buchowicz* oder einen Benzylidenligandenaustausch nach *Hoveyda* genutzt werden können.^{[70], [71], [99]}

Die Synthese erfolgt völlig analog zu den bereits beschriebenen triphenylphosphanfunktionalisierten Polymeren. Als Monomere kamen jedoch 2-(5-Carboxymethylpentyl)-2-Oxazolin für die Einführung von Methoxycarbonylfunktionen und damit für freisetzbare Carbonsäurefunktionen und 2-(5-Acetoxypropyl)-2-Oxazolin für die Einführung von Acetoxyfunktionen und damit für die Freisetzung von Alkoholfunktionen zum Einsatz, die die Basis für die *Umpolung* nach *Buchowicz* darstellt, zum

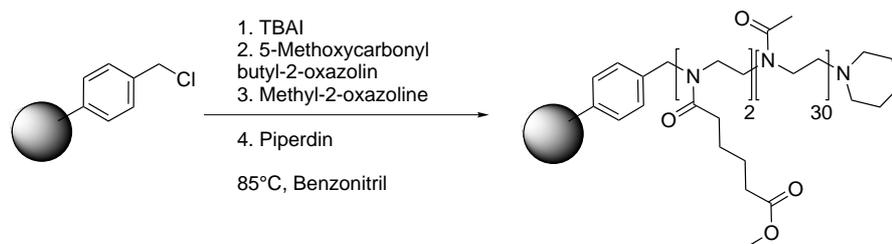


Abbildung 4.19: Synthese des Methylesterfunktionalisierten Kammpolymeren zur Anbindung eines Benzylidenliganden.

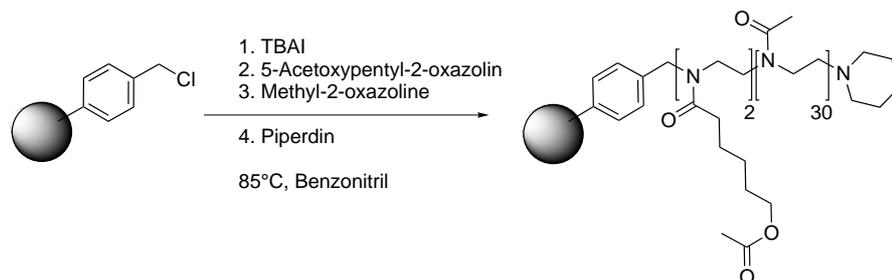


Abbildung 4.20: Synthese der Trägermaterialien für die Permanentfixierung durch Chloraustausch

Einsatz.^{[70], [99]}

Für das Methoxycarbonylfunktionalisierte Polymer **KMC** wurde gelpermeationschromatographisch in DMAc/LiBR eine Molmasse von 44 000g/mol bei einem Polydispersitätsindex von 1.80 festgestellt. Die Anwesenheit des Methylesters zeigte sich im IR-Spektrum deutlich anhand des entsprechenden Signals bei 1731cm^{-1} . Ziel war es Polymer mit einem Gehalt Methoxycarbonylfunktionen von 0.565mmol/g zu erhalten.

Für die Permanentfixierung über den Chloraustausch nach *Buchowicz* wurde für vergleichende Untersuchungen, zum einen ein Acetoxyfunktionalisiertes Kammpolymer **KA** und zum anderen ein ebensolches Sternpolymer **EA** hergestellt.

Für die Synthese wurde völlig analog zu bereits beschriebenen Polymeren die Pfropfblockcopolymerisation gewählt. Die Molmasse des dabei erhaltenen Kammpolymer **KA** wurde gelpermationschromatographisch (DMAc/LiBR) zu 34 300g/mol bei einem Polydispersitätsindex von 1.86 bestimmt, was sehr gut mit dem Wert für das Methoxycarbonylfunktionalisierte Kammpolymer zu vergleichen ist. Das IR-Spektrum zeigt ebenfalls ein Estersignal bei 1731cm^{-1} .

Für das Sternpolymer **EA** ergaben sich entsprechende Werte von 3050g/mol für die Molmasse bei einem PDI von 1.11; dies stimmt mit der bisherigen Erfahrung mit diesen Polymeren und ihrer Analytik durch Gelpermationschromatographie gut

Tabelle 4.9: Wichtige Analytische Daten der Funktionalisierten Polymere bei der Beladung.

Eintrag	Name	GPC ^a		IR [cm ⁻¹]	
		M _n	PDI		
1	EA	3 050	1.11	1722w	
2	KA	34 300	1.86	1731w	
3	KMC	4 400	1.80	1731w	
4	EOH	3 000	1.10	1722w	
5	KOH	34 300	1.74	1731w	
6	KCOOH	35 700	1.56	–	
7	EPFGA	4 300	1.04	1729w	1772w
8	KPFGA	40 300	1.80	1734w	1772w
9	KIPS	–	–	–	
10	EPFGA _g	4 000	1.04	–	1772w
11	KPFGA _g	–	–	1735w	1773w
12	ERuIMESH ₂	–	–		1774w
13	KRuIMESH ₂	–	–	–	1774w
14	KIPSRuIMESH ₂	–	–	1733w	–

^aDMAc/LiBr

überein. Bemerkenswert bleibt allerdings der doch niedrige Wert für die Molmasse, der allerdings in Folge der Sternstruktur des Polymeren ein Artefakt der Reaktivmethode Gelpermationschromatographie darstellt, und bei den Triphenylphosphan-funktionalisierten Sternpolymeren genauso zu beobachten ist. Die Aussage die die Gelpermeationschromatographie gibt ist schliesslich nur die, dass sich das vermesene Polymere in Lösung auf der GPC-Säule genauso verhält wie eine Probe des linearen Referenzpolymeren mit der bestimmten mittleren Molmasse und der durch den Polydispersitätsindex gegebenen Molmassenverteilung.

4.4.4 Beladung der Polymere

4.4.4.1 Palladiumbeladung der Kammpolymere

Die erhaltenen triphenylphosphanfunktionalisierten Polymere werden nun mit den entsprechenden Mengen an Allylpalladiumchloriddimer als Palladiumquelle umgesetzt, so dass an jedem Phosphanliganden ein Palladiumzentrum sitzt. Dies entspricht dem bereits erwähnten, von *Uozumi* gewählten, System.^[15]

Zur Überprüfung des Beladungserfolges wurde die analoge, monomere Palladiumspezies synthetisiert und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Eindeutig ist das Signal bei 23ppm dem Phosphoratom in dieser Allylpalladiumtriphenylphosphanchloridspezies zuzuordnen, das auch von *Uozumi* an seinen *Tentagel*[®]-Harzen gefunden wurde.^[15] Der Palladiumgehalt des beladenen Polymers wurde zu 30mg/g Polymer eingestellt. Die Überprüfung mittels Graphitofen-AAS zeigte jedoch nur einen Palladium-Gehalt von 20.4mg/g. Eine Fehlerquelle könnte hier die Bildung flüchtiger Palladiumverbindungen mit Resten der organischen Matrix, oder die Bildung von nichtflüchtigen Carbidspezies sein, die zu einer Unterschätzung des realen Palladiumgehaltes beitragen können. Angesichts der Umsetzung und Aufarbeitungsart, bei der kein Austrag möglich ist, dürfte dies zutreffen.

Es bleibt allerdings anzumerken, dass eine polymeranaloge Umsetzung nie so vollständig durchzuführen ist, wie mit den entsprechenden niedermolekularen Verbindungen, was an den weiteren Signalgruppen im NMR-Spektrum deutlich wird, die die Folge einer Mehrfachkoordination von einem Palladiumzentrum sein könnten, aber auch zum Teil durch die Oxidation von Triphenylphosphangruppen während der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchung zu erklären sein könnte (vgl. Abb. 4.21).

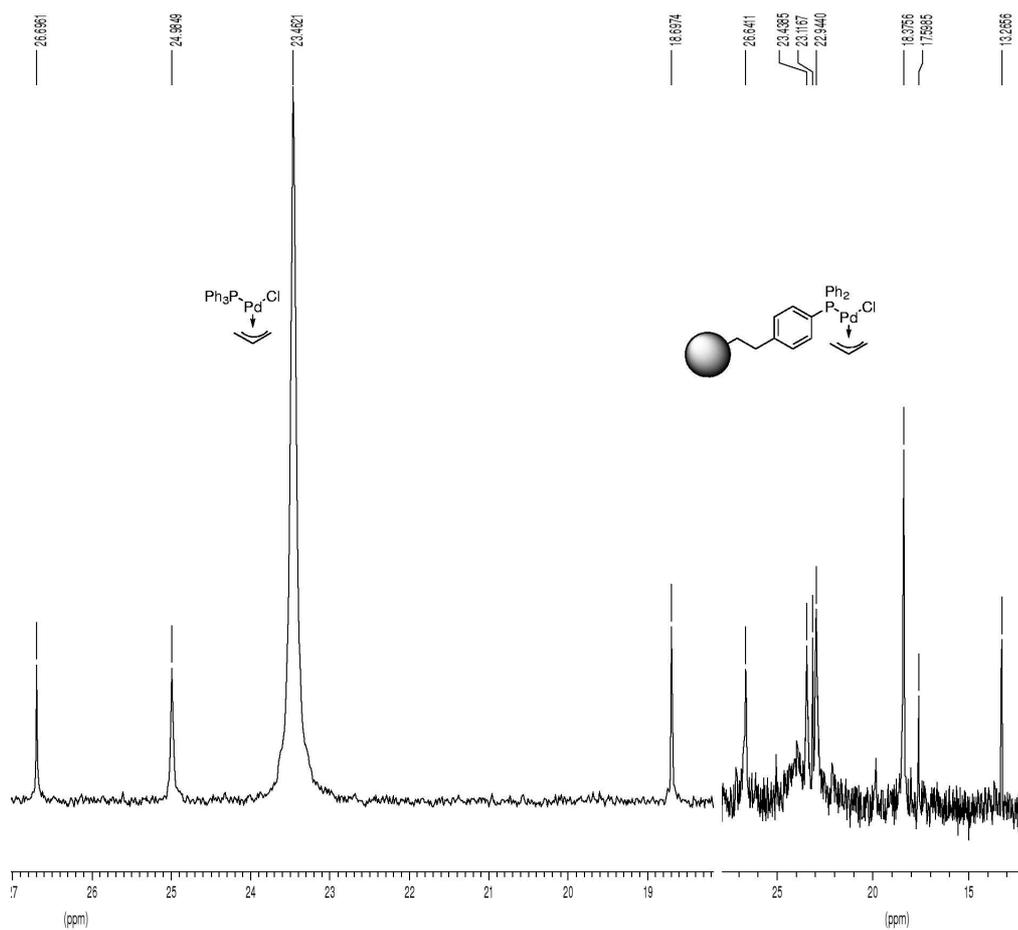


Abbildung 4.21: NMR-Spektren des monomeren Allylpalladiumkomplexes und des polymergebundenen Allylpalladiumkomplexes.

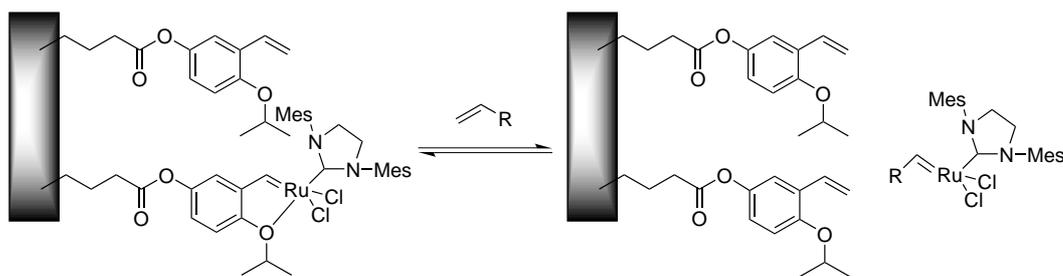


Abbildung 4.22: Funktionsweise eines Bumerangsystems. Der Metallkomplex löst sich vom Träger. Die Umsetzung findet in Lösung statt. Der katalytisch aktive Komplex wird immer wieder vom Träger und den dort im Überschuss vorhandenen Liganden eingefangen.

4.4.4.2 Rutheniumbeladung des Bumerangsystems

Eine für viele Anwendungsfälle ausreichende Lösung zur Katalysatorimmobilisierung stellen die sogenannten Bumerang-Systeme dar. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass das normalerweise unerwünschte Abdissoziieren des über einen labilen Liganden reversibel am Träger fixierten, Metallkomplexes vom Träger bewusst in Kauf genommen wird. So wird oft die Aktivität eines homogenen Metallkomplexes in der Katalyse erhalten. Da der Wiedereinfang möglichst vollständig sein soll, wird am Träger ein grosser Überschuss an Ligand angeboten. Hier sind vier- bis zehnfache Überschüsse keine Seltenheit.

Für diese Anwendung wurde das Polymer **KMC** in Gegenwart von 1.1eq NaOH in einer Wasser/Methanol-Mischung für sechs Stunden auf 55°C gehalten um die vorgebildeten Carbonsäurefunktionen aus dem Methylester freizusetzen. Nach der Hydrolyse sollte das charakteristische Signal des Methylesters bei 3.6ppm im ¹H-NMR-Spektrum verschwinden, leider wird dieses Signal vom Polymerbackbone von **KMC** verdeckt. Ein guter Anhalt für den Erfolg der Hydrolyse, war allerdings die Abnahme der gelpermeationschromatographisch bestimmten Molmasse von 44 000g/mol zu 35 700g/mol für das erhaltene Polymer **KCOOH**. Diese merkliche Veränderung ist auf den Einfluss der freigesetzten, sehr polaren Carbonsäurefunktionen zurückzuführen. Er verändert die Gestalt des Kammpolymeren in der Lösung, was sich in der scheinbaren Molmassenabnahme ausdrückt.

KCOOH wurde dann mit DCC/DMAP als Kupplungsreagenz in Dichlormethan mit 2-Isopropoxy-5-Hydroxystyrol zum Phenylester **KIPS** umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt hier deutlich die Alkenprotonen bei 5.6 und 5.1ppm und das polymertypisch verbreiterte Signal der Isopropoxygruppe bei 4.3ppm. Dieses Polymer wurde sodann direkt für eine Stunde bei 45°C in Dichlormethan mit dem

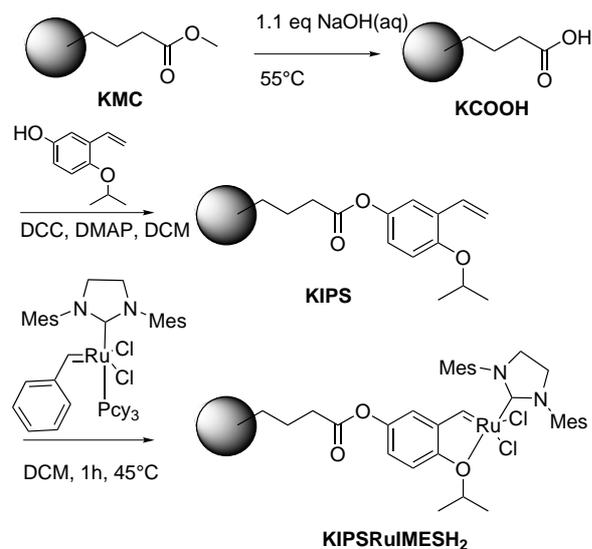


Abbildung 4.23: Beladung des Bumerangsystems am Kammpolymer.

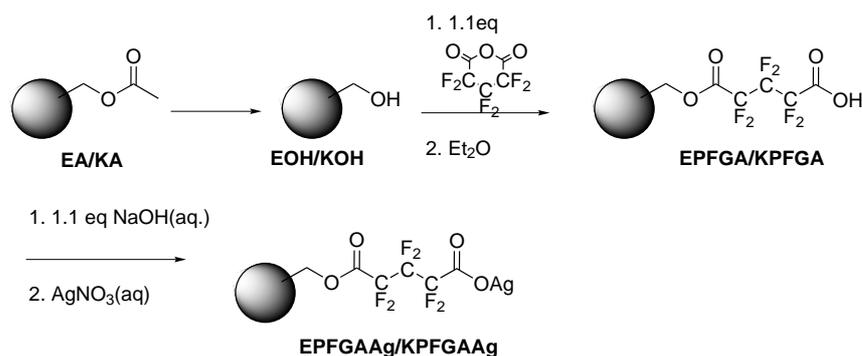


Abbildung 4.24: Funktionalisierung der Träger für die Permanentfixierung durch Chloraustausch.

Grubbs-Herrmann-Katalysator umgesetzt. Die Farbe schlägt dabei von violett nach grün um. Die Menge wurde so bemessen, dass ein dreifacher Überschuss an Isopropoxystyrolfunktionen im Polymer frei bleibt. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich jetzt das für Metathese-Katalysatoren vom *Hoveyda*-Typ charakteristische Benzylidensignal bei 16.46ppm (*Grubbs-Herrmann*: 19.1ppm) und die Signale für den »freien« Benzylidenliganden bei 5.7ppm. Der Rutheniumgehalt, bestimmt durch ICP-OES-Untersuchungen, wich mit 13.79mg/g nur wenig von der eingestellten Beladung von 14.2mg/g ab.

4.4.4.3 Permanentfixierung von Rutheniumcarbenen durch Chloraustausch

Die nunmehr am Stern- und Kammpolymer durchgeführte Funktionalisierung für die anschließende Trägerung der Rutheniumcarbene nach *Hoveyda* ist in Abb. 4.24 dargestellt. Es handelt sich dabei um die von *Buchowicz* entworfene und von *Krause* weiterentwickelte Umpolung einer Alkoholfunktion mit Perfluorglutarsäureanhydrid, gefolgt von der Bildung des Silbersalzes und dem anschließenden Chloraustausch am Rutheniumzentrum.^{[70], [99]}

Die Polymere **EA** und **KA** wurden in Wasser/Methanol hydrolysiert, um die acetoxygeschützten, primären Alkoholfunktionen freizusetzen. Die spätere *IR*-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass diese Hydrolyse nicht vollständig war. Die erhaltenen Polymere **EOH** und **KOH** wurden mit Na_2SO_4 scharf getrocknet, um letzte Wasserreste aus der Hydrolyse zu entfernen, die bei der weiteren Umsetzung mit Perfluorglutarsäureanhydrid stören würden. Die Molmassen der Produkte (**EOH**: 3000g/mol, PDI: 1.10; **KOH**: 34300g/mol, PDI: 1.74) waren gut mit den Molmassen der Edukte (**EA**: 3000g/mol, PDI: 1.11; **KA**: 34300g/mol, PDI: 1.86) zu vergleichen. Eine Veränderung durch einen Abbau der Polymere, bzw. eine merkliche Änderung des Verhaltens der Polymeren in Lösung, wie beim Übergang von **KMC** zu **KCOOH** war nicht zu beobachten.

Die Umsetzung mit einem Überschuss an Perfluorglutarsäureanhydrid (PFGA) erfolgte unter Gloveboxbedingungen bei Raumtemperatur. Bei der Aufarbeitung war es nötig unter striktem Wasserausschluss zu arbeiten, da sonst freie Perfluorglutarsäure im System verbleiben würde, die aus den Polymeren nur schwierig zu entfernen wäre. Zur Abtrennung des überschüssigen Perfluorglutarsäureanhydrides wurde die Polymere in Diethylether aufgeschlämmt und mechanisch zerkleinert. Die erhaltenen Polymere **EPFGA** und **KPFGA** zeigten eine geringfügig höhere Molmasse (**EPFGA**: 4300g/mol, PDI: 1.04; **KPFGA**: 40300g/mol, PDI: 1.80) als ihre Stammverbindungen. Bemerkenswert ist in beiden Fällen das neue Signal in den *IR*-Spektren bei 1772cm^{-1} , das dem PFGA-Ester am Polymer zuzuordnen ist. In den ^{19}F -NMR-Spektren zeigen sich im Bereich von -119 bis -125ppm die entsprechenden Signale für den Halbester der Perfluorglutarsäure.

Im Anschluss daran wurden **EPFGA** und **KPFGA** in einer Wasser/Methanol-Mischung zunächst mit Natronlauge deprotoniert und neutralisiert und im Anschluss durch Zugabe von Silbernitratlösung das Silbersalz der Perfluorglutarsäureeinheiten gebildet. Dabei wurde über die Synthese eingeschlepptes Halogenid (Initiator/Hydrolyse) als AgCl/AgI abgetrennt, was die Nachdosierung von Silbernitratlö-

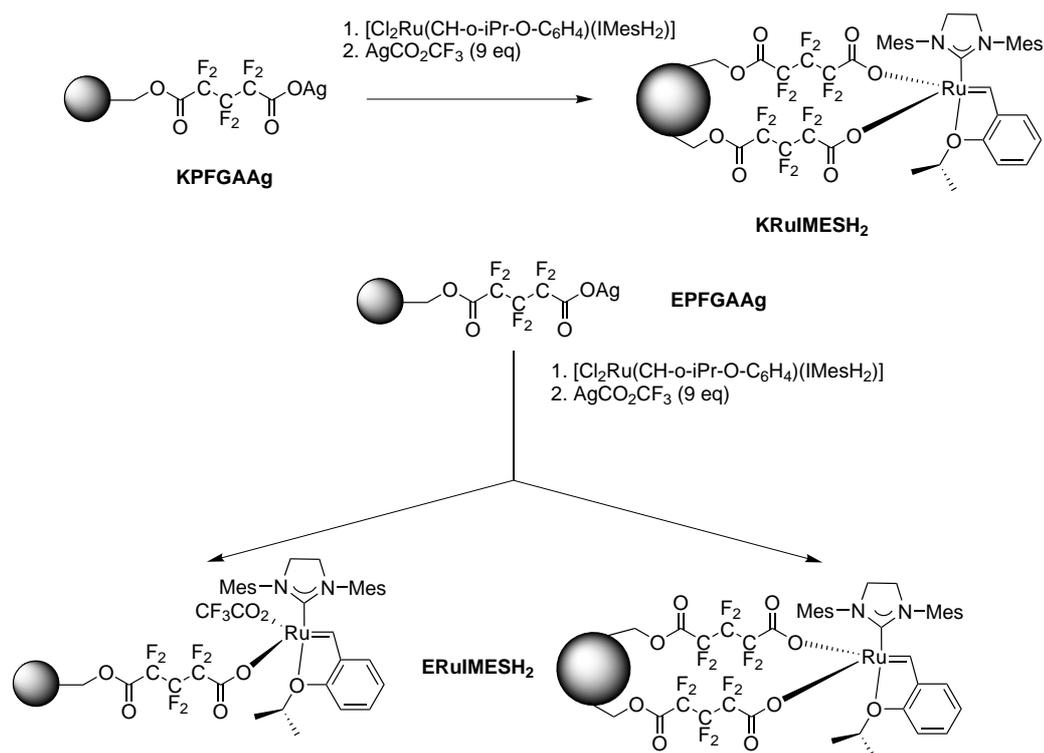


Abbildung 4.25: Permanentfixierung durch Chloraustausch am Rutheniumzentrum

sung bis zum Ausbleiben einer erneuten Halogenidfällung erforderlich machte. Auf eine Untersuchung von **EPFGAAg** und **KPFGAAg** per GPC wurde wegen des in den Polymeren enthaltenen Silbers verzichtet, da dies zu einer Beschädigung der GPC-Anlage führen kann. Die IR- und ^{19}F -NMR-Spektren zeigten im Vergleich mit den Vorläuferverbindungen keine Veränderung.

EPFGAAg und **KPFGAAg** wurden nun in Kooperation mit *Halbach* und *Krause*, wie für das von *Zarka* und *Krause* beschriebene AB-Blockcopolymersystem^[70], mit einem *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator zur Durchführung des Chloraustausches nach *Buchowicz* umgesetzt^{[70],[99]} (vgl. Abb. 4.25). Dieser wurde im Überschuss eingesetzt, zur Vervollständigung des Chloraustausches wurde noch Silbertrifluoracetat zugegeben, was die Abtrennung des überschüssigen Rutheniums erheblich vereinfachte, da die Löslichkeit des freien Trifluoracetato-Komplexes in Diethylether erheblich grösser ist als die der Chloro-Komplexe.^[70]

Hier zeigten sich nun die ersten Unterschiede zwischen dem Sternpolymer **ERuIMESH₂** und dem Kammpolymer **KRuIMESH₂**. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte sich für **KRuIMESH₂** ein einziges Signal im Benzylidenprotonenbereich bei 18.18ppm, das anhand des Spektrums einer Modellverbindung, als der zweifach fixierten Spezies zugehörig bestätigt werden konnte^[100]. Für das Sternpolymer **ERuIMESH₂**

Tabelle 4.10: Katalysatorbeladung der Träger

Träger	Ru-Beladung		[COOAg] _{max}
	mg/g	mol/g	mol/g
ERuIMESH₂	14.47	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$6.314 \cdot 10^{-4}$
KRuIMESH₂	2.9	$0.29 \cdot 10^{-4}$	$6.139 \cdot 10^{-4}$

wurden zwei Signale gefunden. Eines wie bei **KRuIMESH₂** bei 18.18ppm für die doppelt fixierte Rutheniumspezies und eines bei 17.69ppm für die einfach fixierte Spezies. Dieser Wert stimmt gut mit dem von *Zarka* und *Krause* für die einfach am AB-Blockcopolymer fixierten Spezies gefundenen Wert von 17.51ppm überein.^[70] Die Metallgehalte wurden durch ICP-OES-Messungen für **ERuIMESH₂** zu 14.47mg/g und für **KRuIMESH₂** zu 2.9mg/g bestimmt. Damit sind bei **KRuIMESH₂** nur 11% der im Träger prinzipiell zur Verfügung stehenden COOAg-Funktionen genutzt worden, bei **ERuIMESH₂** dahingegen 34%. Dies ist eine Folge der bereits früher angemerkten nicht vollständigen Hydrolyse der Esterfunktionen in den Polymerseitenketten.

4.5 Katalyse mit den Kammpfropfblockcopolymeren

Mit den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen beladenen Kammpfropfblockcopolymeren stand nun ein Polymersystem zur Verfügung, das in der ganzen Vielfalt der mit dem System *Pd/TPP* möglichen Kreuzkupplungsreaktionen einsetzbar sein sollte, da dieser polymere Katalysatorträger nicht mehr hydrolyselabil ist. Diese Aussage ist allerdings insofern einzuschränken, als die Amidbindungen, über die die funktionalisierten Seitenketten an das Polyethylenimin-Rückgrat angebunden sind, ihrer Natur nach auch hydrolysierbar sind, dafür allerdings merklich drastischere Bedingungen erforderlich sind, als für die Hydrolyse von Esterbindungen.

Darüberhinaus sollte das System auch als Träger für ein Bumerangsystem verwendet werden und die Leistung der Kammpolymeren mit der der Sternpolymere verglichen werden.

4.5.1 Pd-katalysierte C-C-Verknüpfungen

Es bot sich nun an, die im System *Pd/TPP* möglichen Kreuzkupplungsreaktionen (vgl. Abb. 4.26) zu prüfen. Dabei schied die *Negishi*-Kupplung bereits im Vorfeld aus, da die dort als Substrat eingesetzten Grignard- bzw. zinkorganischen Verbindungen nur unter Ausschluss von Wasser zu handhaben sind, dessen Gegenwart ist für diese

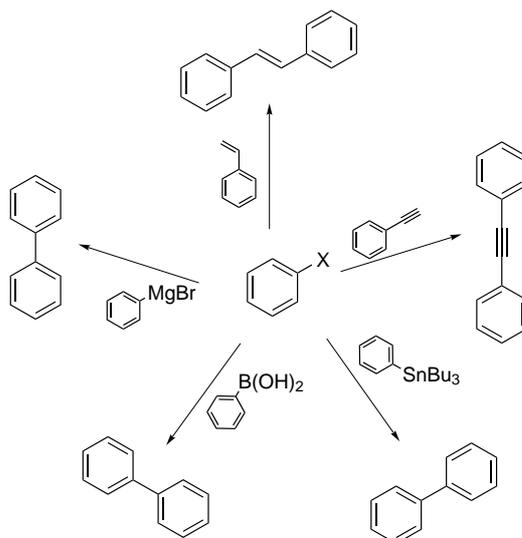


Abbildung 4.26: Kreuzkupplungsreaktionen im System *Pd/TPP/Arylhalogenid*. Es handelt sich (beginnend in der Mitte oben im Uhrzeigersinn) um: *Heck*-, *Sonogashira*-, *Stille*-, *Suzuki-Miyaura*-, und *Negishi*-Kupplung.

Trägermaterialien allerdings gerade das Entscheidende. Auf eine Untersuchung der *Heck*-Reaktion wurde vorerst verzichtet, da sie sich in früheren Experimenten angesichts der hier gegebenen Nebenreaktionen (Dehalogenierung, Dehydrohalogenierung) als schwer steuerbar gezeigt hatte. Die *Stille*- und *Suzuki-Miyaura*-Kupplung dagegen sind in wässrigen Systemen vielversprechend, da die Wasserphase hier als Senke für die Abspalt- und Hydrolyseprodukte aus den Transmetallierungsprozessen zur Verfügung steht, und so eine Entfernung der Zinn-, bzw. Borreste aus dem Produkt stattfindet.

4.5.1.1 Suzuki-Miyaura Kupplung von Halogenarenen

Die mit *Palladium* beladenen Kammpfropfblockcopolymeren wurden nun in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung von Iod- bzw. Brombenzol mit verschiedenen Boronsäuren und Basen eingesetzt.

Erste Versuche diese Reaktion mit dem Kammpolymer **KPd** in reinem Wasser durchzuführen, führten nicht zum gewünschten Erfolg, da das Polymer in der stark basischen Lösung ausfiel. Dieses Verhalten ist für andere Kammpolymeren bekannt.^[101] Der Wechsel zu einer Wasser/Methanol-Mischung im Verhältnis 1/1 brachte hier Abhilfe. Damit wurde sichergestellt, dass die Umsetzung am gelösten Kammpolymer stattfinden konnte. Wie Tabelle 4.11 zu entnehmen ist, gelingen die Umsetzungen von Iodbenzol (Einträge 1–3) und Phenyl-, 4-Tolyl- und 4-

Methoxyphenylboronsäure sehr gut. Vollständiger Umsatz wird in allen Fällen nach 20h erreicht. Nach 7h betrug der Umsatz bereits 80% (vgl. Abb. 4.27). Die Umsetzung von Phenylboronsäure mit Brombenzol stellte sich ähnlich dar. Der Endumsatz lag aber nur bei 76%. Der Umsatz überschritt 60% bereits nach 7h.

Da in diesem System auch ein Phasentransferagens zum Einsatz kommt, stellte sich die Frage, wie stark dessen Einfluss auf die Reaktivität des Systems bei der Verwendung gebräuchlicher Basen für Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen, wie KOAc, K_2CO_3 und K_3PO_4 , ist. Dies wurde an der Umsetzung von Iodbenzol und Phenylboronsäure untersucht.

In Gegenwart von Kaliumacetat als Base fand unter sonst identischen Reaktionsbedingungen keine Reaktion statt (vgl. Tab. 4.12). Im Falle von Kaliumcarbonat bzw. Kaliumphosphat fand jedoch die gewünschte Kupplungsreaktion statt; innerhalb von sieben Stunden waren 83% des Iodbenzols umgesetzt. Hier zeigte sich, dass zwar die erwartende Nivellierung der Basenstärke stattfindet, die Base jedoch mindestens die Stärke von Kaliumcarbonat erreichen muss, um eine Umsetzung gewährleisten zu können. Ausserdem ist zu beobachten, dass der sonst beobachtete Verbrauch von Iodbenzol in Abwesenheit einer ausreichend starken Base nicht zu beobachten ist.

Bemerkenswert an der Umsetzung in diesem System ist allerdings die Einfachheit der Produktabtrennung. Die Reaktion wird bei 50°C durchgeführt, bei dieser Temperatur ist das gebildete Biphenyl in der Wasser/Methanol-Mischung in Gegenwart des Amphiphilen löslich, wird der Ansatz nach Beendigung der Umsetzung abgekühlt, so kristallisiert das gebildete Biphenyl aus und kann durch Filtration abgetrennt werden.

Zur Ermittlung des Edelmetallaustrages wurden nun Produktproben auf ihren Palladiumgehalt hin untersucht. Dabei zeigten sich für das reine Biphenyl im Produkt Palladiumgehalte von 1.0mg/g bis 1.4mg/g Produkt. Im Vergleich dazu lag der Palladiumgehalt einer Biphenyl-Probe aus dem Handel (Riedl-de-Haen, Pestanal) unterhalb der Nachweisgrenze der Graphitofen-AAS von 0.5µg/g. Bezogen auf die eingesetzte Palladiummenge von 0.25Mol-% ergibt sich nun folgendes: Der Palladiumgehalt in den Proben beträgt zwischen 0.20Mol-% und 0.13Mol% Palladium im Biphenyl. Es geht also mindestens die Hälfte des polymergebundenen Palladiums an das Produkt verloren. Für zukünftige Untersuchungen wird das Palladium/Phosphan-Verhältnis zu einem merklichen Phosphanüberschuss hin zu verschieben sein. Die Reversibilität der Palladium/Phosphor-Bindung stellt dann kein Problem mehr dar, da mehrere Phosphanliganden das Metall gleichzeitig fas-

Tabelle 4.11: *Suzuki-Miyaura-Kupplung* mit KPd bei 50°C in Wasser/Methanol. Je 400eq. Halogenaren und Boronsäure; 180eq. Tetra-*n*-butylammoniumhalogenid, 800eq. K₂CO₃.

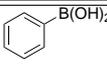
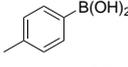
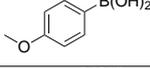
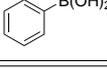
Eintrag	Arylhalogenid	Boronsäure	[Pd] Mol-%	Umsatz %	Zeit h	TOF h ⁻¹
1			0.25	100	20	200
2			0.25	100	20	143
3			0.25	100	20	186
4			0.25	76	20	95

Tabelle 4.12: Baseneinfluss bei der Suzuki-Kupplung von Iodbenzol mit Phenylboronsäure an **KPd**. Bedingungen wie in Tab. 4.11

Nr.	Base	[Pd] Mol-%	Zeit h	Umsatz %
1	KOAc	0.25	7	0
2	K ₂ CO ₃	0.25	7	83
3	K ₃ PO ₄	0.25	7	83

sen können und so ein Austragen aus dem Polymerträger merklich erschwert wird.

4.5.1.2 Stille-Kupplung von Iodarenen

Die 1978 von *Stille*^{[53], [54]} erstmals beschriebene Kupplung von Organostannanen mit Arylhalogeniden gehört zu den seit den ersten Arbeiten von *Kochi*^[49], *Kumada*^[48] und *Negishi*^[50] entdeckten *Palladium*-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Anwendung hat sie nur in der Naturstoffsynthese gefunden, da die hohe Toxizität der Organostannane viele sonst mögliche Anwendungen verhindert; Zinnreste in den Produkten sind, gerade zum Beispiel in Pharmavorstufen, nicht tragbar.

Das Interesse an der *Stille*-Kupplung ist hier rein akademischer Natur und liegt neben der Überprüfung der Durchführbarkeit der Reaktion im Reiz der Einführung von Vinylgruppen an Aromaten, letztlich also einer Styrolsynthese, die die Möglichkeit eröffnet, eine Tandemreaktion an Amphiphilen durchzuführen, konkret eine Reaktionssequenz aus Styrolsynthese und dessen direkter Umsetzung mit überschüssigem Iodbenzol in einer *Heck*-Reaktion unter Bildung von *trans*-Stilben.

Zunächst war es erforderlich zu zeigen, dass die *Stille*-Reaktion im System *Pd*/Makroligand/Wasser/Methanol überhaupt durchführbar ist. Dazu wurden Trimethylphenyl-

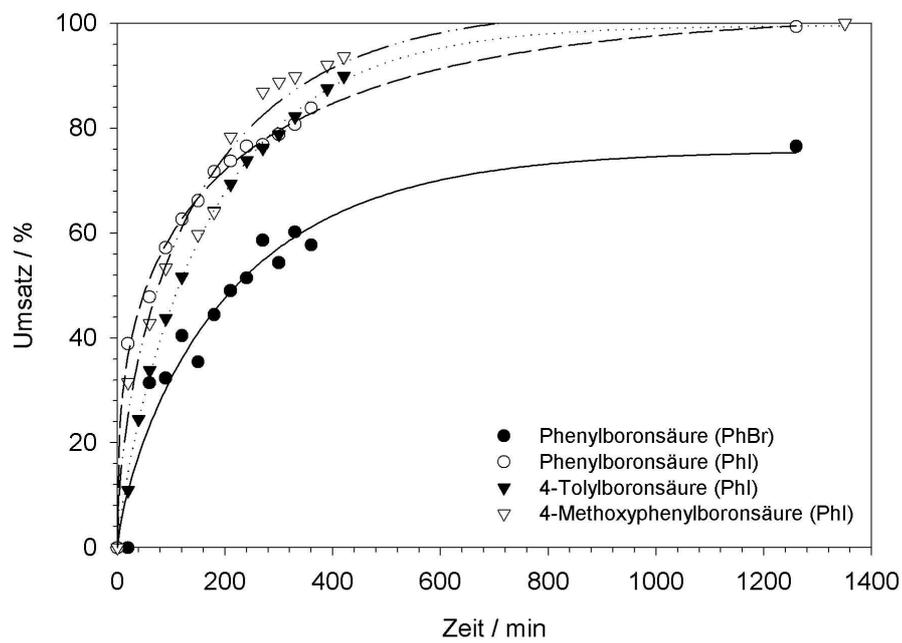
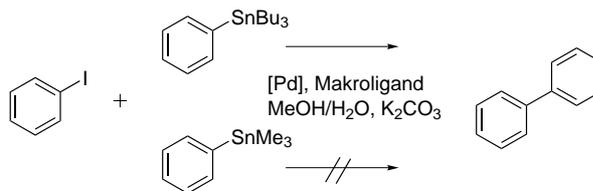
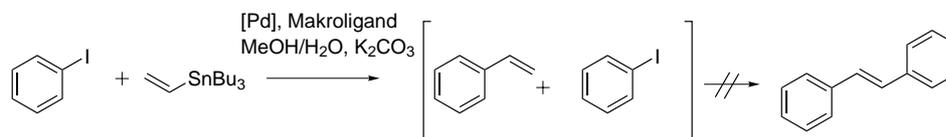


Abbildung 4.27: Iod-, bzw. Brombenzolverbrauch bei der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung mit verschiedenen Boronsäuren an **KPd**.

Abbildung 4.28: *Stille*-Kupplung zur Synthese von Biphenyl.Abbildung 4.29: Versuch einer Tandemreaktion. *Stille*-Kupplung gefolgt von *Heck*-Kupplung.

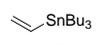
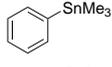
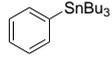
zinn und Tri-*n*-butylphenylzinn mit Iodbenzol unter den für die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion bereits erfolgreich eingesetzten Bedingungen umgesetzt. Das Ergebnis ist bemerkenswert (vgl. Tab. 4.13). Die Umsetzung mit Trimethylphenylzinn führt zu keiner detektierbaren Produktbildung. Allein die Hydrolyse der Zinn-Verbindung schreitet moderat voran und erreicht nach 20 Stunden ca. 8%. Bei der Umsetzung mit Tri-*n*-butylphenylzinn schreitet die Umsetzung dagegen schnell voran und erreicht ein Niveau von 60% bezogen auf die Zinnverbindung in zwanzig Stunden. Der Umsatz an Iodbenzol beträgt in dieser Zeit 80%. Damit ist ein merklicher Mehrverbrauch an Iodbenzol gegenüber der Zinnverbindung gegeben.

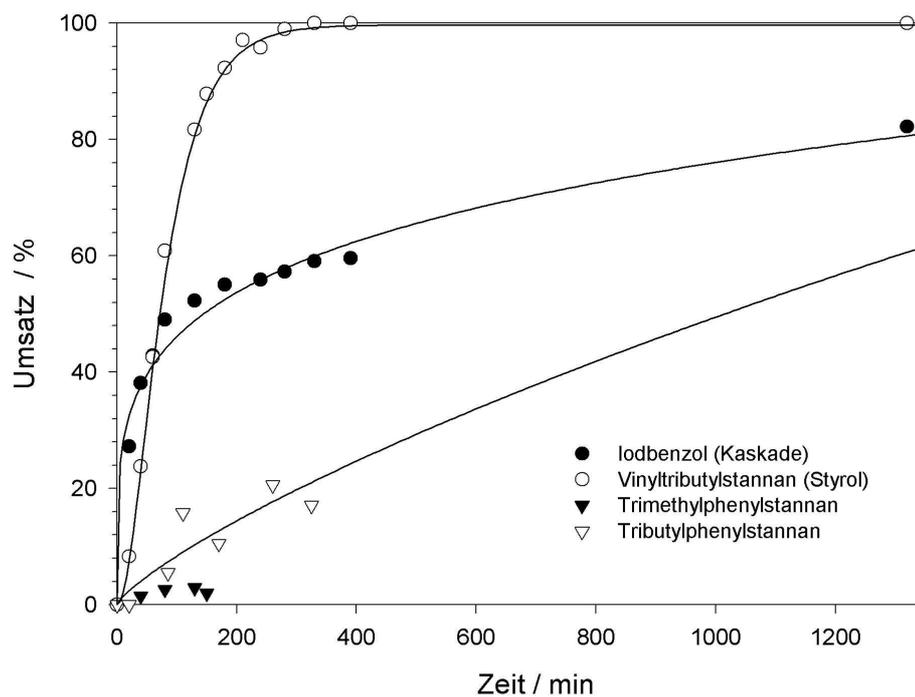
Damit ist der Nachweis erbracht, dass die *Stille*-Reaktion mit diesem System durchgeführt werden konnte. Daher erschien es reizvoll, die Möglichkeit einer Folgereaktion zu untersuchen, in der zunächst aus Tri-*n*-butylvinylzinn und Iodbenzol Styrol gebildet wird, das dann mit dem im Überschuss vorhandenen Iodbenzol in einer *Heck*-Reaktion zu *trans*-Stilben weiterreagieren sollte (vgl. Abb. 4.29). Die Verfolgung dieser Reaktion durch gaschromatographische Untersuchungen zeigte zwar die Bildung des Styrols und den Verbrauch des Tri-*n*-butylvinylzinns innerhalb von 3.5 Stunden. Es konnte jedoch kein Hinweis auf die Bildung von *trans*-Stilben gefunden werden. Darüberhinaus wurde ein merklicher Mehrverbrauch von Iodbenzol festgestellt, der durch Dehalogenierungsreaktionen des Iodbenzols zu erklären sein könnte.

4.5.1.3 Sonogashira

Die *Sonogashira*-Kupplung ist die Kupplung eines Halogenaromaten in Gegenwart von Cu^I an ein terminales Alkin. Die Reaktion verläuft über die Transmetallierung

Tabelle 4.13: *Stille*-Kupplung bei 50°C in Wasser/Methanol mit **KPd**. 180eq. Tetra-*n*-butylammoniumhalogenid, 800eq. K_2CO_3 .

Eintrag	Arylhalogenid	Stannan	[Pd] Mol-%	Umsatz %	Zeit h	TOF h ⁻¹
1			0.25	100 ^a	3.5	48 ^a
2			0.25	8.0 ^b	20	
3			0.25	60.0 ^c	20	1 ^c

^abezogen auf Tributylvinylzinn^bbezogen auf Trimethylphenylzinn^cbezogen auf Tri-*n*-butylphenylzinnAbbildung 4.30: Umsatz-Zeit-Kurve der *Stille*-Reaktion mit verschiedenen Stannanen an **KPd**. 50°C Wasser/Methanol (1:1).

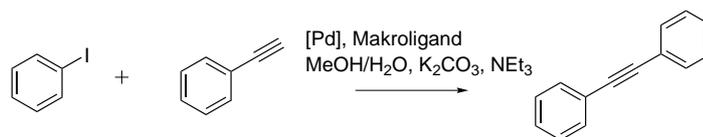


Abbildung 4.31: *Sonogashira*-Kupplung von Phenylacetylen und Iodbenzol.

des intermediär gebildeten *Cu*-Acetylenides am *Pd*-Zentrum. Sie findet vielfältigen Einsatz gerade in der medizinischen Chemie, wo sie ein bedeutendes Hilfsmittel für die Synthese einer Vielzahl von cytotoxischen Verbindungen ist.^[13]

Hier war das Ziel allein der Beweis der Durchführbarkeit der *Sonogashira*-Kupplung im System *Pd*/Makroligand/Wasser/Methanol. Dafür wurde das Modellsystem Iodbenzol und Phenylacetylen gewählt. Die Reaktion wurde unter den bereits für *Suzuki-Miyaura*- und *Stille*-Kupplung erfolgreich angewendeten Bedingungen durchgeführt, mit der Ausnahme des hier nötigen Zusatzes von Triethylamin, da die Wechselwirkung von Kupfer und Amin für die *Cu*-Acetylenid-Bildung nötig ist.

Die Umsetzung verlief bei 50°C innerhalb von 3.5 Stunden zu einem Iodbenzolumsatz von 90% und einem Phenylacetylenumsatz von 75% (vgl. Abb. 4.31). Das entspricht einer initialen *TOF* von 795h⁻¹ bezogen auf Iodbenzol.

4.5.1.4 Abschliessendes

Es konnte gezeigt werden, dass viele der für das System *Pd*/TPP entwickelten Kreuzkupplungsreaktionen erwartungsgemäss auf das auf amphiphilen Polymeren geträgerte *Pd*/TPP-System übertragen werden können. Allerdings ist dieser Befund dahingehend einzuschränken, dass die Substrate eine grosse Halbwertszeit in Wasser aufweisen müssen. Damit ist die Klasse der *Negishi*-Kupplungen nicht nutzbar gewesen, da die dort Anwendung findenden *Grignard*-Reagenzien und Alkylzinkverbindungen einer zügigen Hydrolyse unterliegen. Für *Suzuki-Miyaura*-, *Stille*- und *Sonogashira*-Kupplung war die Übertragbarkeit allerdings gegeben.

4.5.2 *Grubbs-Hoveyda*-Bumerangsystem am Kammpolymerträger

Das *Grubbs-Hoveyda*-Bumerangsystem **KIPSRuIMESH₂**, dessen Synthese in einem der vorangegangenen Abschnitte beschrieben wurde, wurde in der Ringschlussmetathese (RCM) mit dem Standardsubstrat Diethyldiallylmalonat (DEDAM) eingesetzt (vgl. Tab. 4.14). Dabei zeigte sich, dass die von *Zarka* am AB-Blockcopolymeresystem beobachteten Aktivitäten in jedem Fall übertroffen werden konnten. Für die Hälfte der von *Zarka* eingesetzten Metallmenge zeigte sich bei **KRuIMESH₂** ei-

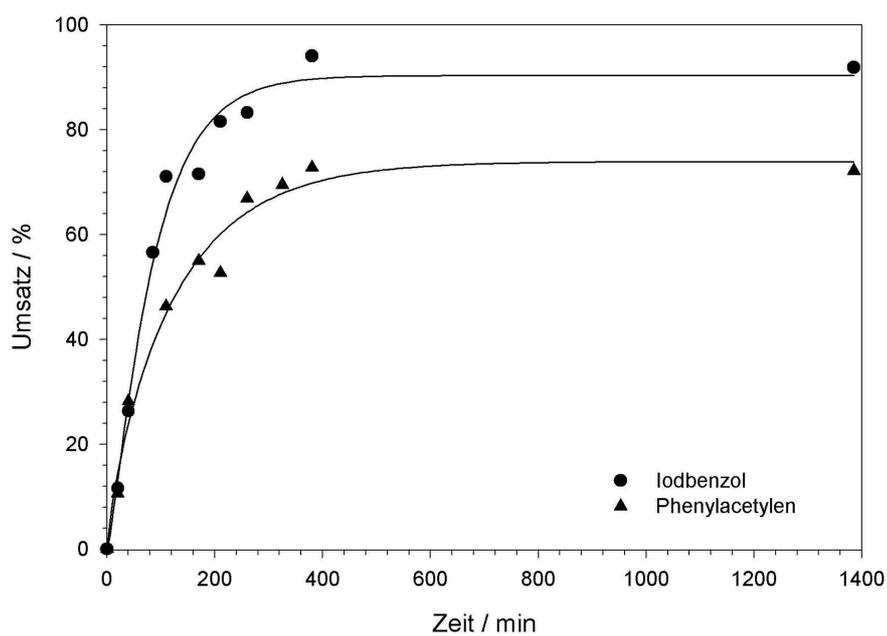


Abbildung 4.32: Umsatz-Zeit-Plot für die *Sonogashira*-Kupplung von Iodbenzol mit Phenylacetylen in Gegenwart des geträgerten Katalysators **KPd**. Umsetzung bei 50°C in Wasser/Methanol (1:1).

ne vergleichbare Aktivität wie bei dem von *Zarka* entsprechend modifizierten AB-Blockcopolymer.^[71] Den bei der Wiederverwendung des Katalysators nach der Extraktion der Produkte zu beobachtenden Aktivitätsabfall hatte *Zarka* bei seinen AB-Blockcopolymeren auch beobachten können. Er ist wahrscheinlich auf eine hydrolytische Deaktivierung zurückzuführen. Bemerkenswert war in diesem Fall auch, dass die Umsetzung problemlos in Wasser/Methanol-Mischungen möglich war, dabei schreitet allerdings die Katalysatordeaktivierung merklich schneller als in reinem Wasser voran.

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Ringschlussmetathese von DEDAM mit **KIPSRuIMESH₂** bei RT.

Eintrag	Zyklus Mol-%	Beladung	Lösemittel	Zeit h	Umsatz %	Ru im Produkt $\mu\text{g/g}$
1	1	0.5	DCM	1	82	–
2	1	0.5	H ₂ O/MeOH	1	88	–
3	2	0.5	H ₂ O/MeOH	1	51	–
4	3	0.5	H ₂ O/MeOH	1	15	–
5	4	0.5	H ₂ O/MeOH	1	<1	–
6	1	0.5	H ₂ O	1	78	0.10
7	2	0.5	H ₂ O	1	56	0.29
8	3	0.5	H ₂ O	1	30	0.04
9	4	0.5	H ₂ O	1	4	–
10	1	0.05	H ₂ O	1	28	0.11

Seine bezüglich Methanol bzw. Methanol/Wasser-Mischungen grössere Verträglichkeit machen dieses System zu einem guten Kandidaten für Umsetzungen mit den von der Arbeitsgruppe *Blechert* eingehend untersuchten Zuckersubstraten, die sich nur in Wasser/Methanol-Mischungen lösen lassen.^[102] Die homogenen Katalysatoren sind dort nicht löslich und erschweren somit die Umsetzung. Die traditionell an *Merrifield*-analogen Harzen fixierten Komplexe bringen hier allein auch keine grosse Verbesserung. Erste Untersuchungen an diesen Substraten mit diesem Bumerangsystem (**KIPSRuIMEH₂**) zeigten allerdings hier auch keine nennenswerten Aktivitäten. Dies ist insofern wenig verwunderlich, als diese amphiphilen Kammpfropfcopolymere gerade dazu entwickelt wurden, eine Umsetzung öllöslicher Substrate in wässriger Flotte zu ermöglichen. Eine Aufgabe, die mit diesen Systemen erwiesenermassen gut zu lösen ist (vgl. Tab. 4.14).

Die grosse Flexibilität bei der Synthese dieser Polymerarchitekturen eröffnet hier auch eine Lösungsstrategie für die Problemstellung von *Blechert*. Wurden die Katalysatoren bisher direkt im Bereich der Pallisadenschicht, also am Übergang von

der hydrophoben in die hydrophile Domäne, angebracht, so erscheint für zukünftige Untersuchungen bezüglich der Umsetzung hydrophiler Substrate mit hydrophoben Katalysatoren, wie den Metathese-Katalysatoren vom *Grubbs*-Typ, die Fixierung der Katalysatorkomplexe im wasserlöslichen Teil der Pfropfarme sinnvoll. Hier gibt es mehrere Ansätze, deren Verfolgung lohnend erscheint. Dies ist zum einen ein statistischer Einbau im hydrophilen Block der Pfropfarme, oder aber ein Einbau in Form eines zweiten, kurzen hydrophoben Blockes am Ende des hydrophilen Blockes, alternativ dazu ist auch der Einbau in statistische Copolymere denkbar.

4.6 Vergleich zwischen Stern und Kamm

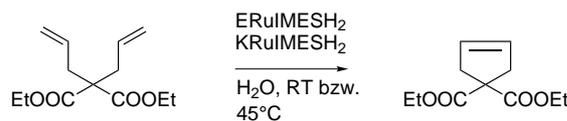
Die Anwendung von geträgerten Rutheniumalkylidenkomplexen wurde von *Blechert* für Träger vom *PEGA-NH₂*-Typ^[102] und von *Krause* mit *Zarka* für amphiphile AB-Blockcopolymere^[70] gezeigt. Die in dieser Arbeit entwickelten und untersuchten Kamm- bzw. Sternpfropfcopolymere entsprechen chemisch, abgesehen von der im Vergleich mit den mizellbildenden AB-Blockcopolymeren eingefrorenen Dynamik, diesen vollkommen. Es lag daher nahe, diese Komplexe an die Kamm- und Sternpfropfcopolymere anzubinden, und das Verhalten dieser geträgerten Komplexe mit dem der AB-Blockcopolymeren zu vergleichen.

Nach der Charakterisierung wurden die durch Chloraustausch geträgerten Komplexe in der Ringschlussmetathese und der Cyclopolymerisation von α - ω -Hexadienen eingesetzt.

4.6.1 Ringschlussmetathese

Mit den bereits in dieser Arbeit beschriebenen durch Chloraustausch an amphiphilen Stern- bzw. Kammpolymeren geträgerten Rutheniumalkylidenkomplexen **ERuIMESH₂** und **KRuIMESH₂** wurde nun mit DEDAM als Standardsubstrat in Kooperation mit *Halbach* Versuche zur Ringschlussmetathese durchgeführt. Die Reaktionen wurden in reinem Wasser bei Raumtemperatur und bei 45°C durchgeführt (vgl. Abb. 4.33). Die Katalysatorabtrennung wurde mittels Extraktion von Substrat und Produkt mit Pentan möglich. Eine Wiederverwendung ist dadurch prinzipiell möglich, wurde in diesem Fall aber nicht weiter untersucht.

Es zeigten sich hier für **ERuIMESH₂** bei 2 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur bzw. 45°C Umsätze von 1.0% (RT) bzw. 0.6% (45°C), was einer TON von 44 bzw. 32 entspricht. Dies stand im klaren Gegensatz zu **KRuIMESH₂**. Hier

Abbildung 4.33: RCM von DEDAM in Wasser mit ERuIMESH_2 und KRuIMESH_2 .Tabelle 4.15: Ergebnisse der RCM von DEDAM in Wasser mit ERuIMESH_2 und KRuIMESH_2 .

Katalysator	<i>Ru</i> -Beladung Mol-%	T °C	t h	Umsatz %	TON	TOF h ⁻¹
ERuIMESH_2	0.02	25	2	1.0	44	22
ERuIMESH_2	0.02	45	2	0.6	32	16
KRuIMESH_2	0.01	25	2	27.0	5976	2988
KRuIMESH_2	0.01	45	2	20.0	4300	2150

wurden nach 2 Stunden unter den identischen Reaktionsbedingungen mit einer deutlich niedrigeren Katalysatormenge 27% bzw. 20% Umsatz erreicht, was TON-Werten von 5976 bzw. 4300 entspricht (vgl. Tab. 4.15). Die Abnahme der Aktivität mit der Temperatur dürfte auf die bei erhöhter Temperatur stärkere Katalysatorzersetzung zurückzuführen sein, die die Beschleunigung der erwünschten Reaktion überkompensiert.

Der gravierende Unterschied in den Aktivitäten lässt sich durch einen Blick auf die Strukturen verstehen. Bei ERuIMESH_2 sind offenkundig durch die Sternstruktur die katalytisch aktiven Zentren für das Substrat deutlich schlechter zugänglich als dies im Fall des Kammpolymer KRuIMESH_2 gegeben ist.

Im Vergleich zum permanentfixierten System an AB-Blockcopolymeren^[71] sind diese Ergebnisse bemerkenswert. *Zarka* fand für eine Katalysatormenge von 0.1mol% in 20 Stunden bei der Ringschlussmetathese einen Umsatz von 5% für DEDAM. Dies entspricht einer TON von 50. Für das Sternpolymer ERuIMESH_2 ergaben sich vergleichbare Werte, dies allerdings bereits mit einem Fünftel der Metallmenge. Mit dem Kammpolymer KRuIMESH_2 konnten bereits mit einem Zehntel der Metallmenge um einen Faktor hundert bessere Ergebnisse erreicht werden. Ursächlich hierfür ist das Zusammenwirken zweier Faktoren: Einerseits wurde bei den hier untersuchten Trägern das katalytisch aktive Zentrum an der Pallisadenschicht im Träger angebracht, also direkt am Übergang vom hydrophilen Äusseren des Trägers zum hydrophoben Inneren. Zum anderen wird es dem Kammpolymer möglich sein sich an die Substrattröpfchen anzulagern und dabei mit dem hydrophoben Molekülteil, das den Katalysator enthält, in das Substrat einzusinken - dadurch wird der

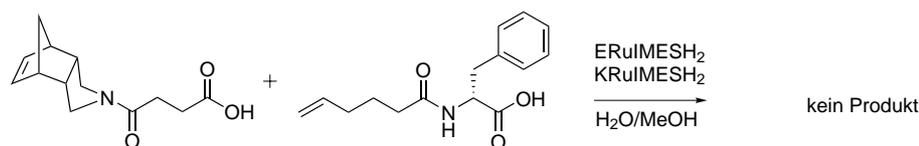
Abbildung 4.34: ROCM mit ERuIMESH₂ bzw. KRuIMESH₂ (1mol% Katalysator).

Tabelle 4.16: Edelmetallaustrag/Bluten bei der RCM in Wasser.

Eintrag	Katalysator	Reaktionszeit	Temperatur	m(Ru)/m(Produkt)
		h	°C	ng/g
1	ERuIMESH ₂	2	25	0.0176
2	ERuIMESH ₂	2	45	0.523
3	KRuIMESH ₂	2	25	0.0538
4	KRuIMESH ₂	2	45	0.0372

Transportweg zum katalytisch aktiven Zentrum minimal, da der Umweg durch die hydrophile Schale wegfällt.

Im Arbeitskreis *Blechert* durchgeführte Untersuchungen über die Anwendbarkeit dieser Träger in der Ringöffnungscrossmetathese (ROCM) mit in Wasser/Methanol löslichen Substraten hatten keinen Erfolg (vgl. Abb. 4.34). Dies bestätigt den Zugschnitt dieser Katalysatoren, die darauf ausgelegt sind, hydrophobe Substrate in wässrigen Umgebungen in ihrem Inneren umzusetzen. Für die Zukunft ist hier zu überlegen, ob durch eine Platzierung des Katalysators im wasserlöslichen Bereich der Träger eine Verbesserung erreicht werden kann.

Das Leaching der Katalysatoren wurde durch die Untersuchung der isolierten Produkte (ICP-OES) bestimmt. Es ist bei allen Makrokatalysatoren sehr niedrig. Es werden durchweg Werte im Bereich von 0.0176ng/g bis zu 0.0538ng/g erreicht, mit einem Ausreisser (vgl. Tab. 4.16 Eintrag 2) mit einem Leaching von 0.523ng/g.

4.6.2 1,6-Heptadiin-Cyclopolymerisation

Leitfähige Polymere sind als Oberflächenbeschichtungen von Interesse, da sie zum Beispiel zu einem kontrollierten Ausgleich von Oberflächenladungen beitragen können. Unkontrollierte Entladungen können etwa zur Beschädigung von z.B. Flugzeugen oder Satelliten führen.^[103]

Krause und *Zarka* setzten 2-Oxazolin-Blockcopolymere – die den Pfropfarmen der hier untersuchten Stern- und Kammpolymeren entsprechen – zur Trägerung von Ruthenium-Katalysatoren ein, die eine hohe Toleranz gegen protische Medien haben und die Polymerisation von 1,6-Heptadiinen in Wasser zu stabilen Latices

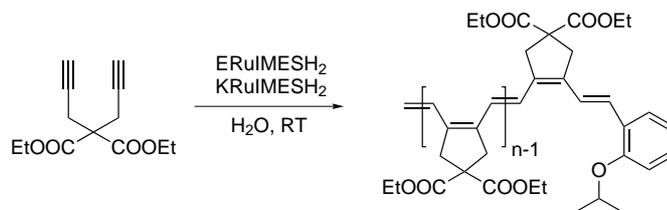


Abbildung 4.35: Polymerisation von DEDPM in Wasser mit **ERuIMESH₂** und **KRuIMESH₂**.

Tabelle 4.17: Ergebnisse aus der DEDEPM-Polymerisation in Wasser.

Trägersystem	$M_n(\text{th.})$ g/mol	$M_n(\text{RI})$ g/mol	PDI(RI)	Umsatz %	λ_{max} nm	N_{eff}	E eV
ERuIMESH ₂	32 900	12 400	1.49	7.5	582	44	2.13
KRuIMESH ₂	174 000	7 000	1.67	25.0	578	41	2.15

ermöglichen.^{[70],[71],[83]}

Es lag nahe, die Katalysatoren **ERuIMESH₂** und **KRuIMESH₂** ebenso in der 1,6-Heptadiin-Cyclopolymersation einzusetzen und ihre Eigenschaften dabei aufzuklären. Die hierzu nötigen Versuche wurden in Kooperation mit *Halbach* und *Krause* durchgeführt.

Wie bei den AB-Blockcopolymeren ist die Reaktion nach der Monomerzugabe nur durch die Zugabe eines Tropfens Toluol zu starten, da das Monomer ein in Wasser nicht löslicher Feststoff ist, der sonst nicht an die aktiven Zentren gelangen kann. Die Umsetzungen wurden nach zwei Stunden durch Zugabe von Ethylvinylether, durch die Bildung des stabilen Fischer-Carbens am Metallzentrum, abgebrochen. Die Polymere wurden dann durch Fällung in Methanol isoliert und die Molmassen gelpermeationschromatographisch bestimmt, die maximale Absorptionswellenlänge und darüber die effektive Konjugationslänge wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. Ein Teil der Latices wurde zur Untersuchung auf Teilchengröße und Gestalt mit dem Transmissionselektronenmikroskop zurückbehalten.

Die mit **ERuIMESH₂** erzeugten Polymere hatten eine mittlere Molmasse von 12 400g/mol und einen Polydispersitätsindex von 1.49, die Ausbeute blieb allerdings mit 7.5% sehr niedrig. Wurde **KRuIMESH₂** eingesetzt, so wurden Polymere einer kleineren mittleren Molmasse von 7 000g/mol und einem Polydispersitätsindex von 1.67 erhalten, dafür wird ein Umsatz von 25% erreicht. Aus den UV-Vis-Spektren des erhaltenen Poly(DEDPM) ist ersichtlich (vgl Abb. 4.36), dass die Mikrostruktur der Polymere in allen Fällen der eines reinen Fünfring-Poly(DEDPM) entspricht.^[76] Eine Untersuchung durch ¹³C-NMR-Spektroskopie war zum Zeitpunkt dieser Ar-

Tabelle 4.18: Metallgehalte in Poly(DEDPM), das mit **ERuIMESH₂** oder **KRuIMESH₂** hergestellt wurde.

Katalysator	m(Ru)/m(Polymer)
	ng/g
ERuIMESH ₂	– ^a
KRuIMESH ₂	0.721

^anicht bestimmt

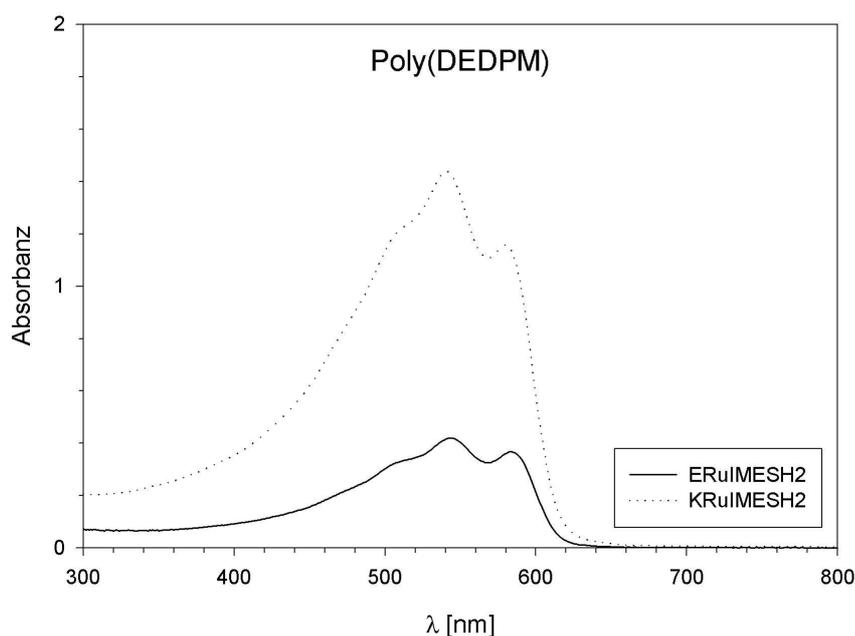


Abbildung 4.36: UV-Vis-Spektren der erhaltenen Poly(DEDPM)s.

beit wegen eines längeren Ausfalls des NMR-Gerätes nicht möglich und auch nicht nötig, da die UV-Vis-Spektren mit denen auf andere Weise hergestellter Fünfring-Poly(DEDPM)-Proben^[104] übereinstimmten. Der grössere Umsatz bei der Verwendung von **KRuIMESH₂** (vgl. Tab. 4.17) ist wahrscheinlich ebenso wie bei der Ringschlussmetathese auf die bessere Zugänglichkeit der aktiven Zentren im Kammpolymer durch dessen Einsinken in die Monomertröpfchen zurückzuführen.

Aus den TEM-Aufnahmen der Polymerlatices (vgl. Abb. 4.37) ist für **KRuIMESH₂** zu entnehmen, dass die Teilchendurchmesser zwischen 50 und 200nm lagen und eine Koagulation zu grösseren Teilchen auftritt. Für **ERuIMESH₂** lagen die Teilchendurchmesser zwischen 10 und 50nm, eine Koagulation zu grösseren Teilchen ist nicht

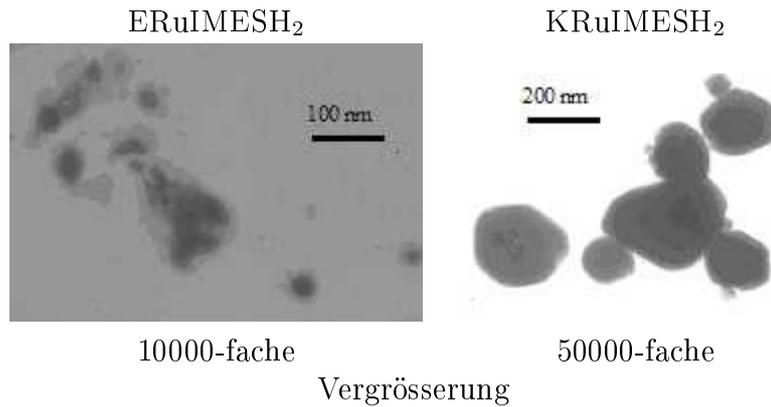


Abbildung 4.37: TEM-Aufnahmen der Poly(DEDPM)-Latices.

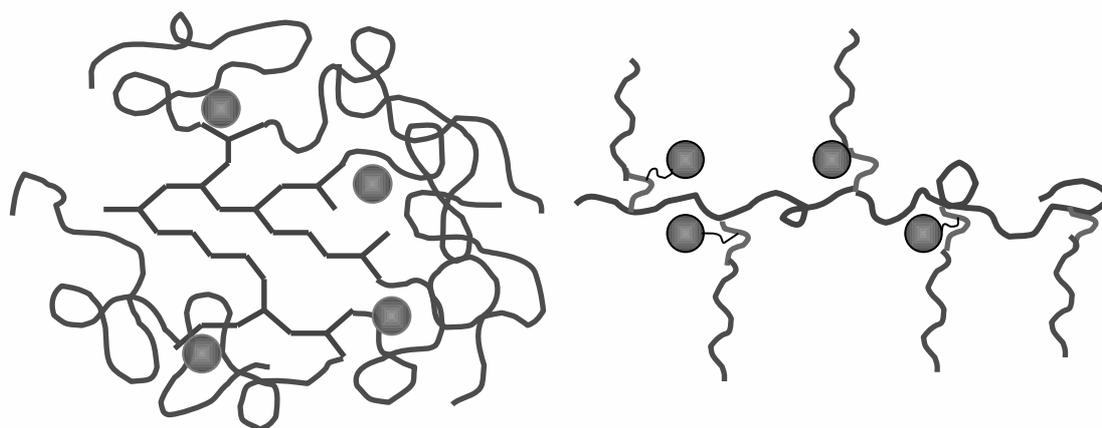
in dem Ausmass wie bei **KRuIMESH₂** zu beobachten gewesen. Die Bildung der grösseren Teilchen bei **KRuIMESH₂** lässt sich durch Anlagerung der amphiphilen Kammpolymere mit ihrem hydrophoben Rückgrat an das Monomer/Touluoltröpfchen während der Polymerisation erklären. Nach Abschluss der Reaktion verbleibt das Amphiphil am Partikel und stabilisiert es. Die Dispersionen sind stabil und zeigen auch nach zwei Wochen noch keine Zersetzungserscheinungen. *Krause* und *Zarka* konnten mit amphiphilen AB-Blockcopolymeren Latexpartikel mit 100 bis 200nm Durchmesser erzielen.^[70]

Die Leistung der Kamm- und Sternpolymere **KRuIMESH₂** und **ERuIMESH₂** ist deutlich verschieden, das Kammpolymer zeigte eine deutlich höhere Aktivität. Mit beiden geträgerten Katalysatoren ist es allerdings möglich, in wässrigem Medium Poly(DEDPM)-Latices zu erhalten, die über Wochen stabil sind. Im Vergleich mit den von *Krause* und *Zarka* untersuchten AB-Blockcopolymerträgern^[70] zeichnen sie sich allerdings durch die merklich heterogeneren Partikelgrössen und Partikelformen in den mit ihnen hergestellten Latices aus.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Aspekt der Immobilisierung von Übergangsmetallkatalysatoren an amphiphile Polymerarchitekturen untersucht: Stern- bzw. Kammpfropfblockcopolymer, die aus einem hydrophoben Kern bestehen, auf den eine Löslichkeit in Wasser vermittelnde Polymerschicht aufgepfropft ist, die gleichzeitig zur Anbindung des Katalysators genutzt wird.



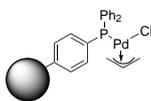
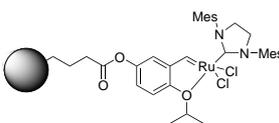
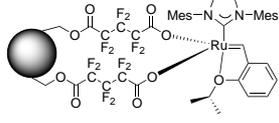
Der Zugang zu diesen Strukturen ist zum einen über hochverzweigte Makroinitiatoren und zum anderen über lineare Makroinitiatoren möglich. Es handelt sich dabei einerseits um eine mit 3-Chlormethylbenzoylchlorid modifizierte, hochverzweigte Poly(4,4'-bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure) und zum anderen um statistische Copolymere von 4-Chlormethylstyrol und Styrol, die durch kontrollierte radikalische Polymerisation nach der DPE-Methode^[95] hergestellt werden.

Diese Makroinitiatoren wurden in einer Pfropfblockcopolymerisation zu präfunktionalisierte Polymeren, die Triphenylphosphin-Funktionen **EP** und **KP**, Carboxymethylfunktionen **KMC** und Acetoxy-Funktionen **EA** und **KA** umgesetzt. Über diese Funktionalitäten wurden in polymeranalogen Umsetzungen Metallzentren an

die Polymere angebunden. Im einzelnen waren dies:

- Pd(η^3 -C₃H₃)Cl(Ph₂PPh-R)-Komplexe
- RuIMESH₂Cl₂(=CH-Ph(O-*i*-Pr)(OR))-Komplexe
- RuIMESH₂(=CH-Ph(O-*i*-Pr)(OC=O(CF₂)₃C=O-R)₂)-Komplexe

Mit diesen Systemen konnte eine grosse Anzahl von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erfolgreich durchgeführt werden.

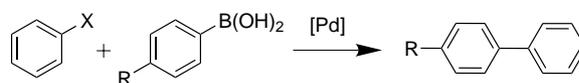
	Sternpolymere	Kammpolymere
	<i>Suzuki-Miyaura</i>	<i>Suzuki-Miyaura</i> <i>Stille</i> <i>Sonogashira</i>
	—	Ringschlussmetathese
	Ringschlussmetathese Heptadiencyclopolymerisation	Ringschlussmetathese Heptadiencyclopolymerisation

Die Anwendung der Sternpolymere in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung stiess auf das Problem der Trägerersetzung unter den Reaktionsbedingungen. Daher wurden die hydrolysestabilen Kammpolymere entwickelt und hergestellt.

Für die Kammpolymere war es möglich, das Spektrum der Pd-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen abzu prüfen. Im Einzelnen wurden hier die *Suzuki-Miyaura*, die *Stille*- und die *Sonogashira*-Kupplungen untersucht, die sich alle in diesem System mit ausgesprochen kleinen Metallmengen (0.25 Mol-%) realisieren lassen. Für die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung wurden dabei TOF-Werte von 50 h⁻¹ (Brombenzol) bis zu 200 h⁻¹ (Iodbenzol) erreicht. *Stille*-Kupplungen konnten nur mit Tri-*n*-butylzinnverbindungen erfolgreich durchgeführt werden, Trimethylzinnverbindungen zeigten keine Aktivität. Die *Sonogashira*-Kupplung von Iodbenzol und Phenyl-

cetylen war problemlos in vier Stunden durchzuführen. Dabei wurden TOF-Werte von 795h^{-1} erreicht.

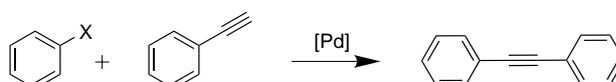
Suzuki-Miyaura



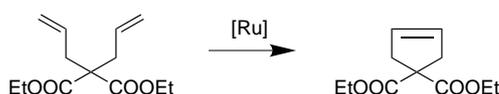
Stille



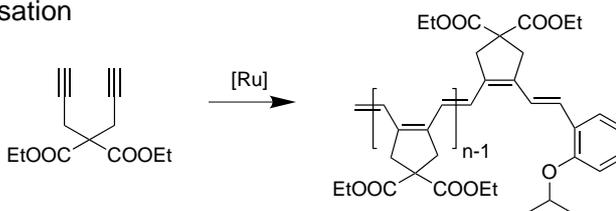
Sonogashira



Ringschlussmetathese



Heptadiiencyclopolymerisation



Mit den Stern- bzw. Kammolymerträgern durchgeführte Reaktionen.

$R^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$, $Q = \text{Vinyl}, \text{Phenyl}$, $R^2 = \text{CH}_3$, $n\text{-Bu}$.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurde auch die Trägerung von Ruthenium-Metathesekatalysatoren untersucht. Mit einem Bumerangsystem **KIPSRuIMESH₂**, das einem bereits beschriebenen AB-Blockcopolymerträger^[71] analog ist, war es durch die Verwendung eines amphiphilen Kammolymerträgers möglich, die Aktivität des Systems zu verdoppeln. Mit 0.01Mol-% Katalysator gelang es in der Ringschlussmetathese mit DEDAM eine TON von 515 zu erreichen. Mit durch einen Chloraustausch am Rutheniumzentrum nach *Buchowicz*^[99] an Stern- bzw. Kammolymere angebotenen Metathesekatalysatoren wurden Untersuchungen zur Ringschlussmetathese und zur Heptadiiencyclopolymerisation durchgeführt. Bemerkenswert an diesen Katalysatoren war, dass sie im Fall des Kammolymers **KRuIMESH₂**

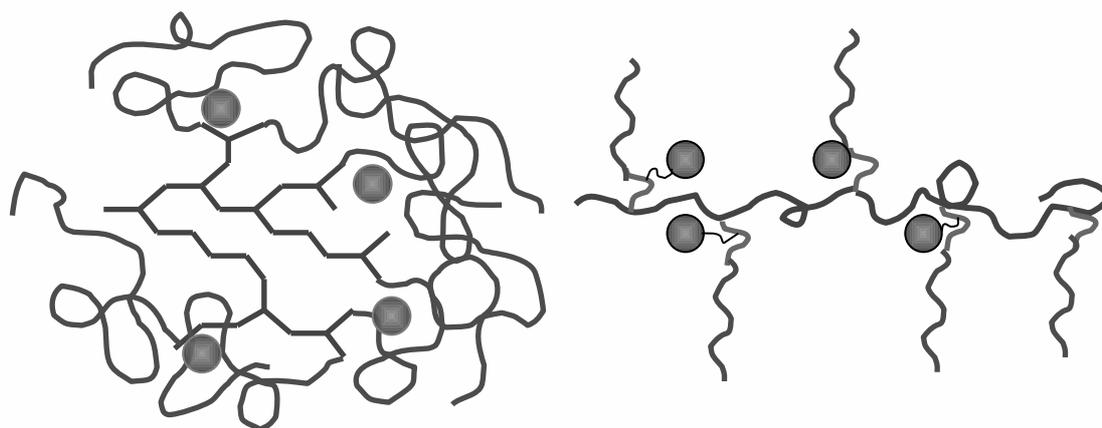
vollständig doppelt am Polymer fixiert werden konnten. Interessanter Weise war dies für die Sternpolymere **ERuIMESH₂** nur bei 50% der Rutheniumzentren zu beobachten. Bei der Ringschlussmetathese ergaben sich für die Kammpolymere (TON: 5976) erheblich grössere Aktivitäten als für die Sternpolymere (TON: 44).

Die Effekte, die sich aus dem Zusammenspiel amphiphiler Trägermaterialien mit Substraten und Lösemitteln ergeben, sind vielfältig und oft überraschend. Sie sind auf Phänomene, wie den hydrophoben Effekt und Transportprozesse im Inneren des Trägermaterials zurückzuführen. Dies macht die Arbeit mit den hier untersuchten amphiphilen Materialien sehr reizvoll und abwechslungsreich. Für die Zukunft wird es daher geboten sein, das Zusammenspiel von Trägermaterial und seiner Umgebung eingehend zu untersuchen. Dabei muss das Augenmerk darauf gerichtet sein, mit physiko-chemischen Methoden, wie Lichtstreuexperimenten und elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die jeweilige Rolle und Bedeutung dieser Einflussfaktoren im Gesamtsystem zu bestimmen.

Kapitel 6

Summary and Outlook

In this work an aspect of the fixation of late transition metal complexes onto amphiphilic polymer architectures was investigated: star- respectively comb graft block copolymers composed of a hydrophobic core onto which a hydrophilic polymer layer was grafted. These graft arms provide solubility in water and an anchoring point which is used to immobilize the catalyst.



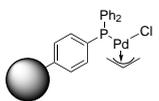
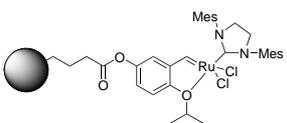
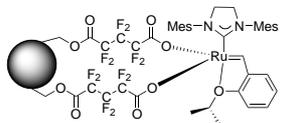
These structures were prepared using hyperbranched and linear macro initiators: the hyperbranched macro initiator was prepared by polymer analogous reaction of a hyperbranched poly(4,4'-bis(4-hydroxyphenyl)valeric acid) with 3-chloromethylbenzoylchloride; the linear macro initiators were statistical copolymers of 4-chloromethylstyrene and styrene that were prepared by controlled radical polymerisation according to the DPE method^[95].

These macroinitiators were used in a graft block copolymerisation to afford pre-functionalised polymers containing triphenylphosphine moieties **EP** and **KP**, carboxymethyl moieties **KMC** and acetoxy moieties **EA** and **KA**. These functionalities were used in polymeranalogous conversions to attach the late transition metall

centers onto the polymer supports:

- Pd(η^3 -C₃H₃)Cl(Ph₂PPh-R) complexes
- RuIMESH₂Cl₂(=CH-Ph(O-*i*-Pr)(OR)) complexes
- RuIMESH₂(=CH-Ph(O-*i*-Pr)(OC=O(CF₂)₃C=O-R)₂) complexes

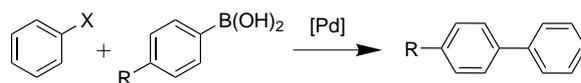
These catalysts were successfully applied in numerous transition metal catalysed reactions.

	star polymers	comb polymers
	<i>Suzuki-Miyaura</i>	<i>Suzuki-Miyaura</i> <i>Stille</i> <i>Sonogashira</i>
	—	ring closing metathesis
	ring closing metathesis heptadiyne cyclo polymerization	ring closing metathesis heptadiyne cyclo polymerization

The applicability of the star polymers in *Suzuki-Miyaura* couplings was limited by the decomposition of the support material under the reaction conditions. Hence hydrolytically stable comb polymers were designed and prepared.

The comb polymers were used to evaluate the multitude of palladium catalyzed carbon carbon coupling reactions. In detail *Suzuki-Miyaura*, *Stille* and *Sonogashira* couplings were investigated and successfully performed using rather low amounts of precious metal (0.25Mol-%). *Suzuki-Miyaura* couplings reached TOFs ranging from 50h⁻¹ (bromobenzene) up to 200h⁻¹ (iodobenzene). *Stille* couplings were only performed successfully using tri-*n*-butylstannanes. Trimethylstannanes showed no activity. *Sonogashira* coupling of iodobenzene and phenyl acetylene was performed easily in 4 hours reaching TOF values of 795h⁻¹

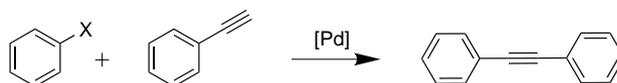
Suzuki-Miyaura



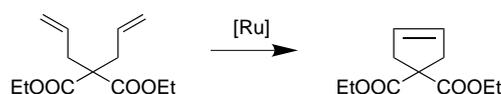
Stille



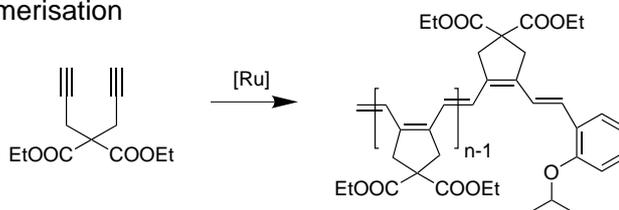
Sonogashira



Ring Closing Metathesis



Heptadiyne Cyclo Polymerisation



Reactions that were performed with the star and comb polymer supports.

$R^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$, $Q = \text{Vinyl}, \text{Phenyl}$, $R^2 = \text{CH}_3, n\text{-Bu}$.

In another part of this work the immobilization of ruthenium metathesis catalysts was examined. A boomerang system **KIPSRuIMESH₂**, analogous to an AB block copolymer system described by *Zarka*^[71], was prepared and applied to ring closing metathesis of DEDAM. The amphiphilic comb polymer support lead to a doubling of the observed activity in comparison to the AB block copolymer system. With a catalyst loading of merely 0.01Mol-% a TON of 515 was observed. A comparative study of ruthenium carbene catalysts immobilized onto star and comb polymers by chlorine exchange according to *Buchowicz*^[99] in ring closing metathesis and heptadiyne cyclo polymerization was performed. It is worth noting that in **KRuIMESH₂** the ruthenium center was attached to the polymer by complete exchange of both chloride ligands. For the star polymer **ERuIMESH₂** only 50% of the ruthenium centers were attached to the support by exchanging both chloride ligands in the precursor complex. In ring closing metathesis the comb polymers showed a very high activity (TON: 5967) compared to the star polymers (TON: 44).

The effects originating from the combination of amphiphilic support materials with substrates and solvents are diverse and often startling. They can be attributed to phenomena like the hydrophobic interaction and transport processes in the interior of the support material, making them very attractive and diverse to work with. In further studies it will be of paramount relevance to investigate the interaction of the support material with its environment. These investigations will have to be performed using advanced physico-chemical methods like light scattering and electron micrography in order to elucidate the individual contribution of these factors to the complete system.

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Hilfsmittel

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Fa. Bruker, ARX 300

Frequenzen:

^1H -NMR 300.13MHz, ^{13}C -NMR 75.47MHz, ^{31}P -NMR 121.44MHz, ^{19}F -NMR 282.231

Lösemittel: $d^1\text{CHCl}_3$, $d^6\text{DMSO}$, $d^4\text{MeOH}$

Standard: Restprotonensignal des Lösemittels, ^{13}C -Resonanz des Lösemittels, H_3PO_4

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Pumpe: Fa. Waters, Mod. 510

UV-Detektor: Waters 486 ($\lambda = 254\text{nm}$)

RI-Detektor: Waters 410

Fluss: 1.0mL/min

Elutionsmittel: CHCl_3 , DMAc

Kalibrierstandard: lineares Polystyrol (CHCl_3), lineares Polymethylmethacrylat (DMAc)

Säulensätze: Polymer Laboratories, PL Gel Mixed B, 90cm Trennweg, Trennbereich

$5 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^7\text{g/mol}$

Gaschromatographie (GC)

Fa. Varian, GC 3800 mit FID 1070 und Split-/Splitlos Kapillarinjektor 1179

Detektor: 3380 GC-FID 1070

Säule: Kapillarsäule CPSIL 8 CB, Länge: 30000mm

Trägergas: Helium

Infrarot-Spektroskopie (IR)

Fa. Bruker, IFS 55

Fa. Bruker Vector 22 (ATR)

UV-Vis Spektroskopie (UV-Vis)

Fa. Varian Cary 3 (250–800nm)

Graphitofen-AAS (GAAS)

Fa. UNICAM.

UNICAM GF90 Graphitofeneinheit an UNICAM 939 AA Spectrometer mit UNICAM FS90 FURNACE Autosampler

Induktiv Gekoppeltes Plasma – Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)

Jobin Yvon JY38 plus

Mikrowelle MLS 1200 mega

Elementaranalyse (EA)

H. Barth, Mikroanalytisches Laboratorium, Department Chemie der Technischen Universität München.

7.1.1 Chemikalien und Lösemittel

Grundchemikalien: Alle Basischemikalien wurden von den Firmen *Fluka*, *Aldrich*, *Lancaster*, *Strem*, *AdvancedChemTech* oder *Merck* bezogen und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

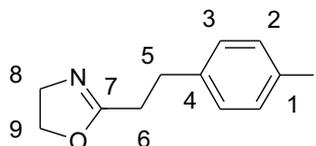
2-(5-Carboxymethylpentyl)-2-Oxazolin wurde wie in der Literatur beschrieben^[43] hergestellt, 2-(5-Acetoxyethyl)-2-Oxazolin von *Tobias Zarka* und 2-Isopropoxy-5-hydroxystyrol von *Martin Mayershofer* erhalten.

Lösemittel: Alle technischen Lösemittel wurden vor dem Gebrauch destilliert. Absolute Lösemittel wurden entweder als solche bezogen oder nach Standardverfahren getrocknet^[105] und unter Argon als Schutzgas über aktiviertem Molekularsieb 4Å gelagert. Lösemittel für die NMR-Spektroskopie wurden von der Firma *Deutero* bezogen.

7.2 Synthese

7.2.1 Monomersynthese

7.2.1.1 2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)-2-oxazolin



In einem ausgeheizten Rundkolben (250mL) werden 60mL Tetrahydrofuran, 4mL N,N,N',N'-Tetramethyldiamin und 13.8mL n-BuLi (Hexan 1.6M) vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Bei -78°C werden 1.9g 2-Methyl-2-oxazolin in 10mL THF langsam zugetropft. Der Ansatz wird für 2h in der Kälte gerührt, dann werden 5.26g 4-Iodbenzylbromid (16.8mmol) in 20mL THF zugetropft. Es wird für 1h in der Kälte, für 2h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Anteile werden abdestilliert. Der Rückstand wird mit 70mL Wasser und 40mL Chloroform versetzt, das Chloroform abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Feinvakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und über Aluminiumoxid (neutral, Aktivität nach Brockmann III) mit Dichlormethan als Eluenten säulenchromatographisch gereinigt. Das Rohprodukt wird aus 60mL Hexan/1mL Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.95g (55.3% d. Th.)

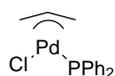
EA: C₁₁H₁₂INO (301.12g/mol): ber.: 43.87C, 4.01H, 4.65N, 42.14I, gef.: 43.91C, 4.00H, 4.65N, 42.51I

Schmelzpunkt: 106.0 °C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.55 (m, C₂-H, 2H), 6.91 (m, C₃-H, 2H), 4.19 (t, C₉-H, 2H, ³J=9.45), 3.77 (t, C₈-H, 2H, ³J=9.43), 2.85 (t, C₆-H, 2H, ³J=7.81), 2.52 (t, C₅, 2H, ³J=7.92)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.5 (C₂), 130.3 (C₃), 91.4 (C₁), 67.5 (C₉), 31.5 (C₆), 29.3 (C₅)

7.2.1.2 Allylpalladiummonotriphenylphosphanchlorid



Zu einer Lösung von Triphenylphosphan (2eq. 0.54mmol, 141.64mg, farblos) in Dichlormethan (10mL) wird eine Lösung von Allylpalladiumchloriddimer (1eq., 0.27mmol,

100mg, grün) in Dichlormethan (10mL) langsam unter Luftausschluss zugegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich gelb. Nach 14h Rühren wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Es werden 240mg eines gelb-orangen Feststoffs erhalten.

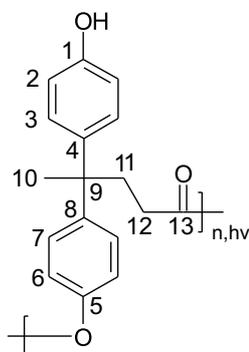
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.58$ (Ar-H, 15H), 5.81 (Allyl-H, m, 3H, $J=9.9\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 134.1, 133.9, 132.3, 130.9, 129.1, 128.9$ (Ar-C), 109.2 (Allyl-C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.6, 26.7$ (P=O), 24.98, 23.46 (Pd-P(-Ph)₃), 18.69.

7.2.2 Sternpfropfblockcopolymere aus modifiziertem Polyester

7.2.2.1 Hochverzweigter Polyester E



14.3g 4,4'-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (50mmol) werden im Reaktionskolben vorgelegt. Der Kolben wird mehrmals evakuiert und anschliessend mit Argon gefüllt. Anschliessend wird auf 120°C erhitzt und eine Pipettenspitze Dibutylzinn-diacetat hinzugefügt, sodann wird auf 200°C erhitzt und 4h im Argonstrom gerührt. Danach wird die Temperatur auf 225°C gesteigert und im Feinvakuum weiter gerührt bis ein stabiles Endvakuum kleiner 0.1Pa erreicht wurde (ca. 4h). In der Zwischenzeit steigt die Viskosität so weit, dass ein Rühren unmöglich wird. Das Polymer wird nach dem Abkühlen im 50 mL THF gelöst und in 2L Wasser gefällt. Das cremefarbene Polymer wird abfiltriert und im Grobvakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 7.32 g (51.2 % d. Th.)

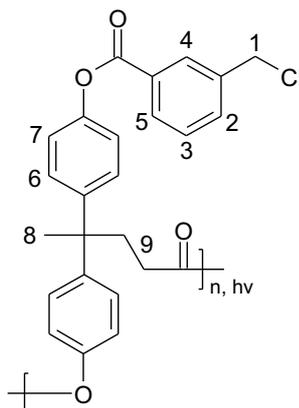
EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (268.31 g/mol Wh.): ber.: 76.10 C, 6.01 H, gef.: 72.85 C, 6.40 H.

GPC: (CHCl_3): $M_n = 8000\text{g/mol}$, PDI= 2.7

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 11.78$ (br, COOH, 1H), 9.01, 8.95 (Ar-OH, 1H), 6.97-6.42 (Ar-H, 8H), 2.28-2.07 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4H, $\text{C}_{11,12}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 155.2$ (C_1), 127.9 ($\text{C}_{3,7}$), 121.3 (C_6), 114.9 (C_2)

7.2.2.2 Chloromethylmodifizierter Polyester ECl



3.77g des hochverzweigten Polyesters (14.1mmol OH-Funktionen) werden in 30mL Tetrahydrofuran aufgelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und 2.5mL Triethylamin (17.9mmol) und 2.2mL (15.4mmol) 3-Chlormethylbenzoesäurechlorid werden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 0°C unter Argon gerührt. Danach wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Polymer wird in Wasser gefällt, das Rohprodukt nach dem Trocknen in THF gelöst und erneut in Wasser gefällt. Das Volumenverhältnis von Wasser zu THF sollte 50:1 betragen.

Ausbeute: 5.23 g (88 % d. Th.)

EA: C₂₅H₂₁O₄Cl (420.91 g/mol Wh.): ber.: 71.33 C, 5.02 H, 8.42 Cl gef.: 69.57 C, 5.05 H, 8.75 Cl.

GPC: (CHCl₃): M_n = 8000g/mol, PDI= 4.0

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.12 (Ar-H⁷), 8.06 (Ar-H⁵), 7.58 (Ar-H³), 7.43 (Ar-H⁴), 7.23-6.91 (Ar-H, 8H), 4.59 (s, C₁-H, 2H), 2.50-2.31 (CH₂-CH₂, 4H), 1.61 (s, C₁₄-H, 3H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.1 (C₁₇), 164.6 (C₈), 149.1, 148.9, 145.9, 145.7, 138.5, 133.7, 130.2, 130.1, 129.1, 128.5, 128.3, 121.3, 121.2 (Ar-H), 45.4 (C₁), 36.4 (C₁₅), 30.4 (C₁₄), 27.9 (C₁₆)

7.2.2.3 Triphenylphosphanfunktionalisiertes Sternpfropfblockcopolymer EP

Die Pfropfcopolymere wurden in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre hergestellt. In einem Schlenkkolben wird der Makroinitiator **ECl** (0.8g, 1.90mmol Benzylchloridfkt.) in 60mL absolutem Benzonitril gelöst und mit der äquimolaren Menge Kaliumiodid (0.3g) (wasserfrei) versehen. Die Mischung wird auf 85°C erhitzt und

2eq. 2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)-2-oxazolin (1.14g, 3.8mmol) für den ersten Block werden zugegeben, der Kolben verschlossen und 24h bei 85°C gerührt. Anschliessend werden 30eq. 2-Methyl-2-oxazolin (4.85g, 57mmol) zugegeben und für weitere 24h bei 85°C gerührt. Dem Ansatz werden in der Hitze 6eq. absolutes Piperidin (0.97g, 11.4mmol) zugegeben, 3h bei 85°C und weitere 24h nach dem Erkalten gerührt. Anschliessend werden dem Ansatz, bezogen auf die eingesetzte Menge an iodaryl-funktionalisiertem Monomer, 1/500eq. *Hermanns Katalysator* (1mg), 1.44eq. KOAc (1.8g) zugegeben. Der Ansatz wird dann zweimal entgast und es werden 10eq. Diphenylphosphin (3ml) zugegeben. Der Kolben wird verschlossen und der Ansatz 48h lang bei 110°C gerührt. Nach dem Erkalten werden 10mL absolutes Chloroform zugesetzt und das Produkt aus 250mL absolutem Diethylether gefällt. Das Polymer wird ein bis zweimal umgefällt, um Spuren von Benzonitril und Diphenylphosphin zu entfernen. Das Polymer wird schliesslich im Feinvakuum getrocknet. Alle Arbeitsschritte werden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Das Polymer wird unter Argon aufbewahrt. Es werden 3.68g Triphenylphosphanfunktionalisiertes Kammfropfblockcopolymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -DMSO): $\delta = 7.3, 7.1$ (20H, PAr-H), 6.87, 6.57 (8H, $J = 8.58, 89.82$, P-ArH-C-C), 3.30 (128H, b, NCH₂CH₂N), 1.92 (90H, b, H₃CC=ONR₂)

$^{31}\text{P-NMR}$ (d^6 -DMSO): $\delta = -6.30$ (PPh₃).

P-Gehalt aus NMR mit H₃PO₄ als internem Standard durch Vergleich der Signale von H₃PO₄ und TPP am Polymer:

$$n(\text{P})/m(\text{Polymer}) = 0.20 \text{ mmol/g (ber. } 0.49 \text{ mmol/g)}$$

7.2.2.4 Acetoxymfunktionalisiertes Sternfropfblockcopolymer EA

In einem Schlenkkolben wird der Makroinitiator **EC1** (0.8g, 1.90mmol Benzylchloridfkt.) in 60mL absolutem Benzonitril gelöst und mit der äquimolaren Menge Tetra-*n*-butylammoniumiodid (0.7g) (wasserfrei) versetzt. Die Mischung wird auf 85°C erhitzt und 2.4eq. 2-(5-Acetoxypropyl)-2-Oxazolin (0.87g, 4.56mmol) für den ersten Block werden zugegeben, der Kolben verschlossen und 24h bei 85°C gerührt. Anschliessend werden 30eq. 2-Methyl-2-oxazolin (4.85g, 57mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 24h bei 85°C gerührt. Dem Ansatz werden in der Hitze 12eq. absolutes Piperidin (2mL, 22.8mmol) zugegeben, 3h bei 85°C und weitere 24h nach dem Erkalten gerührt. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und wiederholt in Diethylether gefällt. Es werden 2.86g (42% Ausbeute) eines gelblichen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 3.97, 3.39\text{b}, 3.25, 2.09, 1.61, 1.45, 1.09$

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 178.3, 59.6, 45.6, 31.3, 24.6, 21.6, 20.2, 14.1$

7.2.3 Sternblockcopolymere aus CMS-Polymeren

7.2.3.1 Hochverzweigte Polymere aus CMS

4-Chlormethylstyrol, gegebenenfalls Lösemittel, Ligand (bipy, dinonylbipy, PMED-TA) werden in den Verhältnissen laut Tab. 4.5 in einen Schlenkkolben überführt, der bereits 1g Dimethoxybenzol (DIMB) und die entsprechende Menge an Cu(I)- bzw. Cu(II)-Halogenid enthält. Der Ansatz wird auf 90°C bzw. 110°C erhitzt und der Umsetzungsgrad regelmässig durch gaschromatographische Messungen bestimmt. Nach der Umsetzung wird das Polymer in THF gelöst und zur Abtrennung von Kupfer und Ligand über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Die Charakterisierung erfolgt durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und GPC-Untersuchungen.

7.2.4 Kammpropfcopolymere

7.2.4.1 Lineare Makroinitiatoren

7.2.4.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese linearer Makroinitiatoren nach der DPE-Methode 88mmol einer Mischung aus Styrol bzw. einem anderen radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomer und 4-Chlormethylstyrol werden zusammen mit 42mg (0.26mmol) AIBN und $46\mu\text{L}$ (0.26mmol) 1,1-Diphenylethen in 32mL Toluol gelöst und für 2 Tage bei 80°C gerührt. Das erhaltene Polymer wird durch langsames Eintropfen der Lösung in ein geeignetes Fällungsmittel (im Fall von Styrol ist dies Methanol) gefällt, abgetrennt, in Chloroform gelöst und erneut durch Eintropfen in ein Fällungsmittel gefällt. Das erhaltene Polymer wird dann abgetrennt und im Feinvakuum bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet. Der Gehalt an Chlormethylphenyleinheiten wird mittels ^1H -NMR-Spektroskopie aus den Integralverhältnissen der Signale der Chlormethylprotonen bei 4.6ppm zu den Signalen der Rückgratprotonen bei 2ppm bestimmt.

7.2.4.1.2 Linearer Makroinitiator durch NMP 60mg TEMPO-Styroladdukt (0.23mmol) werden zusammen mit 0.1eq TEMPO (3.6mg, $23\mu\text{mol}$) in 5mL Mesitylen und 2g Dimethoxybenzol (interner Standard für die Gaschromatographie) gelöst, und dem Ansatz 8ml (6.9mmol) Styrol und 3.2ml (2.3mmol) 4-Chlormethylstyrol zugegeben ($n(\text{Styrol})/n(4\text{-Chlormethylstyrol})=3/1$). Nach 70.5h bei 130°C wird das

Polymer durch Fällung in Methanol gewonnen. Es werden 8.14g Polymer erhalten, das entspricht 82.16% der theoretisch möglichen Polymermenge.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.09b, 6.43b, 4.44b BzCl, 2.64b, 1.32b

GPC: (CHCl_3): $M_n = 24018\text{g/mol}$, PDI= 2.91

7.2.4.1.3 linearer Makroinitiator LMI1 7.5mL (66mmol) Styrol werden zusammen mit 3.1mL (22mmol) 4-Chloromethylstyrol, 42mg (0.26mmol) AIBN und $46\mu\text{L}$ (0.26mmol) 1,1-Diphenylethen in 32mL Toluol gelöst, und für 2 Tage bei 80°C gerührt. Das Polymer wird in Methanol gefällt, in Chloroform gelöst und erneut in Methanol gefällt. Es werden 3.3g (33% Ausbeute) eines weissen Pulvers erhalten.

NMR: ^1NMR (300MHz, CDCl_3): 7.09b, 6.43b, 4.44b BzCl, 2.64b, 1.32b

GPC: (CHCl_3): $M_n = 18282\text{g/mol}$, PDI= 1.57

FT-IR (ATR-Mode): 3024, 2919, 2848, 1600, 1582, 1510, 1492, 1450, 1420, 1313, 1263, 1213, 1181, 1154, 1110, 1070, 1027, 964, 909, 822, 756, 697, 674.

EA Cl-Gehalt: gef. 9.28%, ber. 5.7% \rightarrow 1.63mmol Cl/g Polymer

7.2.4.2 Triphenylphosphanfunktionalisierte Kammpfropfblockcopolymerere KP

Die Pfropfcopolymerere wurden in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre hergestellt. In einem Schlenkkolben wird der Makroinitiator **LMI1** (0.8g, 1.90mmol Benzylchloridfkt.) in 60mL absolutem Benzonitril gelöst und mit der äquimolaren Menge Kaliumjodid (0.3g) (wasserfrei) versehen. Die Mischung wird auf 85°C erhitzt und 2eq. 2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)-2-oxazolin (1.14g, 3.8mmol) für den ersten Block werden zugegeben, der Kolben verschlossen und 24h bei 85°C gerührt. Anschliessend werden 30eq. 2-Methyl-2-oxazolin (4.85g, 57mmol) zugegeben und für weitere 24h bei 85°C gerührt. Dem Ansatz werden in der Hitze 6 eq. absolutes Piperidin (0.97g, 11.4mmol) zugegeben, 3 h bei 85°C und weitere 24 h nach dem Erkalten gerührt. Anschliessend werden dem Ansatz, bezogen auf die eingesetzte Menge an iodaryl-funktionalisiertem Monomer, $1/500\text{eq. Hermanns Katalysator}$ (1mg), 1.44eq. KOAc (1.8g) zugegeben. Der Ansatz wird dann zweimal entgast und es werden 10eq. Diphenylphosphin (3ml) zugegeben. Der Kolben wird verschlossen und der Ansatz 48h lang bei 110°C gerührt. Nach dem Erkalten werden 10mL absolutes Chloroform zugesetzt und der Ansatz aus 250mL absolutem Diethylether gefällt. Das Polymer wird ein bis zweimal umgefällt, um Spuren von Benzonitril und Diphenylphosphin zu entfernen. Das Polymer wird schliesslich im Feinvakuum bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet. Alle Arbeitsschritte werden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Das

Polymer wird unter Argon aufbewahrt. Es werden 3.68g Triphenylphosphanfunktionalisiertes Kammfropfblockcopolymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -DMSO): $\delta = 7.3, 7.1$ (20H, PAr-H), 6.87, 6.57 (8H, $J = 8.58, 89.82$, P-ArH-C-C), 3.30 (128H, b, NCH₂CH₂N), 1.92 (90H, b, H₃CC=ONR₂)

$^{31}\text{P-NMR}$ (d^6 -DMSO): $\delta = -6.30$ (PPh₃).

P-Gehalt aus NMR mit H₃PO₄ als internem Standard durch Vergleich der Signale von H₃PO₄ und TPP am Polymer:

$n(\text{P})/m(\text{Polymer}) = 0.20 \text{ mmol/g}$ (ber. 0.49 mmol/g)

7.2.4.3 Acetoxy-Träger KA

1g (1.63 mmol Benzylchloridfunktionen) Makroinitiator **LMI1** werden zusammen mit 0.6g (1.0eq.) TBAI und 760mg 2-(5-Acetoxypropyl)-2-Oxazolin und (2.4eq) in 60mL Benzonitril gelöst und auf 90°C temperiert. Nach vollständigem Verbrauch von 2-(5-Acetoxypropyl)-2-Oxazolin werden 4.16g (30eq.) 2-Methyl-2-Oxazolin zugegeben. Nach dessen vollständigem Verbrauch wird die Polymerisation durch Zugabe von 2mL (5eq.) Piperidin abgebrochen. Das Lösemittel und überschüssiges Piperidin werden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt in Dichlormethan aufgenommen und wiederholt aus Diethylether umgefällt. Es werden 2.33g (40% Ausbeute) eines gelblichen Pulvers erhalten.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl₃): $\delta = 6.97\text{b}, 6.46\text{b}$ (19H), 3.42b, 3.29b, 3.06, 2.08, 1.63, 1.41, 0.98.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl₃): $\delta = 178.1, 59.6, 44.8, 24.7, 22.7, 21.6, 20.2, 14.1$.

GPC: (DMAc): $M_n = 34300 \text{ g/mol}$, PDI = 1.86.

FT-IR (ATR-Mode): 3423 H₂O, 2930, 1872, 1731, 1629, 1510, 1472, 1416, 1362, 1320, 1238, 1108, 1030, 948, 922, 896, 879, 861, 735, 700.

7.2.4.4 Methylester-Träger KMC

1g (1.63 mmol Benzylchloridfunktionen) Makroinitiator **LMI1** werden zusammen mit 0.6g (1.0eq. TBAI) und 603mg (2.0eq) 2-(5-Carboxymethylbutyl)-2-Oxazolin in 60mL Benzonitril gelöst und auf 90°C temperiert. Nach vollständigem Verbrauch von 2-(5-Carboxymethylbutyl)-2-Oxazolin werden 4.16g (30eq.) 2-Methyl-2-Oxazolin zugegeben. Nach dessen vollständigem Verbrauch wird die Polymerisation durch Zugabe von 2mL (5eq.) Piperidin abgebrochen. Das Lösemittel und überschüssiges Piperidin werden unter vermindertem Druck entfernt und das Polymer wiederholt aus Diethylether umfällt. Es werden 3.53g (61% Ausbeute) eines gelblichen Pulvers erhalten.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.98\text{b}, 6.43\text{b}, (\text{Ar-H}), 3.89, 3.40\text{b}, 2.08\text{b}, 1.66\text{b}, 1.39\text{b}, 0.96$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.1, 24.7, 22.8, 21.7, 20.2, 14.1$

GPC: (DMAc/LiBr): $M_n = 44127\text{g/mol}$, $\text{PDI} = 1.80$

FT-IR (ATR-Mode): $3417, 2930, 2873, 2525, 1731, 1623, 1472, 1416, 1361, 1323, 1240, 1204, 1030, 1012, 947, 880, 820, 754, 700$.

7.2.5 Trägerung der Metallkomplexe

7.2.5.1 Allylpalladiumkomplex am Sternblockpfropfcopolymer EPd

Zu einer Lösung von **EP3** (1.130g, 0.230mmol PPh_3) in Dichlormethan (10mL) wird Allylpalladiumchloriddimer (0.5eq, 0.150mmol, 43mg) gegeben. Die zunächst orangefarbene Lösung färbt sich augenblicklich zitronengelb. Nach 10h Rühren wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und das Polymer ohne weitere Reinigung als Katalysator eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.50 (\text{Ar-H}), 6.90, 6.69 (\text{PAr-H}), 5.23 (\text{Allyl-H}), 3.39 (\text{NCHCH}_2\text{N}), 2.07 (\text{H}_3\text{CC=ONR}_2)$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.69 (\text{P=O}), 23.82 (\text{AllylPdPPh}_3), 19.02$

GAAS: $m(\text{Pd})/m(\text{Polymer}) = 20.7\text{mg/g}$; eingestellt: 30.7mg/g

7.2.5.2 Allylpalladiumkomplex am Kammpfropfblockcopolymer KPd

Zu einer Lösung von **KP1** (2.0g, 0.345mmol PPh_3) in Dichlormethan (10mL) wird Allylpalladiumchloriddimer (0.5eq, 0.173mmol, 62.41mg) gegeben. Die zunächst orangefarbene Lösung färbt sich augenblicklich zitronengelb. Nach 10h Rühren wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt und das Polymer ohne weitere Reinigung als Katalysator eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.6 (\text{b}, \text{PhCH}_2(\text{CHCH}_2)), 5.81, 3.40\text{b}, 3.04, 2.56, 2.07, 1.72$

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.69, 28.79 (\text{P=O}), 23.43, 23.11, 22.04 (\text{AllylPdClPPh}_3), 18.37$

GAAS: $m(\text{Pd})/m(\text{Polymer}) = 20.4\text{mg/g}$; eingestellt: 31mg/g

7.2.5.3 Hydrolyse des Acetoxymodifizierten Kammblockcopolymeres KOH

2.33g (1.30mmol Acetoxy-Funktionen) **KA** werden in Methanol (20mL) gelöst und mit 0.1n Natronlauge (15mL) versetzt. Die Mischung wird für 3h auf 55°C erhitzt.

Die Lösung wird dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Unterdrückung des starken Schäumens wird nach dem Entfernen des Methanols der Lösung ein Überschuss an Toluol zugesetzt, mit dem das Wasser ausgeschleppt wird. Zur Verbesserung der Löslichkeit wird der Rückstand wiederholt in Dichlormethan aufgenommen und das Lösemittel wieder entfernt. Zuletzt wird das Polymer in Dichlormethan aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Es werden 1.7g eines gelblichen Pulvers erhalten.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): $\delta = 9.48, 6.97, 6.48, 3.89, 3.42\text{b}, 3.29\text{b}, 3.06, 2.09, 1.63, 1.41, 0.98$ $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): $\delta = 59.1, 53.4, 44.4, 24.2, 22.3, 21.2, 19.8, 13.7$

GPC: (DMAc): $M_n = 34200\text{g/mol}$, PDI= 1.74

FT-IR (ATR-Mode): 3405 (OH), 2929, 2872, 2722, 2502, 2114, 1731, 1626, 1510, 1416, 1362, 1323, 1239, 1209, 1155, 1029, 947, 878, 819, 734, 700.

7.2.5.4 Hydrolyse des Acetoxyfunktionalisierten Sternpfropfblockcopolymer EOH

2.86g (1.995mmol Acetoxy-Funktionen) **EA** werden in Methanol (20mL) gelöst und mit 1.1eq. Natronlauge (0.1n, 22.0mL) versetzt. Die Mischung wird für 3h auf 55°C erhitzt. Die Lösung wird dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Unterdrückung des starken Schäumens wird nach dem Entfernen des Methanol der Lösung ein Überschuss an Toluol zugesetzt, mit dem das Wasser ausgeschleppt wird. Zur Verbesserung der Löslichkeit wird der Rückstand wiederholt in Dichlormethan aufgenommen und das Lösemittel wieder entfernt. Zuletzt wird das Polymer in Dichlormethan aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Es werden 2.73g eines gelblichen Pulvers erhalten.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): $\delta = 3.90, 3.42\text{b}, 3.22\text{b}, 2.09, 1.62, 1.41, 0.95$ $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): $\delta = 178.3, 59.1, 53.4, 44.4, 24.2, 22.3, 21.2, 19.8, 13.7$

GPC: (DMAc): $M_n = 2992\text{g/mol}$, PDI= 1.10

FT-IR (ATR-Mode): 3408 (OH), 2933, 2873, 1721vw, 1624s, 1512, 1415, 1361, 1325, 1238, 1204, 1010, 925, 881, 835, 729, 696.

7.2.5.5 Perfluorcarbonsäurefunktionalisierung KPFGA

1.7g (0.951mmol Alkoholfunktionen) des hydrolysiertes Kammpfropfblockcopolymer **KOH** werden in 20mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von 231mg (1.1eq.) Perfluorglutarsäureanhydrid (PFGA) in 5mL Dichlormethan versetzt. Nach 2h Rühren wird das Lösemittel unter vermindertem

Druck entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit 10mL abs. Diethylether gewaschen und dabei zerkleinert, um Reste von PFGA zu entfernen, dann wird im Feinvakuum getrocknet. Es werden 1.7g eines gelblichen Pulvers erhalten.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.84, 6.34, 3.33\text{b}, 3.16\text{b}, 1.95\text{b}, 1.47, 0.95$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 58.1, 23.1, 21.7, 20.1, 18.9, 14.2, 12.7$

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -120.9, -115.6$

GPC: (DMAc): $M_n = 40400\text{g/mol}$, PDI= 1.80

FT-IR (ATR-Mode): 3409, 2931, 2874, 2725, 2112, 1772, 1734, 1631, 1511, 1417, 1363, 1317, 1240, 1163, 1030, 1013, 942, 910, 815, 736, 700, 650.

7.2.5.6 Perfluorcarbonsäurefunktionalisierung EPFGA

0.5g (0.361mmol Alkoholfunktionen) hydrolysiertes Sternblockcopolymer **EOH** werden in 20mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von 80mg (1.1eq.) Perfluorglutarsäureanhydrid (PFGA) in 5mL Dichlormethan versetzt. Nach 2h Rühren wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit 10mL abs. Diethylether gewaschen und dabei zerkleinert, um Reste von PFGA zu entfernen, dann wird im Feinvakuum getrocknet. Es werden 0.5g eines gelblichen Pulvers erhalten.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): $\delta = 3.90, 3.42\text{b}, 3.21\text{b}, 2.09\text{b}, 1.61, 1.40, 0.95$

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): $\delta = 24.5, 21.6$

$^{19}\text{F-NMR}$ (282MHz, CDCl_3): $\delta = -119.1, -124.4$

GPC: (DMAc): $M_n = 4314\text{g/mol}$, PDI= 1.04

FT-IR (ATR-Mode): 3050, 2937, 2874, 1772w, 1631s, 1511, 1417, 1363, 1317, 1240, 1163, 1030, 1013, 942, 910, 815, 736, 700, 650.

7.2.5.7 Perfluorcarbonsäuresilbersalz KPFGA_{Ag}

1g (0.559mmol COOH-Funktionen) **KPFGA** wird in einer Mischung aus 10mL Methanol und 10mL Wasser gelöst und mit 6.2ml (1eq.) 0.1n Natronlauge versetzt. Die zuvor leicht saure Lösung (ph=4) ist jetzt neutral. Dazu werden 115mg (1.1 eq.) Silbernitrat in 2ml Wasser zugetropft. Es fallen Silberchlorid und Silberjodid aus, die abgetrennt werden. Es wird weiterhin Silbernitrat zugegeben bis keine weitere Fällung mehr auftritt. Dann wird erneut 1eq. Silbernitrat zugegeben. Es wird nach dreimaliger Filtration mit GPC-Spritzenfiltern und dem Entfernen des Lösemittels 1g eines weissen Pulvers erhalten.

NMR: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^4\text{-MeOH}$): $\delta = 7.03, 6.63, 3.49\text{b}, 2.10, 1.64, 1.40, 1.00\text{t}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}^4\text{-MeOH}$): $\delta = 171.1, 59.7, 46.0, 25.0, 21.5, 21.0, 14.2$

^{19}F -NMR (d^4 -MeOH): $\delta = -126.1, -124.6, -120.1, -117.9, -117.3$

FT-IR (ATR-Mode): 3421, 2961, 2874, 2432, 1773, 1735, 1608, 1359, 1291, 1154, 1031, 942, 882, 817, 739, 700.

7.2.5.8 Perfluorcarbonsäuresilbersalz EPFGAg

1g (0.559mmol COOH-Funktionen) **EPFGA** wird in einer Mischung aus 10mL Methanol und 10mL Wasser gelöst und mit 6.3ml (1eq.) 0.1n Natronlauge versetzt. Die zuvor leicht saure Lösung (ph=4) ist jetzt neutral. Dazu werden 118mg (1.1 eq.) Silbernitrat in 2ml Wasser zugetropft. Es fallen Silberchlorid und Silberiodid aus, die abgetrennt werden. Es wird weiterhin Silbernitrat zugegeben bis keine weitere Fällung mehr auftritt. Dann wird erneut 1eq. Silbernitrat zugegeben. Es wird nach dreimaliger Filtration mit GPC-Spritzenfiltern und dem Entfernen des Lösemittel 1g eines weissen Pulvers erhalten.

NMR: ^1H -NMR (d^4 -MeOH): $\delta = 3.56, 3.44, 3.31, 3.28, 2.12, 2.08, 1.65, 1.40, 1.02$

^{13}C -NMR (d^4 -MeOH): $\delta = 179.3, 179.2, 174.0, 59.6, 24.9, 21.5, 20.9, 14.2$

^{19}F -NMR (d^4 -MeOH): $\delta = 125.9, -119.0, -117.3$

FT-IR (ATR-Mode): 3410, 2938, 2874, 2133, 1772m, 1619s, 1479, 1416, 1362, 1292, 1260, 1156, 1033, 1011, 941, 805, 731.

7.2.5.9 Chlorgetauschter Ru-Komplex am Sternpfropfblockcopolymer ERuIMESH₂

Das Silbersalz des Sternblockcopolymers (400mg, $[\text{COOAg}] = 6.314 \cdot 10^{-4} \text{mol/g}$) wird unter Gloveboxbedingungen in Methanol (15mL) gelöst. Unter Rühren und Lichtausschluss wird $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-o\text{-}i\text{Pr}-\text{OC}_6\text{H}_4)(\text{IMesH}_2)]$ (3eq., 475mg, 0.758mmol) in THF (15mL) zugegeben. Nach 30min. wird AgCO_2CF_3 (350mg, 1.59mmol) in THF (10mL) zugegeben und 45min. gerührt. Der Niederschlag (AgCl) wird abzentrifugiert (4000rpm, 15min.) und das Lösemittel im Grobvakuum entfernt. Zum Waschen wird zum Rückstand Diethylether (30mL) gegeben, die Suspension 10min. im Ultraschallbad behandelt und anschliessend zentrifugiert (4000rpm, 10min.). Die Lösung wird dekantiert, der Waschschrift zweimal wiederholt und das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Man erhält 402mg eines dunkelbraunen Pulvers.

^1H -NMR (300MHz, CD_3OD): $\delta = 18.10$ (s, Ru=CHAr), 17.61 (s, Ru=CHAr), 3.42 (s, b, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 2.08 (d, $-\text{N}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$).

FT-IR (ATR-Mode): 2940 (br), 2975 (br), 1885 (br), 1774 (s), 1634 (s, br), 1484 (s), 1419 (s), 1269 (s), 1180 (vs), 1131 (vs), 836 (s), 792 (s), 722 (s).

ICP-OES: $m(\text{Ru})/m(\text{Polymer}) = 14.47 \text{mg/g}$

EA: gef. C 33.95, H 3.91, N 6.76.

7.2.5.10 Chlorgetauschter Ru-Komplex am Kammpfropfblockcopolymer KRUIMESH₂

Unter Gloveboxbedingungen wird das Silbersalz des Kammpfropfblockcopolymeren (320mg, [COOAg]= $6.139 \cdot 10^{-4}$ mol/g) in MeOH (15mL) gelöst. Dazu wird langsam unter Rühren und Lichtausschluss eine Lösung aus [RuCl₂(=CH-*o*-iPr-OC₆H₄)(IMesH₂)] (3eq. 360mg, 0.575mmol) in THF (15mL) zugegeben. Nach 30min. wird AgCO₂CF₃ (390mg, 1.77mmol) in THF (10mL) zugegeben und weitere 45min. gerührt. Das ausgefallene AgCl wird abzentrifugiert und das Lösemittel im Grobvakuum entfernt. Das Polymer wird in Diethylether (30mL) aufgeschlämmt, die Suspension 10min im Ultraschallbad behandelt und danach zentrifugiert. Dieser Waschzyklus wird zweimal wiederholt und das Polymer anschliessend im Feinvakuum getrocknet. Es werden 305mg eines gelb-braunes Pulvers erhalten.

¹H-NMR (300MHz, CD₃OD): δ = 18.08 (s, Ru=CHAr), 6.93 (m, b, Ar-CH), 3.42 (s, b, -NCH₂CH₂N-), 2.06 (d, -N-C=O-CH₃).

FT-IR (ATR-Mode): 2935 (br), 1881 (br), 1774 (s), 1630 (s, br), 1481 (s), 1365 (w), 1266 (w), 1180 (s), 1132 (s), 1034 (s), 942 (w), 835 (s), 794 (w), 722 (s).

ICP-OES: m(Ru)/m(Polymer)=2.9mg/g

EA: gef. C 41.90, H 4.68, N 5.63.

7.2.5.11 Bumerangsystem am Kammpfropfblockcopolymer

7.2.5.11.1 Fixierung des 2-Hydroxy-5-isoproxystyrolliganden KIPS 300mg KCOOH (0.168mmol COOH-Funktionen) werden zusammen mit 1.1eq. 2-Hydroxy-5-isoproxystyrol (33mg), 1.2eq DCC (42mg) und 0.4eq. DMAP (8.3mg) in 10mL Dichlormethan gelöst und für 48h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff wird mit einem Spritzenfilter abgetrennt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird zweimal in Diethylether suspendiert, um DMAP und Ligandreste zu entfernen. Es werden 300mg eines gelblich-weissen Pulvers erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ =6.9 (Polystyrolrückgrat), 5.6, 5.1 (Isoproxystyrol), 4.3 (CH(CH₃)₂), 3.5br (NCH₂CH₂N), 2.08 (R₂NC=OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 59.5, 49.5, 40.5, 34.3, 25.3, 24.5, 22.6, 21.6, 20.1, 15.6, 14.0.

GPC: (DMAc): M_n = 35777g/mol, PDI= 1.56

FT-IR (ATR-Mode): 2966, 2930, 2850, 2362, 2185, 2017, 1733w, 1647s, 1622m, 1609, 1561, 1488, 1450, 1415, 1361, 1311, 1292, 1261, 1241, 1210, 1111, 1034, 1013,

977, 924, 818, 802, 761, 700, 596, 577, 566, 551, 527.

7.2.5.11.2 Beladung mit Grubbs-Hermann-Katalysator KIPSRuIMESH₂
300mg (0.158mmol Isopropoxystyrol-Einheiten) **KIPST**, 47.6mg Grubbs-Hermann-Katalysator und 10mg CuCl werden in 20mL trockenem Dichlormethan gelöst und bei 45°C gerührt. Die anfänglich purpurrote Lösung wird nach 20min bräunlich ist nach 1h vollständig grün. Die Lösung wird zweimal filtriert, das Lösemittel abgetrennt und der Rückstand zweimal mit trockenem Diethylether gewaschen. Es werden 250mg eine grünen Pulvers erhalten.

¹H-NMR (300MHz, CD₃OD): $\delta = 16.46$ (1H, Ru=CHPh), 6.5br (Seitenketten Styrol), 5.7 (Alken-H), 3.6 (NCH₂CH₂N), 2.0 (R₂NC=OCH₃).

GPC: (DMAc): nicht durchgeführt

7.3 Katalyse

Edelmetallaustrag

Palladium Die isolierten Produkte werden in Polyethylengefäßen in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, und mit Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Der Palladiumgehalt der Proben wird anschliessend mittels Graphitofen-AAS unter Verwendung der Aufstockmethode bestimmt.

Ruthenium Die isolierten Produkte werden in Teflonhochdruckgefäßen mit 3.0mL *acqua regia* versetzt. Diese werden dann in einem Mikrowellenofen erhitzt (50, 600 und 450W Pulse, 32min) Das Gemisch wird filtriert und mit Wasser auf 10mL Volumen aufgefüllt.

Die Ru-Konzentration wird mittels ICP-OES bei $\lambda = 240.272\text{nm}$ gemessen. Das Hintergrundrauschen wird bei $\lambda = 240.287\text{nm}$ und $\lambda = 240.272\text{nm}$ gemessen. Zur Kalibrierung werden Ru-Standardrads mit 0, 0.5 5.0ppm Ru benutzt.

7.3.1 Suzuki-Miyaura-Kupplung

In 10mL Wasser, bzw. Wasser/Methanol (1:1 v/v) werden 0.25Mol-% geträgter (50mg) Palladiumkatalysator, 1eq. Boronsäure, 1eq. Arylhalogenid und 4eq. Base und 0.25eq Phasentransferagenz (TBAHalogenid) gelöst. 0.1mL Tetradecan werden als interner Standard für die gaschromatographische Umsatzbestimmung zugesetzt.

Nach Durchmischung durch Rühren wird die Nullprobe genommen und die Umsetzung bei 50°C gaschromatographisch verfolgt.

7.3.2 *Stille-Kupplung*

In 10mL Wasser, bzw. Wasser/Methanol (1:1 v/v) werden 0.25Mol-% geträgter (50mg) Palladiumkatalysator, 1eq. Zinnverbindung, 1eq. Arylhalogenid und 4eq. Base und 0.25eq Phasentransferagenz (TBAHalogenid) gelöst. 0.1mL Tetradecan werden als interner Standard für die gaschromatographische Umsatzbestimmung zugesetzt. Nach Durchmischung durch Rühren wird die Nullprobe genommen und die Umsetzung bei 50°C gaschromatographisch verfolgt.

7.3.3 *Sonogashira-Kupplung*

In 10mL Wasser, bzw. Wasser/Methanol (1:1 v/v) werden 0.25Mol-% geträgter (50mg) Palladiumkatalysator, 1eq. Acetylen, 1eq. Arylhalogenid und 4eq. Base (Amine und anorganische Basen) und 0.25eq Phasentransferagenz (TBAHalogenid) gelöst. 0.1mL Tetradecan werden als interner Standard für die gaschromatographische Umsatzbestimmung zugesetzt. Nach Durchmischung durch Rühren wird die Nullprobe genommen und die Umsetzung bei 50°C gaschromatographisch verfolgt.

7.3.4 RCM

RCM mit dem Bumerangsystem Unter Schlenkbedingungen wird polymergebundener Katalysator (12mg) in 5mL entgastem Wasser oder einem anderem Lösemittel gelöst. Es wird DEDAM (2g, 8.3mmol) unter Rühren zugegeben und für 2h bei 45°C oder Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Pentan (7mL) zweimal extrahiert (im Fall von Wasser und Wasser/Methanol) oder der polymere Katalysator wird in Diethylether ausgefällt (im Fall von Dichlormethan). Die Pentanphase oder Etherphase wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Grobvakuum abgezogen. Der Umsatz wird ¹H-NMR-spektroskopisch in CDCl₃ bestimmt.

RCM mit Permanentfixierten Metathesekatalysator Unter Schlenkbedingungen wird polymergebundener Katalysator (12mg) in 3mL entgastem Wasser gelöst. Es wird DEDAM (2g, 8.3mmol) unter Rühren zugegeben. Es wird 2h bei 45°C oder Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Pentan (7mL) zweimal extrahiert. Die Pentanphase wird MgSO₄ getrocknet und

das Lösemittel im Grobvakuum abgezogen. Der Umsatz wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopie in CDCl_3 bestimmt.

7.3.5 Heptadiincyclopolymerisation

Unter Schlenkbedingungen wird der polymergeträgerte *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (20mg) in 3mL entgastem Wasser gelöst. Unter Rühren werden DEDPM (100mg) und einige Tropfen Toluol als Phasenvermittler zugegeben. Die Suspension färbt sich langsam violett. Nach 2h wird Ethylvinylether zugegeben und weitere 30min. gerührt. Anschliessend wird das entstandene Poly(DEDPM) in 20mL Methanol gefällt. Es wird ein violettes Pulver erhalten. Das Polymer wird UV-Vis-spektroskopisch zur Bestimmung von N_{eff} und mit ICP-OES zur Bestimmung des Metallgehaltes untersucht. Die Molmassen wurden per GPC in Chloroform als Lösemittel bestimmt.

Anhang A

Anhang

A.1 Bestimmung der TOF-Werte

Zur Bestimmung der TOF-Werte wurde für die jeweiligen Zeit-Umsatz-Kurven ein 3 Parameter Chapman-Fit erstellt. Dieser entspricht folgender Funktion:

$$y = a(1 - e^{-bx})^c$$

Da die *turn over frequency* ja gerade dem Bruch aus momentaner Umsetzungsgeschwindigkeit und Katalysatormenge entspricht gilt für sie damit:

$$TOF = \frac{dy}{dx}\Big|_x \cdot \frac{1}{[Kat]} = [(1 - e^{-bx})^{c-1} \cdot e^{-bx}] \cdot \frac{abc}{[Kat]}$$

Mit obiger Beziehung ist es nun möglich bei bekannten Parametern a , b und c für jeden Punkt der Fitkurve die momentane TOF zu bestimmen. Unter Anwendung dieser Beziehung wurden für die im folgenden Abschnitt genannten Werte die Fitkurven ermittelt und am jeweiligen Startpunkt der Reaktion die TOF-Werte bestimmt.

A.2 Katalyse

Im folgenden Abschnitt sind die Rohdaten, für die Abbildungen in den Betrachtungen zur Katalyse wiedergegeben.

A.2.1 Sternpfropfblockcopolymerere

A.2.1.1 *Suzuki-Miyaura-Kupplung*

Brombenzol und Phenylboronsäure (Zeit, Umsatz Brombenzol) = (0,0), (30,6.0), (60,7.2), (90,16.0), (150,28.4), (180,31.5), (210,36.9), (240,39.2), (270,41.8), (300,43.7), (330,44.3), (390,47.8), (420,49.4), (1380,74.5), (1440,75.3).

Brombenzol und 4-Tolylboronsäure (Zeit, Umsatz Brombenzol) = (0,0), (30,11.1), (60,29.5), (90,38.7), (150,47.9), (180,51.8), (210,53.4), (240,54.3), (270,55.3), (300,55.5), (330,56.4), (390,57.1), (420,58.5), (1380,72.1), (1440,72.0).

Brombenzol und 4-Methoxyphenylboronsäure (Zeit, Umsatz Brombenzol) = (0,0), (30,0.7), (60,5.5), (100,15.2), (120,20.3), (150,31.4), (180,39.4), (210,47.2), (240,53.9), (270,58.8), (300,63.2), (330,65.7), (360,65.7), (1470,81.5).

A.2.2 Kammpfropfblockcopolymerere

A.2.2.1 *Suzuki-Miyaura-Kupplung*

Brombenzol und Phenylboronsäure (Zeit, Umsatz Brombenzol) = (0,0), (20,0), (60,31.3), (90,32.3), (120,40.4), (150,35.4), (180,44.4), (210,49.0), (240,51.4), (270,58.6), (300,54.3), (330,60.2), (360,57.7), (1260,76.5).

Iodbenzol und Phenylboronsäure (Zeit, Umsatz Iodbenzol) = (0,0), (20,38.9), (60,47.8), (90,57.2), (120,62.6), (150,66.1), (180,71.7), (210,73.1), (240,76.5), (270,76.8), (300,78.8), (330,80.7), (360,83.8), (1260,99.3).

Iodbenzol und 4-Tolylboronsäure (Zeit, Umsatz Iodbenzol) = (0,0), (20,10.9), (40,24.5), (60,33.8), (90,43.7), (120,51.6), (155,59.7), (180,64.2), (210,69.3), (250,73.8), (270,76.2), (300,78.8), (330,82.2), (390,87.5), (420,89.9), (1350,100).

Iodbenzol und 4-Methoxyphenylboronsäure (Zeit, Umsatz Iodbenzol) = (0,0), (20,31.5), (40,13.8), (60,42.8), (90,53.3), (120,7.8), (155,59.7), (180,64.0), (210,78.3), (250,90.5), (270,86.9), (300,88.8), (330,89.8), (390,92.0), (420,93.6), (1350,100).

A.2.2.2 *Stille-Kupplung*

Iodbenzol und Tri-*n*-butylvinylstannan (Zeit, Umsatz Iodbenzol, Umsatz Tri-*n*-butylvinylstannan) = (0,0,0), (020,27.2,8.3), (40,38.1,23.8), (60,42.8,42.6), (80,49.0,60.9),

(130,52.3,81.7), (150,x,87.8), (180,55.0,92.3), (210,x,97.1), (240,55.9,95.8), (280,57.3,99.0), (330,59.6,100), (390,59.6,100), (1320,82.2,100).

Iodbenzol und Trimethylphenylstannan (Zeit, Umsatz Iodbenzol, Umsatz Tributylphenylstannan) = (0,0,0), (20,0,0), (40,0,1.5), (60,1.9,-0.1), (80,5.8,2.6), (130,7.5,2.9), (150,8.2,2.0), (180,5.7,-1.8), (210,7.6,-2.9), (240,5.9,-4.9), (280,8.8,-5.6), (330,11.1,-2.3), (390,12.0,-4.6), (420,10.5,-6.0), (1320,42.6,-5.3).

Iodbenzol und Tri-*n*-butylphenylstannan (Zeit, Umsatz Iodbenzol, Umsatz Tributylphenylstannan) = (0,0,0), (20,10.5,x), (40,x,0), (85,6.5,5.5), (110,11.1,15.8), (170,11.3,10.5), (210,9.3,14.6), (260,17.0,20.6), (325,16.8,17.1), (380,62.9,x), (1385,79.0,63.1).

A.2.2.3 *Sonogashira-Kupplung*

Iodbenzol und Phenylacetylen (Zeit, Umsatz Iodbenzol, Umsatz Phenylacetylen) = (0,0,0), (20,11.6,10.6), (40,26.3,28.2), (85,56.6,46.3), (110,71.1,55.0), (170,71.6,52.7), (210,81.6,66.9), (260,83.3,69.5), (380,94.1,72.8), (1385,91.9,72.2).

Literaturverzeichnis

- [1] Mol, J. C. Handbook of Heterogenous Catalysis. In ; Ertl, G.; Knözinger, W.; Weitkamp, J., Hrsg.; VCH: Weinheim, 1997; Kapitel Alkene Metathesis, S. 2387.
- [2] Riess, J. G.; Le Blanc, M. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2383.
- [3] Tamm, M. Vorlesung im Vertiefungsfach: Homogene Katalyse I, 2004/2005.
- [4] Copéret, C.; Chabanas, M.; Sait-Arroman, R. P.; Basset, J.-M. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 164.
- [5] Cornils, B.; Hermann, W. A., Hrsg.; *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [6] Horváth, I. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.
- [7] Bergbreiter, D. E.; Frels, J. D.; Osburn, P. L. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2000**, *41*, 1360.
- [8] 20.02.2004 www.basf.de.
- [9] Merrifield, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149.
- [10] Gravert, D. J.; Janda, K. D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 489.
- [11] Gallop, M. A.; Barrett, R. W.; Dower, W. J.; Fodor, S. P. A.; Gordon, E. M. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1233.
- [12] Gold, L.; Polisky, B.; Uhlenbeck, O.; Yarus, M. *Annu. Rev. Biochem.* **1995**, *64*, 763.
- [13] Nicolaou, K. C. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1452.
- [14] Chen, S.; Janda, K. D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3942.
- [15] Uozumi, Y.; Danjo, H.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3384.
- [16] Phelps, J. C.; Bergbreiter, D. E. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3915.
- [17] Bergbreiter, D. E.; Morvant, M.; Chen, B. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2731.
- [18] Doyle, M. P.; Eismont, M. Y.; Bergbreiter, D. E. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6103.
- [19] Bergbreiter, D. E.; Zhang, L.; Mariagnanam, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9295.
- [20] Köster, H. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1535.
- [21] Geckeler, K. E. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *121*, 31.
- [22] Bayer, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 113.

- [23] Kröger, R.; Menzel, H.; Hallensleben, M. L. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2291.
- [24] Menzel, H.; Kröger, R.; Hallensleben, M. L. *Macromol. Rep.* **1995**, 779.
- [25] Bergbreiter, D. E.; Vase, B. L.; Liu, Y.-S.; Caraway, J. W. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6053.
- [26] Bergbreiter, D. E.; Liu, Y.-S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3703.
- [27] Tomalia, D. A.; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci. A* **2002**, *40*, 2719.
- [28] Bosman, A. W.; Jansse, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [29] Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Saunders, M. J.; Russo, P. S.; Gupta, V. K.; Yao, Z.-Q.; Miller, J. E.; Bouillion, K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1986**, 752.
- [30] Kim, Y. H. *J. Polym. Sci. A* **1998**, *36*, 1685.
- [31] Voit, B. *J. Polym. Sci. A* **2000**, *38*, 2505.
- [32] Oosterom, G. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1878.
- [33] Chow, H.-F.; Mak, C. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5116.
- [34] Mak, C. C.; Chow, H.-F. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1228.
- [35] Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M. R.; Grubbs, R. B. *Science* **1995**, *269*, 1080.
- [36] Schlenk, C.; Kleij, A. W.; Frey, H.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3445.
- [37] Oehme, G. pers. Mitteilung, 2002.
- [38] Oehme, G. Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. In ; Cornils, B.; Hermann, W. A., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998; Kapitel Micellar Systems, S. 193.
- [39] Paetzold, E.; Oehme, G. *J. Mol. Cat. A* **2000**, *152*, 69.
- [40] Fuhrmann, H.; Dwars, T.; Oehme, G. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 40.
- [41] Oehme, G.; Grassert, I.; Paetzold, E.; Fuhrmann, H.; Dwars, T.; Schmidt, U.; Iovel, I. *Kinetics and Catalysis (Transl. Kinetika i Kataliz)* **2003**, *44*, 766.
- [42] Persigehl, P.; Jordan, R.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6977.
- [43] Zarka, M.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3228.
- [44] Weberskirch, R.; Hettich, R.; Nuyken, O.; Schmaljohann, D.; Voit, B. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 863.
- [45] West, N. , Doktorarbeit , TU München, 2000.
- [46] Nuyken, O.; Rueda-Sanchez, J.; Voit, B. *Polymer Bull.* **1997**, *38*, 657.
- [47] Rueda-Sanchez, J.; Galloso, M. C. *Macromol. Rapid. Comm.* **2001**, *22*, 859.
- [48] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [49] Tamura, M.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487.
- [50] Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821.

- [51] Heck, R. F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *12*, 146–151.
- [52] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [53] Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- [54] Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [55] Herd, O.; Hefler, A.; Hingst, M.; Tepper, M.; Stelzer, O. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *69*, 552.
- [56] Anderson, A. W.; Merckling, N. G., Patent US 2721189, Du Pont de Nemours & Co., 1955 [Chem. Abstr. 1956, 50, 3008i].
- [57] Ziegler, K.; Gellert, H.-G. *J. Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 195.
- [58] Calderon, N.; Aofstead, E. A.; Judy, W. A. *J. Polym. Sci. A* **1967**, *5*, 2209.
- [59] Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327.
- [60] Herisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.
- [61] Dall'asta, G.; Montroni, G. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 707.
- [62] Katz, T. J.; Lee, S. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4247.
- [63] Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- [64] Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.
- [65] Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592.
- [66] Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
- [67] Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [68] Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.
- [69] Gstöttmayr, K.; van der Scaaf, P. A. "Scale Up of a Metathesis Catalyst", 14th International Symposium on Homogenous Catalysis, 2004.
- [70] Krause, J.; Zarka, M.; Anders, U.; Weberskirch, R.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5965.
- [71] Zarka, M.; Bortenschlager, M.; Wurst, K.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 4817.
- [72] Zarka, M.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *Macromol. Rap. Comm.* **2004**, *25*, 858.
- [73] Schönfelder, D.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *in print* **2004**, .
- [74] Rueda-Sanchez, J.; Ceroni Galloso, M. *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, *22*, 859.
- [75] Zarka, M. T. , Doktorarbeit, TU München, 2004.
- [76] Krause, J. O. , Doktorarbeit, TU München, 2004.
- [77] Brandrup, J.; Immergut, E. H., Hrsg.; *Polymer Handbook*; Band III Wiley, J.: 3. Aufl.; 1989.
- [78] Kobayashi, S. *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15*, 751.
- [79] Aoi, K.; Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 151.

- [80] Witte, H.; Seeliger, W. *J. Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 996.
- [81] Kotre, T. persönliche Mitteilung, 2002.
- [82] Wagner, M. persönliche Mitteilung, 2001.
- [83] Krause, J.; Nuyken, O.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 777.
- [84] Kotre, T.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1187.
- [85] Schönfelder, D.; Weberskirch, R.; Nuyken, O. *Polymer Preprints (ACS, Div. Polymer Chem.)* **2004**, *45*, 450–451.
- [86] Weberskirch, R., Doktorarbeit, TU München, 1998.
- [87] Fréchet, J. M.; Menmi, H.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M.; Grubbs, R. B. *Science* **1995**, *269*, 1080.
- [88] Wörndle, A.
, Diplomarbeit, TU München, 2001.
- [89] Schönfelder, D. pers. Mitteilung, 2002.
- [90] Wittmann, A., Diplomarbeit, TU München, 2003.
- [91] Wieland, P. C.; Nuyken, O.; Schmidt, M.; Fischer, K. *Macromol. Rapid. Comm.* **2001**, *22*, 1255.
- [92] Davis, K. A.; Matyjaszeski, K. *Advances in Polymer Science*. In , Vol. 159; ACS: 2002; Kapitel Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Polymerization, S. 2.
- [93] Sawamoto, M. *Sentan Kagaku Shirizu* **2003**, *1*, 226.
- [94] Hawker, C. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 373.
- [95] Wieland, P.; Stoeckel, N.; Nuyken, O. *J. Macromol. Sci., Part A* **2003**, *40*, 11.
- [96] Gaynor, Scott, G.; Edelman, S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1079.
- [97] Peng, T.; Cheng, S.-X.; Zhuo, R.-X. *J. Polym. Sci., Part A* **2004**, *42*, 1356.
- [98] Power-Billard, K.; Wieland, P.; Schaefer, M.; Nuyken, O.; Manners, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2090.
- [99] Niecypor, P.; Buchowicz, W.; Meester, W. J. N.; Rutjes, F. P. J. T.; Mol, J. C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *41*, 7103.
- [100] Halbach, T. S., Diplomarbeit, TU München, 2004.
- [101] Sakai, E.; Kawakami, A.; Hamamoto, H.; Honda, S.; Itoh, A.; Daimon, M. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2000**, *108*, 904.
- [102] Connon, S. J.; Blechert, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1873.
- [103] Resendes, R.; Berenbaum, A.; Stojevic, G.; Jäkle, F.; Bartole, A.; Zamani, F.; Dubois, G.; C., H.; Balmain, K.; Manners, I. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 327.
- [104] Anders, U.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *J. Mol. Catal., Part A* **2004**, *213*, 89.
- [105] Amarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth-Heinemann: New York, London, 4. Aufl.; 2002.

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Phillips-Triolefin</i> -Prozess.	2
2.1	Zweiphasenkatalyse.	5
2.2	Fliessschema der Zweiphasenkatalyse. Indizes: A,B: Edukte, P: Produkt.	6
2.3	<i>Pd/TPP</i> auf Tentagel [®]	8
2.4	Träger für die <i>Liquid-Phase Synthesis</i>	9
2.5	Käufliche PEG-Typen	10
2.6	Am Kettenende funktionalisierte Träger im Vergleich mit in der Seitenkette funktionalisierten Trägern.	11
2.7	Poly- <i>N-iso</i> -Propylacrylamid-copolymere nach <i>Bergbreiter</i>	11
2.8	Modifiziertes Gantrez [®] -Polymer für einen wasserlöslichen Rhodium(I)-Hydrogenierungskatalysator. Abtrennung des Polymers zur Wiederverwendung ist durch Solventfällung oder Ansäuern des Ansatzes möglich. ^[26]	12
2.9	Stufenweise Synthese von PAMAM-Dendrimeren zum Dendrimer 4. Generation.	14
2.10	<i>arm-first</i> -Methode zur Herstellung dendritischer Polyarylether.	15
2.11	Hydrierung von Cyclopentadien mit einem oberflächenmodifizierten Dendrimer 4. Generation.	16
2.12	Diels-Alder-Reaktion mit Cu(II)-Bis(oxazolin)-Komplexen, die im Kern von Polyetherdendrimeren angebracht sind.	16
2.13	Amphiphile Polymerstrukturen und ihre Gestalt in Wasser	17
2.14	Überblick über gebräuchliche Kreuzkupplungsreaktionen. X=Hal, Triflat; E=N,P.	19
2.15	Katalytischer Zyklus der wichtigsten <i>Pd</i> -katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.	20
2.16	<i>Chauvin-Herisson</i> -Mechanismus der Olefinmetathese.	21
2.17	<i>Schrock</i> - und <i>Grubbs</i> -Metathese-Katalysatore.	21
4.1	2-Aklyl-Oxazolinpolymere	27
4.2	<i>SIP</i> -Mechanismus	28
4.3	Oxazolinsynthesen	29
4.4	Oxazolinmonomere.	30
4.5	Schema der Synthese von EP über die Zwischenstufen E und ECl	32
4.6	¹ H- und ³¹ P-NMR-Spektrum von EP2.	34

4.7	^{31}P -NMR-Signalvergleich.	36
4.8	TEM-Aufnahmen des a) unbeladenen EP und des b) beladenen EPd Sternpfropfblockcopolymeren.	36
4.9	Umsatz von Brombenzol bei der <i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung mit verschiedenen Boronsäuren.	38
4.10	Schlüsselschritte für die Produktregioselektivität bei der Hydroformylierung. Der Reaktionspfad zum <i>anti</i> -Markovnikov-Produkt ist wegen geringerer sterischer Wechselwirkungen der bevorzugte Reaktionspfad. Das <i>anti</i> -Markovnikov-Produkt also das Hauptprodukt der Umsetzung.	41
4.11	Summe der Einzelreaktionen bei der freien Radikalik.	45
4.12	Beispiele für Systeme zur <i>controlled radical polymerisation</i> von Vinylmonomeren: a) <i>nitroxide mediated polymerisation</i> nach Hawker ^[94] und <i>atom transfer radical polymerisation</i> nach Matyjaszewski ^[92]	46
4.13	Vorstellung zur Kontrolle der radikalischen Vinylpolymerisation im DPE-System.	47
4.14	In der <i>Cu-ATRP</i> eingesetzte Liganden.	48
4.15	Linearer Makroinitiator.	50
4.16	^1H -NMR-Spektrum von K1 zur Bestimmung des Chlormethylfunktionsgehaltes im Polymer.	52
4.17	Aufbau von amphiphilen Pfropfblockcopolymeren durch <i>grafting from block copolymerisation</i>	54
4.18	Synthese und Funktionalisierung der Triphenylphosphanfunktionalisierten Kammpfropfblockcopolymeren.	55
4.19	Synthese des Methylesterfunktionalisierten Kammpolymeren zur Anbindung eines Benzylidenliganden.	56
4.20	Synthese der Trägermaterialien für die Permanentfixierung durch Chloraustausch	56
4.21	NMR: Vergleich geträgerter <i>Pd</i> -Komplex.	59
4.22	Funktionsprinzip Bumerangsystem.	60
4.23	Beladung des Bumerangsystems am Kammpolymer.	61
4.24	Funktionalisierung der Träger für die Permanentfixierung durch Chloraustausch.	61
4.25	Permanentfixierung durch Chloraustausch am Rutheniumzentrum	63
4.26	Kreuzkupplungsreaktionen im System <i>Pd/TPP/Arylhalogenid</i>	65
4.27	Iod-, bzw. Brombenzolverbrauch bei der <i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung mit verschiedenen Boronsäuren an KPd	68
4.28	<i>Stille</i> -Kupplung zur Synthese von Biphenyl.	69
4.29	Versuch einer Tandemreaktion.	69
4.30	Umsatz-Zeit-Kurve der <i>Stille</i> -Reaktion mit verschiedenen Stannanen an KPd . 50°C Wasser/Methanol (1:1).	70
4.31	<i>Sonogashira</i> -Kupplung von Phenylacetylen und Iodbenzol.	71
4.32	<i>Sonogashira</i> -Kupplung mit KPd1	72
4.33	RCM von DEDAM in Wasser mit ERuIMESH ₂ und KRuIMESH ₂	75
4.34	ROCM mit ERuIMESH ₂ bzw. KRuIMESH ₂ (1mol% Katalysator).	76

4.35	Polymerisation von DEDPM in Wasser mit ERuIMESH₂ und KRuIMESH₂ .	77
4.36	UV-Vis-Spektren der erhaltenen Poly(DEDPM)s.	78
4.37	TEM-Aufnahmen der Poly(DEDPM)-Latices.	79

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der homogenen Katalyse mit der Heterogenen.	4
4.1	Analytische Daten Sternpfropfcopolymere	33
4.2	<i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung bei 50°C in Wasser mit Makroligand EP3 . 180eq. Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhalogenid, 1600eq. <i>KOH</i>	37
4.3	Vergleich zwischen Co- und Rh-Katalyse in der Hydroformylierung.	40
4.4	Hydrolyse der Estersternblockcopolymere	43
4.5	ATRP von Chlormethylstyrol	49
4.6	Herstellung der linearen Makroinitiatoren	51
4.7	Chlorgehalte der linearen Makroinitiatoren.	53
4.8	Analytik. Triphenylphosphan.	55
4.9	Wichtige Analytische Daten der Funktionalisierten Polymere bei der Beladung.	57
4.10	Katalysatorbeladung der Träger	64
4.11	<i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung mit KPd	67
4.12	Baseneinfluss bei der <i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung mit KPd	67
4.13	<i>Stille</i> -Kupplung mit KPd	70
4.14	Ergebnisse der Ringschlussmetathese von DEDAM mit KIPSRuIMESH₂ bei RT.	73
4.15	RCM von DEDAM in Wasser	75
4.16	Edelmetallaustrag/Bluten bei der RCM in Wasser.	76
4.17	Ergebnisse aus der DEDEPM-Polymerisation in Wasser.	77
4.18	Metallgehalte in Poly(DEDPM), das mit ERuIMESH₂ oder KRuIMESH₂ hergestellt wurde.	78