

Immobilisierung molekularer Katalysatoren und ihre Anwendung in Carbonylierung und Hydrierung

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen
University zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Master of Science

Andrea Willms

aus Bad Friedrichshall

Berichter: Univ. Prof. Dr. rer. nat. Regina Palkovits
Univ. Prof. Dr. rer. nat. Marcus Rose

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2021

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2013 bis Februar 2017 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der RWTH Aachen University unter der Leitung von Prof. Dr. Regina Palkovits angefertigt.

Referent: Prof. Dr. Regina Palkovits

Korreferent: Prof. Dr. Marcus Rose

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Andrea Willms, dass die vorliegende Doktorarbeit selbstständig verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Alle Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nachentnommen wurden, sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht worden. Teile dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.^[1]

*„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt“*

- Marie Skłodowska Curie

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen meinen Dank aussprechen, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Regina Palkovits dafür bedanken, dass ich meine Arbeit an ihrem Lehrstuhl durchführen durfte. Vielen Dank für die gute Betreuung, die stets motivierenden Worte und hilfreichen Denkanstöße sowie das mir stets entgegengebrachte Vertrauen. Ich habe mich in dieser Zeit sowohl fachlich als auch persönlich weiterentwickelt.

Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Dr. Marcus Rose, der als Gruppenleiter jederzeit für einen fachlichen Austausch zur Verfügung stand und für hilfreiche Anregungen sorgte. Mit seiner Erfahrung war er stets eine große Hilfe bei der Beantwortung vieler im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Fragestellungen.

Ich danke allen Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstätten und besonders den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Analytik Elke Biener, Noah Avraham, Kalle Vaeßen und Hannelore Eschmann für die Messung zahlreicher Proben und die große Expertise, mit der sie stets zur Seite standen. Vielen Dank auch an Jens Kothe vom Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrochemie, der freundlicherweise die DFT-Berechnungen für mich durchgeführt hat.

Außerdem möchte ich mich herzlich bei meinen Forschungsstudentinnen Hannah Schumacher und Lisa Chen sowie meinem Bachelorstudenten Andreas Hoffmann für die angenehme und entspannte Zusammenarbeit bei der Bearbeitung der jeweiligen Projekte bedanken.

Für die tolle Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen des ITMC bedanken. Es war immer eine große Freude mit euch Zeit zu verbringen sei es um fachliche, wie auch nicht-fachliche Diskussionen zu führen, gemeinsame Pausen zu verbringen, Weihnachtsfeiern zu feiern oder aber bei der Teilnahme an Institutsolympiaden. Für diese unvergesslichen Zeiten und schönen Momente möchte ich mich vor allem bei meinen Laborkollegen aus dem Labor 38B 338, meinen Bürokollegen aus 38B 320 und meinen Jahrgangskollegen bedanken. Danke an Mohammed Ghith Al-Shaal, Jens Artz, Wirawan Ciptonugroho, Adam Dzierbinski, Rebecca Engel, Marta Helmin, Swaantje Maaz, Anna Kann, Elisabeth Klindtworth, Christian Landini, Nikolaos Pegios, Moritz Pilaski, Sven Müller, Lennart Sandbrink, Kai Schute, Johannes Simböck, Carsten Stobbe, Andrea Stomps und allen anderen Kollegen aus dem AK Palkovits. Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Marta Helmin, die mich seit dem ersten Tag des Studiums– fachlich wie auch freundschaftlich - begleitet und jederzeit unterstützt.

Vielen lieben Dank an Andrea Stomps für das Korrekturlesen dieser Arbeit (in einfach unglaublicher Geschwindigkeit).

Von ganzem Herzen danken möchte ich meinen Eltern und meinen Geschwistern, die mich in jedem Schritt meines Lebens einschließlich meines Studiums und meiner Doktorarbeit jederzeit und kompromisslos mit viel Geduld bei allen Hochs und Tiefs unterstützen. Danke, dass ihr immer für mich da seid, ohne euch wäre ich nicht dort, wo ich jetzt bin!

Schließlich möchte ich ein ganz großes Danke an Philip richten: Danke für deinen stetigen Rückhalt, deine Geduld und deine Unterstützung in den letzten Jahren und danke, dass du mich immer wieder motiviert hast.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	III
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Forschung.....	4
2.1 Poröse und funktionalisierte Polymere.....	4
2.1.1 Poröse Polymere in der Katalyse.....	5
2.1.2 Phosphor-basierte Polymere.....	7
2.1.3 Stickstoffhaltige Polymere.....	9
2.2 Katalytische Reaktionen.....	12
2.2.1 Carbonylierungen.....	12
2.2.2 Hydrierungen.....	18
2.3 Klassische Lewis-Paare und frustrierte Lewis-Paare (FLP).....	19
2.3.1 Molekulare FLP-Wasserstoffaktivierung und Hydrierung.....	21
2.3.2 Geträgerte FLP.....	23
3 Ergebnisse und Diskussion.....	28
3.1 Immobilisierung molekularer Übergangsmetallkatalysatoren.....	28
3.1.1 Materialcharakterisierung.....	29
3.1.2 Katalytische Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol.....	36
3.1.3 Katalytische Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen.....	40
3.2 Frustrierte Lewis-Paare.....	45
3.2.1 Synthese unterschiedlicher Polymere.....	45
3.2.2 Untersuchung der Polymere in der katalytischen Hydrierung.....	55
3.2.3 Materialcharakterisierung des PA.....	59
3.2.4 Das Katalysatorpaar DABCO und BCF.....	63
3.3 Geträgerte FLP.....	76
3.3.1 IR Spektroskopie.....	76
3.3.2 Festkörper NMR des Polyamins (PA) und des BCF-imprägnierten Polyamins (PAB)	78

3.3.3	H ₂ -Aktivierung	86
3.3.4	DFT-Berechnungen zu dem Polyamin/BCF-System.....	89
3.3.5	Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat.....	90
3.3.6	Hydrierung von <i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin	96
4	Zusammenfassung.....	98
	Anhang	102
A	Experimenteller Teil.....	103
B	Daten	116
	Abbildungsverzeichnis.....	175
	Schemataverzeichnis.....	181
	Tabellenverzeichnis	183
	Literaturverzeichnis.....	186

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

1,4-BMB	1,4-Bis(bromomethyl)benzol
acac	Acetylacetonat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflection</i>)
B97D3	DFT Funktional, das Dispersionswechselwirkungen (D3) berücksichtigt und eine Verfeinerung enthält (BJ)
BCF	Tris(pentafluorophenyl)boran [B(C ₆ F ₅) ₃]
BET	Methode zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen nach Brunauer, Emmet und Teller
CMP	konjugierte mikroporöse Polymere (<i>conjugated microporous polymers</i>)
COF	kovalente organische Netzwerke (<i>covalent organic frameworks</i>)
CP	Kreuzpolarisation (<i>cross polarization</i>)
CTF	kovalente Triazin-basierte Netzwerke (<i>covalent triazine frameworks</i>)
D	Deuterium
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
d_{BN}	B–N-Bindungslänge
DCM	Dichlormethan
def2-TZVP	Basissatz mit <i>valence triple-zeta polarization</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMM	Dimethoxymethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
d_{Pore}	Porendurchmesser
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
DVB	Divinylbenzol
EOF	Element-organische Netzwerke (<i>element organic frameworks</i>)
eq.	Äquivalent
equ	Gleichgewichtseinstellzeit
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
FLP	Frustrierte Lewis-Paare
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie
<i>h</i> -BN	hexagonales Bornitrid

HCP	hypervernetzte Polymere (<i>hyper-crosslinked polymers</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HV	Hochvakuum
<i>I</i>	Kernspin
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butoxid
LB	Lewis-Base
LS	Lewis-Säure
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MAS	<i>Magic-Angle-Spinning</i>
MO	Molekülorbital
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (<i>metal–organic framework</i>)
MS	Massenspektrometrie
NEt ₃	Triethylamin
NMR	nukleare magnetische Resonanz
<i>p/p</i> ₀	Partialdruck
PA	Polyamin synthetisiert aus aus <i>p</i> -Xylylendiamin und 1,4-Bis(bromomethylbenzol) (1:2.2)
PAB	BCF-imprägniertes PA
PAF	poröse aromatische Netzwerke (<i>porous aromatic frameworks</i>)
pb-TPP	polymer-gebundenes Triphenylphosphan
pDPPBe	Poly-(1-2-(diphenylphosphino)benzol
pDPPE	Poly-(1-2-(diphenylphosphino)ethan
PIM	Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (<i>polymer of intrinsic microporosity</i>)
<i>p</i> -PDA	<i>para</i> -Phenylendiamin
pTPP	Polytriphenylphosphan
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
<i>p</i> -XDA	<i>para</i> -Xylylendiamin/(1,4-Bis(aminomethyl)benzol)
<i>q</i> _{st}	Adsorptionswärme
rec.	recykliert
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
<i>S</i>	Selektivität
<i>S</i> _{BET}	spezifische Oberfläche nach BET-Modell
SDS	Natriumdocecylsulfat
SEM/EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

SMD	Lösungsmittelmodell in der Dichtefunktionaltheorie (<i>solvation model dispersion</i>)
S_{mikro}	Mikroporenoberfläche
T	Temperatur
t	Zeit
TB	Träger-Base
TB-MOP	Träger-Base-abgeleitetes mikroporöses Polymer
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
Tol- d_8	Toluol- d_8
t-plot	Methode zur Bestimmung der Mikroporenoberflächen und -volumina
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
V_{mikro}	Mikroporenvolumen
WW	Wechselwirkung
X	Umsatz
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
Y	Ausbeute
$\Delta\delta$	Differenz der chemischen Verschiebung
ΔG	freie Reaktionsenergie, Gibbs-Energie
ΔH	Reaktionsenthalpie

1 Einleitung

Die meisten chemischen Umsetzungen im industriellen Umfeld werden mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt. Durch den Einsatz von Katalysatoren wird die Synthese von Bulk- und Feinchemikalien stark erleichtert.^[2] Traditionell wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden, wobei beide verschiedene Vor- und Nachteile aufweisen. Die bei der homogenen Katalyse eingesetzten molekularen Katalysatoren besitzen eine auf molekularem Level klar definierte Struktur.^[3] Aus diesem Grund verfügen sie in der Regel über eine hohe Aktivität sowie Chemo- als auch Regio- und Stereoselektivität. Die Katalysatorabtrennung bei einer homogen katalysierten Reaktion gestaltet sich allerdings in den meisten Fällen kompliziert und stellt eine Herausforderung dar, da die Edukte, der Katalysator und die Produkte in der derselben Phase vorliegen. Meist muss der homogene Katalysator mittels Fällung, Kristallisation o.ä. von dem Reaktionsgemisch getrennt und aufgearbeitet werden. Da dies sowohl arbeits- als auch kostenintensiv ist, sind für die Industrie heterogene Katalysatoren von Vorteil. Bei der heterogenen Katalyse gestaltet sich die Katalysatorrückgewinnung in der Regel deutlich einfacher.^[3] Häufig werden Feststoffe als Katalysatoren in Flüssigphasenreaktionen eingesetzt, wodurch eine einfache Filtration zur Katalysatorabtrennung möglich ist. Die meisten heterogenen Katalysatoren bieten zudem die Möglichkeit des wiederholten Recyclings und haben in der Regel eine gute Stabilität.^[3] In kontinuierlichen Anlagen besteht außerdem die Möglichkeit, einen Eduktstrom über ein festes Katalysatorbett zu leiten, wodurch der Katalysator nicht im Produktstrom vorhanden ist. Aus diesen Gründen werden heterogene Katalysatoren in der Industrie stark bevorzugt. Allerdings besitzen sie im Vergleich zu den molekularen Katalysatoren meist eine geringere Aktivität sowie Selektivität, da die aktiven Zentren nicht gut definiert vorliegen. Aus diesem Grund gehört die Kombination der Vorteile von molekularen und festen Katalysatoren zu den Hot Topics in der Katalysatorforschung.

Für die Immobilisierung molekularer Katalysatoren werden häufig anorganische Trägermaterialien wie SiO_2 , Al_2O_3 , Aktivkohle, einfache Polymere oder ähnliches eingesetzt. Jedoch wurde in den letzten Jahren sehr viel an porösen, funktionalisierten Polymeren geforscht. Diese besitzen meist eine hohe innere Oberfläche. Durch die vielfältigen Möglichkeiten der Funktionalisierung der Polymere, die entweder vor oder nach der Materialsynthese stattfinden kann, eignen sie sich neben anderen Einsatzmöglichkeiten hervorragend als Katalysatoren oder Katalysatorträger. Durch die funktionellen Gruppen bieten sie zum Beispiel die Möglichkeit der Stabilisierung von Metallnanopartikeln oder auch der Immobilisierung molekularer Katalysatoren, indem sie als Liganden fungieren. Damit können sie beispielsweise in Carbonylierungs- oder Hydrierungsreaktionen eingesetzt werden.

Carbonylierungsreaktionen gehören zu dem umfangreichen Forschungsgebiet der C₁-Chemie und stellen sowohl im Labormaßstab als auch in industriellen Prozessen einen sehr wichtigen Bereich der Chemie dar. Carbonylierungsreaktionen ermöglichen das Knüpfen von C–C Bindungen, welche ein fundamentales Prinzip der organischen Synthesechemie sind. Häufig werden Carbonylierungsreaktionen mit Hilfe molekularer Übergangsmetallkomplexe katalysiert.^[4–6] Ein Ziel dieser Arbeit besteht in der Immobilisierung molekularer Rhodium-basierter Katalysatoren für die Hydroxycarbonylierung von Alkoholen und Alkenen.

Neben Carbonylierungsreaktionen stellen auch Hydrierungen einen Schlüsselschritt in der Synthese von Grund- und Feinchemikalien dar. Die meisten Hydrierungsreaktionen erfolgen mit Hilfe homogener und heterogener Übergangsmetallkatalysatoren.^[7–9] Für einige Produkte, wie zum Beispiel Feinchemikalien oder Pharmazeutika, sind jedoch bereits Spuren von Metallrückständen unerwünscht. Einige der Metalle weisen zudem toxische Eigenschaften auf.^[10] Daher gelang der Gruppe von STEPHAN 2006 durch die Entdeckung der speziellen Eigenschaften von frustrierten Lewis-Paaren (FLP) ein Durchbruch in der katalytischen Hydrierung.^[11] Dank ihrer speziellen Reaktivität wurde durch die organischen FLP die metallfreie Aktivierung kleinerer Moleküle wie zum Beispiel Wasserstoff möglich, und damit auch metallfrei katalysierte Hydrierungsreaktionen. Seitdem wurden zahlreiche Beispiele für homogene FLP von unterschiedlichen Arbeitsgruppen vorgestellt. Auch werden immer neue Anwendungsgebiete der FLP entdeckt. Die Auswahl an heterogenen oder auch semi-heterogenen FLP Katalysatoren ist jedoch nach wie vor sehr begrenzt. Bis 2013 bestanden lediglich die Idee und vereinzelte theoretische Berechnungen zu heterogenen FLP und ihren katalytischen Eigenschaften. Durch den vielversprechenden Ansatz, eine heterogene, metallfreie Hydrierung zu ermöglichen, bei der der Katalysator nach der Reaktion beispielsweise durch einfache Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden kann, ist dieses Thema zu einem Hot Topic geworden.

Aus diesem Grund bestand ein Ziel dieser Arbeit darin, ein (semi-)immobilisiertes FLP zu entwickeln, das in der Lage ist Wasserstoff zu aktivieren und eine Hydrierungsreaktion zu katalysieren. Hierfür sollten Polymere mit Lewis-basischen oder -sauren Eigenschaften entwickelt und mit einer molekularen Lewis-Säure oder Lewis-Base kombiniert werden, die durch die frustrierten Wechselwirkungen in dem Polymer verbleibt. Ein weiterer Fokus lag auf der Charakterisierung des Materials, seiner Fähigkeit der Wasserstoffaktivierung und seiner Anwendung als Katalysatorpaar in einer Hydrierungsreaktion als Testreaktion.

2 Stand der Forschung

2.1 Poröse und funktionalisierte Polymere

Poröse Polymere erfuhren in den letzten Jahren immer mehr Interesse in den unterschiedlichsten Forschungsbereichen. Sie bieten unter anderem großes Potential für den Einsatz als Energiespeicher oder Gasspeicher, sowie in der Gasadsorption bzw. -trennung oder -aufreinigung, selektiven Permeation, Adsorption von organischen Abfallstoffen, Sensorherstellung sowie in der Katalyse, wobei ihre Anwendbarkeit in diesen Einsatzgebieten immer weiter erforscht und ausgebaut wird.^[12,13,22,23,14–21] Eine Vielzahl an Synthesewegen von porösen Polymeren mit den unterschiedlichsten Eigenschaften wurde bereits publiziert. Dabei unterscheiden sie sich in ihren Eigenschaften und ihrer Funktionalität. Wie alle porösen Feststoffe können poröse Polymere anhand ihrer Porengröße klassifiziert werden. Sie werden je nach Porengröße in makroporöse ($d_{\text{Pore}} > 50 \text{ nm}$), mesoporöse ($2 \text{ nm} < d_{\text{Pore}} < 50 \text{ nm}$) sowie mikroporöse ($d_{\text{Pore}} < 2 \text{ nm}$) Polymere unterteilt.^[24]

Im Allgemeinen lassen sich nanoporöse Polymere, die eine Porengröße von unter 100 nm aufweisen,^[25] in modulare organische Netzwerke und klassische polymere Netzwerke einteilen. Dabei folgen die modularen organischen Netzwerke dem gleichen Ansatz wie metallorganische Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*; MOFs) und die klassischen polymeren Netzwerke basieren auf quervernetzten Polymeren oder der Vernetzung starrer Monomere. Letztere führen hauptsächlich zu linearen und löslichen Polymeren, wobei die quervernetzten Polymere durch Vernetzung von Polymerketten sowie durch die Vernetzung geeigneter Monomere synthetisiert werden können und in der Regel unlöslich sind. Diese klassischen polymeren Netzwerke sind irreversibel vernetzt, woraus ungeordnete Strukturen resultieren, bei denen die Porosität nur schwer kontrollierbar ist. Als Beispiele dieser polymeren Netzwerke sind vor allem hypervernetzte Polymere (*hyper-crosslinked polymers*; HCP) sowie Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (*polymers of intrinsic microporosity*; PIM) zu nennen.^[12]

Polymere, die auf modularen organischen Netzwerken basieren, können sowohl reversibel als auch irreversibel vernetzt sein. Dabei gibt es neben den geordneten organischen Netzwerken auch ungeordnete Systeme, wobei die geordneten reversibel vernetzten organischen Netzwerke eine klar definierte Porenstruktur haben und die irreversibel vernetzten ungeordneten Netzwerke immerhin eine kontrollierte Porosität aufweisen. Beispiele für modulare organische Netzwerke sind kovalente organische Netzwerke (*covalent organic frameworks*; COFs), kovalente Triazin-basierte Netzwerke (*covalent triazine frameworks*; CTFs), poröse aromatische Netzwerke (*porous aromatic frameworks*; PAFs), konjugierte mikroporöse Polymere (*conjugated microporous polymers*; CMPs), Element-

organische Netzwerke (*element organic frameworks*; EOFs) und einige andere. Die Synthesen dieser unterschiedlichen organischen Netzwerke basiert jedoch auf unterschiedlichen Reaktionstypen.^[12,20]

Die Gruppe von YAGHI berichteten 2005 erstmals über COFs, die durch eine Kondensationsreaktion von beispielsweise Phenylidiboronsäure und Hexahydroxytriphenyl (COF-5) synthetisiert werden, bei der als Nebenprodukt Wasser gebildet wird.^[26] Die entstehenden polymeren Strukturen sind zum einen hoch kristallin und besitzen zum anderen eine permanente Porosität mit sehr definierten Porengrößen und hohen spezifischen Oberflächen.^[26] Seitdem sind poröse bzw. funktionalisierte poröse Polymere immer mehr in den Interessensfokus gerückt. Dabei lassen sich poröse Polymere mit den gewünschten Funktionalitäten aus einfachen molekularen Bausteinen zusammensetzen. Vor allem neuartige poröse funktionalisierte Polymere wie EOFs oder andere Polymere, die funktionelle Gruppen besitzen, eignen sich, wie durch zahlreiche Publikationen verdeutlicht wird, als Katalysatoren oder Katalysatorträger. Bezüglich des Designs, unterschiedlicher Synthesestrategien, Eigenschaften und Anwendungen unterschiedlicher poröser Polymere wurden bereits einige Reviews veröffentlicht.^[12,13,27–30]

2.1.1 Poröse Polymere in der Katalyse

Die Kombination von molekularen und festen Katalysatoren ist ein hochaktuelles Thema der Katalysatorforschung. Eine Methode, um die Vorteile der homogenen und der heterogenen Katalyse zu vereinen, stellt die Katalysatorimmobilisierung dar. Dabei werden molekulare Katalysatoren mit Hilfe unterschiedlicher Methoden auf oder in verschiedenen Trägermaterialien immobilisiert. Mit Hilfe dieses Konzepts können Katalysatoren erhalten werden, die auf der einen Seite hohe Aktivitäten und Selektivitäten aufweisen, da sie eine auf molekularer Ebene definierte Struktur aufweisen, und auf der anderen Seite gut von der Reaktionslösung separiert werden können, wodurch in der Regel eine einfache Katalysatorrückgewinnung möglich ist. In vielen Fällen können Metallnanopartikel, die auf anorganischen Trägermaterialien wie z.B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder Titanoxid aufgebracht sind, die unterschiedlichsten Reaktionen effizient katalysieren. Da der Oxidationszustand des katalytisch aktiven Zentrums für die Aktivität des Katalysators wichtig ist, werden allerdings häufig molekulare Katalysatoren wie Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Hierfür sind poröse Polymere mit ihrer hochvernetzten Struktur und der chemisch gut definierten inneren Oberfläche sowie der eher geringen Polarität sehr gut als Trägermaterialien geeignet. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Polymere durch die Synthese oder auch nach der Synthese mit funktionellen Gruppen zu modifizieren, wodurch eine Immobilisierung und damit Heterogenisierung molekularer Katalysatoren ermöglicht wird. Allerdings ist der Temperaturbereich, in dem sie als Katalysatoren oder Katalysatorträger eingesetzt werden, begrenzt, da sie in der Regel Zersetzungstemperaturen von 300–400 °C in Sauerstoff aufweisen.^[12]

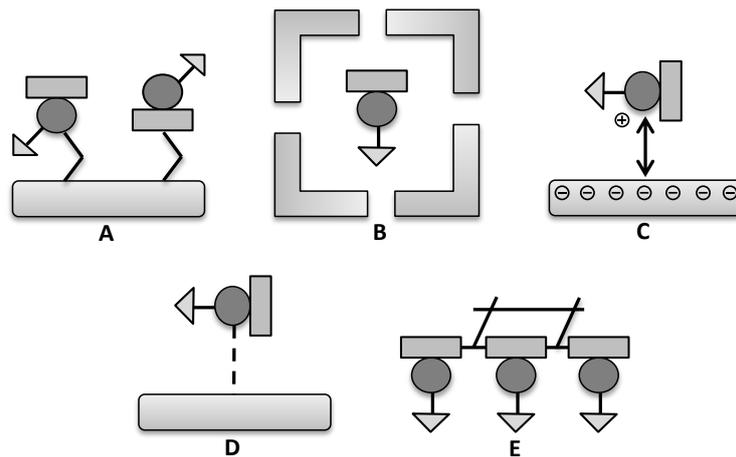


Abbildung 2-1. Methoden zur Immobilisierung molekularer Katalysatoren. A) kovalente Anbindung; B) Einschussimmobilisierung („ship-in-a-bottle“); C) durch elektrostatische Wechselwirkungen; D) Adsorption oder Koordination; E) Metall-organische Netzwerke. Die Kreise in den Abbildungen illustrieren das Metallzentrum des Katalysators, das Dreieck stellt einen aktiven Liganden dar und das Rechteck einen zusätzlichen Liganden. Die großen Rechtecke sowie die Winkel sind die Träger. Gestrichelte Linien repräsentieren die Adsorption oder Koordination, und durchgezogene Linien sind starre Moleküle als Verbindungselemente. Gezackte Linien sind kovalente Bindungen.^[31]

Im Allgemeinen gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, molekulare Katalysatoren zu immobilisieren (Abbildung 2-1). In Abhängigkeit der Oberflächenfunktionalisierung können unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem molekularen Katalysator und der Festkörperoberfläche auftreten. Es gibt die kovalente Verankerung (Abbildung 2-1 A), bei der die aktive Komponente des Katalysators kovalent an den Träger gebunden wird. Dafür sind geeignete funktionelle Gruppen an dem Träger nötig, die eine Reaktion mit dem Katalysator unter Bildung einer kovalenten Bindung eingehen können. Weiterhin gibt es das „ship-in-the-bottle“ Prinzip (Abbildung 2-1 B), bei dem der Katalysator in den Poren des Trägers eingeschlossen wird. Diese Einschussimmobilisierung kann beispielsweise bei dem Sol-Gel-Prozess auch *in situ* realisiert werden.^[31–34] Wenn der Katalysator und der Träger entgegengesetzte Ladungen aufweisen ist eine Immobilisierung über elektrostatische Wechselwirkungen möglich (Abbildung 2-1 C). Eine weitere Möglichkeit zur Immobilisierung liegt in der Adsorption des Katalysators an die Trägeroberfläche, wenn der Träger beziehungsweise das Polymer geeignete funktionelle Gruppen besitzt, können diese auch als Liganden fungieren, die eine koordinative Bindung zum Metallzentrum des molekularen Katalysators ausbilden (Abbildung 2-1 D). Daher rückt die Entwicklung funktionalisierter Materialien wie beispielsweise COFs und EOFs damit immer weiter in den Interessensfokus. Bei diesen werden polymere Materialien aus starren Bausteinen mit funktionellen Gruppen aufgebaut. Die erhaltenen Materialien haben gegenüber Polymeren, die erst nach der Synthese mit funktionellen Gruppen modifiziert werden, einige Vorteile, wie meist eine höhere spezifische Oberfläche, eine bessere Verteilung der funktionellen Gruppen, eine

Vermeidung des Auslaugens des Liganden sowie die Möglichkeit der direkten Immobilisierung von Metallspezies an dem Gerüst.^[35] Das Resultat ist eine bessere Kontrolle über die Katalysatorumgebung sowie das Ligand/Metall-Verhältnis und die Metallbeladung.^[35–37] Hierfür eignen sich unter anderem phosphor-basierte EOFs (P-EOFs), auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird. Metallorganische Gerüstverbindungen sind eine weitere Möglichkeit, aktive Spezies über organische Linker mit resultierenden definierten Porenstrukturen zu vernetzen (Abbildung 2-1 E). Die meisten MOFs weisen jedoch leider eine geringe chemische Stabilität auf, weshalb ihr Einsatz in vielen katalytischen Anwendungen nicht möglich ist.^[12]

Ein großer Nachteil von immobilisierten molekularen Katalysatoren liegt in der Möglichkeit des Auslaugens der aktiven Spezies während einer Katalysereaktion durch die Überwindung der Wechselwirkungen zwischen Träger und aktiver Spezies. Daraus resultiert eine teilweise oder vollständige Desaktivierung, da danach geringere Mengen der aktiven Spezies auf dem Träger verbleiben. Außerdem verbleibt ein gewisser Anteil der molekularen Spezies in der Reaktionslösung. Dies ist in der Synthese von Feinchemikalien häufig ein Ausschlusskriterium. Ein weiterer Nachteil ist, dass der heterogenisierte Katalysator oft eine geringere Aktivität aufweist als die molekulare Spezies, da eine Heterogenisierung die Umgebung der Elektronen in der äußeren Schale, die für chemische Reaktionen verantwortlich sind, beeinflusst. Dies kann die katalytische Aktivität des untersuchten Katalysators auf der anderen Seite allerdings auch erhöhen. Prinzipiell können alle Desaktivierungsprozesse, wie beispielsweise Sinterung und Vergiftung, die heterogene Katalysatoren betreffen, auch bei immobilisierten Katalysatoren auftreten.

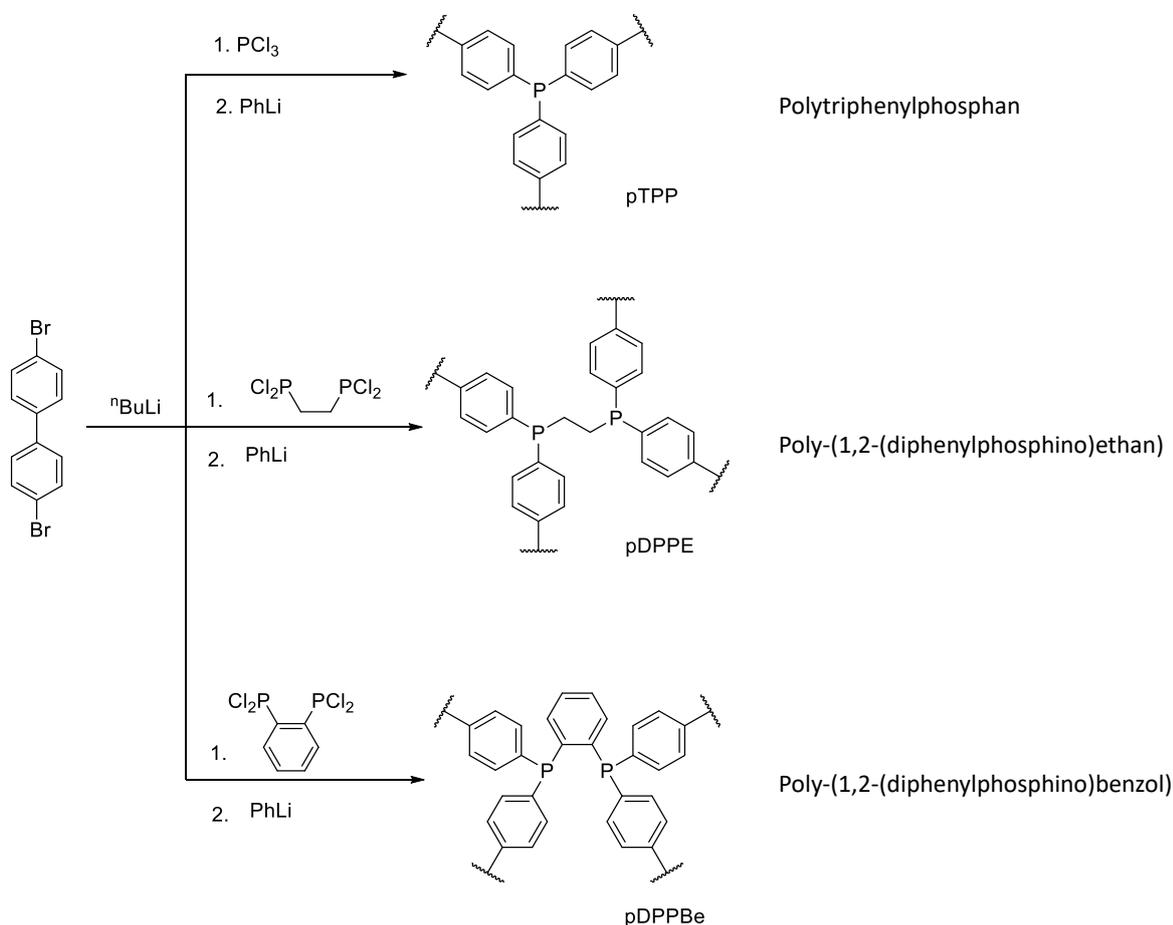
2.1.2 Phosphor-basierte Polymere

EOFs, die im weitesten Sinne auch zu den COFs zählen, haben in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die funktionellen Gruppen dieser Polymere eröffnen Möglichkeiten als katalytisch aktive Zentren oder Bindungszentren.^[38] Dreidimensional vernetzte EOFs mit Phosphoratomen als Knotenpunkte des polymeren Netzwerks eignen sich aufgrund ihrer Unlöslichkeit in den meistverwendeten Lösungsmitteln und ihrer Lewis-basischen Phosphorzentren hervorragend für die heterogene Katalyse. Aufgrund der Lewis-Basizität können sie als Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren wie zum Beispiel Palladium-, Rhodium- oder Rutheniumkomplexe fungieren.^[35,39]

Die erste Synthese eines mit Phosphorzentren funktionalisierten, mikroporösen Polymers wurde 2012 von ZHANG *et al.* veröffentlicht.^[40] Dieses Polymer beinhaltet sowohl quarternäre Phosphonium-Zentren als auch tertiäre Phosphorzentren und wurde mittels einer Homopolymerisation von

Tetrakis(4-chlorophenyl)phosphoniumbromid über eine Yamamoto-artige Nickel(0)-katalysierte Kreuzkupplung synthetisiert.^[40]

Ein Jahr später wurden zwei einander sehr ähnliche Syntheserouten von FRITSCH *et al.* und HAUSOUL *et al.* veröffentlicht, bei denen der Linker 4,4'-Dibromobiphenyl lithiiert und mit Phosphor(III)chlorid dreidimensional vernetzt wurde. Bei der von FRITSCH *et al.* vorgestellten Methode wurden im ³¹P MAS NMR neben tertiären Phosphangruppen auch die oxidierte Spezies oder quartäre Phosphoniumgruppen im polymeren Netzwerk detektiert.^[41] HAUSOUL *et al.* stellten 2013 eine verbesserte Syntheseroute für ein 4,4'-Biphenyl/Phosphor-basiertes EOF vor. Sie setzten es für die Heterogenisierung von Pd(acac)₂ ein. Diesen heterogenisierten molekularen Katalysator verwendeten sie erfolgreich in der Telomerisation von 1,3-Butadien.



Schema 2-1: Syntheseweg zu den unterschiedlichen Polyphosphanen pTPP (oben), pDPPE (mittig), und pDPPBe (unten) unter Argon Schutzgasatmosphäre.^[39]

Die von HAUSOUL *et al.* vorgeschlagene Methode ist eine Eintopfreaktion unter Luft- und Wasserausschluss, bei der zunächst 4,4'-Dibromobiphenyl durch Zugabe eines Überschusses *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) lithiiert wird, um die Bindungspolarität umzukehren. Das C-Atom besitzt vor der

Substitution eine positive Partialladung. Durch die Substitution des Bromatoms durch das Lithiumatom erhält das C-Atom eine negative Partialladung. Die resultierende Verbindung hat, wie es bei Organolithiumverbindungen üblich ist, einen ausgeprägten ionischen Charakter. Durch die damit zusammenhängende Reaktivität von Organolithiumverbindungen ist eine Weiterreaktion mit Phosphorchloriden unter Abspaltung von LiCl möglich. Das durch die Lithiierung entstandene 4,4'-Bis(lithio)biphenyl wird so mit Phosphortrichlorid dreidimensional vernetzt, woraus die polymere Struktur resultiert. Um die verbliebenen Chloridgruppen durch Phenylgruppen zu substituieren, wird danach PhLi zu der dunkelvioletten Suspension hinzugegeben. Durch diese Methode wird der Anteil oxidierter oder vierfach substituierter Phosphoratome stark reduziert, wodurch ein Polymer mit einer Triphenylphosphan-Wiederholungseinheit erhalten wird. Zum Schluss wird die Reaktion durch die Zugabe von Methanol gestoppt und der Feststoff abfiltriert, mehrfach mit Methanol gewaschen und schließlich bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Dieses poröse Polyphosphan mit Triphenylphosphan-Wiederholungseinheiten (Polytriphenylphosphan, pTPP) weist eine spezifische Oberfläche von 135 m² g⁻¹ auf.^[35] Weiterhin veröffentlichten HAUSOUL *et al.* 2016 die polymeren Analoga von 1,2-(Diphenylphosphino)ethan (pDPPE) und 1,2-(Diphenylphosphino)benzol, die über dieselbe Syntheseroute wie Polytriphenylphosphane mit den geeigneten Phosphorchloriden (1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan bzw. 1,2-Bis(dichlorophosphino)benzol) dargestellt wurden und eine spezifische Oberfläche im Bereich von 32–44 m² g⁻¹ aufweisen (Schema 2-1).^[39] Alle drei Polymere sind feine weiße bis blass-gelbe Pulver, die amorph und bis zu Temperaturen von 340 °C thermisch stabil sind. Durch ³¹P MAS NMR-Spektroskopie wurden außerdem ausschließlich trivalente Phosphoratome nachgewiesen. HAUSOUL *et al.* setzten diese Polyphosphane als Träger für molekulare Ruthenium- und Palladiumkatalysatoren ein, bei denen die Polymere mit ihren Phosphorzentren als Liganden jeweils an das Metallzentrum koordinieren und bewiesen die erfolgreiche Koordination mittels unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden wie beispielsweise Festkörper ³¹P MAS NMR-Spektroskopie. Die resultierenden Materialien zeigten zudem Aktivität in unterschiedlichen Katalysereaktionen.^[35,39]

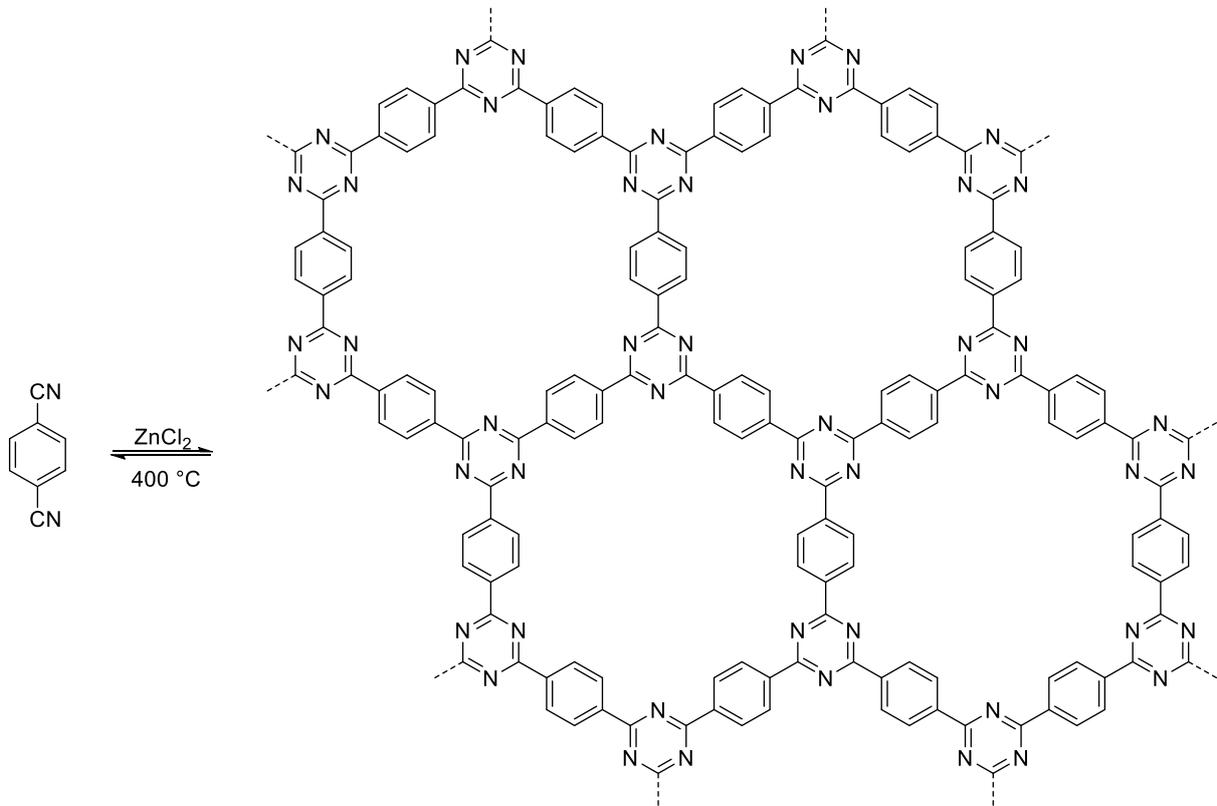
2.1.3 Stickstoffhaltige Polymere

Neben phosphorhaltigen Polymeren bieten auch stickstoffhaltige Polymere großes Potential als Katalysatoren oder Katalysatorträger. Auf einige Darstellungsmethoden stickstoffhaltiger Polymere wird im Folgenden eingegangen.

2.1.3.1 Kovalente Triazin-basierte Netzwerk

CTFs gehören zu den teilweise geordneten COFs und wurden 2008 als erstes von der THOMAS Gruppe veröffentlicht.^[42] Sie werden ausgehend von multifunktionalen Nitrilen über eine ionothermale Syntheseroute in geschmolzenem Zinkchlorid als Reaktionsmedium dargestellt.^[20,42–44] Durch die

Cyclotrimerisierung der Nitrilgruppen werden die Monomere vernetzt, und es werden Tiazinringe gebildet.

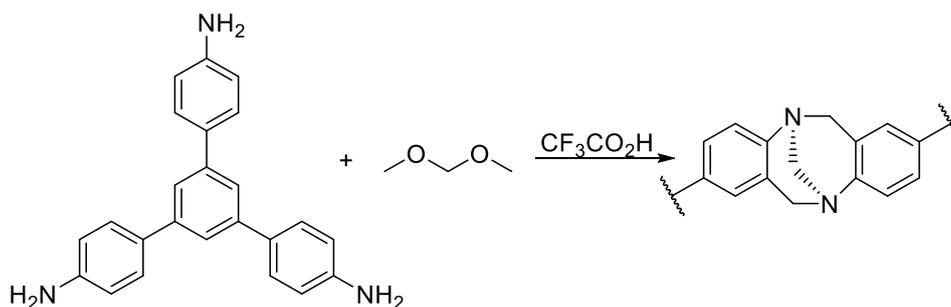


Schema 2-2: Darstellung von CTF-1 über eine Cyclotrimerisierung ausgehend von 1,4-Dicyanobenzol in geschmolzenem Zinkchlorid.^[42]

CTFs sind resistent gegen Wasser und besitzen aufgrund der aromatischen Linker eine hohe chemische und thermische Stabilität bis zu 400 °C . Trotz der Reversibilität der Vernetzungsreaktion entstehen aufgrund von Strukturdefekten hauptsächlich amorphe Materialien.^[43] Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften erfüllen sie die Anforderungen an einen festen Katalysator bzw. an ein Katalysatorträgermaterial.^[45] Sie können spezifische Oberflächen von über $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ erreichen. Ausgehend von unterschiedlichen Dinitrilmonomeren werden unterschiedliche CTF Materialien mit diversen Stickstoffanteilen erhalten.

2.1.3.2 Träger Base-abgeleitetes mikroporöses organisches Polymer (TB-MOP)

YANG *et al.* berichteten von einem mikroporösen organischen Polymer (MOP), das den Strukturbaustein der Träger Base beinhaltet.^[46] Dieses wird mittels einer säurekatalysierten Polykondensation des aromatischen Amins 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol mit Dimethoxymethan (DMM) bei einer geringen Temperatur synthetisiert (Schema 2-3). Als Säure kommt hier Trifluoressigsäure zum Einsatz.

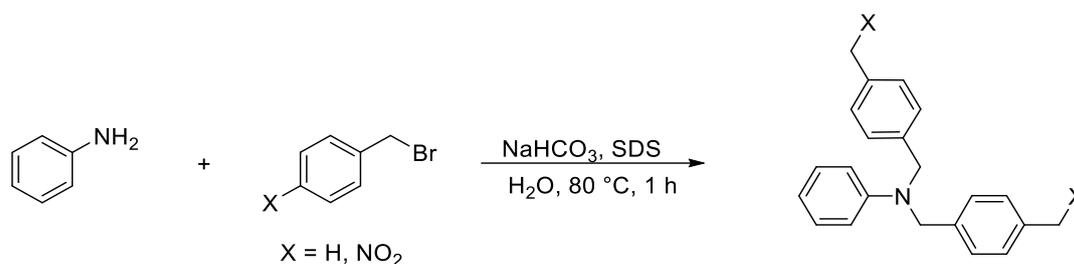


Schema 2-3. Säurekatalysierte Polykondensation von 1,3,5-Tris(aminophenyl)benzol mit Dimethoxymethan und dem Trägerbase-abgeleiteten mikroporösen organischen Polymer (TB-MOP).^[46]

Das resultierende braune Pulver besitzt außergewöhnliche Gaspermeabilität und Trennleistungen für niedermolekulare Gase wie CO₂, H₂, O₂, N₂ und CH₄. YANG *et al.* berichteten, dass das Material unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln ist. Die mittels N₂-Physisorption ermittelte spezifische Oberfläche nach Brunauer–Emmett–Teller (BET) des mikroporösen Polymers wird von ihnen mit 802 m² g⁻¹ mit einem Porenvolumen von 0.50 cm³ g⁻¹ angegeben. Die Struktur des TB-abgeleiteten Polymers bestätigten sie mit Hilfe von FTIR sowie mittels ¹³C CP/MAS NMR-Spektroskopie. Das TB-MOP erwies sich zudem als effizientes Adsorbens für CO₂ und H₂. Nach Koordination von RuCl₃·3 H₂O setzten sie es erfolgreich als Katalysator in der Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure ein.^[46]

2.1.3.3 N-Alkylierung von Aminen

Die N-Alkylierung von primären und sekundären Aminen war bereits Gegenstand einer Vielzahl von Veröffentlichungen, die unterschiedliche Syntheserouten vorschlugen.^[47–55] 2007 wurde von SINGH *et al.* eine einfache und ökonomische Syntheseroute für die N-Alkylierung primärer und sekundärer Amine in wässrigem Medium vorgestellt.^[56] Damit zeigten sie einen umweltfreundlichen Weg zur N-Alkylierungen von Aminen. Bei dieser Syntheseroute reagiert ein Amin mit einem Benzylhalogenid in der Anwesenheit von NaHCO₃ und Natriumdodecylsulfat (*sodium dodecyl sulfate*; SDS) zu dem entsprechenden zweifach alkylierten Produkt. SINGH *et al.* setzten in dieser Syntheseroute sowohl primäre als auch sekundäre Amine mit unterschiedlichen stereoelektronischen Eigenschaften mit Benzylbromiden oder -chloriden sowie aliphatischen Bromiden in sehr guten Ausbeuten von über 89% zu den entsprechenden sekundären oder tertiären Aminen um. Dafür wurde das Reaktionsgemisch Amin/Benzylhalogenid/NaHCO₃ (1:2.2:2.2) unter Zugabe von SDS in Wasser bei einer Temperatur von 80 °C und einer Reaktionszeit von 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion konnte auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, jedoch mit einer verlängerten Reaktionszeit von 8–10 h. Die N-Alkylierung verläuft in zwei Schritten über ein sekundäres Amin als Intermediat.^[56]



Schema 2-4: N-Alkylierung von Anilin mit Benzylbromid nach der Syntheseroute von SINGH *et al.*^[56]

Weiterhin setzten sie auch das bifunktionelle Amin *p*-Phenylendiamin mit 4.4 Äquivalenten Benzylbromid um und erhielten das tetraalkylierte Produkt. Durch den Einsatz von 1,5-Dibromopentan oder 1,6-Dibromohexan konnten sie das entsprechende cyclische Amin darstellen.^[56] Polymere gehörten aufgrund der eingesetzten Edukte nicht zu den Produkten, die von SINGH *et al.* vorgestellt wurden. Allerdings bietet ihre Syntheseroute einen guten Ausgangspunkt für die Polymersynthese, wenn geeignete Edukte mit jeweils mindestens zwei funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

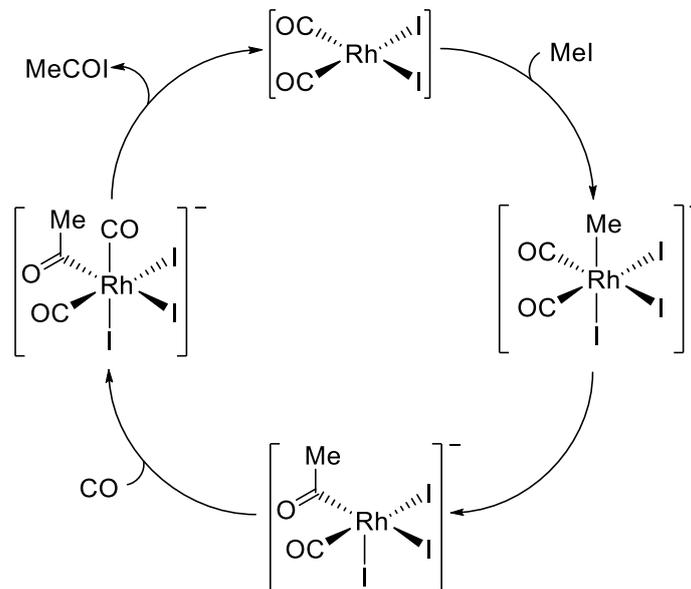
2.2 Katalytische Reaktionen

2.2.1 Carbonylierungen

Die C₁-Chemie ist bereits seit langer Zeit ein umfangreiches Forschungsgebiet und stellt sowohl im Labormaßstab als auch in industriellen Prozessen einen sehr wichtigen Teil der Chemie dar.^[4,5,57,58] Da Kohlenmonoxid den wichtigsten C₁-Baustein in der chemischen Industrie darstellt, ist seine Chemie in der Synthese vieler organischer Substanzen von großem Interesse. Die Carbonylierungsreaktionen ermöglichen das Knüpfen von C-C Bindungen, welche ein fundamentales Prinzip der organischen Synthesechemie sind.^[59] In der chemischen Industrie wird CO vor allem in Form von Synthesegas (CO/H₂) eingesetzt. Die katalytische CO-Insertion wie die Hydroxycarbonylierung von Alkoholen, Alkenen, Alkinen sowie reaktiver Aryl-, Vinyl- oder Alkyl-Spezies zu ihren korrespondierenden Carbonylverbindungen ist von großer Bedeutung, da Derivate von Carbonylgruppen zu den vielseitigsten Ausgangsstoffen für weitere Stoffumwandlungen gehören. Aus diesem Grund ist die Funktionalisierung organischer Moleküle mit CO zu Carbonylverbindungen ein stark wachsender Forschungsbereich.^[59] Die direkte Umwandlung von Methanol zu Essigsäure stellt hierbei eine der wichtigsten Anwendungen von Carbonylierungsreaktionen dar.

Die direkte Synthese von Essigsäure aus Methanol und Kohlenmonoxid ist ein seit langer Zeit bedeutender industrieller Prozess. Hierbei sind der BASF Prozess, der Monsanto Prozess und der Cativa Prozess besonders hervorzuheben. Jeder dieser Prozesse verwendet einen homogenen Katalysator. Im BASF Prozess wird ein homogener Cobalt-Katalysator unter hohen Temperaturen (>200 °C) und

Drücken (≈ 700 bar) verwendet. In diesem Verfahren wurde als Werkstoff das besonders korrosionsbeständige Hastelloy (Mn-Ni-Legierung) verwendet. Die erste Anlage dieses BASF-Essigsäure-Hochdruckverfahrens ging 1960 in Betrieb, nachdem das Verfahren bereits 1955 zur technischen Reife entwickelt wurde. Die Kapazität konnte 1970 zudem von zuvor 3600 t/a auf 35 000 t/a erweitert werden. Monsanto konnte 1971 durch den Einsatz von homogenen Rhodiumkatalysatoren wie z.B. RhCl_3 die Temperatur sowie den Druck im Prozess bei gleichzeitiger Erhöhung der Selektivität senken.^[60,61] Der Katalysezyklus der Essigsäuresynthese nach Monsanto ist in Schema 2-5 dargestellt. Iodmethan, das aus einer Reaktion von Methanol und Iodwasserstoff hervorgeht, wird oxidativ an den anionischen quadratisch-planaren Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ addiert, wobei ein oktaedrischer Komplex entsteht. Iodwasserstoff fungiert in dieser Reaktion also als Promoter. Nach der oxidativen Addition findet eine CO-Insertion statt, auf die daraufhin die Koordination eines weiteren CO Moleküls folgt. Im nächsten Schritt erfolgt eine reduktive Eliminierung des Acetyliodids von dem Komplex, das anschließend zu Essigsäure unter Regeneration von Iodwasserstoff hydrolysiert wird. Zudem liegt wieder der quadratisch-planare Rhodiumkomplex vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt im Wesentlichen von dem Kohlenmonoxid-Druck ab, und die oxidative Addition von Iodmethan an den Komplex ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



Schema 2-5: Reaktionsmechanismus des Monsanto Prozesses.

Der Cativa Prozess ist ähnlich zum Monsanto Prozess, unterscheidet sich jedoch vor allem durch den eingesetzten Katalysator. Im Gegensatz zu dem im Monsanto Prozess eingesetzten Rhodium-Katalysator wird im Cativa Prozess eine homogene Iridiumspezies wie zum Beispiel

$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ eingesetzt, wobei der Katalysezyklus dem gleichen Prinzip folgt wie in dem Verfahren von Monsanto.^[62]

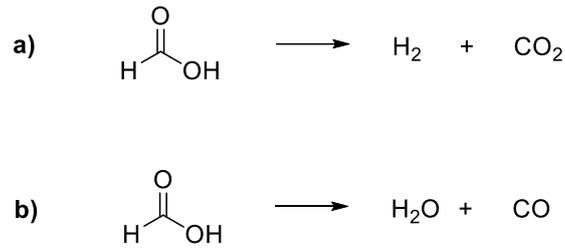
Die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure ist auch ohne Übergangsmetallkatalysatoren möglich. In der sogenannten Koch Synthese werden stattdessen starke Säuren wie Bortrifluorid, Schwefelsäure oder Phosphorsäure als Katalysatoren eingesetzt. Weiterhin findet dieser Syntheseweg unter harschen Reaktionsbedingungen, nämlich bei 300 °C und 600 bar, statt. Die Reaktion basiert auf der Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit einem freien Carbeniumion und anschließender Hydrolyse des resultierenden Acyliumions. Die Verwendung von Alkoholen in der Koch Synthese, die zu stabilen tertiären Carbeniumionen führen, ermöglicht deutlich mildere Reaktionsbedingungen. Wird die Carbonylierung von Methanol betrachtet, ist die freie Energie des Methylkations hoch. Als Konsequenz ist seine Gleichgewichtskonzentration sehr gering, und die Carbonylierung von Methanol benötigt die zuvor aufgeführten extremen Reaktionsbedingungen.^[63]

BOOTH *et al.* berichteten von Carbonylierungsreaktionen verschiedener Alkene und Alkohole (u.a. Cyclohexen und Cyclohexanol) zur Bildung von Carbonsäuren unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure und Schwefelsäure mittels Koch Synthese bei atmosphärischem Druck sowie bei 90 atm.^[64] Bei atmosphärischem Druck erzielten sie nur geringe Ausbeuten an monomeren Carbonsäuren. LAPIDUS *et al.* publizierten die Hydrocarboxylierung von Olefinen und Alkoholen zu Carbonsäuren in ionischen Flüssigkeiten.^[65]

2.2.1.1 Hydroxycarbonylierung von Alkenen und sekundären Alkoholen mit Hilfe alternativer CO Quellen

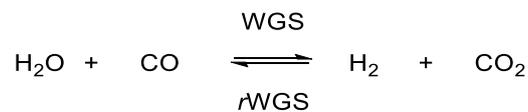
Der Einsatz von CO in Carbonylierungsreaktion hat entscheidende Nachteile. Da gasförmiges CO eine hohe Toxizität hat, ist die Handhabung sowie der Transport und die Lagerung von CO nicht ungefährlich, was die Anwendung von CO in Carbonylierungsreaktionen erschwert. Aufgrund der Wichtigkeit der Carbonylierung in der chemischen Synthese wurden in der Vergangenheit viele alternative Methoden vorgestellt, um CO durch andere Stoffe zu ersetzen, die eine Carbonylierung erlauben.^[57]

Eine Möglichkeit, um besonders höhere Alkohole zu carbonylieren, ist der Einsatz von Ameisensäure als Kohlenmonoxidquelle. Durch die Dehydratation von Ameisensäure wird Kohlenmonoxid und Wasser gebildet. So ist die effektive Konzentration von Kohlenmonoxid in der Reaktionslösung hoch. Da das Kohlenmonoxid in situ während der Reaktion gebildet wird, ist hierbei das Beschicken des Reaktors mit gasförmigem toxischem Kohlenmonoxid nicht notwendig. Die Zersetzungsreaktion von Ameisensäure kann über eine Dehydrierung oder eine Dehydratisierung erfolgen (Schema 2-6).^[66]



Schema 2-6. Ameisensäurezerersetzung zugunsten der Bildung von a) Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid durch eine Dehydrierung und b) Wasser und Kohlenmonoxid durch eine Dehydratisierung.

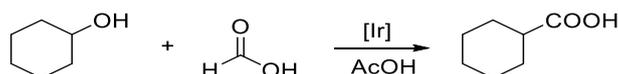
Das Auftreten der einzelnen Reaktionen hängt stark von den vorherrschenden Reaktionsbedingungen ab. Die Anwesenheit von Säuren sowie der Katalysator und andere Reaktionsbedingungen beeinflussen die stattfindende Zersetzungsreaktion. Die Ameisensäurezerersetzung ist Gegenstand zahlreicher Publikationen.^[39,66–69] Abgesehen von der Zersetzungsreaktion müssen Folgereaktionen wie die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) berücksichtigt werden. Die WGS beschreibt das Gleichgewicht zwischen H_2/CO_2 und $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ (Schema 2-7). Die Rückreaktion wird reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) genannt.



Schema 2-7. Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) bzw. reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS).

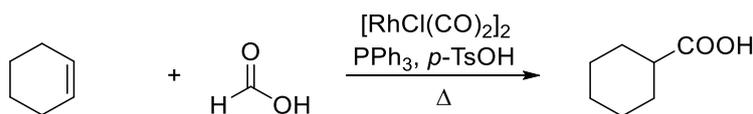
SIMONATO *et al.* publizierten 2001 eine erfolgreiche Methode zur Hydrocarboxylierung unter Verwendung von Ameisensäure als in situ CO-Quelle, wodurch der Umgang mit gasförmigem, toxischem gasförmigem CO vermieden wird.^[4] Als Katalysator wurde IrI_4 eingesetzt. Die Carbonylierung verschiedener Alkohole und Alkene, wie zum Beispiel Cyclohexanol, 1-Hexanol, Cyclohexen oder 1-Hexen, aber auch Estern zu der jeweiligen Carbonsäure wurde in Essigsäure mit 1 mol% IrI_4 in einem Autoklav verwirklicht. Die Reaktion wurde unter autogenem Druck durchgeführt. Die hohen Reaktionstemperaturen von mindestens 160 °C beschränkten die Anwendung jedoch auf nicht thermosensitive Verbindungen. Für die Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol konnten SIMONATO *et al.* bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C nach 6 h eine Ausbeute von 68% erzielen. Für die Hydrocarboxylierung von Cyclohexen führten sie die Reaktion sogar bei 190 °C durch und konnten nach 2.5 h eine Ausbeute von 100% erreichen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit bei Cyclohexen als Edukt größer ist als bei Cyclohexanol, gingen sie davon aus, dass der Alkohol zunächst dehydratisiert und anschließend carbonyliert wird. Die hohen Temperaturen in diesen Reaktionen werden zum einen benötigt, da für Iridiumkatalysatoren bekannt ist, dass sie

Carbonylierungsreaktionen bei hohen Temperaturen von ca. 180–230 °C effizient katalysieren. Zum anderen konnten SIMONATO *et al.* feststellen, dass sich die hohe Temperatur positiv auf die Ameisensäurezersetzung zu CO und H₂O auswirkt, da sie bei über 160 °C deutlich schneller stattfindet als bei niedrigeren Temperaturen. Bei diesen Bedingungen wurde kaum CO₂ gebildet, sondern Ameisensäure wurde hauptsächlich zu CO und H₂O umgesetzt, und der Einfluss der WGS war unter diesen Reaktionsbedingungen marginal.^[4]



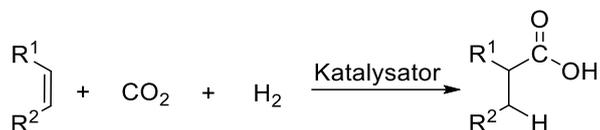
Schema 2-8. Katalytische Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol unter Verwendung von IrI₄ als Katalysator, Essigsäure als Lösungsmittel und Ameisensäure als in situ CO-Quelle.

Etwas später publizierte SIMONATO eine neue effiziente Methode für die Hydrocarboxylierung unterschiedlicher Alkene und Alkohole, darunter auch Cyclohexanol und Cyclohexen, unter Verwendung von Ameisensäure als in situ CO-Quelle.^[5] Als Katalysatoren wurden molekulare Rhodiumspezies ([Rh^ICl(CO)₂]₂, [Rh^{II}(OAc)₂]₂ und Rh^{III}Cl₃) in Kombination mit unterschiedlichen Phosphanliganden verwendet. Er fand dabei heraus, dass die Oxidationsstufe des Rhodiums in dieser Reaktion kaum einen Einfluss hat, da die erhaltenen Ausbeuten sehr ähnlich waren. Der Zusatz der Phosphanliganden hatte einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei sich PPh₃ unter anderen als geeigneter Phosphanligand herausstellte und zu Rhodium in einem Verhältnis von 6:1 eingesetzt wurde. Zudem wurde eine Iodidquelle verwendet, um den Katalysator gegen Ausfällung aus der Reaktionslösung zu stabilisieren und gleichzeitig die Aktivität des Katalysators zu verbessern. Simonato verwendete Methyljodid, das unter den herrschenden Reaktionsbedingungen in situ zu Essigsäure carbonyliert wird. Der Zusatz einer Säure wie *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) beschleunigte die Reaktion zusätzlich, da sie wahrscheinlich die Ameisensäurezersetzung zu CO und H₂O katalysierte. Der Einsatz von Essigsäure als Lösungsmittel stellte sich bei einigen Edukten, darunter auch Cyclohexanol und Cyclohexen, als nicht notwendig heraus, wohingegen sie im Fall von IrI₄ als Katalysator dafür sorgte, dass der Katalysator während der Reaktion nicht zum inaktiven Ir₄(CO)₁₂ reduziert wird. Die von SIMONATO vorgestellte Methode der katalytischen Hydrocarboxylierung unter Verwendung von metallbasierten Katalysatoren hat im Vergleich zu anderen Methoden den Vorteil, dass hauptsächlich lineare Carbonsäuren erhalten werden, wohingegen andere Methoden zu verzweigten Produkten führen. Zusätzlich können Cycloalkancarbonsäuren in einem Schritt aus den jeweiligen Cycloalkenen oder Cycloalkoholen (z.B. Cyclohexen, Cyclohexanol) erhalten werden.^[5]



Schema 2-9. Hydrocarboxylierung von Cyclohexen unter Verwendung von Ameisensäure als in situ CO, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit PPh_3 als Katalysator und Zusatz von $p\text{-TsOH}$ und MeI.

Auch CO_2 eignet sich als C_1 -Baustein in C-C-Knüpfungsreaktionen um Carbonsäuren und ihre Derivate zu synthetisieren. Neben dem Einsatz von Ameisensäure als in situ CO-Quelle wurde von OSTAPOWICZ *et al.* 2013 eine Methode zur katalytischen Hydroxycarboxylierung zu Carbonsäuren mit CO_2 als C_1 -Baustein beschrieben.^[6] Dabei setzten sie unterschiedliche Alkene und auch Alkohole, darunter auch Cyclohexanol und Cyclohexen, zu der jeweiligen Carbonsäure unter Einsatz von H_2 und CO_2 um (Schema 2-10).



Schema 2-10. Katalytische Hydrocarboxylierung von Alkenen mit CO_2 .^[6]

Wie in dem Fall von SIMONATO^[5] stellte sich auch in dem von OSTAPOWICZ *et al.* beschriebenen Verfahren die Kombination $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ und PPh_3 als effizientester Katalysator heraus. Dabei wurde ebenfalls CH_3I als Promotor zugesetzt. Durch den Zusatz von sauren Additiven wurde die Reaktion zur Carbonsäure ebenfalls positiv beeinflusst. Als geeignetstes Additiv stellte sich $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis von 7:1 von $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zu Rhodium heraus. Für die Reaktion von Cyclohexen zur Cyclohexancarbonsäure konnte dabei ein Umsatz von 99% und eine Ausbeute von 95% erreicht werden. Für diese Reaktion konnte, allerdings unter Verringerung der Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure, sogar eine erfolgreiche Umsetzung von Cyclohexen ohne den Zusatz von Essigsäure erreicht werden. Allerdings wird durch den Einsatz von Essigsäure in der Reaktion die Bildung freier Ameisensäure aus CO_2 und H_2 als Reaktionspartner ausgeschlossen, da dies unter sauren Bedingungen thermodynamisch ungünstig ist. Neben der Bildung der Carbonsäure stellte SIMONATO unter diesen Reaktionsbedingungen zusätzlich die Hydrierung von Cyclohexen fest. Zudem konnten sie die Bildung von Cyclohexyliodid und Cyclohexylacetat als Zwischenstufe nachweisen. Außerdem konnten sie mittels Isotopenmarkierung zeigen, dass mechanistisch kein CO_2 Molekül eingelagert. Vielmehr stehen CO_2 und H_2 unter den Reaktionsbedingungen durch eine $r\text{WGS}$ Reaktion im Gleichgewicht mit CO und H_2O , wonach die Hydroxycarboxylierung des Cyclohexens zur

Cyclohexancarbonsäure stattfindet. Damit handelt es sich bei dem Einsatz von CO₂ und H₂ unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls um eine in situ CO-Quelle, die eine Hydrocarboxylierung ermöglicht.^[6]

2.2.2 Hydrierungen

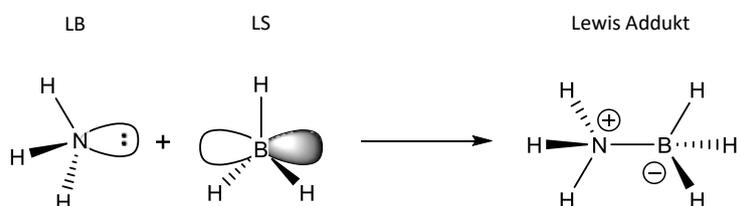
Hydrierungsreaktionen stellen einen der wichtigsten Schlüsselschritte in der organischen Synthesechemie sowohl im Labor- als auch im Industriemaßstab dar. Nicht nur in der Aufwertung von Rohöl kommen Hydrierungen zum Einsatz, sondern auch in der Produktion vieler Bulkchemikalien bis hin zur Synthese von Feinchemikalien in der Nahrungsmittel-, Agrar- und pharmazeutischen Industrie sind sie allgegenwärtig.^[7,70] Dabei ist Wasserstoff das sauberste und bevorzugte Reduktionsmittel. Bevor H₂ jedoch an ungesättigte Verbindungen addiert werden kann, muss es zunächst aktiviert werden. Unkatalysiert sind Hydrierungen nur unter Einsatz sehr hoher Temperaturen möglich. Mit Hilfe von Katalysatoren kann H₂ unter milden Bedingungen aktiviert werden. Bei den Katalysatoren handelt es sich in der Regel um Übergangsmetallkatalysatoren. Dies können sowohl homogene als auch heterogene Übergangsmetallkatalysatoren sein^[7-9]. Dabei ist der Einsatz von beispielsweise organometallischen Pd-, Pt-, Ti-, Nb- und Ni-Katalysatoren sowie der Metallnanopartikeln auf einem geeigneten Träger in Hydrierungsreaktionen weithin bekannt.^[8,9,71,72]

Für einige Produkte, wie zum Beispiel Feinchemikalien oder Pharmazeutika, sind jedoch bereits Spuren von Metallrückständen unerwünscht. Einige Metalle oder Metallkomplexe weisen zudem toxische Eigenschaften auf.^[10] Auch metallfrei-katalysierte Hydrierungen sind literaturbekannt. Diese finden jedoch in der Regel nur unter extremen Bedingungen statt. Beispielsweise konnte die Addition von H₂ an Benzophenon mit Hilfe von KOtBu bei 200 °C und einem H₂ Druck von mehr als 100 bar durchgeführt werden.^[70,73-75] Weiterhin wurden Organokatalysatoren für die Hydrierung von beispielsweise Enonen und Iminen vorgestellt, bei denen jedoch nicht H₂, sondern stattdessen z.B. Hantzsch Ester, als stöchiometrische Wasserstoffquelle verwendet wurden.^[70,76-80]

WELCH *et al.* waren 2006 die ersten, die von einer metallfreien H₂-Aktivierung unter milden Bedingungen mittels Einsatzes von H₂ berichteten.^[11] Diese H₂-Aktivierung basierte auf dem Konzept der frustrierten Lewis Paare (FLP). Dabei handelt es sich um sterisch anspruchsvolle Lewis-Säuren und -Basen, die durch sterische Hinderung keine einfachen Lewis-Addukte bilden können.^[11,70,81] Auf dieses Konzept der FLP, die Möglichkeiten, die es bietet und die H₂-Aktivierung durch derartige Katalysatoren wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

2.3 Klassische Lewis-Paare und frustrierte Lewis-Paare (FLP)

Die Unterteilung von Molekülen in Elektronenpaardonoren und Elektronenpaarakzeptoren wurde 1923 von Gilbert Lewis eingeführt, der somit auch Namensgeber der so genannten Lewis-Säuren (LS) und Lewis-Basen (LB) wurde.^[82] Das Modell der Lewis-Säure–Base Chemie gehört seitdem zum fundamentalen Verständnis der Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie sowie chemischer Reaktivität im Allgemeinen. Viele Mechanismen in der Übergangsmetallchemie können mit Hilfe des Konzepts der Lewis-Säure–Base Chemie beschrieben werden.^[71] Hierbei stellen die LB die nucleophilen Elektronenpaardonoren und die LS die elektrophilen Elektronenpaarakzeptoren dar. Wie im Fall von Brønsted-Säure–Base-Paaren wird die Acidität bzw. Basizität durch Zusammenbringen der Paare neutralisiert. Allerdings geschieht dies bei Lewis-Säure–Base-Paaren durch die Bildung einer kovalenten Bindung und somit einer Adduktbildung, bei der das freie Elektronenpaar der LB zum bindenden Elektronenpaare des Lewis-Säure–Base-Addukts wird (Schema 2-11).



Schema 2-11: Bildung eines klassischen Lewis Addukts [hier $\text{H}_3\text{B}(\text{NH}_3)$] aus einer Lewis-Base (LB; hier NH_3) und einer Lewis-Säure (LS; hier BH_3).^[71,83]

Werden Lewis-Säure–Base Paare in der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) betrachtet, besitzt die LS ein niedrigerenergetisches tiefstes unbesetztes Molekülorbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*; LUMO) und die LB ein hochenergetisches höchstes besetztes Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*; HOMO). Nähern sich LS und LB einander an, überlappen das HOMO der LB und das LUMO der LS. Daraus resultieren ein bindendes und ein antibindendes MO, wobei das bindende MO durch das freie Elektronenpaar des HOMO der LB vollständig besetzt wird und das antibindende MO unbesetzt bleibt. Dadurch entsteht eine kovalente Bindung zwischen beiden, und das Lewis-Säure–Base Addukt wird gebildet (Abbildung 2-2 a).^[84]

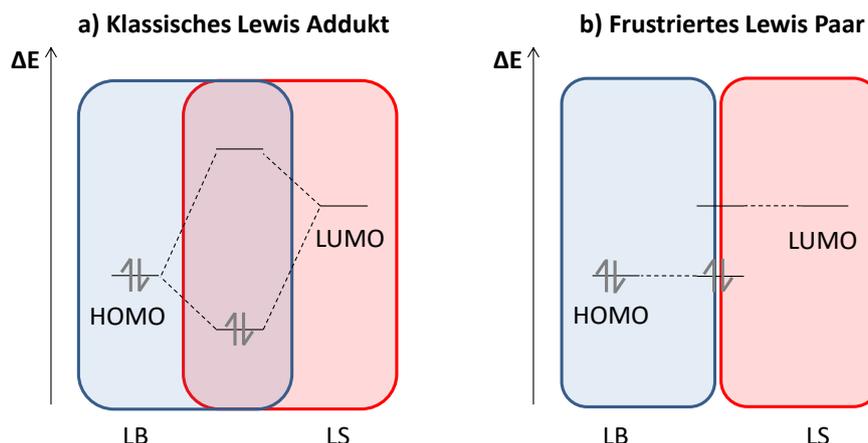
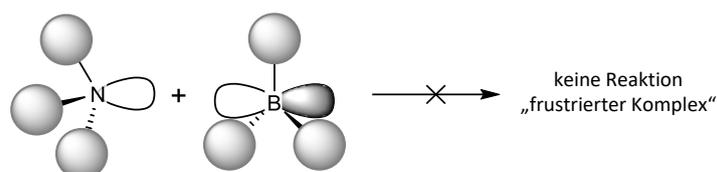


Abbildung 2-2: Prinzip der HOMO–LUMO Wechselwirkungen bei klassischen Lewis-Addukten (a) und FLP (b). a) Bei den klassischen LS–LB Paaren entsteht bei der Wechselwirkung des HOMOs der LB und des LUMOs der LS ein energetisch abgesenktes bindendes und ein energetisch angehobenes antibindendes MO, wobei das bindende MO mit den Elektronen des vollbesetzten HOMO des LB (Elektronenpaardonor) besetzt wird. Das antibindende MO bleibt unbesetzt. Eine Bindung zwischen LB und LS wird gebildet, und das Lewis-Addukt entsteht. b) Bei FLP können sich LB und LS aus sterischen Gründen nicht nah genug aneinander annähern, damit ein bindendes und ein antibindendes MO entsteht.^[84]

Sind LS und LB jedoch sterisch anspruchsvoll, können sie sich einander nicht in genügendem Ausmaß annähern, und es kommt trotz unmittelbarer Nähe zueinander nicht zu einem ausreichenden Überlapp des HOMOs der LB und des LUMOS der LS (Abbildung 2-2). Als Resultat entstehen kein bindendes und antibindendes MO, es wird keine kovalente Bindung zwischen LS und LB gebildet und es entsteht kein Lewis-Addukt. Durch die sterische Abschirmung der LS und der LB bleibt die Lewis-Acidität und -Basizität erhalten, d.h. keine Neutralisation findet statt (Schema 2-12).



Schema 2-12. Durch sterische oder kinetische Hinderung wird keine Bindung gebildet und keine Reaktion findet statt. In diesem Fall liegt ein FLP vor.^[71,83]

Stattdessen werden HOMO und LUMO der freien LB und LS beibehalten und es entsteht ein „frustrierter Komplex“, der eine besondere Reaktivität besitzt und damit neue Wege in der Katalyse ermöglicht. Aufgrund der unverringerten Acidität und Basizität bei trotzdem unmittelbarer Nachbarschaft sind FLP aufgrund ihrer resultierenden Reaktivität in der Lage, kleine Moleküle^[71] wie zum Beispiel SO_2 ^[85], CO_2 ^[86], N_2O ^[87] und H_2 ^[11,88] zu aktivieren. Dabei wird das zu aktivierende Molekül heterolytisch gespalten und das Hydridion bildet eine Bindung zur LS aus, wohingegen das Proton an

die LB bindet. Diese Aktivierungsmethode steht im Gegensatz zu der Aktivierung von beispielsweise H_2 mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren, bei der in der Regel eine homolytische Bindungsspaltung stattfindet.

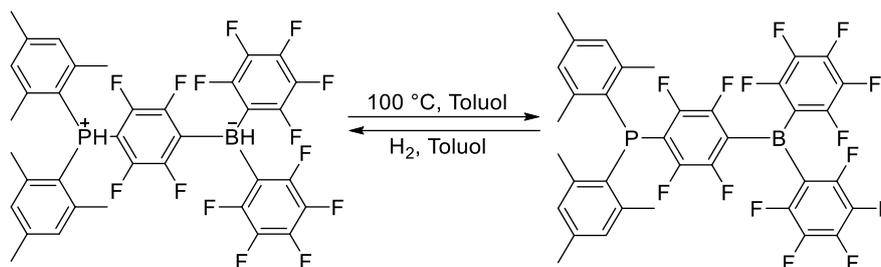
Ein sehr frühes Beispiel der FLP wurde bereits 1942 von BROWN *et al.* beschrieben, wenngleich sie noch nicht die Bezeichnung FLP verwendeten.^[89] Sie berichteten, dass die Kombination von 2,6-Dimethylpyridin (2,6-Lutidin) und BMe_3 nicht zu dem gewünschten Lewis-Addukt führte.^[71,89] Dies wurde, da im Gegensatz dazu bei der Reaktion von Lutidin mit BF_3 die Bildung des klassischen Lewis-Addukts beobachtet wurde, mit der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen beider Moleküle begründet. Jedoch wurde dieses Verhalten von BROWN *et al.* nicht weiter untersucht.^[71,89] Weiterhin wurde dieses nicht-klassische Verhalten von sterisch anspruchsvollen LS und LB auch 1959 von Wittig und Benz sowie 1966 von Tochtermann beobachtet.^[90,91] Tochtermann bezeichnete diese als „Antagonistisches Paar“.^[90] Auch danach wurde immer wieder von weiteren Beispielen dieses unkonventionellen Verhaltens berichtet^[92–95], jedoch wurden die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, die aus diesen besonderen chemischen Eigenschaften resultieren, zunächst nicht erkannt. Erst 2006 wurde von WELCH *et al.* die reversible Wasserstoffaktivierung durch $(C_6H_2Me_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$ vorgestellt, die auf dem Konzept der FLP basiert.^[11]

Eine Vielzahl an Publikationen beschreibt seitdem die unterschiedlichsten Einsatzmöglichkeiten von FLP.^[66,78,82-85,93–101] Im Rahmen dieser Arbeit werden in dem folgenden Kapitel Beispiele für molekulare FLP und ihre Fähigkeit, Wasserstoff zu aktivieren und Hydrierungen metallfrei zu katalysieren, erläutert.

2.3.1 Molekulare FLP-Wasserstoffaktivierung und Hydrierung

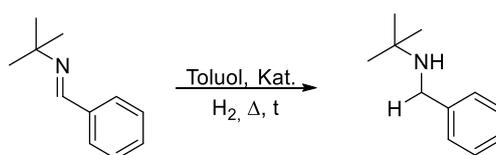
Durch die Möglichkeit der H_2 -Aktivierung mittels FLP lassen sich durch den Einsatz von FLP als Katalysatoren Hydrierungen von ungesättigten organischen Verbindungen durchführen. Im Weiteren werden von der Vielzahl an FLP nur einige Beispiele vorgestellt.

WELCH *et al.* entdeckten 2006 in der Gruppe von Gerhard Erker erstmals eine Anwendung von FLP.^[11] Sie zeigten, dass das zwitterionische Salz $(C_6H_2Me_3)_2PH(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$ (Schema 2-13) unter Wärmezufuhr ab einem Temperaturbereich von 100 °C in Toluol H_2 freisetzt, was durch die quantitative Bildung der rot-orangen Phosphinoboranspezies $(C_6H_2Me_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$ bestätigt wurde.



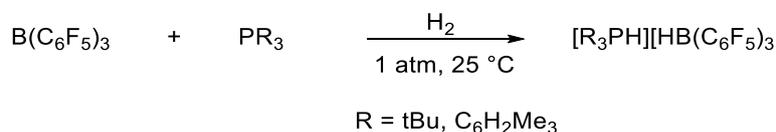
Schema 2-13: Reversible Wasserstofffreisetzung von $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.^[11]

Bei 25 °C unter Wasserstoffzugabe zu der rot-orangen Lösung entfärbte sich diese wieder und es wurde wieder das zwitterionische Salz $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ gebildet. Somit konnte die reversible Wasserstoffaktivierung dieses Systems gezeigt werden.^[11] Bei diesem handelt es sich um ein intramolekulares FLP, für das zudem die katalytische Hydrierung von C-N Mehrfachbindungen wie zum Beispiel *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin gezeigt werden konnte.^[70]



Schema 2-14: Katalytische Umsetzung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin zu *N*-Benzyl-*tert*-butylamin durch das intramolekulare FLP $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ aus Schema 2-13.

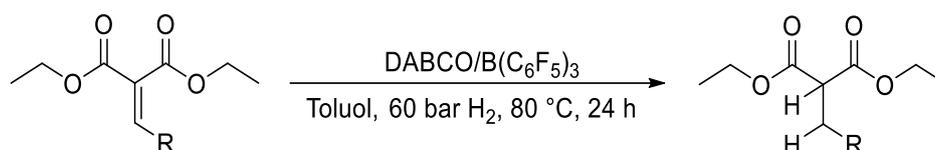
CHASE *et al.* veröffentlichten 2007 die heterolytische Spaltung von H_2 durch stöchiometrische Mischungen von sterisch anspruchsvollen Phosphanen und Boranen in Toluol unter milden Bedingungen (Schema 2-15).^[105]



Schema 2-15: Heterolytische Spaltung von H_2 durch sterisch anspruchsvolle Phosphine und Borane.^[105]

Das erste FLP, das in der Reduktion von unpolaren ungesättigten Bindungen wie in Alkenen eingesetzt wurde, wurde 2012 von GREB *et al.* vorgestellt. Sie verwendeten schwach basische Phosphane wie $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2\text{P}$ oder Arylamine in Kombination mit der starken Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Trispentafluorophenyl)boran; BCF) um H_2 bei -80°C zu aktivieren und Alkene bei Temperaturen von $25\text{--}70^\circ\text{C}$ zu hydrieren.^[101]

INÉS *et al.* publizierten 2012 die metallfreie Hydrierung unterschiedlicher elektronenarmer Allene und Alkene unter Einsatz unterschiedlicher Lewis-Basen wie $t\text{Bu}_3\text{P}$, Me_3P , 2,6-Lutidin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) mit BCF in Toluol als FLP (Schema 2-16).^[96] Dabei stellte sich die Kombination von BCF und DABCO als am besten passend heraus. Für die Reduktion der eingesetzten Allene und Alkene wie beispielsweise Diethyl-2-benzylidenmalonat wurden die hydrierten Produkte in sehr guten Ausbeuten (81–96%) und hohen Selektivitäten erzielt. Für die Hydrierung elektronenarmer Alkene wurden zudem Borane mit unterschiedlicher Lewis-Acidität, die durch verschieden mit Fluor substituierte Phenylringe erreicht wird, untersucht.^[106]



Schema 2-16: Katalytische Hydrierung von Alkyldenmalonaten mit Hilfe von DABCO und BCF ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) als FLP.^[96]

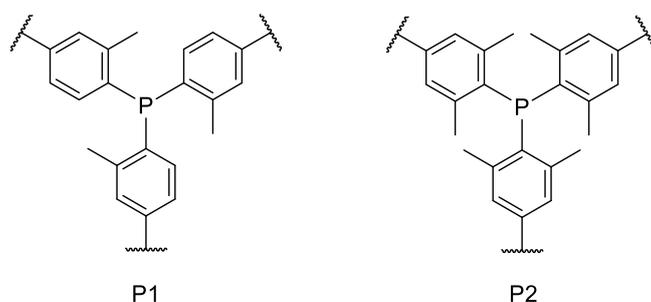
Im Gegensatz zu INÉS *et al.* berichteten LU *et al.* von einem weißen Niederschlag bei Zusammenbringen von DABCO und BCF in Hexan bei Raumtemperatur. Nach Filtration und Trocknung des Feststoffes untersuchten sie diesen mittels NMR-Spektroskopie und stellten ein Signal im ^{11}B NMR-Spektrum bei -4.84 ppm fest. Dies begründeten sie mit der Bildung eines klassischen Lewis-Addukts zwischen DABCO und BCF.^[107]

2.3.2 Geträgerte FLP

Während für die homogene Katalyse bereits zahlreiche Beispiele von FLP bekannt sind, gibt es für die heterogene FLP-Katalyse bislang nur wenige Beispiele. Wie bereits beschrieben, besitzen heterogene Katalysatoren allerdings entscheidende Vorteile gegenüber homogenen Katalysatoren, was die Handhabbarkeit und die Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion betrifft. Aus diesem Grund sind feste FLP ein hochaktuelles Thema und werden intensiv erforscht. In den letzten Jahren wurden einige Konzepte von festen oder immobilisierten FLP veröffentlicht.^[10,108–112] Bei den literaturbekanntesten FLP handelt es sich um von dieser Arbeit abweichende Ansätze. Ein Patent, das 2014 in einer Patentschrift von BLAIR *et al.* veröffentlicht wurde, beschreibt ein FLP, das auf Defekte in der Struktur von hexagonalem Bornitrid ($h\text{-BN}$), zurückzuführen ist.^[108,109] Der Katalysator ist ein Festkörper, der sowohl Lewis-saure als auch -basische Zentren an der Oberfläche aufweist. Durch Einbringen von Defekten in das Material werden Paare von Lewis-Säuren und -Basen „frustriert“ und es entstehen strukturelle FLP. Daraus resultiert eine katalytische Aktivität für Hydrierungsreaktionen.^[108,109]

Weiterhin beschreiben SZETO *et al.* sowie XING *et al.* 2016 geträgerte FLP.^[10,111] Beide Gruppen verwenden einen modifizierten SiO₂-Träger. Durch Rühren von (4-Hydroxyphenyl)biphenylphosphan und [(≡SiO)₂Al(iBu)(Et₂O)] in etherischer Lösung erhielten SZETO *et al.* ein Silika-Material, dessen Oberfläche mit kovalent gebundenen Phosphangruppen funktionalisiert ist. Dieses Material wurde im Anschluss in Anwesenheit von Piers' Boran (HB(C₆F₅)₂) oder Tris(pentafluorophenyl)boran (B(C₆F₅)₃; BCF) zu dem geträgerten FLP umgesetzt. Sie charakterisierten dieses FLP mithilfe von DRIFT Spektroskopie und MAS-NMR-Spektroskopie und setzten es erfolgreich in der Z-selektiven Reduktion von Alkinen als Katalysator ein.^[10] XING *et al.* hingegen beschreiben eine Syntheseroute, um auf SiO₂ geträgertes BCF und damit ein festes Lewis-saures Material zu erhalten.^[110,111] SiO₂-geträgertes BCF wurde bereits in vorangehenden Veröffentlichungen, wie beispielsweise von TIAN *et al.* und WANGLEE *et al.*, thematisiert.^[113–116] Diese Ansätze beschäftigen sich hauptsächlich mit der Verwendung als Katalysator für Olefinpolymerisation.^[113–116] Die von XING *et al.* vorgeschlagene Syntheseroute unterscheidet sich von den zuvor beschriebenen Herstellungsmethoden, und auch die Anwendung ist eine andere. Um ein geträgertes FLP zu erhalten, kombinierten sie das Lewis-saure Material mit einer Lewis-Base, nämlich Tri-*tert*-butylphosphan. Mit Hilfe von NMR Experimenten konnten sie eine Wasserstoffaktivierung durch heterolytische Bindungsspaltung unter milden Bedingungen zeigen.^[110,111] Im Gegensatz zu dem von SZETO *et al.* vorgestellten geträgerten FLP hat das SiO₂-geträgerte BCF allerdings noch keine katalytische Anwendung. ZHANG *et al.* beschäftigten sich mit der kontrollierten Einführung von Oberflächendefekten bei porösen CeO₂ Nanostäbchen, durch die feste FLP für eine effiziente Hydrierung unterschiedlicher Alkene und Alkine erhalten werden. Eine hohe Konzentration von Oberflächendefekten führt zu neuen Lewis-sauren Zentren durch zwei nebeneinanderliegenden Ce³⁺ Ionen.^[117]

TRUNK *et al.* publizierten 2017 ein FLP System, das einem Ansatz der vorliegenden Arbeit sehr ähnlich ist.^[112] Sie synthetisierten über eine Grignard-Route und eine anschließende metallkatalysierte Vernetzung zwei mikroporöse Polymere mit Phosphan-Einheiten als Lewis-basische Zentren und hohen spezifischen Oberflächen von ca. 1000 m² g⁻¹ (P1 und P2, Schema 2-17).



Schema 2-17: Mikroporöse Polymere mit Phosphan-Einheiten (P1 und P2), die von Trunk *et al.* über eine Grignard Route synthetisiert wurden.^[112]

Die Polymere wiesen eine hohe Quellfähigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln auf. Sie imprägnierten die Polymere mit BCF und konnten Veränderungen der chemischen Verschiebungen beim direkten Vergleich von ^{31}P MAS NMR-Spektren reiner Polyphosphane und mit BCF imprägnierter Polyphosphane feststellen. Hierbei kam es zu Hochfeldverschiebungen von bis zu $\Delta\delta=14.7$ ppm (Abbildung 2-3). Sie postulierten, dass diese Veränderung in der chemischen Verschiebung darauf zurückzuführen sei, dass das FLP durch die Lösungsmittelentfernung in einen „nicht so frustrierten“ Zustand gezwungen und in diesem gehalten werden. Zudem konnten sie die heterolytische H_2 -Spaltung induziert durch diese semi-immobilisierten FLP durch kinetische Messungen eines H/D Austauschs über NMR Experimente nachweisen. Über eine katalytische Anwendung berichteten sie jedoch nicht.^[112]

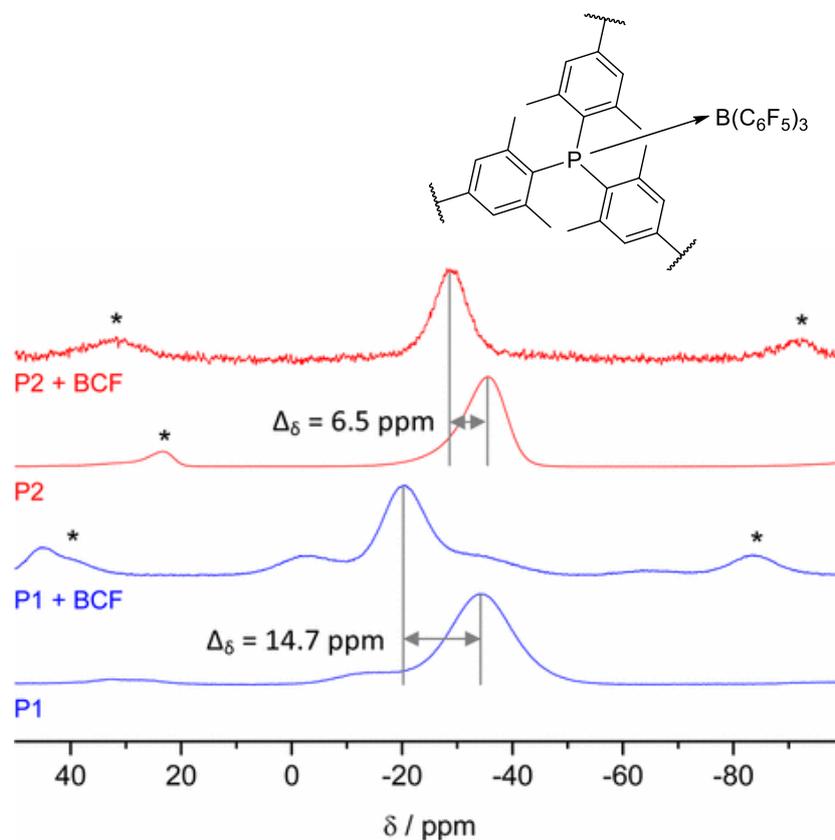


Abbildung 2-3: Adaptierte Abbildung aus der Veröffentlichung von TRUNK *et al.*^[112] „Imprägnierung Triphenylphosphan-abgeleiteter Polymere mit anschließender ^{31}P NMR-Spektroskopie: P1 (blau) und P2 (rot) vor (oberes Spektrum) und nach (unteres Spektrum) Imprägnierung mit BCF. Die Sternchen markieren die Rotationsseitenbanden.“ Abgebildet mit freundlicher Genehmigung von American Chemical Society.^[112]

Neben den bisher angesprochenen auf experimentellen Daten basierenden Publikationen gibt es auch theoretische, auf DFT-Berechnungen basierende Publikationen. Zum einen wurde 2015 von der Möglichkeit der CO_2 -Reduktion zu Ameisensäure mittels Wasserstoffaktivierung durch MOFs, die Lewis-Paare enthalten, berichtet.^[118] Zum anderen wurde 2016 eine DFT-Studie zum Design von

Graphen mittels Co-Doping als neues FLP für die Wasserstoffaktivierung vorgestellt.^[119] Allerdings wurden die Berechnungen in beiden Fällen nicht durch Experimente bestätigt. Da es sich somit bei diesen um theoretische Arbeiten handelt, wird an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der zwei Themen dieser Arbeit besprochen. Zunächst wird auf die Immobilisierung molekularer Rhodiumkatalysatoren eingegangen, die in der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol bzw. Cyclohexen eingesetzt wurden. Im Weiteren werden die Ergebnisse der Polymersynthese und -charakterisierung für das FLP und der Einsatz der Polymere in der H₂-Aktivierung und einer literaturbekannten Hydrierungsreaktion diskutiert.

3.1 Immobilisierung molekularer Übergangsmetallkatalysatoren

Für die Immobilisierung molekularer Übergangsmetallkatalysatoren wurden unterschiedliche phosphorhaltige poröse Polymere eingesetzt, die Triphenylphosphangruppen enthalten. Zum einen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die polymeren Analoga von Triphenylphosphan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan nach der von HAUSOUL *et al.* veröffentlichten Syntheseroute synthetisiert (Schema 2-1).^[35,39] Das polymere Analogon von 1,2-(Diphenylphosphino)benzol wurde freundlicherweise von Cornelia Broicher zur Verfügung gestellt.

Für die Synthese wurde 4,4'-Dibromobiphenyl unter Luft- und Wasserausschluss in Diethylether gelöst und mit Hilfe von *n*-Buthyllithium (*n*BuLi) lithiiert, und das durch die Lithiierung entstandene 4,4'-Bis(lithio)biphenyl wurde jeweils mit Phosphortrichlorid, 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan oder 1,2-Bis(dichlorophosphino)benzol umgesetzt, um eine dreidimensionale Vernetzung und damit die polymere Struktur zu erhalten (Abbildung 3-1). Wird PCl₃ eingesetzt, resultiert Polytriphenylphosphan (pTPP). Bei 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan und 1,2-Bis(dichlorophosphinobenzol) werden jeweils Poly-(1,2-diphenylphosphino)ethan (pDPPE) und Poly-(1,1-diphenylphosphino)benzol (DPPBe) erhalten (Abbildung 3-1). Nach Zugabe von Phenyllithium zu der dunkelvioletten Suspension, wodurch die verbliebenen Chloride durch Phenylgruppen substituiert werden, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Danach wurde die Reaktion durch die Zugabe von Methanol gestoppt und der Feststoff nach mehrfachem Waschen mit Methanol und anschließendem Trocknen als feines weißes bis blass-gelbes Pulver erhalten. Dieses wurde mit Hilfe unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden untersucht und anschließend als Trägermaterial für Katalysatorimmobilisierung verwendet. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Neben den nach HAUSOUL *et al.* synthetisierten Polyphosphanen wurden kommerzielle Polymergebundene Triphenylphosphane (pb-TPP) von Sigma-Aldrich verwendet. Bei diesem kommerziellen Trägermaterial handelt es sich um mit 2 % Divinylbenzol (DVB) vernetztes Polystyrol, das mit Triphenylphosphangruppen (Beladung: 3.0 mmol g⁻¹) funktionalisiert ist.

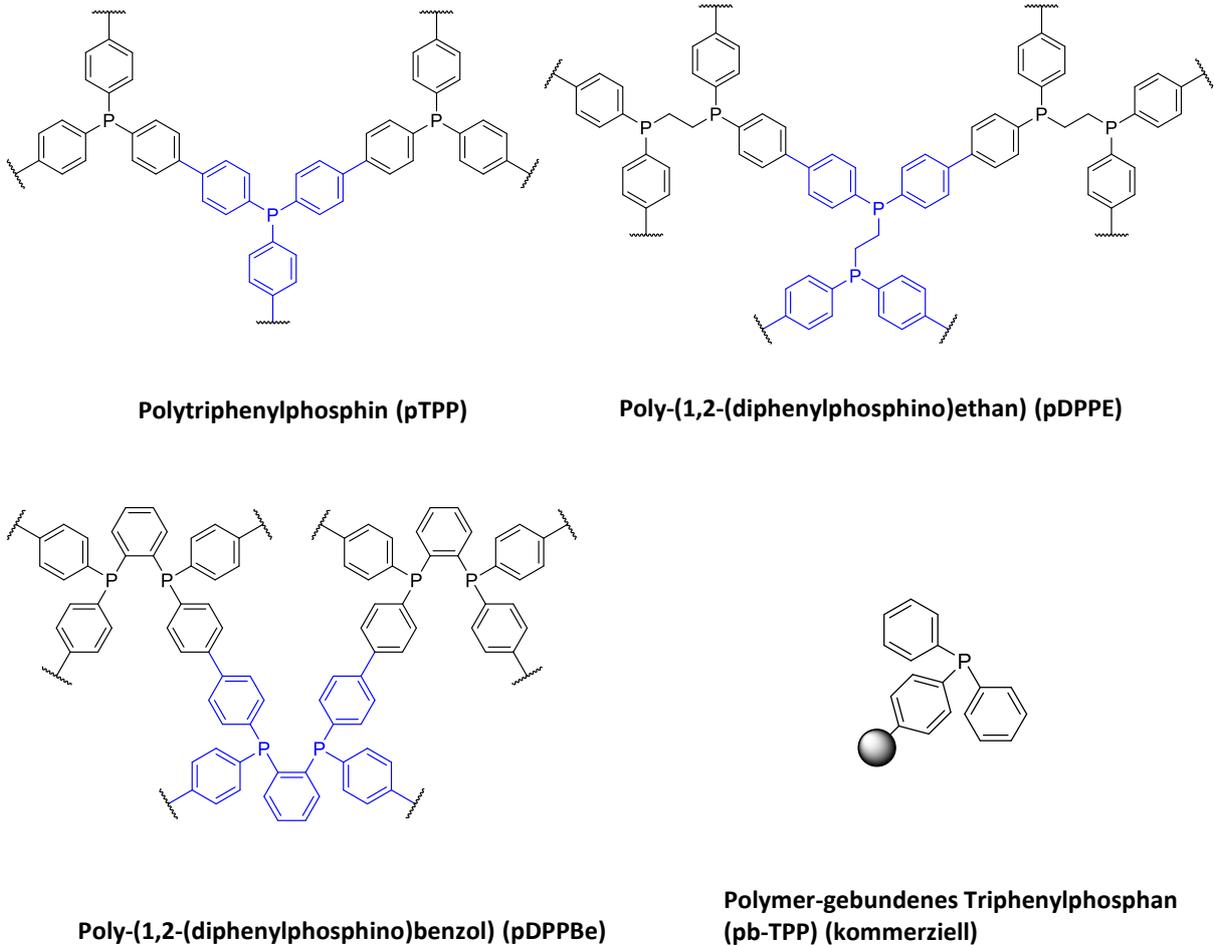


Abbildung 3-1: Strukturen der nach HAUSOUL *et al.* synthetisierten Polyphosphane^[35,39] sowie des kommerziellen polymergebundenen Triphenylphosphan. Die Wiederholungseinheiten sind jeweils blau markiert.

3.1.1 Materialcharakterisierung

Die synthetisierten Polyphosphane sowie das kommerziell verfügbare Polymer-gebundene Triphenylphosphan wurden mit Hilfe von Festkörper ^{31}P Magic-Angle-Spinning (MAS) NMR-Spektroskopie untersucht, um Aufschluss über die strukturellen Phosphaneinheiten des Polymers zu erlangen. Außerdem wurden die erhaltenen Feststoffe nach der Immobilisierung der molekularen Rhodium-basierten Katalysatoren mittels Festkörper ^{31}P MAS NMR-Spektroskopie analysiert. Einige der Materialien wurde zusätzlich mittels Elementaranalyse untersucht.

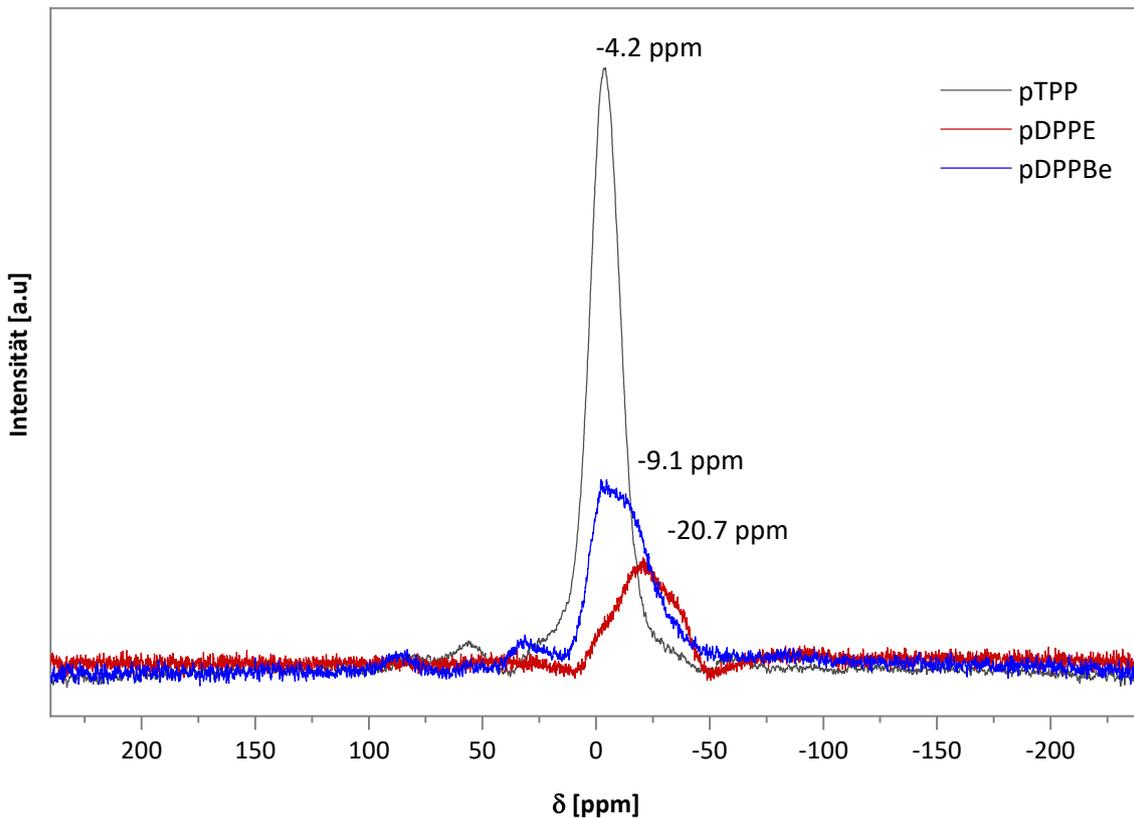


Abbildung 3-2: Festkörper ^{31}P NMR-Spektren von pTPP (schwarz), pDPPE (rot), pDPPBe (blau).

Mit Hilfe von ^{31}P Festkörper NMR-Spektroskopie ist zu erkennen, dass die Phosphorzentren der synthetisierten Polymere wie in der Literatur beschrieben ausschließlich trivalent sind.^[39] Bei pTPP ist ein Maximum mit hoher Intensität bei einer chemischen Verschiebung von -3.5 ppm zu beobachten. Dies stimmt mit der in der Literatur beschriebenen chemischen Verschiebung für pTPP überein und ist vergleichbar zu dem Maximum von molekularem PPh_3 , das bei -7 ppm liegt.^[35,39] Mit einer chemischen Verschiebung von ca. -9.1 ppm liegt das Maximum geringerer Intensität im ^{31}P NMR-Spektrum von DPPBe in einem ähnlichen Bereich wie die Resonanz von pTPP. Im Vergleich dazu ist das Maximum im ^{31}P Spektrum von pDPPE hochfeldverschoben bei -20.7 ppm. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ethylengruppe einen +I Effekt hat und die Elektronendichte am Kern dadurch erhöht wird, was zu einer erhöhten Abschirmung des Phosphorzentrums im Vergleich zu pTPP führt. Eine Oxidation der Phosphorzentren würde aufgrund des -I Effekts zu einer weniger starken Abschirmung der Phosphorzentren und damit zu einem tieffeldverschobenen Signal führen. Im Vergleich zu dem Signal von molekularem PPh_3 im ^{31}P NMR Spektrum ist das Signal von Ph_3PO mit einer chemischen Verschiebung von 23.2 ppm tieffeldverschoben.^[120] Daher ist davon auszugehen, dass keine oxidierte Spezies vorliegen.

Untersuchungen der Polymere mittels N₂-Physisorption zeigen, dass es sich bei den Polymeren um mikroporöse Feststoffe handelt. Die Auswertung nach dem Modell nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Modell) zeigt für pTPP eine spezifische Oberfläche von $S_{\text{BET,pTPP}}=188 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabelle 3-1, Eintrag 1). Nach der t-plot Methode werden ein Mikroporenvolumen von $V_{\text{mikro,pTPP}}=0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und eine Mikroporenfläche von $S_{\text{mikro,pTPP}}=78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten. Damit hat pTPP von den drei synthetisierten Polymeren die größte spezifische Oberfläche nach BET-Modell. Für pDPPE wird eine spezifische Oberfläche von $S_{\text{BET,pDPPE}}=38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabelle 3-1, Eintrag 2) und für pDPPBe von $S_{\text{BET,pDPPBe}}=33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabelle 3-1, Eintrag 3) ermittelt. Damit entsprechen die erhaltenen Ergebnisse den in der Literatur beschriebenen spezifischen Oberflächen von pTPP, pDPPE und pDPPBe.^[39] Eine Auswertung mittels t-plot Methode ergibt für die N₂-Physisorptionsmessung von pDPPBe eine sehr geringe Mikroporenoberfläche von unter $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und damit auch ein sehr geringes Mikroporenvolumen von unter $0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Für die Messung von pDPPE ergibt die t-plot Methode keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse, weshalb die Mikroporenoberfläche nicht bestimmt werden konnte. Die aus den N₂-Physisorptionsmessungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Ergebnisse der N₂-Physisorption der drei nach HAUSOUL *et al.* synthetisierten Polyphosphane.

Eintrag	Polymer	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{mikro} [cm ³ g ⁻¹]	S_{mikro} [m ² g ⁻¹]
1	pTPP	188	0.03	78
2	pDPPE	38	–	–
3	pDPPBe	33	<0.01	<10

S_{BET} : spezifische Oberfläche nach BET-Modell; V_{mikro} : Mikroporenvolumen ausgewertet nach t-plot Methode; S_{mikro} : Mikroporenoberfläche ausgewertet nach t-plot Methode. Bei pDPPE konnte die t-plot Methode nicht angewendet werden.

Da die unterschiedlichen Polymere in der Literatur eine thermische Stabilität von 250–400 °C aufweisen und in üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind, eignen sie sich als Träger für die Immobilisierung molekularer Katalysatoren wie zum Beispiel $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ für die Hydroxycarbonylierung von sekundären Alkoholen. Die Katalyse mit molekularem $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ als Katalysatorvorläufer findet bei 190 °C statt. Dies liegt unter der Zersetzungstemperatur aller drei nach HAUSOUL *et al.* synthetisierten Polymere.^[35,39] Die Ergebnisse der Immobilisierungsansätze werden im folgenden Kapitel diskutiert.

3.1.1.1 Immobilisierung der Rodiumspezies

Alle synthetisierten Polyphosphane sowie das kommerzielle pb-TPP besitzen Lewis-basische Phosphorzentren, die an Übergangsmetalle koordinieren können. Die Phosphorzentren der polymeren Netzwerke können an das Rhodiumzentrum koordinieren, um einen heterogenen Katalysator zu

erhalten, analog zu dem molekularen PPh_3 mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ in der homogen katalysierten Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen.

Für die Immobilisierung der Rhodium-basierten molekularen Katalysatoren wurde das jeweilige Polymer über Nacht in trockenem und entgastem Toluol gerührt, sodass die Phosphorzentren durch Quellen des Polymers besser zugänglich werden.^[121] Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung des Rhodium-Präkursors in trockenem Toluol mittels Umdrückkanüle zu einer Suspension des jeweiligen Polymers getropft und über Nacht gerührt. Als molekulare Rh-Spezies wurden $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Rh}(\text{acac})_3$ eingesetzt. Im Fall von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ und $\text{Rh}(\text{acac})_3$ handelte es sich um gelbe Lösungen, wohingegen die Lösung von $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rot ist. Zusätzlich musste bei $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ eine größere Lösungsmittelmenge verwendet werden, da es in Toluol eine deutlich schlechtere Löslichkeit aufweist als die beiden anderen Rh-Spezies. Der Feststoff wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, mehrfach mit Toluol gewaschen und anschließend im Hochvakuum (HV) bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet. $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ wurde auf pb-TPP (Rh@pb-TPP), pTPP (Rh@pTPP), pDPPE (Rh@pDPPE) und pDPPBe (Rh@pDPPBe) immobilisiert, wohingegen Immobilisierungsansätze mit $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (RhCl@pb-TPP) und $\text{Rh}(\text{acac})_3$ nur mit pb-TPP durchgeführt wurden. Alle Immobilisierungen wurden unter Ar-Atmosphäre durchgeführt, um eine Oxidation der Komponenten zu verhindern. Die Ergebnisse der Immobilisierungen werden im folgenden Kapitel besprochen. Eine Übersicht der Polymere ist in Abbildung 3-1 zu finden, in der die Namen, die ideale Struktur und die Wiederholungseinheit angegeben sind.

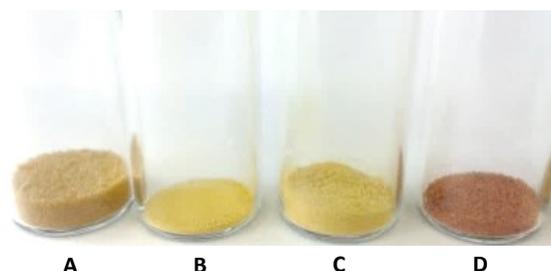


Abbildung 3-3: Materialien in der Immobilisierung von Rh-Spezies auf A) pb-TPP und Materialien nach der Immobilisierung auf pb-TPP: B) Rh@pb-TPP (Rh/P=1:5), C) Rh@pb-TPP (Rh/P=2:5), D) RhCl@pb-TPP (Rh/P=1:5).

In der Immobilisierung auf pb-TPP weist das resultierende Pulver im Fall von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ und $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor eine deutliche Verfärbung im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial auf. Während das pb-TPP hellbraun ist, ist Rh@pb-TPP gelb und RhCl@pb-TPP rot-braun (Abbildung 3-3). Im Fall von $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ist das Material nach wie vor hellbraun gefärbt und das Filtrat gelb. Die

Elementaranalyse zeigte einen Rhodiumanteil von lediglich 0.27 Gew.-% und ein Phosphoranteil von 26.90 Gew.-%, was einem molaren Rh/P-Verhältnis von 1:333 entspricht (Tabelle 3-1). Auch im ^{31}P MAS NMR-Spektrum konnte keine nachweisliche Koordination von der Triphenylphosphangruppe an ein Rhodiumzentrum detektiert werden (Anhang, Abbildung B-1). Die leichte Schulter im Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 23.66 ppm lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit oxidierten Phosphangruppen zuordnen, da die chemische Verschiebung von molekularem Triphenylphosphanoxid im Flüssigphasen ^{31}P NMR bei 23.2 ppm liegt.^[120] Daraus ergibt sich, dass die Immobilisierung von $\text{Rh}(\text{acac})_3$ auf pb-TTP nicht erfolgreich war. Die TPP-Gruppen des Polymers stellen schwächere Liganden als die Acetylacetonat-Liganden dar. Aufgrund der nicht erfolgreichen Immobilisierung wurde das Material nicht in der Katalyse eingesetzt.

Tabelle 3-2: Ergebnisse der stichprobenartigen Elementaranalysen nach Koordination der Rhodiumspezies $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (Rh) und $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (RhCl) in Polymer-gebundenem PPh_3 (pb-TTP) bzw. pTTP. a) nach der Katalysereaktion.

Eintrag	Katalysator	Rh [Gew.-%]	P [Gew.-%]	Rh/P (Verhältnis)
1	Rh@pb-TTP 1:5	4.87	7.27	0.202 (1:5)
2	RhCl@pb-TTP 1:5	4.09	8.26	0.149 (1:6.6)
3	Rhacac@pb-TTP	0.27	26.90	0.003 (1:333)
4	Rh@pTTP	5.70	8.44	0.203 (1:5)
5	Rh@pTTP ^[a]	4.03	6.04	0.201 (1:5)

[a] Nach der Katalysereaktion.

Nach der Immobilisierung des Präkursors $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ auf pTTP, pDPPE und pDPPBe hat jeder der Feststoffe eine deutlich gelbe Färbung (Abbildung 3-4). Das Filtrat ist in den meisten Fällen entweder farblos oder zeigte im Fall von Rh@pDPPE eine minimale gelbe Farbe auf. Im Vergleich dazu war die Lösung des $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ vor der Immobilisierung deutlich gelb. Diese Entfärbung der Lösung sowie der deutliche Farbunterschied des Polymers vor und nach der Imprägnierung mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ weist bereits auf eine erfolgreiche Koordination hin. In Abbildung 3-4 sind pTTP und Rh@pTTP repräsentativ für die Immobilisierung auf pTTP, pDPPE und pDPPBe dargestellt.

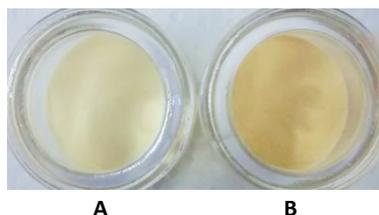


Abbildung 3-4: Immobilisierung von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ auf A) pTTP mit resultierendem B) Rh@pTTP als feines gelbes Pulver.

Die erhaltenen Materialien wurden mittels Festkörper ^{31}P MAS NMR-Spektroskopie sowie IR Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (*attenuated total reflection* IR; ATR-IR) Spektroskopie) untersucht. Um deutliche Änderungen in den ^{31}P MAS NMR-Spektren zu erkennen, wurde für diese Messungen eine größere Menge $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ auf dem Polymer koordiniert als für den Einsatz als Katalysator in der Carbonylierung von Cyclohexanol bzw. Cyclohexen. Für die Messungen wurde ein Rh/P-Verhältnis von 1:2 verwendet. Für die katalytischen Reaktionen wurde jedoch ein Rh/P-Verhältnis von 1:5 oder 2:5 gewählt, da frühere Experimente zeigten, dass ein zu hohes Rh/P-Verhältnis zu einem größeren Auslaugen der aktiven Spezies von dem Träger in die Reaktionslösung führt.^[35] Im Fall von Rh@pb-TPP, Rh@pTPP sowie RhCl@pb-TPP wurden zudem als Stichproben Elementaranalysen bei dem Mikroanalytischen Laboratorium Kolbe in Mülheim an der Ruhr durchgeführt um das tatsächliche Rh/P-Verhältnis zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst. In der Tabelle sind sowohl die Massenanteile von Rh als auch von P des jeweiligen Katalysators angegeben. Zusätzlich wurde daraus das stoffmengenbezogene Rh/P-Verhältnis berechnet, das ebenfalls in der Tabelle angegeben ist. Bei Rh@pb-TPP sowie Rh@pTPP wurde das angestrebte Rh/P-Verhältnis von 1:5=0.2 erreicht. Im Fall der Immobilisierung von $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ auf pb-TPP lag das resultierende Rh/P-Verhältnis mit 0.15 deutlich unter dem angestrebten Verhältnis. Die Immobilisierung von $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ war demnach nicht so effektiv wie die Heterogenisierung von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$.

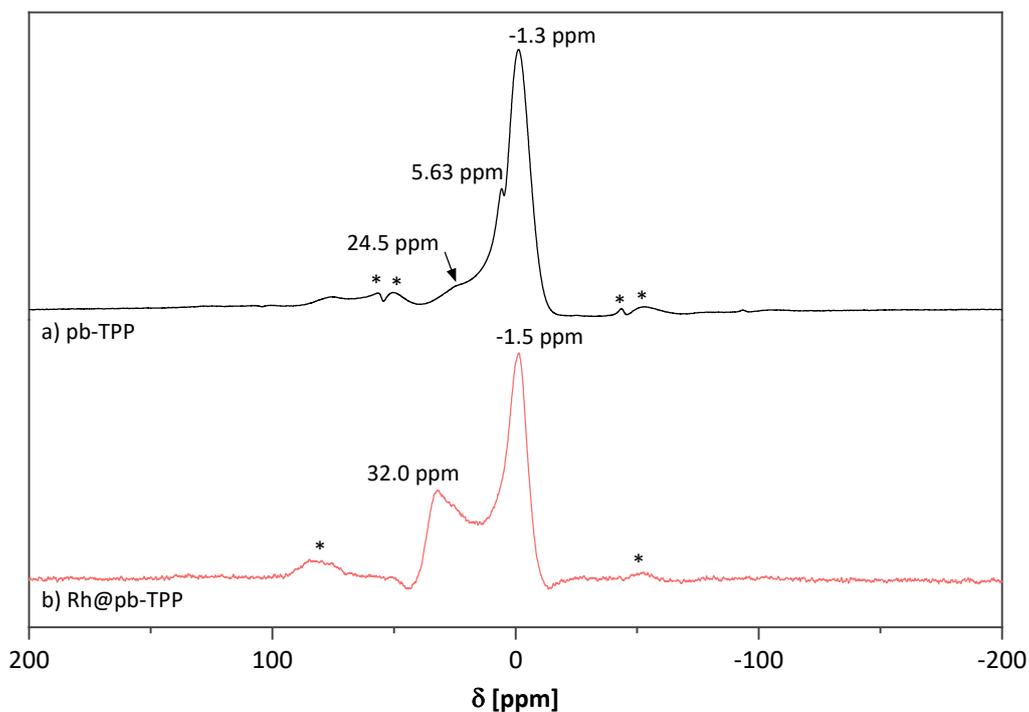


Abbildung 3-5: ^{31}P MAS NMR-Spektroskopie des a) kommerziellen pb-TPP und b) Rh@pb-TPP. Rh@pb-TPP ist der auf pb-TPP immobilisierte Präkursor $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$. Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern (*) markiert.

Das ^{31}P MAS NMR-Spektrum von pb-TPP vor der Immobilisierung mit Rhodium-Spezies zeigt ein Maximum bei einer chemischen Verschiebung von -1.3 ppm (Abbildung 3-5), welches trivalenten Phosphorspezies und damit den auf dem Polymer kovalent angebondenen PPh_3 -Gruppen entspricht. Zusätzlich ist eine leichte Schulter bei ca. 24.5 ppm zu beobachten, die Triphenylphosphanoxid-Gruppen indiziert. Das kleine Maximum bei 5.6 ppm resultiert aus Anwesenheit einer weiteren, möglicherweise quaternären Phosphorspezies, die hier nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Außerdem ist in Abbildung 3-5 das ^{31}P MAS NMR-Spektrum von Rh@pb-TPP dargestellt. Das Signal bei -1.5 ppm stellt wie im Spektrum des pb-TPP die Triphenylphosphan-Gruppen dar. Dies zeigt, dass noch unkoordinierte PPh_3 -Gruppen in dem Material vorhanden sind, die eine koordinative Bindung zu Rhodium-Spezies eingehen könnten. Das Maximum bei einer chemischen Verschiebung von 32.0 ppm zeigt die Resonanz der koordinativen Rh-P -Bindung, die durch den Ligandenaustausch bei der Immobilisierung entstanden ist. Die Resonanz bei dieser chemischen Verschiebung stimmt zudem mit in der Literatur erwähnten chemischen Verschiebungen für Rh-P -Bindungen überein.^[122,123]

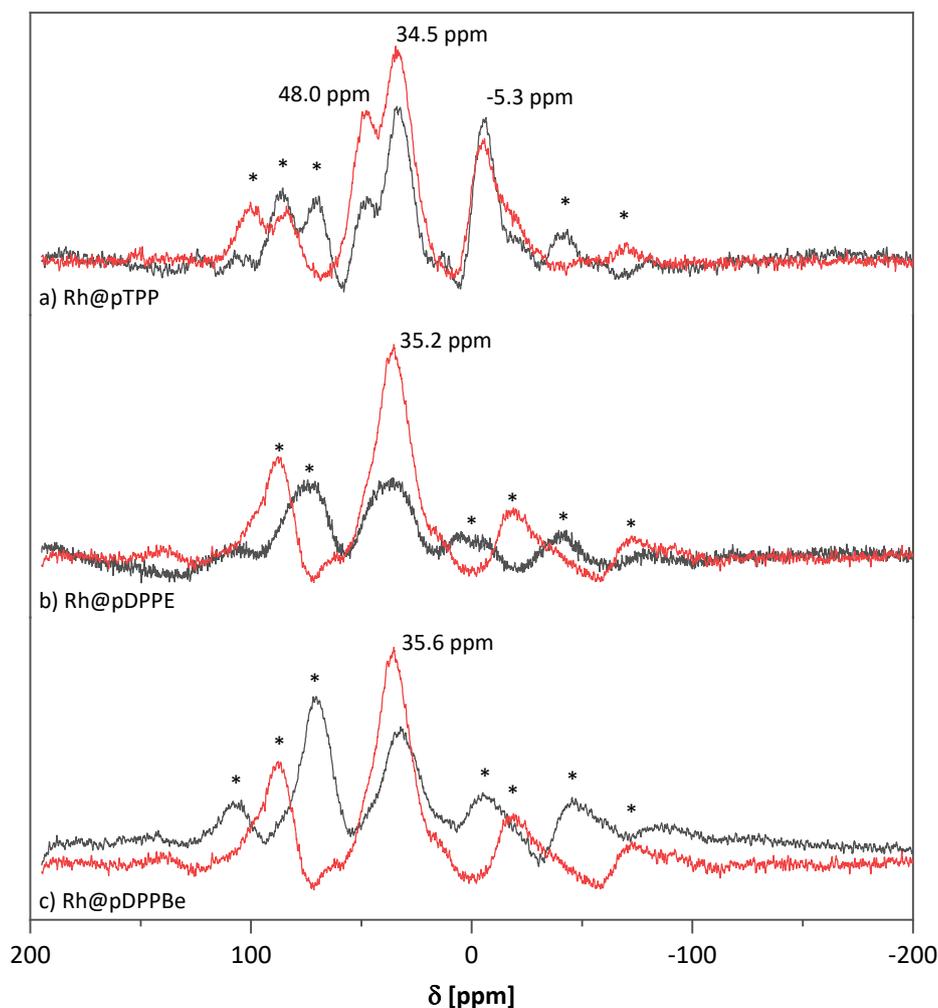


Abbildung 3-6. ^{31}P MAS NMR-Spektren des heterogenisierten $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ auf a) pTPP, b) pDPPE, c) pDPPBe. Die Spektren wurden jeweils bei einer MAS Frequenz von 10 kHz (grau) und 14 kHz (rot) aufgenommen. Die Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern (*) markiert.

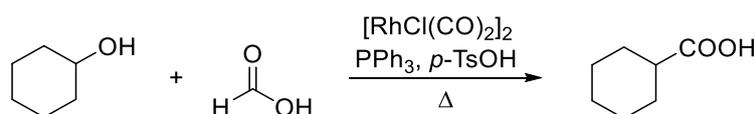
Abbildung 3-6 zeigt die ^{31}P MAS NMR-Spektren von Rh@pTPP, Rh@pDPPE und Rh@DPPBe. Um die Rotationsseitenbanden klar zuzuordnen, wurden die Messungen bei zwei unterschiedlichen MAS Rotationsfrequenzen (10 kHz: grau; 14kHz: rot) durchgeführt. In allen drei Fällen sind Resonanzen im Bereich von 34.5–35.6 ppm zu beobachten. Diese zeigen das Vorliegen der koordinativen Rh–P-Bindung. Das Maximum im ^{31}P NMR-Spektrum von Rh@pTPP zeigt nicht-kordinierte Triphenylphosphaneinheiten im Material. Die Ursache der Resonanz bei 48.0 ppm konnte nicht vollständig geklärt werden. Eine Möglichkeit ist, dass durch die Lagerung an Luft eine teilweise Oxidation von Triphenylphosphan-Gruppen zu Triphenylphosphanoxid erfolgte, die ebenfalls eine koordinative Bindung zu den Rhodiumzentren eingehen.

Die erfolgreiche Immobilisierung wird zudem durch ATR-IR Spektroskopie unterstrichen. Im Vergleich zu dem IR Spektrum von pTPP wird im Spektrum von Rh@pTPP eine neue Absorptionsbande bei 1975 cm^{-1} detektiert (Anhang, Abbildung B-8). In diesem Wellenzahlbereich finden sich üblicherweise CO-Streckschwingungen, was das Vorliegen des Rhodium-Carbonyl-Komplexes im Polymer zeigt.

Die durch die Immobilisierung erhaltenen Materialien wurden als Katalysatoren in der katalytischen Hydroxycarbonylierung eingesetzt. Im Folgenden werden die Ergebnisse besprochen.

3.1.2 Katalytische Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol

Die katalytische Umsetzung von sekundären Alkoholen zu Carbonsäuren stellt einen interessanten Ansatz dar, da Carbonsäuren einen Ausgangsstoff für eine Vielzahl von chemischen Verbindungen darstellen. So eignen sich bi- oder trifunktionelle Carbonsäuren beispielsweise als Monomere für Polymersynthesen.



Schema 3-1: Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol unter Verwendung von Ameisensäure als in situ CO-Quelle, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit PPh_3 als Katalysator und Zusatz von $p\text{-TsOH}$ und MeI bei einer Temperatur von $190\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von 3 h.

In der Literatur sind, wie in Kapitel 2.2.1.1 bereits erwähnt, verschiedene relevante katalytische Systeme für die Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol bekannt. Bei zwei der Veröffentlichungen wird auf den Einsatz von gasförmigem CO verzichtet und stattdessen Ameisensäure (Methansäure) als in situ CO-Quelle eingesetzt.^[4,5] Diese wird unter den herrschenden Reaktionsbedingungen in situ zu CO und H_2O zersetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit kam wie in dem Ansatz von SIMONATO^[5] bei der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol zu Cyclohexancarbonsäure Ameisensäure als in situ CO-Quelle zum Einsatz. Der eingesetzte Katalysator wurde variiert, indem unterschiedliche molekulare und heterogene Katalysatoren eingesetzt wurden. Als molekulare Katalysatoren wurden $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (Tabelle 3-3, Eintrag 1), $\text{Rh}(\text{acac})_3$ (Tabelle 3-3, Eintrag 11) sowie $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 3-3, Eintrag 8) jeweils mit PPh_3 eingesetzt. Die molekularen Katalysatoren wurden eingesetzt, um die Aktivität der immobilisierten Katalysatoren besser einordnen zu können und einen Vergleich zu der Literatur herzustellen. Als immobilisierte Katalysatoren wurden in der Hydroxycarbonylierung nur auf pb-TPP immobilisierte Rh-Spezies eingesetzt. Die Hydroxycarbonylierung wurde mit Rh@p-TPP unter Verwendung zwei unterschiedlicher Rh/P-Verhältnisse von 1:5 (Tabelle 3-3, Eintrag 2) und 2:5 (Tabelle 3-3, Einträge 3 und 4) durchgeführt. Außerdem wurde die Aktivität von RhCl@pb-TPP mit einem Rh/P-Verhältnis von 1:5 in der Reaktion untersucht. Die Rh/P-Verhältnisse beziehen sich jeweils nur auf den P-Gehalt des Polymers. Wurde zusätzliches molekulares PPh_3 in der Reaktion eingesetzt, wurde dies bei der Angabe des Rh/P-Verhältnisses nicht berücksichtigt. Das resultierende Material aus der Immobilisierung von $\text{Rh}(\text{acac})_3$ wurde nicht in der Hydroxycarbonylierung eingesetzt, da die Koordination hier nicht erfolgreich war, wie durch ^{31}P MAS NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse gezeigt wurde. In Vorversuchen stellte sich bereits heraus, dass metallisches Rhodium mit der Oxidationsstufe 0 in Form von Rhodium auf Aktivkohle keine Aktivität in der Reaktion aufweist. Daher sind molekulare bzw. immobilisierte molekulare Katalysatoren nötig, um die Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol zu katalysieren. Die erhaltenen Reaktionslösungen wurden mit Hilfe von Gaschromatographie mit *n*-Pentansäure als internem Standard analysiert. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Ansätze der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

In allen Fällen wurde Vollumsatz des Cyclohexanols erreicht, daher entspricht die Ausbeute der Cyclohexancarbonsäure auch der Selektivität zu Cyclohexancarbonsäure. Im Vergleich zur Literatur wurde bei Betrachtung des molekularen Katalysators (Tabelle 3-3, Eintrag 1) eine höhere Ausbeute der Cyclohexancarbonsäure erhalten. SIMONATO berichtet von einer Ausbeute von 76%.^[5] In den vorliegenden Katalysereaktionen wurde Essigsäure eingesetzt, die von SIMONATO *et al.* nur in der Iridium-katalysierten Reaktion eingesetzt wurde.^[4,5] Diese beschleunigt die Zersetzung der Ameisensäure und führt zu einer Erhöhung des Drucks, der sich durch die Entstehung des CO Gases bildet. Dies erhöht ebenso die CO-Konzentration in der Reaktionslösung, weshalb es zu einer höheren Ausbeute der Cyclohexancarbonsäure im Vergleich zur Literatur kommt. Wurden molekulares $\text{Rh}(\text{acac})_3$ (Tabelle 3-3, Eintrag 8) und molekulares $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 3-3, Eintrag 5) als Rhodiumspezies eingesetzt, wurden deutlich geringere Ausbeuten von jeweils 49 und 48% erhalten. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Oxidationszahl des Rhodiums einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. SIMONATO berichtete, dass der Oxidationszustand des Katalysators

keinen Einfluss auf die Reaktion hat.^[5] Sowohl $\text{Rh}(\text{acac})_3$ als auch $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ weisen am Rhodium-Zentralion eine Oxidationszahl von +3 auf und führen zu ähnlichen Ausbeuten der Cyclohexancarbonsäure. Im Gegensatz dazu hat das Rhodium-Zentralion in $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ eine Oxidationszahl von +1. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Oxidationszahl einen Einfluss zumindest auf die Selektivität des Katalysators haben kann.

Tabelle 3-3: Ergebnisse der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol nach GC Analyse mit internem Standard (*n*-Pentansäure).^[a]

Eintrag	Edukt	Katalysator	Rh/P eq.	X [%]	Y [%]
1	Cyclohexanol	$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ^[b]	1:6	100	103 ^[c]
2	Cyclohexanol	Rh@pb-TPP-1 ^[b]	1:5 ^[d]	100	44
3	Cyclohexanol	Rh@pb-TPP-2 ^[b]	2:5 ^[d]	100	84
4	Cyclohexanol	Rh@pb-TPP-2-rec. ^[b]	2:5 ^[e]	100	39
5	Cyclohexanol	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1:6	100	48
6	Cyclohexanol	RhCl@pb-TPP ^[b]	1:5 ^[d]	100	65
7	Cyclohexanol	RhCl@pb-TPP-rec. ^[b]	1:5 ^[e]	100	42
8	Cyclohexanol	$\text{Rh}(\text{acac})_3$	1:6	100	49

[a] Reaktionsbedingungen: Cyclohexen, Essigsäure, Ameisensäure, MeI, 1% *p*-TsOH, cat: 1 mol% bezogen auf $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (für die immobilisierten Katalysatoren wurde dies auf die Stoffmenge von Rhodium umgerechnet), 190 °C, 500 rpm, 3 h. Rh/P eq: molares Rh/P-Verhältnis; X: Umsatz Cyclohexanol; Y: Ausbeute Cyclohexancarbonsäure; S: Selektivität Cyclohexancarbonsäure; rec.: rezyklierter Katalysator (2. Katalysatorlauf). [b] Zugabe von molekularem PPh_3 . [c] Durch GC-Fehler. [d] Rh/P eq. ohne Einbezug des molekularen PPh_3 . [e] Ohne Einbezug von Katalysatorauslaugen.

Der Einsatz von Rh@pbTPP mit einem Rh/P-Verhältnis (Tabelle 3-3, Eintrag 3) von 2:5 führte mit 84% zu einer höheren Ausbeute der Cyclohexancarbonsäure als mit einem Rh/P-Verhältnis von 1:5 (Tabelle 3-3, Eintrag 2) mit 44%, obwohl die gleiche Rhodium-bezogene Katalysatormenge eingesetzt wurde. Ein Grund hierfür könnte sein, dass durch eine Porendiffusionslimitierung nicht alle aktiven Zentren leicht zugänglich sind. Möglicherweise quillt das Polymer in der Reaktionslösung nicht in gleichem Maße wie in Toluol, in dem die Immobilisierung stattfand. Daher könnte ein Teil der aktiven Zentren in der Katalysereaktion unzugänglich sein. Eine Erhöhung des Rh/P-Verhältnisses könnte zu einer größeren Anzahl der aktiven Spezies im Bereich der äußeren Oberfläche führen. In diesem Fall wäre die effektive Menge der aktiven Spezies bei einem höheren Rh/P-Verhältnis größer, was wiederum zu höheren Ausbeuten führt. Im Vergleich zu den molekularen Katalysatoren zeigte Rh@pb-TPP sowohl mit Rh/P=1:5 als auch mit Rh/P=2.5 eine geringere Aktivität. Allerdings zeigen immobilisierte Katalysatoren im Vergleich zu molekularen Katalysatoren häufig eine geringere Aktivität.^[31] Im

Gegensatz dazu konnte bei RhCl@pb-TPP im Vergleich zu molekularem RhCl₃·xH₂O eine höhere Ausbeute der Cyclohexancarbonsäure von 65% im Vergleich zu 48% beobachtet werden.

Die Katalysatoren Rh@pTPP mit Rh/P=2:5 und RhCl@pb-TPP wurden zudem rezykliert (Tabelle 3-3, Einträge 4 und 7). Dafür wurden sie nach dem ersten Katalysatorlauf mit DCM gewaschen und anschließend getrocknet. In beiden Fällen kam es zu einem starken Einbruch der Cyclohexancarbonsäure-Ausbeute auf 39 bzw. 42%. Es kam zu einer Desaktivierung der immobilisierten Katalysatoren nach dem ersten Katalysatorlauf. Dem kann sowohl eine Veränderung der katalytisch aktiven Spezies als auch ein Katalysatorauslaugen zugrunde liegen. Da die Reaktionslösung nach der Katalyse allerdings bei Rh@pTPP eine dunkelbraune Färbung aufwies und alle anderen bekannten Komponenten farblos sind, handelt es sich bei der Desaktivierung um ein Auslaugen des Katalysators unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen. Außerdem war nach dem zweiten Katalysatorlauf keine Rh–P Bindung mehr in dem ³¹P MAS NMR-Spektrum nachzuweisen (Anhang, Abbildung B-1). Es können dort nur Triphenylphosphanoxid-Gruppen detektiert werden.

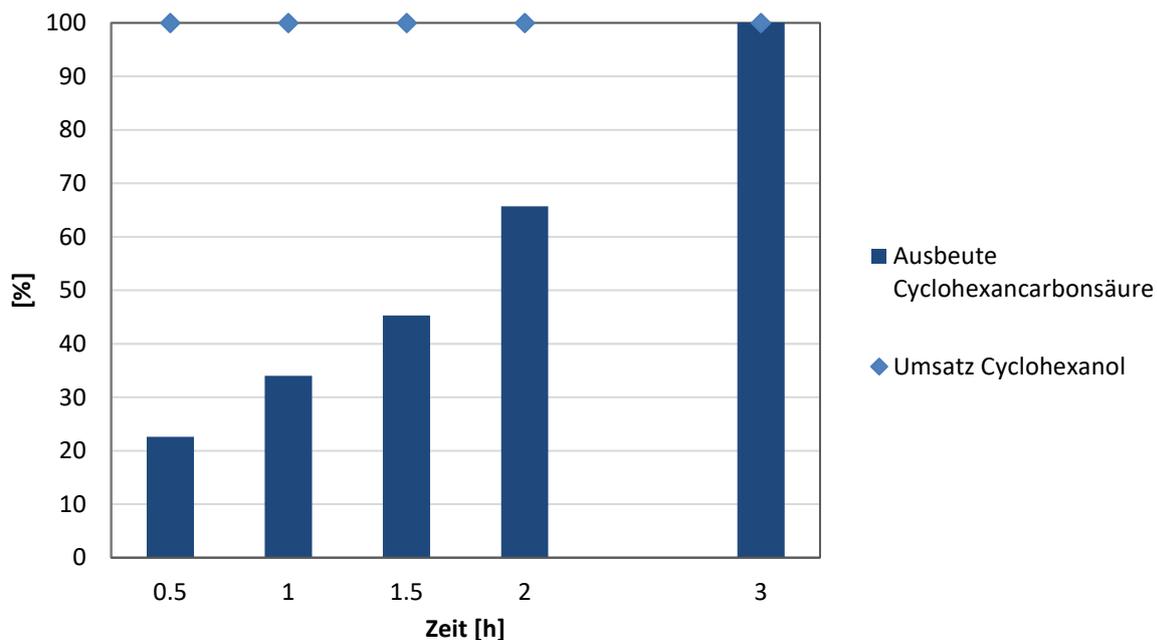


Abbildung 3-7: Zeitliche Auflösung des Umsatzes von Cyclohexanol und der Ausbeute/Selektivität der Cyclohexancarbonsäure.

Da ein Katalysatorvergleich bei Vollumsatz nicht sinnvoll ist, wurde eine zeitliche Auflösung der [RhCl(CO)₂]₂-katalysierten Reaktion durchgeführt (Abbildung 3-7), um eine geeignete Reaktionszeit für einen Katalysatorvergleich zu finden. Hierfür wurde die Reaktionszeit von 0.5 bis 3 h in 0.5 h-Schritten erhöht, wobei eine Reaktionszeit von 2.5 h nicht verwirklicht wurde (Abbildung 3-7). Die Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure steigt kontinuierlich von 23% nach einer Reaktionszeit von 0.5 h auf 100%

nach 3 h. Dabei handelt es sich um einen nahezu linearen Anstieg. Da die Ansätze jeweils nur einmal durchgeführt wurden, ist die Streuung nicht angegeben. Im Gegensatz zu der Ausbeute liegt der Umsatz bereits nach 0.5 h bei 100%. Die Selektivität der Reaktion unter Einsatz von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ steigt somit mit der Zeit. Bei den Nebenprodukten handelt es sich hauptsächlich um unterschiedliche Cyclohexylester, die mittels GC-MS identifiziert, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifiziert wurden.

Im ersten Reaktionsschritt wird das Cyclohexanol dehydratisiert. Da die Dehydratisierung unter diesen Reaktionsbedingungen sehr schnell verläuft, wurde im Fall von Cyclohexanol als Edukt in jedem katalytischen Ansatz Vollumsatz erreicht. Dies macht einen Vergleich der Katalysatoraktivität nicht ausreichend aussagekräftig. Daher wurde im Folgenden Cyclohexen als Edukt eingesetzt. Die Ergebnisse der Carbonylierung von Cyclohexen zu Cyclohexancarbonsäure werden im folgenden Kapitel diskutiert.

3.1.3 Katalytische Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen

Cyclohexen wurde gewählt, da in der Literatur vorgeschlagen wird, dass der Mechanismus der Carbonylierung über eine Dehydratisierung und eine anschließende Hydroxycarbonylierung der entstehenden Doppelbindung erfolgt.^[4] Da in den erhaltenen Gaschromatogrammen ebenfalls immer ein Signal bei der Retentionszeit von Cyclohexen erhalten wird, das in der Massenspektroskopie als Cyclohexen identifiziert werden kann, wird damit die Literatur bestätigt.

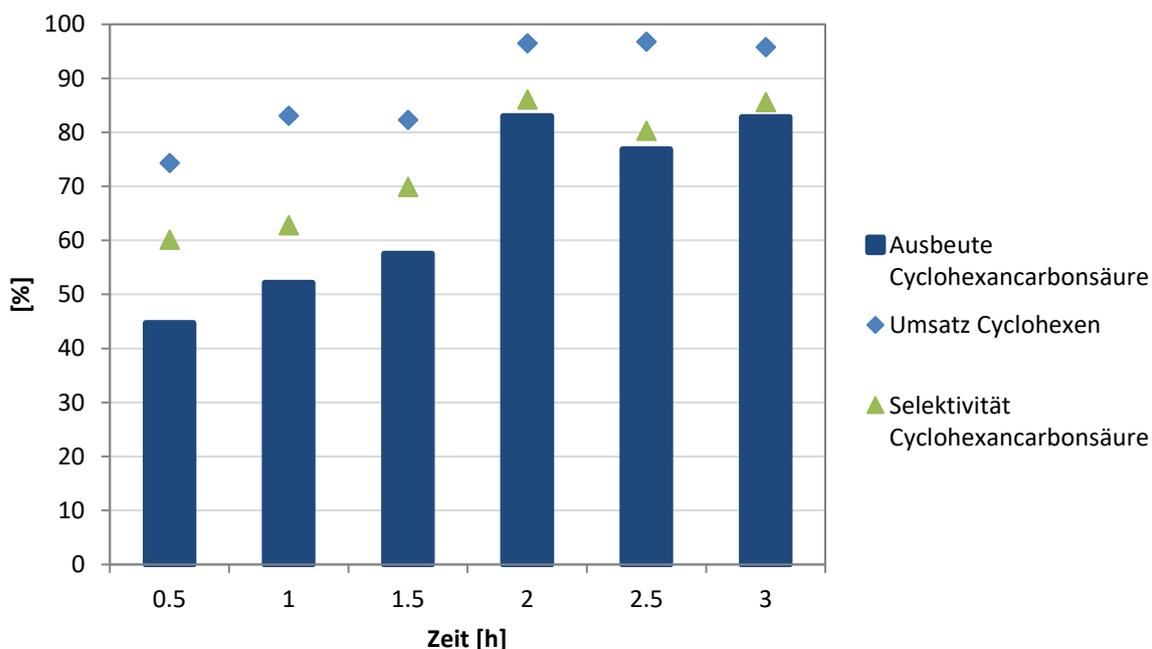


Abbildung 3-8. Umsatz von Cyclohexen und Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure. Reaktionsbedingungen: 190 °C, 500 rpm, unterschiedliche Reaktionszeiten.

Die katalytische Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen wurde analog zu der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol durchgeführt. Hierfür wurde die Katalyse zunächst wieder bei unterschiedlichen Reaktionszeiten mit dem molekularen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ als Katalysator verwirklicht, um eine geeignete Reaktionsdauer für den Katalysatorvergleich zu bestimmen. Die Reaktionszeiten wurden zwischen 0.5 und 3 h in Schritten von 0.5 h variiert. Wie in den vorherigen Reaktionen beginnt die Reaktionszeit mit dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 190 °C. Das Reaktionsgemisch wurde wie bei den vorangehenden Katalysen mit 500 rpm gerührt. Es wurde die gleiche Stoffmenge Cyclohexen wie im Fall des Cyclohexanols eingesetzt. Die erhaltenen Umsätze des Cyclohexens sowie die Ausbeuten der Cyclohexancarbonsäure sind in Abbildung 3-8 gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Mit der stufenweisen Erhöhung der Reaktionszeit ist eine stetige Erhöhung der Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure zu erkennen. Der Anstieg der Ausbeute ist innerhalb des GC-Fehlers (ca. 5%) ansatzweise linear. Bei der Ausbeute bei einer Reaktionszeit von 2 h handelt es sich um einen unerwartet hohen Wert, der nicht zu dem restlichen zeitlichen Verlauf der Ausbeuten passt. Hierbei handelt es sich allerdings höchstwahrscheinlich um einen Ausreißer. Der Ansatz mit einer Reaktionszeit von 2 h wurde jedoch nicht wiederholt, sodass dies nicht bestätigt wurde. Die Selektivität zur Cyclohexancarbonsäure ist besonders bei kleinen Reaktionszeiten deutlich geringer als 100%. Bei einer Reaktionszeit von 0.5 h liegt die Selektivität zur Cyclohexancarbonsäure bei 60%, wohingegen sie bis zu einer Reaktionszeit von 3 h auf 86% steigt. Nach bereits 2–2.5 h läuft der Umsatz von Cyclohexen in ein Plateau. Um dieses Plateau eindeutig zu bestätigen, wären Versuche mit noch längeren Reaktionszeiten notwendig. Die Reaktionsgemische wurden mit Hilfe von GC-MS untersucht, wobei eine teilweise Identifizierung der Nebenprodukte möglich war. Es handelt sich dabei um diverse Carbonsäureester, die jedoch aufgrund ihrer Vielzahl nicht quantifiziert wurden. Die Kohlenstoffbilanz ist damit nicht geschlossen. Im Rahmen dieser Arbeit ging es jedoch um die Entwicklung und Testung eines neuen heterogenen Katalysators, der durch die Immobilisierung eines molekularen Übergangsmetallkatalysators auf einem funktionalisierten Polymer dargestellt wird. Um die dargestellten immobilisierten Katalysatoren zu vergleichen, wurde eine Reaktionszeit von 1.5h gewählt, bei der der Umsatz 82% und die Ausbeute 58% bei Einsatz des molekularen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit PPh_3 beträgt.

Als heterogener Katalysator wurde in der Umsetzung von Cyclohexen zu Cyclohexancarbonsäure zunächst der auf pb-TPP immobilisierte Rhodium-Katalysator eingesetzt. Bezogen auf die Stoffmenge der Rhodiumspezies wurde die gleiche Stoffmenge des heterogenen Katalysators eingesetzt wie im Fall des homogenen Katalysators. Hierbei wurde ein Ansatz mit zusätzlicher Zugabe von molekularem PPh_3 durchgeführt, wie es für den Einsatz des molekularen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ der Fall war. Weiterhin wurde auch ein Ansatz ohne Zugabe von molekularem PPh_3 durchgeführt. Bei dem Ansatz ohne Addition von molekularem PPh_3 wurden nach einer Reaktionszeit von 1.5 h ein Umsatz von 78% und eine Ausbeute

von 44% erreicht (Tabelle 3-4, Eintrag 3). Bei dem Ansatz mit zusätzlichem molekularem PPh₃ fiel der Umsatz mit 61% geringer aus, wobei die Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure mit nur 15% deutlich geringer war als bei dem Ansatz ohne molekulares PPh₃ (Tabelle 3-4, Eintrag 2).

Tabelle 3-4: Ergebnisse der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen nach GC Analyse.

Eintrag	Edukt	Katalysator	Rh/P eq.	X [%]	Y [%]	S [%]
1	Cyclohexen	[RhCl(CO) ₂] ₂ ^[b]	1:6	82	58	70
2	Cyclohexen	Rh@pb-TPP ^[b]	1:5	61	15	24
3	Cyclohexen	Rh@pb-TPP ^[c]	1:5	78	44	56
4	Cyclohexen	Rh@pTPP	1:5	91±0.02	50±9.5	57±9.2
5	Cyclohexen	Rh@pDPPE	1:5	–	0	0
6	Cyclohexen	Rh@pDPPBe	1:5	–	0	0

[a] Reaktionsbedingungen: Cyclohexen, Essigsäure, Ameisensäure, MeI, 1% *p*-TsOH, cat: 1 mol% bezogen auf [RhCl(CO)₂]₂ (für die immobilisierten Katalysatoren wurde dies auf die Stoffmenge von Rhodium umgerechnet), 190 °C, 500 rpm, 1.5 h. Rh/P eq: molares Rh/P-Verhältnis; X: Umsatz Cyclohexen; Y: Ausbeute Cyclohexancarbonsäure; S: Selektivität Cyclohexancarbonsäure. [b] Zugabe von molekularem PPh₃. [c] Ohne molekulares PPh₃.

Zudem war die Reaktionslösung nach Abkühlen auf RT und Abtrennung des festen Katalysators bei Zusatz von PPh₃ ähnlich dunkel rot-braun gefärbt (Abbildung 3-9 b) wie bei Einsatz des molekularen [RhCl(CO)₂]₂ (Abbildung 3-9 a) als Katalysator. Wurde der Reaktion jedoch kein molekulares PPh₃ zugesetzt, war die Reaktionslösung nach Filtration gelb (Abbildung 3-9 c). Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass im Fall einer zusätzlichen Addition von PPh₃ zu dem katalytischen Ansatz ein ausgeprägtes Auslaugen der aktiven Metallspezies vorliegt, wohingegen dies ohne Addition von PPh₃ nicht oder nur in geringem Ausmaß geschieht. Eine Untersuchung mittels Elementaranalyse war hier aufgrund zu geringer Probenmengen nicht möglich.

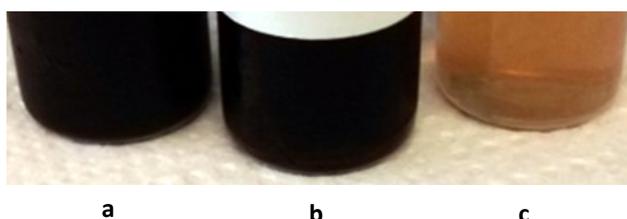


Abbildung 3-9: Reaktionslösungen nach der katalytischen Hydroxycarbonylierung mittels a) molekularem [RhCl(CO)₂]₂, b) Rh@pb-TPP mit Zusatz von molekularem PPh₃, c) Rh@pb-TPP ohne zusätzliches molekulares PPh₃.

Der Grund hierfür ist wahrscheinlich eine Gleichgewichtsreaktion, bei der auf der einen Seite die PPh_3 Gruppen des pb-TPP und auf der anderen Seite das molekulare PPh_3 in Lösung an das Rhodium-Zentrum koordiniert. Dabei liegt das Gleichgewicht auf der Seite der molekularen Spezies in Lösung. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass im ^{31}P MAS NMR-Spektrum des Polymers nach der Katalyse im Fall der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol zu Cyclohexancarbonsäure, bei der neben dem Rh@pb-TPP zusätzliches molekulares PPh_3 eingesetzt wurde, das Signal der Rh–P Bindung nicht mehr zu beobachten ist. Eine Aufnahme eines ^{31}P MAS NMR-Spektrums des Rh@pb-TPP nach der Katalyse wäre auch im Fall der Katalyse ohne zusätzliches molekulares PPh_3 denkbar, um dies zu belegen.

Wegen des geringeren Auslaugens der aktiven Metallspezies wurde Rh@pTTP ausschließlich ohne zusätzliches molekulares PPh_3 als Katalysator eingesetzt. Dies führte zu einem höheren Umsatz von 91% und einer Ausbeute von 49% ((Tabelle 3-4, Eintrag 4) als bei Rh@pb-TPP, wobei die Ausbeute mit einer Standardabweichung von 9.5% stark streut. Im Fall von Rh@pb-TPP konnte aufgrund einer einzelnen Katalyse keine Standardabweichung ermittelt werden. Die Reaktionslösung nach der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen mit Rh@pTTP ohne zusätzliches molekulares PPh_3 war nach Abfiltrieren des Katalysators farblos (Abbildung 3-10). Dies deutet darauf hin, dass das Auslaugen des Katalysators hier nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß stattfindet. Wegen der geringen Probenmenge war eine Bestimmung des Rh-Gehalts nicht möglich. Jedoch konnte mittels Elementaranalyse gezeigt werden, dass das Rh/P-Verhältnis nach der Katalyse weiterhin 1:5 beträgt, was die These des geringen Katalysatorauslaugens unterstreicht (Tabelle 3-2, Eintrag 5). Damit zeigt Rh@pTTP eine höhere Aktivität bei ähnlicher Selektivität wie Rh@pb-TTP, jedoch eine deutlich bessere Leistung bei Betrachtung des Katalysatorauslaugens. Im Vergleich zu dem molekularen Katalysator ist die Aktivität von Rh@pTTP sogar leicht höher, da ein höherer Umsatz erreicht wird. Die Selektivität ist im Fall von Rh@pTTP jedoch geringer als bei Einsatz des molekularen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit PPh_3 .

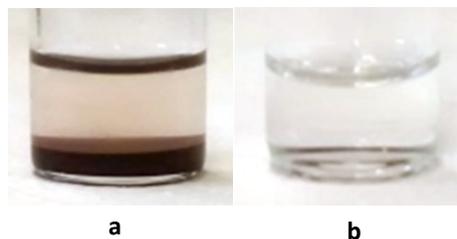


Abbildung 3-10: Reaktionslösungen nach der katalytischen Hydroxycarbonylierung mittels Rh@pTTP a) vor der Filtration und b) nach der Filtration.

Leider zeigten die Katalysatoren Rh@pDPPE und Rh@pDPPBe in ersten Versuchen keine katalytische Aktivität in der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen zu Cyclohexancarbonsäure (Tabelle 3-4,

Einträge 5 und 6). Dies könnte unter anderem auf weniger leicht zugängliche aktive Zentren aufgrund geringerer Porosität zurückzuführen sein. Aufgrund dessen wurden diese Ansätze im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt. Nichtsdestotrotz stellen sie interessante Katalysatoren dar, da sie, wie aufgrund der resultierenden farblosen und klaren Reaktionslösung nach der Reaktion angenommen werden kann, kaum auslaugen. Daher wäre ein weiterer Einsatz unter anderen Reaktionsbedingungen oder in anderen katalytischen Umsetzungen, bei denen molekulare Rhodiumkatalysatoren Aktivität aufzeigen, denkbar.

3.2 Frustrierte Lewis-Paare

Der größte Teil dieser Arbeit beinhaltet die Entwicklung eines neuartigen semi-festen FLP, das in der Lage ist Hydrierungsreaktionen zu katalysieren. Wie bereits erwähnt, gibt es für homogene FLP seit ihrer Entdeckung 2006 von der Gruppe WELCH *et al.* bereits zahlreiche Beispiele.^[11] Im Gegensatz dazu sind für heterogene oder semi-heterogene FLP nur sehr wenige Beispiele publiziert worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Ansatz verfolgt, neuartige poröse Polymere zu synthetisieren, die entweder Lewis-saure oder Lewis-basische Knotenpunkte aufweisen. Als Materialien für feste bzw. immobilisierte FLP bieten sich poröse Polymere mit Heteroatomen wie beispielsweise Bor, Stickstoff oder Phosphor an. So ist es möglich, innerhalb des Polymers entweder Lewis-basische oder -saure Zentren zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Polymere synthetisiert, die Lewis-basische Zentren besitzen. Zum einen wurden unterschiedliche neuartige Polyamine synthetisiert. Die Syntheseroute war von SINGH *et al.* inspiriert, wobei in dieser Publikation keine Polymere als Produkte erhalten werden. Zudem wurde ein Träger-Base-abgeleitetes mikroporöses Polymer (TB-MOP) synthetisiert.^[46] Außerdem wurden die bereits in Kapitel 3.1.1 diskutierten Polyphosphane pTPP, pDPPE und pDPPBe, die nach HAUSOUL *et al.* dargestellt wurden, verwendet. Die Charakterisierung der Polyphosphane wurde in Kapitel 3.1.1 besprochen und wird in den folgenden Kapiteln nicht erneut thematisiert. Die vielversprechendsten Materialien wurden daraufhin in einer katalytischen Hydrierung getestet.

Die Polymere mit Stickstoff als Lewis-basische Knotenpunkte wurden in Kombination mit BCF in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat eingesetzt, für die in der Literatur das FLP DABCO/BCF eingesetzt wurde.^[96,124] Auch das DABCO/BCF FLP wird in den folgenden Kapiteln untersucht. Die Polyphosphane wurden in der Hydrierung von *N*-tert-butylamin getestet, für die in der Literatur mit dem intramolekularen FLP $(C_6H_2Me_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$ gute Umsätze erzielt wurden.^[70]

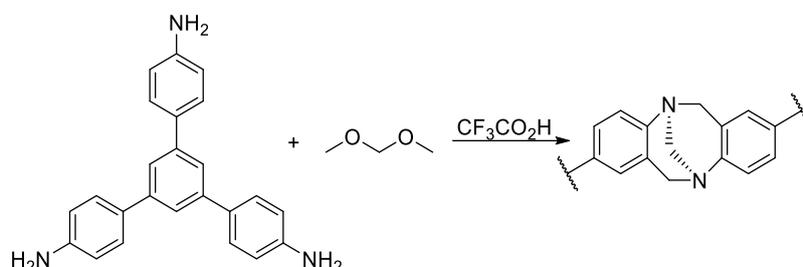
In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Polymersynthesen sowie die Charakterisierung der resultierenden Polymere und ihr Einsatz in der jeweiligen katalytischen Hydrierungsreaktion diskutiert.

3.2.1 Synthese unterschiedlicher Polymere

Es wurden unterschiedliche Polyamine durch eine Polykondensation synthetisiert, die durch die Syntheseroute von SINGH *et al.* inspiriert war.^[56] Außerdem wurde eine dreidimensional vernetzte feste Träger-Base nach der Vorschrift von YANG *et al.* dargestellt.^[46] Die Ergebnisse der Synthesen und die Materialcharakterisierung werden in diesem Kapitel besprochen.

3.2.1.1 Dreidimensional vernetzte Träger-Base

Dreidimensional vernetzte Träger-Basen (TB-MOP) wurden über eine säurekatalysierte Polykondensation des aromatischen Amins 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol mit DMM synthetisiert (Schema 3-2). Dabei wurden die Reaktionsbedingungen variiert, um die Eigenschaften des resultierenden Polymers zu verbessern.



Schema 3-2: Säurekatalysierte Polykondensation des aromatischen Amins 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol mit DMM zu TB-MOP.^[46]

Da das Reaktionsgemisch eine sehr hohe Viskosität aufweist, wurden neben Magnetrührern auch KPG-Rührer eingesetzt. Auch zusätzliche Lösungsmittel wurden mit dem Ziel eingesetzt, die Viskosität herabzusetzen und eine gute Durchmischung zu erzielen. Das braune feste Produkt ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln und wurde in Ausbeuten von 48–94% erhalten (Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5: Variation der Reaktionsbedingungen für die Darstellung des TB-Polymers.^[a]

Eintrag	Rührer	N ₂ Atmosphäre	Zusätzliches Lösungsmittel	t [h]	Y [%]	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	S _{mikro} [m ² g ⁻¹]	V _{mikro} [cm ³ g ⁻¹]
1	Magnet	nein	–	48	82	–	–	–
2	KPG	nein	Dioxan ^[b]	48	48	–	–	–
3	Magnet	ja	–	48	56	789	139	0.56
4	KPG	nein	–	48	93	793	324	0.52
5	Magnet	ja	Dioxan ^[b]	120	82	880	167	0.61
6	Magnet	ja	THF ^[c]	48	94	393	–	0.18

[a] S_{BET}: spezifische Oberfläche nach BET-Modell; S_{mikro}: Mikroporenoberfläche nach t-plot Methode; V_{mikro}: Mikroporenvolumen nach t-plot Methode; Y: Ausbeute des Polymers. [b] 10 mL. [c] 20 mL

Mittels XRD wurden für alle Ansätze breite Reflexe mit niedriger Intensität detektiert. Die Polymere sind somit amorph. Die Porosität wurde mittels N₂-Physisorption ermittelt, und die spezifische Oberfläche nach BET variiert je nach Synthesebedingungen zwischen 394–880 m² g⁻¹. Die in der Literatur angegebene spezifische Oberfläche liegt bei 802 m² g⁻¹. Fast alle der erhaltenen Materialien

weisen eine ähnliche spezifische Oberfläche zu der in Literatur genannten Oberfläche auf. Lediglich der Ansatz mit zusätzlichem THF als Lösungsmittel resultierte in einem Material mit deutlich niedrigerer spezifischer Oberfläche. Zusätzlich ist bei diesem Material nach der t-plot Methode keine Mikroporenoberfläche vorhanden, wohingegen die anderen Polymere Mikroporosität aufzeigen. Allerdings ist die Mikroporenoberfläche in allen Fällen deutlich geringer als die BET Oberfläche.

In Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse der CHN Elementaranalysen der erhaltenen Materialien zusammengefasst.

Tabelle 3-6: CHN Elementaranalyse der erhaltenen TB-Polymere.

Eintrag	C [%]	H [%]	N [%]	Gesamt CHN [%]
theoretisch	84.42	5.22	10.36	100.0
Literatur ^[46]	76.57	8.41	6.11	91.09
1	33.91	7.19	7.23	48.32
2	32.48	7.61	7.32	47.41
3	77.47	5.54	8.95	91.96
4	77.61	5.73	8.63	91.97
5	79.18	5.83	8.67	93.07
6	61.04	3.55	8.04	72.63

Bezüglich CHN Elementaranalysen konnten im Allgemeinen Ergebnisse erzielt werden, die der theoretischen Elementaranalyse auf Basis der idealen Struktur deutlich näher kommen als die Werte, die von YANG *et al.* in der Literatur berichtet wurden.^[46] Der Abweichung zu den berechneten Werten liegt wahrscheinlich zugrunde, dass das Polymer teilweise oxidiert wird. Daher wird auch bei der Summe der Massenanteile von C, H und N in keinem Ansatz 100% erreicht. Insgesamt hat die Synthese unter Inertgasatmosphäre einen positiven Einfluss auf die CHN Massenanteile (Tabelle 3-6, Einträge 3 und 5). Der Ansatz, bei dem THF als zusätzliches Lösungsmittel eingesetzt wurde (Tabelle 3-5, Eintrag 6), um eine geringere Viskosität und damit eine bessere Durchmischung zu erreichen, wurde ebenfalls unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Hier wurden allerdings deutlich geringere CHN Massenanteile im Vergleich zu den berechneten Werten für die ideale Struktur erhalten (Tabelle 3-6, Eintrag 6). Zudem beträgt die spezifische Oberfläche des resultierenden Materials nur ca. die Hälfte der spezifischen Oberfläche der anderen Materialien. Dies impliziert, dass THF in dieser Reaktion nicht inert ist, sondern mit den Reaktanden wechselwirkt. Als Grund hierfür kommt eine partielle Oxidation des THFs während der Lagerung infrage, die zu der Bildung von hochreaktiven Peroxiden führt, die

Ether im Allgemeinen an Luft bilden.^[125] Durch Zugabe von Inhibitoren wird dies zwar minimiert, jedoch nicht vollständig unterdrückt.^[126] Peroxidhaltiges THF kann so während der Synthese zu einer verstärkten Bildung oxidierter Gruppen in der polymeren Struktur und damit zu höheren Sauerstoffmengen sowie einer geringeren spezifischen Oberfläche führen.

Der in den meisten Proben erhöhte Massenanteil des Wasserstoffs spricht für die Gegenwart unreaktiver Amin-Gruppen. Durch eine Erhöhung der Reaktionszeit und unter Inertgasatmosphäre konnte das beste Ergebnis bezüglich der CHN-Gesamtmassenanteile und auch des N-Gehalts von ca. 9% erhalten werden (Tabelle 3-6, Eintrag 5). Zudem weist dieses Material im Vergleich zu den anderen Ansätzen auch die höchste spezifische Oberfläche von $880 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. Aus diesen Gründen wird dieses Material in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat getestet.

Anhand einer thermogravimetrischen Analyse mit dynamischer Differenzkalorimetrie (TGA-DSC) wurde zudem eine Zersetzungstemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Dies stimmt mit der Literatur überein.^[46] Bei einer Temperatur von ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde zudem die exotherme Oxidation des Polymers beobachtet, da die Messung nicht unter Inertgasatmosphäre stattfand. Damit liegt die Zersetzungstemperatur weit über der Reaktionstemperatur in der Katalyse.

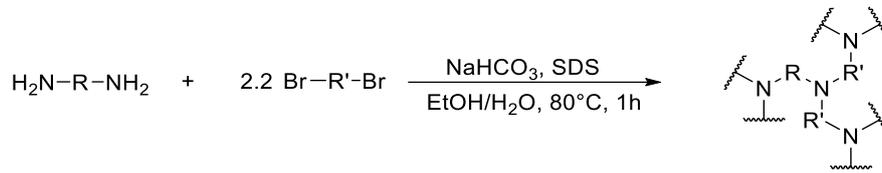
3.2.1.2 Polyamine durch *N*-Alkylierung von Aminen

Die *N*-Alkylierung von Aminen wurde über eine Syntheseroute durchgeführt, die durch SINGH *et al.* inspiriert war, die die *N*-Alkylierung einiger primärer und sekundärer Amine mit Halogeniden und NaHCO_3 als Base in wässrigem Medium publizierten.^[56] Sie berichteten in ihrer Veröffentlichung von verschiedensten Aminen, bei denen es sich sowohl um Mono- als auch um Diamine handelt, die in guter bis sehr guter Ausbeute unter basischen Bedingungen mit unterschiedlichen Bromiden wie beispielsweise Benzylbromiden, aliphatischen Bromiden und Allylbromiden unter *N*-Alkylierung der Amine reagieren. Dafür wurde eine Suspension des Amins, Natriumdodecylsulfat (SDS) und NaHCO_3 in Wasser angesetzt und auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Zu der Suspension wurde dann das Benzylbromid hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung aus Ethylacetat umkristallisiert, um das Produkt in hoher Reinheit zu erhalten. Die von SINGH *et al.* vorgestellten Synthesen resultierten jedoch nicht in polymeren Strukturen.^[56]

Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch Polymere mit Lewis-basischen Zentren synthetisiert wurden, wurden die Reaktionsbedingungen der oben beschriebenen *N*-Alkylierungsreaktion nach SINGH *et al.* von Aminen mit Hilfe von organischen Bromiden als Ausgangsparameter verwendet. Allerdings wurden mindestens bifunktionelle Amine und Bromide verwendet, um jeweils eine polymere Struktur zu erhalten. Dazu wurde das jeweilige bifunktionelle Amin mit 2.2 Äquivalenten des gewählten

bifunktionellen Dihalogenids unter den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Dabei wurden unterschiedliche Diamine und Dihalogenide kombiniert (Tabelle 3-7).

Tabelle 3-7: Übersicht der in der Polymersynthese verwendeten Amine und Halogenide.^[a]



Eintrag	Amin	Halogenid
1	 <i>p</i> -Xylylendiamin (<i>p</i> -XDA)	 1,4-Bis(bromomethyl)benzol (1,4-BMB)
2	 <i>p</i> -Xylylendiamin (<i>p</i> -XDA)	 4,4'-Bis(chloromethyl)biphenyl
3	 <i>p</i> -Phenylendiamin (<i>p</i> -PDA)	 1,4-Bis(bromomethyl)benzol (1,4-BMB)
4	 <i>p</i> -Phenylendiamin (<i>p</i> -PDA)	 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl
5	 <i>p</i> -Xylylendiamin (<i>p</i> -XDA)	 4,4'-Dibromobiphenyl

^[a] Reaktionsbedingungen: Diamin (5 mmol), Dihalogenid (2.2 Äquivalente), NaHCO₃ (4.4. Äquivalente), SDS (20 mg) in EtOH/H₂O (40 mL, v/v=1:1), 80 °C, 1 h.

Bei dem Ansatz mit 4,4'-Dibromobiphenyl fand keine Reaktion statt und es wurde kein Feststoff gebildet, da 4,4'-Dibromobiphenyl unter den vorherrschenden milden Reaktionsbedingungen keine geeignete Reaktivität aufweist. Es müsste zunächst beispielsweise durch eine Lithierung umgesetzt werden, um eine Vernetzung zu ermöglichen. In allen anderen Ansätzen resultierte ein Feststoff, der nach der Reaktion abfiltriert und mehrfach mit Wasser, Ethanol, Methanol und Aceton gewaschen wurde. Die Feststoffe sind unlöslich in Wasser sowie gängigen organischen Lösungsmitteln. Mittels XRD wurden in allen Materialien die Anwesenheit der eingesetzten Monomere nachgewiesen

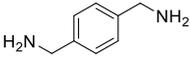
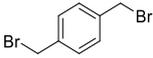
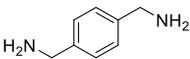
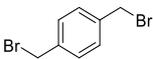
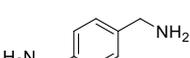
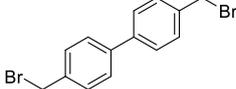
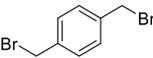
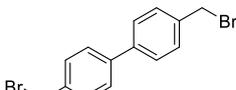
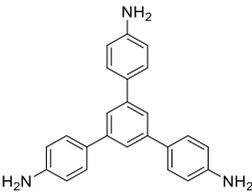
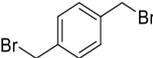
(Anhang, Abbildung B-11). Eine an die Synthese anschließende Soxhlet-Extraktion entfernte den größten Anteil der unreaktierten Monomere aus dem Feststoff. Bei der Soxhlet-Extraktion wurde entweder EtOAc oder CHCl_3 als Lösungsmittel eingesetzt, und die Extraktionszeiten wurden variiert. Eine Soxhlet-Extraktion mit EtOAc über eine Dauer von 72 h zeigte die effektivste Entfernung der Monomere. Allerdings waren auch nach der Soxhlet-Extraktion noch Monomerreste des Dibromids im Feststoff vorhanden (Anhang, Abbildung B-11). Monomerreste im Polymer können zu einer Porenblockierung des Polymers führen, sodass möglicherweise katalytisch aktive Zentren unzugänglich sind. Außerdem können die Monomerreste während der Katalyse in Lösung gehen und die Ergebnisse so verfälschen. Daher wurde die Syntheseroute optimiert, um Monomerreste im polymeren Netzwerk auszuschließen. Da nach SING *et al.*^[56] das jeweilige Dibromid als Feststoff in die Synthese gegeben wird, wurde dieses zur Optimierung der Synthese vor Zugabe zu der Reaktionsmischung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Die Synthesebedingungen wurden zunächst für die Reaktion von 1,4-Bis(bromomethyl)benzol (1,4-BMB) mit *p*-Xylylendiamin (*p*-XDA) optimiert. Da 1,4-BMB unter anderem in DCM, Toluol, EtOAc, CHCl_3 und THF löslich ist, wurden diese Lösungsmittel in der Polymersynthese getestet.

Wird 1,4-BMB vor Zugabe zu dem Reaktionsgemisch in Toluol gelöst, wird keine Reaktion beobachtet. In DCM und THF ist 1,4-BMB am besten löslich. Daher wurden auch Reaktionen in lediglich DCM oder THF und ohne SDS durchgeführt. Alle Reaktionen resultieren in weißen Feststoffen, von denen einige ballförmig waren und einige eine blätterige, flockige Form aufweisen. THF stellte sich als das beste Lösungsmittel für die Reaktion heraus. Bei dem Einsatz von THF wurde ein weißer, flockiger Feststoff erhalten. Daher wurden die folgenden Reaktionen entweder in THF oder einer Mischung aus EtOH/H₂O/THF durchgeführt. Außerdem wurde neben NaHCO_3 auch NEt_3 als organische Base eingesetzt, um die während der Reaktion entstehende Säure zu neutralisieren, da NaHCO_3 im Reaktionsgemisch ungelöst vorliegt, während NEt_3 gelöst ist. Allerdings führte dieser Ansatz nur zu einer sehr geringen Ausbeute an Feststoff in EtOH/H₂O/THF und zu keiner Reaktion in THF. Um mögliche unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren, wurde die Reaktion anstatt bei 80 °C mit einer Reaktionszeit von 1 h bei RT über Nacht durchgeführt.

Bei Reaktion in EtOH/H₂O/THF bei Raumtemperatur wurde nach 24 h eine quantitative Menge eines weißen, flockigen Feststoffs geringer Dichte erhalten, was auf eine hohe Porosität hinweisen könnte. XRD zeigte, dass das Polymer amorph ist (Anhang, Abbildung B-13). Die Reaktion wurde außerdem mit einer Reaktionszeit 3 h durchgeführt, um zu sehen, ob eine kürzere Reaktionszeit ausreichend ist. Da nach 3 h zwar keine quantitative Ausbeute erhalten wurde, jedoch eine Ausbeute von 81%, wurde angenommen, dass eine Reaktion über Nacht ausreichend ist, um Vollumsatz zu erreichen.

Die optimierten Synthesebedingungen mit EtOH/H₂O/THF bei Raumtemperatur über Nacht wurden auch für die Darstellung der Polymere unter Verwendung der unterschiedlichen Diamine und Dihalogenide eingesetzt. Eine Analyse mittels XRD zeigte, dass alle dargestellten Polymere amorph sind.

Tabelle 3-8: Darstellung der Polyamine nach der optimierten Syntheseroute.^[a]

Eintrag	Amin	Halogenid	Produkt	Ausbeute	S _{BET} [m ² g ⁻¹]
1			weiß	0.804 g, quant.	4
2 ^[b]			weiß	0.654 g, quant.	7
3			weiß	1.159 g, quant.	10
4			violett	0.794 g, quant.	11
5			hellrot	1.131 g, quant.	85
6			grün	-	7

[a] Reaktionsbedingungen: Diamin (2.5 mmol), Dihalogenid (2.2 Äquivalente), NaHCO₃ (4.4 Äquivalente), SDS (20 mg), EtOH/H₂O/THF (jeweils 30 mL), RT, 24 h, Soxhlet-Extraktion mit EtOAc für mindestens 24 h. [b] 1 Äquivalent Dihalogenid.

N₂-Physisorptionsmessungen zeigen bei allen Materialien Typ II Isothermen, die nicht-poröse Feststoffe charakterisieren (Anhang, Abbildung B-14). Die resultierenden spezifischen Oberflächen liegen zwischen 4 und 11 m² g⁻¹ (Tabelle 3-8, Einträge 1–4). Die geringen spezifische Oberflächen resultieren aus der Methylene-Gruppe zwischen der funktionellen Gruppe und dem Aromaten der Monomere. Durch diese ist das polymere Netzwerk nicht starr genug, um eine permanente Porosität aufzuweisen. Lediglich die Reaktion von *p*-Phenylendiamin mit 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl ergab ein hellrotes Polymer (Polymer 5) mit einer etwas größeren spezifischen Oberfläche von 85 m² g⁻¹ und einem Porenvolumen von 0.14 cm³ g⁻¹ bei einem Partialdruck von *p*/*p*₀ von 0.95 (Tabelle 3-8, Eintrag 5). Die Auswertung mittels t-plot Methode zeigt einen kleinen Anteil von Mikroporen mit einer

Mikroporenoberfläche von $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einem Mikroporenvolumen von $0.007 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die etwas höhere spezifische Oberfläche rührt daher, dass das Diamin keine Methylen-Gruppe zwischen den Amingruppen und dem Aromaten aufweist und zudem 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl ein größeres organisches Verbindungselement darstellt. In der katalytischen Hydrierung wird jedoch Toluol als Lösungsmittel verwendet. Dies kann zu einem Quellen des jeweils eingesetzten Polyamins und damit zu einer Öffnung des Porensystems führen. Dies würde die Stickstoffzentren für die LS während der Katalyse besser zugänglich machen, um in situ ein FLP zu bilden.

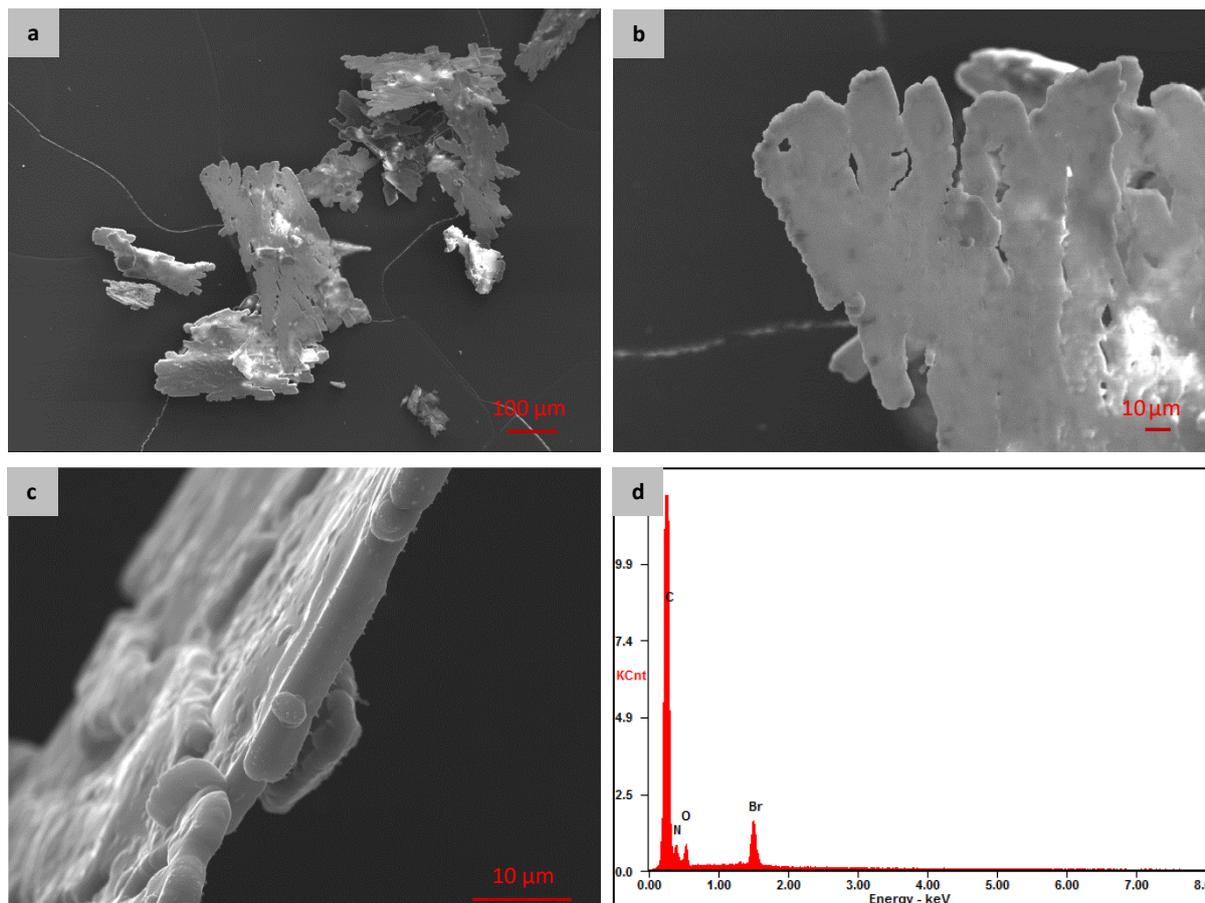


Abbildung 3-11. Repräsentative SEM Bilder des PA mit einer Vergrößerung von a) $\times 100$, b) $\times 500$ und c) $\times 2000$ sowie qualitatives EDX-Spektrum (d).

Die Untersuchungen des Polymers aus *p*-XDA und 1,4-BMB (PA, Tabelle 3-8, Eintrag 1) mittels SEM/EDX zeigen polydisperse dünne blätterartige Partikel. Die Plättchen haben eine Dicke von 4–5 µm (Abbildung 3-11). Die chemische Zusammensetzung wurde mit Hilfe von EDX qualitativ bestimmt. Neben Kohlenstoff und Stickstoff wurden kleine Mengen Sauerstoff nachgewiesen. Dies deutet auf oxidierte Spezies innerhalb des Polymers hin. Außerdem wurde Brom detektiert. Da mittels XRD die Abwesenheit des Monomers gezeigt wurde, handelt es sich hierbei um unreaktierte Brom-Endgruppen. Die Untersuchung des Polymers aus *p*-XDS und 1,4-BMB, bei dem beide Monomere mit einem

Stoffmengenverhältnis von 1:1 eingesetzt wurden (Polymer **2**, Tabelle 3-8, Eintrag 2), zeigte ähnlich geformte, jedoch leicht größere Partikel (Anhang, Abbildung B-15). Das EDX-Spektrum zeigt einen etwas geringeren Brom-Gehalt als bei PA (Anhang, Abbildung B-16). Dies wurde aufgrund des Einsatzes geringerer Mengen des Dibromids erwartet. Das Polymer, das aus der Reaktion von *p*-XDA mit 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl resultiert (Tabelle 3-8, Eintrag 3), besteht aus kleinen Partikeln, die bei Betrachtung des EDX-Spektrums (Anhang, Abbildung B-17 und Abbildung B-18) eine ähnliche chemische Zusammensetzung aufweisen wie das Polymer, das aus dem stöchiometrischen Ansatz mit *p*-XDA und 1,4-BMB gebildet wird. Das violette Polymer **4** (Tabelle 3-8, Eintrag 4) hat dünne blätterartige Partikel mit kleinen Punkten auf der Oberfläche der Plättchen (Anhang, Abbildung B-19). Das EDX-Spektrum der Plättchenoberfläche weist die Anwesenheit von Natrium und Schwefel nach (Anhang, Abbildung B-20). Dies legt nahe, dass nach dem Waschen des Polymers NaHCO₃ und SDS auf dem Polymer verblieben sind. Die EDX-Analyse der „Punkte“ zeigte jedoch kein Natrium oder Schwefel. Bei den Punkten handelt es sich somit nicht um Ablagerungen der Reaktanden. Das hellrote Polymer **5** (Tabelle 3-8, Eintrag 5) besteht aus kleinen Partikeln, die eine rundere Struktur aufweisen als die anderen synthetisierten Polymere (Anhang, Abbildung B-21). Polymer **6** aus 1,3,5-Tris(aminophenyl)benzol wurde nicht mittels SEM/EDX untersucht.

Tabelle 3-9: Ergebnisse der CHN Elementaranalysen der Polymere 1–6.

Polymer		C	H	N
		[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
1 (PA)	experimentell	70.54	6.11	7.42
	theoretisch	84.67	7.10	8.23
2	experimentell	57.15	4.28	5.28
	theoretisch	84.67	7.10	8.23
3	experimentell	54.28	5.30	4.03
	theoretisch	87.77	6.55	5.69
4	experimentell	41.11	5.29	4.65
	theoretisch	84.58	6.45	8.97
5	experimentell	41.40	5.88	4.04
	theoretisch	87.90	6.07	6.03
6	experimentell	79.91	5.32	4.81
	theoretisch	87.64	5.98	6.39

Die Polymere wurden weiterhin mittels TG analysiert. Die Zersetzung von PA beginnt bei ca. 293 °C in Ar-Atmosphäre (Anhang, Abbildung B-23). Die Polymere 2–5 (Tabelle 3-8, Eintrag 2-5) zeigen jeweils einen zweistufigen Masseverlust mit steigender Temperatur. Dabei liegt der erste Masseverlust jeweils in einem Temperaturbereich zwischen 150 und 175 °C und beträgt jeweils zwischen 4 und 16%. Dies wird mit trotz optimierter Syntheseroute verbliebenem monomeren Diamin begründet. Die Zersetzungstemperaturen der Polymere liegen zwischen 370 und 420 °C.

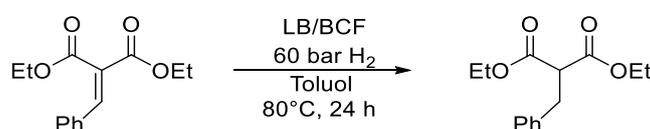
Polymer **6**, synthetisiert aus 1,3,5-Tris(aminophenyl)benzol und *p*-XDA, zeigt eine interessante Eigenschaft, wenn es mit Säuren wie H₂SO₄ in Berührung kommt. Wird konzentrierte Schwefelsäure zu dem Polymer gegeben, färbt sich der Feststoff braun. Bei Verdünnung mit VE-Wasser wechselt die Farbe von braun über blau und grau zu violett. Bei Zugabe von NH₃ wird wieder ein grüner Feststoff erhalten. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht, jedoch wäre eine Säure–Base-Titration hier denkbar, um das Polymer weiter zu charakterisieren.

Die Untersuchung der Polymere mittels CHN Elementaranalyse zeigt eine große Abweichung im Vergleich zu den berechneten Werten der jeweils idealen Struktur. Dies resultiert aus den Brom- und Sauerstoffanteilen der verbleibenden Brom-Endgruppen sowie einer partiellen Oxidation und konnte bereits mit Hilfe der EDX-Spektren nachgewiesen werden.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse des Katalysatorscreenings einiger dieser Polymere besprochen.

3.2.2 Untersuchung der Polymere in der katalytischen Hydrierung

Die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat zu Diethylbenzylmalonat fungierte als Testreaktion für die immobilisierten FLP (Schema 3-3).^[96,106] Diese Reaktion wurde gewählt, da in der Literatur bereits ein FLP, bestehend aus DABCO und BCF, beschrieben wurde, das diese Reaktion in sehr guten Umsätzen (>98%) und Selektivitäten katalysiert. Auch ein geringerer H₂-Druck ist für diese Reaktion möglich.^[106] Für das Katalysatorscreening wurde BCF als LS und DABCO eingesetzt. Außerdem wurde die molekulare LB durch eine polymere LB ersetzt, um für die vorliegende Reaktion einen Schritt in Richtung heterogene Katalyse zu gehen und ein in situ semi-immobilisiertes FLP zu erhalten.



Schema 3-3: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit Hilfe einer LB und der LS BCF.

Für die Durchführung der Katalysen wurden 45 mL Autoklaven aus Hastelloy des MRS 5000 Multiple Reactor Systems der Firma Parr Instrument verwendet. Der Autoklavenkopf ist serienmäßig mit einem Eingangsventil und einem Ausgangsventil ausgestattet. Sowohl bei dem Eingangs- als auch bei dem Ausgangsventil handelt es sich um Nadelventile. Um eine Überführung der Reaktionsflüssigkeit unter Schutzgas zu gewährleisten, war das Einführen einer Kanüle durch ein Ventil des Autoklavenkopfes in das Autoklavengefäß unumgänglich. Aus diesem Grund wurde das Nadelventil, das als Eingangsventil fungierte, durch ein Kugelventil ersetzt. Das Ausgangsventil wurde mit einer Schlauchwelle versehen. Über diese wurde der Autoklav zum einen am HV evakuiert und zum anderen mit Argon beschickt. Für das Katalysatorscreening mit den synthetisierten Polymeren wurde der zuvor evakuierte Autoklav mit dem jeweiligen Polymer unter Verwendung eines Glaseinsatzes innerhalb einer Glovebox mit dem jeweiligen Polymer beladen. Das Polyamin wurde in der Katalyse bezogen auf den Stickstoffgehalt im Überschuss eingesetzt, um eine ausreichende Anzahl zugänglicher Lewis-basischer Stickstoffzentren sicherzustellen, da es in der N₂-Physisorption annähernd keine Porosität aufwies. Es wird jedoch von einer hohen Quellbarkeit des Polymers in organischen Lösungsmitteln ausgegangen, die trotz annähernd keiner Porosität dazu führt, dass die Stickstoffzentren durch Zugabe von Toluol im Vergleich zu dem trockenen Material besser zugänglich werden. BCF und Diethylbenzylidenmalonat wurden in Toluol gelöst und unter Ar zu dem Polymer in den Autoklav gegeben. Durch den Einsatz einer Kanüle war es so möglich die Reaktionslösung im Argon-Gegenstrom durch das Kugelventil in den Autoklaven

zu füllen. Nach Beschicken des Autoklavs mit H₂ wurde die Reaktionsmischung bei 80 °C für 24 h gerührt. Die Ausbeuten wurden mit Hilfe von NMR-Spektroskopie bestimmt (Tabelle 3-10).

In diesem Katalysatorscreening zeigte lediglich Polymer **1**, das im Folgenden PA genannt wird, eine gute Ausbeute von 53% in Kombination mit 10 mol% BCF als LS (Tabelle 3-10, Eintrag 1). Mittels GC und NMR Experimenten konnten keine Nebenreaktionen beobachtet werden. Daraus ergibt sich, dass die Selektivität bei 100% liegt und ausschließlich eine Hydrierung der C=C Doppelbindung stattfindet. Der Einsatz der anderen Polymere führte hier zu keiner signifikanten Ausbeute (Tabelle 3-10, Einträge 2–4)

Tabelle 3-10: Ausbeute in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit den unterschiedlichen Polyaminen oder DABCO als LB.^[a]

Eintrag	LS	LB	Y [%]
1	BCF ^[b]	Polymer 1 (PA) ^[c]	53
2	BCF ^[b]	Polymer 2	0
3	BCF ^[b]	Polymer 3 ^[c]	1
4	BCF ^[b]	Polymer 4 ^[c]	1
5	BCF ^[b]	Polymer 5 ^[c]	1
6	BCF ^[b]	DABCO ^[d]	0
7	BCF ^[b]	DABCO ^[b]	95

[a] Reaktionsbedingungen: 45 mL Hastelloy Autoklav, Glaseinsatz, Magnetrührer, Alken (0.402 mmol), BCF (10 mol%), Toluol (16 mL), H₂ (60 bar), 80 °C, 24 h. Aktivierungstemperatur der Polymere: RT. [b] Nach Sublimation unter Ar-Atmosphäre. [c] 50 mg. [d] Wie von Lieferant erhalten.

Zudem wurde die Katalyse aus der Literatur reproduziert, um den Umsatz und die Ausbeute unter den gegebenen Bedingungen zu bestimmen, da im Rahmen dieser Arbeit eine andere Art von Autoklaven verwendet wurde. Dafür wurden die Katalysen zunächst weiterhin mit einer Katalysatorkonzentration von jeweils 10 mol% DABCO und BCF bezogen auf die Stoffmenge des Edukts Diethylbenzylidenmalonat bei 80 °C, 60 bar (rel.) H₂, 500 rpm und einer Reaktionsdauer von 24 h durchgeführt. Dabei stellte sich schnell heraus, dass die sorgfältige Trocknung und Aufreinigung der Chemikalien sowie die Evakuierung unter Erhitzung der Autoklaven vor den Reaktionen von höchster Wichtigkeit ist. Bereits minimale Mengen Feuchtigkeit sorgen für eine Desaktivierung des katalytischen Systems. Dies ist auf die hohe Lewis-Acidität des BCF zurückzuführen. In diesem Fall bildet das anwesende Wasser ein Lewis-Addukt mit dem BCF und die Lewis-Acidität des BCF ist somit neutralisiert. Da nur kleine Mengen BCF verwendet werden, reichen bereits sehr kleine Mengen Wasser, um die Lewis-Acidität des BCF zu neutralisieren. BCF kann dann keinen FLP Komplex mehr in

Kombination mit dem DABCO mehr bilden, wodurch eine heterolytische Spaltung der H₂-Moleküle unmöglich wird. Wird das gelieferte DABCO ohne Vorbehandlung in der Katalyse eingesetzt, kommt es zu einem Umsatz von 0% des Diethylbenzylidenmalonats (Tabelle 3-10, Eintrag 6), da DABCO aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften bereits zu viel Wasser enthält. Das Diethylbenzylidenmalonat liegt nach 24 h, 80 °C und 60 bar (rel.) H₂ unverändert in der Lösung vor. Wird das DABCO jedoch in einer ausgeheizten Apparatur unter HV sublimiert und anschließend in der katalytischen Reaktion eingesetzt, wird ein Umsatz von 95% erreicht (Tabelle 3-10, Eintrag 7). Das bedeutet, dass selbst das als trocken gelieferte DABCO noch zu viel Restfeuchte besitzt, sodass die Lewis-Acidität des BCF neutralisiert und somit das katalytische System inaktiv wird. Es kann in diesem Fall kein FLP gebildet werden. Da es sich bei DABCO um eine hygroskopische Substanz handelt, muss dieses penibel unter Schutzgas gelagert werden, um eine ausreichende Qualität für die Ausbildung eines FLPs zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist es unausweichlich, dass sowohl das verwendete Toluol als auch BCF, DABCO und das Substrat Diethylbenzylidenmalonat getrocknet und aufgereinigt werden, um möglichst vergleichbare Bedingungen sicherzustellen.

Aufgrund der starken Wasserempfindlichkeit des BCF wurde das PA im Folgenden bei drei unterschiedlichen Temperaturen aktiviert. Dafür wurde das eingewogene Polymer in den heißen Autoklav eingewogen und bei der jeweiligen Temperatur für mindestens 1.5 h am HV aktiviert. Die Ergebnisse der Katalysen zeigen eindeutig eine Abhängigkeit der erhaltenen Ausbeute von der Aktivierungstemperatur des PA (Tabelle 3-11). Bei einer Aktivierungstemperatur von 60 °C wurde eine Ausbeute von 75% erhalten und bei 120 °C wurde sogar Vollumsatz bei Einsatz des PA/BCF(10 mol%) erzielt.

Tabelle 3-11 Ausbeute in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit PA als LB in Abhängigkeit unterschiedlicher Aktivierungstemperaturen.^[a]

Eintrag	LS	LB	T [°C]	Y [%]
1	BCF ^[b]	PA ^[c]	RT	53
2	BCF ^[b]	PA ^[c]	60	75
3	BCF ^[b]	PA ^[c]	120	100

[a] Reaktionsbedingungen: 45 mL Hastelloy Autoklav, Glaseinsatz, Magnetrührer, Alken (0.402 mmol), BCF (10 mol%), Toluol (16 mL), H₂ (60 bar), 80 °C, 24 h. [b] Nach Sublimation unter Ar-Atmosphäre. [c] 50 mg.

Da PA im Katalysatorscreening als einziges Polymer hohe Ausbeuten in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat lieferte, wurden dessen Eigenschaften und Verhalten im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiter untersucht. Dies wird in den folgenden Kapiteln besprochen. Einige der Polymere wurden bislang nicht in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat

eingesetzt. Die Untersuchung dieser Polymere als Teil des Katalysatorsystems wäre auch interessant und sollte in Zukunft in Erwägung gezogen werden.

3.2.3 Materialcharakterisierung des PA

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 angesprochen wurden unterschiedliche Polymere synthetisiert und anschließend charakterisiert.

Bei dem Screening der Polyamine als Katalysatoren für die katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat zeigte, wie bereits erwähnt, ein Polyamin die konsistentesten und vielversprechendsten Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden die Eigenschaften dieses Polymers PA zum einen deutlich eingehender analysiert und zum anderen weiter in der katalytischen Hydrierung geprüft. Letzteres wird in Kapitel 3.3.5 diskutiert.

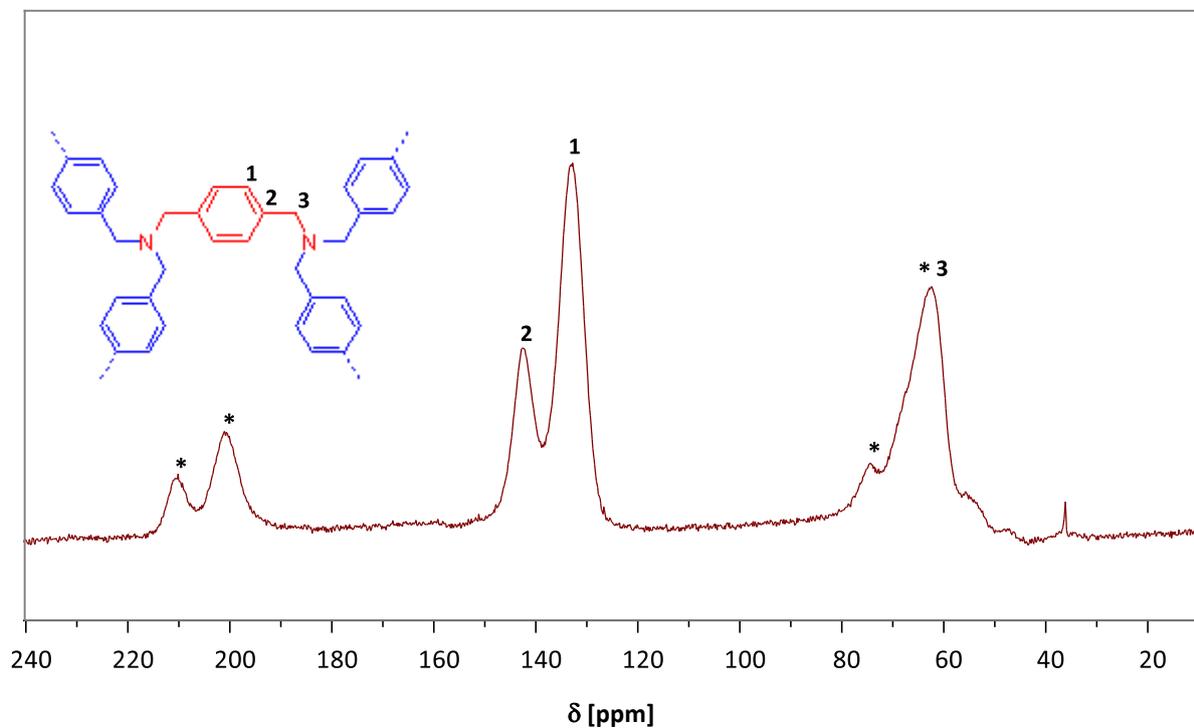


Abbildung 3-12. ^{13}C CP MAS NMR-Spektrum des Polyamins, aufgenommen mit einem Bruker AVIII 700 MHz NMR-Spektrometer mit einer Rotationsfrequenz von 12 kHz.

Für eine weitere Materialcharakterisierung wurde ^{13}C CP MAS NMR-Spektroskopie mit einer Rotationsfrequenz von 12 kHz durchgeführt. Das ^{13}C CP MAS NMR-Spektrum, das in Abbildung 3-12 dargestellt ist, bestätigt die vorgeschlagene Struktur des Polymers. Es lassen sich Resonanzen bei 210, 201, 143, 133, 75, 62 und 36 ppm beobachten. Das Hauptsignal mit der höchsten Intensität befindet sich bei 133 ppm. Bei diesem Signal handelt es sich um die aromatischen Kohlenstoffatome in *ortho*- und *meta*-Stellung (C1). Diese haben in der idealen Struktur des Polymers dieselbe chemische Umgebung und liegen damit in der Überzahl vor, woraus die höchste Intensität folgt. Die Resonanz bei

143 ppm zeigt im Vergleich ungefähr den halben Intensitätsbetrag des Signals bei 133 ppm. Sie ist den Kohlenstoffatomen an der substituierten Stelle zuzuordnen (C2). Die Signale bei 210, 201, 75 und 62 ppm stellen Rotationsseitenbanden der Hauptsignale dar. Der Abstand der Rotationsseitenbanden zu dem jeweiligen Hauptsignal entspricht einem ganzzahligen Vielfachen der MAS-Rotationsfrequenz. Die Rotationsseitenbanden bei 201 und 62 ppm sind dem Hauptsignal bei 133 ppm zuzuordnen, da sie sich in einem Abstand von 12 kHz von Letzterem befinden. Analog dazu gehören die Rotationsseitenbanden bei 210 und 75 ppm zu dem Hauptsignal bei 143 ppm. Auffällig ist, dass die Rotationsseitenbande bei 62 ppm eine deutlich größere Intensität besitzt als erwartet. Dies liegt daran, dass diese im Bereich der Resonanz der aliphatischen C3-Atome liegt, was durch eine Spektrensimulation mit Hilfe von ChemDraw16 bestätigt wird. Durch die Linienverbreiterung überlappen die Rotationsseitenbande und die Resonanz der aliphatischen C3-Atome und es resultiert ein breiteres Signal höherer Intensität. Zusätzlich ist ein kleineres, etwas schmaleres Signal bei 36 ppm zu beobachten. Dieses rührt aller Wahrscheinlichkeit nach von einer kleinen Anzahl nicht reagierter Brom-Endgruppen her. Die Anwesenheit kleiner Mengen an Brom in dem Material wurde in Kapitel 3.2.1.2 bereits durch EDX Spektroskopie nachgewiesen.

3.2.3.1 CO₂-Sorption

Untersuchungen mittels N₂-Physisorption machten deutlich, dass es sich bei den synthetisierten Polyaminen um unporöse Materialien handelt. Da PA jedoch Aktivität in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat zeigt, liegt nahe, dass die katalytisch aktiven Zentren trotzdem zugänglich sind. Aus diesem Grund ist es möglich, dass die Porensysteme der Polyamine durch eine relativ dichte Packung, die aus der molekularen Struktur resultiert für die N₂-Atome zu klein sind. Beide Monomere weisen jeweils eine Methylengruppe zwischen dem aromatischen Ring und der funktionellen Gruppe auf. Da die Monomere so nicht ausreichend starr sind, kommt es zu einer relativ dichten Packung und es kann nur wenig N₂ an der externen Oberfläche der Polymerpartikel adsorbiert werden und kein bzw. nur sehr geringe Mengen N₂ in die Poren eindringen. Die aus den Messungen resultierenden spezifischen Oberflächen sind in diesem Fall sehr klein. CO₂ weist im Vergleich zu N₂ einen kleineren kinetischen Durchmesser auf und kann so in kleinere Poren eindringen.

Um dies zu prüfen, wurden neben den N₂-Physisorptionsmessungen des PA CO₂-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Diese können außerdem unter deutlich milderen Bedingungen durchgeführt werden als die N₂-Physisorptionsmessungen. Die CO₂-Physisorptionsmessungen wurden an der Hochschule Zittau/Görlitz (University of Applied Science) in der Gruppe von Jens Weber durchgeführt. Die Messungen wurden zum einen bei 273 K und verschiedenen Gleichgewichtseinstellungen und zum anderen bei 303 K und einer „normalen“ Gleichgewichtseinstellungszeit realisiert.

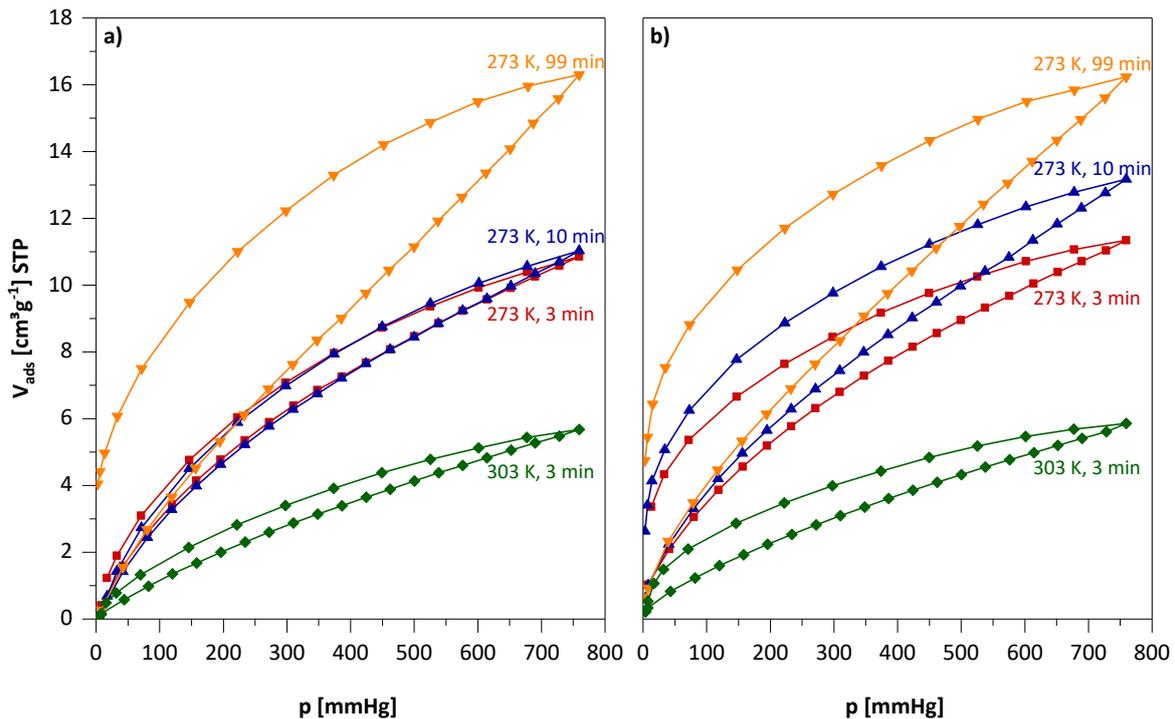


Abbildung 3-13. CO₂-Physisorptionsisothermen des Polyamins aus zwei unterschiedlichen Ansätzen a) PA-a und b) PA-b. Die Messungen wurden bei 273 K jeweils mit Gleichgewichtseinstellzeiten von $\text{equ}=3$ min (rot; kurz), $\text{equ}=10$ min (blau; mittel) und $\text{equ}=99$ min (orange; lang) sowie bei 303 K mit $\text{equ}=3$ min (grün; kurz) durchgeführt

In Abbildung 3-13 sind die CO₂-Physisorptionsisothermen des Polyamins A aus zwei unterschiedlichen Ansätzen dargestellt [a) PA-a und b) PA-b]. Die Isothermen wurden bei 0 °C (273 K) jeweils mit einer kurzen Gleichgewichtseinstellzeit von $\text{equ}=3$ min (rot), einer mittleren Gleichgewichtseinstellzeit von $\text{equ}=10$ min (blau) sowie einer langen Gleichgewichtseinstellzeit von $\text{equ}=99$ min (orange) durchgeführt. Die Messungen bei 30 °C (303 K) wurden nur mit einer kurzen Gleichgewichtseinstellzeit von $\text{equ}=3$ min (grün) realisiert. Werden die Isothermen von PA-a und PA-b verglichen, so ist festzustellen, dass sich im physikalischen Verhalten sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten ergeben, obwohl beide Proben nach demselben Prinzip synthetisiert wurden. Sie unterscheiden sich lediglich im eingesetzten Monomerverhältnis. Bei Probe PA-a beträgt das eingewogene Monomerverhältnis $n(p\text{-XDA})/n(1,4\text{-BMB})=1:2.2$ und bei PA-b $n(p\text{-XDA})/n(1,4\text{-BMB})=1:1$. Dabei zeigt die Probe PA-a eine gute bis sehr gute Aktivität in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat, wohingegen der Einsatz von PA-b unter den betrachteten Reaktionsbedingungen keinen Umsatz des Substrats zur Folge hat. In ihrer CO₂-Absolutaufnahme sind beider Proben sehr ähnlich zueinander. Es sind jedoch einige Unterschiede im CO₂-Sorptionsverhalten festzustellen. Unter Normalbedingungen, d.h. bei 0 °C (273 K) und einer Gleichgewichtseinstellzeit von $\text{equ}=3$ min, zeigt Probe PA-b eine stärkere Hysterese, die auch bei längeren Gleichgewichtseinstellzeiten recht dominant ist. Diese Hysterese ist bei einer höheren Temperatur von

303 K etwas weniger stark ausgeprägt. Probe PA-a hingegen weist bei Normalbedingungen eine weniger stark ausgeprägte Hysterese auf, die erst bei extrem langen Gleichgewichtseinstellzeiten stark ausgeprägt vorliegt. Eine Abschätzung der Adsorptionswärme bei niedriger Beladung führt zu einer höheren Adsorptionswärme von $q_{st} > 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Probe PA-b verglichen mit der Probe PA-a. Letztere zeigt eine „normale“ Adsorptionswärme von $q_{st} < 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Anhang, Tabelle B-13). Hierbei handelt es sich aufgrund der starken Hysterese allerdings um Abschätzungen, weshalb die Werte mit Vorsicht betrachtet werden müssen. Nichtsdestotrotz ist ein Trend erkennbar, wenn die beiden Materialien untereinander verglichen werden. Die Adsorptionswärme für Probe PA-b ist deutlich größer als für Probe PA-a. Das bedeutet, dass die Bindung des Adsorbents mit der Oberfläche der Probe PA-b stärker ist, als es bei Probe PA-a der Fall ist.

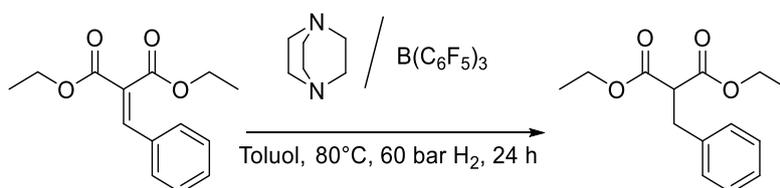
Bei einem Vergleich der Isothermenprofile der beiden verschiedenen Proben bei gleichen Bedingungen werden weitere Unterschiede deutlich. Im Fall von Probe PA-b ist auffällig, dass der Desorptionsast erst hin zu kleinen Drücken steil wird, was für Probe PA-a nicht der Fall ist. Dies impliziert, dass das Adsorbat im Fall der Probe PA-b stärker an der Oberfläche bindet. Probe PA-a zeigt eine weniger gehinderte Adsorption, wohingegen Probe PA-b stärkere kinetische Hinderungen bzw. zudem stärkere Bindungen aufzuweisen scheint. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Proben in der Katalyse wird somit auch im Gasadsorptionsverhalten wiedergespiegelt. Es lässt sich jedoch festhalten, dass beide Proben in der Lage wären, noch deutlich mehr CO_2 aufzunehmen, wenn die Gleichgewichtseinstellungszeit lang genug ist und die Proben somit mehr Zeit haben, CO_2 zu adsorbieren. Dies führt in beiden Fällen zudem zu einer starken Hysterese. Hierfür könnte die Quellung des Polyamins bzw. die Lösung von CO_2 im Polymernetzwerk der Grund sein. Weiterhin ist es möglich, dass es durch die Exposition mit CO_2 zu einer Carbamatbildung kommt. Der steilere Desorptionsast bei kleinen Drücken impliziert wiederum, dass Probe PA-b stärkere „Bindungen“ zu CO_2 ausbildet oder in kleinere Adsorptionstaschen adsorbiert.

Mit dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Proben in der CO_2 -Physisorption lassen sich auch die Unterschiede in der katalytischen Leistung der Polymere erklären. PA-b weist in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat keine katalytische Aktivität auf (Kapitel 3.2.2, Tabelle 3-10, Eintrag 2), wohingegen PA-a katalytisch aktiv ist. Die CO_2 -Moleküle scheinen bei der Probe PA-b stärker an der Polymeroberfläche zu adsorbieren als bei der Probe PA-a. Da es sich bei CO_2 um eine Lewis-Säure handelt, ist es möglich, dass sich die Adsorption von BCF ähnlich verhält. Durch die stärkere Bindung von BCF zu PA-b würde die Wasserstoffspaltung erschwert werden und somit zu weniger Aktivität in der Katalyse führen. Eine andere Möglichkeit, warum PA-b keine katalytische Aktivität unter den untersuchten Reaktionsbedingungen aufzeigt, ist das eingesetzte Monomerverhältnis. Da es bei PA-b 1:1 beträgt, werden nicht alle Wasserstoffatome des *p*-XDA substituiert, da somit auf zwei zu

substituierende Wasserstoffatome lediglich eine funktionelle Gruppe des 1,4-BMB kommt. Dadurch ist PA-b zum einen nicht vollständig vernetzt, und zum anderen ist die Basizität der Amingruppen im Durchschnitt geringer, da sekundäre Amine eine geringere Basizität aufweisen als tertiäre Amingruppen. Gleichzeitig ist die sterische Hinderung durch die fehlende Vernetzung geringer, sodass BCF sich stärker an die Amingruppen annähert und so eine stärkere B–N Bindung ausgebildet werden kann als bei einer ausgeprägteren sterischen Hinderung.

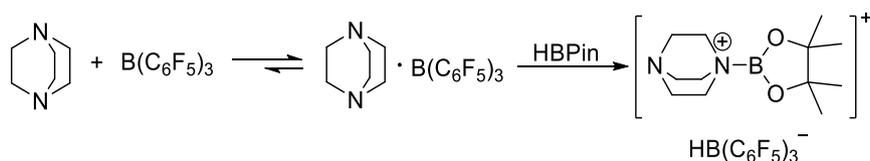
3.2.4 Das Katalysatorpaar DABCO und BCF

Das FLP BCF/DABCO wurde im Rahmen dieser Dissertation verwendet, da dieses ein bereits literaturbekanntes FLP darstellt. Wie in Kapitel 2.3.1 angesprochen, wurde es beispielsweise in der ALCARAZO-Gruppe erfolgreich als Katalysatorsystem verwendet.^[96,106] Sie stellen dieses System als FLP System dar, das in der Lage ist, H₂ zu aktivieren und die Hydrierung unterschiedlicher elektronenarmer Allene und Alkene wie Diethylbenzylidenmalonat zu ermöglichen (Schema 3-4).



Schema 3-4. Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit Hilfe des FLPs DABCO/BCF.^[96,106]

In anderen Publikationen wird jedoch bemerkt, dass bei dem Zusammenbringen von DABCO und BCF in Lösung ein Addukt entsteht.^[107,127] So wird von EISENBERGER et al. angesprochen, dass das Mischen von äquimolaren Mengen von DABCO und BCF zu der Bildung eines unlöslichen Lewis-Säure–Base-Addukts führt. Wird dieses wiederum mit HBPIn zusammengeführt, wird das Boreniumion in großer Ausbeute erhalten. Dies zeigt, dass das DABCO/BCF System trotz seiner Adduktbildung in der Lage ist, unpolare Bindungen wie die H–B Bindung in HBPIn unter Bildung eines Boreniumions zu spalten (Schema 3-5).^[127]



Schema 3-5. Adduktbildung aus DABCO und BCF und Spaltung der unpolaren H–B Bindung des HBPIn unter Bildung des Boreniumions und $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.^[127]

Weiterhin wird die Adduktbildung zwischen DABCO und BCF in C_6D_6 von LU et al. beschrieben.^[107] Von der ALCARAZO-Gruppe wird die Adduktbildung lediglich für weniger stark abgeschirmte Boranspezies, nämlich mit mono-*ortho*-substituierten Phenylringen, berichtet, die aus diesem Grund nicht in der Lage waren die Hydrierung zu katalysieren.^[106] Aufgrund dieser widersprüchlichen Aussagen in der Literatur wurde das DABCO/BCF System nicht ausschließlich als Referenz für das semi-immobilisierte FLP in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat verwendet. Vielmehr wurde DABCO/BCF weiterhin im Hinblick auf sein Addukt- bzw. FLP-Verhalten hin untersucht. Hierfür wurden sowohl die ATR-IR Spektroskopie als auch die Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektroskopie und schließlich DFT Berechnungen zu Rate gezogen. Das Verhalten des DABCO/BCF-Systems wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3.2.4.1 DABCO/BCF: FLP oder klassisches Lewis-Säure-Base-Paar?

Um Informationen über das Verhalten des DABCO/BCF Systems zu erhalten, wurden zunächst Messungen mittels ATR-IR Spektroskopie herangezogen. Hierfür wurden sowohl die IR-Spektren der Reinsubstanzen als Feststoffe als auch die Lösungen der Reinsubstanzen in Toluol gemessen. Weiterhin wurden IR-Spektren der Lösungen des DABCO in Toluol und des BCF in Toluol gemischt aufgenommen. Die Vorbereitung der Proben sowie die Messungen wurden in einer Glovebox unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Das Lösen der Reinsubstanzen in Toluol führt jeweils zu klaren, farblosen Lösungen. Wird jedoch die Lösung von DABCO mit der Lösung von BCF zusammengebracht, fällt unverzüglich ein weißer Niederschlag aus der Lösung aus. Dies ist ein erster Hinweis, dass hierbei ein DABCO/BCF-Addukt entsteht, wie es bereits in den Publikationen von LU *et al.* und EISENBERGER *et al.* berichtet wurde.^[107,127] Im Fall einer FLP-Bildung wird eine klare Lösung erwartet, da in diesem Fall die Wechselwirkungen zwischen LS und LB so gering sind, dass kein Niederschlag gebildet wird. Auch die Untersuchungen mittels ATR-IR Spektroskopie weisen auf die Bildung eines Addukts hin.

In Abbildung 3-14 ist der Wellenzahlbereich zwischen 1600 und 700 cm^{-1} der ATR-IR-Spektren von DABCO, BCF und der DABCO/BCF Mischung in Toluol dargestellt. Die vollständigen Spektren sind im Anhang zu finden. Bei dem Vergleich der Spektren fällt auf, dass bei der DABCO/BCF Mischung eine neue Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1279 cm^{-1} im Spektrum detektiert wird. Diese Bande wird der B-N Wechselwirkung zugeordnet und deutet darauf hin, dass bei dem Zusammenführen der beiden Lösungen das Addukt von DABCO und BCF gebildet wird. In der Literatur wird die Lage von asymmetrischen B-N Streckschwingung im Bereich von $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ angegeben.^[128] Die hier zu beobachtende neue Absorptionsbande bei 1279 cm^{-1} liegt sehr nahe an diesem Wellenzahlbereich, ist jedoch zu leicht niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass es sich in dem vorliegenden Fall um eine schwächere B-N Bindung handelt, bei der eine leicht niedrigere Energie zur Schwingungsanregung benötigt wird. Eine weitere zusätzliche

Absorptionsbande bei 1394 cm^{-1} ist ebenfalls bei der Mischung von DABCO und BCF in Toluol zu beobachten, bei der es sich höchstwahrscheinlich ebenfalls um eine asymmetrische B–N Streckschwingung handelt.^[128,129] Auch die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 847 cm^{-1} könnte ein Hinweis auf eine kovalente B–N Wechselwirkung sein. Die B–N-Deformationsschwingung von *h*-BN wird in der Literatur bei 815 cm^{-1} angegeben.^[129] Diese Hypothese wird im Weiteren anhand von ^{11}B NMR-Spektroskopie sowie DFT-Berechnungen und den daraus resultierenden berechneten IR-Spektren analysiert.

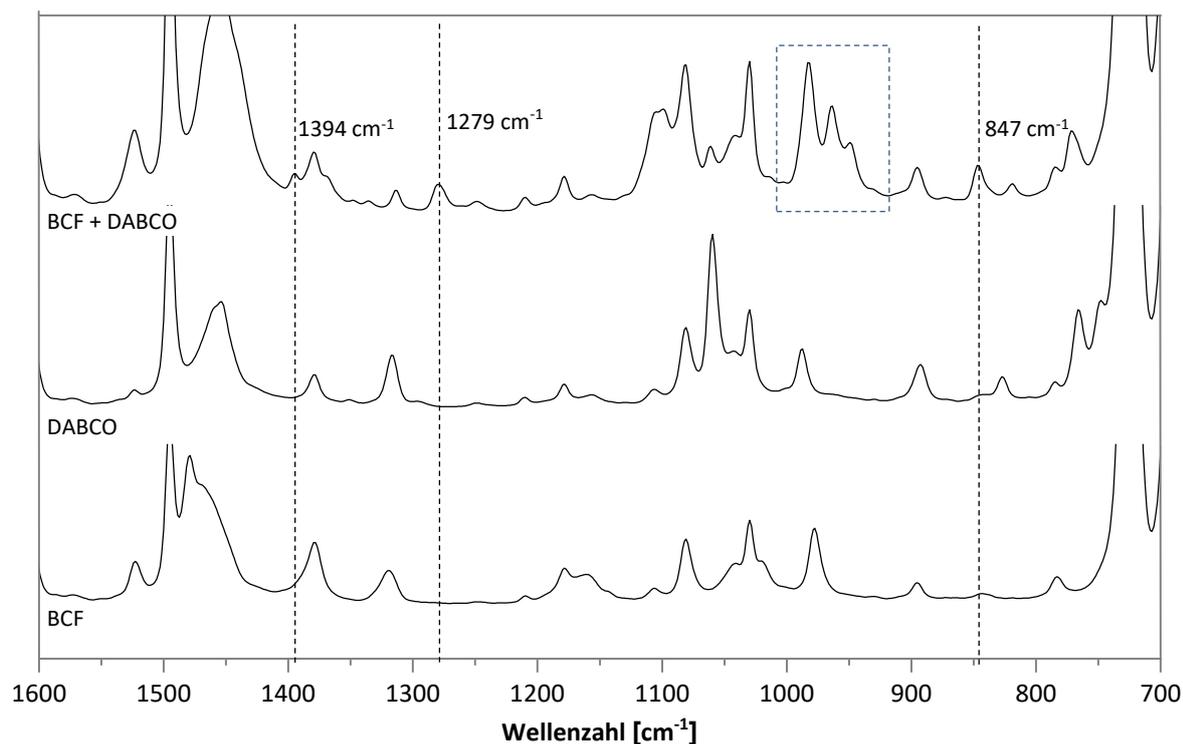


Abbildung 3-14: ATR-IR Absorptionsspektren von BCF in Toluol (unten), DABCO in Toluol (Mitte) und einem Gemisch aus BCF und DABCO in Toluol (oben) bei RT. Die gestrichelte Linie zeigt neue Absorptionsbanden bei 1279 sowie bei 1394 , 847 und $939\text{--}994\text{ cm}^{-1}$, die bei der Kombination von BCF und DABCO in Toluol zu beobachten sind.

Die Untersuchung des DABCO/BCF Systems mit Hilfe von Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektroskopie stellte zunächst eine Herausforderung dar, da die Messung des DABCO/BCF Systems mittels Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektroskopie in Toluol-*d*₈ nicht erfolgreich war. Wie bereits beschrieben, fällt augenblicklich nach dem Mischen der Lösungen der Reinsubstanzen ein weißer Niederschlag aus. Als Resultat liegt die Borspezies bereits direkt nach dem Mischen nicht in ausreichender Konzentration in der Lösung vor, um einwandfrei detektiert zu werden. Daher ist in dem resultierenden ^{11}B NMR-Spektrum keine Resonanz zu erkennen. Aus diesem Grund war das Ausweichen auf andere Lösungsmittel nötig. Dabei kamen zum einen DMSO-*d*₆ und zum anderen CDCl₃ zum Einsatz.

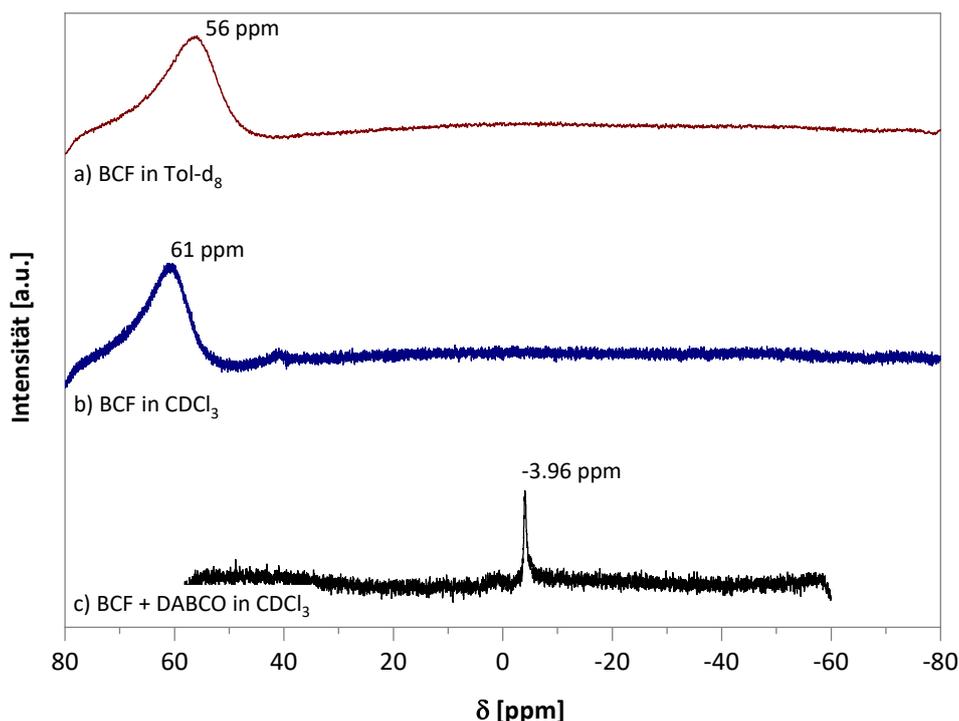


Abbildung 3-15: ^{11}B NMR-Spektren von a) BCF in Toluol- d_8 , b) BCF in CDCl_3 und c) BCF+DABCO in CDCl_3 bei RT. Bei den Lösungen von BCF in Toluol- d_8 und CDCl_3 wird jeweils ein breites Signal bei 56 ppm (Toluol- d_8) bzw. 61 ppm (CDCl_3) detektiert. Die Lösung des Gemischs von BCF und DABCO in CDCl_3 führt zu einem Signal bei -3 bis -4 ppm. Das Signal von reinem BCF in CDCl_3 ist in diesem ^{11}B NMR-Spektrum nicht detektiert.

In Abbildung 3-15 sind die ^{11}B NMR-Spektren des BCF in Toluol- d_8 (a) und in CDCl_3 (b) sowie des Gemischs von BCF und DABCO in CDCl_3 dargestellt. Das resultierende Signal des BCF wird jeweils bei 56 bzw. 61 ppm in CDCl_3 detektiert. Dies stimmt mit den literaturbekannten Werten überein. Das Signal von BCF wird in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels bei einer chemischen Verschiebung von 65–59 ppm detektiert.^[130–136]

Bei Verwendung von CDCl_3 anstatt Toluol- d_8 als Lösungsmittel wird nach der Mischung von DABCO und BCF ein Niederschlag beobachtet. Die ^{11}B NMR Messungen zeigen jedoch, dass die Borspezies in ausreichender Konzentration in der Lösung vorliegt, um detektiert zu werden. Es wird ein Signal bei -3 bis -4 ppm beobachtet (Abbildung 3-15 c). Diese deutliche Verschiebung des Signals im Vergleich zu dem Signal des reinen BCF in CDCl_3 deutet auf eine starke Veränderung der chemischen Umgebung hin. Derartige chemische Verschiebungen im ^{11}B NMR-Spektrum können entweder aus Signalen von Borkomplexen, trivalenten oder tetravalenten Borspezies sowie Systemen, in denen eine Bindung zwischen einem Bor und einem Stickstoffatom vorliegt, resultieren. Daher wird das erhaltene Signal bei -3 bis -4 ppm durch die Wechselwirkung des BCF mit DABCO hervorgerufen. Weiterhin befindet sich außer dem BCF und dem DABCO nur das Lösungsmittel CDCl_3 in dem Gemisch. Diese wechselwirkt jedoch nicht derartig mit dem BCF, da das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -3 bis -4 ppm

ausschließlich in Gegenwart von DABCO in dem Gemisch detektiert wird und nicht in dem ^{11}B NMR-Spektrum des reinen BCF in CDCl_3 . Vergleiche mit der Literatur zeigen ein ähnliches Verhalten, wenn eine B–N Bindung vorliegt. GEIER *et al.* berichteten dies für ein Lutidin/BCF System, bei dem sie im ^{11}B NMR-Spektrum eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -3.9 ppm detektierten, was sehr gut zu dem Bereich passt, in dem die Resonanz für das hier betrachtete DABCO/BCF System zu beobachten ist.^[137] Trotz der Adduktbildung zwischen Lutidin und BCF konnten GEIER *et al.* jedoch die H_2 -Aktivierung durch dieses System beweisen und schlossen daraus, dass das Addukt und das FLP im Gleichgewicht vorliegen und es sich somit um einen FLP–Addukt-Grenzfall handelt.^[137] Das Gleiche wird für den vorliegenden Fall von DABCO/BCF angenommen. Würde es sich bei dem DABCO/BCF-System um ein reines FLP-System nach klassischem Verständnis handeln, wäre das Signal bei -3 bis -4 ppm nicht zu detektieren, da keine B–N Bindung gebildet würde.

Bei Verwendung von $\text{DMSO-}d_6$ als Lösungsmittel ist im Fall des DABCO/BCF-Gemischs ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1 ppm sowie ein scharfes Signal bei -4.3 ppm zu beobachten. Wird jedoch BCF allein in $\text{DMSO-}d_6$ gelöst, wird bereits das breite Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1 ppm detektiert. Da DMSO eine Lewis-Base ist, kommt es hier zu einer Adduktbildung zwischen BCF und DMSO. Das zusätzliche Signal bei -4.3 ppm ist ein Hinweis darauf, dass BCF in diesem Fall sowohl mit DABCO als auch mit DMSO Lewis-Säure–Base-Addukte bildet. Die zugehörigen ^{11}B NMR-Spektren sind in Abbildung B-30 im Anhang zu finden. Dieses Reaktionsgemisch wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Aufgrund dieser Resultate wurde im Weiteren die H_2 -Aktivierung untersucht. Außerdem wurden DFT Berechnungen durchgeführt, um einen besseren Eindruck der Wechselwirkungen zu erlangen.

3.2.4.2 H_2 -Aktivierung durch DABCO/BCF

Auf Grundlage der bisher diskutierten Ergebnisse der Untersuchung des DABCO/BCF-Systems wird davon ausgegangen, dass es sich bei diesem nicht um ein FLP nach allgemeinem Verständnis handelt. Sowohl im ATR-IR-Spektrum als auch im Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektrum ist eine B–N Bindung nachzuweisen, was die Bildung eines Lewis-Säure–Base-Addukts mit einer stärkeren B–N Bindung, als es für ein FLP der Fall wäre, impliziert (Kapitel 3.2.4.1). Wie bereits in Kapitel 3.2.4.1 beschrieben und zusätzlich nochmal in Abbildung 3-16b zu sehen, ist im Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektrum des DABCO/BCF-Gemischs ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -3 bis -4 ppm in CDCl_3 zu beobachten, wobei das Signal von reinem BCF in $\text{Toluol-}d_8$ bei einer chemischen Verschiebung von ca. 60 ppm (Abbildung 3-16a) liegt. Um die H_2 -Aktivierung durch DABCO/BCF zu untersuchen, wurden unterschiedliche Versuche durchgeführt. Hierzu wurde ähnlich wie in den Katalysen verfahren, da unter diesen Bedingungen eine Hydrierung durch DABCO/BCF möglich war. Ein Autoklav wurde auf 120 °C erhitzt und für mindestens 2 h am HV evakuiert. Anschließend wurde er in die Glovebox

eingeschleust, um Luft- und Sauerstoffausschluss beim Beschicken des Autoklavs zu gewährleisten. BCF und DABCO wurden jeweils in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in einen für den Autoklaven passenden Glaseinsatz eingewogen und eine geeignete Menge Toluol- d_8 hinzugegeben. Anschließend wurde der Autoklav mit 60 bar Wasserstoff beschickt und mit 500 rpm für 24 h bei 80 °C gerührt. Der Autoklav wurde innerhalb der Glovebox entspannt, um auch nach der Reaktion den Einfluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu minimieren. Die erhaltene Reaktionslösung wurde daraufhin zügig mit Hilfe von Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektroskopie analysiert. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 3-16 c) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Resonanz des BCF bei einer chemischen Verschiebung von 60 ppm als auch das Signal bei -3 bis -4 ppm, das dem DABCO/BCF-Addukt zugeordnet wurde, nicht mehr zu beobachten sind. Vielmehr ist nun ein Dublett bei -24.3 ppm sichtbar. Ein Dublett bei dieser chemischen Verschiebung ist typisch für die B-H-Bindung des BCF-Hydrids. Damit resultiert das Dublett bei -24.3 ppm aus der Bildung des BCF-Hydrids $[\text{H}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]^-$ während der Reaktion, was mit der aus der Literatur bekannten chemischen Verschiebung des BCF-Hydrids übereinstimmt.^[105,138,139] Die Bildung des BCF-Hydrids ist nur unter heterolytischer Spaltung eines Wasserstoffmoleküls möglich, wobei das Proton eine Bindung an eines der Stickstoffatome des DABCO ausbildet und das Hydrid-Ion an das Boratom des BCF bindet. Damit ist bewiesen, dass die H_2 -Aktivierung mit Hilfe von DABCO/BCF in Toluol unter den katalytischen Bedingungen stattfindet und sich das DABCO/BCF-System somit als Katalysator für Hydrierungsreaktionen eignet. Wird die Reaktionslösung nach Entspannen des Autoklavs auf Atmosphärendruck einige Zeit stehen gelassen, lässt sich die Bildung eines Niederschlags beobachten. Dies deutet darauf hin, dass sich wieder das DABCO/BCF-Addukt bildet. Hierfür wäre ein Versuch interessant, der die Reversibilität der Reaktion deutlicher zeigt. Denkbar wäre ein ähnliches Vorgehen wie beispielsweise WELCH *et al.* bereits 2006 anwendeten.^[11] Sie zeigten die Reversibilität der H_2 -Aktivierung durch ein intramolekulares FLP. Sie synthetisierten ein zwitterionisches Phosphoniumborat, das in Lösung unter Temperatureinwirkung H_2 unter Bildung des korrespondierenden intramolekularen FLP freisetzt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von farblos zu rot-orange. Wird die Lösung des FLP mit H_2 versetzt, wird die Lösung wieder farblos.^[11] Ein solches Vorgehen wäre auch in diesem Fall möglich, um eine Reversibilität der H_2 -Aktivierung zu untersuchen. Hierbei wäre jedoch kein Farbumschlag, sondern vielmehr die Bildung des Niederschlags bzw. das Verschwinden des Niederschlags des DABCO/BCF-Addukts zu beobachten. Dabei könnte das Reaktionsgemisch unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Argon in einem Schlenkkolben gerührt und der Wasserstoff mit Hilfe einer Kanüle in das Reaktionsgemisch geleitet werden.

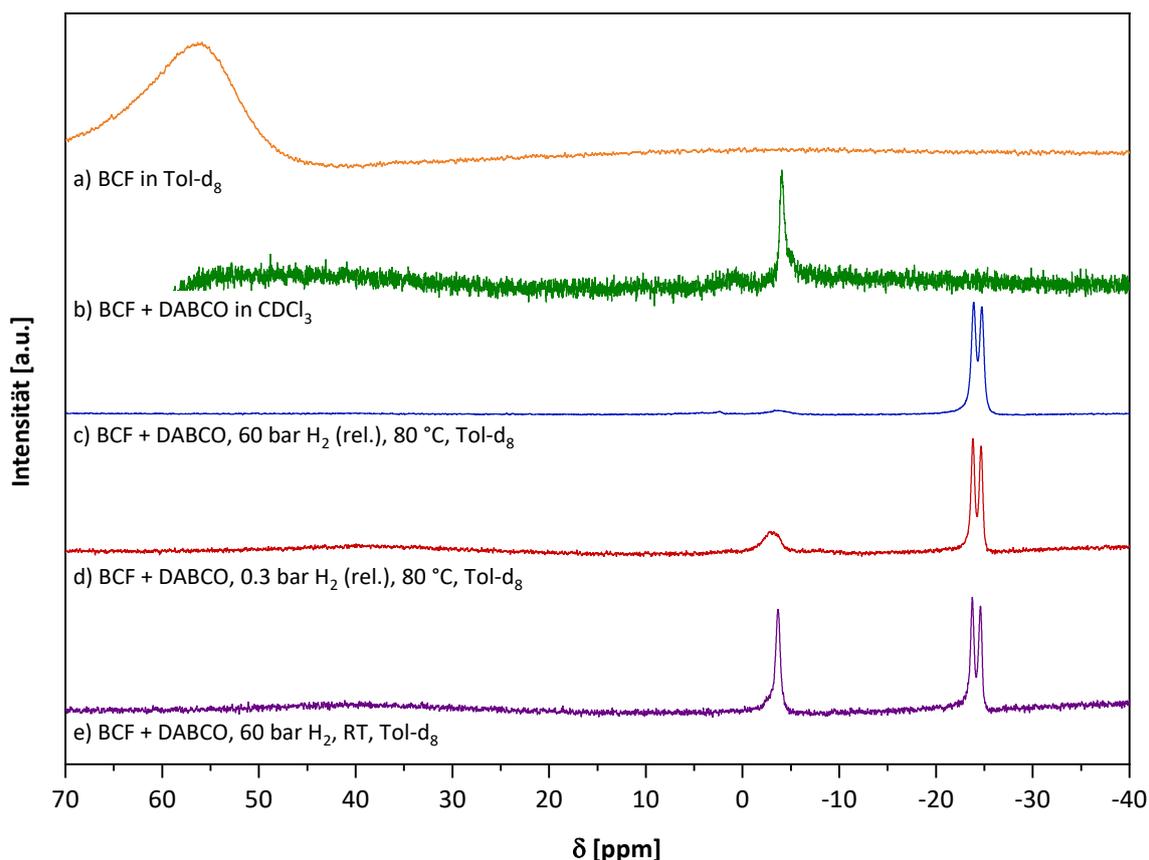


Abbildung 3-16: Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektrum in Toluol- d_8 . Die Intensität des jeweils höchsten Signals der Messungen wurde auf den Wert 1 normiert und eine Basislinienkorrektur und eine Signalglättung nach Savitzky–Golay durchgeführt. Ein Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetrührer wurde mit BCF, DABCO und Tol- d_8 beschickt, mit H_2 beaufschlagt und für 24 h bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Dabei wurden folgende Reaktionslösungen analysiert: a) BCF in Tol- d_8 , b) eine Mischung von BCF und DABCO in CDCl_3 bei RT, c) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H_2 (60 bar, rel.) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von 24 h, d) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H_2 (0.3 bar, rel.) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von 24 h und e) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H_2 (60 bar, rel.) bei RT und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Mischung von BCF und DABCO wurde in CDCl_3 gelöst, da der Niederschlag in CDCl_3 besser löslich ist. Dieses sowie das reine BCF in Tol- d_8 wurden direkt nach dem Mischen ohne die Durchführung im Autoklaven durchgeführt.

Um die H_2 -Aktivierung durch das DABCO/BCF-Gemisch weiter zu untersuchen, wurden weitere Versuche unter anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die eingesetzten Mengen an DABCO, BCF und Toluol- d_8 wurden beibehalten. Jedoch wurde in einem Versuch der H_2 Druck, mit dem der Autoklave beschickt wurde, auf 0.3 bar (relativ) und damit beinahe Atmosphärendruck eingestellt, nachdem die Ar-Atmosphäre innerhalb des Autoklavs gegen eine H_2 -Atmosphäre ausgetauscht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Weiterhin wurde der Versuch bei einer Reaktionstemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 60 bar H_2 durchgeführt. Für den weiteren Versuchsverlauf wurde wie für den ersten Ansatz verfahren. Die resultierenden Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektren sind ebenfalls in Abbildung 3-16 dargestellt. Für den Fall mit nahezu Atmosphärendruck H_2 ist wieder das Dublett bei -24 ppm sichtbar, was die Anwesenheit des BCF-Hydrids aufzeigt. Die H_2 -

Aktivierung ist also auch bei einem sehr geringen H₂-Druck möglich. Die heterolytische Spaltung des H₂ ist unter diesen Reaktionsbedingungen allerdings nicht so effizient wie bei 60 bar H₂ und 80 °C. Zum einen ist in dem Reaktionsgemisch nach der Reaktion noch Feststoff vorhanden, während nach der Reaktion mit 60 bar H₂ und 80 °C eine klare und farblose Lösung vorliegt. Zum anderen ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung zwischen -3 und -4 ppm sichtbar, das wiederum auf die Anwesenheit des DABCO/BCF-Addukts hindeutet. Das bedeutet, dass DABCO/BCF-Addukt sowohl als Feststoff als auch in Lösung neben dem BCF-Hydrid vorliegt. Für die H₂-Aktivierung bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C und einem Druck von 60 bar H₂ lässt sich ein ähnliches Verhalten beobachten. Auch hier ist eindeutig das Dublett bei -24 ppm zu sehen, das die Anwesenheit des BCF-Hydrids zeigt. Jedoch ist auch für diese Reaktionsbedingungen ein deutliches Signal bei -3 bis -4 ppm zu beobachten, sowie eine geringe Menge an Feststoff. Für diese Reaktionsbedingungen liegt also ebenfalls das DABCO/BCF-Addukt neben dem BCF-Hydrid vor. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl bei niedrigen Drücken und 80 °C Reaktionstemperatur als auch bei 60 bar H₂ und 25 °C Reaktionstemperatur und unter den in der Katalyse angewendeten Reaktionsbedingungen eine H₂-Aktivierung stattfindet. Unter den Katalysebedingungen (80 °C, 60 bar H₂, 500 rpm, 24 h) geschieht dies jedoch deutlich effizienter, da in diesem Fall ausschließlich das BCF-Hydrid detektiert wird. In den anderen Fällen sind zusätzlich deutliche Signale, die dem DABCO/BCF-Addukt zugeordnet werden, zu beobachten. Eine längere Reaktionszeit könnte dafür sorgen, dass das DABCO/BCF-Gemisch vollständig mit H₂ reagiert und anschließend kein Addukt mehr in dem Reaktionsgemisch vorliegt. Freies BCF liegt in der Lösung nicht vor, da eine Resonanz bei ca. 60 ppm in keinem der NMR-Spektren detektiert wird.

3.2.4.3 DFT Berechnungen zu DABCO/BCF

Weiterhin wurden computerchemische Berechnungen für das BCF/DABCO-System zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen DABCO und BCF und der H₂-Aktivierung realisiert. Die DFT-Berechnungen wurden freundlicherweise von Jens Kothe am Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrolchemie des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen durchgeführt. Für die Berechnungen wurde die Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP gewählt.^[140–143] SMD (*solvation model dispersion*) ist das Lösungsmittelmodell, wobei hier Toluol als Lösungsmittel gewählt wurde, da dieses auch in den Experimenten eingesetzt wurde.^[140] Das Funktional B97-D3BJ berücksichtigt Dispersionswechselwirkungen (D3) und enthält eine Verfeinerung (BJ)^[140–143]. Bei def2-TZVP handelt es sich um einen sehr großen Basissatz mit einer hohen Genauigkeit, der zu den Karlsruhe Basissätzen gehört.^[140] Dabei steht TZVP für *valence triple-zeta polarization*. Die Berechnungen wurden für eine Temperatur von 80 °C durchgeführt, um ähnliche Bedingungen wie in der experimentellen Durchführung der Katalysen zu verwenden. Außerdem wurden zusätzlich einige Berechnungen mit Raumtemperatur als Randbedingung verwirklicht.

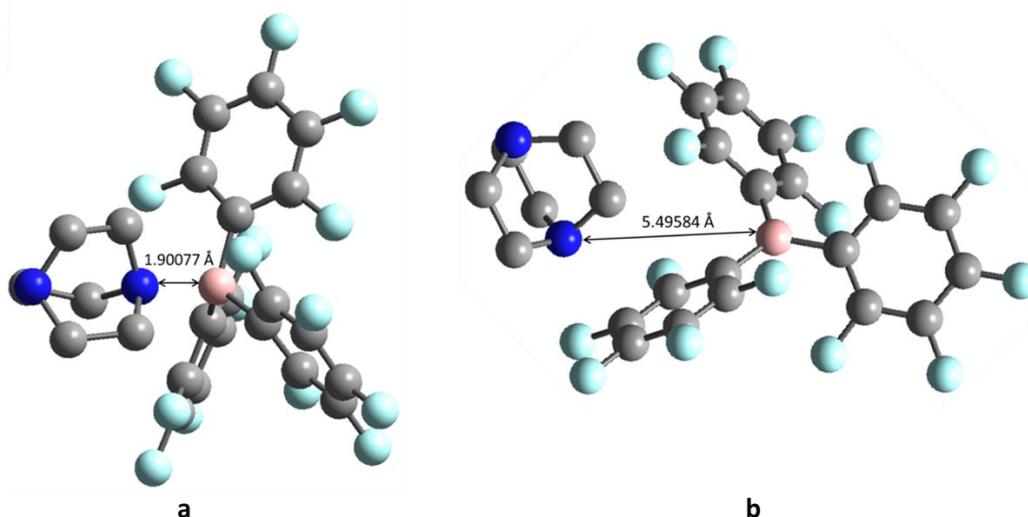


Abbildung 3-17: DABCO und BCF nach computerchemischen Berechnungen a) mit B–N-Wechselwirkung ($d_{\text{BN}}=1.90077 \text{ \AA}$) und b) ohne B–N-Wechselwirkung ($d_{\text{BN}}=5.49584 \text{ \AA}$). Als Methode für die Berechnung wurde SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP mit Toluol als Lösungsmittel bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die Wasserstoffatome wurden zum Zweck der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Atomradien wurden auf 75% skaliert; rosa: B; grau: C; dunkelblau: N; hellblau: F.

Die Ergebnisse der computerchemischen Berechnung bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Tabelle 3-12 zusammengefasst. Sie zeigen deutlich den Unterschied zwischen der Geometrieoptimierung mit einer starken B–N-Wechselwirkung (Abbildung 3-17 a), die zu einem Addukt führt, und einer schwachen B–N-Wechselwirkung (Abbildung 3-17 b), die zu einem FLP führt. Die Geometrieoptimierung der Adduktbildung resultiert in einer B–N Bindungslänge von $d_{\text{BN,Addukt},80}=1.90077 \text{ \AA}$. Da die Gibbs-Energie für diesen Fall im Vergleich zu den isolierten Molekülen in Toluol $\Delta G_{\text{Addukt},80}=7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt, ist zu erkennen, dass die Adduktbildung von BCF und DABCO endergon und damit energetisch ungünstig ist. Die Geometrieoptimierung, der die FLP-Bildung zugrunde liegt, resultiert in einer B–N Bindungslänge von $d_{\text{BN,FLP},80}=5.49584 \text{ \AA}$. Hier liegen also nur schwache Wechselwirkungen zwischen B und N vor. Die Gibbs-Energie für die Bildung eines FLP liegt bei $\Delta G_{\text{FLP},80}=1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 3-12).

Die Reaktion von BCF und DABCO zu einem FLP ist im Vergleich zu den isolierten Molekülen in Toluol somit ebenfalls leicht endergon. Laut den vorliegenden Berechnungen sind bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol damit die isolierten Moleküle bevorzugt. Die Energiebarriere für die FLP-Bildung ist mit $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ allerdings sehr gering, weshalb eine FLP-Bildung stattfinden kann. Im Fall einer negativen Gibbs-Energie bei der FLP- bzw. Adduktbildung, wäre eine H_2 -Aktivierung nicht möglich. Werden die Werte der Gibbs-Energie der Addukt- und der FLP-Bildung miteinander verglichen, sind beide Reaktionen nur schwach endergon. Die Energiebarriere im Fall der Adduktbildung bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol ist jedoch höher als für die FLP-Bildung. Aus diesem Grund ist die FLP-Bildung thermodynamisch bevorzugt. Da es aber durch Molekülbewegungen zu Stößen zwischen den Molekülen kommt, ist eine Adduktbildung nach

den computerchemischen Berechnungen aufgrund der immer noch geringen exergonen Eigenschaft der Reaktion trotzdem nicht auszuschließen. Im Experiment ist zu beobachten, dass ein weißer Niederschlag ausfällt, sobald bei Raumtemperatur eine Lösung von DABCO in Toluol zu einer Lösung von BCF in Toluol hinzugefügt wird. Sowohl im Fall von freiem (isoliertem) DABCO und BCF als auch bei einer FLP-Bildung würde die Lösung klar bleiben, da in beiden Fällen die Wechselwirkungen zwischen beiden so wären, dass kein Feststoff ausfällt. Diese Beobachtung im Experiment sowie die vorherigen Untersuchungen mittels ATR-IR Spektroskopie und ^{11}B NMR-Spektroskopie legen daher eine Adduktbildung zwischen DABCO und BCF bei Raumtemperatur nahe (Kapitel 3.2.4.1).

Tabelle 3-12: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen für das DABCO/BCF System bei 80 °C und 25 °C (RT) in Toluol.^[a]

	ΔG_{80} [kcal mol ⁻¹]	$d_{\text{BN},80}$ [Å]	ΔG_{RT} [kcal mol ⁻¹]	$d_{\text{BN},\text{RT}}$ [Å]
BCF/DABCO schwache WW (FLP)	1.7	5.49584	0.7	5.49576
BCF/DABCO starke WW (Addukt)	7.0	1.90077	4.5	1.90299
H ₂ -Aktivierung durch FLP	-6.3	-	-	-
H ₂ -Aktivierung durch isoliertes DABCO und isoliertes BCF	18.6	-	-	-

[a] G: Gibbs-Energie in kcal mol⁻¹; d_{BN} : B–N-Bindungslänge.

Neben den Berechnungen für die Wechselwirkungen zwischen BCF und DABCO wurden auch Berechnungen zur H₂-Aktivierung durch dieses System durchgeführt. Wie erwartet ist die freie Reaktionsenthalpie durch das isolierte System mit $\Delta G_{\text{H}_2,\text{iso},80}=18.6$ kcal mol⁻¹ nicht möglich. Wird für die Berechnungen allerdings von dem FLP als Startmolekül ausgegangen, wird eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G_{\text{H}_2,\text{FLP},80}=-6.3$ kcal mol⁻¹ erhalten. Das zeigt, dass die H₂-Aktivierung durch das FLP energetisch bevorzugt stattfindet. Die Berechnungen unterstreichen somit die experimentellen Ergebnisse der H₂-Aktivierung durch das BCF/DABCO System, bei denen durch Untersuchungen mittels Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektroskopie die H₂-Aktivierung durch Nachweis der $[\text{H}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]^-$ Spezies (Dublett bei ca. -25 ppm) bewiesen werden konnte.

Die bisher betrachteten Berechnungen beziehen sich auf eine Temperatur von 80 °C, bei der die Bindung zwischen B und N aufgrund stärkerer Schwingungen im Vergleich zur Raumtemperatur energetisch ungünstiger wird und somit ein FLP vorliegt, das in der Lage ist Wasserstoff zu aktivieren. Werden die Berechnungen bei 25 °C (Raumtemperatur) durchgeführt, ist die Gibbs-Energie sowohl für die Addukt- als auch für die FLP-Bildung geringer als bei 80 °C. Für die Adduktbildung beträgt sie $\Delta G_{\text{Addukt},\text{RT}}=4.5$ kcal mol⁻¹, wobei eine B–N Bindungslänge von $d_{\text{BN},\text{Addukt},\text{RT}}=1.90299$ Å resultiert, und für die FLP-Bildung $\Delta G_{\text{FLP},\text{RT}}=0.7$ kcal mol⁻¹ mit einer B–N Bindungslänge von $d_{\text{BN},\text{FLP},\text{RT}}=5.49576$ Å. Die

geringeren Gibbs-Energien sowie die geringeren Bindungslängen sind zu erwarten, da bei niedrigeren Temperaturen auch die Molekülbewegungen geringer sind. Aus diesem Grund ist die Energiebarriere sowohl für die FLP-Bildung als auch für die Adduktbildung bei Raumtemperatur geringer als bei 80 °C.

Im Rahmen der computerchemischen Berechnungen werden zusätzlich zu den energetischen Daten die Schwingungen der Moleküle bei unterschiedlichen Anregungsenergien berechnet. Daraus werden sowohl simulierte Raman- als auch IR-Spektren erhalten, die mit experimentellen Spektren verglichen werden können. Auf die berechneten Raman-Spektren wird nicht eingegangen, da im Rahmen dieser Arbeit keine Raman-Spektroskopie durchgeführt wurde. Die kalkulierten theoretischen IR-Spektren ermöglichen jedoch den Vergleich mit dem experimentellen ATR-IR-Spektrum des weißen Niederschlags in Toluol. Der Unterschied zwischen den berechneten IR-Spektren bei 25 und 80 °C ist marginal, sodass an dieser Stelle nur das berechnete Spektrum bei 25 °C dargestellt wird, da auch das experimentelle ATR-IR-Spektrum bei einer Temperatur von ca. 25 °C aufgenommen wurde. Das berechnete IR-Spektrum des DABCO/BCF-Addukts bei 80 °C ist im Anhang zu finden (Anhang, Abbildung B-32). Bei der experimentellen Untersuchung der DABCO/BCF-Mischung in Toluol mittels ATR-IR Spektroskopie tritt eine neue Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1279 cm^{-1} im resultierenden experimentellen IR-Spektrum im Vergleich zu den Lösungen der Reinsubstanzen in Toluol auf (Abbildung 3-14). In dem berechneten IR-Spektrum des BCF/DABCO-Addukts ist eine zusätzliche Bande bei 1246 cm^{-1} sichtbar, die sowohl in den berechneten Spektren der isolierten Moleküle als auch in dem berechneten IR-Spektrum des BCF/DABCO-Systems ohne Wechselwirkung (FLP) nicht vorhanden ist. Diese neue Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1246 cm^{-1} befindet sich damit in dem Bereich der experimentell gemessenen Bande des IR-Spektrums des weißen Niederschlags nach Zusammenbringen der BCF- und der DABCO-Lösung bei 1279 cm^{-1} . Auch die drei sich überlappenden Absorptionsbanden zwischen 924 und 980 cm^{-1} im berechneten IR-Spektrum des DABCO/BCF-Addukts stimmen sehr gut mit den drei Absorptionsbanden im experimentellen IR-Spektrum zwischen 939 und 994 cm^{-1} überein. Dies unterstreicht, dass es sich bei dem weißen Niederschlag, der bei dem Zusammenführen der beiden Lösungen von DABCO und BCF in Toluol bei Raumtemperatur ausfällt, um das Addukt der beiden handelt.

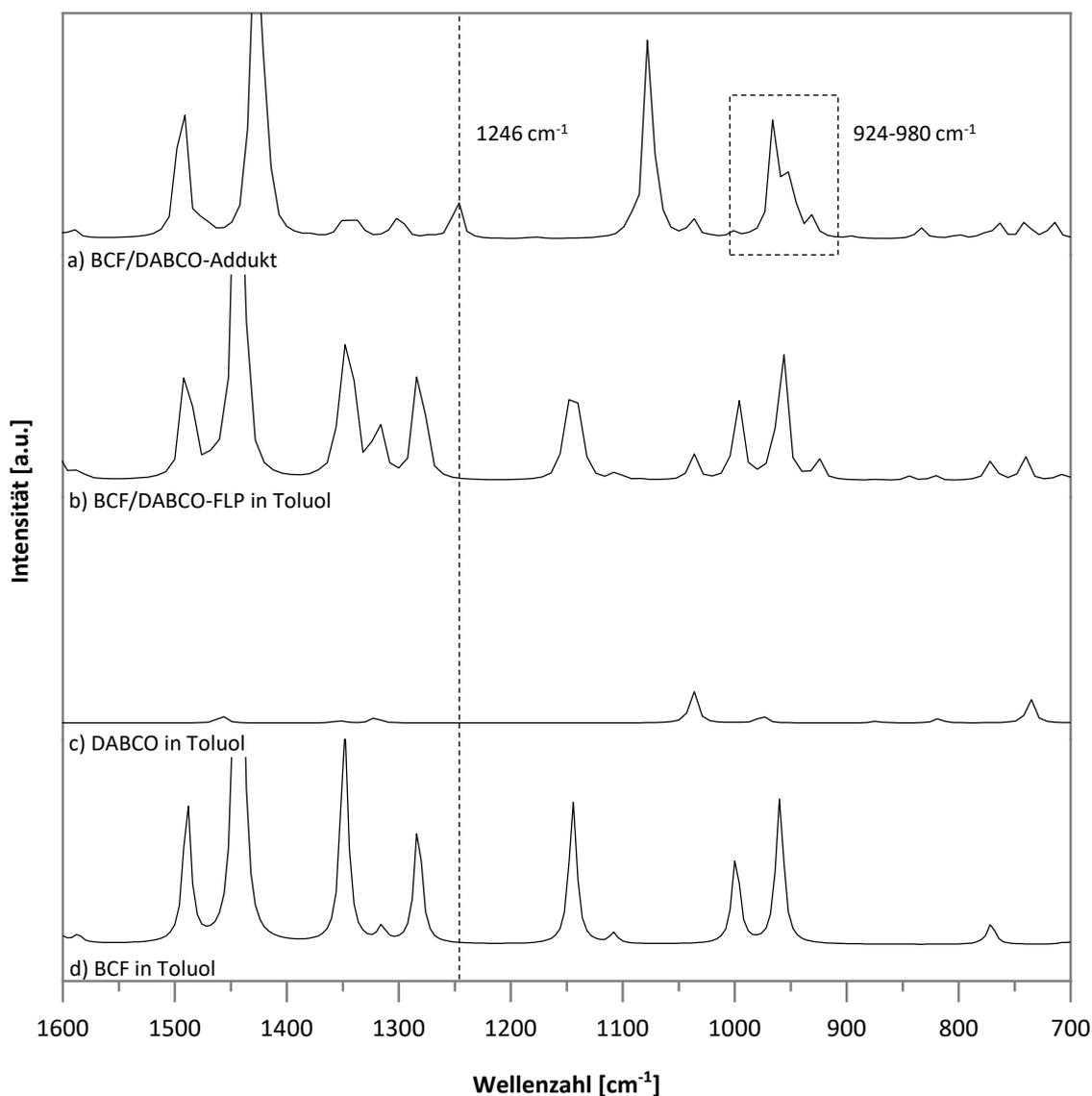


Abbildung 3-18: Berechnete IR-Spektren aus den DFT-Berechnungen bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP) des a) BCF/DABCO-Addukts (mit stärkerer B–N-Wechselwirkung), b) BCF/DABCO-FLP, c) DABCO und d) BCF.

Weiterhin wird im Flüssigphasen ¹¹B NMR-Spektrum, wie bereits beschrieben, eine andere chemische Verschiebung als bei isoliertem BCF festgestellt, die tetravalenten Borspezies zugeordnet werden kann und auf eine Adduktbildung hindeutet. Da sich bei Zusammengeben der beiden Lösungen ein Niederschlag bildet, ist davon auszugehen, dass trotz der höheren Energiebarriere der Adduktbildung durch die Molekülbewegungen und die Stöße zwischen den Molekülen ein Addukt gebildet wird, das aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Toluol sofort ausfällt. Diese Niederschlagsbildung folgt nunmehr dem Prinzip von Le Chatelier, weshalb das Addukt sowohl in ATR-IR-Spektren als auch in Flüssigphasen ¹¹B NMR-Spektren nachgewiesen werden kann, obwohl seine Bildung thermodynamisch ungünstiger ist als die FLP-Bildung. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass im Fall des

BCF/DABCO System ein Gleichgewicht zwischen dem Addukt und dem FLP ausgebildet wird, obwohl das FLP gegenüber dem Addukt energetisch bevorzugt ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das FLP sowohl bei 80 °C als auch bei Raumtemperatur gegenüber dem Addukt deutlich energetisch bevorzugt ist. Durch Niederschlagsbildung fällt jedoch auch das Addukt nach dem Prinzip von Le Chatelier aus, was mit Hilfe von IR und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Somit besteht ein Gleichgewicht zwischen dem FLP und dem Addukt. Die Wasserstoffaktivierung durch das FLP ist laut den computerchemischen Berechnungen energetisch günstig.

3.3 Geträgerte FLP

Das Ziel dieses Projekts war es, analog zu den homogenen FLP semi-heterogene FLP zu erhalten. Hierfür sollte wie bereits beschrieben ein Teil des FLP, das heißt die LS oder die LB, gegen einen geeigneten Feststoff ersetzt und das Gegenstück hinzugegeben werden. Das molekulare Gegenstück sollte im besten Fall nach der katalytischen Reaktion im Porensystem des Feststoffs verbleiben, um eine gute Rezyklierbarkeit des Katalysators zu gewährleisten. Im ersten Schritt geht es jedoch um einen konzeptionellen Beweis, um zu zeigen, dass eine katalytische Aktivität mit einem während dieser Arbeit entwickelten Polymer mit dem passenden molekularen Gegenstück erhalten werden kann. Das Katalysatorsystem soll in der Lage sein, H_2 heterolytisch zu spalten und eine Hydrierungsreaktion zu katalysieren. Hierfür gibt es unterschiedliche denkbare Ansätze. Zum einen ist es möglich, auf anorganische Feststoffe zurückzugreifen, die Lewis-basische bzw. Lewis-saure Zentren aufweisen. Zum anderen können Polymere synthetisiert werden, die Lewis-saure bzw. -basische Zentren innehaben. Ein weiterer möglicher Ansatz wären Polymere, die sowohl Lewis-saure als auch -basische Zentren besitzen, um ein festes intramolekulares FLP darzustellen. Für diese Arbeit wurde der zweite Ansatz gewählt. Hierfür wurden hauptsächlich die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Polyamine und Polyphosphane in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat getestet. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Kapitel 3.2.2 diskutiert. Dabei stellte sich ein Polyamin (PA) als am geeignetsten für die katalytische Hydrierung heraus, da mit Hilfe des PA gute bis sehr gute Umsätze erzielt werden konnten. Aus diesem Grund wurde das Polyamin eingehender untersucht. Dafür wurde ein Teil des in das Katalyse aktiven Polyamins mit BCF imprägniert. Hierfür wurden das Polyamin und eine geeignete Menge des BCFs innerhalb einer Glovebox in einen ausgeheizten Schlenk-Kolben überführt und Toluol hinzugegeben. Die Dispersion wurde über Nacht gerührt und das Toluol anschließend evaporiert. Der resultierende Feststoff wurde unter Schutzgas gelagert und mittels unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden analysiert. Hierfür wurden hauptsächlich Festkörper MAS NMR-Spektroskopie sowie IR Spektroskopie eingesetzt. Die H_2 -Aktivierung wurde analog zu dem DABCO/BCF-Ansatz untersucht. Außerdem wurden computerchemische Berechnungen zu dem System durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3.3.1 IR Spektroskopie

Das mit BCF imprägnierte PA wurde wie das DABCO/BCF mittels ATR-IR Spektroskopie untersucht und mit den IR-Spektren des PAs ohne BCF sowie dem des BCF verglichen. Anders als bei DABCO/BCF wurden diese Messungen an den Feststoffen und nicht in Toluol durchgeführt. Im Vergleich zu den IR-Spektren des reinen BCFs sowie des reinen PAs werden im IR-Spektrum des BCF-imprägnierten PA

(PA/BCF) im Wellenzahlbereich von $1600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ drei neue Absorptionsbanden detektiert (Abbildung 3-19).

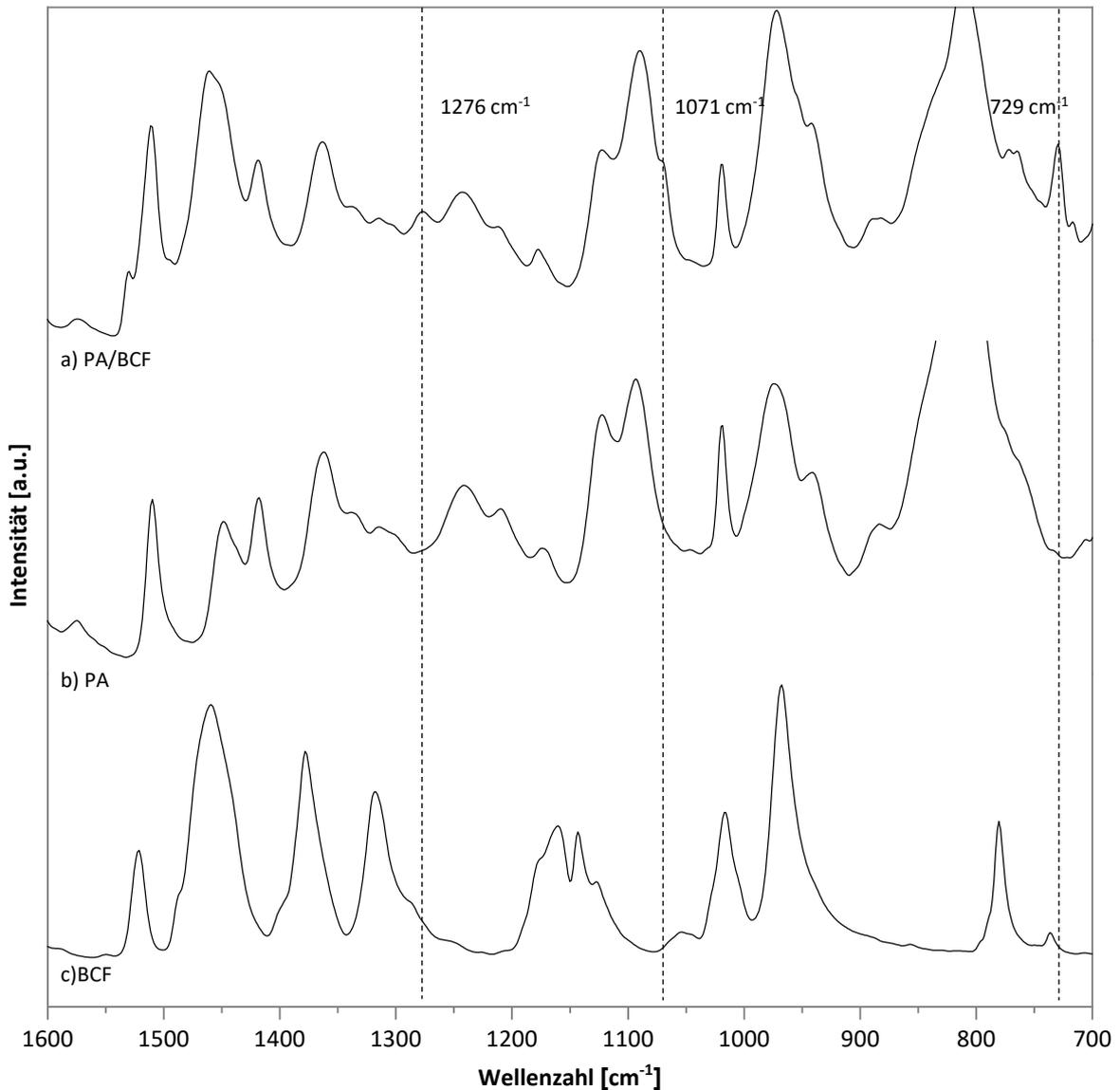


Abbildung 3-19: ATR-IR-Spektren des a) BCF-imprägnierten PA (PA/BCF), b) PA und c) BCF. Die Messungen wurden an den jeweiligen Feststoffen durchgeführt. Ausschnitt des Wellenzahlbereichs: $700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$.

Die neue Absorptionsbande bei 1276 cm^{-1} liegt im gleichen Bereich wie die neue Absorptionsbande bei DABCO/BCF, die bei 1279 cm^{-1} zu finden ist. Diese stellt die asymmetrische B–N Streckschwingung dar, die im Bereich von $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ detektierbar ist.^[128] Zumindest teilweise koordinieren die Stickstoffzentren also an das BCF, sodass direkte B–N-Wechselwirkungen, die sich ähnlich zu den B–N-Wechselwirkungen bei DABCO/BCF verhalten, zu beobachten sind. Außerdem sind neue Absorptionsbanden bei 1071 sowie 729 cm^{-1} zu erkennen, die im DABCO/BCF IR-Spektrum nicht beobachtbar sind. Wird das PA/BCF Spektrum jedoch mit dem berechneten IR-Spektrum des

DABCO/BCF-Addukts verglichen, wird deutlich, dass auch in dem berechneten IR-Spektrum sowohl bei 714 als auch bei 1078 cm^{-1} neue Absorptionsbanden auftauchen, die im Spektrum des berechneten DABCO/BCF-FLP nicht vorhanden sind; daher werden auch diese neuen Absorptionsbanden den B-N-Wechselwirkungen zugeordnet. Aufgrund der nachweisbaren B-N-Wechselwirkungen liegt zumindest teilweise ein Addukt zwischen BCF und den Stickstoffzentren des PAs vor. Dies wird ebenfalls durch die Ergebnisse der Festkörper ^{11}B NMR-Spektroskopie unterstrichen, die im folgenden Kapitel besprochen werden.

3.3.2 Festkörper NMR des Polyamins (PA) und des BCF-imprägnierten Polyamins (PAB)

Um mehr Informationen über die Wechselwirkungen zwischen dem Polyamin und BCF zu erhalten, wurden unterschiedliche Festkörper MAS NMR Messungen durch das Department of Chemistry and Biochemistry an der University of California, Santa Barbara, durchgeführt. Hierbei handelt es sich um Festkörper ^{14}N , ^{11}B und ^1H MAS NMR-Spektroskopie. Die Proben wurden sowohl in trockenem als auch in mit Toluol- d_8 befeuchteten Zustand vermessen. Für die Messungen im befeuchteten Zustand wurden die Proben mit trockenem und entgastem Toluol- d_8 benetzt, um eine Paste zu erhalten. Ziel der NMR Untersuchungen war, in den ^{14}N und ^{11}B MAS NMR-Spektren für das BCF-imprägnierte Polyamin (PAB) eine andere chemische Verschiebung zu beobachten als für das reine Polyamin (PA), um einen frustrierten Komplex zwischen dem BCF und dem Polyamin nachweisen zu können. Derartige Beobachtungen wurden bereits von TRUNK *et al.* für ihr Polyphosphan-basiertes FLP-System mittels ^{31}P MAS NMR beschrieben.^[112] In diesem Fall wechselwirkten alle Phosphangruppen des Polymers mit BCF. Sie stellten bei Vergleich der ^{31}P MAS NMR-Spektren des jeweiligen Polymers vor und nach der Imprägnierung mit BCF eine Differenz der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) von 6.5 bzw. 14.7 ppm fest, wodurch eindeutig eine Wechselwirkung des BCFs mit dem jeweiligen Polyphosphan nachgewiesen werden konnte.^[112]

3.3.2.1 ^{14}N MAS NMR-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben des Polyamins (PA) und des BCF-imprägnierten PA (PAB) zunächst mittels Festkörper N MAS NMR-Spektroskopie untersucht, mit dem Ziel, die Wechselwirkung zwischen BCF und Polyamin mittels einer Differenz der chemischen Verschiebung in den jeweiligen Spektren zu beobachten. Die Festkörper N MAS NMR-Spektroskopie bringt einige Herausforderungen mit sich. Da der ^{15}N Kern einen Kernspin von $I=1/2$ aufweist, kann dieser ähnlich leicht mittels NMR beobachtet werden wie der ^{31}P Kern und wird daher in der NMR-Spektroskopie dem ^{14}N Kern vorgezogen. Allerdings besitzt ^{15}N eine sehr geringe natürliche Häufigkeit von nur 0.4%, weshalb seine Detektion besonders anspruchsvoll ist. Weiterhin ist eine Isotopenanreicherung in vielen Fällen nicht durchführbar. Zudem liegt Stickstoff in den Proben im Verhältnis zu Bor im Überschuss vor, was die Beobachtung einer Verlagerung der chemischen Verschiebung weiter erschweren kann, da die

Signalintensität, die auf der B–N Wechselwirkung des BCFs mit dem Polyamin beruht, zu gering sein kann.

Im Vergleich zu dem ^{15}N Kern hat der ^{14}N Kern eine weit höhere natürliche Häufigkeit. Jedoch birgt die Verwendung von ^{14}N , trotz seiner sehr hohen natürlichen Häufigkeit von 99.6%, einige Herausforderungen. Da ^{14}N mit $I=1$ einen ganzzahligen Kernspin besitzt, ist es im Allgemeinen schwieriger zu detektieren als ein Kern mit einem Kernspin von beispielsweise $I=1/2$. Zudem kommt es durch den Kernspin $I>1/2$ zu quadrupolaren Wechselwirkungen erster Ordnung (Kopplungen), die mit einer starken Linienverbreiterung einhergehen. ^{14}N weist außerdem ein relativ geringes gyromagnetisches Verhältnis auf, was zudem die Detektion mittels Polarisationstransferprozessen erschwert. Neuere Detektionsmethoden, die komplexere Pulssequenzen beinhalten, können diese Schwierigkeiten in einigen Experimenten bewältigen und zu erfolgreichen Aufnahmen der NMR-Spektren führen. Zu diesen gehören unter anderem WURST, Rotor-Echo-Short-Pulse-IRrAdiaTION mediated Cross-Polarization ($^{\text{RESPIRATION}}\text{CP}$), etc.^[144] Aber auch diese Detektionsmethoden resultieren in komplexen Spektren, bei denen die präzise Zuordnung der chemischen Verschiebungen umfangreiche Simulationen erfordern. Dies macht die Detektion und Auswertung von ^{14}N NMR-Spektren zu einer Herausforderung.

Die untersuchten Proben des PA und des PAB weisen einen relativ niedrigen Stickstoffgehalt von unter 8 Gew.-% auf. Aufgrund dessen und der sehr geringen natürlichen Häufigkeit des ^{15}N Kerns wurde versucht, ^{14}N Kerne in den PA und PAB Proben zu detektieren. Es wurden verschiedene Experimente mit Hilfe von Single-Pulse Detektion, Hahn-Echo-Puls-Sequenz und ^1H CP mit Drehzahlen von 8–10 kHz durchgeführt. Alle diese Versuche blieben jedoch erfolglos und es konnte keine ausreichende Detektion stattfinden. Die Hahn-Echo-Pulssequenz resultierte beispielsweise in Spektren, die ein sehr geringes Signal-zu-Rausch Verhältnis aufwiesen, das nicht einmal durch eine Messzeit von 24 h ausreichend verbessert werden konnte. Da eine Detektion selbst mit solch einer langen Messzeit für eine aussagekräftige Auswertung nicht ausreichend gut möglich war, wurde die Festkörper ^{14}N NMR MAS Spektroskopie hier nicht weiterverfolgt. Der Fokus wurde im Weiteren auf die ^{11}B MAS und ^1H MAS NMR-Spektroskopie gelegt.

3.3.2.2 ^{11}B MAS NMR-Spektroskopie

Bor kommt in der Natur in zwei unterschiedlichen Isotopen (^{10}B und ^{11}B) vor. Dabei hat ^{11}B mit einem Kernspin von $I=3/2$ eine natürliche Häufigkeit von 80.1%. Da ^{10}B eine natürliche Häufigkeit von nur 19.9% und zudem einen ganzzahligen Kernspin von $I=3$ aufweist, wird in der Regel ^{11}B als Kern bei der Bor-NMR-Spektroskopie gewählt.

Im Fall des PAB wurde aus diesem Grund Festkörper ^{11}B MAS NMR-Spektroskopie angewendet. Im trockenen Zustand wurde PAB aus zwei verschiedenen Syntheseansätzen (PAB-1 und PAB-2) untersucht. Beide wiesen katalytische Aktivität in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat auf. Obwohl beide Ansätze identisch dargestellt wurden, konnten Aktivitätsunterschiede in der katalytischen Umsetzung von Diethylbenzylidenmalonat festgestellt werden. Die meisten Messungen von Festkörper NMR-Spektren wurden an PAB-2 durchgeführt, da von PAB-1 keine ausreichende Materialmenge für einige Experimente zur Verfügung stand.

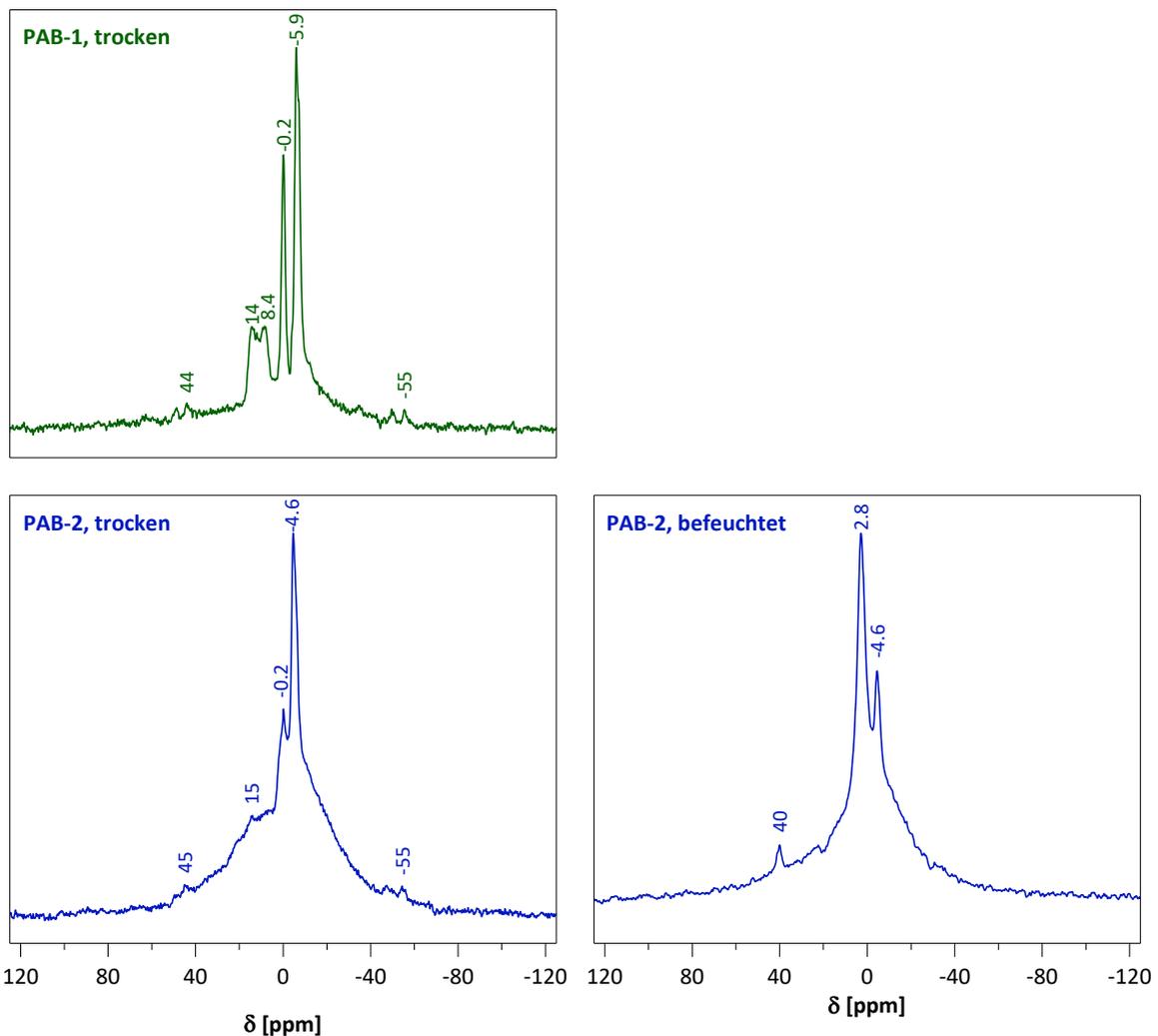


Abbildung 3-20: ^{11}B single pulse echo MAS NMR-Spektren des trockenen PAB-1 (grün) und des PAB-2 (blau) in trockenem (a) und befeuchteten (b) Zustand. Die chemischen Verschiebungen wurden an der Stelle des jeweiligen Signalmaximums gekennzeichnet.

In Abbildung 3-20 sind die ^{11}B single pulse echo MAS NMR-Spektren dargestellt. Gemessen wurden die Spektren des trockenen PAB-1 (grün, oben links) und PAB-2 (blau, unten links) sowie ein Spektrum des befeuchteten PAB-2 (blau, unten rechts). Leider war eine Messung des PAB-1 in befeuchtetem Zustand

nicht möglich, da nicht genug Material vorhanden war, um diese durchzuführen. Daher findet hier der Vergleich der trockenen Materialien (PAB-1 und PAB-2) untereinander sowie der Vergleich der trockenen und der befeuchteten PAB-2 Probe statt. Anhand der ^{11}B MAS NMR-Spektren der trockenen Proben von PAB-1 und PAB-2 (Abbildung 3-20, links) ist zu erkennen, dass die beiden Spektren sich unterscheiden, obwohl die Proben identisch synthetisiert und behandelt wurden. Beide Spektren weisen mehrere Borspezies auf. Allerdings ist das ^{11}B Spektrum von PAB-1 (Abbildung 3-20, oben; grün) besser aufgelöst als das von PAB-2 (Abbildung 3-20, oben; blau). Eine größere Anzahl an Borspezies indiziert diverse Wechselwirkungen des BCFs mit unterschiedlichen funktionellen Struktureinheiten des Polymers. Dies können Wechselwirkungen zwischen BCF und unterschiedlichen Aminspezies (primäre, sekundäre und tertiäre) sowie Bromid-Endgruppen innerhalb des Polymers sein. Freies BCF in Lösung ist nicht zu beobachten, da dieses ein deutlich tieffeldverschobenes Signal bei etwa 65–59 ppm zur Folge hätte, wie in Kapitel 3.2.4.2 anhand von Flüssigphasen ^{11}B NMR Experimenten und in diversen Publikationen^[130–136] gezeigt wurde. Die unterschiedlichen Aminspezies können durch nur teilweise bzw. vollständige Substitution während der Polymersynthese entstehen. So ist es möglich, dass teilweise primäre Amine als Endgruppen des Polymers auftreten. Sekundäre Amine entstehen durch nicht vollständige Substitution bei der Alkylierung der Monomereinheit. Dagegen wären in der idealen Struktur des Polyamins lediglich tertiäre Amine vorhanden, wenn dieses vollständig polykondensiert wäre. Das Signal bei ca. 8.4 ppm kann durch eine Bromidkomplex-Bildung der verbliebenen Bromid-Endgruppen mit dem aromatischen BCF zustande kommen. Dies könnte durch eine Untersuchung einer Mischung aus Tribenzylamin und BBr_3 bestätigt werden, was ein weiterer interessanter Ansatz für weitere Untersuchungen des Systems wäre. Die weiter hochfeldverschobenen Signale kommen durch die Wechselwirkung des BCF mit stärkeren Nucleophilen wie den Stickstoffzentren zustande.

Zusätzlich zu der Aufnahme der ^{11}B MAS NMR-Spektren des trockenen PAB-1 und des trockenen PAB-2 wurde PAB-2 mit einer kleinen Menge von Toluol- d_8 befeuchtet, um ein besser aufgelöstes Spektrum zu erhalten. Unter Zugabe des Lösungsmittels quillt das Polymer. Dies hat eine höhere Mobilität der Polymerketten zur Folge. Dadurch werden die Signale verschmälert und es wird eine verbesserte Auflösung des Spektrums erreicht (Abbildung 3-20, rechts unten). Die Parameter der NMR Experimente blieben im Vergleich zu dem trockenen PAB-2 identisch. Bei der befeuchteten Probe wurde mit 4 kHz lediglich eine geringere Rotationsgeschwindigkeit gewählt.

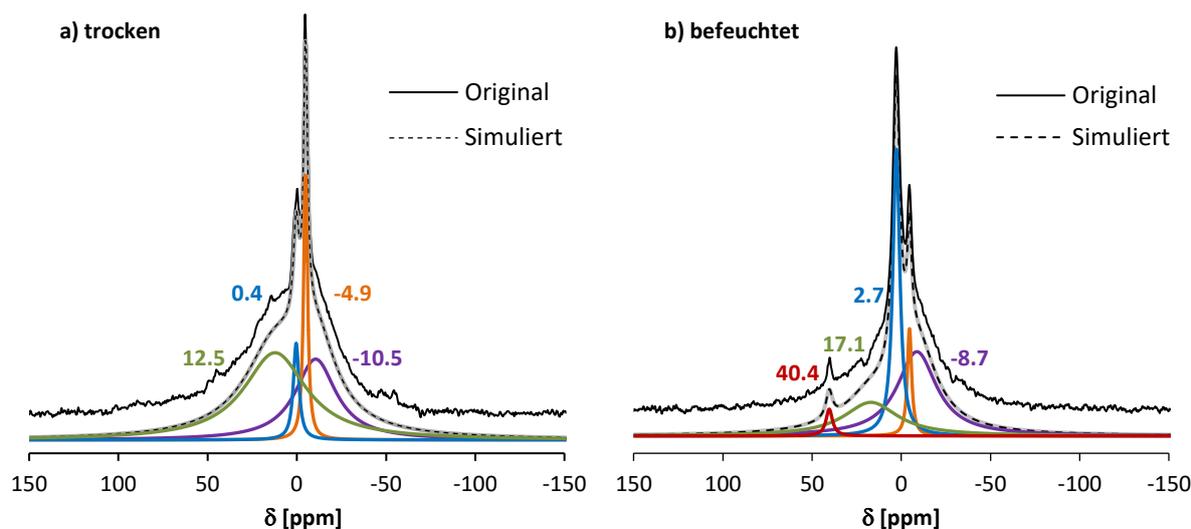


Abbildung 3-21: Signaldekonvolution der ^{11}B MAS NMR-Spektren für das trockene (a) sowie befeuchtete (b) PAB-2 Material.

Mit Hilfe von Signaldekonvolutionen bzw. Spektrenentfaltung können mehr Informationen aus den Spektren entnommen werden. Dadurch können Signale präzise zugeordnet werden. Die erhaltenen ^{11}B MAS NMR-Spektren der trockenen sowie befeuchteten PAB-2 Proben wurden jeweils einer Signaldekonvolution unterzogen [Abbildung 3-21, a) trocken, b) befeuchtet]. Die scharfen Signale bei -4.9 ppm (trocken) und -4.6 ppm (befeuchtet) können einer direkten B–N-Bindung zugeordnet werden. Diese chemischen Verschiebungen befinden sich im gleichen Bereich wie die chemischen Verschiebungen des DABCO/BCF (-3.4 ppm; Kapitel 3.2.4, Abbildung 3-16) und werden weiterhin in der Literatur als Beweis für die kovalente Bindung zwischen B und N verwendet, wobei B eine vierfach-koordinierte, neutrale Spezies ist, wie es beispielsweise auch bei dem Lutidin/BCF-Addukt (-3.9 ppm) der Fall ist.^[145] Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, dass sowohl das Polyamin/BCF als auch das DABCO/BCF-System ähnlich zu dem von STEPHAN *et al.* für Lutidin/BCF beschriebenen Szenario ein Gleichgewicht zwischen einem FLP und einem klassischen Addukt ausbilden, welches ebenfalls in der Lage ist H_2 zu aktivieren.^[145] Diese Hypothese des FLP–Addukt-Gleichgewichts des Lutidin/BCF-Systems wurde weiterhin von KARKAMKAR *et al.* gestützt, die in einer thermodynamischen Studie die Existenz dieses Gleichgewichts mit einer Energiedifferenz von 15 kcal mol^{-1} zeigten, wobei dies nicht für die sekundären und tertiären aliphatische Amine, die innerhalb dieser Studie untersucht wurden, der Fall war.^[146] Zusätzlich wurden in einer Studie von ANTIÑOLO *et al.* eine Reihe von primären und sekundären Aminen, sowohl aromatisch als auch aliphatisch, in Kombination mit BCF als Katalysator in einer Guanylierung untersucht. Auch diese Amine bildeten Addukte mit dem Boran, die zu chemischen Verschiebungen im ^{11}B NMR-Spektrum im Bereich von -5 bis -9 ppm in ToI-d_8 resultierten.^[100] Eine

Studie an einer polymeren Organoborverbindung, die aus einer mit $B(C_6F_5)_2$ -Gruppen funktionalisierten Polystyrolmatrix besteht, zeigte bei einer Komplexierung mit Pyridin bzw. THF chemische Verschiebungen im ^{11}B NMR-Spektrum von -5 bzw. 28 ppm.^[147] Weiterhin wurde eine chemische Verschiebung von -4.3 ppm im ^{11}B NMR-Spektrum für BCF in Kombination mit einem sekundären Amin in C_6D_6 beobachtet.^[148]

Die beiden breiten Signale, die in beiden Spektren auftauchen, rühren aller Wahrscheinlichkeit nach von innerhalb der Polymermatrix eingelagertem BCF her. Die hochfeldverschobenen Signale bei -8.7 ppm (trocken) und -10.5 ppm (befeuchtet) weisen wahrscheinlich auf Boranspezies hin, die in dem Polymernetzwerk eingebettet sind und mittels einer kovalenten Bindung mit den Amingruppen wechselwirken. Ein Teil dieser aktiven Zentren ist für Reaktanden und Lösungsmittel vermutlich weniger gut zugänglich. Hochfeldverschobene Signale werden häufig auch dem $[HB(C_6F_5)_3]^-$ Anion zugeordnet.^[149] Die untersuchten Proben waren jedoch keiner Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt und das $[HB(C_6F_5)_3]^-$ Anion führt in der Regel zu noch kleineren chemischen Verschiebungen (ca. -25 ppm).^[105,138,139] Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, dass die Signale bei -8.7 ppm (trocken) und -10.5 ppm (befeuchtet) durch das $[HB(C_6F_5)_3]^-$ Anion hervorgerufen werden. Um dies jedoch vollständig ausschließen zu können, müsste die Menge der austauschbaren H-Atome der primären und sekundären Amine innerhalb des Polymernetzwerkes untersucht werden. Die breiten ^{11}B Resonanzen bei 12.2 ppm (trocken) und 17.1 ppm (befeuchtet) sind vermutlich auch in der Polymermatrix eingebettetem BCF zuzuordnen, das sich allerdings nicht in der direkten Nachbarschaft zu N-Atomen befindet und somit keine kovalente B-N Bindung ausbildet. Tieffeldverschobene Signale in ^{10}B NMR-Spektren konnten bereits für durch Borane komplexierte, sterisch anspruchsvolle sekundäre und tertiäre Amine beobachtet werden. Diese Amine bildeten im Gegensatz zu primären Aminen keine klassischen Addukte mit den Boranen, sondern waren lediglich mehr zu dem Lewis-basischen Zentrum verschoben.^[130] Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass diese Signale durch „frustrierte Wechselwirkungen“ zwischen dem Polyamin und dem BCF hervorgerufen werden, analog zu den Beobachtungen von TRUNK et al.^[112] Sie konnten Veränderungen der chemischen Verschiebungen beim direkten Vergleich von ^{31}P MAS NMR-Spektren reiner Polyphosphane und mit BCF imprägnierter Polyphosphane feststellen. Hierbei kam es zu Hochfeldverschiebungen von bis zu $\Delta\delta=14.7$ ppm. Sie postulierten, dass diese Veränderung in der chemischen Verschiebung darauf zurückzuführen sei, dass das FLP durch die Lösungsmittelentfernung in einen „nicht so frustrierten“ Zustand gezwungen und in diesem gehalten werden kann.^[112]

Eine andere Möglichkeit für die Herkunft der Maxima bei 12.2 ppm (trocken) und 17.1 ppm (befeuchtet) ist, dass sie auf Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Aromaten der Polyamine und der elektronenarmen Aromaten des BCF, d.h. den π - π -Wechselwirkungen,

basieren. Derartige π - π -Wechselwirkungen wurden bereits für FLP vorgeschlagen, die Aromaten enthalten.^[105,131,132] So zeigten beispielsweise mit BCF komplexierte *N*-Benzylimine und *N*-Phenylimine eine eingeschränkte Rotation der B-N-Bindung aufgrund sterischer Hinderung und π - π -Wechselwirkungen.^[131] Darüber hinaus wurde gezeigt, dass intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zwischen Katalysatoren, die C_6F_5 -Gruppen aufweisen, und Aromaten die katalytische Konformation auch in organischen Lösungsmitteln beeinflussen, was wiederum einen Einfluss auf die Enantioselektivität haben könnte.^[132] Allerdings ist in der Literatur kein Beispiel für den Nachweis dieser intermolekularen π - π -Wechselwirkungen mittels NMR-Spektroskopie bekannt.

Tabelle 3-13. Versuchsweise Zuordnung der Resonanzen im ^{11}B MAS NMR-Spektrum des trockenen und befeuchteten PAB-2.

Eintrag	Beobachtete $\delta_{^{11}\text{B}}$ [ppm]		Literatur $\delta_{^{11}\text{B}}$ [ppm]	Zuordnung
	trocken	befeuchtet		
1	-4.9	-4.6	-3.9 ^[145]	kovalente B-N Bindungen, Oberfläche
2	-10.5 (b)	-8.7 (b)		kovalente B-N Bindungen, innerhalb Polymernetzwerk
3	12.2 (b)	17.4 (b)		frustrierte B-N Wechselwirkungen/ π - π -Wechselwirkungen
4	-	40	65-59	schwach bis nicht wechselwirkendes BCF

Bei 40 ppm im ^{11}B MAS NMR-Spektrum des befeuchteten PAB-2 ist ein zusätzliches kleines Signal zu beobachten. Freies BCF hingegen weist eine chemische Verschiebung von 65–59 ppm (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, CD_2Cl_2 , C_6D_6 , CDCl_3) auf, wie in Kapitel 3.2.4.2 und diversen Publikationen gezeigt wurde.^[133–136] Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem kleinen Signal bei 40 ppm nicht um vollständig freies BCF handelt. Vielmehr handelt es sich hierbei vermutlich um BCF, das aufgrund der Lösungsmittelzugabe nur noch geringe Wechselwirkungen mit dem Polyamin aufweist, sich jedoch auch nicht ohne Wechselwirkung frei im Toluol bewegt. Durch diese geringeren Wechselwirkungen und die Brown'schen Bewegungen kann das BCF jedoch auch in Lösung verbleiben, wenn mehr Lösungsmittel hinzugefügt wird, sodass keine Wechselwirkungen mit dem Polyamin zu beobachten sind. Dies ist in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat der Fall. Aus diesem Grund deckt sich diese Beobachtung auch mit der Messung des Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektrums nach der H_2 Aktivierung durch das Polyamin und BCF in Toluol- d_8 . Hierbei konnten geringe Mengen des $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ Anions detektiert werden, was in Kapitel 3.3.3 näher beschrieben wird. Allerdings ist an dieser Stelle anzumerken, dass in der Literatur für ein Boran-Tetrahydroquinolin-Addukt neben dem

B–N Hauptsignal bei ca. -4 ppm ein zusätzliches kleines Signal bei 30 – 40 ppm im ^{10}B Spektrum beobachtet werden konnte, welches allerdings von ERÖS *et al.* keiner Spezies zugeordnet wurde.^[136] In Tabelle 3-13 sind alle vorgeschlagenen Zuordnungen der Resonanzen im ^{11}B MAS NMR-Spektrum zusammengefasst.

3.3.2.3 ^1H MAS NMR-Spektroskopie

Zusätzlich zu den ^{11}B MAS NMR-Spektren wurden ^1H MAS NMR-Spektren sowohl von den trockenen als auch den befeuchteten PA und PAB-2 Materialien aufgenommen, um Veränderungen in den chemischen Umgebungen zu untersuchen, die durch die Zugabe des BCF hervorgerufen werden. Die chemischen Verschiebungen wurden mit Hilfe von festem Adamantan, das als externer Standard fungiert, kalibriert. Aufgrund starker dipolaren Kopplungen und der daraus resultierenden Linienverbreiterung weisen die ^1H MAS NMR-Spektren breite Signale auf. Dies ist für dreidimensionale polymere Netzwerke, die wechselwirkende Protonen beinhalten, häufig der Fall.

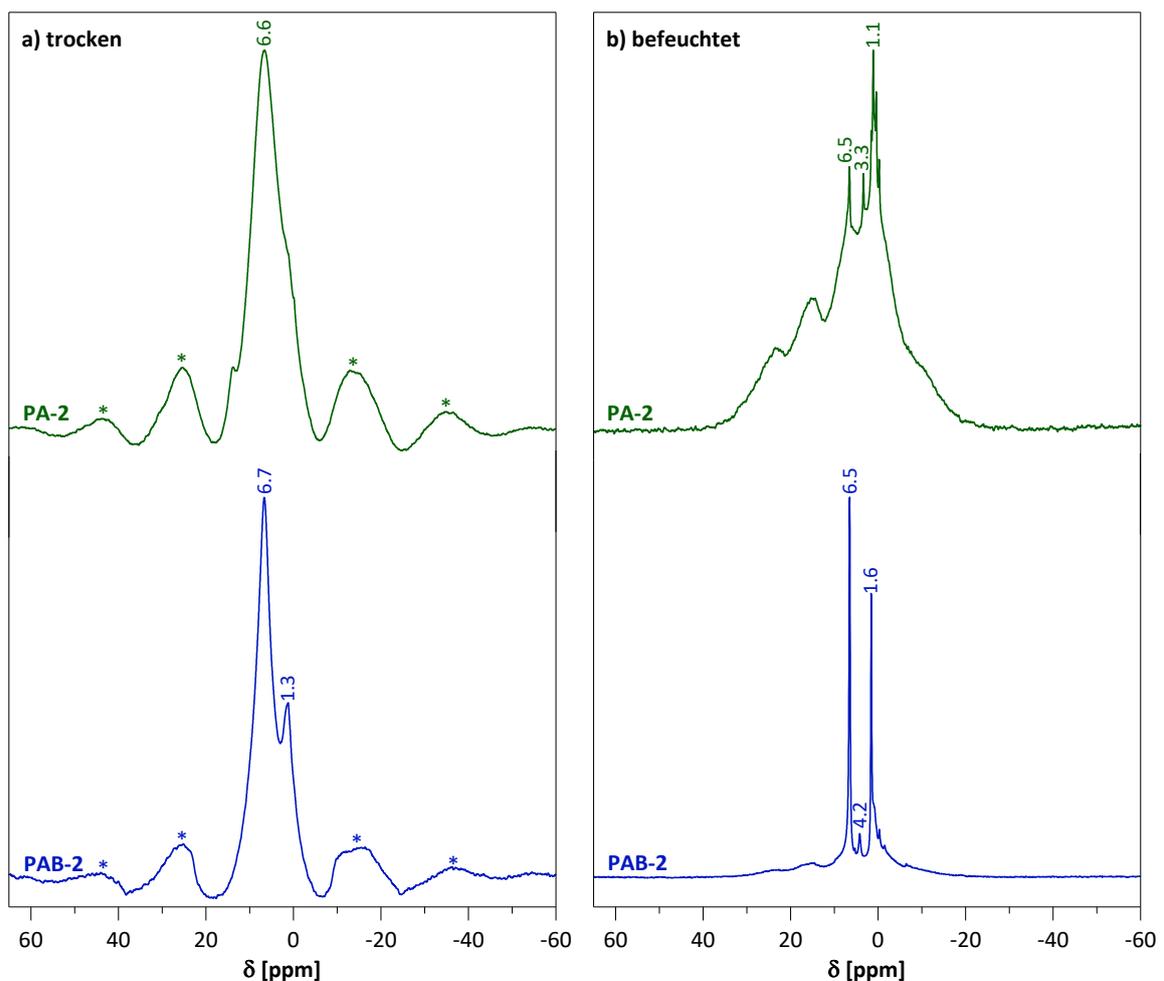


Abbildung 3-22. Festkörper ^1H MAS NMR-Spektren des PA (grün) und des PAB (blau) in trockenem (a; Rotationsfrequenz: 8 kHz) und befeuchtetem (b; Rotationsfrequenz: 4 kHz) Zustand. Die Rotationsseitenbande sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Die Intensitäten der größten Signale wurden jeweils auf den Wert 1 normiert um einen besseren Vergleich der Spektren untereinander zu ermöglichen.

In Abbildung 3-22 sind die ^1H MAS NMR-Spektren des PA-2 (grün) und des PAB-2 (blau) jeweils in trockenem (a) und befeuchtetem (b) Zustand dargestellt. Für die Messung der trockenen Materialien wurde 8 kHz als optimale Rotationsfrequenz für die Messungen gefunden. Die optimale Rotationsfrequenz für die Messung der ^1H MAS NMR-Spektren der befeuchteten Materialien betrug 4 kHz. Die Rohdaten aus den Messungen wurden einer Phasenkorrektur und weiterhin einer Basislinienkorrektur unterzogen. Zusätzlich wurden die Signale normiert, um einen besseren Vergleich der Spektren zu ermöglichen. Hierfür wurde jeweils die Intensität des größten Signals auf den Wert 1 festgelegt. Dies erwies sich als nötig, da bei den unterschiedlichen Messungen unterschiedliche Scanzahlen verwendet wurden, um ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis der jeweiligen Messung zu erhalten. Bei den Messungen im trockenen Zustand sind jeweils vier Rotationsseitenbanden zu beobachten, die in den Spektren jeweils mit einem Stern gekennzeichnet sind. Das Signal mit der größten Intensität im ^1H MAS NMR-Spektrum des trockenen PA-2 (a; grün) wird bei einer chemischen Verschiebung von 6.6 ppm beobachtet. Dieses Signal wird den aromatischen Protonen zugeordnet, die typischerweise eine chemische Verschiebung von ungefähr 7 ppm zeigen. Es erfährt durch die Imprägnierung mit BCF zu dem PA keine signifikanten Veränderungen. Es ist lediglich um 0.1 ppm tieffeldverschoben, was jedoch auf die Spektrenprozessierung zurückzuführen sein kann. Das bedeutet, dass wie erwartet die Eigenschaften der aromatischen Protonen keine andere chemische Umgebung erfahren als zuvor. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.3 ppm wird ein weiteres Signal beobachtet, das den aliphatischen Protonen zugeordnet wird. Dieses ist im Fall von PAB-2 deutlich besser aufgelöst als bei PA. Bei PA ist es lediglich als Schulter des Signals größter Intensität bei 6.6 ppm zu erkennen. Allerdings lassen sich aus den ^1H MAS NMR-Spektren keine Informationen über die Addukt- bzw. FLP-Bildung ziehen. Das Spektrum des befeuchteten PA weist ebenfalls Linienverbreiterung und schlecht aufgelöste Signale auf. Dies rührt vermutlich von der hohen Starrheit des polymeren Netzwerkes her. Nach der Imprägnierung des Polyamins mit BCF wird ein besser aufgelöstes ^1H MAS NMR-Spektrum erhalten, wobei die chemischen Verschiebungen keine Veränderung aufweisen. Dies impliziert, dass die Einlagerung des BCF die Starrheit des polymeren Netzwerkes reduziert, sich die chemische Umgebung der Protonen jedoch nicht signifikant ändert.

3.3.3 H_2 -Aktivierung

Die H_2 -Aktivierung durch das Polyamin/BCF FLP-System wurde analog zu DABCO/BCF (Kapitel 3.2.4.2) mit Hilfe der Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Autoklav wurde mit einem Glaseinsatz und einem kreuzförmigen Magnetrührstäbchen ausgestattet und mit PA beladen. Der Autoklav wurde auf 120 °C geheizt und am Hochvakuum für mindestens zwei Stunden evakuiert. Anschließend wurden in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre die gewünschten Mengen BCF und Toluol- d_8 hinzugegeben. Der Autoklav wurde mit 60 bar H_2 beaufschlagt und die Reaktionsmischung

anschließend für 24 h bei 80 °C gerührt. Die flüssige Phase wurde nach dem Entspannen des Autoklavs zügig einer Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektroskopie unterzogen, um zu gewährleisten, dass die Probe zwischen der Reaktion und der Messung möglichst keiner Feuchtigkeit oder Sauerstoff ausgesetzt ist.

Das resultierende ^{11}B NMR-Spektrum ist in Abbildung 3-23f ohne Basislinienkorrektur und Abbildung 3-23g mit Basislinienkorrektur dargestellt. Zusätzlich zeigt die Abbildung die ^{11}B NMR-Spektren aus Kapitel 3.2.4.2 für eine bessere Vergleichbarkeit. Bei -25.1 ppm ist, wie bei dem Versuch zur H_2 -Aktivierung durch DABCO/BCF, ein Dublett zu beobachten. Das Signal von reinem BCF ist je nach eingesetztem Lösungsmittel bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von 59–65 ppm zu finden. Ein Dublett bei ca. -25 ppm indiziert das Vorliegen eines $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ Anions. Unter anderem die Gruppe von STEPHAN zeigte in früheren Publikationen, dass durch das Vorliegen dieses Anions ein Dublett bei dieser chemischen Verschiebung detektiert werden kann. ^[105,138,139] Die Bildung dieses Anions in dem vorliegenden System ist ausschließlich durch die Aufnahme eines Hydridions durch die LS BCF möglich. Dies setzt voraus, dass eine heterolytische Spaltung der H_2 -Moleküle stattfindet. Durch die Detektion des $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ Anions ist somit eindeutig bewiesen, dass das PA/BCF-System dazu in der Lage ist, H_2 durch eine heterolytische Spaltung zu einem Hydridion und einem Proton zu aktivieren. Es ist zu erkennen, dass nur kleine Signale detektiert wurden. Das bedeutet, dass lediglich eine geringe Konzentration des Anions in der Flüssigphase vorliegt, woraus ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis resultiert. Dies impliziert, dass die Borspezies zu einem großen Ausmaß durch das Polymer adsorbiert wurde. Allerdings zeigt es auch, dass Borspezies in Lösung vorliegen. Im Fall einer Katalyse heißt das, dass der Katalysator in einem gewissen Maß auslaugt, wodurch ein Einbruch der Katalysatoraktivität in späteren Durchläufen resultieren würde, sofern der Reaktion kein neues BCF hinzugefügt wird.

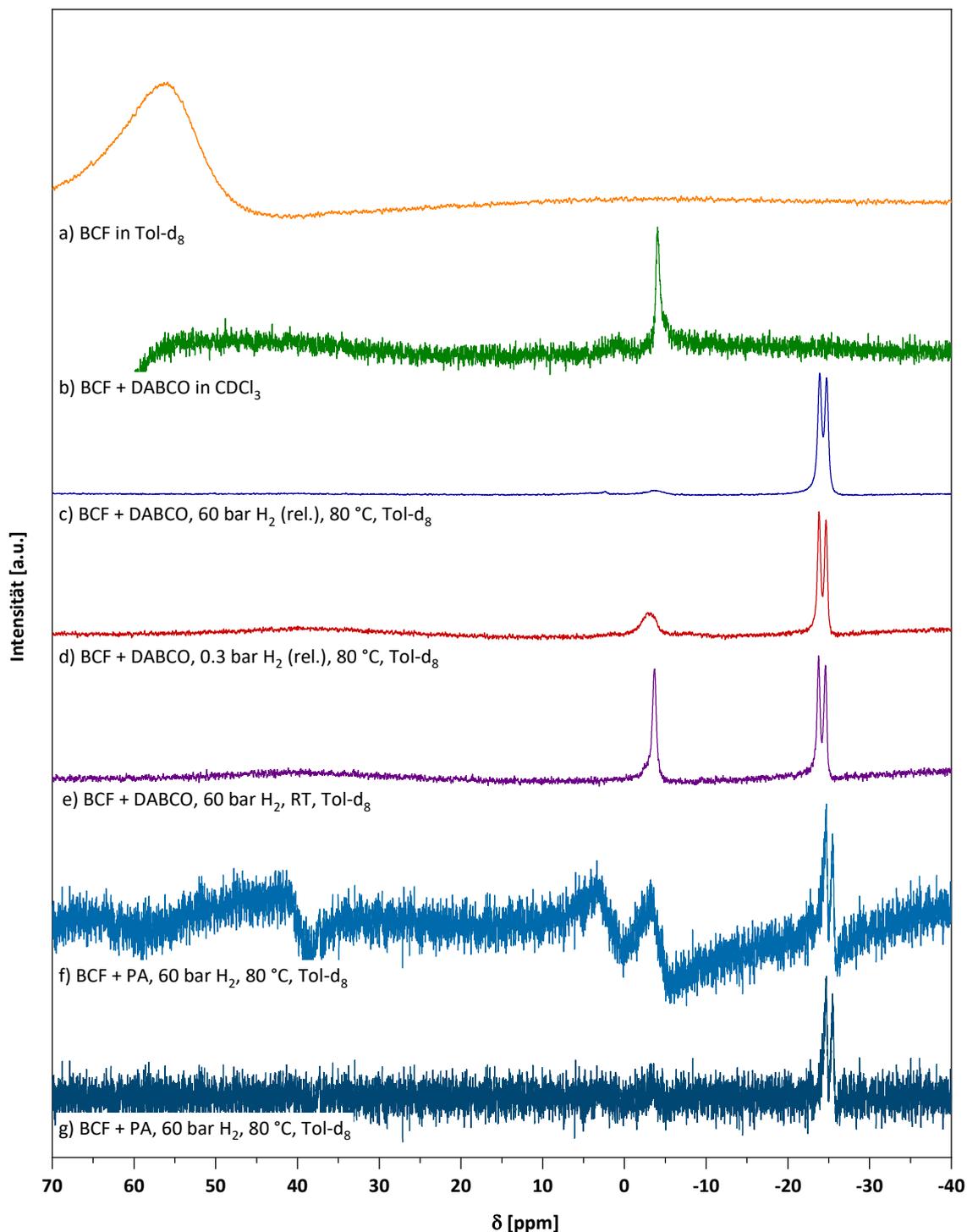


Abbildung 3-23: Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektrum in Toluol- d_8 . Die Intensität des jeweils höchsten Signals der Messungen wurde auf den Wert 1 normiert. Es wurden eine Basislinienkorrektur und eine Signalglättung nach Savitzky–Golay durchgeführt. Ein Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetprüher wurde mit BCF, DABCO und Tol- d_8 beschickt, mit H_2 beaufschlagt und für 24 h bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Dabei wurden folgende Reaktionslösungen analysiert: a) BCF in Tol- d_8 ; b) Mischung von BCF und DABCO in CDCl_3 bei RT; c) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H_2 (60 bar, rel.), 80 °C; d) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H_2 (0.3 bar, rel.) bei 80 °C; e) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H_2 (60 bar, rel.) bei RT; f) nach der Reaktion von BCF und PA mit H_2 (60 bar, rel.) bei 80 °C ohne Basislinienkorrektur; g) nach der Reaktion von BCF und PA mit H_2 (60 bar, rel.) bei 80 °C mit Basislinienkorrektur.

3.3.4 DFT-Berechnungen zu dem Polyamin/BCF-System

Analog zu den Berechnungen des DABCO/BCF-Systems in Kapitel 3.2.4.3 wurden auch Berechnungen zu den B–N-Wechselwirkungen zwischen dem katalytisch aktiven Polyamin und BCF sowie zu der Wasserstoffaktivierung durch dieses System durchgeführt. Da die Rechenzeit, die durch computerchemische Berechnungen eines großen polymeren Systems benötigt wird, sehr groß ist, wurde für die Berechnungen eine passende strukturelle Einheit als Modellmolekül verwendet, um den Zeitaufwand der Berechnungen zu reduzieren. Abgesehen von der Substitution des Polyamins durch das Modellmolekül wurden die Berechnungen analog zu den Berechnungen des DABCO/BCF-Systems durchgeführt. Auch hier kam das Modell SMD/B97D3/def2-TZVP mit Toluol als Lösungsmittel und einer Temperatur von 80 °C zum Einsatz.^[140–143]

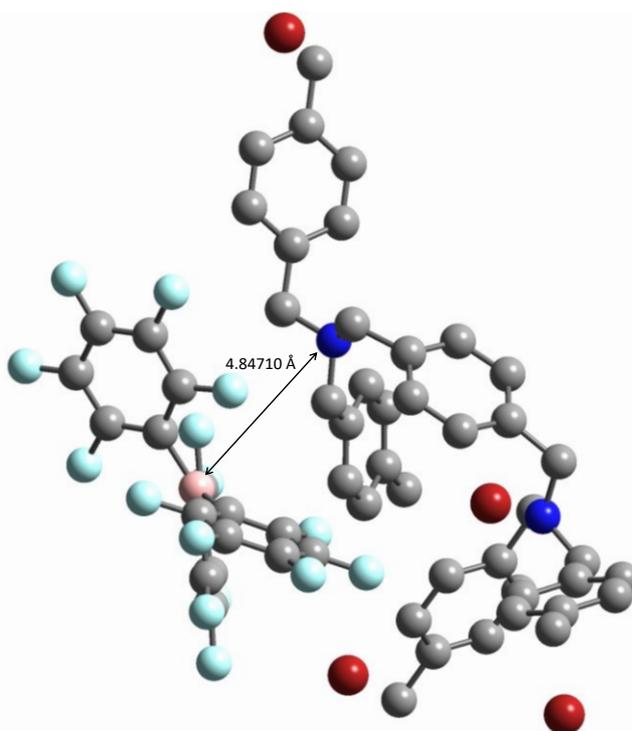


Abbildung 3-24: Modellmolekül und BCF nach computerchemischen Berechnungen (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP mit Toluol als Lösungsmittel bei 80 °C) mit schwachen B–N-Wechselwirkung ($d_{\text{BN}}=4.84710 \text{ \AA}$) Die Wasserstoffatome wurden zum Zweck der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und den Bor-Atomen sind in dieser Abbildung nicht dargestellt. Die Atomradien wurden auf 75% skaliert. rosa: B; grau: C; dunkelblau: N; hellblau: F; rot: Br.

Die FLP-Bildung des Modellmoleküls mit BCF resultierte in einer Gibbs-Energie von $\Delta G_{\text{solFLP},80}=3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und einer B–N-Bindungslänge von 4.84712 \AA . Dieses System zeigt also ein ähnlich endergones Verhalten auf wie das DABCO/BCF-System. Die Energiebarriere ist etwas höher als in dem Fall des DABCO/BCF FLPs. Allerdings beinhaltet die vorliegende Berechnung auch einen gewissen schlecht abzuschätzenden Fehler, da nicht von der polymeren Struktur, sondern von einem

Modellmolekül ausgegangen wird. Die Adduktbildung wurde nicht betrachtet, weshalb hierzu keine Aussage getroffen werden kann. Es wird aber davon ausgegangen, dass der endergone Charakter der Adduktbildung gegenüber der FLP-Bildung wie im Fall des DABCO/BCF-Systems stärker ausgeprägt ist. Da die Adduktbildung nicht berechnet wurde, ist auch ein Vergleich des experimentellen IR-Spektrums mit dem simulierten IR-Spektrums des Addukts nicht möglich. Wie bereits erwähnt, liegt die zu beobachtende neue Absorptionsbande im gleichen Bereich wie die neue Absorptionsbande im Fall des DABCO/BCF-Addukts. Daher ist davon auszugehen, dass auch in dem Fall des Polyamin/BCF-Systems zu einem gewissen Anteil eine Adduktbildung stattfindet. Dies kann an besser zugänglichen Stickstoffatomen im polymeren Netzwerk liegen.

Tabelle 3-14: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen des Modellmolekül/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97D3/def2-TZVP) und der Vergleich zu den Ergebnissen des DABCO/BCF-Addukts und des DABCO/BCF-FLPs.^[a]

	$d_{\text{BN},80}$ [Å]	ΔG_{80} [kcal mol ⁻¹]	$\Delta G_{\text{H}_2,80}$ [kcal mol ⁻¹]
Modellmolekül/BCF FLP	4.84712	3.8	-2.3
DABCO/BCF-Addukt	1.90077	7.0	–
DABCO/BCF-FLP	5.49584	1.7	-6.3

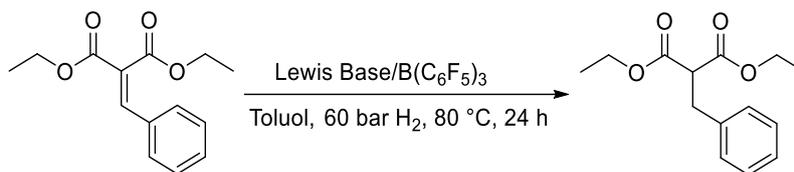
[a] G: Gibbs-Energie in kcal mol⁻¹; d_{BN} : B–N-Bindungslänge.

Weiterhin wurde für das Modellmolekül/BCF System die Gibbs-Energie der H₂-Aktivierung berechnet. Wie im Fall von DABCO/BCF ist auch hier die Gibbs-Energie exergon mit $\Delta G_{\text{H}_2, \text{solFLP}, 80} = -2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das bedeutet, dass laut computerchemischen Rechnungen auch in diesem Fall die H₂-Aktivierung energetisch günstig ist und stattfindet. Dies unterstreicht die experimentellen Ergebnisse der H₂-Aktivierung durch das Polyamin/BCF-System. Dabei konnte mittels Flüssig ¹¹B NMR die Bildung von [HB(C₆F₅)₃]⁻ durch ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von ca. -25 ppm und somit die H₂-Spaltung nachgewiesen werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich wie bei dem DABCO/BCF-System um ein Gleichgewicht zwischen Addukt und FLP handelt.

3.3.5 Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat

In diesem Kapitel wird die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat (Schema 3-6) durch PA/BCF weiter untersucht. Die Reaktionsbedingungen basierten auf den Publikationen der Alcarazo-Gruppe.^[96,106] Hierfür wurde das PA zunächst bei 120 °C für mindestens 2 h erhitzt und anschließend in einem ausgeheizten und heiß zusammengebauten Autoklav für weitere 2 h HV aktiviert, um Feuchtigkeits zu entfernen. Die Reaktionslösung aus Diethylbenzylidenmalonat, LS und LB (im Fall des PA vor dem Evakuieren) wurden innerhalb einer Glovebox in einem Schlenkrohr in Toluol gelöst. Nach

Überführung der Reaktionslösung mittels Kanüle unter Ar-Gegenstrom in den Autoklav, wurde dieser mit H₂ beaufschlagt. Die Katalysatormenge und die Reaktionszeiten wurden variiert (Tabelle 3-15).



Schema 3-6. Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mittels DABCO und BCF.

Nach der Reaktion wurde der Feststoff abfiltriert und die Reaktionslösung mit Ethylheptanoat als Standard versetzt und mit Hilfe von Gaschromatographie analysiert. In den erhaltenen Chromatogrammen konnte in keinem der durchgeführten Experimente ein Nebenprodukt festgestellt werden. Daraus wurde geschlossen, dass die Selektivität bei 100% liegt und ausschließlich eine Hydrierung der C=C Doppelbindung stattfindet. Die Methode zur GC Analytik ist im Anhang zu finden. Aus diesem Grund entspricht die Ausbeute des Diethylbenzylmalonats dem Umsatz des Diethylbenzylidenmalonats. Abweichungen resultieren aus der GC Methode sowie den ermittelten Schwankungen der Korrekturfaktoren bezüglich des verwendeten Standards. Bei der Bestimmung der Korrekturfaktoren für Diethylbenzylidenmalonat und Diethylbenzylmalonat wurden Schwankungen von 1.08 – 1.19 (Mittelwert: 1.14) für Diethylbenzylidenmalonat und 1.13 - 1.22 (Mittelwert: 1.19) für Diethylbenzylmalonat gegen den Standard Ethylheptanoat festgestellt (Anhang).

Um eine Blindaktivität auszuschließen wurde die Reaktion auch ohne Zugabe eines molekularen oder semi-immobilisierten FLP sowie unter Verwendung des BCFs ohne LB durchgeführt. Ohne Zusatz eines Katalysators zu der Reaktionslösung findet keine Hydrierung statt (Tabelle 3-15, Eintrag 1). Die Ausbeute ebenso wie der Umsatz liegen bei 0% und es liegt keine Blindaktivität vor. Wird jedoch 10 mol% BCF ohne LB hinzugefügt, wird eine Ausbeute von bis zu 61 % erreicht (Tabelle 3-15, Eintrag 2). Dieses Verhalten wurde in diesem Reaktionssystem von der ALCARAZO-Gruppe nicht beschrieben, die die Hydrierung von diversen elektronenarmen Alkenen (z.B. Diethylbenzylidenmalonat) und Allenen mit Hilfe von FLP publizierten.^[96,106] In dieser Publikation wird zwar die BCF-induzierte Cycloisomerisierung eines Allens festgestellt, jedoch keine Hydrierungsreaktion durch BCF alleine.^[106]

Tabelle 3-15: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat unter Verwendung von 10 mol% LS und 50 mg PA bei Variation des H₂-Drucks und der Reaktionszeiten.

Eintrag	LS [mol%]	LB	H ₂ [bar]	t [h]	γ ^{c)} [%]
1	–	–	60	24	0
2	10	–	60	24	61
3	10	DABCO ^{a)}	60	24	95
4	–	PA ^{b)}	60	24	0
5	10	PA ^{b)}	60	24	100
6	10	PA ^{b)}	40	24	100
7	10	PA ^{b)}	20	24	100
8	10	PA ^{b)}	40	18	96
9	10	PA ^{b)}	40	6	100

Reaktionsbedingungen: 45 mL Hastelloy Autoklav, Glaseinsatz, Magnetrührer, 8 mL Toluol, 80 °C, 500 rpm. a) 10 mol%. b) 50 mg. c) Ausbeute (Y) mit Ethylheptanoat als Standard mittels GC bestimmt.

Eine Aktivierung von H₂ durch die Lewis-Säure BCF alleine ist jedoch nicht möglich. Hierfür ist eine Lewis-Base als Gegenstück notwendig, die das Proton binden kann. Dies wurde durch ¹¹B Flüssigphasen-NMR bestätigt. Hierfür wurde eine Lösung von BCF in Toluol-*d*₈ unter einem H₂ Druck von 60 bar bei 80 °C und 500 rpm für 24 h gerührt und anschließend mittels ¹¹B NMR Spektroskopie untersucht. Wie erwartet konnte kein BCF-hydrid detektiert werden. Da nichtsdestotrotz eine Ausbeute von 61% in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat durch den alleinigen Einsatz von BCF erreicht wird, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass BCF ebenfalls ein FLP mit dem Substrat Diethylbenzylidenmalonat bildet, das in der Lage ist H₂ heterolytisch zu spalten und somit Diethylbenzylidenmalonat autokatalytisch zu reduzieren. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für andere Reaktionssysteme beispielsweise für BCF in Kombination mit Iminen beschrieben.^[150–157] Dabei wurde die autoinduzierte Katalyse der Iminreduktion von TUSSING *et al.* experimentell bewiesen.^[156,157] In dem vorliegenden Fall der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat findet ebendiese statt sobald das Substrat, H₂ sowie BCF unter den angewendeten Reaktionsbedingungen vorliegen. Aus diesem Grund ist nach der Reaktion auch hier kein BCF-hydrid mittels ¹¹B NMR in der Reaktionslösung nachzuweisen. Um diesen Vorgang zweifelsfrei zu beweisen, wäre ein *in situ* ¹¹B NMR Experiment nützlich, das im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurde. Im Vergleich zu dem Einsatz

des BCF in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat zu einer Kombination aus der LS BCF und einer LB, stellt die Kombination einen aktiveren Katalysator dar als das semi-autokatalytische System. Die Kombination BCF/DABCO erhöht die Ausbeute an Diethylbenzylmalonat auf 95% (Tabelle 3-15, Eintrag 3) im Vergleich zu dem semi-autokatalytischen System mit 61% Ausbeute. Damit wird nur eine leicht niedrigere Ausbeute im Vergleich zu der Literatur erhalten, in der von 98% Umsatz berichtet wird. Diese Abweichung liegt innerhalb des GC Fehlers von ca. 3 %.

Bei Austausch der molekularen LB mit dem Polymer PA in Kombination mit BCF als LS wurde ein Überschuss des Polymers (bezogen auf seinen Stickstoffgehalt) eingesetzt, um eine ausreichende Zugänglichkeit Lewis-basischer Zentren zu gewährleisten. Das semi-immobilisierte FLP wurde in situ in der Reaktionsmischung gebildet um H₂ zu spalten und die Hydrierung zu katalysieren.

Tabelle 3-16: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat unter Verwendung von 5 mol% LS und 25 mg PA bei Variation des H₂-Drucks.

Eintrag	LS [mol%]	LB	H ₂ [bar]	Y ^{c)} [%]
1	5	DABCO	60	67
2	5	–	60	15
3	5	–	40	11
4	5	–	20	2
5	5	PA ^{b)}	60	33
6	5	PA ^{b)}	40	51
7	5	PA ^{b)}	20	24
8	5 ^{d)}	PA ^{b)}	40	0
9	5 ^{d)}	–	40	0
10	–	PA ^{b)}	60	0

Reaktionsbedingungen: 45 mL Hastelloy Autoklav, Glaseinsatz, Magnetrührer, 8 mL Toluol, 80 °C, 24 h, 500 rpm. a) 5 mol%. b) 25 mg. c) Mittlere Ausbeute (Y) ermittelt mittels GC und Ethylheptanoat als internem Standard. d) BPh₃.

Die Kombination von 50 mg PA und 10 mol% BCF führte nach 24 h unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zu einer Ausbeute von 100 % (Tabelle 3-15, Eintrag 5). Bereits nach 6 h konnte mit semi-immobilisierte in situ FLP 10 mol%/50 mg Vollumsatz erreicht werden (Tabelle 3-15, Eintrag 9). Damit stellt die Kombination von PA und BCF in diesem Fall ein noch aktiviereres FLP als das molekulare FLP dar. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass sowohl die elektronischen als auch die

strukturellen Eigenschaften des PA für die Bildung eines FLPs adäquat sind. Zusätzlich zu dem erfolgreichen Einsatz des PA/BCF FLPs in den Katalysen, konnte die heterolytische Spaltung von H₂ durch dieses FLP mittels NMR spektroskopisch nachgewiesen werden. Das resultierende ¹¹B NMR Spektrum zeigt ein Dublett bei ca. -25 ppm, das die Anwesenheit des BCF-Hydrids beweist. Die katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat wurde bei einer Katalysatorbeladung von 10 mol%/50 mg BCF/PA zudem bei geringeren relativen H₂ Drücken (20 bar, 40 bar) durchgeführt. Für diese Katalysatorbeladung konnte bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C keine Druckabhängigkeit der Reaktion festgestellt werden. Auch bei einem Druck von 20 bar wurde nach 24 h eine Ausbeute von 100% erreicht (Tabelle 3-15, Eintrag 7). Die Verkürzung der Reaktionszeit zeigte, dass die Hydrierung bei dieser Katalysatormenge schnell stattfindet. Die Reaktion wurde zusätzlich mit einer Reaktionszeit von 18 h (Tabelle 3-15, Eintrag 8) und 6 h (Tabelle 3-15, Eintrag 9) durchgeführt. Die Ausbeute beträgt jeweils 96% bei 18 h und 100% bei 6 h Reaktionszeit. Die Variation der Ausbeute liegt im GC Fehler begründet.

Trotz einer sehr geringen spezifischen Oberfläche des Polyamins, zeigt das PA/BCF FLP eine ausgezeichnete katalytische Aktivität. Dies wird darauf zurückgeführt, dass es zwar in trockenem Zustand eine geringe Porosität aufweist, jedoch in dem Lösungsmittel Toluol aufquillt und somit eine ausreichende Zugänglichkeit der Lewis-basischen Stickstoffzentren des Polymers erreicht wird.

Da die Ausbeute bei einer Katalysatormenge von 50 mg/10 mol% Polyamin/BCF unter den betrachteten Reaktionsbedingungen 100% beträgt, wurde sie auf 25 mg/5 mol% reduziert (Tabelle 3-16). Diese Halbierung der Katalysatormenge führt in den meisten Fällen zu niedrigeren Ausbeuten als erwartet. Bei Verwendung von frischem BCF, das zudem zur Aufreinigung vor dem Einsatz in der Katalyse sublimiert wurde, einem relativen H₂ Druck von 40 bar, einer Reaktionstemperatur von 80 °C und einer Rührergeschwindigkeit von 500 rpm wird eine Ausbeute von bis zu 86% erreicht. Die durchschnittlich erhaltene Ausbeute liegt jedoch bei 50%, da eine starke Streuung der Ausbeutewerte erhalten wird. Dies liegt mit größter Wahrscheinlichkeit an der Empfindlichkeit des Reaktionssystems gegenüber Feuchtigkeit. Geringste Mengen nicht entfernter Feuchtigkeit beispielsweise am Polymer, im Inneren des Autoklaven oder während der Beaufschlagung des Autoklaven mit H₂ oder auch Qualitätsschwankungen des verwendeten H₂ aus der Ringleitung können zur Desaktivierung der LS aufgrund ihrer hohen Lewis-Acidität und damit zu Schwankungen in der Ausbeute führen. Um die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Systems zu verringern, wäre eine Substitution der LS BCF durch eine andere LS, die eine geringere Acidität aufweist, da eine geringere Acidität mit einer erhöhten Feuchtigkeitstoleranz einhergeht. Feuchtigkeitstolerante FLP sind bereits literaturbekannt. Beispiele hierfür sind beispielsweise LS, die teilweise chlor- statt fluorsubstituiert sind.^[158,159] Hier wurden daher auch Ansätze mit BPh₃ als LS durchgeführt, die jedoch jeweils in 0 % Ausbeute resultierten, da die

Lewis-Acidität von BPh_3 nicht hoch genug ist (Tabelle 3-16, Einträge 8 und 9). Wird auch bei der geringeren Katalysatormenge nur 5 mol% BCF ohne die zusätzliche Zugabe an Lewis-Base verwendet, so wird Diethylbenzylidenmalonat mit H_2 umgesetzt, da wie oben erwähnt, das BCF wahrscheinlich ein FLP mit dem Substrat bildet. Allerdings ist die Ausbeute bei Kombination von LS und LB immer höher als bei Zugabe der LS ohne LB. Die alleinige Verwendung von PA ohne LS führt wie erwartet zu einer Ausbeute von 0 %, da eine H_2 -Aktivierung in diesem Fall nicht möglich ist (Tabelle 3-16, Eintrag 10).

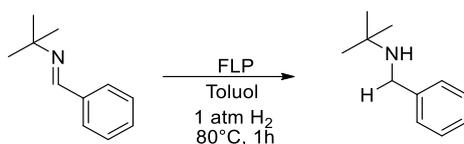
Neben PA wurden außerdem TB-MOP, CTF-d-1, CTF-c-2 und CTF-b-2 (Anhang, Abbildung B-33) in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat in Kombination mit BCF als LS getestet (Tabelle 3-17). Die CTF-Materialien wurden freundlicherweise von Jens Artz zur Verfügung gestellt.^[45] Da sie eine hohe Porosität aufweisen wurden auf ihren Stickstoffgehalt bezogene Mengen der Materialien eingesetzt. Auch hier wurden sehr starke Schankungen in Bezug auf die Ausbeute festgestellt. Dies liegt wahrscheinlich in Verunreinigungen durch Wasser, Sauerstoff oder nach der Reaktion verbliebendem Monomer, das die LS deaktiviert, begründet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie nicht weiter betrachtet. Sie stellen jedoch ebenso einen interessanten Ansatz dar und eine Untersuchung ihres Einsatzes als LB innerhalb des FLP Konzepts ist denkbar.

Tabelle 3-17: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat unter Verwendung von 5 mol% LS und 25 mg PA bei Variation des H_2 -Drucks.

Eintrag	LS [mol%]	LB	H_2 [bar]	γ^c [%]
1	5	TB-MOP	60	28
2	5	CTF-d-1	60	11
3	5	CTF-c-2	60	30
4	5	CTF-b-2	60	20

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das neuartige PA in Kombination mit BCF als LS ein geeignetes semi-immobilisiertes FLP darstellt, das in situ gebildet wird und in der Lage ist H_2 -Moleküle heterolytisch zu spalten und die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat zu katalysieren.

3.3.6 Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin



Schema 3-7: Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin. CHASE *et al.* setzten als Katalysator $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ein.^[70]

In der Literatur ist die Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin durch $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ bekannt. CHASE *et al.* berichteten von einer Ausbeute von 79% des hydrierten Produkts bei 120 °C, 1 h und 1 atm H_2 .^[70] Das Phosphorborat wird bei der Reaktion von $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit H_2 gebildet.^[70] Um dieses homogene intramolekulare FLP durch einen semi-heterogenen Katalysator zu ersetzen, wurden BCF und die im Rahmen dieser Arbeit nach HAUSOUL *et al.* synthetisierten Polyphosphane^[35] kombiniert. Es wurde ein Druck von 5 atm und eine Reaktionstemperatur von 80 °C sowie eine Reaktionszeit von 1 h gewählt. Die Reaktionslösungen wurden via GC analysiert.

Leider wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von pTPP eine Ausbeute von nur 1% des hydrierten Produkts erhalten. Bei Einsatz von pDPPE wurde kein Hydrierungsprodukt detektiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Umsetzung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin nur wenige Versuche durchgeführt. Da im Fall von pTTP mit BCF minimale Mengen des hydrierten Produkts via GC detektiert werden konnten, ist der Ansatz jedoch vielversprechend. Andere Reaktionsbedingungen wie beispielsweise ein höherer H_2 Druck als 5 atm oder eine längere Reaktionszeit als 1 h könnten zu einer höheren Ausbeute führen. Zudem könnte versucht werden, das Potential von pTPP/BCF sowie auch der anderen Polyphosphane in der Wasserstoffaktivierung weiter zu untersuchen. pDPPBe bietet im Vergleich zu pDPPE außerdem eine größere sterische Abschirmung des Phosphorzentrums und stellt somit auch einen interessanten Kandidaten in Kombination mit beispielsweise BCF dar.

TRUNK *et al.* berichten 2016 von ähnlichen interessanten Ansätzen wie pTPP/BCF, jedoch weisen die resultierenden Polymere zusätzliche Methylgruppen in *ortho*-Stellung an den Phenylringen auf, wodurch eine stärkere sterische Abschirmung der Phosphorzentren im Vergleich zu dem nach HAUSOUL *et al.* synthetisierten pTPP erreicht wird. Außerdem wurden sie über eine Yamamoto Polymerisation synthetisiert.^[112] Die Autoren konnten mittels ^{31}P NMR-Spektroskopie eine Koordination der Phosphorzentren der Polymere an das BCF nach Imprägnierung nachweisen. Nach der Imprägnierung konnte im Vergleich zu dem reinen Polymer eine Tieffeldverschiebung von 6.5 bzw. 14.7 ppm festgestellt werden. Zudem konnten sie durch H/D Austausch die Wasserstoffaktivierung durch das

Polymer/BCF-Paar mittels ^1H NMR-Spektroskopie nachweisen. Jedoch wurde keine katalytische Anwendung des Systems erwähnt.^[112] Auch diese semi-immobilisierten FLP sind interessante Kandidaten für die vorgestellte Hydrierungsreaktion.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch dieser Ansatz interessant ist und weiterverfolgt werden sollte, da durchaus Potential für eine erfolgreiche katalytische Hydrierung durch Polyphosphane/BCF FLP besteht.

4 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit der Herstellung von Polymeren für die Katalyse. Zum einen wurden Polymere für die Immobilisierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol bzw. Cyclohexen hergestellt. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Darstellung neuartiger Polymere als Basis für ein semi-immobilisiertes FLP, das die H₂-Aktivierung und eine folgende Hydrierung möglich macht.

Die meisten chemischen Umsetzungen im industriellen Umfeld werden mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt. Durch den Einsatz von Katalysatoren wird beispielsweise die Synthese von Bulk- und Feinchemikalien stark erleichtert. Funktionalisierte poröse Polymere eröffnen Wege, die Vorteile homogener molekularer und heterogener Katalysatoren zu vereinen. Aufgrund funktioneller Gruppen und hoher spezifischer Oberflächen der Polymere können molekulare Katalysatoren auf unterschiedliche Art und Weise immobilisiert werden. Eine Möglichkeit zur Immobilisierung molekularer Katalysatoren ist die Bildung einer koordinativen Bindung zwischen Polymer und dem Zentralatom des molekularen Katalysators. Dabei fungieren beispielsweise Lewis-basische funktionelle Gruppen des Polymers als Liganden, die eine koordinative Bindung mit dem Lewis-sauren Zentrum des Übergangsmetallkomplexes oder des organischen molekularen Katalysators eingehen. Aus derartigen Immobilisierungen resultieren oft Katalysatoren, die hohe Aktivität und Selektivität sowie gleichzeitig gute Stabilität und einfache Katalysatorrückgewinnung aufweisen. Aufgrund der unkomplizierten Katalysatorabtrennung nach der Katalyse, die beispielsweise durch Filtration realisiert werden kann, können immobilisierte Katalysatoren in vielen Fällen rezykliert werden, was im Gegensatz dazu für homogene molekulare Katalysatoren meist aufwendig ist. Mögliche Nachteile immobilisierter molekularer Katalysatoren ergeben sich aus Katalysatorauslaugen, geringerer Aktivität als der jeweilige molekulare Katalysator und weiteren Desaktivierungsprozessen, die heterogene Katalysatoren im Allgemeinen betreffen können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst durch Lithiierung von 4,4'-Dibromobiphenyl und anschließende Vernetzung mit Phosphorchloriden wie PCl₃ und 1,2-(Diphenylphosphinoethan) die literaturbekannten Polyphosphane pTPP sowie pDPPE synthetisiert. Neben pTPP und pDPPE wurden außerdem pDPPBe sowie ein kommerziell erhältliches pb-TTP mit Hilfe unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden untersucht. Mittels ³¹P MAS NMR-Spektroskopie konnten trivalente Phosphorzentren nachgewiesen werden. N₂-Physisorptionsmessungen bestätigten die Porosität der Polyphosphane. Das kommerzielle pb-TTP wurde für die Immobilisierung von [RhCl(CO)₂]₂, RhCl₃·xH₂O und Rh(acac)₃ eingesetzt. Neben einer Farbänderung des Materials konnte die erfolgreiche Bildung einer koordinativen Bindung zwischen Phosphorzentren des Polymers und dem Rhodium-Zentralion

von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ und $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konnte über ^{31}P MAS NMR-Spektroskopie bzw. Elementaranalyse nachgewiesen werden. Die Immobilisierung von $\text{Rh}(\text{acac})_3$ war hingegen nicht erfolgreich. Die Immobilisierung von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ auf pTPP, pDPPE und pDPPBe zeigte ebenso eine Farbänderung des Materials von blass-gelb zu gelb. Zudem konnte die koordinative Rh–P-Bindung im ^{31}P MAS NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Die erfolgreich auf pb-TTP immobilisierten Katalysatoren Rh@pb-TTP und RhCl@pb-TTP wurden zunächst in der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol getestet. Rh@pb-TTP wurde zudem mit zwei verschiedenen Rh/P-Verhältnissen von 1:5 und 2:5 eingesetzt und erzielte jeweils eine Ausbeute von 44 und 84%, obwohl bezogen auf den Rh-Gehalt die gleiche Menge des Katalysators eingesetzt wurde. Dies resultiert vermutlich aus einem nicht ausreichenden Quellen des Polymers in der Reaktionslösung, sodass nicht alle katalytisch aktiven Zentren zugänglich sind. Dadurch ist die effektive Katalysatormenge bei einer geringeren Beladung kleiner, was in einer geringeren Aktivität resultiert. Die Aktivität ist zudem geringer als bei dem molekularen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, das zu einer Ausbeute von 100% führte. RhCl@pb-TTP zeigte ebenso eine gute Ausbeute von 65%, wobei die Aktivität des molekularen $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ geringer war. Bei Rezyklierversuchen des Rh@pb-TTP (Rh/P=2:5) und RhCl@pb-TTP brach die Ausbeute deutlich auf jeweils 39 bzw. 42% ein. Der wahrscheinlichste Grund hierfür ist ein Katalysatorauslaugen, was durch die dunkelbraune Färbung der Reaktionslösung impliziert wurde.

Da in der Hydroxycarbonylierung immer Vollumsatz erreicht wurde und daher ein Katalysatorvergleich nicht sinnvoll ist, wurde das Substrat gewechselt. Cyclohexen wurde eingesetzt, da die Hydroxycarbonylierung des Cyclohexanols zunächst über eine Dehydratisierung verläuft. Hier wurde das auf pb-TTP, pTPP, pDPPE sowie pDPPBe immobilisierte $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ als Katalysator verwendet. Rh@pDPPE und Rh@pDPPBe zeigten keine Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure. Anhand des Einsatzes von pb-TTP konnte gezeigt werden, dass der Verzicht auf molekulares PPh_3 in der Reaktionsmischung bei den immobilisierten Katalysatoren zu einem geringeren Katalysatorauslaugen bei gleichzeitiger Erhöhung der Aktivität sowie der Selektivität führt. Dies liegt wahrscheinlich an einem Gleichgewicht der Koordination des PPh_3 und der polymeren Triphenylphosphan-Gruppen an das Rhodium-Zentralion. Das beste Ergebnis wurde mit Rh@pTPP ohne zusätzliches PPh_3 erreicht. Die Aktivität war bei diesem mit einem Umsatz von 91% sogar höher als die des molekularen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit 82%, wobei die Selektivität des molekularen Katalysators mit 70% etwas höher liegt als die des Rh@pTPP . Gleichzeitig konnte jedoch gezeigt werden, dass bei Einsatz des Rh@pTPP ohne PPh_3 kaum bis kein Katalysatorauslaugen stattfindet, was durch eine Elementaranalyse des Materials vor sowie nach der Katalyse bestätigt wurde.

Zusammenfassend führt die erfolgreiche Immobilisierung des Rhodium-Katalysators auf Polyphosphanen zu Katalysatoren, die gute Ergebnisse in der Hydroxycarbonylierung erzielen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit lag der Fokus auf der Darstellung von Polymeren mit Lewis-basischen Zentren als Basis für ein semi-immobilisiertes in situ FLP, das in der Lage ist, H₂ zu aktivieren und eine Hydrierung zu katalysieren. Hierfür wurden zum einen die Polyphosphane pTPP, pDPPE und pDPPBe in Kombination mit BCF in der katalytischen Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin getestet, was jedoch nicht erfolgreich war. Jedoch stellen sie trotzdem einen interessanten Ansatz für eine FLP-Basis dar.

Weiterhin wurden verschiedene neuartige Polyamine durch eine Polykondensation synthetisiert und charakterisiert, wobei diese nicht porös sind. Eines dieser Polyamine, das als PA bezeichnet wird, zeigte in Kombination mit BCF eine hervorragende katalytische Aktivität in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat. Dies bedeutet, dass erfolgreich in situ ein semi-immobilisiertes FLP gebildet wurde. Die Ausbeute bei Einsatz von 10 mol% BCF und 50 mg PA liegt sogar höher als die der molekularen Referenz DABCO/BCF. Es konnte bereits nach 6 h Vollumsatz erreicht werden. Wird die Hälfte der Katalysatormenge eingesetzt, zeigen sich für PA/BCF geringere Ausbeuten als für DABCO/BCF. Katalysen bei 20, 40 und 60 bar zeigten keine signifikante Druckabhängigkeit der Reaktion bei Einsatz von PA/BCF. Neben PA/BCF wurden außerdem ein Träger-Base-abgeleitetes mikroporöses Polymer sowie unterschiedliche CTF-Materialien in der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat eingesetzt und stellen trotz stark schwankender Ausbeuten einen interessanten Ansatz dar. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Reaktion stark anfällig für geringste Mengen Feuchtigkeit ist, weshalb auf eine ausreichende Trocknung aller eingesetzter Materialien geachtet werden muss. Bereits geringe Mengen Wasser deaktivieren die starke Lewis-Säure BCF.

Das molekulare Referenz-FLP DABCO/BCF wurde mit Hilfe von ¹¹B NMR- und IR-Spektroskopie sowie DFT-Berechnungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei DABCO/BCF nicht um ein FLP nach klassischem Verständnis handelt, sondern ein Gleichgewicht zwischen Addukt und FLP wahrscheinlicher ist. Es konnten B–N-Bindungen nachgewiesen werden. Trotzdem war eine H₂-Aktivierung durch DABCO/BCF möglich, was durch den Nachweis des BCF-Hydrids in der ¹¹B NMR-Spektroskopie eindeutig bewiesen und durch die aus den DFT-Berechnungen resultierende negative Gibbs-Energie bestätigt wurde.

Aufgrund seiner sehr guten katalytischen Eigenschaften wurde das PA/BCF System weiterhin mit Hilfe von IR-Spektroskopie sowie DFT-Berechnungen untersucht, wobei für die DFT-Berechnungen ein Modellmolekül herangezogen wurde, um die Rechenzeit zu verkürzen. Hier konnte ebenso wie bei DABCO/BCF auf ein Gleichgewicht zwischen Addukt und FLP geschlossen werden. Jedoch konnte auch für PA/BCF die Fähigkeit zur H₂-Aktivierung durch den Nachweis geringer Mengen des BCF-Hydrids im ¹¹B NMR-Spektrum in der Reaktionslösung gezeigt werden. Dies wurde auch durch die aus den DFT-Berechnungen erhaltene negative Gibbs-Energie unterstrichen.

PA/BCF wurde außerdem mit Hilfe von Festkörper ^1H , ^{11}B und N MAS NMR-Experimenten, die an der UC Santa Barbara durchgeführt wurden, charakterisiert. Dafür wurde das PA mit BCF imprägniert. Die N NMR-Experimente zeigten jedoch ein zu schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, sodass sie nicht weiterverfolgt wurden. Festkörper ^{11}B MAS NMR-Spektroskopie wurde an trockenem sowie an mit Toluol befeuchtetem BCF-imprägniertem PA durchgeführt. Dabei konnten mittels Spektrenentfaltung unterschiedliche B–N-Wechselwirkungen festgestellt werden. Es konnten sowohl chemische Verschiebungen beobachtet werden, die auf kovalente B–N-Bindungen schließen lassen als auch welche, die auf frustrierte Wechselwirkungen hinweisen.

Zusammenfassend konnte bei der Immobilisierung des Rhodiumkatalysators ein sehr aktiver Katalysator für die Hydroxycarbonylierung erhalten werden, der zudem kein Katalysatorauslaugen zeigt.

In Bezug auf die Darstellung von Polymeren als Basis für ein semi-immobilisiertes FLP wurde ein neuartiges PA synthetisiert, das in Kombination mit BCF in der Lage war H_2 zu aktivieren und eine Hydrierung mit sehr guter Aktivität zu katalysieren. Die in situ Bildung eines semi-immobilisiertes FLP aus dem neuartigen PA und BCF war erfolgreich.

Anhang

A Experimenteller Teil

A.1 Allgemeine Informationen

A.1.1 Autoklaven

Für alle Reaktionen, die bei erhöhtem Druck durchgeführt wurden, wurde das Autoklavsystem Parr Series 5000 Multiple Reactor System unter Aufzeichnung des Drucks, der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit während der Reaktion verwendet. Die 45 mL Autoklaven bestehen aus Hastelloy C.

A.1.2 Glovebox

Es wurden Gloveboxen der Firma mBraun eingesetzt, um unter Argon-Atmosphäre Chemikalien einzuwiegen und zu lagern.

A.2 Methoden und Analytik

A.2.1 Thermogravimetrische Analyse/Dynamische Differenzkalorimetrie (TG/DSC)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden unter Verwendung eines TG STA 409 C/CD der Firma Netzsch oder eines TGA/DSC 1 STAR[®] Systems von Mettler Toledo durchgeführt. Hierfür wurden ca. 10 mg der Probe in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen, mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ auf 1000 °C geheizt und die Massenänderung der Probe gemessen. Mittels eines Referenztiegels wurde zudem die dynamische Differenzkalorimetrie gemessen.

A.2.2 Stickstoff-Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen von Materialien und Katalysatoren wurden entweder an einem Quadrasorb SI von Quantachrome Instruments, an einem Autosorb iQ von Quantachrome Instruments oder einem Micromeritics ASAp 2000 von Micromeritics GmbH in flüssigem Stickstoff durchgeführt. Die Proben wurden hierfür mindestens 6 h bei 120 °C im Vakuum aktiviert. Für die Multipoint-Oberflächenbestimmung nach der Brunauer–Emmet–Teller (BET)-Methode wurden Messpunkte im Bereich von $p/p_0=0.05-0.3$ ausgewertet. Für die t-plot-Methode, mit der die Mikroporenvolumina und -oberflächen bestimmt wurden, wurde der lineare Bereich des Adsorptionsastes ausgewertet.

A.2.3 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem Siemens D5000 Diffraktometer mit einer Schrittweite von 0.020° in einem Bereich von $2\theta=3-90^\circ$ durchgeführt, wobei die Messzeit jedes Winkels 1 s betrug. Als Röntgenstrahlenquelle wurde die Cu- K_α -Linie der Wellenlänge $\lambda=0.154$ nm verwendet.

A.2.4 Elementaranalyse (CHN)

Die CHN-Elementaranalysen wurden an einem Vario EL von Elementar durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Massenprozent angegeben.

A.2.5 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Elementaranalysen wurden mit einem Spectroflame ICP Model D der Firma Spectro Analytical Instruments durchgeführt. Die jeweiligen Lösungen wurden im Messgerät durch ein Ar-Plasma angeregt und die optische Emission zwischen 165 und 800 nm detektiert. Unter Verwendung von Referenzproben konnte der Metallgehalt in mg g^{-1} oder mg L^{-1} umgerechnet werden.

A.2.6 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (SEM/EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde an einem JEOL JSM-7000F mit Feldemissionskathode und kombiniertem EDX/EBSD-System EDAX Pegasus im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) an der RWTH Aachen durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Anregungsspannungen angelegt. Alle Proben wurden vor der Messung mit Kohlenstoff beschichtet.

A.2.7 Infrarotspektroskopie (IR Spektroskopie)

Die ATR-IR Messungen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden an einem Bruker ALPHA FT-IR Spektrometer mit Platinum-ATR innerhalb einer Glovebox durchgeführt.

A.2.8 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

A.2.8.1 Flüssigphasen NMR Spektroskopie

Die NMR Messungen der Flüssigproben wurden entweder an einem Bruker AV III 400 mit einer Frequenz von 400MHz oder einem Bruker AV III 300 durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde entweder CDCl_3 , Toluol- d_8 , oder $\text{DMSO}-d_6$ verwendet.

A.2.8.2 Festkörper MAS-NMR Spektroskopie

Festkörper MAS $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ und $^{13}\text{C}(\text{CP})$ NMR wurde an einem 500 MHz Bruker Avance III Spektrometer unter MAS Konditionen durchgeführt.

Festkörper ^{11}B , ^{14}N und ^1H NMR Experimente wurden an einem Bruker Avance500 WB Spektrometer (11.7 T) unter MAS Konditionen bei dem jeweils gewünschten Spin an der UC Santa Barbara in Kalifornien durchgeführt.

A.2.9 Gaschromatographie (GC)

Die aus den Katalysen erhaltenen Reaktionslösungen wurden mittels GC analysiert. Als Detektor wurde jeweils ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet.

A.2.9.1 Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat

Für die Analyse der Flüssigproben aus der Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat wurde eine Trace GC von Thermo Fisher verwendet. Es wurde eine Rtx-5 Sil MS Säule der Länge 30 m mit einem Innendurchmesser von 0.28 mm und einer Filmdicke von 0.25 μm eingesetzt. Alle für die GC Messungen relevanten Einstellungen sind in Tabelle A-1 aufgeführt.

Tabelle A-1: GC-Einstellung für die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat.

Injektor	Split (33:1), Split Flow: 50 mL min ⁻¹
Injektortemperatur	250 °C
Detektortemperatur	250 °C
Trärgas	1.5 mL min ⁻¹ N ₂
Temperaturprogramm	50 °C isotherm für 5 min, 8 °C min ⁻¹ auf 280 °C, 15 min halten

A.2.9.2 Carbonylierung von Cyclohexanol

Die Analyse der Flüssigproben aus der Carbonylierung von Cyclohexanol erfolgte an einer Trace GC von Thermo Fisher mittels einer CP-Wax-52 Säule mit einer Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25 μm . Alle relevanten GC-Einstellungen der verwendeten Methode sind in Tabelle A-2 zu finden.

Tabelle A-2: GC-Einstellung für die Analyse der Carbonylierung von Cyclohexanol.

Injektor	Split (53:1), Split Flow: 80 mL min ⁻¹
Injektortemperatur	250 °C
Detektortemperatur	250 °C
Trägergas	1.5 mL min ⁻¹ He
Temperaturprogramm	40 °C isotherm für 7 min, 8 °C min ⁻¹ auf 200 °C, 30 min halten

A.2.9.3 Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin

Zur Analyse der Flüssigproben aus der Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin wurde eine Focus 3 GC mit einer FS-Supreme-5MS Säule mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm verwendet. Die relevanten GC-Einstellungen sind Tabelle A-3 zu entnehmen.

Tabelle A-3: GC-Einstellungen für die Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin.

Injektor	Split (40:1), Split Flow: 60 mL min ⁻¹
Injektortemperatur	250 °C
Detektortemperatur	250 °C
Trägergas	1.5 mL min ⁻¹ He
Temperaturprogramm	50 °C isotherm für 5 min, 8 °C min ⁻¹ auf 280 °C, 15 min halten

A.2.10 DFT-Berechnungen

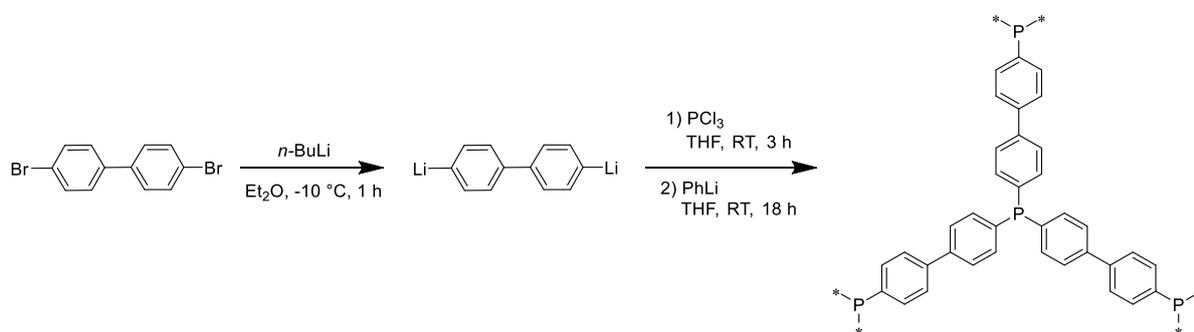
Die DFT-Berechnungen wurden freundlicherweise von Jens Kothe am Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrolchemie am ITMC der RWTH Aachen durchgeführt. Für die DFT-Berechnungen wurde die Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP mit Toluol als Lösungsmittelsystem verwendet. SMD ist das Lösungsmittelmodell, wobei hier Toluol als Lösungsmittel gewählt wurde, da dieses auch in den Experimenten eingesetzt wurde. Das Funktional B97D3 berücksichtigt Dispersionswechselwirkungen (D3) und enthält eine Verfeinerung (BJ). Bei def2-TZVP handelt es sich um einen sehr großen Basissatz mit einer hohen Genauigkeit. Die isolierten Strukturen wurden mittels Ball&Stick-Format illustriert. Die Radii wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit auf 75% skaliert, und ebenso wurden Wasserstoffatome bis auf die Wasserstoffatome, die an den LS oder LB Zentren durch die Wasserstoffaktivierung gebunden sind, nicht dargestellt.

A.3 Material- und Katalysatorsynthese

A.3.1 Synthese von Polyphosphanen

Tabelle A-4: Verwendete Chemikalien für die Synthese der nach HAUSOUL *et al.* synthetisierten Polyphosphane.

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
4,4'-Dibromo-1,1'-biphenyl	98	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium Lösung	1.6 M in Hexan	Sigma-Aldrich
Phosphortrichlorid	≥99	Merck
1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan	97	abcr
Phenyllithium Lösung	1.9 M in Et ₂ O	Alfa Aesar
Et ₂ O	≥99.8	PanReac AppliChem
<i>n</i> -Pentan	≥99.8	Alfa Aesar
THF	aus Lösungsmitteltrocknungsstation	
MeOH	≥99.8	Chemsolute



Schema A-1: Darstellung von pTPP.

Die Synthese von Polyphosphanen erfolgte mit Hilfe von Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Ar-Atmosphäre. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung getrocknet und entgast.

In einem Schlenk-Kolben wurde 4,4'-Dibromobiphenyl (6.24 g, 20.0 mmol) in Diethylether (150 mL) unter Rühren gelöst. *n*-Butyllithium (50 mL, 80 mmol, 1.6 M in Hexan) wurde mittels Spritze bei -10 °C zu der Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt, bis es Raumtemperatur erreichte. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mit Hilfe einer Schlenk-Fritte abfiltriert und anschließend in Diethylether (200 mL) suspendiert. Nach 5 min Rühren wurde der Feststoff erneut

abfiltriert und danach in *n*-Pentan (200 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde 5 min gerührt, woraufhin der Feststoff abfiltriert wurde. Der Feststoff wurde in THF (120 mL) dispergiert. PCl_3 (1.79 g, 13.00 mmol) wurde in THF (60 mL) gelöst und danach mit Hilfe einer Spritze über einen Zeitraum von 1.5 h zu der Suspension hinzugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde anschließend weitere 0.5 h gerührt. Nach Zugabe von Phenyllithium (18 mmol, 1.9 M in Et_2O) zu der tief-lilafarbenen Reaktionslösung wurde diese über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Methanol (10 mL) wurde hinzugegeben, wodurch eine bräunlich-gelbe Dispersion erhalten wurde. Der Feststoff wurde abfiltriert und dann wieder in Methanol (200 mL) dispergiert. Nach einem weiteren Waschzyklus wurde der Feststoff in Diethylether redispersiert, abfiltriert und anschließend bei 60 °C im HV getrocknet. Polytriphenylphosphan (pTPP) wurde als blassgelbes Pulver erhalten.

Die Darstellung von Poly-(1,2-diphenylphosphino)ethan (pDPPE) und Poly-(1,2-diphenylphosphine)benzol erfolgte analog zu der Synthese von pTPP, allerdings wurden die Mengen des jeweiligen Chlorids bezüglich der unterschiedlichen Anzahl der funktionellen Gruppen umgerechnet.

A.3.2 Immobilisierung von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ auf Polyphosphanen

Tabelle A-5: Verwendete Chemikalien für die Immobilisierung der Rhodiumspezies auf Polyphosphanen.

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$	97	Sigma-Aldrich
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$	Rh: 50.1–52.9%	Alfa Aesar
$\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
$\text{Rh}(\text{acac})_3$	97	Sigma-Aldrich
Toluol	getrocknet und über Molsieb 4Å unter Ar gelagert	
polymergebundenes Triphenylphosphan	auf PS, vernetzt mit 2% DVB 100–200 mesh, Beladung (PPh_3): 3.2 mmol g^{-1}	Sigma-Aldrich

Die Immobilisierung von $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$ auf Polyphosphanen erfolgt mit Hilfe einer Glovebox und von Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Ar-Atmosphäre. Toluol wurde vor der Benutzung getrocknet und entgast.

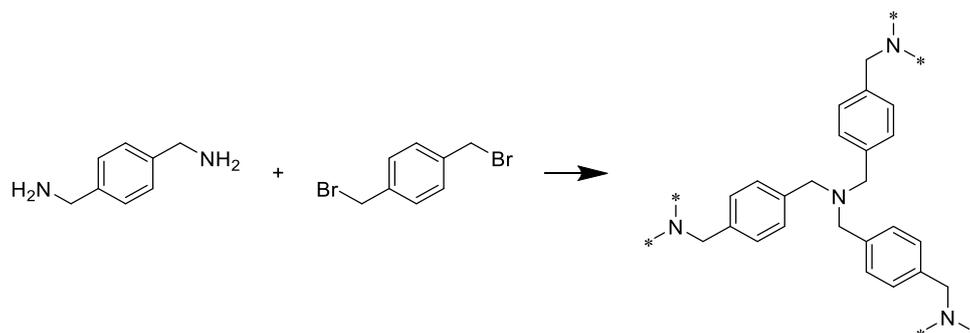
Eine Suspension des Polyphosphans in Toluol wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine dem gewünschten Rh/P-Verhältnis entsprechende Menge an $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$ wurde in einem Schlenk-Kolben in Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wurde mittels Kanüle unter Rühren zu der Polymersuspension getropft. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde mit Hilfe

einer Schlenk-Fritte abfiltriert und das farblose Filtrat wurde mit ICP-OES auf Rh-Gehalt analysiert. Der gelbe Feststoff wurde im HV getrocknet.

A.3.3 Synthese von Polyaminen

Tabelle A-6: Verwendete Chemikalien bei der Synthese der Polyamine nach SINGH *et al.*^[56]

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
<i>p</i> -Xylylendiamin	99	Sigma-Aldrich
<i>p</i> -Phenylendiamin	97	Alfa Aesar
1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol	>93	TCI Deutschland GmbH
NaHCO ₃	99.5–100.5	Sigma-Aldrich
Natriumdodecylsulfat	≥99.0	Sigma-Aldrich
1,4-Bis(bromomethyl)benzol	97	Sigma-Aldrich
4,4'-Bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl	95	Sigma-Aldrich
4,4'-Bis(bromomethyl)-1,1'-biphenyl	≥97	Sigma-Aldrich
4,4'-Dibromo-1,1'-biphenyl	≥98	Sigma-Aldrich
EtOH	≥99.9 oder technisches EtOH, aufgereinigt durch Rotationsverdampfer	Chemsolute
MeOH	≥99.8	Chemsolute
EtOAc	≥99.8 oder technisches EtOH, aufgereinigt durch Rotationsverdampfer	Chemsolute
CHCl ₃	≥99.5	Chemsolute
DCM	≥99.9	Chemsolute
Toluol	≥99.7	Chemsolute
THF	≥99.9	Chemsolute
Triethylamin	≥99.0	Chemsolute



Schema A-2: Darstellung des PA aus *p*-Xylylendiamin und 1,4-Bis(bromomethyl)benzol.

Zu einer Suspension des Diamins (2.5 mmol, 1.0 Äquiv.), NaHCO₃ (11 mmol, 4.4 Äquiv.) und SDS in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (*v/v*=1:1) wurde eine Lösung des Dihalogenids (5.5 mmol, 2.2 Äquiv.) in THF (30 mL) unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit VE-Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch war. Danach wurde mit THF, Methanol, Ethylacetat und Aceton gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat bei 95 °C für mindestens 48 h extrahiert. Anschließend wurde der weiße Feststoff bei leicht erhöhter Temperatur von unter 60 °C am HV getrocknet.

A.3.4 Immobilisierung von BCF auf PA

Tabelle A-7: Verwendete Chemikalien für die Immobilisierung von BCF auf PA.

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
Tris(pentafluorophenyl)boran	97	Alfa Aesar
Toluol		

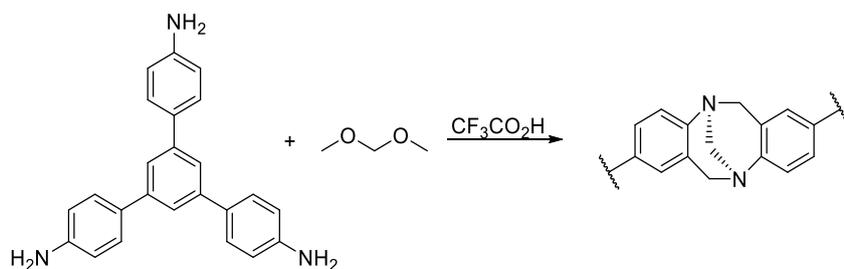
Vorgetrocknetes Toluol wurde über Na/Benzophenon getrocknet, entgast und in der Glovebox gelagert.

Die gewünschte Menge Polyamin wurde in einen Schlenk-Kolben eingewogen und bei 120 °C am HV ausgeheizt. In der Glovebox wurde Tris(pentafluorophenyl)boran zu dem Polyamin hinzugegeben. Anschließend wurde Toluol hinzugefügt und die Suspension über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde evaporiert und der Feststoff im HV getrocknet.

A.3.5 Synthese des polymeren Träger-Base Derivats (TB-MOP)

Tabelle A-8: Verwendete Chemikalien für die Darstellung des TB-MOP.

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol	>93	TCI Deutschland GmbH
Trifluoressigsäure	≥99	Sigma-Aldrich
Dimethoxymethan	99	Sigma-Aldrich
Ammoniumhydroxid-Lösung, 25% (NH ₃)	Reag. Ph.Eur.	Sigma-Aldrich
THF	≥99.9	Chemsolute
MeOH	≥99.8	Chemsolute
Aceton	≥99.5	Chemsolute



Schema A-3: Darstellung des TB-MOP durch säurekatalysierte Polykondensation mit DMM.

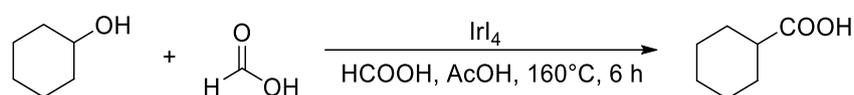
1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol (0.7033 g, 2 mmol) wurde in Trifluoressigsäure (10 mL, 0.26 mol) gelöst. Unter Kühlung im Eisbad wurde unter Rühren tropfenweise Dimethoxymethan (2 mL, 22.6 mmol) über eine Zeit von 15 min zu der Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 2.5 h gerührt. Danach wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für mindestens 45.5 h gerührt. Danach wurde es langsam in eine wässrige Ammoniumhydroxid-Lösung gegeben und für 2–3 h stark gerührt, während ein brauner Feststoff gebildet wurde. Die Suspension wurde abfiltriert und der braune Feststoff mit VE-Wasser, THF, Methanol und Aceton gewaschen. Anschließend wurde er bei 60 °C über Nacht und danach 2 h bei 120 °C am HV getrocknet. Das Produkt wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

A.4 Katalyse

A.4.1 Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol (iridiumkatalysiert)

Tabelle A-9: Verwendete Chemikalien

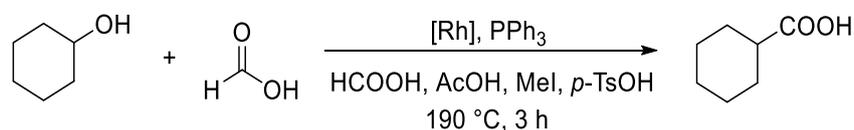
Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
Cyclohexanol	99	Sigma-Aldrich
Ameisensäure	99–100	Chempur
Essigsäure	≥99.5	Chempur
Irl ₄	99.95	Alfa Aesar
<i>n</i> -Pentansäure	analytischer Standard	Supelco



Schema A-4: Iridiumkatalysierte Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol.

Cyclohexanol (1.031 g, 10.3 mmol), Ameisensäure (1.841 g, 40.0 mmol), Essigsäure (2.92 g, 48.7 mmol) und Iridium(IV)iodid (80 mg, 0.11 mmol) wurden in einen mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Autoklaven (Hastelloy-C, Multireaktorensystem MRS 5000 von Parr) eingewogen. Anschließend wurde die Reaktion unter Rühren bei 500 rpm durch Aufheizen des Autoklaven auf 160 °C gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 6 h wurde die Reaktion mit Hilfe eines Eisbads gestoppt. Die Reaktionslösung wurde dem Autoklaven entnommen und anschließend unter Verwendung von *n*-Pentansäure als internem Standard mittels GC analysiert.

A.4.2 Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol (rhodiumkatalysiert)



Schema A-5: Rhodiumkatalysierte Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol.

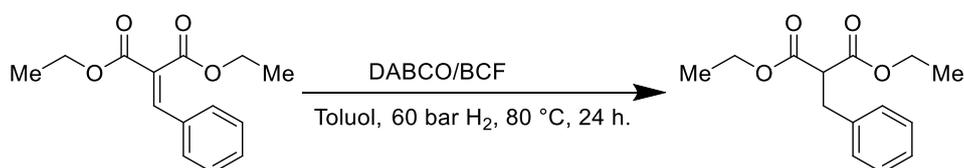
Cyclohexanol (1.472 g, 14.7 mmol), Ameisensäure (2.71 g, 58.9 mmol), Essigsäure (3.53 g) und Methyljodid (0.227 g, 1.6 mmol) wurden in einen mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Autoklaven (Hastelloy-C, Multireaktorensystem MRS 5000 von Parr) eingewogen. [RhCl(CO)₂]₂ (59 mg, 1.5 mmol) oder die entsprechende Menge Rh@Polymer, Triphenylphosphan (462 mg, 1.76 mmol) sowie *p*-Toluolsulfonsäure (29 mg, 0.15 mmol) wurden in der Glovebox eingewogen und zu dem

flüssigen Reaktionsgemisch gegeben. Der Autoklav wurde drei Mal mit Argon gespült. Anschließend wurde die Reaktion unter Rühren bei 500 rpm durch Aufheizen des Autoklaven auf 190 °C gestartet. Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurde die Reaktion mit Hilfe eines Eisbads gestoppt. Die Reaktionslösung wurde dem Autoklaven entnommen und der Katalysator gegebenenfalls durch Filtration abgetrennt. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Verwendung von *n*-Pentansäure als internem Standard mittels GC analysiert.

A.4.3 Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat

Tabelle A-10: Verwendete Chemikalien für die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat.

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	≥99	Sigma-Aldrich
Tris(pentafluorophenyl)boran	97	Alfa Aesar
Diethylbenzylidenmalonat	≥99.0	Sigma-Aldrich
Tribenzylamin	≥99	Alfa Aesar
Polyamine	–	–
TB-MOP	–	–
CTF-b-2	–	freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Jens Artz
CTF-c-2	–	freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Jens Artz
CTF-d-1	–	freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Jens Artz



Schema A-6: Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit DABCO/BCF.

Die Vorbereitung der Hydrierungsreaktionen erfolgte ausschließlich unter Luft- und Wasserausschluss in Ar-Inertgasatmosphäre unter Verwendung von Schlenk-Technik und einer Glovebox. Vorgetrocknetes Toluol wurde über Na/Benzophenon getrocknet, entgast und in der Glovebox gelagert. Diethylbenzylidenmalonat wurde über 4 Å Molekularsieb getrocknet und mit Hilfe der

Freeze–Pump–Thaw-Methode entgast, bis keine Gasblasen mehr aufstiegen. DABCO und BCF wurden jeweils unter Argon sublimiert. Diethylbenzylidenmalonat, BCF und die verwendeten trockenen und entgasten Lösungsmittel wurden innerhalb einer Labstar Glovebox von mBraun gelagert. Für die Katalyseversuche wurden das bereits erwähnt MRS-5000 Autoklavensystem von Parr sowie Glaseinsätze und kreuzförmige Magnetrührstäbchen verwendet.

a) DABCO/BCF als Katalysator

DABCO (4.4 mg, 0.040 mmol, 10 mol%) wurde in der Glovebox eingewogen und in getrocknetem Toluol (4 mL) gelöst. BCF (0.041 mmol, 10 mol%) wurde in der Glovebox eingewogen und in trockenem Toluol (4 mL) gelöst. Diese Lösung wurde zu der Lösung von DABCO in Toluol gegeben. Diethylbenzylidenmalonat (90 μ L, 99 mg, 0.4 mmol) wurde zu der Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argon in einen zuvor am HV ausgeheizten Autoklav mit Glaseinsatz gegeben. Der Autoklav wurde mit 60 bar H_2 beaufschlagt und das Reaktionsgemisch bei 80 °C für 24 h gerührt. Danach wurde Ethylheptanoat als Standard zu der Reaktionslösung gegeben und die Ausbeute mit Hilfe von GC bestimmt.

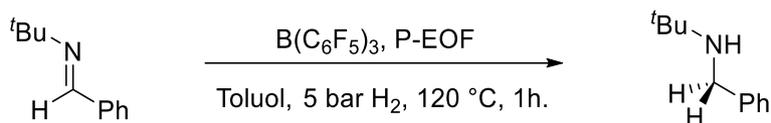
b) Polymer/BCF als Katalysator

Das Polymer (50 mg) wurde in einen ausgeheizten Autoklaven mit Glaseinsatz und Magnetrührer eingewogen und anschließend für mindestens 2 h bei 120 °C aktiviert. BCF (0.041 mmol, 10 mol%) und Diethylbenzylidenmalonat (99 mg, 0.399 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr bei Raumtemperatur in Toluol gelöst. Anschließend wurde die Lösung im Ar-Gegenstrom mittels Kanüle in den Autoklaven überführt, der dann mit dem gewünschten H_2 -Überdruck beschickt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren mit 500 rpm auf 80 °C gebracht. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurde die Reaktion mit einem Eisbad gestoppt. Ethylheptanoat wurde als Standard zu dem Reaktionsgemisch in dem Autoklaven gegeben und die Ausbeute mit Hilfe von GC bestimmt.

A.4.4 Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin

Tabelle A-11: Verwendete Chemikalien für die Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin.

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
<i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin	98	Sigma-Aldrich
Tris(pentafluorophenyl)boran	97	Alfa Aesar



Schema A-7: Hydrierung von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin mit P-EOF/BCF.

Vor der Reaktion wurde Toluol in Ar-Atmosphäre über Nacht über CaH_2 getrocknet und anschließend destilliert. *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin wurde mittels *Freeze–Pump–Thaw-Methode* entgast.

Ein evakuierter Autoklav innerhalb einer Glovebox mit Magnetrührstab und Glaseinsatz wurde mit dem Imin (178 μL , 161.3 mg, 1 mmol), BCF (25.6 mg, 0.05 mmol, 5 mol%), P-EOF (100 mg) und trockenem Toluol (4 mL) beschickt. Die Reaktionsmischung wurde mit 5 bar H_2 beaufschlagt und bei 120 °C für 1 h gerührt.

A.4.5 H_2 -Aktivierung mit DABCO/BCF und PA/BCF

Tabelle A-12: Verwendete Chemikalien für die H_2 -Aktivierung.

Chemikalie	Reinheit [%]	Lieferant
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	≥ 99	Sigma-Aldrich
Tris(pentafluorophenyl)boran	97	Alfa Aesar

Die verwendeten Chemikalien wurden wie für die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat aufgereinigt und getrocknet.

DABCO (4.4 mg, 0.040 mmol, 10 mol%) oder PA (50 mg) und BCF (0.041 mmol, 10 mol%) wurden innerhalb einer Glovebox in einem ausgeheizten Schlenk-Rohr in Toluol- d_8 (8 mL) gelöst und anschließend in einen ausgeheizten Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetrührstab überführt. Der Autoklav wurde mit H_2 beaufschlagt und das Reaktionsgemisch anschließend für 24 h bei 80 °C und 500 rpm gerührt. Nach der Reaktion wurde der noch heiße Autoklav innerhalb einer Glovebox geöffnet und die Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen überführt und so schnell wie möglich mittels ^{11}B NMR Spektroskopie gemessen.

B Daten

B.1 Polyphosphane und immobilisierte Rh-Katalysatoren für die Hydroxycarbonylierung

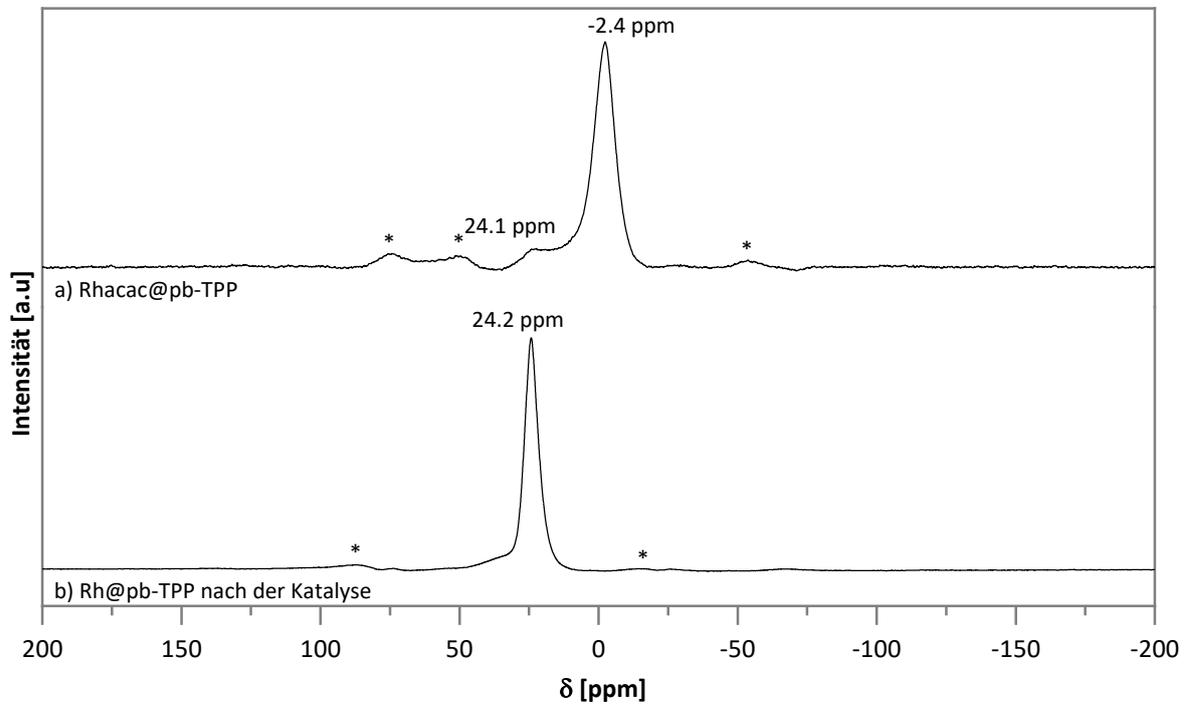


Abbildung B-1: ^{31}P MAS NMR-Spektren an a) dem Versuch $\text{Rh}(\text{acac})_3$ auf pb-TPP zu immobilisieren und b) von Rh@pb-TPP nach der Katalyse und Filtration und Lagerung an Luft.

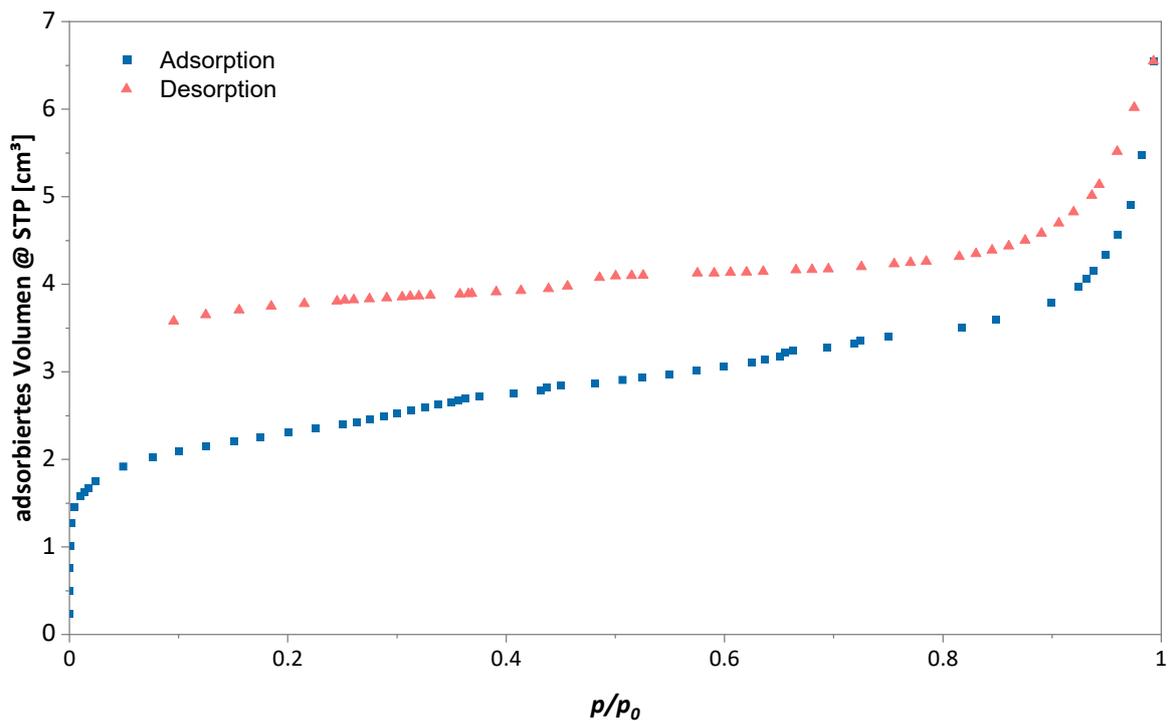


Abbildung B-2: N₂-Physisorptionsisotherme von pTPP.

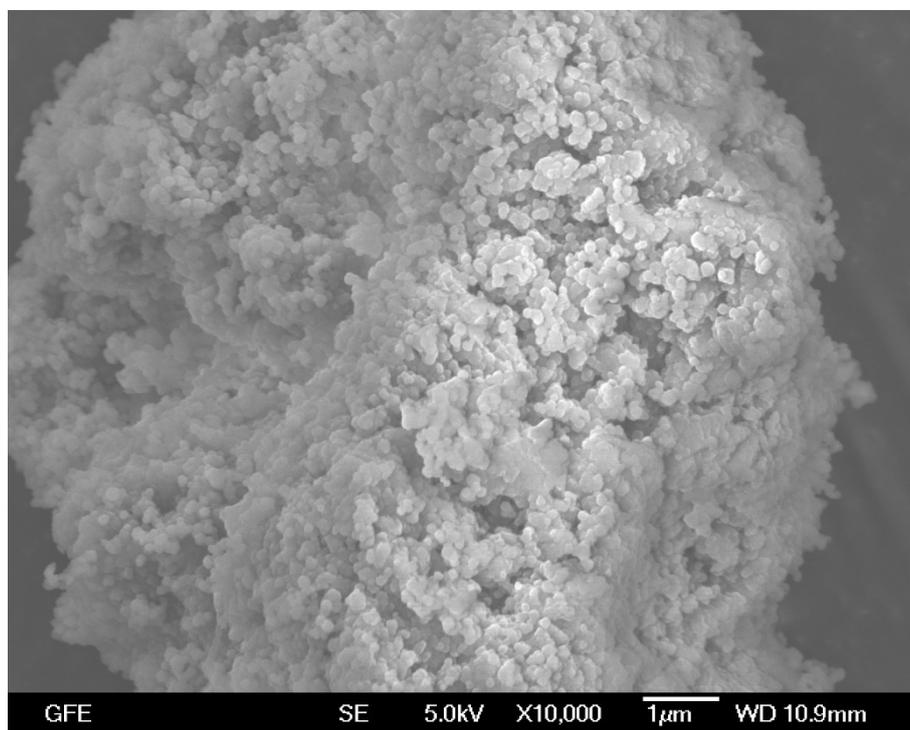


Abbildung B-3: SEM-Aufnahme des pTPP.

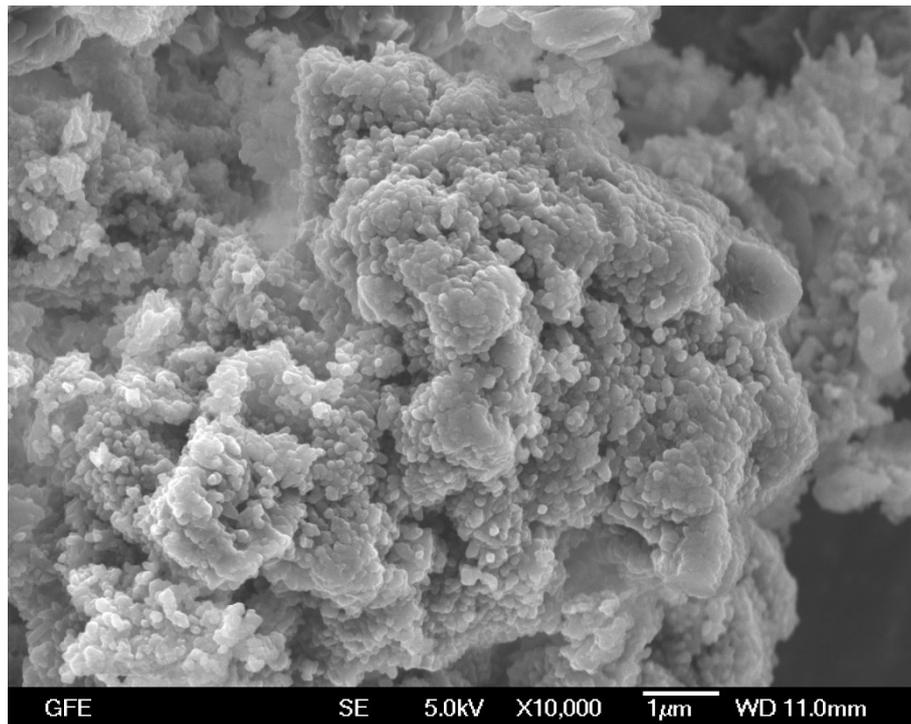


Abbildung B-4: SEM-Aufnahme des Rh@pTPP vor dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.

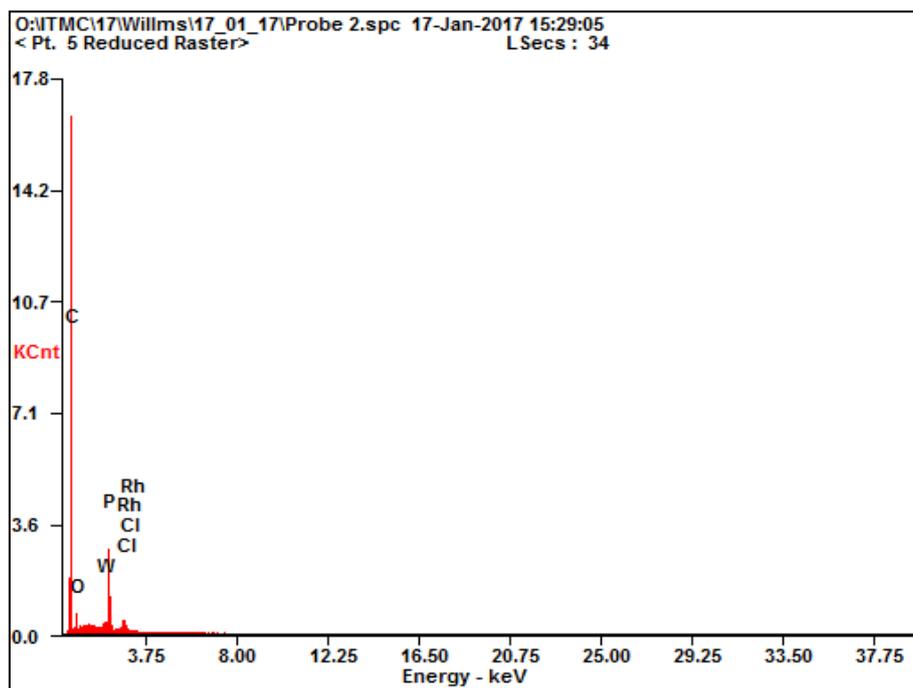


Abbildung B-5: EDX-Spektrum des Rh@pTPP vor dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.

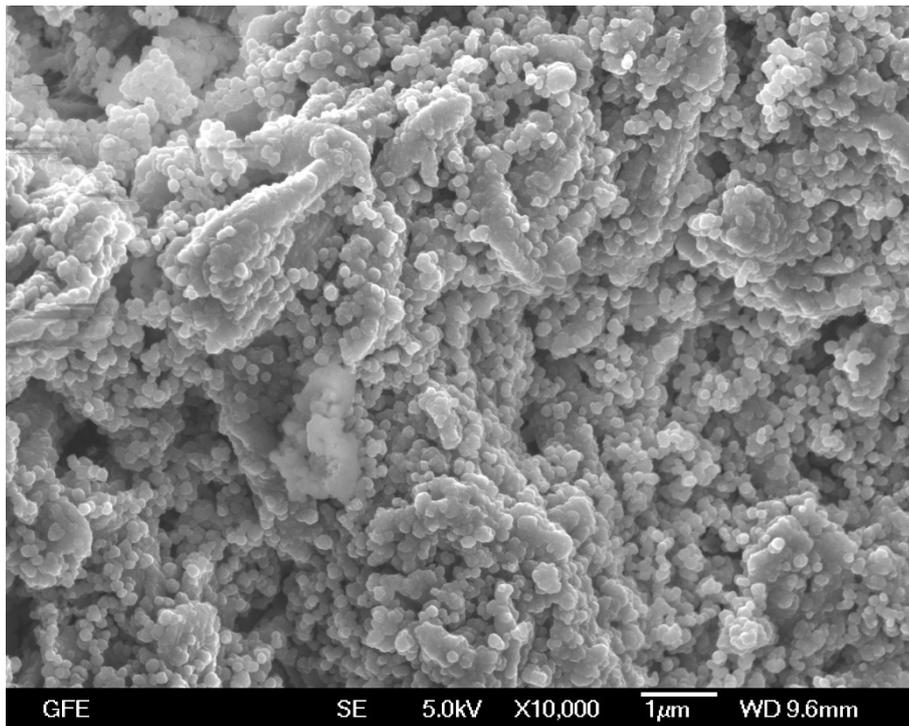


Abbildung B-6: SEM-Aufnahme des Rh@pTPP nach dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.

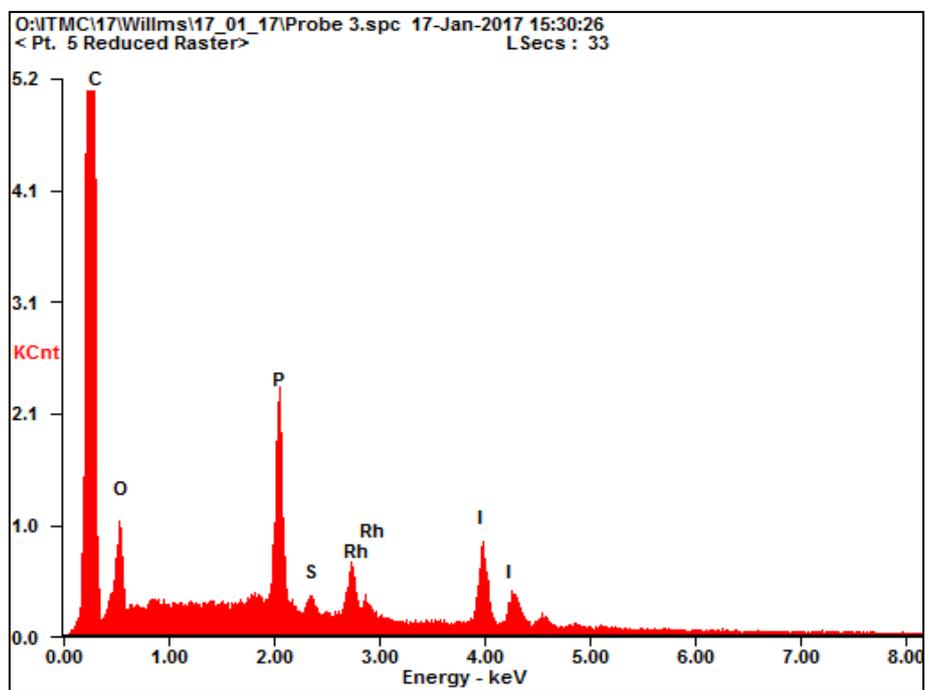


Abbildung B-7: EDX-Spektrum des Rh@pTPP nach dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.

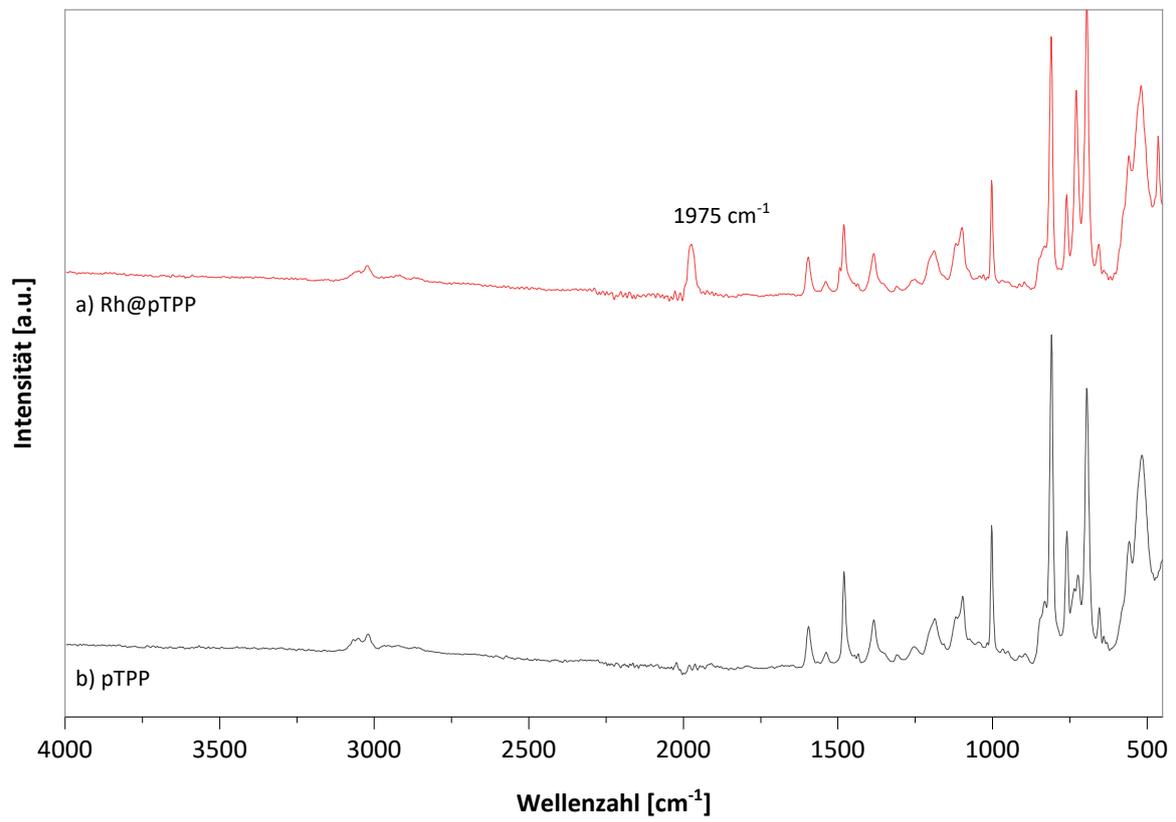


Abbildung B-8: ATR-IR-Spektrum von a) Rh@pTPP und b) pTPP.

B.2 FLP

B.2.1 TB-MOP

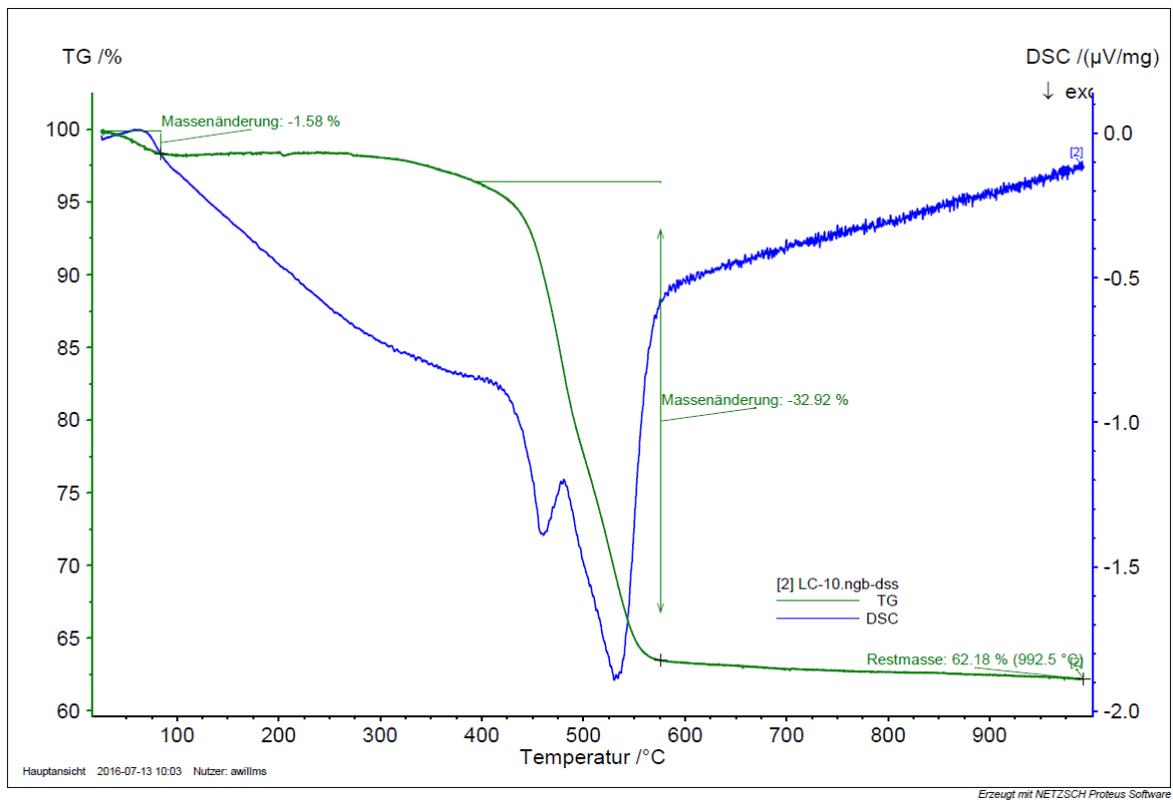


Abbildung B-9: TGA/DSC des TB-MOP.

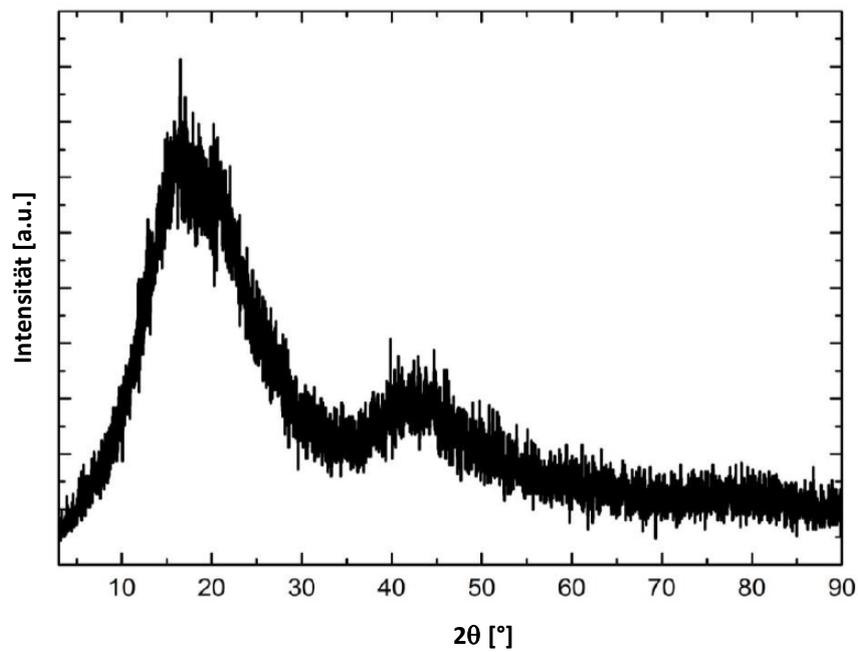


Abbildung B-10: Röntgenpulverdiffraktogramm des TB-MOP.

B.2.2 Polyamine

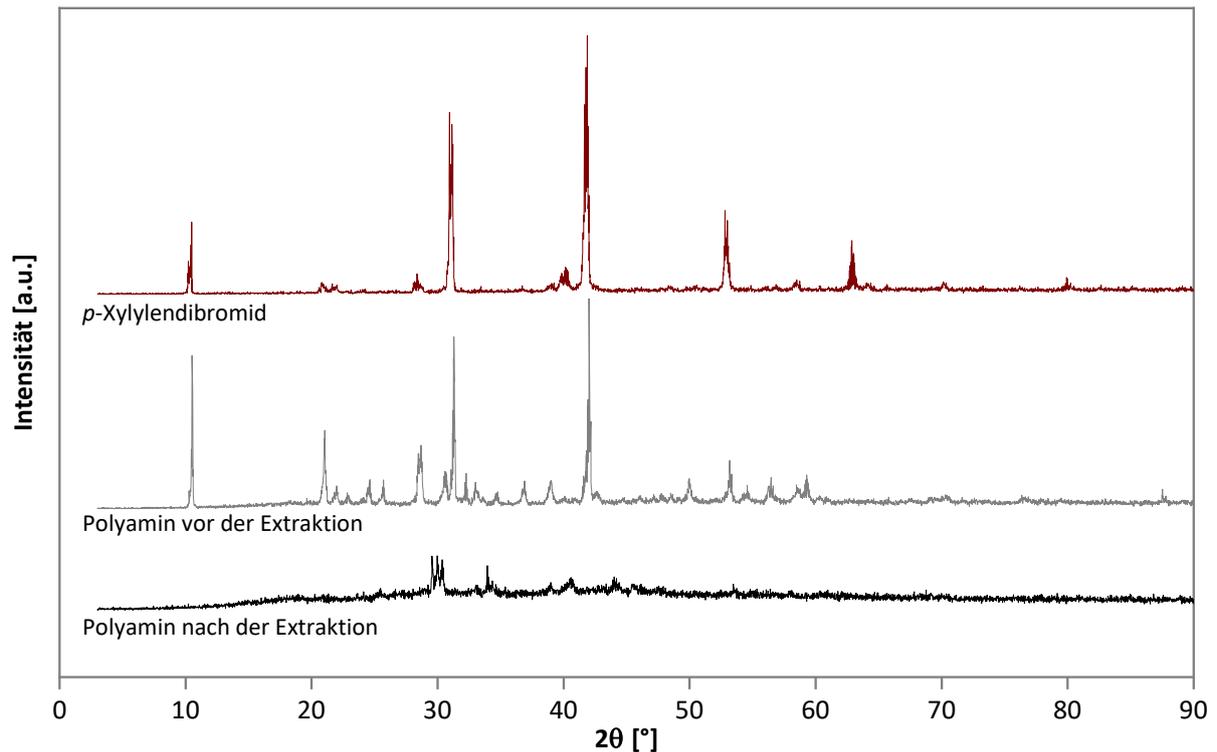


Abbildung B-11 Röntgendiffraktogramme des Polymers PA vor der Optimierung der Syntheseroute nach SINGH *et al.*^[56] im Vergleich vor der Extraktion mit EtOAc (rot) und nach der Extraktion mit EtOAc (72 h, schwarz). Zusätzlich ist das XRD des Monomers *p*-Xylylendibromid (blau) dargestellt. Bei Vergleich der Hauptreflexe ist zu erkennen, dass das Polymer vor der Extraktion noch große Mengen an *p*-Xylylendibromid enthält, während es nach der Extraktion nur noch geringe Mengen an Verunreinigung aufweist. Jedoch sind auch nach der Extraktion noch geringe Verunreinigungen zu erkennen.

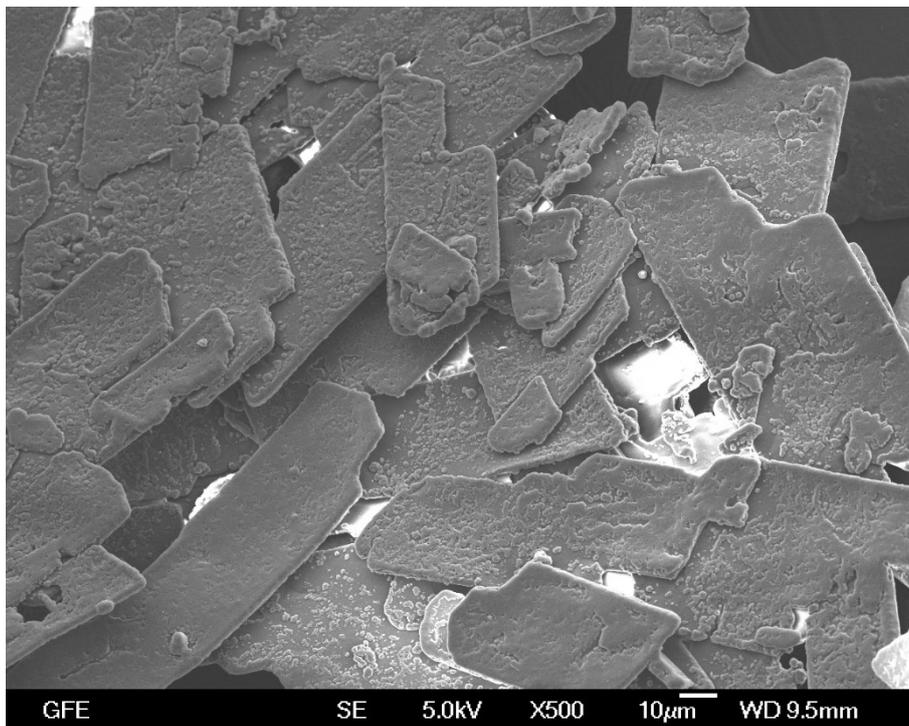


Abbildung B-12: SEM-Aufnahme des reproduzierten PA (Polymer 1).

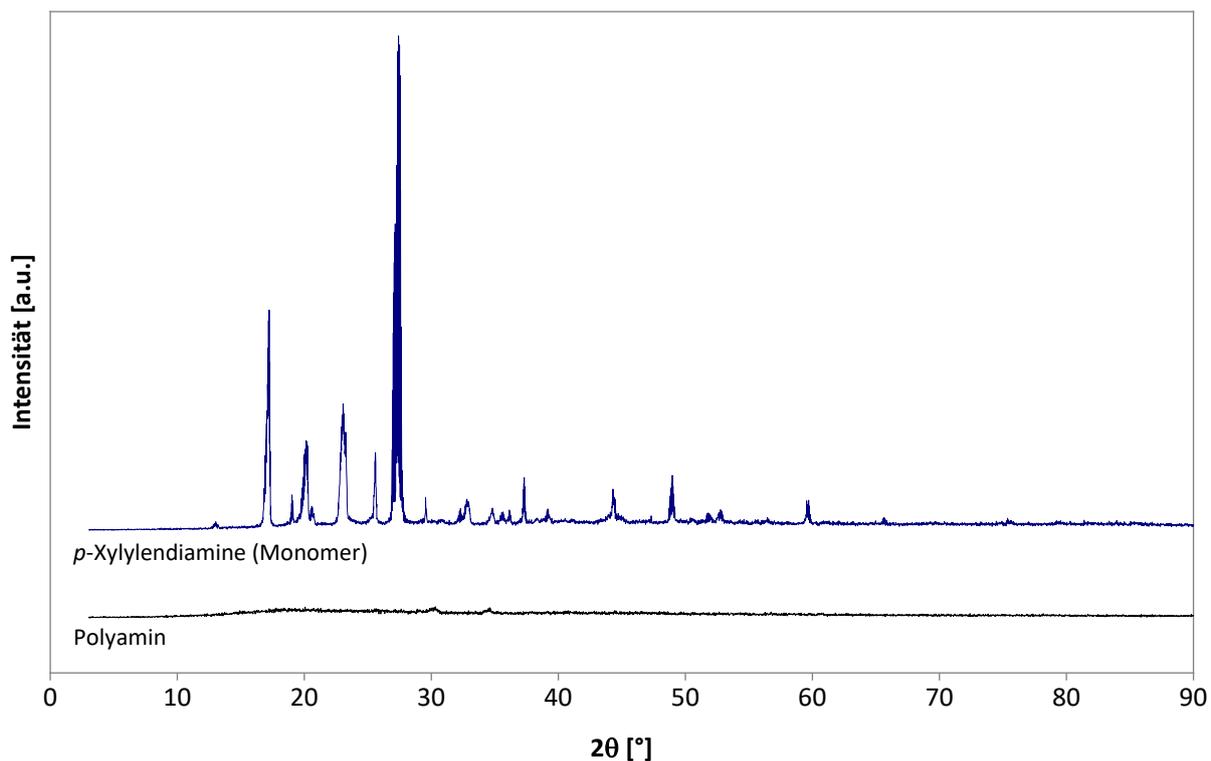


Abbildung B-13: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von monomerem *p*-Xylyldiamin und PA nach der optimierten Syntheseroute nach Aufreinigung und Soxhlet-Extraktion. Nach der Soxhlet-Extraktion sind keine kristallinen Anteile mehr in dem Polymer zu erkennen. Es sind kein *p*-Xylyldiamin und kein *p*-Xylyldibromid mehr im Polymer enthalten.

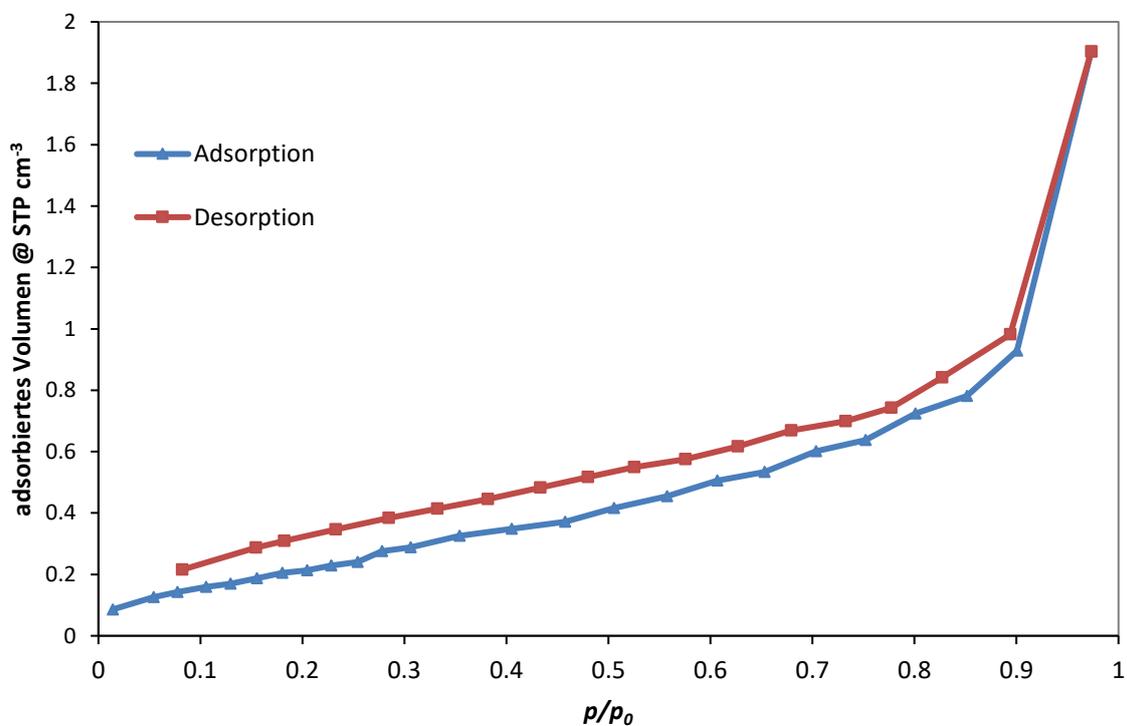


Abbildung B-14: N₂-Physisorptionsisotherme (Typ II) des PA. Repräsentativ für alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten nicht porösen Polyamine.

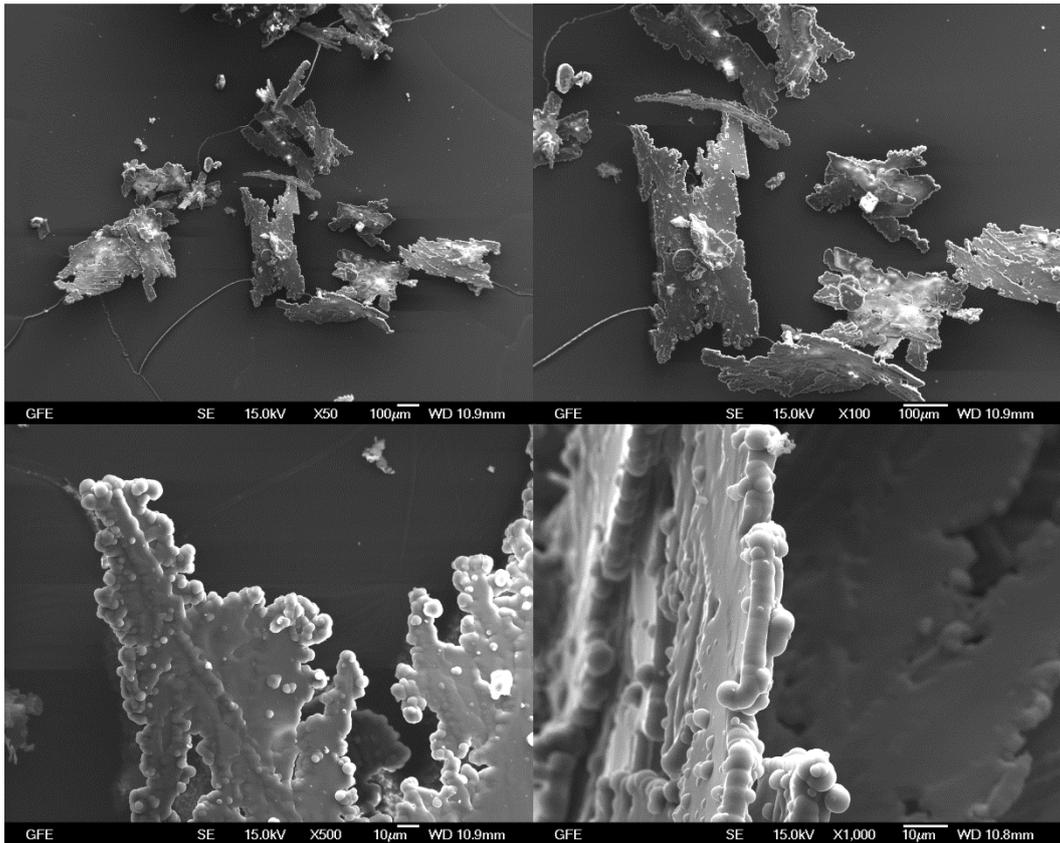


Abbildung B-15: SEM-Aufnahmen des Polymers 2 nach der Polykondensation von stöchiometrischen Mengen *p*-XDA und 1,4-BMB.

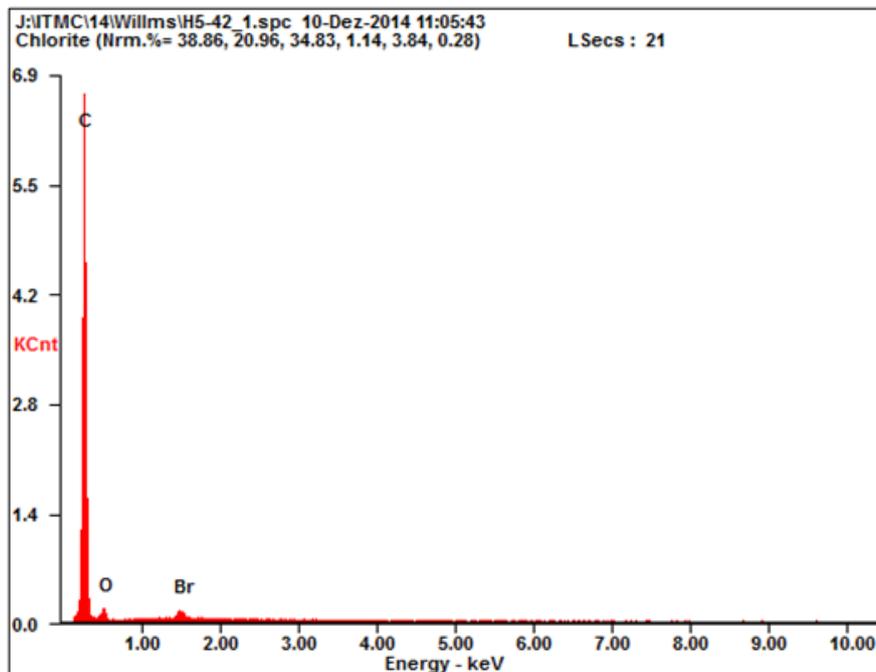


Abbildung B-16: EDX-Spektrum des Polymers 2 nach der Polykondensation von stöchiometrischen Mengen *p*-XDA und 1,4-BMB.

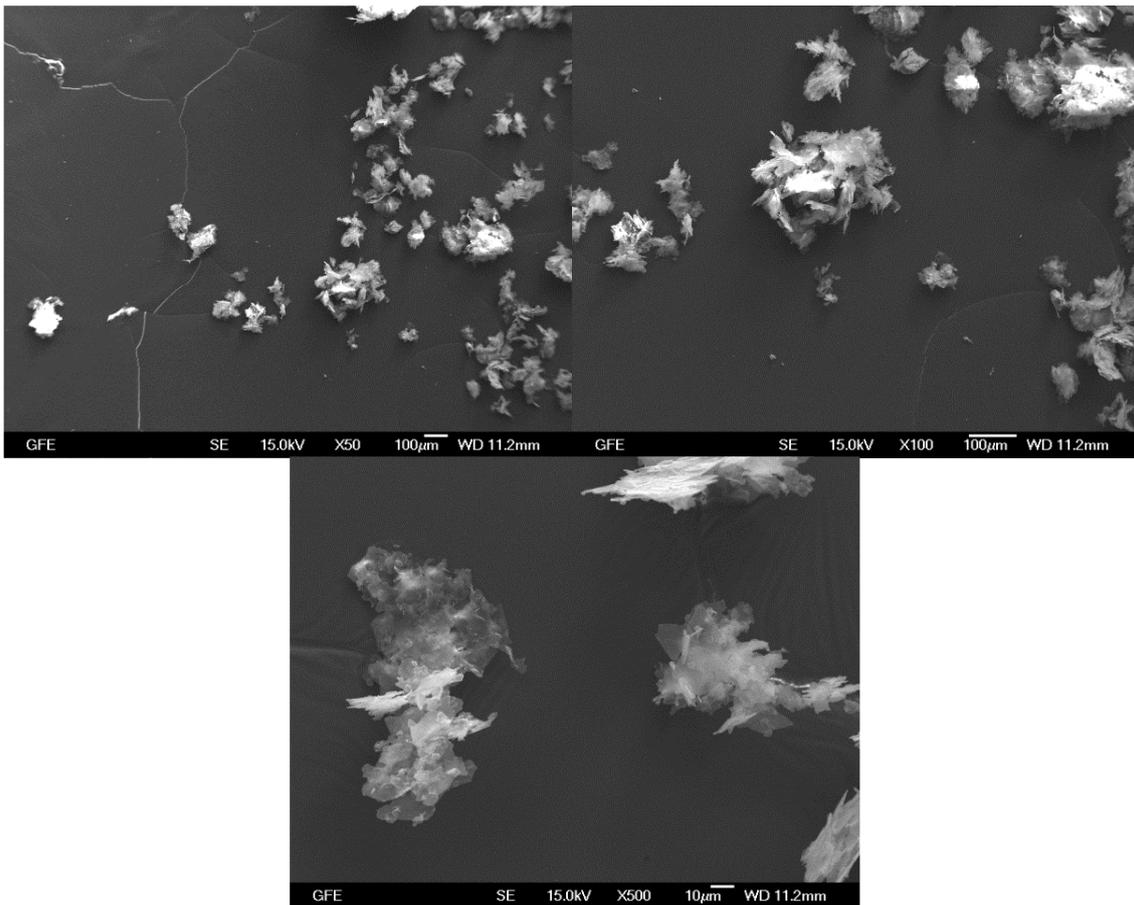


Abbildung B-17: SEM-Aufnahmen des Polymers 3 nach der Polykondensation von *p*-XDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.

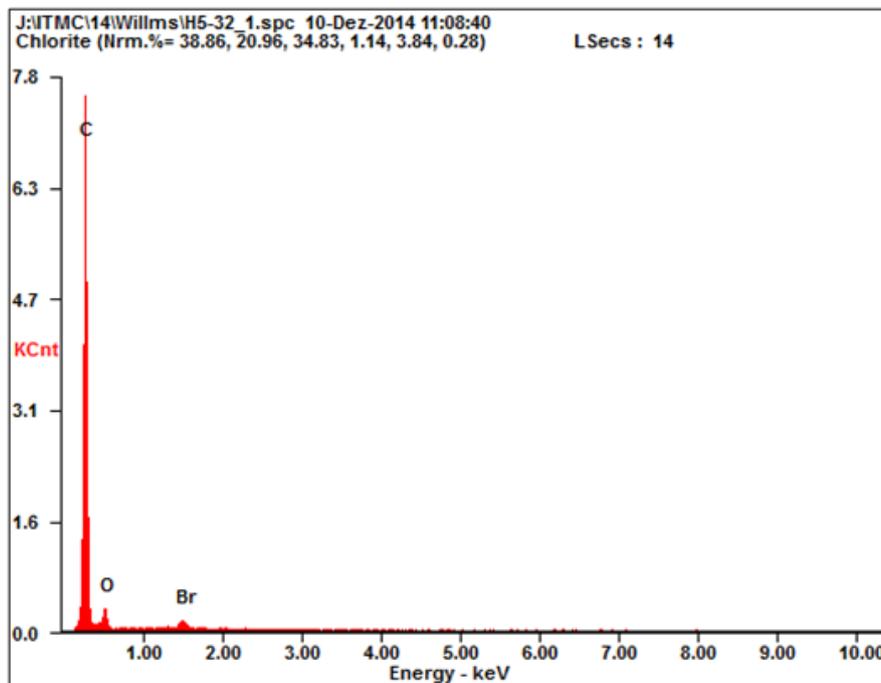


Abbildung B-18: EDX-Spektrum des Polymers 3 nach der Polykondensation von *p*-XDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.

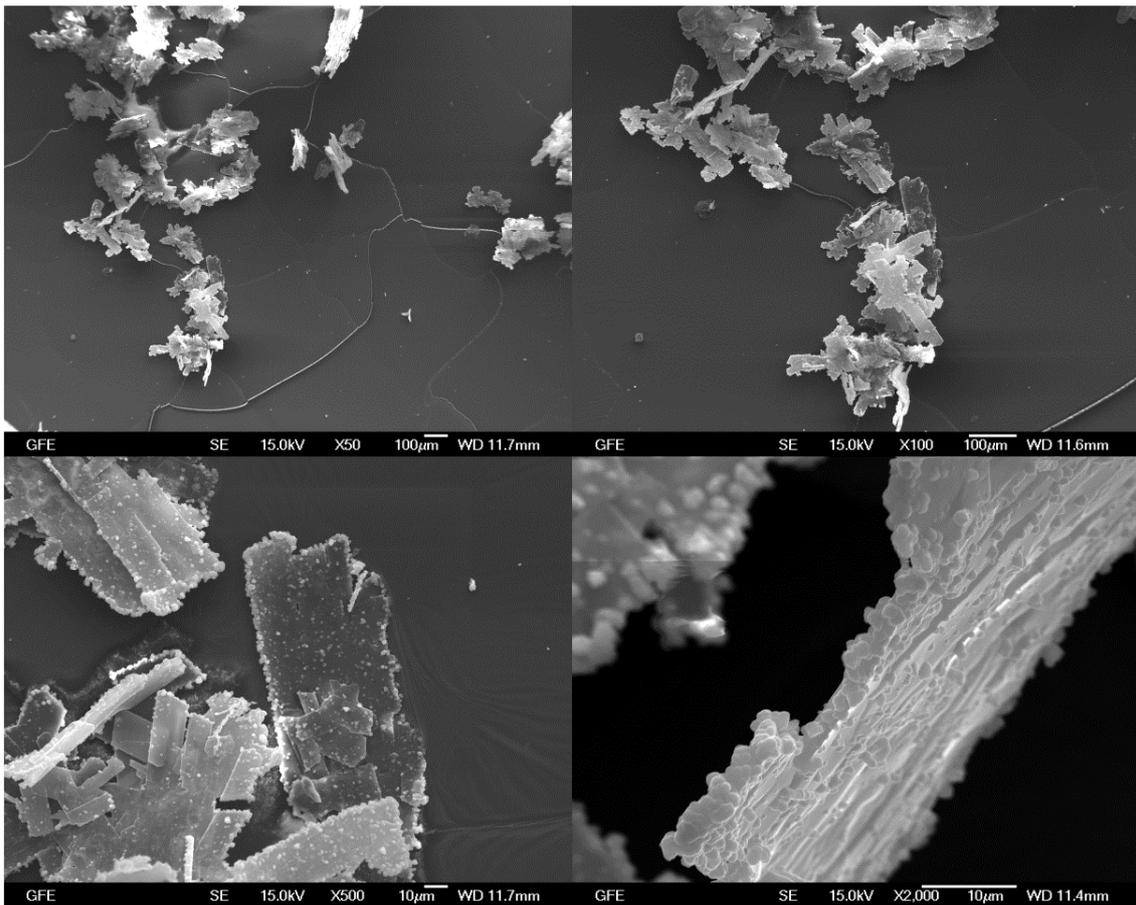


Abbildung B-19: SEM-Aufnahmen des Polymers 4 nach der Polykondensation von *p*-PDA und 1,4-BMB.

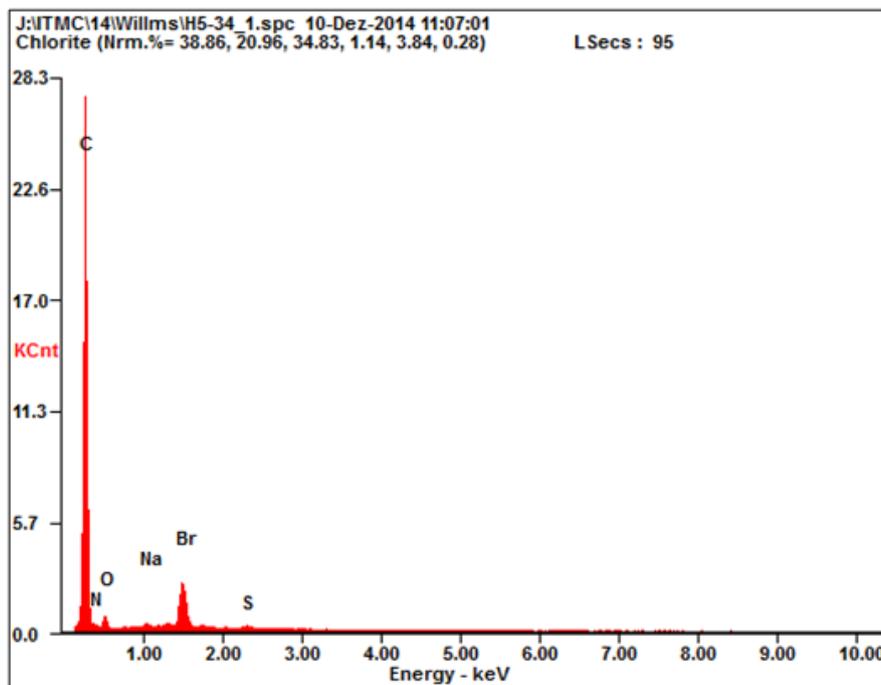


Abbildung B-20: EDX-Spektrum des Polymers 4 nach der Polykondensation von *p*-PDA und 1,4-BMB.

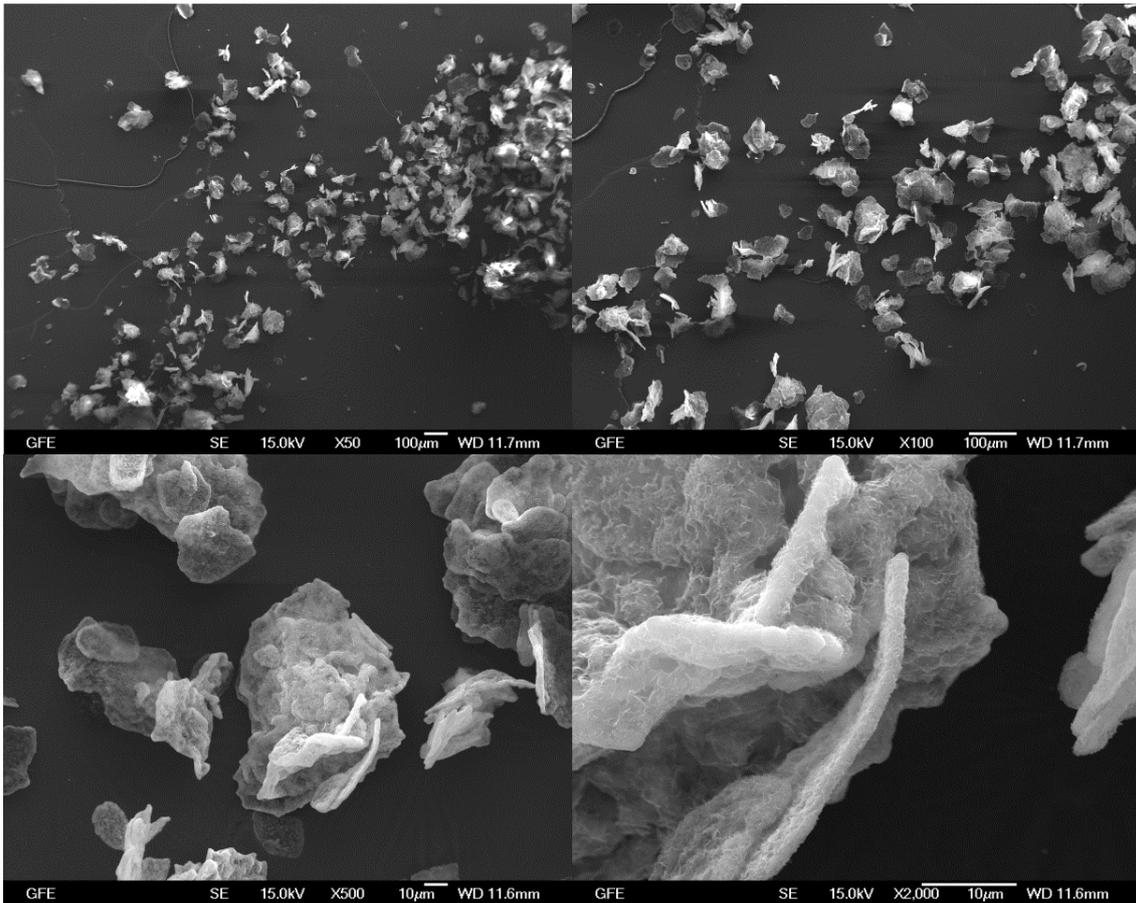


Abbildung B-21: SEM-Aufnahmen des Polymers 5 nach der Polykondensation von *p*-PDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.

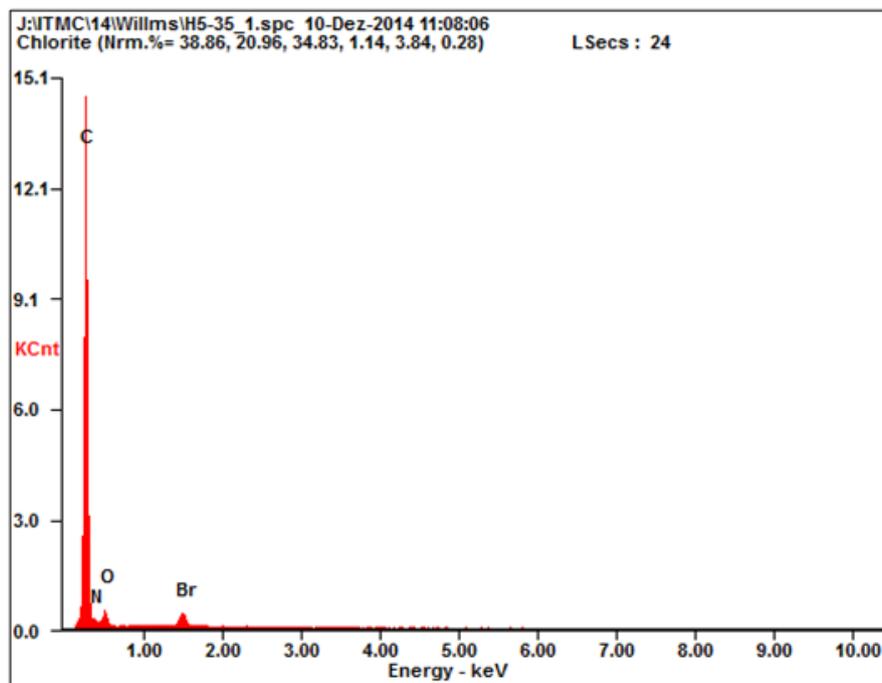


Abbildung B-22: EDX-Spektrum des Polymers 5 nach der Polykondensation von *p*-PDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.

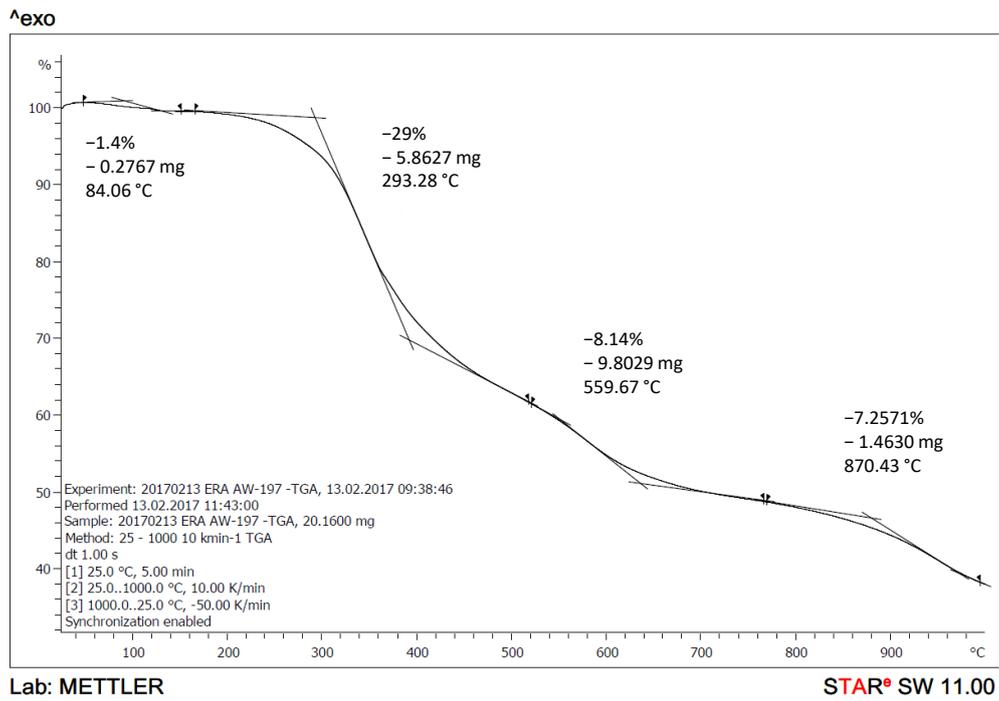


Abbildung B-23: TGA-Messung des PA (Polymer 1).

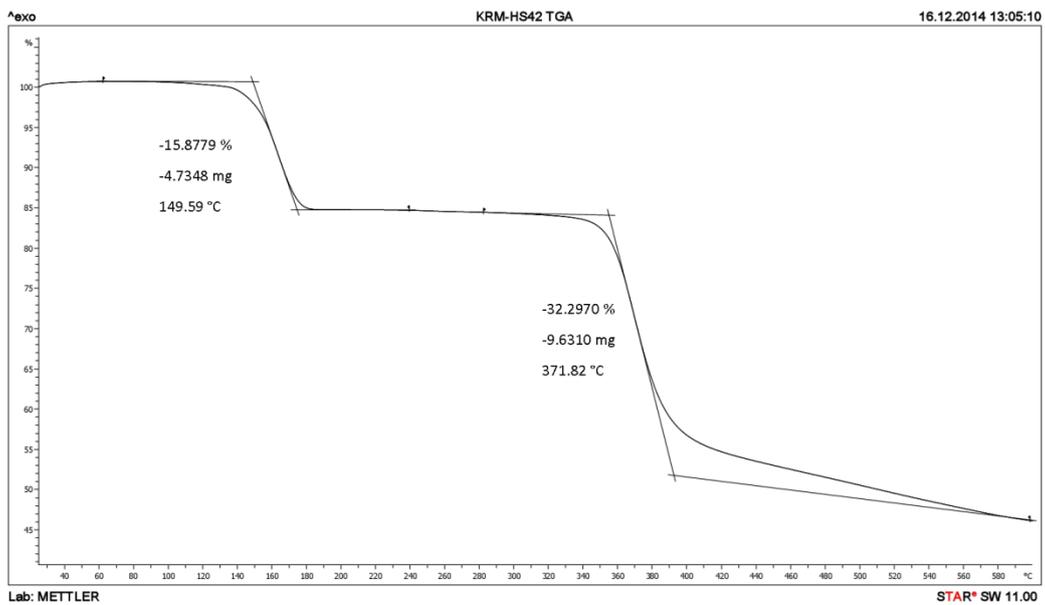


Abbildung B-24: TGA-Messung des Polymer 2.

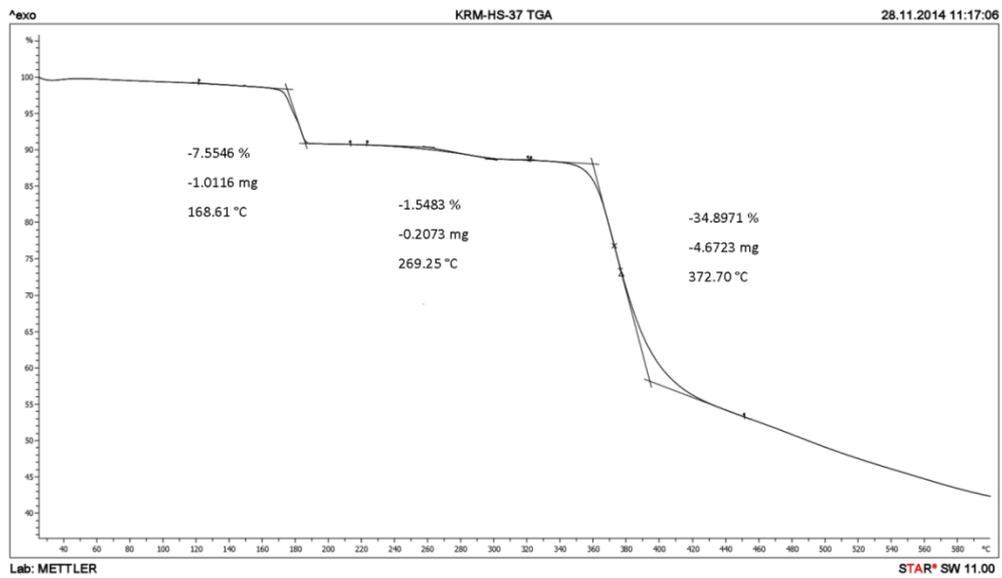


Abbildung B-25: TGA-Messung des Polymer 3.

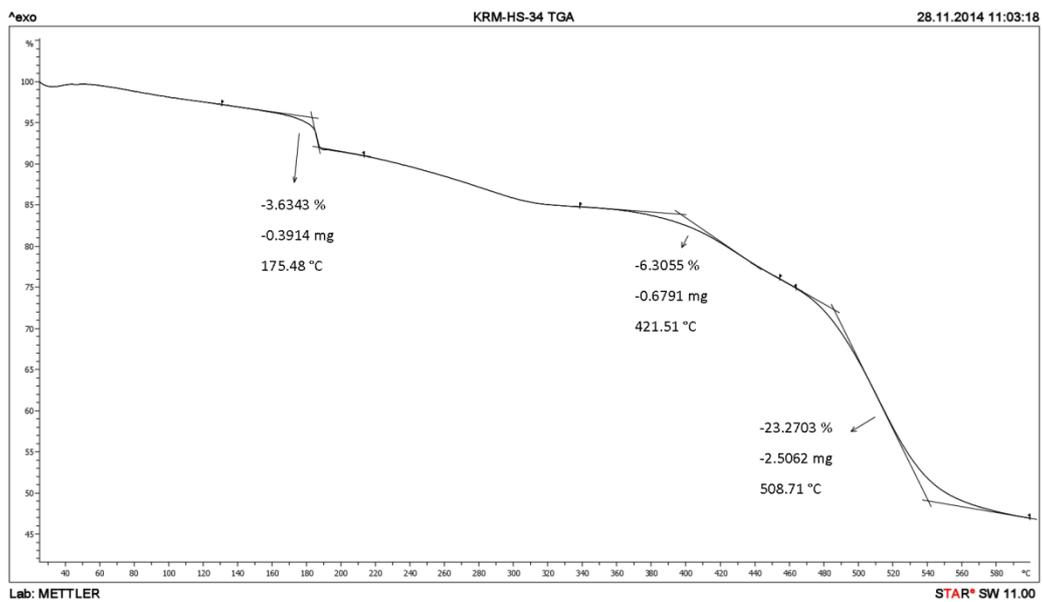


Abbildung B-26: TGA-Messung des Polymer 4.

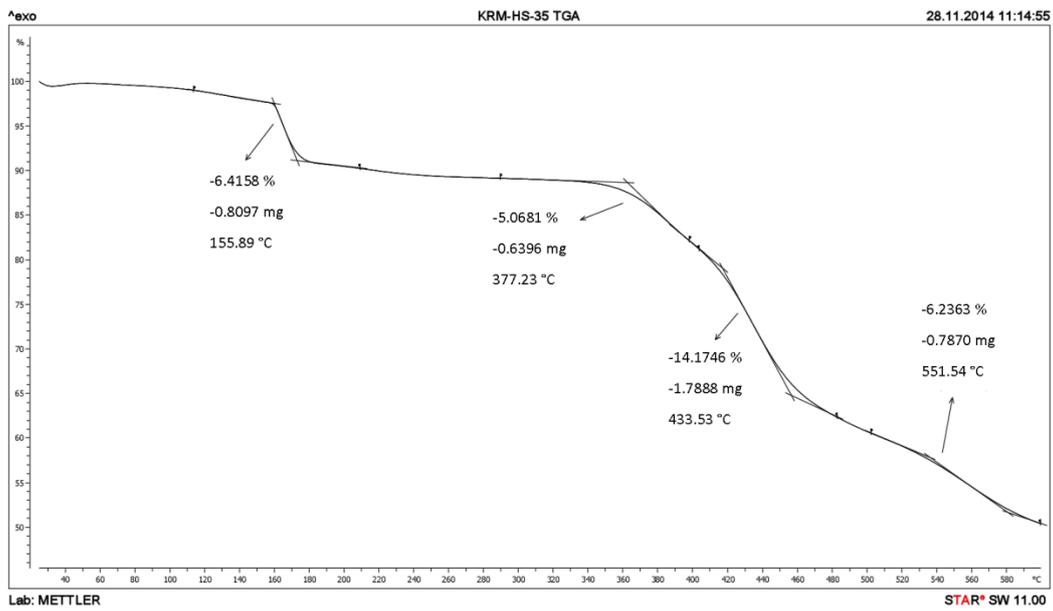


Abbildung B-27: TGA-Messung des Polymer 5.

Tabelle B-13. Kalkulierte Adsorptions- bzw. Desorptionswärme aus den CO₂-Physisorptionsisothermen bei verschiedenen adsorbierten Volumina der Proben PA-a und PA-b. Der Korrelationskoeffizient beträgt jeweils 1.000.

Probe	Adsorption/Desorption	V_{ad} [cc g ⁻¹]	Adsorptions-/Desorptionswärme [kJ mol ⁻¹]
PA-a	Adsorption	0.4070	29.8100
		1.5948	28.7777
		2.6005	27.8052
		3.4321	27.3231
		4.1466	26.6387
	4.7681	25.8787	
	5.3522	25.3015	
	Desorption	1.2268	29.9234
		1.8911	30.4055
		3.0995	29.6584
4.7637		29.1494	
1.0301		48.0389	
PA-b	Adsorption	2.0939	33.6320
		3.0546	30.7404
		3.8684	29.4152
		4.5602	28.3605
		5.1947	27.6568
		5.7697	26.7617
	Desorption	3.3659	63.3586
		4.3320	54.4474
		5.3616	47.7286

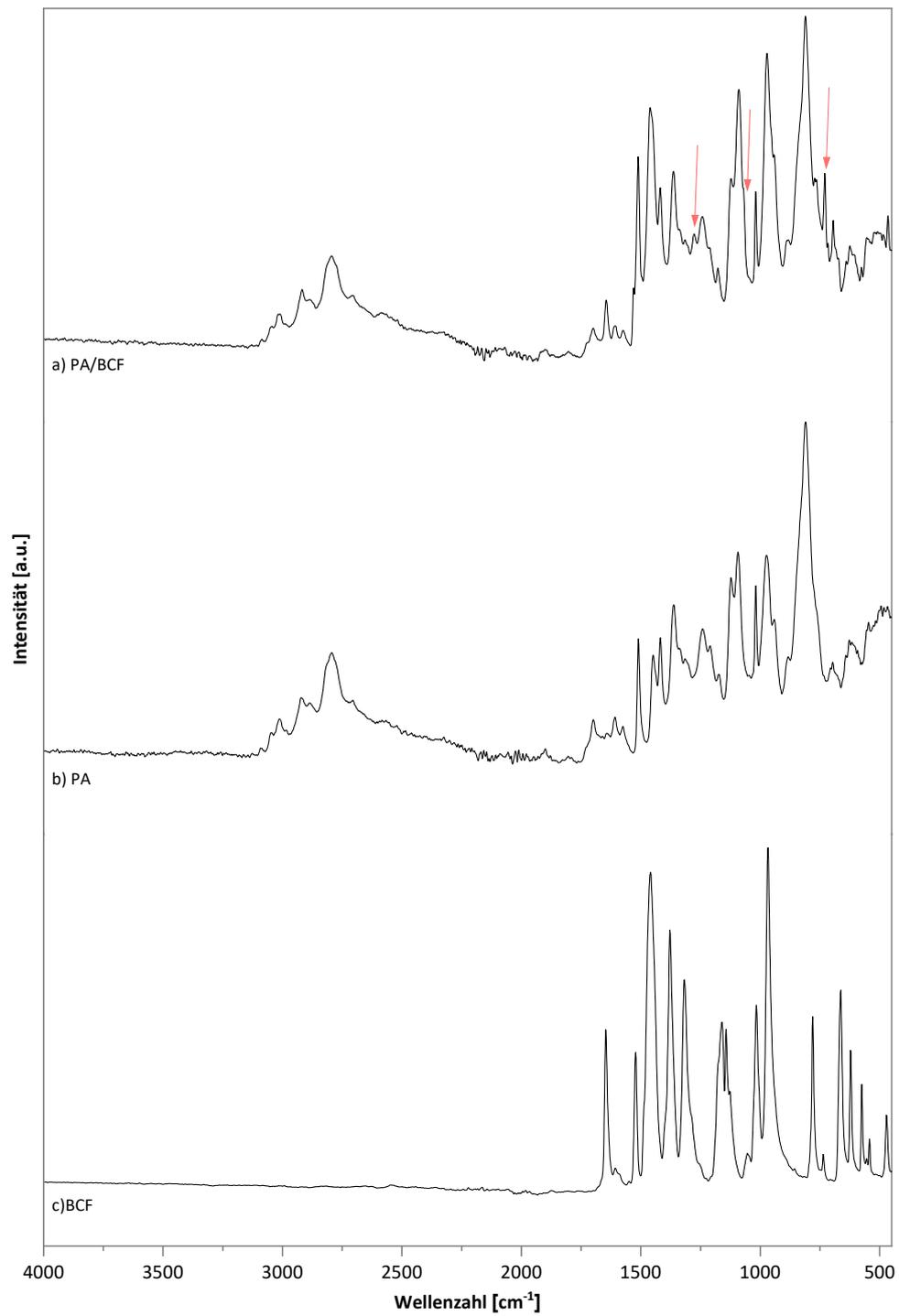


Abbildung B-28: Vollständige ATR-IR-Spektren des a) BCF-imprägnierten PA (PA/BCF), b) PA und c)BCF. Die neuen Absorptionsbanden in dem IR-Spektrum des PA/BCF sind mit roten Pfeilen markiert.

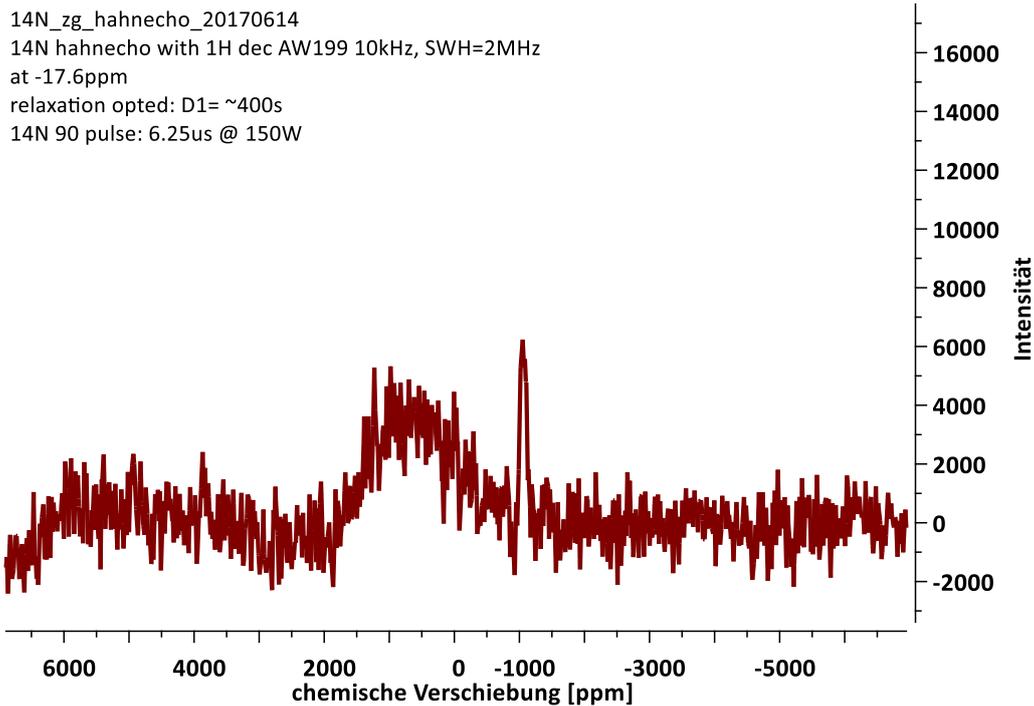
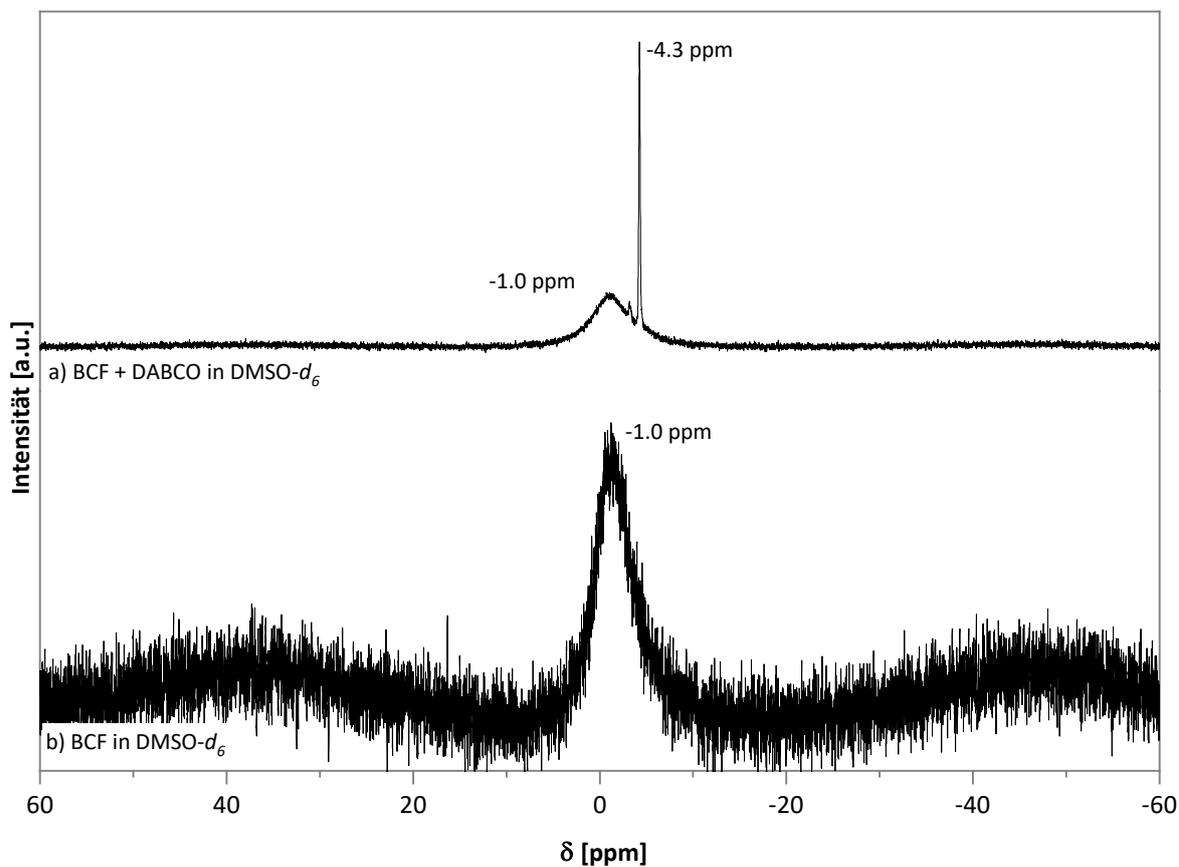


Abbildung B-29: N MAS NMR-Spektrum des PA.

B.2.3 DABCO/BCF

Abbildung B-30: ^{11}B NMR-Spektren von a) BCF und DABCO in DMSO- d_6 und b) BCF in DMSO- d_6 .

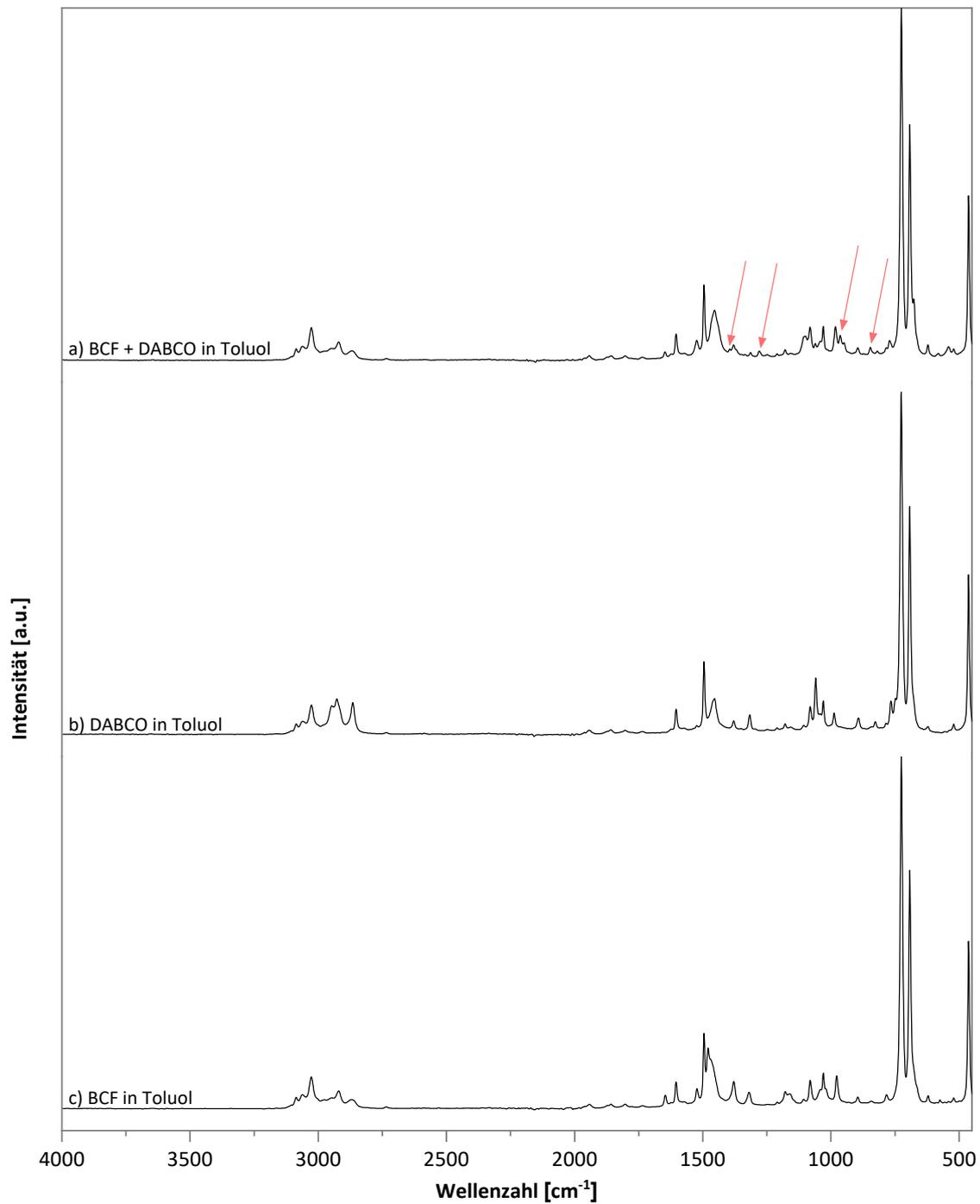


Abbildung B-31: Vollständige ATR-IR-Spektren des a) BCF/DABCO, b) DABCO und c) BCF in Toluol. Die neuen Absorptionsbanden in dem IR-Spektrum des PA/BCF sind mit roten Pfeilen markiert.

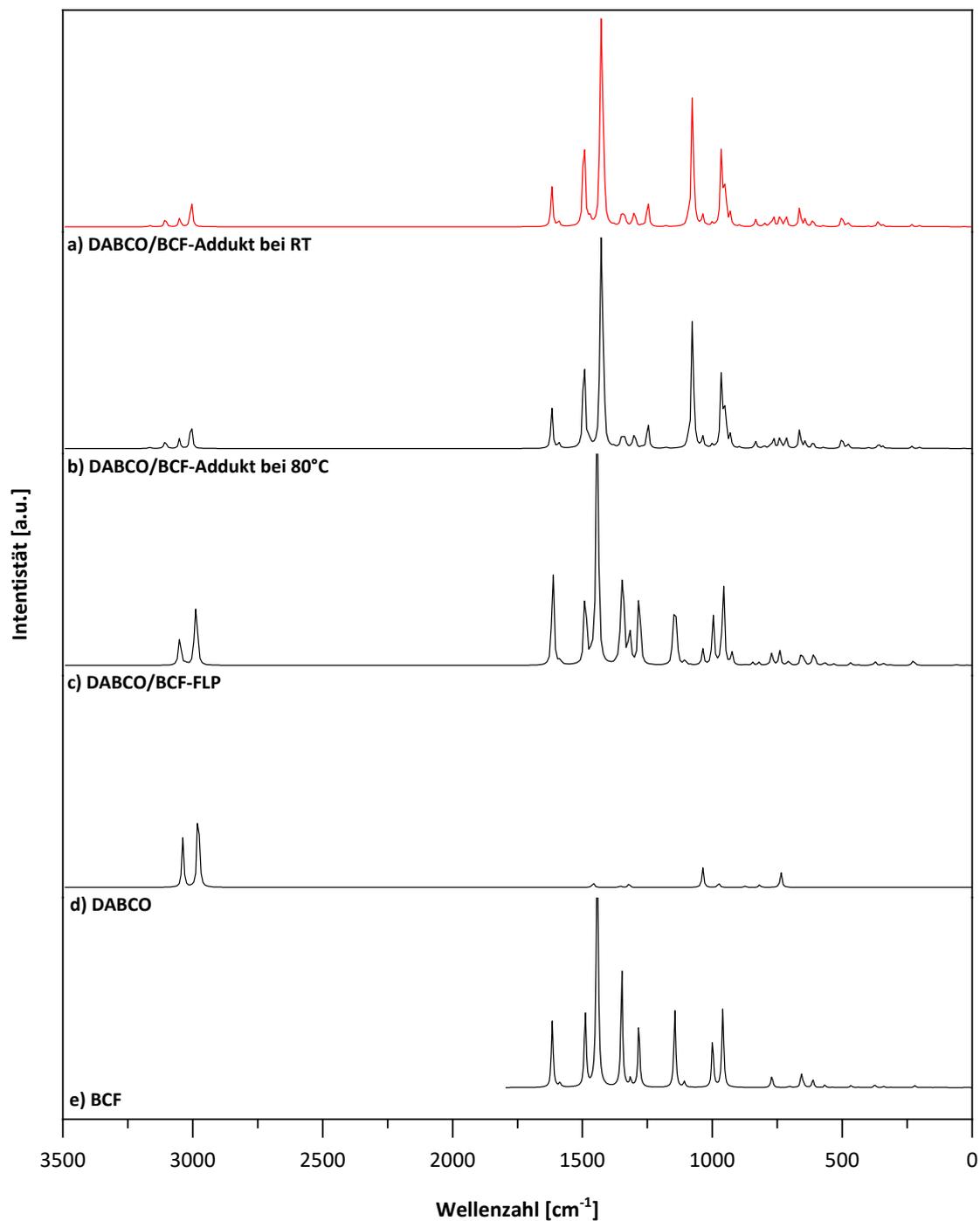


Abbildung B-32: Berechnete IR-Spektren aus den DFT-Berechnungen in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP) des a) BCF/DABCO-Addukts 25 °C, b) BCF/DABCO-Addukts 25 °C, c) BCF/DABCO-FLP, d) DABCO und e) BCF.

B.2.4 Katalyse

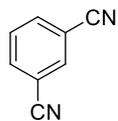
Tabelle B-14: Bestimmung des Korrekturfaktors (Mittelwert: 1.14) für Diethylbenzylidenmalonat gegenüber Ethylheptanoat in der GC, das in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat als Standard eingesetzt wurde.

Eintrag	$m_{\text{Diethylbenzylidenmalonat}}$ [mg]	Fläche _{Standard}	m_{Standard} [mg]	Fläche _{Diethylbenzylidenmalonat}	Korrekturfaktor
1	17.80	37269334	15.20	38719255	1.13
2	17.80	39164987	15.20	40429918	1.13
3	17.80	40414134	15.20	43629476	1.08
4	17.80	39831820	15.20	39355568	1.19
5	17.80	35361933	15.20	36150602	1.15
6	17.80	39597368	15.20	39660765	1.17
7	17.80	36734746	15.20	37158975	1.16
8	17.80	39003451	15.20	40612031	1.12

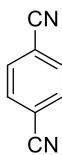
Tabelle B-15: Bestimmung des Korrekturfaktors (Mittelwert: 1.19) für Diethylbenzylmalonat gegenüber Ethylheptanoat in der GC, das in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat als Standard eingesetzt wurde.

Eintrag	$m_{\text{Diethylbenzylmalonat}}$ [mg]	Fläche _{Standard}	m_{Standard} [mg]	Fläche _{Diethylbenzylmalonat}	Korrekturfaktor
1	15.80	37269334	15.20	32809636	1.18
2	15.80	39164987	15.20	34526090	1.18
3	15.80	40414134	15.20	37134308	1.13
4	15.80	39831820	15.20	33899168	1.22
5	15.80	35361933	15.20	30815908	1.19
6	15.80	39597368	15.20	34016643	1.21
7	15.80	36734746	15.20	31679580	1.21
8	15.80	39003451	15.20	34688331	1.17

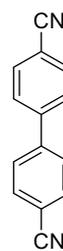
B.2.5 CTF



CTF-b-2
(17 % N)
 $S_{BET} = 876 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$



CTF-c-2
(9% N)
 $S_{BET} = 1463 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$



CTF-d-1
(3% N)
 $S_{BET} = 1859 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

Abbildung B-33: Monomere der drei unterschiedlichen CTFs, die in der Katalyse eingesetzt wurden.

B.3 FLP: Berechnete Strukturen nach DFT

Die Strukturen sind mittels Ball&Stick-Format abgebildet, Doppelbindungen sind nicht sichtbar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden außerdem die Wasserstoffatome in den Abbildungen nicht dargestellt. Nur die Wasserstoffatome, die aufgrund der Wasserstoffaktivierung an den LS und LB Zentren gebunden sind, wurden in den Abbildungen berücksichtigt. Außerdem wurden die Radii auf 75% skaliert. Die Atome sind wie folgt dargestellt: H: weiß; C: grau; B: rosa; N: dunkelblau; F: hellblau; Br: rot.

Tabelle B-16: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen für das DABCO/BCF System bei 80 °C in Toluol.^[a]

	<i>E</i> [Hartree]	<i>E</i> _{zpe} [Hartree]	<i>H</i> [Hartree]	<i>G</i> [Hartree]
BCF	-2208.0195	-2207.8702	-2207.8299	-2207.9446
DABCO	-345.2421	-345.0628	-345.0526	-345.0943
BCF/DABCO schwache WW (FLP)	-2553.2726	-2552.9431	-2552.8909	-2553.0362
BCF/DABCO starke WW (Addukt)	-2553.2801	-2552.9466	-2552.8964	-2553.0277
H ₂	-1.182943	-1.17301	-1.169096	-1.181202
BCF-H ⁻	-2208.75	-2208.593	-2208.553	-2208.669
DABCO-H ⁺	-345.684	-345.4892	-345.4787	-345.5217
DABCO/BCF-FLP mit aktiviertem H ₂	-2554.491	-2554.138	-2554.086	-2554.227
Modellmolekül	-11959.34	-11958.65	-11958.59	-11958.8
Modellmolekül-H ⁺	-11959.78	-11959.08	-11959.01	-11959.19
Modellmolekül/BCF FLP	-14167.38	-14167.38	-14166.44	-14166.71
Modellmolekül/BCF FLP mit aktiviertem H ₂	-14168.59	-14167.73	-14167.63	-14167.9

[a] *E*_{zpe}: Nullpunktsenergie in Hartree; *E*: Energie in Hartree; *H*: Enthalpie in Hartree; *G*: Gibbs-Energie in kcal mol⁻¹; *d*_{BN}: B-N-Bindungslänge in Å. Umrechnungsfaktor: 1 Hartree=627.15 kcal mol⁻¹.

Tabelle B-17: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen bei Raumtemperatur (25 °C) in Toluol.^[a]

	<i>E</i> [Hartree]	<i>E</i> _{zpe} [Hartree]	<i>H</i> [Hartree]	<i>G</i> [Hartree]
BCF	-2208.01948	-2207.87019	-2207.83988	-2207.92767
DABCO	-345.242092	-345.06279	-345.055398	-345.088055
BCF/DABCO schwache WW (FLP)	-2553.27264	-2552.94313	-2552.90412	-2553.01466
BCF/DABCO starke WW (Addukt)	-2553.28012	-2552.94673	-2552.9096	-2553.00852

[a] E_{zpe} : Nullpunktsenergie in Hartree; E : Energie in Hartree; H : Enthalpie in Hartree; G : Gibbs-Energie in kcal mol⁻¹; d_{BN} : B-N-Bindungslänge in Å. Umrechnungsfaktor: 1 Hartree=627.15 kcal mol⁻¹.

B.3.1 Isoliertes BCF und isoliertes DABCO

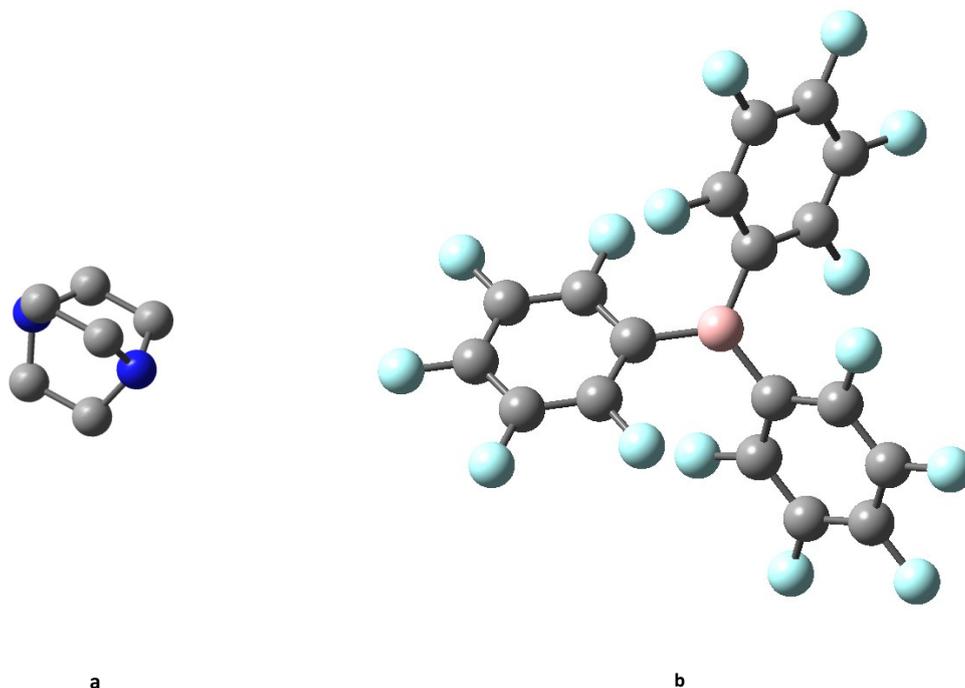


Abbildung B-34. Berechnete Struktur des isolierten a) DABCO und b) BCF (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) bei 80 °C in Toluol. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Atome sind wie folgt dargestellt; C: grau; B: rosa; N: dunkelblau; F: hellblau.

Tabelle B-18: Optimierte kartesische Koordinaten von DABCO bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	C	1.1985	-0.6925	0.7811
2	H	1.1945	-1.7139	1.1799
3	H	2.0815	-0.1789	1.1797
4	N	0.0001	0.0001	1.2872
5	C	1.1985	-0.6925	-0.7811
6	C	-1.1987	-0.6919	0.7812
7	C	0.0001	1.3842	0.7811
8	H	1.1945	-1.7139	-1.1799
9	H	2.0815	-0.1789	-1.1797
10	N	0.0001	0.0001	-1.2872
11	C	-1.1987	-0.6919	-0.7812
12	H	-2.0813	-0.1778	1.1801
13	H	-1.1951	-1.7132	1.1801

14	C	0.0001	1.3842	-0.7811
15	H	0.8866	1.8919	1.1796
16	H	-0.8863	1.892	1.1797
17	H	-2.0813	-0.1778	-1.1801
18	H	-1.1951	-1.7132	-1.1801
19	H	0.8866	1.8919	-1.1796
20	H	-0.8863	1.892	-1.1797

Tabelle B-19. Optimierte kartesische Koordinaten von BCF bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	B	-0.0008	-0.0000	0.0014
2	C	0.6590	1.4218	0.0000
3	C	1.7818	1.7217	-0.7854
4	C	0.1637	2.4736	0.7847
5	C	2.3740	2.9804	-0.8078
6	C	0.7435	3.7381	0.8065
7	C	1.8529	3.9929	-0.0009
8	C	-1.5621	-0.1399	0.0013
9	C	-2.2249	-1.0929	0.7885
10	C	-2.3836	0.6798	-0.7865
11	C	-3.6098	-1.2244	0.8097
12	C	-3.7696	0.5617	-0.8098
13	C	-4.3855	-0.3942	-0.0008
14	C	0.9009	-1.2821	0.0019
15	C	2.0576	-1.3792	0.7891
16	C	0.6023	-2.4031	-0.7864
17	C	2.8647	-2.5122	0.8099
18	C	1.3986	-3.5437	-0.8104
19	C	2.5341	-3.5990	-0.0008
20	F	-1.8367	1.6066	-1.5973
21	F	-4.5168	1.3492	-1.5950
22	F	-5.7145	-0.5142	-0.0020
23	F	-4.2054	-2.1327	1.5941

24	F	-1.5225	-1.9067	1.6009
25	F	-0.8948	2.2740	1.5940
26	F	0.2537	4.7090	1.5891
27	F	2.4148	5.2031	-0.0014
28	F	3.4318	3.2323	-1.5905
29	F	2.3122	0.7838	-1.5943
30	F	-0.4732	-2.3929	-1.5979
31	F	2.4103	-0.3640	1.6018
32	F	3.9487	-2.5736	1.5949
33	F	3.3030	-4.6896	-0.0021
34	F	1.0917	-4.5839	-1.5970

B.3.2 BCF und DABCO: Wechselwirkungen

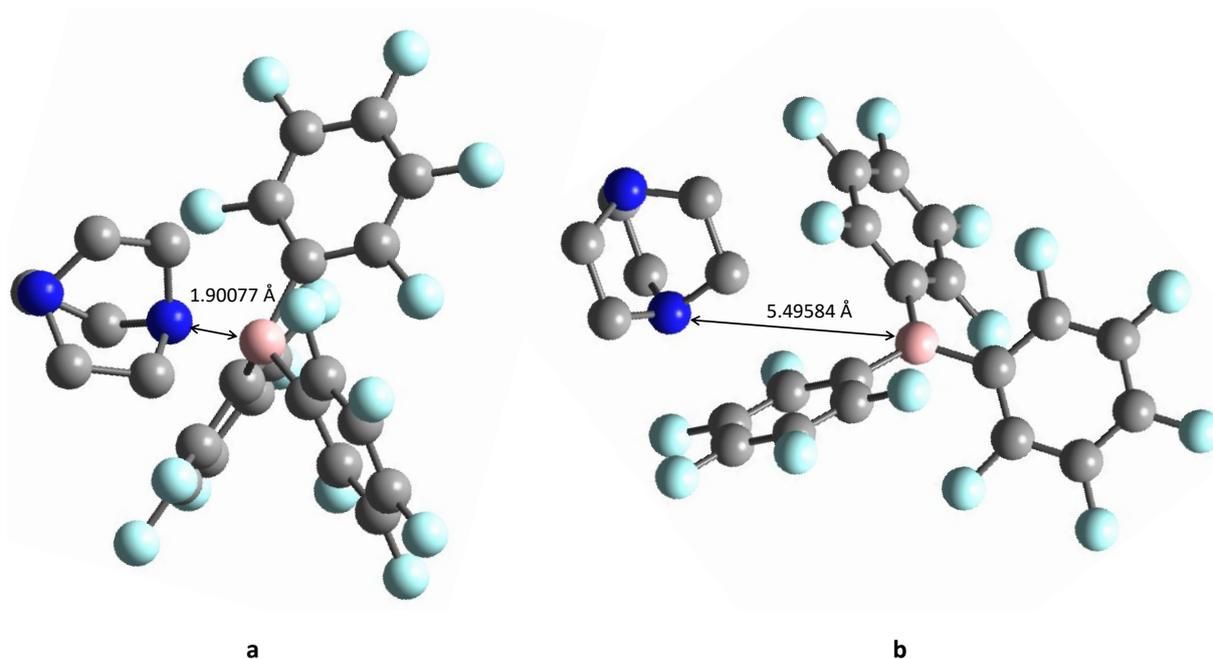


Abbildung B-35: Ergebnisse der computerchemischen Berechnungen von DABCO und BCF in Toluol bei 80 °C (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) mit a) starken B–N Wechselwirkungen (Addukt; B–N-Abstand: 1.90077 Å; $\Delta G_{\text{Addukt},80} = 7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) und b) schwachen B–N Wechselwirkungen (FLP; B–N-Abstand: 5.49584 Å; $\Delta G_{\text{FLP},80} = 1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Tabelle B-20. Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-Addukts bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	B	0.0001	-0.0005	0.1154
2	C	1.2493	-0.9791	-0.3372
3	C	2.5685	-0.7592	0.0828
4	C	1.1326	-2.0516	-1.2344
5	C	3.6579	-1.5516	-0.2592
6	C	2.1976	-2.8739	-1.613
7	C	3.4715	-2.6343	-1.1139
8	C	-1.4715	-0.5925	-0.3403
9	C	-2.3401	0.0461	-1.2383
10	C	-1.9419	-1.8449	0.0781
11	C	-3.5855	-0.4628	-1.6172
12	C	-3.1737	-2.3899	-0.2642
13	C	-4.0171	-1.6851	-1.1182
14	C	0.2234	1.5698	-0.3396

15	C	1.2114	2.004	-1.2365
16	C	-0.6268	2.6029	0.0792
17	C	1.393	3.3375	-1.6139
18	C	-0.4827	3.9427	-0.2613
19	C	0.5499	4.3218	-1.1142
20	F	-1.1579	-2.65	0.8426
21	F	-3.5464	-3.5948	0.2013
22	F	-5.2084	-2.1859	-1.4674
23	F	-4.3664	0.2186	-2.4718
24	F	-2.0124	1.2064	-1.8478
25	F	-0.0353	-2.3503	-1.8441
26	F	1.9997	-3.8913	-2.4675
27	F	4.5024	-3.4136	-1.4627
28	F	4.887	-1.2704	0.2076
29	F	2.8716	0.3218	0.8489
30	F	-1.7167	2.3256	0.8423
31	F	2.0532	1.141	-1.8458
32	F	2.3737	3.6741	-2.4681
33	F	0.7117	5.6043	-1.4619
34	F	-1.3405	4.8673	0.2045
35	C	-1.3965	-0.1286	2.598
36	H	-1.7197	-1.1521	2.4332
37	H	-2.0656	0.5363	2.0613
38	N	-0.0022	-0.0003	2.0162
39	C	-1.3631	0.1768	4.1149
40	C	0.8047	-1.1432	2.5999
41	C	0.5825	1.2708	2.5999
42	H	-2.05	-0.4988	4.6352
43	H	-1.6824	1.2031	4.3214
44	N	-0.005	-0.0006	4.6473
45	C	0.5218	-1.2655	4.1168
46	H	1.8531	-0.9128	2.4355
47	H	0.5631	-2.0555	2.0643
48	C	0.8276	1.0878	4.1171

49	H	-0.1419	2.0623	2.4343
50	H	1.4936	1.5186	2.0652
51	H	1.4498	-1.5213	4.6388
52	H	-0.2068	-2.0557	4.3229
53	H	0.5843	2.0197	4.6383
54	H	1.876	0.8523	4.3251

Tabelle B-21. Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	B	-1.1942	-0.0229	0.2888
2	C	-2.4705	-0.8189	-0.1586
3	C	-3.2467	-0.4231	-1.257
4	C	-2.9203	-1.9556	0.5282
5	C	-4.3876	-1.1081	-1.6637
6	C	-4.0682	-2.6531	0.1654
7	C	-4.8027	-2.228	-0.9423
8	C	0.0993	-0.7723	0.7309
9	C	0.9197	-0.3053	1.7732
10	C	0.5253	-1.9646	0.118
11	C	2.0602	-0.9748	2.197
12	C	1.6735	-2.6444	0.4994
13	C	2.4527	-2.1422	1.5422
14	C	-1.2405	1.5485	0.2913
15	C	-2.3232	2.2597	0.8239
16	C	-0.2062	2.3247	-0.2453
17	C	-2.3775	3.6505	0.8446
18	C	-0.2313	3.7153	-0.2607
19	C	-1.3245	4.382	0.2939
20	F	-0.1642	-2.4726	-0.9236
21	F	2.0681	-3.7523	-0.1457
22	F	3.5408	-2.7983	1.9404
23	F	2.8051	-0.4995	3.2064
24	F	0.5916	0.8177	2.4438

25	F	-2.2563	-2.3968	1.6143
26	F	-4.4763	-3.7223	0.8631
27	F	-5.9005	-2.8922	-1.3115
28	F	-5.0882	-0.7093	-2.7347
29	F	-2.8784	0.642	-1.997
30	F	0.8614	1.726	-0.8138
31	F	-3.3556	1.5976	1.3844
32	F	-3.4217	4.2929	1.3862
33	F	-1.3633	5.717	0.2966
34	F	0.7746	4.418	-0.8016
35	C	5.5901	-1.2297	-0.5029
36	H	5.5218	-2.266	-0.8526
37	H	6.0728	-1.2365	0.4809
38	N	4.2221	-0.7128	-0.3377
39	C	6.3738	-0.3335	-1.5179
40	C	3.5416	-0.7303	-1.6435
41	C	4.2894	0.6731	0.1551
42	H	6.7164	-0.9173	-2.3799
43	H	7.2527	0.1222	-1.0477
44	N	5.5064	0.7488	-2.0123
45	C	4.3263	0.1573	-2.6635
46	H	2.5204	-0.3635	-1.5009
47	H	3.4826	-1.7707	-1.9821
48	C	5.0604	1.5651	-0.8713
49	H	4.7895	0.6616	1.1299
50	H	3.2666	1.0342	0.3042
51	H	3.7	0.9732	-3.0418
52	H	4.6686	-0.4329	-3.5213
53	H	5.9435	2.0242	-0.4122
54	H	4.4216	2.3686	-1.2552

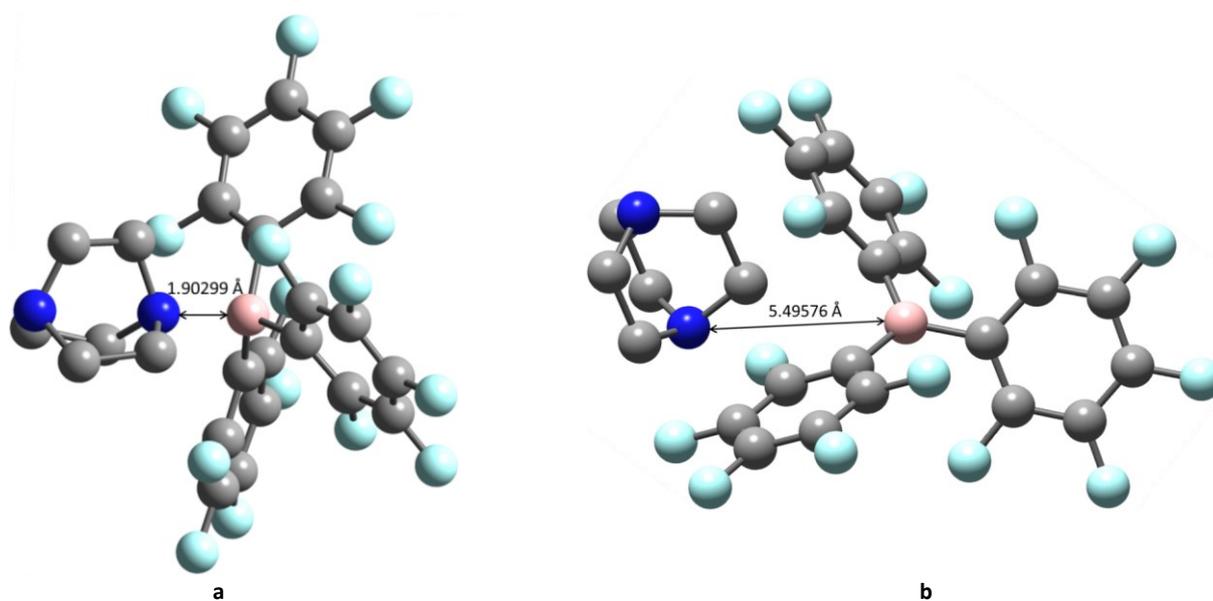


Abbildung B-36: Ergebnisse der computerchemischen Berechnungen von DABCO und BCF in Toluol bei RT (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) mit a) starken B–N Wechselwirkungen (Addukt; B–N-Abstand: 1.90299 Å; $\Delta G_{\text{Addukt},80}=4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und b) schwachen B–N Wechselwirkungen (FLP; B–N-Abstand: 5.49576 Å; $\Delta G_{\text{FLP},80}=0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Tabelle B-22 Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-Addukts bei Raumtemperatur in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	B	-0.0003	-0.0012	0.1122
2	C	0.3576	1.5442	-0.3418
3	C	-0.4002	2.6466	0.077
4	C	1.3806	1.8916	-1.2371
5	C	-0.14	3.9691	-0.2619
6	C	1.6781	3.2047	-1.6126
7	C	0.923	4.258	-1.1129
8	C	1.1597	-1.0834	-0.3409
9	C	0.9505	-2.1439	-1.2355
10	C	2.4933	-0.9767	0.078
11	C	1.9403	-3.0568	-1.6108
12	C	3.5099	-1.8618	-0.2608
13	C	3.23	-2.9273	-1.1116
14	C	-1.5178	-0.4637	-0.342
15	C	-2.3289	0.2478	-1.2392

16	C	-2.0952	-1.6698	0.0782
17	C	-3.6147	-0.1508	-1.6154
18	C	-3.3706	-2.1053	-0.2611
19	C	-4.1507	-1.3301	-1.1142
20	F	2.8882	0.0768	0.8406
21	F	4.7588	-1.6864	0.205
22	F	4.1893	-3.7945	-1.4574
23	F	1.655	-4.0556	-2.4627
24	F	-0.2389	-2.3415	-1.8447
25	F	2.1443	0.9591	-1.847
26	F	2.6857	3.4557	-2.4649
27	F	1.1962	5.522	-1.4588
28	F	-0.9154	4.9641	0.2033
29	F	-1.5111	2.4635	0.8382
30	F	-1.3826	-2.5392	0.842
31	F	-1.9024	1.3747	-1.8499
32	F	-4.3348	0.5959	-2.4689
33	F	-5.3821	-1.7248	-1.4603
34	F	-3.8462	-3.2727	0.2063
35	C	0.7053	-1.2076	2.599
36	H	1.7694	-1.0684	2.433
37	H	0.385	-2.0965	2.0652
38	N	-0.0009	0.0001	2.0152
39	C	0.4151	-1.3037	4.1164
40	C	0.692	1.2163	2.5972
41	C	-1.4004	-0.0066	2.5981
42	H	1.3184	-1.6376	4.6375
43	H	-0.3781	-2.0286	4.324
44	N	-0.0011	0.0021	4.6463
45	C	0.9217	1.0143	4.1146
46	H	0.0385	2.0676	2.4313
47	H	1.6214	1.3834	2.0622
48	C	-1.3396	0.2949	4.1152
49	H	-1.8122	-0.9979	2.4333

50	H	-2.009	0.715	2.0624
51	H	0.7603	1.9643	4.6349
52	H	1.9461	0.6892	4.322
53	H	-2.0813	-0.3193	4.6365
54	H	-1.5697	1.3449	4.3214

Tabelle B-23. Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-FLP bei Raumtemperatur in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	B	-1.1942	-0.0229	0.2886
2	C	-2.4706	-0.8189	-0.1586
3	C	-3.2469	-0.4230	-1.2569
4	C	-2.9203	-1.9555	0.5283
5	C	-4.3879	-1.1080	-1.6634
6	C	-4.0683	-2.6530	0.1657
7	C	-4.8030	-2.2279	-0.9419
8	C	0.0993	-0.7724	0.7306
9	C	0.9199	-0.3052	1.7727
10	C	0.5251	-1.9648	0.1180
11	C	2.0604	-0.9747	2.1964
12	C	1.6733	-2.6446	0.4993
13	C	2.4527	-2.1423	1.5418
14	C	-1.2404	1.5485	0.2912
15	C	-2.3232	2.2597	0.8238
16	C	-0.2062	2.3247	-0.2454
17	C	-2.3774	3.6505	0.8446
18	C	-0.2312	3.7153	-0.2607
19	C	-1.3244	4.3821	0.2940
20	F	-0.1647	-2.4730	-0.9234
21	F	2.0676	-3.7527	-0.1457
22	F	3.5409	-2.7984	1.9399
23	F	2.8056	-0.4993	3.2055
24	F	0.5921	0.8180	2.4431
25	F	-2.2562	-2.3966	1.6144

26	F	-4.4764	-3.7221	0.8635
27	F	-5.9009	-2.8920	-1.3110
28	F	-5.0885	-0.7092	-2.7344
29	F	-2.8786	0.6420	-1.9970
30	F	0.8615	1.7260	-0.8138
31	F	-3.3555	1.5977	1.3843
32	F	-3.4216	4.2930	1.3862
33	F	-1.3631	5.7170	0.2967
34	F	0.7748	4.4181	-0.8015
35	C	5.5901	-1.2299	-0.5027
36	H	5.5217	-2.2662	-0.8524
37	H	6.0726	-1.2368	0.4812
38	N	4.2220	-0.7129	-0.3377
39	C	6.3739	-0.3337	-1.5175
40	C	3.5417	-0.7303	-1.6435
41	C	4.2894	0.6729	0.1553
42	H	6.7166	-0.9174	-2.3796
43	H	7.2528	0.1220	-1.0472
44	N	5.5066	0.7488	-2.0120
45	C	4.3266	0.1574	-2.6634
46	H	2.5205	-0.3634	-1.5010
47	H	3.4827	-1.7707	-1.9822
48	C	5.0605	1.5650	-0.8710
49	H	4.7893	0.6613	1.1301
50	H	3.2665	1.0341	0.3043
51	H	3.7003	0.9733	-3.0417
52	H	4.6690	-0.4329	-3.5211
53	H	5.9435	2.0240	-0.4118
54	H	4.4217	2.3685	-1.2550

B.3.3 H₂ Aktivierung durch das DABCO/BCF-System

B.3.3.1 Isoliertes BCF-H⁻ und DABCO-H⁺

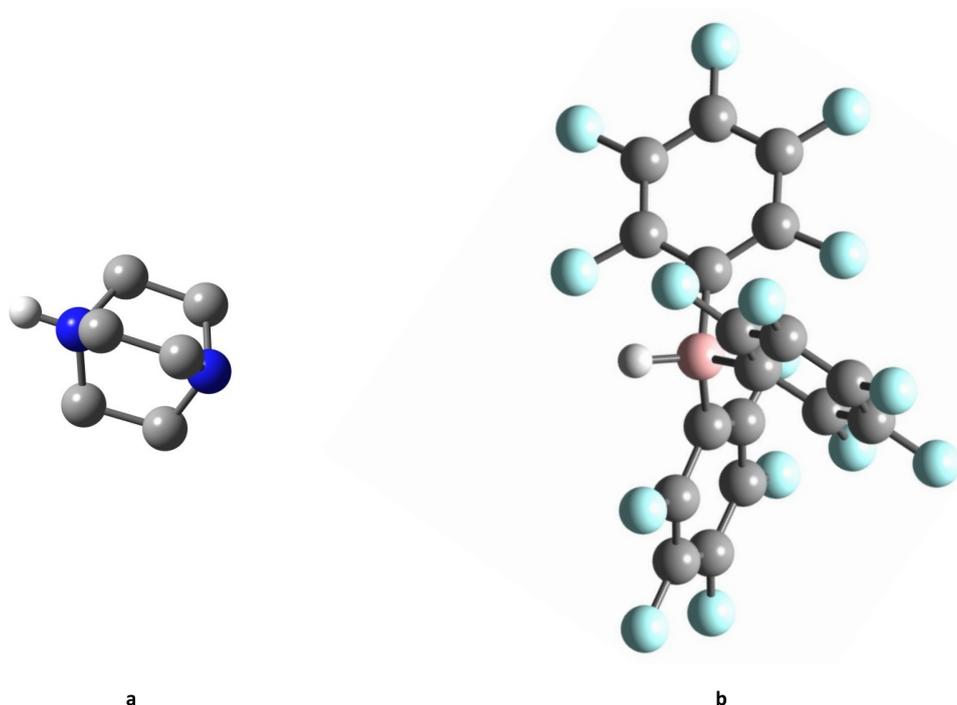


Abbildung B-37: Berechnete optimierte Struktur des isolierten a) DABCO-H⁺ und b) BCF-H⁻ (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) bei 80 °C in Toluol.

Tabelle B-24: Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten BCF-H⁻ bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	B	0.0198	-0.0226	0.7983
2	C	1.4573	-0.6897	0.3661
3	C	1.6649	-1.6392	-0.6345
4	C	2.6128	-0.3224	1.0617
5	C	2.9091	-2.2035	-0.9211
6	C	3.8761	-0.8526	0.8093
7	C	4.0261	-1.8078	-0.1927
8	C	-0.1293	1.5532	0.3531
9	C	-1.0185	2.3778	1.0473
10	C	0.5683	2.1913	-0.6725
11	C	-1.2026	3.7311	0.7702
12	C	0.4240	3.5439	-0.9834

13	C	-0.4698	4.3227	-0.2552
14	C	-1.2846	-0.9137	0.3471
15	C	-1.7192	-1.9770	1.1414
16	C	-2.0576	-0.6892	-0.7924
17	C	-2.8426	-2.7518	0.8539
18	C	-3.1910	-1.4324	-1.1202
19	C	-3.5893	-2.4741	-0.2875
20	F	1.4295	1.4981	-1.4603
21	F	1.1284	4.1063	-1.9904
22	F	-0.6281	5.6311	-0.5408
23	F	-2.0778	4.4781	1.4792
24	F	-1.7736	1.8684	2.0530
25	F	2.5453	0.6143	2.0409
26	F	4.9564	-0.4572	1.5187
27	F	5.2379	-2.3375	-0.4557
28	F	3.0480	-3.1208	-1.9037
29	F	0.6398	-2.0576	-1.4200
30	F	-1.7095	0.2766	-1.6803
31	F	-1.0346	-2.3191	2.2615
32	F	-3.2183	-3.7667	1.6635
33	F	-4.6795	-3.2091	-0.5866
34	F	-3.9000	-1.1682	-2.2399
35	H	0.0194	-0.0171	2.0125

Tabelle B-25 Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten DABCO-H⁺ bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	C1	0.7414	0.6765	-1.2620
2	H2	1.1605	0.1158	-2.0996
3	H3	1.1578	1.6855	-1.2581
4	N4	1.2229	-0.0004	0.0035
5	C5	-0.8126	0.6540	-1.2243
6	C6	0.7367	-1.4335	0.0480
7	C7	0.7343	0.7565	1.2200

8	H8	-1.2032	0.1124	-2.0892
9	H9	-1.2052	1.6734	-1.2533
10	N10	-1.2931	0.0003	-0.0036
11	C11	-0.8170	-1.3851	0.0430
12	H12	1.1523	-1.8805	0.9531
13	H13	1.1551	-1.9355	-0.8265
14	C14	-0.8197	0.7318	1.1749
15	H15	1.1512	1.7632	1.1538
16	H16	1.1482	0.2505	2.0942
17	H17	-1.2123	-1.8621	0.9431
18	H18	-1.2079	-1.9192	-0.8265
19	H19	-1.2120	1.7509	1.1360
20	H20	-1.2152	0.2469	2.0706
21	H21	2.2435	-0.0012	0.0063

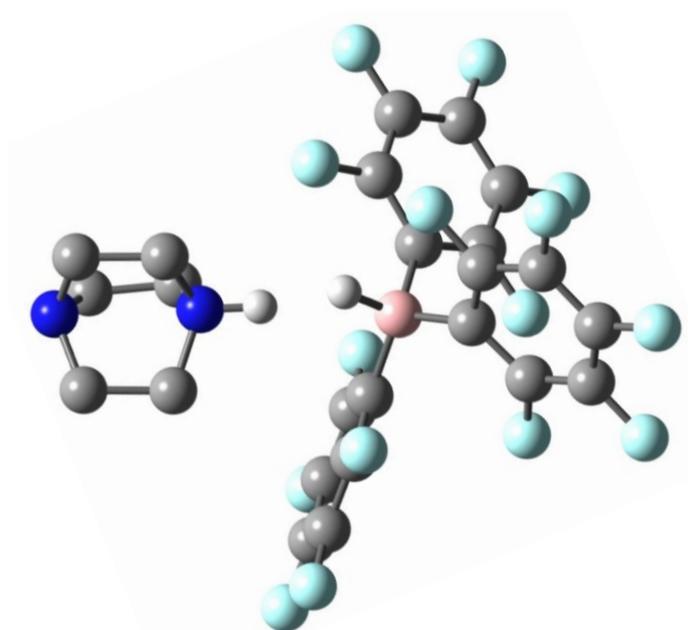
B.3.3.2 H₂-Aktivierung durch das BCF/DABCO-FLP

Abbildung B-38: Berechnete optimierte Struktur des DABCO/BCF-FLP nach H₂-Aktivierung bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).

Tabelle B-26. Optimierte kartesische Koordinaten der H₂-Aktivierung durch das DABCO/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	B	0.4326	0.0493	-0.1943
2	C	1.8112	0.8290	-0.6311
3	C	2.4678	0.4454	-1.8032
4	C	2.4463	1.8434	0.0870
5	C	3.6570	1.0170	-2.2507
6	C	3.6366	2.4467	-0.3214
7	C	4.2486	2.0304	-1.5004
8	C	-0.5884	0.9457	0.7305
9	C	-1.2373	0.5363	1.8970
10	C	-0.9504	2.2261	0.2965
11	C	-2.1472	1.3316	2.5996
12	C	-1.8401	3.0609	0.9664
13	C	-2.4476	2.6088	2.1362
14	C	0.8618	-1.4159	0.4028
15	C	1.6678	-1.5446	1.5367

16	C	0.5441	-2.6207	-0.2192
17	C	2.1235	-2.7643	2.0305
18	C	0.9714	-3.8685	0.2355
19	C	1.7708	-3.9416	1.3719
20	F	-0.4473	2.7080	-0.8680
21	F	-2.1457	4.2806	0.4844
22	F	-3.3207	3.3869	2.7958
23	F	-2.7411	0.8734	3.7178
24	F	-1.0340	-0.7009	2.4137
25	F	1.9166	2.3092	1.2432
26	F	4.2014	3.4266	0.4101
27	F	5.3956	2.5985	-1.9100
28	F	4.2397	0.6054	-3.3944
29	F	1.9484	-0.5409	-2.5792
30	F	-0.2335	-2.6414	-1.3401
31	F	2.0303	-0.4399	2.2268
32	F	2.8908	-2.8249	3.1342
33	F	2.1947	-5.1307	1.8301
34	F	0.6195	-4.9992	-0.4099
35	H	-0.1665	-0.1431	-1.2513
36	C	-3.2495	-1.5609	-0.5728
37	H	-3.0787	-1.2087	0.4451
38	H	-2.6668	-2.4668	-0.7370
39	N	-2.6962	-0.5108	-1.5009
40	C	-4.7537	-1.7329	-0.9190
41	C	-3.4759	0.7685	-1.3453
42	C	-2.7658	-0.9849	-2.9298
43	H	-5.3791	-1.4041	-0.0846
44	H	-4.9751	-2.7849	-1.1170
45	N	-5.1119	-0.9429	-2.1044
46	C	-4.9283	0.4844	-1.8154
47	H	-2.9695	1.5308	-1.9393
48	H	-3.4174	1.0437	-0.2921
49	C	-4.2503	-1.3269	-3.2298

Anhang

50	H	-2.0985	-1.8421	-3.0186
51	H	-2.3790	-0.1710	-3.5461
52	H	-5.1570	1.0518	-2.7215
53	H	-5.6376	0.7825	-1.0387
54	H	-4.3677	-2.4001	-3.4023
55	H	-4.5856	-0.7991	-4.1266
56	H	-1.6941	-0.3359	-1.2674

B.3.4 Isoliertes Modellmolekül

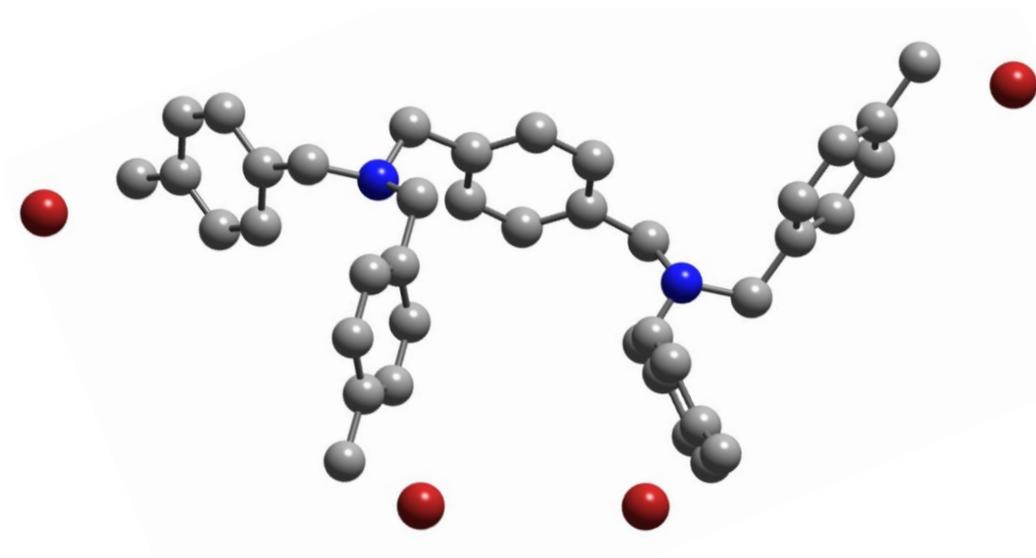


Abbildung B-39: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmoleküls, das bei den DFT-Berechnungen statt des Polyamins verwendet wurde, bei 80°C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).

Tabelle B-27. Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten Modellmoleküls, das bei den DFT-Berechnungen statt des Polyamins verwendet wurde, bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	C	-1.3023	-2.6378	0.4877
2	C	-0.2244	-2.6438	1.3715
3	C	1.0916	-2.6284	0.8965
4	C	1.3031	-2.6379	-0.4866
5	C	0.2252	-2.6441	-1.3703
6	C	-1.0909	-2.6287	-0.8954
7	H	-2.3208	-2.6179	0.8686
8	H	-0.4040	-2.6429	2.4451
9	H	2.3215	-2.6181	-0.8675
10	H	0.4047	-2.6436	-2.4439
11	C	-2.2702	-2.5325	-1.8310
12	H	-3.0128	-3.2917	-1.5630
13	H	-1.9520	-2.7419	-2.8703
14	N	-2.9279	-1.2246	-1.7175
15	C	-5.3690	-1.7103	-0.0214

16	C	-6.2288	-2.4336	0.7966
17	C	-6.9715	-3.5081	0.2820
18	C	-6.8336	-3.8324	-1.0731
19	C	-5.9703	-3.1047	-1.8907
20	C	-5.2303	-2.0351	-1.3782
21	H	-4.7864	-0.8885	0.3864
22	H	-6.3345	-2.1657	1.8458
23	H	-7.4037	-4.6615	-1.4869
24	H	-5.8640	-3.3739	-2.9395
25	C	-4.2914	-1.2357	-2.2488
26	H	-4.6352	-0.1950	-2.2790
27	H	-4.3276	-1.6152	-3.2883
28	C	-7.8812	-4.2861	1.1587
29	H	-7.5833	-4.2754	2.2063
30	H	-8.0435	-5.3069	0.8152
31	C	-2.3986	1.4853	-0.3824
32	C	-2.7814	2.7179	0.1330
33	C	-3.3217	3.7064	-0.7047
34	C	-3.4545	3.4310	-2.0709
35	C	-3.0652	2.1951	-2.5851
36	C	-2.5342	1.2079	-1.7500
37	H	-1.9926	0.7202	0.2748
38	H	-2.6574	2.9257	1.1937
39	H	-3.8662	4.1895	-2.7331
40	H	-3.1799	1.9910	-3.6478
41	C	-2.1195	-0.1412	-2.2831
42	H	-1.0793	-0.3291	-1.9962
43	H	-2.1532	-0.1381	-3.3895
44	C	-3.7463	5.0175	-0.1524
45	H	-4.0349	4.9684	0.8967
46	H	-4.5255	5.4991	-0.7419
47	C	2.2710	-2.5319	1.8321
48	H	3.0136	-3.2912	1.5643
49	H	1.9528	-2.7410	2.8714

50	N	2.9286	-1.2239	1.7182
51	C	5.3691	-1.7100	0.0215
52	C	6.2287	-2.4335	-0.7965
53	C	6.9717	-3.5078	-0.2818
54	C	6.8344	-3.8316	1.0734
55	C	5.9712	-3.1037	1.8911
56	C	5.2309	-2.0344	1.3785
57	H	4.7863	-0.8884	-0.3863
58	H	6.3340	-2.1659	-1.8459
59	H	7.4046	-4.6605	1.4873
60	H	5.8653	-3.3727	2.9400
61	C	4.2922	-1.2348	2.2492
62	H	4.6360	-0.1941	2.2790
63	H	4.3287	-1.6141	3.2887
64	C	7.8811	-4.2860	-1.1587
65	H	7.5827	-4.2758	-2.2061
66	H	8.0436	-5.3066	-0.8148
67	C	2.3986	1.4856	0.3828
68	C	2.7810	2.7182	-0.1330
69	C	3.3213	3.7069	0.7045
70	C	3.4546	3.4318	2.0706
71	C	3.0656	2.1959	2.5851
72	C	2.5346	1.2085	1.7503
73	H	1.9926	0.7204	-0.2743
74	H	2.6567	2.9258	-1.1937
75	H	3.8663	4.1905	2.7326
76	H	3.1806	1.9921	3.6478
77	C	2.1202	-0.1405	2.2838
78	H	1.0799	-0.3286	1.9972
79	H	2.1541	-0.1373	3.3902
80	C	3.7455	5.0181	0.1518
81	H	4.0338	4.9689	-0.8974
82	H	4.5248	5.5000	0.7410
83	Br	-9.7523	-3.4995	1.1967

Anhang

84	Br	-2.2346	6.3650	-0.1662
85	Br	9.7521	-3.4992	-1.1978
86	Br	2.2334	6.3652	0.1658

B.3.5 Modellmolekül/BCF Wechselwirkung

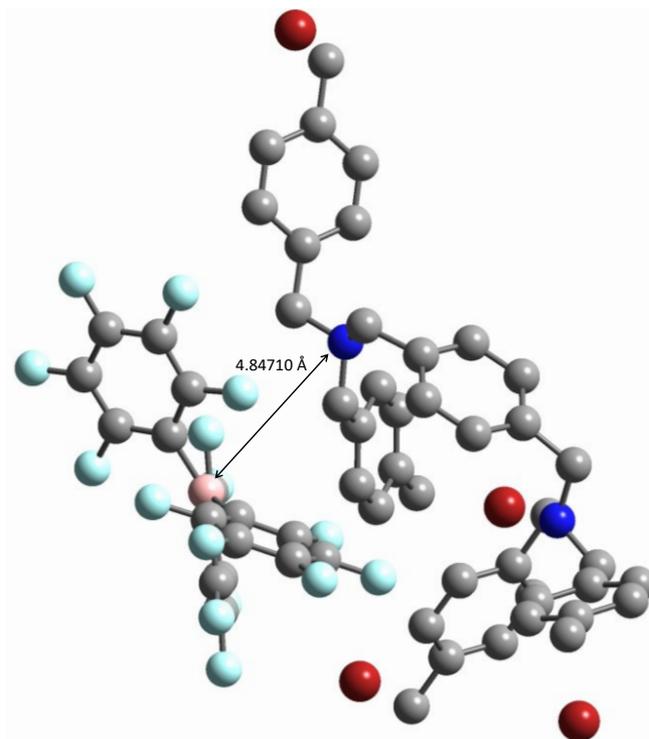


Abbildung B-40: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmolekül/BCF-FLP (B–N Bindungslänge: 4.84710 Å, $\Delta G_{\text{solFLP}}=3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).

Tabelle B-28 Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten Modellmolekül/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	C	-0.7690	-0.8812	3.8177
2	C	0.4538	-0.5124	4.3753
3	C	1.6572	-0.9770	3.8339
4	C	1.6062	-1.8800	2.7661
5	C	0.3834	-2.2583	2.2167
6	C	-0.8176	-1.7345	2.7111
7	H	-1.6929	-0.4623	4.2082
8	H	0.4789	0.1808	5.2138
9	H	2.5347	-2.2486	2.3367
10	H	0.3575	-2.9306	1.3610
11	C	-2.1152	-1.9364	1.9722
12	H	-2.9021	-2.2768	2.6540
13	H	-1.9917	-2.7189	1.2039

14	N	-2.5688	-0.6600	1.3911
15	C	-5.0658	-0.4556	2.9965
16	C	-6.1003	-0.7437	3.8795
17	C	-7.0945	-1.6734	3.5401
18	C	-7.0233	-2.3040	2.2916
19	C	-5.9820	-2.0174	1.4118
20	C	-4.9928	-1.0868	1.7474
21	H	-4.2911	0.2508	3.2791
22	H	-6.1433	-0.2433	4.8445
23	H	-7.7848	-3.0286	2.0120
24	H	-5.9328	-2.5302	0.4538
25	C	-3.8872	-0.7573	0.7710
26	H	-4.1006	0.2129	0.3048
27	H	-3.8990	-1.5019	-0.0475
28	C	-8.1910	-1.9898	4.4885
29	H	-7.9145	-1.8422	5.5316
30	H	-8.6158	-2.9817	4.3399
31	C	-2.3855	2.2275	1.3996
32	C	-2.2696	3.6146	1.4614
33	C	-1.3049	4.2887	0.7016
34	C	-0.4630	3.5369	-0.1297
35	C	-0.5935	2.1559	-0.2017
36	C	-1.5496	1.4775	0.5671
37	H	-3.1177	1.7158	2.0139
38	H	-2.9252	4.1817	2.1193
39	H	0.3068	4.0377	-0.7104
40	H	0.0762	1.5926	-0.8424
41	C	-1.5875	-0.0360	0.5132
42	H	-0.5948	-0.3872	0.8038
43	H	-1.7170	-0.3610	-0.5372
44	C	-1.1629	5.7624	0.7802
45	H	-2.0937	6.2770	1.0151
46	H	-0.6900	6.1979	-0.0985
47	C	2.9876	-0.4359	4.2914

48	H	3.6967	-1.2587	4.4301
49	H	2.8798	0.0721	5.2689
50	N	3.5569	0.4592	3.2740
51	C	5.6837	-1.1434	1.8843
52	C	6.4126	-2.2826	1.5653
53	C	7.2785	-2.8635	2.5056
54	C	7.3965	-2.2692	3.7680
55	C	6.6613	-1.1277	4.0850
56	C	5.7993	-0.5494	3.1489
57	H	5.0062	-0.7057	1.1575
58	H	6.3170	-2.7299	0.5782
59	H	8.0646	-2.7069	4.5066
60	H	6.7523	-0.6838	5.0742
61	C	4.9899	0.6835	3.4719
62	H	5.2875	1.4927	2.7944
63	H	5.2180	1.0260	4.4994
64	C	8.0497	-4.0850	2.1680
65	H	7.5644	-4.7084	1.4181
66	H	8.3255	-4.6763	3.0401
67	C	2.9856	1.7175	0.6217
68	C	3.2199	2.3606	-0.5887
69	C	3.5759	3.7179	-0.6200
70	C	3.6764	4.4144	0.5910
71	C	3.4410	3.7668	1.8006
72	C	3.0939	2.4129	1.8331
73	H	2.7180	0.6659	0.6408
74	H	3.1264	1.8105	-1.5228
75	H	3.9370	5.4702	0.5828
76	H	3.5252	4.3197	2.7333
77	C	2.8085	1.7091	3.1381
78	H	1.7421	1.4583	3.1678
79	H	2.9956	2.3985	3.9836
80	C	3.8493	4.3999	-1.9079
81	H	4.1020	3.7147	-2.7158

82	H	4.5909	5.1935	-1.8289
83	Br	-9.7820	-0.7535	4.2466
84	Br	0.0697	6.3250	2.2973
85	Br	9.8386	-3.6397	1.3164
86	Br	2.2140	5.3770	-2.6205
87	B	-0.9800	-1.3297	-3.1390
88	C	-2.3533	-2.0942	-3.1291
89	C	-2.6461	-3.0689	-2.1644
90	C	-3.3685	-1.8433	-4.0635
91	C	-3.8741	-3.7176	-2.0890
92	C	-4.6003	-2.4896	-4.0370
93	C	-4.8579	-3.4252	-3.0336
94	C	-0.9223	0.2047	-3.4394
95	C	0.1744	0.7979	-4.0916
96	C	-1.9624	1.0895	-3.0981
97	C	0.2412	2.1540	-4.3936
98	C	-1.9171	2.4542	-3.3568
99	C	-0.8127	2.9896	-4.0196
100	C	0.3279	-2.1540	-2.8437
101	C	0.5334	-3.4309	-3.3868
102	C	1.3404	-1.6909	-1.9936
103	C	1.6588	-4.2020	-3.1102
104	C	2.4678	-2.4397	-1.6744
105	C	2.6290	-3.7048	-2.2394
106	F	-3.0588	0.6426	-2.4604
107	F	-2.9174	3.2581	-2.9786
108	F	-0.7714	4.2901	-4.2987
109	F	1.2935	2.6575	-5.0491
110	F	1.2133	0.0438	-4.5003
111	F	-3.1669	-0.9591	-5.0586
112	F	-5.5381	-2.2257	-4.9558
113	F	-6.0402	-4.0416	-2.9796
114	F	-4.1244	-4.6096	-1.1200
115	F	-1.7375	-3.3857	-1.2199

116	F	1.2377	-0.4779	-1.4178
117	F	-0.3655	-3.9549	-4.2430
118	F	1.8204	-5.4101	-3.6658
119	F	3.7109	-4.4326	-1.9532
120	F	3.3996	-1.9604	-0.8377

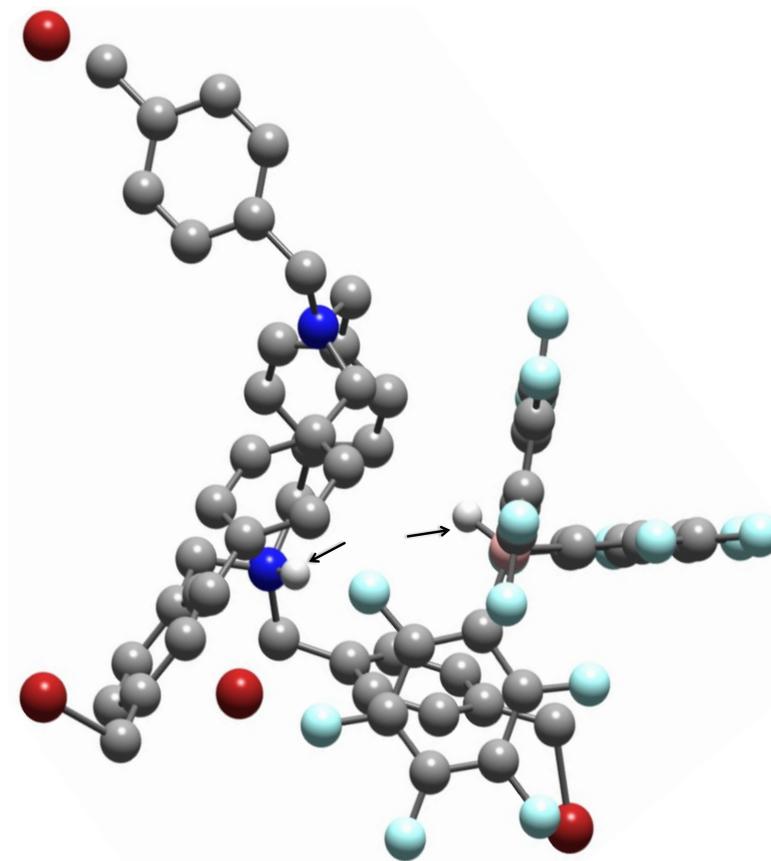
B.3.6 H₂-Aktivierung durch das Modellmolekül/BCF-FLP

Abbildung B-41: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmolekül/BCF-FLP nach der H₂-Aktivierung bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).

Tabelle B-29 Optimierte kartesische Koordinaten der H₂-Aktivierung durch das isolierte Modellmolekül/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	C	0.0218	-1.4709	-2.8800
2	C	0.7841	-2.2536	-2.0163
3	C	2.1807	-2.2227	-2.0715
4	C	2.7988	-1.4421	-3.0579
5	C	2.0406	-0.6840	-3.9449
6	C	0.6416	-0.6664	-3.8414
7	H	-1.0601	-1.4785	-2.7916
8	H	0.2829	-2.8698	-1.2770
9	H	3.8842	-1.4250	-3.1202
10	H	2.5373	-0.1012	-4.7179
11	C	-0.2052	0.2501	-4.6702

12	H	-1.1934	-0.1781	-4.8408
13	H	0.2470	0.5196	-5.6276
14	N	-0.4416	1.5714	-3.9298
15	C	-3.2583	1.8103	-2.4814
16	C	-4.3574	1.1693	-1.9251
17	C	-5.1619	0.3301	-2.7065
18	C	-4.8507	0.1592	-4.0609
19	C	-3.7450	0.7966	-4.6190
20	C	-2.9346	1.6231	-3.8320
21	H	-2.6466	2.4623	-1.8626
22	H	-4.5911	1.3107	-0.8748
23	H	-5.4705	-0.4874	-4.6767
24	H	-3.5122	0.6509	-5.6714
25	C	-1.7102	2.2870	-4.3868
26	H	-1.6186	3.3111	-4.0195
27	H	-1.6830	2.2903	-5.4785
28	C	-6.3110	-0.3879	-2.0921
29	H	-6.1632	-0.5981	-1.0341
30	H	-6.5853	-1.2931	-2.6302
31	Br	-7.9797	0.7404	-2.1368
32	C	0.9886	3.0536	-1.5633
33	C	0.9995	3.9695	-0.5194
34	C	0.8260	5.3378	-0.7720
35	C	0.6242	5.7660	-2.0901
36	C	0.5928	4.8465	-3.1356
37	C	0.7817	3.4838	-2.8811
38	H	1.1421	1.9984	-1.3478
39	H	1.1435	3.6231	0.4987
40	H	0.4939	6.8254	-2.2969
41	H	0.4345	5.1905	-4.1553
42	C	0.7789	2.4773	-3.9914
43	H	1.6422	1.8156	-3.9135
44	H	0.7697	2.9388	-4.9807
45	C	0.8676	6.3162	0.3472

46	H	0.5404	5.8941	1.2959
47	H	0.3404	7.2435	0.1274
48	Br	2.7616	6.8991	0.7164
49	C	3.0213	-2.9361	-1.0421
50	H	3.9224	-3.3324	-1.5193
51	H	2.4675	-3.7915	-0.6156
52	N	3.4495	-1.9892	0.0006
53	C	6.2810	-1.3361	-0.8197
54	C	7.4133	-1.3545	-1.6254
55	C	8.1648	-2.5308	-1.7772
56	C	7.7531	-3.6828	-1.0965
57	C	6.6144	-3.6617	-0.2927
58	C	5.8658	-2.4908	-0.1408
59	H	5.7004	-0.4238	-0.7136
60	H	7.7306	-0.4489	-2.1386
61	H	8.3268	-4.6011	-1.2003
62	H	6.2987	-4.5671	0.2211
63	C	4.6331	-2.4589	0.7283
64	H	4.7941	-1.7593	1.5578
65	H	4.4667	-3.4557	1.1781
66	C	9.3710	-2.5535	-2.6414
67	H	9.3280	-1.8394	-3.4629
68	H	9.6171	-3.5484	-3.0100
69	C	3.0410	0.7723	1.0389
70	C	3.1008	1.9873	1.7168
71	C	2.6662	2.0871	3.0468
72	C	2.1973	0.9326	3.6885
73	C	2.1479	-0.2803	3.0109
74	C	2.5487	-0.3743	1.6734
75	H	3.3726	0.7013	0.0065
76	H	3.4805	2.8724	1.2114
77	H	1.8558	0.9899	4.7195
78	H	1.7801	-1.1669	3.5189
79	C	2.3572	-1.6662	0.9180

80	H	1.4385	-1.5678	0.3300
81	H	2.1745	-2.4879	1.6324
82	C	2.6856	3.3899	3.7548
83	H	3.3241	4.1348	3.2826
84	H	2.9062	3.3063	4.8181
85	H	-0.5835	1.3283	-2.9424
86	Br	11.0375	-1.9981	-1.6273
87	Br	0.8469	4.2619	3.7463
88	B	-2.2102	-1.7853	0.9202
89	C	-2.8279	-0.2868	1.1926
90	C	-4.0740	-0.0363	1.7710
91	C	-2.1139	0.8607	0.8456
92	C	-4.5908	1.2412	1.9870
93	C	-2.5817	2.1578	1.0505
94	C	-3.8344	2.3528	1.6241
95	C	-1.3445	-2.3976	2.1753
96	C	-0.5722	-3.5420	1.9598
97	C	-1.2461	-1.8758	3.4658
98	C	0.2421	-4.1319	2.9217
99	C	-0.4452	-2.4317	4.4658
100	C	0.3067	-3.5701	4.1945
101	C	-3.3675	-2.8273	0.3858
102	C	-3.7399	-2.8267	-0.9585
103	C	-4.0386	-3.7703	1.1670
104	C	-4.6943	-3.6806	-1.5071
105	C	-4.9990	-4.6499	0.6656
106	C	-5.3334	-4.6045	-0.6855
107	F	-1.9434	-0.7720	3.8289
108	F	-0.3767	-1.8684	5.6896
109	F	1.1004	-4.1081	5.1390
110	F	0.9817	-5.2247	2.6349
111	F	-0.5834	-4.1450	0.7406
112	F	-0.8860	0.7612	0.2680
113	F	-1.8540	3.2322	0.6737

114	F	-4.3088	3.5962	1.8160
115	F	-5.8014	1.4160	2.5507
116	F	-4.8507	-1.0625	2.1917
117	F	-3.7902	-3.8654	2.4940
118	F	-3.1649	-1.9507	-1.8262
119	F	-5.0074	-3.6246	-2.8219
120	F	-6.2603	-5.4387	-1.1898
121	F	-5.6157	-5.5367	1.4711
122	H	-1.4164	-1.6718	0.0108

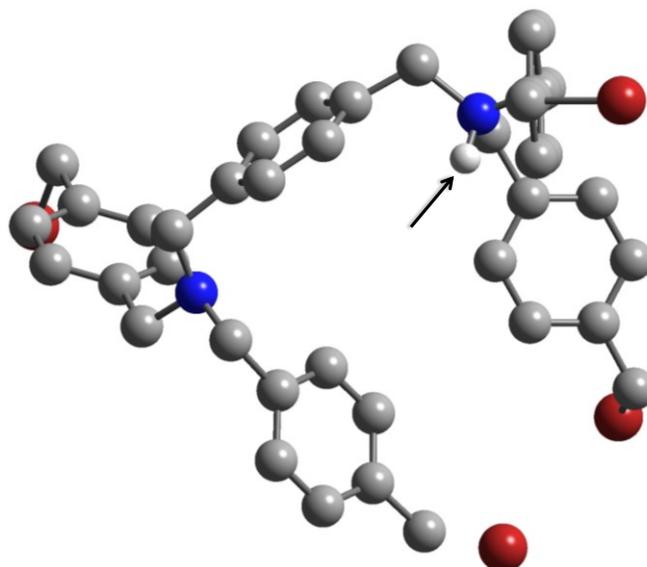
B.3.7 Isoliertes Modellmolekül nach H₂-Aktivierung

Abbildung B-42: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmoleküls, das statt des PA in den DFT-Berechnungen eingesetzt wurde, nach der H₂-Aktivierung bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).

Tabelle B-30 Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten Modellmoleküls nach H₂-Aktivierung bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.

Eintrag	Atom	x	y	z
1	C	-1.2479	-3.2169	0.5294
2	C	-0.2010	-3.2231	1.4506
3	C	1.1290	-3.1482	1.0226
4	C	1.3917	-3.1264	-0.3532
5	C	0.3522	-3.1463	-1.2772
6	C	-0.9811	-3.1614	-0.8441
7	H	-2.2779	-3.2585	0.8796
8	H	-0.4197	-3.2797	2.5142
9	H	2.4223	-3.0838	-0.6960
10	H	0.5758	-3.1454	-2.3417
11	C	-2.1173	-3.0400	-1.8123
12	H	-2.9934	-3.5943	-1.4730
13	H	-1.8570	-3.3558	-2.8246
14	N	-2.5640	-1.5808	-1.9252
15	C	-5.2462	-1.1593	-0.3161

16	C	-6.1741	-1.5953	0.6229
17	C	-6.8815	-2.7901	0.4237
18	C	-6.6343	-3.5395	-0.7336
19	C	-5.6972	-3.1088	-1.6691
20	C	-4.9964	-1.9145	-1.4707
21	H	-4.7249	-0.2164	-0.1583
22	H	-6.3710	-0.9968	1.5088
23	H	-7.1846	-4.4613	-0.9047
24	H	-5.5159	-3.6987	-2.5645
25	C	-3.9804	-1.4414	-2.4667
26	H	-4.1064	-0.3795	-2.6903
27	H	-4.0107	-2.0111	-3.3979
28	C	-7.8949	-3.2421	1.4165
29	H	-7.6802	-2.9038	2.4292
30	H	-8.0563	-4.3191	1.3993
31	Br	-9.6994	-2.4589	1.0070
32	C	-1.2095	1.2174	-1.1746
33	C	-1.2745	2.5762	-0.8879
34	C	-1.8056	3.4758	-1.8238
35	C	-2.2966	2.9806	-3.0389
36	C	-2.2435	1.6185	-3.3217
37	C	-1.6896	0.7256	-2.3974
38	H	-0.7601	0.5383	-0.4523
39	H	-0.8846	2.9495	0.0546
40	H	-2.7052	3.6694	-3.7738
41	H	-2.6121	1.2501	-4.2762
42	C	-1.5693	-0.7354	-2.7126
43	H	-0.5816	-1.1080	-2.4395
44	H	-1.7555	-0.9525	-3.7666
45	C	-1.8050	4.9380	-1.5449
46	H	-1.8005	5.1722	-0.4817
47	H	-2.6014	5.4739	-2.0595
48	Br	-0.1139	5.7793	-2.2340
49	C	2.2725	-3.0140	1.9981

50	H	3.1244	-3.5972	1.6365
51	H	1.9904	-3.4199	2.9867
52	N	2.6987	-1.6100	2.0818
53	C	5.0734	-1.4396	0.2084
54	C	5.9798	-1.8907	-0.7437
55	C	6.9146	-2.8887	-0.4254
56	C	6.9150	-3.4205	0.8694
57	C	6.0009	-2.9690	1.8206
58	C	5.0738	-1.9714	1.5059
59	H	4.3529	-0.6671	-0.0471
60	H	5.9798	-1.4593	-1.7427
61	H	7.6364	-4.1908	1.1323
62	H	6.0085	-3.3956	2.8214
63	C	4.0888	-1.4672	2.5313
64	H	4.2596	-0.3973	2.7000
65	H	4.2598	-1.9761	3.4981
66	C	7.8916	-3.3627	-1.4390
67	H	7.5216	-3.2912	-2.4610
68	H	8.2679	-4.3647	-1.2373
69	Br	9.5578	-2.2157	-1.4571
70	C	1.8446	1.1621	1.3014
71	C	1.8314	2.5317	1.0511
72	C	1.8553	3.4514	2.1102
73	C	1.9207	2.9637	3.4221
74	C	1.9313	1.5940	3.6686
75	C	1.8750	0.6752	2.6146
76	H	1.8360	0.4544	0.4766
77	H	1.7963	2.8978	0.0277
78	H	1.9512	3.6639	4.2536
79	H	1.9790	1.2305	4.6929
80	C	1.7806	-0.8075	2.8875
81	H	0.7620	-1.1305	2.6419
82	H	1.9144	-0.9964	3.9695
83	C	1.7921	4.9114	1.8490

Anhang

84	H	2.0347	5.1831	0.8230
85	H	2.3697	5.5064	2.5551
86	H	-2.5760	-1.2130	-0.9680
87	Br	-0.0966	5.6154	2.0999

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1. Methoden zur Immobilisierung molekularer Katalysatoren. A) kovalente Anbindung; B) Einschlussimmobilisierung („ship-in-a-bottle“); C) durch elektrostatische Wechselwirkungen; D) Adsorption oder Koordination; E) Metall–organische Netzwerke. Die Kreise in den Abbildungen illustrieren das Metallzentrum des Katalysators, das Dreieck stellt einen aktiven Liganden dar und das Rechteck einen zusätzlichen Liganden. Die großen Rechtecke sowie die Winkel sind die Träger. Gestrichelte Linien repräsentieren die Adsorption oder Koordination, und durchgezogene Linien sind starre Moleküle als Verbindungselemente. Gezackte Linien sind kovalente Bindungen. ^[31]	6
Abbildung 2-2: Prinzip der HOMO–LUMO Wechselwirkungen bei klassischen Lewis-Addukten (a) und FLP (b). a) Bei den klassischen LS–LB Paaren entsteht bei der Wechselwirkung des HOMOs der LB und des LUMOs der LS ein energetisch abgesenktes bindendes und ein energetisch angehobenes antibindendes MO, wobei das bindende MO mit den Elektronen des vollbesetzten HOMO des LB (Elektronenpaardonor) besetzt wird. Das antibindende MO bleibt unbesetzt. Eine Bindung zwischen LB und LS wird gebildet, und das Lewis-Addukt entsteht. B) Bei FLP können sich LB und LS aus sterischen Gründen nicht nah genug aneinander annähern, damit ein bindendes und ein antibindendes MO entsteht. ^[84]	20
Abbildung 2-3: Adaptierte Abbildung aus der Veröffentlichung von TRUNK <i>et al.</i> ^[112] „Imprägnierung Triphenylphosphan-abgeleiteter Polymere mit anschließender ³¹ P NMR-Spektroskopie: P1 (blau) und P2 (rot) vor (oberes Spektrum) und nach (unteres Spektrum) Imprägnierung mit BCF. Die Sternchen markieren die Rotationsseitenbanden.“ Abgebildet mit freundlicher Genehmigung von American Chemical Society. ^[112]	25
Abbildung 3-1: Strukturen der nach HAUSOUL <i>et al.</i> synthetisierten Polyphosphane ^[35,39] sowie des kommerziellen polymergebundenen Triphenylphosphan. Die Wiederholungseinheiten sind jeweils blau markiert.	29
Abbildung 3-2: Festkörper ³¹ P NMR-Spektren von pTPP (schwarz), pDPPE (rot), pDPPBe (blau).	30
Abbildung 3-3: Materialien in der Immobilisierung von Rh-Spezies auf A) pb-TPP und Materialien nach der Immobilisierung auf pb-TPP: B) Rh@pb-TPP (Rh/P=1:5), C) Rh@pb-TPP (Rh/P=2:5), D) RhCl@pb-TPP (Rh/P=1:5).....	32
Abbildung 3-4: Immobilisierung von [RhCl(CO) ₂] ₂ auf A) pTPP mit resultierendem B) Rh@pTPP als feines gelbes Pulver.	33
Abbildung 3-5: ³¹ P MAS NMR-Spektroskopie des a) kommerziellen pb-TPP und b) Rh@pb-TPP. Rh@pb-TPP ist der auf pb-TPP immobilisierte Präkursor [RhCl(CO) ₂] ₂ . Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern (*) markiert.	34

Abbildung 3-6. ^{31}P MAS NMR-Spektren des heterogenisierten $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ auf a) pTPP, b) pDPPE, c) pDPPBe. Die Spektren wurden jeweils bei einer MAS Frequenz von 10 kHz (grau) und 14 kHz (rot) aufgenommen. Die Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern (*) markiert.....	35
Abbildung 3-7: Zeitliche Auflösung des Umsatzes von Cyclohexanol und der Ausbeute/Selektivität der Cyclohexancarbonsäure.	39
Abbildung 3-8. Umsatz von Cyclohexen und Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure. Reaktionsbedingungen: 190 °C, 500 rpm, unterschiedliche Reaktionszeiten.	40
Abbildung 3-9: Reaktionslösungen nach der katalytischen Hydroxycarbonylierung mittels a) molekularem $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, b) Rh@pb-TPP mit Zusatz von molekularem PPh_3 , c) Rh@pb-TPP ohne zusätzliches molekulares PPh_3	42
Abbildung 3-10: Reaktionslösungen nach der katalytischen Hydroxycarbonylierung mittels Rh@pTPP a) vor der Filtration und b) nach der Filtration.	43
Abbildung 3-11. Repräsentative SEM Bilder des PA mit einer Vergrößerung von a) $\times 100$, b) $\times 500$ und c) $\times 2000$ sowie qualitatives EDX-Spektrum (d).	52
Abbildung 3-12. ^{13}C CP MAS NMR-Spektrum des Polyamins, aufgenommen mit einem Bruker AVIII 700 MHz NMR-Spektrometer mit einer Rotationsfrequenz von 12 kHz.....	59
Abbildung 3-13. CO_2 -Physisorptionsisothermen des Polyamins aus zwei unterschiedlichen Ansätzen a) PA-a und b) PA-b. Die Messungen wurden bei 273 K jeweils mit Gleichgewichtseinstellzeiten von $\text{equ}=3$ min (rot; kurz), $\text{equ}=10$ min (blau; mittel) und $\text{equ}=99$ min (orange; lang) sowie bei 303 K mit $\text{equ}=3$ min (grün; kurz) durchgeführt.....	61
Abbildung 3-14: ATR-IR Absorptionsspektren von BCF in Toluol (unten), DABCO in Toluol (Mitte) und einem Gemisch aus BCF und DABCO in Toluol (oben) bei RT. Die gestrichelte Linie zeigt neue Absorptionsbanden bei 1279 sowie bei 1394, 847 und 939–994 cm^{-1} , die bei der Kombination von BCF und DABCO in Toluol zu beobachten sind.....	65
Abbildung 3-15: ^{11}B NMR-Spektren von a) BCF in Toluol- d_8 , b) BCF in CDCl_3 und c) BCF+DABCO in CDCl_3 bei RT. Bei den Lösungen von BCF in Toluol- d_8 und CDCl_3 wird jeweils ein breites Signal bei 56 ppm (Toluol- d_8) bzw. 61 ppm (CDCl_3) detektiert. Die Lösung des Gemischs von BCF und DABCO in CDCl_3 führt zu einem Signal bei -3 bis -4 ppm. Das Signal von reinem BCF in CDCl_3 ist in diesem ^{11}B NMR-Spektrum nicht detektiert.....	66
Abbildung 3-16: Flüssigphasen ^{11}B NMR-Spektrum in Toluol- d_8 . Die Intensität des jeweils höchsten Signals der Messungen wurde auf den Wert 1 normiert und eine Basislinienkorrektur und eine Signalglättung nach Savitzky–Golay durchgeführt. Ein Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetrührer wurde mit BCF, DABCO und Tol- d_8 beschickt, mit H_2 beaufschlagt und für 24 h bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Dabei wurden folgende Reaktionslösungen analysiert: a) BCF in Tol- d_8 , b) eine Mischung von BCF und DABCO in CDCl_3 bei RT, c) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H_2 (60 bar,	

rel.) bei 80 °C und einer Reaktionszeit von 24 h, d) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H₂ (0.3 bar, rel.) bei 80 °C und einer Reaktionszeit von 24 h und e) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H₂ (60 bar, rel.) bei RT und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Mischung von BCF und DABCO wurde in CDCl₃ gelöst, da der Niederschlag in CDCl₃ besser löslich ist. Dieses sowie das reine BCF in Tol-*d*₈ wurden direkt nach dem Mischen ohne die Durchführung im Autoklaven durchgeführt. 69

Abbildung 3-17: DABCO und BCF nach computerchemischen Berechnungen a) mit B–N-Wechselwirkung ($d_{\text{BN}}=1.90077 \text{ \AA}$) und b) ohne B–N-Wechselwirkung ($d_{\text{BN}}=5.49584 \text{ \AA}$). Als Methode für die Berechnung wurde SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP mit Toluol als Lösungsmittel bei 80 °C verwendet. Die Wasserstoffatome wurden zum Zweck der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Atomradien wurden auf 75% skaliert; rosa: B; grau: C; dunkelblau: N; hellblau: F. 71

Abbildung 3-18: Berechnete IR-Spektren aus den DFT-Berechnungen bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP) des a) BCF/DABCO-Addukts (mit stärkerer B–N-Wechselwirkung), b) BCF/DABCO-FLP, c) DABCO und d) BCF. 74

Abbildung 3-19: ATR-IR-Spektren des a) BCF-imprägnierten PA (PA/BCF), b) PA und c) BCF. Die Messungen wurden an den jeweiligen Feststoffen durchgeführt. Ausschnitt des Wellenzahlbereichs: 700–1600 cm⁻¹. 77

Abbildung 3-20: ¹¹B single pulse echo MAS NMR-Spektren des trockenen PAB-1 (grün) und des PAB-2 (blau) in trockenem (a) und befeuchteten (b) Zustand. Die chemischen Verschiebungen wurden an der Stelle des jeweiligen Signalmaximums gekennzeichnet. 80

Abbildung 3-21: Signaldekonvolution der ¹¹B MAS NMR-Spektren für das trockene (a) sowie befeuchtete (b) PAB-2 Material. 82

Abbildung 3-22: Festkörper ¹H MAS NMR-Spektren des PA (grün) und des PAB (blau) in trockenem (a; Rotationsfrequenz: 8 kHz) und befeuchtetem (b; Rotationsfrequenz: 4 kHz) Zustand. Die Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Die Intensitäten der größten Signale wurden jeweils auf den Wert 1 normiert um einen besseren Vergleich der Spektren untereinander zu ermöglichen. 85

Abbildung 3-23: Flüssigphasen ¹¹B NMR-Spektrum in Toluol-*d*₈. Die Intensität des jeweils höchsten Signals der Messungen wurde auf den Wert 1 normiert. Es wurden eine Basislinienkorrektur und eine Signalglättung nach Savitzky–Golay durchgeführt. Ein Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetrührer wurde mit BCF, DABCO und Tol-*d*₈ beschickt, mit H₂ beaufschlagt und für 24 h bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Dabei wurden folgende Reaktionslösungen analysiert: a) BCF in Tol-*d*₈; b) Mischung von BCF und DABCO in CDCl₃ bei RT; c) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H₂ (60 bar, rel.), 80 °C; d) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H₂ (0.3 bar, rel.) bei 80 °C; e) nach der Reaktion von BCF und DABCO mit H₂ (60 bar, rel.) bei RT; f) nach der Reaktion von BCF und PA mit H₂

(60 bar, rel.) bei 80 °C ohne Basislinienkorrektur; g) nach der Reaktion von BCF und PA mit H ₂ (60 bar, rel.) bei 80 °C mit Basislinienkorrektur.....	88
Abbildung 3-24: Modellmolekül und BCF nach computerchemischen Berechnungen (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP mit Toluol als Lösungsmittel bei 80 °C) mit schwachen B–N-Wechselwirkung ($d_{BN}=4.84710 \text{ \AA}$) Die Wasserstoffatome wurden zum Zweck der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und den Bor-Atomen sind in dieser Abbildung nicht dargestellt. Die Atomradien wurden auf 75% skaliert. rosa: B; grau: C; dunkelblau: N; hellblau: F; rot: Br.....	89
Abbildung B-1: ³¹ P MAS NMR-Spektren an a) dem Versuch Rh(acac) ₃ auf pb-TPP zu immobilisieren und b) von Rh@pb-TPP nach der Katalyse und Filtration und Lagerung an Luft.	116
Abbildung B-2: N ₂ -Physisorptionsisotherme von pTPP.	117
Abbildung B-3: SEM-Aufnahme des pTPP.	117
Abbildung B-4: SEM-Aufnahme des Rh@pTPP vor dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.	118
Abbildung B-5: EDX-Spektrum des Rh@pTPP vor dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.	118
Abbildung B-6: SEM-Aufnahme des Rh@pTPP nach dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.	119
Abbildung B-7: EDX-Spektrum des Rh@pTPP nach dem Einsatz in der katalytischen Hydroxycarbonylierung.	119
Abbildung B-8: ATR-IR-Spektrum von a) Rh@pTPP und b) pTPP.	120
Abbildung B-9: TGA/DSC des TB-MOP.....	121
Abbildung B-10: Röntgenpulverdiffraktogramm des TB-MOP.....	121
Abbildung B-11 Röntgendiffraktogramme des Polymers PA vor der Optimierung der Syntheseroute nach SINGH <i>et al.</i> ^[56] im Vergleich vor der Extraktion mit EtOAc (rot) und nach der Extraktion mit EtOAc (72 h, schwarz). Zusätzlich ist das XRD des Monomers <i>p</i> -Xylylendibromid (blau) dargestellt. Bei Vergleich der Hauptreflexe ist zu erkennen, dass das Polymer vor der Extraktion noch große Mengen an <i>p</i> -Xylylendibromid enthält, während es nach der Extraktion nur noch geringe Mengen an Verunreinigung aufweist. Jedoch sind auch nach der Extraktion noch geringe Verunreinigungen zu erkennen.	122
Abbildung B-12: SEM-Aufnahme des reproduzierten PA (Polymer 1).	122
Abbildung B-13: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von monomerem <i>p</i> -Xylylendiamin und PA nach der optimierten Syntheseroute nach Aufreinigung und Soxhlet-Extraktion. Nach der Soxhlet-Extraktion sind keine kristallinen Anteile mehr in dem Polymer zu erkennen. Es sind kein <i>p</i> -Xylylendiamin und kein <i>p</i> -Xylylendibromid mehr im Polymer enthalten.	123

Abbildung B-14: N ₂ -Physisorptionsisotherme (Typ II) des PA. Repräsentativ für alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten nicht porösen Polyamine.	123
Abbildung B-15: SEM-Aufnahmen des Polymers 2 nach der Polykondensation von stöchiometrischen Mengen <i>p</i> -XDA und 1,4-BMB.	124
Abbildung B-16: EDX-Spektrum des Polymers 2 nach der Polykondensation von stöchiometrischen Mengen <i>p</i> -XDA und 1,4-BMB.	124
Abbildung B-17: SEM-Aufnahmen des Polymers 3 nach der Polykondensation von <i>p</i> -XDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.	125
Abbildung B-18: EDX-Spektrum des Polymers 3 nach der Polykondensation von <i>p</i> -XDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.	125
Abbildung B-19: SEM-Aufnahmen des Polymers 4 nach der Polykondensation von <i>p</i> -PDA und 1,4-BMB.	126
Abbildung B-20: EDX-Spektrum des Polymers 4 nach der Polykondensation von <i>p</i> -PDA und 1,4-BMB.	126
Abbildung B-21: SEM-Aufnahmen des Polymers 5 nach der Polykondensation von <i>p</i> -PDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.	127
Abbildung B-22: EDX-Spektrum des Polymers 5 nach der Polykondensation von <i>p</i> -PDA und 4,4'-Bis(bromomethyl)biphenyl.	127
Abbildung B-23: TGA-Messung des PA (Polymer 1).	128
Abbildung B-24: TGA-Messung des Polymer 2.	128
Abbildung B-25: TGA-Messung des Polymer 3.	129
Abbildung B-26: TGA-Messung des Polymer 4.	129
Abbildung B-27: TGA-Messung des Polymer 5.	130
Abbildung B-28: Vollständige ATR-IR-Spektren des a) BCF-imprägnierten PA (PA/BCF), b) PA und c)BCF. Die neuen Absorptionsbanden in dem IR-Spektrum des PA/BCF sind mit roten Pfeilen markiert.	132
Abbildung B-29: N MAS NMR-Spektrum des PA.	133
Abbildung B-30: ¹¹ B NMR-Spektren von a) BCF und DABCO in DMSO- <i>d</i> ₆ und b) BCF in DMSO- <i>d</i> ₆	133
Abbildung B-31: Vollständige ATR-IR-Spektren des a) BCF/DABCO, b) DABCO und c)BCF in Toluol. Die neuen Absorptionsbanden in dem IR-Spektrum des PA/BCF sind mit roten Pfeilen markiert.	134
Abbildung B-32: Berechnete IR-Spektren aus den DFT-Berechnungen in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVP) des a) BCF/DABCO-Addukts 25 °C, b) BCF/DABCO-Addukts 25 °C, c)BCF/DABCO-FLP, d) DABCO und e) BCF.	135
Abbildung B-33: Monomere der drei unterschiedlichen CTFs, die in der Katalyse eingesetzt wurden.	137

Abbildung B-34: Berechnete Struktur des isolierten a) DABCO und b) BCF (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) bei 80 °C in Toluol. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Atome sind wie folgt dargestellt; C: grau; B: rosa; N: dunkelblau; F: hellblau.	140
Abbildung B-35: Ergebnisse der computerchemischen Berechnungen von DABCO und BCF in Toluol bei 80 °C (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) mit a) starken B–N Wechselwirkungen (Addukt; B–N-Abstand: 1.90077 Å; $\Delta G_{\text{Addukt},80}=7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) und b) schwachen B–N Wechselwirkungen (FLP; B–N-Abstand: 5.49584 Å; $\Delta G_{\text{FLP},80}=1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$).....	143
Abbildung B-36: Ergebnisse der computerchemischen Berechnungen von DABCO und BCF in Toluol bei RT (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) mit a) starken B–N Wechselwirkungen (Addukt; B–N-Abstand: 1.90299 Å; $\Delta G_{\text{Addukt},80}=4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und b) schwachen B–N Wechselwirkungen (FLP; B–N-Abstand: 5.49576 Å; $\Delta G_{\text{FLP},80}=0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$).....	147
Abbildung B-37: Berechnete optimierte Struktur des isolierten a) DABCO-H ⁺ und b) BCF-H ⁻ (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ) bei 80 °C in Toluol.....	151
Abbildung B-38: Berechnete optimierte Struktur des DABCO/BCF-FLP nach H ₂ -Aktivierung bei 80°C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).....	154
Abbildung B-39: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmoleküls, das bei den DFT-Berechnungen statt des Polyamins verwendet wurde, bei 80°C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).....	157
Abbildung B-40: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmolekül/BCF-FLP (B–N Bindungslänge: 4.84710 Å, $\Delta G_{\text{solFLP}}=3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).....	161
Abbildung B-41: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmolekül/BCF-FLP nach der H ₂ -Aktivierung bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).	166
Abbildung B-42: Berechnete optimierte Struktur des isolierten Modellmoleküls, das statt des PA in den DFT-Berechnungen eingesetzt wurde, nach der H ₂ -Aktivierung bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ).....	171

Schemataverzeichnis

Schema 2-1: Syntheseweg zu den unterschiedlichen Polyphosphanen pTPP (oben), pDPPE (mittig), und pDPPBe (unten) unter Argon Schutzgasatmosphäre. ^[39]	8
Schema 2-2: Darstellung von CTF-1 über eine Cyclotrimerisierung ausgehend von 1,4-Dicyanobenzol in geschmolzenem Zinkchlorid. ^[42]	10
Schema 2-3. Säurekatalysierte Polykondensation von 1,3,5-Tris(aminophenyl)benzol mit Dimethoxymethan und dem Trägerbase-abgeleiteten mikroporösen organischen Polymer (TB-MOP). ^[46]	11
Schema 2-4: <i>N</i> -Alkylierung von Anilin mit Benzylbromid nach der Syntheseroute von SINGH <i>et al.</i> ^[56]	12
Schema 2-5: Reaktionsmechanismus des Monsanto Prozesses.	13
Schema 2-6. Ameisensäurezersetzung zugunsten der Bildung von a) Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid durch eine Dehydrierung und b) Wasser und Kohlenmonoxid durch eine Dehydratisierung.	15
Schema 2-7. Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) bzw. reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS).	15
Schema 2-8. Katalytische Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol unter Verwendung von IrI_4 als Katalysator, Essigsäure als Lösungsmittel und Ameisensäure als in situ CO-Quelle.....	16
Schema 2-9. Hydrocarboxylierung von Cyclohexen unter Verwendung von Ameisensäure als in situ CO, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit PPh_3 als Katalysator und Zusatz von <i>p</i> -TsOH und MeI.....	17
Schema 2-10. Katalytische Hydrocarboxylierung von Alkenen mit CO_2 . ^[6]	17
Schema 2-11: Bildung eines klassischen Lewis Addukts [hier $\text{H}_3\text{B}(\text{NH}_3)$] aus einer Lewis-Base (LB; hier NH_3) und einer Lewis-Säure (LS; hier BH_3). ^[71,83]	19
Schema 2-12. Durch sterische oder kinetische Hinderung wird keine Bindung gebildet und keine Reaktion findet statt. In diesem Fall liegt ein FLP vor. ^[71,83]	20
Schema 2-13: Reversible Wasserstofffreisetzung von $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. ^[11]	22
Schema 2-14: Katalytische Umsetzung von <i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin zu <i>N</i> -Benzyl- <i>tert</i> -butylamin durch das intramolekulare FLP $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ aus Schema 2-13.....	22
Schema 2-15: Heterolytische Spaltung von H_2 durch sterisch anspruchsvolle Phosphine und Borane. ^[105]	22
Schema 2-16: Katalytische Hydrierung von Alkylidenmalonaten mit Hilfe von DABCO und BCF ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) als FLP. ^[96]	23
Schema 2-17: Mikroporöse Polymere mit Phosphan-Einheiten (P1 und P2), die von Trunk <i>et al.</i> über eine Grignard Route synthetisiert wurden. ^[112]	24
Schema 3-1: Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol unter Verwendung von Ameisensäure als in situ CO-Quelle, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit PPh_3 als Katalysator und Zusatz von <i>p</i> -TsOH und MeI bei einer Temperatur von 190 °C und einer Reaktionszeit von 3 h.....	36

Schema 3-2: Säurekatalysierte Polykondensation des aromatischen Amins 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol mit DMM zu TB-MOP. ^[46]	46
Schema 3-3: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit Hilfe einer LB und der LS BCF.	55
Schema 3-4. Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit Hilfe des FLPs DABCO/BCF. ^[96,106]	63
Schema 3-5. Adduktbildung aus DABCO und BCF und Spaltung der unpolaren H–B Bindung des HBPIn unter Bildung des Boreniumions und $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$. ^[127]	63
Schema 3-6. Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mittels DABCO und BCF.	91
Schema 3-7: Hydrierung von <i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin. CHASE <i>et al.</i> setzten als Katalysator $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ein. ^[70]	96
Schema A-1: Darstellung von pTPP.	107
Schema A-2: Darstellung des PA aus <i>p</i> -Xylylendiamin und 1,4-Bis(bromomethyl)benzol.....	110
Schema A-3: Darstellung des TB-MOP durch säurekatalysierte Polykondensation mit DMM.	111
Schema A-4: Iridiumkatalysierte Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol.	112
Schema A-5: Rhodiumkatalysierte Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol.	112
Schema A-6: Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit DABCO/BCF.....	113
Schema A-7: Hydrierung von <i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin mit P-EOF/BCF.....	115

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Ergebnisse der N ₂ -Physisorption der drei nach HAUSOUL <i>et al.</i> synthetisierten Polyphosphane.....	31
Tabelle 3-2: Ergebnisse der stichprobenartigen Elementaranalysen nach Koordination der Rhodiumspezies [RhCl(CO) ₂] ₂ (Rh) und RhCl ₃ ·xH ₂ O (RhCl) in Polymer-gebundenem PPh ₃ (pb-TPP) bzw. pTTP. a) nach der Katalysereaktion.....	33
Tabelle 3-3: Ergebnisse der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexanol nach GC Analyse mit internem Standard (<i>n</i> -Pentansäure). ^[a]	38
Tabelle 3-4: Ergebnisse der Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen nach GC Analyse.....	42
Tabelle 3-5: Variation der Reaktionsbedingungen für die Darstellung des TB-Polymers. ^[a]	46
Tabelle 3-6: CHN Elementaranalyse der erhaltenen TB-Polymere.	47
Tabelle 3-7: Übersicht der in der Polymersynthese verwendeten Amine und Halogenide. ^[a]	49
Tabelle 3-8: Darstellung der Polyamine nach der optimierten Syntheseroute. ^[a]	51
Tabelle 3-9: Ergebnisse der CHN Elementaranalysen der Polymere 1–6.....	53
Tabelle 3-10: Ausbeute in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit den unterschiedlichen Polyaminen oder DABCO als LB. ^[a]	56
Tabelle 3-11 Ausbeute in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat mit PA als LB in Abhängigkeit unterschiedlicher Aktivierungstemperaturen. ^[a]	57
Tabelle 3-12: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen für das DABCO/BCF System bei 80 °C und 25 °C (RT) in Toluol. ^[a]	72
Tabelle 3-13. Versuchswise Zuordnung der Resonanzen im ¹¹ B MAS NMR-Spektrum des trockenen und befeuchteten PAB-2.	84
Tabelle 3-14: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen des Modellmolekül/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol (Methode: SMD/B97D3/def2-TZVP) und der Vergleich zu den Ergebnissen des DABCO/BCF-Addukts und des DABCO/BCF-FLPs. ^[a]	90
Tabelle 3-15: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat unter Verwendung von 10 mol% LS und 50 mg PA bei Variation des H ₂ -Drucks und der Reaktionszeiten.....	92
Tabelle 3-16: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat unter Verwendung von 5 mol% LS und 25 mg PA bei Variation des H ₂ -Drucks.....	93
Tabelle 3-17: Katalytische Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat unter Verwendung von 5 mol% LS und 25 mg PA bei Variation des H ₂ -Drucks.....	95
Tabelle A-1: GC-Einstellung für die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat.	105
Tabelle A-2: GC-Einstellung für die Analyse der Carbonylierung von Cyclohexanol.....	106
Tabelle A-3: GC-Einstellungen für die Hydrierung von <i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin.....	106

Tabelle A-4: Verwendete Chemikalien für die Synthese der nach HAUSOUL <i>et al.</i> synthetisierten Polyphosphane.....	107
Tabelle A-5: Verwendete Chemikalien für die Immobilisierung der Rhodiumspezies auf Polyphosphanen.....	108
Tabelle A-6: Verwendete Chemikalien bei der Synthese der Polyamine nach SINGH <i>et al.</i> ^[56]	109
Tabelle A-7: Verwendete Chemikalien für die Immobilisierung von BCF auf PA.....	110
Tabelle A-8: Verwendete Chemikalien für die Darstellung des TB-MOP.....	111
Tabelle A-9: Verwendete Chemikalien.....	112
Tabelle A-10: Verwendete Chemikalien für die Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat.....	113
Tabelle A-11: Verwendete Chemikalien für die Hydrierung von <i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin.....	114
Tabelle A-12: Verwendete Chemikalien für die H ₂ -Aktivierung.....	115
Tabelle B-13: Kalkulierte Adsorptions- bzw. Desorptionswärme aus den CO ₂ -Physisorptionsisothermen bei verschiedenen adsorbierten Volumina der Proben PA-a und PA-b. Der Korrelationskoeffizient beträgt jeweils 1.000.....	131
Tabelle B-14: Bestimmung des Korrekturfaktors (Mittelwert: 1.14) für Diethylbenzylidenmalonat gegenüber Ethylheptanoat in der GC, das in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat als Standard eingesetzt wurde.....	136
Tabelle B-15: Bestimmung des Korrekturfaktors (Mittelwert: 1.19) für Diethylbenzylmalonat gegenüber Ethylheptanoat in der GC, das in der katalytischen Hydrierung von Diethylbenzylidenmalonat als Standard eingesetzt wurde.....	136
Tabelle B-16: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen für das DABCO/BCF System bei 80 °C in Toluol. ^[a]	138
Tabelle B-17: Ergebnisse aus computerchemischen Berechnungen bei Raumtemperatur (25 °C) in Toluol. ^[a]	139
Tabelle B-18: Optimierte kartesische Koordinaten von DABCO bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	140
Tabelle B-19: Optimierte kartesische Koordinaten von BCF bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	141
Tabelle B-20: Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-Addukts bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	143
Tabelle B-21: Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	145
Tabelle B-22 Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-Addukts bei Raumtemperatur in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	147

Tabelle B-23. Optimierte kartesische Koordinaten des DABCO/BCF-FLP bei Raumtemperatur in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	149
Tabelle B-24: Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten BCF-H ⁻ bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.	151
Tabelle B-25 Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten DABCO-H ⁺ bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.	152
Tabelle B-26. Optimierte kartesische Koordinaten der H ₂ -Aktivierung durch das DABCO/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.	154
Tabelle B-27. Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten Modellmoleküls, das bei den DFT-Berechnungen statt des Polyamins verwendet wurde, bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.	157
Tabelle B-28 Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten Modellmolekül/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	161
Tabelle B-29 Optimierte kartesische Koordinaten der H ₂ -Aktivierung durch das isolierte Modellmolekül/BCF-FLP bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.....	166
Tabelle B-30 Optimierte kartesische Koordinaten des isolierten Modellmoleküls nach H ₂ -Aktivierung bei 80 °C in Toluol unter Verwendung der Methode SMD/B97-D3BJ/def2-TZVPZ.	171

Literaturverzeichnis

- [1] A. Willms, H. Schumacher, T. Tabassum, L. Qi, S. L. Scott, P. J. C. Hausoul, M. Rose, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1835–1843.
- [2] P. Barbaro, F. Liguori, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 515–29.
- [3] B. M. L. Dooos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1413–1446.
- [4] J.-P. Simonato, T. Walter, P. Métivier, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *171*, 91–94.
- [5] J.-P. Simonato, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *197*, 61–64.
- [6] T. G. Ostapowicz, M. Schmitz, M. Krystof, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12119–12123.
- [7] D. Heller, A. H. M. De Vries, J. G. De Vries, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2006**.
- [8] T. L. Gianetti, N. C. Tomson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14904–14907.
- [9] M. Maris, W.-R. Huck, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2003**, *219*, 52–58.
- [10] K. C. Szeto, W. Sahyoun, N. Merle, J. L. Castelbou, N. Popoff, F. Lefebvre, J. Raynaud, C. Godard, C. Claver, L. Delevoye, et al., *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 882–889.
- [11] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–6.
- [12] M. Rose, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1166–1182.
- [13] S. Qiu, T. Ben, *Porous Polymers*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2015**.
- [14] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344.
- [15] A. Thomas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8506–8523.
- [16] P. Kaur, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 819–835.
- [17] F. Vilela, K. Zhang, M. Antonietti, D. Jiang, F. Schüth, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, et al., *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7819–7832.
- [18] Z. Xiang, D. Cao, F. Svec, O. M. Yaghi, G. Su, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel, V. Shantarovich, et al., *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2691–2718.
- [19] Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen, X.-H. Bu, Z. Wei, H.-C. Zhou, A. Coskun, C. D. Wood, B. J. Cox, J. M. Hill, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5430–5442.
- [20] M. Rose, R. Palkovits, in *Met. Org. Fram. as Heterog. Catal.*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2013**, pp. 384–405.

- [21] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430.
- [22] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [23] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, Eds., *Handbook of Porous Solids*, Wiley, **2002**.
- [24] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [25] R. Mishra, J. Militky, M. Venkataraman, in *Nanotechnol. Text.*, Elsevier, **2019**, pp. 311–353.
- [26] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science (80-.)*. **2005**, *310*, 1166–1170.
- [27] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959–4015.
- [28] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530–563.
- [29] M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 365–405.
- [30] Q. Liu, Z. Tang, B. Ou, L. Liu, Z. Zhou, S. Shen, Y. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *144*, 213–225.
- [31] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.
- [32] K. Oded, S. Musa, D. Gelman, J. Blum, *Catal. Commun.* **2012**, *20*, 68–70.
- [33] H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, Á. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *108*, 153–160.
- [34] Z.-L. Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543–78.
- [35] P. J. C. Hausoul, T. M. Eggenhuisen, D. Nand, M. Baldus, B. M. Weckhuysen, R. J. M. Klein Gebbink, P. C. a. Bruijninx, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2571.
- [36] A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655.
- [37] Y. Zhang, S. N. Riduan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2083–2094.
- [38] J. Fritsch, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, J. Fritsch, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Materials (Basel)*. **2010**, *3*, 2447–2462.
- [39] P. J. C. Hausoul, C. Broicher, R. Vegliante, C. Göb, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5597–5601.
- [40] Q. Zhang, S. Zhang, S. Li, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2981–2988.
- [41] J. Fritsch, F. Drache, G. Nickerl, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *172*, 167–173.
- [42] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [43] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.

- [44] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337.
- [45] J. Artz, S. Mallmann, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 672–679.
- [46] Z.-Z. Yang, H. Zhang, B. Yu, Y. Zhao, G. Ji, Z. Liu, *Chem. Commun. (Camb)*. **2015**, *51*, 1271–1274.
- [47] M. H. S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. A. Watson, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1766–74.
- [48] M. Zhang, S. Imm, S. Bahn, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11197–11201.
- [49] Y. R. Jorapur, J. M. Jeong, D. Y. Chi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2435–2438.
- [50] S. Elangovan, J. Neumann, J.-B. Sortais, K. Junge, C. Darcel, M. Beller, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12641.
- [51] L.-M. Wang, Y. Morioka, K. Jenkinson, A. E. H. Wheatley, S. Saito, H. Naka, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 6931.
- [52] Y. Ju, R. S. Varma, *Green Chem.* **2004**, *6*, 219.
- [53] E. S. Yim, M. K. Park, B. H. Han, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 95–98.
- [54] S. Bhattacharyya, U. Pathak, S. Mathur, S. Vishnoi, R. Jain, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 18229.
- [55] S. Imm, S. Bahn, M. Zhang, L. Neubert, H. Neumann, F. Klasovsky, J. Pfeffer, T. Haas, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7599–7603.
- [56] C. B. Singh, V. Kavala, A. K. Samal, B. K. Patel, *European J. Org. Chem.* **2007**, 1369–1377.
- [57] T. Morimoto, K. Kakiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5580–5588.
- [58] W. Keim, *Catalysis in C1 Chemistry*, D. Reidel Publishing Company, **1983**.
- [59] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, *104*, 17–85.
- [60] C. Crudden, H. Alper, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1122–1122.
- [61] S. Neufeldt, *Chronologie Chemie*, **2003**.
- [62] J. H. Jones, *Platin. Met. Rev.* **2000**, *44*, 94.
- [63] H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation: Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, **1991**.
- [64] B. L. Booth, T. A. El-Fekky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 2441.
- [65] A. L. Lapidus, O. L. Eliseev, T. N. Bondarenko, N. N. Stepin, *DGMK / SCI Conf. Tagungsbericht* **2006**, *4*, 191–198.
- [66] N. Yi, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 816–819.

- [67] B. B. Wescott, C. J. Engelder, *J. Phys. Chem.* **1925**, *30*, 476–479.
- [68] W. L. Nelson, C. J. Engelder, *J. Phys. Chem.* **1925**, *30*, 470–475.
- [69] K. S. Kim, M. A. Barteau, *Langmuir* **1990**, *6*, 1485–1488.
- [70] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9136–9136.
- [71] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs I, Uncovering and Understanding*, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [72] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262.
- [73] C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2968–2969.
- [74] C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3750–3752.
- [75] A. Berkessel, T. J. S. Schubert, T. N. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8693–8698.
- [76] J. B. Tuttle, S. G. Ouellet, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12662–12663.
- [77] M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6903–6907.
- [78] J. W. Yang, M. T. Hechavarría Fonseca, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6660–6662.
- [79] H. Adolfsson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3340–3342.
- [80] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138–5175.
- [81] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–14.
- [82] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, **1923**.
- [83] S. Mukherjee, P. Thilagar, *Resonance* **2014**, *19*, 1017–1027.
- [84] A. Hamza, A. Stirling, T. András Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2416–2425.
- [85] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, et al., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213–219.
- [86] N. von Wolff, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4526–4535.
- [87] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918–9919.
- [88] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3647–3654.
- [89] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.
- [90] W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 351–371.
- [91] G. Wittig, P. Raff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1951**, *573*, 195–209.
- [92] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
- [93] Y. Okamoto, Y. Shimakawa, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3752–3756.

- [94] S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183–2187.
- [95] R. Damico, C. D. Broaddus, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1607–1612.
- [96] B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. a. Nicasio, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367–12369.
- [97] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 8555–61.
- [98] G. Erker, D. W. Stephan, K. (Konstantin) Chernichenko, *Frustrated Lewis Pairs. II, Expanding the Scope*, Springer, **2013**.
- [99] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8396–9.
- [100] A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, R. Fernández-Galán, J. Martínez-Ferrer, C. Alonso-Moreno, I. Bravo, S. Moreno-Blázquez, M. Salgado, E. Villaseñor, J. Albaladejo, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 10717–10729.
- [101] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164–8.
- [102] B. Inés, S. Holle, R. Goddard, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8389–8391.
- [103] D. Voicu, M. Abolhasani, R. Choueiri, G. Lestari, C. Seiler, G. Menard, J. Greener, A. Guenther, D. W. Stephan, E. Kumacheva, **2014**.
- [104] R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170.
- [105] G. C. Welch, D. W. Stephan*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [106] J. a. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 11016–11020.
- [107] Z. Lu, Z. Cheng, Z. Chen, L. Weng, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12227–12231.
- [108] R. G. Blair, *Heterogeneous Metal-Free Catalyst*, **2014**, WO 2014089537 A1.
- [109] R. G. Blair, *Heterogeneously Catalyzed Chemical Reduction of Carbon Dioxide*, **2013**, US9624154B2.
- [110] D. O'Hare, J.-C. Buffet, J.-Y. Xing, *Solid-Phase Catalysts Comprising Supported Frustrated Lewis Pairs*, **2016**.
- [111] J.-Y. Xing, J.-C. Buffet, N. H. Rees, P. Nørby, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10478–10481.
- [112] M. Trunk, J. F. Teichert, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3615–3618.
- [113] Y.-J. Wanglee, J. Hu, R. E. White, M.-Y. Lee, S. M. Stewart, P. Perrotin, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 355–366.
- [114] J. Tian, S. Wang, Y. Feng, J. Li, S. Collins, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *144*, 137–150.

- [115] S. Charoenchaidet, S. Chavadej, E. Gulari, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *185*, 167–177.
- [116] J. F. Walzer Jr., *Supported Ionic Catalyst Composition*, **1999**, 5972823.
- [117] S. Zhang, Z.-Q. Huang, Y. Ma, W. Gao, J. Li, F. Cao, L. Li, C.-R. Chang, Y. Qu, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15266.
- [118] J. Ye, J. K. Johnson, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2921–2928.
- [119] X. Sun, B. Li, T. Liu, J. Song, D. S. Su, G. J. Kubas, H. Yang, J. L. Whitten, D. S. Su, J. Zhang, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11120–11124.
- [120] M. Zeldin, P. Mehta, W. D. Verngn, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 463–466.
- [121] M. Bartholin, C. Graillat, A. Guyot, *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 361–376.
- [122] T. H. Brown, P. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2359–2362.
- [123] G. Wu, R. E. Wasylshen, R. D. Curtis, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 863–869.
- [124] D. Palomas, S. Holle, B. Inés, H. Bruns, R. Goddard, M. Alcarazo, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 9073.
- [125] R. J. Kelly, *Chem. Heal. Saf.* **1996**, *3*, 28–36.
- [126] J. F. Coetzee, T. H. Chang, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 633–638.
- [127] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384–17387.
- [128] K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 738–742.
- [129] B. Yu, W. Xing, W. Guo, S. Qiu, X. Wang, S. Lo, Y. Hu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7330–7340.
- [130] G. Eros, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559–6563.
- [131] J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, **2002**, 1400–1407.
- [132] T. Korenaga, K. Kadowaki, T. Sakai, *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 557–561.
- [133] G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685–1691.
- [134] S. Mitu, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 225–232.
- [135] S. A. Llewellyn, M. L. H. Green, A. R. Cowley, A. Guagliardi, M. Muller, G. D. W. Anderson, L. H. Rees, G. Palyi, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Dalt. Trans.* **2006**, *26*, 1776.
- [136] G. Erős, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585.
- [137] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–7.
- [138] A. C. Malcolm, K. J. Sabourin, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12905–12916.

- [139] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7.
- [140] K. Rohmann, M. Hölscher, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 433–443.
- [141] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [142] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 134105.
- [143] E. Lyngvi, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Organometallics* **2015**, *34*, 805–812.
- [144] K. Basse, S. K. Jain, O. Bakharev, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2014**, *244*, 85–89.
- [145] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477.
- [146] A. Karkamkar, K. Parab, D. M. Camaioni, D. Neiner, H. Cho, T. K. Nielsen, T. Autrey, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 615–619.
- [147] Y. Qin, F. Jäkle, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 149–157.
- [148] C. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *Organometallics* **2011**, *30*, 2117–2124.
- [149] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003.
- [150] D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, et al., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–48.
- [151] S. J. Geier, P. a Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46*, 4884–4886.
- [152] Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 5729–5731.
- [153] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *Chem. Commun.* **2009**, *131*, 5518.
- [154] D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, *17*, 2130–2131.
- [155] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, W. E. Piers, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, *62*, 1701.
- [156] S. Tussing, L. Greb, S. Tamke, B. Schirmer, C. Muhle-Goll, B. Luy, J. Paradies, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 8056–8059.
- [157] S. Tussing, K. Kaupmees, J. Paradies, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 7422–7426.
- [158] Á. Gyömöre, M. Bakos, T. Földes, I. Pápai, A. Domján, T. Soós, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5366–5372.
- [159] É. Dorkó, M. Szabó, B. Kótai, I. Pápai, A. Domján, T. Soós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9512–9516.