

**Makrozyklisierung in definierten Geometrien:
Olefinmetathese-Katalysatoren immobilisiert in
maßgeschneiderten mesoporösen Materialien**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Felix Ziegler

Aus Bietigheim-Bissingen

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

1. Mitberichter: Dr. Johanna R. Bruckner

2. Mitberichter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar

Tag der mündlichen Prüfung: 09.03.2022

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2022

„Die Ideen sind nicht verantwortlich für das, was die Menschen aus ihnen machen.“

Werner Heisenberg

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

“Makrozyklisierung in definierten Geometrien: Olefinmetathese-Katalysatoren immobilisiert in maßgeschneiderten mesoporösen Materialien”

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

“Macrocyklization in Confined Spaces: Olefin Metathesis Catalysts Immobilized on Tailored Mesoporous Materials”

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: _____

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Danksagung

Nach einer langen angenehmen gemeinsamen Zeit mit vielen Herausforderungen und spannenden Erkenntnissen möchte ich mich bei Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für sein Vertrauen und die Zusammenarbeit bedanken. Unter Ihrer Aufsicht durfte ich meine Bachelor-, Master- und Doktorarbeit anfertigen. Vor allem danke ich Ihnen für die Leitung des CRC1333 und dass ich auf diesem Projekt arbeiten durfte. Es war sicher nicht immer einfach, aber der CRC1333 ermöglichte mir „unlimited resources“, zahlreiche Konferenzen (besonders hervorzuheben ist hier die ISOM) und eine wundervolle Summerschool an der Adéche in Frankreich. Bei Dr. Johanna R. Bruckner möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachters bedanken und für die Bereitstellung bester Arbeitsmaterialien. Herrn Prof. Sarkar danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Besonderer Dank gebührt Dr. Dongren Wang. Ohne ihn wäre diese Arbeit sicher nicht möglich gewesen. Die sofortige Hilfe bei jeder Problematik und bei absolut jedem Gerät verblüfft mich immer wieder.

Als nächstes möchte ich mich bei meinen Kommilitonen Jonas Groos, Philipp Hauser, Alexander Balint, Felix Markus und Julian Kappler für eine schöne Zeit bedanken. Jonas, ohne die exzessive Auswertung von NMR-Spektren mit Dr. Patrick Walther wären wir sicherlich früher fertig geworden. Dass du mir beim Klettern die Schulter ruiniert hast, vergessen wir einfach mal. Philipp, es hat mir immer wieder ein Lächeln ins Gesicht gezaubert, dass ich nicht der einzige war, der morgens schlechte Laune hatte. Alex, die endlosen Gespräche über Strategiespiele haben mir jede Pause versüßt. Flex, es war zwar immer schwer Dich anzutreffen, aber die Ernährungs- und Trainingstipps werden mir in Erinnerung bleiben. Julian, durch Dich habe ich gelernt, dass Senf fantastisch und Weizen ein absolutes Kultgetränk ist. In meiner Zeit in diesem Arbeitskreis habe ich viele getroffen, die mir die Zeit verschönert haben. Dr. Mathis Benedikter, dir habe ich immer einen vollen Bauch mit hervorragenden Speis und Trank zu verdanken. Vielen Dank für die großartige Arbeitsatmosphäre im Labor und zahlreiche Koch- und Spielabende. Dr. Melita van der Ende, ich bin mir sicher, dass dieser Abend eine Katastrophe geworden wäre, hättest du mich nicht aufgelesen. Die Harzwochenenden waren ein Highlight in der Winterzeit. Dr. Iris Elser und Dr. Hagen Altmann, die grandiosen Backabende und die gemütliche Stimmung in vielen vaihiniger Kneipen fehlen mir. Das war lange Zeit der mit Abstand beste Teil des Feierabends und führte fast zum finanziellen Ruin meinerseits. Dr. Yavuz Caydamli, ich bin mir immer noch sicher, dass man die Mikrowelle nur zum Erwärmen des Essens verwenden

sollte, aber die Massagen ohne Prügel waren fantastisch. Dr. Elisabeth Rütthlein, vielen Dank für die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen. Durch Qian Du habe ich endlich verstanden, was echte chinesische Küche bedeutet. Es tut mir leid, dass ich Deinem Namen nach fast drei Jahren immer noch nicht richtig aussprechen kann. Der nächsten Generation der Buchmeiser Elite, insbesondere Patrik Probst, wünsche ich viel Erfolg für die nächsten drei bis fünf Jahre. Da wir nun alle ins selbe Fitnessstudio gehen, danke ich dem ganzen Gym-Team, vor allem dem Arbeitstier Janis Musso, der mich in den letzten Jahren immer wieder Überrascht hat.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Familie, insbesondere meinem Bruder für die kleinen Rennen bei Bergetouren (habe immer verloren) und zahlreichen Klettersteigen mit besonderem Adrenalinkick.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation	I
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	IX
Motivation.....	XI
Zusammenfassung.....	XIII
Abstract	XIX
1 Theoretische Grundlagen	1
1.1 Carbene	1
1.1.1 N-Heterozyklische Carbene	3
1.1.2 Fischer- und Schrock-Carbene	6
1.2 Olefinmetathese	7
1.2.1 Metathesereaktionen.....	8
1.2.2 Initiatoren für die Olefinmetathese	10
1.2.3 Immobilisierte Initiatoren für die Olefinmetathese	19
1.3 Makrozyklisierung	37
2 Ergebnisse und Diskussion	43
2.1 Olefinmetathese in definierten Geometrien: Ein biomimetischer Ansatz zur selektiven Makrozyklisierung.....	43
2.1.1 Einleitung und konzeptuelle Idee	43
2.1.2 Ergebnisse und Diskussion	45
2.1.3 Zusammenfassung und Ausblick.....	64
2.2 Olefin Ringschluss-Metathese unter räumlicher Begrenzung und kontinuierlichem Fluss	65
2.2.1 Einleitung	65

2.2.2	Ergebnisse und Diskussion	66
2.2.3	Zusammenfassung/Ausblick.....	75
2.3	Hocheffiziente Makrozyklisierung in definierten Geometrien durch kationische Molybdän-Imido-Alkyliden-N-Heterozyklische-Carben-Komplexe	76
2.3.1	Einleitung	76
2.3.2	Ergebnisse und Diskussion	78
2.3.3	Zusammenfassung und Ausblick	99
2.4	Zusammenarbeiten im Zuge des SFB1333: Materialien und Katalysatoren für Katalysen in definierten Geometrien	100
2.4.1	Einleitung	100
2.4.2	Rh(I)/(III)-N-Heterozyklische Carbenkomplexe: Auswirkung des sterischen Einschlusses nach der Immobilisierung auf die Regio- und Stereoselektivität bei der Hydrosilylierung von Alkinen.....	100
2.4.3	Olefinmetathese in definierten Geometrien: Auf dem Weg zu kovalenten organischen Gerüsten für eine erhöhte Makrozyklisierungsselektivität	103
2.4.4	Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien als definierte Geometrie für die Makrozyklisierung von α,ω -Dienen	109
2.4.5	Studien zur selektiven Poren-Funktionalisierung mittels konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie und deren Bestätigung in der Makrozyklisierung von α,ω -Dienen.....	113
3	Experimenteller Teil	121
3.1	Allgemeines	121
3.1.1	Arbeitsmethoden	121
3.1.2	Lösemittel und Chemikalien.....	121
3.2	Geräte und Analysen.....	122
3.2.1	NMR.....	122

3.2.2	GC-MS.....	122
3.2.3	Sorptionsmessungen.....	122
3.2.4	MALDI-TOF-MS.....	122
3.2.5	HPLC.....	123
3.2.6	Elementaranalyse.....	123
3.2.7	Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	123
3.2.8	Bestimmung der Beladung.....	123
3.2.9	Bestimmung der hydrodynamischen Radien.....	124
3.3	Synthesereaktionen.....	124
3.3.1	Literaturbekannte Synthesen.....	124
3.3.2	Allgemeine Vorschriften.....	124
3.3.3	Katalysatorsynthese.....	126
3.3.4	Makrozyklensynthese.....	133
3.4	Bereitgestellte Materialien und Katalysatoren.....	134
3.5	DaRUS.....	134
4	Referenzen.....	135
5	Anhang.....	143

Abkürzungsverzeichnis

ADMET(P)	azyklischen Dienmetathese-Polymerisation
br	breit
CLSM	konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie
CM	Kreuzmetathese (cross metathesis)
COF	kovalente organische Gerüstverbindung
CP	cross polarization
d	Dublett
dAdPO	2,6-Diadamantyl-4-methylphenoxid
DaRUS	data repository of the University of Stuttgart
DMDMS	Dimethoxydimethylsilan
DME	1,2-Dimethoxyethan
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
DPPS	3-(2,4-Dinitrophenylamino)propyltriethoxysilan
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
G1	Grubbs-Katalysator der ersten Generation
G2	Grubbs-Katalysator der zweiten Generation
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie
GH1	Grubbs-Hoveyda-Katalysator der ersten Generation
GH2	Grubbs-Hoveyda-Katalysator der zweiten Generation
hept	Heptett
HM	Selbstmetathese (homometathesis)
HMTO	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenol
HOTF	Trifluormethansulfonsäure
HPLC	high-performance liquid chromatography
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-ylidene
IMesCl ₂	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dichlorimidazol-2-ylidene
IMesMe ₂	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene
ItBu	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
KHMDS	Kaliumhexadimethyldisilazid
KM	Kohlenstoffmaterialien
m	Multipllett
MALDI	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung
MAS	Magic-Angle-Spinning
MCF	mesozellulärer Kieselschaum
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
NaB(Ar ^F) ₄	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
NBO	natural bond orbital
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NLDFT	non-local density funtional theory
NMR	nuclear magnetic resonance
NPS	Silika-Nanopartikel-Material
OCT	Olefin Conversion Technology
OMS	geordnetes mesoporöses Silika
OR	Alkoxide
Poly(DCPD)	Poly(dicyclopentadien)
POSS	polyedrisches oligomeres Silsesquioxan

q	Quartett
RCM	Ringschlussmetathese
ROMP	Ringöffnende Metathese Polymerisation
s	Singulett
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene
SP	quadratisch-pyramidal (square pyramidal)
SPS	solvent purification system
t	Triplet
TBP	trigonal-bipyramidal (trigonal bipyramidal)
TC	Koaleszenztemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
WCA	schwach koordinierendes Anionen
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

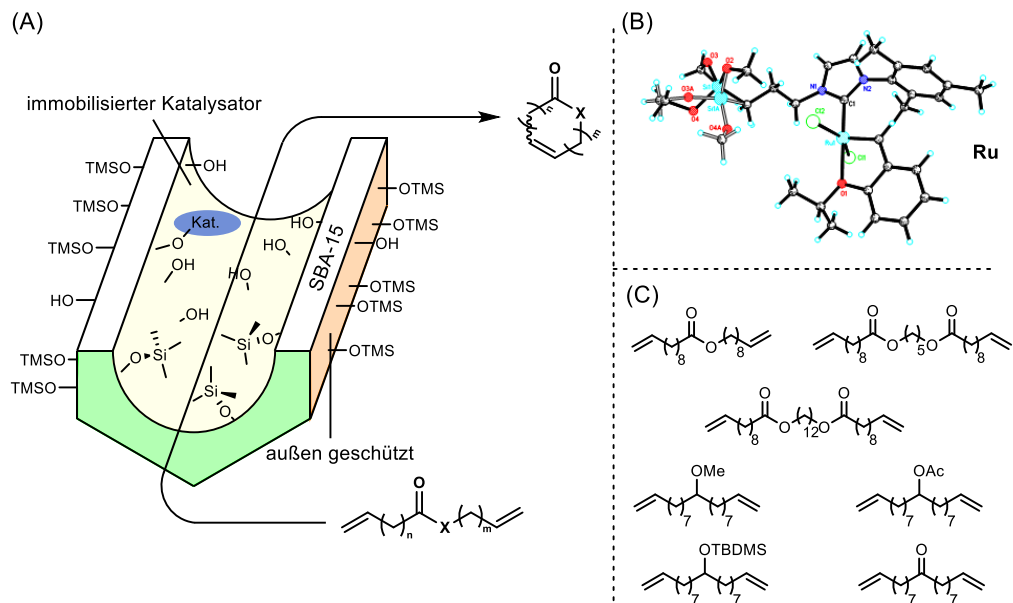
Motivation

Die Enzymkatalyse ist ein Paradebeispiel für ressourceneffiziente Reaktionen mit hervorragender Chemo-, Regio-, Enantio- und Stereoselektivität sowie Produktivität. Im Gegensatz dazu stellt das Erreichen vergleichbarer Eigenschaften in der metallorganischen Chemie, insbesondere in der molekularen heterogenen metallorganischen Katalyse, immer noch eine große Herausforderung dar. Die Kontrolle der Reaktivität von α,ω -Dienen in Olefinmetathese Reaktionen war dabei ein zentrales Thema. Um die Bildung von Oligomeren und Polymeren durch eine ADMET (azyklische Dienmetathese)-Polymerisation zu unterdrücken, sind niedrige Konzentrationen von weniger als 5 mM und hohe Katalysatorbeladungen von mehr als 10 Mol-% erforderlich, da damit die Ringschlussmetathese begünstigt wird. Die gebildeten Makrozyklen und ihre hydrierten Analoga sind von besonderem Interesse, da sie häufig in Naturprodukten vorkommen, die eine hohe antitumorale, antimykotische und antibiotische Aktivität aufweisen. Darüber hinaus sind sie aufgrund ihrer olfaktorischen Eigenschaften in Verbindung mit ihrer geringen Toxizität und Bioakkumulation für die Duftstoffindustrie besonders interessant.

Ziel dieser Arbeit war es daher, das Schlüssel-Schloss-Prinzip der Enzyme durch eine definierte Geometrie von organischen und anorganischen Materialien nachzuahmen und dieses in der Makrozyklisierung von α,ω -Dienen einzusetzen. Dafür war die Immobilisierung von definierten Metathese-Katalysatoren auf verschiedene Materialien Voraussetzung. Die Gründung des SFB 1333 und damit die Umsetzung dieser Ziele, sollten dabei im Mittelpunkt der Arbeit stehen. Eine enge Zusammenarbeit mit den einzelnen Material- und Simulationsprojekten innerhalb des SFBs war dafür unabdinglich.

Zusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten ist die Anzahl an definierten immobilisierten Metathese-Katalysatoren stark gestiegen. Dabei standen der Katalysator und dessen Charakterisierung und Aktivität meist im Mittelpunkt der Arbeit. Den verwendeten mesoporösen Materialien wurde dahingegen wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Dadurch ist der Einfluss der Porengröße, der Porengeometrie, der Tortuosität, die Funktionalität und Porenpolarität auf etwaige Immobilisierungsreaktionen und Katalysen nur unzureichend erforscht. Diese Eigenschaften werden in dieser Arbeit untersucht, um die bestehenden Wissenslücken zu schließen. Dabei wurden weder die Charakterisierung noch die Aktivität des Katalysators vernachlässigt. Die Makrozyklisierung von α,ω -Dienen mittels Ringschlussmetathese (RCM) diente hierbei als Modellkatalyse, um die Effekte der definierten Geometrie zu untersuchen. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde dafür eine Passivierungsstrategie für Silika-Materialien etabliert, um Metathese-Katalysatoren *selektiv* in den Poren zu immobilisieren. Diese Passivierung ist von äußerstem Interesse, da Katalysatormoleküle außerhalb der Pore keinen Einfluss der definierten Geometrie des Trägermaterials erfahren können. Zu Beginn der Arbeit wurden kommerziell erhältliche SBA-15-Materialien mit zwei unterschiedlichen Porengrößen von 50 Å und 62 Å verwendet (siehe Schema 1 (A)). Bei dem immobilisierten Katalysator handelte es sich um einen modifizierten Grubbs-Hoveyda-Katalysator der zweiten Generation **Ru** (siehe Schema 1 (B)). Durch die Modifizierung am *N*-heterozyklischen Carben (NHC) ließ sich dieser mit Leichtigkeit immobilisieren und anschließend charakterisieren. Für die Untersuchungen der definierten Geometrie wurden α,ω -Dienen mit unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmesser verwendet (siehe Schema 1 (C)). Die Makrozyklisierungsreaktionen der auf SBA-15 immobilisierten Metathese-Katalysatoren zeigen im Vergleich zum homogenen Katalysator eine signifikante Erhöhung der Selektivität zum gewünschten Makrozyklus. Aufgrund der unterschiedlichen Porengrößen der verwendeten Materialien konnte eine Abhängigkeit der Selektivität abgeleitet werden. Hierbei gilt, umso kleiner die Pore, umso mehr Makrozyklisierungsprodukt entsteht und umso geringer ist der Oligomerisierungsanteil. Neben der Porengröße ist allerdings auch die Größe des Substrates von zentraler Bedeutung. Nur mit der richtigen Kombination von Substrat und Porengröße kann ein Maximum in der Erhöhung der Selektivität erreicht werden. Eine zusätzliche Änderung der Porenpolarität zu einer unpolaren Porenoberfläche führte ebenfalls zu einer Erhöhung der Selektivität. Insbesondere war der Effekt für die großen und unpolaren Substrate zu erkennen.



Schema 1: (A) Konzeptuelle Idee der Makrozyklisierung durch RCM in definierten Geometrien von (B) ausgewählten α,ω -Dienen mit einem (C) immobilisierten modifizierten Grubbs-Hoveyda-Katalysator der zweiten Generation. TMS = Trimethylsilyl, TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl

In enger Zusammenarbeit mit Prof. N. Hansen *et al.* und Prof. U. Tallarek *et al.* wurden molekulardynamische Simulationen durchgeführt, um ein besseres Verständnis der Oberflächenpolarität zu erhalten. Dabei komplettierten sich die Ergebnisse der Simulation und der Experimente perfekt. In weiteren Experimenten stellt sich heraus, dass die Selektivität der Makrozyklisierung zusätzlich noch von der Temperatur und dem Katalysator:Substrat-Verhältnis abhängt. Schließlich konnte gezeigt werden, dass die Metathesereaktionen frei skalierbar und reproduzierbar waren.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem Übertrag der etablierten Passivierung von Silika-Materialien und der Immobilisierung von **Ru**, um eine kontinuierliche Makrozyklisierung in Mikroreaktoren zu ermöglichen (siehe Abbildung 1).

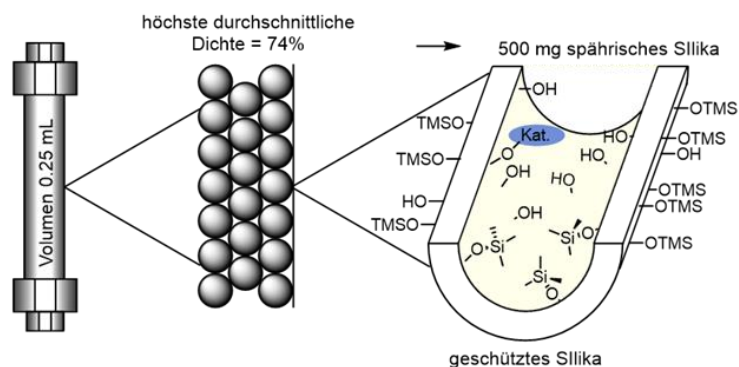


Abbildung 1: Aufbau eines Mikroreaktors mit sphärischen, passivierten und auf Silika immobilisierten **Ru**.

Aufgrund der morphologischen Eigenschaften von SBA-15 musste auf sphärische Silika-Materialien zurückgegriffen werden. Nur so war es realisierbar, die Materialien bei erhöhtem Druck in Mikroreaktoren zu packen und diese unter definierten Bedingungen zu testen. Durch eine Kooperation mit *Prof. U. Tallerek et al.* war es möglich einen professionellen Aufbau mit automatisierter Variation der Temperatur und Durchflussgeschwindigkeit zu realisieren. Dadurch konnte das Optimum der Selektivitätserhöhung mit nur einem einzigen Reaktor bestimmt werden. Des Weiteren war es neben der Bestimmung der Selektivität und der Umsätze möglich, den Zusammenhang zwischen Umsatz und Ringkettengleichgewicht zu untersuchen. Schließlich wurde die Zusammensetzung der Oligomerfraktion bestimmt.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnten bereits die Porengröße, die Porenpolarität und der Einfluss der Substratgröße untersucht werden. Der dritte Teil dieser Arbeit ergänzt diese Erkenntnisse um eine weitere Porengröße, unterschiedliche Tortuositäten und die Immobilisierung von kationischen Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen. Entgegen der weitverbreiteten Darstellung von SBA-15, mit durchgängigen Poren und perfekt geordneter Struktur, ist dieses Material bei weitem nicht ideal. Deshalb wurde ein weiteres geordnetes mesoporöses Silika (OMS) mit deutlich besserer Morphologie und wesentlich kleinerer Porengröße von 25 Å von *Dr. J. R. Bruckner* der Material-Bibliothek hinzugefügt (siehe Abbildung 2 (A)). Zusätzlich wurden Metathese-Katalysatoren verwendet die direkt, ohne Linker, auf die Oberfläche des Silikas immobilisiert werden konnten (siehe Abbildung 2 (B)). Zu Vergleichszwecken wurden für diese Arbeit ebenfalls α,ω -Diene verwendet (siehe Abbildung 2 (C)). Die immobilisierten Katalysatoren konnten durch die Zusammenarbeit mit *Prof. M. Bauer et al.* charakterisiert werden. Bei der Betrachtung der Selektivitäten der Metathesereaktionen wurde klar, dass diese für die vier Katalysatoren unabhängig sind, jedoch den gleichen Trend wie im ersten Teil dieser Arbeit aufweisen. Hier gilt ebenfalls, umso kleiner die Pore umso höher ist die Selektivität der Makrozyklisierung. Deswegen war es möglich für ausgewählte Substrate Selektivitäten von bis zu 98% bei einer Substratkonzentration von 25 mM zu erhalten. Aufgrund der besseren Morphologie wurden mit OMS_{25Å} nicht nur die besten Selektivitäten, sondern auch die besten Umsätze erzielt. Dadurch wird deutlich, wie wichtig die Materialeigenschaften für die Aktivität der Katalysatoren sind. Neben der Selektivitätserhöhung konnte auch die Veränderung des *Z/E*-Verhältnisses der erhaltenen Makrozyklen beobachtet werden. Dieses war sowohl von der Porengröße als auch vom Katalysator abhängig. Die Komplexe unterschieden sich jedoch nur im NHC-Liganden, welche unterschiedliche σ -Donorstärken aufweisen (siehe Abbildung 2 (D)).

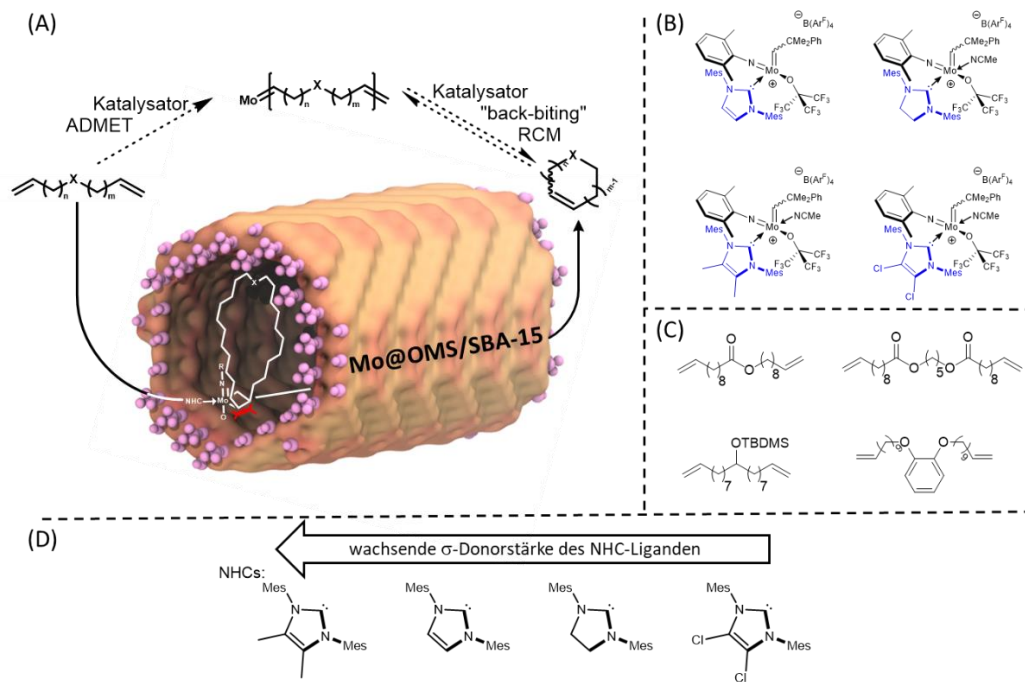
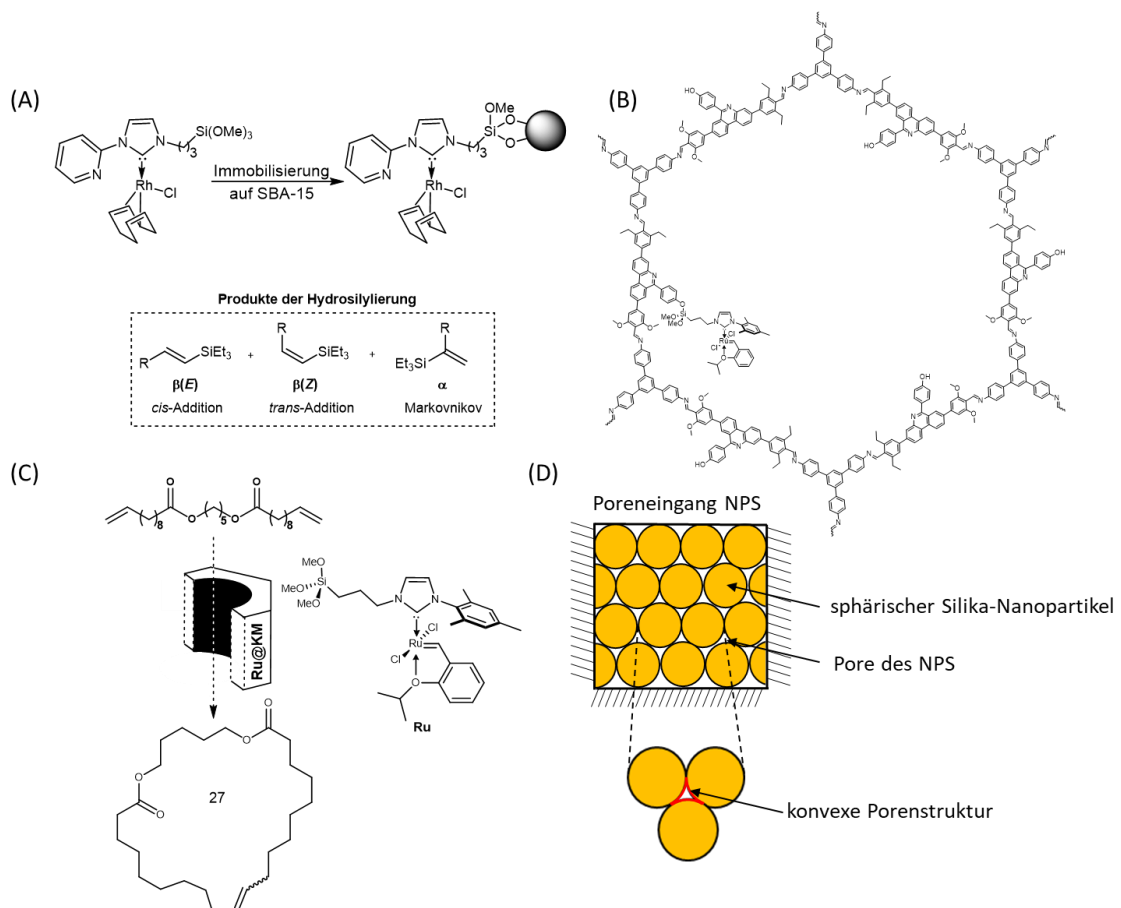


Abbildung 2: (A) Konzeptuelle Idee der Makrozyklisierung durch RCM in definierten Geometrien mit (B) immobilisierten Molybdän-Imido-Alkylden-NHC-Komplexen ausgewählten von (C) verschiedenen (α,ω)-Dienen. (D) Der Zusammenhang der σ-Donorstärken der verwendeten NHC-Liganden.

Es konnte ein Zusammenhang zwischen Aktivität des Katalysators und der σ-Donorstärke des NHC-Liganden auf die Änderung des *Z/E*-Verhältnissen gefunden werden. Erneute molekulardynamische Simulationen verbesserten das Verständnis der Diffusivität der Substrate und Makrozyklen.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschreibt weitere Zusammenarbeiten im Zuge des SFB 1333 und ist in vier Teilprojekte unterteilt. Es wurden die etablierten Materialien oder Katalysatoren aus den ersten drei Teilen dieser Arbeit verwendet. Im ersten Projekt wurden Rhodium-Katalysatoren der Buchmeiser-Gruppe auf SBA-15 mit unterschiedlichen Porendurchmessern immobilisiert und für die EXAFS-Messungen zur Verfügung gestellt. Die immobilisierten Katalysatoren wurden in der Hydrosilylierung von terminalen Alkinen getestet. Es konnten *Z/E*-Verhältnisse von 99/1 erreicht werden (siehe Schema 2 (A)). Die Zyklenstabilität der Materialien war dabei ausgezeichnet. Im zweiten Projekt wurde der Ruthenium-Komplex **Ru** des ersten Teils dieser Arbeit auf kovalente organische Gerüstverbindungen (COFs) der Lotsch-Gruppe immobilisiert und in der Makrozyklisierung von α,ω-Dienen getestet (siehe Schema 2 (B)). Die verwendete COF wurde keiner Passivierung unterzogen und wies dementsprechend nur eine kleine Erhöhung der Monomakrozyklisierungsselktivität im Vergleich zum homogenen Katalysator auf. Mit Hilfe des immobilisierten COF-Materials konnten außerdem weitere Untersuchung mittels

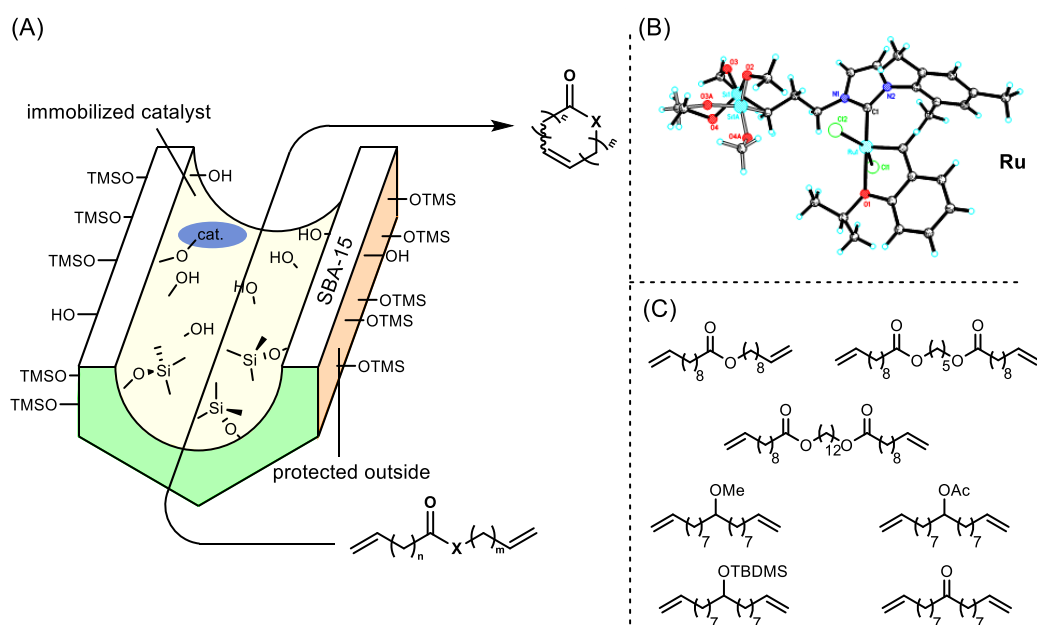
EXAFS durchgeführt werden. Dadurch konnte ein physisorbierter Katalysator ausgeschlossen werden. Das dritte Projekt beschäftigte sich mit der Immobilisierung von **Ru** auf mesoporöse Kohlenstoffmaterialien der Naumann-Gruppe (siehe Schema 2 (C)). Trotz der etablierten Passivierung ist es derzeit noch nicht möglich einen Effekt der definierten Geometrie bei der Katalyse mit immobilisierten Kohlenstoffmaterialien zu sehen. Dennoch können die Materialien für die Katalyse von α,ω -Dienen verwendet werden. Im letzten Projekt wurde erstmals ein ungeordnetes Silika-Material (NPS) für die Immobilisierung eines Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexes verwendet. Der Unterschied zu den bisher verwendeten Materialien liegt dabei in der Porengeometrie. SBA-15 und OMS weisen eine konkave Oberfläche auf während NPS eine konvexe Oberfläche aufweist (siehe Schema 2 (D)). In der Makrozyklisierung von α,ω -Dienen konnte auch für diese Materialien eine Erhöhung der Makrozyklisierungsselektivität erzielt werden, die jedoch nicht mit der Makrozyklisierungsselektivität des gleichen Katalysators auf OMS vergleichbar war.



Schema 2: (A) Immobilisierung der zur Verfügung gestellten Rh-Katalysatoren auf SBA-15 und die Produkte der Hydrosilylierung. (B) Ein Strukturausschnitt des verwendeten COF-Materials mit immobilisiertem Ru-Katalysator. (C) Die Makrozyklisierung eines α,ω -Dienens mit einem immobilisierten Kohlenstoffmaterial. (D) Schematische Darstellung des NPS-Materials und dessen konvexe Porenstruktur.

Abstract

Over the last decades, the number of defined immobilized metathesis catalysts has greatly increased. However, most work has been focused around the catalyst as well as its characterization and activity. Little attention has been directed towards the mesoporous materials used as supports. Therefore, the influence of pore size, pore geometry, tortuosity, functionality, and polarity of the pores on catalysis has been poorly investigated. The focus of this work is to extend the knowledge of all these properties without neglecting the characterization and activity of the catalyst. Therefore, the catalytic macrocyclization of α,ω -dienes by ring closing metathesis (RCM) was chosen as an excellent model to study the confinement effects. For this purpose, a passivation strategy for silica materials was established in the first part of this work to *selectively* immobilize metathesis catalysts inside the pores of the support. This passivation is of greatest interest, since it circumvents any influence of catalyst molecules outside the defined geometry of the support. At the outset of the project, two commercially available SBA-15 materials with pore sizes of 50 Å and 62 Å, respectively, were used (see Scheme 1 (A)). A modified second-generation Grubbs-Hoveyda catalyst **Ru** was used for immobilization (see Scheme 1 (B)). The modification of the NHC allowed it to be readily immobilized and subsequently characterized. For the defined geometry studies, α,ω -dienes with different hydrodynamic diameters were employed (see Scheme 1 (C)).



Scheme 1: (A) Conceptual idea of macrocyclization by RCM in defined geometries employing (B) selected α,ω -dienes and (C) immobilized modified second-generation Grubbs-Hoveyda catalyst.

Macrocyclization reactions catalyzed by the metathesis catalyst immobilized on SBA-15 show a significant increase in selectivity for the desired macrocycle compared to the homogeneous catalyst. Based on different supports used for this study, a dependence of the macrocyclization selectivity on pore size was established. The smaller the pore size, the larger the fraction of macrocyclization product and the smaller the fraction of oligomerization product. In addition to the pore size, however, the size of the substrate is also of crucial importance. The maximum increase in selectivity can only be achieved with the right combination of substrate and pore size. An additional change in pore polarity towards a non-polar pore surface also led to an increase in selectivity. Here, the effect was particularly clear for large and nonpolar substrates. Close collaboration with *Prof. N. Hansen et al.* and *Prof. U. Tallarek et al.* allowed for performance of molecular dynamic simulations to be performed to gain a better understanding of surface polarity. In this work, the simulation and experimental results complement each other perfectly. In further experiments, it was found that the selectivity of macrocyclization additionally depends on the temperature as well as the catalyst:substrate ratio. Finally, it was shown that the metathesis reactions were freely scalable and reproducible.

The second part of this work deals with the transfer of the established passivation of silica materials and immobilization of **Ru** to enable continuous macrocyclization in microreactors (see Figure 1). Due to the morphological properties of SBA-15, spherical silica materials had to be used. Only this way it was possible to pressurize the microreactors at elevated pressure and test them under defined conditions. Through cooperation with *Prof. U. Tallarek et al.*, a professional setup with an automatized variation of temperature and flow rate was realized. Thus, the maximum selectivity increase was determined with only one reactor. In addition to determining selectivity and conversion, the relationship between conversion and ring-chain equilibrium was successfully investigated. Finally, the composition of the oligomer fraction was determined.

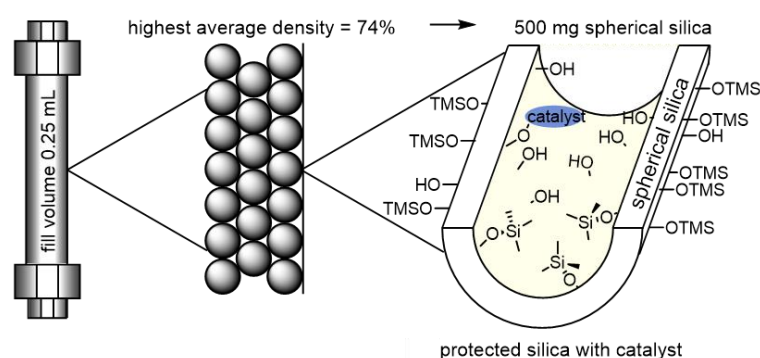


Figure 1: Setup of a microreactor with spherical passivated silica immobilized with **Ru**.

In the first part of this work, the influence of pore size, pore polarity and substrate size on macrocyclization selectivity was already determined. The third part of this work complements these findings with different pore sizes, different tortuosities, and the immobilization of cationic molybdenum imido alkylidene NHC complexes. In contrast to the widely used representation of SBA-15 with continuous pores and perfectly ordered structure, this material is far from ideal. Therefore, another ordered mesoporous silica (OMS) with a superior morphology and a much smaller pore size of 25 Å was added to the material library by Dr. J. Bruckner (see Figure 2 (A)). Metathesis catalysts were immobilized directly, without linkers, on the surface of the silica (see Figure 2 (B)). Some of the previously used α,ω -dienes were adopted for this study (see Figure 2 (C)). The immobilized catalysts were characterized in collaboration with Prof. M. Bauer *et al.* When looking at the selectivities of the metathesis reactions, it became clear that these are independent of the catalysts, but show the same trend as in the first part of this work. Again, the smaller the pores, the higher the selectivity of the macrocyclization. Thus, macrocyclization selectivities of up to 98% were achieved for selected substrates at a comparable high substrate concentration of 25 mM. Due to the superior morphology, not only the highest selectivities but also the highest conversions were obtained with OMS_{25A}.

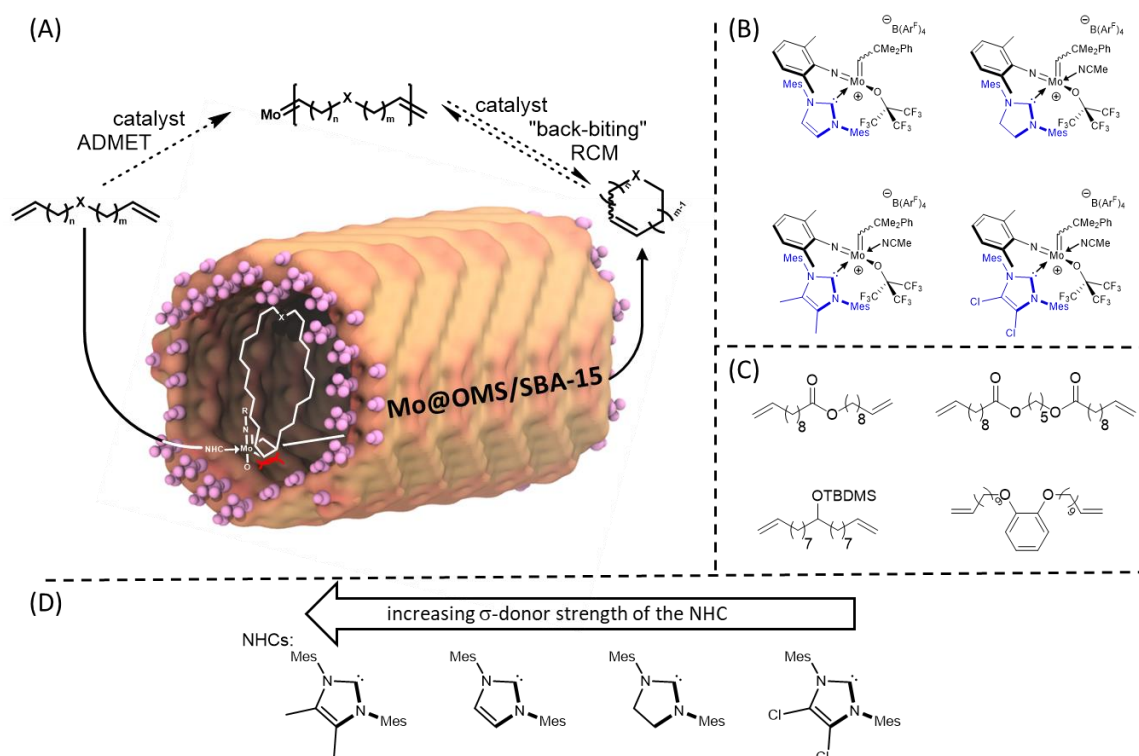
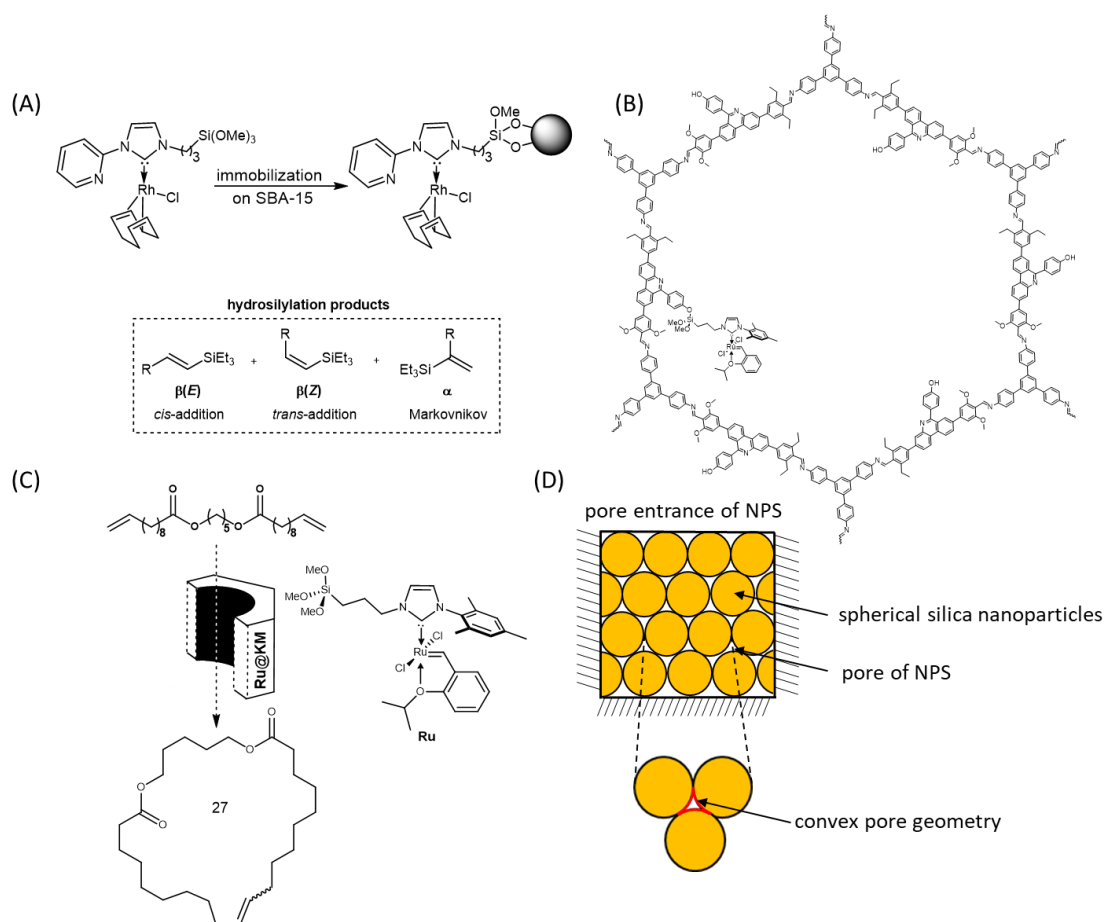


Figure 2: (A) Conceptual idea of macrocyclization by RCM in defined geometries catalyzed by (B) immobilized molybdenum imido alkylidene NHC complexes employing selected (C) α,ω -dienes. (D) The increasing donor strengths of the NHC ligands used.

This clearly shows how important the properties of the support are for the activity of the catalysts. In addition to the increase in selectivity, a change in the *Z/E* ratio of the obtained macrocycles was also observed. The *Z/E* ratio was found to be dependent on both the pore size and the catalysts. However, the complexes differ only by the NHC ligand, which has different donor strengths (see Figure 2 (D)). The last part of this thesis describes further collaborations within the SFB 1333, using the materials or catalysts outlined in the first three chapters. This chapter contains four projects. In the first project, rhodium catalysts prepared by the Buchmeiser group were immobilized on SBA-15 with different pore diameters and subjected to EXAFS measurements. The immobilized catalysts were tested in the hydrosilylation of terminal alkynes. *Z/E* ratios of 99/1 could be achieved (see Scheme 2 (A)). The cycling stability of the materials was excellent. In the second project, the ruthenium complex **Ru** from the first part of this work was immobilized on covalent organic frameworks (COFs) from the Lotsch group and tested in the macrocyclization of α,ω -dienes (see Scheme 2 (B)). The COF used was not subjected to passivation and still exhibited a small increase in monomacrocyclization selectivity compared to the homogeneous catalyst. The catalyst-containing COF material also enabled further investigation by EXAFS. This allowed for the exclusion of a physisorbed catalyst. The third project dealt with the immobilization of Ru on mesoporous carbon materials of the Naumann group (see Scheme 2 (C)). Despite the established passivation, a confinement effect was not yet observed for catalyst immobilized on carbon materials. Nevertheless, the materials can be used as catalyst for the RCM of α,ω -dienes. In the last project, a disordered silica material (NPS) was used for the first time for the immobilization of a molybdenum-imido alkylidene-NHC complex. The difference compared to the previously used materials is the pore geometry. SBA-15 and OMS have a concave surface, while NPS has a convex surface (see Scheme 2 (D)). During macrocyclization of α,ω -dienes, an increase in selectivity was achieved with these materials, yet, macrocyclization selectivity did not rival the one obtained with the same catalyst immobilized on OMS.



Scheme 2: (A) Immobilization of Rh catalysts on SBA-15 and the hydrosilylation products. (B) A structural section of the COF material used in the immobilization of a Ru-catalyst. (C) The macrocyclization of an α,ω -diene catalyzed by a ruthenium catalyst immobilized on carbon material. (D) Schematic representation of the NPS material and its convex pore structure.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Carbene

In den letzten fünf Jahrzehnten ist das Interesse an einer Verbindungsklasse gewachsen, die zu Beginn aufgrund ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften als vermeintlich instabil und hochreaktiv galt. Carbene sind definiert als neutrale Verbindungen mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom, das sechs Elektronen in der Valenzschale besitzt. Es wird zwischen linearen und gewinkelten Carbenen unterschieden. Die weitaus seltener vorkommende lineare Geometrie impliziert einen sp -hybridisierten Kohlenstoff mit zwei nicht bindenden Orbitalen p_x und p_y . Bei gewinkelten Carbenen weist der Kohlenstoff eine sp^2 -Hybridisierung auf. Das p_x -Orbital wird durch den stabilisierenden s -Charakter als σ bezeichnet, wobei das p_y -Orbital unverändert vorliegt und als p_π bezeichnet wird (siehe Abbildung 3 (A)). Aufgrund ihrer elektronischen Konfiguration können gewinkelte Carbene weiter in Singulett- und Triplett-Carbene unterteilt werden. Die nicht bindenden Elektronen im Singulett-Carben weisen einen anti-parallelen Spin auf, wodurch zwei verschiedene 1A_1 -Zustände und ein 1B_1 -Zustand existieren. Beim 1A_1 -Zustand besteht die Möglichkeit das beide Elektronen das σ -Orbital oder beide Elektronen das p_π -Orbital besetzen. Der 1B_1 -Zustand hat jeweils ein Elektron im σ -Orbital und ein Elektron im p_π -Orbital. Triplett-Carbene weisen im Gegensatz zu Singulett-Carbenen zwei Elektronen mit parallelem Spin auf. Dadurch ist lediglich eine Spin-Konfiguration (3B_1) möglich (vgl. Abbildung 3 (B)).¹

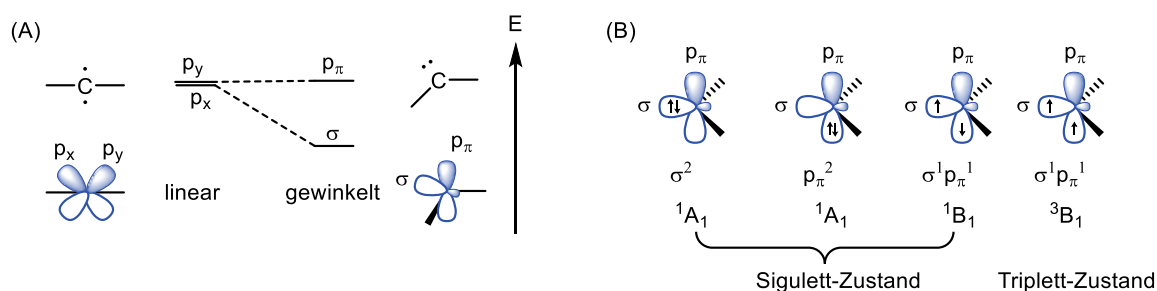
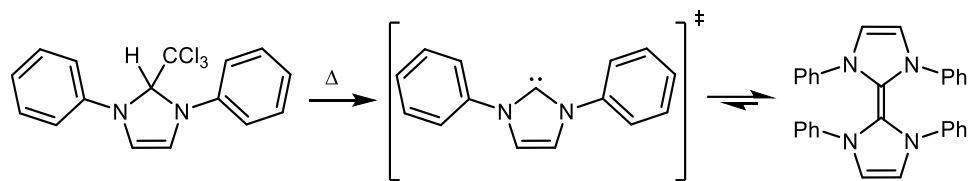


Abbildung 3: (A) Schematische Darstellung der linearen und der gewinkelten Carben-Struktur sowie der zugehörigen Orbitale und ihrer energetischen Verteilung. (B) Mögliche Spin-Konfigurationen eines gewinkelten Carbens, unterteilt in Triplett- und Singulett-Carbene.¹

Die energetische Differenz zwischen σ und p_π entscheidet, ob es sich um ein Triplett- oder Singulett-Carben handelt. Nach Hoffmann wird ab einer Energiedifferenz von mindestens 2.0 eV der Singulett-Grundzustand favorisiert. Ist die Differenz unter 1.5 eV wird ein Triplett-Grundzustand ausgebildet.² Die elektronische Konfiguration ist für die Reaktivität

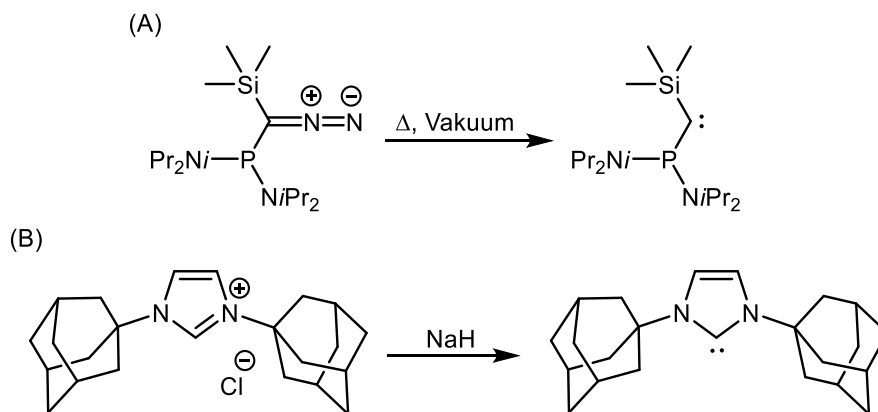
des Carbens entscheidend. Triplett-Carbene werden deshalb auch als Biradikale bezeichnet und weisen eine höhere Reaktivität als Singulett-Carbene auf.³

Obwohl bereits 1835⁴ erste Versuche zur Darstellung von Carbenen unternommen wurden, war es erst 1960 möglich einen Hinweis auf die Existenz von freien Carbenen zu erhalten. *Wanzlick et al.* gelang durch Erhitzen des Chloroform-Addukts von, 1,3-Diphenyl-2-trichloromethylimidazolidin die Darstellung eines Carbendimers. Als Intermediat dieser Reaktion wurde 1,3-Diphenylimidazol-2-yliden postuliert (siehe Schema 3).⁵



Schema 3: Dimerisierung des intermediär gebildeten 1,3-Diphenylimidazol-2-yliden aus seinem Chloroform-Addukt.⁵ (Wanzlick Gleichgewicht)

Inspiziert durch diese Arbeit gelang es *Betrand et al.* im Jahre 1988 das erste freie Carben zu isolieren.⁶ Dabei wurden ein α -Diazophosphin unter Vakuum erhitzt, um ein stabiles Phosphinocarben zu erhalten (siehe Schema 4 (A)). Drei Jahre später gelang *Arduengo et al.* die Kristallisation des ersten freien *N*-heterozyklischen Carbens (NHC).⁷ In diesem Fall wurde 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid mit Hilfe von Natriumhydrid deprotoniert, um 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden (IAd) zu erhalten (siehe Schema 4 (B)).

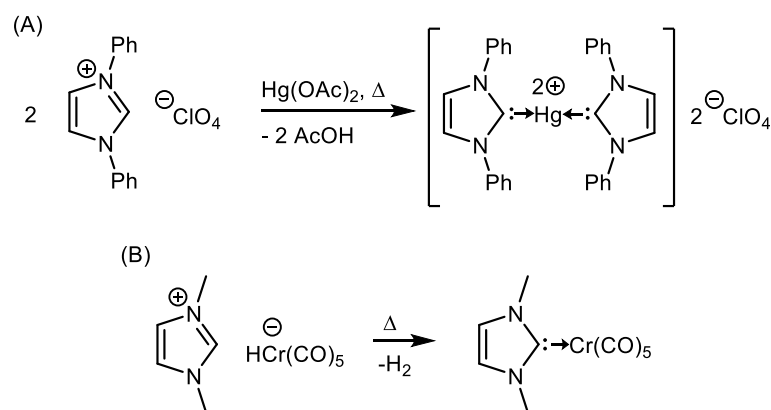


Schema 4: (A) Thermolyse eines α -Diazophosphins zur Herstellung des ersten stabilen freien Carbens.⁶ (B) Synthese des ersten kristallinen freien *N*-heterozyklischen Carbens durch die Deprotonierung des korrespondierenden Imidazoliumsalzes.⁷

Die erfolgreiche Synthese des ersten stabilen NHCs legte in den vergangenen drei Jahrzehnten den Grundstein für zahlreiche weitere Publikationen.⁸

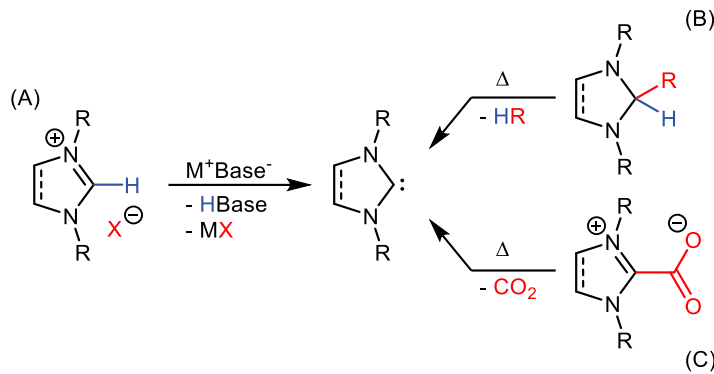
1.1.1 N-Heterozyklische Carbene

NHCs sind definiert als heterozyklische Carbene mit mindestens einem Stickstoffatom im Ring. Dies bietet eine endlose Anzahl an möglichen Verbindungen, die sich in der Ringgröße, den Substituenten, als auch im Stickstoff/Heteroatom-Gehalt unterscheiden. NHCs etablierten sich in der Übergangsmetall-Koordinationschemie bereits bevor sie 1991 erstmals isoliert wurden. Die ersten Übergangsmetallkomplexe wurden 1968 von *Wanzlick et al.*⁹ und *Öfele et al.*¹⁰ veröffentlicht. *Wanzlick et al.* setzten 1,3-Diphenylimidazoliumperchlorat unter Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat zu Bis(1,3-diphenylimidazol-2-yliden)quecksilber(II)diperchlorat um (vgl. Schema 5 (A)). *Öfele et al.* konnte durch Erhitzen von 1,3-Dimethylimidazoliumhydrogenpentacarbonylchromat (II) im Hochvakuum 1,3-Dimethyl-4-imidazolylidenpentacarbonylchrom erhalten.



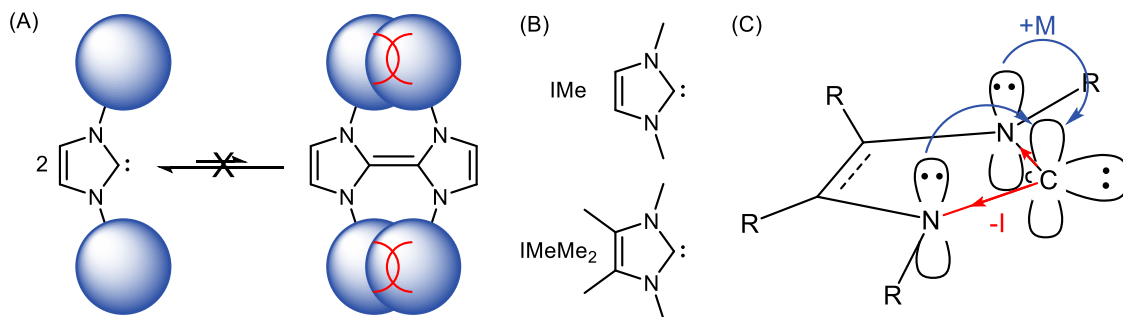
Schema 5: (A) Synthese von Bis(1,3-diphenylimidazol-2-yliden)quecksilberdiperchlorat aus 1,3-Diphenylimidazoliumperchlorat.⁹ (B) Synthese von 1,3-Dimethyl-4-imidazolylidenpentacarbonylchrom aus 1,3-Dimethylimidazoliumhydrogenpentacarbonylchromat (II) im Hochvakuum.¹⁰

Es sei hier ausdrücklich erwähnt, dass es sich nicht um freie NHCs handelt. Freie NHCs werden üblicherweise durch die Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes hergestellt (siehe Schema 6 (A)). Eine Alternative ist die Verwendung von NHC-Addukten, die beim Erhitzen sowohl das freie NHC als auch ein Nebenprodukt wie Methanol¹¹, Pentafluorbenzol¹², Chloroform¹² (siehe Schema 6 (B)) oder Kohlenstoffdioxid¹³ (siehe Schema 6 (C)) bilden.



Schema 6: Die häufigsten Strategien zur Synthese von freien NHCs.

Die erstaunliche Stabilität dieser Verbindungsklasse kann sowohl auf sterische als auch auf elektronische Eigenschaften zurückgeführt werden. Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Stickstoff erzeugen eine kinetische Stabilität. Hierbei wird das Wanzlick-Gleichgewicht zugunsten des freien Carbens verschoben und die Dimerisierung unterdrückt (vgl. Schema 7 (A)). Bei Betrachtung der im Jahre 1992 von *Arduengo et al.*¹⁴ publizierten Verbindungen 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidene (IMe) bzw. 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (IMeMe₂), wird deutlich, dass die elektronische Stabilität einen wesentlich größeren Einfluss auf die Stabilität hat als sterische Faktoren (vgl. Schema 7 (B)).



Schema 7: (A) Verschiebung des Wanzlick-Gleichgewichts durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Stickstoff (blau). (B) Stabile NHCs mit wenig anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff.¹⁴ (C) Veranschaulichung der elektronischen Stabilität (rot = σ -Elektronenakzeptor, blau = π -Elektronendonator).^{8a}

In Lösung ist IMe nur für einige Wochen stabil und kann nicht in reiner Form isoliert werden. Hingegen kann IMeMe₂ trotz der sterisch wenig anspruchsvollen Methyl-Liganden isoliert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Stickstoff sowohl als π -Elektronendonator als auch als σ -Elektronenakzeptor fungiert (Schema 7 (C)).^{8a, 14} Das Sigulett-Carben erfährt dadurch einen $-I$ -Effekt, der die Energie des σ -Orbitals herabsetzt. Gleichzeitig sorgt das freie Elektronenpaar am Stickstoff für einen $+M$ -Effekt, der die Energie des $p\pi$ -Orbitals anhebt. Dadurch vergrößert sich der Abstand zwischen dem

HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Carbens. Auch die Bildung eines Fünfrings kann das NHC stabilisieren, da sich der Carben-Kohlenstoff durch die Ringspannung bereits in einer sp^2 ähnlichen Geometrie befindet.^{8a} Schließlich ist die Aromatizität im Rückgrat zu erwähnen, wobei viele Vertreter wie auch 1,3-Dimesitylimidazolin-2-ylidene¹⁵ (SIMes) trotz fehlender Aromatizität stabil sind.

Das wachsende Interesse an NHCs in den letzten drei Jahrzehnten lässt sich durch ihre Eigenschaften als Liganden in der Komplexchemie von Übergangsmetallen erklären. Als geeigneter σ -Donor werden NHCs bereits in zahlreichen katalytischen Reaktionen eingesetzt. Dazu gehören unter anderem die Stetter-Reaktion¹⁶, die Diels-Alder-Reaktion¹⁷ oder Kupplungsreaktionen wie die Suzuki-Miyaura¹⁸- oder Negishi¹⁹-Kupplung. Eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen auch die π -Rückbindung in das $p\pi$ -Orbital des Carbens sowie die π -Donor-Eigenschaften des $p\pi$ -Orbitals. Die σ -Donor-Eigenschaften eines NHCs können mit Hilfe des „Tolman electronic parameter“ (TEP) quantifiziert werden.²⁰ Der ursprünglich für Phosphine entwickelte TEP kann auch auf NHCs angewendet werden obwohl diese deutlich stärkere σ -Donoren sind. Die Koordination des NHCs an einen Metall-Carbonyl-Komplex erhöht die Elektronendichte am Metall, wodurch die Frequenz der Streckschwingung eines oder mehrerer Carbonyl-Liganden beeinflusst wird. Dabei wird die Metall-Carbonyl-Bindung durch eine π -Rückbindung in das π^*_{CO} -Orbital des Carbonyl-Liganden verstärkt und gleichzeitig die Kohlenstoff-Sauerstoff-Dreifachbindung des Carbonyls geschwächt (Abbildung 4 (A)). Zu Beginn wurde $Ni(CO)_4$ als Modellkomplex verwendet, um den TEP zu ermitteln. Aufgrund gesundheitlicher Risiken als auch der Tatsache, dass die sterisch anspruchsvollen NHCs zwei Carbonyl-Liganden entfernten, wurde $Ni(CO)_4$ durch $[IrCl(CO)_2(NHC)]^{21}$ oder $[RhCl(CO)_2(NHC)]^{22}$ ersetzt. Eine lineare Regression mit den erhaltenen Streckschwingungsfrequenzen führt zu dem gesuchten TEP.

Die Quantifizierung des sterischen Einflusses eines NHCs wurde 2003 von *Nolan et al.* und *Cavallo et al.* etabliert.²³ Das sogenannte „buried Volume“ $\%V_{Bur}$ bezeichnet das durch einen Liganden besetzte Volumen einer zuvor definierten Sphäre um das Zentralatom (siehe Abbildung 4 (B)). Der Sphärenradius ist mit $r = 3 \text{ \AA}$ bzw. $r = 3.5 \text{ \AA}$ und der Metall-Kohlenstoff-Abstand mit $d = 2 \text{ \AA}$ definiert. Das $\%V_{Bur}$ kann mit Hilfe des Online-Programms SambVca und den kristallografischen Daten oder theoretischen Berechnungen bestimmt werden.²⁴

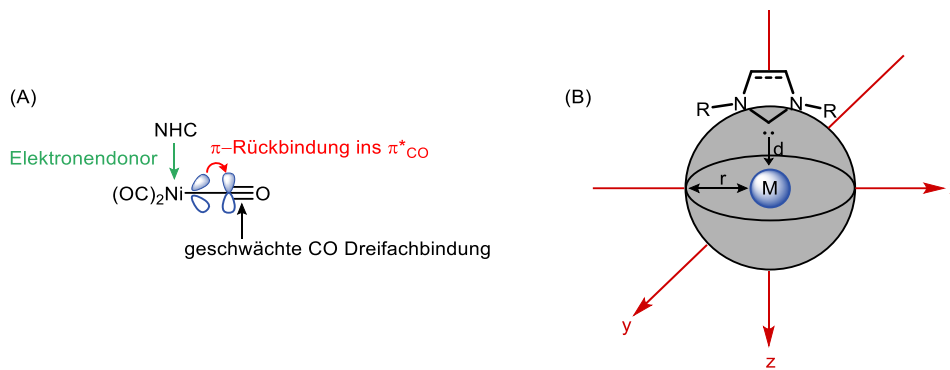
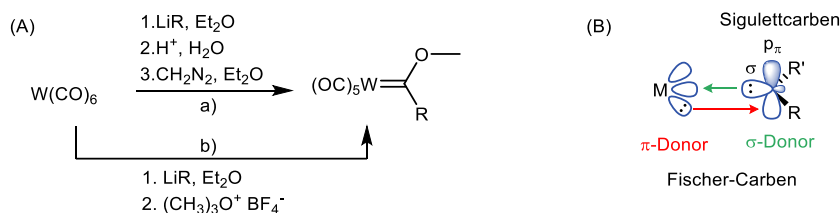


Abbildung 4: (A) Bestimmung der σ -Donor-Eigenschaften eines NHCs mittels IR-Spektroskopie anhand des Komplexes $Ni(CO)_3(NHC)$.²⁵ (B) Allgemeine graphische Darstellung für die Bestimmung des sterischen Parameters $\%V_{Bur}$.²³

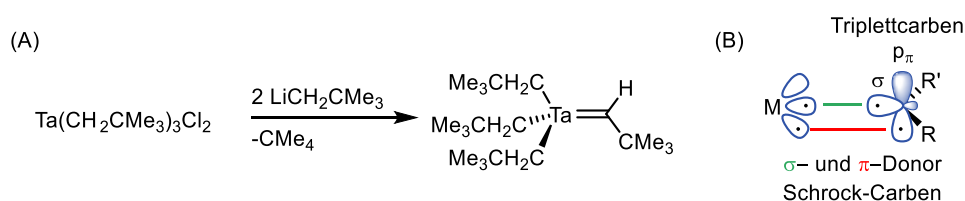
1.1.2 Fischer- und Schrock-Carbene

Die erste Kohlenstoff-Metall-Doppelbindung wurde 1964 von Fischer und Maasböl veröffentlicht.²⁶ Dabei handelte es sich um die Reaktion von Wolframhexacarbonyl mit Phenyllithium. Das erhaltene Lithium-Acylpentacarbonylwolframat wurde anschließend angesäuert, mit Diazomethan methyliert und konnte dann als $W(=C(OMe)(C_6H_5))(CO)_5(CH_3)$ isoliert werden (vgl. Schema 8 (A) a). Das Ansäuern und die Methylierung konnte durch die Zugabe von Trialkyloxoniumtetrafluorborat²⁷ vereinfacht werden (vgl. Schema 8 (A) b).²⁸ Dies ermöglichte die Verwendung einer Vielzahl weiterer Metall-Carbonyl-Verbindungen für die Synthese von Kohlenstoff-Metall-Doppelbindungen, die auch als Fischer-Carbene bekannt wurden.²⁹ Typische Fischer-Carbene weisen ein mittleres oder spätes Übergangsmetall mit niedriger Oxidationsstufe auf. Zusätzlich besitzen sie ein elektrophiles Carben, welches durch ein Heteroatom mit π -Donor-Eigenschaften stabilisiert wird. Diese Verbindungsklasse kann als Singulett-Carben beschrieben werden. Dabei fungiert das Carben als σ -Donor und π -Akzeptor und das Metall als σ -Akzeptor und π -Donor.



Schema 8: (A) a) Synthese des ersten Fischer-Carbens mittels Alkylierung von Wolframhexacarbonyl gefolgt von Ansäuern und anschließender Methylierung. b) Vereinfachung der Synthese mittels Trialkyloxoniumtetrafluorborat. (B) Schematische Darstellung der Bindungssituation in Fischer-Carbene.

Zehn Jahre später, 1974, veröffentlichte *Schrock et al.* die Reaktion von Tris(neopentyltantal(V)-dichlorid mit Neopentyllithium zu Trisneopentyl(neopentyliden)tantal.³⁰ Hierbei handelt es sich um ein Schrock-Carben, das im Gegensatz zu Fischer-Carbenen ein Metall in der höchsten Oxidationsstufe und ein Carben mit nukleophilem Charakter aufweist. Der Doppelbindungscharakter des Schrock-Carbens lässt sich durch das Triplett Carben und die halbgefüllten Orbitale des Metalls erklären, die eine kovalente σ - und π -Bindung ausbilden. Aufgrund des Doppelbindungscharakters werden Schrock-Carbene auch als Alkylidene bezeichnet.



Schema 9: (A) Synthese des ersten Schrock-Carbens. (B) Schematische Darstellung der Bindungssituation von Schrock-Carbenen.

1.2 Olefinmetathese

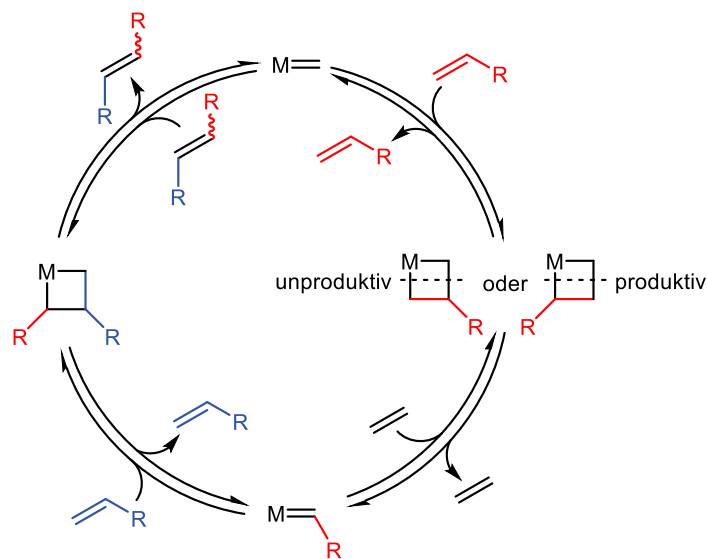
Bei der Olefinmetathese findet unter der Anwesenheit katalytischer Mengen eines Metall-Alkyliden-Komplexes der Austausch von Alkenfragmenten zweier Alkene statt (siehe Schema 10).



Schema 10: Prinzip der Olefinmetathese: katalytischer Austausch von Alkenfragmenten.

Die Spaltung und Bildung einer C=C-Doppelbindung zählt heutzutage zu einer der wichtigsten Reaktionen in der synthetischen Chemie. 1955 forschte *Ziegler et al.* an der Polymerisation von Olefinen, dabei gelang es ihm unter milden Bedingungen lineares Polyethylen herzustellen.³¹ Zwei Jahre später reichte *Eleuterio et al.* das erste Patent für die Polymerisation von zyklischen Olefinen ein. Die Reaktionen wurden mit einem nicht definierten, auf Aluminiumoxid immobilisierten Molybdän-Katalysator durchgeführt. Im Jahr 1964 untersuchten *Banks* und *Bailey* die Disproportionierung von linearen Olefinen zu ihren kleineren Homologen.³² Auch hier wurden immobilisierte, nicht definierte Molybdän-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur verwendet. Im selben Jahr veröffentlichte *Natta et al.* eine Arbeit zur stereospezifischen Homopolymerisation von Cyclopenten.³³ In einer Veröffentlichung von *Calderon et al.*³⁴ im Jahre 1967 wurde erstmals der Begriff

Olefinmetathese genannt. Weitere vier Jahre später wurde der Mechanismus von *Chauvin* und *Hérisson* vorgeschlagen.³⁵ Dieser Mechanismus konnte in den 1970er Jahren von *Grubbs et al.*³⁶ und *Katç et al.*³⁷ experimentell bestätigt werden. Schema 11 zeigt den bis heute gültigen Mechanismus der Olefinmetathese. Dabei reagiert ein Metall-Alkylden in einer [2+2]-Zykloaddition mit einem Olefin. Das gebildete Metallacyclobutan untergeht einer [2+2]-Zykloreversion zu einem weiteren Alkylden und einem Olefin. Alle Reaktionen sind reversibel und können somit auch zu einer unproduktiven Reaktion führen (siehe Schema 11 unproduktiv).



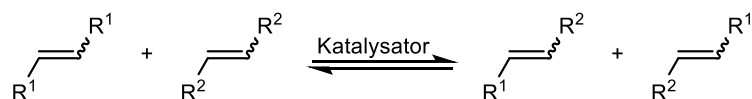
Schema 11: Mechanismus der Olefinmetathese von *Chauvin* und *Hérisson*.

Unproduktive Reaktionen können durch die Verwendung des richtigen Substrats unterdrückt werden, sind aber auch stark von der Art der Metathesereaktion abhängig.

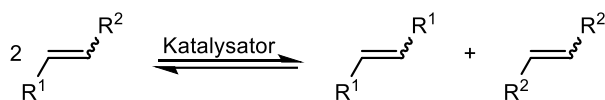
1.2.1 Metathesereaktionen

In Schema 12 sind einige der gängigsten Metathesereaktionen aufgelistet.

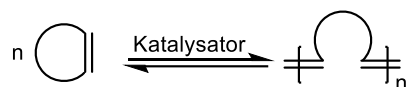
Kreuzmetathese (CM)



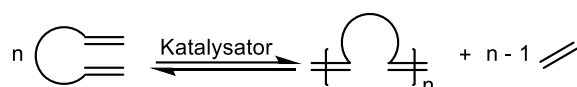
Selbstmetathese (HM)



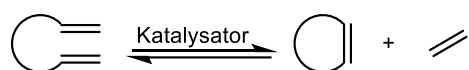
Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)



Azyklische Dienmetathese (ADMET)-Polymerisation



Ringschlussmetathese (RCM)

**Schema 12:** Ausgewählte Metathesereaktionen.

Bei der Kreuzmetathese (CM) werden zwei lineare Olefine verwendet, um zwei andere nichtzyklische Olefine zu erzeugen. In Kombination mit einer Oligomerisierung und Isomerisierung wird die Kreuzmetathese seit 1977 im Shell-Higher-Olefin-Prozess (SHOP) genutzt.³⁸ Wird lediglich ein Substrat mit unterschiedlichen Substituenten verwendet, handelt es sich um eine Selbstmetathese (HM). Wird ein α -Olefin als Substrat verwendet, entsteht Ethen als Nebenprodukt. Das Gleichgewicht der Metathesereaktion kann durch Entfernen des Ethen-Gases auf die Produktseite verschoben werden. Dies ist eine der Möglichkeiten, um unproduktive Zyklen zu vermeiden und hohe Umsätze zu erzielen. Bei der ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) werden zyklische Olefine eingesetzt. Die treibende Kraft der Reaktion ist die Freisetzung der Ringspannung. Bei hoher Ringspannung wird die Reaktion irreversibel. Industriell wird die ROMP bei der Synthese von Poly(dicyclopentadien) (Poly(DCPD), Telene® und Metton®) eingesetzt. Die Ringschlussmetathese (RCM) ist eine der wichtigsten C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen. Dabei reagiert ein Dien unter Bildung eines zyklischen Olefins und eines niederen Olefins. Handelt es sich bei dem Dien um ein α,ω -Dien, entsteht bei der Reaktion ein zyklisches Olefin und Ethen, das Ethen kann wiederum durch Anlegen eines statischen Vakuums entfernt werden. Speziell in der Naturstoffsynthese spielt die RCM eine zentrale Rolle.³⁹ Prinzipiell können alle denkbaren Ringgrößen hergestellt werden. Cyclopenten-,

Cyclohexen- und Cycloheptenderivate können aufgrund ihrer geringen Ringspannung mit hoher Selektivität hergestellt werden. Bei Makrozyklen konkurriert die RCM jedoch mit der azyklischen Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET(P)). Bei der ADMET reagiert ein Dien unter der Bildung eines Oligomers/Polymers und des entsprechenden niederen Olefins. Die Synthese von Makrozyklen ist deshalb nur unter perfekten Bedingungen möglich. Dieses Thema wird in Kapitel 1.3 ausführlich behandelt.

1.2.2 Initiatoren für die Olefinmetathese

Wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben wurden zu Beginn der Olefinmetathese-Forschung meist nur immobilisierte Metall-Carbonyl- oder Metall-Oxid-Katalysatoren verwendet. Diese werden auch als nicht definierte Katalysatoren bezeichnet, da die katalytisch aktive Spezies nicht bekannt ist. Die ersten definierten Initiatoren für die Olefinmetathese wurden von *Schrock et al.*⁴⁰ veröffentlicht. *Schrock* konnte zwar bereits 1974 das erste Tantal-Alkylden (Trisneopentyl(neopentyliden)tantal) isolieren, dieses war aber in der Olefinmetathese nicht aktiv.³⁰ Erst 1980 gelang es *Schrock et al.* einen wohl definierten Tantal-Alkylden-Komplex ($\text{Ta}(\text{=CHCMe}_3)(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_3$) herzustellen und für die Olefinmetathese zu nutzen.^{40a} Durch die Reaktion mit $\text{W}(\text{O})(\text{OCMe}_3)_4$ konnte das Alkylden auf den Wolfram-Oxo-Komplex übertragen werden, um $\text{W}(\text{O})(\text{=CHCMe}_3)(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ zu erhalten.^{40a} $\text{W}(\text{O})(\text{=CHCMe}_3)(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ zeigt eine geringere Reaktivität im Vergleich zu $\text{Ta}(\text{=CHCMe}_3)(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_3$. Die Aktivität konnte durch die Zugabe einer Lewis-Säure wie AlCl_3 gesteigert werden.⁴¹ Dabei bildete sich der in Abbildung 5 (D) gezeigte Komplex aus. Zeitgleich veröffentlichte *Schrock et al.* die Syntheseroute von Wolfram-Imido-Komplexen (siehe Abbildung 5 (E)).⁴² Der Imido-Ligand ist ein stärkerer π -Donor und sorgt aufgrund des sterischen Anspruchs für die Stabilisierung der erhaltenen Komplexe.

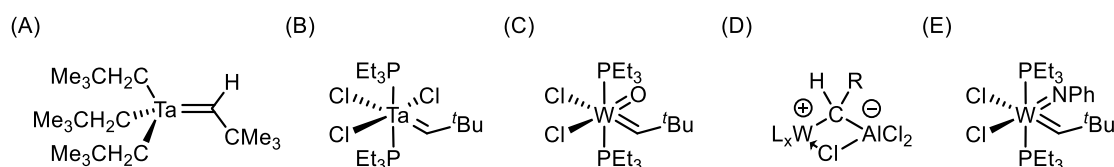
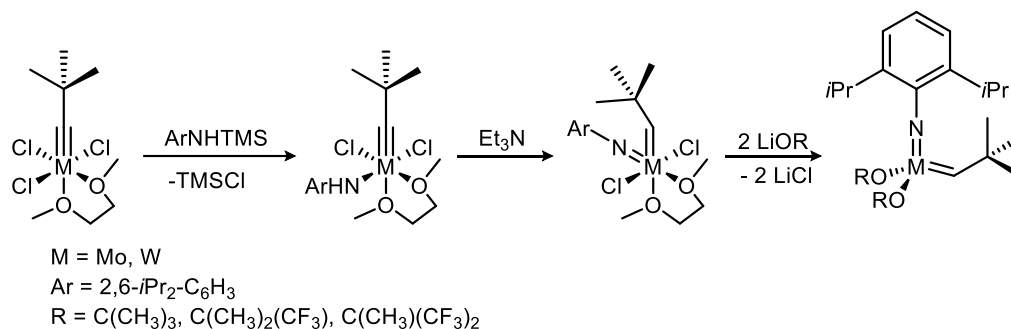


Abbildung 5: Die ersten von *Schrock et al.* veröffentlichten wohl-definierten Alkylden-Komplexe.^{30, 40a, 41-42}

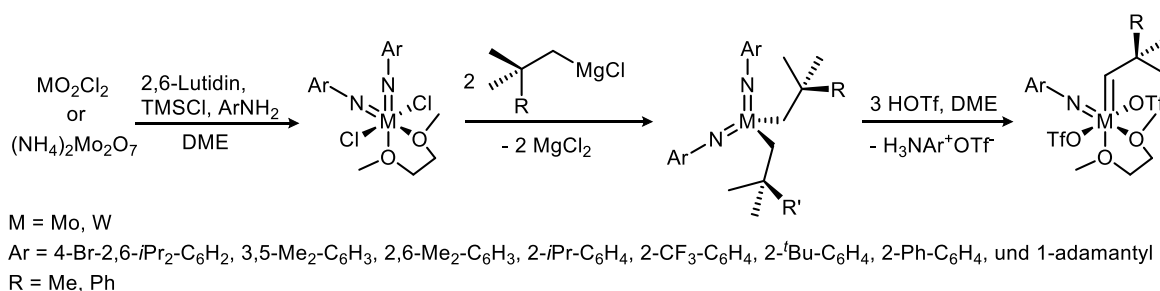
*Osborn et al.*⁴³ und *Basset et al.*⁴⁴ lieferten ab 1982 bzw. 1985 zahlreiche Veröffentlichungen, die die Forschung vorantrieben. Dennoch war es *Schrock et al.*, dem es 1986 gelang, Wolfram-Imido-Alkylden-Komplexe über Wolfram-Alkyldin-DME- (DME = 1,2-Dimethoxyethan) Komplexe herzustellen.^{40c} Dieses Verfahren wurde im folgenden Jahr auf Molybdän übertragen.⁴⁵ Schema 13 zeigt die verwendete Syntheseroute. Dabei wird

$M(\text{CCMe}_3)\text{Cl}_3(\text{DME})$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) mit *N*-Trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilin umgesetzt. Die katalytische Zugabe von Triethylamin führt zur Protonenübertragung vom Amido-Liganden auf das Neopentylidin. Zuletzt können die Chloride durch verschiedene Lithiumalkoxide ausgetauscht werden.



Schema 13: Synthese von Molybdän- und Wolfram-2,6-Diisopropylphenylimido-Neopentyliden Dichlorid- und Bisalkoxid-Komplexen.^{40c, 45}

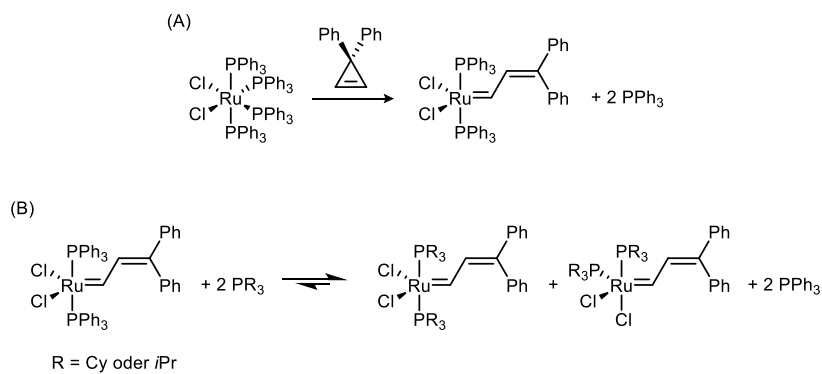
Die resultierenden Bisalkoxid-Imido-Alkyliden-Komplexe werden auch als Schrock-Katalysatoren bezeichnet. Kurze Zeit später entwickelte *Schrock et al.* die bis heute etablierte Methode, um eine Vielzahl von verschiedenen Wolfram- oder Molybdän-Imido-Alkyliden-Komplexe herzustellen (siehe Schema 14).⁴⁶ Dabei wird von Diammoniumdimolybdat oder Wolframdioxodichlorid bzw. Molybdändioxodichlorid ausgegangen. Dieses wird zum Bis(imido)dichlorid-DME-Komplex umgesetzt. Anschließend folgt eine Alkylierung zum Bis(imido)bis(alkyl)-Komplex. Zuletzt folgt eine Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf), um den gewünschten Molybdän- oder Wolfram-Imido Alkyliden-Bis(triflat)-DME-Komplex zu erhalten.



Schema 14: Synthese von Molybdän- oder Wolfram-Imido-Alkyliden-Bis(triflat)-DME-Komplexen mit verschiedenen Imido- und Alkyliden-Resten.⁴⁶

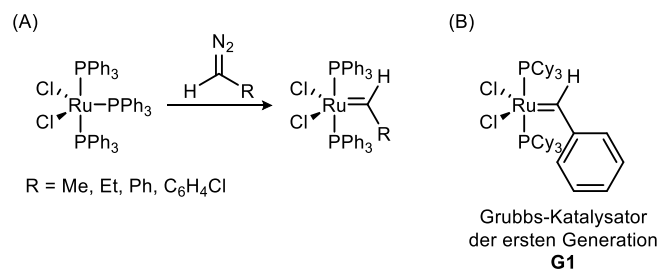
Grubbs et al. veröffentlichte 1992 den ersten definierten Ruthenium-Alkyliden-Komplex (siehe Schema 15 (A)).⁴⁷ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ oder $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ wurden mit 3,3-Diphenylcyclopropen umgesetzt und ergeben den Vinyliden-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}_2=\text{C}(\text{H})\text{CH}=\text{CPh}_2$. Der Initiator weist eine moderate Reaktivität bei der

Polymerisation von Norbornen auf. Im Gegensatz zu den früher veröffentlichten Schrock-Katalysatoren ist die propagierende Carben-Spezies tolerant gegenüber Wasser und Ethanol. Ein Jahr später veröffentlichte *Grubbs et al.* zwei weitere Initiatoren, bei denen das Triphenylphosphin durch Tricyclohexyl- oder Triisopropylphosphin ersetzt wurden (siehe Schema 15 (B)).⁴⁸ Beide Initiatoren weisen eine moderate Luftstabilität auf und sind reaktiver als das Analogon mit Triphenylphosphin. Dennoch zeigen alle drei Initiatoren eine sehr langsame Initiierungsgeschwindigkeit. Dadurch werden bei der ROMP breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten.



Schema 15: Synthese der ersten von *Grubbs et al.* veröffentlichten wohl definierten Ruthenium-Vinyliden-Komplexe.⁴⁷⁻⁴⁸

Kurz darauf ersetzten *Grubbs et al.* das 3,3-Diphenylcyclopropen durch Diazoalkane, was die Einführung verschiedener Alkylidene ermöglichte (siehe Schema 16 (A)).⁴⁹ Diese Alkyliden-Komplexe sind in Lösung nicht stabil und zersetzten sich bimolekular. Sie weisen jedoch eine schnelle Initiierungsgeschwindigkeit auf, so dass in der ROMP enge Molekulargewichtsverteilungen erzielt werden können. Durch die Zugabe von Tricyclohexylphosphin kann der Komplexe in Schema 16 (B) erhalten werden, der unter der Bezeichnung Grubbs-Katalysator der ersten Generation **G1** (Grubbs-Katalysator[®] M102) kommerziell erhältlich ist.



Schema 16: Synthese der ersten Ruthenium-Alkyliden-Komplexe mit unterschiedlichen Alkylidenen sowie die Struktur des Grubbs-Katalysators der ersten Generation.⁴⁹

Herrmann *et al.* veröffentlichten 1998 erstmals einen Ruthenium-Alkyliden-Komplex mit zwei NHC-Liganden.⁵⁰ Durch den Austausch der Phosphinliganden mit 2.2 Äquivalenten Imidazol-2-yliden konnten die in Abbildung 6 (A) dargestellten Komplexe aus **G1** hergestellt werden. Die Initiatoren zeigten eine beeindruckende Reaktivität in ROMP und in RCM. Ein Jahr später wurde der in Abbildung 6 (B) abgebildete Komplex von *Petersen et al.* und *Grubbs et al.* zeitgleich veröffentlicht.⁵¹ Für den Austausch des Phosphinliganden wurde ebenfalls das freie NHC verwendet. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Veröffentlichungen wurde hier nur ein Phosphin durch 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-ylidene (IMes) ausgetauscht. Abbildung 6 (C) zeigt die zweite Generation des Grubbs-Katalysators **G2** (Grubbs-Katalysator[®] M204), der ebenfalls in 1999 von *Grubbs et al.* veröffentlicht wurde und inzwischen kommerziell erhältlich ist.⁵² Bei der Synthese erfolgt die Deprotonierung des Imidazoliumtetrafluorborat-Salzes *in situ*, um **G2** aus **G1** zu gewinnen. **G2** ist luft- und wasserstabil und weist in der RCM bei erhöhter Temperatur eine höhere Reaktivität auf als **G1** und die bisher bekannten Schrock-Katalysatoren.

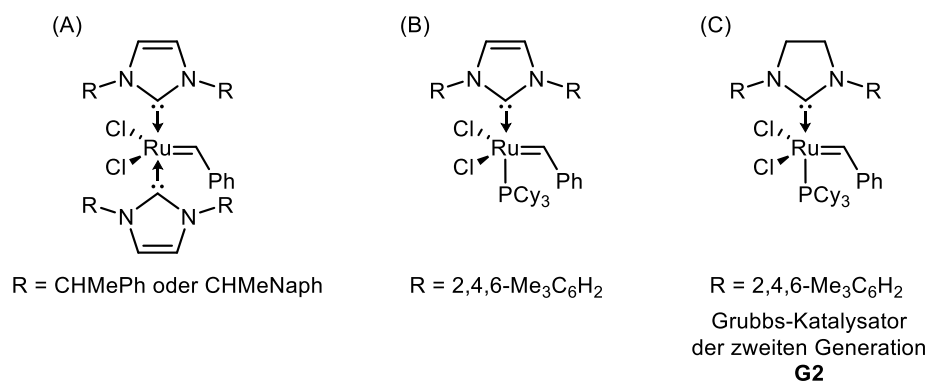


Abbildung 6: Die ersten Ruthenium-Alkyliden-NHC-Komplexe.⁵⁰⁻⁵²

Hoveyda et al. konnte durch die Reaktion von 2-Isopropoxystyrol mit **G1** und **G2** die Komplexe **GH1** und **GH2** in Abbildung 7 (A) und (B) herstellen.⁵³ Die Vorteile des chelatisierten 2-Isopropoxybenzyliden-Komplexes **GH1** liegen dabei in der Luftstabilität und der einfachen Aufreinigung mittels Säulenchromatographie. **GH2** ist ebenfalls äußerst stabil, initiiert allerdings sehr langsam. **GH1** als auch **GH2** sind kommerziell unter den Namen Grubbs-Hoveyda-Katalysator der ersten Generation und Hoveyda-Grubbs-Katalysator[®] M720 erhältlich.

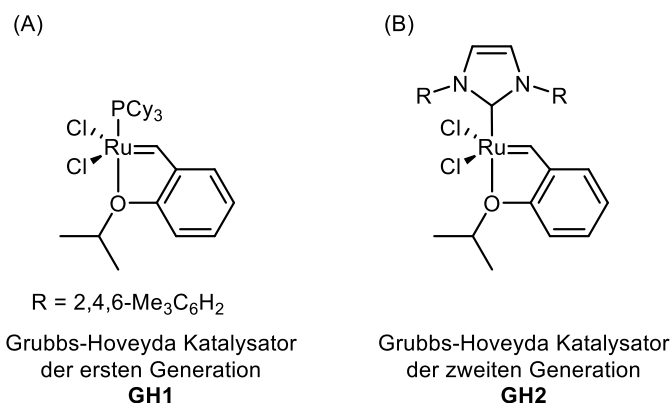
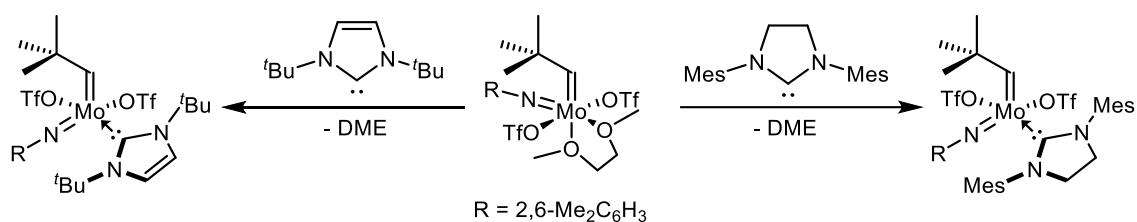


Abbildung 7: Strukturen der Grubbs-Hoveyda-Katalysator der ersten (**GH1**) und zweiten Generation (**GH2**).

1.2.2.1 Molybdän und Wolfram Imido/Oxo Alkyliden NHC Komplexe

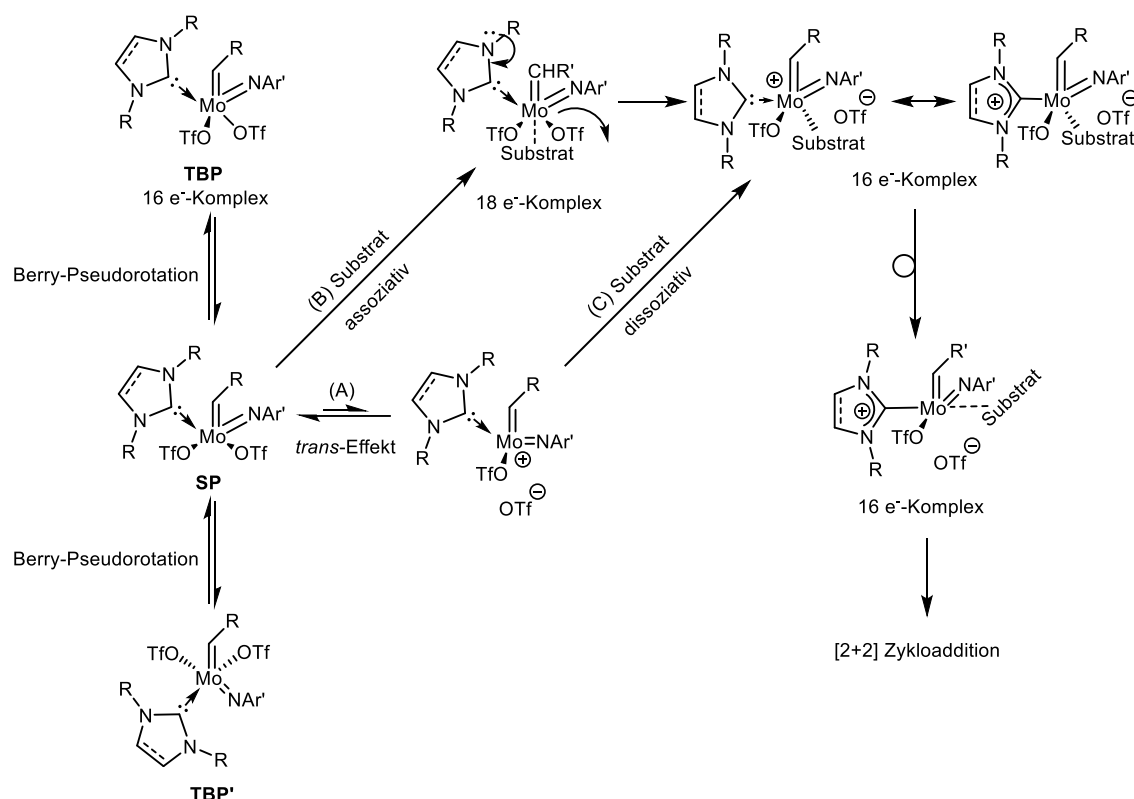
2014 publizierte *Buchmeiser et al.* die ersten Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe. Bei der Synthese wurden Molybdän-Imido-Alkyliden-Bis(triflat)-DME-Komplexe mit den freien NHCs SIMes und 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden (ItBu) umgesetzt (siehe Schema 17).⁵⁴



Schema 17: Synthese der ersten Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe.

Die daraus erhaltenen quadratisch-pyramidalen (SP) 16 e⁻-Komplexe sind aktiv in der Olefinmetathese und gleichzeitig tolerant gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen. Die Aktivität ist auf die starken σ -Donor-Eigenschaften des NHC zurückzuführen. Bei Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Bis(triflat)-Komplexen befindet sich ein Triflat-Ligand in der gegenüberliegenden Position zum NHC. Der *trans*-Einfluss sorgt für eine Schwächung der Bindung, wodurch die Dissoziation eines Triflat-Liganden erleichtert wird (siehe Schema 18 (A)). Dies konnte mittels ¹⁹F-NMR und mit Hilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer Berry-Pseudorotation, um trigonal-bipyramidale (TBP) Geometrien zu erhalten. Die Koordination des Substrats kann über einen dissoziativen oder einen assoziativen Mechanismus ablaufen.⁵⁵ Beim assoziativen Mechanismus koordiniert das Substrat, wodurch sich ein oktaedrischer 18 e⁻-Komplex bildet (siehe Schema 18 (B)). Dadurch steht das NHC etwa in einem 180° Winkel zum Triflat und weist somit einen starken *trans*-Einfluss auf. Das Triflat dissoziiert und es wird ein kationischer Komplex gebildet. Beim dissoziativen Mechanismus, dissoziiert erst das Triflat

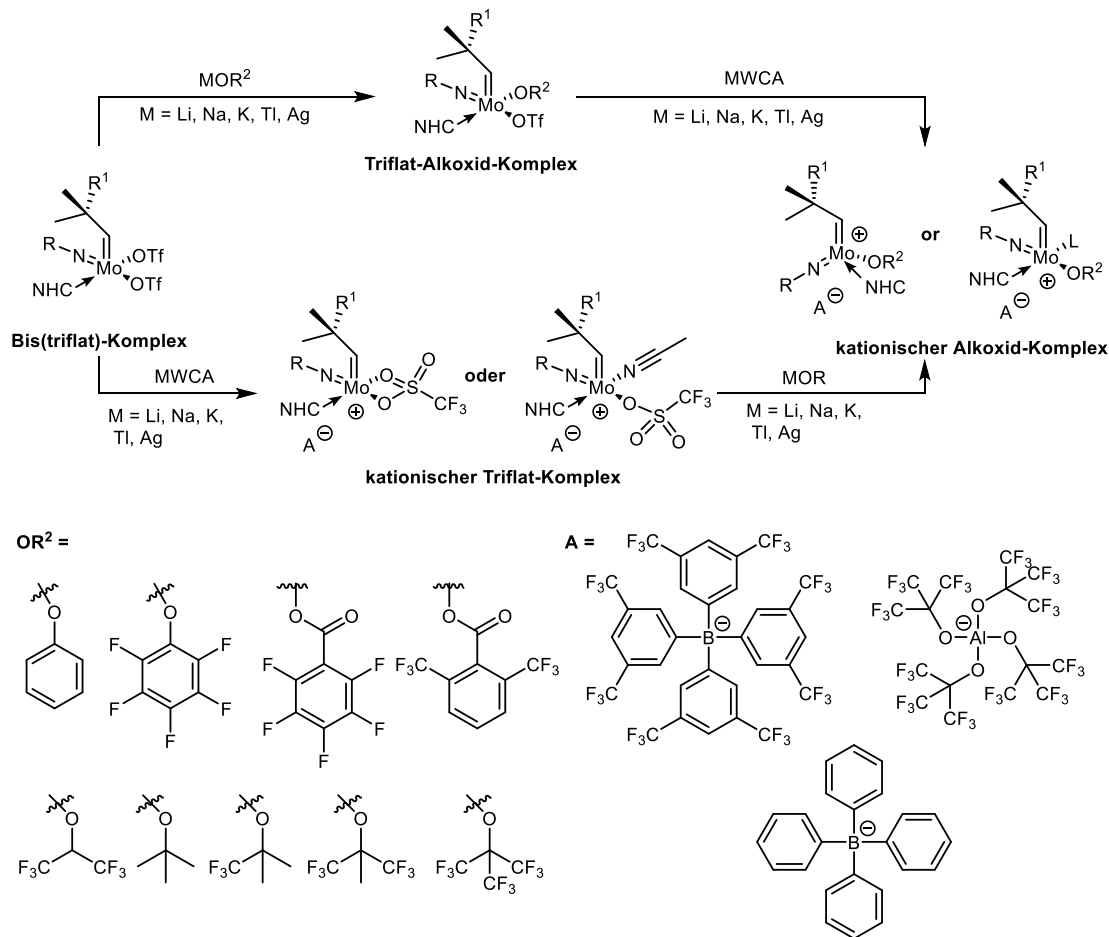
damit das Substrat an einen kationischen Komplex koordinieren kann (siehe Schema 18 (C)). Die positive Ladung ist dabei über das NHC delokalisiert.⁵⁶ Der gebildete kationische Komplex reagiert anschließend wie gewohnt über eine [2+2]-Zykloaddition weiter.



Schema 18: Assoziativer und dissoziativer Mechanismus zur Bildung eine kationischen Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexes.⁵⁵

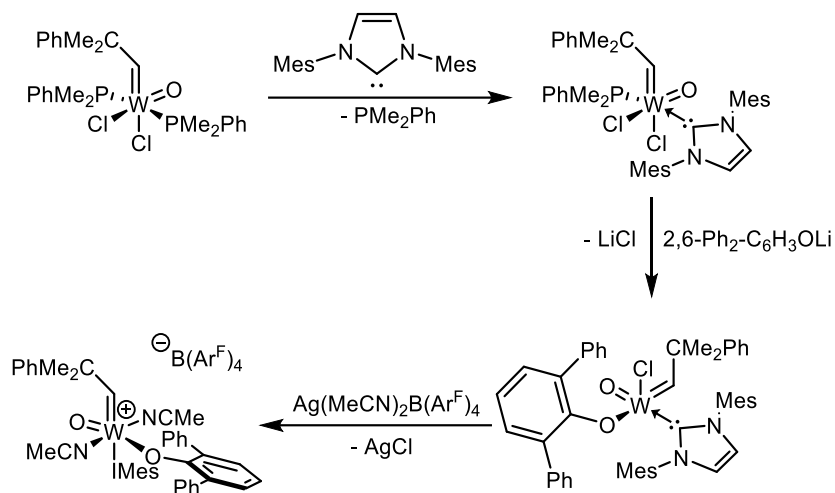
Der Mechanismus ist stark vom Substrat abhängig.⁵⁵ Doch auch die Koaleszenztemperatur T_c bei der die Signale beider Triflat-Liganden im ¹⁹F-NMR-Spektrum koaleszieren, spielt eine entscheidende Rolle, welcher Mechanismus bevorzugt abläuft. T_c gibt Auskunft darüber, ab welcher Temperatur die Dissoziation des Triflats stattfindet.⁵⁷ Über die Jahre wurden zahlreiche Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Bis(triflat)-Komplexe veröffentlicht.^{54, 56-58} Um die Reaktivität weiter zu steigern, wurden aus den Bis(triflat)-Komplexen kationische Mo-Imido-Alkyliden-Alkoxid-NHC-Komplexe hergestellt. Die Synthese ist über zwei verschiedene Routen realisierbar. Einerseits kann der Bis(triflat)-Komplex mit Hilfe von schwach koordinierenden Anionen (**MWCA**) wie zum Beispiel Natrium-Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ($\text{NaB}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$) umgesetzt werden, wodurch kationische Mo-Imido-Alkyliden-Triflat-Komplexe erhalten werden. Diese könnten wiederum eingesetzt werden, um das Triflat durch andere elektronenziehenden Metall-Alkoxide (**MOR**) auszutauschen, wie beispielweise Lithium-Nonafluor-*tert*-butanolat. Andererseits ist es möglich, erst ein Triflat durch ein Alkoxid auszutauschen und im Nachhinein einen

kationischen Komplex durch Einführung eines schwachkoordinierenden Anions herzustellen. In Schema 19 sind die Synthesewege und die möglichen **MOR** bzw. **MWCA** dargestellt.



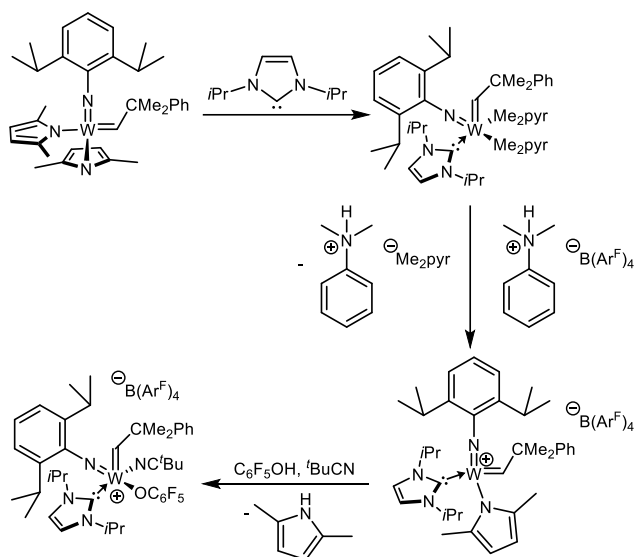
Schema 19: Synthesewege zu kationischen Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Triflat/Alkoxid-Komplexen.

Kationische Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Triflat-Komplexe sind um den Faktor 25 reaktiver.^{58a} Wird der Triflat-Liganden durch ein elektronenziehendes Alkoxid ersetzt, kann die Reaktivität weiter gesteigert und die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wiederhergestellt werden.⁵⁷ Durch die Wahl des richtigen Imido- und NHC-Liganden können auch protische Substrate wie 4-Penten-1-ol in Isopropylalkohol umgesetzt werden.⁵⁹ 2015 veröffentlichte *Buchmeiser et al.* auch die ersten neutralen oder kationischen Wolfram-Oxo-Alkyliden-NHC-Komplexe.⁶⁰ $W(O)Cl_2(PMe_2Ph)_2(=CHCMe_2Ph)$ wurde mit IMes umgesetzt, wobei einer der Phosphin-Liganden durch das NHC ersetzt wurde. Des Weiteren wurde einer der Chlorid-Liganden durch ein sterisch anspruchsvolles Alkoxid ausgetauscht. Zuletzt folgte die Reaktion mit einem schwach koordinierenden Anion. Der Komplex wird durch zwei koordinierende Lösungsmittelmoleküle (Acetonitril) stabilisiert. Die Syntheseroute ist in Schema 20 zu sehen.



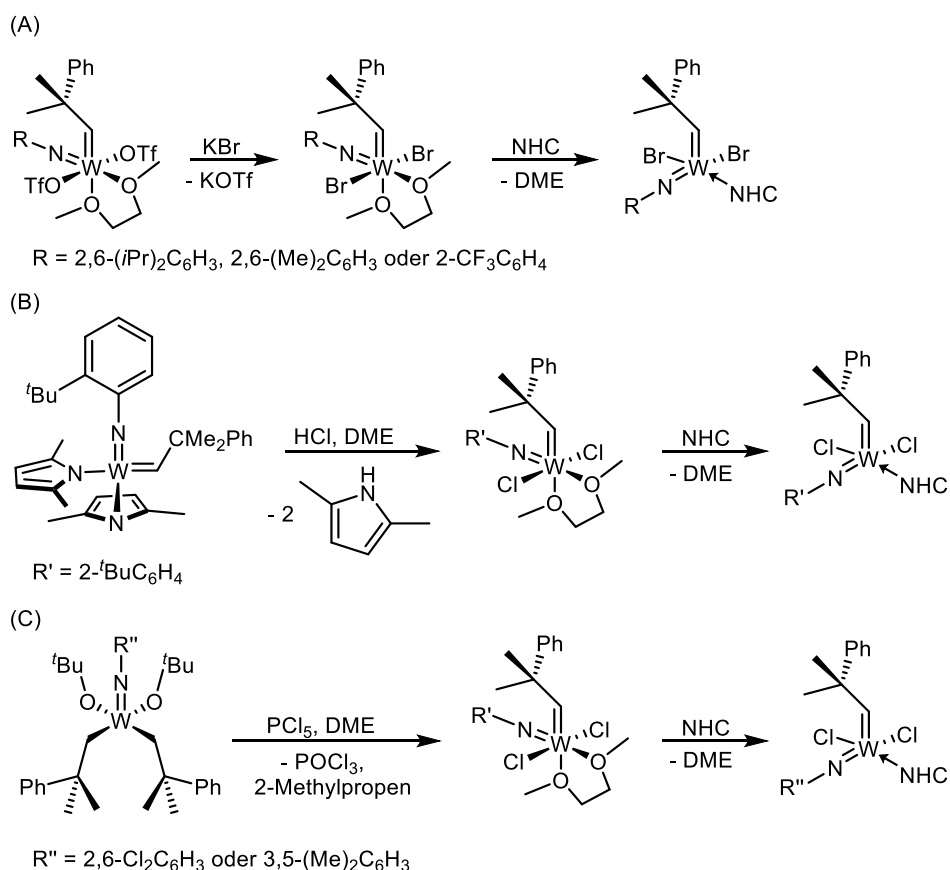
Schema 20: Synthese des ersten neutralen und kationischen W-Oxo-Alkyliden-NHC-Komplexes.⁶⁰

Kationische W-Oxo-Alkyliden-NHC-Alkoxid-Komplexe weisen eine hohe Reaktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. Zwei Jahre später folgten ebenfalls von *Buchmeiser et al.* die Verbindungsklassen der neutralen und kationischen Wolfram-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe.⁶¹ Die Reaktion des freien NHCs mit Wolfram-Imido-Alkyliden-Bis(triflat)-DME-Komplexen ist im Gegensatz zu den Molybdän-Analoga nicht möglich. Deshalb wurde für die Koordination des NHC zu Beginn Wolfram-Imido-Alkyliden-Bis(pyrrolid)-Komplexe verwendet. Die Reaktion mit *N,N*-Dimethylanilinium $B(Ar^F)_4$ führte dann zum kationischen Komplex. Zuletzt kann das Pyrrolid durch einen Alkohol ausgetauscht werden, um den entsprechenden Alkoxid-Komplex zu erhalten. Die Syntheseroute ist in Schema 21 dargestellt.



Schema 21: Synthese des ersten neutralen und kationischen Wolfram-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexes.

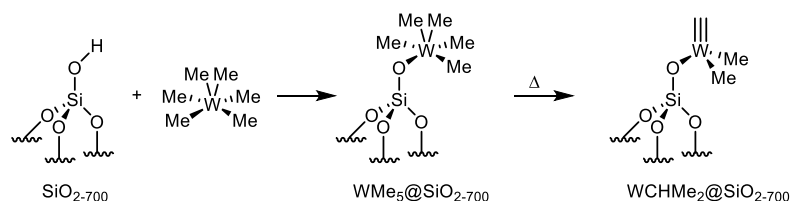
Mit diesem Syntheseweg konnte nur eine begrenzte Anzahl von Komplexen hergestellt werden. NHC- und Imidoliganden konnten nicht variiert werden. Vier Jahre später wurden drei neue Synthesewege entwickelt, mit denen sowohl NHC- als auch der Imidoligand variiert werden konnten.⁶² Dazu wurden die Wolfram-Bis(triflat)-Komplexe mit Kaliumbromid- zu Dibromid-Komplexen umgesetzt (siehe Schema 22 (A)). Der Wolfram-Bis(pyrrolid)-Komplex wurde mit Hilfe von HCl und DME zum Dichlorid-Komplex überführt (siehe Schema 22 (B)). Schließlich konnten auch Dichlorid-Komplexe erhalten werden, indem PCl_5 in DME mit den Wolfram-Bis(alkyl)-bis(alkoxid)-Imido-Komplexen umgesetzt wurde (siehe Schema 22 (C)).⁶³ Weitere Reaktionen mit schwach koordinierenden Anionen waren möglich, um die kationischen Analoga zu erhalten. Durch die Koordination von Pivalonitril konnten die kationischen Komplexe mindestens zwei Wochen an Luft gelagert werden, ohne Einfluss auf Aktivität, Selektivität und Produktivität.



Schema 22: Synthese von W-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen mittels der W-Imido-Alkyliden-Dihalogenid-DME-Komplexe sowie deren Herstellung.⁶²

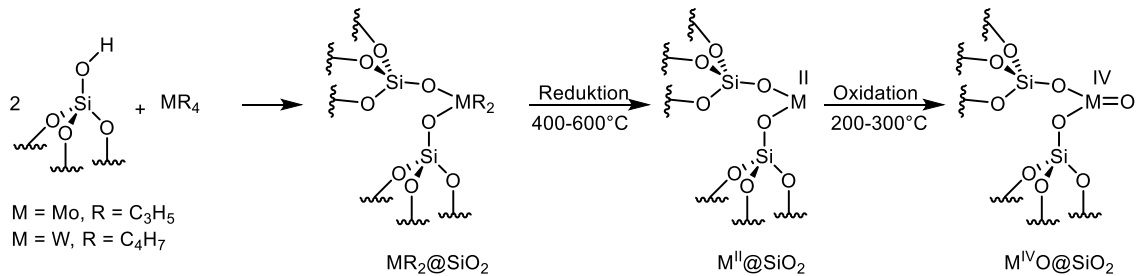
1.2.3 Immobilisierte Initiatoren für die Olefinmetathese

Die heterogene Katalyse mit immobilisierten Molybdän-, Wolfram- und Rhenium-Komplexen geht bis ins Jahr 1957 zurück. Eine industrielle Anwendung fand unter anderem im Rahmen des Phillips-Triolefin-Prozesses statt, der in den 1960er Jahren bei Phillips Petroleum entwickelt wurde. Der auf Silika immobilisierte Wolfram-Katalysator $\text{WO}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ wurde verwendet, um Propen mittels Homometathese bei ca. 400 °C zu Ethen und 2-Buten umzusetzen.⁶⁴ Dieser Prozess ist heute nicht mehr relevant. Die umgekehrte Reaktion also die Kreuzmetathese von Ethen und 2-Buten zu Propen wird immer noch in der Industrie verwendet. Dieses Verfahren wird „Olefin Conversion Technology“ (OCT) genannt. Im Gegensatz zum Wolfram-Katalysator können auf Aluminiumoxid immobilisierte Molybdän-Katalysatoren $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bereits bei niedrigeren Temperaturen von 50-250°C eingesetzt werden.^{64a} Das auf Rhenium basierende Katalysatorsystem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ finden wesentlich weniger Anwendung. Eines der rheniumkatalysierten Verfahren ist der „Meta-4“ Prozess vom Institut Francais du Pétrole.^{64b} Hierbei wird ebenfalls Ethen und 2-Buten umgesetzt, allerdings in der flüssigen Phase. Bei der Herstellung von Metalloxid/Materialien findet meist eine Flüssigimprägnierung statt. Dabei wird eine wässrige Lösung des entsprechenden Metallsalzes mit dem Material gerührt, um es anschließend unter erhöhter Temperatur zunächst zu entwässern und dann unter Luftatmosphäre bei erhöhter Temperatur vollständig zu oxidieren.⁶⁶ Rhenium ist dabei wesentlich teurer und im späteren Prozess anfälliger gegenüber Deaktivierung durch Katalysatorgifte als Wolfram und Molybdän.⁶⁷ *Wahn et al.* veröffentlichte 1974 die Disproportionierung von Propen mit einem immobilisierten Wolframhexamethyl-Komplex $\text{WMe}_5@\text{SiO}_{2-700}$.⁶⁸ Die Struktur des Katalysators wurde 2014 mit modernster NMR-Technologie bestätigt.⁶⁹ Für die Immobilisierung wurde bei 700 °C partiell dehydroxyliertes Silika (SiO_{2-700}) verwendet (siehe Schema 23). Dieses Silika besitzt fast ausschließlich isolierte Silanole (SiOH) und hat einen Silanolgehalt von etwa 0.3 mmol/g.⁷⁰ Der aktive Komplex wird durch Erhitzen erzeugt und ist eine Wolfram-Methylidin-Spezies $\text{W}=\text{CHMe}_2@\text{SiO}_{2-700}$.⁶⁹



Schema 23: Synthese von $\text{WMe}_5@\text{SiO}_{2-700}$ und dessen aktive Spezies $\text{WCHMe}_2@\text{SiO}_{2-700}$.

Zur selben Zeit veröffentlichten *Derbenev et al.*⁷¹ und *Yermakov et al.*⁷² Molybdän- und Wolfram-Allyl-Komplexe. Hier wurden $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ und $\text{W}(\text{C}_4\text{H}_7)_4$ mit vorgeheiztem Silika umgesetzt (siehe Schema 24). Dadurch konnten die immobilisierten Allyl-Komplexe $\text{MR}_2@\text{SiO}_2$ erhalten werden. Durch Reduktion und anschließender Oxidation wurde festgestellt, dass die Oxidationsstufe IV die reaktive Spezies ist.



Schema 24: Die ersten veröffentlichten immobilisierten Mo- und W-Allyl-Komplexe und deren Reduktion und Oxidation.

1980 zeigten *Yermakov et al.*⁷³, dass nicht nur die Oxidationsstufe des Metalls einen Einfluss auf die Reaktivität hat, sondern auch die Ligandensphäre um das Metall. Die Ligandensphäre hängt wiederum stark davon ab, bei welcher Temperatur das Silika behandelt wurde. Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit der Behandlungstemperatur und der Reaktivität bzw. der Ligandensphäre.

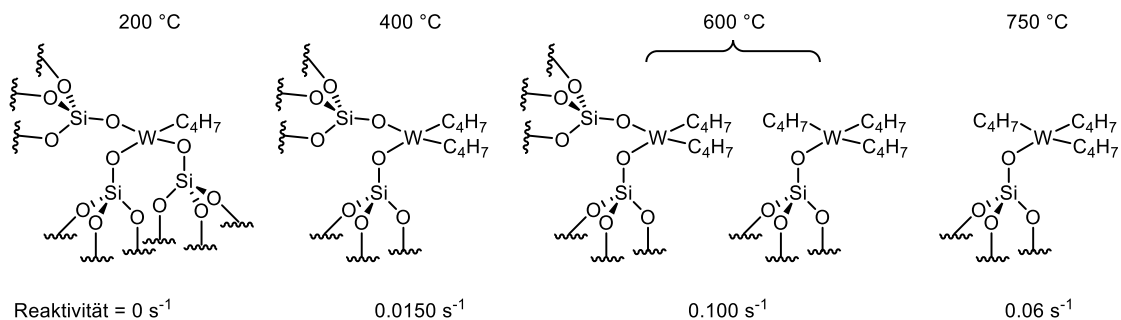


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Vorbehandlungstemperatur des Silikas und dessen Oberflächenzusammensetzung bzw. der Reaktivität gegenüber Propen bei 90°C und 120 Torr.

Auf der Grundlage früherer Forschungsarbeiten von *Weiss et al.*⁷⁴ wurden 1989 die ersten Alkyldin-Komplexe $((t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu})$ vom Schrock-Typ auf Silika immobilisiert.⁷⁵ Basierend auf der Arbeit von *Schrock et al.*⁷⁶ wurde davon ausgegangen, dass das Alkyldin mit einem oder zwei Oberflächen-Silanolen reagiert, um die in Abbildung 9 dargestellten Produkte zu erhalten. In Abbildung 9 (A) reagiert dabei $(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ mit einem Silanol, wodurch der Alkyldin-Komplex nur einfach gebunden ist und kein Alkoxid entfernt wird. Abbildung 9 (B) zeigt das Produkt mit der Reaktion von zwei Silanolen, bei welcher der Alkyldin-Komplex doppelt gebunden ist und zusätzlich ein Alkoxid-Ligand entfernt wird.

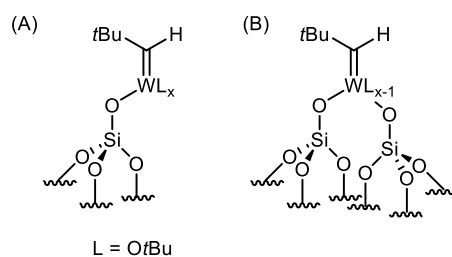


Abbildung 9: Einfach und doppelt immobilisierte W-Alkyliden-Komplexe.

Hierbei ist zu erwähnen, dass nur die immobilisierten Komplexe bei der Olefinmetathese von 1-Octen reaktiv sind. Die homogenen Alkylidin- und Alkyliden-Komplexe zeigen keinerlei Reaktivität. Dieses Immobilisierungskonzept wurde 1993 von *Choplin et al.* auf Nb_2O_5 angewandt.⁷⁷ Ein weiteres Jahr später wurden für die Immobilisierung die Alkyl-Alkylidin- ($\text{W}\equiv\text{C}/\text{Bu}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$) und Chlorid-Alkylidin-Komplexe ($\text{W}\equiv\text{C}/\text{Bu}(\text{Cl}_3)(\text{DME})$) verwendet.⁷⁸ Zu den bisher verwendeten Materialien wie Silika und Nb_2O_5 wurden außerdem noch Aluminiumoxid ($\text{g-Al}_2\text{O}_3$) und Silika/Aluminiumoxid-Mischungen ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) hinzugefügt, um einen besseren Einblick in die immobilisierten Spezies zu erhalten. Neben der bisher vorgestellten Immobilisierung über das Alkylidin werden außerdem noch die Immobilisierungen mittels Alkoxid/Chlorid/Alkyl-Austausch und, im Falle von Polyalkyl-Komplexen, die anschließende α -H-Abstraktion und Eliminierung eines Alkans in Betracht gezogen. Alle vier Materialien weisen eine katalytische Aktivität in der Metathese von *Z*-Pent-2-en auf, sowohl mit $\text{W}\equiv\text{C}/\text{Bu}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ als auch mit $\text{W}\equiv\text{C}/\text{Bu}(\text{Cl}_3)(\text{DME})$. Die Brønsted-Säure an der Oberfläche des Trägermaterials spielt eine zentrale Rolle bei der Immobilisierung der Komplexe. Durch die Vielzahl von Oberflächenspezies ist es allerdings schwer, die aktive Spezies zu bestimmen. Erst 2005 gelang es *Emsley et al.*, die vorhandenen Oberflächenspezies mit Hilfe von Massenbilanzanalyse, IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopietechniken zu bestimmen. Im Gegensatz zu den postulierten Alkyliden-Komplexen⁷⁸ handelt es sich allerdings um Alkylidin-Komplexe, wie in Abbildung 10 zu sehen ist.⁷⁹ Die Behandlungstemperatur des Silikas ist von zentraler Bedeutung. Bei einer Temperatur von 200 °C sind mehr Oberflächen-Silanole vorhanden, weshalb zwei der Neopentyl-Liganden protoniert werden (siehe Abbildung 10 (A)). Bei einer Temperatur von 700 °C wird aufgrund des niedrigeren Silanolgehalts lediglich ein Neopentyl-Ligand protoniert (siehe Abbildung 10 (B)).

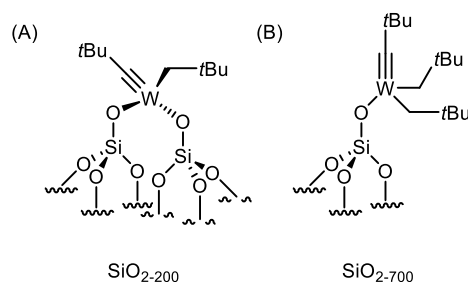
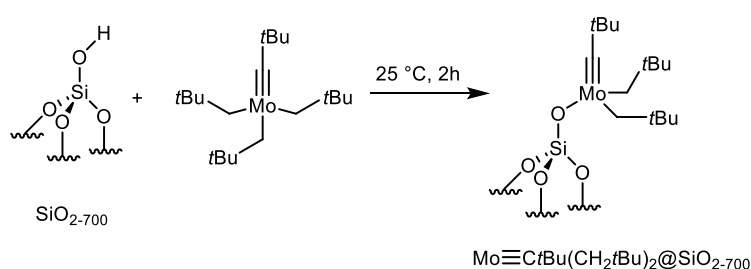


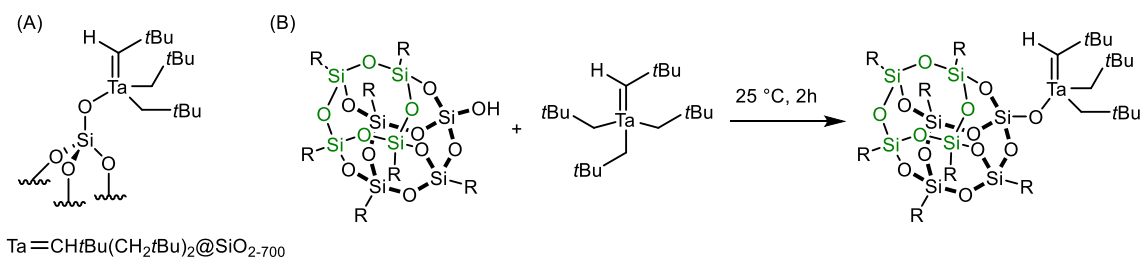
Abbildung 10: Struktur der Katalysatoren bei der Immobilisierung von $\text{W}\equiv\text{C}/\text{Bu}(\text{CH}_2/\text{tBu})_3$ auf SiO_{2-200} und SiO_{2-700} .

Emsley et al. veröffentlichte 2001 den definierten, immobilisierten Alkylidin-Komplex $\text{Mo}\equiv\text{C}/\text{tBu}(\text{CH}_2/\text{tBu})_2@\text{SiO}_{2-700}$. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 25 zu sehen.



Schema 25: Immobilisierung von $\text{Mo}\equiv\text{C}/\text{tBu}(\text{CH}_2/\text{tBu})_3$ auf SiO_{2-700} unter der Bildung von $\text{Mo}\equiv\text{C}/\text{tBu}(\text{CH}_2/\text{tBu})_2@\text{SiO}_{2-700}$

Zur Charakterisierung der immobilisierten aktiven Spezies wurde zweidimensionale (2D) heteronukleare Festkörper-NMR-Korrelationspektroskopie durchgeführt. Ebenfalls 2001 konnte *Emsley et al.* die Struktur des bereits 1995 immobilisierten Alkyliden-Komplexes $\text{Ta}=\text{CH}/\text{tBu}(\text{CH}_2/\text{tBu})_2@\text{SiO}_{2-500}$ aufklären (siehe Schema 26 (A)).⁸⁰ Zur Charakterisierung wurden nicht nur hochaufgelöste ein- und zweidimensionale Festkörper-NMR-Spektroskopie verwendet, es wurde auch ein homogenes Analogon durch die Reaktion von $\text{Ta}=\text{CH}/\text{tBu}(\text{CH}_2/\text{tBu})_3$ mit einem polyedrischen oligomeren Silsesquioxan (POSS) synthetisiert (siehe Schema 26 (B)).



Schema 26: $\text{Ta}=\text{CH}/\text{tBu}(\text{CH}_2/\text{tBu})_2@\text{SiO}_{2-700}$ und die Herstellung des homogenen Analogons mit einem polyedrischen oligomeren Silsesquioxan.

Dadurch ist es möglich die Oberflächenstruktur von SiO_{2-700} zu modellieren und Informationen des Koordinationszustandes des Metalls zu erhalten. Im selben Jahr wurde der erste reaktive, wohl definierte, immobilisierte Rhenium-Komplex von *Basset et al.* veröffentlicht.⁸¹ Der Komplex war sowohl ein Alkylden als auch ein Alkyldin und hatte die Struktur $\text{Re}(=\text{CH}/\text{Bu})(\equiv\text{C}/\text{Bu})(\text{CH}_2/\text{Bu})_2$. Wie die Tantal-, Wolfram- und Molybdän-Komplexe wurde auch $\text{Re}(\equiv\text{C}/\text{Bu})(=\text{CH}/\text{Bu})(\text{CH}_2/\text{Bu})_2$ durch die Protonierung eines Neopentyl-Liganden auf das partiell dehydroxylierte Silika SiO_{2-700} immobilisiert. Auch hier wurde ein homogenes Analogon synthetisiert, allerdings wurde Triphenylsilanol für die Protonierung des Neopentyl-Liganden verwendet (siehe Abbildung 11 (A)). Zusätzlich zu den bereits erwähnten Standardcharakterisierungen wurde 2003 die Feinstruktur des immobilisierten Komplexes mittels „extended X-ray absorption fine structure“ (EXAFS) bestimmt.⁸² Die EXAFS Daten weisen neben der in 2001 publizierten Struktur (siehe Abbildung 11 (B)) noch eine zusätzliche koordinative Bindung einer Sauerstoffbrücke auf (siehe Abbildung 11 (C)).

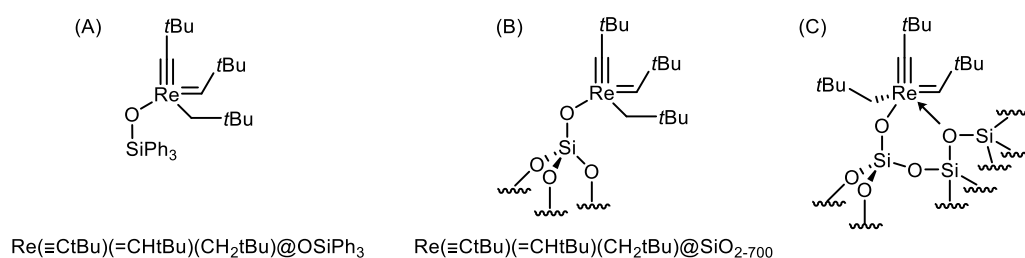


Abbildung 11: Das homogenen Analogon $\text{Re}(\equiv\text{C}/\text{Bu})(=\text{CH}/\text{Bu})(\text{CH}_2/\text{Bu})@\text{OSiPh}_3$ zu $\text{Re}(\equiv\text{C}/\text{Bu})(=\text{CH}/\text{Bu})(\text{CH}_2/\text{Bu})@\text{SiO}_{2-700}$ und die vorgeschlagene EXAFS Struktur mit einer zusätzlichen koordinativen Bindungen.

In den darauffolgenden Jahren folgten zahlreiche weitere Veröffentlichungen, in denen meist SiO_{2-700} eingesetzt wurde. SiO_{2-700} erleichtert aufgrund geringen Silanoldichte die Charakterisierung der Komplexe. Im Jahr 2006 konnte *Schrock et al.* den Molybdän-Imido-Alkylden-Alkyl-Komplex $\text{Mo}(=\text{NAr})(=\text{CH}/\text{Bu})(\text{CH}_2/\text{Bu})_2$ immobilisieren, charakterisieren und dessen Reaktivität in der Selbstmetathese von 1-Octen testen.⁸³ Wie bereits einige Jahr zuvor wurde als homologes Analogon der Silsesquioxan-Komplex verwendet. In Abbildung 12 (A) ist $\text{Mo}(=\text{NAr})(=\text{CH}/\text{Bu})(\text{CH}_2/\text{Bu})@\text{SiO}_{2-700}$ und in Abbildung 12 (B) der Silsesquioxan-Komplex zu sehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Komplexe unterscheidet sich nicht. Allerdings ist die Stabilität unter katalytischen Bedingungen beim immobilisierten Komplex wesentlich besser. Dies deutet darauf hin, dass Deaktivierungsprozesse wie bimolekulare Zersetzungsreaktionen aufgrund der räumlichen Trennung der aktiven Zentren verhindert werden.⁸⁴ Im selben Jahr wurde auch der definierte Wolfram-Imido-Alkylden-Alkyl-Komplex $\text{W}(=\text{NAr})(=\text{CH}/\text{Bu})(\text{CH}_2/\text{Bu})_2$ immobilisiert.⁸⁵

Die Strukturen der immobilisierten Katalysatoren sind in Abbildung 10 (C) und (D) zu sehen. $W(=NAr)(=CHtBu)(CH_2tBu)@SiO_{2-700}$ zeichnet sich durch Wechselzahlen von 16000 über einen Zeitraum von 100 Stunden aus.

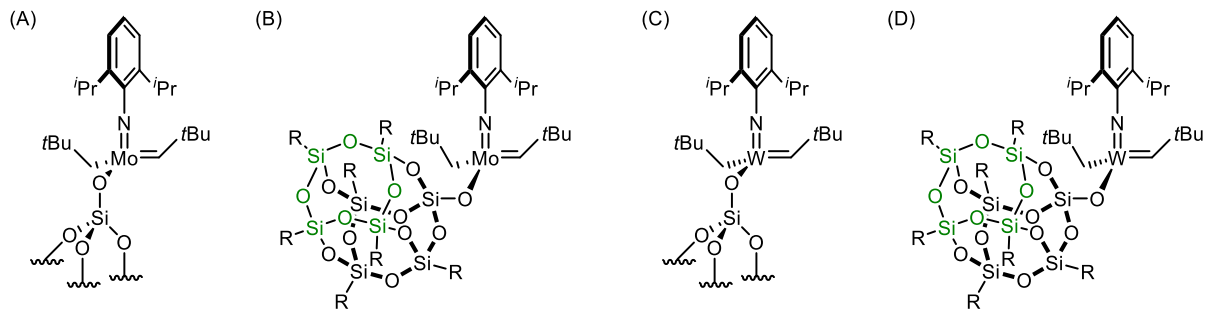
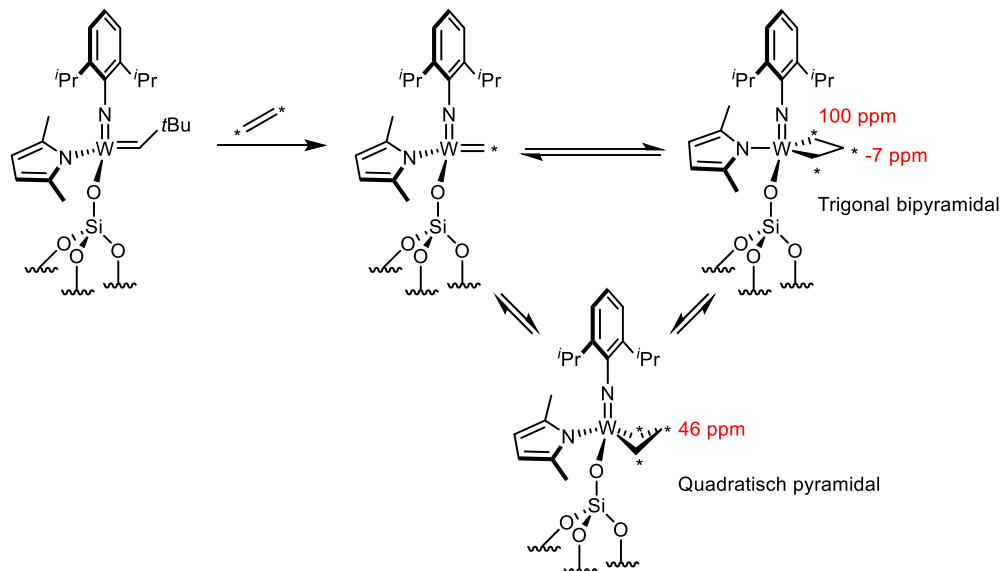


Abbildung 12: Immobilisierte Mo- und W-Imido-Alkyliden-Alkyl-Komplexe und deren homogene Analoga mit einem Silsesquioxan.

2007 wurden die Molybdän-Bisalkyl-Komplexe durch Molybdän-Bisamido-Komplexe ersetzt und immobilisiert.⁸⁶ Ein weiteres Jahr später folgten Wolfram-Bisamido-Komplexe.⁸⁷ Erstmals war es möglich, stabile Methylen- und Metallacyclobutan-Zwischenprodukte zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde der immobilisierte Katalysator mit ^{13}C markiertem Ethylen umgesetzt (siehe Schema 27). Dabei kann das Wolfram-cyclobutan in zwei unterschiedlichen Geometrien vorliegen. Die unterschiedlichen Geometrien können mittels ^{13}C -NMR-Verschiebung eindeutig zugeteilt werden (rot in Schema 27).



Schema 27: Reaktion des immobilisierten Komplexes $W(=NAr)(=CHtBu)(2,5-Me_2NC_4H_2)@SiO_{2-700}$ mit ^{13}C markiertem Ethylen zu der Methylen-Spezies und den Wolfram-cyclobutan-Produkten mit unterschiedlichen Geometrien (in rot die ^{13}C NMR Verschiebung).

Die erhaltenen Produkte sind ein klares Indiz dafür, dass der Mechanismus der Olefinmetathese mit heterogenen Katalysatoren gleich ist wie der in der homogenen

SiO_{2-700} wurde bei der Immobilisierung nur ein Alkoxid ausgetauscht, um den Komplex $\text{Mo}(=\text{NAr})(=\text{CHCPh}(\text{CH}_3)_2)(\text{O}t\text{Bu})@\text{SiO}_{2-700}$ zu erhalten. Die Wahl des richtigen Alkoxid Liganden spielt eine zentrale Rolle in der Reaktivität der erhaltenen Katalysatoren. Der homogene Katalysator ist in der Selbstmetathese von Propen fast inaktiv. Der immobilisierte Katalysator erreichte innerhalb von ~ 25 Stunden Wechselzahlen von über 50000. Ein Jahr später folgte der Vergleich mit Katalysatoren die verschiedene Alkoxid-Liganden enthielten.⁹² Die verwendeten Liganden waren $\text{O}t\text{Bu}$, $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ und OAr ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften zeigte sich, dass das fluorierte Alkoxid mit Abstand die beste Reaktivität aufweist. Dies entspricht den Ergebnissen der homogenen Katalysatoren.⁹³ Die Komplex-Bibliothek wurde durch die Immobilisierung der Bispyrazolid-Verbindungen im Jahre 2010 erweitert.⁹⁴ Bei der Immobilisierung wurden verschiedene immobilisierte Spezies erhalten (siehe Abbildung 14). Dabei kann ein Pyrazolid wie in Abbildung 14 (A) als bidentater Ligand fungieren oder es kann das Alkylden protonieren (siehe Abbildung 14 (B)). Bei der Immobilisierung werden hauptsächlich die Bispyrazolid-Alkyl-Komplexe gebildet.

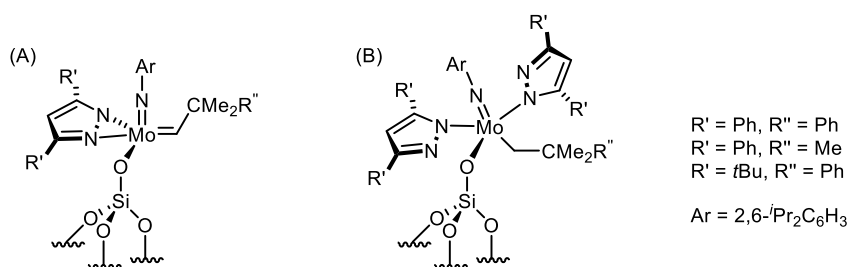


Abbildung 14: Oberflächenspezies nach der Immobilisierung unterschiedlicher Bispyrazolid-Komplexe.

Weitere drei Jahre später wurde der erste wohl definierte Wolfram-Oxo-Alkylden-Komplex immobilisiert.⁹⁵ Auch hier bildet sich bei der Immobilisierung ein kleiner Teil der protonierten Alkyl-Spezies. Im Vergleich zu den Bispyrazolid-Komplexen sind es allerdings nur etwa 20%. Die immobilisierten Spezies $\text{W}(=\text{O})(=\text{CH}t\text{Bu})(\text{OAr})@\text{SiO}_{2-700}$ ($\text{ArO} = \text{HMTO} = 2,6\text{-Mesitylphenoxid}$) und $\text{W}(=\text{O})(\text{CH}_2t\text{Bu})(\text{OAr})_2@\text{SiO}_{2-700}$ sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

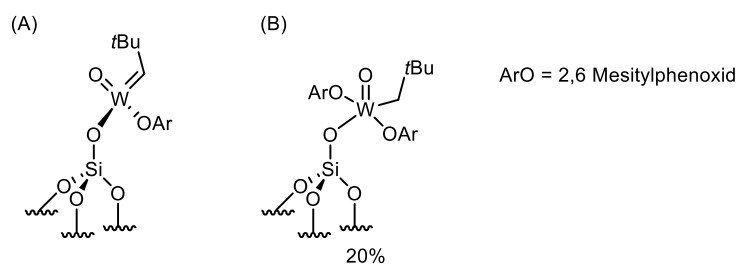
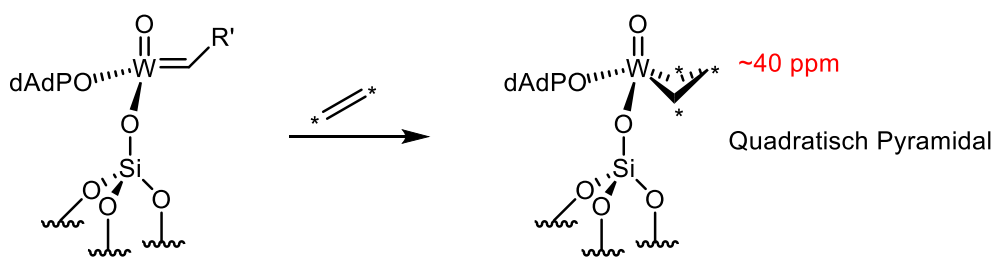


Abbildung 15: Die ersten wohl definierten immobilisierten W-Oxo-Alkyliden-Komplexe.

Im Gegensatz zu dem industriellen Standardkatalysator WO_3/SiO_2 weist $\text{W}(=\text{O})(=\text{CHtBu})(\text{OAr})@\text{SiO}_{2-700}$ eine Funktionalitätstoleranz gegenüber Estern auf und ist selbst bei Raumtemperatur reaktiv. Ein sterisch anspruchsvolleres Alkoxid als HMTO wurde 2014 verwendet.⁹⁶ Es handelt sich um das 2,6-Diadamantyl-4-methylphenoxid (dAdPO). Die selektive Immobilisierung auf das partiell hydroxylierte Silika ergibt die Komplexe $\text{W}(=\text{O})(=\text{CHtBu})(\text{dAdPO})@\text{SiO}_{2-700}$ und $\text{W}(=\text{O})(=\text{CHCPhMe}_2)(\text{dAdPO})@\text{SiO}_{2-700}$. Durch die Reaktion mit ^{13}C markierten Ethylen bildet sich aus Stabilitätsgründen das quadratisch pyramidale Metallacyclobutan aus und nicht das trigonal bipyramidale Metallacyclobutan.



Schema 28: Reaktion von $\text{W}(=\text{O})(=\text{CHtBu})(\text{dAdPO})@\text{SiO}_{2-700}$ mit ^{13}C markierten Ethylen um das quadratisch pyramidale Metallacyclobutan zu erhalten (^{13}C Verschiebung in rot).

Der Ligandenaustausch gegen dAdPO führt zu einer weiteren Stabilisierung der Komplexe. Der sterische Einfluss erlaubt sogar die Selbstmetathese von 1-Hexen mit Wechselzahlen von etwa 76 000. Diese hohen Wechselzahlen sind mit herkömmlichen Wolfram-Oxo-Komplexen nicht realisierbar, da das entstehende quadratisch pyramidale Metallacyclobutan aufgrund der Stabilität die Metathese-Aktivität herabsetzt. In einer weiteren Veröffentlichung wurde HMTO durch 2,6-Dimesitylthiophenoxid (HMTS) ersetzt.⁹⁷ Dadurch konnte die Reaktivität mit 1-Alkenen weiter gesteigert werden. Der Grund für die höhere Aktivität ist, dass der Thiolat-Komplex $\text{W}(=\text{O})(=\text{CHtBu})(\text{HMTS})@\text{SiO}_{2-700}$ mit dem entstehenden Ethylen kein stabiles Metallacyclobutan ausbildet. Bei der Reaktion von $\text{W}(=\text{O})(=\text{CHtBu})(\text{HMTS})@\text{SiO}_{2-700}$ mit ^{13}C markierten Ethylen konnte keine Reaktion beobachtet werden. 2015 immobilisierte *Copéret et al.* zwanzig weitere Wolfram-Imido-Alkyliden-Komplexe und entwickelte ein Modell, um die Reaktivität in Abhängigkeit vom Liganden vorherzusagen.⁹⁸ Die Komplexe sind in der folgenden Abbildung aufgelistet.

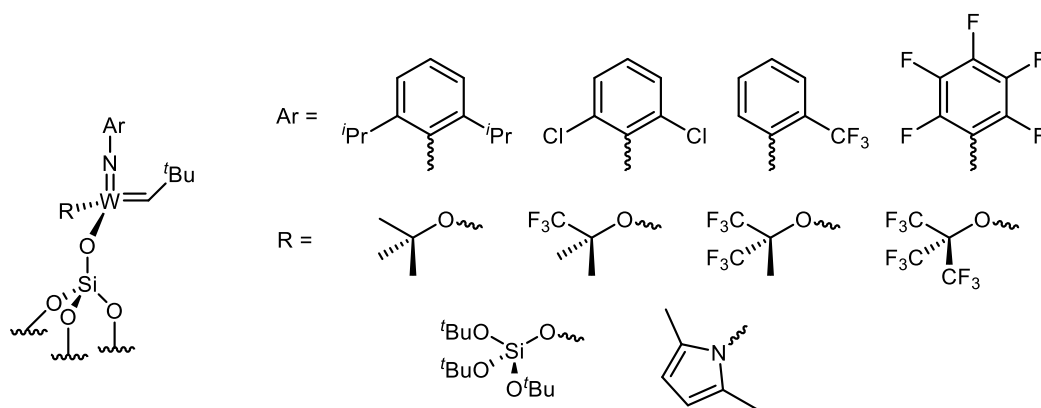
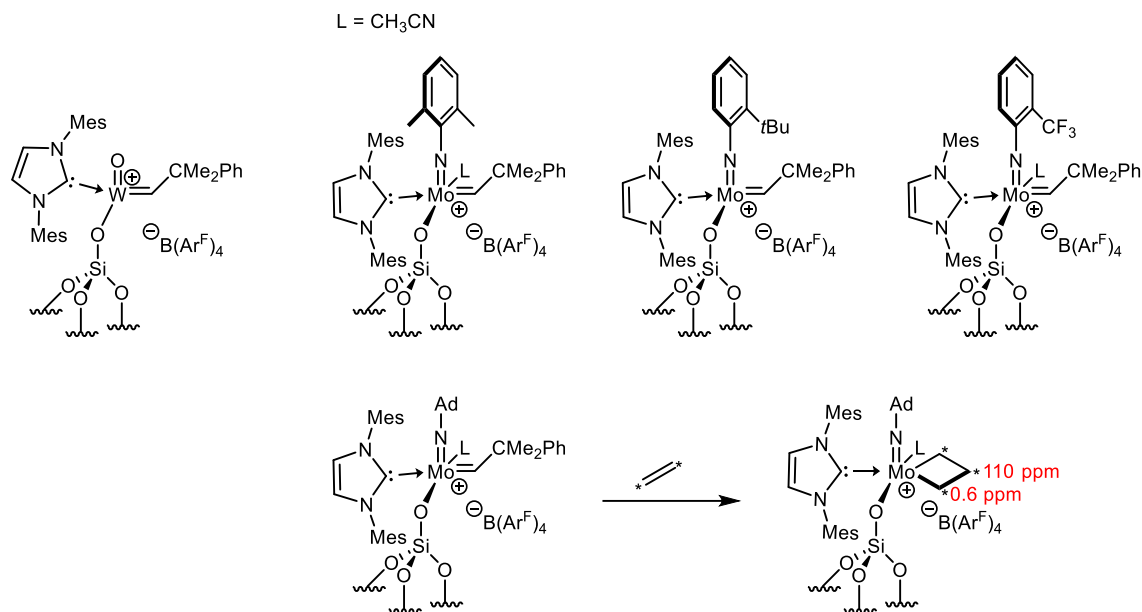


Abbildung 16: Wohl definierte W-Imido-Alkyliden-Komplexe mit unterschiedlichen Alkoxiden/Pyrroliden- und Imido-Liganden.

Durch die Reaktion mit ^{13}C markierten Ethylen konnten die Metallacyclobutane erhalten werden. Das Verhältnis zwischen der quadratisch pyramidalen und der trigonal bipyramidalen Geometrie ist dabei nicht vom Imido-Liganden, sondern lediglich vom Alkoxid-Liganden abhängig. Dabei weisen die Komplexe mit vollständig fluorierten Nonafluor-*tert*-butoxid den höchsten Anteil an trigonal bipyramidalen Geometrie im Metallacyclobutan auf. Die *tert*-Butoxid-Komplexe besitzen ausschließlich die quadratisch pyramidale Geometrie. Dies spiegelt sich auch in den Reaktivitäten wider. Wird derselbe Imido-Ligand betrachtet, kann die Reaktivität durch den Fluorierungsgrad und damit der σ -Donor-Stärke des Alkoxid Liganden eingestellt werden. Der Alkoxid-Ligand mit dem höchsten Fluorierungsgrad besitzt die höchste Reaktivität und der Alkoxid-Ligand mit dem niedrigsten Fluorierungsgrad besitzt die niedrigste Reaktivität. Werden die unterschiedlichen Imido-Liganden betrachtet, weist NAr_{Pr} die höchste Reaktivität auf und NAr_{F} die niedrigste. Unter Berücksichtigung weiterer Größen wie die „natural bond orbital“ (NBO)-Ladung⁹⁹, IR-Frequenzen¹⁰⁰, pKs-Werte, Protonen-Affinitäten und Sterimol¹⁰¹-Werte der korrespondierenden Alkohole/Pyrrrole RH und Amine ArNH_2 kann eine Gleichung hergeleitet werden, mit der die Reaktivität des immobilisierten Komplexes vorhergesagt werden kann.⁹⁸ 2016 veröffentlichte *Copéret et al.* einen immobilisierten kationischen Wolfram-Oxo-Alkyliden-NHC-Komplex, welcher auch heute noch den immobilisierten Olefinmetatheseinitiator mit der höchsten Aktivität darstellt.¹⁰² Unter Durchflussbedingungen in der Gasphase können Wechselzahlen von 1200000 erreicht werden. Außerdem besteht eine Funktionalitätstoleranz gegenüber Estern und Ethern. Dies spricht für eine hohe Stabilität welche mit den Thiolat-Komplexen vergleichbar ist. 2018 folgte die Immobilisierung der kationischen Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe.^{58c} Im Vergleich zu den zuvor genannten Wolfram-Oxo-Komplexen ist die Reaktivität geringer. Es war allerdings erstmals möglich die trigonal bipyramidale Metallacyclobutanspezies des

immobilisierten Komplexes zu charakterisieren. Die Wolfram-Oxo- und Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe als auch das Metallacyclobutan sind in Schema 29 zu sehen.



Schema 29: Die kationischen Wolfram-Oxo- und Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe sowie das trigonal bipyramidale Metallacyclobutan mit den ¹³C-NMR-Verschiebungen in rot.

Weitere zwei Jahre später wurde der erste Wolfram-Imido-Alkyliden-NHC-Komplex immobilisiert.¹⁰³ [W(=NAr₂) (=CH*t*Bu)(1,3-diisopropylimidazol-2-ylidene)(*t*BuCN)@SiO₂₋₇₀₀]⁺ [B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄]⁻ weist dabei nur noch eine moderate Reaktivität auf. Zuletzt wurden 2019 und 2021 die Molybdän-Oxo-Alkyliden-Komplexe von *Schrock et al.* und *Copéret et al.* veröffentlicht.¹⁰⁴ Die immobilisierten Komplexe sind in Abbildung 17 zu sehen.

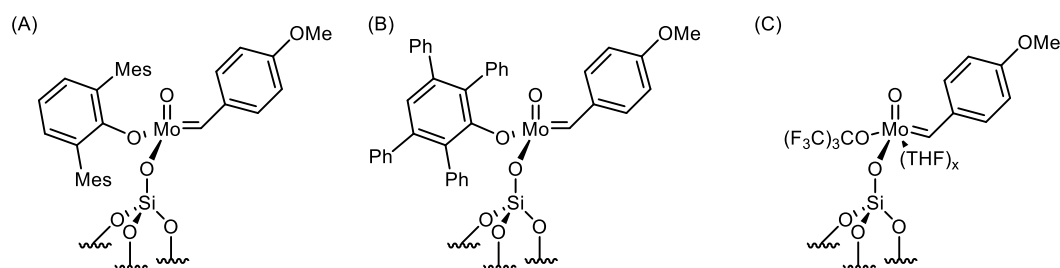


Abbildung 17: Die ersten immobilisierten Mo-Oxo-Alkyliden-Komplexe mit verschiedenen Alkoxid-Liganden.

Die Abhängigkeit der Reaktivität in Bezug auf das Alkoxid folgt dem selben Trend wie bei den immobilisierten Molybdän/Wolfram-Imido-Alkyliden-Komplexen. Der Komplex in Abbildung 17 (C) weist aufgrund des schwächsten σ -Donor-Liganden die höchste Reaktivität auf. Insgesamt ist zu erwähnen, dass die immobilisierten Molybdän-Oxo-Alkyliden-Komplexe aktiver als die Molybdän-Imido- und Wolfram-Imido/Oxo-Komplexe sind.

Bei Ruthenium-Alkyliden-Komplexen werden im Wesentlichen drei verschiedene Immobilisierungsstrategien verfolgt. Dabei kann die Immobilisierung über einen L-Liganden, über einen X-Liganden oder über das Alkyliden stattfinden (siehe Abbildung 18).

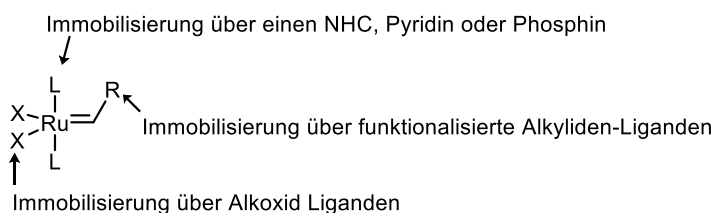
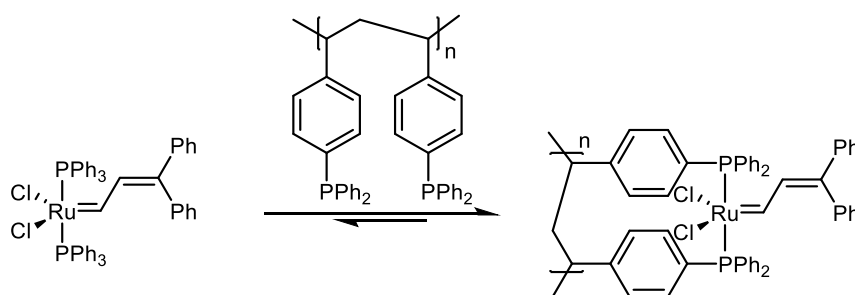


Abbildung 18: Immobilisierungsstrategien für Ru-Alkyliden-Katalysatoren.

Der erste immobilisierte Ruthenium-Alkyliden Komplex wurde bereits 1995 von *Grubbs et al.* veröffentlicht.¹⁰⁵ Als Material wurde hier ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer verwendet, welches mit Diphenylphosphinen funktionalisiert wurde. Dadurch ist die Immobilisierung über die beiden L-Liganden im Ausgangskomplex realisierbar. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 30 zu sehen.



Schema 30: Immobilisierung des ersten Ru-Alkyliden-Komplexes auf einem funktionalisierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymer.

Die Zahl der bindenden Phosphin-Liganden ist nicht bekannt. Bei der ROMP von verschiedenen Substraten wie Norbornen liefert der immobilisierte Ruthenium-Komplex schlechtere PDI als der homogene Katalysator. Diese Ergebnisse werden auf Diffusionsprobleme und viele verschiedene katalytisch aktive Spezies zurückgeführt. Durch die stetige Entwicklung neuer Ruthenium-Alkyliden-Komplexe wurde im Jahr 2000 von *Blechert et al.* der erste Ruthenium-Alkyliden-NHC-Komplexe über das NHC immobilisiert.¹⁰⁶ Der Präkursor des NHCs wurde dabei im Rückgrat modifiziert, um ihn bereits im ersten Schritt an das Material zu binden. Auch hier wurde ein Polymer für die Immobilisierung gewählt. Es handelte sich um das Merrifield-Polystryol mit 1% Divinylbenzol Comonomergehalt. Die Synthese des Imidazoliumsalzes, die anschließende Funktionalisierung zum *tert*-Butoxyimidazolin, die Deprotonierung und zuletzt die Immobilisierung des Ruthenium-Präkursors wurden allesamt auf dem Material durchgeführt.

recycelt und erneut für die Metathese genutzt werden. ICP-MS Analyse ergab nur ein geringes Auswaschen des Ruthenium-Komplexes. *Buchmeiser et al.* veröffentlichte 2002 eine Immobilisierungskombination aus Telechel und Silika. Hierbei wurde zuerst das mit einem Imidazoliumsalz funktionalisierte Telechel mittels Triethoxysilan an die Silikaoberfläche gebunden, um anschließend $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ zu immobilisieren. Zwei Jahre später folgten von *Fürstner et al.* die ersten wohl definierten Komplexe die direkt zur Immobilisierung verwendet werden konnten.¹⁰⁸ Die NHCs wurden hierbei mit einer Hydroxy-Gruppe funktionalisiert (siehe Abbildung 19 (A)). Das Silika wurde für die Immobilisierung mit Trichlor(phenyl)silan behandelt. Bei der Reaktion reagieren nicht alle Chlorsilan-Funktionalitäten mit dem Silika, wodurch diese wiederum für die Immobilisierung des Komplexes zur Verfügung stehen. Der immobilisierte Komplex ($n = 5$, $\text{R}' = \text{H}$) kann bis zu dreimal in der RCM von verschiedenen Substraten verwendet werden. *Shi et al.* führte ein weiteres Jahr später mit Trimethoxysilanfunktionalisierten Ruthenium-Alkylden-NHC-Komplexe ein (siehe Abbildung 19 (B)).¹⁰⁹ Dadurch war es nicht mehr länger nötig das Silika mit anderen Reagenzien zu modifizieren. Der Komplex wurde mit SBA-15 in einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert und unter Freisetzung von Methanol immobilisiert.

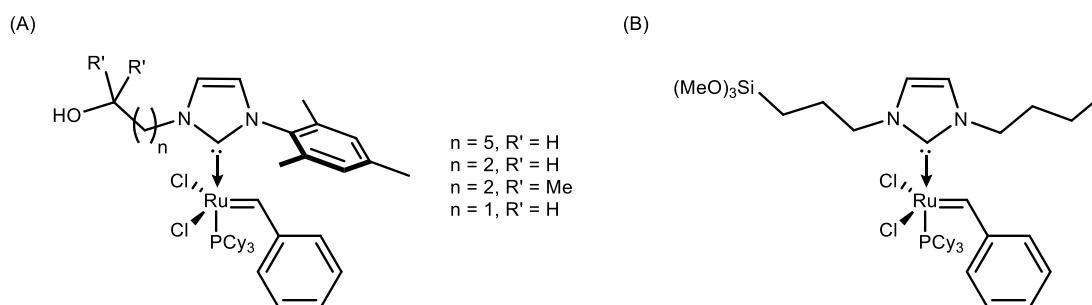
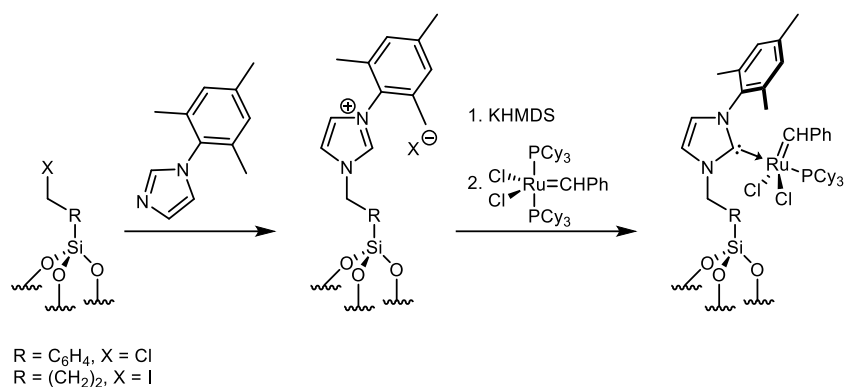


Abbildung 19: Hydroxy-funktionalisierte Ru-Alkylden-NHC-Komplexe für die Immobilisierung auf Silika.

2009 verfolgte *Thienleux et al.* einen sehr ähnlichen Ansatz doch hier wurde der Linker der später für die Immobilisierung verwendet wird bereits bei der Materialsynthese eingebaut.¹¹⁰ Danach wird Mesitylimidazol verankert, um zuletzt durch eine Deprotonierung des NHCs und anschließender Koordination den Initiator zu immobilisieren. Dadurch war es möglich sowohl einen starren als auch einen flexiblen Linker bei der Materialsynthese zu verwenden. Es stellte sich heraus, dass sich aufgrund der unterschiedlichen Linker die *E/Z*-Selektivitäten der Initiatoren unterscheiden. Wird ein flexibler Linker verwendet ist eine Erhöhung der *E/Z*-Selektivität im Vergleich zum homogenen Katalysator zu sehen. Bei Verwendung eines starren Linkers verhalten sich der immobilisierte und der homogene Katalysator identisch.

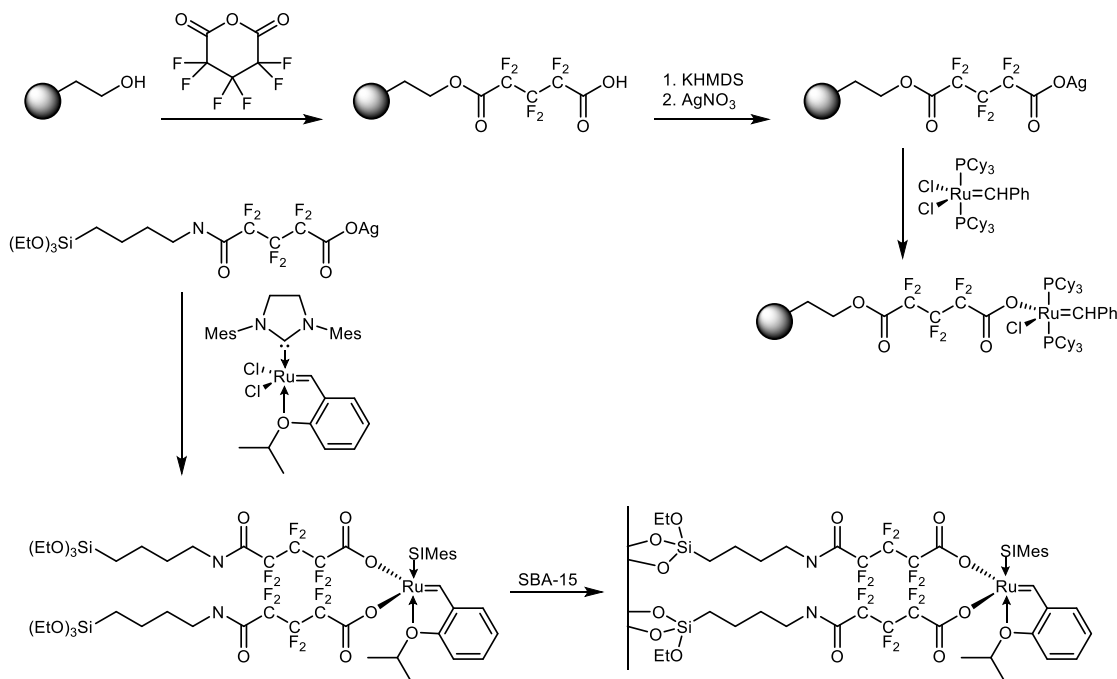


Schema 33: Immobilisierung eines Ru-Alkylden-Komplexes mit starrem und flexiblem Linker am NHC.

Der Zusammenhang zwischen Stabilität und Flexibilität des gewählten Linkers wurde 2013 von *Thienleux et al.* untersucht.¹¹¹ Dabei zeigte ein flexibler Linker zusätzliche Wechselwirkung in Form einer Sauerstoffbrücke mit der Silikaoberfläche. Diese Wechselwirkung hat zur Folge, dass der Komplex mit flexiblem Linkern stabiler ist als der Komplex mit starrem Linker welcher keine Wechselwirkung mit der Silikaoberfläche aufweist. *Čejka et al.* immobilisierte erstmals über die Koordination eines Pyridin-Liganden.¹¹² Die Immobilisierungsstrategie war jedoch identisch zu vorherigen Publikationen. Es wurde ein Triethoxysilyl-funktionalisiertes Pyridin auf Silika immobilisiert, um im Nachhinein $(Cy_3P)SIMesCl_2Ru=CHPh$ unter Austausch des Phosphin-Liganden koordinativ zu binden. Es zeigte sich dabei, dass Ruthenium-Alkydene, die über ein Phosphin-Liganden immobilisiert sind eine höhere Aktivität aufweisen als jene, die über ein Pyridin koordinativ gebunden sind. Für die Selbstmetathese von Methyloleat konnte außerdem aufgrund der drei unterschiedlichen Porengrößen der Materialien (SBA-15 = 11.1 nm und 6.8 nm, MCM-41 = 4.0 nm) ein Größenausschlusseffekt gezeigt werden. Die größte Pore liefert dabei die höchste Reaktionsgeschwindigkeit, was auf die besseren Diffusionseigenschaften zurückgeführt werden kann. *Grubbs et al.*¹¹³, *Wong Chi Man et al.*¹¹⁴ und *Trapp et al.*¹¹⁵ modifizierten alle den NHC in unterschiedlicher Weise, um eine Immobilisierung zu realisieren. Lediglich *Trapp et al.* verwendete dabei einen polymergebundenen Initiator, der zusätzlich auf mikrokapillares Silika immobilisiert wurde, um es in der RCM unter kontinuierlich Fluss zu verwenden. Dadurch gelang es einen kinetischen Einblick in die RCM von *N,N*-Diallyltrifluoracetamid zu erhalten.

Die kovalente Immobilisierung über den X-Liganden ist eine weitere Möglichkeit ein Ruthenium-Alkylden zu immobilisieren. Diese Immobilisierung wurde für Ruthenium nicht so intensiv genutzt wie für Molybdän, Wolfram oder Rhenium. *Mol et al.* veröffentlichte 2001 die erste Immobilisierung über einen X-Liganden.¹¹⁶ Als Material wurde auch hier Polystyrol,

vernetzt mit einem Prozent DVB, verwendet. Zusätzlich wurde das Polymer mit Hydroxyethyl-Gruppen funktionalisiert. Die Reaktion mit Hexafluor-Glutarsäureanhydrid liefert einen fluorierten Säureester. Durch Deprotonierung und Kationenaustausch mit Silbernitrat kann das Silbercarboxylat erhalten werden. Die Reaktion mit $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**G1**) liefert den immobilisierten Initiator. Es ist bekannt, dass lediglich 3% der funktionellen Gruppen des Polymers ausgetauscht werden. Der Komplex zeigt moderate Reaktivitäten in der Selbstmetathese von internen Alkenen und in der RCM. 2010 wurde exakt dieselbe Strategie zur Immobilisierung von **GH2** auf SBA-15 angewendet.¹¹⁷ Schema 34 zeigt die Immobilisierung über den X-Liganden von **G1** und **GH2**.



Schema 34: Immobilisierung über den X-Ligand von **G1** und **GH2** mittels Silbercarboxylat an funktionalisiertes Polystyrol und SBA-15.

Marciniac et al. erweiterte das Konzept durch die Immobilisierung eines Silan-modifizierten **GH2**.¹¹⁸ Die Untersuchung mittels Festkörper ^{13}C CP (CP = „cross polarization“)-MAS (MAS = „magic angle spinning“) weist auf zwei immobilisierte Spezies hin (siehe Abbildung 20). Bei Variante (A) werden beide Alkoxid-Liganden ausgetauscht, bei Variante (B) nur einer. Der immobilisierte Komplex konnte bei der RCM von Diethyldiallylmalonat 15-mal recycelt werden und weist moderate Reaktivitäten bei der Selbstmetathese von 4-Chlorstryol und bei der ROMP von 1,5-Cyclooctadien auf.

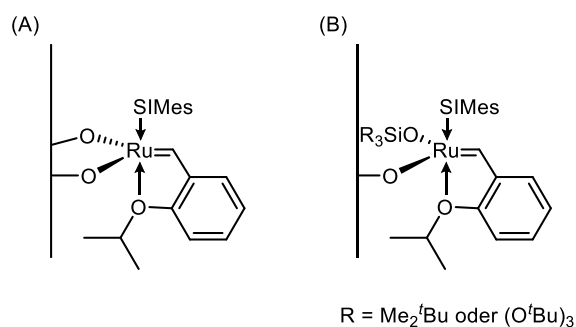


Abbildung 20: Immobilisierungsspezies bei der Immobilisierung eines Silan-modifizierten **GH2**.

2019 und 2020 veröffentlichte *Thienleux et al.* die ersten immobilisierten Thiolat-Komplexe.¹¹⁹ Hierfür wurde ein Chlorid des **GH2** durch ein Thiolat des modifizierten Silika ersetzt. Die Wechselzahlen der Komplexe liegen im unteren zweistelligen Bereich doch bei der Selbstmetathese von 1-Hexen und 4-Phenyl-1-buten konnten erhöhte *Z*-Selektivitäten erreicht werden.

Die nächste Immobilisierungsstrategie für Ruthenium-Alkyliden-Komplexe ist die Immobilisierung über den Alkyliden-Liganden. *Barrett et al.* veröffentlichte 1999 die erste Immobilisierung von (Cy₃P)₂Cl₂Ru=CHPh über das Alkyliden.¹²⁰ Als Material wurde Vinyl-funktionalisiertes Polystyrol verwendet. Ein großer Nachteil bei der Immobilisierung über den Alkyliden-Liganden ist jedoch, dass das katalytisch aktive Zentrum nach dem ersten Katalysezyklus nicht mehr kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Barrett beschrieb den Mechanismus der Reaktion jedoch als „Bumerang“. Bei vollständigem Umsatz bzw. beim letzten katalytischen Zyklus bindet der Katalysator wieder an das Material und verbleibt dort. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass die Ergebnisse für den homogenen Katalysator und den „immobilisierten“ Katalysator identisch sind. Es folgten zahlreiche verschiedene Linker in Verbindung mit unterschiedlichen Materialien.¹²¹ In der folgenden Abbildung sind einige der Komplexe dargestellt.

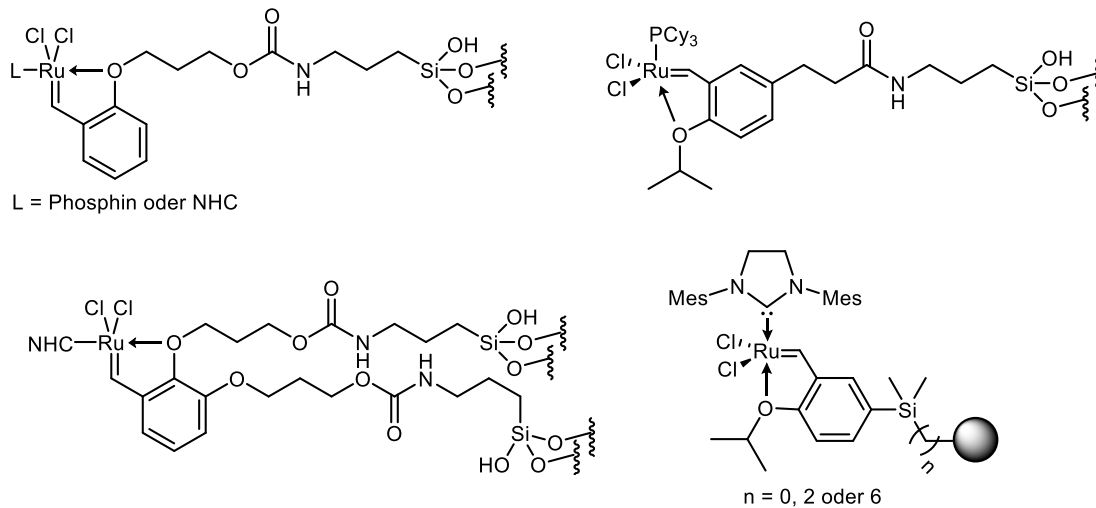


Abbildung 21: Ru-Alkyliden-Katalysatoren immobilisiert über den Alkyliden-Liganden.

Lee et al. veröffentlichte 2013 einen Ansatz bei dem ein Ruthenium-Alkyliden-Komplex auf mesozellularen Kieselschaum (MCF) immobilisiert wurde.¹²² Die Immobilisierung des Komplexes wird durch einen Alkylidenaustausch realisiert. Die erhaltenen Komplexe und die schematische Darstellung eines MCF sind in Abbildung 22 zu sehen.

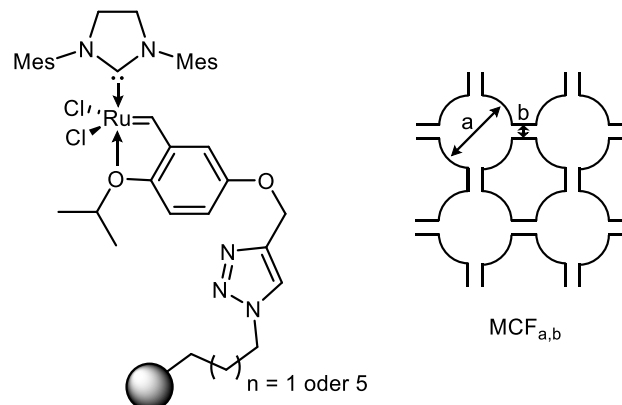


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines MCFs sowie des über das Alkyliden (via Klick-Reaktion) immobilisierte Katalysator.

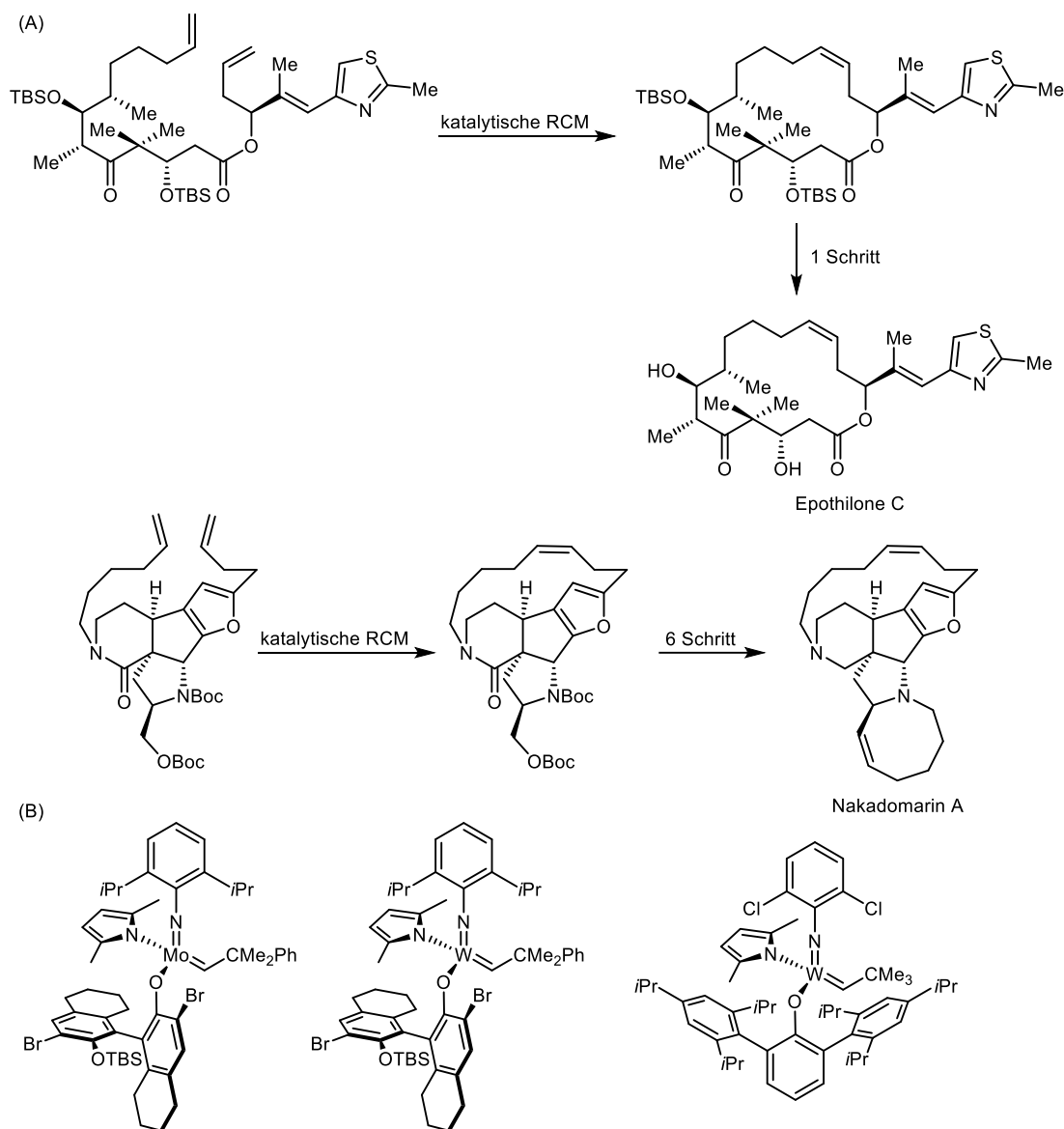
Beim MCF wurden verschiedene Poren- und Steggrößen verwendet. Der Katalysator wurde in der Makrozyklisierung von verschiedenen großen Substraten getestet. Es zeigte sich, dass das MCF_{24,11 nm} mit der größten Poren- und Steggröße im Vergleich zum homogenen Initiator die besten Selektivitäten bereitstellt. Die Reaktionen wurden alle bei einer Substratkonzentration von 5 mmol L⁻¹ und einem Substrat:Katalysator-Verhältnis von 5 mol-% durchgeführt.

1.3 Makrozyklisierung

Es gibt viele verschiedene Strategien Makrozyklen herzustellen. Dazu gehören unter anderem die Amidierung¹²³, die Veretherung sowohl mit Ethern¹²⁴ als auch mit Thioethern¹²⁵, die C-C-Bindungsbildung¹²⁶ und zuletzt die vielleicht wichtigste: über C=C-Bindungsbildung mittels Olefinmetathese.¹²⁷ In diesem Kapitel wird lediglich die Makrozyklisierung mittels Olefinmetathese von Doppelbindungen berücksichtigt. Dennoch sind die Probleme bei allen genannten Ansätzen sehr ähnlich, insbesondere favorisierte Nebenreaktionen, die nicht zum gewünschten Produkt führen. Die Nebenreaktionen sind im Gegensatz zur gewünschten Produktbildung meist von intermolekularer Natur, wodurch die intramolekulare Produktbildung benachteiligt ist. In Kapitel 1.2.1 wurde bereits auf die zugrundeliegenden Reaktionen eingegangen. Bei der RCM ist die konkurrierende Nebenreaktion die ADMET. Die wichtigsten Variablen für eine effiziente Makrozyklisierung mittels RCM sind die Substratstruktur, die Substratkonzentration und der verwendete Katalysator.¹²⁸ Darüber hinaus spielen auch die Temperatur das Lösungsmittel und die Zeit eine zentrale Rolle.¹²⁸ Bezüglich der Substratstruktur ist speziell die Ringgröße von Relevanz. Hinsichtlich der Thermodynamik sind die Ringgrößen 5 – 7 ideal und bevorzugt. Bei einer Ringgröße von 8 – 11 sind die Enthalpiekosten für den Ringschluss höher als für die konkurrierende Dimerisierungsreaktion. Außerdem gibt es keinen Entropie-Vorteil bei der Bildung von 8 – 10 Ringen. Werden Ringgrößen zwischen 10+ Gliedern berücksichtigt, sind die Entropiekosten höher als bei der Dimerisierung. Intramolekulare Reaktionen zu Ringen mit 12+ Atomen, weisen vernachlässigbare Enthalpiekosten auf. Zusammengefasst bedeutet dies, dass die Ringgrößen von 9 – 10 aus thermodynamischer Sicht am ungünstigsten und somit am schwersten herzustellen sind.¹²⁹ Eine zusätzliche Substitution des Substrates kann die Zyklisierung sowohl hemmen als auch begünstigen. Bei einer polaren Modifizierung des Substrats kann es zu einer Umorientierung kommen, wodurch das Substrat an das aktive Metall-Zentrum koordiniert.¹³⁰ Dadurch wird die Makrozyklisierung aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit entropisch begünstigt. Eine zusätzliche Modifikation an einer der Doppelbindung erschwert die Zyklisierung, wodurch hauptsächlich das Dimer erhalten wird.¹³¹ Die Substratkonzentration ist wiederum stark von der gewünschten Ringgröße abhängig. Kleinere Ringe (5-7) können bei sehr hohen Konzentrationen von >100 mM hergestellt werden.¹³² Dies trifft auf größere Ringe (12+) nicht zu, weil der Ringschluss entropisch benachteiligt ist. Die Lösung für dieses Problem war lange Zeit eine extrem niedrige Substratkonzentration von 0.5 – 6 mM.^{128, 132-133} Die Struktur des Katalysators ist in erster Linie für die Reaktivität und Stabilität des Metallzyklobutans während der Makrozyklisierung verantwortlich. Insbesondere bei Ruthenium-Alkyliden-Katalysatoren

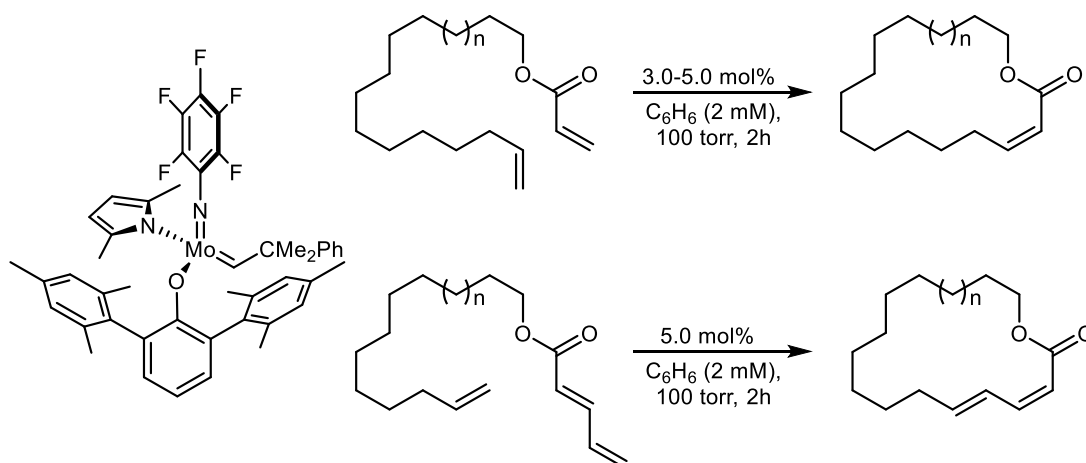
spielt die Stabilität und die Möglichkeit der Isomerisierung des Substrats eine zentrale Rolle für die Selektivität der Reaktion.^{130, 134} Bei der Temperatur gibt es, wie auch bei der Konzentration, ein Optimum zwischen Zersetzung des Komplexes bei zu hoher Temperatur und Inaktivität bei zu niedriger Temperatur. Meist werden Temperaturen zwischen 50 °C und 70 °C verwendet.^{128, 135} Zusätzlich reguliert die Temperatur und die Substratkonzentration die Viskosität der Lösung und damit die Beweglichkeit der Moleküle. Auch das Lösungsmittel und die Zeit beeinflussen die Stabilität der Komplexe und sollten sorgfältig kontrolliert werden.

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche neue Initiatoren entwickelt, um die Problematik der Stereochemie zu verbessern und die Nachteile der Makrozyklisierung unter Kompromissen auszumerzen. Anhand von Kinetikmessungen bei der Makrozyklisierung von Substraten unterschiedlicher Größe konnte *Fogg et al.* 2007 zeigen, dass trotz einer niedrigen Konzentration von 5 mM ein großer Teil des Substrates zu Beginn der Reaktion oligomerisiert wird.¹³² Im Anschluss findet zusätzlich die „back-biting“ RCM der Oligomere statt, wodurch der gewünschte Makrozyklus erhalten werden kann. Zusätzlich zu dieser Kenntnis wurde die Substratgröße, die Substratkonzentration, die Temperatur und die Zeit variiert. Es zeigte sich, dass, wie bereits weiter oben in diesem Kapitel erwähnt, kleinere Ringe bei wesentlich höheren Konzentrationen von 100 mM hergestellt werden können. Bei der Bildung von 16-gliedrigen Ringen ist die Substratkonzentration ausschlaggebend für die Selektivität. Wird die Reaktion bei einer Konzentration von 5 mM durchgeführt, können Selektivitäten von 99% erreicht werden, obwohl der Oligomeranteil bei Minute 15 51% beträgt. Eine Konzentrationserhöhung auf 100 mM senkt die Selektivität der Reaktion auf 10%. *Hoveyda et al.* veröffentlichte 2011 verschiedene Initiatoren, um die RCM in der Synthese von Epothilon C und Nakadomarin A zu verbessern (siehe Schema 35 (A)).¹³⁶ Das Konzept, um eine Z-selektive Makrozyklisierung zu erwirken, beinhaltet die Verwendung von Initiatoren mit großen Aryloxid-Liganden (siehe Schema 35 (B)). Dadurch wird im Metallacyclobutan-Zustand aufgrund der sterischen Anspruchs des Aryloxids eine Konformation bevorzugt, bei der die Reste des Substrates in dieselbe Richtung zeigen. Gleichzeitig muss jedoch die Z/E-Isomerisierung unterdrückt werden.¹³⁷ Der Molybdän-Initiator ist mit Abstand der reaktivste der gezeigten Initiatoren, aber auch derjenige mit der geringsten Selektivität. Der Neopentyliden-Wolfram-Komplex ist weniger reaktiv, liefert dafür aber bis zu 97% des gewünschten Z-Produktes.



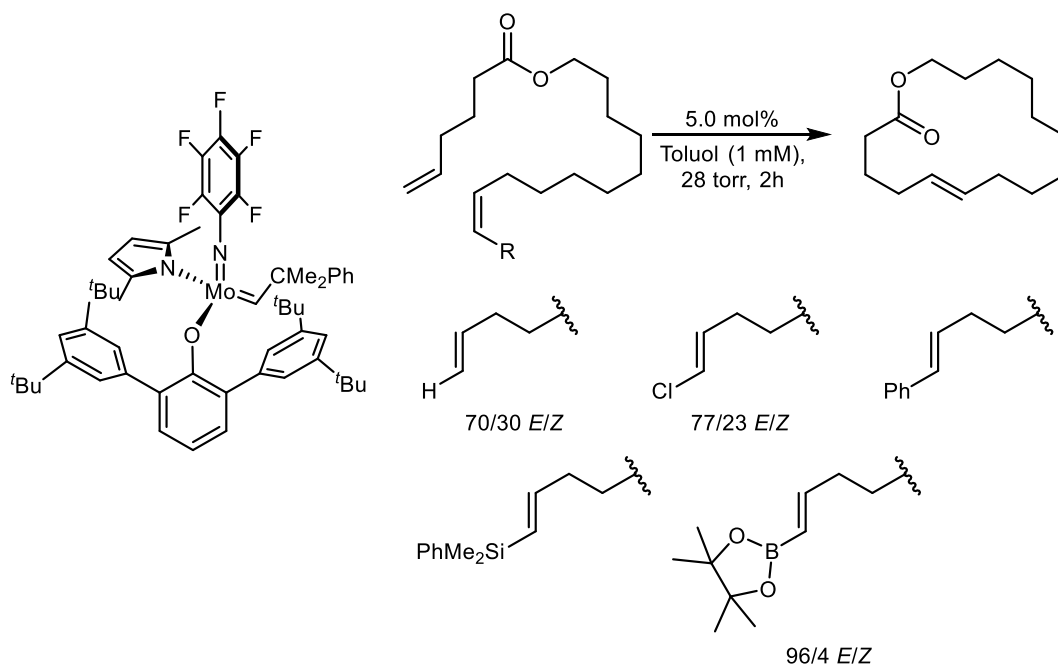
Schema 35: Synthese von Epothilone C und Nakadomarin A sowie die dafür eingesetzten Mo- und W-Initiatoren mit sterisch anspruchsvollen Aryloxid-Liganden.

Der enorme Selektivitätsunterschied zwischen den Katalysatoren wird auf die unterschiedlichen Aktivitäten zurückgeführt. Wenn die Aktivität des Katalysators zu hoch ist, wird die unerwünschte *Z/E*-Isomerisierung relevant. Infolgedessen wird das thermodynamisch stabilere *E*-Isomer gebildet. Der Wolfram-Neopentyliden-Katalysator besitzt die richtige Aktivität und Stabilität, um den RCM Schritt bei der Synthese von Epothilone C und Nakadomarin A mit hoher Selektivität und hohem Umsatz zu realisieren. *Hoveyda et al.* erweiterte 2014 das Konzept um einen weiteren Katalysator und die Synthese von makrozyklischen *Z*-Enoaten und (*E,Z*)- bzw. (*Z,E*)-Dienoaten.¹³⁸ Das folgende Schema zeigt den Katalysator und zwei allgemeine Vorschriften in der Katalyse zu *Z*-Enoaten und (*E,Z*)- bzw. (*Z,E*)-Dienoaten.



Schema 36: Mo-MAP-Komplex für die Makrozyklisierung zu Z-Enoaten und (E,Z)- bzw. (Z,E)-Dienoaten.

Drei Jahre später veröffentlichte *Hoveyda et al.* die *E*-selektive Makrozyklisierung mittels kinetisch kontrollierter RCM.¹³⁹ Dabei spielte die Funktionalisierung einer der Doppelbindungen des Substrates eine zentrale Rolle. Es wurden verschiedene elektronenziehende Substituenten getestet, darunter Chloride, Phenylgruppen, Dimehtylphenylsilane und zuletzt Boronate (siehe Schema 37). Letzteres weist alle Voraussetzung auf, die nötig sind, um $\geq 91\%$ *E*-Makrozyklus zu erhalten.



Schema 37: *E*-Makrozyklen durch Boronat-funktionalisierte Substrate und einen Mo-MAP-Katalysator.

Doch nicht nur Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren wurden weiterentwickelt, um stereoselektiv *E*- oder *Z*-Makrozyklen herzustellen. *Grubbs et al.* veröffentlichte 2013 und

2017 mehrere *Z*-selektive Ruthenium-Alkyliden-NHC-Komplexe.¹⁴⁰ Das Konzept dahinter ist sehr ähnlich zu den veröffentlichten Molybdän- und Wolfram-MAP-Komplexen. Es wird ein großer Ligand verwendet, der im Metallacyclobutan aus sterischen Gründen dazu führt, dass die Reste in dieselbe Richtung orientiert. Hier wird allerdings kein Alkoxid als sterisch anspruchsvoller Ligand verwendet sondern ein NHC (siehe Abbildung 23).

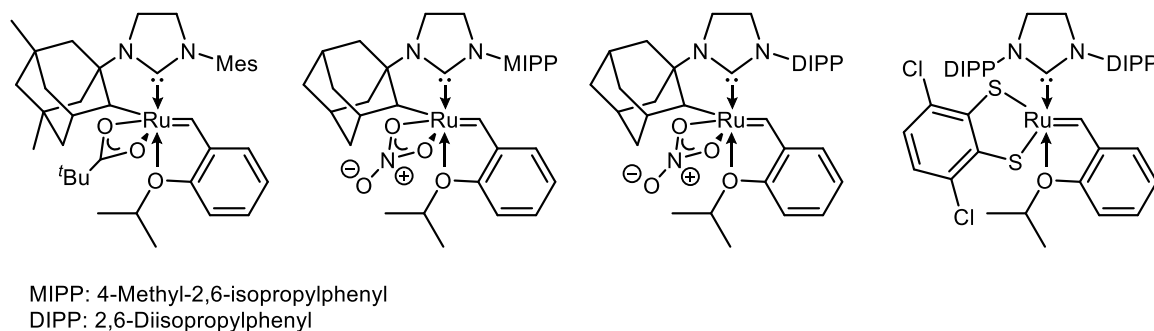
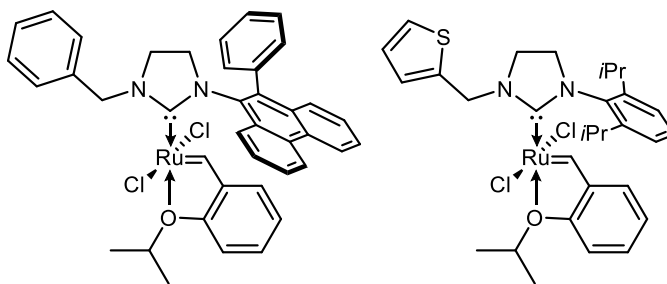


Abbildung 23: Chealtisierte Ru-Alkyliden-NHC-Komplexe für die Synthese von *Z*-Makrozyklen.

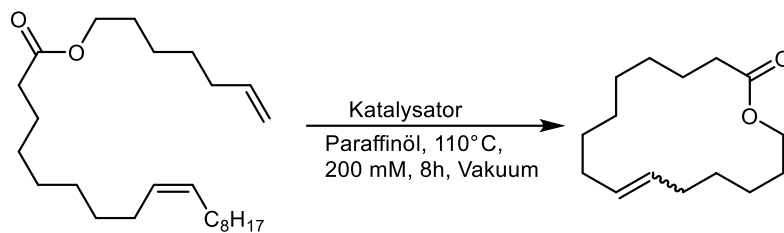
Alle in Abbildung 23 gezeigten Initiatoren weisen eine hohe Reaktivität mit *Z*-Selektivitäten von > 95% auf.

Was alle genannten Publikationen gemeinsam haben ist, dass das eigentliche Problem der Makrozyklisierung nicht gelöst, sondern lediglich akzeptiert wird. Es wird immer bei niedrigen Substratkonzentrationen von 0.1 mM – 5 mM gearbeitet, um akzeptable Selektivitäten zu erhalten. *Grela et al.* gelang es 2018 eine einfache Methodik zu entwickeln, um Makrozyklisierungsreaktionen selbst bei sehr hohen Konzentration von 200 mM zu realisieren.¹⁵⁰ Dafür war ein sehr stabiler Katalysator nötig der selbst bei hohen Temperaturen noch aktiv ist und sich nicht zersetzt. Hierfür wurden modifizierte **GH2**-Initiatoren verwendet, welche keine Anzeichen der Isomerisierung der Substrate zeigen (siehe Schema 38 (A)). Das Konzept beinhaltet ein hochsiedendes Lösungsmittel wie Paraffinöl oder synthetisches Poly- α -Olefin-Öl, Vakuum ($<10^{-6}$ mbar) und Temperaturen um die 110 °C. Bei diesen Bedingungen findet zuerst die Oligomerisierung statt und anschließend mittels „back-biting“ die Makrozyklisierung. Der entstehende Makrozyklus wird direkt aus der Reaktionslösung destilliert. Dieses Verfahren stellt allerdings auch Ansprüche an das verwendete Substrat was gleichzeitig der größte Nachteil des Konzeptes ist. Der Siedepunkt muss nämlich über dem des Makrozyklus liegen. In diesem Fall wurden Diene verwendet mit interner und terminaler oder zwei internen Doppelbindungen. Durch die Substitution der internen Doppelbindung wird der Siedepunkt des Substrates angepasst (siehe Schema 38 (B)). Wird ein sehr großer Makrozyklus hergestellt oder bei Makrozyklen mit hoher Funktionalitätsdichte versagt das Konzept aufgrund der zu hohen Siedepunkte.

(A)



(B)



Schema 38: Modifizierter **GH2** für die Synthese von Makrozyklen bei hohen Konzentrationen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Olefinmetathese in definierten Geometrien: Ein biomimetischer Ansatz zur selektiven Makrozyklisierung

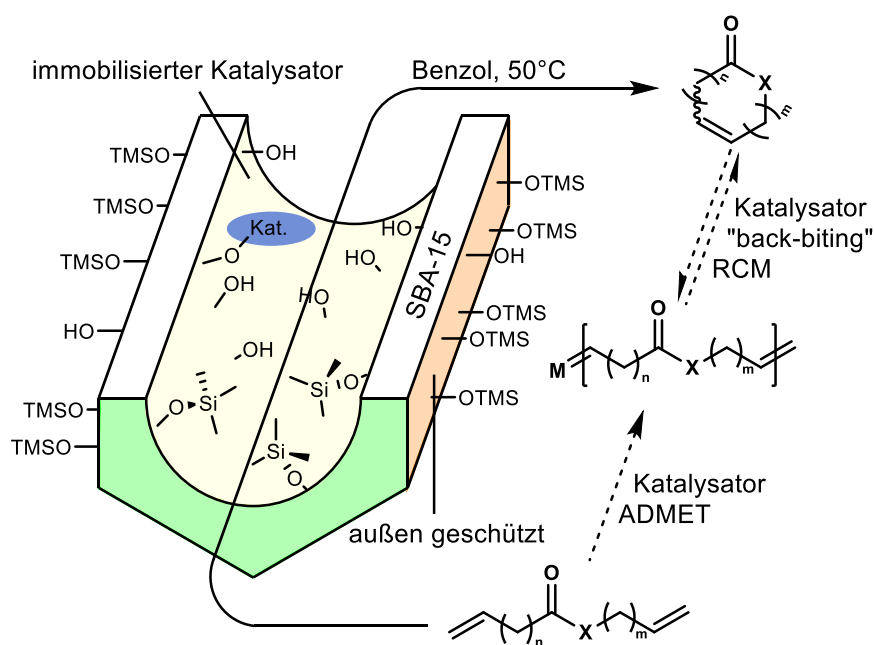
Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: F. Ziegler, J. Teske, I. Elser, M. Dyballa, W. Frey, H. Kraus, N. Hansen, J. Rybka, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 48, 19014–19022. Copyright 2019 American Chemical Society. F. Ziegler, H. Kraus, M. J. Benedikter, D. Wang, J. R. Bruckner, M. Nowakowski, K. Weißer, H. Solodenko, G. Schmitz, M. Bauer, N. Hansen, M. R. Buchmeiser *ACS Catal.* **2021**, *11*, 18, 11570–11578. Copyright 2021 American Chemical Society.

2.1.1 Einleitung und konzeptuelle Idee

Aufgrund ihrer olfaktorischen, antitumoralen und antimykotischen Eigenschaften ist die Synthese von Makrozyklen in der Duftstoff- und Naturstoffsynthese von großer Bedeutung. Die Zyklisierung kann dabei auf unterschiedlichste Weise erfolgen.¹²³⁻¹²⁷ Die RCM spielt aufgrund der leichten Zugänglichkeit der Initiatoren und der milden Bedingungen eine zentrale Rolle bei der Makrozyklisierung. Der größte Nachteil dabei ist die konkurrierende ADMET, die durch eine intermolekulare Reaktion zu Oligomeren führt.¹³² Die Oligomerisierung kann jedoch bei großen Substraten durch eine geringe Substratkonzentration von 0.5 – 6 mM minimiert werden.^{128, 132-133} Obwohl viele Gruppen in den letzten Jahrzehnten Fortschritte bei der stereospezifischen Makrozyklisierung gemacht haben,¹³⁶⁻¹⁴⁰ beschäftigten sich die wenigsten mit der eigentlichen Problematik. Bei der Herstellung von größeren Mengen Makrozyklus werden aufgrund der geringen Konzentration utopische Mengen Lösungsmittel und große Mengen an Initiator verbraucht. *Grela et al.* entwickelten deshalb ein Konzept, mit dem Makrozyklisierungsreaktionen einfacher Ester und Ketone bei hohen Substratkonzentration von 200 mM durchgeführt werden können.¹³⁰ Dieses Konzept ist bei der Verwendung von Substraten mit sehr hohen Siedepunkten obsolet, da es darauf basiert, den entstehenden Makrozyklus direkt aus der Reaktionslösung mittels Destillation zu entfernen.

Die konzeptionelle Idee dieser vorliegenden Arbeit findet eine breite Anwendung in der Natur. Enzymatische Reaktionen sind ein Paradebeispiel für ressourceneffiziente Reaktionen und basieren auf einem Schlüssel-Schloss-Prinzip. Dabei dienen Enzyme als maßgeschneiderte Katalysatoren. Diese Arbeit ahmt diese Idee nach, indem Metathese-Katalysatoren in definierten Geometrien auf maßgeschneiderten mesoporösen Materialien

immobilisiert werden. Unter diesen beengten Bedingungen wird die Oligomerisierung aufgrund des sterisch begrenzten Raumes unterdrückt und die Makrozyklisierung entropisch begünstigt. Die Substratkonzentration der Makrozyklisierung sollte dadurch theoretisch irrelevant werden. Um die definierte Geometrie optimal nutzen zu können, muss das Material so präpariert werden, dass eine Immobilisierung nur innerhalb der Mesoporen möglich ist (siehe Schema 39). Weiterhin ist die Entwicklung eines definierten Katalysators notwendig, der ohne strukturelle Veränderung direkt immobilisiert werden kann und weitere Nebenreaktionen ausschließt. Schließlich muss die Porengröße des Materials berücksichtigt werden, da ab einem Verhältnis von Substratgröße:Porengröße von $>1:3$ die Diffusion des Substrates in mesoporösen Silika-Materialien gehindert wird.¹⁴¹

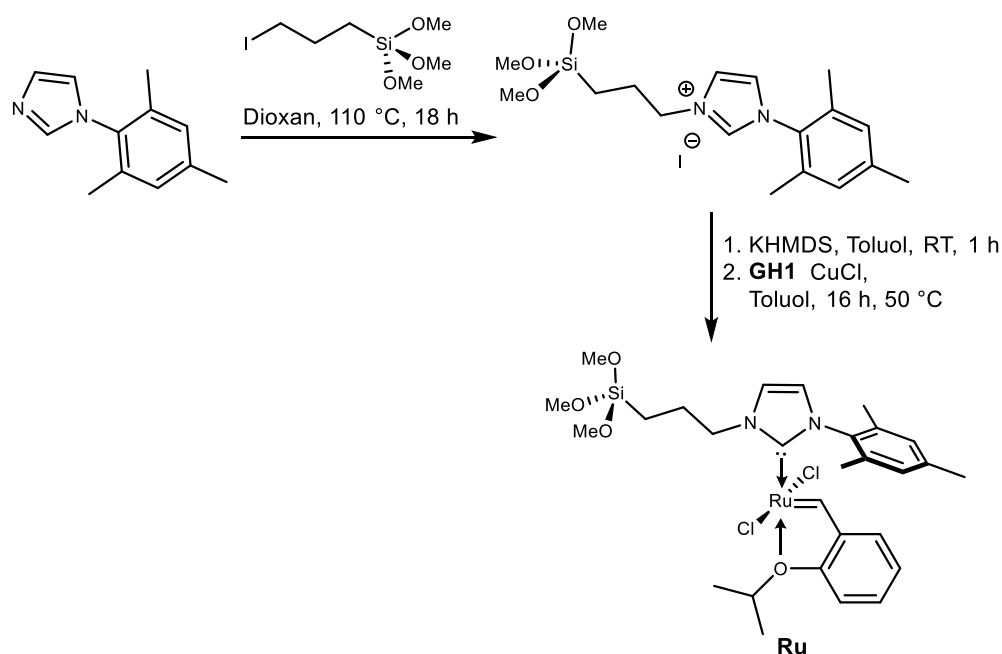


Schema 39: Konzeptuelle Idee der Makrozyklisierung durch RCM in definierten Geometrien bei gleichzeitiger Unterdrückung der Oligomerisierung durch ADMET.

2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

2.1.2.1 Katalysatorsynthese und Materialmodifikation

Zu Beginn der Arbeit standen die Synthese eines definierten Katalysators sowie die Wahl des idealen Materials im Mittelpunkt. Bezüglich des Katalysators musste es sich, wie bereits erwähnt, um einen definierten Metathese-Katalysator handeln, der ohne strukturelle Veränderung am katalytischen Zentrum immobilisiert werden kann. Zu diesem Zweck wurde die Arbeit von *Shi et al.* herangezogen.¹⁰⁹ Das erforderliche Imidazoliumsalz wurde quantitativ durch die Alkylierung von Mesitylimidazol mit (3-Iodpropyl)trimethoxysilan erhalten. Durch eine *in-situ* Deprotonierung des 1,3-disubstituierten Imidazoliumsalzes mit Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) und anschließende Koordination des freien NHC an **GH1** konnte der gewünschte Ruthenium-Alkyliden-NHC-Komplex **Ru** erhalten werden. Bei der Zugabe des NHCs wurde CuCl zugesetzt, um das freiwerdende Tricyclohexylphosphin abzufangen. Schema 40 zeigt den Syntheseweg von **Ru**.



Schema 40: Syntheseweg zur Herstellung des modifizierten **GH2 (Ru)**.

Ru kristallisiert in einem monoklinen System in der Raumgruppe P21/*c* (Abmessungen der Einheitszelle: $a = 1268.39(7)$ pm, $b = 2797.40(14)$ pm, $c = 952.88(5)$ pm; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 108,741(2)^\circ$). Die Kristallstruktur weist verzerrte Methoxygruppen auf. Die Bindungslängen und -winkel sind unauffällig. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde von Dr. W. Frey durchgeführt. Die Kristallstruktur ist in der Datenbank des CCDC unter der Nummer: 1942469 zu finden.

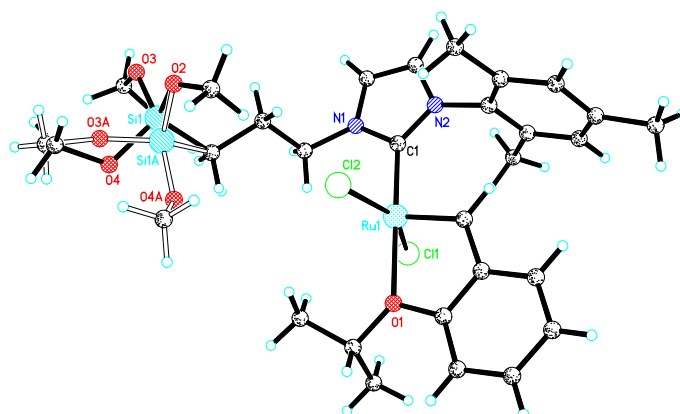


Abbildung 24: Einkristall Röntgenstruktur von **Ru**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ru(1)–C(19) 182.9(5); Ru(1)–C(1) 199.8(5); Ru(1)–O(1) 225.8(3); Ru(1)–Cl(1) 233.13(13); Ru(1)–Cl(2) 233.21(13); C(19)–Ru(1)–Cl(2) 104.98(14); C(19)–Ru(1)–O(1) 101.0(2); C(1)–Ru(1)–Cl(1) 90.18(13); C(1)–Ru(1)–Cl(2) 92.29(13); C(1)–Ru(1)–O(1) 178.33(15); O(1)–Ru(1)–Cl(1) 88.15(9); O(1)–Ru(1)–Cl(2) 89.21(9); Cl(1)–Ru(1)–Cl(2) 152.52(5).

Die Trimethoxysilan-Funktionalität von **Ru** dient zur Immobilisierung des Initiators auf Brønsted-Aziden-Materialien wie Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Nb₂O₅. Während der Immobilisierung reagieren bis zu drei Methoxygruppen mit den Oberflächenhydroxiden des Materials. Dabei wird Methanol freigesetzt und der Katalysator wird kovalent an das Material gebunden. Es wurde bewusst auf eine Immobilisierung über das Alkyliden verzichtet. Die Immobilisierung über das Alkyliden beruht zu stark auf dem in Kapitel 1.2.3 erwähnten „Bumerang“-Effekt¹²⁰, was vor allem im kontinuierlichen Betrieb zu einem Verlust der Immobilisierung führen kann. Eine Immobilisierung über die Chlorid-Liganden ist nur mit sehr aufwendiger Oberflächenfunktionalisierung möglich, weshalb auch diese Möglichkeit verworfen wurde. Aufgrund der Struktur von **Ru** kann der Initiator als homogenes Analogon des immobilisierten Komplexes in der Olefinmetathese eingesetzt werden.

Die Materialauswahl erwies sich als große Herausforderung, denn gekaufte und erhaltene Materialien wiesen enorme Unterschiede in Porengröße und Porenverteilung auf. Letztlich wurde SBA-15 aufgrund der engen Porenverteilung und akzeptablen Materialeigenschaften gewählt. Um die Poreneffekte besser untersuchen zu können wurden zwei unterschiedliche Porengrößen verwendet. Die Porendurchmesser der Materialien betragen 50 Å und 62 Å und werden in der folgenden Diskussion mit SBA-15_{50Å nicht modifiziert} und SBA-15_{62Å nicht modifiziert} bezeichnet. Die verwendeten SBA-15-Materialien wurden von Glantreo Limited in Irland bezogen.

Leider stellte sich auch bei diesen Materialien heraus, dass die Morphologie für die Katalyse nicht ideal ist. SBA-15 besitzt eine gekrümmte Struktur und zahlreiche blockierte Porenenden, welche in den Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen in Abbildung 25 und Abbildung 26 zu sehen sind. Die TEM-Bilder wurden von H. Solodenko im Max-Planck-Institut (Stuttgart) aufgenommen.

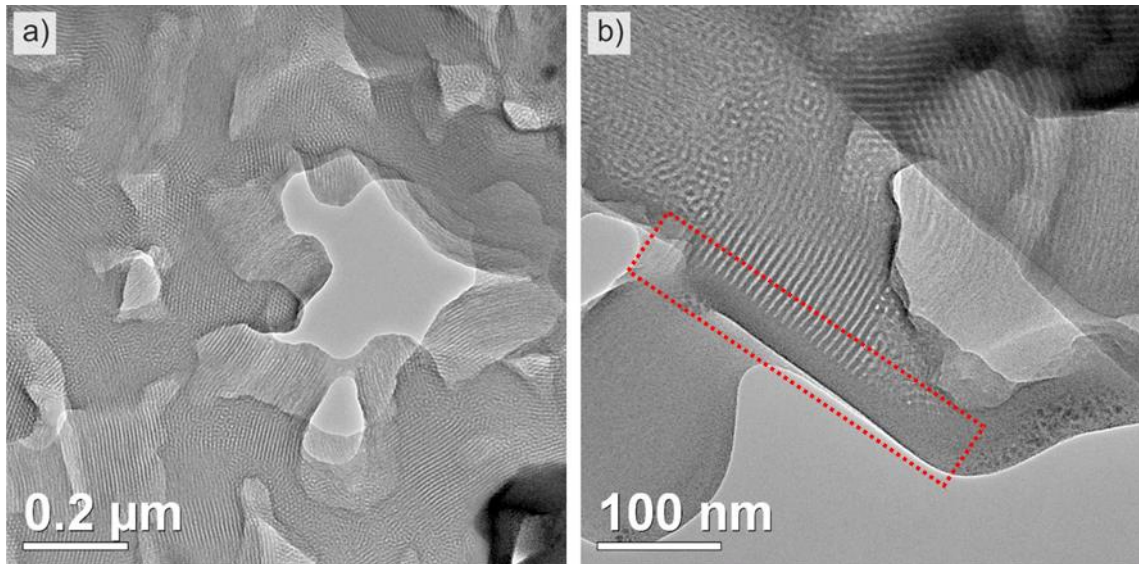


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen von SBA-15_{50A} nicht modifiziert mit zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. a) Eindeutige Anzeichen der gekrümmten Struktur. b) Blockierte Porenenden am Ende der gekrümmten Pore (hervorgehoben in Rot).¹⁴²

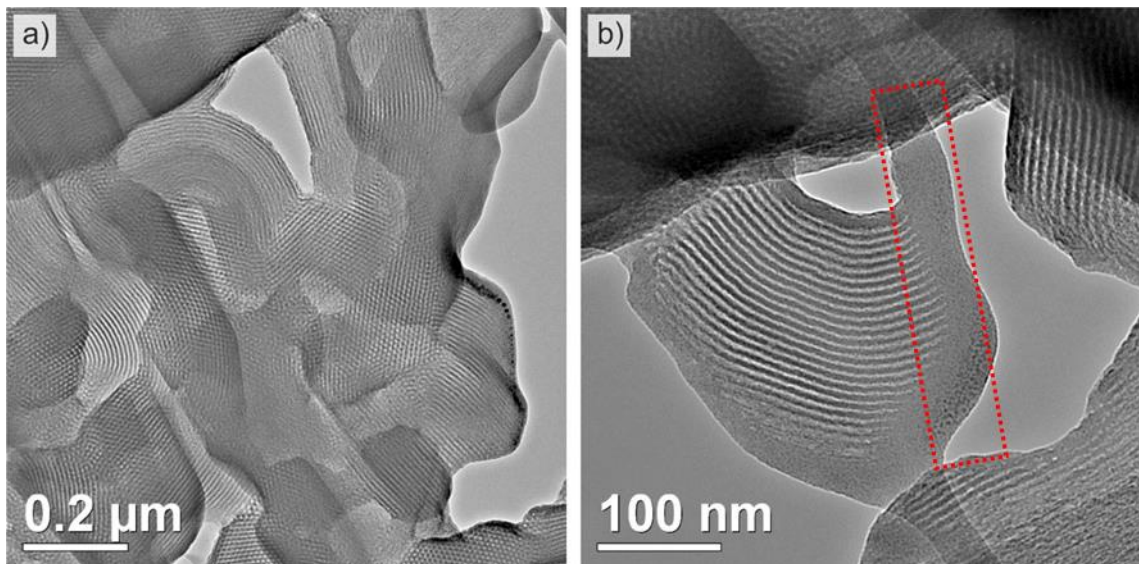
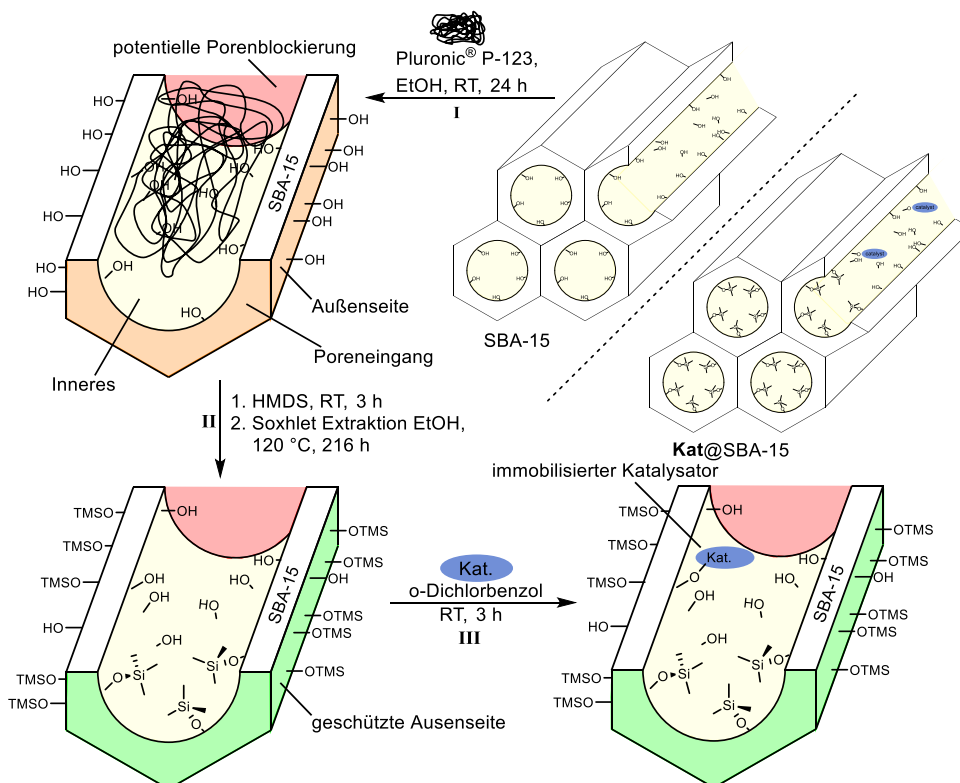


Abbildung 26: TEM-Aufnahmen von SBA-15_{62A} nicht modifiziert mit zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. a) Eindeutige Anzeichen der gekrümmten Struktur. b) Blockierte Porenenden am Ende der gekrümmten Pore (hervorgehoben in Rot).¹⁴²

Für die Oberflächenfunktionalisierung wurde eine Veröffentlichung von *Crudden et al.* herangezogen.¹⁴³ Das SBA-15 wurde bereits bei der Herstellung kalziniert, um das Templat zu entfernen und die Materialeigenschaften zu verbessern. Deshalb bestand der erste Schritt

der mehrstufigen Funktionalisierung darin, die Poren wieder mit einem Templat zu füllen. Wie bei der Synthese von SBA-15 wurde Pluronic-P123, ein Blockcopolyether (Poly-(ethylenglykol)-*block*-poly-(propylenglykol)-*block*-poly-(ethylenglykol)) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n = 5800$ g/mol als Templat verwendet. Der nächste Schritt war die Passivierung der äußeren Silanole. Dazu wurde das befüllte SBA-15 in reinem Hexadimethyldisilazid (HMDS) gerührt, abfiltriert und zuletzt mit *n*-Hexan gewaschen. Aufgrund der Löslichkeit des Polyethers in HMDS wurde davon ausgegangen, dass auch ein Teil der Silanole am Poreneingang passiviert werden. Um das Templat wieder zu entfernen und die Silanole im Inneren der Pore für die Immobilisierung zugänglich zu machen, wurde das passivierte, gefüllte SBA-15 für sieben Tage einer Soxhlet-Extraktion mit Ethanol zugeführt. Der letzte Schritt war die Immobilisierung des Katalysators. Das Anlegen eines statischen Vakuums während der Immobilisierung stellte dabei die Entfernung eingeschlossener N_2 -Reste sicher und führte zu einer vollständigen Füllung der Pore mit Lösungsmittel. Eine schematische Darstellung der Funktionalisierung, Passivierung und Immobilisierung ist in Schema 41 zu sehen.



Schema 41: Mehrstufige Funktionalisierung, Passivierung und Immobilisierung der SBA-15 Materialien.

Vor der Immobilisierung des Katalysators wurden die Materialien mittels Ar-Sorptionsmessungen und Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Anhand der Sorptionsmessungen wurde festgestellt, dass die Soxhlet-Extraktion mit Ethanol nicht ausreicht, um das Pluronic vollständig zu entfernen. Infolgedessen verringert sich die Oberfläche des Materials um den Faktor zwei, was in den Sorptionsisothermen in Abbildung 27 zu sehen ist.

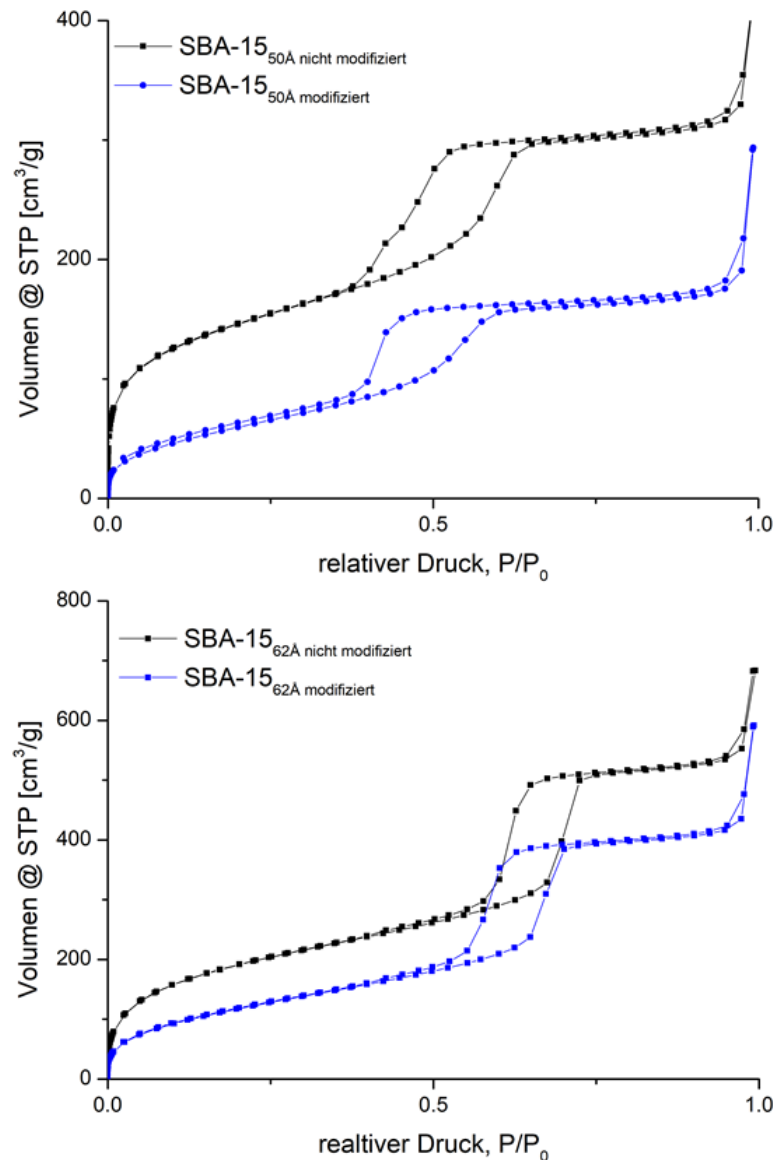


Abbildung 27: Ar-Sorptionsisotherme von SBA-15_{50/62Å} nicht modifiziert und SBA-15_{50/62Å} modifiziert.

Wird die Porenverteilung von SBA-15_{50/62Å} modifiziert betrachtet, (siehe Abbildung 28) ist zu erkennen, dass neben den geblockten Poren auch Porenverjüngungen von Bedeutung sind. Die Porenverjüngungen sind an dem langsam abnehmenden Verlauf der Kurve bei kleineren Porendurchmesser zu sehen. Der entsprechende Bereich ist in Abbildung 26 Rot hervorgehoben.

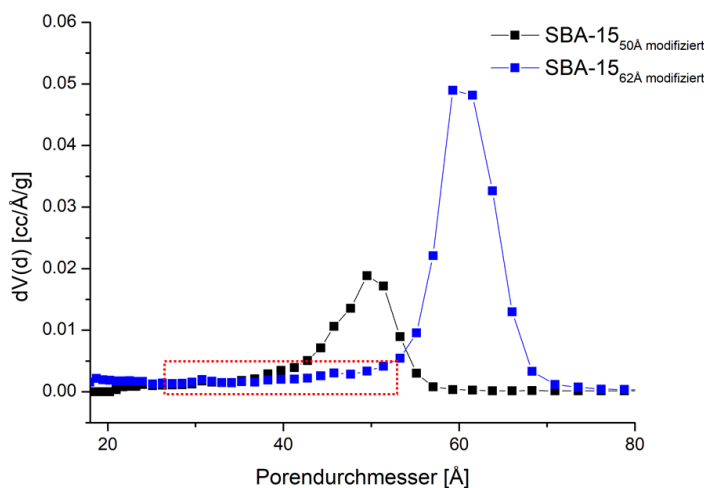


Abbildung 28: Porenverteilung von SBA-15_{50/62Å} modifiziert. Die Problematik der Porenverjüngung wurde in Rot hervorgehoben.

Dr. Johanna R. Bruckner konnte zusätzlich mittels Röntgendiffraktometrie zeigen, dass die Ordnung des jeweiligen Materials durch die Modifikation nicht gestört wird. Die hexagonalen Gitterparameter von SBA-15_{50Å} und SBA-15_{62Å} betragen 9.8 nm und 10.7 nm. Schließlich wurde der Silanolgehalt von SBA-15_{50/62Å} modifiziert durch Titration mit einem Grignard-Reagenz bestimmt. Dieser beträgt 0.45 mmol g⁻¹ für SBA-15_{50Å} modifiziert und 0.84 mmol g⁻¹ für SBA-15_{62Å} modifiziert. Der Silanolgehalt ist damit deutlich niedriger als bei bisher veröffentlichten SBA-15 Materialien mit einem Gehalt von 3.5 mmol g⁻¹.¹⁴⁴ Dieser Vergleich liefert bereits den ersten Hinweis auf die erfolgreiche Passivierung des Materials. Die modifizierten Materialien werden in der folgenden Diskussion mit **SBA-15_{50Å}** und **SBA-15_{62Å}** bezeichnet. Nach der Passivierung folgte zuletzt die Immobilisierung des Katalysators. Dafür wurden die SBA-15 Materialien in einer Lösung von **Ru** in Dichlormethan- oder 1,4-Dichlorbenzol suspendiert. Die Ruthenium-Beladung der Materialien wurde nach einem Aufschluss durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt und sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Ru-Beladung der immobilisierten Materialien SBA-15_{50/62Å} modifiziert/ nicht modifiziert.

Porengröße [Å]	Verwendete Silika-Menge [mg]	c(Ru) in verdünnter Probe [mg/L]	c(Ru) auf dem Silika [µmol Ru/g Silika]
Ru@SBA-15			
50	56.5	0.45	2.0
62	60.8	0.83	3.4
Ru@SBA-15_{nicht modifiziert}			
50	16.1	2.63	40.5
62	17.2	3.89	56.0

Wie erwartet, war die Beladung der modifizierten Materialien im Vergleich zu den nicht modifizierten Materialien deutlich geringer. **Ru** belegte lediglich $\sim 0.5\%$ der vorhandenen Silanole. Tabelle 2 zeigt eine Zusammenfassung der Ru-Beladungen, der Silanolgehalte und der Sorptionsdaten. Bei näherer Betrachtung ist die Konsistenz der Daten auffällig. Alle folgen exakt demselben Trend und die Werte für **SBA-15_{62Å}** sind um einen Faktor von ~ 1.8 größer als die Werte für **SBA-15_{50Å}**.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Porenvolumina, der spezifischen Oberflächen, der Silanolgehalte und der Ru-Beladungen.

Porengröße [Å]	Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]	spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Silanolgehalt [mmol g ⁻¹]	Ru-Beladung [μmol Ru/g Silika]
50	0.33	258	0.45	2.0
62	0.69	486	0.84	3.4

Zur vollständige Charakterisierung der immobilisierten Spezies wurden zusätzlich energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Festkörper-NMR-Spektroskopie Untersuchungen durchgeführt. Beide Methoden versagten bei der Verwendung des modifizierten Materials aufgrund der geringen Beladung. Für das unmodifizierte Material konnte bei der EDX-Analyse ein Ru/Cl Verhältnis von 0.5 auf der Oberfläche festgestellt werden, was mit dem homogenen Initiator übereinstimmt. Für eine bessere Qualität des Festkörper-NMRs wurde **Ru** sowohl am Alkyliden als auch am C-2 des NHCs zu 100% ¹³C-markiert. In der folgenden Abbildung sind der ¹³C-markierte Initiator **Ru*** als auch das ¹³C-CP/MAS zu sehen. Das ¹³C-CP/MAS wurde von Dr. M. Dyballa aufgenommen.

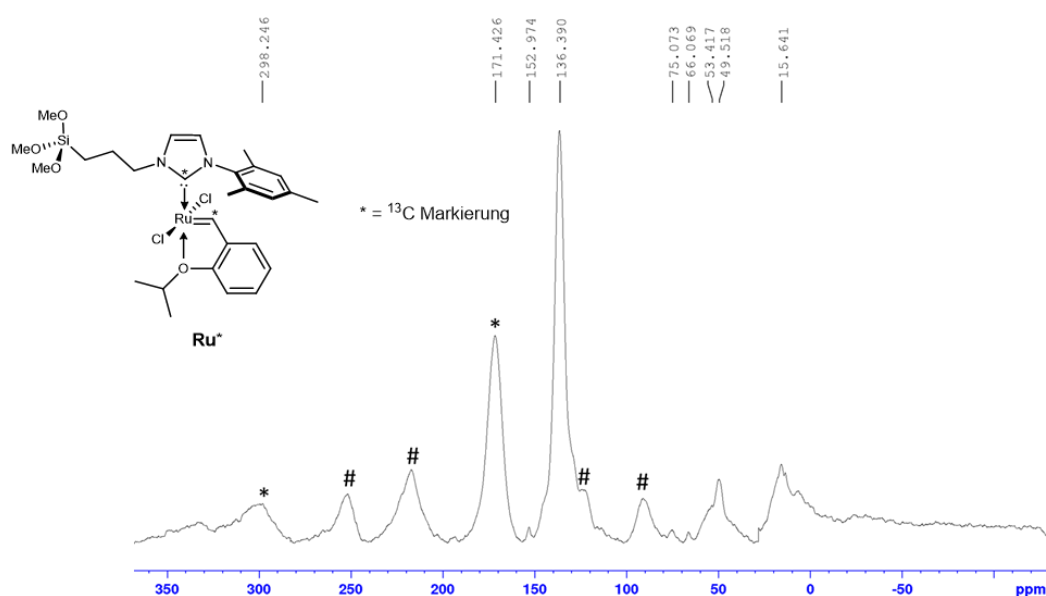


Abbildung 29: **Ru*** und das ¹³C-CP/MAS von **Ru*@SBA-15_{62Å}** nicht modifiziert.¹⁴⁵ (# = Rotationsseitenbanden)

2.1.2.2 Makrozyklisierung

Um die Auswirkungen der definierten Geometrie besser zu verstehen, wurden nicht nur unterschiedliche Porengrößen, sondern auch eine Vielzahl von Substraten **1** – **7** mit unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmessern verwendet. Diese und die Strukturen der daraus resultierenden Makrozyklen **8** – **14** sind in Abbildung 30 zu sehen.

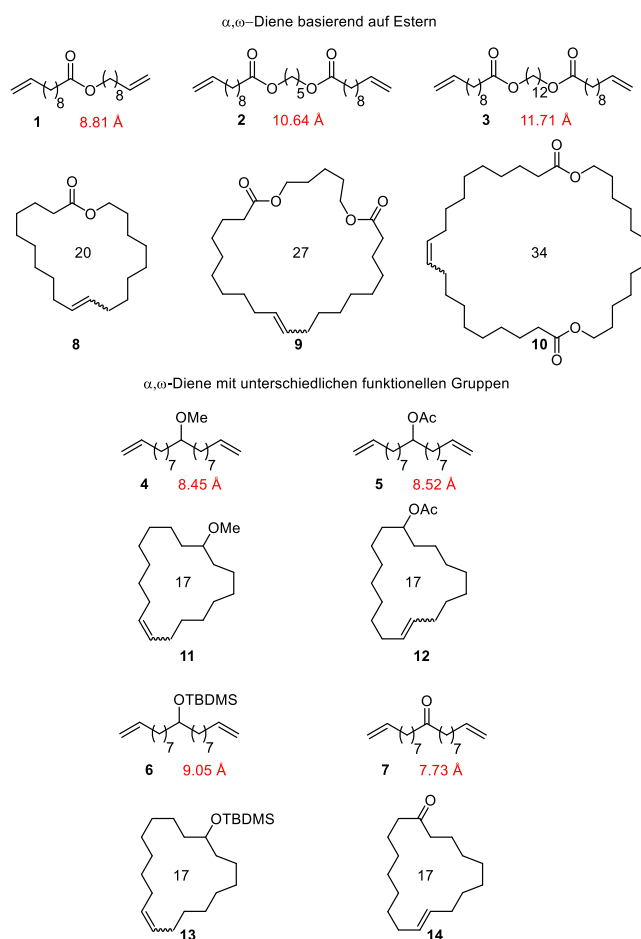


Abbildung 30: α,ω -Diene für die Makrozyklisierung mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmessern (hervorgehoben in Rot).

Die Makrozyklen **8** – **14**, mit Ausnahme von **13**, wurden von Dr. Johannes Teske hergestellt, getrennt und vollständig charakterisiert.

Die hydrodynamischen Durchmesser wurden mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gleichung (1)) berechnet.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (1)$$

D = Diffusionskoeffizient, k_B = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, η = Viskosität, r = hydrodynamischer Radius.

Die dafür nötigen Diffusionskoeffizienten D wurden mittels „diffusion ordered spectroscopy“ DOSY-NMR bei einer Temperatur von 25 °C und einer Substratkonzentration von 25 mM in deuteriertem Benzol gemessen.

Die Reaktivität des homogenen Initiators **Ru** wurde immer als Vergleich für die Reaktivität der immobilisierten Initiatoren **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}** herangezogen. Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei einem Katalysator/Substrat-Verhältnis von 1/1000, einer Substratkonzentration von 25 mM und einer Temperatur von 50 °C in deuteriertem Benzol für 24 Stunden durchgeführt. Für **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}** wurden bei der Makrozyklisierung von **1** – **7** Umsätze zwischen 15% und 55% erhalten. **Ru** erreichte unter gleichen Bedingungen Umsätze zwischen 67% und 77%. Für die korrekte Bestimmung der Umsätze mittels NMR musste aufgrund der Überlappung der Oligomersignale mit den Substratsignalen eine Dekonvolution mit MestReNova (Version 12.0.0) durchgeführt werden. Ein Beispiel für diesen Vorgang ist in Abbildung 31 zu sehen.

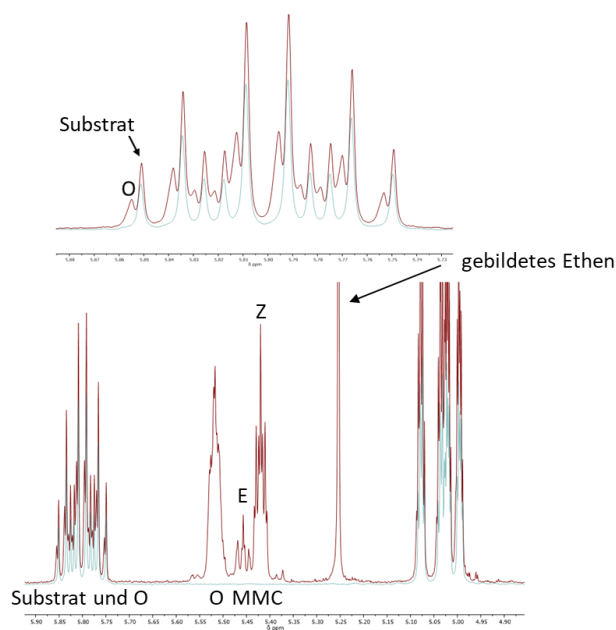


Abbildung 31: Beispielhaftes ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionsmischung nach der katalytischen Umsetzung von **2** überlagert mit dem ^1H -NMR-Spektrum des reinen Substrates. Zusätzlich eine Vergrößerung des Dekonvolution Bereichs für die exakte Bestimmung der Umsätze. (O = Oligomer, MMC = Monomakrozyklus)

Unter den untersuchten Katalysatoren wies **Ru@SBA-15_{50A}** immer die niedrigsten Umsätze auf, gefolgt von **Ru@SBA-15_{62A}** und **Ru**. Die Umsätze spiegeln die Zugänglichkeit der Poren sowie die nicht idealen Materialeigenschaften von SBA-15 wider. Dennoch ist dieses Verhalten ein weiteres Indiz, dass die konzeptuelle Idee funktioniert. Denn eine immer kleiner werdende Pore führt unweigerlich zu Diffusionsproblemen des Substrates. Werden

die Selektivitäten der Makrozyklisierungen der unterschiedlichen Substrate **1** – **7** betrachtet, wiesen die immobilisierten Initiatoren **Ru@SBA-15_{50Å}** und **Ru@SBA-15_{62Å}** stets eine höhere Selektivität auf als das homogene Analogon **Ru**. Diese Ergebnisse stimmen exakt mit dem erwarteten Effekt überein, denn **Ru@SBA-15_{50Å}** zeigt wiederum eine höhere Selektivität im Vergleich zu **Ru@SBA-15_{62Å}**. Dadurch können bei der Katalyse von **2** mit **Ru@SBA-15_{50Å}** Selektivitäten von bis zu 66% erreicht werden. Dies entspricht einer Selektivitätserhöhung von 20% unter gleichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zum homogenen Initiator **Ru**. Es stellte sich die Frage, ob die Selektivitäten durch kleinere Poren oder möglicherweise durch Modifikation der Polarität der Oberfläche weiter erhöht werden können. Zu diesem Zweck wurden die vorhandenen Materialien **Ru@SBA-15_{50/62Å}** mit Dimethoxydimethylsilan (DMDMS) behandelt. Durch die DMDMS-Behandlung sollte sich die Porengröße minimal verringern und die Oberflächenpolarität sollte sich von polar in **Ru@SBA-15_{50/62Å}** zu unpolar in **Ru@SBA-15_{50/62Å} DMDMS** ändern. Wie erwartet, zeigen die Ar-Sorptionsdaten keinen signifikanten Unterschied (vgl. Abbildung 28 und Abbildung 32).

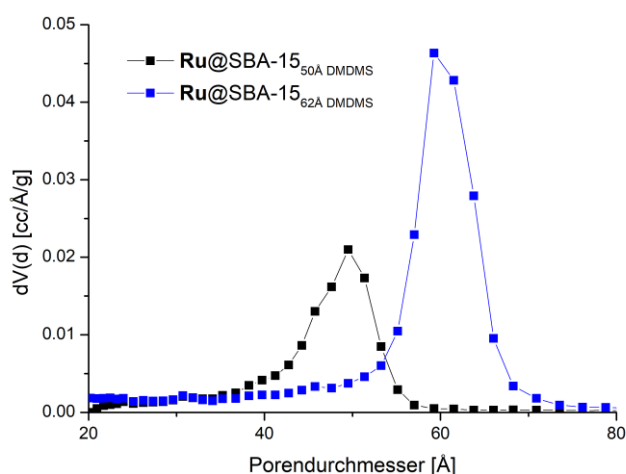


Abbildung 32: Porenverteilung von SBA-15_{50/62Å} DMDMS.

Werden die Katalyseergebnisse betrachtet, kann ein weiterer Anstieg der Selektivität beobachtet werden. Die größte Veränderung zeigte sich bei der Makrozyklisierung von Substrat **3** mit **Ru@SBA-15_{50Å} DMDMS**. Hier wurde eine Selektivitätserhöhung von 5% erreicht. Alle anderen Substrate wiesen Selektivitätserhöhungen von 1% bis 2% auf. Substrat **3** ist mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 11.71 Å unter den Substraten **1** – **7** sowohl das größte als auch eines der unpolaren Substrate. Substrat **6** sollte ähnlich unpolar sein, weshalb bei diesen Substraten auch der größte Effekt durch die DMDMS-Modifizierung zu sehen war. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse für die Makrozyklisierung der unterschiedlichen Substrate **1 – 7** mit **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**

Substrat	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	Ru	71	44
1	Ru@SBA-15 _{50A}	30	65
1	Ru@SBA-15 _{62A}	50	55
1	Ru@SBA-15 _{50A} DMDMS	30	66
1	Ru@SBA-15 _{62A} DMDMS	63	54
2	Ru	78	46
2	Ru@SBA-15 _{50A}	27	66
2	Ru@SBA-15 _{62A}	53	57
2	Ru@SBA-15 _{50A} DMDMS	30	68
2	Ru@SBA-15 _{62A} DMDMS	56	58
3	Ru	75	39
3	Ru@SBA-15 _{50A}	28	55
3	Ru@SBA-15 _{62A}	59	50
3	Ru@SBA-15 _{50A} DMDMS	20	60
3	Ru@SBA-15 _{62A} DMDMS	42	52
4	Ru	74	32
4	Ru@SBA-15 _{50A}	24	59
4	Ru@SBA-15 _{62A}	50	44
5	Ru	77	29
5	Ru@SBA-15 _{50A}	14	48
5	Ru@SBA-15 _{62A}	29	42
5	Ru@SBA-15 _{50A} DMDMS	9	51
5	Ru@SBA-15 _{62A} DMDMS	25	43
6	Ru	73	35
6	Ru@SBA-15 _{50A}	29	60
6	Ru@SBA-15 _{62A}	51	53
6	Ru@SBA-15 _{50A} DMDMS	24	64
6	Ru@SBA-15 _{62A} DMDMS	48	53
7	Ru	67	43
7	Ru@SBA-15 _{50A}	26	55
7	Ru@SBA-15 _{62A}	48	48
7	Ru@SBA-15 _{50A} DMDMS	16	57
7	Ru@SBA-15 _{62A} DMDMS	38	43

Die von *Hansen et al.* und *Tallarek et al.* durchgeführten molekulardynamischen Simulationen lieferten weitere Erkenntnisse über Veränderung der Oberflächenchemie durch die DMDMS-Modifizierung und der Wechselwirkung mit Substrat und Produkt. Dafür wurde eine 10 nm lange zylindrische Pore mit Benzol und einer Mischung aus Substrat **2** und Makrozyklus **9** im Verhältnis 1:1 simuliert. Diese Simulation wurde sowohl für **Ru@SBA-15_{50A}** als auch für **Ru@SBA-15_{50A} DMDMS** erstellt (vgl. Abbildung 33).

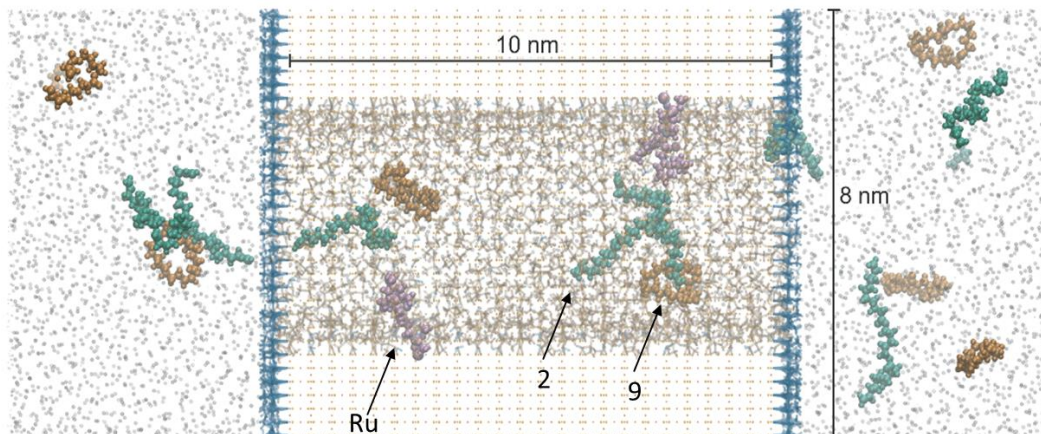


Abbildung 33: Querschnitt der simulierten Pore mit **Ru**, Substrat **2** und Makrozyklus **9**.

Es wurde festgestellt, dass sich aufgrund der polareren Oberfläche von **Ru@SBA-15_{48Å}** das Substrat und der Makrozyklus aufgrund der Wasserstoffbrücken zwischen Carbonyl und Silanol vermehrt an der Porenwand anreichern. Die hydrophoberen Enden reichen dahingegen in das Innere der Pore. Bei **Ru@SBA-15_{50Å}** **DMDMS** wird diese Anreicherung von Substrat und Produkt angesichts der unpolaren Oberfläche minimiert. Es zeigte sich außerdem, dass die Diffusion von Molekülen bei **Ru@SBA-15_{50Å}** **DMDMS** schneller ist als bei **Ru@SBA-15_{50Å}**. Diese Tatsache lässt sich durch das verstärkte Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen bei **Ru@SBA-15_{50Å}** erklären. Die schnellere Diffusion kann die erhöhte Selektivität von **Ru@SBA-15_{50Å}** **DMDMS** erklären, da gebildeter Makrozyklen schneller abtransportiert werden können und etwaige Nebenreaktionen wie die erneute ringöffnende Metathese oder ADMET-Oligomerisierung unterdrückt werden. Darüber hinaus weist **Ru@SBA-15_{50Å}** **DMDMS** eine geringere lokale Substratkonzentration an der Oberfläche auf.

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse von **Ru**, **Ru@SBA-15_{50/62Å}** und **Ru@SBA-15_{50/62Å}** **DMDMS** mit **1 – 7** grafisch zusammengefasst.

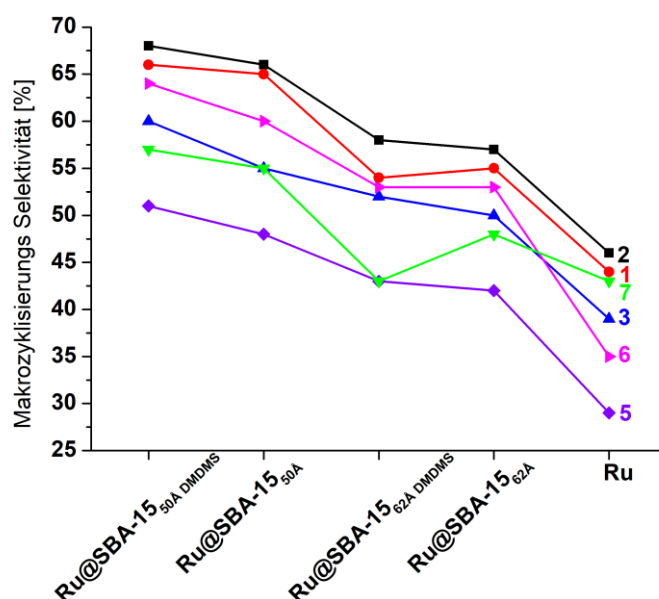


Abbildung 34: Selektivitäten für die Makrozyklisierung von 1 – 7 (ausgenommen 4) mit **Ru**, **Ru@SBA-15_{50/62Å}** und **Ru@SBA-15_{50/62Å} DMDMS**.

Werden die Selektivitäten für **Ru@SBA-15_{50Å}** und **Ru@SBA-15_{50Å} DMDMS** mit den Ergebnissen von **Ru** normiert, indem der homogene Katalysator als Referenz (100%) verwendet wird, kann zusätzlich eine Abhängigkeit der Selektivitätserhöhung zum hydrodynamischen Durchmesser der Substrate 1 – 7 (ausgenommen 4) beobachtet werden (vgl. Abbildung 35).

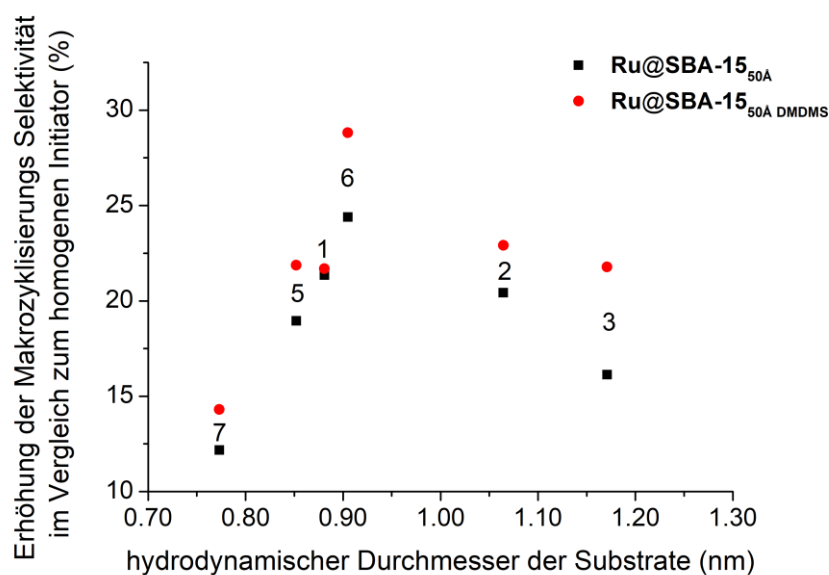


Abbildung 35: Erhöhung der Selektivität der Makrozyklisierung im Vergleich zu **Ru** in Abhängigkeit des hydrodynamischen Durchmesser der Substrate.

Neben der richtigen Porengröße und Oberflächenpolarität spielt auch die Substratgröße eine entscheidende Rolle. Nur mit der richtigen Kombination kann das Maximum an MMC-Selektivität erreicht werden.

Zusätzlich zu den Reaktionen unter Standardbedingungen wurde Substrat **2** weiter untersucht. Zu Beginn wurden kinetische Messungen durchgeführt, um festzustellen, ob zuerst das Oligomer und dann der Makrozyklus gebildet wird (siehe Fogg *et al.*¹³²) oder direkt der Makrozyklus, wie in der Einleitung (Kapitel 2.1.1) postuliert. Die folgende Abbildung zeigt die kinetischen Messungen von **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**. Für **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}** entspricht jeder Punkt einer unabhängigen Reaktion, die zum angegebenen Zeitpunkt durch Filtration beendet wurde.

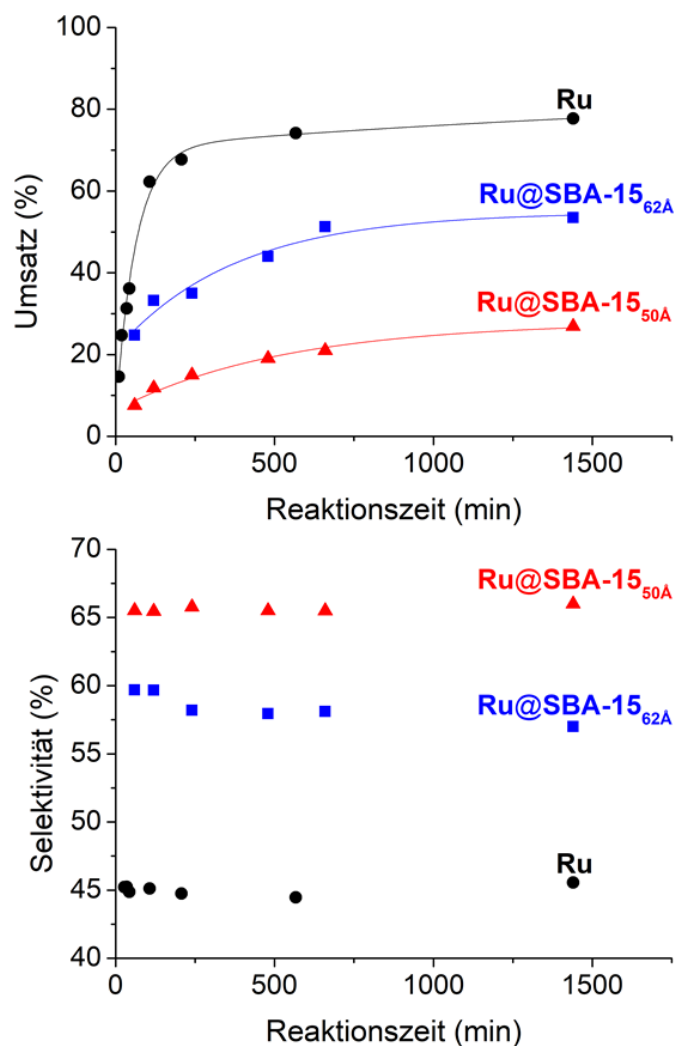


Abbildung 36: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von der Reaktionszeit von **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}** mit **2**.

Das Diagramm der Umsatzreaktionszeit zeigt erneut die bereits erwähnten Diffusionsprobleme der Materialien. Die Reaktionskinetik von **Ru@SBA-15_{50A}** ist im Vergleich zu **Ru@SBA-15_{62A}** wesentlich langsamer. **Ru** weist die schnellste Reaktion auf. Die Makrozyklisierungsselektivität ändert sich im Verlauf der Kinetik bei jedem der Katalysatoren nur minimal. Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur

untersucht. Wird die Makrozyklisierungsreaktion bei einer Temperatur von 10 °C durchgeführt, werden nur geringe Umsätze von 4% mit **Ru@SBA-15_{50A}** und 11% mit **Ru@SBA-15_{62A}** erhalten. Bei einer Temperaturerhöhung um 60 °C können bereits Umsätze von 35% mit **Ru@SBA-15_{50A}** und 73% mit **Ru@SBA-15_{62A}** erzielt werden. Wird Abbildung 37 betrachtet, ist zu sehen, dass der Katalysator bei dieser Temperatur noch keine Anzeichen der Zersetzung aufweist, da der Umsatz mit steigender Temperatur nahezu linear ansteigt. Der limitierende Faktor war in diesem Fall der Siedepunkt des Lösungsmittels. Benzol siedet unter normal Druck bereits bei etwa 80 °C, so dass die Temperatur nicht weiter erhöht werden konnte. Bei der Selektivität weisen die Materialien ein lineares Verhalten auf und steigen mit der Temperatur von 62% bei **Ru@SBA-15_{50A}** und 53% bei **Ru@SBA-15_{62A}** auf 69% respektive 62%. Dies entspricht einer Selektivitätserhöhung von 10% bei einer Temperaturerhöhung um 60 °C.

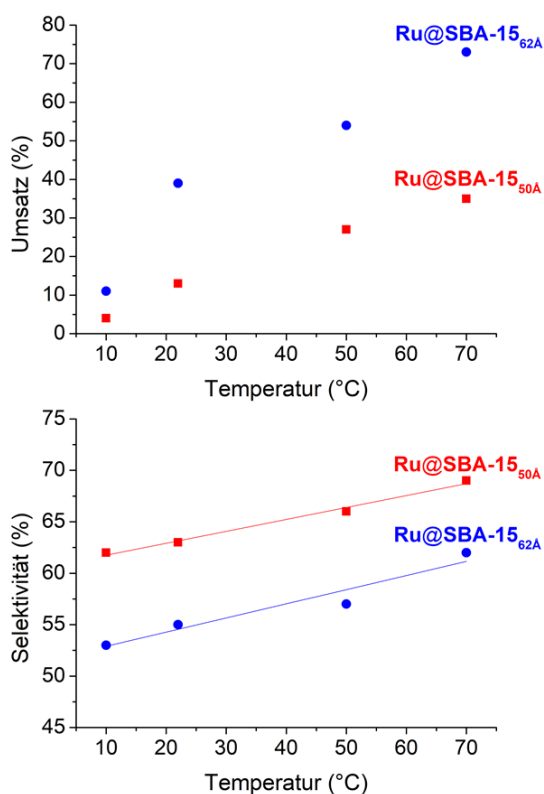


Abbildung 37: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur von **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}** mit 2.

Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der niedrigeren Viskosität und damit in der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit des Substrats. Zusätzlich wird mit steigender Temperatur die Stabilität des Metallacyclobutan-Zwischenproduktes verringert, was zu höheren Umsätzen führt.¹⁴⁶ Schließlich reduziert sich aufgrund der höheren Temperatur die Verweilzeit der Substrate auf der Oberfläche.¹⁴⁷ Die katalytischen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4: Ergebnisse für die Variation der Temperatur in der Makrozyklisierung von **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**

Temperatur [°C]	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
10	Ru@SBA-15_{50A}	4	62
22	Ru@SBA-15_{50A}	13	63
50	Ru@SBA-15_{50A}	27	66
70	Ru@SBA-15_{50A}	35	69
10	Ru@SBA-15_{62A}	11	53
22	Ru@SBA-15_{62A}	39	55
50	Ru@SBA-15_{62A}	54	57
70	Ru@SBA-15_{62A}	73	62

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Makrozyklisierung bei erhöhter Substratkonzentration. Daher wurden fünf verschiedene Konzentrationen für Substrat **2** getestet. Die niedrigste Konzentration von 5 mM liefert dabei Selektivitäten zwischen 80% und 90%. Der Unterschied zwischen den drei Initiatoren **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}** ist nur minimal. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Selektivität der Makrozyklisierung bei allen System exponentiell ab (vgl. Abbildung 38). Bei einer Konzentration von 100 mM werden Selektivitäten zwischen 20% und 40% erhalten. **Ru@SBA-15_{50A}** liefert dabei stets die höchsten Selektivitäten. Die Daten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse für die Variation der Substratkonzentration in der Makrozyklisierung von **2** mit **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**

Substratkonzentration [mM]	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
5	Ru	78	82
10	Ru	76	70
20	Ru	80	53
25	Ru	78	46
100	Ru	91	23
5	Ru@SBA-15_{50A}	29	88
10	Ru@SBA-15_{50A}	33	81
20	Ru@SBA-15_{50A}	35	70
25	Ru@SBA-15_{50A}	27	66
100	Ru@SBA-15_{50A}	19	35
5	Ru@SBA-15_{62A}	46	88
10	Ru@SBA-15_{62A}	50	78
20	Ru@SBA-15_{62A}	57	63
25	Ru@SBA-15_{62A}	54%	57
100	Ru@SBA-15_{62A}	43%	26

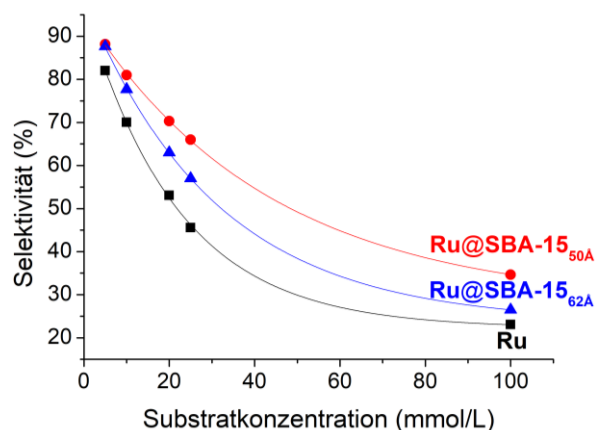


Abbildung 38: Variation der Substratkonzentration in der Makrozyklisierung von **2** mit **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**.

Zu Beginn der Diskussion wurde eine konzentrationsunabhängige Makrozyklisierung postuliert welche, wie aus Abbildung 38 ersichtlich, mit diesem System nicht erreicht werden konnte. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Position des Katalysators auf dem Material. Die Bedeutung einer selektiven Passivierung der äußeren Silanole wurde bereits erläutert. Entgegen der weitverbreiteten Meinung, dass eine Passivierung der äußeren Silanole nicht notwendig ist, weil die äußere Oberfläche nur ein Bruchteil der Gesamtoberfläche ausmacht, sollte hier auch der Eingang der Pore berücksichtigt werden. Am Eingang der Pore ist der Effekt durch die definierte Geometrie der Pore nicht vollständig abgedeckt. Erst durch eine Immobilisierung des Initiators im Inneren der Pore kann der Effekt vollständig ausgeschöpft werden. Dies hat jedoch den Nachteil, dass die Diffusionsprobleme umso größer und der Umsatz umso geringer sind, je weiter der Initiator im Inneren der Pore liegt. Um dieses Verhalten weiter zu untersuchen, wurden zusätzliche Makrozyklisierungsreaktionen mit unterschiedlichen Katalysator:Substrat-Verhältnissen durchgeführt (siehe Abbildung 39). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse für die Variation des Katalysator:Substrat-Verhältnisses in der Makrozyklisierung von **2** mit **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**

Kat.:Substrat Verhältnis [mol%]	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0.05	Ru	78	46
0.1	Ru	78	46
0.2	Ru	79	46
0.3	Ru	79	46
0.4	Ru	79	47
0.05	Ru@SBA-15_{50A}	16	68
0.1	Ru@SBA-15_{50A}	27	66
0.2	Ru@SBA-15_{50A}	44	64
0.3	Ru@SBA-15_{50A}	52	61
0.4	Ru@SBA-15_{50A}	55	60
0.05	Ru@SBA-15_{62A}	29	64
0.1	Ru@SBA-15_{62A}	54	57
0.2	Ru@SBA-15_{62A}	65	53
0.3	Ru@SBA-15_{62A}	69	51
0.4	Ru@SBA-15_{62A}	71	51

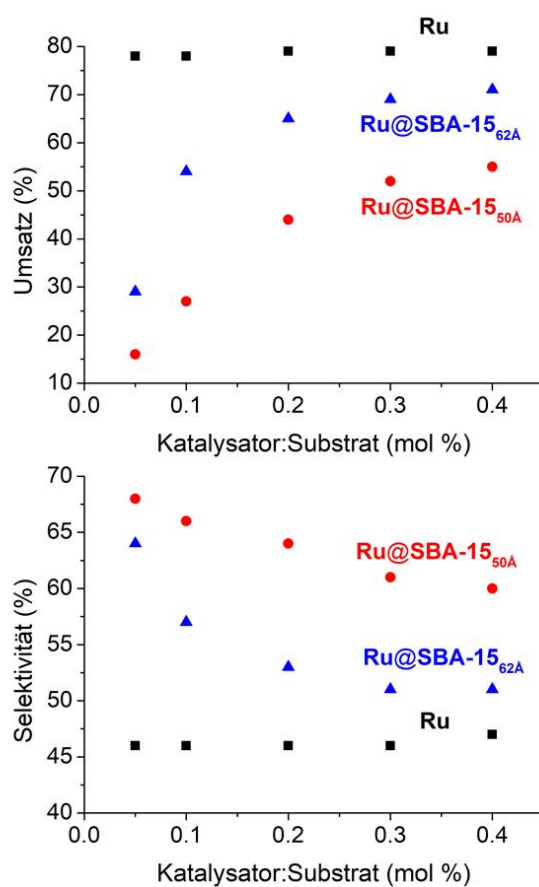


Abbildung 39: Variation des Katalysator:Substrat-Verhältnisses in der Makrozyklisierung von **2** mit **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**.

Der homogene Katalysator **Ru** zeigt das erwartete Verhalten. Der Umsatz steigt trotz des zunehmenden Katalysator:Substrat-Verhältnisses nicht an. Bei der Konzentration von 25 mM erreicht die Reaktion von **2** mit **Ru** bei einem Umsatz von ~79% ein Gleichgewicht zwischen Substrat, Makrozyklus und Oligomer. Bei der Selektivität ist ein leichter Anstieg auf 47% zu verzeichnen. Durch Extrapolation dieser Daten kann bei einem Katalysator:Substrat-Verhältnis von 100% eine Selektivität von nahezu 100% erreicht werden. Wenn der Katalysator in stöchiometrischer Menge verwendet wird, reagiert theoretisch jedes Substratmolekül mit einem Katalysatormolekül. Werden die Daten für **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}** betrachtet, so ist beim Umsatz zu sehen, dass sich der Wert einem Plateau annähert. Mit **Ru@SBA-15_{50A}** besitzt dieses Plateau etwa einen Wert von 60%. Für **Ru@SBA-15_{62A}** liegt dieser Wert bei etwa 75%. Die Selektivität hingegen fällt bei leichter Erhöhung des Verhältnisses stark ab. Dieses Phänomen kann ebenfalls mit Katalysator Molekülen erklärt werden, die am Anfang der Pore lokalisiert sind. Unter der Annahme, dass der Katalysator eine zeitlich begrenzte Lebensdauer besitzt, sind Katalysatormoleküle weiter außen insgesamt produktiver als Katalysatormoleküle weit im Inneren der Pore. Bei einer Erhöhung der Zahl der katalytisch aktiven Zentren nimmt der Selektivitätserhöhungseffekt stark ab, weil sich ab einem bestimmten Umsatz ein Gleichgewicht ausbildet und ausschließlich die Katalysatoren am Porenmund die Katalyse betreiben.

Zuletzt wurde die Reproduzierbarkeit und die Skalierbarkeit der Reaktionen getestet, um verwendbare Mengen Makrozyklus herzustellen. Die folgende Tabelle zeigt die Skalierbarkeit.

Tabelle 7: Ergebnisse der hochskalierten Makrozyklisierungen von **2** mit **Ru**, **Ru@SBA-15_{50A}** und **Ru@SBA-15_{62A}**.

Menge Stammlösung 25mM [ml]	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	Ru	78	46
1	Ru@SBA-15_{50A}	27	66
1	Ru@SBA-15_{62A}	53	57
25	Ru	81	47
25	Ru@SBA-15_{50A}	23	66
25	Ru@SBA-15_{62A}	48	57

Wird die Reaktion um einen Faktor 25 hochskaliert, werden trotz der großen Menge etwa dieselben Ergebnisse erhalten. Der Umsatz schwankt maximal um etwa 5%, die Selektivität weicht maximal um 1% ab.

2.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Ein modifizierter **GH2** Katalysator wurde auf maßgeschneiderten mesopörisen SBA-15-Materialien mit definierter Geometrie und sorgfältig modifizierter Oberfläche immobilisiert. In der Makrozyklisierung mittels Ringschlussmetathese konnte ein Zusammenhang zwischen Porengröße und Makrozyklisierungsselektivität beobachtet werden. Die Selektivität der Makrozyklisierung ist nicht nur von der Porengröße abhängig, sondern auch von der Substratgröße, der Temperatur, dem Katalysator:Substrat-Verhältnis sowie von der Oberflächenmodifikation. Durch molekulardynamische Simulation konnte besser verstanden werden, wie die Oberflächenmodifikation die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Substrates und des Produktes ändert. Zusätzlich konnten kinetische Messungen einen Einblick in den Reaktionsablauf gewähren, der sich für die immobilisierten Katalysatoren stark von literaturbekannten Katalysatorsystemen unterscheidet. Dieses Konzept zeigt, dass Makrozyklisierungsreaktionen bei höherer Substratkonzentrationen als üblich durchgeführt werden können. Die folgende Abbildung fasst die erhaltenen Erkenntnisse zusammen.

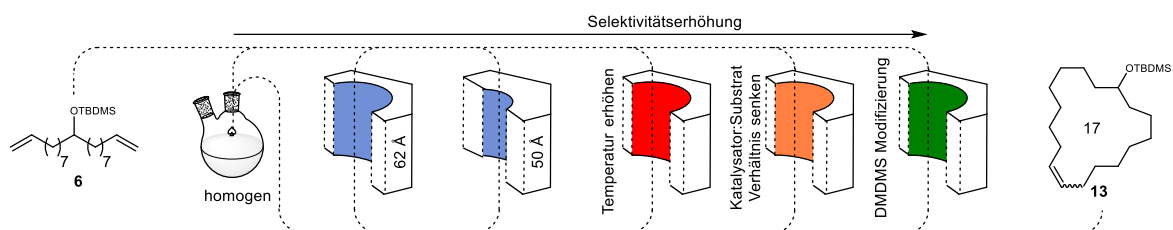


Abbildung 40: Modifikation der Reaktionsbedingungen, um eine bestmögliche Makrozyklisierungs-Selektivität zu erhalten.

Der nächste Schritt bestand darin, dieses System für einen kontinuierlichen Betrieb aufzurüsten. Dafür war es notwendig, von SBA-15 auf eine sphärische Silika umzusteigen. Nur so war es möglich, Reaktoren für den Einsatz im Durchfluss zu füllen und zu verdichten. Zusätzlich war die direkte Immobilisierung von weiteren Initiatoren denkbar. Eine Immobilisierung ohne Linker sollte aufgrund des verstärkten Oberflächeneffekts zu einer weiteren Selektivitätserhöhung führen. Hierfür erschienen die kationischen Molybdän- und Wolfram-Alkyliden-Imido-NHC-Komplexe aufgrund ihrer Reaktivität und Stabilität geeignet.

2.2 Olefin Ringschluss-Metathese unter räumlicher Begrenzung und kontinuierlichem Fluss

Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: F. Ziegler, J. Teske, I. Elser, M. Dyballa, W. Frey, H. Kraus, N. Hansen, J. Rybka, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 48, 19014–19022. Copyright 2019 American Chemical Society. F. Ziegler, T. Roider, M. Pyschik, C. P. Haas, D. Wang, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2234–2241. Copyright 2021 The Authors. ChemCatChem published by Wiley-VCH GmbH. U. Tallarek, J. Hochstrasser, F. Ziegler, X. Huang, C. Kübel, M. Buchmeiser *ChemCatChem* **2021**, *13*, 281-292. Copyright 2021 The Authors. ChemCatChem published by Wiley-VCH GmbH.

2.2.1 Einleitung

Bislang gibt es nur sehr wenige Veröffentlichungen, in denen die RCM im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt wurde.¹⁴⁸ Dabei wird häufig lediglich das Produkt in Form von Umsatz und Selektivität analysiert. Die Vorteile des kontinuierlichen Betriebs von Reaktionen liegen nicht nur in der vereinfachten Abtrennung der Produkte vom Katalysator und einer höheren Produktmenge, sondern auch in der Reaktionsverfolgung und der Reaktionsanalyse. Dadurch ist es möglich, die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Durchflussgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit der Substrate am katalytischen Zentrum genau zu steuern und eine Erhöhung der Selektivität und/oder eine Steigerung des Umsatzes zu erzwingen.

In diesem Kapitel wird das Konzept der Makrozyklisierung in definierter Geometrie auf den kontinuierlichen Prozess angewendet. Zu diesem Zweck wird der bereits veröffentlichte Ruthenium-Katalysator (**Ru**) kovalent auf sphärische, funktionalisierte Silika-Materialien mit unterschiedlicher Porengröße immobilisiert, in Mikroreaktoren gepackt und bei unterschiedlichen Reaktionsflüssen und Temperaturen untersucht.

2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.2.1 Materialcharakterisierung

Die Katalysatorsynthese von **Ru** und die Vorgehensweise der Materialmodifikation wurden bereits in Kapitel 2.1.2.1 ausführlich behandelt. Bei den verwendeten Materialien handelt es sich um amorphe, sphärische Silika-Partikel mit einer Partikelgröße von $\sim 5 \mu\text{m}$. Da die Mikroreaktoren bei erhöhtem Druck gepackt werden, konnte SBA-15 in dieser Arbeit nicht verwendet werden, weil es beim Packungsprozess pulverisiert worden wäre. Dennoch wurden auch hier zwei verschiedene Porengrößen von 60 Å und 100 Å verwendet. Die Materialien werden in der weiteren Diskussion mit **Si_{60Å}** und **Si_{100Å}** bezeichnet. Die N₂-Isothermen und Porenverteilungen von **Si_{60Å}** und **Si_{100Å}** sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

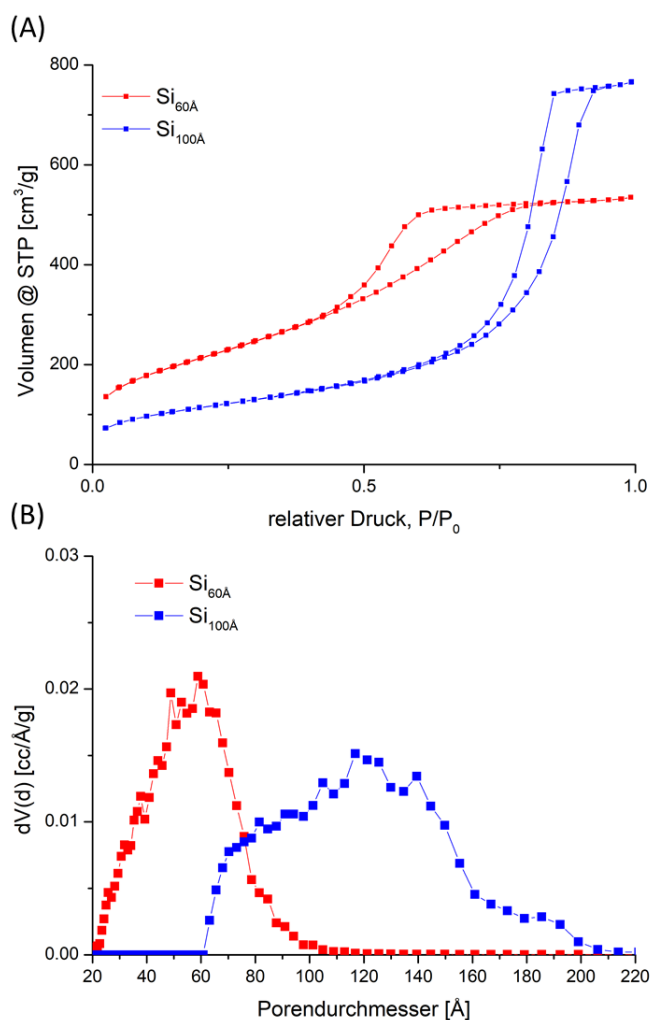


Abbildung 41: (A) N₂-Sorptionsisotherme und (B) Porenverteilung von **Si_{60Å}** und **Si_{100Å}**.

Die in dieser Arbeit gezeigten Sorptionsdaten unterscheiden sich geringfügig von den Sorptionsdaten in der Veröffentlichung von Tallarek und Buchmeiser *et al.*¹⁴⁹ Die Daten in der

Publikation wurden extern mit Hilfe eines „Thermo Scientific Surfer“-Porosimeter von der Firma Thermo Fisher Scientific bestimmt. Die in Abbildung 41 dargestellten Daten wurden unter Verwendung eines „Autosorb iQ MP“ von der Firma Quantachrome Instruments aufgenommen. Die Oberflächen und die Porenverteilungen wurden in beiden Fällen mit Hilfe der „non-local density functional theory“ (NLDFT) für zylindrische Adsorptionssporen von Zeolithen und Silika berechnet. Die Daten wurden in der folgenden Tabelle zusammengefasst und zeigen den selben Trend zu den veröffentlichten Daten.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Porenvolumina, der spezifischen Oberflächen und der Porenverteilungen von **Si_{60A}** und **Si_{100A}**.

Porengröße [Å]	Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]	spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenverteilung [Å]
60	0.80	626	20 – 100
100	1.16	409	60 – 200

Die Oberflächen von **Si_{60A}** und **Si_{100A}** lagen mit 400 – 600 m²g⁻¹ im selben Bereich, wie die der SBA-15 Materialien. Die Porenverteilung war allerdings im Vergleich zu den zuvor verwendeten SBA-15 Materialien (siehe Abbildung 27 und Abbildung 28) wesentlich breiter. Die Porengröße von **Si_{60A}** lag zwischen 20 Å und 100 Å, die von **Si_{100A}** zwischen 60 Å und 200 Å. Die Immobilisierung von **Ru** wurde wie in Kapitel 2.1.2.1 durchgeführt. Dabei ergaben sich Ruthenium-Beladungen von 7.1 µmol g⁻¹ für **Ru@Si_{60A}** und 33.2 µmol g⁻¹ für **Ru@Si_{100A}**. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Ru-Beladung der immobilisierten Materialien **Si_{60A}/100A**.

Porengröße [Å]	Verwendete Silika Menge [mg]	c(Ru) in verdünnter Probe [mg/L]	c(Ru) auf dem Silika [µmol Ru/g Silika]
Ru@Si			
60	51	1.46	7.1
100	69	9.27	33.2

Die wesentlich höhere Beladung von **Si_{100A}** ist auf die besser zugängliche Porosität und die größeren Poren zurückzuführen und folgt dem gleichen Trend wie für SBA-15. Obwohl **Si_{60A}** die größere Oberfläche aufweist, ist die zugängliche Porosität niedriger im Vergleich zu **Si_{100A}** und zeigt deshalb niedrigere Beladungen nach der Immobilisierung von **Ru**. *Tallarek et al.* konnte außerdem den Größenausschluss des Katalysators bei der Immobilisierung dieser zwei Materialien zeigen. Dabei weist **Si_{60A}** einen ausgeprägteren Größenausschluss-Effekt als **Si_{100A}** auf.^{149b}

2.2.2.2 Reaktionsaufbau

Zu Testzwecken wurden die ersten Mikroreaktoren in Stuttgart gefüllt und getestet. Der vorläufige experimentelle Aufbau für die ersten Reaktionstests ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

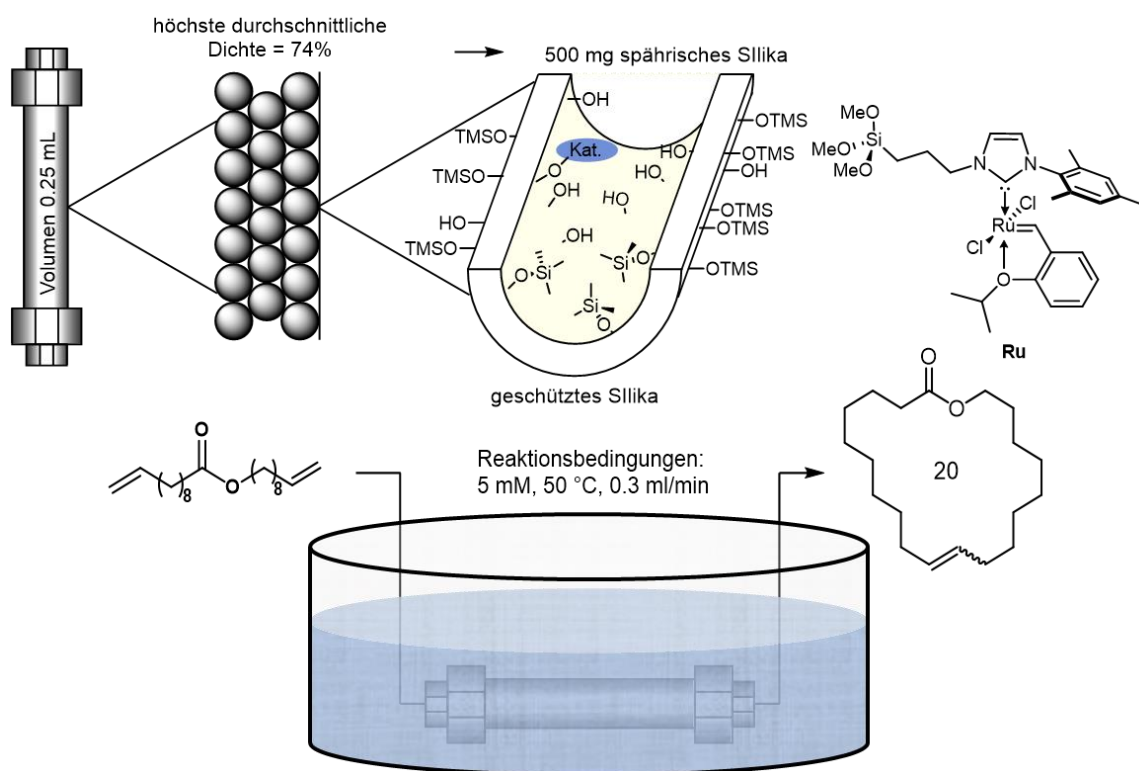


Abbildung 42: Reaktoraufbau in Stuttgart mit sphärischen Silika und einem immobilisierten Ruthenium-Katalysator in der Makrozyklisierung von **1**. 5 mM Substratkonzentration temperiert in einem Wasserbad bei 50 °C.

Es wurde **Ru@Si_{60A}** ohne Verdichtung in die Mikroreaktoren gefüllt und mit Substratlösung (5 mM von **1**) bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,3 mL min⁻¹ durchströmt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur gestartet. Während der ersten 60 Minuten wurde der Mikroreaktor mit einem Wasserbad auf 50 °C temperiert. Zur Bestimmung der Selektivität und des Umsatzes wurde 30 Minuten lang Reaktionslösung aufgefangen, eingengt und mittels NMR untersucht. In den ersten 30 Minuten konnte die Selektivität aufgrund verschiedener Isomerisierungsprodukte nicht bestimmt werden. Nach der Einlaufphase des Reaktors war eine Bestimmung der Selektivität und des Umsatzes mittels NMR möglich. Bei 50 °C zeigte sich über die zweite Stunde der Reaktion ein Umsatz von etwa 20% und eine Selektivität von etwa 86%. Die hohe Selektivität ist durch die geringe Substratkonzentration von 5 mM zu erklären. Nach zwei Stunden wurde der Reaktor für weitere zwölf Stunden über Nacht betrieben. Die dabei gesammelte Reaktionslösung zeigte einen Umsatz von 11% und eine Selektivität von 87% auf. Die Reaktionslösung wies weder eine farbliche

Veränderung noch Katalysator-Signale im $^1\text{H-NMR}$ auf. Dies sind klare Anzeichen, dass der Katalysator während der Reaktion am Trägermaterial verbleibt. Die Ergebnisse der ersten Katalysen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 10: Die ersten Ergebnisse der kontinuierlichen Makrozyklisierung von **1** mit $\text{Ru@Si}_{60\text{A}}$.

Fraktion	Selektivität [%]	Umsatz [%]	Temperatur [°C]
1 ^a	-	10	RT
2 ^a	88	12	RT – 50
3 ^a	84	22	50
4 ^a	87	19	50
5 ^b	87	11	50

a) 30 Minuten gesammelt

b) 12 Stunden gesammelt

Mit diesen ersten Erkenntnissen konnte nun im Arbeitskreis von Prof. Tallarek an der Philipps-Universität Marburg ein professionellerer und reproduzierbarer Aufbau vorgenommen werden. Die Mikroreaktoren wurden von *Tallarek et al.* gepackt, um ein dichtes, stabiles und homogenes Katalysatorbett zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden Suspensionen des bereitgestellten $\text{Ru@Si}_{60\text{A}}$ und $\text{Ru@Si}_{100\text{A}}$ in trockenem Toluol in einer Handschuhbox angefertigt und an Luft bei bis zu 75 bar gepackt. Das Verdichten der Packung in der Handschuhbox unter Schutzatmosphäre konnte nicht realisiert werden. Das Packen der Mikroreaktoren war das Ausschlusskriterium für die Verwendung von SBA-15, da es keine sphärischen Partikel besitzt. Durch den Einsatz eines Thermostaten konnte der Mikroreaktor bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer Temperaturstabilität von $\pm 0.05\text{ }^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Reaktionsflüssen getestet werden. Der Aufbau in Marburg ist in Abbildung 43 zu sehen.

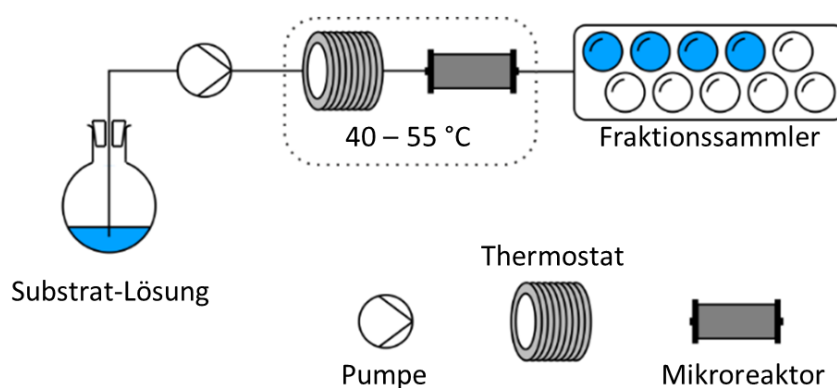


Abbildung 43: Reaktoraufbau in Marburg mit $\text{Ru@Si}_{60\text{A}}$ und $\text{Ru@Si}_{100\text{A}}$ Makrozyklisierung von **1**. Substratkonzentration 25 mM, temperiert mit einem Thermostat bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 40 – 60 °C und einem Fraktionsssammler für die NMR-Analyse der Umsätze und Selektivitäten.

2.2.2.3 Makrozyklisierung

Die Makrozyklisierungen und die Bestimmung der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten wurden ebenfalls von *Tallarek et al.* durchgeführt. Für die Bestimmung der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Durchflüssen wurden das Volumen und die Porosität unter Annahme einer Pfropfenströmung verwendet. Um ein möglichst genaues Ergebnis zu erhalten, wurden auch die Ergebnisse der molekulardynamischen Simulation bezüglich der Adsorption des Substrates berücksichtigt. Die verwendeten Durchflussgeschwindigkeiten und Reaktionszeiten sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Verwendete Durchflussgeschwindigkeiten und die daraus bestimmten Reaktionszeiten für **Ru@Si_{60Å}** und **Ru@Si_{100Å}**.

Durchflussgeschwindigkeit [mL min ⁻¹]	Reaktionszeit [s]	
	Ru@Si _{60Å}	Ru@Si _{100Å}
0.07	171.8 ± 2.0	263.3 ± 1.7
0.10	117.6 ± 0.6	185.8 ± 0.4
0.15	79.0 ± 0.6	124.6 ± 1.3
0.23	52.1 ± 0.3	80.3 ± 0.6
0.30	40.4 ± 0.5	61.7 ± 0.4

Die Reaktionsdurchführung wurde bei einer Temperatur $T = 50\text{ °C}$ und einer Durchflussgeschwindigkeit von $Q = 0.15\text{ mL min}^{-1}$ gestartet. Nach den ersten zwei Datenpunkten wurde die Temperatur automatisch auf $T = 40\text{ °C}$ gesenkt und die Durchflussgeschwindigkeit variiert. Vor jeder Probenentnahme wurde eine Äquilibrierungsphase eingehalten, um konstante Durchflussgeschwindigkeiten und Temperaturen zu gewährleisten. Diese Äquilibrierungsphase ist hauptsächlich von der Durchflussgeschwindigkeit abhängig und endete, wenn 0.8 mL der Reaktionslösung gesammelt wurde. Bei der Probenentnahme wurden 2.45 mL Reaktionslösung aufgefangen, eingengt und manuell mittels ¹H-NMR analysiert. Nach den fünf Durchflussgeschwindigkeiten wurde die Temperatur um $\Delta T = 5\text{ °C}$ erhöht und das Verfahren erneut gestartet. Die Selektivität und Umsätze wurden wie in Kapitel 2.1.2.2 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Verlauf eines Mikroreaktors (**Ru@Si_{60A}**): Selektivität und Umsatz in Abhängigkeit der Durchflussgeschwindigkeit Q und der Temperatur T.

Zeit [min]	Fraktion	T [°C]	Reaktionszeit $t_{\text{reakt.}}$ [s]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
26	1	50	79	14.6	56.6
42	2	50	79	15.2	56.3
96	3	40	172	10.7	54.9
148	4	40	118	6.8	56.0
184	5	40	79	3.9	56.9
208	6	40	52	2.5	56.9
225	7	40	40	1.9	57.9
273	8	45	172	6.3	57.9
325	9	45	118	3.8	58.4
361	10	45	79	1.8	56.9
385	11	45	52	1.3	56.3
402	12	45	40	1.0	54.3
450	13	50	172	3.5	60.8
502	14	50	118	1.9	59.8
538	15	50	79	1.1	57.9
562	16	50	52	0.7	53.3
579	17	50	40	0.6	51.3
627	18	55	172	2.0	59.7
679	19	55	118	1.2	57.9
715	20	55	79	0.7	52.7
739	21	55	52	0.5	44.6
756	22	55	40	0.4	42.3

Die erhaltenen Umsätze wurden gegen die Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen, um Abbildung 44 zu erhalten.

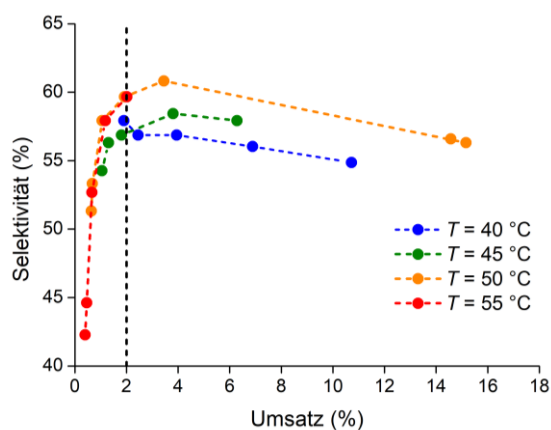


Abbildung 44: Auftragung der Umsätze gegen die Selektivitäten von **Ru@Si_{60A}** über die ersten 756 Minuten bei der Makrozyklisierung von **1** bei einer Substratkonzentration von 25 mM in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen und Durchflussgeschwindigkeiten.

Bei einem Umsatz von ~2% (schwarz in Abbildung 44) wird das Ringkettengleichgewicht zwischen Oligomer, Makrozyklus und Substrat erreicht. Dieses Ringkettengleichgewicht ist dabei weitestgehend temperaturunabhängig.

Wie in Tabelle 12 zu sehen ist, nahm die Reaktivität des Mikroreaktors über die Zeit stark ab. Dieses Verhalten lässt sich durch die Zersetzung des Katalysators erklären. Bei der Zersetzung des Katalysators entstehen Ruthenium-Hydrid-Komplexe, welche in der Lage sind, entständige Doppelbindungen zu internen Doppelbindungen zu isomerisieren.^{134a} Diese Isomerisierungsprodukte sind quantitativ schwer zu analysieren, lassen sich aber in den NMR-Spektren leicht vom Makrozyklus unterscheiden (siehe Abbildung 45). Für **Ru@SBA-15** existierte dieses Problem nur bei sehr hohen Temperaturen von über 80 °C.

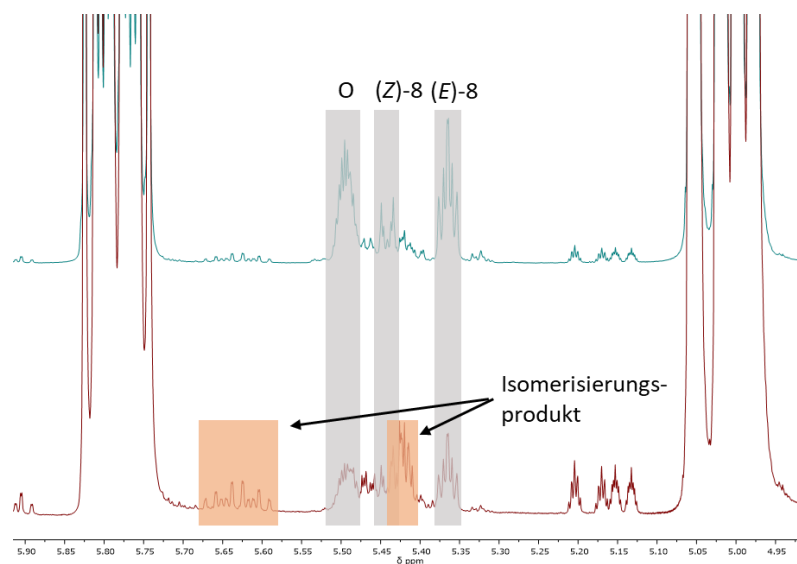


Abbildung 45: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Fraktion 3 (türkis, oben) und Fraktion 18 (rot, unten) für die Makrozyklisierung von **1** mit **Ru@Si_{60A}**.

Da der *E*-Makrozyklus (**(E)-8**) nicht von der Überlagerung durch Isomerisierungssignale betroffen war, konnte mit Hilfe des *Z/E* Verhältnisses vorheriger Fraktionen die Selektivität bestimmt werden. Mit **Ru@Si_{100A}** konnte aufgrund der Isomerisierung keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden, weshalb dieser Reaktor in der weiteren Diskussion nicht mehr berücksichtigt wird.

Mit Hilfe der aus Tabelle 12 entnommenen Daten konnten auch Umsatz-Zeit- bzw. Selektivität-Zeit-Diagramme für den Verlauf des Mikroreaktors erstellt werden (siehe Abbildung 46).

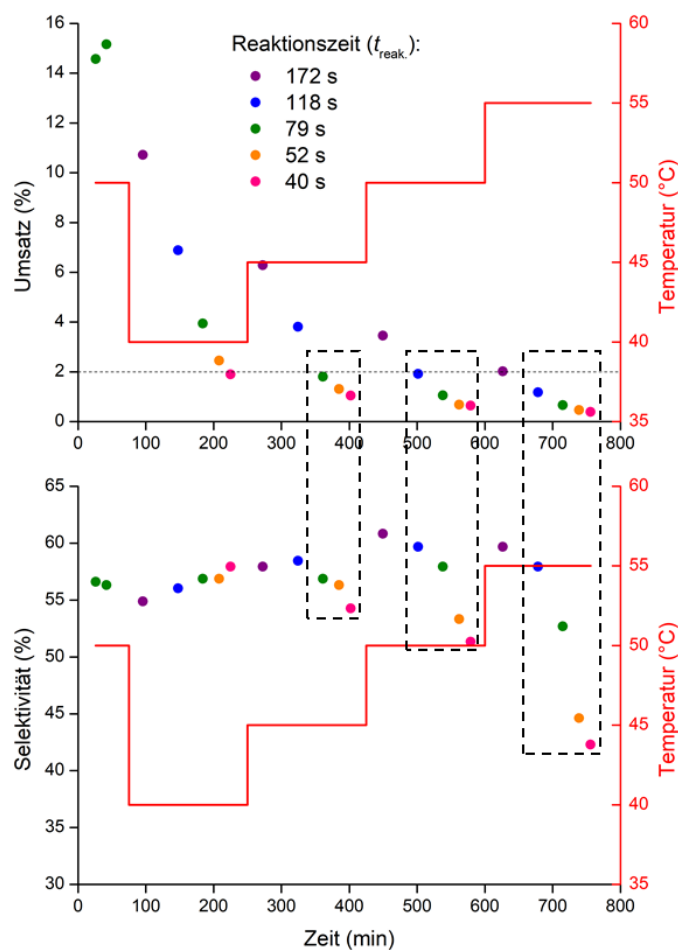


Abbildung 46: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von der Zeit, Temperatur und der Reaktionszeit/Durchflussgeschwindigkeit in der Makrozyklisierung von **1** mit **Ru@Si_{60A}** bei einer Substratkonzentration von 25 mM in Toluol.

Werden die ersten zwei Datenpunkte ($t_{\text{reakt.}} = 79$ s, $T = 50$ °C) mit den Kinetik Messungen von **Ru@SBA-15_{62A}** verglichen, ist zu sehen, dass die Selektivität etwa im selben Bereich liegt. Dies ist ein deutlicher Hinweis für den Effekt der definierten Geometrie, obwohl ein weit weniger definiertes Material verwendet wurde, da der homogene Katalysator **Ru** eine geringere Selektivität von 45% aufweist. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Selektivität wie in der durchgeführten Kinetik mit **Ru@SBA-15_{62A}** bei höherem Umsatz leicht abnimmt (siehe Abbildung 36, blau). In Abbildung 46 wird deutlich, dass in den ersten 225 Minuten der Reaktion bei 40 °C, die Katalyse mit **Ru@Si_{60A}** ohne größeren Einfluss der Zersetzung des Katalysators abläuft, da der Umsatz sich etwa linear zur Reaktionszeit verhält. Auch die Durchflussgeschwindigkeit beeinflusst die Selektivität. Bei niedriger Reaktionszeit und damit schnellerer Durchflussgeschwindigkeit nimmt die Selektivität der gesammelten Fraktion zu (siehe Tabelle 12 gelb). Der Selektivitätsunterschied beträgt lediglich 3%. Dieser kann jedoch mit einer Verschiebung des Ringkettengleichgewichts durch eine bessere Entfernung des

Ethens erklärt werden. Dabei ist die Mobilität von Ethen wesentlich höher als für den erhaltenen Makrozyklus bzw. der Oligomere. Darüber hinaus ist ein deutlicher Selektivitätsverlust unterhalb eines Umsatzes von $\sim 2\%$ und Temperaturen von $T \geq 45 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen. Der Einfluss nimmt bei höherer Temperatur progressiv zu und lässt sich dadurch erklären, dass die Oligomere bei höherer Temperatur und schnellerer Durchflussgeschwindigkeit effizienter abtransportiert werden. Das Ringkettengleichgewicht stellt sich dadurch nicht ein, wodurch geringere Selektivitäten erhalten wurden.

Um die Oligomer-Zusammensetzung zu untersuchen, wurden die Oligomere mittels Matrix-Assistierter Laser-Desorption-Ionisierung, kombiniert mit der Flugzeitanalyse und der Massenspektrometrie, (MALDI-TOF-MS) analysiert. Die Messungen wurde von Dr. Dongren Wang durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 13: MALDI-TOF-MS Ergebnisse für die Analyse der Oligomere in der Katalyse von **1** mit **Ru** und **Ru@Si₆₀A** (Fraktion: 3 – 7).

		Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer
Ru	Signalintensität	94899	40319	8543	1014	54
	Relative Anteil [%]	65.52	27.84	5.90	0.70	0.04
Ru@Si₆₀A (Fraktion: 3)	Signalintensität	32030	1531	-	-	
	Relative Anteil [%]	95	5	-	-	
Ru@Si₆₀A (Fraktion: 4)	Signalintensität	29629	1182	-	-	
	Relative Anteil [%]	96	4	-	-	
Ru@Si₆₀A (Fraktion: 5)	Signalintensität	12567	469	-	-	
	Relative Anteil [%]	96	4	-	-	
Ru@Si₆₀A (Fraktion: 6)	Signalintensität	3642	273	-	-	
	Relative Anteil [%]	93	7	-	-	
Ru@Si₆₀A (Fraktion: 7)	Signalintensität	1254	63	-	-	
	Relative Anteil [%]	95	5	-	-	

Für den homogenen Katalysator **Ru** wurden Oligomere bis hin zum Hexamer mittels MALDI-TOF-MS detektiert. Dabei nimmt der relative Anteil vom Dimer mit 65.52% bis zum Hexamer 0.04% stetig ab. Bei **Ru@Si₆₀A** ist für alle getesteten Fraktionen nur das Dimer mit $\sim 95\%$ und das Trimer mit $\sim 5\%$ nachweisbar. Dies zeigt, zusätzlich zur Selektivitätserhöhung, einen weiteren Effekt der definierten Geometrie. Denn durch den begrenzten Raum wird die Bildung höherer Oligomere verhindert.

2.2.3 Zusammenfassung/Ausblick

Der etablierte Ansatz für die Passivierung von SBA-15 Materialien konnte in dieser Arbeit auf sphärische Silika-Partikel mit deutlich breiteren Porenverteilungen übertragen werden. Die Materialeigenschaften ermöglichten es in diesem Zusammenhang, Mikroreaktoren zu packen und diese für die Makrozyklisierung unter kontinuierlichen Bedingungen zu nutzen. In Bezug auf **Ru@SBA-15_{62A}**, wies **Ru@Si_{60A}** trotz breiterer Porenverteilung sehr ähnliche Erhöhungen der Selektivität im Vergleich zum homogenen Katalysator **Ru** auf. Der kontinuierliche Durchfluss ermöglichte jedoch nicht nur die Bestimmung der Selektivität und des Umsatzes, sondern er bot auch die Möglichkeit, Temperatur und Durchflussgeschwindigkeit automatisch zu variieren. Dadurch konnte der Zusammenhang zwischen Umsatz und Ringkettengleichgewicht gefunden werden. Durch die Variation der Temperatur und der Durchflussgeschwindigkeit konnte auch das Optimum der Selektivitätserhöhung mit einem einzigen Reaktor gefunden werden. Unter „batch“-Bedingungen wären hierfür zahlreiche einzelne Reaktionen notwendig. Zusätzliche Analysen mittels MALDI-TOF-MS zeigten, dass die definierte Geometrie einen direkten Einfluss auf die Oligomerisierung von α,ω -Dienen hat. Dadurch wird die ADMET zu höheren Oligomeren, wie Tetramere oder Hexamere, unterdrückt.

Die kontinuierlich betriebene Makrozyklisierung soll in naher Zukunft durch ein weiteres Substrat ergänzt werden. Derzeit besteht der Nachteil in der manuellen Auswertung mittels NMR und der dadurch notwendigen Menge an Substratlösung. Das neue Substrat ermöglicht eine „Online“-Analytik. Bei diesem Analyseverfahren wird die Substratlösung automatisch quantitativ mittels UV/VIS und MS analysiert. Dies erlaubt Einblicke in die Kinetik der Makrozyklisierung. Außerdem ist es nun möglich, die Mikroreaktoren unter Ausschluss von Luft zu packen und zu verdichten. Der Metathese-Katalysator hat dadurch keinen Kontakt zu Sauerstoff oder Wasser. Damit lässt sich das Konzept auch auf andere Metathese-Katalysatoren wie Molybdän- oder Wolfram-Alkyliden-Imido-NHC-Komplexe ausweiten.

2.3 Hocheffiziente Makrozyklisierung in definierten Geometrien durch kationische Molybdän-Imido-Alkyliden-N-Heterozyklische-Carben-Komplexe

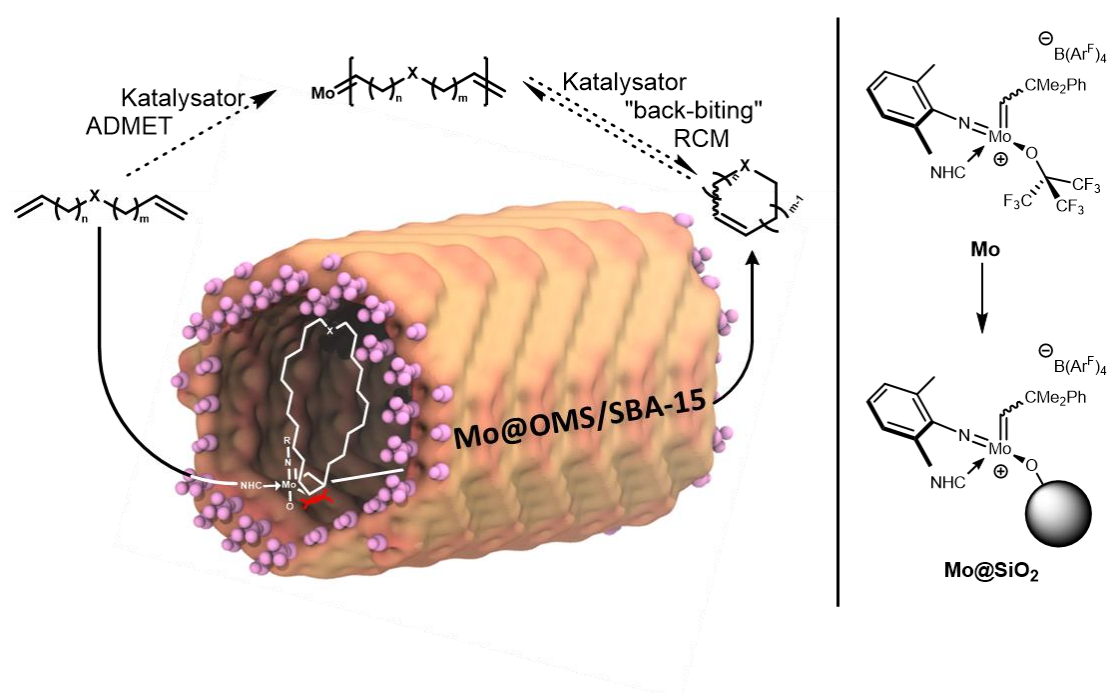
Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: F. Ziegler, H. Kraus, M. J. Benedikter, D. Wang, J. R. Bruckner, M. Nowakowski, K. Weißer, H. Solodenko, G. Schmitz, M. Bauer, N. Hansen, M. R. Buchmeiser *ACS Catal.* **2021**, *11*, 18, 11570–11578. Copyright 2021 American Chemical Society. M. J. Benedikter, J. Musso, M. K. Kesharwani, L. Sterz, I. Elser, F. Ziegler, F. Fischer, B. Plietker, W. Frey, J. Kästner, M. Winkler, J. van Slageren, M. Nowakowski, M. Bauer, M. R. Buchmeiser *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14810–14823. Copyright 2020 American Chemical Society. F. Ziegler, J. Teske, I. Elser, M. Dyballa, W. Frey, H. Kraus, N. Hansen, J. Rybka, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 48, 19014–19022. Copyright 2019 American Chemical Society.

2.3.1 Einleitung

Die Bedeutung von Makrozyklen wurde bereits in Kapitel 2.1.1 erläutert. Der biomimetische Ansatz zur Erhöhung der Makrozyklisierungsselektivität mittels Immobilisierung eines modifizierten **GH2** konnte durch die Verwendung von maßgeschneiderten mesoporösen Materialien (SBA-15) bereits realisiert werden.¹⁴⁵ Dabei war es außerdem möglich, die Abhängigkeit der Selektivität bezüglich der Konzentration, Temperatur, Katalysator:Substrat-Verhältnis und der Oberflächenfunktionalisierung zu untersuchen. Ein wichtiger Aspekt wurde jedoch in Kapitel 2.1 noch nicht betrachtet. Der Katalysator hat grundsätzlich mehrere Möglichkeiten der strukturellen Anordnung auf der Oberfläche. Die Wechselwirkung zwischen einem Ruthenium-Metallzentrum und der Silikaoberfläche wurde bereits von *Thienleux et al.*¹¹¹ näher untersucht. Der verwendete Komplex war hier jedoch ein modifizierter **G2** Katalysator. Die Immobilisierung wurde mit dem gleichen NHC durchgeführt. Es zeigte sich, dass mehrere Sauerstoff-Atome der Silika-Oberfläche durch Wechselwirkung mit dem Ru-Metallzentrum den immobilisierten Komplex stabilisieren. Diese Interaktion wurde mit dem modifizierten **GH2** Katalysator nicht weiter untersucht. Außerdem wurde der Katalysator lediglich auf kommerziell erhältliches SBA-15-Material immobilisiert.

In diesem Kapitel wird das Konzept um ein von Dr. J. Bruckner hergestelltes Material mit besseren Materialeigenschaften erweitert. Außerdem werden Komplexe immobilisiert, welche seit 2014 von *Buchmeiser et al.*⁵⁶ hergestellt und bereits von *Coperet et al.*^{58c} auf nicht porösem SiO₂₋₇₀₀ immobilisiert wurden. Dabei handelt es sich um kationische Molybdän-

Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe, die durch einen Alkoxid-Austausch auf dem Material verankert werden. Der Alkoxid-Austausch erfolgte durch Protonierung des Alkoxids durch die Oberflächensilanole des Silika-Materials. Bei diesen immobilisierten Komplexen sollte, im Gegensatz zu **Ru**, eine zusätzliche Interaktion mit der Oberfläche eine untergeordnete Rolle spielen, da das Metallzentrum direkt mit der Oberfläche verbunden ist. Die eigentliche Idee, durch maßgeschneiderte mesoporöse Materialien die Selektivität der Makrozyklisierung zu erhöhen, bleibt dabei erhalten. Die direkte Makrozyklisierung an der Oberfläche sollte aufgrund des sterischen Einflusses der Silikaoberfläche einen entscheidenden Selektivitätsvorteil gegenüber dem bisherigen System liefern. Das Konzept, die Immobilisierung und die Interaktion des Metallacyclobutans mit der Oberfläche in der Katalyse sind in folgendem Schema zusammengefasst.



Schema 42: Konzept der Katalyse in maßgeschneiderten mesoporösen Materialien, die Interaktion des Metallacyclobutan während der Katalyse mit der Oberfläche und die Immobilisierung der kationischen Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe.

2.3.2 Ergebnisse und Diskussion

2.3.2.1 Initiatorsynthese und Materialmodifikation

In dieser Arbeit wurden, wie bereits erwähnt, vier kationische Molybdän-Alkylden-Imido-NHC-Komplexe immobilisiert. Die Komplexe sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

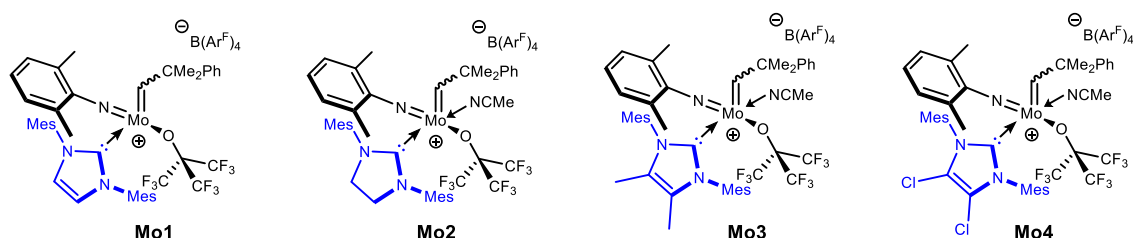
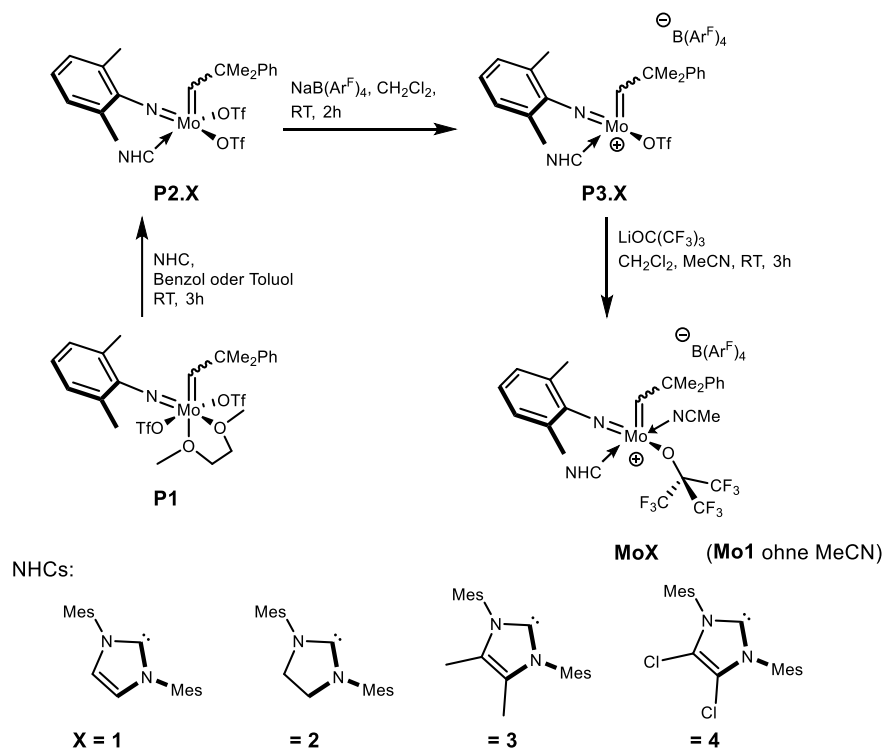


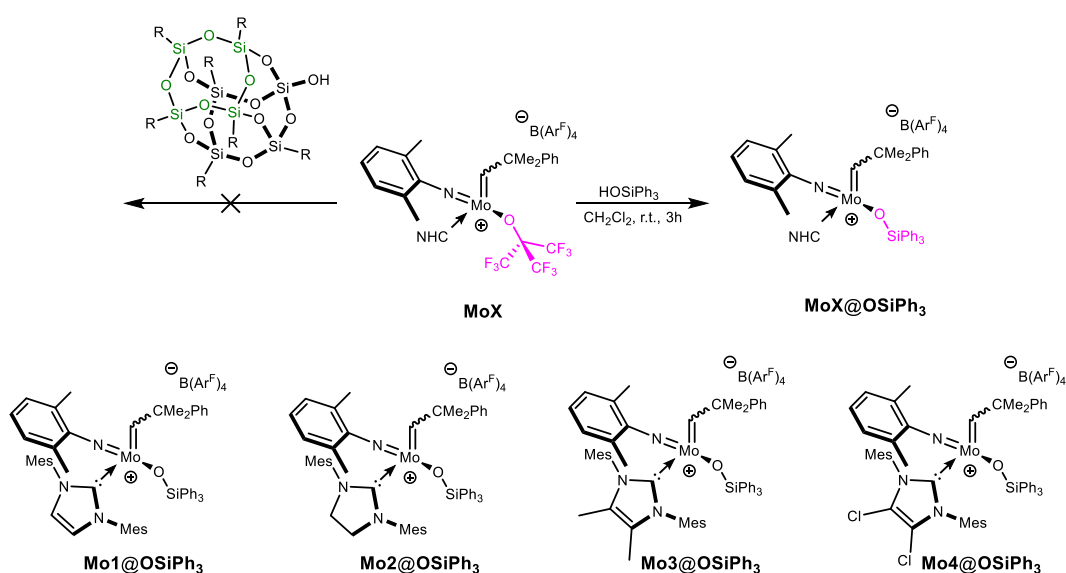
Abbildung 47: Mo-Imido-Alkylden-NHC-Komplexe **Mo1** - **Mo4** mit unterschiedlichen NHCs.

Die zu immobilisierenden Initiatoren waren bereits ein Jahr zuvor von *Buchmeiser et al.*⁵⁶ veröffentlicht worden. Dr. M. J. Benedikter stellte auch in dieser Arbeit die ersten größeren Mengen von **Mo1** - **Mo4** für die Immobilisierung zur Verfügung. Im Verlauf der Forschung wurden die Komplexe **Mo1** - **Mo4** für weitere Projekte nachgezogen, um genug für die Immobilisierung Vorrätig zu haben. Die Synthese von **Mo1** - **Mo4** ist in Schema 43 dargestellt.



Schema 43: Syntheseroute von **Mo1** - **Mo4** mit unterschiedlichen NHCs.

Für die Synthese der kationischen Molybdän-Alkyliden-Imido-NHC-Komplexe wurde vom Molybdän-2,6-dimethylphenylimido-neophyliden-DME-Komplex (**P1**) ausgegangen. **P1** wurde mit dem jeweiligen NHC ($X = 1 - 4$) umgesetzt, um die Komplexe **P2.1** – **P2.4** zu erhalten. Für die Synthese von **P2.1** – **P2.4** wurden vier verschiedene NHCs verwendet. Dabei handelt es sich um IMes, SIMes, 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (IMesMe₂) und 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dichlorimidazol-2-yliden (IMesCl₂). Diese NHCs wurden gewählt, da sie sich sterisch nur maginal unterscheiden jedoch deutlich unterschiedliche σ -Donorstärken aufweisen. Die σ -Donorstärke kann mit Hilfe der TEP-Werte quantifiziert werden, auf die später näher eingegangen wird. Der nächste Schritt der Synthese war die Reaktion mit dem schwach koordinierenden Anionensalz NaB(Ar^F)₄, wodurch die kationischen Molybdän-2,6-dimethylphenylimido-neophyliden-NHC-monotriflat-Komplexe **P3.1** – **P3.4** erhalten werden. Zuletzt fand ein Alkoxid-Austausch mit Lithiumnonafluor-*tert*-butoxid statt, um die Komplexe **Mo1** – **Mo4** zu erhalten. Das koordinierende Lösungsmittel diente lediglich zur Stabilisierung der Komplexe. Im Gegensatz zu **Ru** müssen aufgrund des Alkoxid-Austausches bei der Immobilisierung zusätzliche homogene Analoga hergestellt werden. Die Reaktion mit POSS führte nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen, da die Komplexe nicht isoliert werden konnten. Durch Ersatz von POSS mit Triphenylsilanol, wurden vier vollständig charakterisierbare Komplexe **Mo1@OSiPh₃** – **Mo4@OSiPh₃** erhalten. Die Synthese der homogenen Analoga **Mo1@OSiPh₃** – **Mo4@OSiPh₃** ist in Schema 44 zu sehen.



Schema 44: Synthese der homogenen Analoga **Mo1@OSiPh₃** – **Mo4@OSiPh₃**.

Unter Beachtung der Stöchiometrie, konnten die Komplexe **Mo1@OSiPh₃**–**Mo4@OSiPh₃** problemlos isoliert werden, da das entstehende Nonafluor-*tert*-butanol bei Normaldruck bereits bei 45 °C siedet und im Vakuum entfernt werden kann. Leider konnte keiner der Komplexe **Mo1@OSiPh₃** – **Mo4@OSiPh₃** kristallisiert werden. Um in den ¹³C NMR-Spektren scharfe, gut sichtbare Signale zu erhalten war außerdem die Zugabe einiger Äquivalente Acetonitril notwendig. Deshalb gibt es für jeden Initiator zwei Sets an ¹³C NMR-Spektren.

Als Material für die Immobilisierung der Komplexe wurden nicht nur die kommerziell erhältlichen Materialien SBA-15_{50Å} und SBA-15_{62Å} verwendet, sondern auch ein von Dr. J. R. Bruckner hergestelltes Material. Bei dem Material handelt es sich um ein geordnetes mesoporöses Silika (OMS) mit einer Porengröße von 25 Å. In der folgenden Diskussion wird dieses Material als OMS_{25Å nicht modifiziert} bezeichnet. Zwischen OMS_{25Å nicht modifiziert} und den verwendeten SBA-15_{50Å/62Å nicht modifiziert} besteht ein signifikanter morphologischer Unterschied. In Abbildung 48 sind die von Helena Solodenko aufgenommenen TEM-Bilder von OMS_{25Å nicht modifiziert} zu sehen.

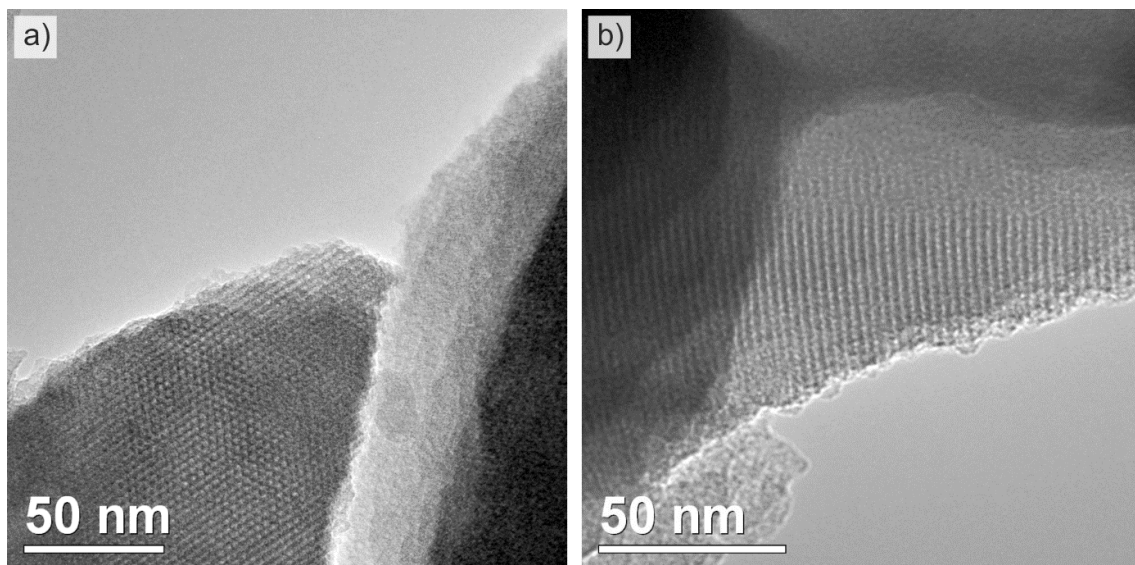


Abbildung 48: TEM Aufnahmen von OMS_{25Å nicht modifiziert} a) Elektronenstrahlrichtung parallel zur Porenrichtung und b) Elektronenstrahlrichtung senkrecht zur Porenrichtung.

Werden Abbildung 25 und Abbildung 26 mit Abbildung 48 verglichen ist zu sehen, dass OMS_{25Å nicht modifiziert} keinerlei Anzeichen für eine gekrümmte Struktur, noch blockierte Porenden aufweist. Diese Morphologie sollte zu wesentlich besseren Umsätzen und schnelleren Kinetiken führen. Das Material wurde wie auch SBA-15_{50Å nicht modifiziert} und SBA-15_{62Å nicht modifiziert} mit Pluronic-P123 gefüllt, mit HMDS passiviert, um anschließend das Polymer mittels Soxhlet wieder zu entfernen. OMS_{25Å modifiziert} wird in der folgenden

Diskussion mit **OMS_{25Å}** bezeichnet. Genau wie bei **SBA-15_{50Å}** und **SBA-15_{62Å}** zeigt sich bei **OMS_{25Å}** ein Oberflächenverlust im Vergleich zum nicht modifizierten Material. Der Oberflächenverlust ist in der folgenden Abbildung anhand der Sorptionsisothermen von **OMS_{25Å} nicht modifiziert** und **OMS_{25Å}** zu sehen und durch restliches Pluronic-P123, dass in den Poren zurückgeblieben ist, erklärt werden kann.

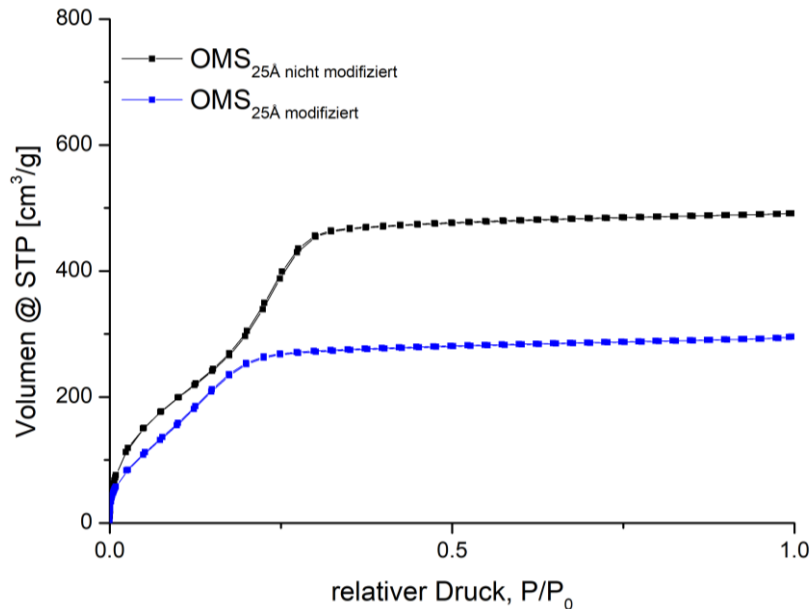


Abbildung 49: Ar-Sorptionsisothermen von OMS_{25Å} nicht modifiziert und OMS_{25Å} modifiziert.

Wird die Porenverteilung der drei Materialien in Abbildung 50 betrachtet, ist zu sehen, dass damit nun ein Porenbereich zwischen 20 Å und 70 Å abgedeckt werden kann.

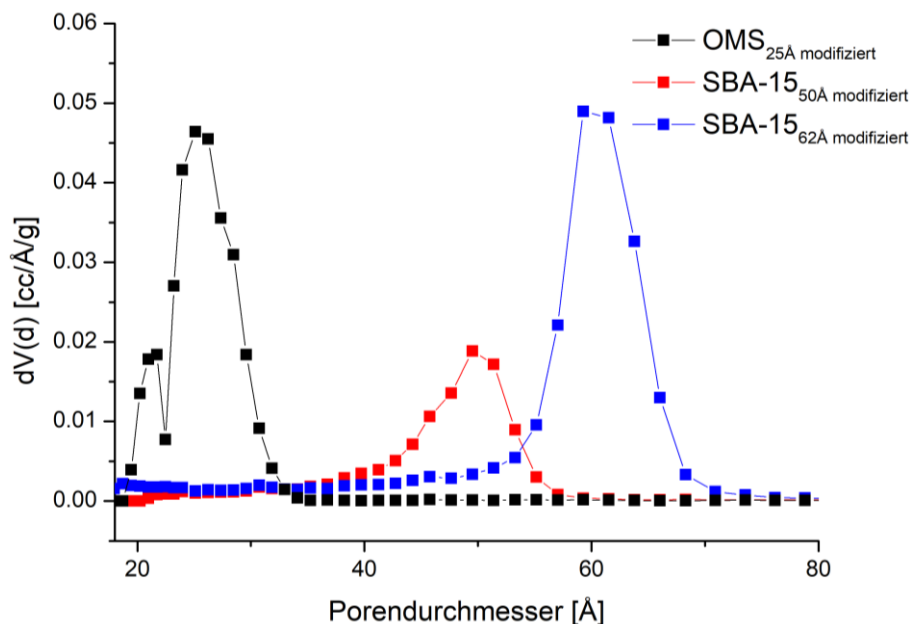


Abbildung 50: Porenverteilung von OMS_{25Å} modifiziert, SBA-15_{50Å} modifiziert und SBA-15_{62Å} modifiziert.

Den langsam abnehmenden Verlauf der Kurve bei kleineren Porendurchmesser für SBA-15_{50Å} modifiziert und SBA-15_{62Å} modifiziert ist für OMS_{25Å} modifiziert nicht zu sehen. Dies ist ein weiterer Vorteil bezüglich der Morphologie des OMS-Materials. Wie bereits für SBA-15 wurde auch hier von Dr. J. R. Bruckner mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt, dass die Ordnung des OMS-Materials durch die Modifizierung nicht gestört wurde. Für die vollständige Charakterisierung von **OMS_{25Å}** wurde zuletzt der Silanolgehalt mittels Titration mit Benzylmagnesiumchlorid bestimmt. Der Silanolgehalt beträgt 0.35 mmol g⁻¹ und ist damit wie erwartet kleiner als für **SBA-15_{50Å}** (0.45 mmol g⁻¹) und **SBA-15_{62Å}** (0.84 mmol g⁻¹).

Die Immobilisierung der Komplexe **Mo1** – **Mo4** wurde wie zuvor mit **Ru** durchgeführt. Die Initiatoren wurden in *o*-Dichlorbenzol gelöst, mit dem Material zu einer Suspension vermengt und unter Vakuum für drei Stunden gerührt.

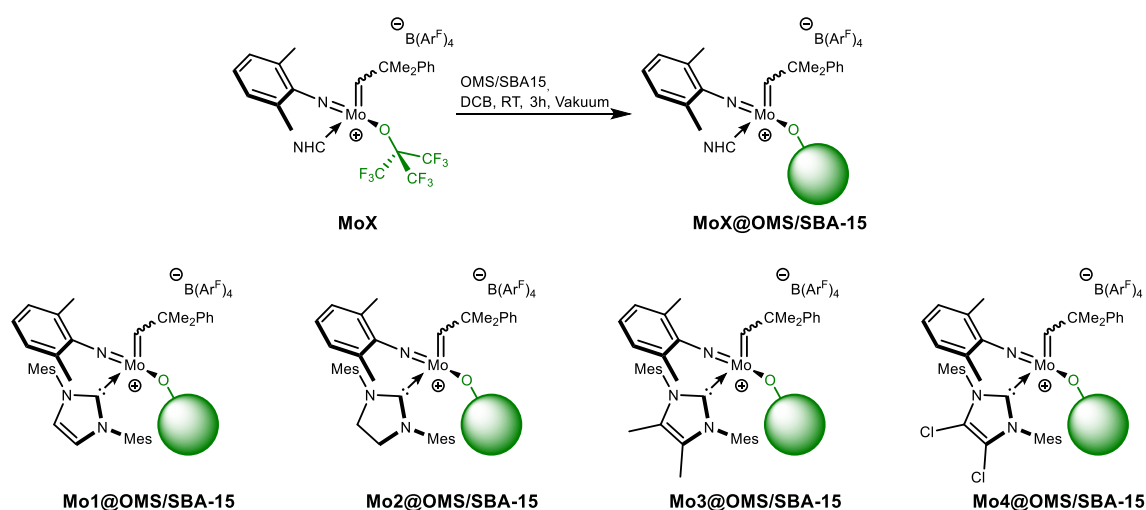


Abbildung 51: Reaktionsbedingungen für die Immobilisierung von **Mo1** - **Mo4** auf OMS/SBA-15. Nach erfolgreicher Immobilisierung wurden die Molybdän-Beladungen von **Mo1** – **Mo4@OMS/SBA-15** nach einem Aufschluss mittels ICP-OES bestimmt. Die Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 14: Mo-Beladungen der immobilisierten Materialien **OMS_{25A}**, **SBA-15_{50A}** und **SBA-15_{62A}**.

Porengröße [Å]	Verwendete Silika- Menge [mg]	c(Mo) in verdünnter Probe [mg/L]	c(Mo) auf dem Silika [μmol Mo/g Silika]
Mo1@OMS/SBA-15			
25	24.3	0.2	1.9
50	38.2	1.3	8.9
62	30.5	2.0	17.1
Mo2@OMS/SBA-15			
25	33.2	0.4	3.0
50	49.6	1.5	7.6
62	49.1	3.0	15.9
Mo3@OMS/SBA-15			
25	27.5	0.2	2.1
50	28.0	0.9	8.5
62	34.5	2.2	16.5
Mo4@OMS/SBA-15			
25	23.0	0.3	3.7
50	35.1	1.3	9.7
62	33.8	2.4	18.5

Die Molybdän-Beladungen sind etwa um das Vierfache höher als die Ruthenium-Beladungen mit demselben Material. Das spricht für eine leichtere Immobilisierung durch den Alkoxid-Austausch. Wie erwartet zeigt sich auch hier der Trend, dass größere Porendurchmesser zu höheren Beladungen führen. Aufgrund des kleinen Porendurchmessers von **OMS_{25A}** und der verhältnismäßig großen Komplexe, liegt die Molybdän-Beladung zwischen 2 μmol g⁻¹ und 4 μmol g⁻¹. Die folgende Tabelle soll einen Überblick über die verschiedenen Kenndaten aus der Sorptionsanalyse, den Titrationen und den ICP-OES Messungen für **Mo1** liefern.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Porenvolumina, der spezifischen Oberflächen, der Silanolgehalte und der Mo-Beladungen für **OMS/SBA-15** und **Mo1@OMS/SBA-15**.

Porengröße [Å]	Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]	spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Silanolgehalt [mmol g ⁻¹]	Mo-Beladung [μmol Mo g ⁻¹ Silika]
25	0.64	566	0.35	1.9
50	0.33	258	0.45	8.9
62	0.69	486	0.84	17.1

Aus den Daten geht hervor, dass die Komplexe **Mo1** – **Mo4** zwischen 0.5% und 1% der erreichbaren Silanole auf **OMS_{25A}** besetzten. Für **SBA-15_{50A/62A}** liegt die Belegung der erreichbaren Silanole bei ~2.0%.

Für eine vollständige Charakterisierung des immobilisierten Komplexes **Mo1** wurde **Mo5*** hergestellt. **Mo5*** ist sowohl am Alkylden (Neopentyliden) als auch am NHC zu 30% ^{13}C markiert, um eine bessere Qualität des Festkörper-NMRs zu gewährleisten. Als Material wurde aufgrund der höchsten Beladung **SBA-15_{62A}** gewählt. Wie in Abbildung 52 zu sehen, ist trotz der ^{13}C Markierung kein Alkylden-Signal zu erkennen. Das breite Signal zwischen 180 – 190 ppm könnte dem NHC zugeordnet werden. Die Qualität des Spektrums war jedoch nicht ausreichend für eine qualitative Aussage, ob **Mo5*** ohne Zersetzung immobilisiert werden konnte.

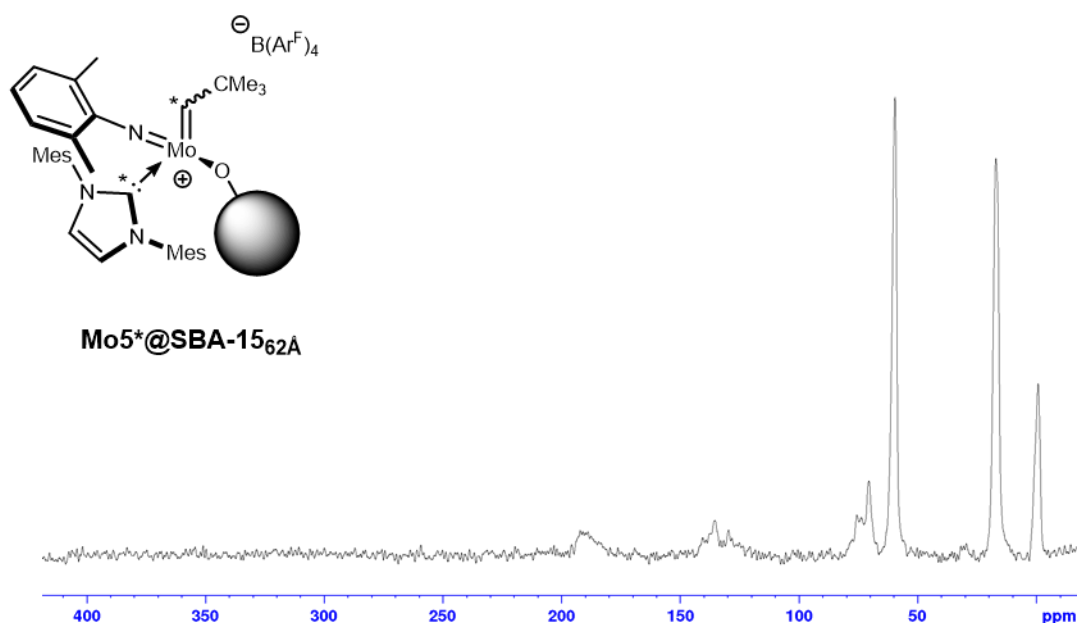


Abbildung 52: **Mo5*** und das ^{13}C -CP/MAS NMR Spektrum von **Mo5*@SBA-15_{62A}**.

Eine alternative Möglichkeit eine erfolgreiche Immobilisierung zu bestätigen, war die Analyse der Feinstruktur mittels EXAFS und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES). Die Messungen wurden von Dr. M. Nowakowski (Universität Paderborn) durchgeführt und ausgewertet. Es wurde sowohl der homogene Komplex **Mo1** als auch der heterogene Komplex **Mo1@SBA-15_{62A}** vermessen. Die erhaltenen Fourier-transformierten EXAFS-Daten wurden mit Hilfe der Kristallstruktur von **Mo1** (CCDC: 2016501) und einem simulierten Modell für **Mo1@SBA-15_{62A}** gefittet, was deutlich die Erhaltung der Komplexstruktur bestätigte. Durch die Immobilisierung findet eine Bindungsverkürzung von 1.7 – 5.5% statt, wodurch der **Mo1@SBA-15_{62A}** weniger flexibel wird. Die Koordinationszahl war wie erwartet bei beiden Messungen identisch.

2.3.2.2 Makrozyklisierung

Aufgrund des zusätzlichen Materials **OMS**_{25Å} und mehreren Katalysatoren **Mo1** – **Mo4** wurden für diese Arbeit lediglich vier Substrate verwendet. Die Substrate und die daraus entstehenden Produkte sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

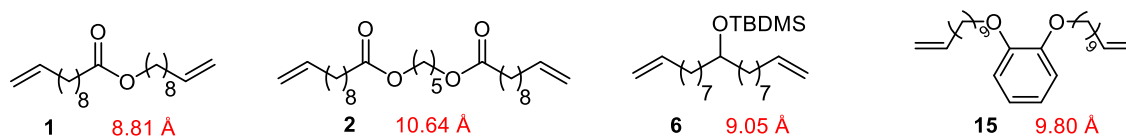


Abbildung 53: α,ω -Diene für die Makrozyklisierung mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmessern (hervorgehoben in Rot).

Die Substrate **1**, **2** und **6** wurden bereits für **Ru@SBA-15** verwendet und dienen immer wieder als Vergleich zu Kapitel 2.1.

Alle Reaktionen mit **SBA-15**_{50Å/62Å} wurden wenn nicht anders vermerkt, bei einem Katalysator:Substrat-Verhältnis von 1/100, einer Substratkonzentration von 25 mM und einer Temperatur von 50 °C in deuteriertem Benzol für 24 Stunden durchgeführt. Für **OMS**_{25Å} musste aufgrund der geringen Beladung ein Katalysator:Substrat-Verhältnis von 1/500 verwendet werden. Die restlichen Bedingungen wurden wie bei **SBA-15**_{50Å/62Å} gewählt. Die korrekte Bestimmung der Umsätze mittels NMR erfolgte ebenfalls mittels Dekonvolution in MestReNova (Version 12.0.0). Ein Beispiel ist in Abbildung 31 zu sehen. Die Makrozyklisierungsergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ergebnisse für die Makrozyklisierung von **1**, **2**, **6** und **15** mit **Mo1** – **Mo4@OSiPh₃**, **Mo1** – **Mo4@OMS**_{25Å} und **Mo1** – **Mo4@SBA-15**_{50Å/62Å}.

Substrat	Katalysator	Umsatz	Selektivität	Z/E
		[%]	[%]	
1	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	71	49	0.45
1	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	69	48	0.52
1	Mo1@OMS _{25Å}	34	84	0.81
1	Mo1@SBA-15 _{50Å}	22	80	0.57
1	Mo1@SBA-15 _{62Å}	41	76	0.45
1	Mo2@OSiPh₃ (0.5 mol%)	64	56	0.43
1	Mo2@OSiPh₃ (1.0 mol%)	71	47	0.52
1	Mo2@OMS _{25Å}	30	85	0.87
1	Mo2@SBA-15 _{50Å}	28	79	0.52
1	Mo2@SBA-15 _{62Å}	26	77	0.57
1	Mo3@OSiPh₃ (0.5 mol%)	72	45	0.51
1	Mo3@OSiPh₃ (1.0 mol%)	71	46	0.54
1	Mo3@OMS _{25Å}	10	84	0.96
1	Mo3@SBA-15 _{50Å}	23	80	0.42
1	Mo3@SBA-15 _{62Å}	43	78	0.42

Ergebnisse und Diskussion

1	Mo4@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	71	49	0.51
1	Mo4@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	72	47	0.50
1	Mo4@OMS _{25A}	36	85	0.77
1	Mo4@SBA-15 _{50A}	14	80	0.85
1	Mo4@SBA-15 _{62A}	15	75	0.86
<hr/>				
2	Mo1@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	74	50	0.26
2	Mo1@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	76	50	0.28
2	Mo1@OMS _{25A}	31	85	0.67
2	Mo1@SBA-15 _{50A}	21	77	0.48
2	Mo1@SBA-15 _{62A}	50	71	0.35
2	Mo2@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	70	53	0.25
2	Mo2@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	76	49	0.32
2	Mo2@OMS _{25A}	25	84	0.55
2	Mo2@SBA-15 _{50A}	37	78	0.39
2	Mo2@SBA-15 _{62A}	34	72	0.38
2	Mo3@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	65	53	0.25
2	Mo3@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	77	48	0.31
2	Mo3@OMS _{25A}	5	81	0.56
2	Mo3@SBA-15 _{50A}	30	77	0.30
2	Mo3@SBA-15 _{62A}	51	72	0.29
2	Mo4@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	70	54	0.22
2	Mo4@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	76	48	0.30
2	Mo4@OMS _{25A}	31	86	0.48
2	Mo4@SBA-15 _{50A}	28	77	0.61
2	Mo4@SBA-15 _{62A}	32	70	0.52
<hr/>				
6	Mo1@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	79	31	0.23
6	Mo1@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	75	29	0.23
6	Mo1@OMS _{25A}	26	82	0.52
6	Mo1@SBA-15 _{50A}	18	72	0.57
6	Mo1@SBA-15 _{62A}	40	69	0.38
6	Mo2@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	76	30	0.23
6	Mo2@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	77	29	0.25
6	Mo2@OMS _{25A}	19	81	0.58
6	Mo2@SBA-15 _{50A}	27	74	0.38
6	Mo2@SBA-15 _{62A}	25	71	0.38
6	Mo3@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	71	30	0.23
6	Mo3@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	79	29	0.24
6	Mo3@OMS _{25A}	7	78	0.63
6	Mo3@SBA-15 _{50A}	16	75	0.28
6	Mo3@SBA-15 _{62A}	39	73	0.20
6	Mo4@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	71	31	0.24
6	Mo4@OSiPh ₃ (1.0 mol%)	77	29	0.24
6	Mo4@OMS _{25A}	24	76	0.49
6	Mo4@SBA-15 _{50A}	25	71	0.61
6	Mo4@SBA-15 _{62A}	29	67	0.58
<hr/>				
15	Mo1@OSiPh ₃ (0.5 mol%)	78	31	0.23

15	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	76	82	0.17
15	Mo1@OMS_{25A}	21	98	0.66
15	Mo1@SBA-15_{50A}	23	94	0.34
15	Mo1@SBA-15_{62A}	32	93	0.26
15	Mo2@OSiPh₃ (0.5 mol%)	79	81	0.23
15	Mo2@OSiPh₃ (1.0 mol%)	77	82	0.21
15	Mo2@OMS_{25A}	19	97	0.62
15	Mo2@SBA-15_{50A}	27	95	0.34
15	Mo2@SBA-15_{62A}	25	94	0.34
15	Mo3@OSiPh₃ (0.5 mol%)	79	80	0.24
15	Mo3@OSiPh₃ (1.0 mol%)	79	82	0.20
15	Mo3@OMS_{25A}	4	94	0.72
15	Mo3@SBA-15_{50A}	18	95	0.28
15	Mo3@SBA-15_{62A}	32	94	0.21
15	Mo4@OSiPh₃ (0.5 mol%)	79	80	0.24
15	Mo4@OSiPh₃ (1.0 mol%)	79	80	0.23
15	Mo4@OMS_{25A}	24	97	0.55
15	Mo4@SBA-15_{50A}	16	94	0.57
15	Mo4@SBA-15_{62A}	15	93	0.53

In der folgenden Diskussion wird immer wieder auf Tabelle 16 verwiesen. Die genannten Daten wurden farblich hervorgehoben. Aufgrund der unterschiedlichen Katalysator:Substrat-Verhältnisse von **OMS_{25A}** und **SBA-15_{50A/62A}** wurden die homogenen Katalysen sowohl bei 0.5 mol% als auch bei 1.0 mol% durchgeführt. Auffällig ist, dass trotz der doppelten Menge Katalysator die erzielten Ergebnisse für **Mo1 – Mo4@OSiPh₃** mit 0.5 mol% und 1.0 mol% etwa gleich sind (grün hervorgehoben in Tabelle 16). Die Erklärung für dieses Verhalten ist ein Gleichgewicht zwischen Substrat, Makrozyklus und Oligomer, welches sich unabhängig von der eingesetzten Katalysator-Menge einstellt. Die Umsätze für **Mo1 – Mo4@OSiPh₃** mit **1, 2, 6** und **15** lagen zwischen 64% und 79%. Die Monomakrozyklisierungsselektivität ist stark vom Substrat abhängig. Für die homogenen Komplexe **Mo1 – Mo4@OSiPh₃** konnten mit **15** Selektivitäten von bis zu 82% erreicht werden, mit Substrat **6** hingegen lediglich Selektivitäten von bis zu 31% (blau hervorgehoben in Tabelle 16). Werden die Ergebnisse der immobilisierten Komplexe **Mo1 – Mo4@OMS_{25A}** und **Mo1 – Mo4@SBA-15_{50A/62A}** betrachtet, sollte von einem direkten Vergleich der Umsätze abgesehen werden, da die Reaktionsbedingungen nicht identisch waren. Dennoch ist zu betonen, dass trotz der kleinen Porengröße und der gehinderten Diffusion **Mo1 – Mo4@OMS_{25A}** oft einen höheren oder ähnlichen Umsatz mit **1, 2, 6** und **15** zeigen wie **Mo1 – Mo4@SBA-15_{50A}** (gelb hervorgehoben in Tabelle 16). Dies spiegelt die guten morphologischen Eigenschaften von **OMS_{25A}** wider, welche bereits in Kapitel 2.3.2.1 bzw.

durch Abbildung 48 angesprochen wurden. Die Selektivitäten können ohne Probleme miteinander korreliert werden, da die Selektivitäten wie später zu sehen nicht vom Umsatz abhängen. In der folgenden Abbildung sind die Selektivitäten grafisch zusammengefasst.

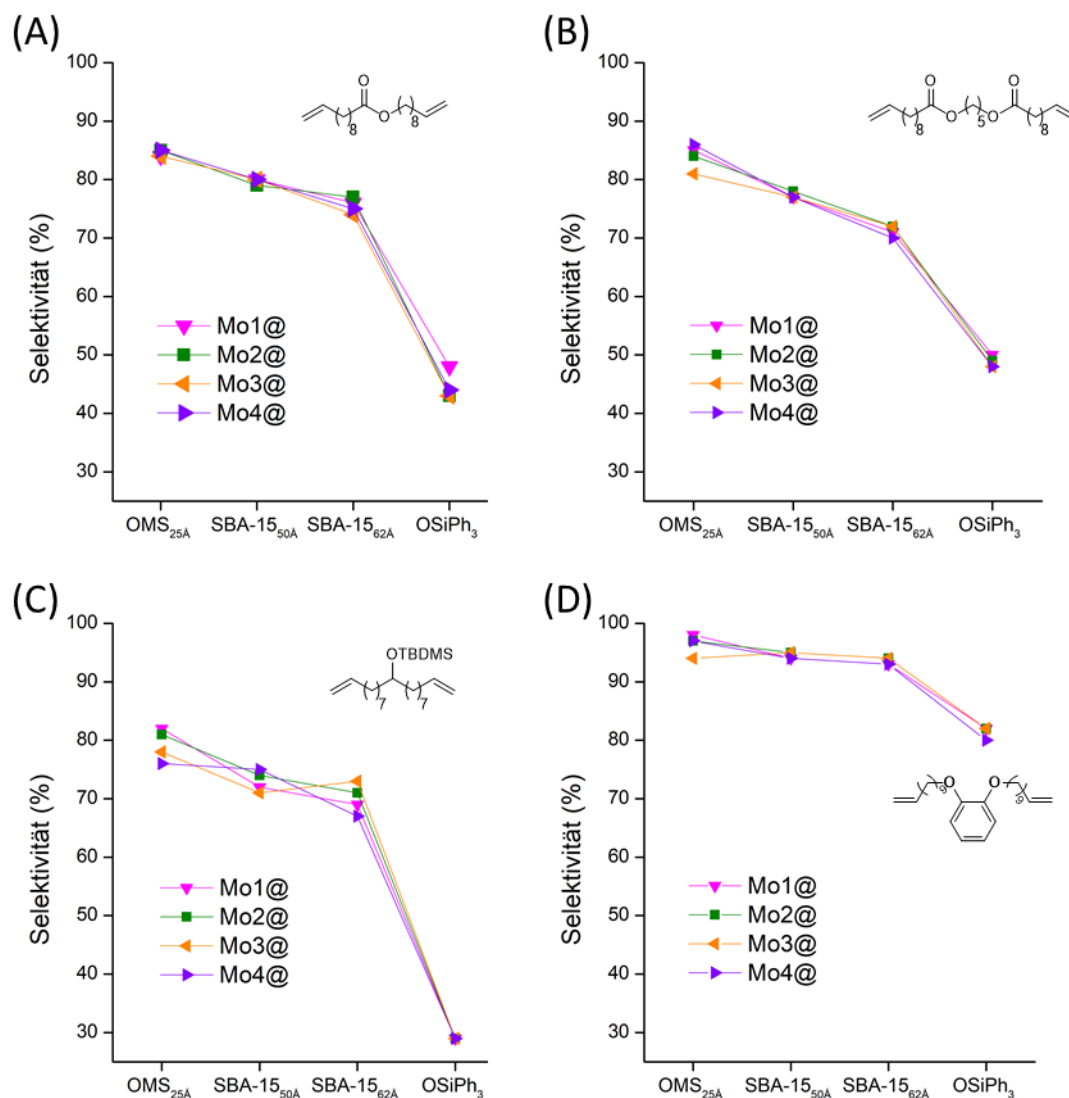


Abbildung 54: Selektivitäten von **Mo1 – Mo4@OSiPh₃**, **Mo1 – Mo4@OMS_{25A}** und **Mo1 – Mo4@SBA-15_{50A/62A}** in der Makrozyklisierung von (A) **1**, (B) **2**, (C) **6** und (D) **15**.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die homogenen Katalysatoren **Mo1 – Mo4@OSiPh₃** immer die niedrigste Selektivität aufwiesen. Anschließend folgen die immobilisierten Komplexe **Mo1 – Mo4@SBA-15_{62A}**, gefolgt von **Mo1 – Mo4@SBA-15_{50A}** und zuletzt **Mo1 – Mo4@OMS_{25A}**. Die Ergebnisse zeigen exakt den selben Trend wie **Ru** und **Ru@SBA-15_{50A/62A}**. Dennoch liegen die Selektivitäten von **Mo1 – Mo4@OMS_{25A}** deutlich über den Selektivitäten von **Ru@SBA-15_{50A}**. Die bei der Makrozyklisierung von **1** mit **Ru@SBA-15_{50A}** erreichte Selektivität von 65% konnte mit **Mo1@OMS_{25A}** um 20% auf 85% gesteiger werden. Für Substrat **15** konnte mit **Mo1@OMS_{25A}** die höchste Selektivität von 98% (rot

hervorgehoben in Tabelle 16) erreicht werden. Das Gleichgewicht zwischen Substrat, Oligomer und Makrozyklus sollte für beide Katalysatorsysteme identisch sein. Der Unterschied in der Selektivität kann demnach nur durch den Unterschied in der Immobilisierungsstrategie zwischen Ruthenium und Molybdän erklärt werden. Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, gibt es bei der Immobilisierung der Molybdän-Initiatoren lediglich eine mögliche strukturelle Anordnung. Der Ruthenium-Initiator besitzt einen flexiblen Linker, dadurch sind unterschiedliche Abstände zur Porenwand möglich. Wird **Ru** durch etwaige Sauerstoffbrücken des Materials koordiniert, sollte der Unterschied im Vergleich zu den immobilisierten Molybdän-Komplexen geringer ausfallen. Findet diese stabilisierende Koordination nicht statt, führt der Linker zwangsweise zu einem größeren Abstand zur Oberfläche, woraus ein geringer Oberflächeneffekt resultiert.

Die Zusammensetzung der Oligomere konnte wie in Kapitel 2.2.2.3 mittels Matrix-Assistierter Laser-Desorption-Ionisierung, kombiniert mit der Flugzeitanalyse und der Massenspektrometrie, (MALDI-TOF-MS) analysiert werden. Die MALDI-TOF-MS Messungen wurden von Dr. D. Wang an dem DITF in Denkendorf aufgenommen. Die Oligomierzusammensetzung der einzelnen Katalysen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 17: MALDI-TOF-MS Ergebnisse für die Analyse der Oligomere in der Katalyse von **1** mit **Mo1@OSiPh₃**, **Mo1@OMS_{25A}** und **Mo1@SBA-15_{50A/62A}**.

		Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer
Mo1@OSiPh₃	Signalintensität	7464	1336	151	22
	Relativer Anteil [%]	83.2	14.9	1.7	0.2
Mo1@OMS_{25A}	Signalintensität	5713	102	45	-
	Relativer Anteil [%]	97.5	1.7	0.8	-
Mo1@SBA-15_{50A}	Signalintensität	3001	77	12	-
	Relativer Anteil [%]	97.1	2.5	0.4	-
Mo1@SBA-15_{62A}	Signalintensität	50129	2723	95	-
	Relativer Anteil [%]	94.7	5.1	0.2	-

Der homogene Komplex **Mo1@OSiPh₃** lieferte dabei den höchsten Anteil an oligomeren Trimeren. Im homogenen Fall war die Detektion bis zum Pentamer möglich. Werden die immobilisierten Katalysatoren **Mo1@OMS_{25A}** und **Mo1@SBA-15_{50A/62A}** betrachtet, ist auch hier ein klarer Trend für die relativen Trimer-Konzentration zu sehen (grün hervorgehoben in Tabelle 17). Dabei wies **Mo1@SBA-15_{62A}** mit 5.1% den höchsten relativen Anteil von Trimeren und **Mo1@OMS_{25A}** mit 1.7% den niedrigsten Anteil auf.

Um die strukturelle Integrität des Materials nach der Katalyse zu bestätigen, wurden erneut SAX-Messungen von **Mo1@SBA-15**_{62A} nach der Katalyse durchgeführt. Dabei zeigten sich keine strukturellen Unterschiede des Materials gegenüber den Messungen, die vor der Katalyse durchgeführt wurden.

Mit den neu gewonnenen Erkenntnissen zur Stabilität und der Reaktivität wurden weitere Experimente durchgeführt. Die Reaktionen von **1** mit **Mo1@OSiPh₃**, **Mo1@OMS**_{25A} und **Mo1@SBA-15**_{50A/62A} wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten abgebrochen, um einen kinetischen Einblick in die Makrozyklisierung zu erhalten. Die Ergebnisse der Kinetik-Messungen sind in Abbildung 55 zu sehen.

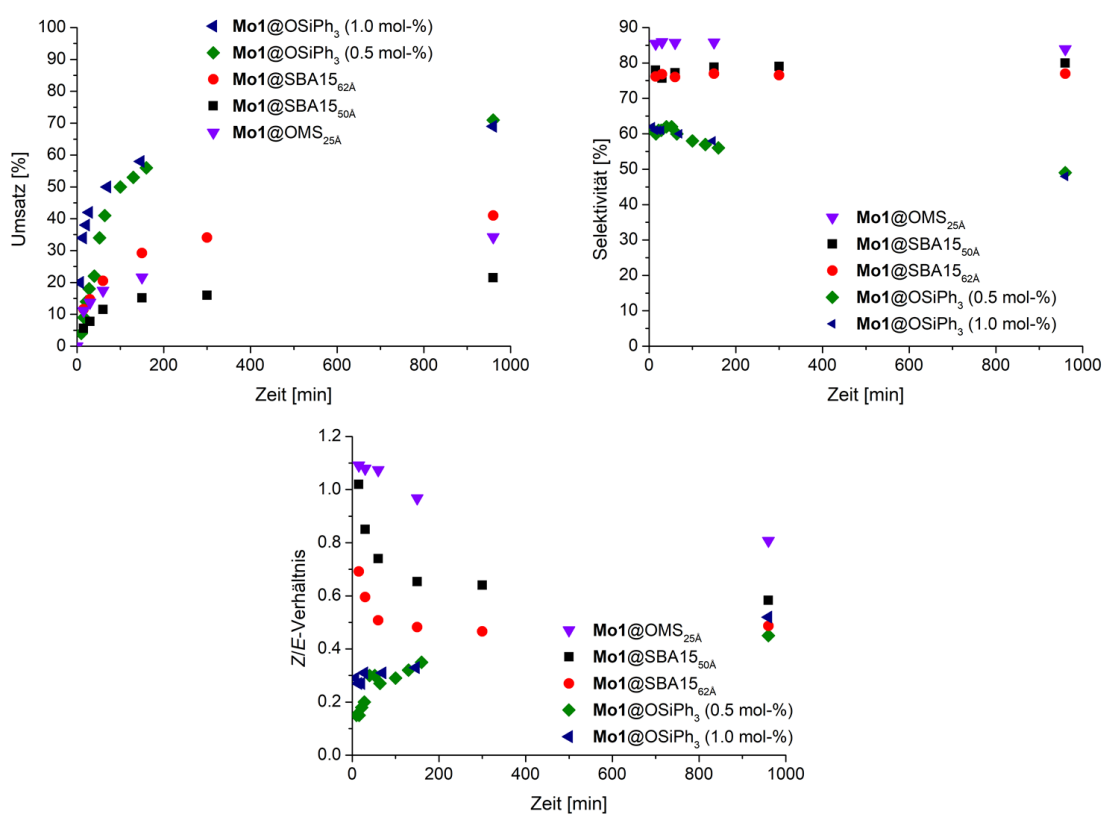


Abbildung 55: Umsätze, Selektivitäten und Z/E-Verhältnisse in Abhängigkeit der Zeit bei der Reaktion von **1** mit **Mo1@OSiPh₃**, **Mo1@OMS**_{25A} und **Mo1@SBA-15**_{50A/62A}.

Wie erwartet, zeigte der homogene Katalysator **Mo1@OSiPh₃** mit $\text{TOF}_{28\text{min}} = 1.31 \text{ min}^{-1}$ die höchste Aktivität. Doch auch bei den kinetischen Messungen wird der große Vorteil der besseren morphologischen Eigenschaften von OMS gegenüber SBA-15 deutlich. Die erhaltenen Aktivitäten von **Mo1@OMS**_{25A} liegen mit $\text{TOF}_{30\text{min}} = 0.91 \text{ min}^{-1}$ unter denen des homogenen Komplexes **Mo1@OSiPh₃** jedoch über denen der beiden immobilisierten Komplexen **Mo1@SBA-15**_{50A/62A}. Dabei zeigte **Mo1@SBA-15**_{50A} mit $\text{TOF}_{30\text{min}} = 0.26 \text{ min}^{-1}$ die niedrigste Aktivität gefolgt von **Mo1@SBA-15**_{62A} mit $\text{TOF}_{30\text{min}} = 0.49 \text{ min}^{-1}$. Bei

Mo1@SBA-15_{50Å/62Å} war auffällig, dass, wie bereits bei der Beladung, der Silanolgehalt und die Oberfläche, eine Steigerung um den Faktor zwei gezeigt werden konnte. Die Monomakrozyklisierungsselektivität der immobilisierten Komplexe **Mo1@OMS**_{25Å} und **Mo1@SBA-15**_{50Å/62Å} war, wie bei **Ru@SBA-15**_{50Å/62Å}, über die Zeit konstant. Lediglich beim homogenen Katalysator **Mo1@OSiPh**₃ war eine abfallende Selektivität zu beobachten. Bei der näheren Betrachtung der Katalyse-Daten und der Auswertung mittels NMR wurde festgestellt, dass nicht nur die Makrozyklisierungsselektivität durch die Poren beeinflusst wird, sondern auch das *Z/E*-Verhältnis. Im Falle der Kinetik-Messungen ist mit **Mo1@OMS**_{25Å} ein abfallender linearer Verlauf zu sehen. Zu Beginn der Reaktion konnten *Z/E*-Verhältnisse von 1.1 erhalten werden, welche im Verlauf der Makrozyklisierung auf 0.8 sinken. Bei **Mo1@SBA-15**_{50Å/62Å} handelte es sich nicht um einen linearen, sondern um einen exponentiellen Verlauf des *Z/E*-Verhältnisses über die Zeit. Hier wird deutlich, dass durch den Poreneffekt zuerst bevorzugt der *Z*-Makrozyklus gebildet wird. Die Erklärung für dieses Verhalten ist der Einfluss der Porenwand auf den Metallacyclobutan-Zustand. Hierbei besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die Reste im Metallacyclobutan durch den sterischen Einfluss der Porenwand (rot in Abbildung 56) in dieselbe Richtung weisen.

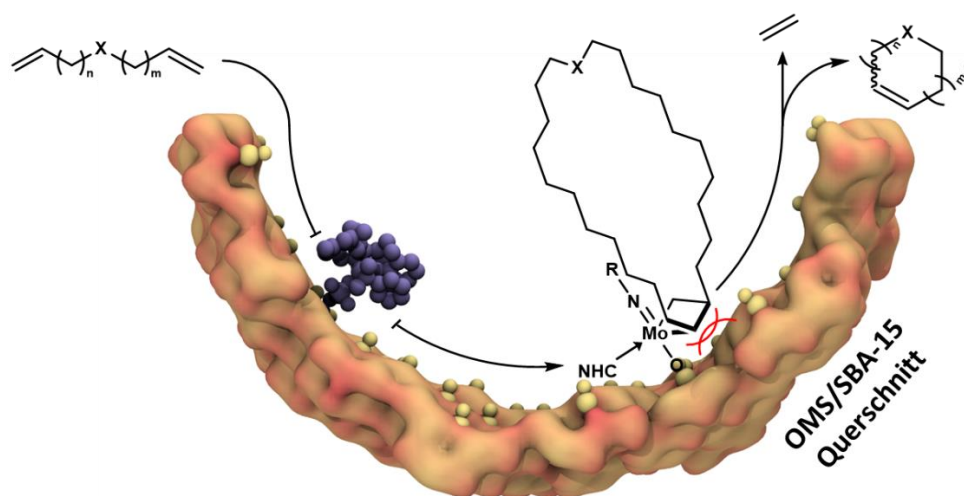


Abbildung 56: Reaktionsschema mit einer geöffneten halben Pore und die Darstellung des Mo-Metallacyclobutans (die Abstoßung der Reste ist in Rot hervorgehoben).

Das gebildete *Z*-Produkt kann allerdings durch eine *Z/E*-Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren *E*-Makrozyklus reagieren. Wird das Produkt somit nicht schnell genug abtransportiert, findet eine Isomerisierungsreaktion statt. Diese Reaktion ist bei **Mo1@OMS**_{25Å} aufgrund der zuvor genannten Eigenschaften weniger stark ausgeprägt, weshalb weniger Isomerisierung auftritt und ein linearer Verlauf zu sehen ist. Bei dem homogenen Katalysator **Mo1@OSiPh**₃ bildet sich zuerst der thermodynamisch bevorzugte

E-Makrozyklus, bis sich im Verlauf der Reaktion ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen *E*- und *Z*-Makrozyklus bei einem *Z/E*-Verhältnis von ~ 0.5 einstellt. In Tabelle 18 sind die Umsätze, Selektivitäten und *Z/E*-Verhältnisse für die unterschiedlichen Zeiten zu sehen.

Tabelle 18: Ergebnisse für die Makrozyklisierung-Kinetik von **1** mit **Mo1@OSiPh₃**, **Mo1@OMS_{25A}** und **Mo1@SBA-15_{50A/62A}**

Zeit [min]	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]	<i>Z/E</i>
10	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	4	61	0.15
16	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	9	60	0.15
22	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	14	61	0.18
28	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	18	61	0.20
40	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	22	62	0.30
52	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	34	62	0.30
64	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	41	60	0.27
100	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	50	58	0.29
130	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	53	57	0.32
160	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	56	56	0.35
960	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	71	49	0.45
7	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	20	62	0.29
14	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	34	61	0.27
21	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	38	61	0.27
28	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	42	61	0.31
70	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	50	60	0.31
147	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	58	58	0.33
960	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	69	48	0.52
15	Mo1@OMS_{25A}	11	85	1.09
30	Mo1@OMS_{25A}	14	86	1.08
60	Mo1@OMS_{25A}	17	86	1.07
150	Mo1@OMS_{25A}	22	86	0.97
300	Mo1@OMS_{25A}	34	84	0.81
960	Mo1@OMS_{25A}	11	85	1.09
15	Mo1@SBA-15_{50A}	6	78	1.10
30	Mo1@SBA-15_{50A}	8	76	0.85
60	Mo1@SBA-15_{50A}	12	77	0.74
150	Mo1@SBA-15_{50A}	15	78	0.65
300	Mo1@SBA-15_{50A}	16	79	0.64
960	Mo1@SBA-15_{50A}	22	80	0.57
15	Mo1@SBA-15_{62A}	12	76	0.69
30	Mo1@SBA-15_{62A}	15	77	0.60
60	Mo1@SBA-15_{62A}	21	76	0.51
150	Mo1@SBA-15_{62A}	29	77	0.48
300	Mo1@SBA-15_{62A}	34	77	0.47
960	Mo1@SBA-15_{62A}	41	76	0.45

Werden die Ergebnisse zu Beginn des Kapitels erneut betrachtet, ist zu erkennen, dass die homogenen Katalysatoren **Mo1** – **Mo4@OSiPh₃** immer den höchsten *E*-Anteil bei der Makrozyklisierung von **1**, **2**, **6** und **15** aufwiesen. Dadurch ergeben sich *Z/E*-Verhältnisse von ~0.5 für **1**, ~0.3 für **2**, ~0.2 für **6** und **15**. Die immobilisierten Komplexe **Mo1** – **Mo4@OMS_{25A}** und **Mo1** – **Mo4@SBA-15_{50A/62A}** verschieben dieses Verhältnis. **Mo1** – **Mo4@OMS_{25A}** lieferte bis auf wenige Ausnahmen die höchsten *Z/E*-Verhältnisse. Dadurch wurden Werte von bis zu 0.96 bei der Katalyse von **2** mit **Mo3@OMS_{25A}** erhalten. Die SBA-15 Materialien wiesen meist einen niedrigeren Wert auf als **OMS_{25A}**, wobei **SBA-15_{50A}** zwischen **SBA-15_{62A}** und **OMS_{25A}** lag. Doch nicht nur die Porengröße spielt eine zentrale Rolle in der Beeinflussung des *Z/E*-Verhältnisses, sondern auch das verwendete NHC. Die NHCs besitzen alle unterschiedliche TEP-Werte, welche die σ -Donorstärke widerspiegeln. Der stärkste σ -Donor ist dabei IMesMe₂ mit einem TEP = 2048 cm⁻¹, gefolgt von IMes (TEP = 2050 cm⁻¹) und IMesCl₂ (TEP = 2054 cm⁻¹), welcher den schwächsten σ -Donor darstellt.¹⁵⁰ Die Daten zu SIMes wurden aufgrund der fehlenden vollständigen Konjugation nicht berücksichtigt. Darüber hinaus zeigte sich bereits in der Publikation von *Buchmeiser et al.*⁵⁶ ein deutlicher Unterschied in der Reaktivität im Vergleich zu IMesMe₂, IMes und IMesCl₂. In der folgenden Diskussion werden auch die immobilisierten Komplexe **Mo1** – **Mo4@OMS_{25A}** nicht berücksichtigt, da **Mo3@OMS_{25A}** durchgehend sehr niedrige Umsätze von ≤10% liefert und die Materialeigenschaften sich im Vergleich deutlich von **SBA-15_{50A/62A}** unterscheiden. Die Korrelation zwischen den TEP-Werten der NHCs und der *Z/E*-Verhältnisse sind in Abbildung 57 zusammengefasst.

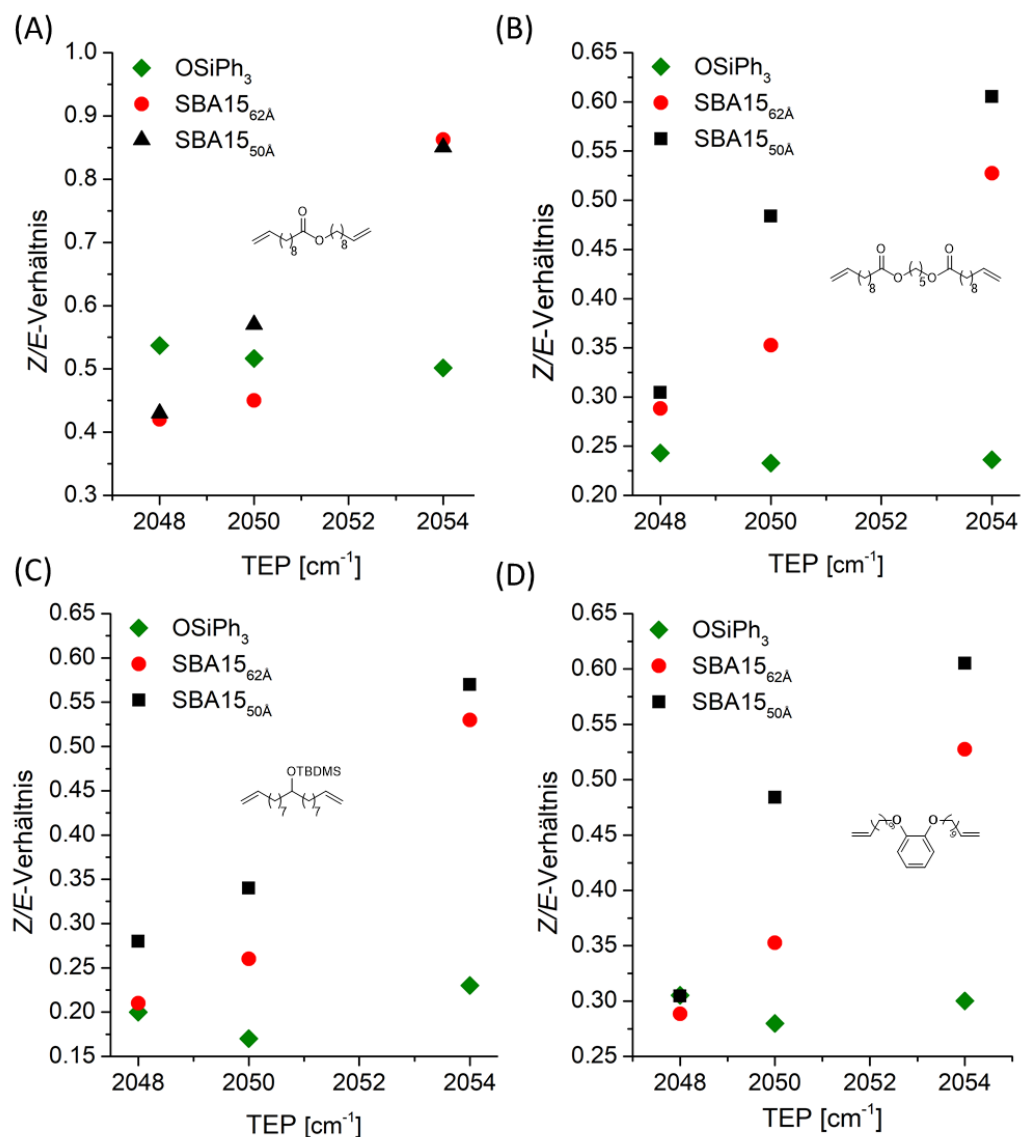


Abbildung 57: Z/E-Verhältnisse von **Mo1@**, **Mo3@**, **Mo4@OSiPh₃** und **Mo1@**, **Mo3@**, **Mo4@SBA-15_{50A/62A}** in der Makrozyklisierung von (A) **1**, (B) **2**, (C) **6** und (D) **15**.

Das Z/E-Verhältnis strebte für die homogenen Katalysatoren **Mo1@**, **Mo3@**, **Mo4@OSiPh₃** für jedes Substrat einen individuellen Wert an, in Abbildung 57 ist klar zu erkennen, dass mit **Mo4@SBA-15_{50A/62A}** (TEP = 2054 cm⁻¹) die höchsten Z/E-Verhältnisse für die Substrate **1**, **2**, **6** und **15** erhalten wurden. Die niedrigsten Z/E-Verhältnisse wurden mit dem Initiator **Mo3@SBA-15_{50A/62A}**, welcher den stärksten σ -Donor NHC trägt, erzielt. Ein schwächer σ -donierende NHC-Ligand führte also zu einem höheren Z-Anteil im Produkt. Um dieses Verhalten erklären zu können wurden die Aktivitäten von **Mo1@**, **Mo3@**, **Mo4@SBA-15_{50A/62A}** nach 30 Minuten bestimmt. Die Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 19: Aktivitätsdaten nach 30 Minuten für die Makrozyklisierung von **1** mit **Mo1@**, **Mo3@**, **Mo4@SBA-15_{50A/62A}**

	TOF _{30min} [min ⁻¹]	
(TEP = 2048 cm ⁻¹) Mo3@	SBA-15_{50A}	0.29
	SBA-15_{62A}	0.52
(TEP = 2050 cm ⁻¹) Mo1@	SBA-15_{50A}	0.26
	SBA-15_{62A}	0.49
(TEP = 2054 cm ⁻¹) Mo4@	SBA-15_{50A}	0.10
	SBA-15_{62A}	0.08

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Aktivität der Komplexe **Mo1@**, **Mo3@** und **Mo4@SBA-15_{50A/62A}** mit steigendem TEP-Wert abnahm. Durch die langsamere Reaktion von **Mo4@SBA-15_{50A/62A}** ist damit die Wahrscheinlichkeit einer Isomerisierung zum *E*-Makrozyklus geringer und das Produkt kann aus der Pore herausdiffundieren.

Durch molekulardynamische Simulation konnte ein genauerer Einblick in die Dynamik der Substrate und Produkte bei unterschiedlichen Porengrößen erhalten werden. Die Simulationen wurden von Hamzeh Kraus durchgeführt. Es wurden die gleichen Simulationsparameter wie bei **Ru** gewählt, als Katalysator diente jedoch **Mo1**. Es wurde eine 10 nm lange Pore mit unterschiedlichen Porendurchmesser von 2.55, 5.03 und 6.24 nm simuliert und mit einer 1:1 Mischung von **2** und **9** in Benzol gefüllt (siehe Abbildung 58). Auch hier zeigte sich eine Anreicherung des Substrates durch Wasserstoffbrückenbindung mit der Porenwand. Außerdem ist zu erkennen, dass das Produkt schneller aus der Pore diffundiert als das Substrat und gleichzeitig langsamer in die Pore zurückdiffundiert. Dieser Effekt ist porengrößenabhängig und ist in der kleinsten Pore am stärksten ausgeprägt.

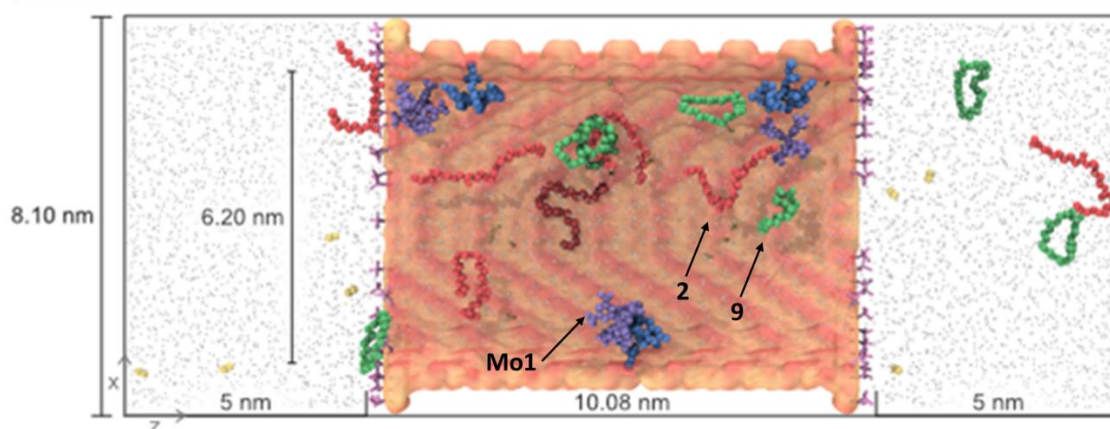


Abbildung 58: Querschnitt der simulierten Pore (6.2 nm) mit **Mo1**, Substrat **2** und Makrozyklus **9**.

Auch für diese Katalysatorsysteme sollte der Einfluss der Konzentration untersucht werden. Deshalb wurde die Makrozyklisierungen von **1** bei fünf unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Wie erwartet, zeigte sich bei einer Konzentration von 5 mM nur ein geringer Unterschied zwischen den immobilisierten Komplexen **Mo1@OMS_{25A}**, **Mo1@SBA-15_{50A/62A}** und dem homogenen Initiator **Mo1@OSiPh₃**. Werden jedoch die höheren Konzentrationen als auch der Verlauf zu höheren Konzentrationen betrachtet, ist ein klarer Unterschied bei den immobilisierten Komplexen zu sehen. Sowohl für den homogenen Ruthenium Komplex **Ru** als auch für **Ru@SBA-15_{50A/62A}** zeigt sich in Abbildung 38 ein exponentieller Verlauf. Für die Molybdän-Komplexe ist im Falle des homogenen Komplexes ebenfalls ein exponentieller Verlauf beobachtbar. Die immobilisierten Initiatoren zeigen allerdings einen nahezu linearen Verlauf (siehe Abbildung 59 (A)).

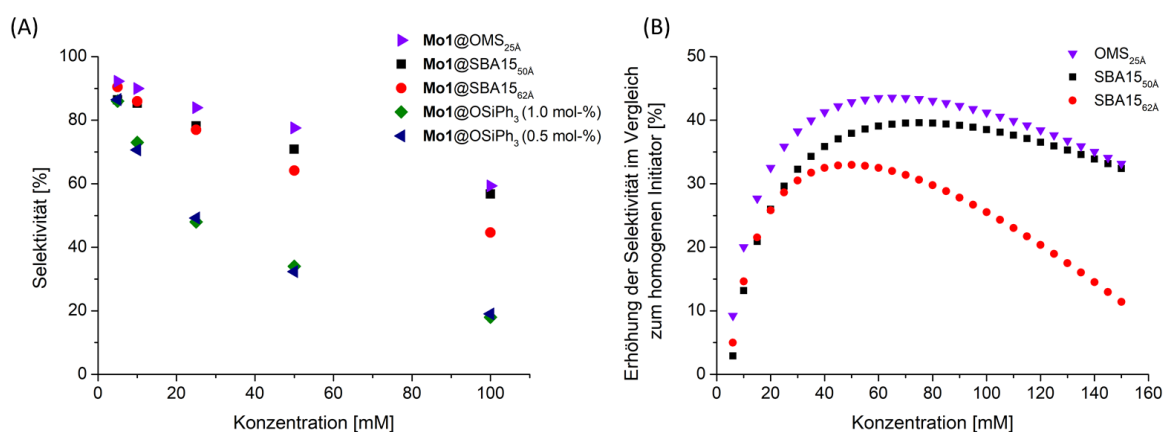


Abbildung 59: Variation der Substratkonzentration in der Makrozyklisierung von **1** mit **Mo1@OSiPh₃**, **Mo1@OMS_{25A}** und **Mo1@SBA-15_{50A/62A}** und die Bestimmung des Konzentrationsmaximums.

Dabei zeigen **Mo1@OMS_{25A}** und **Mo1@SBA-15_{50A}** die kleinsten Geradesteigungen. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 erwähnt, würde es bei einem vollständig ausgeprägten Effekt keine Abhängigkeit der Selektivität von der Konzentration geben. Werden die Ausgleichsgeraden (**Mo1@OMS_{25A}**, **Mo1@SBA-15_{50A/62A}**) von den Ausgleichkurven (**Mo1@OSiPh₃**) abgezogen, können die Konzentration bestimmt werden, bei denen die größte Selektivitätserhöhung im Vergleich zum homogenen Katalysator erreicht wird. Für **Mo1@OMS_{25A}** liegt diese Konzentration bei ~65 mM und einer Selektivitätserhöhung um ~44% im Vergleich zum homogenen Katalysator **Mo1@OSiPh₃**. Mit **Mo1@SBA-15_{50A/62A}** sind maximal Erhöhung der Selektivität von ~40% und ~33% erreichbar (siehe Abbildung 59 (B)). In Tabelle 20 sind die Umsätze, Selektivitäten und *Z/E*-Verhältnisse für die unterschiedlichen Konzentrationen zusammengefasst.

Tabelle 20: Ergebnisse für die Makrozyklisierungen von **1** mit **Mo1@OSiPh₃**, **Mo1@OMS_{25A}** und **Mo1@SBA-15_{50A/62A}** bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Konzentration [mM]	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Z/E
5	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	77	86	0.44
10	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	68	71	0.50
25	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	71	49	0.45
50	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	74	27	0.33
100	Mo1@OSiPh₃ (0.5 mol%)	81	19	0.36
5	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	77	86	0.40
10	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	67	73	0.40
25	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	69	48	0.52
50	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	73	34	0.54
100	Mo1@OSiPh₃ (1.0 mol%)	69	18	0.66
5	Mo1@OMS_{25A}	51	92	0.82
10	Mo1@OMS_{25A}	48	89	0.79
25	Mo1@OMS_{25A}	34	84	0.81
50	Mo1@OMS_{25A}	36	78	0.81
100	Mo1@OMS_{25A}	34	59	0.76
5	Mo1@SBA-15_{50A}	17	86	0.74
10	Mo1@SBA-15_{50A}	16	85	0.70
25	Mo1@SBA-15_{50A}	22	80	0.57
50	Mo1@SBA-15_{50A}	14	71	0.70
100	Mo1@SBA-15_{50A}	15	57	0.66
5	Mo1@SBA-15_{62A}	43	90	0.51
10	Mo1@SBA-15_{62A}	44	86	0.49
25	Mo1@SBA-15_{62A}	41	76	0.45
50	Mo1@SBA-15_{62A}	50	64	0.51
100	Mo1@SBA-15_{62A}	51	45	0.41

Zuletzt konnten durch Anlegen eines statischen Vakuums die Umsätze von **Mo1@SBA-15_{50A/62A}** mit Substrat **1** signifikant gesteigert werden. Dadurch war es möglich die Umsätze von 22% auf 36% für **Mo1@SBA-15_{50A}** und von 41% auf 88% für **Mo1@SBA-15_{62A}** zu erhöhen. Der Anstieg des Umsatzes war mit einem geringfügigen Selektivitätsverlust verbunden. Bei **Mo1@OMS_{25A}** war kein Einfluss des statischen Vakuums auf Umsatz oder Selektivität erkennbar. Durch das statische Vakuum wird das Ethylen aus den Poren entfernt. Es dient allerdings auch dazu den geblockten Stickstoff aus den Poren zu entfernen und diese mit Substratlösung zu füllen. Dies könnte auch die Erklärung dafür sein, warum für **OMS_{25A}**, mit den wesentlich besseren Materialeigenschaften, kein Unterschied bei Anlegen eines Vakuums zu beobachten ist. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Ergebnisse für die Reaktionen unter Vakuum und ohne Vakuum von **Mo1@OMS_{25Å}** und **Mo1@SBA-15_{50Å/62Å}** mit **1**.

Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Z/E
mit Vakuum			
Mo1@OMS_{25Å}	34	84	0.81
Mo1@SBA-15_{50Å}	22	80	0.57
Mo1@SBA-15_{62Å}	41	76	0.45
ohne Vakuum			
Mo1@OMS_{25Å}	36	85	1.00
Mo1@SBA-15_{50Å}	36	78	0.58
Mo1@SBA-15_{62Å}	88	72	0.56

2.3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Der Ansatz der definierten Geometrie auf mesoporösen Silika-Materialien zur Erhöhung der Selektivität der Makrozyklisierung von α,ω -Dienen konnte durch ein weiteres Material mit einer noch kleineren Porengröße und wesentlich besseren Eigenschaften erweitert werden. Des Weiteren wurden auch die Anzahl und Art der Katalysatoren erweitert. Im Vergleich zu dem in Kapitel 2.1 erwähnten Ruthenium-Katalysator ist bei der Verwendung von kationischen Molybdän-Alkyliden-Imido-NHC-Komplexen ein deutlicher Anstieg der Makrozyklisierungsselektivität zu sehen. So konnten Selektivitäten von bis zu 98% erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig das Zusammenspiel zwischen Material und dessen Modifizierung sowie der Katalysebedingungen ist. Mit Hilfe einer Konzentrationsreihe konnte die Substratkonzentration bestimmt werden, bei der eine maximale Selektivitätserhöhung gegenüber dem homogenen System erreicht wird. Die molekulardynamische Simulation erleichterte außerdem das Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Reaktivität der Katalysatoren und dem Einfluss der Porengröße auf das *Z/E*-Verhältnis. Dies ist ein weiterer Schritt in Richtung einer stereoselektiven Makrozyklisierung in definierten Geometrien.

Es wird bereits an der Umsetzung einer kontinuierlichen Reaktion mit immobilisierten kationischen Molybdän-Alkyliden-Imido-NHC-Komplexen gearbeitet. Der experimentelle Aufwand ist allerdings nicht zu vernachlässigen, da die Katalysatoren empfindlich sind und sich an Luft zersetzen. Deshalb werden in naher Zukunft auch Wolfram-Alkyliden-Imido-NHC-Komplexe aufgrund ihrer hervorragenden Luftstabilität und gleichzeitiger Reaktivität eine zentrale Rolle spielen. Unter der Annahme, dass diese Stabilität durch die Immobilisierung nicht beeinträchtigt wird, könnten die einfachsten Katalysatorsysteme für eine effektive Makrozyklisierung unter Standardbedingungen an Luft etabliert werden.

2.4 Zusammenarbeiten im Zuge des SFB1333: Materialien und Katalysatoren für Katalysen in definierten Geometrien

2.4.1 Einleitung

Die erste Aufgabe der Katalyse-Gruppen im Rahmen des SFB1333 war die selektive Passivierung der bereitgestellten Materialien und die Implementierung eines Katalysatorsystems zum Nachweis der definierten Geometrie. Dieses Ziel konnte erreicht werden (siehe Kapitel 2.1). Die Arbeiten in den Kapitel 2.2 und 2.3 dienten dazu, die definierte Geometrie weiter zu untersuchen und die Katalysatoren zu variieren, um noch bessere Selektivitäten in der ausgewählten Reaktionen (hier Makrozyklisierung) zu erreichen. Diese Arbeiten wurden jedoch ausschließlich mit Silika-Materialien durchgeführt, was nur einen kleinen Teil der eingangs vorgestellten Materialklassen ausmacht. In den folgenden Unterkapiteln sollen die bereits verwendeten passivierten Materialien für eine weitere Katalyse bereitgestellt werden. Darüber hinaus wird die etablierte Katalyse und Passivierungsstrategie auf andere Materialklassen wie kovalente organische Gerüstverbindungen (COFs) oder Kohlenstoffmaterialien (KMs) übertragen. Die Charakterisierung der Materialien wurde dabei von den jeweiligen Arbeitsgruppen, die für die Herstellung der Materialien verantwortlich waren, durchgeführt und werden hier nicht weiter behandelt. Zuletzt sollen die bereits verwendeten passivierten Materialien in einer weiteren Katalyse getestet werden.

2.4.2 Rh(I)/(III)-N-Heterozyklische Carbenkomplexe: Auswirkung des sterischen Einschlusses nach der Immobilisierung auf die Regio- und Stereoselektivität bei der Hydrosilylierung von Alkinen.

Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht. P. K. R. Panyam, B. Atwi, F. Ziegler, W. Frey, M. Nowakowski, M. Bauer, M. R. Buchmeiser *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17220–17229.

2.4.2.1 Immobilisierung der verwendeten Katalysatoren

Für diese Arbeit wurden ebenfalls die modifizierten SBA-15 Materialien, **SBA-15_{50A}** und **SBA-15_{62A}** verwendet. Die Immobilisierung der Rhodium-Katalysatoren wurde wie in Kapitel 2.3.2.1 mit *o*-Dichlorbenzol durchgeführt. Die in Abbildung 60 dargestellten neutralen oder kationischen Rhodium-Katalysatoren **Rh1 – Rh5** wurden alle auf **SBA-15_{62A}** immobilisiert, um **Rh1 – Rh5@SBA-15_{62A}** zu erhalten. **SBA-15_{50A}** wurde nur für **Rh1** und **Rh2** verwendet, um **Rh1 – Rh2@SBA-15_{50A}** zu erhalten. Für einen besseren Vergleich wurde zusätzlich das nicht modifizierte Material SBA-15_{62A} nicht modifiziert herangezogen, um

Unterschiede in der Katalyse und in der Beladung zu verdeutlichen, wobei auch hier nur die Katalysatoren **Rh1** und **Rh2** immobilisiert wurden. Die Katalysatoren wurden von Dr. Pradeep K. P. Panyam und Boshra Atwi zur Verfügung gestellt.

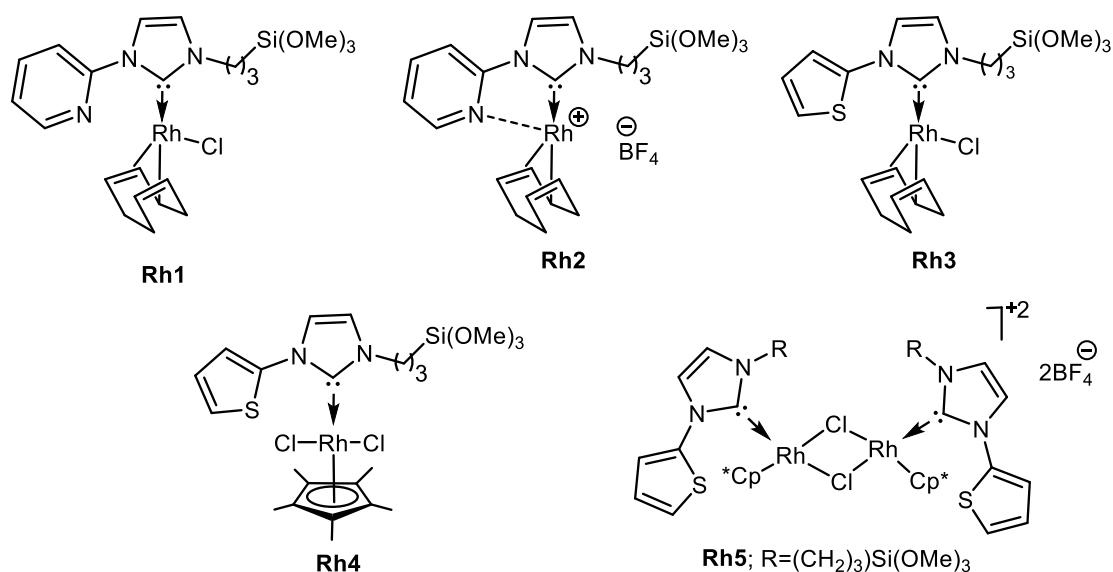
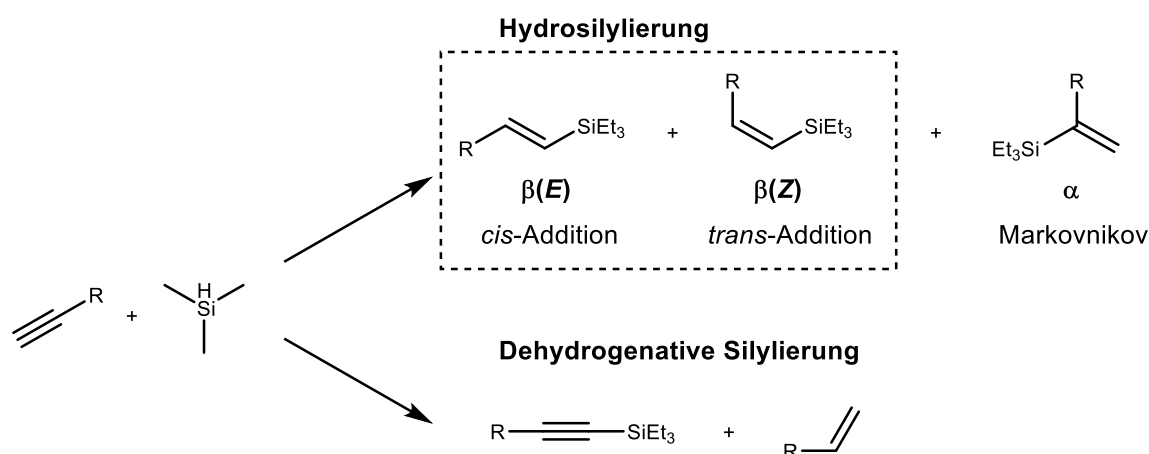


Abbildung 60: Neutrale und kationische Rh-Katalysatoren für die Immobilisierung auf **SBA-15_{50A}**, **SBA-15_{62A}** und **SBA-15_{62A}** nicht modifiziert.

Wie in Kapitel 2.3.2.1 beschrieben wurde als Bestätigung der erfolgreichen Immobilisierung bzw. dem Erhalt der Katalysatorstruktur eine Silika-Probe mittels EXAFS und XANES untersucht. Dabei wurde bewusst die Probe des nicht modifizierten Materials **Rh2@SBA-15_{62A}** nicht modifiziert verwendet, um durch die höhere Beladung ($\sim 204 \mu\text{mol g}^{-1}$) eine bessere Qualität der Messungen zu gewährleisten. Es zeigte sich, dass die erste Koordinationssphäre sechs Atome enthält und die Struktur von **Rh2** erhalten bleibt, sich aber aufgrund der Immobilisierung verzerrt. Die Verzerrung ist leicht zu verstehen, da **Rh2** wie auch **Ru** (siehe Kapitel 2.1) aufgrund des flexiblen Linkers mehrere Abstände zur Silikaoberfläche nach der Immobilisierung besitzt. Es ist allerdings schwer nachzuweisen, ob der Komplex auf die Silika-Oberfläche kollabiert.

Die Komplexe wurden in der Hydrosilylierung von terminalen Alkinen getestet. Die möglichen Reaktionen sind in Schema 45 zusammengefasst.



Schema 45: Mögliche Reaktionen bei der Hydrosilylierung von terminalen Alkinen. Die in dieser Arbeit interessanten Produkte $\beta(\text{E})$ und $\beta(\text{Z})$ mit einem Kasten hervorgehoben.

Auf die Katalyse soll hier nicht explizit eingegangen werden, da die Reaktionen und die Diskussion der Daten nicht Teil dieser Arbeit waren, sondern nur die Bereitstellung der Materialien und die Immobilisierung der Katalysatoren. Dennoch soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass der Effekt der definierten Geometrie auch in dieser Art der Katalyse zu sehen ist. Nicht nur, dass die Beladungen exakt den gleichen Trend im Vergleich zu Ruthenium und Molybdän zeigt, es ist auch möglich die Stereoselektivität der Hydrosilylierung stark zu beeinflussen. Die homogenen Rhodium-Katalysatoren weisen bei der Hydrosilylierung *Z/E*-Verhältnisse von 50/50 auf. Werden die heterogenen Rhodium-Katalysatoren verwendet kann dieses *Z/E*-Verhältnis unter den richtigen Bedingungen auf 99/1 erhöht werden. Doch nicht nur die stereoselektive Katalyse zum $\beta(\text{Z})$ -Isomer ist gelungen, sondern die Materialien weisen auch eine ausgezeichnete Zyklusstabilität auf. Aufgrund der Stabilität und Reaktivität werden in naher Zukunft diese Katalysatoren auf **Si₆₀A** immobilisiert und im kontinuierlichen Betrieb in Marburg getestet. Die genauen Daten der Hydrosilylierung können der Publikation von Dr. Pradeep K. R. Panyam entnommen werden.

2.4.3 Olefinmetathese in definierten Geometrien: Auf dem Weg zu kovalenten organischen Gerüsten für eine erhöhte Makrozyklisierungsselektivität

Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht. S. T. Emmerling, F. Ziegler, F. R. Fischer, R. Schock, M. Bauer, B. Plietker, M. R. Buchmeiser, B. Lotsch, *Chem. Eur. J.*, **2021**. DOI: 10.1002/chem.202104108. F. Ziegler, J. Teske, I. Elser, M. Dyballa, W. Frey, H. Kraus, N. Hansen, J. Rybka, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 48, 19014–19022. Copyright 2019 American Chemical Society.

2.4.3.1 Immobilisierung des Ruthenium-Katalysators

Die Materialien wurden von Sebastian R. Emmerling zu Verfügung gestellt. Im Verlauf der Arbeit wurden verschiedene Materialien und Katalysatoren getestet. Schließlich wurde ein COF mit einer Porengröße von 4.8 nm ausgewählt. Das COF wurde in der Kondensationsreaktion von 4,4'-(6-(4-Hydroxyphenyl)phenanthridin-3,8-diyl)bis(2,6-dimethoxybenzaldehyd) (**dHP**) mit 5'-(4-Aminophenyl)-[1,1',3',1''-terphenyl]-4,4''-diamin (**TAB**) hergestellt und wird in der weiteren Diskussion mit **dHP-TAB** bezeichnet. Die Immobilisierung des Katalysators fand über die Hydroxy-Funktionalität von **dHP** statt. Der immobilisierte Metathese-Katalysator wurde bereits in den Kapiteln 2.1 und 2.2 verwendet. Es handelt sich um **Ru**, welcher über die Trimethoxysilanfunktionalität am NHC immobilisiert werden kann. Die Immobilisierung wurde wie in Kapitel 2.3.2.1 in *o*-Dichlorbenzol unter Vakuum durchgeführt, um **Ru@dHP-TAB** zu erhalten. Die Beladungen wurde mittels ICP-OES im Arbeitskreis von Prof. Dr. Lotsch durchgeführt und betrug $42.3 \mu\text{mol g}^{-1}$. Damit war die Beladung im selben Bereich von **Ru@SBA-15**_{50Å/62Å nicht modifiziert} (40.5 und $65.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ siehe Tabelle 1) und entspricht einer Belegung von 3.4 % der verfügbaren Hydroxy-Gruppen bzw. einem Katalysator pro Pore in jeder zehnten Schicht des COFs. Die Struktur des Materials sowie die Immobilisierung des Katalysators sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

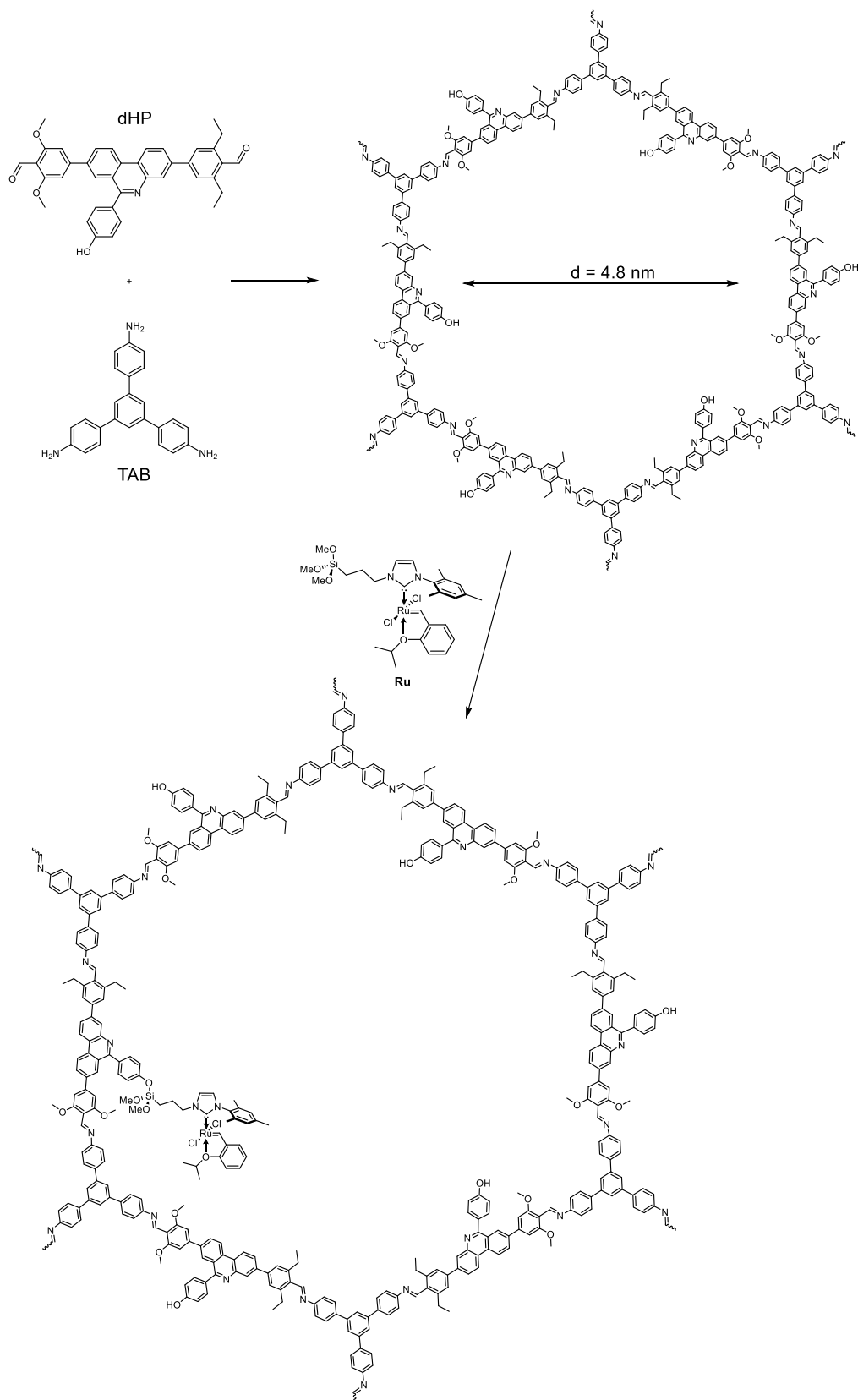


Abbildung 61: Herstellung von **dHP-TAB** und die Immobilisierung von **Ru** um **Ru@dHP-TAB** zu erhalten.

An dieser Stelle sei gesagt, dass keine Passivierung der äußeren Hydroxy-Funktionalitäten durchgeführt wurde, weshalb auch die Beladung von **Ru@dHP-TAB** vergleichsmäßig hoch

war. Das für Silika etablierte Verfahren konnte nicht auf die COF-Materialien übertragen werden.

Die vollständige Charakterisierung der immobilisierten Spezies wurde auch für diese Arbeit mittels EXAFS und XANES durchgeführt. Dabei wurde die Messung von R. Schoch und die Annäherung von F. R. Fischer durchgeführt. Es wurden sowohl Messungen von **Ru** als Feststoff und in Lösung als auch von **Ru@dHP-TAB** als Feststoff und in einer Suspension in Benzol durchgeführt. Die XANES-Daten zeigen keine Unterschiede in der Oxidationszahl der vier Proben, wodurch eine Änderung des Oxidationszustandes des Katalysators durch die Immobilisierung ausgeschlossen werden kann. Die EXAFS-Daten zeigen, dass die erste Koordinationssphäre um Ruthenium mit der Kristallstruktur von **Ru** übereinstimmt. Die Daten für **Ru@dHP-TAB** als Feststoff und in Suspension wiesen keinen Unterschied auf, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass der Katalysator kovalent immobilisiert und nicht nur physisorbiert wurde.

2.4.3.2 Makrozyklisierung

Die Makrozyklisierungsreaktionen wurden wie in den vorherigen Kapiteln bei einer Substratkonzentration von 25 mM und 50 °C durchgeführt. Aufgrund der hohen Beladung wurden lediglich 2-3 mg von **Ru@dHP-TAB** (0.5-mol%) pro Katalyse benötigt. Dies war einerseits von Vorteil, da die bereitgestellte COF-Menge eher dürftig war, andererseits wurde der Fehler beim Einwiegen beträchtlich, so dass bei einer Wiederholung der Experimente der Umsatz variierten. Für die Katalysen wurden vier verschiedene Substrate verwendet (siehe Abbildung 62).

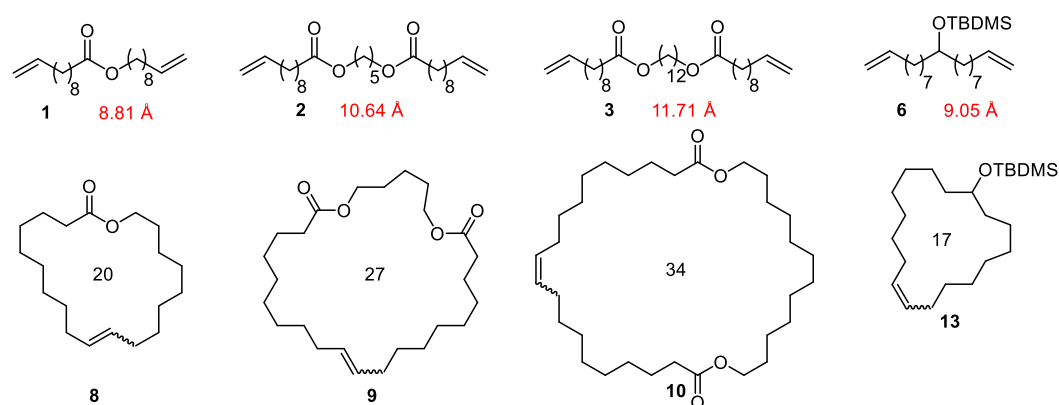


Abbildung 62: α,ω -Diene **1 – 3** und **6** für die Makrozyklisierung mit unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmesser (hervorgehoben in Rot) und deren Makrozyklen **8 – 10** und **13**.

Trotz der hervorragenden Ausgangsbedingungen, wie der engen Porenverteilung und großen Oberfläche von **dHP-TAB**, wurde bei der Makrozyklisierung von **1 – 3** und **6** mit

Ru@dHP-TAB nur eine geringe Monomakrozyklisierungsselektivitätssteigerung erreicht. Diese Tatsache ist nicht überraschend, da **dHP-TAB** nicht passiviert wurde und somit die Katalysatoren außerhalb der Pore die Selektivitäten verzerrten. Für **1** mit **Ru@dHP-TAB** konnte trotz der fehlenden Passivierung eine Monomakrozyklisierungsselektivität von 56% erreicht werden. Dies entspricht im Vergleich zum homogenen Katalysator **Ru** einer Erhöhung der Selektivität um 9%. In der Katalyse von **3** konnte sowohl mit **Ru** als auch mit **Ru@dHP-TAB** eine Selektivität von 39% erzielt werden. Die Umsätze waren jedoch in allen Reaktion gering und überstiegen selten 15%. Die niedrigen Umsätze lassen sich entweder durch eine Diffusionslimitierung oder durch die Zersetzung des Katalysators erklären. Die Ergebnisse der Katalysen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Ergebnisse für die Makrozyklisierung von **1, 2, 3** und **6** mit **Ru** und **Ru@dHP-TAB** (dreifache Ausführung).

Substrat	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	Ru	81	47
1	Ru@dHP-TAB	16	52
1	Ru@dHP-TAB	8	57
1	Ru@dHP-TAB	6	59
2	Ru	77	46
2	Ru@dHP-TAB	11	49
2	Ru@dHP-TAB	9	50
2	Ru@dHP-TAB	9	50
3	Ru	73	39
3	Ru@dHP-TAB	11	39
3	Ru@dHP-TAB	5	39
3	Ru@dHP-TAB	9	39
6	Ru	80	28
6	Ru@dHP-TAB	12	35
6	Ru@dHP-TAB	18	35
6	Ru@dHP-TAB	14	36

Werden die Änderungen in der Selektivität im Vergleich zum homogenen Katalysator aufgetragen, wird Abbildung 63 erhalten. Die Erhöhung der Selektivität ist auch hier, wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben, von der Größe des Substrates abhängig. Dabei nimmt die Erhöhung der Selektivität durch die definierte Geometrie von **Ru@dHP-TAB** in der Katalyse von **1** am stärksten zu. Mit zunehmenden hydrodynamischen Durchmesser sinkt die Selektivitätserhöhung und beträgt 0% für **3**.

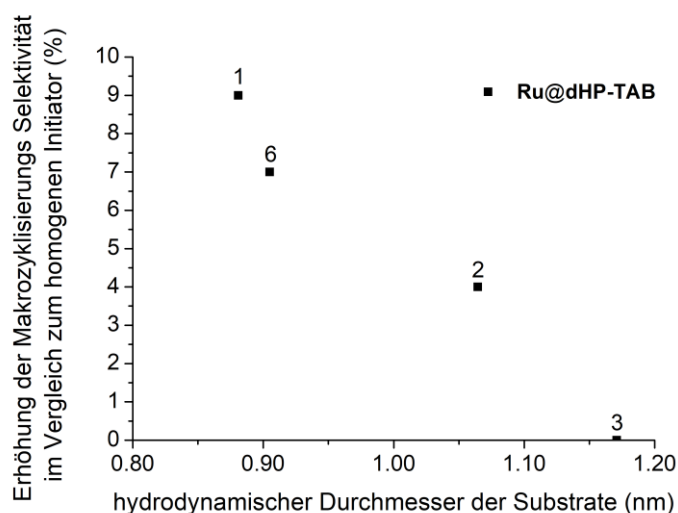


Abbildung 63: Erhöhung der Makrozyklisierungsselektivität (Mittelwert der drei Reaktionen) für **Ru@dHP-TAB** im Vergleich zu **Ru** in Abhängigkeit des hydrodynamischen Durchmessers der Substrate.

Dieses Verhalten kann durch die langsamere Diffusion größerer Substrate wie **3** erklärt werden. So ist die Wahrscheinlichkeit einer Oligomerisierung noch höher, wenn der Katalysator außerhalb oder am Anfang der Pore immobilisiert ist, was bedeutet, dass der Effekt der definierten Geometrie nicht beobachtet werden kann. Der Effekt der definierten Geometrie ist, für kleine Substrate die leichter und weiter ins Innere der Pore diffundieren können, ausgeprägter.

Zusätzlich zu den Standardreaktionen wurde eine Kinetik mit **1** durchgeführt. Dadurch kann sowohl der Reaktionsverlauf, als auch die kovalente Immobilisierung studiert werden. Bei der Kinetik mit **Ru@dHP-TAB** ist jeder Punkt in Abbildung 64 eine eigenständige Reaktion, die bei der besagten Zeit abgebrochen wird.

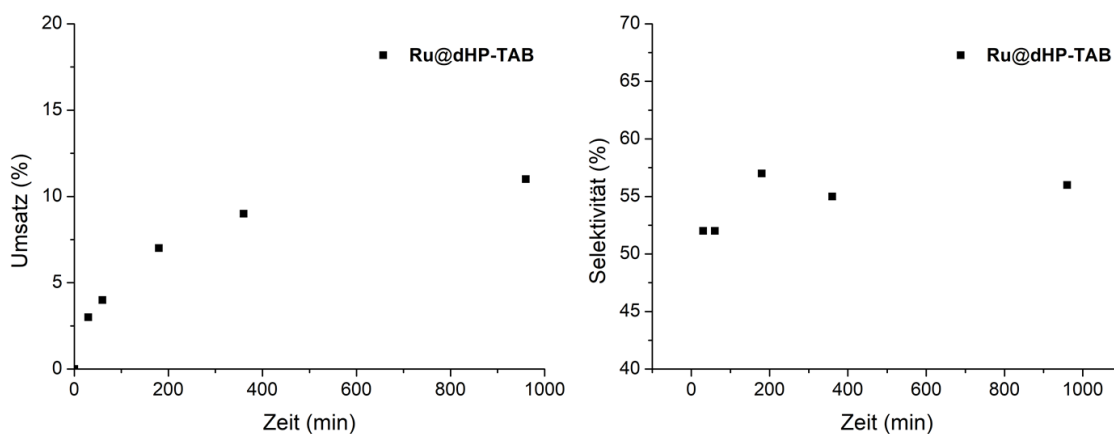


Abbildung 64: Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Zeit bei der Reaktion von **1** mit **Ru@dHP-TAB**.

Die Beendigung der Reaktion wurde durch die Filtration der noch heißen Katalysatorlösung eingeleitet. Somit konnte wie auch bei der EXAFS-Analyse ein physisorbierter Katalysator ausgeschlossen werden, da die Makrozyklisierung durch die Filtration vollständig gestoppt wird und kein Katalysator in der Lösung vorhanden war. Dies konnte durch eine zusätzliche ICP-Analyse bestätigt werden. Bei der Auftragung der Selektivität in Abbildung 64 ist deutlich zu erkennen, dass die Selektivität über die Zeit leicht zunimmt. Dieses Verhalten konnte auch in der Kinetik des homogenen Katalysators **Ru** gesehen werden (Kapitel 2.1.2.2, Abbildung 36).

In dieser Arbeit wird deutlich, dass die Passivierung des Trägermaterials eine zentrale Rolle spielt, um hohe Selektivitäten in der Makrozyklisierung von α,ω -Dienen zu erhalten. Es sollte allerdings auch bedacht werden, dass durch eine Passivierung der vorhandenen Hydroxy-Gruppen die Beladung und damit womöglich auch der Umsatz weiter sinkt. Dies hat zur Folge, dass die Katalysen bei höheren Substrat:Katalysator-Verhältnissen durchgeführt werden müssen, was wiederum zu einem Problem in der Materialsynthese führt, da oft nur begrenzte Mengen bereitgestellt werden können. Die Verwendung von COFs für die Immobilisierung von Metathese-Katalysatoren und der anschließenden Makrozyklisierung ist allerdings aus einem weiteren Grund nicht trivial. COFs bestehen aus unterschiedlichen vielen Schichten. Die Anzahl der Schichten bestimmt die Länge der Pore. Bei sehr kurzen Poren wird der Effekt der definierten Geometrie nicht voll ausgeschöpft, obwohl das COF nahezu perfekte Eigenschaften in Form von Porenverteilung und Oberfläche aufweist. Die Bestimmung der Anzahl der Schichten ist nicht ohne weiteres möglich und variiert innerhalb eines hergestellten COFs. Des Weiteren spielen Fehlstellen im COF eine zentrale Rolle. So ist es möglich, dass einzelne Schichten fehlgeordnet sind und somit eine Verjüngung verursachen. Diese Problematik wird unter anderem in der Publikation von *Lotsch et al.* diskutiert.¹⁵¹ Jedoch wird hier nur auf die Materialsynthese und Materialcharakterisierung eingegangen und nicht auf die Verwendung in der Katalyse. Es ist also ein erheblicher Aufwand nötig, um COFs sinnvoll in der Makrozyklisierung mit hohen Umsätzen und Selektivitäten zu verwenden.

2.4.4 Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien als definierte Geometrie für die Makrozyklisierung von α,ω -Dienen

Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht. F. Ziegler, J. Teske, I. Elser, M. Dyballa, W. Frey, H. Kraus, N. Hansen, J. Rybka, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 48, 19014–19022. Copyright 2019 American Chemical Society.

2.4.4.1 Materialkennndaten

Die Kohlenstoffmaterialien (KM) wurden zu Beginn von Annabelle Krauß und anschließend von Felix Markus zur Verfügung gestellt. Die Materialsynthese findet sich in der Publikation von *Naumann et al.*¹⁵² Die KM besitzen eine enge Porenverteilung und konnten nach Wunsch in verschiedenen Porengrößen zwischen 3 nm und 18 nm hergestellt werden. Damit waren KMs nach Silika und COFs perfekt für die Untersuchungen der Effekte durch die definierte Geometrie auf unpolaren Materialien geeignet. Im Gegensatz zu Silika und COFs besitzen KM allerdings generell keine unimodale Funktionalität der Oberfläche. Silika besitzt ausschließlich verschiedene Silanole, die weitestgehend alle zur Immobilisierung der Katalysatoren zur Verfügung stehen. Für COF-Materialien kann die Funktionalität bei der Synthese angepasst werden. Wird **dHP-TAB** (siehe Kapitel 2.4.3) betrachtet, stehen nur Phenole für die Immobilisierung der Katalysatoren zur Verfügung. Im Falle von KMs besteht die Oberfläche aus verschiedenen Funktionalitäten wie Hydroxy-, Lacton-, Carbonsäure-Gruppen, die jedoch nicht alle für die Immobilisierung der Katalysatoren geeignet sind. Die genaue Zusammensetzung der Funktionalität wurde bisher noch nicht bestimmt. Die Werte von *Wang et al.* werden hier als Vergleich herangezogen.¹⁵³ Die Zusammensetzung der Oberfläche ist in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Zusammensetzung eines KMs vor und nach der oxidativen Modifikation mit Ammoniumpersulfat.¹⁵³

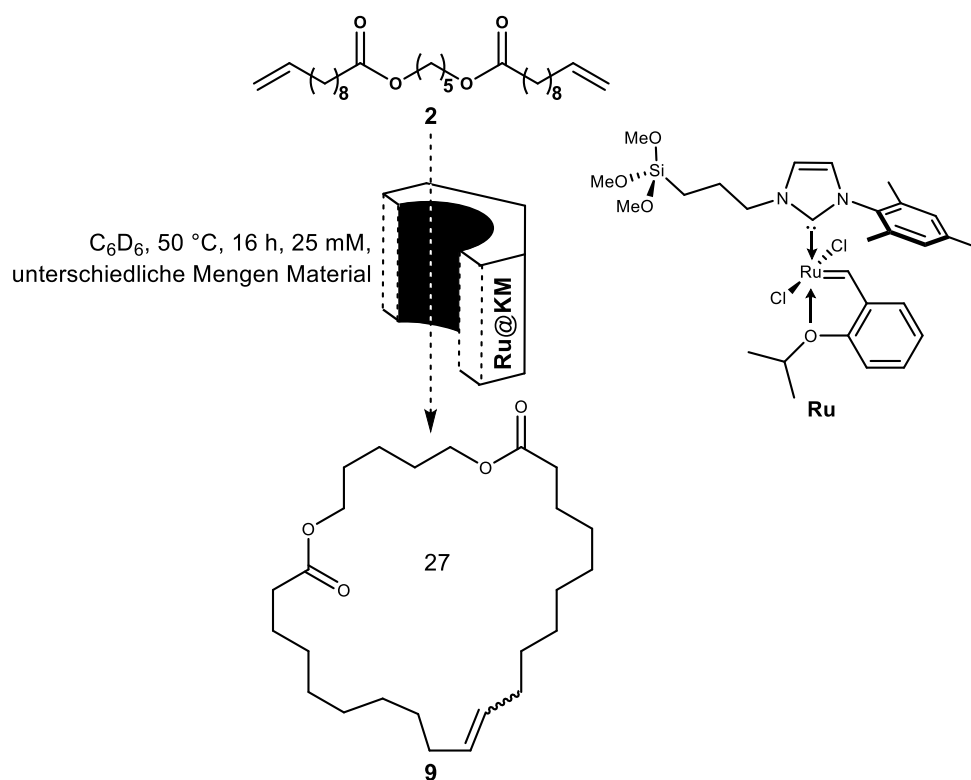
Probe	Oberflächenfunktionalität (mmol g ⁻¹)		
	Carbonsäuren	Lactone	Phenole
KM	0.55	1.28	0.10
KM _{ox.}	1.36	2.36	4.21

Wird **Ru** als Katalysator verwendet, stehen nur die Phenole für die Immobilisierung zur Verfügung.¹⁵⁴ Ohne oxidative Modifikation können somit maximal 0.10 mmol g⁻¹ des Katalysators immobilisiert werden. Die oxidative Modifikation kann diesen Wert um den Faktor 42 auf 4.21 mmol g⁻¹ erhöhen.

Die Daten in Tabelle 23 gelten für ein Material, das bei einer Temperatur von 900 °C karbonisiert wurde. Das für diese Arbeit bereitgestellte Material wurde bei einer niedrigeren Temperatur von 700 °C karbonisiert. Der Sauerstoffgehalt und somit die Oberflächenfunktionalität nahm dabei mit erster Näherung linear mit der Karbonisierungstemperatur ab.¹⁵⁵ Folglich war für die bereitgestellten KMs eine höhere Funktionalitätsdichte zu erwarten.

2.4.4.2 Immobilisierung/Modifikation/Passivierung/Makrozyklisierung

Zu Beginn der Arbeit wurden die Materialien ohne Funktionalisierung, ohne oxidative Modifikation oder Passivierung verwendet. In erster Linie ging es darum zu untersuchen, ob die Materialien überhaupt für die Katalyse mit **Ru** geeignet sind. Die Immobilisierung von **Ru** wurde dabei wie bereits in Kapitel 2.3.2.1 in Dichlormethan oder 1,4-Dichlorbenzol durchgeführt. Die ersten getesteten Materialien hatten Porengrößen von 6.1 nm, 7.2 nm, 8.3 nm und 8.8 nm und waren ein guter Vergleich zu **SBA-15**_{62A}. Die Reaktionsbedingungen sind in Schema 46 dargestellt.



Schema 46: Reaktionsbedingungen der Makrozyklisierung in der definierten Geometrien von Kohlenstoffmaterialien mit Substrat **2** und **Ru** als immobilisierter Katalysator.

Von diesen Materialien zeigte nur **Ru@KM**_{6.1nm} eine Aktivität in der RCM von **2**. Die Umsätze lagen jedoch im einstelligen Bereich. Mit **Ru@KM**_{7.2nm/8.3nm/8.8nm} konnten keine Aktivität in der Katalyse von **2** nachgewiesen werden. Überraschenderweise war allerdings

die Selektivität in der Katalyse von **2** mit **Ru@KM_{6.1nm}**, trotz fehlender Passivierung im selben Bereich wie für **Ru@SBA-15_{62A}**. Aufgrund der geringen Menge des bereitgestellten KM konnte der Versuch nur bei zwei verschiedenen, unbestimmten Katalysator:Substrat-Verhältnissen durchgeführt werden. Da zur Bestimmung der Beladung mittels ICP-OES etwa 20-50 mg des immobilisierten Materials erforderlich waren, wurde zu Beginn der Versuche darauf verzichtet die Beladung zu bestimmen. Die Reaktionen wurden mit unterschiedlichen Materialmengen getestet, was einer Variation des Katalysator:Substrat-Verhältnisses entspricht. Dieses Vorgehen wurde bereits für die ersten Versuche mit den COFs als auch für die OMS und SBA-15 Materialien angewendet.

Um die Problematik des geringen Umsatzes bei der Metathese zu bewältigen, wurden die Materialien von F. Markus oxidativ und anschließend reduktiv modifiziert.¹⁵⁶ Auf die Hintergründe der oxidativen Modifizierung wurde bereits eingegangen. Die zusätzliche Reduktion dient dazu, die Carbonylgruppen (Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren) zu Alkoholen zu reduzieren, damit diese für die Immobilisierung des Katalysators zur Verfügung stehen. Zusätzlich zu dieser Modifizierung wurde eine kinetisch kontrollierte Passivierung mit Trimethylsilylchlorid durchgeführt, um die äußeren Hydroxy-Gruppen zu schützen. Für diese Versuchsreihe wurde ein KM mit der Porengröße 10.2 nm verwendet, um die Immobilisierung und die Metathese nach jedem Teilschritt zu testen. Die Metathese-Reaktionen wurden mit 30 mg des immobilisierten Materials getestet. Überraschenderweise zeigt **Ru@KM_{10.2nm}** bei der besagten Materialmenge einen Umsatz von etwa 50% auf. Der Umsatz für **Ru@KM_{10.2nm}** war somit deutlich höher als für die zuerst getesteten KMs von A. Krauß (**Ru@KM_{6.1nm}**). Außerdem ist zu sehen, dass der Umsatz durch die Modifizierung (**Ru@KM_{10.2nm ox.}** bzw. **Ru@KM_{10.2nm red.}**) nur leicht gesteigert werden konnte. Durch die oxidative und reduktive Aufarbeitung der Materialien war jedoch bei der Katalyse die Isomerisierungsreaktion des Substrates und der Produkte deutlich zu erkennen. Es stellt sich heraus, dass die Überreste der Modifizierung im Material nicht durch eine einfache Wasser-Soxhlet-Extraktion entfernt werden konnten, da die Benetzung der Oberfläche ungenügend war. Die Passivierung mit Trimethylsilylchlorid verringerte den Umsatz mit **Ru@KM_{10.2nm silyl.}** auf etwa 10%. Dieses Verhalten war zu erwarten, da durch die Passivierung die Beladung des Materials mit Katalysator herabgesetzt wird. Auf die Selektivität hatte die Modifizierung keinen Einfluss und aufgrund der Porengröße war auch kein Effekt der definierten Geometrie zu erwarten.

Schließlich wurde die Passivierung, die bereits in Kapitel 2.1.2.1 für SBA-15 etabliert wurde, auf das KM angewendet. Die verwendeten KM wiesen eine Porengröße von 3.0 nm und

6.1 nm auf. **KM**_{3,2nm} und **KM**_{6,1nm(2)} dienen zum direkten mit **OMS**_{25A} und **SBA-15**_{62A}. Die Sorptionsdaten für **KM**_{3,0nm} und **KM**_{6,1nm(2)} sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Porenvolumina und der Oberflächen für **KM**_{3,0nm} und **KM**_{6,1nm(2)}.

Porengröße	Porenvolumen	Oberfläche
[nm]	[cm ³ g ⁻¹]	[m ² g ⁻¹]
3.0	0.18	525
6.1	0.33	678

Die Materialien **Ru@KM**_{3,0nm} und **Ru@KM**_{6,1nm(2)} wurden in der Makrozyklisierung von **1** getestet. Dabei zeigte **Ru@KM**_{3,0nm} keine Aktivität, was anfangs überraschend war, da das **OMS**_{25A} Material mit Abstand die besten Ergebnisse liefert. Werden die Sorptionsdaten näher betrachtet, so wird klar, warum dieses Material von vornherein ausgeschlossen werden kann. **KM**_{3,0nm} liegt mit einem Porenvolumen von 0.177 cm³ g⁻¹ im Vergleich zu den Materialien SBA-15 und OMS im unteren Bereich. **KM**_{3,0nm} besitzt außerdem einen extrem hohen Anteil an Mikroporen, weshalb das Mesoporenvolumen nur etwa 0.053 cm³ g⁻¹ ausmacht. Die Mikroporen stehen für die Immobilisierung des Katalysators nicht zur Verfügung. Dadurch ist die Beladung des Materials so niedrig, dass keine Aktivität zu beobachten ist. Für **Ru@KM**_{6,1nm(2)} konnte ein Umsatz von etwa 30% erreicht werden, die Selektivität entspricht jedoch der des homogenen Katalysators **Ru**. Die Ergebnisse konnten durch eine zweite Charge mit etwa den selben Porendurchmessern bestätigt werden. Die für Silika etablierte Passivierungsmethode kann somit voraussichtlich nicht auf die Kohlenstoffmaterialien übertragen werden.

Die Immobilisierung von kationischen Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe (**Mo4**) war nicht erfolgreich. Es konnte keine Aktivität in der Makrozyklisierung nachgewiesen werden. Schließlich wurde ein wesentlich stabilerer Rhodium-Komplex (**Rh1** hergestellt von Pradeep K. P. Panyam) auf die Kohlenstoffmaterialien **KM**_{3,0nm} und **KM**_{6,1nm(2)} immobilisiert. Mit **Rh1@KM**_{3,0nm} konnte wie für **Ru@KM**_{3,0nm} keine Aktivität in der Hydrosilylierung von terminalen Alkinen gezeigt werden. Wodurch davon ausgegangen werden kann, dass die Beladung des Material verschwindend gering ist. Die Ergebnisse für **Rh1@KM**_{6,1nm(2)} folgen dem gleichen Trend wie **Ru@KM**_{6,1nm(2)}. Es ist ein Umsatz zu sehen es gibt jedoch keine Änderung der Selektivität im Vergleich zum homogenen Katalysator **Rh1**.

Aufgrund der Tatsache, dass die oxidative und reduktive Modifizierung bei der Verwendung der gleichen Materialmenge in der Katalyse keinen Einfluss auf den Umsatz hat, werden die Experimente mit den nicht modifizierten Materialien erneut wiederholt.

2.4.5 Studien zur selektiven Poren-Funktionalisierung mittels konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie und deren Bestätigung in der Makrozyklisierung von α,ω -Dienen

Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht. F. Ziegler, H. Kraus, M. J. Benedikter, D. Wang, J. R. Bruckner, M. Nowakowski, K. Weißer, H. Solodenko, G. Schmitz, M. Bauer, N. Hansen, M. R. Buchmeiser *ACS Catal.* **2021**, *11*, 18, 11570–11578.

2.4.5.1 Verwendete Materialien

Auch für dieses Kapitel wurde auf Silika zurückgegriffen. Die verwendeten Materialien wurden von S. R. Kousik und Dr. P. Atanasova zur Verfügung gestellt. Diese Arbeit dient einerseits dazu, die etablierte Passivierung aus Kapitel 2.1 besser zu verstehen und andererseits ein ungeordnetes Material in der Makrozyklisierung zu testen. Dafür war ein besseres Verständnis der Passivierungstiefe nötig. Mit Berechnungen und Simulationen von *Tallarek et al.* wurde gezeigt, dass der hydrodynamische Durchmesser des Substrates bzw. der Katalysatoren etwa einem Drittel des Porendurchmessers entsprechen sollte, damit eine Hinderung der Diffusion ausgeschlossen werden kann.¹⁴¹ Die Diffusivität mesoporöser Materialien spielt somit eine zentrale Rolle in der heterogenen Katalyse mit porösen Trägern. Die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) wird bevorzugt in der Biochemie als Bildgebungsverfahren verwendet. Es ist allerdings auch möglich, mit Hilfe der CLSM die Diffusivität und Permeabilität von Molekülen in porösen Materialien zu visualisieren. Darüber hinaus kann eine 3D-Rekonstruktion vorgenommen werden, wodurch dieses Verfahren perfekt ist, um die selektive Passivierung von Poren zu studieren.¹⁵⁷ Bisher wurde dieses Verfahren ausschließlich für geordnete mesoporöse Materialien verwendet. Hier wird ein Material verwendet, welches mit Silika-Partikeln und ohne Templat hergestellt wurde. Die Größe der verwendeten Silika-Partikeln ist somit ausschlaggebend für den Porendurchmesser, der bei der Synthese erhalten wird. Zu diesem Zweck wurden sowohl kommerziell erhältlich Silika-Nanopartikel verwendet, als auch Silika-Nanopartikel, synthetisiert von S. R. Kousik und Dr. P. Atanasova. Die Sorptionsdaten des Silika-Nanopartikel-Materials (**NPS_{43A}**) sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 25: Porengröße, Porenvolumen und Oberfläche des **NPS_{43A}**.

Porengröße	Porenvolumen	Oberfläche
[Å]	[cm ³ g ⁻¹]	[m ² g ⁻¹]
43	0.26	282

Die Porenverteilung ist in Abbildung 65 zu sehen.

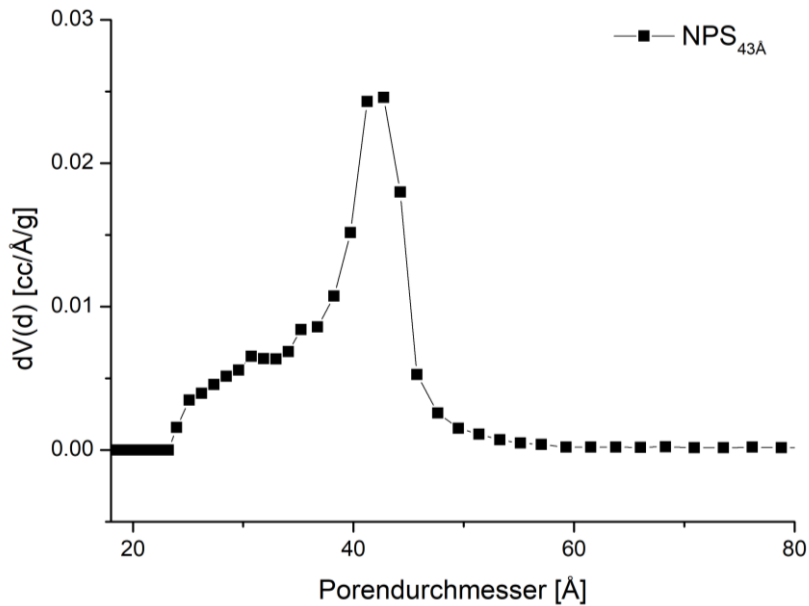


Abbildung 65: Porenverteilung von NPS_{43A}.

NPS_{43A} besitzt im Vergleich zu OMS, SBA-15, COF und KM eine breite Porenverteilung. Die Porendurchmesser liegen jedoch im selben Bereich wie OMS_{25A} und SBA-15_{50A}. Die Porenstrukturen von NPS und OMS bzw. SBA-15 unterscheiden sich stark. OMS und SBA-15 besitzen mit der zylindrischen Pore eine konkave Oberfläche. NPS weist eine konvexe Oberfläche auf. Darüber hinaus verlaufen die Poren weder linear (wie für OMS, siehe Abbildung 48) noch gekrümmt (wie für SBA-15, siehe Abbildung 26). Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 66 (A) ein Ausschnitt dargestellt.

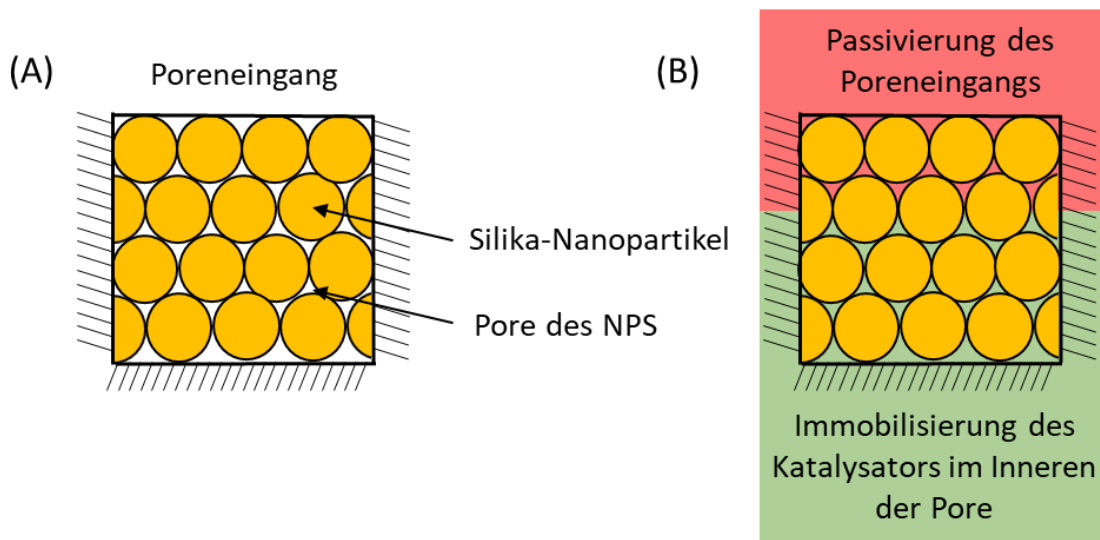


Abbildung 66: (A) Darstellung einer Schicht des NPS. (B) Der Bereich, der für die Katalyse passiviert werden muss (rot) und der Bereich, der für den Katalysator zur Verfügung steht (grün).

2.4.5.2 Passivierung und CLSM

Die Passivierungen der Materialien für die Katalyse wurden von Shravan R. Kousik, wie in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben, durchgeführt. Da die CLSM-Messungen erfordern, dass die Proben fluoreszierende Moleküle enthalten, wurde die Passivierung an verschiedenen Stellen verändert. Die CLSM-Messungen wurden von Dr. Kaloian Koynov im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt und sind nicht Teil dieser Arbeit. Hier soll nur ein Beispiel für die erfolgreichen Messungen gezeigt werden.

Für die gezeigte Probe wurde das NPS zuerst mit Rhodamin-PEG ($M_w = 5000$ Da) gefüllt. Rhodamin-PEG ersetzt hierbei das Pluronic-P123. Das Molekulargewicht war etwa im selben Bereich und die funktionellen Gruppen sind sehr ähnlich. Rhodamin-PEG besitzt eine Fluoreszenzemission zwischen $\lambda_{em} = 572-575$ nm, weshalb es in der CLSM-Messung grün erscheint. Als nächstes wurde die Passivierung mit 3-(2,4-Dinitrophenylamino)propyltriethoxysilan (DPPS) als Ersatz für HMDS durchgeführt. DPPS besitzt eine Fluoreszenzemission von $\lambda_{em} = 403$ nm und erscheint in den CLSM-Messungen rot. Schließlich wurde das Templat (Rhodamin-PEG) durch eine Soxhlet-Extraktion entfernt. In Abbildung 67 ist die experimentelle Durchführung und das Ergebnis der CLSM-Messung zu sehen.

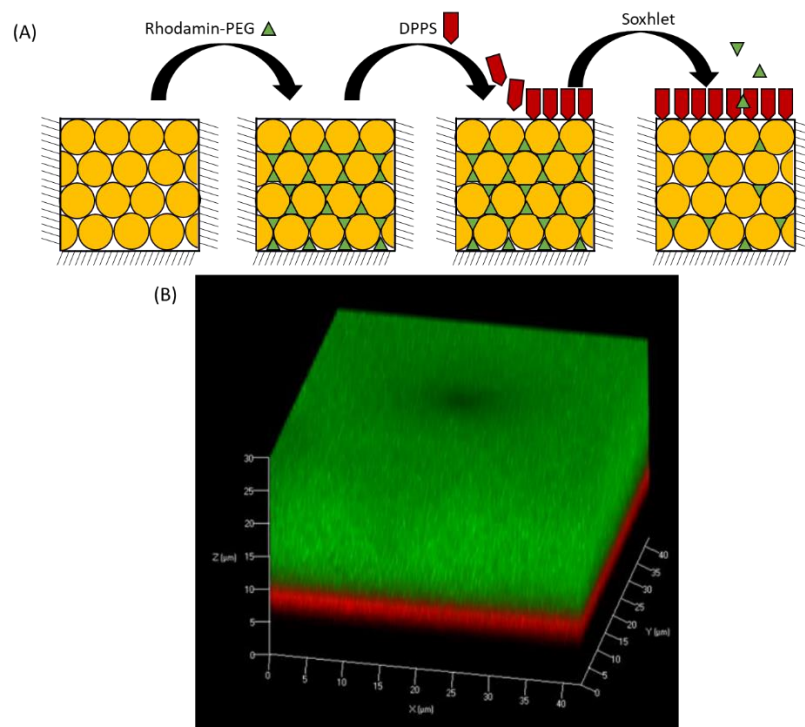


Abbildung 67: (A) Passivierungs-Strategie mit fluoreszierenden Komponenten. (B) CLSM-Ergebnis für diese Probe.

Wie in Abbildung 67 zu sehen ist, verbleibt Rhodamin-PEG trotz der Soxhlet-Extraktion mit Ethanol über mehrere Tage in der Probe. Dieses Problem wurde bereits in Kapitel 2.1.2.1 mit Hilfe der Sorptionisothermen in Abbildung 27 diskutiert. Es war eine Abnahme der Oberfläche und des Porenvolumens durch die Passivierung zu erkennen. Für Rhodamin-PEG ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, da Rhodamin-PEG zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken ionische Wechselwirkung mit dem Material aufweisen kann. Es ist jedoch auch zu beobachten, dass Rhodamin-PEG weiter ins Innere der Poren gelangt und DPPS bei einer Eindringtiefe von etwa 1 μm stoppt. Dies ist die Grundlage der Passivierung mit HMDS und stimmt mit den Ergebnissen von den vorherigen Kapiteln überein.

2.4.5.3 Immobilisierung und Makrozyklisierung

Die Immobilisierung erfolgt wie in Kapitel 2.3.2.1 mit *o*-Dichlorbenzol unter Vakuum für drei Stunden. Als Katalysator für die Immobilisierung wurde **Mo4** aus Kapitel 2.3 (siehe Abbildung 68 (A)) verwendet. Durch die Immobilisierung von **Mo4** wird **Mo4@NPS_{43A}** (siehe Abbildung 68 (B)) erhalten. Als direkter Vergleich zum immobilisierten Katalysator wurde **Mo4@OSiPh₃** verwendet (siehe Abbildung 68 (C)). Die Strukturen der Katalysatoren sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

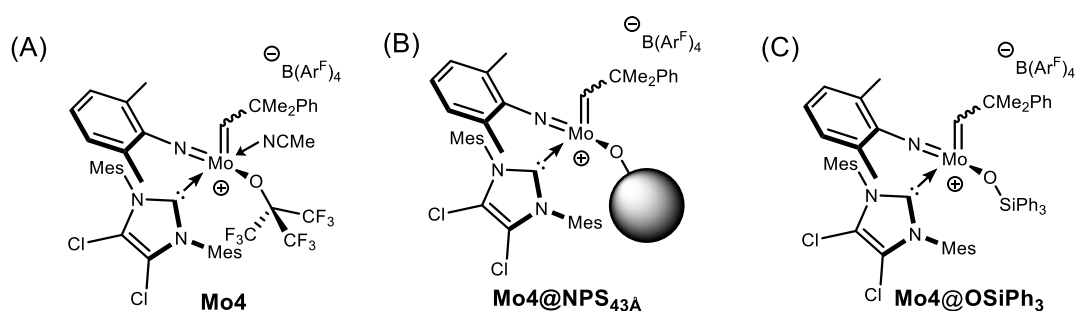


Abbildung 68: (A) Katalysator für die Immobilisierung auf **NPS_{43A}**. (B) Der immobilisierte Katalysator **Mo4@NPS_{43A}** und (C) das homogene Analogon **Mo4@OSiPh₃**.

Die Beladung wurde nach dem Aufschluss mittels ICP-OES bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 26: Mo-Beladung des immobilisierten Materials **Mo4@NPS_{43A}**.

Porengröße [Å]	Verwendete Silika- Menge [mg]	c(Mo) in verdünnter Probe [mg/L]	c(Mo) auf dem Silika [$\mu\text{mol Mo/g Silika}$]
Mo4@OSiPh₃			
43	26.9	0.7	7.1

Die Beladung von **Mo4@NPS**_{43A} war mit 7.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ etwas über der Beladung von **Mo4@SBA-15**_{50A} (3.7 $\mu\text{mol g}^{-1}$) jedoch unter der Beladung von **Mo4@OMS**_{25A} (9.7 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Damit kann auch hier auf den Größeneffekt bei der Immobilisierung zurückgegriffen werden und die Daten können perfekt mit SBA-15 und OMS verglichen werden.

Für die Makrozyklisierung wurden, die in Abbildung 69 gezeigten α,ω -Diene, verwendet.

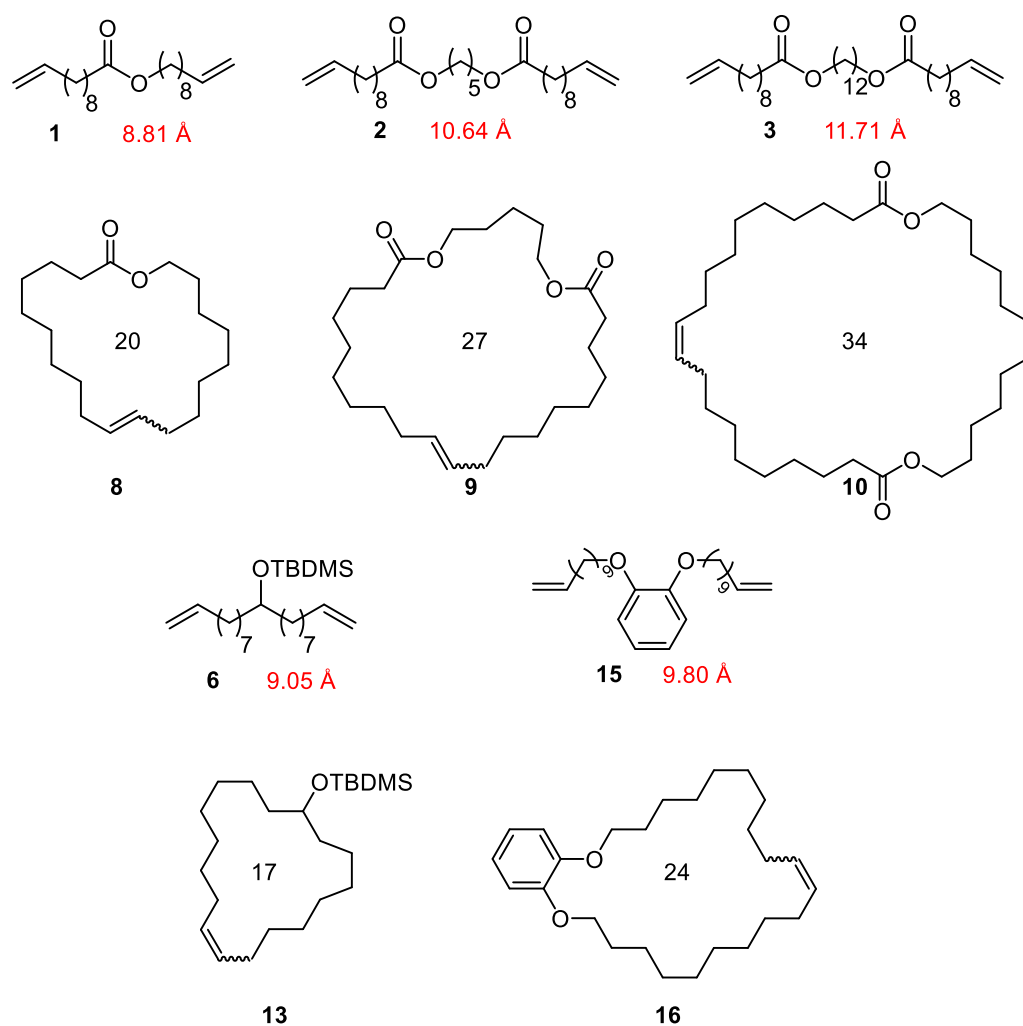


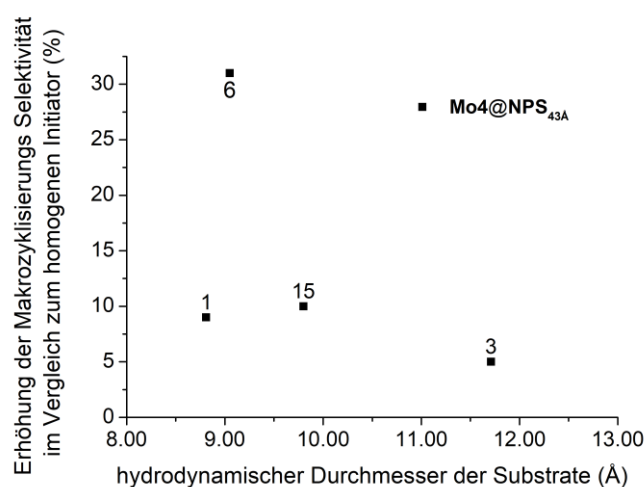
Abbildung 69: α,ω -Diene für die Makrozyklisierung mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmesser (hervorgehoben in Rot).

Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei einem Katalysator:Substrat-Verhältnis von 1:250 (0.25 mol-%), einer Substratkonzentration von 25 mM und einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Aufgrund der geringen zur Verfügung gestellten Menge wurden die Reaktionen mit **Mo4@NPS**_{43A} nur zweimal getestet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 27: Ergebnisse für die Makrozyklisierung von **1**, **2**, **3**, **6** und **15** mit **Mo4@OSiPh₃** und **Mo4@NPS_{43A}**.

Substrat	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	Mo4@OSiPh ₃	74	56
1	Mo4@NPS _{43A}	47	65
1	Mo4@NPS _{43A}	43	65
2	Mo4@OSiPh ₃	65	55
2	Mo4@NPS _{43A}	51	54
2	Mo4@NPS _{43A}	59	54
3	Mo4@OSiPh ₃	43	41
3	Mo4@NPS _{43A}	38	46
3	Mo4@NPS _{43A}	37	46
6	Mo4@OSiPh ₃	68	35
6	Mo4@NPS _{43A}	27	66
6	Mo4@NPS _{43A}	31	66
15	Mo4@OSiPh ₃	78	83
15	Mo4@NPS _{43A}	36	91
15	Mo4@NPS _{43A}	40	93

Wie in Tabelle 27 zu sehen, ist der gewünschte Effekt der Erhöhung der Selektivität durch die definierte Geometrie bei allen Substraten außer Substrat **2** zu sehen. Der Effekt ist trotz der kleinen Porengröße für alle Substrate schwächer ausgeprägt als für die geordneten Materialien **Mo4@OMS_{25A}** und **Mo4@SBA-15_{50Å/62Å}**. Derzeit gibt es noch keine Erklärung, warum Substrat **2** hier die Ausnahme bildet. Der Vergleich der Erhöhung der Selektivität im Vergleich zum homogenen Katalysator in Abhängigkeit der hydrodynamischen Durchmesser der Substrate ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

**Abbildung 70:** Erhöhung der Makrozyklisierungsselektivität von **Mo4@NPS_{43A}** im Vergleich zu **Mo4@OSiPh₃** in Abhängigkeit des hydrodynamischen Durchmesser der Substrate.

Die Daten für Substrat **2** wurden in Abbildung 70 nicht berücksichtigt. Mit Abbildung 70 kann, wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 mit **Ru@SBA-15**_{50A}, auf einen Größeneffekt der Substrate geschlossen werden. Dabei wird die größte Erhöhung der Selektivität ebenfalls mit Substrat **6** erreicht und liegt mit **Mo4@NPS**_{43A} bei einer Erhöhung von 31%. Der Unterschied in der Selektivität könnte auch auf die Polarität der Substrate zurückgeführt werden. Substrat **6** ist dabei die unpolarste Verbindung, gefolgt von **1** und **15**. Substrat **3** liefert die geringste Änderung der Selektivität und ist gleichzeitig auch das polarste Substrat in dieser Reihe. Die Ergebnisse für die Reaktionen von **Mo4@NPS**_{43A} mit den Substraten **1**, **2**, **3**, **6** und **15** sind reproduzierbar und unterscheiden sich maximal um 4% – 8% im Umsatz. Dieser Unterschied ist auf die Inhomogenität des Materials und die geringe Materialmenge von 9 mg in der Katalyse zurückzuführen.

Erstmalig wurde mit NPS ein ungeordnetes Material mit konvexer Oberfläche verwendet. Es war zu erwarten, dass die Porengeometrie sich auf die Effekte der definierten Geometrie und der getesteten Makrozyklisierungen auswirkt. Weitere Studien mit unterschiedlichen Porengrößen sollten durchgeführt werden, sind aber nicht Teil dieser Arbeit. Jedoch ist die Aussage welche Porengröße für NPS ideal ist, weit weniger trivial als für SBA-15 und OMS, da sich die Porenverteilung aufgrund der Porenstruktur über 30 Å erstreckt. Dennoch sind die Ergebnisse äußerst hilfreich, um den Effekt der definierten Geometrie besser zu verstehen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

3.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox (LabMaster 130, MBraun) oder unter Anwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden für mindestens zwei Stunden bei 120 °C in einem Ofen ausgeheizt und unmittelbar nach der Entnahme über mindestens 20 Minuten unter Vakuum eingeschleust. Das 4 Å sowie das gemahlene 5 Å Molsieb wurde bei 10⁻³ mbar für 12 Stunden bei 150 °C aktiviert. Aluminiumoxid, Celite und Silika wurden für 2 h bei 600 °C bei 10⁻³ mbar getrocknet und in der Glovebox gelagert. Aluminiumoxid wurde unmittelbar nach der Aktivierung verwendet. Glasgeräte wurden für mindestens 12 Stunden in einem Basenbad (KOH, Ethanol/Wasser) gelagert, anschließend mit Wasser gewaschen, für mindestens eine Stunde in einem Neutralisationsbad gelagert und mit Wasser und zuletzt demineralisiertem Wasser gewaschen.

3.1.2 Lösemittel und Chemikalien

Diethylether, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und Toluol wurden über ein Lösemittelaufreinigungssystem („solvent purification system“, SPS) von MBraun aufgereinigt und getrocknet. 1,2-Dichlorethan, Pivalonitril und Novec 7100 wurden über CaH₂ getrocknet, destilliert und für mindestens 24 Stunden über 3 Å Molsieb gelagert. 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Benzol wurden über LiH getrocknet, destilliert und für mindestens 24 Stunden über 3 Å Molsieb gelagert. Deuterierte Lösemittel wurden von Eurisotop bezogen und für mindestens 24 Stunden über 3 Å Molsieb gelagert. *Tert*-Butylbenzol, *n*-Dodecan, Cyclooctan und Mesitylen wurden über CaH₂ getrocknet, destilliert und für mindestens 24 Stunden über 3 Å Molsieb gelagert. Vor der Verwendung von KH bzw. NaH wurde das Mineralöl abdekantiert und der Feststoff mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Chemikalien wurden, falls nicht anders angegeben, von Sigma-Aldrich (München, Germany), Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany), ABCR (Karlsruhe, Germany), Acros Organics (Geel, Belgium), Merck (Darmstadt, Germany) oder TCI (Eschborn, Germany) bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

3.2 Geräte und Analysen

3.2.1 NMR

Kernspinresonanzspektroskopie („nuclear magnetic resonance“, NMR) Messungen wurden mit einem *Bruker Avance III 400* bei 25 °C (sofern nicht anders angegeben) durchgeführt. ¹H-NMR Spektren wurden bei 400 MHz, ¹⁹F-NMR Spektren bei 376 MHz, ¹³C-NMR Spektren bei 101 MHz und DOSY-NMR Spektren bei 400 MHz aufgenommen. Chemische Verschiebungen wurden relativ zu den restlichen Lösemittelsignalen angegeben (Chloroform-d₃: 7.26 ppm (¹H) und 77.16 ppm (¹³C); Methylenchlorid-d₂: 5.32 ppm und 54.00 ppm (¹³C); Benzol-d₆: 7.16 ppm (¹H) und 128.06 ppm (¹³C); Toluol-d₈: 2.08 ppm (¹H) und 20.43 ppm (¹³C); Acetonitril-d₃: 1.94 ppm (¹H) und 1.32 ppm (¹³C); Dimethylsulfoxid-d₆: 2.50 ppm (¹H) und 39.52 ppm (¹³C). Die Kopplungskonstanten wurden in Hz angegeben. Abkürzungen für Multiplets: s (Singulett), br (breit), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), hept (Heptett), m (Multiplet).

3.2.2 GC-MS

Das Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie (GC-MS) System bestand aus einem Agilent Technologies 5975C inert MSD mit triple-axis Detektor, einem Auto-Sampler 7693 und einem GC-System 7890a mit einer SPB-5-Säule aus Quarzglas (34.13 m × 0.25 mm × 0.25 µm Filmdicke). Die Injektionstemperatur wurde auf 150 °C eingestellt. Die Säulentemperatur stieg innerhalb von 8 min von 45 auf 250 °C und wurde dann für weitere 5 min gehalten. Der Säulenfluss betrug 1.05 mL min⁻¹.

3.2.3 Sorptionsmessungen

Silika Proben wurden vor der Messung bei 110 °C für 16 Stunden unter Vakuum entgast. Argon Adsorption wurde bei 87 K mit einem automatischen volumetrischen Quantachrome Instruments Autosorb iQ MP-Gerät durchgeführt. Die Oberflächen und die Porenverteilungen wurde mit Hilfe der „non-local density funtional theory“ (NLDFT) für zylindrische Adsorptionsporen von Zeolithen und Silika berechnet. Die Methode ist in der Software ASiQwin, Version 5.21, implementiert.

3.2.4 MALDI-TOF-MS

Das MALDI-ToF-MS bestand aus einem Bruker Autoflex III (337 nm, Reflektormodus). Die zu vermessenden Proben bestanden aus einer Mischung aus der Matrixlösung (Anthracen, 20 mg mL⁻¹ in CHCl₃) und der Probenlösung (1 mg mL⁻¹ in CHCl₃) im

Verhältniss 20:1. Für die Kalibrierung des Gerätes wurden Polystyrolstandards mit unterschiedlichen Molekulargewicht verwendet.

3.2.5 HPLC

Das „high-performance liquid chromatography“ (HPLC)-System bestand aus einer Knauer K-501 Pumpe, einem Knauer RI-Detektor K 2400 und Macherey&Nagel VP250/21 Nucleodur 100-5 Säule. HPLC wurde im Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart verwendet.

3.2.6 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie (IAC) der Universität Stuttgart von Frau B. Förtsch an einem *Perkin Elmer Analyser 240* durchgeführt.

3.2.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Einkristallstrukturanalysen wurden an einem *Bruker Kappa APEX II Duo* Diffraktometer mit Mo- κ Strahlung am Institut für Organische Chemie (IOC) der Universität Stuttgart durch Herrn Dr. Wolfgang Frey gemessen und berechnet. CCDC Nummer: 1942469 **Ru** (Kapitel 2.1).

3.2.8 Bestimmung der Beladung

Die quantitative Analyse der Ru-Beladung jeder Silika-Probe wurde mittels ICP-OES bestimmt.¹⁵⁸ Für die Analyse wurde das entsprechende Silika (55-65 mg, Tabelle S4) mit KOH (0.38 g, 6.77 mmol) und KNO₃ (0.65 g, 6.42 mmol) gemischt. Die Mischung wurde auf 450 °C erhitzt und die Temperatur wurde für drei Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde K₂S₂O₈ (50.0 mg, 0.18 mmol) zur Stabilisierung der Verbindungen zugegeben. Der farblose Feststoff wurde in einer minimalen Menge entionisiertem Wasser gelöst und mit 1 M KOH (2 mL) versetzt. Die Suspension wurde filtriert, in einen 10-mL-Messkolben überführt und bis zur Marke mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wurde langsam in einen 25-mL-Messkolben mit konzentrierter HCl (5 mL) überführt und bis zur Marke mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Diese Lösung wurde mittels ICP-OES auf Ru analysiert. Ru wurde bei $\lambda = 240.272$ nm gemessen. Der Hintergrund wurde bei $\lambda_1 = 240.223 - 240.254$ nm und $\lambda_2 = 240.295 - 240.340$ nm gemessen. Die Nachweisgrenze betrug 0.0001 mg L⁻¹. Mo wurde bei $\lambda = 202.095$ nm gemessen. Der Hintergrund wurde bei $\lambda_1 = 203.76$ nm - 203.79 nm und $\lambda_2 = 203.97$ nm - 204.02 nm gemessen. Zur Kalibrierung wurden wässrige Ru/Mo-Standards mit Ru/Mo-Konzentrationen von 0.000, 0.100, 0.500, 1.000, 2.500 und 5.000 mg L⁻¹ verwendet. Eine

Referenz, die die gleiche Menge KOH, KNO₃, HCl und deionisiertes Wasser enthielt, wurde zu Vergleichszwecken der gleichen Behandlung unterzogen.

3.2.9 Bestimmung der hydrodynamischen Radien

Die hydrodynamischen Durchmesser wurden mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gleichung (1) Kapitel 2.1.2.2) berechnet. Die dafür nötigen Diffusionskoeffizienten *D* wurden mittels „diffusion ordered spectroscopy“ DOSY-NMR bei einer Temperatur von 25 °C und einer Substratkonzentration von 25 mM in deuteriertem Benzol gemessen.

3.3 Synthesereaktionen

3.3.1 Literaturbekannte Synthesen

Liganden: *N*-Mesitylimidazol,¹⁵⁹ *N*-Mesitylimidazol (¹³C-markiert)¹⁶⁰, 1-Bromo-2-isopropoxy-benzol¹⁶¹, 2-Isopropoxybenzaldehyd¹¹⁸, 2-(2-Propoxy)stryol¹¹⁸, *N*-Mesityl-*N*-(3-trimethoxysilylprop-1-yl)-imidazoliumiodid¹⁶²

Schwach koordinierende Anionen: Na(BAr^F)₄¹⁶³

Substrate: **1**¹⁶⁴, **2**¹⁶⁴, **3**¹⁴⁵, **4**¹⁴⁵, **5**¹⁶⁴, **6**¹⁶⁴, **7**¹⁶⁴, **15**¹⁶⁵

Makrozyklen: **8**¹⁶⁴, **9**¹²², **10**¹⁴⁵, **11**¹⁴⁵, **12**¹⁶⁴, **13**¹⁶⁴, **14**¹⁶⁴

NHCs: IMes¹⁴, SIMes¹⁶⁶, IMesCl₂¹⁶⁷, IMesMe₂¹⁶⁸

Präkursoren: **P1**⁴⁶, **P1.1**^{58a}, **P1.2**⁵⁴, **P1.3**⁵⁶, **P1.4**⁵⁶, **P2.1**¹⁶⁹, **P2.2**⁵⁶, **P2.3**⁵⁶, **P2.4**⁵⁶, **P3.1**¹⁶⁹, **P3.2**⁵⁶, **P3.3**⁵⁶, **P3.4**⁵⁶

Katalysatoren: **Mo1**¹⁶⁹, **Mo2**⁵⁶, **Mo3**⁵⁶, **Mo4**⁵⁶

3.3.2 Allgemeine Vorschriften

Synthese von Ester-basierten α,ω -Dienen (AV-1). Zu einer gerührten Lösung des Säurechlorids (21.0 mmol) in CH₂Cl₂ (40 mL) wurden Pyridin (1.7 mL, 21.0 mmol) und der entsprechende Alkohol (9.5 mmol/19 mmol) bei 0 °C zugegeben. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit 1.0 M wässriger HCl-Lösung (40 mL), gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (40 mL) und Brine (40 mL) gewaschen, über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie auf SiO₂ gereinigt um den entsprechenden Ester zu erhalten.

RCM von α,ω -Dienen (AV-2). Zu einer Lösung von Dien (0.75 mmol) in CH_2Cl_2 (200 mL) wurde bei Raumtemperatur der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation (3.8 mg, 0.0375 mmol, 5 mol%) zugegeben. Nach 14-stündigem Rühren unter Rückfluss und unter N_2 wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und Ethylvinylether (5 mL, 70 Äq.) zugegeben. Das Gemisch wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, und das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie auf SiO_2 gereinigt um den entsprechenden Makrozyklus zu erhalten.

RCM von α,ω -Dienen mit Ru, Mo1 – Mo4 (AV-3). Das Substrat wurde in C_6D_6 (1000-X μl) gelöst und eine Stammlösung von Ru/Mo1 – Mo4 (X μl) in C_6D_6 wurde zugegeben. Nach 24 Stunden wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Der Umsatz und die Selektivität wurden durch Integration der entsprechenden Signale bestimmt.

RCM von α,ω -Dienen mit Ru, Mo1 – Mo4@SBA-15/OMS/NPS/KM/dHP-TAB (AV-4). Das Substrat wurde in C_6D_6 (1.0 ml) gelöst und das entsprechende immobilisierte Material (etwa 7-100 mg, je nach Ru/Mo-Gehalt) hinzugefügt. Nach 24 Stunden wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Der Umsatz und die Selektivität wurden durch Integration der entsprechenden Signale bestimmt.

Mehrstufige Modifizierung von SBA-15/OMS/KM (AV-5)

Befüllen der Poren: SBA-15/OMS (ca. 10 g) wurde zu einer Lösung von Pluronic-P123 (40 g) in Ethanol (150 mL) gegeben. Die Mischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und 24 Stunden im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

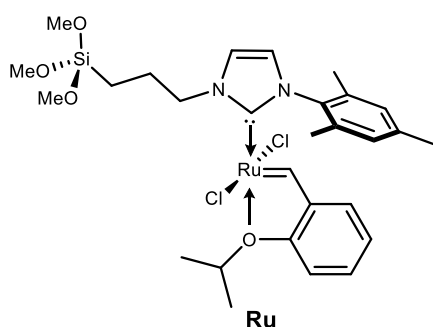
Selektive Passivierung der Silanolgruppen außerhalb der Mesoporen: Das gefüllte SBA-15/OMS (etwa 15 g) wurde drei Stunden bei Raumtemperatur mit Hexamethyldisilazan (HMDS, 200 mL) behandelt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Silika mit *n*-Hexan (500 mL) gewaschen.

Entfernung des Pluronic-P123: Das Templat wurde für sieben Tage durch Soxhlet-Extraktion mit Ethanol bei 140 °C entfernt.

Immobilisierung des Katalysators: Gefülltes, selektiv geschütztes und extrahiertes Material (600 mg) wurde zu einer Lösung des Katalysators (30 mg) in 1,2-Dichlorbenzol oder Dichlormethan (12 mL) gegeben. Um den Stickstoff in den Poren zu entfernen, wurde ein Vakuum angelegt. Die Suspension wurde unter Vakuum (für 1,2-Dichlorbenzol) bei

Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das entsprechende Material, das den immobilisierten Katalysator enthielt, mit 1,2-Dichlorbenzol (150 mL) und *n*-Pentan (150 mL) gewaschen. Das Material wurde drei Stunden unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und unter inerter Atmosphäre bei -35 °C gelagert.

3.3.3 Katalysatorsynthese



RuCl₂(*N*-mesityl-*N*-(3-(trimethoxysilyl)prop-1-yl)-imidazol-2-ylidene)(CH-2-(2-PrO-C₆H₄)), Ru

N-Mesityl-*N*-(3-(trimethoxysilyl)prop-1-yl)-1H-imidazoliumiodid (475.9 mg, 1.00 mmol) wurde in Toluol (5 mL) aufgenommen. Zu dieser Suspension wurde KHMDS (199.3 mg, 1.00 mmol) in Toluol (5 mL) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde zwei Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert und die Lösung wurde zu einer Mischung aus Grubbs-Hoveyda-Katalysator der ersten Generation (300 mg, 0.50 mmol) und CuCl (98.9 mg, 1.00 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Die Suspension wurde 16 Stunden auf 50°C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Diethylether (20 mL) wurde zugegeben und die erhaltene Suspension über Celite filtriert. Die Lösung wurde bei -30°C gelagert um RuCl₂(*N*-Mesityl-*N*-(3-(trimethoxysilyl)prop-1-yl)imidazol-2-ylidene)(CH-2-(2-PrO-C₆H₄)) (**Ru**) zu erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Diethylether erhalten.

Ausbeute: 260 mg (0.39 mmol, 78%).

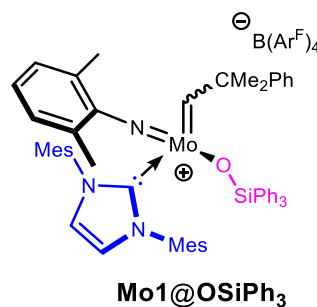
Physischer Zustand: braune Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 16.58 (s, 1H), 7.20 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.15 – 7.11 (m, 1H), 6.79 (s, 2H), 6.74 (td, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 6.50 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.09 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 5.00 – 4.93 (m, 2H), 4.67 (hept, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.52 (s, 8H), 2.45 – 2.34 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), 1.76 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.00 – 0.93 (m, 2H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆) δ 284.4, 174.2, 153.0, 144.9, 144.9, 139.4, 138.1, 137.9, 129.3, 123.9, 122.5, 121.9, 121.4, 113.2, 75.2, 54.8, 50.5, 25.0, 22.1, 21.1, 18.3, 7.2 ppm.

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₄₀Cl₂N₂O₄RuSi: C 50.29; H 6.03, N 4.19, gefunden: C 50.07; H 6.09; N 4.10.

HRMS (MALDI-ToF, *m/z*) berechnet für C₂₈H₄₀Cl₂N₂O₄RuSi: 668.070, gefunden: 668.117.



[Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OSiPh₃)] [B(Ar^F)₄] **Mo1@OSiPh₃**: **Mo1** (200 mg, 0.112 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst. HOSiPh₃ (31.9 mg, 0.111 mmol, 1 Äq.) in CH₂Cl₂ (3 mL) wurde tropfenweise zu der Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, um **Mo1@OSiPh₃** als gelb/oranges Pulver zu erhalten. Da diese Verbindung sehr breite NMR-Signale aufweist, sind die Alkyliden- und Carbensignale im ¹³C-NMR nicht sichtbar.

Ausbeute: 200 mg (98%)

¹H-NMR (CDCl₃) δ 12.20 (s, 1H), 7.78 – 7.66 (m, 8H), 7.45 – 7.42 (m, 4H), 7.42 – 7.36 (m, 3H), 7.27 – 7.24 (m, 11H), 7.18 (s, 2H), 6.98 – 6.91 (m, 4H), 6.84 – 6.80 (m, 2H), 6.78 – 6.75 (m, 2H), 6.67 – 6.62 (m, 2H), 6.52 (s, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.98 – 1.86 (m, 6H), 1.82 (s, 6H), 1.64 (s, 6H), 1.46 (s, 3H), 0.90 (s, 3H) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ 62.42 (s, 24F) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃) δ 161.7 (q, ¹*J*_{BC} = 49.8 Hz), 155.1, 147.2, 141.4, 135.2, 134.8, 134.6, 134.3, 133.8, 130.6, 130.3, 129.8, 129.5, 128.9 (qq, ²*J*_{CF} = 31.4, ³*J*_{CB} = 2.7 Hz), 128.6, 128.3, 128.1,

127.8, 126.6, 126.0, 125.9, 125.3, 123.2, 120.5, 117.4, 54.9, 30.3, 29.6, 21.0, 19.6, 17.9, 17.7. ppm.

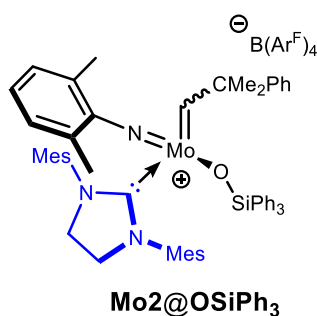
Elementaranalyse berechnet für $C_{89}H_{72}BF_{24}MoN_3OSi$: C, 59.71; H, 4.05; N, 2.35, gefunden: C: 59.70; H, 4.115; N, 2.48.

Nach Zugabe eines Tropfens deuterierten Acetonitrils wurden das Alkyliden- und das Carbonsignal sichtbar. Acetonitril koordiniert schwach und kann durch vermindertem Druck entfernt werden.

1H -NMR ($CDCl_3+CD_3CN$) δ 13.69 (s, 1H), 7.94 – 7.82 (m, 8H), 7.56 – 7.51 (m, 4H), 7.42 – 7.35 (m, 3H), 7.33 – 7.17 (m, 15H), 7.10 (m, 2H), 7.06 – 6.94 (m, 4H), 6.94 – 6.80 (m, 2H), 6.70 – 6.34 (bs, 2H), 2.64 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 1.96 (s, 6H), 1.85 (s, 3H), 1.81 – 1.61 (m, 12H), 0.94 (s, 3H) ppm.

^{19}F -NMR ($CDCl_3$) δ 62.38 (s, 24F) ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ 321.9, 183.9, 160.5 (q, $^1J_{BC} = 49.7$ Hz), 152.2, 145.8, 139.5, 135.9, 135.2, 134.4, 134.2, 133.9, 128.8, 128.5, 128.1, 127.7 (qq, $^2J_{CF} = 31.4$, $^3J_{CB} = 2.7$ Hz), 127.4, 127.3, 126.0, 125.4, 124.5, 124.4, 123.6, 122.0, 119.3, 116.3, 54.8, 28.7, 27.6, 19.5, 19.4, 17.5, 17.4. ppm.



[Mo(N-2,6-Me-C₆H₃)(CHC(PhMe₂))(SIMes)(OSiPh₃)] [B(ArF)₄] Mo2@OSiPh₃: Mo2 (200 mg, 0.112 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst. $HOSiPh_3$ (31.9 mg, 0.111 mmol, 1 Äq.) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde tropfenweise zu der Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, um **Mo2@OSiPh₃** als gelb/oranges Pulver zu erhalten. Da diese Verbindung sehr breite NMR-Signale aufweist, sind die Alkyliden- und Carbonsignale im ^{13}C -NMR nicht sichtbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 13.12 (bs, 1H), 7.73 – 7.67 (m, 8H), 7.53 – 7.49 (m, 4H), 7.44 – 7.38 (m, 3H), 7.36 – 7.31 (m, 7H), 7.30 – 7.24 (m, 4H), 7.15 – 7.07 (m, 3H), 7.04 – 6.96 (m, 2H), 6.94 – 6.87 (m, 2H), 6.87 – 6.77 (m, 4H), 6.05 (bs, 2H), 3.94 (s, 4H), 2.22 – 2.12 (m, 15H), 1.98 (bs, 6H), 1.69 (s, 3H), 1.02 (bs, 3H), 0.90 (s, 3H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ 62.40 (s, 24F) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 160.5 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.8$ Hz), 152.6, 145.7, 138.8, 135.1, 134.7, 134.3, 134.1, 133.6, 132.9, 129.3, 129.2, 128.8, 128.7, 127.6 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.4$, $^3J_{\text{CB}} = 2.7$ Hz), 127.4, 127.2, 126.7, 126.6, 125.4, 124.7, 124.3, 122.0, 119.3, 116.2, 53.8, 50.5, 28.6, 27.8, 19.6, 19.2, 17.5, 17.2, 12.9 ppm.

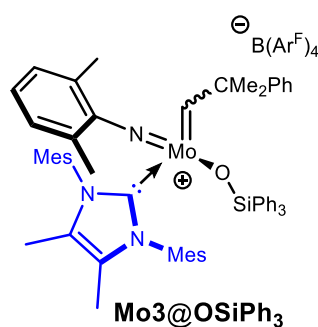
Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{89}\text{H}_{72}\text{BF}_{24}\text{MoN}_3\text{OSi}$: C, 59.64; H, 4.16; N, 2.34. gefunden: C: 59.29; H, 4.252; N, 2.52.

Nach Zugabe eines Tropfens deuterierten Acetonitrils wurden das Alkyliden- und das Carbensignal sichtbar. Acetonitril koordiniert schwach und kann durch vermindertem Druck entfernt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 13.54 (s, 1H), 7.73 – 7.67 (m, 8H), 7.53 – 7.49 (m, 4H), 7.42 – 7.36 (m, 3H), 7.37 – 7.32 (m, 7H), 7.06 – 6.97 (m, 3H), 6.92 – 6.88 (m, 3H), 6.88 – 6.77 (m, 3H), 3.91 (s, 4H), 2.72 (s, 3H), 2.27 – 2.13 (m, 12H), 2.07 – 1.86 (m, 6H), 1.80 (s, 3H), 1.62 (bs, 3H), 0.86 (s, 3H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ 62.43 (s, 24F) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 322.4, 207.8, 160.3 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.8$ Hz), 151.9, 145.5, 138.4, 135.9, 134.8, 134.3, 134.0, 133.4, 133.0, 129.1, 129.0, 128.4, 127.5 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.4$, $^3J_{\text{CB}} = 2.7$ Hz), 127.3, 127.1, 126.4, 125.2, 124.5, 124.2, 121.8, 119.1, 116.1, 53.6, 50.4, 28.3, 27.3, 19.5, 19.3, 17.7, 17.4, 12.7 ppm.



[Mo(N-2,6-Me-C₆H₃)(CHC(PhMe₂))(IMesMe₂)(OSiPh₃)] [B(ArF)₄] Mo₃@OSiPh₃:
Mo₃ (200 mg, 0.112 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst. HOSiPh₃ (31.9 mg, 0.111 mmol, 1 Äq.) in CH₂Cl₂ (3 mL) wurde tropfenweise zu der Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, um **Mo₃@OSiPh₃** als gelb/oranges Pulver zu erhalten. Da diese Verbindung sehr breite NMR-Signale aufweist, sind die Alkyliden- und Carbonsignale im ¹³C-NMR nicht sichtbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ 11.92 (bs, 1H), 7.73 – 7.67 (m, 8H), 7.53 – 7.48 (m, 4H), 7.48 – 7.44 (m, 3H), 7.41 – 7.36 (m, 1H), 7.34 – 7.30 (m, 11H), 7.05 (t, 1H), 7.00 – 6.94 (m, 2H), 6.92 – 6.89 (m, 2H), 6.87 (bs, 2H), 6.69 – 6.65 (m, 2H), 6.62 (bs, 2H), 2.24 (s, 6H), 2.10 – 1.88 (m, 6H), 1.82 (s, 3H), 1.80 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 0.97 (s, 3H) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ 62.44 (s, 24F) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃) δ 176.4, 161.7 (q, ¹J_{BC} = 49.8 Hz), 155.3, 147.4, 141.3, 135.2, 134.8, 134.8, 134.7, 134.2, 132.0, 130.6, 130.5, 129.9, 129.4, 128.9 (qq, ²J_{CF} = 31.4, ³J_{CB} = 2.7 Hz), 128.6, 128.2, 128.1, 127.8, 126.5, 125.9, 125.2, 123.2, 120.5, 117.4, 54.8, 30.4, 29.6, 21.0, 19.5, 17.8, 17.5, 9.2 ppm.

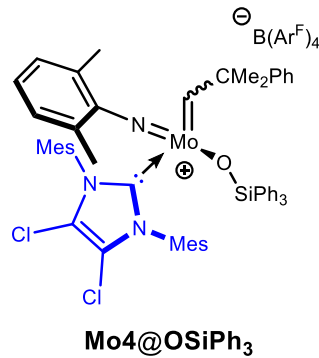
Elementaranalyse berechnet für C₈₉H₇₂BF₂₄MoN₃OSi: C, 60.11; H, 4.21; N, 2.31, gefunden: C: 59.83; H, 4.327; N, 2.53.

Nach Zugabe eines Tropfens deuterierten Acetonitrils wurden das Alkyliden- und das Carbonsignal sichtbar. Acetonitril koordiniert schwach und kann durch vermindertem Druck entfernt werden.

¹H-NMR (CDCl₃) δ 13.59 (s, 1H), 7.75 – 7.68 (m, 8H), 7.55 – 7.50 (m, 4H), 7.40 – 7.33 (m, 3H), 7.33 – 7.25 (m, 6H), 7.25 – 7.16 (m, 8H), 7.05 – 6.98 (m, 2H), 6.98 – 6.79 (m, 5H), 6.58 (bs, 1H), 2.65 (bs, 3H), 2.29 (s, 6H), 1.89 (s, 6H), 1.86 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 1.79 – 1.62 (m, 12H), 0.97 (s, 3H) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ 62.43 (s, 24F) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃) δ 320.8, 180.7, 160.4 (q, ¹J_{BC} = 49.8 Hz), 152.2, 146.1, 139.2, 136.1, 134.7, 134.2, 134.1, 133.6, 132.4, 131.0, 128.9, 128.4, 128.3, 127.7 (qq, ²J_{CF} = 31.4, ³J_{CB} = 2.7 Hz), 127.4, 127.2, 126.8, 126.7, 126.5, 125.3, 124.7, 124.3, 122.0, 116.2, 53.7, 32.9, 28.6, 27.6, 21.1, 19.7, 17.6, 17.3, 8.0 ppm.



[Mo(N-2,6-Me-C₆H₃)(CHC(PhMe₂))(IMesCl₂)(OSiPh₃)[B(ArF)₄] **Mo4@OSiPh₃:**

Mo4 (200 mg, 0.112 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst. HOSiPh₃ (31.9 mg, 0.111 mmol, 1 Äq.) in CH₂Cl₂ (3 mL) wurde tropfenweise zu der Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, um **Mo4@OSiPh₃** als gelb/oranges Pulver zu erhalten. Da diese Verbindung sehr breite NMR-Signale aufweist, sind die Alkyliden- und Carbensignale im ¹³C-NMR nicht sichtbar.

¹**H-NMR** (CDCl₃) δ 13.39 (bs, 1H), 7.73 – 7.68 (m, 8H), 7.53 – 7.49 (m, 4H), 7.43 – 7.36 (m, 3H), 7.31 – 7.22 (m, 1H), 7.17 – 7.13 (m, 11H), 7.01 (t, 1H), 6.93 – 6.85 (m, 2H), 6.59 (bs, 2H), 2.28 (s, 6H), 2.14 – 1.59 (bs, 3H), 1.93 (s, 6H), 1.76 (s, 9H), 0.99 (s, 3H), 0.96 (s, 3H) ppm.

¹⁹**F-NMR** (CDCl₃) δ 62.38 (s, 24F) ppm.

¹³**C-NMR** (CDCl₃) δ 183.2, 160.5 (q, ¹J_{BC} = 49.8 Hz), 152.6, 145.5, 140.8, 135.2, 135.1, 134.4, 134.1, 133.6, 130.8, 129.1, 128.5, 127.9, 127.7 (qq, ²J_{CF} = 31.4, ³J_{CB} = 2.7 Hz), 127.3, 126.7, 126.5, 125.5, 124.7, 124.3, 122.0, 120.1, 119.3, 116.3.5, 54.1, 28.7, 27.8, 19.9, 19.8, 19.2. 17.4, 17.1 ppm.

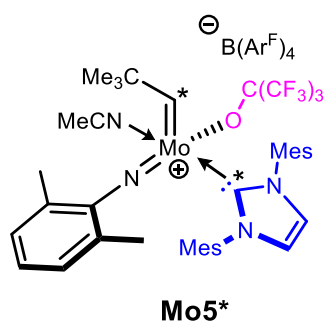
Nach Zugabe eines Tropfens deuterierten Acetonitrils wurden das Alkyliden- und das Carbonsignal sichtbar.

¹**H-NMR** (CDCl₃) δ 14.42 (s, 1H), 7.75 – 7.68 (m, 8H), 7.55 – 7.50 (m, 4H), 7.42 – 7.35 (m, 3H), 7.31 – 7.17 (m, 15H), 7.06 – 7.00 (m, 3H), 6.95 – 6.91 (m, 3H), 6.88 – 6.82 (m, 1H), 6.20 (bs, 1H), 2.65 (bs, 3H), 2.30 (bs, 6H), 1.95 (bs, 6H), 1.83 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.62 (bs, 3H), 0.96(s, 3H) ppm.

¹⁹**F-NMR** (CDCl₃) δ 62.44 (s, 24F) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 324.3, 184.5, 160.4 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.8$ Hz), 152.1, 145.4, 140.4, 139.0, 136.1, 135.1, 134.1, 133.5, 130.1, 131.0, 128.5, 128.4, 128.3, 127.7 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.4$, $^3J_{\text{CB}} = 2.7$ Hz), 127.3, 127.2, 126.9, 126.6, 126.5, 126.4, 125.4, 124.6, 124.2, 121.9, 119.5, 119.2, 116.2, 54.4, 27.4, 28.6, 27.6, 21.1, 19.7, 19.1, 17.3 ppm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{91}\text{H}_{73}\text{BCl}_2\text{F}_{24}\text{MoN}_4\text{OSi}$: C, 57.52; H, 3.87; N, 2.95, gefunden: C: 57.23; H, 3.870; N, 2.70.



[Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(C*HCMe₃)(IMes*)(OC(CF₃)₃)] [B(Ar^F)₄] Mo5*. Zu einer Lösung von $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{C}^*\text{HCMe}_3)(\text{IMes}^*)(\text{OTf})_2$ (200 mg, 0.225 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde festes $\text{Na}(\text{BAr}^{\text{F}})_4$ (200 mg, 0.225 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und $\text{Li}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)$ (109 mg, 0.451 mmol, 2 Äq.), gelöst in CH_2Cl_2 (3 mL) und einigen Tropfen Acetonitril wurden zugegeben. Die resultierende Mischung wurde drei Stunden gerührt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende Öl erneut in CH_2Cl_2 gelöst. Die Suspension wurde filtriert und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan trituriert, um eine gelbe Suspension zu bilden. *n*-Pentan wurde dekantiert und der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Der Feststoff wurde in CH_2Cl_2 , Diethylether und *n*-Pentan gelöst. Die Lösung wurde über Nacht bei -35 °C aufbewahrt; während dieser Zeit bildeten sich gelbe Kristalle.

Ausbeute: 320 mg (82%).

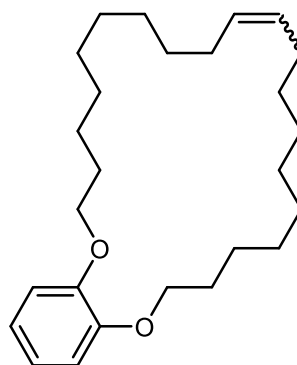
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 12.77 (s, 1H, *syn*-isomer), 7.67 (s, 8H), 7.47 (s, 4H), 7.26 (s, 2H), 7.09 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.01 – 6.93 (m, 4H), 6.71 (s, 2H), 2.25 (s, 6H), 2.21 – 1.90 (m, 9H), 1.85 (s, 6H), 0.76 (s, 9H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ -62.45 (s, 24F), -72.73 (s, 9F) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 317.4, 178.1, 159.6 (q, $^1J_{\text{BC}} = 50.7$ Hz), 139.8, 132.8, 132.8, 132.7, 131.5, 126.8 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.9$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.5$ Hz), 126.1, 124.1, 122.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.5$ Hz) 120.0, 117.1, 115.4, 115.4, 115.3, 115.3, 115.2, 75.2, 74.9, 74.6, 48.4, 27.8, 18.8, 18.8, 17.1, 15.4 ppm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{F}_{33}\text{MoN}_4\text{O}$: C, 50.02; H, 3.38; N, 3.24. gefunden: C: 49.83; H, 3.505; N, 2.97.

3.3.4 Makrozyklensynthese



(*E*)/(*Z*)-**16**

(*E*)/(*Z*)-2,3,4,5,6,7,8,9,10,13,14,15,16,17,18,19,20,21 octadecahydrobenzo[*b*]

[1,4]dioxacyclotetracosine 16. Die Verbindung wurde gemäß AV-2 hergestellt. Das α,ω -Dien **15** (300 mg, 0.72 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (350 mL) gelöst und mit Grubbs-Katalysator der 2. Generation (29.1 mg, 0.0361 mmol, 5 mol%) umgesetzt, um den entsprechenden Makrozyklus (*E*)/(*Z*)-**16** nach Säulenchromatographie auf SiO_2 als untrennbares Gemisch zu erhalten.

Physical State: farbloses Öl.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 6.74 – 6.94 (m, 4H), 5.44 – 5.54 (m, 0.33H), 5.33 – 5.44 (m, 1.66H), 3.72 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.06 – 2.14 (m, 4H), 1.60 – 1.69 (m, 4H), 1.49 – 1.60 (m, 4H), 1.28 – 1.46 (m, 20H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) δ 150.3, 150.1, 131.3, 121.4, 121.1, 114.6, 113.8, 69.3, 68.8, 32.6, 30.6, 30.2, 30.2, 30.1, 29.8, 29.5, 28.9, 27.4, 27.2, 29.1.

HRMS (ESI, m/z) berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Na}^+$: 409.3077, gefunden: 409.3077.

3.4 Bereitgestellte Materialien und Katalysatoren

OMS_{25A} wurde von Dr. J. R. Bruckner zur Verfügung gestellt.

dHP-TAB wurde von S. T. Emmerling zur Verfügung gestellt.

KM_{6.1nm/7.2nm/8.3nm/8.8nm} wurden von A. Kraus zur Verfügung gestellt.

KM_{3.0nm/6.1nm/10.2nm} wurden von F. Markus zur Verfügung gestellt.

NPS_{43A} wurden von S. R. Kousik und Dr. P. Atanasova zur Verfügung gestellt.

Rh1 – Rh5 wurden von Pradeep K. R. Panyam zur Verfügung gestellt.

3.5 DaRUS

Für die veröffentlichten Publikationen (Kapitel 2.1, 2.2, 2.3) können alle NMR-Spektren der Katalysen und aller verwendeter Verbindungen in unveränderter Form im „data repository of the University of Stuttgart“ (DaRUS) heruntergeladen werden. Ebenfalls zur Verfügung stehen die Daten der Sorptionsmessungen und Maldi-ToF-MS-Messungen. Die Benennung der Daten folgt der Benennung in der jeweiligen Publikation und nicht dieser Arbeit!

Die Daten für Kapitel 2.1 stehen unter folgender DOI zur Verfügung:

<https://doi.org/10.18419/darus-832>

Die Daten für Kapitel 2.2 stehen unter folgender DOI zur Verfügung:

<https://doi.org/10.18419/darus-1690>

Die Daten für Kapitel 2.3 stehen unter folgender DOI zur Verfügung:

<https://doi.org/10.18419/darus-2248>

Sobald die Daten der Kapitel 2.4.2, 2.4.3, 2.4.4 und 2.4.5 veröffentlicht wurden, werden auch hier alle primär Daten in unveränderter Form zur Verfügung stehen.

4 Referenzen

1. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G., *Chem. Rev.* **2000**, *100* (1), 39-92.
2. Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (6), 1475-1485.
3. Schuster, G. B., Structure and Reactivity of Carbenes having Aryl Substituents. In *Adv. Phys. Org. Chem*, Gold, V.; Bethell, D., Eds. Academic Press: 1986; Vol. 22, pp 311-361.
4. a) Dumas, J. B.; Piligot, E., *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58* 5; b) Arduengo Iii, A. J.; Krafczyk, R., *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32* (1), 6-14.
5. a) Wanzlick, H. W.; Schikora, E., *Angew. Chem.* **1960**, *72* (14), 494-494; b) Wanzlick, H.-W.; Schikora, E., *Chem. Ber.* **1961**, *94* (9), 2389-2393.
6. Igau, A.; Grutzmacher, H.; Bacciredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (19), 6463-6466.
7. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361-363.
8. a) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F., *Nature* **2014**, *510* (7506), 485-496; b) Nesterov, V.; Reiter, D.; Bag, P.; Frisch, P.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Inoue, S., *Chemical Reviews* **2018**, *118* (19), 9678-9842.
9. Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7* (2), 141-142.
10. Öfele, K., *J. Org. Chem.* **1968**, *12* (3), P42-P43.
11. Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34* (9), 1021-1023.
12. Nyce, G. W.; Csihony, S.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (16), 4073-4079.
13. Duong, H. A.; Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J., *ChemComm* **2004**, (1), 112-113.
14. Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5530-5534.
15. Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (44), 11027-11028.
16. Stetter, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15* (11), 639-647.
17. He, M.; Struble, J. R.; Bode, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (26), 8418-8420.
18. Organ, M. G.; Çalimsiz, S.; Sayah, M.; Hoi, K. H.; Lough, A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (13), 2383-2387.
19. Sase, S.; Jaric, M.; Metzger, A.; Malakhov, V.; Knochel, P., *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (18), 7380-7382.
20. Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1977**, *77* (3), 313-348.
21. Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H., *Organometallics* **2003**, *22* (8), 1663-1667.
22. Wolf, S.; Plenio, H., *J. Org. Chem.* **2009**, *694* (9), 1487-1492.
23. Hillier, A. C.; Sommer, W. J.; Yong, B. S.; Petersen, J. L.; Cavallo, L.; Nolan, S. P., *Organometallics* **2003**, *22* (21), 4322-4326.
24. a) Falivene, L.; Credendino, R.; Poater, A.; Petta, A.; Serra, L.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L., *Organometallics* **2016**, *35* (13), 2286-2293; b) SambVca @ MoLNaC. <https://www.molnac.unisa.it/OMtools/sambvca.php> (accessed 16.10.2021); c) Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (13), 1759-1766.
25. Nelson, D. J.; Nolan, S. P., *Chem. Soc.* **2013**, *42* (16), 6723-6753.
26. Fischer, E. O.; Maasböl, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3* (8), 580-581.
27. Meerwein, H.; Hinz, G.; Hofmann, P.; Kroning, E.; Pfeil, E., *J. Prakt. Chem.* **1937**, *147* (10-12), 257-285.
28. Aumann, R.; Fischer, E. O., *Chem. Ber.* **1968**, *101* (3), 954-962.

29. a) Fischer, E. O.; Maasböl, A., *Chem. Ber.* **1967**, *100* (7), 2445-2456; b) Fischer, E. O.; Offhaus, E.; Müller, J.; Nöthe, D., *Chem. Ber.* **1972**, *105* (9), 3027-3035; c) Fischer, E. O.; Dötz, K. H., *Chem. Ber.* **1972**, *105* (12), 3966-3973.
30. Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (21), 6796-6797.
31. Ziegler, K., *Angew. Chem.* **1955**, *67* (16), 426.
32. Banks, R. L.; Bailey, G. C., *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *3* (3), 170-173.
33. Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3* (11), 723-729.
34. Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W., *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8* (34), 3327-3329.
35. Jean-Louis Hérisson, P.; Chauvin, Y., *Makromol. Chem.* **1971**, *141* (1), 161-176.
36. a) Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (11), 3265-3267; b) Grubbs, R. H.; Carr, D. D.; Hoppin, C.; Burk, P. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (12), 3478-3483.
37. Katz, T. J.; Rothchild, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (9), 2519-2526.
38. Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12492-12496.
39. Lecourt, C.; Dhambri, S.; Allievi, L.; Sanogo, Y.; Zeghib, N.; Ben Othman, R.; Lannou, M. I.; Sorin, G.; Ardisson, J., *Nat. Prod.* **2018**, *35* (1), 105-124.
40. a) Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J., *J. Mol. Catal.* **1980**, *8* (1), 73-83; b) Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R.; Youngs, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (13), 4515-4516; c) Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (10), 2771-2773.
41. Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R., *Organometallics* **1982**, *1* (1), 148-155.
42. Pedersen, S. F.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (26), 7483-7491.
43. a) Kress, J.; Wesolek, M.; Osborn, J. A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, (9), 514-516; b) Kress, J.; Osborn, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (20), 6346-6347; c) Kress, J.; Agüero, A.; Osborn, J. A., *J. Mol. Catal.* **1986**, *36* (1), 1-12; d) Kress, J.; Osborn, J. A.; Amir-Ebrahimi, V.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1988**, (17), 1164-1166.
44. a) Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J.-M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, (24), 1816-1817; b) Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M., *J. Mol. Catal.* **1985**, *28* (1), 27-32; c) Couturier, J.-L.; Paillet, C.; Leconte, M.; Basset, J.-M.; Weiss, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31* (5), 628-631.
45. Murdzek, J. S.; Schrock, R. R., *Organometallics* **1987**, *6* (6), 1373-1374.
46. Oskam, J. H.; Fox, H. H.; Yap, K. B.; McConville, D. H.; O'Dell, R.; Lichtenstein, B. J.; Schrock, R. R., *J. Org. Chem.* **1993**, *459* (1), 185-198.
47. Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (10), 3974-3975.
48. Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (21), 9858-9859.
49. Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34* (18), 2039-2041.
50. Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (18), 2490-2493.
51. a) Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (12), 2674-2678; b) Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (12), 2247-2250.
52. Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H., *Org. Lett.* **1999**, *1* (6), 953-956.
53. a) Harrity, J. P. A.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Visser, M. S.; Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (10), 2343-2351; b) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (34), 8168-8179.
54. Buchmeiser, M. R.; Sen, S.; Unold, J.; Frey, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (35), 9384-9388.

55. Herz, K.; Podewitz, M.; Stöhr, L.; Wang, D.; Frey, W.; Liedl, K. R.; Sen, S.; Buchmeiser, M. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (20), 8264-8276.
56. Benedikter, M.; Musso, J.; Kesharwani, M. K.; Sterz, K. L.; Elser, I.; Ziegler, F.; Fischer, F.; Plietker, B.; Frey, W.; Kästner, J.; Winkler, M.; van Slageren, J.; Nowakowski, M.; Bauer, M.; Buchmeiser, M. R., *ACS Catal.* **2020**, *10* (24), 14810-14823.
57. Buchmeiser, M. R.; Sen, S.; Lienert, C.; Widmann, L.; Schowner, R.; Herz, K.; Hauser, P.; Frey, W.; Wang, D., *ChemCatChem* **2016**, *8* (16), 2710-2723.
58. a) Sen, S.; Schowner, R.; Imbrich, D. A.; Frey, W.; Hunger, M.; Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (39), 13778-13787; b) Beerhues, J.; Sen, S.; Schowner, R.; Mate Nagy, G.; Wang, D.; Buchmeiser, M. R., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2017**, *55* (18), 3028-3033; c) Pucino, M.; Inoue, M.; Gordon, C. P.; Schowner, R.; Stöhr, L.; Sen, S.; Hegedüs, C.; Robé, E.; Tóth, F.; Buchmeiser, M. R.; Copéret, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (44), 14566-14569; d) Elser, I.; Kordes, B. R.; Frey, W.; Herz, K.; Schowner, R.; Stöhr, L.; Altmann, H. J.; Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (48), 12652-12659; e) Herz, K.; Unold, J.; Hänle, J.; Schowner, R.; Sen, S.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R., *Macromolecules* **2015**, *48* (14), 4768-4778.
59. Schowner, R.; Elser, I.; Benedikter, M.; Momin, M.; Frey, W.; Schneck, T.; Stöhr, L.; Buchmeiser, M. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (2), 951-958.
60. Schowner, R.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (19), 6188-6191.
61. Imbrich, D. A.; Elser, I.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R., *ChemCatChem* **2017**, *9* (15), 2996-3002.
62. Benedikter, M. J.; Musso, J. V.; Frey, W.; Schowner, R.; Buchmeiser, M. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (3), 1374-1382.
63. Musso, J. V.; Benedikter, M. J.; Gebel, P.; Elser, I.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R., *Organometallics* **2020**, *39* (17), 3072-3076.
64. a) Copéret, C.; Berkson, Z. J.; Chan, K. W.; de Jesus Silva, J.; Gordon, C. P.; Pucino, M.; Zhizhko, P. A., *Chem. Sci.* **2021**, *12* (9), 3092-3115; b) Mol, J. C., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *213* (1), 39-45.
65. Cosyns, J.; Chodorge, J.; Commereuc, D.; Torck, B., *Hydrocarb. Process.* **1998**, *77* 61-66.
66. Spamer, A.; Dube, T. I.; Moodley, D. J.; van Schalkwyk, C.; Botha, J. M., *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *255* (2), 133-142.
67. Spronk, R.; Andreini, A.; Mol, J. C., *J. Mol. Catal.* **1991**, *65* (1), 219-235.
68. Mowat, W.; Smith, J.; Whan, D. A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, (1), 34-35.
69. Samantaray, M. K.; Callens, E.; Abou-Hamad, E.; Rossini, A. J.; Widdifield, C. M.; Dey, R.; Emsley, L.; Basset, J.-M., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (3), 1054-1061.
70. Rascón, F.; Wischert, R.; Copéret, C., *Chem. Sci.* **2011**, *2* (8), 1449-1456.
71. Ермаков, Ю. И.; Кузнецов, Б. Н.; Каракчиев, Л. Г.; Дербенёва, С. С., *React. Kinet. Mech. Catal.* **1974**, *1* (3), 307-313.
72. Startsev, A. N.; Kuznetsov, B. N.; Yermakov, Y. I., *React. Kinet. Mech. Catal.* **1975**, *3* (3), 321-327.
73. Kuznetsov, B. N.; Startsev, A. N.; Yermakov, Y. I., *J. Mol. Catal.* **1980**, *8* (1), 135-145.
74. Weiss, K.; Guthmann, W.; Maisuls, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27* (2), 275-277.
75. Weiss, K.; Lössel, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28* (1), 62-64.
76. Listemann, M. L.; Schrock, R. R., *Organometallics* **1985**, *4* (1), 74-83.
77. Buffon, R.; Leconte, M.; Choplin, A.; Basset, J.-M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, (4), 361-362.
78. Buffon, R.; Leconte, M.; Choplin, A.; Basset, J.-M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, (12), 1723-1729.

79. Le Roux, E.; Taoufik, M.; Chabanas, M.; Alcor, D.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Lesage, A.; Hediger, S.; Emsley, L., *Organometallics* **2005**, *24* (17), 4274-4279.
80. a) Dufaud, V.; Niccolai, G. P.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (15), 4288-4294; b) Chabanas, M.; Quadrelli, E. A.; Fenet, B.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Lesage, A.; Emsley, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (23), 4493-4496.
81. Chabanas, M.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Basset, J.-M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (9), 2062-2063.
82. Chabanas, M.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Basset, J.-M.; Lukens, W.; Lesage, A.; Hediger, S.; Emsley, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (2), 492-504.
83. Blanc, F.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Lesage, A.; Emsley, L.; Sinha, A.; Schrock, R. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (8), 1216-1220.
84. Lopez, L. P. H.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (31), 9526-9527.
85. Rhers, B.; Salameh, A.; Baudouin, A.; Quadrelli, E. A.; Taoufik, M.; Copéret, C.; Lefebvre, F.; Basset, J.-M.; Solans-Monfort, X.; Eisenstein, O.; Lukens, W. W.; Lopez, L. P. H.; Sinha, A.; Schrock, R. R., *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3554-3557.
86. a) Blanc, F.; Berthoud, R.; Salameh, A.; Basset, J.-M.; Copéret, C.; Singh, R.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (27), 8434-8435; b) Blanc, F.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M.; Copéret, C.; Hock, A. S.; Tonzetich, Z. J.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (5), 1044-1045.
87. Blanc, F.; Berthoud, R.; Copéret, C.; Lesage, A.; Emsley, L.; Singh, R.; Kreickmann, T.; Schrock, R. R., *PNAS* **2008**, *105* (34), 12123-12127.
88. Wolke, S. I.; Buffon, R., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *160* (1), 181-187.
89. Balcar, H.; Žilková, N.; Sedláček, J.; Zedník, J., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *232* (1), 53-58.
90. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834-10843.
91. Blanc, F.; Rendón, N.; Berthoud, R.; Basset, J.-M.; Copéret, C.; Tonzetich, Z. J.; Schrock, R. R., *Dalton Trans.* **2008**, (24), 3156-3158.
92. Rendón, N.; Berthoud, R.; Blanc, F.; Gajan, D.; Maishal, T.; Basset, J.-M.; Copéret, C.; Lesage, A.; Emsley, L.; Marinescu, S. C.; Singh, R.; Schrock, R. R., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (20), 5083-5089.
93. Singh, R.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (42), 12654-12655.
94. Gajan, D.; Rendón, N.; Wampler, K. M.; Jean-Marie, B.; Copéret, C.; Lesage, A.; Emsley, L.; Schrock, R. R., *Dalton Trans.* **2010**, *39* (36), 8547-8551.
95. Conley, M. P.; Mougél, V.; Peryshkov, D. V.; Forrest, W. P.; Gajan, D.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (51), 19068-19070.
96. Conley, M. P.; Forrest, W. P.; Mougél, V.; Copéret, C.; Schrock, R. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (51), 14221-14224.
97. Mougél, V.; Pucino, M.; Copéret, C., *Organometallics* **2015**, *34* (3), 551-554.
98. Mougél, V.; Santiago, C. B.; Zhizhko, P. A.; Bess, E. N.; Varga, J.; Frater, G.; Sigman, M. S.; Copéret, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (20), 6699-6704.
99. a) Foster, J. P.; Weinhold, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (24), 7211-7218; b) Reed, A. E.; Weinhold, F., *J. Chem. Phys.* **1983**, *78* (6), 4066-4073; c) Weinhold, F., *J. Comput. Chem.* **2012**, *33* (30), 2363-2379; d) Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 1-42.
100. Milo, A.; Bess, E. N.; Sigman, M. S., *Nature* **2014**, *507* (7491), 210-214.
101. A., V., *N. Y. Acad. Sci.* **1976**, *Vol. III*.

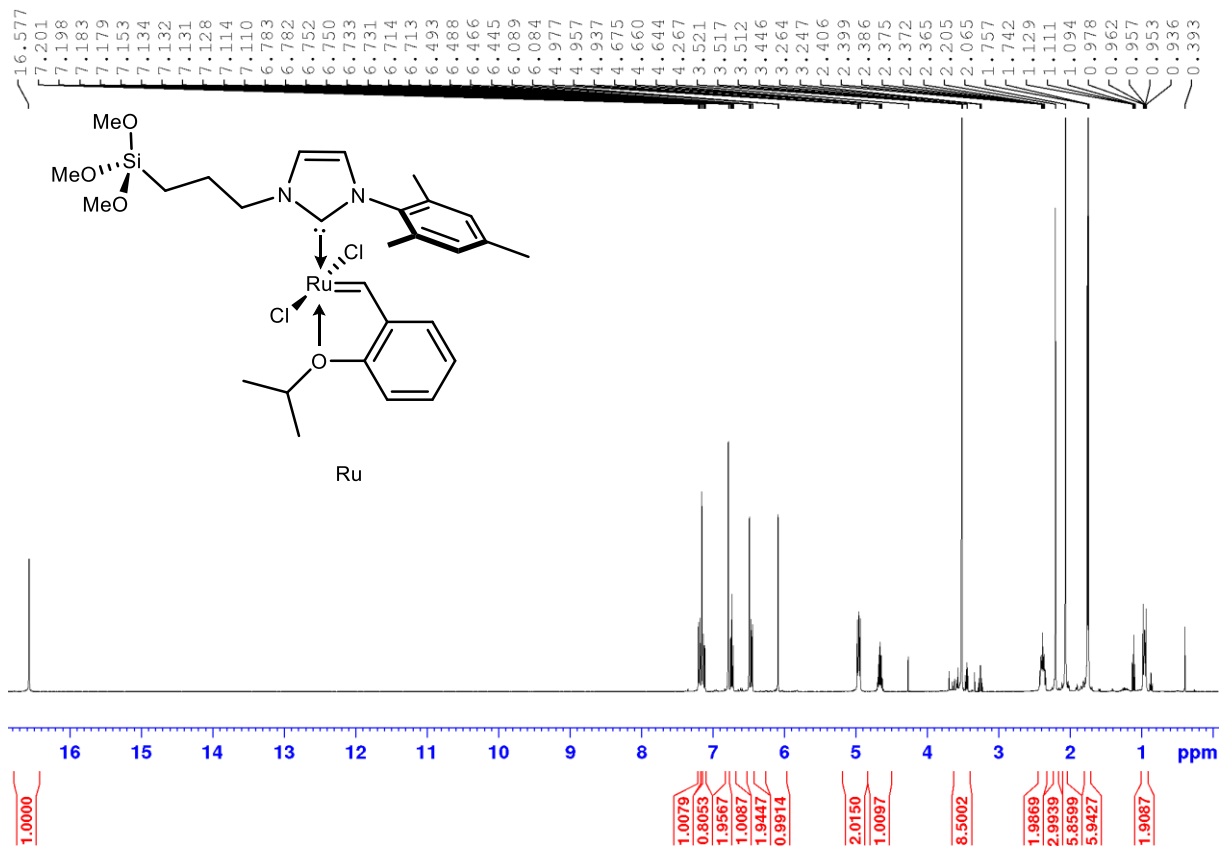
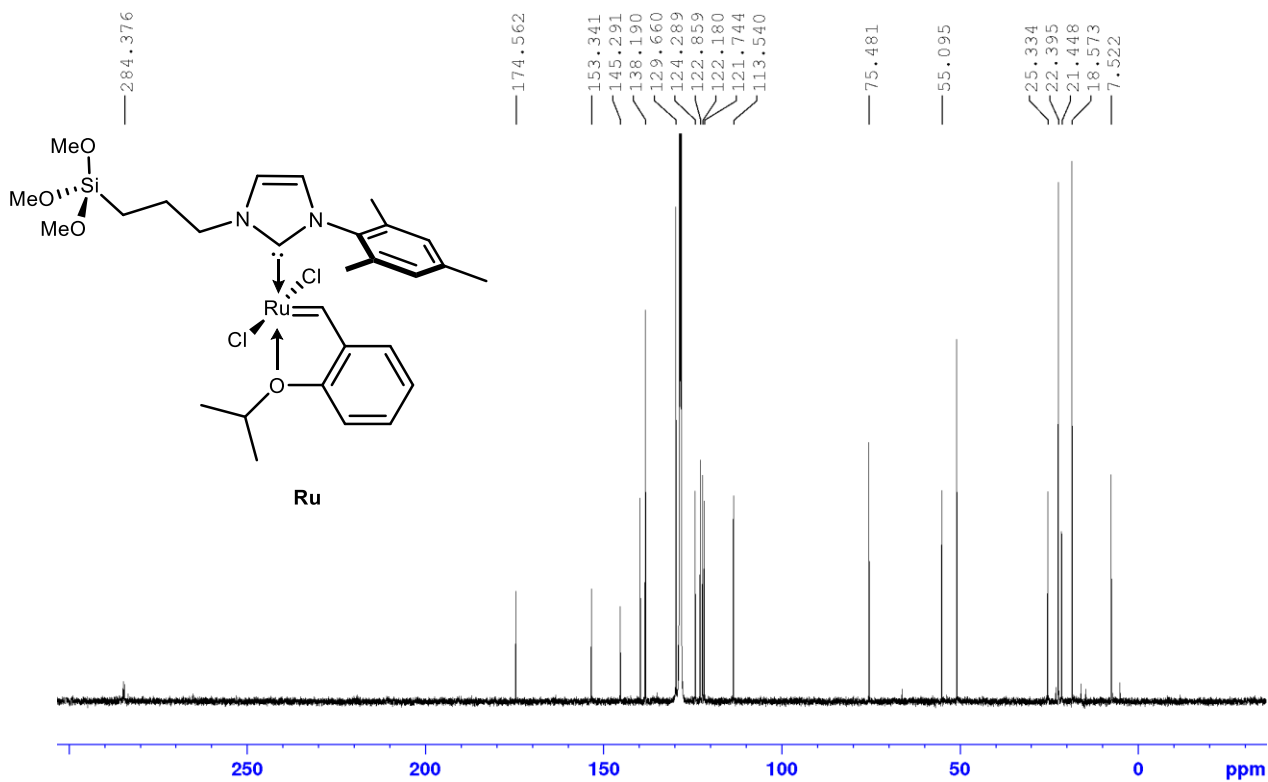
102. a) Pucino, M.; Mougél, V.; Schowner, R.; Fedorov, A.; Buchmeiser, M. R.; Copéret, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (13), 4300-4302; b) Pucino, M.; Liao, W.-C.; Chan, K. W.; Lam, E.; Schowner, R.; Zhizhko, P. A.; Buchmeiser, M. R.; Copéret, C., *Helv. Chim.* **2020**, *103* (6), e2000072.
103. De Jesus Silva, J.; Mance, D.; Pucino, M.; Benedikter, M. J.; Elser, I.; Buchmeiser, M. R.; Copéret, C., *Helv. Chim.* **2020**, *103* (11), e2000161.
104. a) Pucino, M.; Zhai, F.; Gordon, C. P.; Mance, D.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R.; Copéret, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (34), 11816-11819; b) De Jesus Silva, J.; Pucino, M.; Zhai, F.; Mance, D.; Berkson, Z. J.; Nater, D. F.; Hoveyda, A. H.; Copéret, C.; Schrock, R. R., *Inorg.* **2021**, *60* (10), 6875-6880.
105. Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H., *J. Org. Chem.* **1995**, *497* (1), 195-200.
106. Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (21), 3898-3901.
107. Melis, K.; De Vos, D.; Jacobs, P.; Verpoort, F., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *169* (1), 47-56.
108. Prühs, S.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A., *Organometallics* **2004**, *23* (2), 280-287.
109. Li, L.; Shi, J.-l., *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347* (14), 1745-1749.
110. Karamé, I.; Boualleg, M.; Camus, J.-M.; Maishal, T. K.; Alauzun, J.; Basset, J.-M.; Copéret, C.; Corriu, R. J. P.; Jeanneau, E.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Veyre, L.; Thieuleux, C., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (44), 11820-11823.
111. Samantaray, M. K.; Alauzun, J.; Gajan, D.; Kavitate, S.; Mehdi, A.; Veyre, L.; Lelli, M.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Thieuleux, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (8), 3193-3199.
112. Bek, D.; Balcar, H.; Žilková, N.; Zukal, A.; Horáček, M.; Čejka, J., *ACS Catal.* **2011**, *1* (7), 709-718.
113. Allen, D. P.; Van Wingerden, M. M.; Grubbs, R. H., *Org. Lett.* **2009**, *11* (6), 1261-1264.
114. Monge-Marcet, A.; Pleixats, R.; Cattoën, X.; Wong Chi Man, M., *Tetrahedron* **2013**, *69* (1), 341-348.
115. Gmeiner, J.; Seibicke, M.; Lang, C.; Gärtner, U.; Trapp, O., *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356* (9), 2081-2087.
116. Nieczypor, P.; Buchowicz, W.; Meester, W. J. N.; Rutjes, F. P. J. T.; Mol, J. C., *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (40), 7103-7105.
117. Bek, D.; Žilková, N.; Dědeček, J.; Sedláček, J.; Balcar, H., *Top. Catal.* **2010**, *53* (3), 200-209.
118. Marciniak, B.; Rogalski, S.; Potrzebowski, M. J.; Pietraszuk, C., *ChemCatChem* **2011**, *3* (5), 904-910.
119. a) Renom-Carrasco, M.; Mania, P.; Sayah, R.; Veyre, L.; Occhipinti, G.; Jensen, V. R.; Thieuleux, C., *Mol.* **2020**, *483* 110743; b) Renom-Carrasco, M.; Mania, P.; Sayah, R.; Veyre, L.; Occhipinti, G.; Gajan, D.; Lesage, A.; Jensen, V. R.; Thieuleux, C., *Dalton Trans.* **2019**, *48* (9), 2886-2890.
120. Ahmed, M.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Cramp, S. M.; Procopiou, P. A., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (49), 8657-8662.
121. a) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M., *Tetrahedron* **2008**, *64* (28), 6770-6781; b) Zhang, H.; Li, Y.; Shao, S.; Wu, H.; Wu, P., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *372* 35-43; c) Lim, J.; Lee, S. S.; Riduan, S. N.; Ying, J. Y., *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349* (7), 1066-1076; d) Elias, X.; Pleixats, R.; Man, M. W. C.; Moreau, J. J. E., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (6), 751-762; e) Lim, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y., *ChemComm* **2008**, (36), 4312-4314; f) Lim, J.; Seong Lee, S.; Ying, J. Y., *Chem. Comm.* **2010**, *46* (5), 806-808; g) Balcar, H.; Čejka, J., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (21), 3107-3124; h) Dewaele, A.; Verpoort, F.; Sels, B., *ChemCatChem* **2016**, *8* (19), 3010-3030.

122. Jee, J.-E.; Cheong, J. L.; Lim, J.; Chen, C.; Hong, S. H.; Lee, S. S., *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (7), 3048-3056.
123. a) Chow, H. Y.; Zhang, Y.; Matheson, E.; Li, X., *Chem. Rev.* **2019**, *119* (17), 9971-10001; b) Zhang, L.; Tam, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (10), 2363-2370; c) Kleineweischede, R.; Hackenberger, C. P. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (32), 5984-5988; d) Fukuzumi, T.; Ju, L.; Bode, J. W., *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (30), 5837-5844; e) Malins, L. R.; deGruyter, J. N.; Robbins, K. J.; Scola, P. M.; Eastgate, M. D.; Ghadiri, M. R.; Baran, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (14), 5233-5241.
124. a) Nicolaou, K. C.; Jain, N. F.; Natarajan, S.; Hughes, R.; Solomon, M. E.; Li, H.; Ramanjulu, J. M.; Takayanagi, M.; Koumbis, A. E.; Bando, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (19), 2714-2716; b) Lee, J.; Joullié, Madeleine M., *Chem. Sci.* **2018**, *9* (9), 2432-2436; c) Cai, Q.; Zou, B.; Ma, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (8), 1276-1279.
125. a) Brunel, F. M.; Dawson, P. E., *ChemComm* **2005**, (20), 2552-2554; b) Bionda, N.; Cryan, A. L.; Fasan, R., *ACS Chem. Biol.* **2014**, *9* (9), 2008-2013; c) Goto, Y.; Ohta, A.; Sako, Y.; Yamagishi, Y.; Murakami, H.; Suga, H., *ACS Chemical Biology* **2008**, *3* (2), 120-129; d) Tian, Y.; Li, J.; Zhao, H.; Zeng, X.; Wang, D.; Liu, Q.; Niu, X.; Huang, X.; Xu, N.; Li, Z., *Chem. Sci.* **2016**, *7* (5), 3325-3330.
126. a) Rivera, D. G.; Ojeda-Carralero, G. M.; Reguera, L.; Van der Eycken, E. V., *Chem. Soc.* **2020**, *49* (7), 2039-2059; b) Noisier, A. F. M.; García, J.; Ionuț, I. A.; Albericio, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (1), 314-318; c) Noisier, A. F. M.; Brimble, M. A., *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 8775-8806; d) Wang, W.; Lorion, M. M.; Shah, J.; Kapdi, A. R.; Ackermann, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (45), 14700-14717.
127. Bechtler, C.; Lamers, C., *RSC Med. Chem.* **2021**, *12* (8), 1325-1351.
128. Sytniczuk, A.; Milewski, M.; Kajetanowicz, A.; Grela, K., *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89* (4), 469-490.
129. Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. In *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1962.
130. Sytniczuk, A.; Dąbrowski, M.; Banach, Ł.; Urban, M.; Czarnocka-Śniadala, S.; Milewski, M.; Kajetanowicz, A.; Grela, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (28), 8895-8901.
131. P. Kamat, V.; Hagiwara, H.; Suzuki, T.; Ando, M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1998**, (15), 2253-2254.
132. Conrad, J. C.; Eelman, M. D.; Silva, J. A. D.; Monfette, S.; Parnas, H. H.; Snelgrove, J. L.; Fogg, D. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (5), 1024-1025.
133. Bach, T.; Lemarchand, A., *Synlett* **2002**, 2002 (08), 1302-1304.
134. a) Engel, J.; Smit, W.; Foscatto, M.; Occhipinti, G.; Törnroos, K. W.; Jensen, V. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (46), 16609-16619; b) Ton, S. J.; Fogg, D. E., *ACS Catal.* **2019**, *9* (12), 11329-11334; c) Dumas, A.; Colombel-Rouen, S.; Curbet, I.; Forcher, G.; Tripoteau, F.; Caijo, F.; Queval, P.; Rouen, M.; Baslé, O.; Mauduit, M., *Catal. Sci* **2019**, *9* (2), 436-443.
135. Sytniczuk, A.; Leszczyńska, A.; Kajetanowicz, A.; Grela, K., *ChemSusChem* **2018**, *11* (18), 3157-3166.
136. Yu, M.; Wang, C.; Kyle, A. F.; Jakubec, P.; Dixon, D. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., *Nature* **2011**, *479* (7371), 88-93.
137. Meek, S. J.; O'Brien, R. V.; Llaveria, J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., *Nature* **2011**, *471* (7339), 461-466.
138. Zhang, H.; Yu, E. C.; Torker, S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (47), 16493-16496.
139. Shen, X.; Nguyen, T. T.; Koh, M. J.; Xu, D.; Speed, A. W. H.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., *Nature* **2017**, *541* (7637), 380-385.
140. a) Rosebrugh, L. E.; Herbert, M. B.; Marx, V. M.; Keitz, B. K.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1276-1279; b) Ahmed, T. S.; Grubbs, R. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (37), 11213-11216.

141. Reich, S.-J.; Svidrytski, A.; Hölzel, A.; Florek, J.; Kleitz, F.; Wang, W.; Kübel, C.; Hlushkou, D.; Tallarek, U., *J. Phys. Chem.* **2018**, *122* (23), 12350-12361.
142. Ziegler, F.; Kraus, H.; Benedikter, M. J.; Wang, D.; Bruckner, J. R.; Nowakowski, M.; Weißer, K.; Solodenko, H.; Schmitz, G.; Bauer, M.; Hansen, N.; Buchmeiser, M. R., *ACS Catal.* **2021**, *11* (18), 11570-11578.
143. Webb, J. D.; Seki, T.; Goldston, J. F.; Pruski, M.; Crudden, C. M., *Micropor. Mesopor. Mat.* **2015**, *203* 123-131.
144. Ide, M.; El-Roz, M.; De Canck, E.; Vicente, A.; Planckaert, T.; Bogaerts, T.; Van Driessche, I.; Lynen, F.; Van Speybroeck, V.; Thybault-Starzyk, F.; Van Der Voort, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (2), 642-650.
145. Ziegler, F.; Teske, J.; Elser, I.; Dyballa, M.; Frey, W.; Kraus, H.; Hansen, N.; Rybka, J.; Tallarek, U.; Buchmeiser, M. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (48), 19014-19022.
146. a) Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (17), 3887-3897; b) Adlhart, C.; Chen, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (11), 3496-3510.
147. Coasne, B.; Di Renzo, F.; Galarneau, A.; Pellenq, R. J. M., *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7285-7293.
148. a) Bru, M.; Dehn, R.; Teles, J. H.; Deuerlein, S.; Danz, M.; Müller, I. B.; Limbach, M., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (35), 11661-11671; b) Dewaele, A.; Van Berlo, B.; Dijkmans, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F., *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (8), 2580-2597; c) Krause, J. O.; Lubbad, S.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R., *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (8), 996-1004; d) Borré, E.; Rouen, M.; Laurent, I.; Magrez, M.; Caijo, F.; Crévisy, C.; Solodenko, W.; Toupet, L.; Frankfurter, R.; Vogt, C.; Kirschning, A.; Mauduit, M., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (51), 16369-16382; e) Van Berlo, B.; Houthoofd, K.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A., *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350* (13), 1949-1953; f) Skowerski, K.; Pastva, J.; Czarnocki, S. J.; Janoscova, J., *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19* (7), 872-877; g) Breen, C. P.; Parrish, C.; Shangguan, N.; Majumdar, S.; Murnen, H.; Jamison, T. F.; Bio, M. M., *Organic Process Research & Development* **2020**, *24* (10), 2298-2303.
149. a) Ziegler, F.; Roider, T.; Pyschik, M.; Haas, C. P.; Wang, D.; Tallarek, U.; Buchmeiser, M. R., *ChemCatChem* **2021**, *13* (9), 2234-2241; b) Tallarek, U.; Hochstrasser, J.; Ziegler, F.; Huang, X.; Kübel, C.; Buchmeiser, M. R., *ChemCatChem* **2021**, *13* (1), 281-292.
150. Urbina-Blanco, C. A.; Bantreil, X.; Clavier, H.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P., *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6* 1120-1126.
151. Emmerling, S. T.; Schuldt, R.; Bette, S.; Yao, L.; Dinnebier, R. E.; Kästner, J.; Lotsch, B. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (38), 15711-15722.
152. a) Markus, F.; Vogler, C.; Bruckner, J. R.; Naumann, S., *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (4), 3486-3492; b) Naumann, S., *Organic Materials* **2021**, *03* (02), 283-294.
153. Wang, X.; Lin, Q.; Pan, H.; Jia, S.; Wu, H.; Shi, Y.; Wang, Z., *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 15772.
154. Kathi, J.; Rhee, K. Y., *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (1), 33-37.
155. Vautard, F.; Grappe, H.; Ozcan, S., *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *268* 61-72.
156. a) Yu, D.; Wang, Z.; Ergang, N. S.; Stein, A., Surface functionalization of templated porous carbon materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Zhao, D.; Qiu, S.; Tang, Y.; Yu, C., Eds. Elsevier: 2007; Vol. 165, pp 365-368; b) Deng, Y.; Cai, Y.; Sun, Z.; Gu, D.; Wei, J.; Li, W.; Guo, X.; Yang, J.; Zhao, D., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (21), 3658-3665.
157. a) Ley, A.; Altschuh, P.; Thom, V.; Selzer, M.; Nestler, B.; Vana, P., *J. Membr. Sci.* **2018**, *564* 543-551; b) Liu, S.; Weaver, D. L.; Taatjes, D. J., *Histochem Cell Biol.* **1997**, *107* (4), 267-278; c) Meyer-Kobbe, V.; Doll, K.; Stiesch, M.; Schweska-Polly, R.; Demling, A., *J. Orofac. Orthop.* **2019**, *80* (1), 32-43; d) Brühwiler, D.; Ritter, H.; Ramm, J. H.; Dieu, L.-Q.; Bauer, C.; Dolamic, I.; Gartmann, N., *Chimia* **2009**, *63* (1-2), 8-13.
158. Suoranta, T.; Niemelä, M.; Perämäki, P., *Talanta* **2014**, *119* 425-429.

159. Warsink, S.; Venter, J. A.; Roodt, A., *J. Org. Chem.* **2015**, *775* 195-201.
160. Su, H.-L.; Pérez, L. M.; Lee, S.-J.; Reibenspies, J. H.; Bazzi, H. S.; Bergbreiter, D. E., *Organometallics* **2012**, *31* (10), 4063-4071.
161. Keenan, M.; Abbott, M. J.; Alexander, P. W.; Armstrong, T.; Best, W. M.; Berven, B.; Botero, A.; Chaplin, J. H.; Charman, S. A.; Chatelain, E.; von Geldern, T. W.; Kerfoot, M.; Khong, A.; Nguyen, T.; McManus, J. D.; Morizzi, J.; Ryan, E.; Scandale, I.; Thompson, R. A.; Wang, S. Z.; White, K. L., *J. Med. Chem.* **2012**, *55* (9), 4189-4204.
162. Dastgir, S.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H., *Dalton Trans.* **2011**, *40* (3), 661-672.
163. Reger, D. L.; Wright, T. D.; Little, C. A.; Lamba, J. J. S.; Smith, M. D., *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (15), 3810-3814.
164. Marx, V. M.; Herbert, M. B.; Keitz, B. K.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (1), 94-97.
165. Song, S.-F.; Guo, Y.-T.; Wang, R.-Y.; Fu, Z.-S.; Xu, J.-T.; Fan, Z.-Q., *Macromolecules* **2016**, *49* (16), 6001-6011.
166. Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M., *Tetrahedron* **1999**, *55* (51), 14523-14534.
167. Arduengo, A. J.; Davidson, F.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Prakasha, T. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (52), 12742-12749.
168. Kinuta, H.; Tobisu, M.; Chatani, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1593-1600.
169. Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (54), 14295-14301.

5 Anhang

Abbildung 71: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) Spektrum von Ru.Abbildung 72: ¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) Spektrum von Ru.

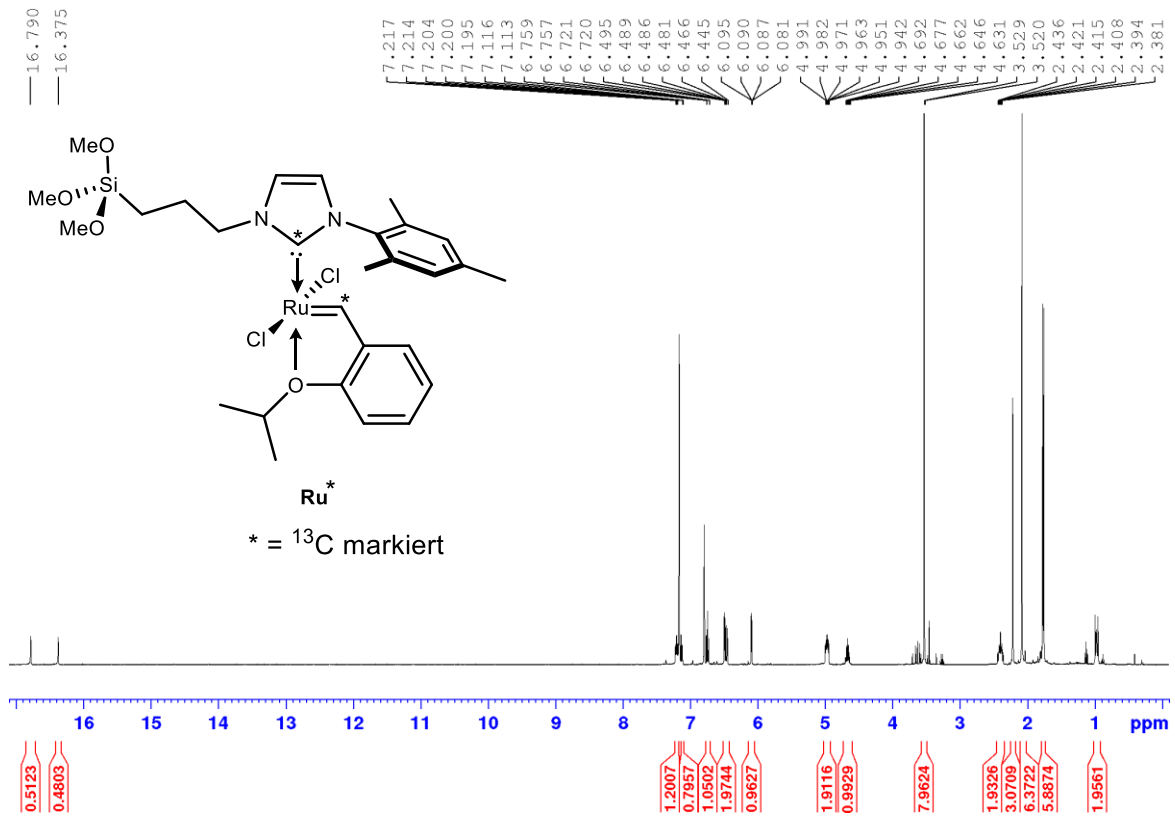


Abbildung 73: ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) Spektrum von **Ru***.

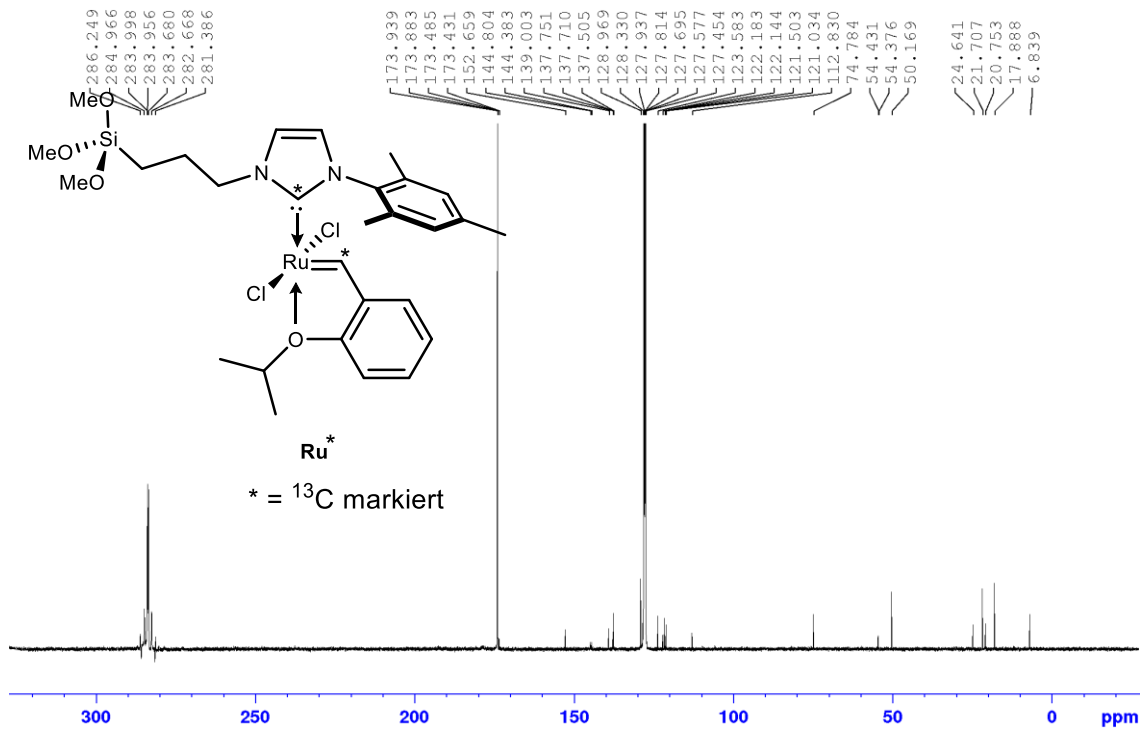


Abbildung 74: ^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6) Spektrum von **Ru***.

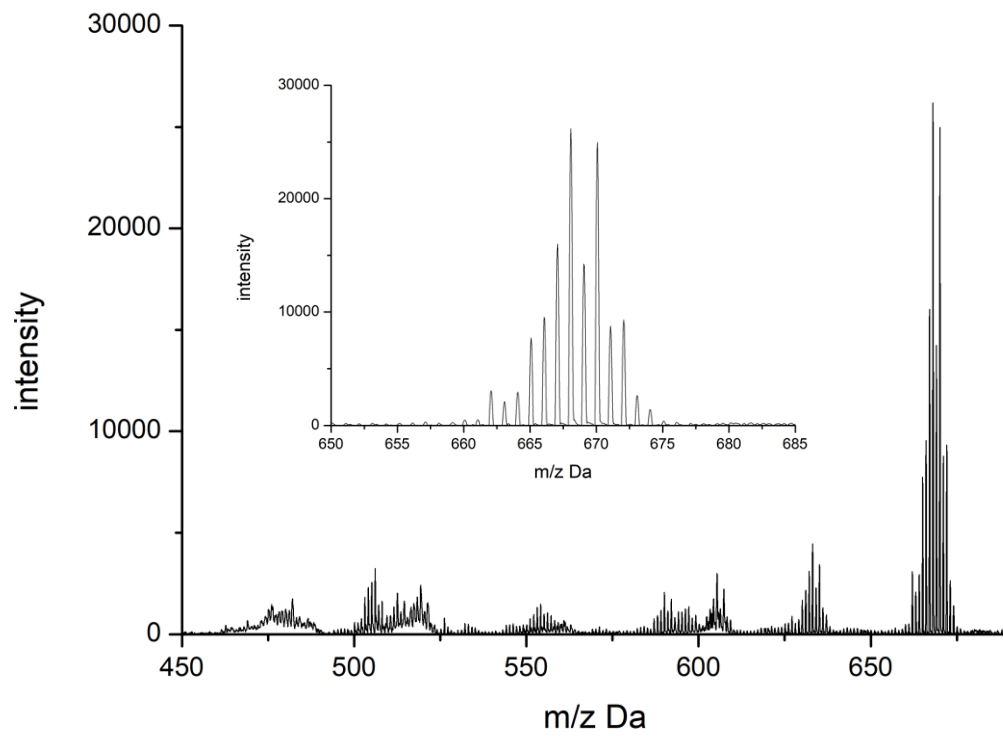


Abbildung 75: MALDI-ToF-MS von Ru.

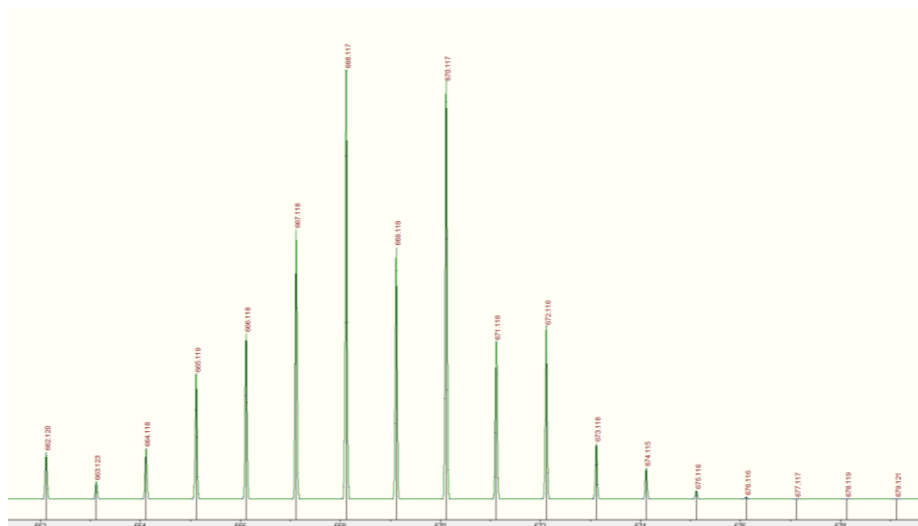


Abbildung 76: Berechnetes Isotopenmuster von Ru.

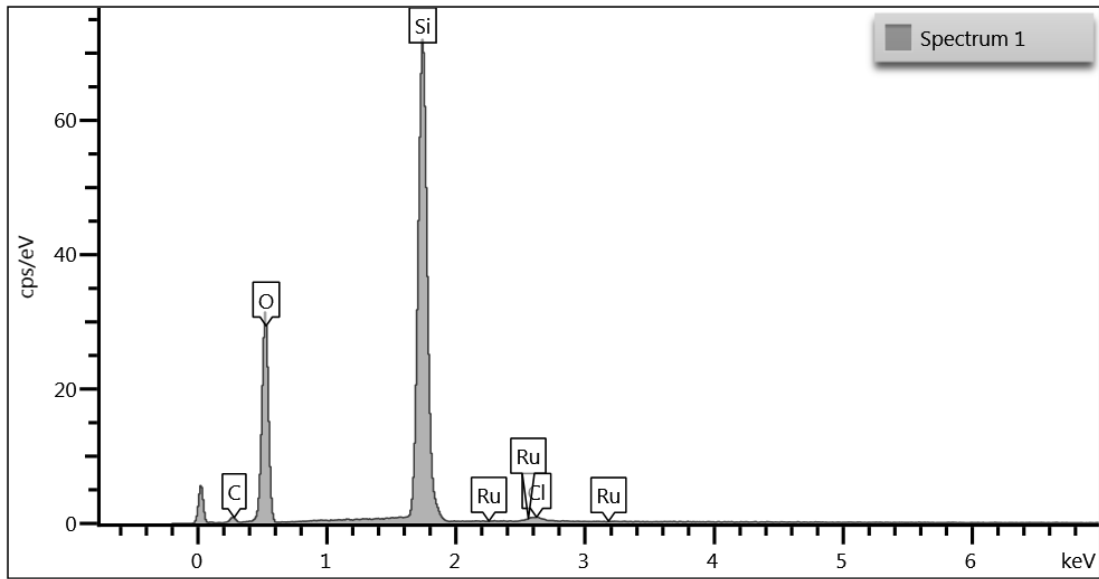


Abbildung 77: EDX von Ru@SBA-15_{50A} nicht modifiziert.

Tabelle 28: EDX-Analysewerte von Ru@SBA-15_{50A} nicht modifiziert.

Statistik	O	Si	Cl	Ru
Max	68.14	34.29	0.38	0.16
Min	65.21	31.40	0.32	0.13
Durchschnitt	66.40	33.10	0.34	0.15
Standardabweichung	1.35	1.34	0.03	0.01

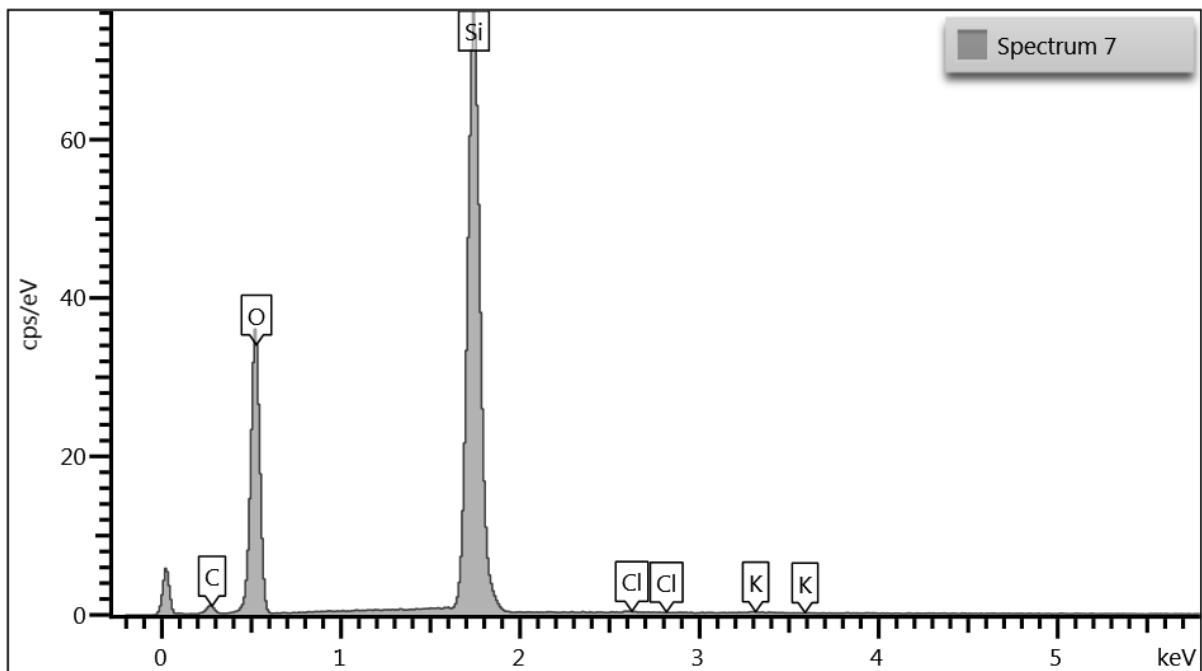
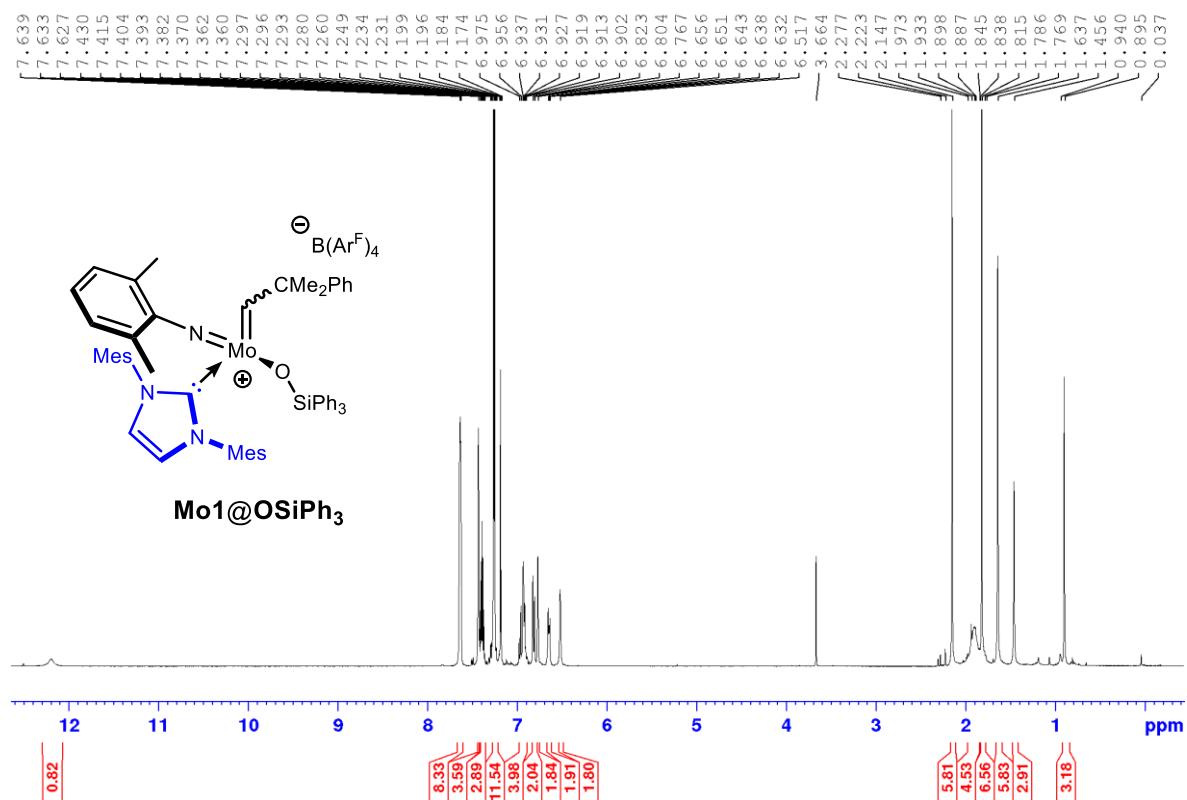


Abbildung 78: EDX von Ru@SBA-15_{50A}.

Tabelle 29: EDX-Analysewerte von Ru@SBA-15_{50A}.

Statistik	O	Si	Cl	Ru
Max	67.76	36.87	0.59	-
Min	62.01	24.59	0.04	-
Durchschnitt	64.38	33.20	-	-
Standardabweichung	2.25	4.69	-	-

Abbildung 79: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Spektrum von Mo1@OSiPh₃.

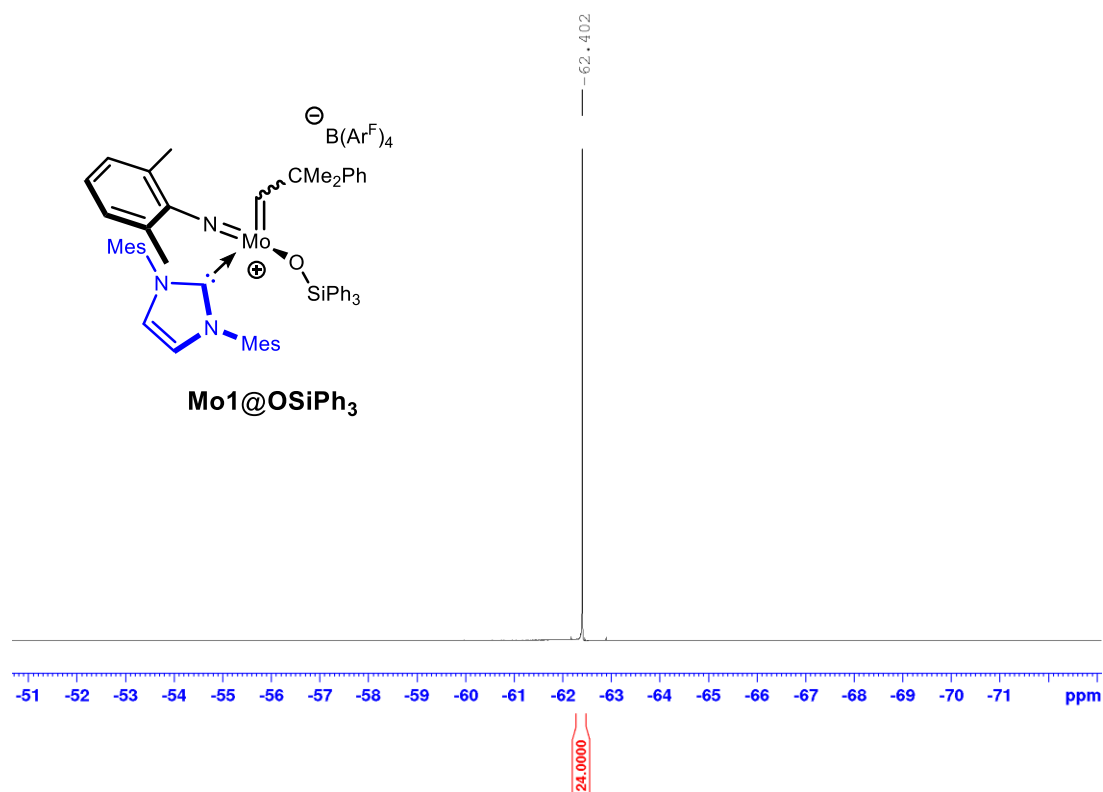


Abbildung 80: ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) Spektrum von Mo1@OSiPh₃.

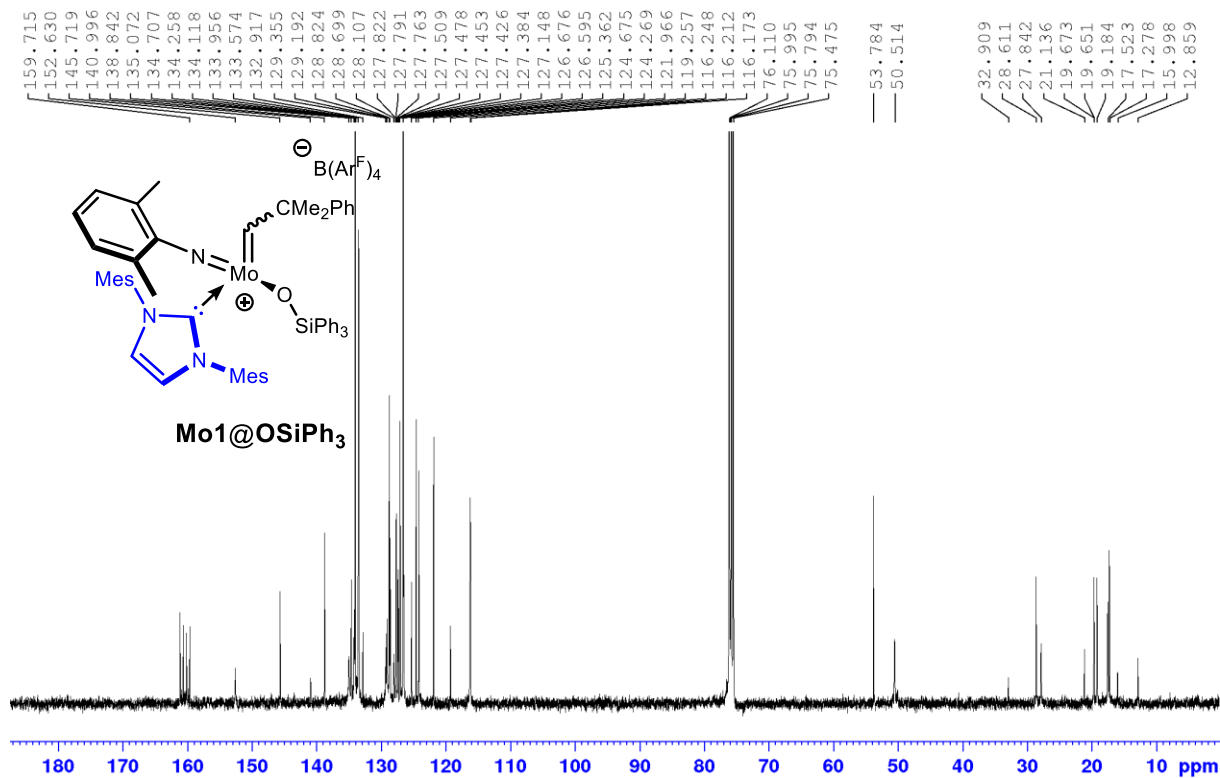


Abbildung 81: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) Spektrum von Mo1@OSiPh₃.

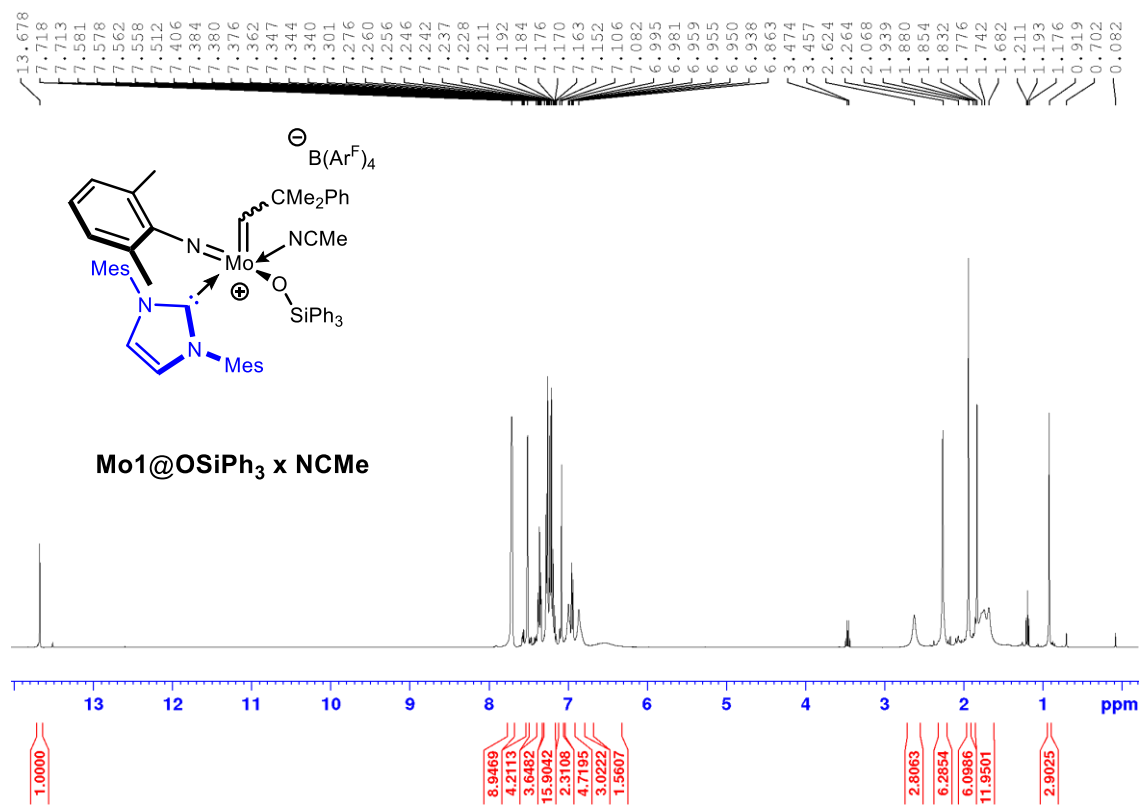


Abbildung 82: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo1@OSiPh₃ · CD₃CN.

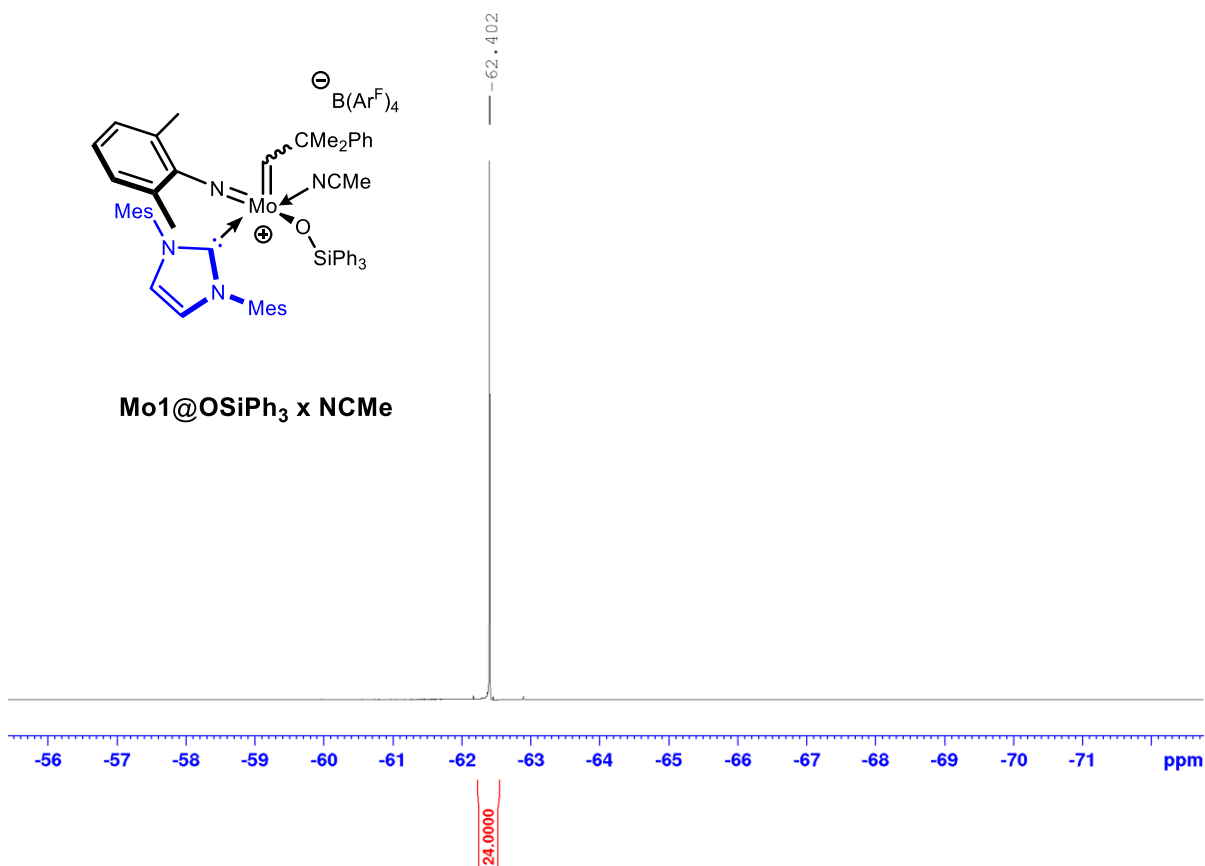


Abbildung 83: ¹⁹F-NMR (379 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo1@OSiPh₃ · CD₃CN.

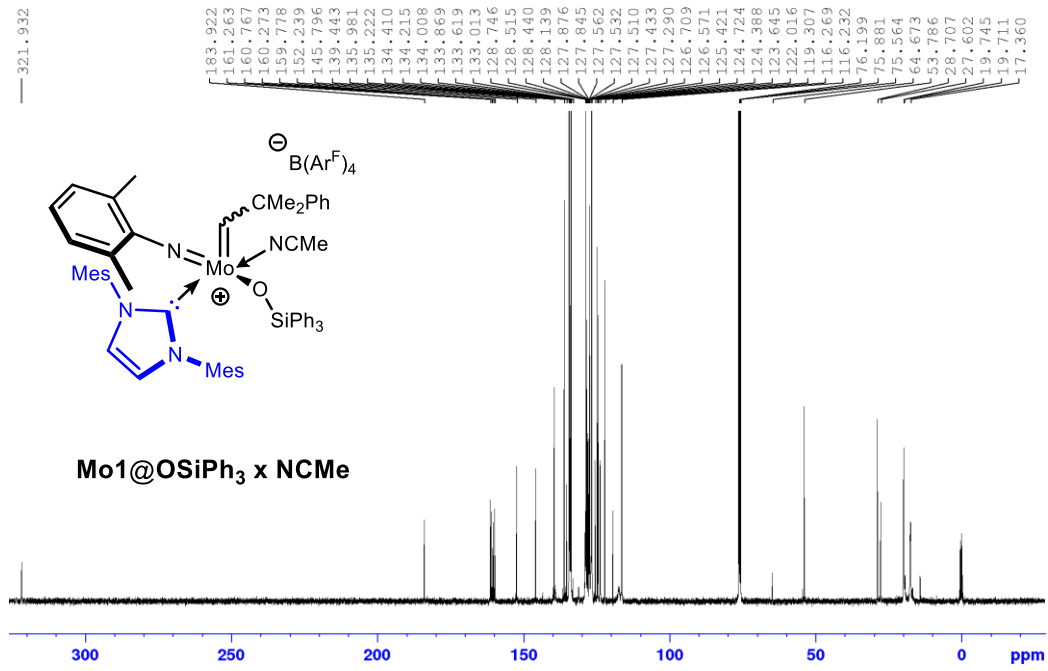


Abbildung 84: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo1@OSiPh₃ · CD₃CN.

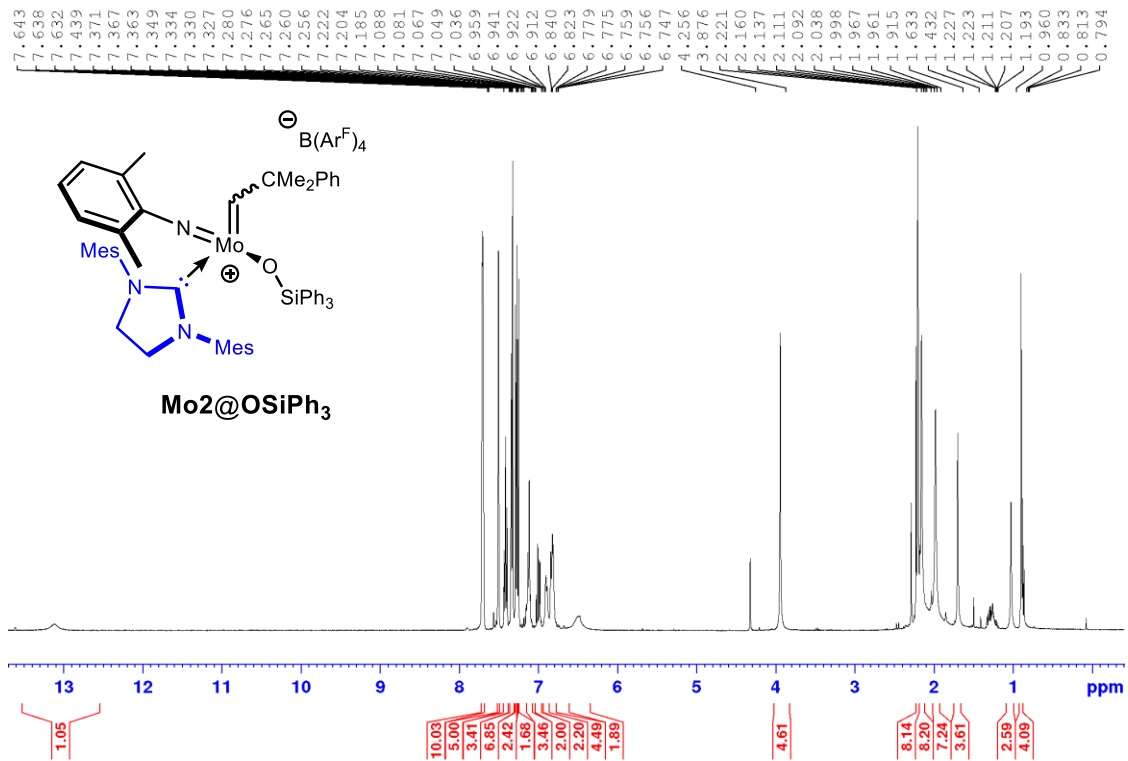


Abbildung 85: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Spektrum von Mo2@OSiPh₃.

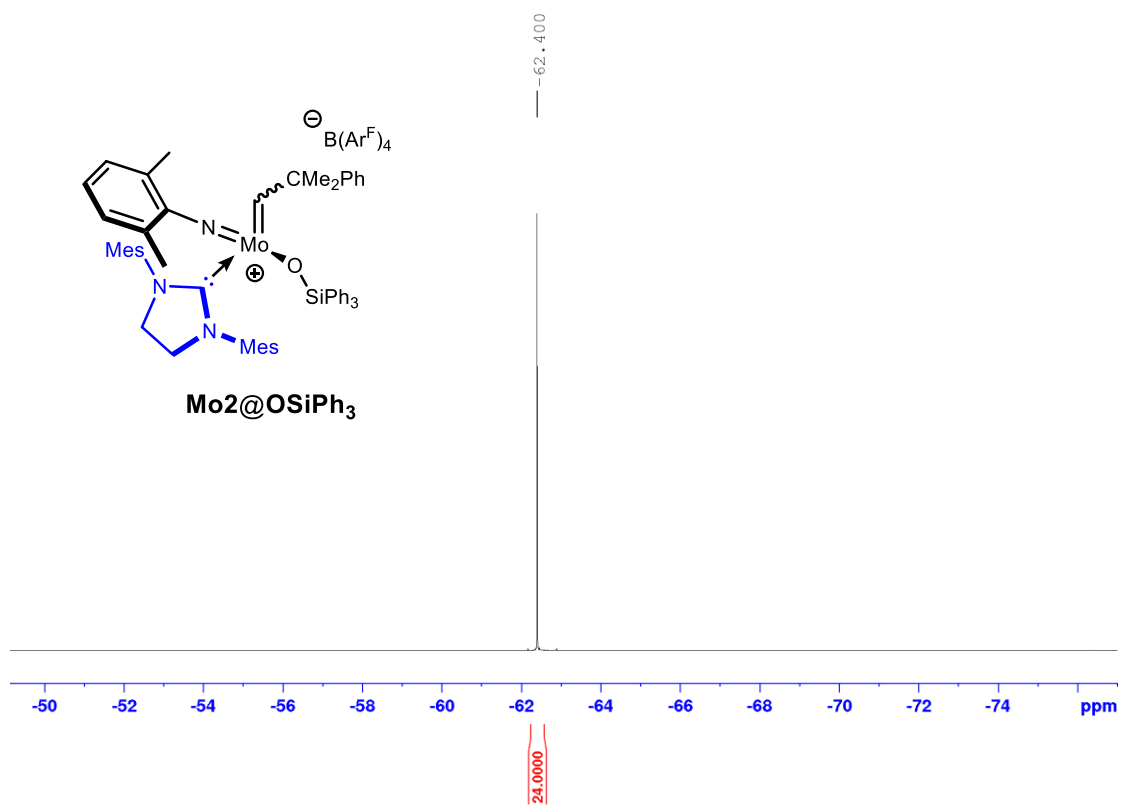


Abbildung 86: ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) Spektrum von $\text{Mo}_2@OSiPh_3$.

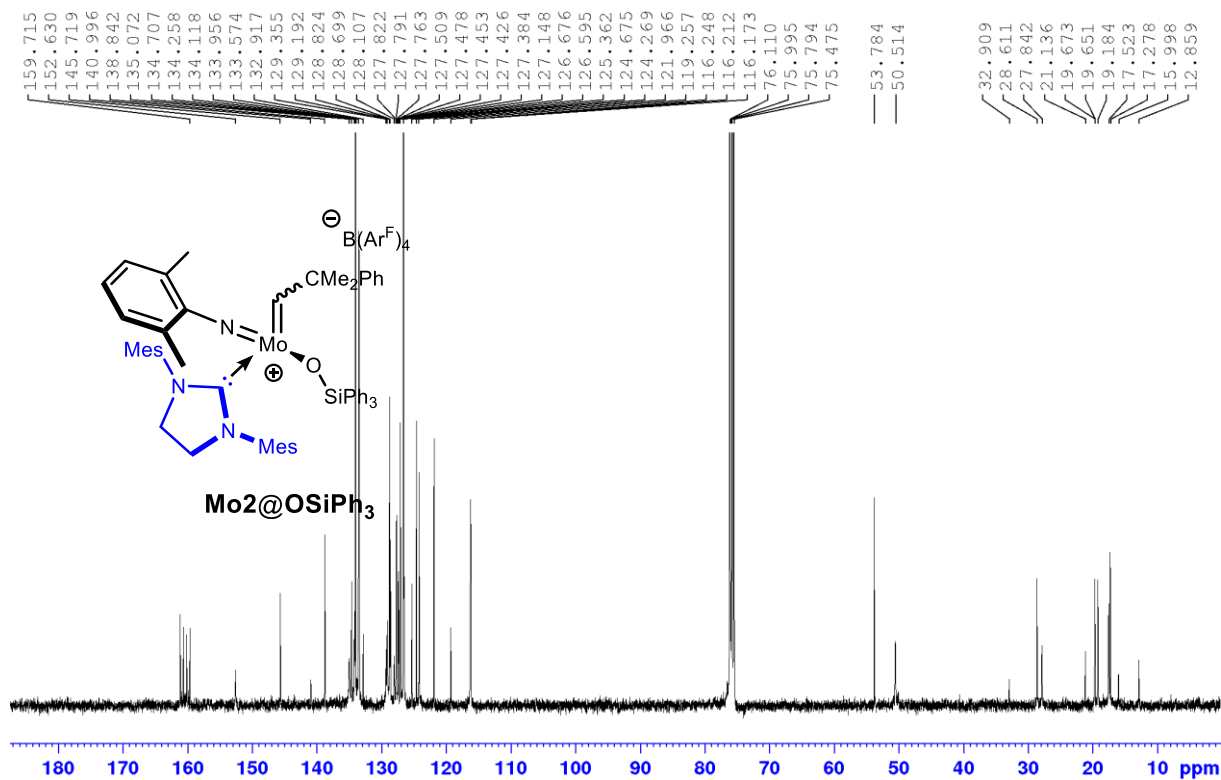


Abbildung 87: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) Spektrum von $\text{Mo}_2@OSiPh_3$.

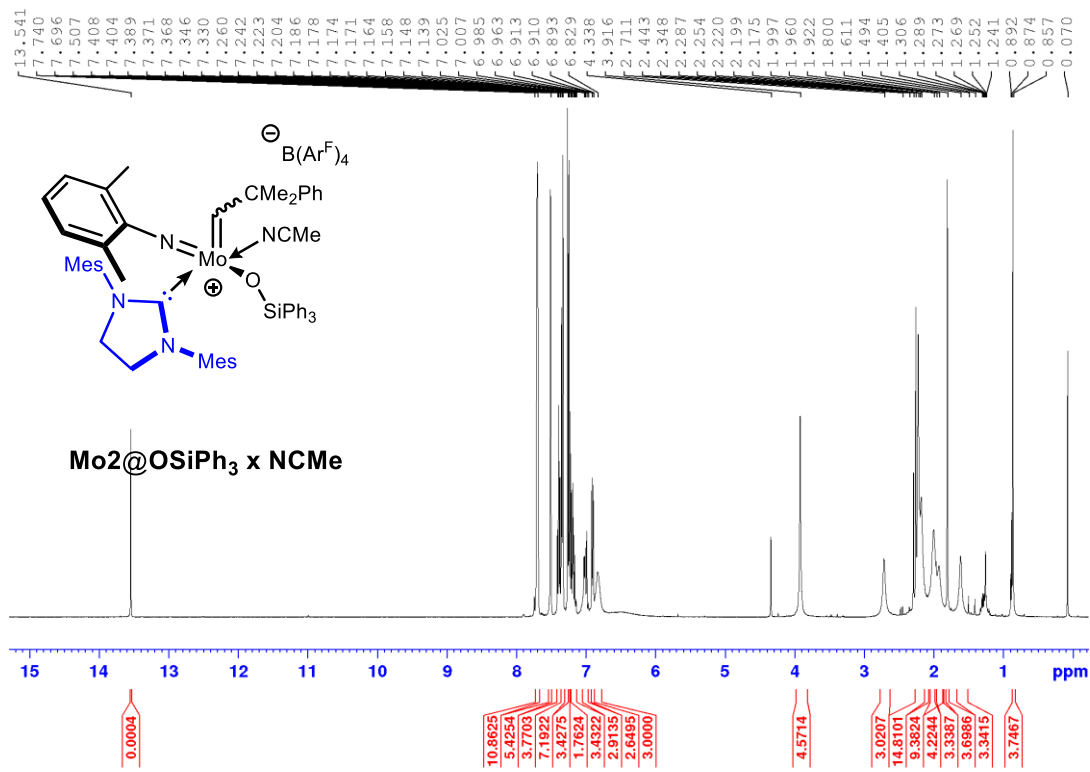


Abbildung 88: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von **Mo2@OSiPh₃ · CD₃CN**.

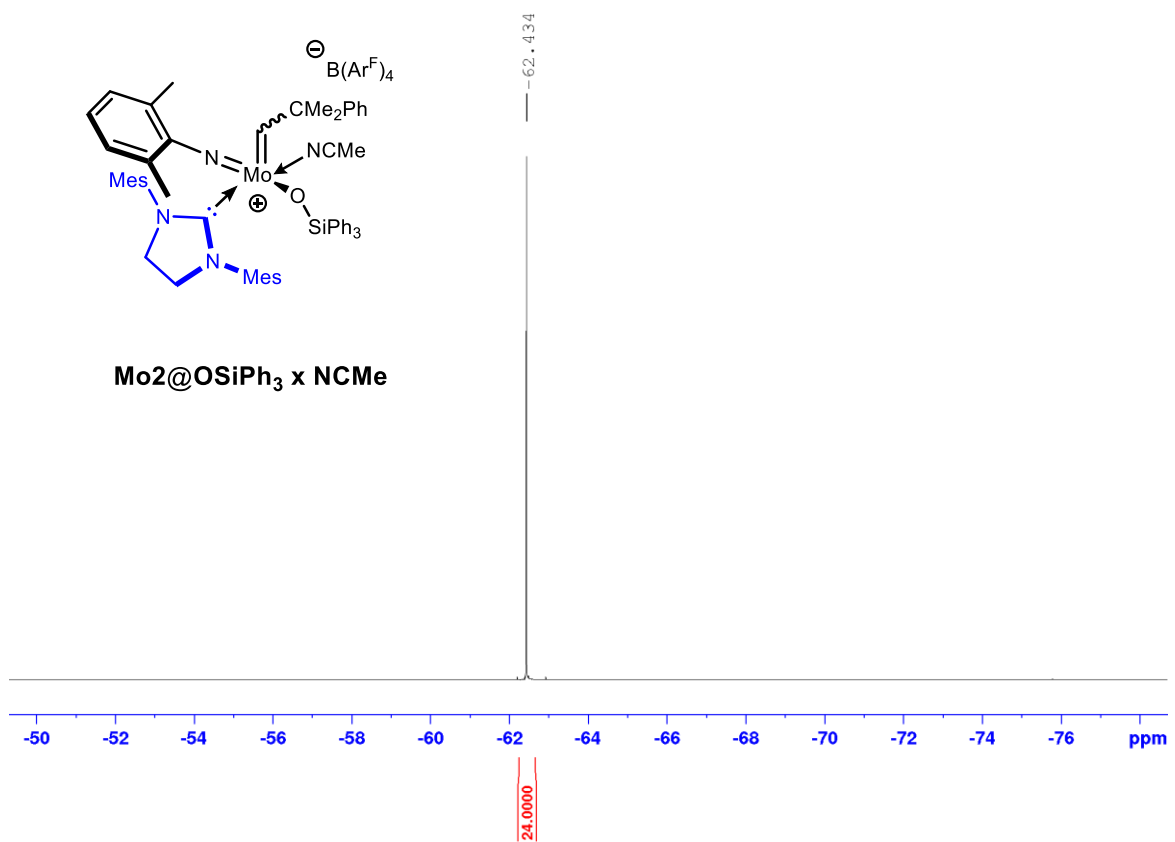
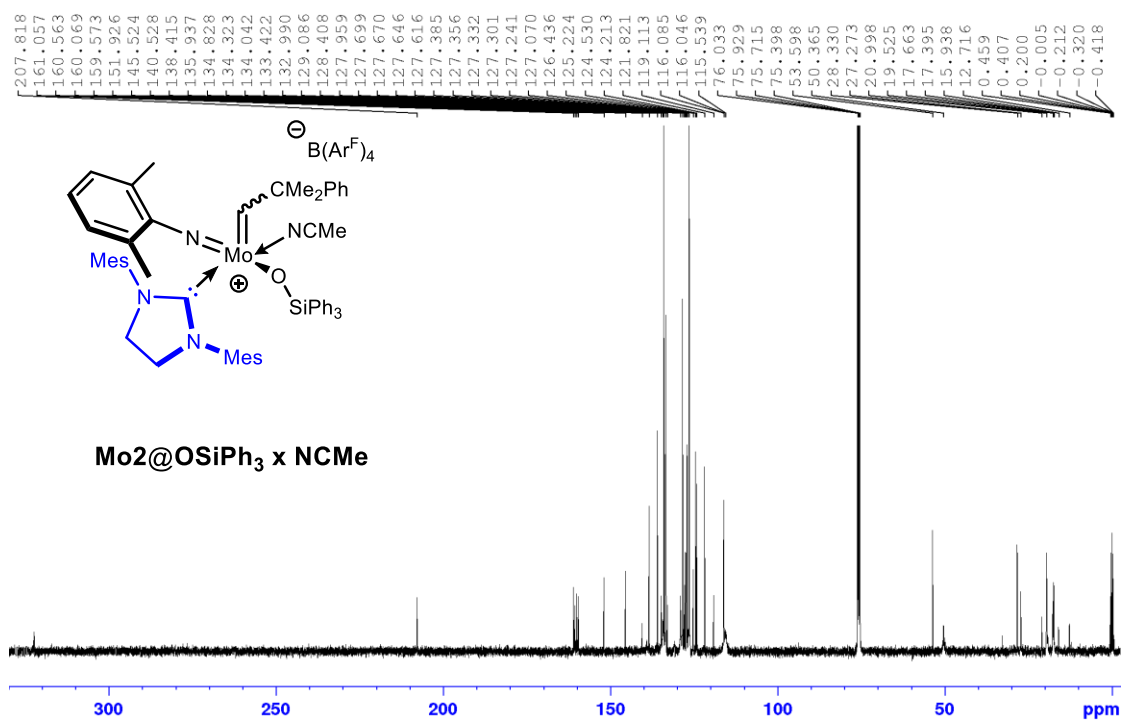
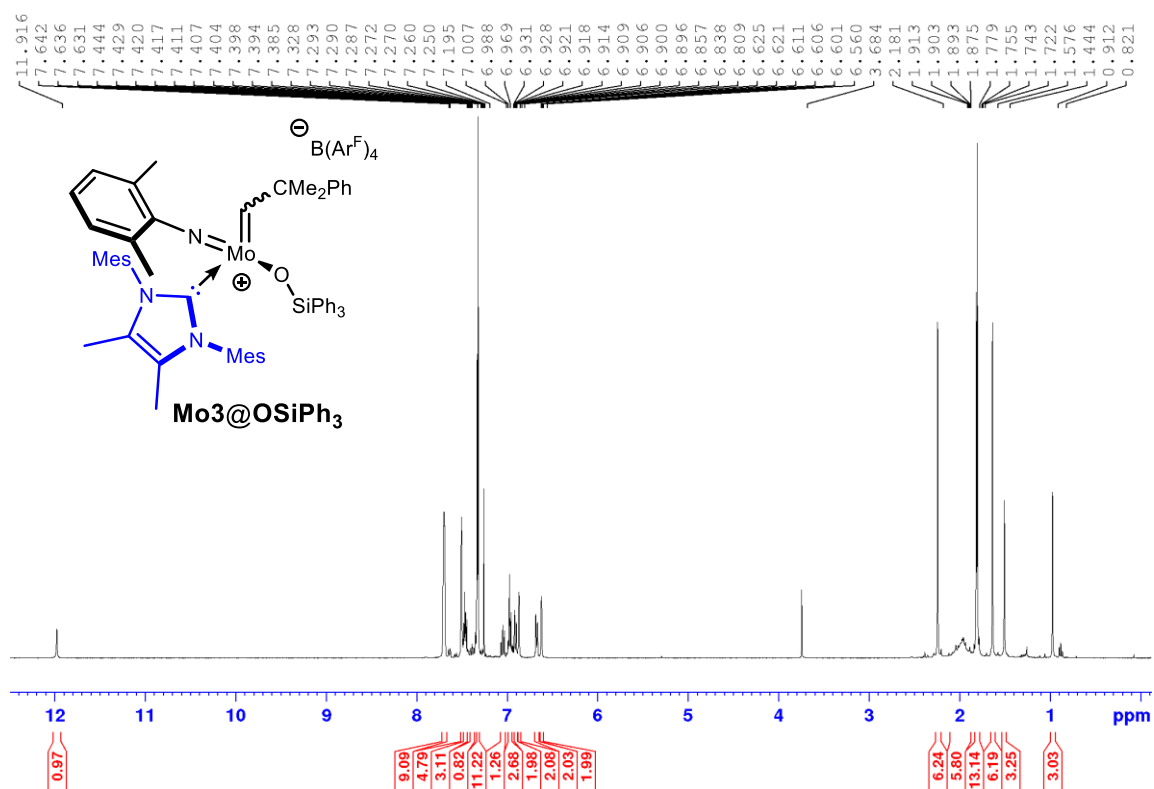


Abbildung 89: ¹⁹F-NMR (379 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von **Mo2@OSiPh₃ · CD₃CN**.

Abbildung 90: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo2@OSiPh₃ · CD₃CN.Abbildung 91: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Spektrum von Mo3@OSiPh₃.

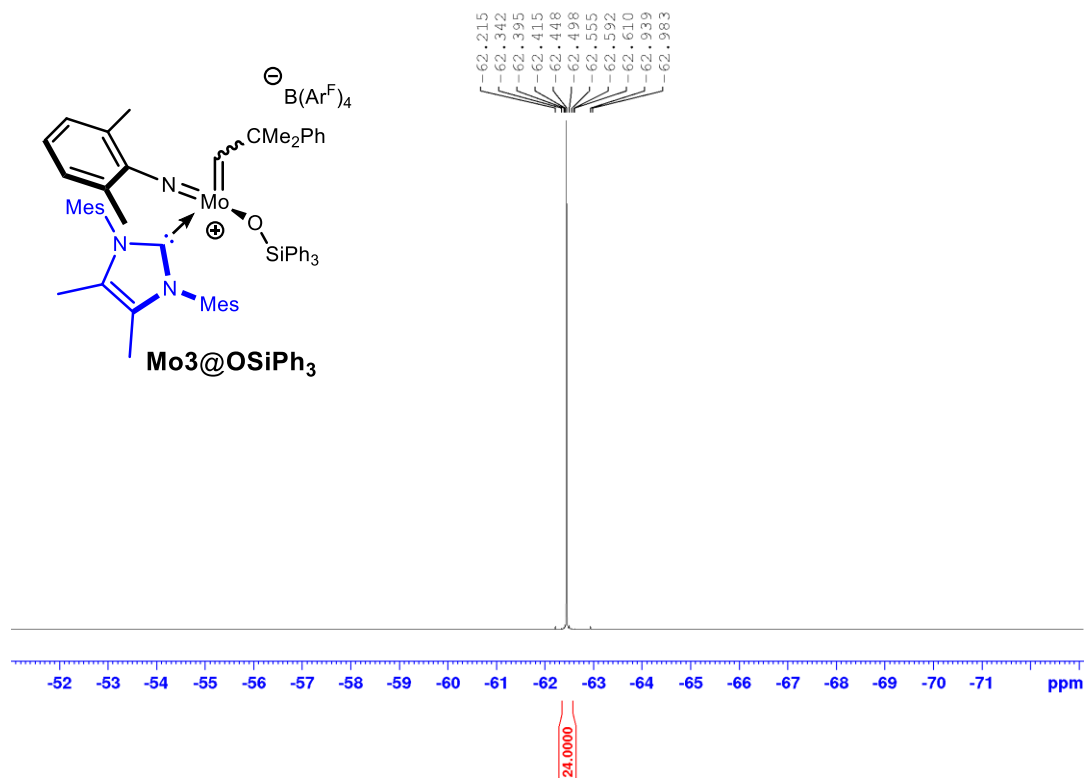


Abbildung 92: ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) Spektrum von Mo3@OSiPh_3 .

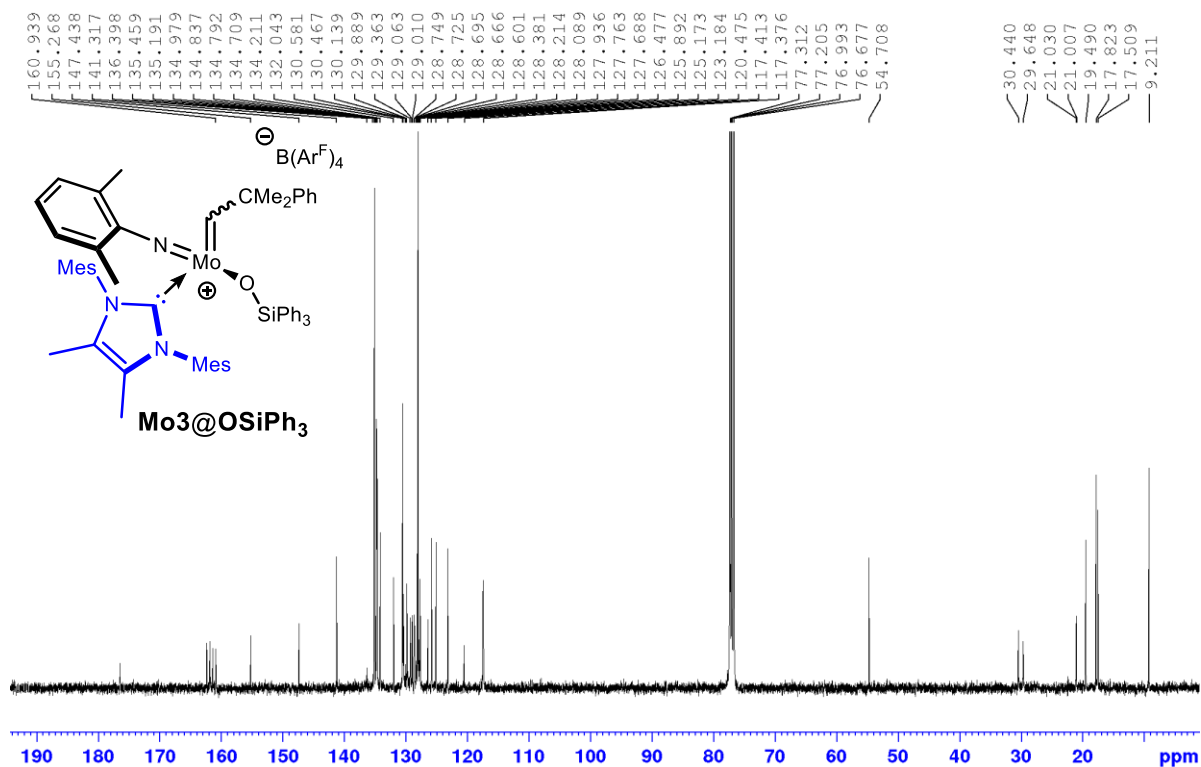


Abbildung 93: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) Spektrum von Mo3@OSiPh_3 .

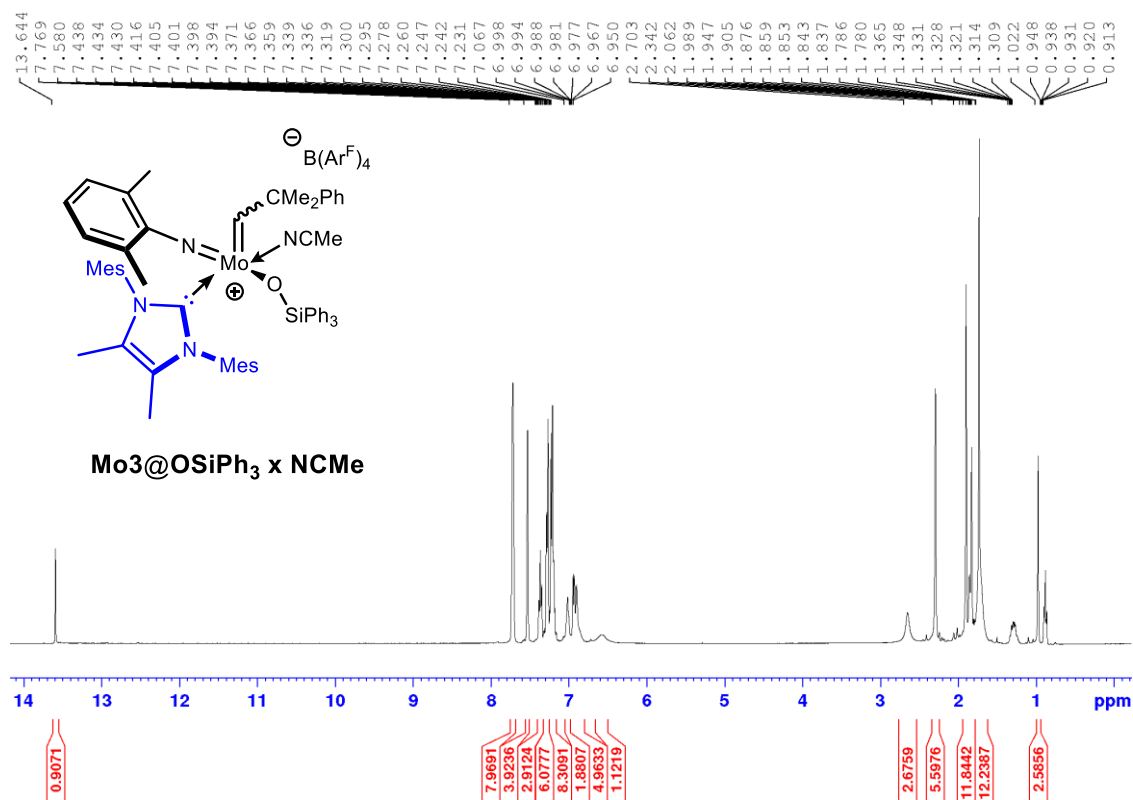


Abbildung 94: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo3@OSiPh₃ · CD₃CN.

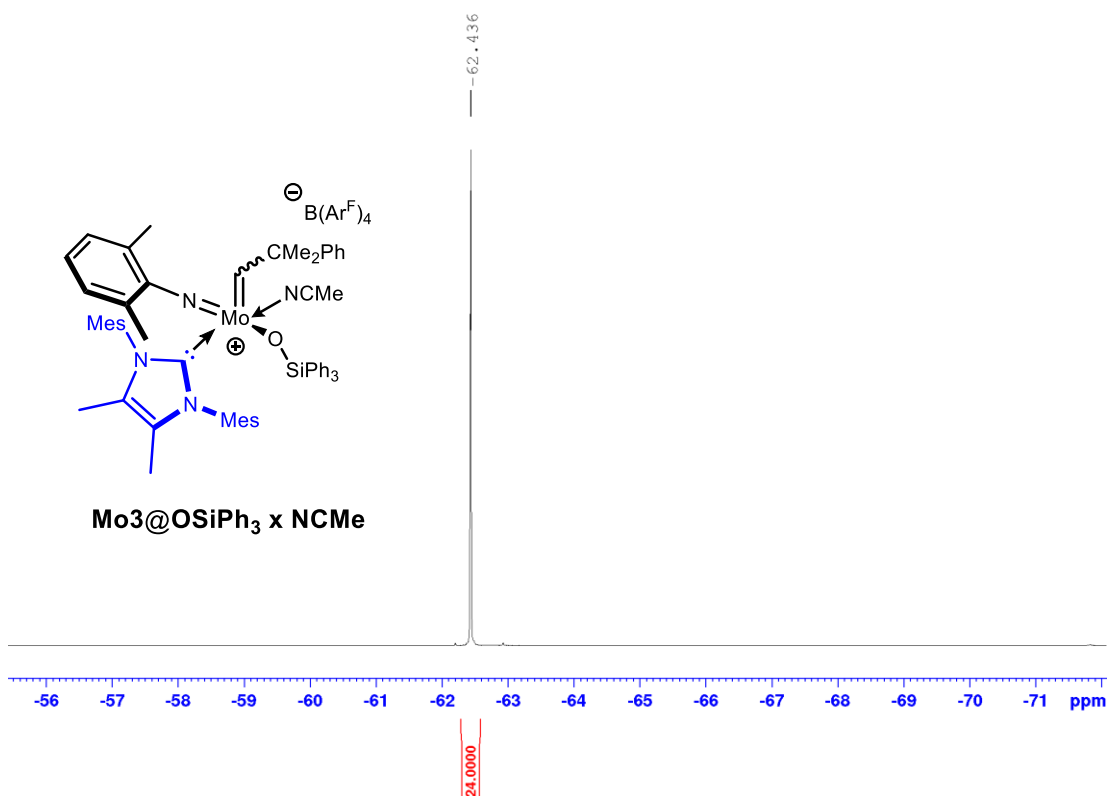


Abbildung 95: ¹⁹F-NMR (379 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo3@OSiPh₃ · CD₃CN.

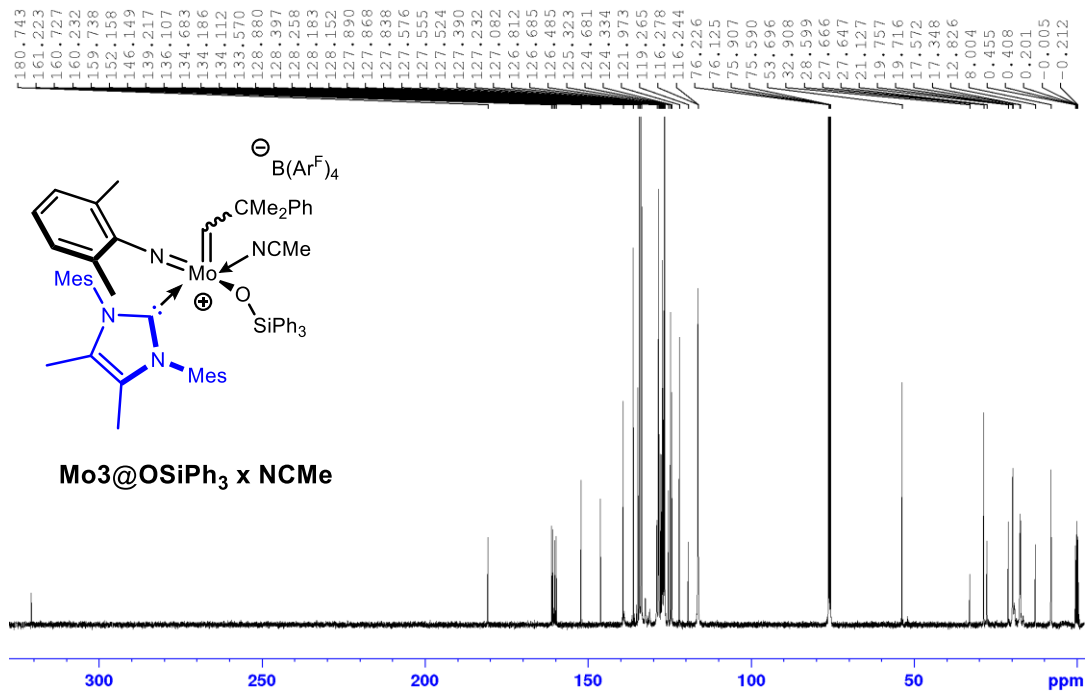


Abbildung 96: ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3 + CD_3CN$) Spektrum von **Mo3@OSiPh₃** · CD_3CN .

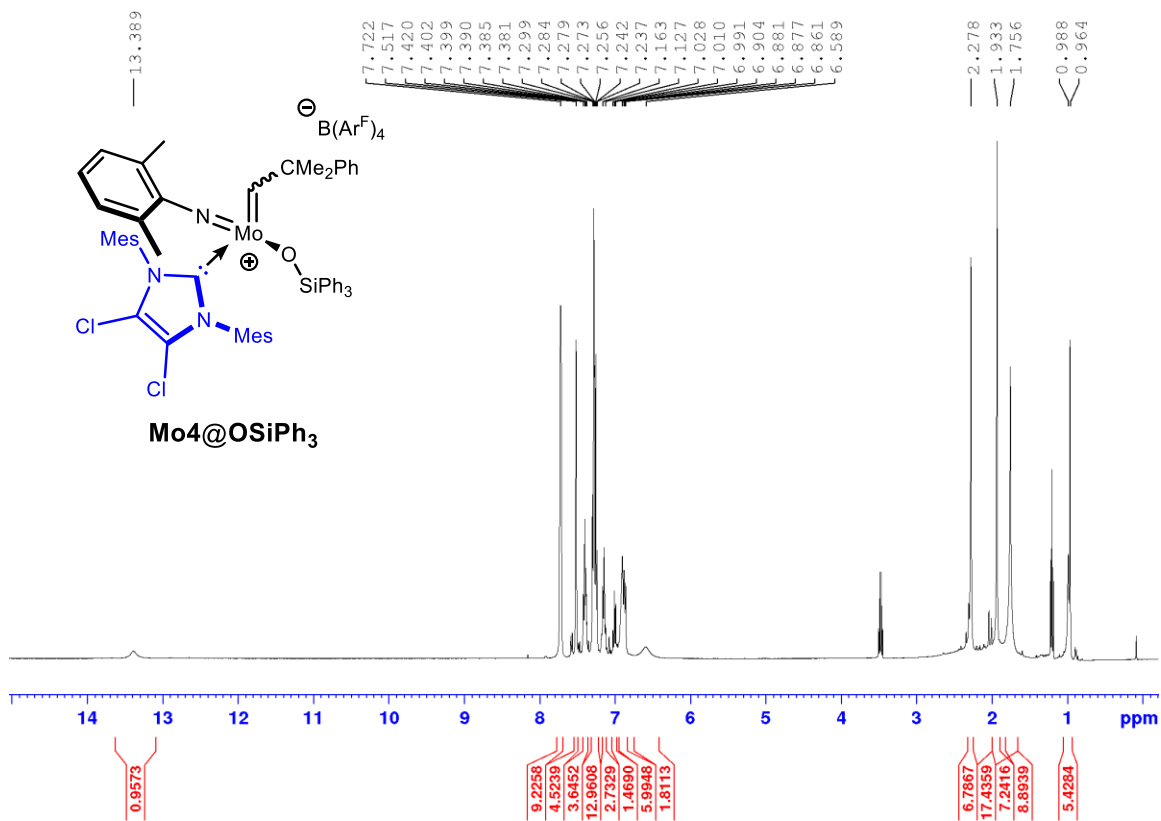
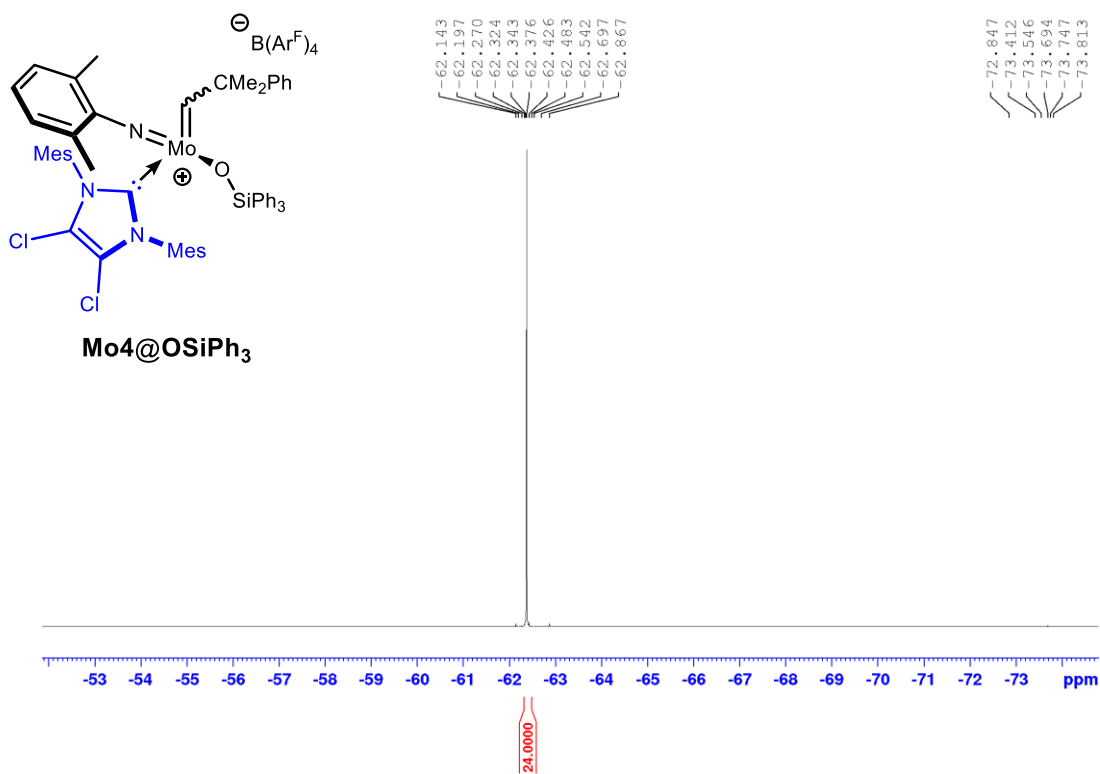
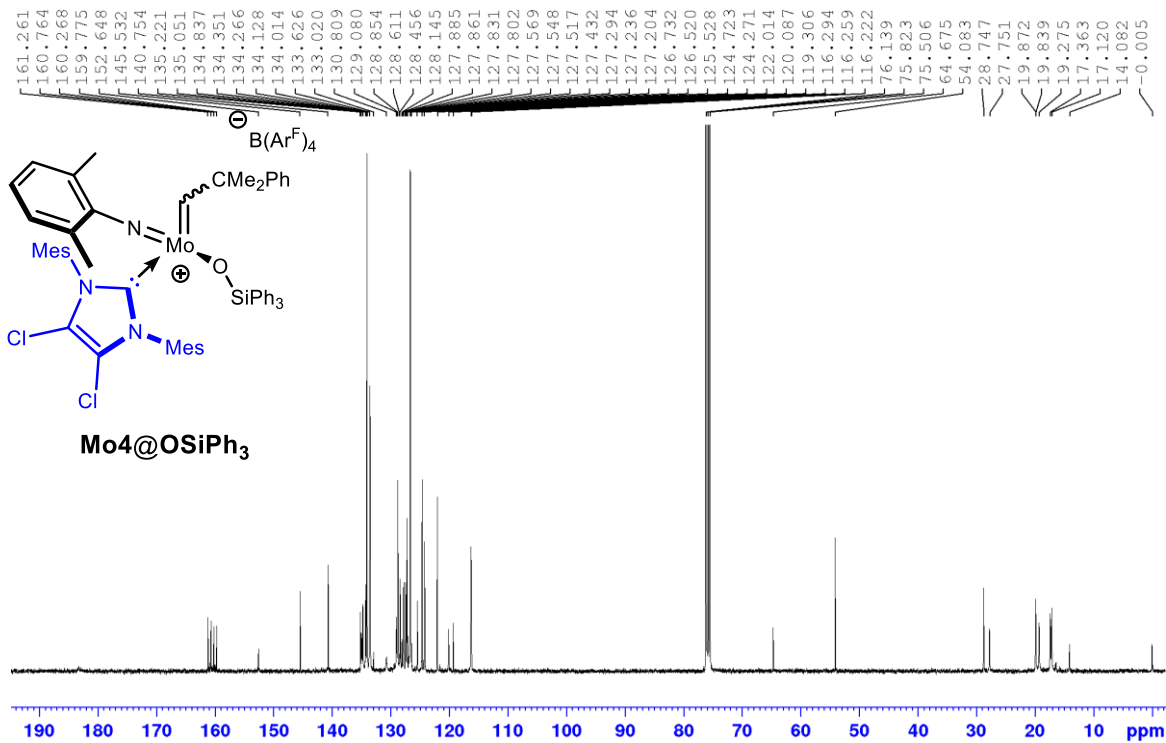


Abbildung 97: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Spektrum von **Mo4@OSiPh₃**.

Abbildung 98: ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) Spektrum von **Mo4@OSiPh₃**.Abbildung 99: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) Spektrum von **Mo4@OSiPh₃**.

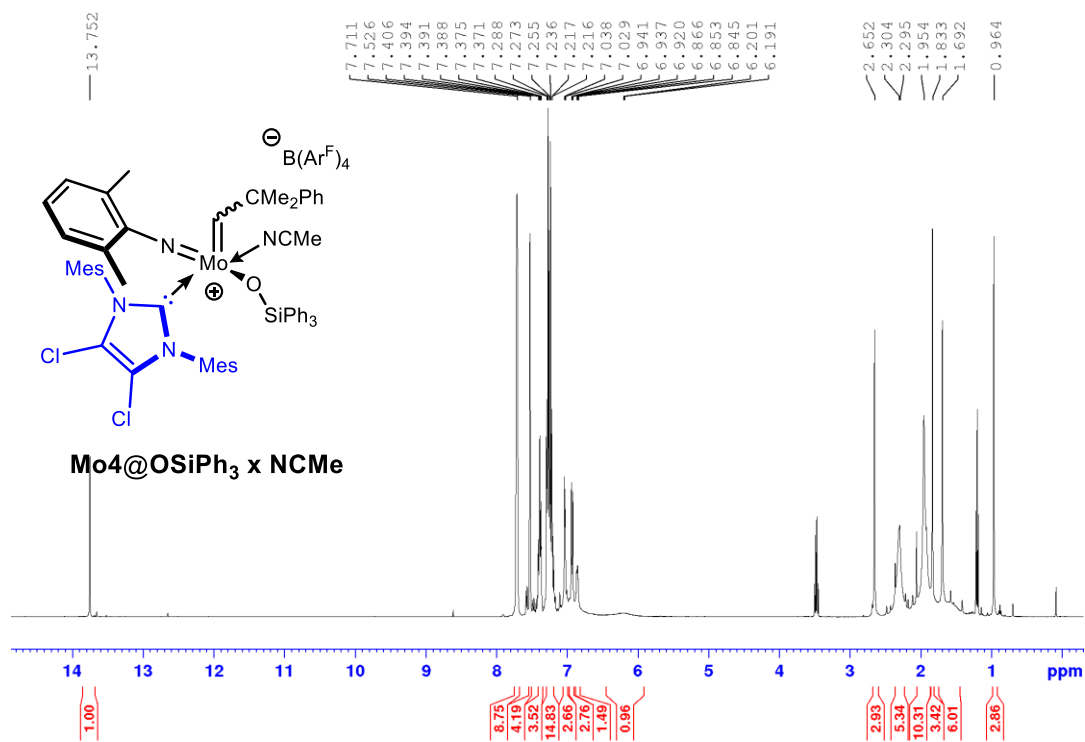


Abbildung 100: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo4@OSiPh₃ · CD₃CN.

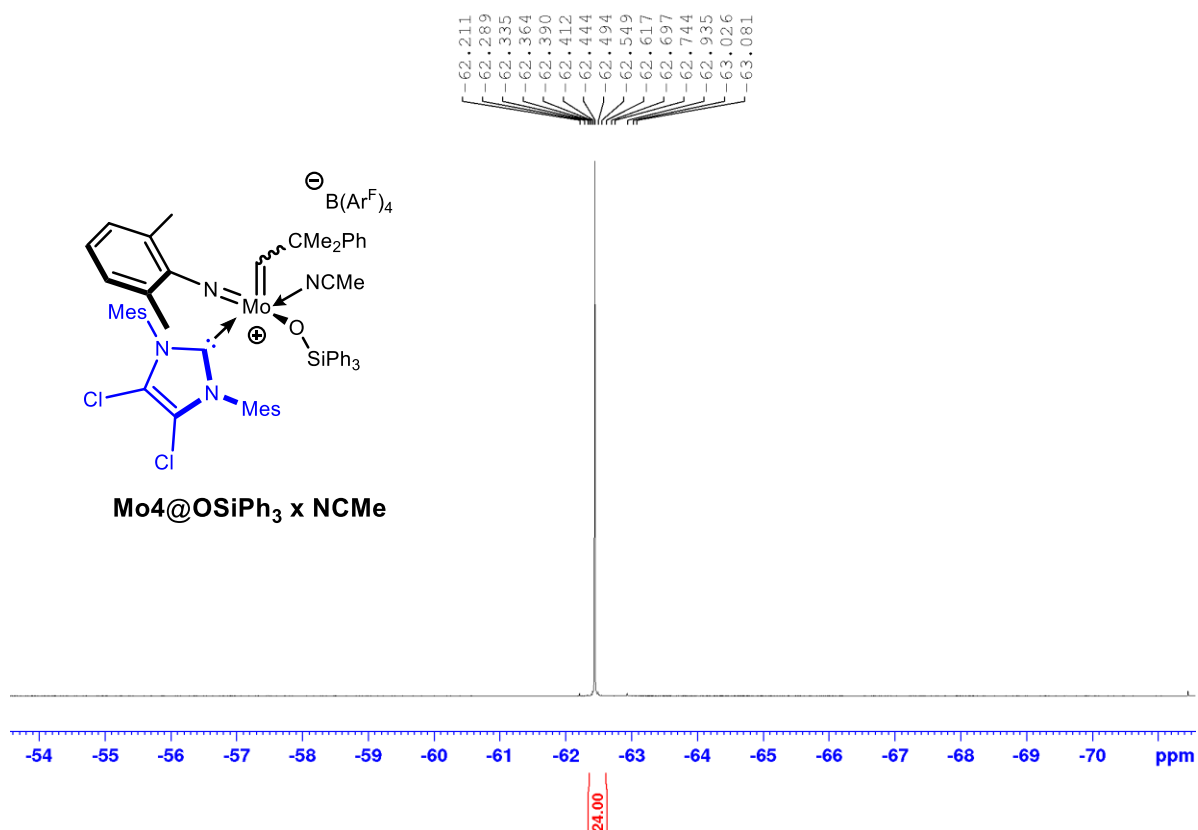
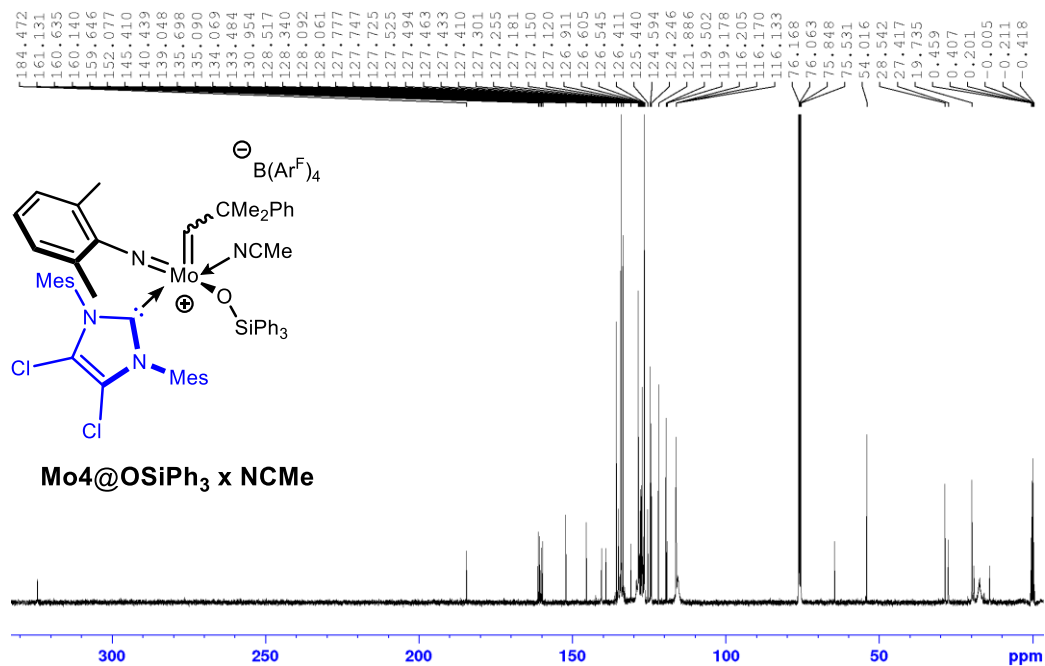
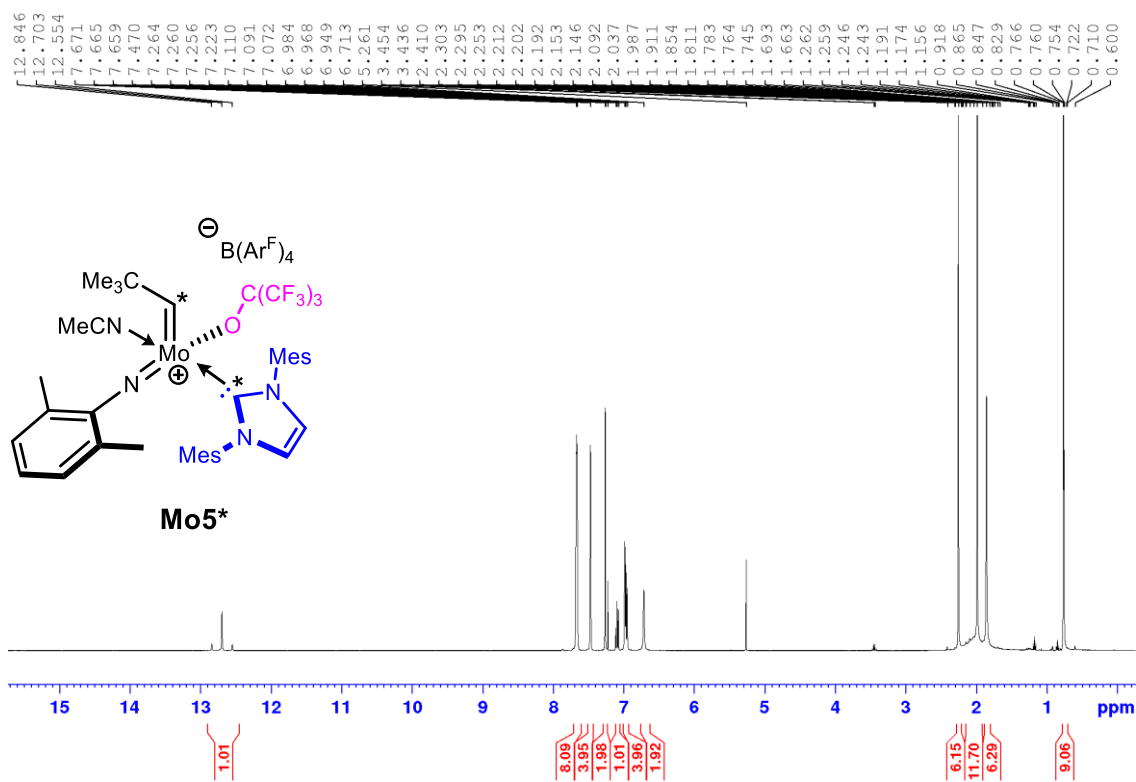


Abbildung 101: ¹⁹F-NMR (379 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo4@OSiPh₃ · CD₃CN.

Abbildung 102: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃ + CD₃CN) Spektrum von Mo4@OSiPh₃ · CD₃CN.Abbildung 103: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Spektrum von Mo5*.

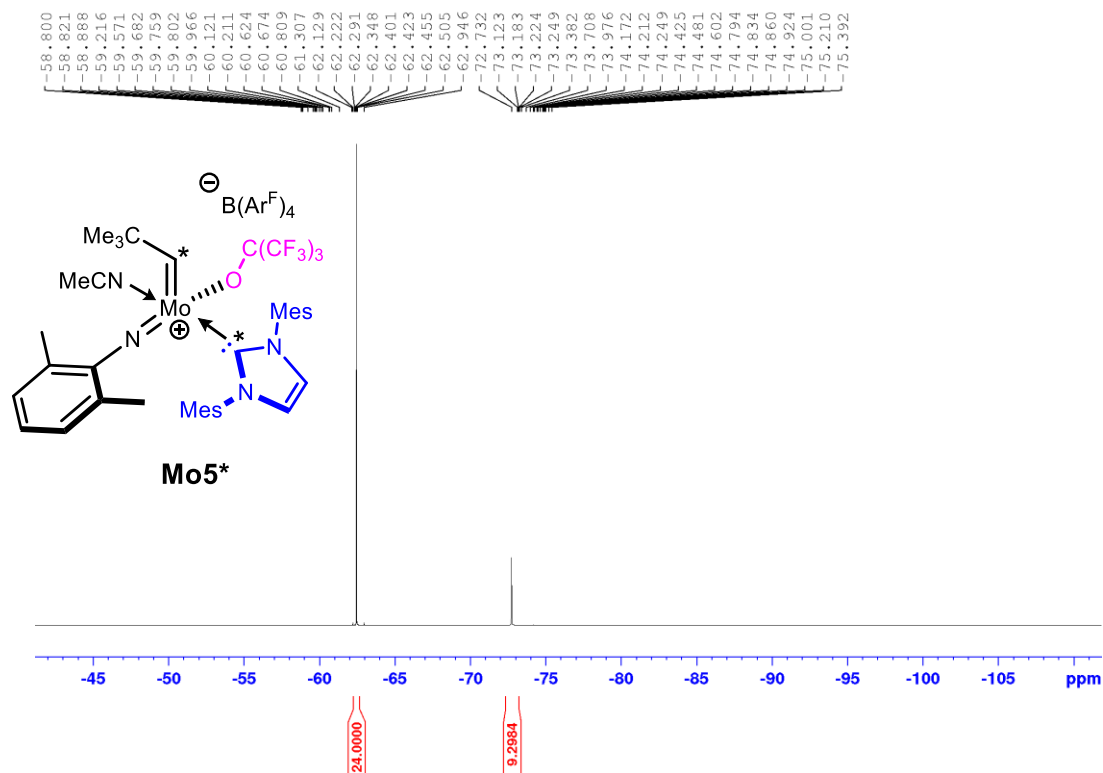


Abbildung 104: ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) Spektrum von **Mo5***.

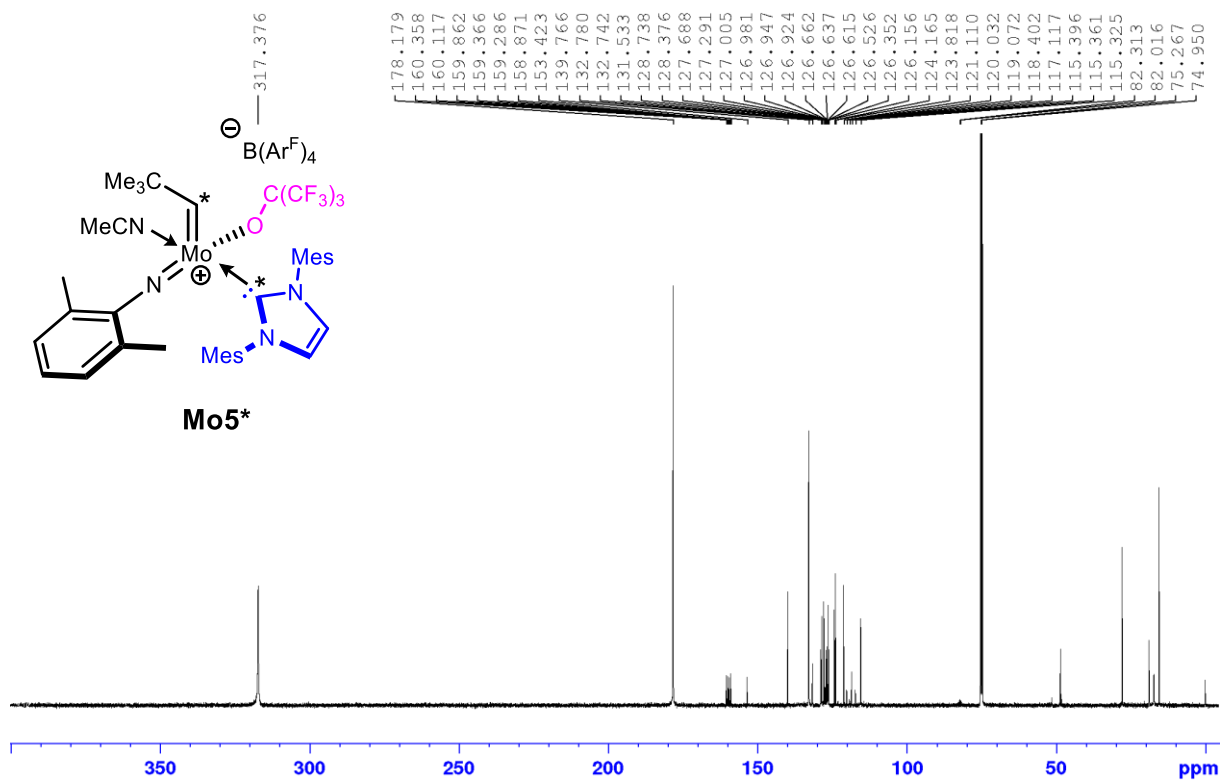


Abbildung 105: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) Spektrum von **Mo5***.

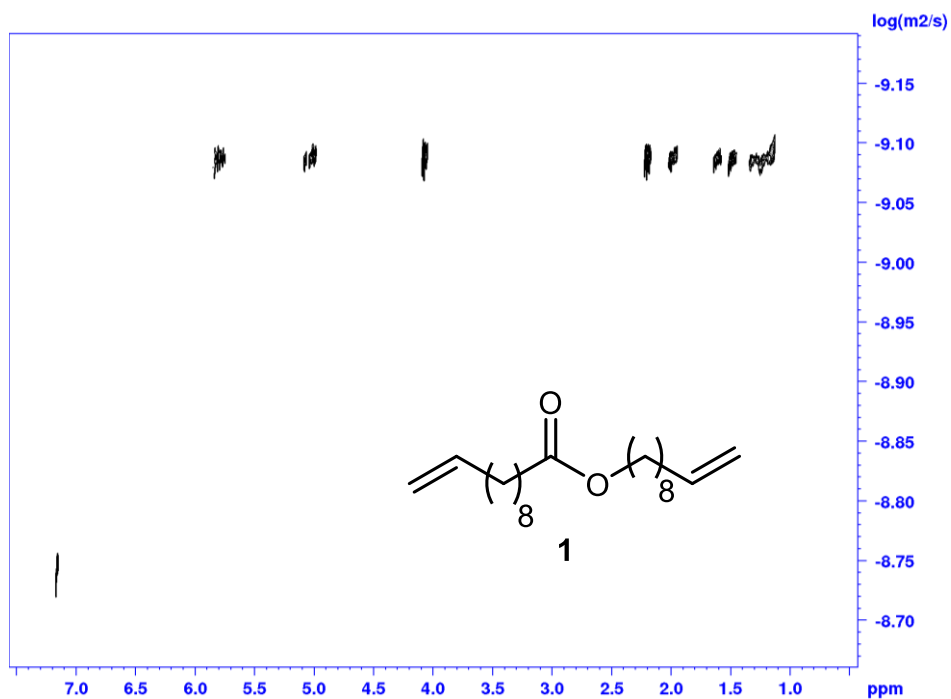


Abbildung 106: DOSY-NMR (400 MHz, C_6D_6) Spektrum von 1.

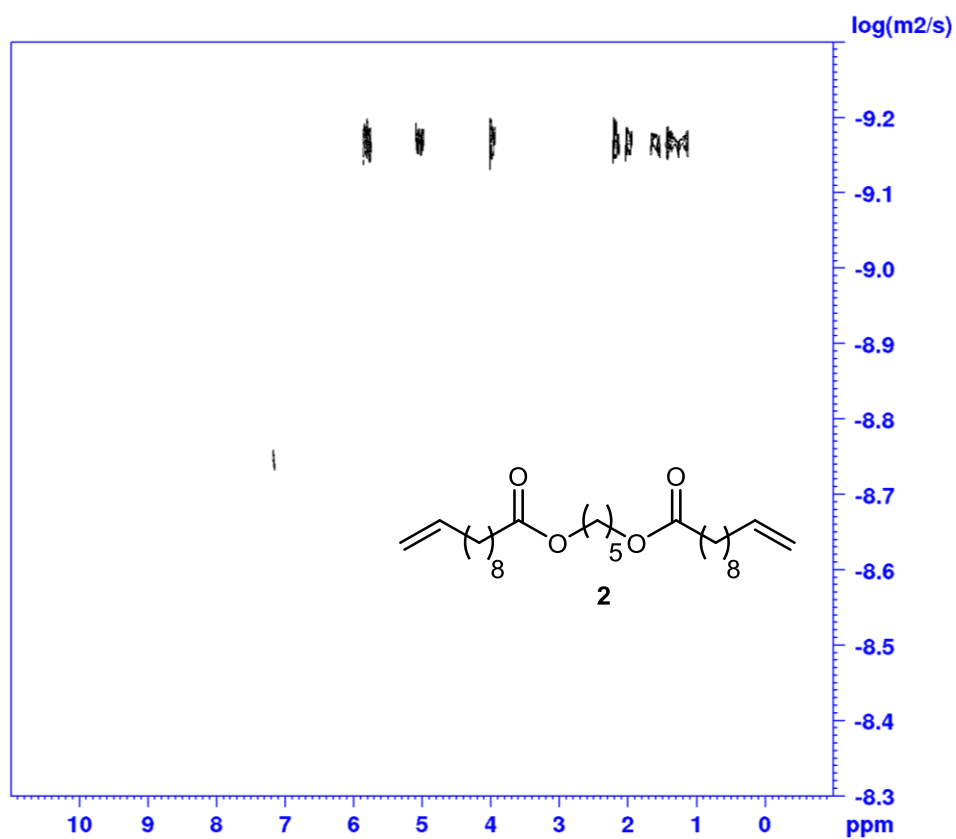


Abbildung 107: DOSY-NMR (400 MHz, C_6D_6) Spektrum von 2.

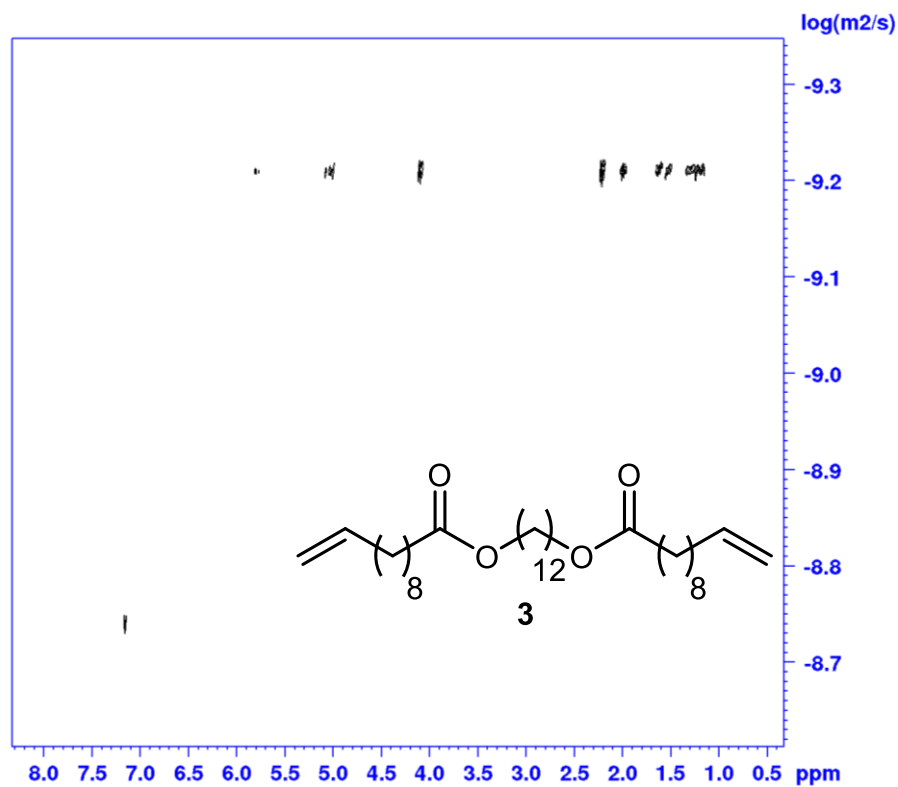


Abbildung 108: DOSY-NMR (400 MHz, C_6D_6) Spektrum von 3.

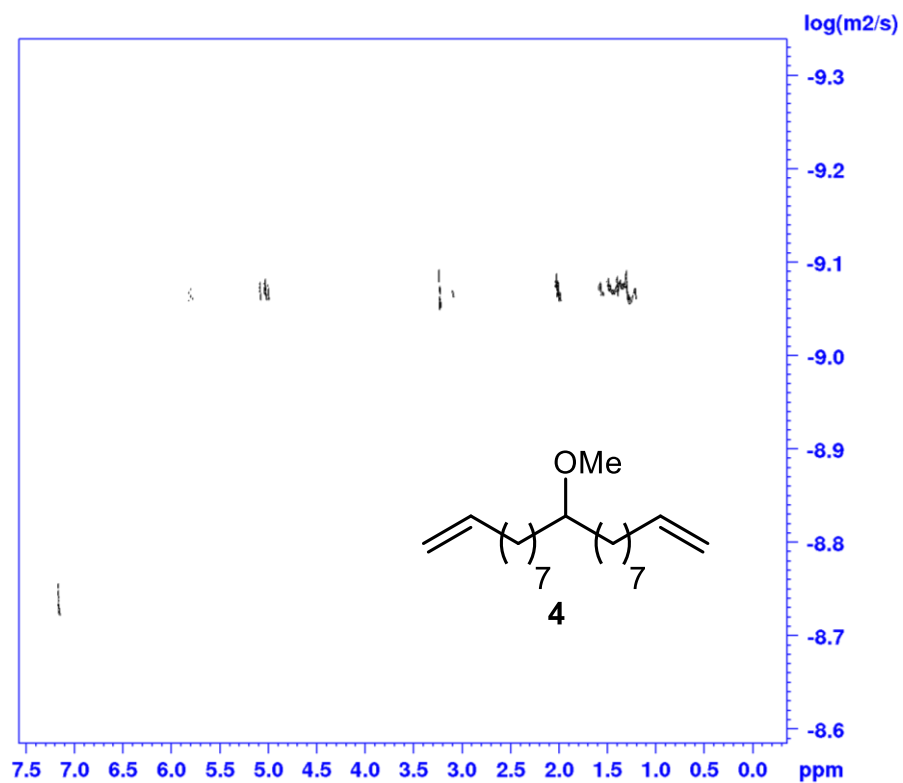


Abbildung 109: DOSY-NMR (400 MHz, C_6D_6) Spektrum von 4.

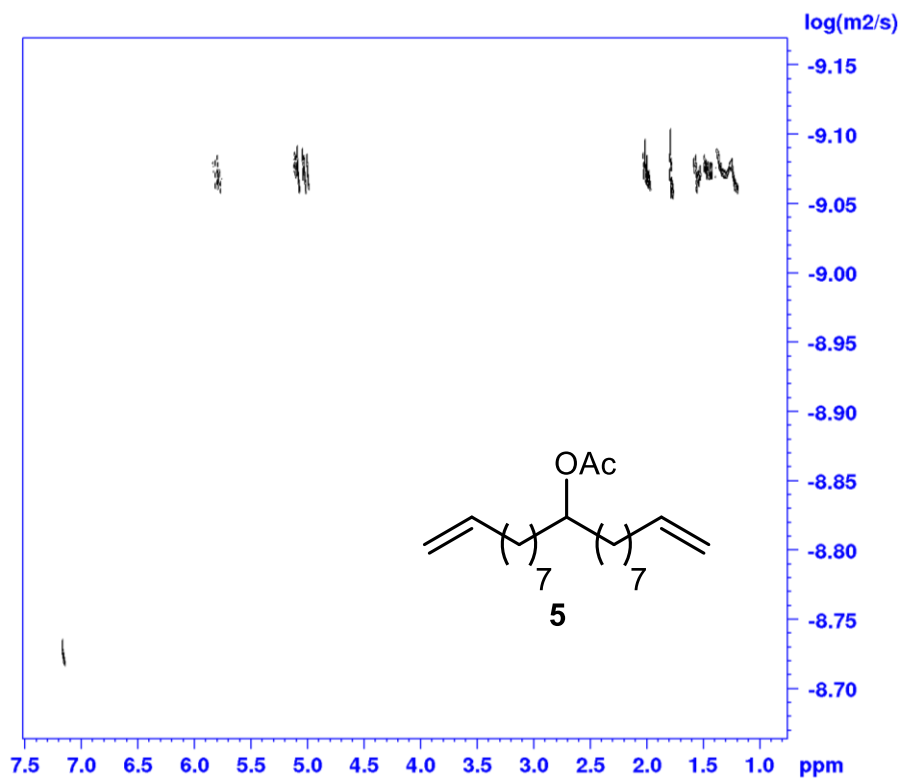


Abbildung 110: DOSY-NMR (400 MHz, C₆D₆) Spektrum von 5.

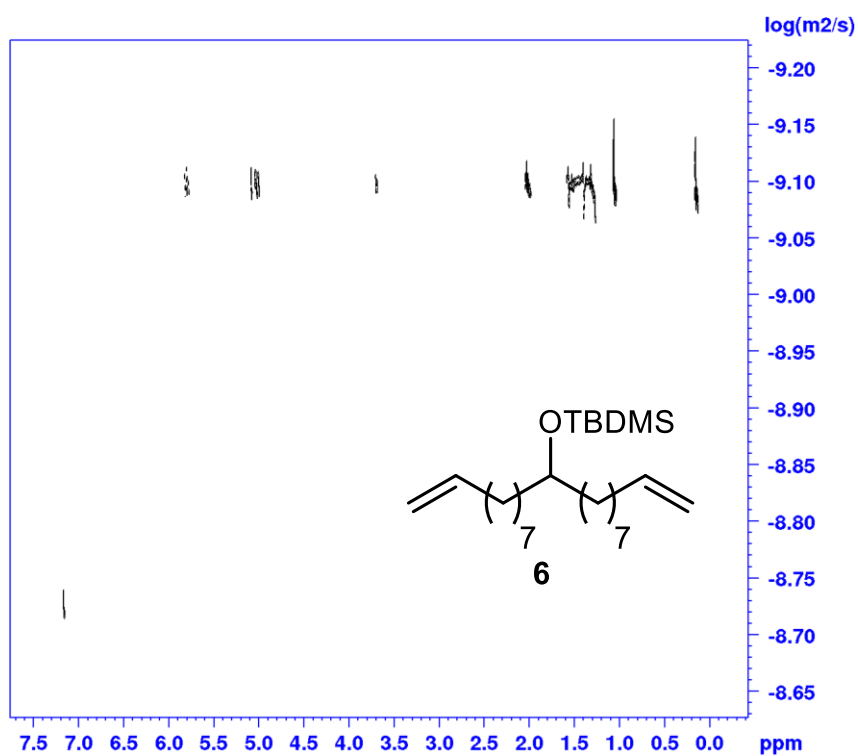


Abbildung 111: DOSY-NMR (400 MHz, C₆D₆) Spektrum von 6.

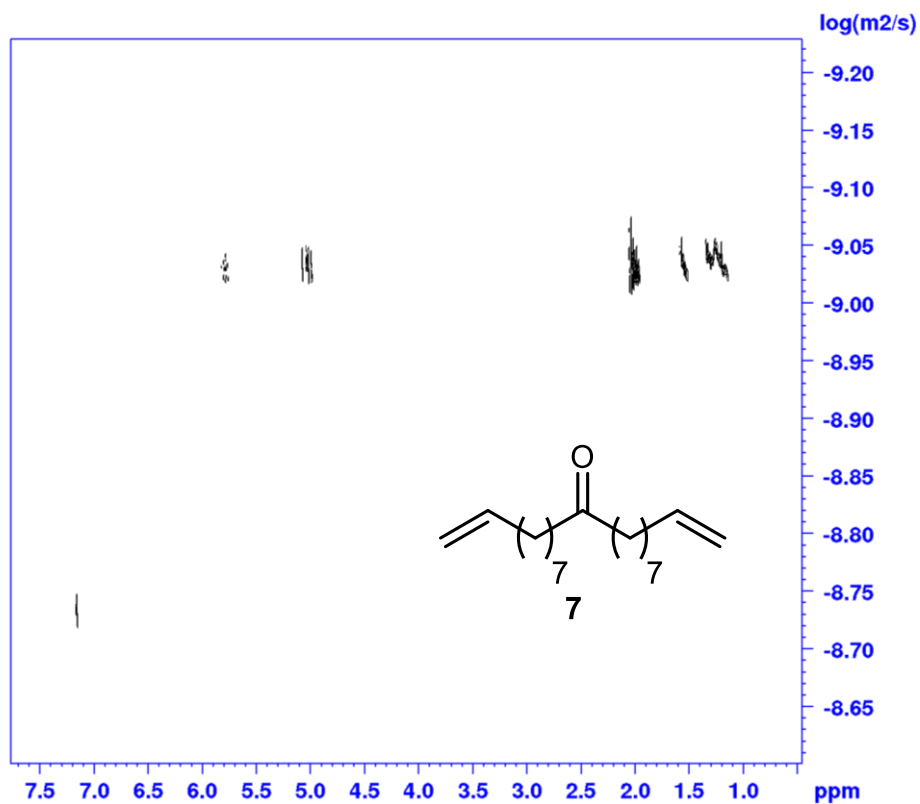


Abbildung 112: DOSY-NMR (400 MHz, C₆D₆) Spektrum von 7.

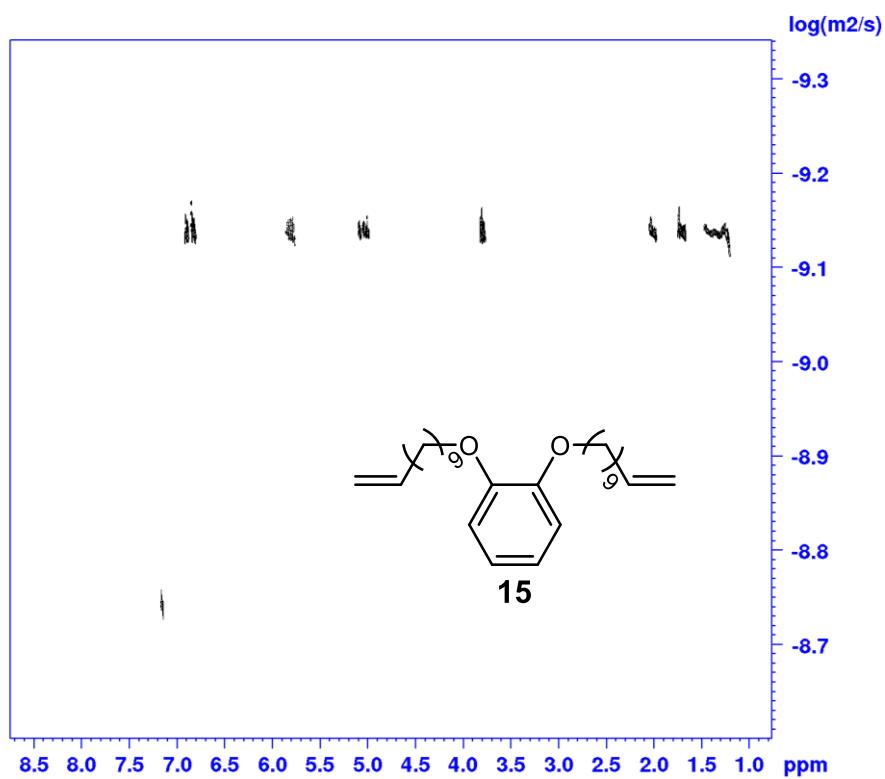
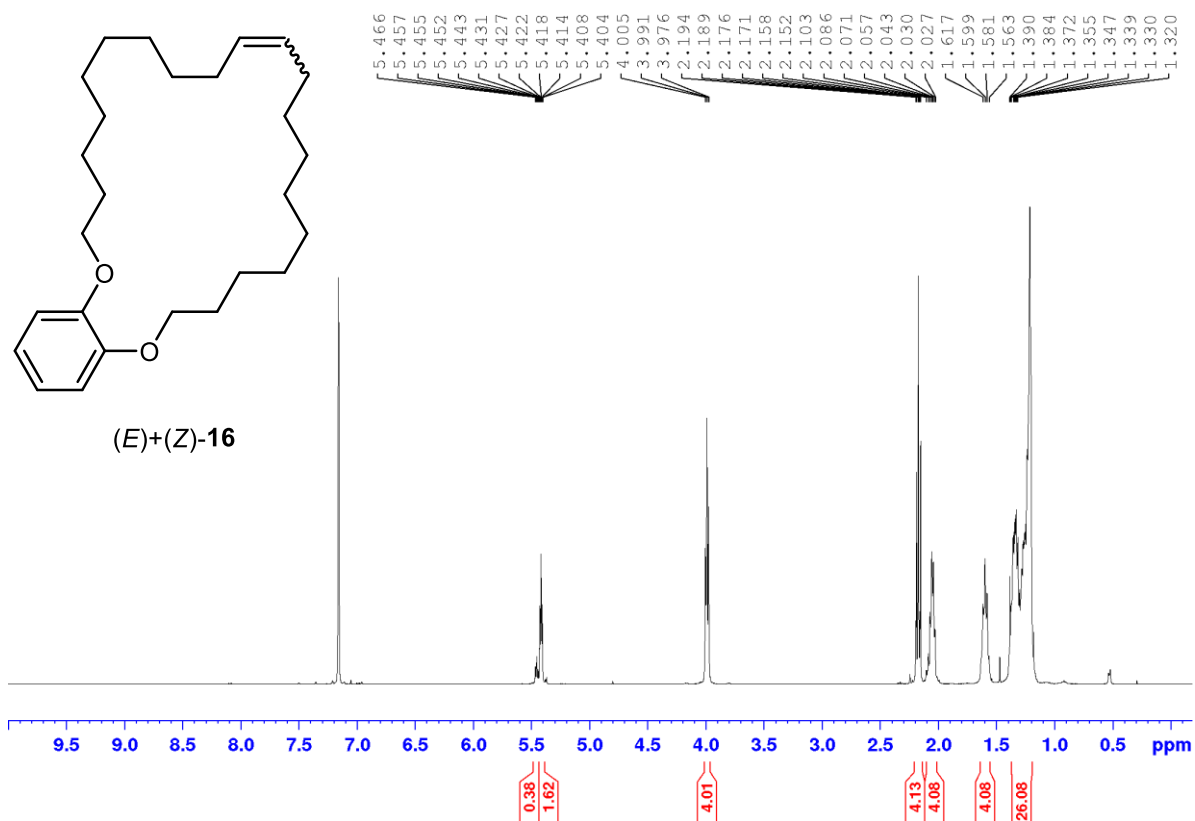
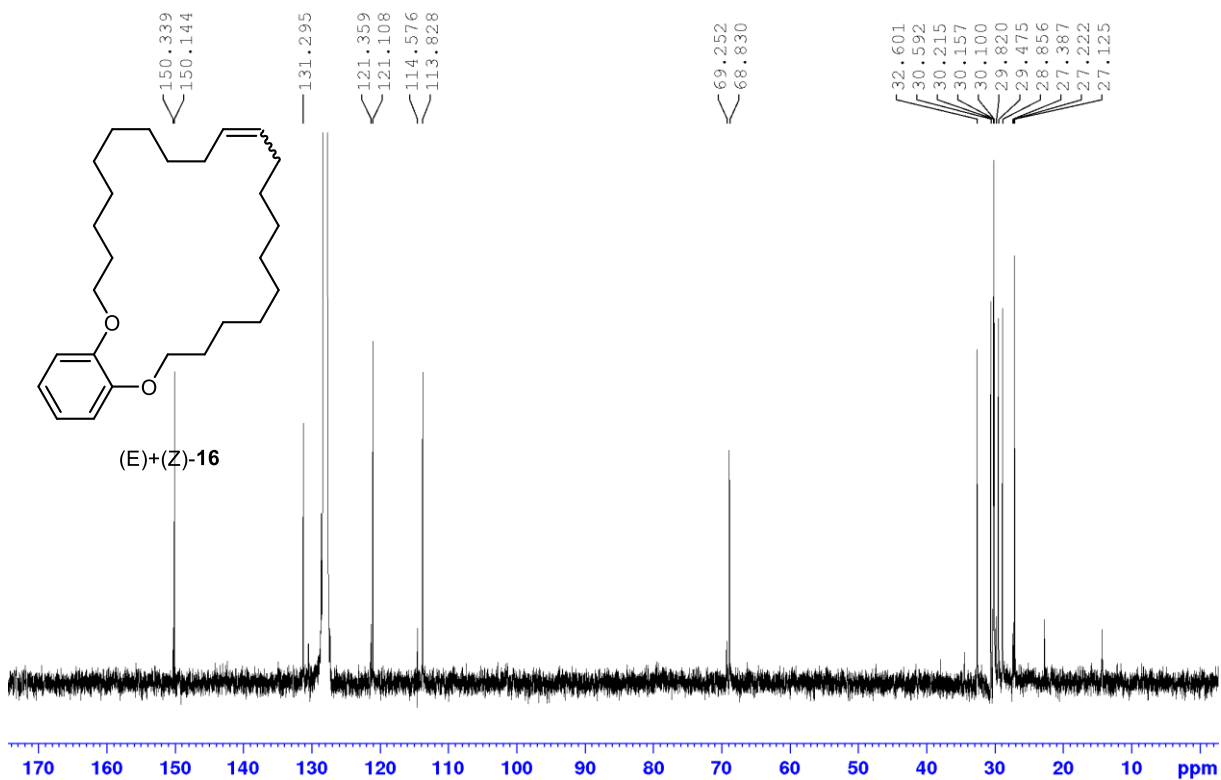


Abbildung 113: DOSY-NMR (400 MHz, C₆D₆) Spektrum von 15.

Abbildung 114: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) Spektrum von (E) + (Z)-16.Abbildung 115: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) Spektrum von (E) + (Z)-16.