

**Modifikation von Sub-Mikrometerpartikeln
aus Kieselgel
mit einem aromatischen Amin**

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien

Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von

Anna Budny

2005

Modifikation von Sub-Mikrometerpartikeln aus Kieselgel mit einem aromatischen Amin

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Tübingen, im April 2005

Anna Budny

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Bernd Speiser in der Zeit vom Oktober 2004 bis April 2005 am Institut für organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Danksagungen

Herrn Professor Dr. B. Speiser danke ich herzlich für die Vergabe des sehr interessanten Themas, für die zahllosen wertvollen Anregungen und seine unermüdliche Betreuung bei der Forschungsarbeit.

Außerdem danke ich dem gesamten AK Speiser, **Heiko Anders, Kai Ludwig, Wolfgang Märkle, Petra Marschner, Filip Novak, Nicolas Plumeré, Elena Popa, Britta Rochier, Markus Schwarz und Carsten Tittel** für das außerordentlich angenehme Arbeitsklima. Diese nette Atmosphäre hat mich beim Arbeiten sehr unterstützt. Mein ganz besonderer Dank gilt dabei **Filip Novak** für die Hilfe bei der cyclischen Voltammetrie, zudem danke ich **Nicolas Plumeré** für die sehr nette Zusammenarbeit bei der Synthese und Charakterisierung der Kieselgelpartikel.

Dem ganzen **AK Süßmuth** danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch dem **AK Albert**, insbesondere **Prof. Dr. Klaus Albert** für die Benutzung seiner Zentrifuge und **Karsten Putzbach** für die Durchführung der analytischen HPLC.

Torben Gädt (AK Wesemann) danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.

Außerdem danke ich dem **AK Meyer** für Benutzung ihres Pulverdiffraktometers

Besonders danken möchte ich auch **Paul Schuler** für seine unermüdliche Hilfe bei der Bearbeitung der NMR-Spektren.

Zudem danke ich **Dr. Hans Egelhaaf** für die Bereitstellung seiner Gerätschaft zur Durchführung der Lichtstreuungsexperimente.

Danke auch an **Katrin Städele** für das erste Korrekturlesen meiner Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Problemstellung	10
3. Theoretische Grundlagen	12
3.1. Sphärische unporöse Kieselgelpartikel mit monodisperser Größenverteilung	12
3.2. Rasterelektronenmikroskopie	16
3.3. Lichtstreuungsexperiment.....	18
3.4. Oberflächenmodifikation von Kieselgelpartikeln	22
3.5. Knüpfung der Amidbindung mittels Carbodiimiden	23
4. Resultate und Diskussion	25
4.1. Synthese der 4'-Amino-3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure 1	25
4.1.1. Syntheseweg.....	25
4.1.2. Alternativer Syntheseweg zur Darstellung der Aminobiphenylcarbonsäure 1	26
4.1.3. Vergleich der beiden Synthesewege	27
4.1.4. Darstellung der Ausgangsverbindung 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-imino- 2,5-cyclohexadienon 3	28
4.1.5. Synthese des Oxazolins 2 zum Schutz der Carboxyl-Funktion	28
4.1.6. Charakterisierung des 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolins 2	30
4.1.6.1. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	31
4.1.6.2. ¹³ C-NMR-Spektroskopie	32
4.1.6.3. IR-Spektroskopie	33
4.1.6.4. Massenspektrometrie	34
4.1.7. Darstellung des Iminochinols 4	35
4.1.8. Charakterisierung des Iminochinols 4	36
4.1.8.1. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	37
4.1.8.2. ¹³ C-NMR-Spektroskopie	38
4.1.8.3. ¹³ C, ¹ H-Shift-Korrelations-NMR-Spektroskopie (HMBC).....	41
4.1.8.4. IR-Spektroskopie	44
4.1.8.5. Massenspektrometrie	45
4.1.9. Reduktion des Iminochinols 4 zum Aminobiphenyl 5	46
4.1.10. Charakterisierung des Aminobiphenyls 5	46

4.1.10.1. ^1H -NMR-Spektroskopie.....	47
4.1.10.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie	48
4.1.10.3. ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelation-NMR-Spektroskopie (HMBC).....	50
4.1.10.4. IR-Spektroskopie	51
4.1.10.5. Massenspektrometrie	52
4.1.10.6. Cyclische Voltammetrie	54
4.1.11. Abspaltung der Carboxyl-Schutzgruppe in 5 und Bildung von 1	57
4.1.12. Charakterisierung der 4'-Amino-3',5'-di-tert-butyl-1,1'-biphenyl- 4-carbonsäure 1	60
4.1.12.1. ^1H -NMR-Spektroskopie.....	60
4.1.12.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie	62
4.1.12.3. IR-Spektroskopie	64
4.1.12.4. Massenspektrometrie	65
4.2. Sub-Mikrometerpartikel aus Kieselgel.....	66
4.2.1. Herstellung	66
4.2.2. Charakterisierung	67
4.3. Modifikation der Kieselgelpartikel	72
4.3.1. Synthese von Aminopropylkieselgel.....	72
4.3.2. Charakterisierung der aminopropyl-modifizierten Kieselgelpartikel	75
4.3.2.1. Quantitative Charakterisierung durch Elementaranalyse	76
4.3.2.2. ^1H -Suspensions-NMR-Spektroskopie	76
4.3.2.3. ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie	78
4.3.3. Darstellung der mit Aminobiphenylcarbonsäure 1 modifizierten Kieselgelpartikel	79
4.3.4. Charakterisierung der mit Aminobiphenylcarbonsäure 1 beschichteten Kieselgelpartikel	80
4.3.4.1. ^1H -Suspensions-NMR-Spektroskopie	80
4.3.4.2. ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie	81
4.3.4.3. Cyclische Voltammetrie	82
5. Experimenteller Teil	89
5.1. Geräte.....	89
5.2. Darstellung des 3,5-Di-tert-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon 3	90
5.2.1. Darstellung von Tri-tert-butylbenzol 6	90
5.2.2. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylnitrobenzol 7	90
5.2.3. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylanilin 8	90

5.2.4. Darstellung von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon 3	91
5.3. Synthese des 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolins 2	91
5.3.1. Darstellung des 4-Brom-N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-benzamids 10	91
5.3.2. Ringschluss zur Darstellung von 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin 2 mit Schwefelsäure	92
5.3.3. Ringschluss zur Darstellung von 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin 2 mit Thionylchlorid.....	92
5.4. Darstellung von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1-[4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)phenyl]-4-iminocyclohexa-2,5-dien-1-ol 4	93
5.5. Darstellung von 2-[4'-(4'',4''-Dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)-1,1'-biphenyl-4-yl]-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin	94
5.6. Darstellung von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)-1,1'-biphenyl-4-amin 5	94
5.7. Darstellung von 4'-Amino-3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure 1	95
5.7.1. Abspaltung der Carboxyl-Schutzgruppe mit Salzsäure	95
5.7.2. Abspaltung der Carboxyl-Schutzgruppe mit Methyljodid	96
5.8. Herstellung von Kieselgelpartikeln ($d=180$ nm)	97
5.8.1. Lichtmikroskopischer Schnelltest	97
5.9. Darstellung von Aminopropylkieselgel	98
5.9.1. Lösungsmittelpolymerisation	98
5.9.2. Oberflächenpolymerisation.....	98
5.9.3. Farbttest nach Kaiser	99
5.10. Herstellung der mit Aminobiphenylcarbonsäure 1 modifizierten Kieselgelpartikel	99
5.11. Lösungsmittel.....	100
5.11.1. Trocknen von Diethylether / Tetrahydrofuran (THF) / Toluol	100
5.11.2. Dichlormethan für die Synthese	100
5.11.3. Acetonitril für die Cyclovoltammetrie	100
5.12. Cyclische Voltammetrie	101
5.12.1. Cyclovoltammetrische Messung von 5	101
5.12.2. Cyclovoltammetrische Messung des mit 1 modifizierten Kieselgels.....	102
6. Zusammenfassung	103
7. Literatur	104

1. Einleitung

Kieselgelpartikel genießen besonderes Interesse als wertvolle Hilfsmittel im technisch-wissenschaftlichem Bereich sowie als interessante, wissenschaftliche Studienobjekte.¹ Ein wesentliches Anwendungsgebiet, insbesondere wenn diese Partikel von definierter und einheitlicher Größe (monodispers) sind, vorzugsweise im nm- und μm -Bereich, ist die Normung. Dabei finden sie Verwendung als Kalibrierungsstandards zur Größenbestimmung kleiner Objekte wie Staubpartikel oder Zellen.¹

Als weiteres wichtiges Anwendungsgebiet gilt die Verwendung des meist porösen Kieselgels als Trägermaterial in der Chromatographie. Durch die Immobilisierung vielfältiger chemischer Substanzen auf dem Träger lässt sich eine große Bandbreite an stationären Trennphasen entwickeln, die den speziellen Trennproblemen gezielt angepasst werden können.^{2,3,4}

Außerdem dient das Kieselgel zunehmend als Träger für „Interphasen“ bei der Entwicklung von hochaktiven Katalysatorsystemen.⁵ Eine Interphase stellt dabei ein Trägermaterial, zumeist ein Polymer, mit angebondenen aktiven Zentren dar, welches sich mit einer flüssigen Phase auf molekularer Ebene durchmischt. Die sich in der flüssigen Phase befindenden Reaktanden können so mit den aktiven Zentren in Wechselwirkung treten.

Die Verwendung des Kieselgels als Trägermaterial wird durch dessen hohe chemische und mechanische Stabilität begünstigt.^{6,7} Das mit den katalytisch aktiven Zentren modifizierte Kieselgel lässt sich zudem durch Filtration leicht wieder aus dem Reaktionsgemisch entfernen, was die Rückgewinnung und die anschließende Regenerierung des eingesetzten Katalysators extrem vereinfacht.⁸

Häufig sind Katalysatoren redoxaktive Moleküle, die sich elektrochemisch regenerieren lassen. Dieses Prinzip ist unter dem Aspekt des Umweltschutzes auch für die Anwendung bereits bekannter Redox-Agentien von Bedeutung. Denn es können große Mengen an Produkt in einem bezüglich des Redox-Agens geschlossenen Kreislauf hergestellt werden, so dass nur kleine Mengen an Reagens benötigt werden. Dadurch wird die Abgabe verbrauchter Reagentien an die Umwelt verringert.⁹

Durch redoxaktive Moleküle katalysierte elektrochemische Prozesse werden häufig als indirekte Elektrolysen bezeichnet. Denn sie verknüpfen eine elektrochemische und damit heterogene Elektronenübertragungsreaktion, nämlich die Erzeugung und

Regeneration des Redox-Katalysators (Mediators), mit der homogen-chemischen Redox-Reaktion von Mediator und Substrat.⁹ In der indirekten Elektrolyse kommt dem Redox-Katalysator damit eine Schlüsselstellung zu, da er sowohl an der heterogenen als auch an der homogenen Reaktion beteiligt ist. Die wichtigste Voraussetzung für die Eignung einer Verbindung als Mediator ist ihre Stabilität in allen zu durchlaufenden Oxidationsstufen, da andernfalls ein schneller Verlust an katalytischer Aktivität eintritt.⁹ Vielfach verwendete Redox-Katalysatoren sind Metallsalze in niedrigen oder hohen Oxidationsstufen, Halogene in verschiedenen Oxidationsstufen und insbesondere viele Übergangsmetallkomplexe.

Durch organische Mediatoren katalysierte Oxidationsreaktionen fanden lange Zeit kaum Interesse, da man sich sicher war, dass organische Moleküle nicht stabil genug sein würden, um eine ausreichende Cyclenzahl zu erreichen.⁸ Erst in den letzten Jahrzehnten konnten auf diesem Forschungsgebiet große Fortschritte erzielt werden, da organische Verbindungen gefunden wurden, die auch in reduzierter bzw. oxidiert Form ausreichend stabil sind. *Nelson* et. al. konnten beispielsweise zeigen, dass die Radikalkationen von Triarylaminen^{9,10} und den verwandten N-Phenylcarbazolen^{9,11} dann sehr stabil sind, wenn die para-Positionen der Phenylringe durch Substituenten vor einem nucleophilen Angriff geschützt sind.⁹

Organische Redox-Mediatoren auf Kieselgelträgern sind aber nicht bekannt. Bei der Herstellung eines derartigen, effektiven Redox-Katalysators spielen Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung und Porosität der Kieselgelpartikel eine erhebliche Rolle. Es ist also wichtig, derartige Teilchen in Bezug auf diese Charakteristika in vorherbestimmbarer, reproduzierbarer Weise erzeugen zu können.¹ Eine einfache Oberflächengeometrie der Teilchen, d.h. ein unporöses Kieselgel mit monodisperser Größenverteilung und sphärischer Gestalt, soll dabei helfen, die Modifizierung der Teilchen zu kontrollieren. Es soll gewährleistet werden, dass nur die Oberfläche der Partikel beschichtet wird und die angebundenen Moleküle damit eine einheitliche chemische Umgebung aufweisen. Gleichzeitig könnte auf diese Weise vermieden werden, dass Katalysatorzentren im Inneren von Poren nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Aus der Technik ist bekannt, dass mit Hilfe des *Stöber-Prozesses*^{1,12} kugelförmige (sphärische) SiO₂-Partikel mit einheitlicher Größenverteilung (monodispers) und völlig geschlossener Oberfläche (unporös) gezielt hergestellt werden können.

Solche Kieselgele können dann in einem weiteren Reaktionsschritt an der Materialoberfläche mit vielfältigen Reagentien modifiziert werden.

Eine erfolgreiche Modifizierung des Kieselgels wurde bereits mit dem Komplex Dichlorobis[(methoxyethyl)diphenyl]phosphin]ruthenium(II) durchgeführt und das erhaltene Material wurde spektroskopisch und mit elektrochemischen Techniken charakterisiert.^{13,14}

2. Problemstellung

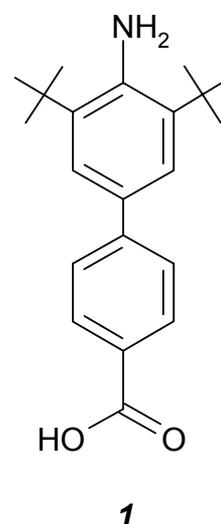
Nach der erfolgreichen Modifizierung des Kieselgels mit dem Komplex Dichlorobis-[(methoxyethyl)diphenyl)phosphin]ruthenium(II), liegt die Überlegung nahe, ein organisches redoxaktives Molekül an die Kieselgeloberfläche anzubinden. Wichtig ist dabei zunächst, eine organische Verbindung zu finden, die in mehreren Oxidationsstufen ausreichend stabil ist und unter möglichst geringem Aufwand kovalent an die Partikeloberfläche gebunden werden kann, um einen effektiven Redox-Katalysator zu entwickeln. Dabei stellen organische Moleküle mit basischen (freie Elektronenpaare enthaltenden) Substituenten geeignete Spezies zur Untersuchung von Protonierungs-/Deprotonierungs- und Oxidationsreaktionen dar. Erlaubt zudem die molekulare Struktur die Delokalisierung positiver Ladung und freier Spindichte im gesamten Molekülgerüst, so sollten sich sowohl die positiv geladenen als auch die neutralen Zwischenstufen verschiedener Multiplizität stabilisieren lassen.¹⁵

Arylaminoverbindungen erfüllen beide Bedingungen, so dass bei dieser Verbindungsklasse die Wahrscheinlichkeit relativ groß ist, Oxidationsstufen hoher Stabilität zu erhalten. Dennoch sind in Lösung, abhängig von den Eigenschaften des Lösungsmittels und der darin gelösten organischen Verbindung, oft nur einige der möglichen Zwischenstufen stabil. Durch die Wahl geeigneter funktioneller Gruppen am Substrat kann jedoch die Persistenz einiger Zwischenstufen stark erhöht werden.^{15,16,17,18,19}

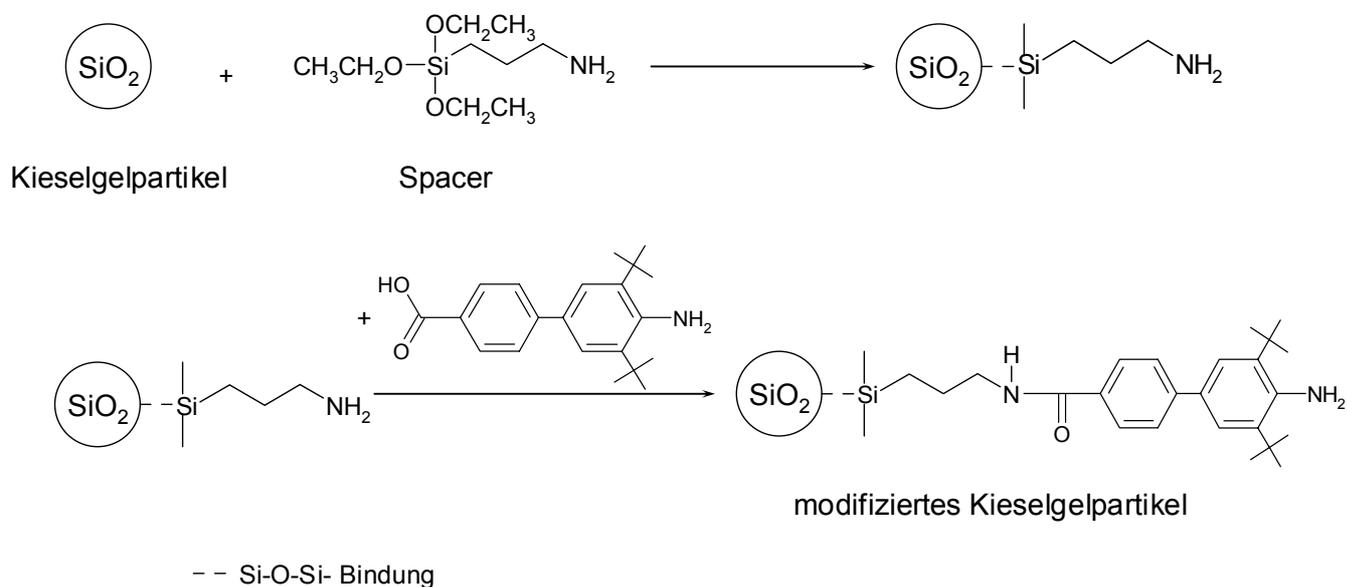
Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wurde 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1** zur Modifizierung ausgewählt:

Die Stabilisierung der Oxidationsstufen erfolgt durch

- die beiden raumerfüllenden, zur Aminogruppe *ortho*-ständigen, *tert*-Butyl-Gruppen. Sie hindern die entstehenden radikalischen Zwischenstufen an der Dimerisation und verleihen ihnen somit eine lange Lebensdauer.
- den zweiten, die Carboxyl-Funktion und das Anilinsystem trennenden, aromatische Ring. Dieser stabilisiert Zwischenstufen durch Resonanzwechselwirkung.



Die kovalente Anbindung der aromatischen Carbonsäure an die Kieselgeloberfläche soll dabei über eine Amidbindung gebildet werden. Dazu muss die Oberfläche der Kieselgelpartikel zunächst mit 3-(Triethoxysilyl)-propylamin als Spacer modifiziert werden, welches dann durch seine endständige Amino-Funktion mit der Carboxyl-Funktion des aromatischen Biphenyls unter Verwendung eines Carbodiimids als Kupplungsreagenz die erwünschte kovalente Amidbindung ausbilden kann.^{20,21}



Schema 1: Möglicher Weg zur Modifizierung der Kieselgelpartikel

Der Aufbau dieser Arbeit umfasst damit zwei Gebiete. Zunächst soll in mehreren Syntheseschritten die 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1** hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden. Im zweiten Teil der Arbeit wird dann das durch den Stöber-Prozess^{1,12} erhaltene Kieselgel mit der aromatischen Verbindung modifiziert und die modifizierten Partikel mit geeigneten spektroskopischen Methoden, wie Festkörper-NMR, Suspensions-NMR und auch elektrochemisch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht.

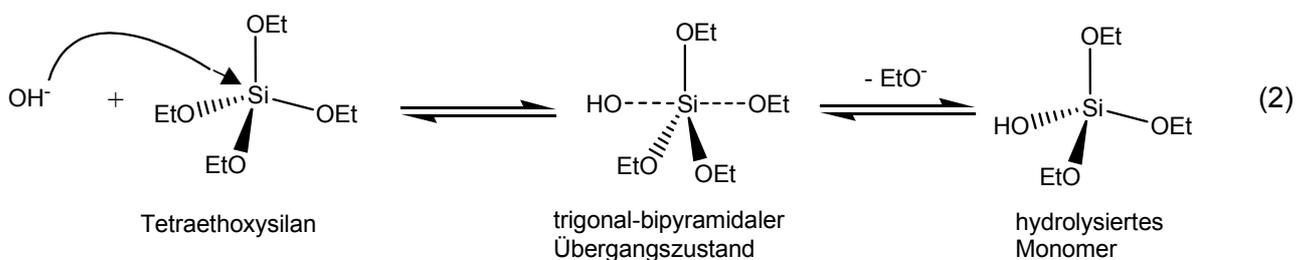
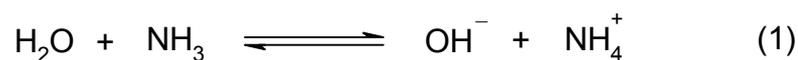
3.Theoretische Grundlagen

3.1. Sphärische unporöse Kieselgelpartikel mit monodisperser Größenverteilung

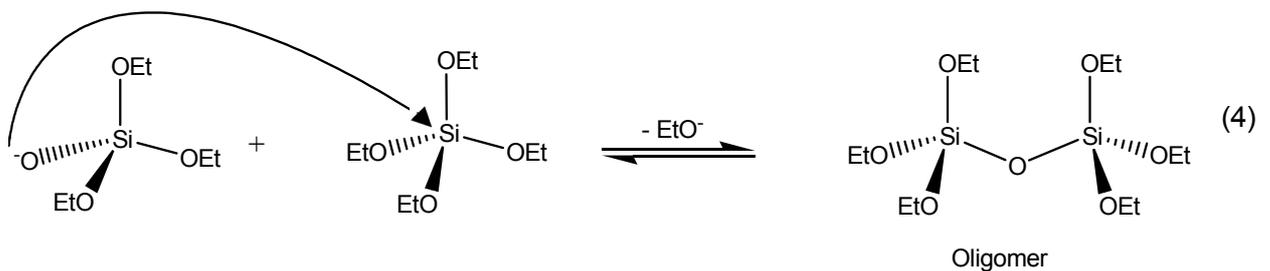
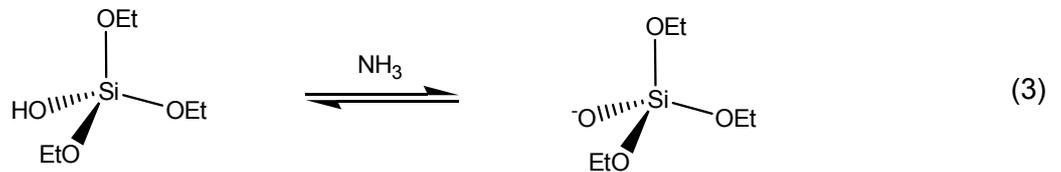
Einheitliche, sphärische Kieselgelpartikel mit Durchmessern im Bereich von 0,2 bis 1,2 μm lassen sich durch den Stöber-Prozess, d.h. durch die Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS) in der Gegenwart von Ammoniumhydroxid im alkoholischen Medium unter streng definierten Konzentrationsverhältnissen der eingesetzten Edukte darstellen.¹² Allerdings hat sich gezeigt, dass neben den Konzentrationsverhältnissen der Edukte und der Temperatur, auch weitere physikalische Rahmenbedingungen wie Rührgeschwindigkeit, Material des Reaktionsgefäßes oder auch die Reihenfolge der Edukt-Zugabe eine große Rolle für die Partikelgröße spielen können.²²

Der Sol-Gel-Prozess nach Stöber¹² wird in zwei Hauptschritte aufgegliedert:

1.Hydrolyse: In einer basekatalysierten S_N2 -Reaktion (2) reagiert TEOS mit einem nach (1) gebildeten Hydroxidion zu einem partiell hydrolysierten Monomer.^{23,24}



2. Kondensation: Nach Deprotonierung (3) reagiert das partiell hydrolysierte Monomer mit einem weiteren Monomer unter Bildung eines Oligomers (4).^{23,24}



Die Bildung der „Kieselgel-Kügelchen“ erklären Van Blaaderen et al. durch folgende mechanistische Vorstellung:^{23,24}

Durch die Kondensation der Monomere kommt es zur Ausbildung einer ungeordneten Polymerstruktur mit zum Teil noch nicht vollständig hydrolysierten Ethoxy-Gruppen. Wenn dieses Polymer eine kritische Größe erreicht hat, zerfällt es in kleine Primärteilchen ($d = 3-10 \text{ nm}$). Diese agglomerieren dann zu sphärisch geformten Kieselgelpartikeln (Primärpartikeln), die anwachsen, bis sie eine gewisse kolloide Stabilität erreicht haben. Nachdem die Primärpartikel ein Maximum an Stabilität (keine weitere Agglomeration) erzielt haben, wachsen sie nur noch durch die Kondensation von Monomeren an der Partikeloberfläche.^{23,24}

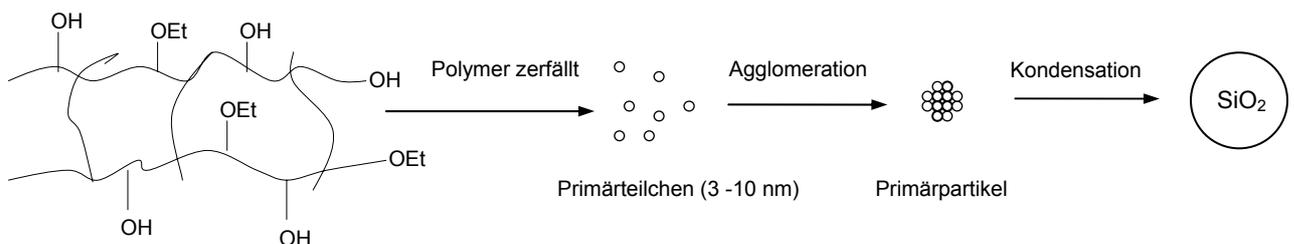


Abb. 1: Mechanistische Vorstellung der Kieselgelpartikel-Bildung nach Van Blaaderen et al.^{23,24}

Die endgültige Partikelgröße wird in erster Linie nicht durch die Konzentration von TEOS, sondern durch das Stabilitätsmaximum der Primärpartikel und damit deren Größe bestimmt.^{23,24}

Die experimentelle Darstellung der Kieselpartikel zeigt, dass mit zunehmender Konzentration an NH_3 und H_2O auch die Partikelgröße zunimmt. Damit muss gelten, dass mit zunehmender Konzentration an NH_3 und H_2O , und somit auch bei einer höheren Konzentration an NH_4^+ - und OH^- -Ionen, mehr Primärteilchen zu einem Primärpartikel agglomerieren müssen, um ein Stabilitätsmaximum zu erzielen. Um diesen Sachverhalt zu verstehen, sollten zwei wichtige Größen, durch welche die Stabilität der Primärpartikel bestimmt wird, in Betracht gezogen werden.

In der ionischen Lösung kommt es zur Ausbildung einer elektrisch geladenen Doppelschicht mit der Dicke χ auf der Oberfläche der Primärteilchen. Dies führt zur Abstoßung und verhindert somit eine Agglomeration zu den Primärpartikeln.

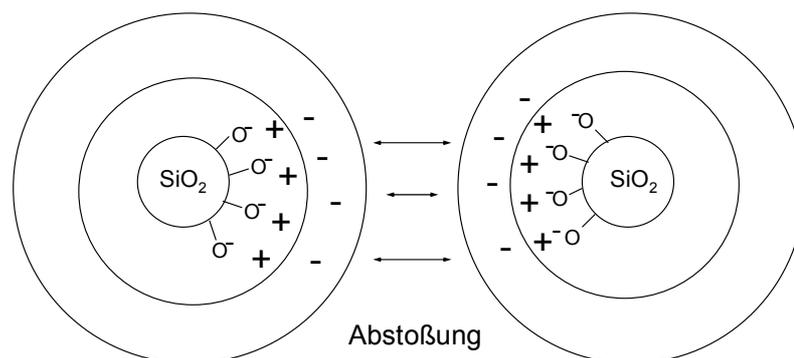


Abb. 2: Abstoßung der Primärteilchen durch Ausbilden einer Doppelschicht;
 + = NH_4^+ -Ionen, - = OH^- -Ionen

Die Doppelschichtdicke ihrerseits hängt von der Ionenstärke I ab.

Dabei gilt, dass mit zunehmender Ionenstärke, d.h. mit zunehmender Konzentration an NH_4^+ - und OH^- -Ionen, χ abnimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei einer höheren Konzentration an NH_4^+ - und OH^- -Ionen die ionische Wechselwirkung zunimmt und somit die Ausbildung der Doppelschicht auf der Oberfläche der Primärteilchen gestört wird.²⁵

$$\sqrt{\frac{8\pi e_0^2 N_A}{1000 \varepsilon k T}} I = \frac{1}{\chi}$$

- wobei e_0 = Elementarladung
 N_A = Avogadro-Konstante
 ε = Dielektizitätskonstante
 k = Boltzmann-Konstante
 T = absolute Temperatur

Infolge dessen können bei zunehmender Konzentration an NH_4^+ - und OH^- -Ionen mehr Primärteilchen zu einem Primärpartikel agglomerieren. Daraus resultieren größere Primärpartikel.

Neben der Größe der aus dem Stöber-Prozess¹² erhaltenen Kieselgelpartikel ist auch ihre einheitliche Größenverteilung (Monodispersität) von großer Bedeutung.

Die Monodispersität der erhaltenen Partikel lässt sich damit erklären, dass die Acidität der Silanolgruppen mit zunehmender Quervernetzung innerhalb der Partikel zunimmt (Abb.3). Die Monomere, die mit ihren deprotonierten Silanolgruppen nucleophil angreifen, reagieren damit vorzugsweise mit größeren Partikeln. So können die kleineren Partikel nicht mehr weiter wachsen.^{23,24}

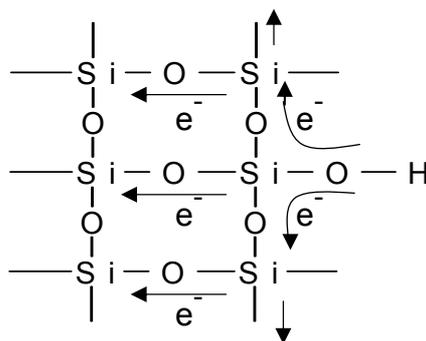


Abb. 3: Erklärung der Acidität der Silanolgruppen über elektronische Effekte

Zur Darstellung von unporösen Kieselgelpartikeln (Mikroporen, $d < 2 \text{ nm}$)²⁶ werden die durch den Stöber-Prozess¹² erhaltenen Partikel zunächst durch Trocknen an Luft bei ca. 120°C dehydratisiert. Dabei wird das an der Oberfläche adsorbierte Wasser entfernt. Durch anschließendes Glühen im Hochvakuum bei 600°C wird unter Beseitigung der Mesoporen dehydroxyliert.²⁶

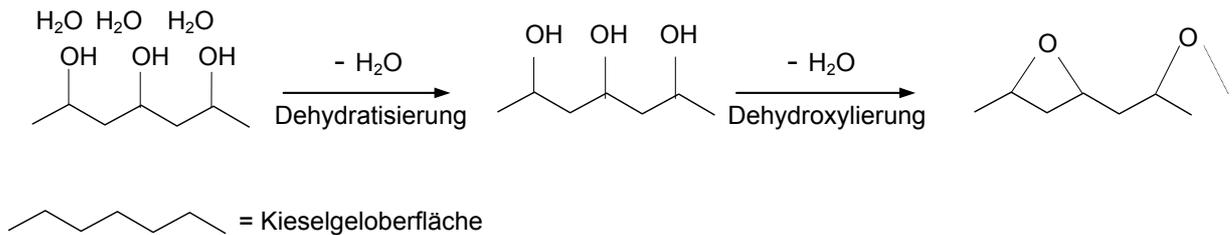


Abb. 4: Nachbehandlung der Kieselgelpartikel zur Beseitigung von Hydrathülle und Poren

3.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Anwendung der Elektronenmikroskopie hat der Forschung die Beobachtung von Objekten in Mikrodimensionen erschlossen, die in der Lichtmikroskopie nicht mehr zugänglich sind.²⁷ Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist besonders zur Abbildung der Oberfläche oder der oberflächennahen Struktur von massiven Proben geeignet, die im Durchstrahlungsmikroskop direkt überhaupt nicht abzubilden ist. Die Auflösungsgrenze des REM liegt bei etwa 20 nm .²⁷ So können aus den Oberflächenabbildungen von Kieselgelpartikeln ihr Durchmesser direkt entnommen werden. Auch ihre Größenverteilung kann bestimmt werden.

Aufgrund der weitgehenden Analogie zwischen Licht- und Elektronenmikroskopie, ist das REM im Prinzip wie ein klassisches Lichtmikroskop aufgebaut.²⁷

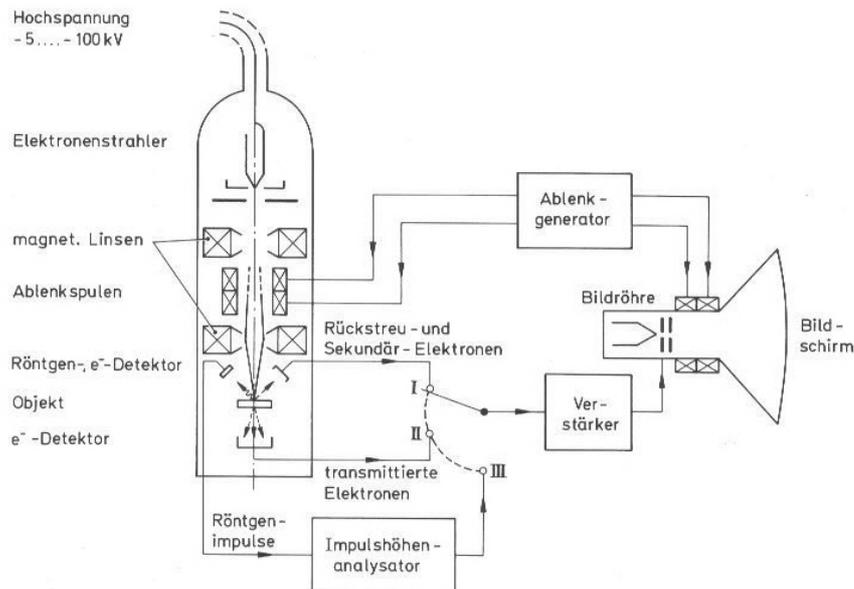


Abb. 5: Prinzipieller Aufbau eines Raster-Elektronenmikroskops (vereinfacht); aus Lit.²⁷

Im Gegensatz zum konventionellen Elektronenmikroskop, bei dem die gesamte Bildinformation gleichzeitig auf einem Leuchtschirm oder einer Photoplatte registriert wird, werden beim Rasterelektronenmikroskop die Objekte mit einem Elektronenstrahl (Durchmesser von 10 nm oder weniger), der durch die magnetischen Linsen fokussiert wird, beschossen.²⁷

Die Ablenkspulen erlauben ein zeilenweises Abtasten des Objekts. In der getroffenen Objektstelle werden Elektronen rückgestreut und Sekundärelektronen ausgelöst. Sie gelangen zum Teil in einen seitlich angebrachten Elektronendetektor. Das entstehende elektrische Signal wird verstärkt und zur Helligkeitssteuerung einer Fernröhre verwendet. Auf diese Weise erhält man ein Bild der abgetasteten Objektfläche.^{27,28} Die Messung wird dabei im Vakuum durchgeführt, um eine Streuung der Elektronen an Luftpartikeln zu vermeiden.¹⁴ Für eine zufriedenstellende Abbildung einer Probe im REM muss die Probenoberfläche normalerweise elektrisch leitend sein. Damit können Metallproben ohne Schwierigkeiten untersucht werden, vorausgesetzt sie sind mit einer leitfähigen Verbindung zur Erde versehen. Nichtleiter, wie z.B. die Kieselgelpartikel, werden üblicherweise mit einer dünnen (10 nm) leitfähigen Au-, Pd-, Pt- oder Ag- Schicht überzogen; das ist leicht und schnell durch Zerstäubungsbeschichtung möglich.²⁹

3.3. Lichtstreuungsexperiment

Die Lichtbeugung oder –streuung an Teilchen wird zur Bestimmung der Größe und Konzentration von Partikeln, z.B. von Staubpartikeln in der Luft, ausgenützt.³⁰ Die Beugung an undurchsichtigen Teilchen entspricht nach der Babinetschen Theorie der Beugung entsprechend geformter Öffnungen. Zum Beispiel erzeugt ein kugelförmiges Teilchen ein ähnliches Beugungsbild wie eine kreisförmige Öffnung.³⁰ Wenn jedoch die Teilchen bedeutend kleiner sind als die verwendeten Wellenlängen, können die auftretenden Beugungserscheinungen nicht mehr mit der Vorstellung skalarer Wellen beschrieben werden.³⁰ Von Mie³¹ wurde dafür eine strenge elektromagnetische Theorie entwickelt, die von den Maxwell'schen Gleichungen ausgeht. Damit kann die Beugung einer ebenen Welle an einer Kugel mit beliebigen Brechzahlen und Absorptionskoeffizienten berechnet werden.

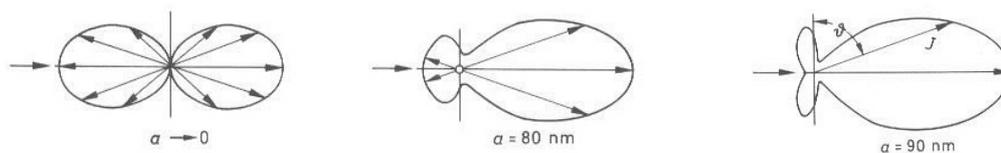


Abb. 6: Polardiagramme für die Lichtstreuung an Kugeln mit dem Radius a . Intensität J als Funktion des Abstrahlwinkels θ . Aus Lit.³⁰.

Die Länge des Radiusvektors a ist jeweils proportional zur gestreuten Intensität in die entsprechende Richtung.³⁰ Die Einheiten sind willkürlich und verschieden in jeder Figur. Für kleinere Radien hat die gebeugte Intensität die gleiche Winkelverteilung wie die Strahlungscharakteristik eines Dipols. In Vorwärts- und Rückwärtsrichtung sind die gebeugten Intensitäten gleich groß. Mit zunehmender Partikelgröße wird mehr Licht in die Vorwärtsrichtung gebeugt als in die Rückwärtsrichtung. Diese Erscheinung wird oft als Mie-Effekt bezeichnet. Wenn der Teilchendurchmesser kleiner als die Wellenlänge ist, spricht man von Streuung.³⁰

Mit Hilfe des Lichtstreuungsexperiments kann nun die Größe und die Größenverteilung von Partikeln ermittelt werden, indem man ihre Diffusionsgeschwindigkeit in Lösung misst. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen ihrerseits hängt von drei Parametern ab:³²

- Temperatur der Lösung
- Viskosität der Lösung
- Partikelgröße

Wenn die Temperatur und die Viskosität der Lösung bekannt sind, kann die Teilchengröße durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt werden. Die Messungen beruhen dabei auf den Prinzipien der Brownschen Molekularbewegung und der Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS).³²

Die durch die thermische Anregung erzeugte Bewegung, d.h. die zufällige Kollision der Partikel in Lösung mit den Lösungsmittelmolekülen, wird als Brownsche Molekularbewegung bezeichnet. Die Kollisionen haben die Diffusion der Partikel durch die Lösung zur Folge. Für eine Lösung von vorgegebener Viskosität und konstanter Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit oder der Diffusionskoeffizient D der Partikel entsprechend der Stokes-Einstein-Gleichung umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser d :³²

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d},$$

wobei k_B = Boltzmann-Konstante ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/K)

T = Temperatur (K)

η = Viskosität des Lösungsmittels (Pa*s)

d = sphärischer Durchmesser (cm)

Die der Brownschen Molekularbewegung unterliegenden Partikel werden detektiert und analysiert, indem man sie mit einem Laser-Strahl beleuchtet und das gestreute Licht mit einem Photomultiplier (PMT) misst. Das durch die Partikel gestreute Licht fügt sich zu jedem Zeitpunkt zu einem Interferenzmuster zusammen. Die durch den PMT detektierte Lichtintensität hängt von diesem Interferenzmuster ab, welches seinerseits vom Partikelmuster im Laser-Strahl bestimmt wird.

Wenn sich die Partikel zufällig durch die Lösung bewegen, verändern sich ihre Positionen relativ zu den anderen und verursachen damit ein sich ständig veränderndes Interferenzmuster und eine sich verändernde Lichtintensität auf dem Detektor. Diese Lichtintensitätsschwankungen erscheinen auf einer Zeitskala von Mikrosekunden bis zu Millisekunden. Große, sich relativ langsam bewegende Partikel ändern ihre Position langsam und erzeugen schwache Intensitätsveränderungen; kleine, sich schnell bewegende Teilchen dagegen führen zu starken Intensitätsschwankungen. Die PCS basiert auf der Messung dieser Lichtstreuungsintensitätsschwankungen. Sie ermittelt damit die Partikelgröße durch Bestimmung der zufälligen Intensitätsschwankungen pro Zeit.³²

Um den Diffusionskoeffizienten D und daraus die Partikelgröße bestimmen zu können, müssen die sich verändernden Lichtintensitätssignale mathematisch transformiert werden. Das Ergebnis dieser Transformation ist die Autokorrelationsfunktion.³²

$$G(\tau) = \langle I(t) \times I(t+\tau) \rangle,$$

wobei $G(\tau)$ = ACF

$I(t)$ = zur Zeit t detektierte Intensität

$I(t+\tau)$ = zur Zeit $t+\tau$ detektierte Intensität

τ = Zeitintervall

Mit Hilfe von $G(\tau)$ können die Intensitätswerte zu einer vorgegebenen Zeit t mit den Werten zu einem um τ späteren Zeitpunkt verglichen werden. Wenn die ACF bei τ einen hohen Wert liefert, besteht eine starke Korrelation zwischen den Intensitäten bei den beiden Zeitpunkten. Übertragen auf das Partikelmuster deutet ein hoher Wert der ACF über ein längeres Zeitintervall τ auf größere Partikel hin, da sich ihre Position während eines längeren Zeitraums nicht sonderlich stark verändert.

Wenn die Moleküle oder Partikel die gleiche Form und Größe haben, also monodispers sind, besitzt die ACF der gestreuten Lichtintensität einen exponentiellen Verlauf (Abb.7).³²

$$G(\tau) \propto \exp^{-2\Gamma\tau},$$

wobei gilt: $\Gamma = DK^2$ (Exponentialkonstante)

mit D = Diffusionskoeffizient

$$\text{und } K = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

wobei n = Brechungsindex des Lösungsmittels

λ = Wellenlänge des Laser-Strahls im Vakuum

θ = Winkel der Lichtstreuungsmessung

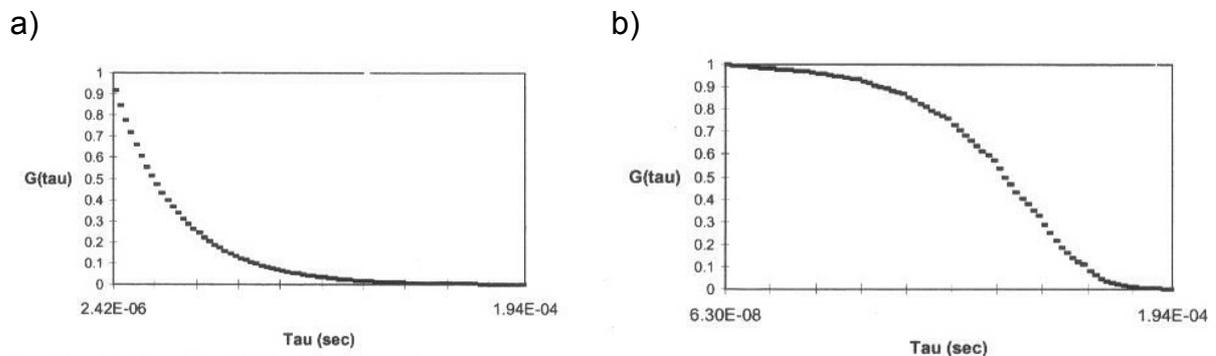


Abb. 7: Die Autokorrelationsfunktion bei linearen Abständen der τ - Werte (a) und bei logarithmischen Abständen der τ - Werte (b). Aus Lit.³²

Bei polydispersen Proben stellt die ACF eine Summe von Exponentialfunktionen dar.³²

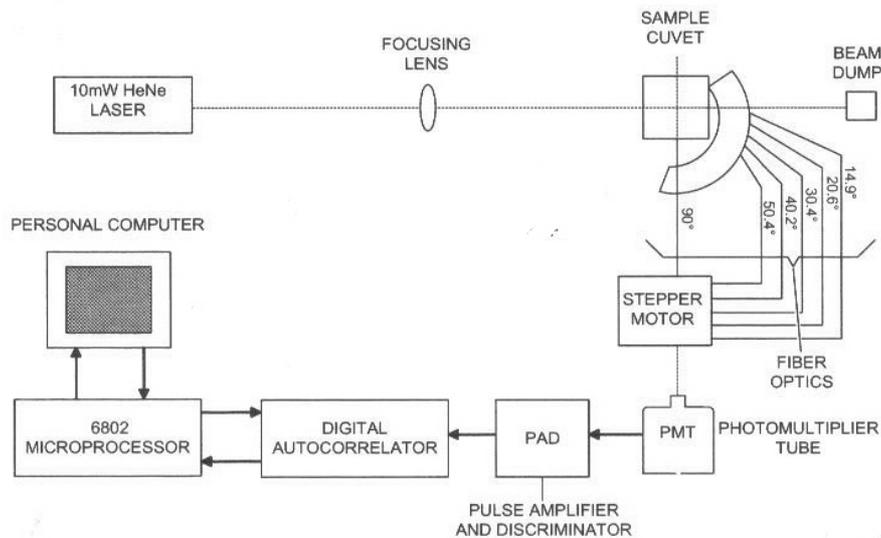


Abb. 8: Funktioneller Aufbau der Lichtstreuungsmessapparatur, aus Lit.³²

Bei der praktischen Durchführung (Abb. 8), wird ein He-Ne-Laserstrahl durch eine Linse auf eine Küvette, die eine Suspension der zu messenden Partikel enthält, fokussiert. Die Fiber-Optic-Rezeptoren, der Schrittmotor und der PMT bestimmen den Winkel der Lichtstreuungsmessung. Der PMT erzeugt für jedes detektierte Photon des gestreuten Lichts einen Stromimpuls, der an den PAD (Pulse Amplifier/ Discriminator) weitergeleitet wird und dieser entscheidet, ob der Wert des elektrischen Signals größer ist als ein vorgegebener Grenzwert. Ist der detektierte Impuls größer als der Grenzwert, wird er verstärkt und kann so vom digitalen Korrelator detektiert werden. Stromimpulse, die kleiner als der vorgegebene Grenzwert sind, werden ignoriert. Der Korrelator berechnet dann die ACF der Stromimpulse und stellt sie mit Hilfe des Microprocessors auf dem Computerbildschirm dar. Aus der Exponentialkonstante des ACF-Graphs wird dann der Diffusionskoeffizient und abhängig von diesem die Partikelgröße bestimmt.³²

Da agglomerierte Partikel das Partikelmuster bei der Messung und damit die daraus errechnete Partikelgröße stark verfälschen können, müssen die zu messenden Proben stark verdünnt werden.³³

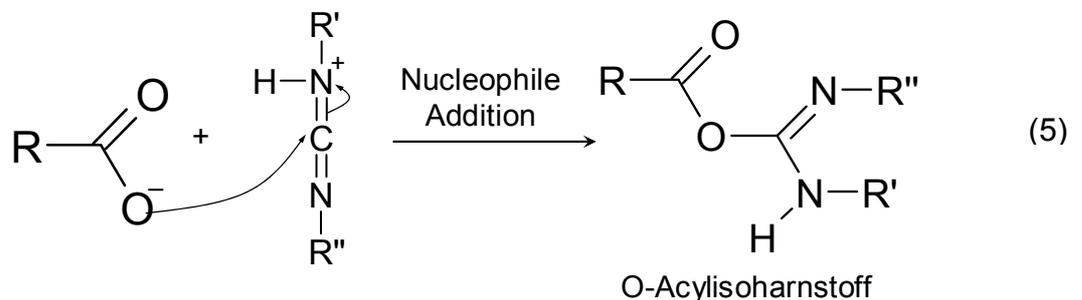
3.4. Oberflächenmodifikation von Kieselgelpartikeln

Unter Oberflächenmodifikation von Partikeln versteht man die Anbindung von Molekülen oder Molekülfragmenten an die Partikeloberfläche, um die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser auf einem kontrollierten Weg zu verändern.²⁶

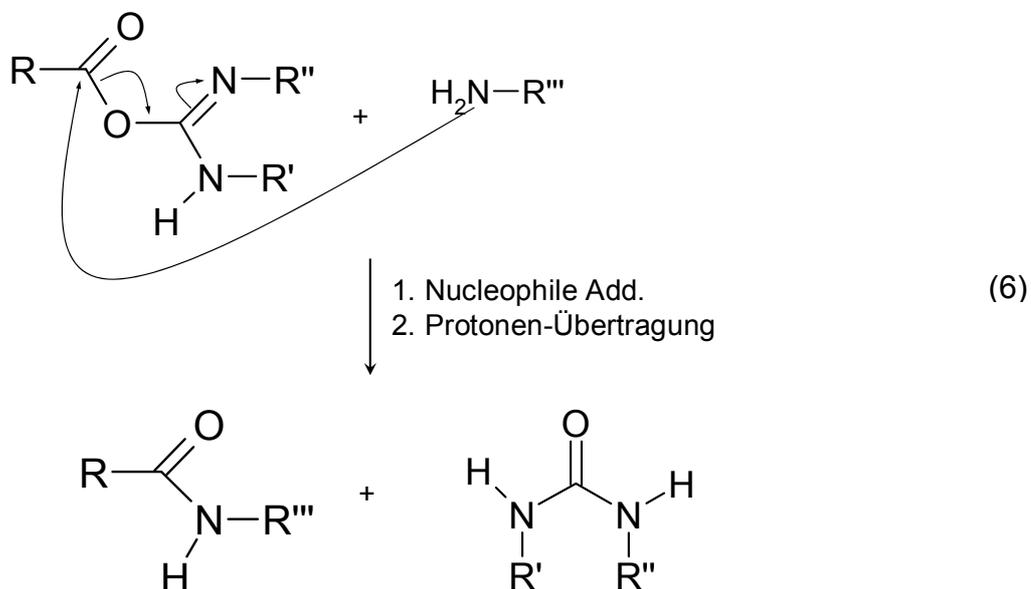
Abhängig von den funktionellen Gruppen des anzubindenden Moleküls, muss die Oberfläche der Kieselgelpartikel zunächst mit einem geeigneten „Spacer“ modifiziert werden, der durch endständige funktionelle Gruppen das Molekül kovalent an die Oberfläche bindet. Spacer sind demnach Moleküle, die eine Verknüpfung zwischen den Kieselgelpartikeln und den organischen bzw. anorganischen Liganden darstellen. Häufig verwendeten Spacer sind Chlorsilane (z.B. Trichlorsilan) oder Alkoxysilane (z.B. 3-(Triethoxysilyl)-propylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan).²⁶

3.5. Knüpfung der Amidbindung mittels Carbodiimiden

Die Wasserabspaltung bei der Darstellung der Amidbindung gelingt üblicherweise nicht durch einfaches Erhitzen, sondern muss durch Carbodiimide katalysiert werden.³⁴ Carbodiimide sind *Azaanaloga* von Kohlendioxid. Sie besitzen zwei reaktionsfähige Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindungen, an die sich Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff (H₂O, R-OH, R-CO₂H, R-NH₂ u.a.) nucleophil addieren. Bei der Knüpfung der Amidbindung wird zunächst das acide Proton der Carboxylgruppe auf eines der beiden basischen N-Atome des Carbodiimids übertragen. Anschließend tritt eine nucleophile Addition ein (5).³⁴



Der bei dieser Addition gebildete O-Acylisoharnstoff besitzt eine sehr reaktive Carbonylgruppe und setzt sich mit dem Amin zum gewünschten Amid um (6).³⁴



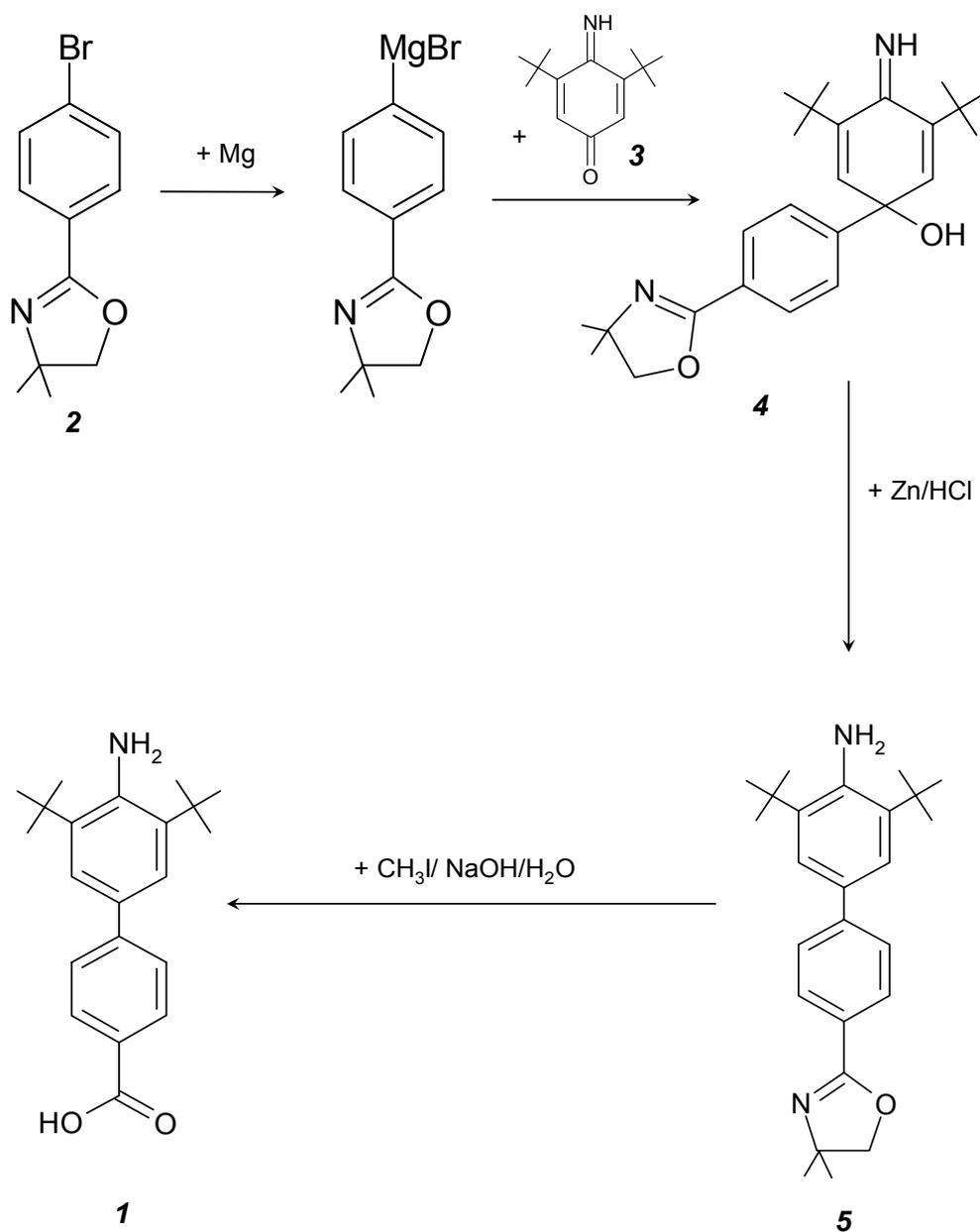
Gelegentlich tritt, besonders bei α,β -ungesättigten Carbonsäuren, eine Umlagerung der O-Acylisoharnstoffe zu N-Acylisoharnstoffen ein, die nicht mehr acylierend wirken.^{20,21} Diese Umlagerung wurde auch bei der Ferrocencarbonsäure beobachtet, als Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Diisopropylcarbodiimid (DIC) zur Knüpfung der Amidbindung verwendet wurden.^{20,21} Mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid dagegen gelang die Knüpfung. Dabei reagiert die entstehende Zwischenstufe des O-Acylisoharnstoffs nicht mit der Aminofunktion, sondern mit einer weiteren Carboxyl-Gruppe unter Bildung des Carbonsäureanhydrids. Dieses setzt sich dann mit dem Amin zum Amid um.^{20,21}

Da sich das Reaktionsverhalten von aromatischen Carbonsäuren mit Carbodiimiden offensichtlich von dem der aliphatischen unterscheidet, wird auch in dieser Arbeit das N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid zur Darstellung der Amidbindung bei der Modifizierung des Kieselgels verwendet.

4. Resultate und Diskussion

4.1. Synthese der 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1**

4.1.1. Syntheseweg

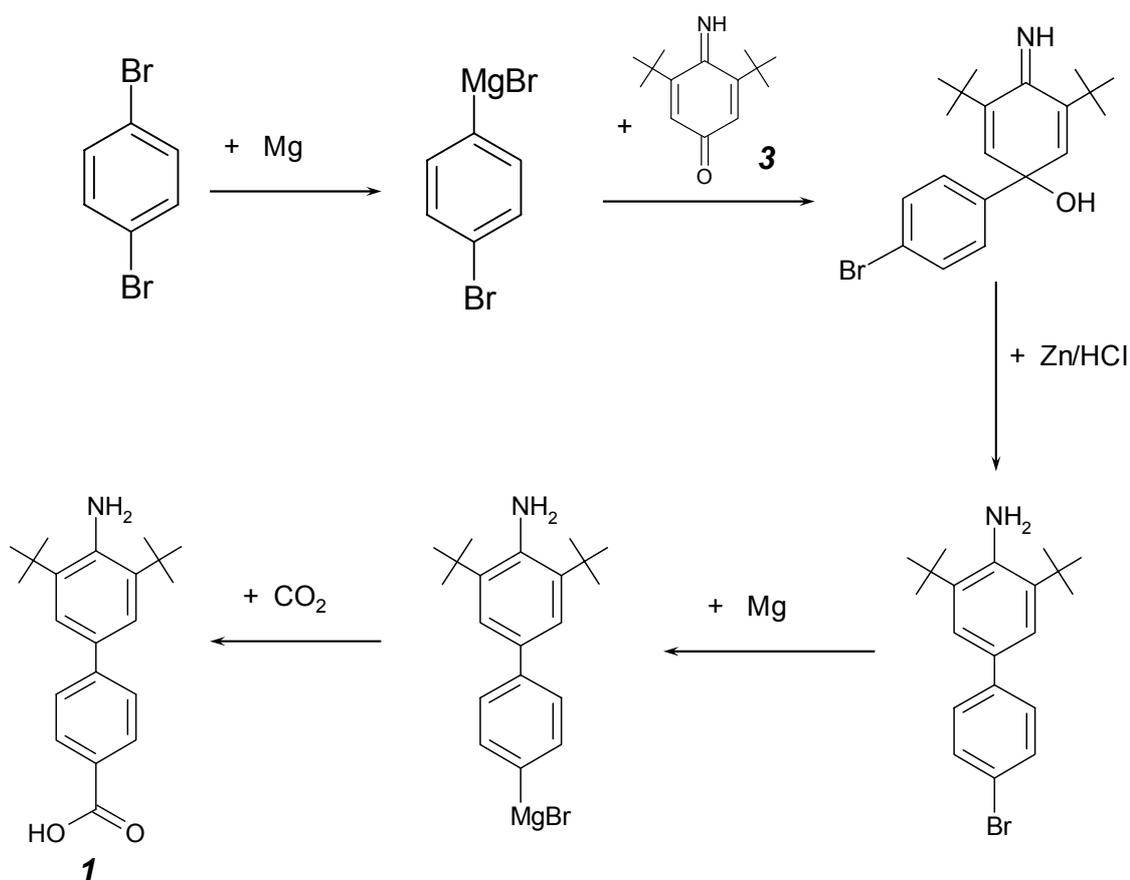


Schema 2: Syntheseweg zur Darstellung der 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1**

Bei diesem Syntheseweg wird zunächst die Ausgangsverbindung **2**, das 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin, mit Magnesium zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Diese reagiert in der anschließenden Grignard-Reaktion mit der zweiten Ausgangsverbindung **3**, dem 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon (Chinonimin), zu 3,5-Di-*tert*-butyl-1-[4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)phenyl]-4-imino-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (Iminochinol) **4**. Das so erhaltene Iminochinol wird mit Zn/HCl zu 3,5-Di-*tert*-4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)-1,1'-biphenyl-4-amin **5** reduziert. Durch Spaltung des Oxazolin-Rings erhält man dann die Carbonsäure **1**.

4.1.2. Alternativer Syntheseweg zur Darstellung der Aminobiphenylcarbonsäure **1**

Zur Darstellung von **1** wäre noch ein zweiter Syntheseweg möglich.



Schema 3: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung von **1**

Als Ausgangsverbindung dient hier das p-Dibrombenzol, welches mit Magnesium zur Monogrignard-Verbindung, dem 4-Brom-phenyl-magnesiumbromid, umgesetzt wird. Polyhalogenaromaten mit gleichen bzw. verschiedenen Halogensubstituenten (abgesehen von den reinen Polyfluor-Verbindungen, den o-Dibromiden und -jodiden) lassen sich leicht in die Halogenarylmagnesiumhalogenide überführen.³⁵ Das Grignard-Reagenz würde dann nach gleichem Schema wie bei **4.1.1.** mit dem Chinonimin zum entsprechenden Iminoquinol umgesetzt werden, welches dann mit Zn/HCl zum Aminobiphenyl reduziert werden könnte. Nun könnte das verbliebene Brom-Atom mit Mg zu einem weiteren Grignard-Reagenz umgesetzt werden, das schließlich mit CO₂ die Carbonsäure **1** ergeben würde.

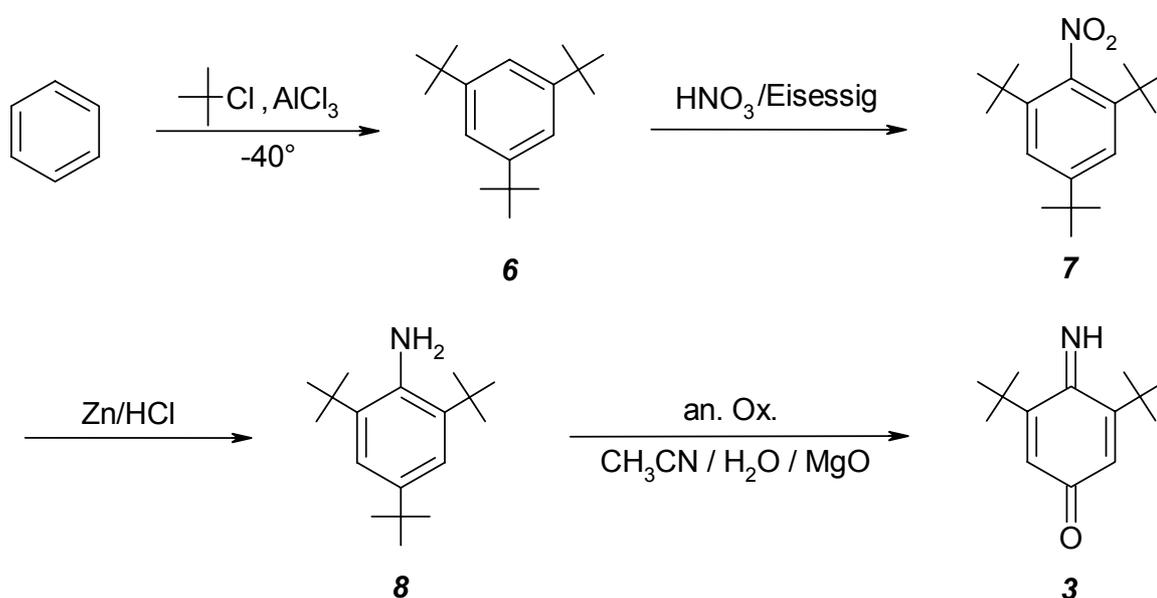
4.1.3. Vergleich der beiden Synthesewege

Im ersten Syntheseweg bei **4.1.1.** müssen beide Ausgangsverbindungen, **2** und **3**, zunächst synthetisiert werden, während im zweiten Syntheseweg (**4.1.2.**) nur das Chinonimin **3** als Ausgangsverbindung hergestellt werden müsste. Damit erscheint der Arbeitsaufwand bei **4.1.1.** größer als bei **4.1.2.**. Dennoch liegt die mögliche Anzahl an störenden Nebenreaktionen beim zweiten Syntheseweg höher als beim ersten, denn bei **4.1.2.** müsste die Grignard-Reaktion zweimal durchgeführt werden. Dabei treten als Nebenreaktionen oft eine Wurtz-artige Verknüpfung zweier Alkylreste oder eine Reduktion auf.³⁴ Zudem könnte bei der Darstellung der Monogrignard-Verbindung die Bis-Grignard-Verbindung als störendes Nebenprodukt erhalten werden, welches dann in der anschließenden Grignard-Reaktion eine Vielzahl an unerwünschten Nebenreaktionen ergeben könnte.

Um den Aufwand an Reinigung der erhaltenen Produkte möglichst gering zu halten, wurde in dieser Arbeit zur Darstellung von 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-carbonsäure **1** der erste Syntheseweg (**4.1.1.**) ausgewählt.

4.1.4. Darstellung der Ausgangsverbindung 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon **3**^{36,37}

Zunächst wird Benzol bei einer Temperatur von -40°C mit *tert*-Butylchlorid unter AlCl_3 -Katalyse zu 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol **6** umgesetzt. Dieses wird dann mit einem HNO_3 /Eisessig-Gemisch zu 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol **7** nitriert. Die Nitroverbindung wird durch Reduktion mit Zn/HCl in das Anilin **8** übergeführt. Durch anodische Oxidation in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NaClO}_4$ kann dann die erste Ausgangsverbindung für die Synthese von **1**, das Chinonimin **3**, dargestellt werden.



Schema 4: Darstellung von **3**

4.1.5. Synthese des Oxazolins **2** zum Schutz der Carboxyl-Funktion^{38,39}

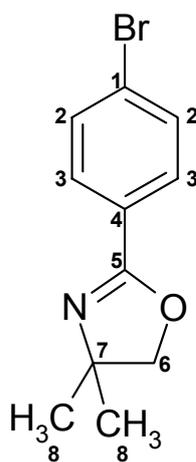
Die 4-Brombenzoesäure kann nicht direkt zur Darstellung des Grignard-Reagenz eingesetzt werden, da sonst eine intermolekulare Grignard-Reaktion eintreten würde, bei der die Grignard-Verbindung die Carboxyl-Gruppe der 4-Brombenzoesäure angreifen würde. Sie muss daher zunächst mit einer geeigneten und gegen Grignard-Reagenzien inerten Schutzgruppe maskiert werden. Der 2-Oxazolin-Ring hat sich dabei bereits in früher untersuchten Grignard-Reaktionen als effektiver Schutz der Carboxyl-Gruppe bewährt.^{38,39} Als Ausgangsverbindung zur Darstellung des Oxazolins **2** wird jedoch nicht die Carbonsäure selbst,

damit aufwändiger als die des Produkts, welches durch Ringschluss mit Thionylchlorid erhalten wurde. Dieses ergab nach Umkristallisieren das erwünschte Oxazolin **2**. Die Ringschlussreaktion mit Thionylchlorid stellt hier damit den sinnvolleren Weg zur Darstellung von 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin **2** dar.

4.1.6. Charakterisierung des 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolins **2**

Das hergestellte Oxazolin **2** wurde spektroskopisch mit ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Außerdem wurden massenspektrometrische Messungen durchgeführt.

Für die Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung stets verschiedene Zahlen zugeordnet. Atome mit gleicher chemischer Umgebung erhalten dieselben Nummern. Zudem werden die Signale in den Spektren mit den Zahlen der ihnen zugeordneten Atome versehen.



2

4.1.6.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

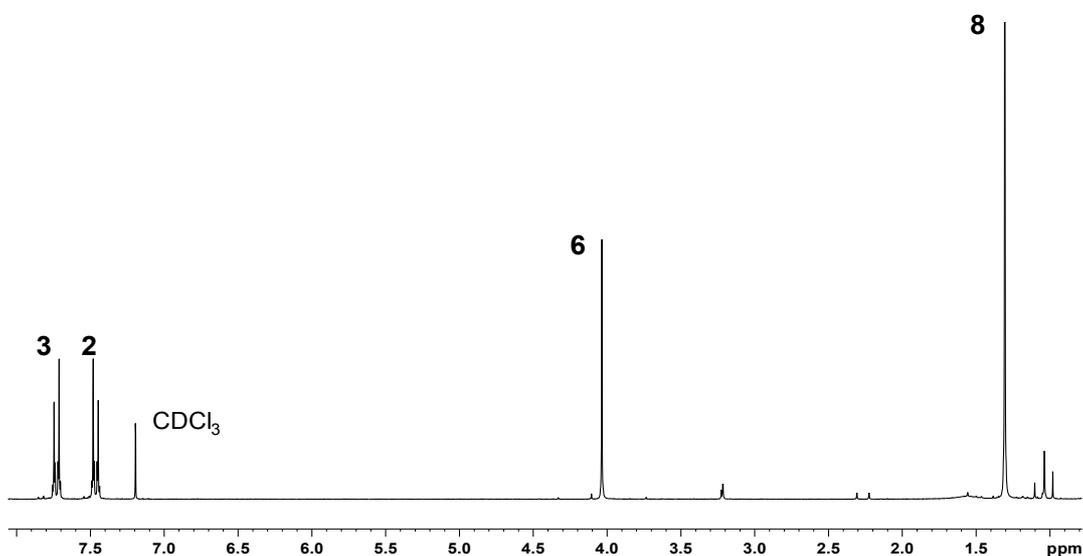


Abb. 9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in CDCl_3

Das Singulett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 9) bei 1,31 ppm kann auf die Protonen **8** der beiden Methylgruppen des Oxazolin-Rings zurückgeführt werden.³⁹ Das Integral unter diesem Peak entspricht 6 H. So können nun alle Integrale auf diesen Wert bezogen werden. Das andere Singulett bei 4,03 ppm, dessen Integration 2 H entspricht, wird durch die beiden Protonen **6** des Oxazolins erzeugt.³⁹ Im aromatischen Bereich sind zwei Dubletts zu erkennen (Kopplungskonstante $J \approx 9,5$ Hz). Dies lässt auf eine *para*-Substitution des Benzolrings schließen. Die aromatischen Protonen **2** und **3** sind aufgrund der verschiedenen Substituenten weder chemisch noch magnetisch äquivalent, und daher erzeugt jedes Protonenpaar ein eigenes Signal, dessen Integration jeweils 2 H ergibt. Durch die $^3J_{\text{ortho}}$ -Kopplung werden die Signale jeweils in Dubletts aufgespalten, dessen Intensitäten aufgrund des Dacheffekts verschieden sind. Das Dublett bei 7,49 ppm wird dabei durch Vergleich mit berechneten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren den aromatischen Protonen **2** und das bei 7,71 ppm den Protonen **3** zugeordnet. Die schwachen Signale bei 1,04 ppm und 3,22 ppm sind auf Spuren von Diethylether zurückzuführen, welcher zur Aufarbeitung des Produkts verwendet wurde.

4.1.6.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

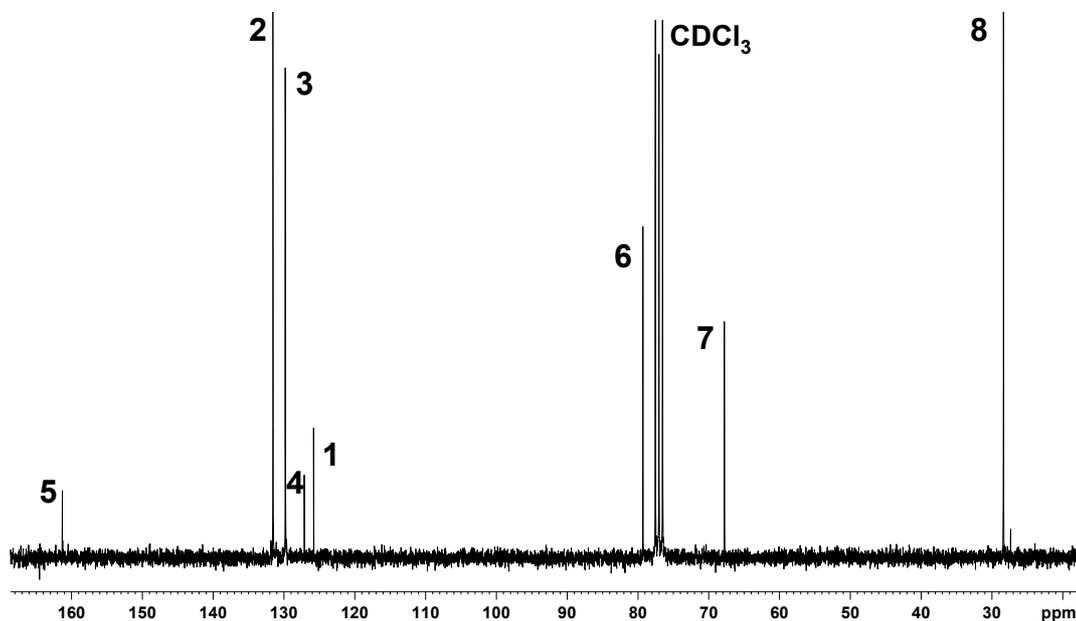


Abb. 10: ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** in CDCl_3

Tab. 1: Zuordnung der Signale aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **2**

δ_{gemessen} [ppm]	$\delta_{\text{berechnet}}$ [ppm]	zugeordnete C-Atome
28,4	28,3	C-Atome der Methylgruppen 8
67,8	67,5	quartäres C-Atom des Oxazolin-Rings 7
79,3	79,1	C-Atom der Methylen-Gruppe des Oxazolin-Rings 6
125,8	126,1	aromatisches C-Atom 1
127,1	130,4	aromatisches C-Atom 4
129,8	126,4	aromatische C-Atome 3
131,6	131,9	aromatische C-Atome 2
161,3	161,8	quartäres C-Atom des Oxazolin-Rings 5

Mit Hilfe des Programms für Spektrensimulation (ACD/Chemsketch 5.11) konnten die $\delta_{\text{berechnet}}$ -Werte (Tab. 1) ermittelt werden. Durch den Vergleich dieser mit den gemessenen δ -Werten, können alle Peaks des ^{13}C -NMR-Spektrums von **2** (Abb.10) den C-Atomen des Oxazolins zugeordnet werden, wobei sich die quartären Kohlenstoffatome durch ihre deutlich geringere Intensität auszeichnen.

4.1.6.3. IR-Spektroskopie

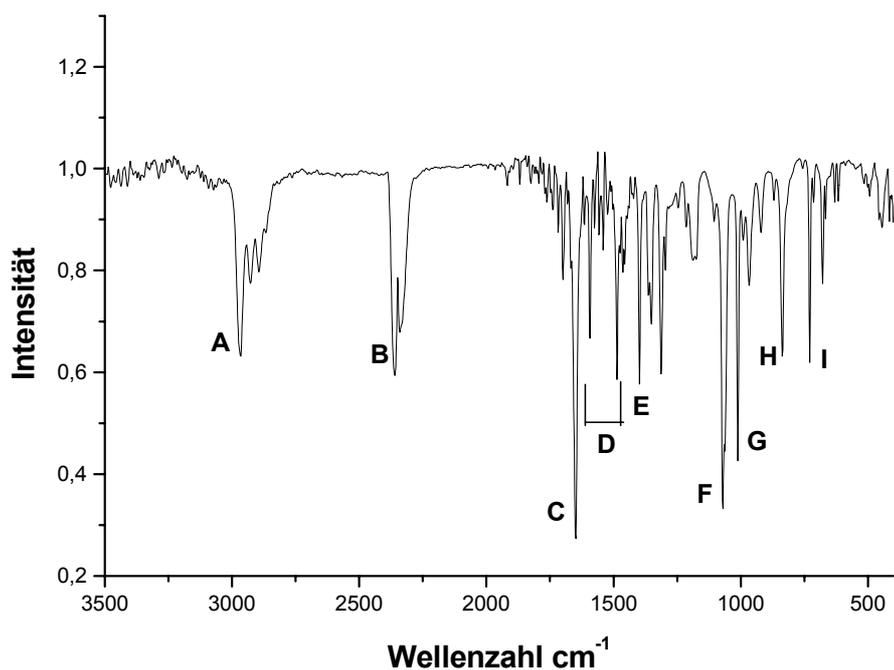


Abb. 11: IR-Spektrum von 2, KBr-Pressling

In Tabelle 2 werden die durch Buchstaben gekennzeichneten Banden des IR-Spektrums (Abb. 11) Molekülgruppen und den entsprechenden Formen der Molekülschwingung zugeordnet.

Tab. 2: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von 2

Bande	Wellenzahl [cm^{-1}]	Gruppe	Schwingungsform
A	2970-2930	CH_2	(C-H)-Valenzschwingung
B	2349	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Valenzschwingung
C	1650	$\text{C}=\text{N}$	Valenzschwingung
D	1590-1480	arom. Ring	(C=C)-Valenzschwingung
E	1390	CH_3	sym. Deformationsschwingung
F	1070	Aryl-Br	Gerüstschwingung
G	1011	C-O-C	Valenzschwingung in Ringen
H	840	Zwei benachbarte arom. H-Atome	H-Deformationsschwingung (out of plane) 1,4-Disubstitution
I	730	CH_2	Rocking-Schwingung

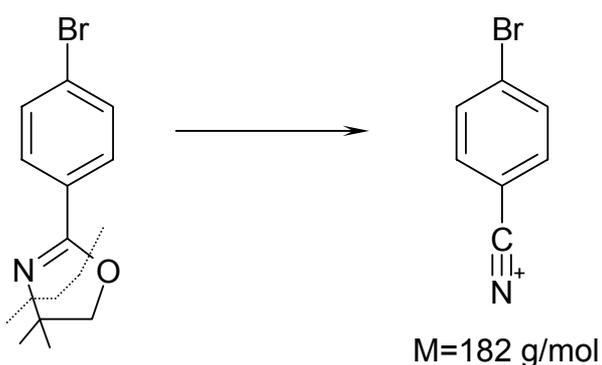
Die Bande B der Kohlenstoffdioxid-Valenzschwingung ist ein Artefakt und sehr häufig in IR-Spektren zu sehen. Sie ist auf die unvollständige Kompensation mit der background-Messung zurückzuführen (speziell bei Messung gegen Luft). Eine für das Oxazolin sehr charakteristische Schwingung ist die (C=N)-Valenzschwingung,³⁹ die die intensivste Bande C des IR-Spektrums erzeugt.

4.1.6.4. Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum von **2** zeigt einen Peak bei $m/z = 256/254$ (Molekülpeak M von **2**). Zudem zeigt das Spektrum das für Brom typische Isotopenmuster (vgl. 5.3.3.) mit zwei nahezu gleich intensiven Peaks mit einem Abstand von 2 m/z .

Zuordnung der intensivsten Fragmentierungs-Peaks aus dem Massenspektrum

- $m/z = 256/254$ (3,2 %)
 - $m/z = 255/253$ (8,8 %)
 - entsteht durch die Abspaltung eines Protons [M-1]
- $m/z = 240/238$ (100 %)
 - ist durch die Abspaltung eines Protons und einer Methylgruppe zu erklären [M-16]
- $m/z = 184/182$ (28 %)
 - kommt durch die Aufspaltung des Oxazolin-Rings zustande [M-72]

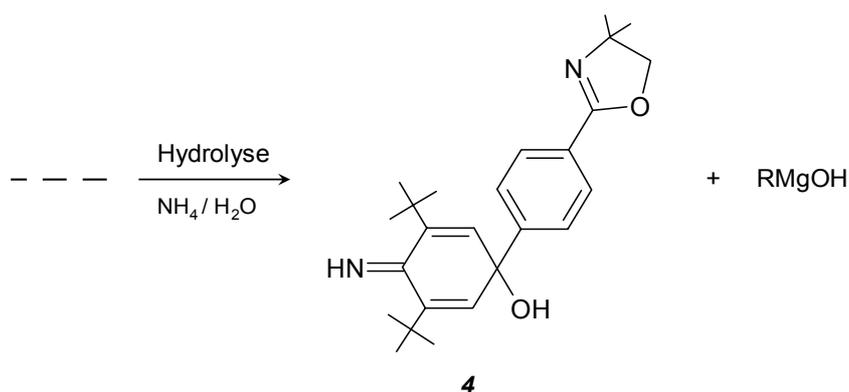
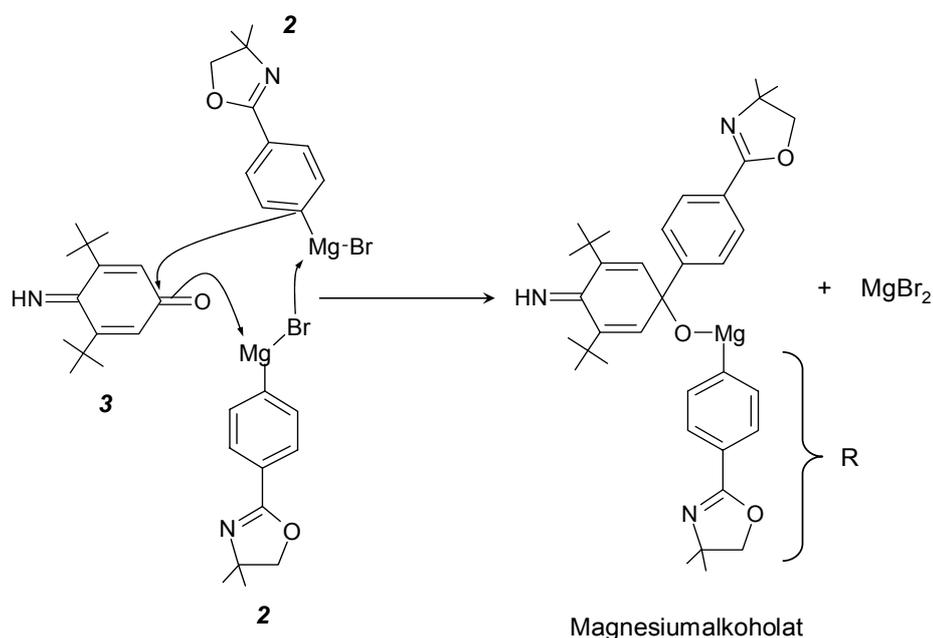


- $m/z = 102$ (7,2 %)
 - entsteht durch die anschließende Abstraktion von Br^+

Durch die spektroskopischen Untersuchungen, die massenspektrometrischen Messungen und deren Vergleich mit Messwerten aus der Literatur³⁹ konnte das hergestellte Produkt **2** weitgehend charakterisiert und die Darstellung des Oxazolins **2** bestätigt werden.

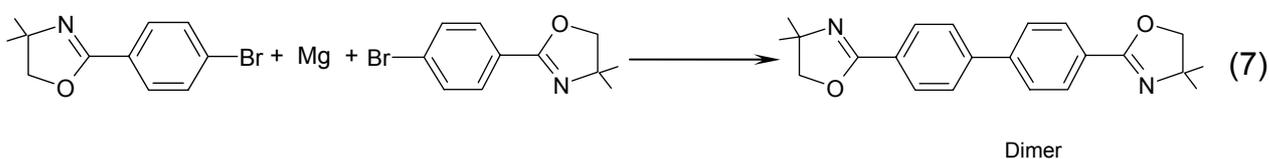
4.1.7. Darstellung des Iminochinols **4**^{15,16,41}

Zur Darstellung des 3,5-Di-*tert*-butyl-1-[4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)phenyl]-4-iminocyclohexa-2,5-dien-1-ols **4** wird zunächst das 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin **2** mit Mg zum Grignard-Reagenz umgesetzt. Dieses reagiert dann in der anschließenden Grignard-Reaktion mit dem Chinonimin **3** zum Iminochinol **4**. Für die Addition wird dabei ein sechsgliedriger Übergangszustand in Betracht gezogen.⁴²



Schema 6: Grignard-Reaktion zur Darstellung von **4**

Die experimentelle Durchführung dieser Reaktion ergab eine störende Nebenreaktion bei der Darstellung des Grignard-Reagenz. Dabei bildete sich das Dimer 2-[4'-(4'',4''-Dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)-1,1'-biphenyl-4-yl]-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin so schnell (7), dass dieses zum Hauptprodukt wurde. Diese nucleophile Substitution des carbanionoiden C-Atoms der Organometallverbindung am C-Atom der Halogenverbindung wird als Wurtzsche Synthese bezeichnet, und ist z.B. auch bei der Bildung von Grignard-Reagenzien der Allyl- und Benzylhalogenide zu beobachten.⁴³



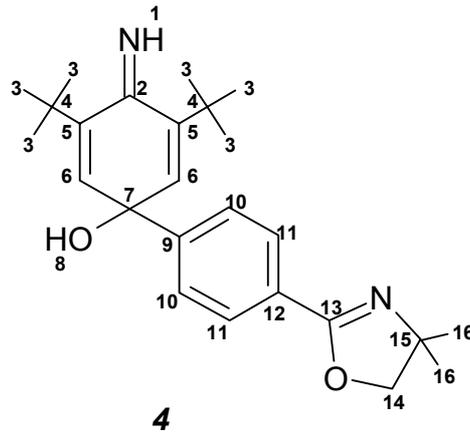
Eine mögliche Erklärung für diese Dimerisierung liefert der Mechanismus der Bildung von Grignard-Verbindungen. Stereochemische, kinetische und andere Ergebnisse deuten darauf hin, dass freie Radikale als Zwischenstoffe auftreten. Eine erhöhte Reaktionstemperatur fördert zunehmend die Radikalbildung und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit für eine Dimerisierung der R-Reste der Halogenverbindung Hal-R.⁴⁴

Durch Einhalten einer möglichst niedrigen Arbeitstemperatur und langsames Zutropfen der Halogenverbindung, konnte diese Dimerisierung bei der Darstellung von **4** auf ein Minimum beschränkt werden, so dass die Ausbeute an **4** über 50 % lag.

4.1.8. Charakterisierung des Iminochinols **4**

Zur Charakterisierung des hergestellten Iminochinols **4** wurden spektroskopische Untersuchungen mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ¹³C, ¹H-Shift-Korrelation-NMR, IR-Spektroskopie und massenspektrometrische Messungen durchgeführt.

Analog zu **4.1.6.** werden für die Diskussion der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung wiederum verschiedene Zahlen zugeordnet.



4.1.8.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

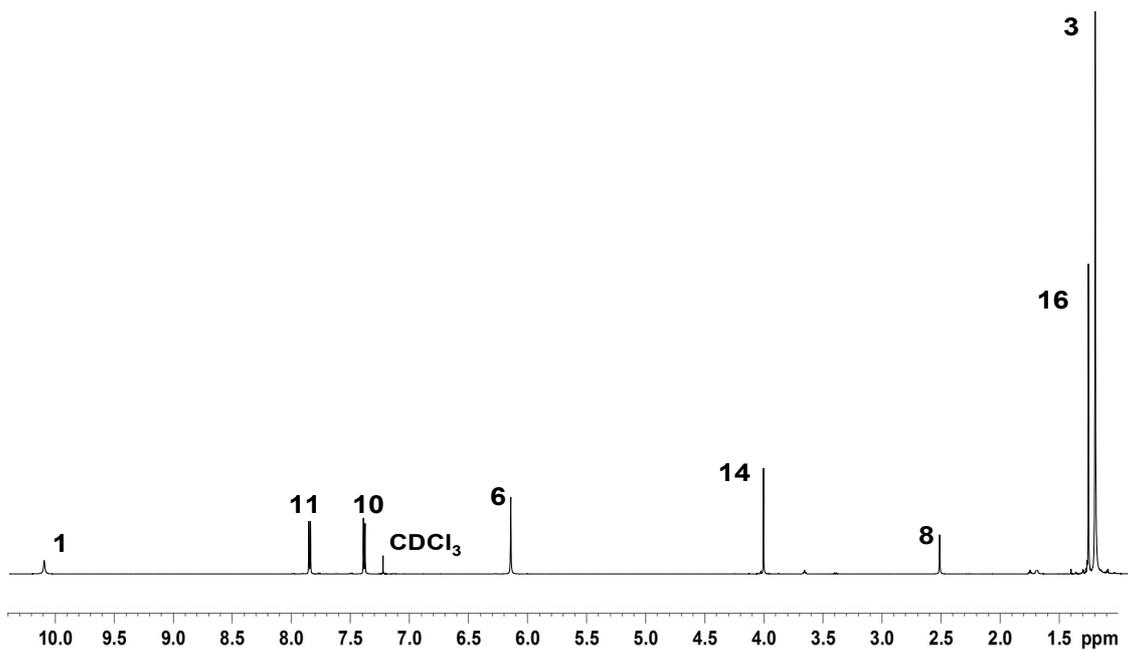


Abb. 12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** in CDCl_3

Durch den Vergleich der gemessenen δ -Werte der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb.12) mit berechneten δ -Werten, können die Peaks des Spektrums den Protonen des Iminoquinols **4** zugeordnet werden. Zudem wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** mit den Spektren von Iminoquinolen ähnlicher Struktur verglichen.¹⁵ Das Singulett bei 1,24 ppm kann dabei auf die Protonen **3** der beiden *tert*-Butyl-Gruppen zurückgeführt

werden. Das Integral unter diesem Peak entspricht damit 18 H und alle anderen Integralwerte werden auf diesen Wert bezogen.

Der Peak bei 1,3 ppm, dessen Integration 6,5 H ergibt, kann den H-Atomen **16** der Methylgruppen des Oxazolin-Rings zugeordnet werden. Das weitere Singulett bei 2,5 ppm mit einem Integral von 1 wird von dem H-Atom **8** der Hydroxylgruppe erzeugt. Außerdem kann das Signal bei 4,01 ppm, dessen Integral 2 beträgt, den Protonen **14** des Oxazolin-Rings zugeordnet werden. (vgl. **4.1.6.1**) Im aromatischen Bereich sind zwei Dubletts zu erkennen, die von den aromatischen Protonen **10** und **11** erzeugt werden. Wegen verschiedener *para*-Substituenten des Benzolrings sind die beiden Protonenpaare **10** und **11** weder chemisch noch magnetisch äquivalent und sie erzeugen damit jeweils ein eigenes Signal, dessen Integration 2 H entspricht. Durch die $^3J_{\text{ortho}}$ -Kopplung ($J \approx 10$ Hz) werden die beiden Signale in Dubletts aufgespalten. Nach dem berechneten Spektrum kann dabei das Dublett bei 7,35 ppm den aromatischen Protonen **10** und das bei 7,81 ppm den Protonen **11** zugeordnet werden. Das verbleibende Singulett bei 6,12 ppm (Integral=2) lässt sich den Vinyl-Protonen **6** und das breite Signal bei 10,04 ppm (Integral=0,9) dem H-Atom **1** der Imingruppe zuordnen.

4.1.8.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

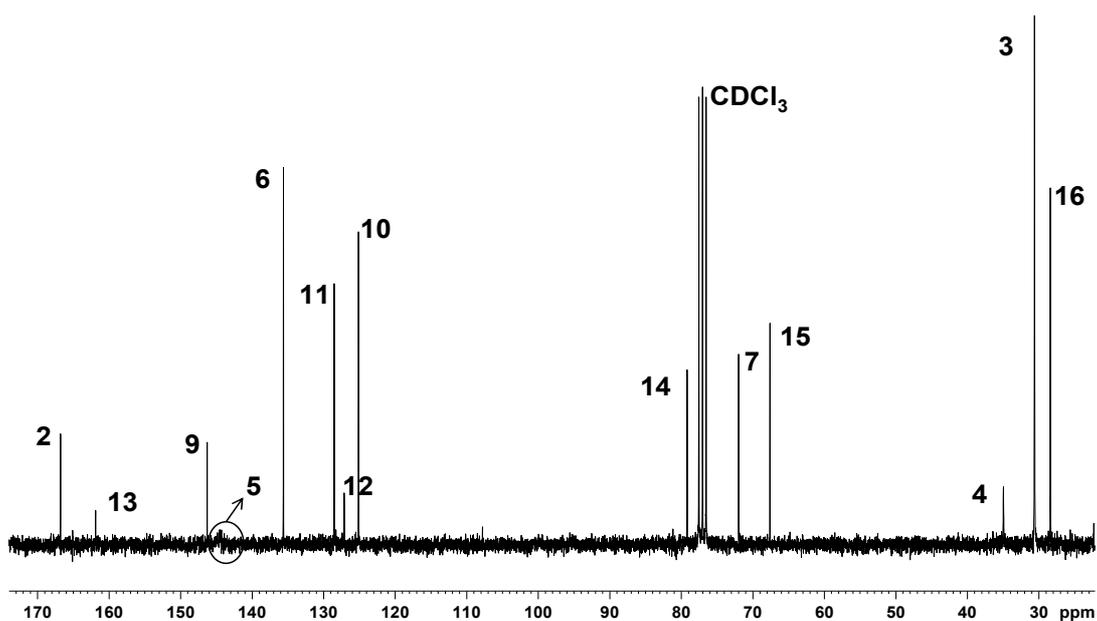


Abb. 13: ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** in CDCl_3

Durch Inkrementberechnung wird folgende Zuordnung der Signale getroffen.

Tab. 3: Zuordnung der Signale aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **4**

δ_{gemessen} [ppm]	$\delta_{\text{berechnet}}$ [ppm]	zugeordnete C-Atome
28,4	28,3	C-Atome der Methylgruppen 16
30,6	30,9	C-Atome der <i>tert</i> -Butyl-Gruppen 3
35,0	35,2	quartäre C-Atome der <i>tert</i> -Butyl-Gruppen 4
67,6	67,7	quartäres C-Atom des Oxazolin-Rings 15
72,0	71,8	C-Atom 7
79,2	79,2	C-Atom des Oxazolin-Rings 14
125,1	124,8	aromatische C-Atome 10
127,1	130,1	quartäres aromatisches C-Atom 12
128,5	131,8	aromatische C-Atome 11
135,6	137,7	vinyl-C-Atome 6
143,0	143,0	quartäre vinyl-C-Atome 5
146,3	146,4	quartäres aromatisches C-Atom 9
161,9	161,4	quartäres C-Atom des Oxazolin-Rings 13
166,8	167,5	C-Atom 2

Wie die Tabelle 3 zeigt stehen die gemessenen und berechneten δ -Werte im guten Vergleich zueinander, so dass alle Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums von **4** (Abb. 13) den C-Atomen des Iminoquinols **4** zugeordnet werden können.

Das Signal der quartären Vinyl-C-Atome **5** ist im Spektrum jedoch fast nicht oder nur sehr schwach durch ein stark verbreitertes Signal bei 143,0 ppm zu erkennen.^{19,41} Dies lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass die beiden voluminösen *tert*-Butyl-Gruppen das „Durchschwingen“ des Protons der Imingruppe sterisch hindern und die beiden C-Atome **5** damit wegen der unsymmetrischen Imingruppe chemisch nicht äquivalent sind.^{19,41} Sie müssten daher eigentlich zwei Signale im NMR-Spektrum ergeben. Diese erscheinen hier jedoch aufgrund ihrer sehr geringen Intensität als nur ein aber verbreitertes Signal. Um eine Aufspaltung des Signals in zwei Signale der C-Atome **5** zu beobachten, wurde ein ^{13}C -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur (Abb. 14) aufgenommen. Durch Abkühlen lässt sich das „Durchschwingen“ des H-Atoms der Imingruppe verlangsamen. Analog dazu wurde auch ein ^{13}C -NMR-Spektrum bei einer höheren Temperatur (Abb. 15) aufgenommen,

um durch ein schnelleres „Durchschwingen“ des Protons das Signal zu verschmälern und damit sichtbar zu machen.

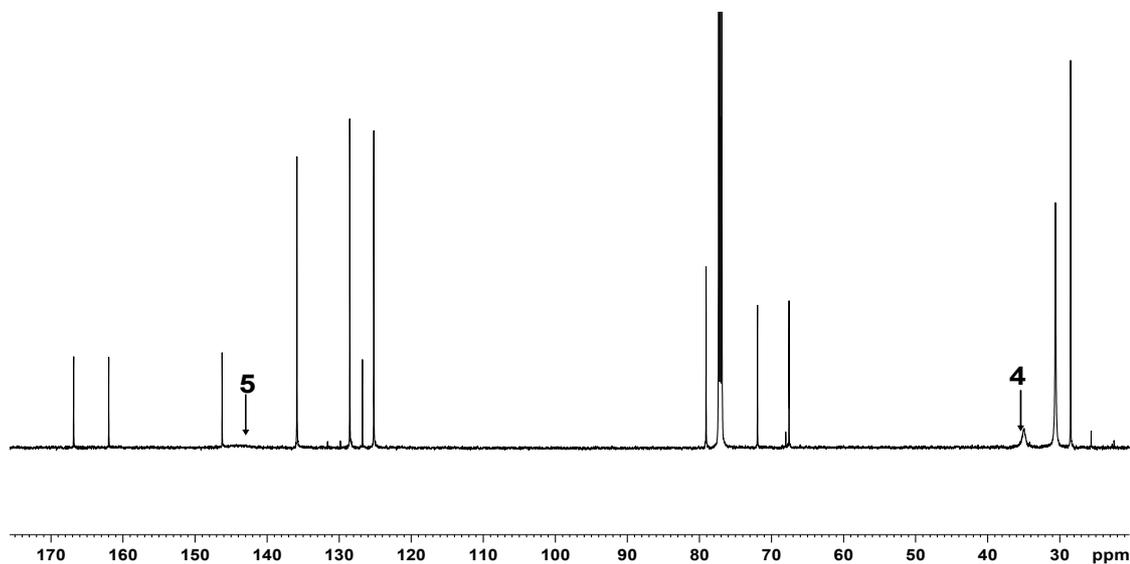


Abb. 14: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4 in CDCl_3 bei 273 K

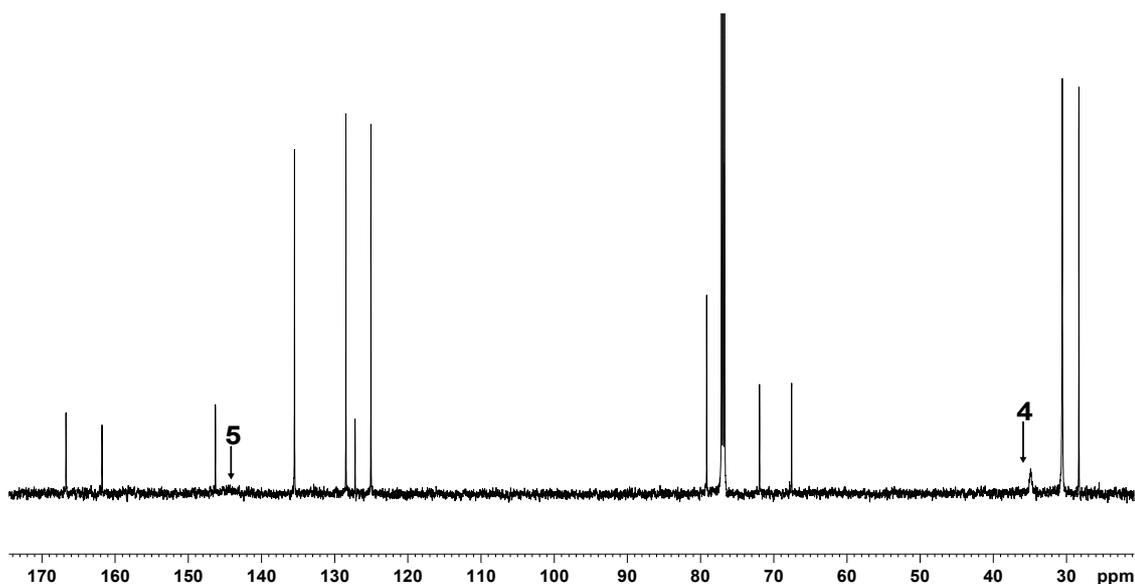


Abb. 15: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4 in CDCl_3 bei 323 K

Aus dem aufgenommenem ^{13}C -NMR-Spektrum bei 273 K kann trotz gering erkennbarer Linienverbreiterung des Signals der quartären C-Atome **5** keine Aufspaltung in zwei Signale beobachtet werden. Beim Peak der quartären C-Atome **4** ist diese Linienverbreiterung viel deutlicher sichtbar. Jedoch wird auch hier das Signal nicht aufgespalten. Analog dazu ist beim Spektrum bei 323 K nur eine geringfügige Verschmälerung des Signals **5**, dagegen eine deutliche Verengung des Signals **4** erkennbar. Die Tatsache, dass die Temperaturänderung keinen großen Effekt zeigt, weist auf eine weitere mögliche Erklärung des stark verbreiterten Signals **5** hin, nämlich die Protonenaustauschreaktion.^{19,41} Dabei kommt es zu einem raschen Protonen-Austausch zwischen der Imingruppe und den Lösungsmittelmolekülen, was auch zu stark verbreiterten bzw. kaum sichtbaren Signalen im Spektrum führen kann.

4.1.8.3. ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelations-NMR-Spektroskopie (HMBC)

Um die Zuordnung des stark verbreiterten Signals bei 143,0 ppm zu den C-Atomen **5** und auch die Zuordnungen der anderen quartären C-Atome zu bestätigen, wurde ein ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelation-NMR-Spektrum (HMBC = heteronuclear multiple bond correlation) aufgenommen. Diese NMR-Messmethode eignet sich besonders zur Bestimmung von quartären C-Atomen, denn sie beruht auf der Existenz kleinerer CH-Kopplungen ($^2J_{\text{C,H}}$ und $^3J_{\text{C,H}}$), wobei die kleineren Kopplungen viel intensiver erscheinen als die größeren. Die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen dagegen sind nicht sichtbar.⁴⁵ Da die anderen C-Atome alle durch Inkrementberechnungen Signalen des ^{13}C -NMR-Spektrums zugeordnet werden können, wird hier die Zuordnung der quartären C-Atome durch Kreuzpeaks des Korrelationsspektrums diskutiert. Das ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelations-NMR-Spektrum von **4** (Abb. 16) zeigt fast ausschließlich die $^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen der quartären C-Atome, deren Kreuzpeaks durch Buchstaben gekennzeichnet sind.

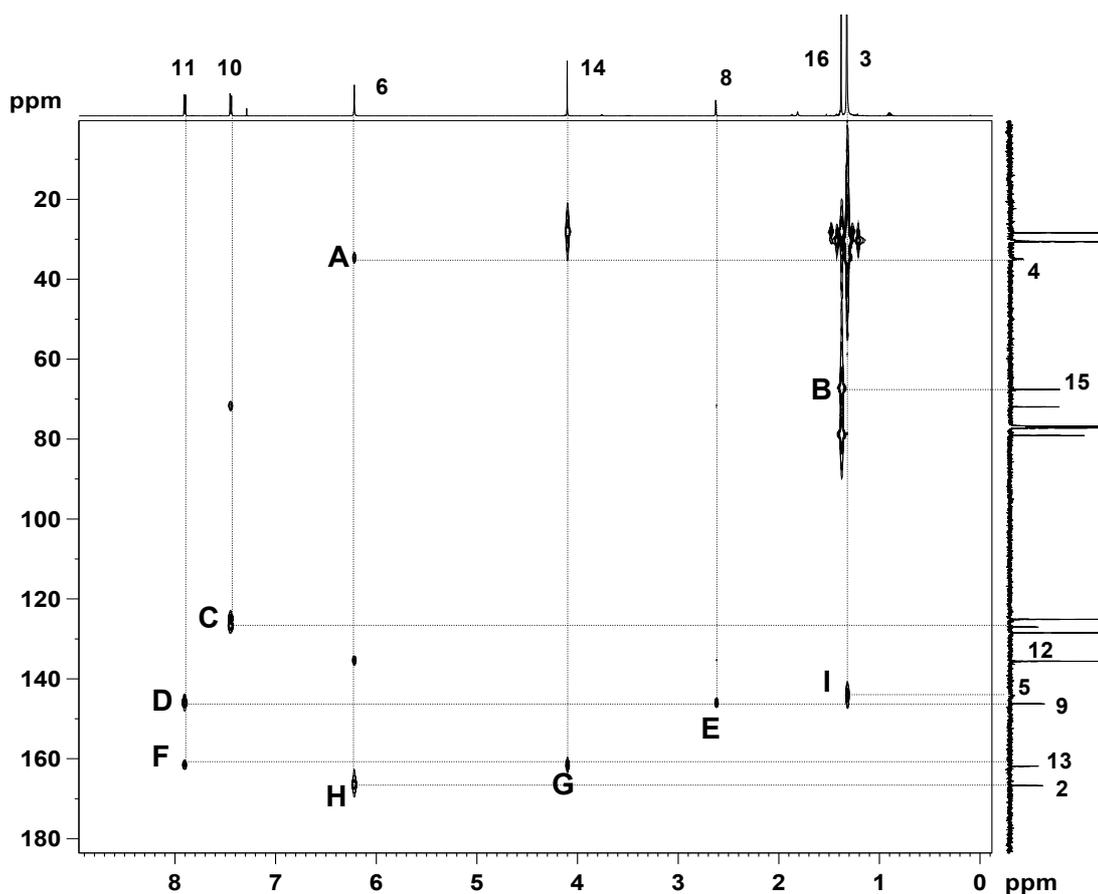


Abb. 16: ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelations-NMR-Spektrum von **4** in CDCl_3

Der Peak bei 35,0 ppm ist – wie bereits oben erwähnt – auf das Kohlenstoffatom **4** zurückzuführen, was durch den Kreuzpeak **A** belegt wird. Dieser zeigt eine $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ –Kopplung des C-Atoms **4** zu den Vinyl-Protonen **6**.

Durch den Kreuzpeak **B** kann das Signal bei 67,6 ppm im ^{13}C -Spektrum auf das quartäre C-Atom des Oxazolinrings **15** zurückgeführt werden. Dieser zeigt eine $^2\text{J}_{\text{C,H}}$ –Kopplung zu den Protonen der Methylgruppen **16**.

Das C-Atom **12** erzeugt im ^{13}C -Spektrum ein Singulett bei 127,1 ppm, was durch den Kreuzpeak **C** bestätigt wird, der eine $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ –Kopplung des C-Atoms **12** zu den aromatischen Protonen **10** zeigt.

Die Kreuzpeaks **D** und **E** zeigen die $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ –Kopplungen des C-Atoms **9**, welches mit den aromatischen Protonen **11** und dem Proton der Hydroxylgruppe **8** koppelt. Damit ist das Signal bei 146,3 ppm dem C-Atom **9** zuzuordnen.

Das Signal bei 161,9 ppm im ^{13}C -Spektrum wird durch das C-Atom **13** erzeugt, was durch die beiden Kreuzpeaks **F** und **G** bestätigt wird. Diese zeigen die $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ –Kopplungen des C-Atoms **13** zu den aromatischen Protonen **11** und zu den Protonen des Oxazolin-Rings **14**.

Durch den Kreuzpeak **H** kann das Signal bei 166,8 ppm auf das C-Atom **2** zurückgeführt werden, welches eine $^3J_{C,H}$ -Kopplung zu den Vinyl-Protonen **6** aufweist.

Der Kreuzpeak **I** zeigt auch eine $^3J_{C,H}$ -Kopplung des C-Atoms **5**, dessen Signal bei 143,0 ppm im ^{13}C -Spektrum kaum sichtbar ist. Das zugehörige Protonensignal bei 1,24 ppm im 1H -Spektrum entspricht den Protonen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen **3**. Dass dieser Kreuzpeak dem Signal bei 143,0 ppm und nicht dem gleich danebenliegenden Signal bei 146,3 ppm entspricht, wird in einer Vergrößerung dieses Bereichs des ^{13}C , 1H -Shift-Korrelations-NMR-Spektrums deutlich. (Abb. 17)

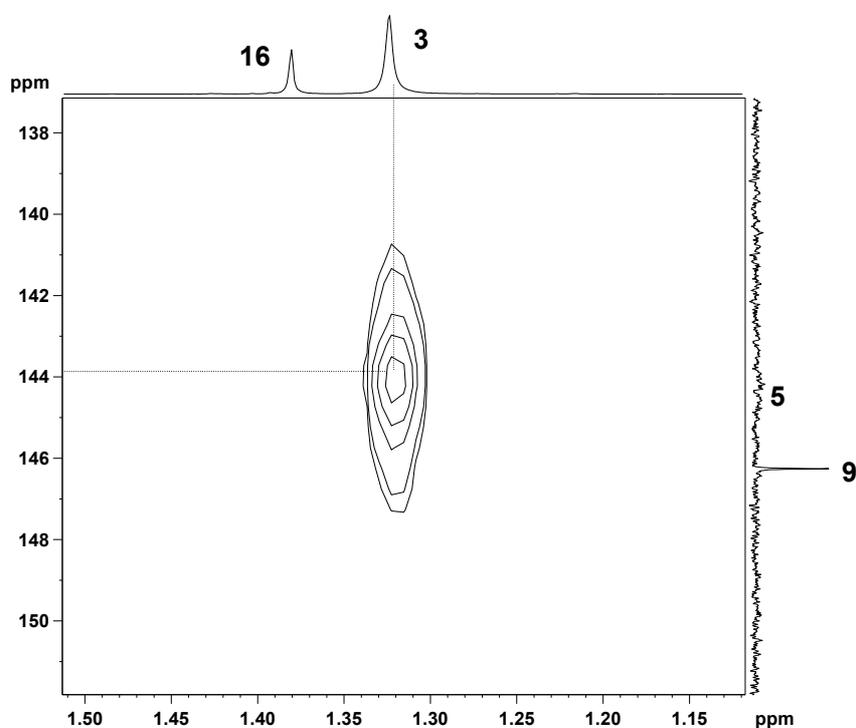


Abb. 17: Vergrößerung des ^{13}C , 1H -Shift-Korrelation-NMR-Spektrums von **4**

4.1.8.4. IR-Spektroskopie

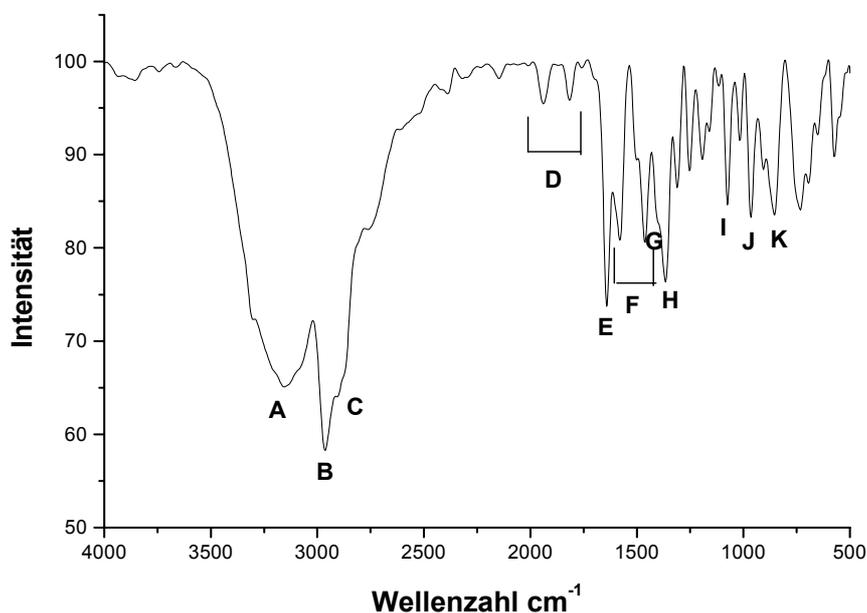


Abb. 18: IR-Spektrum von **4**, KBr-Pressling

Tab. 4: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von **4**

Bande	Wellenzahl [cm^{-1}]	Gruppe	Schwingungsform
A	3500-3000	NH, OH	(N-H)- und (O-H)-Valenzschwingung
B	2960	CH_2	aliphatische (C-H)-Valenzschwingung
C	2950	CH	aromatische (C-H)-Valenzschwingung
D	2000-1750	arom. Ring	Ober- und Kombinationsschwingung
E	1650	C=N	(C=N)-Valenzschwingung
F	1590-1460	arom. Ring	(C=C)-Valenzschwingung
G	1390	CH_3	sym. Deformationsschwingung
H	1365	OH	(O-H)-Deformationsschwingung
I	1080	ArylCOH	(C-O)-Valenzschwingung
J	964	Oxazolin-Ring	(C-O-C)-Valenzschwingung in Ringen
K	850	Zwei benachbarte arom. H-Atome	H-Deformationsschwingung (out of plane) 1,4-Disubstitution

Tabelle 4 zeigt die Zuordnung der durch Buchstaben markierten Banden des IR-Spektrums von **4** (Abb. 18) zu den Molekülgruppen des Iminochinols und zu den entsprechenden Formen der Molekülschwingung.

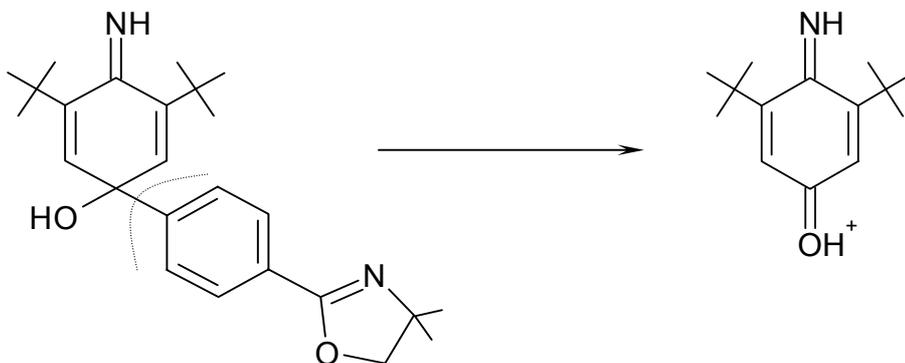
Die beiden intensivsten Banden des IR-Spektrums, welche durch die (N-H)-Valenzschwingung bzw. (O-H)-Valenzschwingung (Bande A) und die (C=N)-Valenzschwingung (Bande E) erzeugt werden, sind dabei sehr charakteristisch für das Iminochinol **4**.^{15,39}

4.1.8.5. Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von **4** ist ein Peak bei $m/z = 394$ sichtbar (Molekülpeak M von **4**). Zudem zeigt das Spektrum noch viele weitere intensitätsschwache Fragmentierungs-Peaks (siehe unten). Der intensivste Peak des Spektrums liegt bei $m/z = 377$ (vgl. 5.4.).

Zuordnung der intensivsten Fragmentierungs-Peaks aus dem Massenspektrum

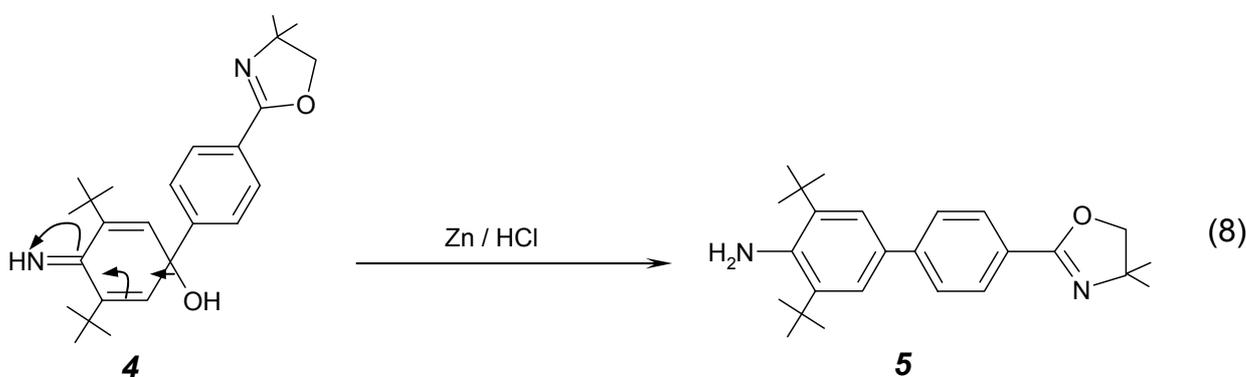
- $m/z = 394$ (1,6 %)
- $m/z = 377$ (100 %) entsteht durch die Abspaltung der OH-Gruppe [M-17]
- $m/z = 237$ (17,6 %) ist durch die Abspaltung einer *tert*-Butyl-Gruppe $C_4H_9^+$ zu erklären [M-57]
- $m/z = 220,2$ (23,2 %) kommt durch die Abspaltung des Oxazolin-Rings und eines Benzolrings unter Spaltung des Biphenyls zustande [M-174,1]



Durch die spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen konnte das hergestellte Iminochinon **4** charakterisiert und durch den weitgehenden Vergleich der erhaltenen Messwerte mit der Literatur^{15,19,39,41} konnte die Darstellung von **4** bestätigt werden.

4.1.9. Reduktion des Iminochinols **4** zum Aminobiphenyl **5**

Das Iminochinol **4** wird durch Zn als Reduktionsmittel unter Zutropfen von konz. HCl zum 3,5-Di-tert-butyl-4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)-1,1'-biphenyl-4-amin **5** umgesetzt.^{15,19,41}

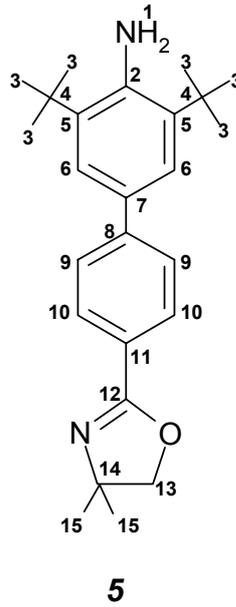


Bei der Reduktion des Iminochinols **4** (8) wurde das Anilin **5** erhalten, welches mit Hilfe präparativer HPLC gereinigt wurde. Man kann sich vorstellen, dass bei dieser Reaktion (8), da die Reduktion unter Säurezugabe durchgeführt wird, gleich die Spaltung der Schutzgruppe unter Ausbildung der Carbonsäure **1** erfolgen könnte. Das Experiment zeigt jedoch, dass in Gegenwart von Säure bei Raumtemperatur noch keine Ring-Spaltung des Oxazolins erfolgt. Diese Beobachtung stimmt damit mit dem bereits früher untersuchten Reaktionsverhalten von aromatischen Oxazolinen überein.³⁸ Aromatische Oxazoline lassen sich nicht wie aliphatische Oxazoline bereits in saurer Lösung bei Raumtemperatur spalten. Daher muss die Abspaltung der Schutzgruppe in einem weiteren Reaktionsschritt erfolgen (4.1.11.).

4.1.10. Charakterisierung des Aminobiphenyls **5**

Die Charakterisierung des hergestellten Aminobiphenyls **5** erfolgt mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ¹³C, ¹H-Shift-Korrelations-NMR, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und der cyclischen Voltammetrie.

Dabei werden für die Diskussion der NMR-Spektren in Analogie zu **4.1.5.** und **4.1.8.** den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen mit gleicher chemischer Umgebung gleiche Zahlen zugewiesen und diese mit Ziffern versehenen Atome dann den entsprechenden Signalen in den Spektren zugeordnet.



4.1.10.1. ¹H-NMR-Spektroskopie

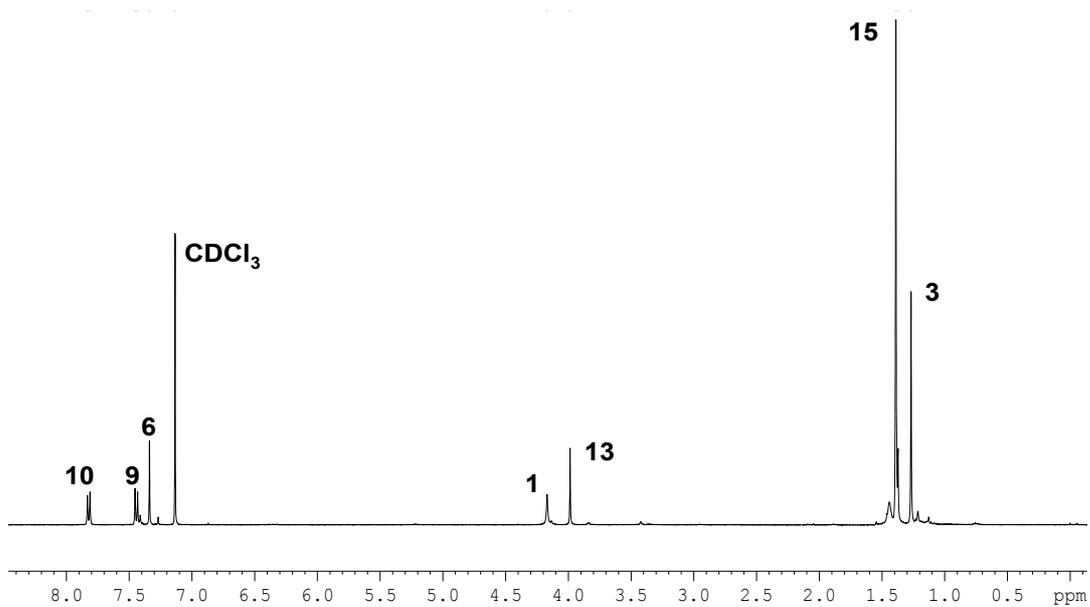


Abb. 19: ¹H-NMR-Spektrum von **5** in CDCl₃

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** (Abb.19) zeigt ein Singulett bei 1,27 ppm, welches durch den Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von **4** (Abb. 12) und mit dem berechneten Spektrum von **5** auf die Protonen **15** der beiden Methyl-Gruppen des Oxazolin-Rings zurückzuführen ist. Das Integral unter diesem Peak entspricht daher 6 H und die Integralwerte der restlichen Signale im Spektrum werden damit auf diesen Wert bezogen.

Der Peak bei 1,39 ppm, dessen Integration 18,5 ergibt, kann den H-Atomen **3** der beiden *tert*-Butyl-Gruppen zugeordnet werden. Das weitere Singulett bei 4,01 ppm mit einem Integral von 2 wird von den H-Atomen **13** des Oxazolin-Rings erzeugt. Außerdem kann das breite Signal bei 4,15 ppm, dessen Integral ebenfalls 2 H entspricht, den Protonen **1** der Aminogruppe zugeordnet werden. Die beiden aromatischen Protonenpaare **9** und **10** erzeugen wegen der unterschiedlichen *para*-Substituenten wiederum zwei Dubletts (Kopplungskonstante $J \approx 8,3$ Hz). Dabei kann mit Hilfe der berechneten δ -Werte für die Protonen des Biphenyls **5** das Dublett bei 7,4 ppm den aromatischen Protonen **9** und das Dublett bei 7,82 den Protonen **10** zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich ist zudem ein Singulett (Integral=2) bei 7,34 ppm sichtbar. Dieses kann schließlich den aromatischen Protonen **6** zugeordnet werden.

4.1.10.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

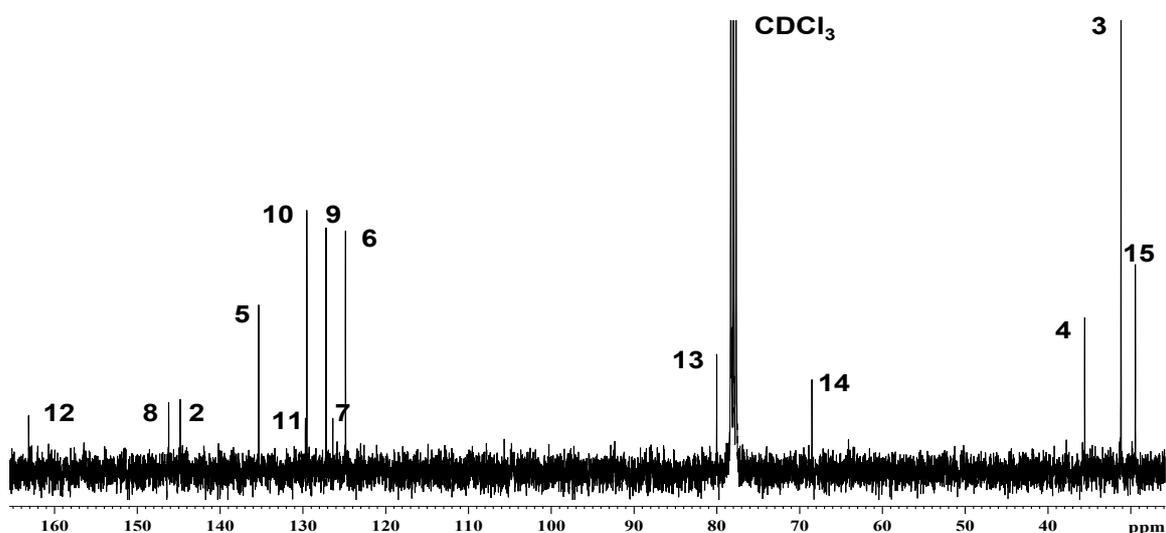


Abb. 20: ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** in CDCl_3

Durch Inkrementberechnung wurde folgende Zuordnung der Signale getroffen.

Tab. 5: Zuordnung der Signale aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **5**

δ_{gemessen} [ppm]	$\delta_{\text{berechnet}}$ [ppm]	zugeordnete C-Atome
29,4	28,4	C-Atome der Methylgruppen 15
31,2	29,7	C-Atome der <i>tert</i> -Butyl-Gruppen 3
35,6	39,6	quartäre C-Atome der <i>tert</i> -Butyl-Gruppen 4
68,5	67,7	quartäres C-Atom des Oxazolin-Rings 14
80,0	79,2	C-Atom des Oxazolin-Rings 13
124,8	122,1	aromatische C-Atome 6
126,4	132,0	quartäres aromatisches C-Atom 7
127,2	123,6	aromatische C-Atome 9
129,5	130,8	aromatische C-Atome 10
129,7	133,0	quartäres aromatisches C-Atom 11
135,3	141,9	quartäre aromatische C-Atome 5
144,8	148,4	C-Atom 2
146,2	141,5	quartäres aromatisches C-Atom 8
163,1	161,4	quartäres C-Atom des Oxazolin-Rings 12

Durch den Vergleich der gemessenen mit den berechneten δ -Werten (Tab.5) können alle Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums von **5** (Abb. 20) den C-Atomen des Aminobiphenyls **5** zugeordnet werden. Und im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** (Abb. 13) besitzen hier die quartären C-Atome **4** und **5** bedingt durch die Symmetrie der Aminogruppe deutlich größere Intensitäten. Dennoch zeigt die Tabelle 6 zum Teil größere Abweichungen der Signale der quartären Kohlenstoffatome von **5** vom berechneten Spektrum. Die größte Differenz zwischen gemessener und berechneter Verschiebung δ liefert das quartäre aromatische C-Atom **5** mit 6,6 ppm.

Zur Bestätigung der Zuordnung der quartären C-Atome, deren Signalintensitäten deutlich geringer sind als die der übrigen Signale, wird auch hier (vgl. 4.1.8.3.) ein ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelations-NMR-Spektrum (HMBC) aufgenommen.

4.1.10.3. ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelation-NMR-Spektroskopie (HMBC)

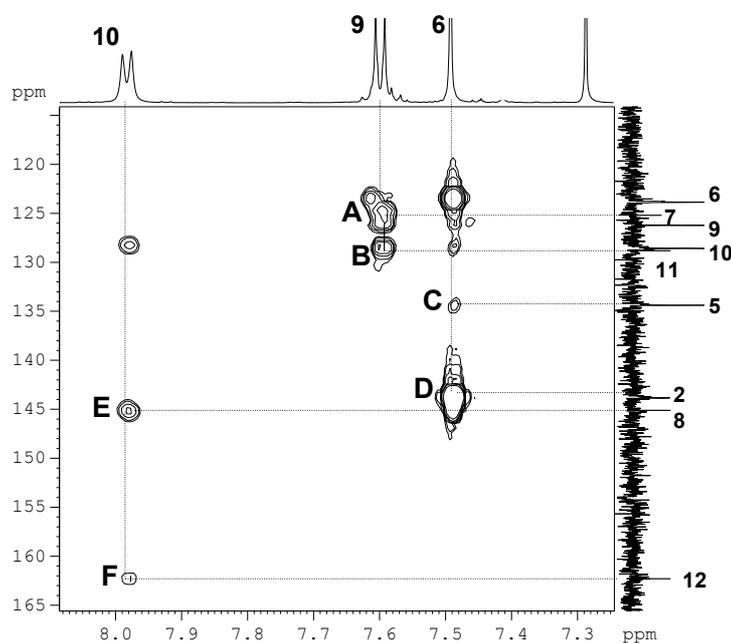


Abb. 21: ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelations-NMR-Spektroskopie (HMBC) von **5** in CDCl_3 , Aromaten-Bereich

Der Ausschnitt des ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelations-NMR-Spektrums von **5** (Abb. 21) des aromatischen Bereichs zeigt die $^2\text{J}_{\text{C,H}}$ – und $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ – Kopplungen der quartären C-Atome von **5**, wobei die $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ – Kopplungen deutlich intensivere Kreuzpeaks liefern als die $^2\text{J}_{\text{C,H}}$ – Kopplungen.

Der Peak bei 126,4 ppm ist dabei auf das Kohlenstoffatom **7** zurückzuführen, was durch den Kreuzpeak **A** belegt wird. Dieser zeigt eine $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ – Kopplung des C-Atoms **7** zu den aromatischen Protonen **9**.

Der Kreuzpeak **B** weist aufgrund seiner Intensität auf eine $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ – Kopplung eines C-Atoms von **5** mit den aromatischen Protonen **9** hin. Man könnte hier meinen, dass **B** den aromatischen C-Atomen **10** zugewiesen werden kann. Die C-Atome **10** zeigen jedoch nur eine $^2\text{J}_{\text{C,H}}$ – Kopplung zu den aromatischen Protonen **9**. Somit kann der Kreuzpeak **B** dem gleich daneben liegenden Signal des quartären C-Atoms **11** bei 129,5 ppm zugeordnet werden.

Die quartären aromatischen C-Atome **5** erzeugen im ^{13}C -Spektrum ein Singulett bei 135,3 ppm. Sie besitzen eine $^2\text{J}_{\text{C,H}}$ – Kopplung zu den aromatischen Protonen **6**, was durch den intensitätsschwachen Kreuzpeak **C** belegt wird.

Der Kreuzpeak **D** zeigt die $^3J_{C,H}$ -Kopplung des C-Atoms **2**, welches mit den aromatischen Protonen **6** koppelt. Damit ist das Signal bei 144,8 ppm dem C-Atom **2** zuzuordnen.

Das Signal bei 146,2 ppm im ^{13}C -Spektrum wird durch das C-Atom **8** erzeugt, was durch den Kreuzpeak **E** bestätigt wird. Dieser zeigt die $^3J_{C,H}$ -Kopplung des C-Atoms **8** zu den aromatischen Protonen **10**.

Durch den Kreuzpeak **F** kann schließlich das Signal bei 163,1 ppm auf das C-Atom **12** zurückgeführt werden, welches ebenfalls eine $^3J_{C,H}$ -Kopplung zu den aromatischen Protonen **10** aufweist.

Damit können nun alle Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums den C-Atomen von **5** zugeordnet werden.

4.1.10.4. IR-Spektroskopie

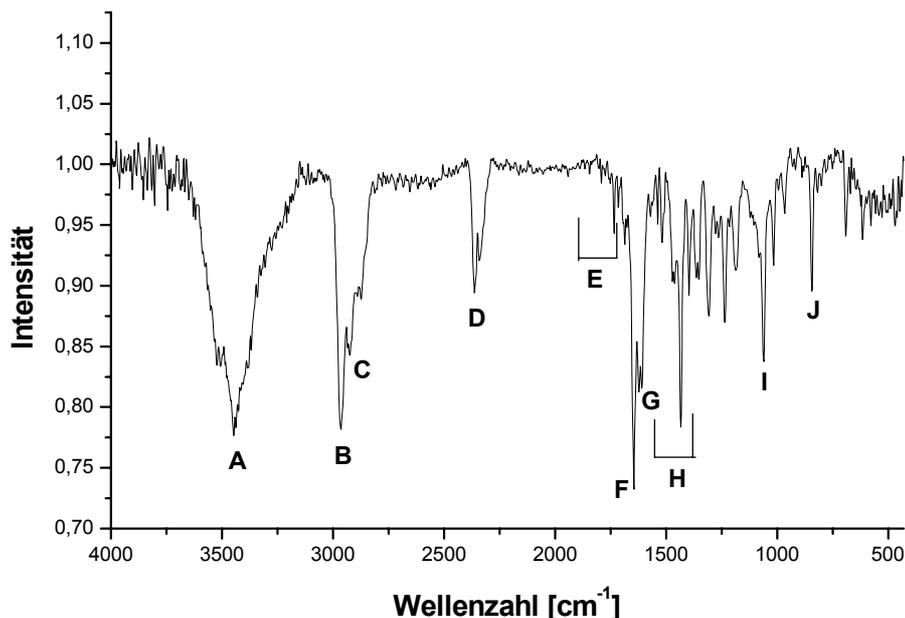


Abb. 22: IR-Spektrum von **5**, KBr-Pressling

Für die Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von **5** (Abb. 22) werden diese durch Buchstaben gekennzeichnet und in Tabelle 6 dann den entsprechenden Molekülgruppen und den Formen der Molekülschwingung in **5** zugeordnet.

Tab. 6: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von **5**

Bande	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Gruppe	Schwingungsform
A	3500-3200	NH ₂	(N-H)-Valenzschwingung
B	2970	CH ₂	aliphatische (C-H)-Valenzschwingung
C	2960	CH	aromatische (C-H)-Valenzschwingung
D	2360	O=C=O	Valenzschwingung
E	1800-1700	arom. Ring	Ober- und Kombinationsschwingung
F	1646	C=N	(C=N)-Valenzschwingung
G	1630	NH ₂	(N-H)-Deformationsschwingung
H	1600-1510	arom. Ring	(C=C)-Valenzschwingung
I	1061	Oxazolin-Ring	(C-O-C)-Valenzschwingung in Ringen
J	844	Zwei benachbarte arom. H-Atome	H-Deformationsschwingung (out of plane) 1,4-Disubstitution

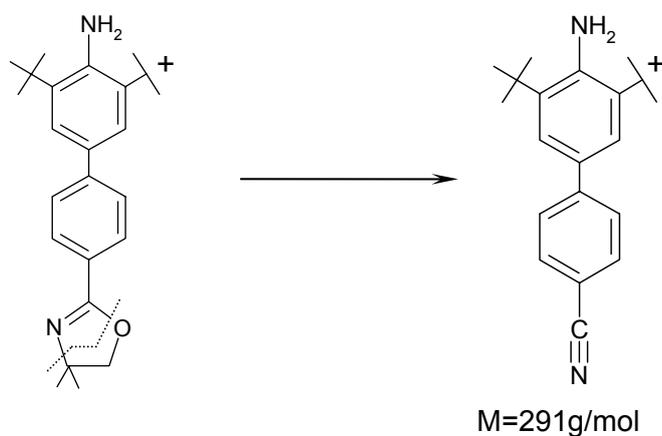
Im Vergleich zu dem IR-Spektrum von **4** (Abb. 18) sieht man deutlich, dass die Bande A aufgrund der nicht mehr vorhandenen OH-Gruppe stark abgenommen hat. Dennoch stellt sie weiterhin neben der Bande F, welche durch die (C=N)-Valenzschwingung erzeugt wird, die intensivste Bande des IR-Spektrums dar.^{15,39}

4.1.10.5. Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum von **5** zeigt den intensivsten Peak bei $m/z = 378$ (Molekülpeak M von **5**). Im Vergleich zu den Massenspektren von **2** und **4** sind hier nur wenige, intensive Fragmentierungs-Peaks sichtbar, was für das stabile Biphenylsystem spricht (vgl. **5.6.**).

Zuordnung der intensivsten Fragmentierungs-Peaks aus dem Massenspektrum

- $m/z = 378$ (100 %)
- $m/z = 363$ (88 %)
entsteht durch die Abspaltung einer Methylgruppe [M-15]
- $m/z = 291$ (15,2 %)
ist durch die anschließende Aufspaltung des Oxazolin-Rings zu erklären



Mit Hilfe der spektroskopischen und massenspektrometrischen Messungen konnte das hergestellte Aminobiphenyl **5** weitgehend charakterisiert werden. Um die elektrochemischen Eigenschaften von **5** zu untersuchen, wurden zudem cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt.

4.1.10.6. Cyclische Voltammetrie

Zur Charakterisierung der Redox Eigenschaften des Biphenylanilins **5** wurde die Methode der cyclischen Voltammetrie⁴⁶ benutzt.

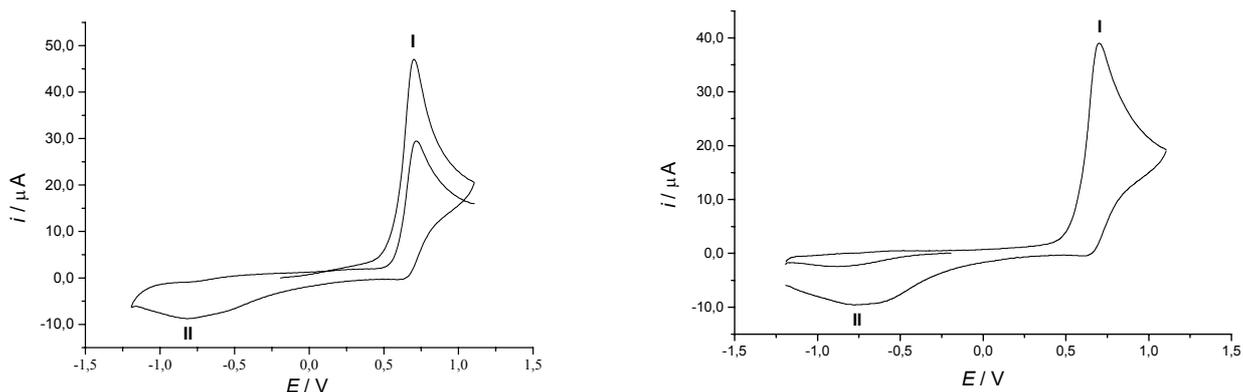


Abb. 23: Cyclovoltammogramme von **5** bei einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 2 \text{ V/s}$ in neutralem Acetonitril; 3 Segmente; grundstromkorrigiert; $c = 3,97 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; links: positive Laufrichtung, rechts: negative Laufrichtung

Für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme wurde **5** in dem Elektrolyten $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{Bu}_4\text{NBF}_6$ (0,1 M) gelöst. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode im Teflonmantel. Bei allen durchgeführten Messungen wurden die Potentiale zudem gegen das Standard-Redoxpaar Fc/Fc^+ ($\text{Fc} = \text{Ferrocen}$) korrigiert.⁴⁷

Wie die Abb. 23 zeigt, wird die Ausgangsverbindung **5** in einem irreversiblen Elektronenübergang oxidiert ($E_p^1 = 820 \text{ mV}$). Möglicherweise tritt eine Folgereaktion des entstandenen Oxidationsprodukts ein. Weitere elektroanalytische Untersuchungen demonstrieren, dass die Folgereaktion konzentrationsunabhängig ist. Daher handelt es sich um eine Folgereaktion erster Ordnung.

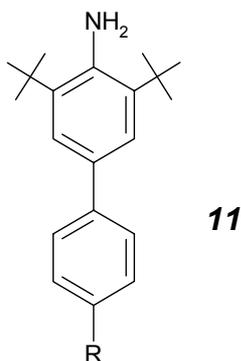
Der Peak II könnte nach der Potentiallage auf die Reduktion von Protonen zurückgeführt werden.

Erweitert man den Potentialbereich in den Cyclovoltammogrammen zu positiveren Werten, kann kein weiterer Peak beobachtet werden.

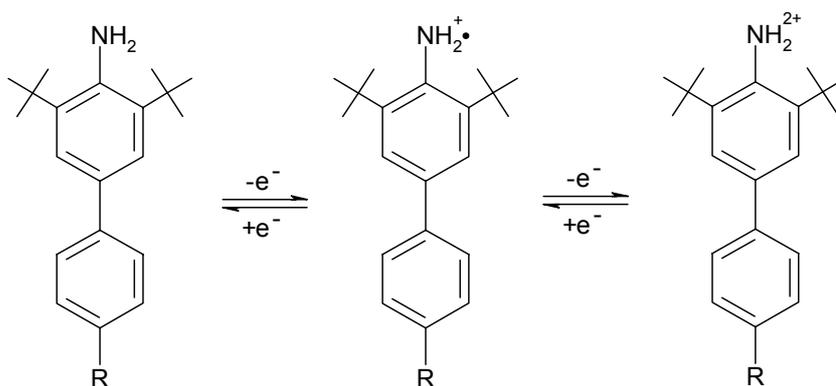
Das ermittelte Redoxverhalten des Biphenylanilins **5** stimmt mit dem der bisher untersuchten Aniline ähnlicher Struktur **11** weitgehend überein.^{15,16,17,18} Dabei muss man jedoch zwischen Aminobiphenylen **11** mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Resten R unterscheiden, denn sie besitzen unterschiedliche Redox Eigenschaften.^{15,16,17,18}

elektronenschiebender
Substituent R= N(CH₃)₂, OCH₃

elektronenziehender
Substituent R=CF₃, CHO, NO₂



Elektroanalytische Untersuchungen von Anilinen mit elektronenschiebenden Substituenten **11** zeigen, dass diese im Gegensatz zum Anilin **5** in neutralem Acetonitril in zwei reversiblen Elektronenübergängen oxidiert werden. In einer Einelektronenoxidation entsteht zunächst das Radikalkation, das zum Dikation weiteroxidiert werden kann. Beide Oxidationen laufen im neutralen Acetonitril reversibel ab, so dass in den zugehörigen Cyclovoltammogrammen jeweils zwei Oxidationspeaks und zwei Reduktionspeaks zu sehen sind.^{15,16,17,18}

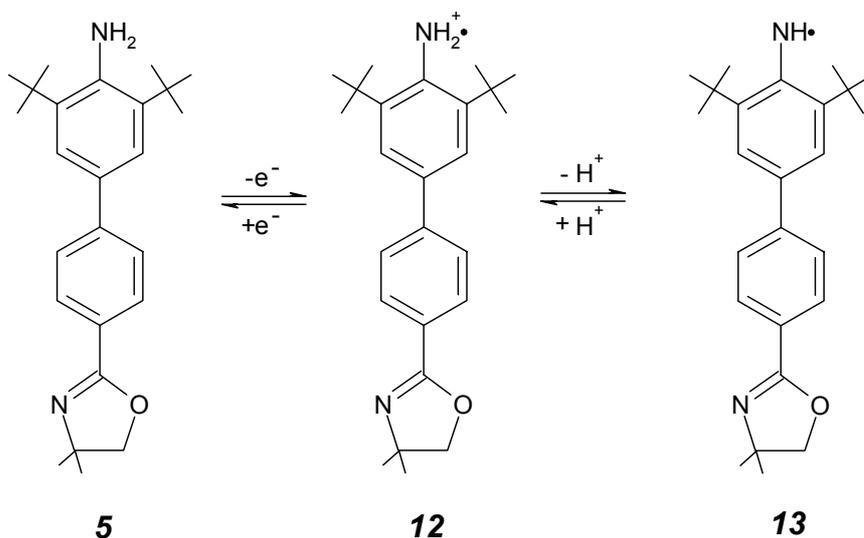


Schema 7: Oxidation der Aniline mit elektronenschiebendem Substituent R **11** in zwei reversiblen Elektronenübergängen

Bei Anilinen mit elektronenziehenden Substituenten wird ein davon abweichendes Verhalten festgestellt.¹⁵ Diese werden zwar auch in einer Einelektronenoxidation zum Radikalkation oxidiert, dennoch wird dieser Redoxprozess mit zunehmend kleinerem ν irreversibel und der zugehörige Reduktionspeak damit zunehmend kleiner. Gleichzeitig tritt bei weniger positivem Potential ein zweiter Reduktionspeak auf, der hier dem Peak II (Abb. 23) entspricht.¹⁵

Ein Grund für die irreversible Oxidation von **5** kann daher der stark elektronenziehende Substituent R=Oxazolin-Ring darstellen, der zu einer Destabilisierung des gebildeten Radikalkations **12** führt.¹⁵ Somit kommt es vermutlich zu einer Deprotonierung des Radikalkations unter Bildung des Nitrylradikals **13**, welches dann in der Folgereaktion dimerisiert oder andere, kompliziertere chemische oder elektrochemische Reaktionen eingeht, so dass keine Rückreduktion erfolgen kann. Beispielsweise könnte **13** in einem weiteren Einelektronenschritt zum Nitreniumion oxidiert werden. Damit würden Peak I (Abb. 23) zwei Einelektronentransfers entsprechen.¹⁵

Dieser Mechanismus unterstützt damit die Zuordnung des Reduktionspeak II der Cyclovoltammogramme (Abb. 23) zur Reduktion der entstandenen Protonen.¹⁵



Schema 8: Oxidation und anschließende Deprotonierung von **5**

Wird $i_p(\text{ox})$ gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit aufgetragen, erhält man eine Gerade. Dies deutet darauf hin, dass die Oxidation diffusionskontrolliert abläuft.⁴⁸

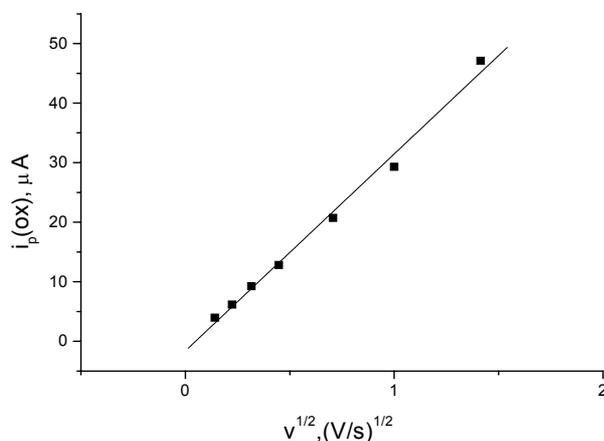


Abb. 24: Abhängigkeit des Peakstroms $i_p(\text{ox})$ von \sqrt{v} in den Cyclovoltammogrammen von **5**

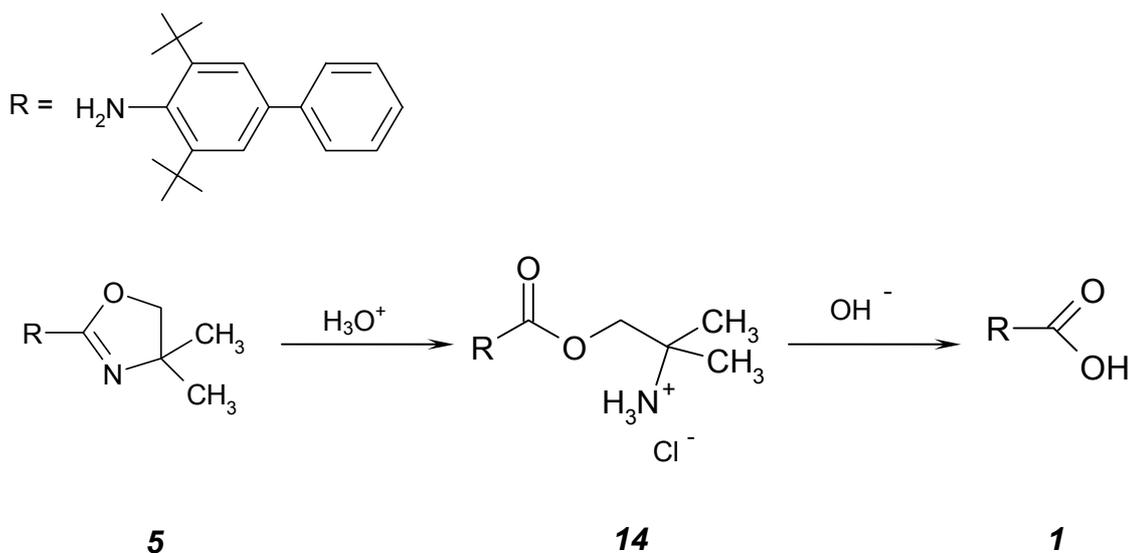
Zusammenfassend kann man daher sagen, dass das Biphenylanilin **5** in einem diffusionskontrollierten Vorgang zunächst zum Radikalkation **12** oxidiert wird. **12** reagiert unter Deprotonierung zum Nitylradikal **13**, welches dann eine Folgereaktion erster Ordnung eingeht und damit eine Rückreduktion zur Ausgangsverbindung **5** verhindert.

4.1.11. Abspaltung der Carboxyl-Schutzgruppe in **5** und Bildung von **1**

Zur Darstellung der gewünschten Aminobiphenylcarbonsäure **1** muss nun im letzten Syntheseschritt noch die Carboxyl-Schutzgruppe in **5** abgespalten werden. Für die Spaltung von Oxazolin-Ringen aromatischer Verbindungen gibt es dabei zwei mögliche Reaktionswege:^{39,49}

1. Spaltung mit Säure³⁹

Dabei wird das Biphenylanilin **5** zunächst in 3N HCl gelöst und erwärmt. Das dabei gebildete Aminoesterhydrochlorid **14** wird in alkalischer Methanollösung unter Rückflussbedingungen zur Aminobiphenylcarbonsäure **1** umgesetzt.

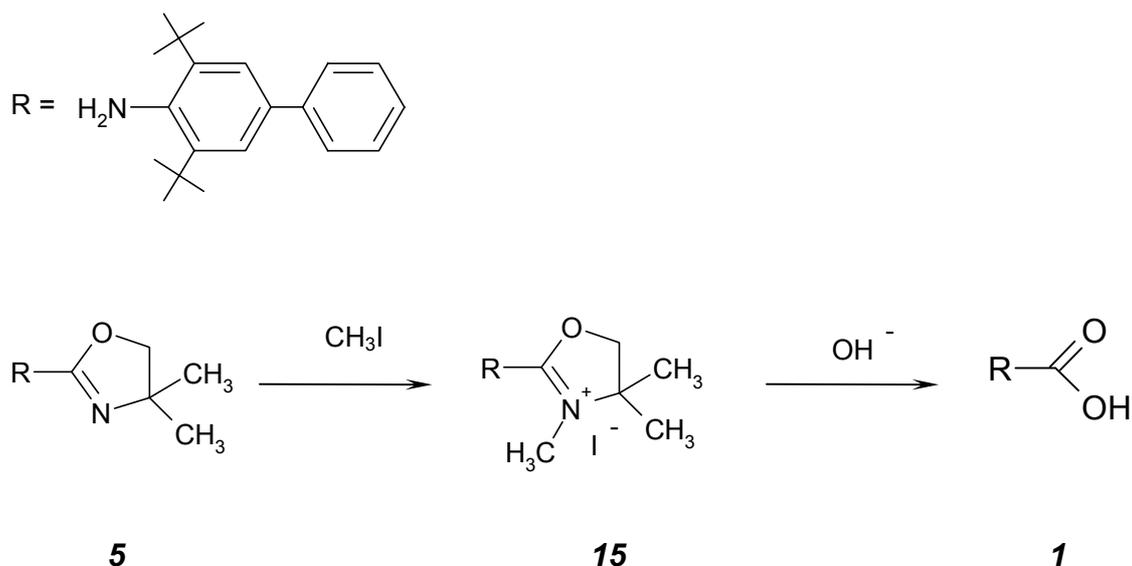


Schema 9: Reaktionsweg zur Abspaltung des Oxazolin-Rings mit Säure, analog Lit.³⁹

Auf diesem Reaktionsweg konnte das gewünschte Produkt **1** jedoch nicht erhalten werden. Zur Spaltung des Oxazolin-Rings in 3N HCl ist eine Temperatur von mindestens 100°C erforderlich ist. Dabei kommt es zur Abspaltung einer *tert*-Butyl-Gruppe. In Anbetracht der labilen Substituenten muss die Abspaltung der Schutzgruppe nach einem zweiten möglichen Reaktionsweg, also unter schonenderen Bedingungen, durchgeführt werden.

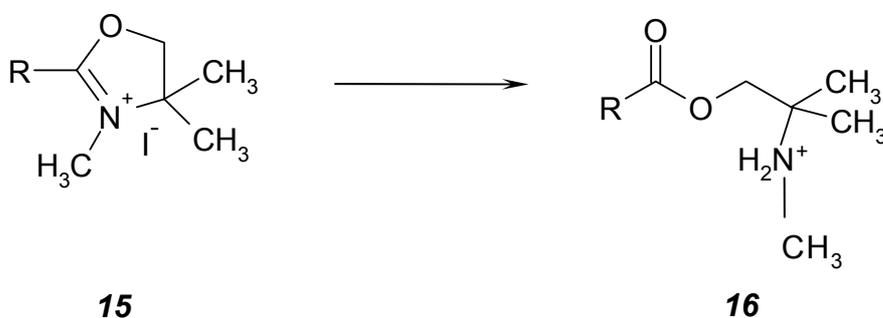
2. Spaltung mit Methyljodid⁴⁹

Bei diesem Reaktionsweg wird das Oxazolin **5** im ersten Schritt mit Methyljodid bei Raumtemperatur umgesetzt und der methylierte Oxazolin-Ring **15** dann anschließend in alkalischer Methanollösung unter Rückflussbedingungen abgespalten.



Schema 10: Reaktionsweg zur Abspaltung des Oxazolin-Rings mit Methyljodid, analog Lit.⁴⁹

Bei einem pH-Wert von über 5 verläuft der Mechanismus der Ringöffnung über die Zwischenstufe des Aminoesterderivats **16**.



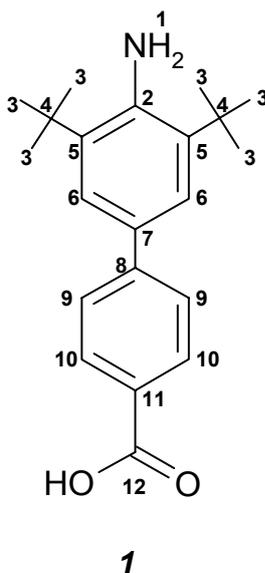
Schema 11: Zwischenstufe bei der Spaltung des Oxazolin-Rings mit MeI, nach Lit.⁴⁹

Unter den Bedingungen dieses zweiten Reaktionswegs konnte das gewünschte Produkt **1** ohne Abspaltung der *tert*-Butyl-Gruppen isoliert werden.

4.1.12. Charakterisierung der 4'-Amino-3',5'-di-tert-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1**

Zur Charakterisierung wurde die erhaltene Aminobiphenylcarbonsäure **1** spektroskopisch mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie und massenspektrometrisch untersucht. Im Hinblick auf noch folgende Reaktionen der Carbonsäure wurde zudem noch ihr Löslichkeitsverhalten bestimmt. Lösungsmittelversuche ergaben, dass die Substanz **1** nur in polaren Lösungsmitteln löslich ist. In aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Diethylether, löste sich die Carbonsäure nur durch Erwärmen, in protischen Lösungsmitteln, wie Methanol, konnte **1** dagegen schon bei Raumtemperatur vollkommen gelöst werden.

Für die Diskussion des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums werden die H- und C-Atome von **1** mit gleicher chemischer Umgebung mit denselben Ziffern versehen.



4.1.12.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** (Abb. 25) zeigt im Vergleich zu den Spektren von **4** und **5** noch geringe Verunreinigungen, die trotz der Reinigung mit präparativer HPLC nicht entfernt werden konnten. Dabei sind vor allem im Bereich zwischen 1,3 ppm und 3,6 ppm mehrere kleine Peaks, die den H-Atomen von **1** nicht zugeordnet werden können, sichtbar. Die Signale, die den Protonen von **1** entsprechen, sind dagegen

sehr intensiv und können durch Vergleich mit berechneten Spektren den H-Atomen von **1** zugeordnet werden.

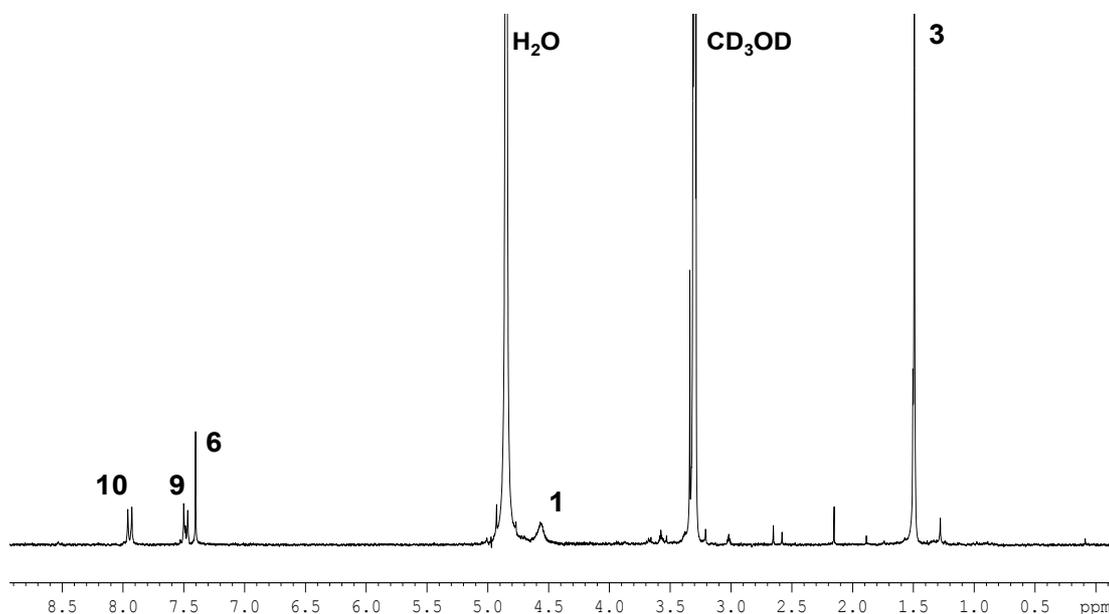


Abb. 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** in CD_3OD

Das Singulett bei 1,5 ppm kann eindeutig auf die Protonen **3** der beiden *tert*-Butyl-Gruppen zurückgeführt werden. Das Integral unter diesem Peak entspricht daher 18 H. Alle anderen Integralwerte werden auf diesen Wert bezogen.

Das breite Signal bei 4,57 ppm kann den beiden H-Atomen der Aminogruppe zugeordnet werden. Dessen Integral beträgt jedoch 4 statt 2, was auf die Verunreinigungen zurückzuführen sein könnte, deren Peaks das Signal der Protonen der Aminogruppe überlagern.

Im aromatischen ppm-Bereich sind ein Singulett und zwei Dubletts zu erkennen. Das Singulett (Integral=2) bei 7,4 ppm lässt sich dabei den aromatischen Protonen **6** zuordnen. Die beiden Dubletts, dessen Integration ebenfalls 2 H entspricht, (Kopplungskonstante $^3J_{\text{ortho}} \approx 11$ Hz) werden durch die aromatischen Protonen **9** und **10** erzeugt. Mit Hilfe der berechneten Verschiebungen kann dabei das Dublett bei 7,48 ppm den aromatischen Protonen **9** und das Dublett bei 7,94 ppm den Protonen **10** zugeordnet werden. Ein Signal für das Proton der Carboxylgruppe **12** ist im Spektrum nicht zu sehen. Der Grund dafür ist das verwendete polare Lösungsmittel CD_3OD , denn die chemische Verschiebung von Protonen an Heteroatomen wie dem

Sauerstoffatom hängt stark von den Aufnahmebedingungen (Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel) ab. Bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie Methanol-d₄ kommt es zu einem raschen Protonen-Austausch mit dem OH-haltigen Substrat und den Lösungsmittelmolekülen, was zu stark verbreiterten Signalen bzw. kaum sichtbaren Signalen im ¹H-NMR-Spektrum führt. Leider kann aufgrund der schlechten Löslichkeit von **1** kein anderes Lösungsmittel zur Aufnahme des Spektrums verwendet werden.

4.1.12.2. ¹³C-NMR-Spektroskopie

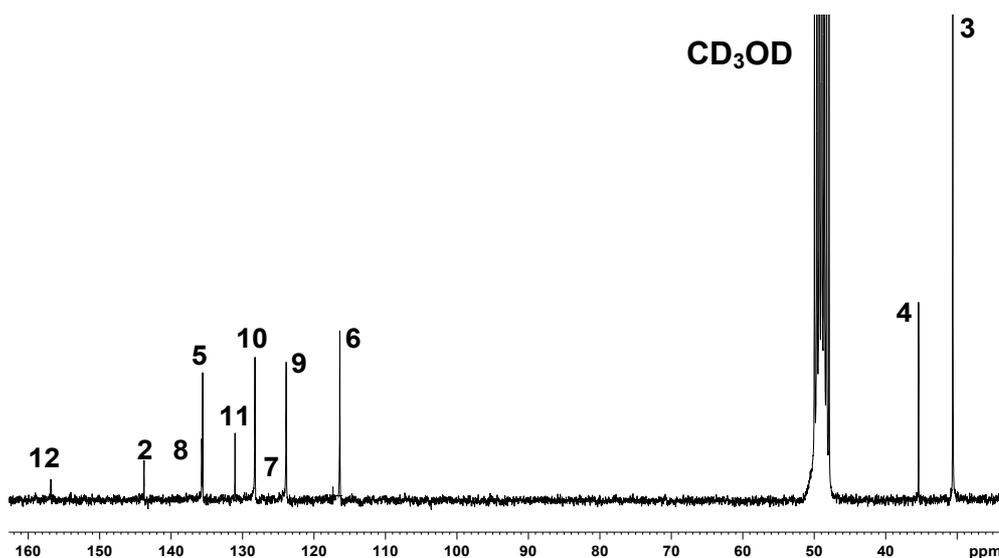


Abb. 26: ¹³C-NMR-Spektrum von **1** in CD₃OD

Mit Hilfe des Simulationsprogramms für ¹³C-NMR-Spektren konnten die Verschiebungen der C-Atome von **1** berechnet und durch den Vergleich dieser mit den gemessenen δ -Werten das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 26) interpretiert werden. Tabelle 7 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten δ -Werte und die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden C-Atomen von **1**.

Tab. 7: Zuordnung der Signale aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **1**

δ_{gemessen} [ppm]	$\delta_{\text{berechnet}}$ [ppm]	zugeordnete C-Atome
30,6	29,7	C-Atome der tert-Butyl-Gruppen 3
35,4	39,6	quartäre C-Atome der tert-Butyl-Gruppen 4
116,4	121,5	aromatische C-Atome 6
123,9	123,2	aromatische C-Atome 9
128,1	131,4	aromatische C-Atome 10
128,3	132,1	quartäres aromatisches C-Atom 7
131,0	135,0	quartäres aromatisches C-Atom 11
135,6	141,9	quartäre aromatische C-Atome 5
135,7	141,0	quartäres aromatisches C-Atom 8
143,8	148,4	C-Atom 2
158,0	169,1	C-Atom der Carboxylgruppe 12

Wie bei **4.1.10.2.** zeigen auch hier die gemessenen Verschiebungen der quartären C-Atome größere Abweichungen von den berechneten δ -Werten. Zudem werden die Signale der C-Atome **7** und **8** von intensiveren Peaks überlagert und sind daher im Spektrum kaum sichtbar. Dennoch wurden sie bei der Messung detektiert und sind daher in Tabelle 7 aufgelistet.

Die gemessene Verschiebung des C-Atoms der Carboxylgruppe **12** weicht jedoch stark von dem durch Inkrementberechnung erhaltenen Wert von $\delta=169,1$ ppm (Differenz = 11,1 ppm) ab. Daher kann es sein, dass das sehr intensitätsschwache Signal bei 158 ppm gar nicht vom C-Atom der Carboxylgruppe stammt, sondern auf Verunreinigungen, wie auch schon im ^1H -NMR-Spektrum, zurückzuführen ist. Wegen des stark polaren Lösungsmittels CD_3OD kann es auch hier sein (vgl. **4.1.12.1**), dass das Signal der Carboxylgruppe **12** durch den raschen Protonen-Austausch mit den Lösungsmittelmolekülen sehr breit wird, und somit durch das hohe Rauschen im ^{13}C -NMR-Spektrum gar nicht sichtbar ist.

4.1.12.3. IR-Spektroskopie

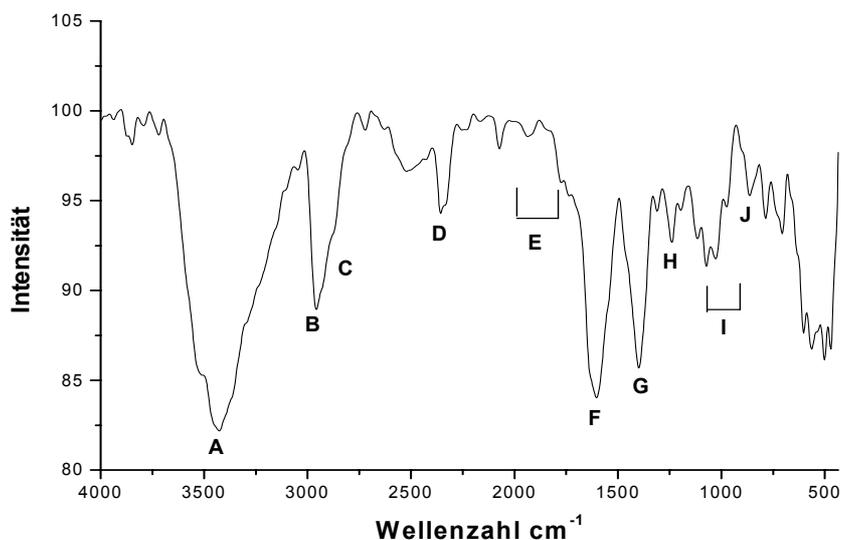


Abb. 27: IR-Spektrum von **1**, KBr-Pressling

In Tabelle 8 werden die durch Buchstaben gekennzeichneten Banden des IR-Spektrums (Abb. 27) Molekülgruppen und den entsprechenden Formen der Molekülschwingung zugeordnet.

Tab. 8: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von **1**

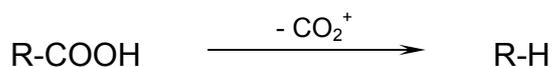
Bande	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Gruppe	Schwingungsform
A	3600-3300	NH ₂ , OH	(N-H)- und (O-H)-Valenzschwingung
B	2960	CH ₂	aliphatische (C-H)-Valenzschwingung
C	2950	CH	aromatische (C-H)-Valenzschwingung
D	2360	O=C=O	Valenzschwingung
E	1900-1700	arom. Ring	Ober- und Kombinationsschwingung
F	1610	C=O	(C=O)-Valenzschwingung
G	1400	OH	(O-H)-Deformationsschwingung
H	1240-1235	COOH	(C-O)-Valenzschwingung
I	1000-950	H-Brücken-Bindungen	(O-H)-Deformationsschwingung in H-Brücken-Bindungen
J	844	Zwei benach. arom. H-Atome	H-Deformationsschwingung 1,4-Disubstitution

Auch wenn nicht alle Banden des IR-Spektrums zugeordnet werden können, sind die für die Aminobiphenylcarbonsäure **1** charakteristischen Banden A (breit, (N-H)- und (O-H)-Valenzschwingung) und F (sehr intensiv, (C=O)-Valenzschwingung) sehr deutlich zu erkennen.

4.1.12.4. Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum von **1** zeigt einen Peak bei $m/z = 325$ (16 %) (Molekülpeak M von **1**). Dennoch sieht man hier die Verunreinigungen des Produkts **1** am stärksten, was durch die zahlreichen Fragmentierungs-Peaks belegt wird. Durch den Peak $m/z=379$ erkennt man, dass unter anderem noch Spuren der Ausgangsverbindung **5** vorhanden sind.

Der Peak $m/z= 310$ kommt durch die Abspaltung einer Methylgruppe zustande [M-15]. Außerdem zeigt das Spektrum ein für Carbonsäuren sehr charakteristisches Signal mit $m/z=44$ (100 %), der durch die Abspaltung von CO_2^+ aus der Carboxylgruppe entsteht (vgl. **5.7.2**).



Obwohl die Aminobiphenylcarbonsäure **1** trotz präparativer HPLC-Aufarbeitung nicht vollständig gereinigt werden konnte, wurde das erhaltene Produkt **1** zur Modifizierung von Kieselgelpartikeln eingesetzt.

4.2. Sub-Mikrometerpartikel aus Kieselgel

4.2.1. Herstellung

Als Basis für Kieselgel, das mit 4'-Amino-3',5'-di-tert-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1** modifiziert werden sollte, dienten Partikel, die nach dem Stöber-Prozess¹² hergestellt wurden (vgl. 3.1.). Um Kieselgelpartikel in der gewünschten sphärischen Form und einer möglichst engen Größenverteilung zu erhalten, müssen die Reaktionsparameter gezielt gewählt werden. Von großer Bedeutung bei dieser Synthese ist neben den im theoretischen Teil erwähnten Reaktionsparametern die Rührgeschwindigkeit, denn zu langsames Rühren des Reaktionsgemisches kann zum Verklumpen der entstehenden Partikel führen.^{14,20}

Im Hinblick auf die Modifizierung ist zudem eine einfache Oberflächengeometrie der Teilchen, d.h. die Herstellung von unporösen Kieselgelpartikeln, erstrebenswert, denn nur so lässt sich die Modifizierung der Teilchen kontrollieren. So wird gewährleistet, dass nur die Oberfläche der Partikel beschichtet wird und die angebondenen Moleküle damit eine einheitliche chemische Umgebung aufweisen. Aus diesem Grund wurden die hergestellten Kieselgelpartikel nach der Isolierung aus dem Reaktionsgemisch durch Abzentrifugieren 12 h lang bei 120°C getrocknet. Dabei wurden das an der Oberfläche adsorbierte Wasser und die Lösungsmittelreste entfernt. Anschließend wurde zur Beseitigung der Mesoporen bei 600 °C im Hochvakuum 10 h lang geblüht. Weiterhin sollte eine möglichst große effektive Oberfläche erhalten werden, an die die redoxaktive Verbindung gebunden werden kann.

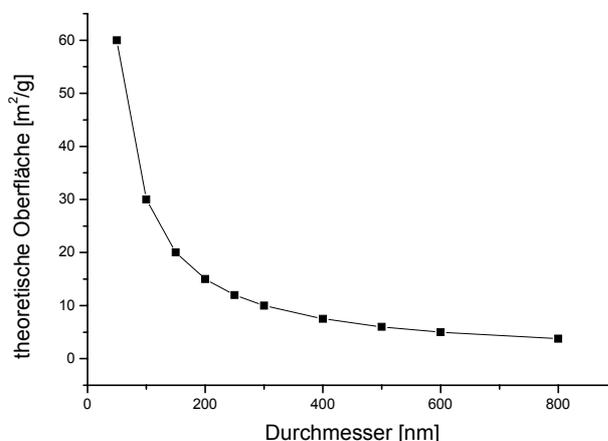


Abb. 28: Abhängigkeit der theoretischen Oberfläche unporösen Kieselgels vom Durchmesser

Für die Berechnung der theoretischen Oberfläche S wurde folgende Formel verwendet:⁵⁰

$$S = \frac{6 \times m}{\rho_{SiO_2} \times d},$$

wobei m = Masse (g)

ρ_{SiO_2} = Dichte von Kieselgel (2×10^6 g/m³)

d = Durchmesser der Partikel (m)

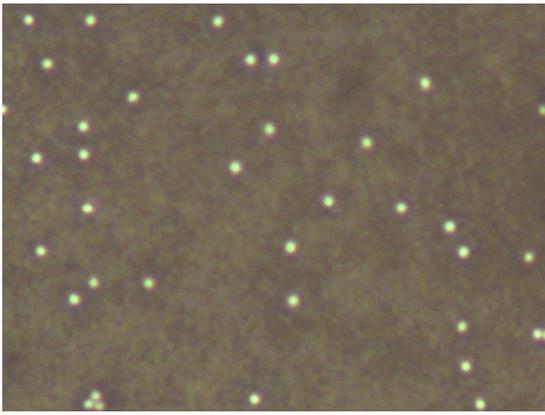
Mit abnehmendem Durchmesser wächst die theoretische Oberfläche exponentiell. Die bisher zur Modifizierung verwendeten unporösen Kieselgelpartikel hatten einen Durchmesser von 500-800 nm, so dass aufgrund ihrer geringen Oberfläche nur sehr geringe Mengen redoxaktiver Substrate an die Oberfläche gebunden werden konnten. Dies führte folglich zu Nachweisproblemen bei der Charakterisierung der modifizierten Kieselgelpartikel.^{14,20}

Um diesen Mißstand zu umgehen, werden in dieser Arbeit unporöse Kieselgelpartikel mit möglichst kleinem Durchmesser verwendet. Da sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von kleiner als 150 nm Aufarbeitungsprobleme, z.B. beim Abtrennen der Kieselgelpartikel aus dem Reaktionsgemisch durch Zentrifugieren, bereiten⁵⁰, wurden zur Modifizierung Partikel mit einem Durchmesser von ca. 200 nm nach dem Stöber-Prozess¹² hergestellt.

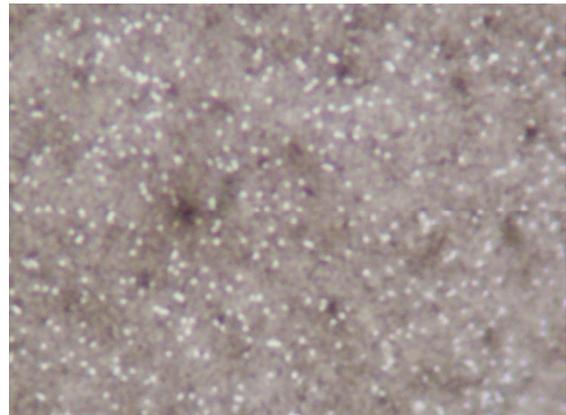
4.2.2. Charakterisierung

Das Lichtmikroskop bietet hierbei ein Werkzeug, mit dem man schnell und relativ einfach den „ungefähren“ Durchmesser und die Monodispersität der Teilchen überprüfen kann. Während bzw. nach der Synthese der Kieselgelpartikel wurde ein lichtmikroskopischer Schnelltest durchgeführt, um zu sehen, ob die entstandenen Partikel die gewünschte sphärische Gestalt und eine monodisperse Größenverteilung besitzen.

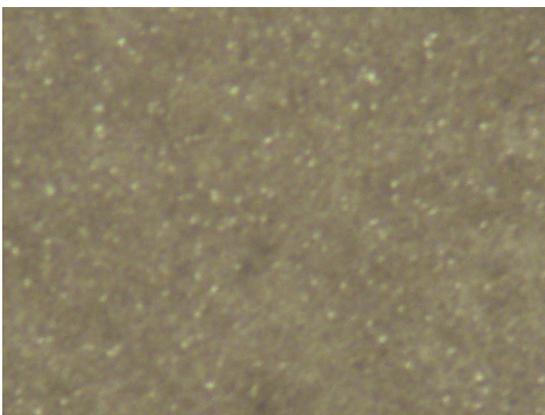
Die Kontrastierung der farblosen Partikel erfolgte mit Tusche. Abb. 29 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von Kieselgelpartikeln mit Durchmessern von 500, 300, 200 und 180 nm bei maximaler, optisch im visuellen Bereich erreichbarer Auflösung im Hellfeld.



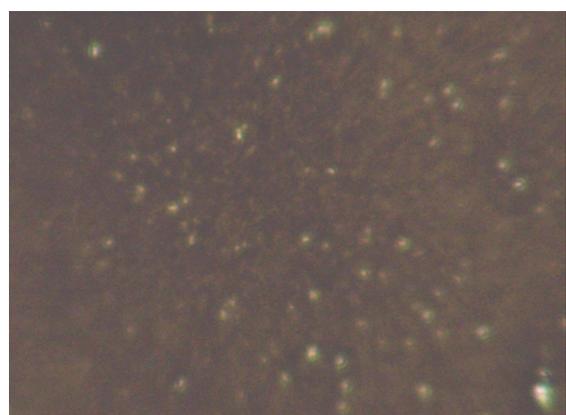
$d=500$ nm



$d=300$ nm



$d=200$ nm



$d=180$ nm

Abb. 29: Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener sphärischer, monodisperser Kieselgelpartikel; teilweise aus Synthesen von N. Plumeré

Durch diese lichtmikroskopischen Aufnahmen werden die Nachteile der Methode deutlich erkennbar. Zum einen sind nur grobe Abschätzungen der Partikelgröße möglich und zum anderen können die kleineren Kieselgelpartikel, mit einem Durchmesser kleiner als 300 nm, bedingt durch die begrenzten Auflösung des Lichtmikroskops nicht mehr gut sichtbar abgebildet werden. Die Untersuchung kleiner Partikel bedarf daher anderer Messmethoden, wie z.B. der Rasterelektronenmikroskopie (vgl. **3.2.**), die allerdings zeitintensiver ist als die parallel zur Synthese durchführbare Lichtmikroskopie. Dementsprechend kann die Lichtmikroskopie als ein Schnelltest zur Bestimmung der relativen Größe der Teilchen angesehen werden. Damit kann bei Bedarf nur noch eine Auswahl an Proben mit dem Elektronenmikroskop genauer angesehen werden.

Zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung werden die Partikel ($d=180\text{ nm}$) mit Platin besputtert, um eine Leitfähigkeit auf der Oberfläche zu erzeugen.

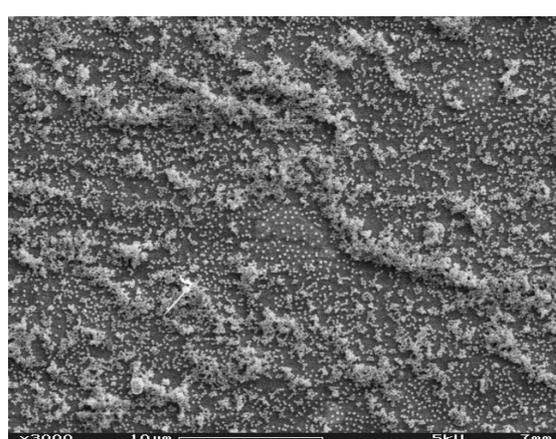
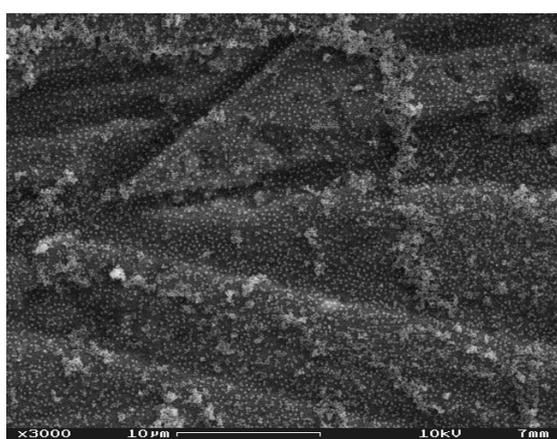
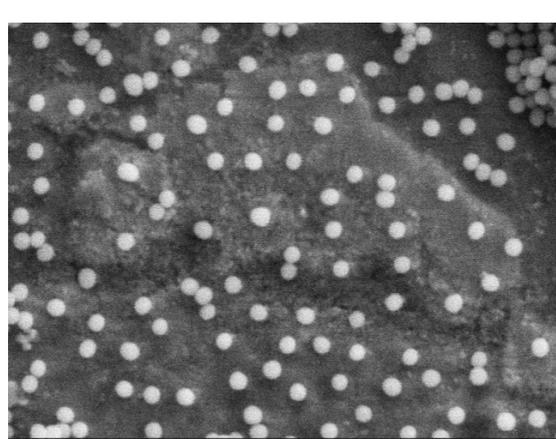
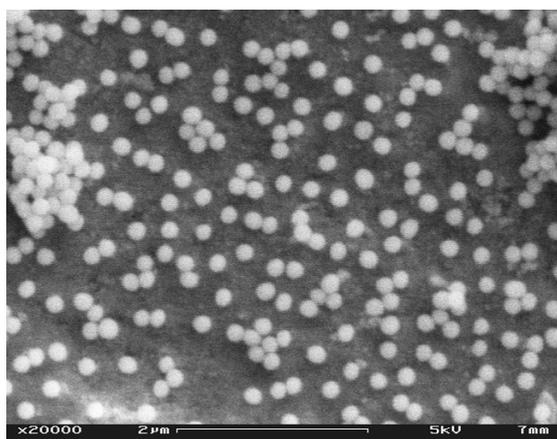
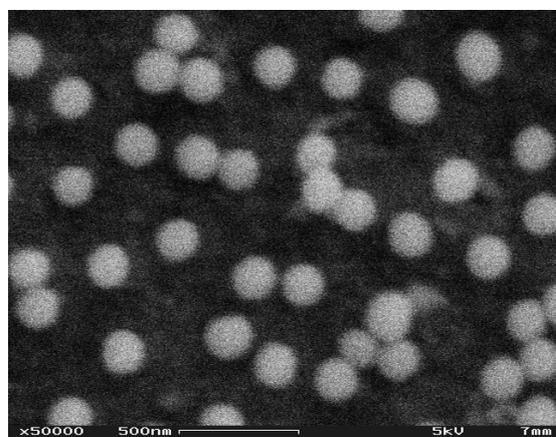
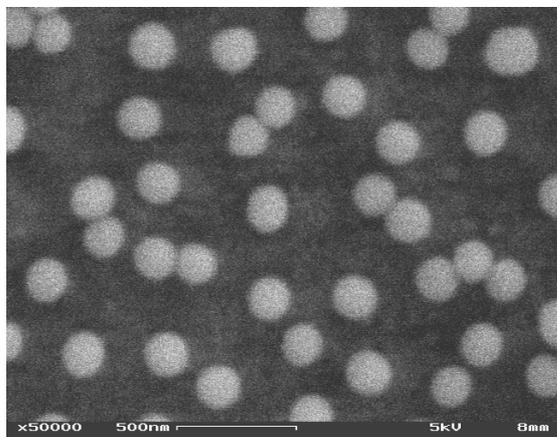


Abb. 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselgelpartikeln ($d=180\text{ nm}$) bei verschiedenen Vergrößerungen

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist gut zu erkennen, dass die hier hergestellten Partikel mit einem Durchmesser von ca. 180 nm sphärisch und monodispers sind. Der genaue aus den REM-Aufnahmen ermittelte Durchmesser der Partikel beträgt 175 nm mit einer Standardabweichung von ± 10 nm (Abb. 31a).

Eine alternative Methode zur Bestimmung des Durchmessers bietet das Lichtstreuungsexperiment (vgl. 3.3). Dabei werden die Kieselgelpartikel in Ethanol etwa 1 h lang im Ultraschallbad suspendiert, um Agglomeration zu vermeiden. Der mit Hilfe dieser Methode berechnete Durchmesser der Partikel beträgt 185 nm mit einer Standardabweichung von ± 34 nm (Abb. 31b). Beim Vergleich der Messwerte beider Methoden kann man sagen, dass aufgrund der Überlappung der Standardabweichungen die gemessenen Durchmesser der Partikel im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Die erhöhte Standardabweichung beim Lichtstreuungsexperiment kann zumindest zum Teil auf den internen Messfehler des Geräts zurückgeführt werden, der etwa ± 20 nm beträgt.³² Zum anderen wird beim Lichtstreuungsexperiment, im Gegensatz zu den REM-Aufnahmen, die den Feststoff untersuchen, in Lösung gemessen, was zur Quellung der Partikel und damit einem größeren Durchmesser und einer erhöhten Standardabweichung führen kann. Damit kann die gemessene Probe als monodispers bezeichnet werden.

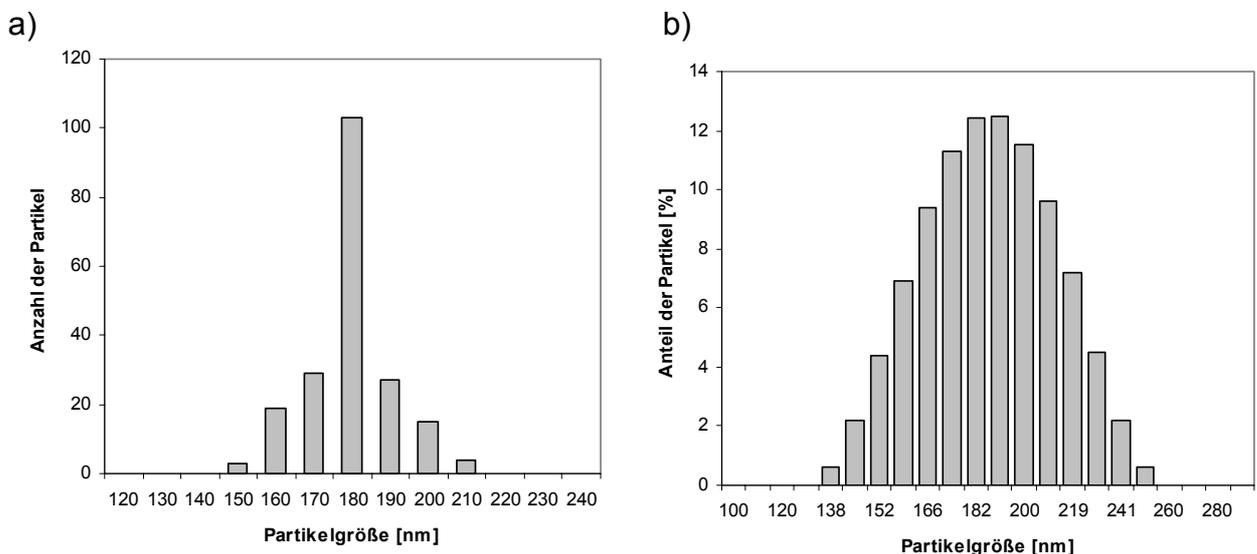


Abb. 31: Größenverteilung der Kieselpartikel ermittelt durch a) REM und b) Lichtstreuung

Beide Größenverteilungsdiagramme (Abb. 31) geben eine annähernd symmetrische Größenverteilung der Partikel wieder.

Um zu überprüfen, ob während dem Glühen der Kieselgelpartikel bei 600°C im Hochvakuum eine Phasenumwandlung der amorphen Partikel zu einer möglichen thermodynamisch stabileren, kristallinen Quarzmodifikation erfolgt ist, wurden vor und nach dem Glühen der Teilchen Röntgendiffraktogramme aufgenommen, die in Abb. 32 zu sehen sind.

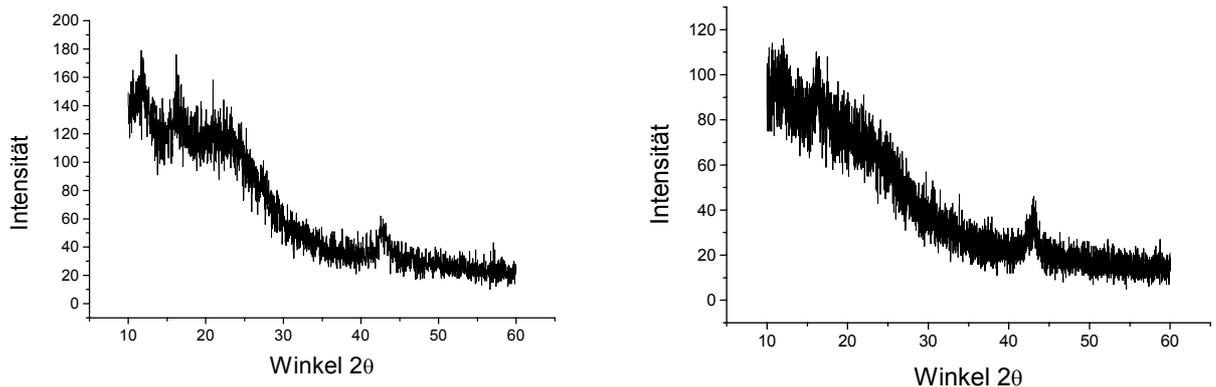


Abb. 32: Röntgendiffraktogramme des Kieselgels; links: vor dem Glühen, rechts: nach dem Glühen

Sie stellen typische Diffraktogramme einer amorphen Substanz dar. Man erkennt lediglich das Grundrauschen des Geräts und die breiten Reflexe von Gold und Fett, welche zur Messung verwendet wurden. Damit wird bestätigt, dass während dem Glühen keine Phasenumwandlung der Partikel stattfindet. Würde durch das Glühen eine kristalline Modifikation entstehen, müssten im Diffraktogramm die dafür charakteristischen Beugungsreflexe auftreten.

Zur Überprüfung der Reinheit des hergestellten Kieselgels wurde zudem ein ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte außer dem Grundrauschen des Geräts keine weiteren Signale. Daraus kann man schließen, dass die Lösungsmittelreste aus der Synthese durch das Trocknen und Glühen des Kieselgels weitgehend beseitigt werden konnten.

Mit Hilfe von BET-Messungen konnte zuletzt noch die Oberfläche der Kieselgelpartikel bestimmt werden. Dabei ergab sich in der hier hergestellten Probe mit einem Partikeldurchmesser von 180 nm eine Oberfläche von 25,8 m²/g. Davon sind ca. 4,8 m² Mikroporen. Diese sind auf Unebenheiten an der Oberfläche und Resthohlräume, die durch die Agglomeration mehrerer Partikel entstehen, zurückzuführen.¹⁴ Um ihren Anteil möglichst gering zu halten, könnte das Material noch zusätzlich mehrere Stunden geglüht werden. Dies wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Wenn man diese durch Mikroporen erzeugte Oberfläche von der gemessenen Gesamtoberfläche abzieht, erhält man eine effektive Oberfläche der Partikel von 21 m²/g. Verglichen mit der theoretisch berechneten Oberfläche von sphärischen Kieselgelpartikeln mit einem Durchmesser von 180 nm, die ca. 17 m²/g beträgt, ist der gemessene Wert erhöht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in der Theorie bei der Berechnung der Oberfläche von einer streng monodispersen Probe ausgegangen wird, während das REM- und Lichtstreuungsexperiment eine Größenverteilung der hier hergestellten Probe gezeigt haben. Wegen der exponentiellen Form der Kurve (Abb. 28) erhöhen kleinere Partikel die gemessene Oberfläche stärker als größere Partikel sie verringern. Dadurch erwartet man eine Vergrößerung der gemessenen Oberfläche.

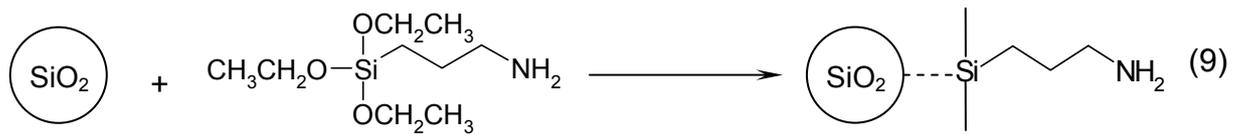
4.3. Modifikation der Kieselgelpartikel

Die nach Abschnitt 4.2. hergestellten Partikel wurden zunächst mit einem Spacer modifiziert. Anschließend erfolgte die kovalente Anbindung von **1** an die Oberfläche der Partikel.

4.3.1. Synthese von Aminopropylkieselgel

Um die 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1** kovalent auf der Oberfläche der Kieselgelpartikel zu verankern, wurde 3-(Triethoxysilyl)-propylamin als Spacer verwendet.

Dabei wurde durch Modifizierung des Kieselgels mit dem Spacer Aminopropylkieselgel hergestellt (9), welches über seine endständige Aminogruppe die Aminobiphenylcarbonsäure **1** durch Ausbildung einer Amidbindung kovalent an die Partikeloberfläche binden kann.

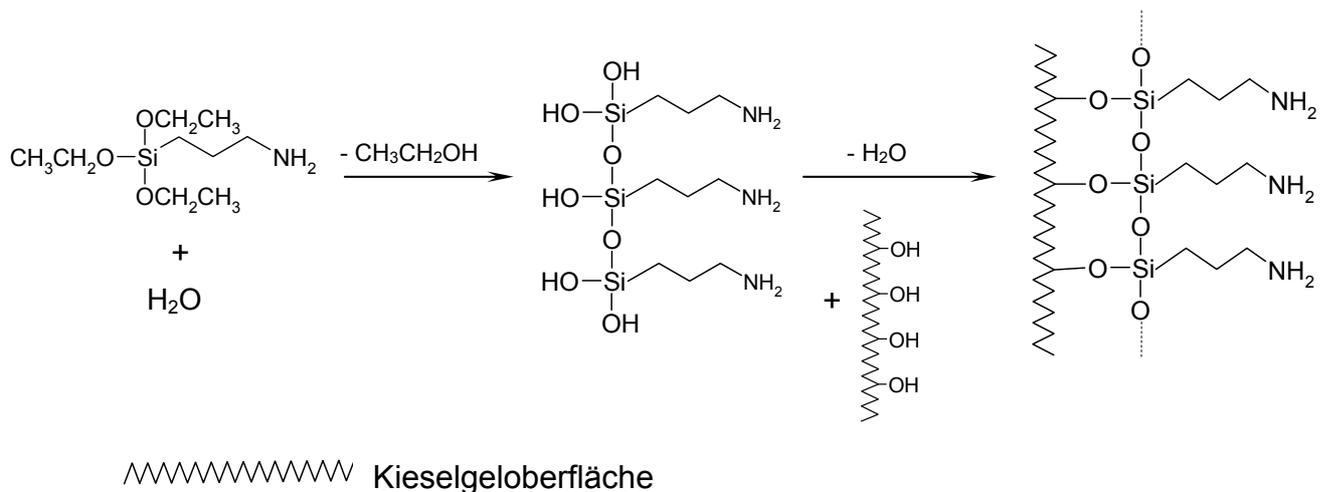


---- Si-O-Si- Bindung

Zur Beschichtung der Kieselgeloberfläche mit dem Spacer gibt es zwei mögliche Reaktionswege:⁵¹

1. Lösungsmittelpolymerisation

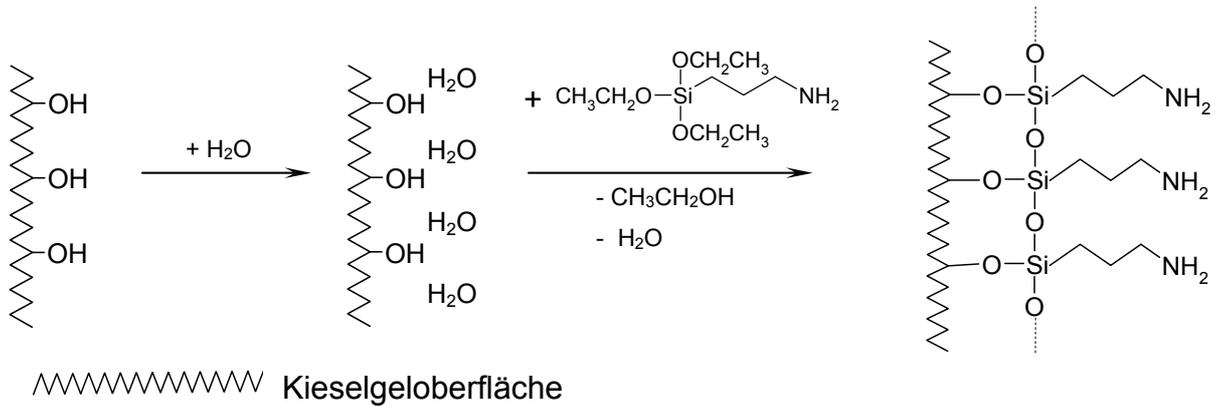
Hier wird die Polymerisation der Spacer in Anwesenheit von Wasser in Lösung durchgeführt. Anschließend lagern sich die entstandenen Polymere in Form von Clustern auf der Kieselgeloberfläche ab.⁵¹



Schema 12: Darstellung von Aminopropylkieselgel durch Lösungsmittelpolymerisation

2. Oberflächenpolymerisation

Bei diesem Reaktionsweg wird zunächst die Oberfläche des Kieselgels mit einer H₂O-Schicht überzogen. Anschließend erfolgt die Polymerisation der Spacer auf der Partikeloberfläche im trockenen Lösungsmittel.⁵¹



Schema 13: Darstellung von Aminopropylkieselgel durch Oberflächenpolymerisation

Bei beiden Reaktionswegen dient das Wasser als Katalysator, welcher durch einen nucleophilen Angriff das 3-(Triethoxysilyl)-propylamin hydrolysiert. Bei der anschließenden Kondensation (bzw. Polymerisation) der Spacer wird er wieder abgespalten. Beide Reaktionswege wurden durchgeführt und es entstanden dabei stabile und an der Luft unempfindliche Aminopropylkieselgelpartikel.

Die erfolgreiche Anbindung des γ -Aminopropyltriethoxysilan an die Kieselgeloberfläche wurde durch den Farbttest nach Kaiser⁵² bestätigt. Dieser Farbttest weist primäre Amine durch die Bildung eines blauen Farbstoffs nach. Das Aminopropylkieselgel wird dabei mit je einem Tropfen der Lösung Kaiser I, Kaiser II und Kaiser III versetzt. Beim Erwärmen deutet eine tiefe Blaufärbung auf das Vorhandensein von primären Aminogruppen hin, was die Modifizierung der Partikel mit dem Spacer bestätigt.⁵²

4.3.2.1. Quantitative Charakterisierung durch Elementaranalyse

Mit Hilfe der elementaranalytischen Untersuchung konnte der prozentuale Anteil an N-Atomen pro Gramm modifizierter Kieselgelpartikel ermittelt werden. Es wurden sowohl das durch Lösungspolymerisation, als auch das mittels Oberflächenpolymerisation hergestellte Aminopropylkieselgel untersucht, um herauszufinden, auf welchem der beiden Reaktionswege eine bessere Beschichtung der Kieselgeloberfläche mit dem Spacer erfolgt. Dabei wurde für das durch Lösungsmittelpolymerisation hergestellte Aminopropylkieselgel ein N-Anteil von 0,183 % und für das mittels Oberflächenpolymerisation dargestellte ein Wert von 0,157 % erhalten. Daraus ergibt sich im ersten Fall eine Konzentration der N-Atome auf der Kieselgeloberfläche von $1,35 \times 10^{-4}$ mol/g und im zweiten Fall eine Konzentration von $1,12 \times 10^{-4}$ mol/g. Da der Spacer nur *ein* Stickstoffatom enthält, entsprechen die berechneten Molzahlen auch denen der pro Gramm Partikel angebondenen Spacer. Für beide Reaktionswege erhält man damit einen Messwert, der unterhalb des theoretisch maximal erreichbaren Werts (vgl. 4.3.1.) liegt. Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden jedoch mehr Spacer pro Gramm Kieselgelpartikel angebonden als bei der Oberflächenpolymerisation. Die Lösungsmittelpolymerisation würde daher eine bessere Beschichtung der Partikeloberfläche liefern. Dennoch ist es an dieser Stelle wichtig zu beachten, dass bei der Lösungsmittelpolymerisation aufgrund der Kondensation der Spacer in Lösung möglicherweise zu große Cluster gebildet werden und damit eine homogene Belegung der Oberfläche verhindern werden kann. Bei der Oberflächenpolymerisation, bei der die Kondensation auf der Kieselgelpartikeloberfläche vollzogen wird, liegt die Wahrscheinlichkeit damit höher, dass eine gleichmäßige Belegung der Partikeloberfläche mit Spacern erreicht wird. Da diese im Hinblick auf die weitere Modifizierung der Partikel mit dem aromatischen Amin erstrebenswert ist, wurde das durch die Oberflächenpolymerisation erhaltene Aminopropylkieselgel zur Modifikation eingesetzt.

4.3.2.2. ^1H -Suspensions-NMR-Spektroskopie

Zur Durchführung der ^1H -Suspensions-NMR Messung wird das unlösliche, mit dem Spacer modifizierte Kieselgel in CDCl_3 suspendiert. Damit können die an der Oberfläche des Kieselgels verankerten, in Chloroform löslichen Spacer wie bei der

gewöhnlichen ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung gemessen werden und ergeben im Spektrum (Abb. 33) Signale, die durch den Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des nicht angebondenen 3-(Triethoxysilyl)-propylamin den Protonen des Spacers zugeordnet werden können.

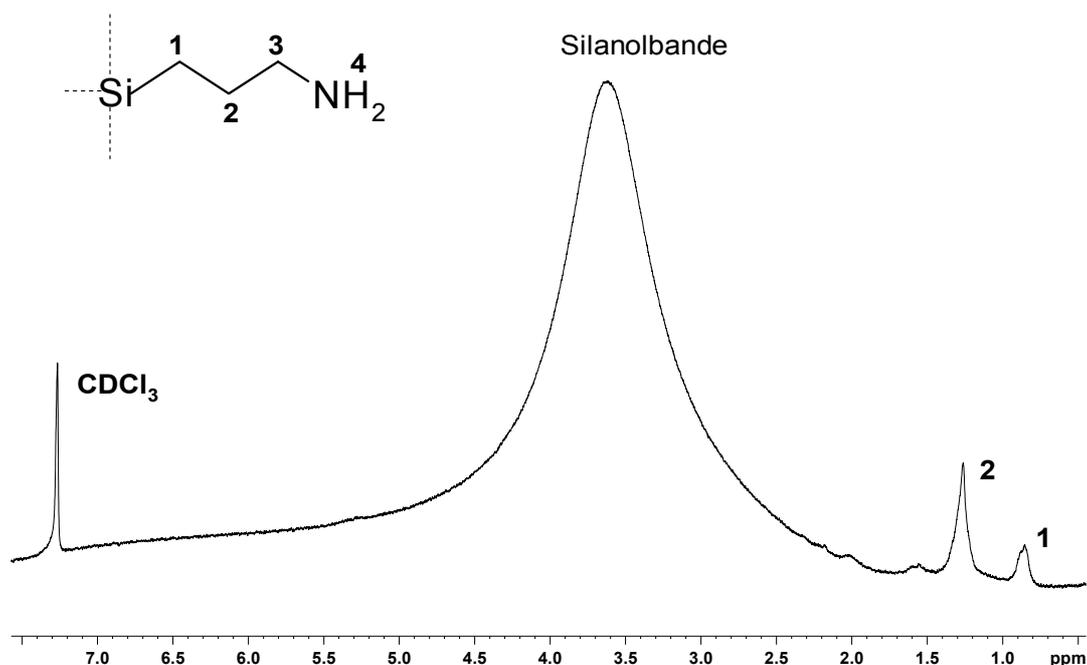


Abb. 33: ^1H -Suspensions-NMR-Spektrum des Aminopropylkieselgels in CDCl_3

Der Peak bei 7,27 ppm ist dabei auf das Lösungsmittel CDCl_3 zurückzuführen. Die Signale bei 0,85 ppm und 1,26 ppm können den Protonen der CH_2 -Gruppen **1** und **2** des Spacers zugeordnet werden. Das Signal der Methylengruppe **3** wird bei etwa 2,5-3 ppm erwartet und ist im Spektrum aufgrund der diesen ppm-Bereich überlagernden Silanolbande nicht sichtbar. Diese breite Bande wird durch die noch vorhandenen OH-Gruppen auf der Kieselgeloberfläche erzeugt. In diesem Bereich erwartet man auch das Signal der NH_2 -Gruppe **4**. Die sehr intensive und breite Silanolbande überdeckt in den ^1H -Suspensions-NMR-Spektren der modifizierten Kieselgelpartikel also wichtige ppm-Bereiche und verhindert so eine detaillierte Charakterisierung des Substrats. Um dies zu umgehen, wurde von dem Aminopropylkieselgel zudem ein ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen.

4.3.2.3. ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie

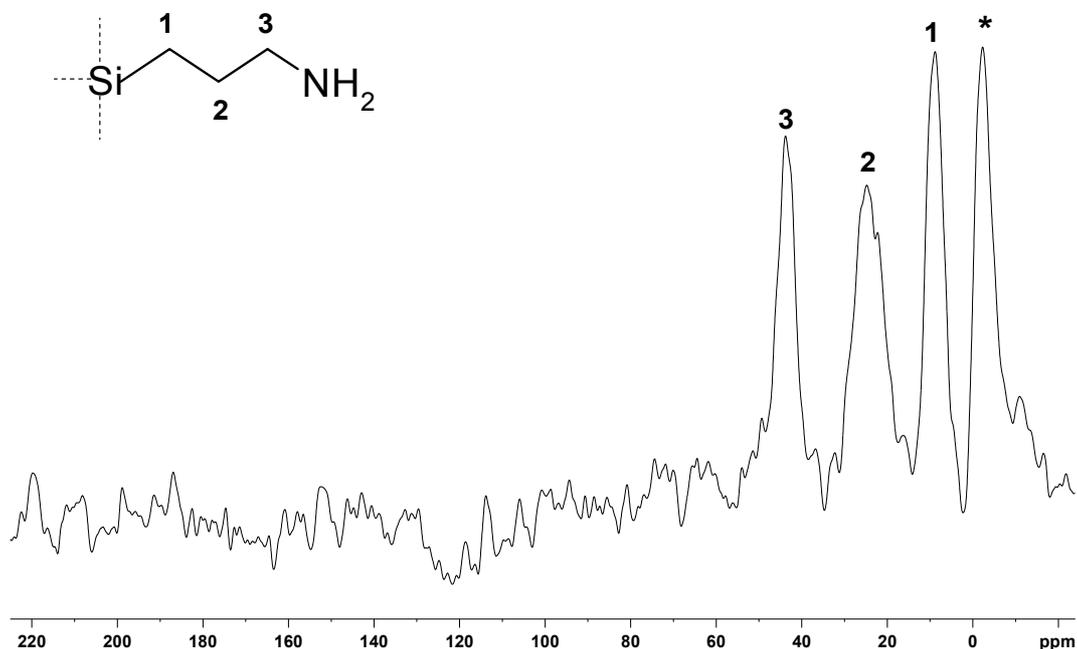


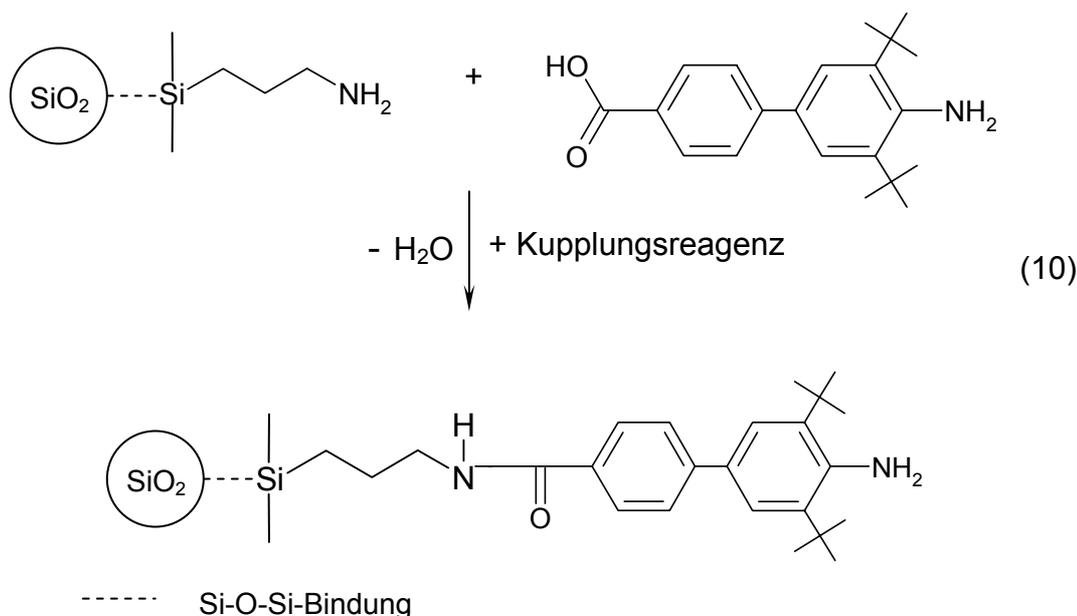
Abb. 34: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum des Aminopropylkieselgels

Im ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum des Aminopropylkieselgels (Abb. 34) sind die Signale der Methylengruppen des Spacers zu erkennen,²⁶ was eine erfolgreiche Anbindung von 3-(Triethoxysilyl)-propylamin an der Kieselgeloberfläche bestätigt. Durch Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des nicht angebotenen Spacers kann das Signal bei 8,8 ppm der CH_2 -Gruppe **1**, der Peak bei 24,8 ppm der CH_2 -Gruppe **2** und das Signal bei 43,8 ppm der Methylengruppe **3** zugeordnet werden.

Zudem zeigt das Spektrum ein viertes Signal bei ca. -2 ppm. Bei früher durchgeführten Modifizierungen mit 3-(Triethoxysilyl)-propylamin wurde nur bei bewusster Zugabe von Hexamethyldisilazan ein viertes Signal bei etwa -1 ppm beobachtet.²⁶ In diesem Fall entsprach der Peak den C-Atomen einer direkt an ein Siliziumatom gebundenen Methylgruppe.²⁶ Aufgrund der ähnlichen Verschiebung δ könnte man annehmen, dass der Peak (*) im Spektrum des hier hergestellten Kieselgels auch C-Atomen einer direkt an ein Siliziumatom gebundenen Methylgruppe zugeordnet werden kann. Der Weg, auf dem dieses Strukturelement gebildet wird, ist jedoch unklar und konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dennoch wurde das so erhaltene Material zur weiteren Modifizierung eingesetzt.

4.3.3. Darstellung der mit Aminobiphenylcarbonsäure **1** modifizierten Kieselgelpartikel

In einem zweiten Reaktionsschritt wurde die aromatische Carbonsäure **1** an die Aminopropylkieselgelpartikel gebunden. Dabei kann die endständige Aminogruppe des Spacers über die Carboxylgruppe von **1** unter Ausbildung einer Amidbindung die Aminobiphenylcarbonsäure **1** kovalent an die Kieselgelpartikeloberfläche binden (10). Da die Biphenylcarbonsäure nur in sehr polaren Lösungsmitteln löslich ist (vgl. 4.1.12.), wurde die Modifizierung in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt. Um unter möglichst schonenden Bedingungen zu arbeiten, wurde die Reaktion mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid als Kupplungsreagenz zur Knüpfung der Amidbindung (vgl. 3.5.) bei Raumtemperatur ausgeführt.^{20,21}



Die erfolgreiche Anbindung von **1** an die Kieselgeloberfläche kann hier wiederum durch den Farbttest nach Kaiser⁵² nachgewiesen werden. Während das Aminopropylkieselgel nach Versetzen mit den Lösungen Kaiser I, Kaiser II, Kaiser III und anschließendem Erwärmen eine tiefe Blaufärbung aufweist (vgl. 4.3.1.), zeigt das mit **1** modifizierte Kieselgel eine Rosa- bis Violettfärbung. Daraus folgt, dass ein Großteil der Aminogruppen des Spacer wegreaktiert haben muss und zudem wird ein Angriff an der Aminogruppe des Biphenyls durch die beiden voluminösen *tert*-Butyl-Gruppen sterisch gehindert. Bei der Durchführung des Kaiser-Tests wurde dieses

Verhalten auch bei **1** selbst beobachtet. Diese Ähnlichkeit legt damit den Erfolg der Synthese nahe.

4.3.4. Charakterisierung der mit Aminobiphenylcarbonsäure **1** beschichteten Kieselgelpartikel

Das nach Abschnitt 4.3.3. modifizierte Kieselgel wurde spektroskopisch mittels ^1H -Suspensions-NMR-Spektroskopie und ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie bezüglich seiner Redox Eigenschaften mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht.

4.3.4.1. ^1H -Suspensions-NMR-Spektroskopie

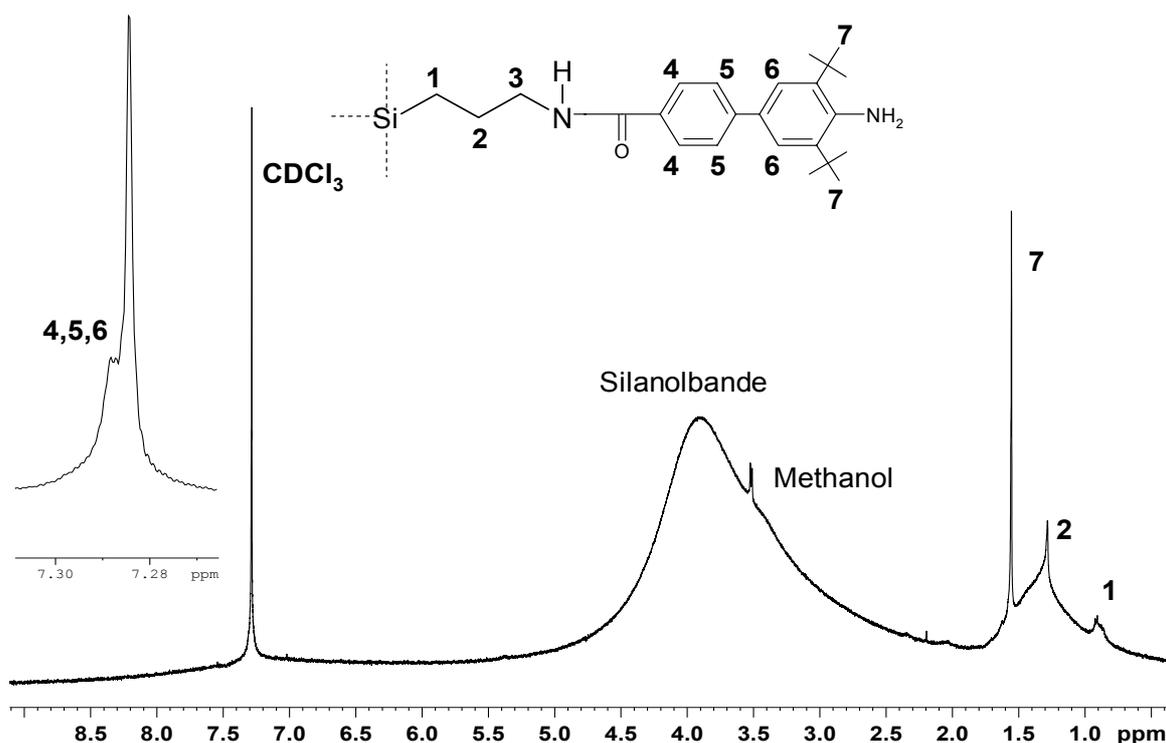


Abb. 35: ^1H -Suspensions-NMR-Spektrum der modifizierten Kieselgelpartikel in CDCl_3

Wie schon im ^1H -Suspensions-NMR-Spektrum des Aminpropylkieselgels (Abb. 33) erzeugen auch hier die Protonen der Methylengruppen **1** und **2** intensitätsschwache Signale bei 0,91 ppm und 1,28 ppm. Der Peak bei 7,29 ppm ist auf das Lösungsmittel CDCl_3 zurückzuführen. Das Signal der Methylengruppe **3** wird im ppm-Bereich der breiten Silanolbande erwartet und ist auch hier nicht sichtbar.

Zudem sollten sich in diesem Bereich die Signale des Protons der Amidbindung und der H-Atome der Aminogruppe befinden. Im Vergleich zum Spektrum des Aminopropylkieselgels ist hier aber ein intensitätsstarkes Signal bei 1,55 ppm zu erkennen, welches durch die beiden *tert*-Butyl-gruppen **7** des Biphenyls erzeugt wird (vgl. **4.1.12.1.**). Im aromatischen Bereich werden neben dem Lösungsmittelpeak schwache Signale detektiert (Vergrößerung in Abb. 35), die auf die aromatischen Protonen **4,5** und **6** des Biphenyls zurückzuführen sind.

Das Signal bei 3,52 ppm wird durch Methanolreste erzeugt, welches als Lösungsmittel zur Synthese verwendet wurde. Da das mit **1** modifizierte Kieselgel unter möglichst schonenden Bedingungen ohne Erwärmung getrocknet wurde, konnte das Methanol nicht vollständig entfernt werden.

Alle beobachteten Signale sind damit im Einklang mit einer erfolgreichen Beschichtung der Kieselgeloberfläche durch **1**.

4.3.4.2. ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie

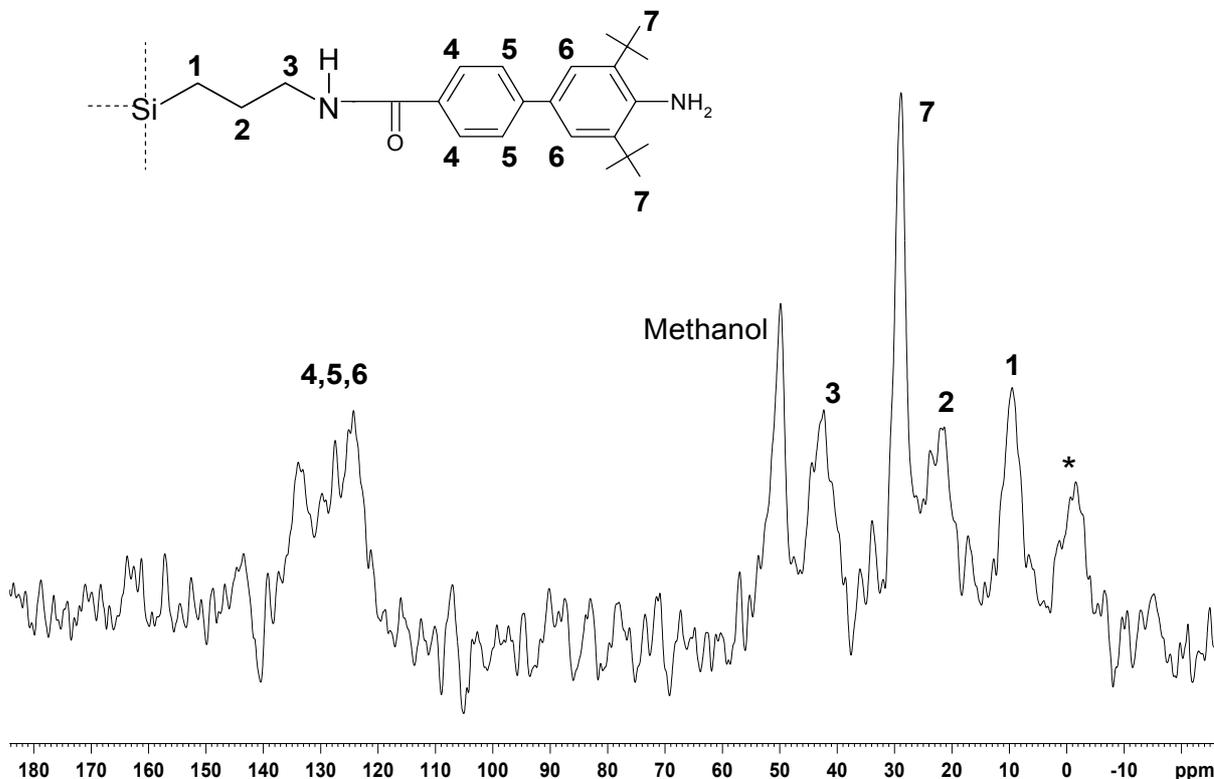


Abb 36: ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrum der modifizierten Kieselgelpartikel

Wie im ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum des Aminopropylkieselgels (Abb. 34) sind auch hier wieder die Signale der Methylengruppen des Spacer bei 9,5 ppm (1), 22,4 ppm (2) und 42,3 ppm (3) zu erkennen. Der Peak der CH_2 -Gruppe 2 des Spacers wird hier jedoch durch einen sehr intensiven Peak bei 28,9 ppm zum Teil überlagert. Dieses Signal ist auf die C-Atome der beiden *tert*-Butyl-gruppen 7 zurückzuführen (vgl. 4.1.12.2.). Zudem zeigt das Spektrum Signale im aromatischen Bereich bei ca. 120-135 ppm, welche durch die C-Atome 4,5 und 6 des Biphenyls erzeugt werden. Dies bestätigt die erfolgreiche Anbindung der Aminobiphenylcarbonsäure 1 an die Kieselgeloberfläche. Das Signal bei 49,9 ppm ist auf Methanolreste aus der Synthese (vgl. 4.3.4.1.), und das bei ca. -2 ppm auf die Verunreinigung des hergestellten Aminopropylkieselgels (vgl. 4.3.2.3.) zurückzuführen.

4.3.4.3. Cyclische Voltammetrie

Die Redoxcharakterisierung der modifizierten Kieselgelpartikel wurde wie die des löslichen Anilins 5 mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie vorgenommen.

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurden die mit redoxaktiver Substanz beschichteten Kieselgelpartikel in dem Elektrolyten $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{Bu}_4\text{NBF}_6$ suspendiert. Die in die Suspension eintauchende Pt-Elektrode bedeckte sich nach einiger Zeit (ca. 30 min) mit einer milchig trüben Schicht. Wie bei früheren Experimenten^{14,20,55} könnte dies auf die spontane Adsorption der Partikel auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen sein.

Es wurden Messungen bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ν durchgeführt. (Abb. 37-42).

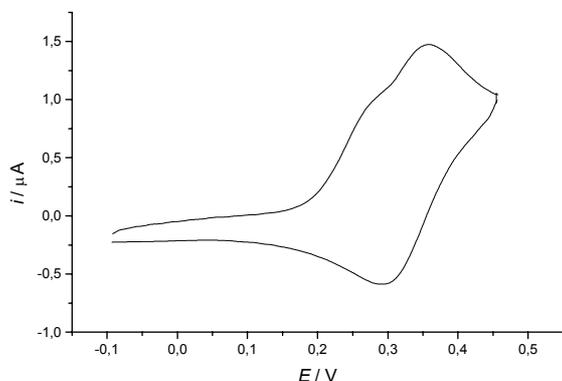


Abb. 37: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,02$ V/s

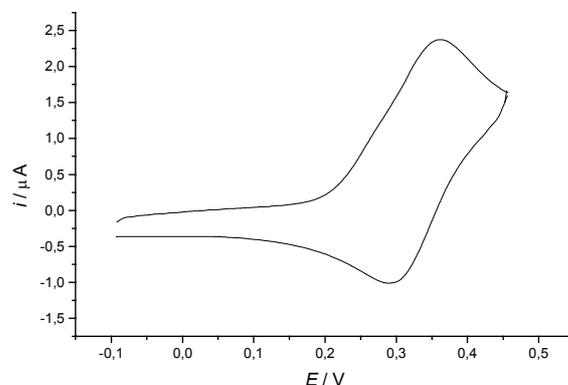


Abb.38: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,05$ V/s

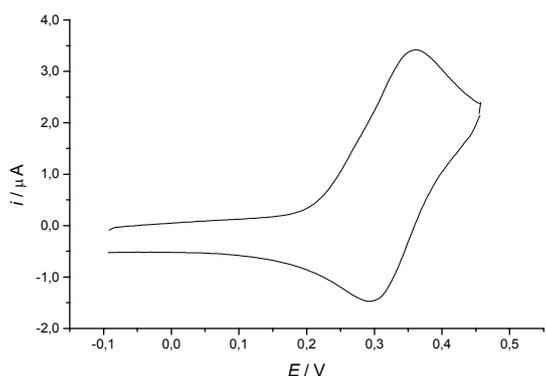


Abb. 39: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,1$ V/s

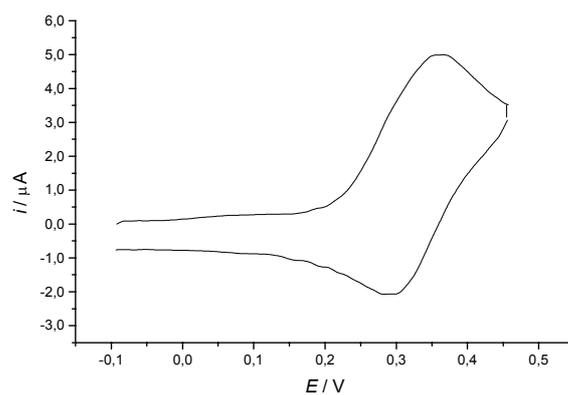


Abb.40: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; ohne Grundstromkorrektur, $\nu=0,2$ V/s

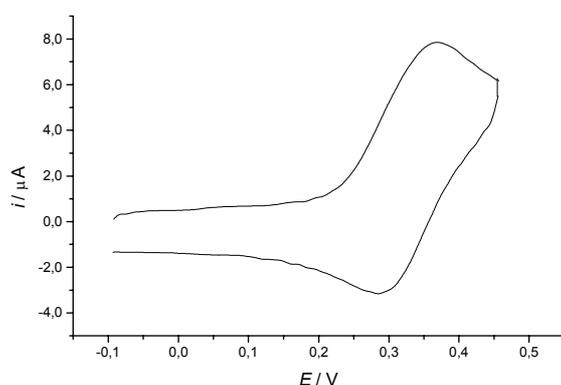


Abb. 41: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,5$ V/s

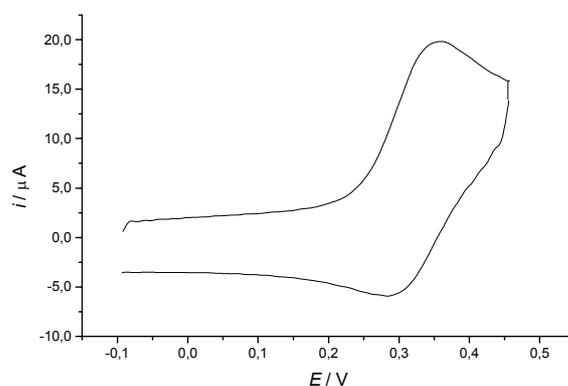


Abb.42: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; ohne Grundstromkorrektur, $\nu=1,003$ V/s

In den Cyclovoltammogrammen ist deutlich sichtbar, dass die auf der Kieselgeloberfläche angebundene redoxaktive Substanz in einem reversiblen Elektronentransfer oxidiert wird. Damit wird im Gegensatz zum Aminobiphenyl **5** (vgl. **4.1.10.6.**) das primäre Oxidationsprodukt hier stabilisiert, so dass eine Rückreduktion möglich ist. Ob die Reversibilität des Elektronentransfers nun am veränderten Substituenten des Aminobiphenyls liegt oder durch seine Anbindung an die Kieselgeloberfläche zustande kommt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 0,02$ V/s) tritt eine Aufspaltung des Oxidationssignals auf (Abb. 37).

Durch Aufnahme von Cyclovoltammogrammen direkt nach Zugabe des modifizierten Kieselgels in die Messzelle und späteren Messungen (etwa 15 min später) sieht man, dass es sich bei der Adsorption um einen zeitabhängigen Prozess handelt. Während bei dem Cyclovoltammogramm, welches direkt nach der Zugabe aufgenommen wird, nur ein Oxidationspeak zu erkennen ist (Abb. 43, links), sind nach einer Gleichgewichtseinstellung im Cyclovoltammogramm nach 15 min sowohl der Oxidations- als auch der Reduktionspeak zu sehen (Abb. 43, rechts).

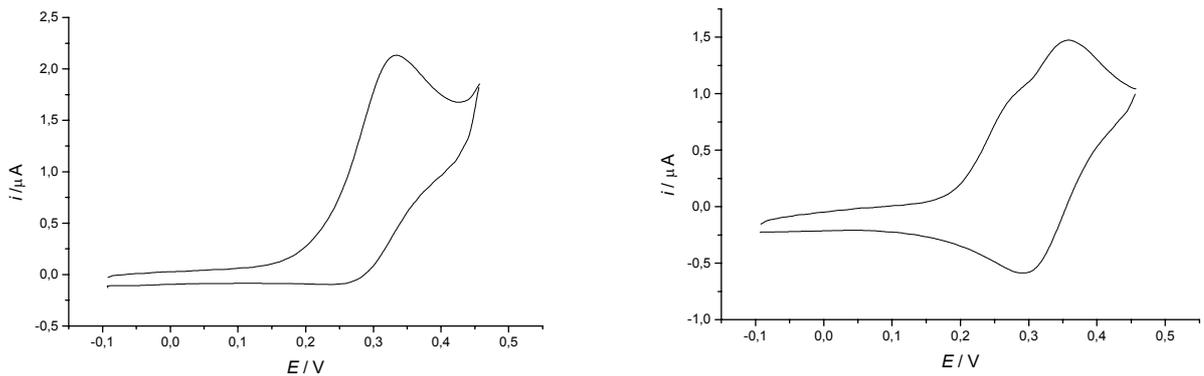


Abb. 43: Cyclovoltammogramme des modifizierten Kieselgels, $\nu=0,02$ V/s,
links: direkt nach Zugabe des modifizierten Kieselgels,
rechts: 15 min nach Zugabe des modifizierten Kieselgels.

Obwohl also der Redoxprozess mit der Adsorption der Partikel auf der Elektrodenoberfläche zusammenhängen muss, gleicht Form der Cyclovoltammogramme eher denen eines diffusionskontrollierten Vorgangs.

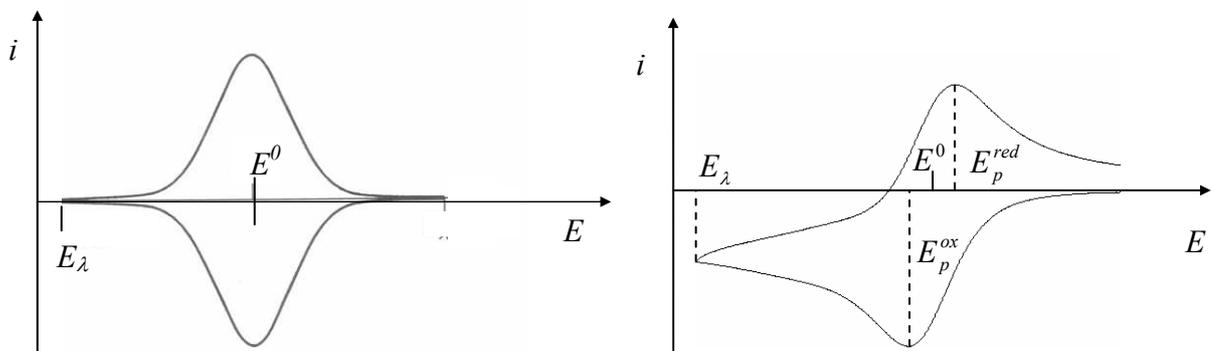


Abb. 44: Idealisierte Cyclovoltammogramme, links: eines adsorbierten Redoxsystems,
rechts: eines diffundierenden Redoxsystems; aus Lit.¹⁴

Durch Auftragungen des Oxidationspeakstroms $i_p(\text{ox})$ gegen v und \sqrt{v} , können weitere Informationen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Redoxvorgangs erhalten werden. Sind die redoxaktiven Teilchen an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, so erwartet man, dass der Peakstrom $i_p(\text{ox})$ linear mit v anwächst. Bei einem diffusionskontrollierten Vorgang dagegen wäre $i_p(\text{ox})$ proportional zu \sqrt{v} .⁴⁸

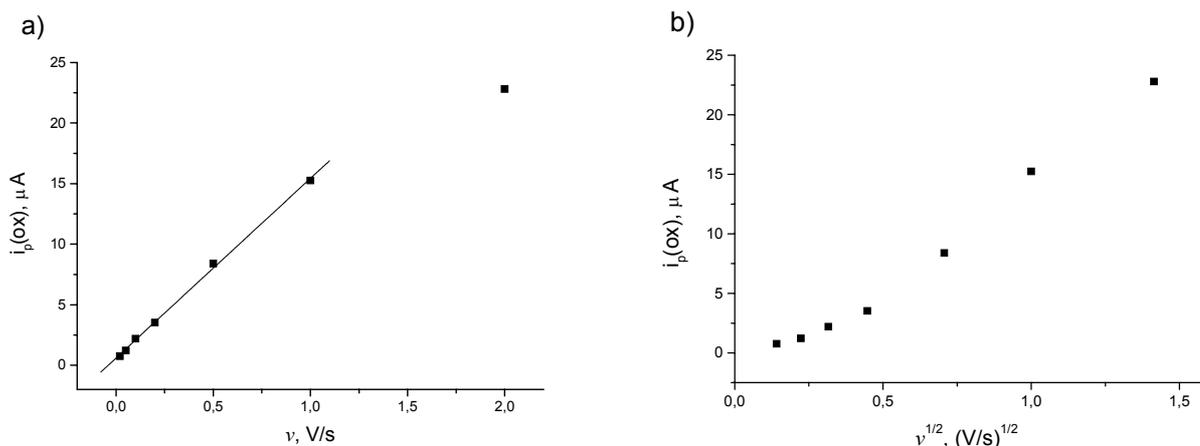


Abb. 45: Voltammetrische Peakstromcharakteristika des **1** modifizierten Kieselgels; Auftragung gegen v (a) und \sqrt{v} (b)

Abb. 45b zeigt, dass $i_p(\text{ox})$ keine Proportionalität zu \sqrt{v} besitzt. Damit kann ein diffusionskontrolliertes Redoxsystem ausgeschlossen werden. In Abb. 45a dagegen ist bis ca. 1 V/s eine lineare Abhängigkeit von $i_p(\text{ox})$ zu v deutlich sichtbar. Bei 2 V/s tritt eine Abweichung auf. Damit kann man sagen, dass der hier untersuchte Redoxvorgang bei langsamen v Charakteristika eines adsorbierten Redoxsystems aufweist, bei hohem v jedoch von einem rein adsorptionskontrollierten Vorgang abweicht. Das Redoxverhalten der mit **1** modifizierten Kieselgelpartikel steht damit im Einklang mit dem bereits früher untersuchter modifizierter Partikel.^{55,56}

Nimmt man Cyclovoltammogramme mit einem höheren Umkehrpotential E_λ auf, beobachtet man weitere Peaks, deren Form und Zahl von Cyclus zu Cyclus variiert. (Abb. 46-49).

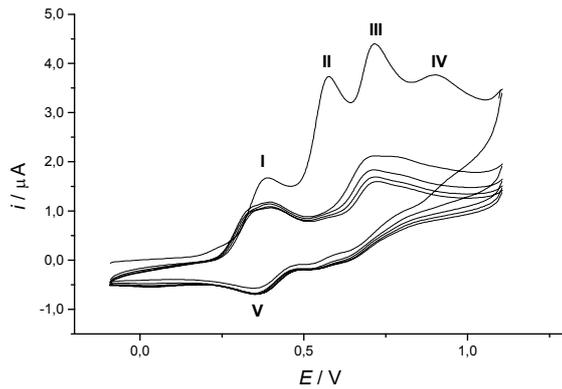


Abb. 46: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; 10 Segmente; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,02$ V/s

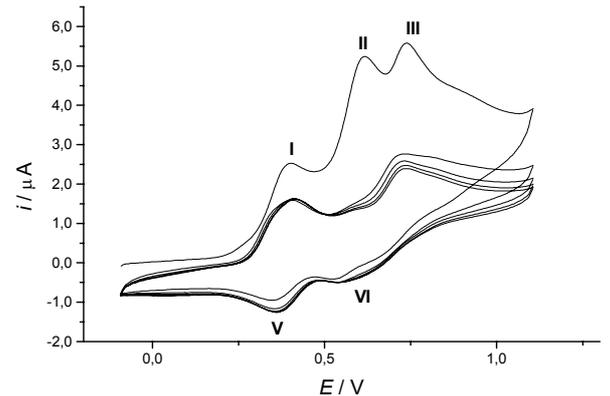


Abb.47: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; 10 Segmente; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,05$ V/s

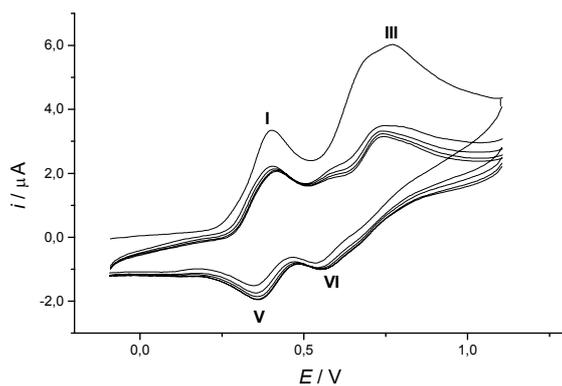


Abb. 48: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; 10 Segmente; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,1$ V/s

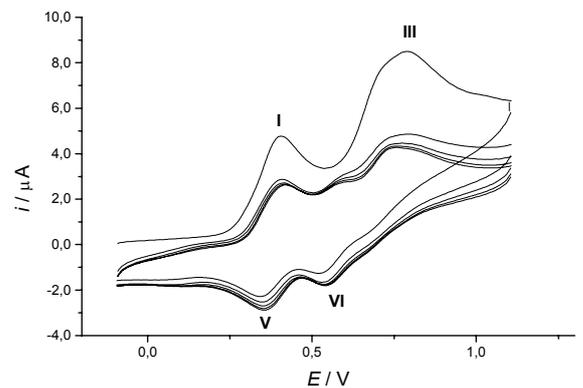


Abb.49: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels; 10 Segmente; ohne Grundstromkorrektur; $\nu=0,2$ mV/s

Wie die Form der Cyclovoltammogramme (erster Zyklus) bei verschiedenen ν zeigt, handelt es sich hier um einen komplexen Reaktionsmechanismus mit mehreren gekoppelten chemischen und elektrochemischen Schritten. Besonders deutlich wird das bei niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten, wie $0,02$ V/s und $0,05$ V/s. In diesem Fall werden im ersten Zyklus bei $0,02$ V/s vier Oxidationspeaks (I, II, III, IV) und ein Reduktionspeak (V) bzw. bei $0,05$ V/s drei Oxidationspeaks (I, II, III) und zwei Reduktionspeaks (V, VI) beobachtet. Bei $\nu=0,1$ V/s und $\nu=0,2$ V/s sind die

Oxidationspeaks II und IV nicht mehr sichtbar. Dagegen verschwindet Peak VI bei kleinerem v (0,02 V/s).

Die aus den Cyclovoltammogrammen (erster Zyklus, Abb. 46-49) erhaltenen Potentiale für die Oxidation- und Reduktionspeaks sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tab. 9: Potentiale der Oxidations- und Reduktionspeaks

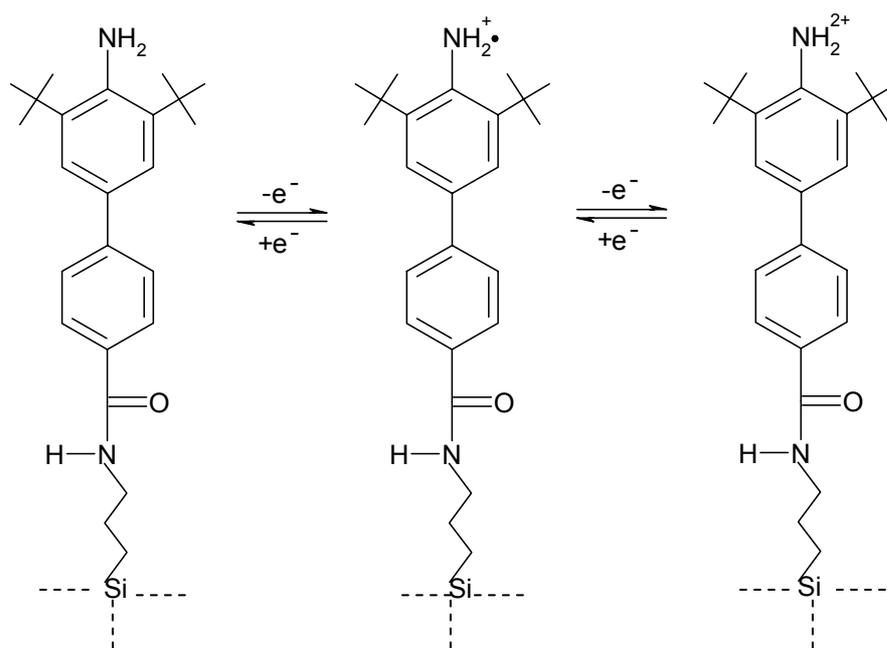
v , V/s	E_p^I , V	E_p^{II} , V	E_p^{III} , V	E_p^{IV} , V	E_p^V , V	E_p^{VI} , V
0,02	0,482	0,668	0,810	0,996	0,452	-
0,05	0,494	0,709	0,832	-	0,456	0,632
0,1	0,495	-	0,865	-	0,456	0,647
0,2	0,499	-	0,884	-	0,448	0,632

Wie die Tabelle zeigt, ist das Potential des Oxidationspeaks I und das der Reduktionspeaks V und VI im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die Potentiale der Oxidationspeaks II und III dagegen nehmen mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit stark zu, wobei der Oxidationspeak II ab der Vorschubgeschwindigkeit von 0,05 V/s verschwindet. Diese starke Zunahme des Potentials, insbesondere bei Oxidationspeak III, deutet auf eine mögliche Folgereaktion hin.

Der Wert von $\Delta E_p(I, IV) < 0,056$ V steht dabei im Einklang mit der Übertragung eines Elektrons auf eine oberflächengebundene Spezies.

Bei allen vier Cyclovoltammogrammen sieht man, dass sich bereits nach dem ersten Zyklus ein chemisch weitgehend reversibles Zweielektronen-Übertragungssystem ausbildet. Das Redoxverhalten der mit dem aromatischen Amin modifizierten Kieselgelpartikel stimmt dabei weitgehend mit dem der bisher untersuchten Aniline ähnlicher Struktur überein (vgl. **4.1.10.6**).^{15,16,17,18} Dabei wird die Aminogruppe des aromatischenamins im neutralen Acetonitril in zwei reversiblen Elektronenübergängen oxidiert.

In einer Einelektronenoxidation entsteht zunächst das Radikalkation, das zum Dikation weiteroxidiert werden kann. Beide Oxidationsreaktionen laufen im neutralen Acetonitril reversibel ab.^{15,16,17,18}



Schema 15: Oxidation der mit dem aromatischen Amin **1** modifizierten Kieselgelpartikel in zwei reversiblen Elektronenübergängen

Die cyclovoltammetrischen Messungen des mit dem redoxaktiven Amin beschichteten Kieselgels sind also im Einklang mit der Annahme der Oxidation einer oberflächengebundenen Spezies, wobei für $v > 1$ V/s komplizierende Transportprozesse auftreten. Zudem lässt sich das primäre Oxidationsprodukt, wie die Mehrzyklenmessungen zeigen, weiteroxidieren. Dabei wird vermutlich die Aminogruppe des aromatischenamins zunächst in einer Eielektronenoxidation zu dem Radikalkation umgesetzt, welches weiter zum Dikation reagiert.^{15,16,17,18}

5. Experimenteller Teil

5.1. Geräte

NMR-Spektrometer

Bruker ASX 300, Bruker DSX 200, Bruker ARX 400, Bruker AC 200, Bruker AMX 600, Bruker Avance 400

Programm zur Simulation der NMR-Spektren

ACD/Chemsktch 5.11, Advanced chemistry Development + Inc.

Infrarotspektrometer

Bruker IFS 48

Massenspektrometer

Finnigan TSQ 70

Pulverdiffraktometer

Stoe STADI-P, theta-2theta-Geometrie, Cu-K_α-Strahlung, Ge-Monochromator, PSD (position sensitive detector)

Lichtstreuungsmessgerät

COULTER N4 Plus Submicron Particle Sizer

Rasterelektronenmikroskop

ZEISS DSM 962

Lichtmikroskop

Carl ZEISS AG, Oberkochen/Württemberg

HPLC-Anlagen

analytisch

Hewlett-Packard HP Serie 1100

präparativ

Lambda-Max Model 481, LC Spectrophotometer Waters 600, Multicolvent Delivery System, Waters 740 Data Module

Zentrifuge

Eppendorf 5810 R, Sarstedt

Cyclische Voltammetrie

Electrochemical Workstation BAS 100 B/W, Bioanalytical Systems, West Lafayette, USA

Programm BAS 100W Version 2.0

5.2. Darstellung des 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon **3**

5.2.1. Darstellung von Tri-*tert*-butylbenzol **6**^{15,30}

15,6 g (17,7 ml) Benzol und 194 g (230,1 ml) *tert*-Butylchlorid werden unter Rühren auf – 40°C (Kryostat) abgekühlt; danach werden innerhalb 10 min 13,2 g AlCl₃ zugegeben. Nach 20 min Rühren wird die Temperatur auf – 10°C erhöht und weitere 2 h gerührt (zitronengelbe Lösung, Gasentwicklung). Das Reaktionsgemisch wird anschließend in 1,6 l Eiswasser gegossen, wobei sich die organische Phase rot färbt, und 15 min stark gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen und über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet (organische Phase wird klar). Abziehen des überschüssigen *tert*-Butylchlorid liefert ein gelbes Öl, welches beim Abkühlen fest wird. Das erhaltene Rohprodukt m=46,23 g (Lit.: Fp.: 73°C) wird ohne Aufreinigung zur Weiterreaktion verwendet.

5.2.2. Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylnitrobenzol **7**^{15,30}

46,23 g des Rohprodukts von **6** werden in einem Gemisch von 70 ml Eisessig und 116 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren auf – 5°C abgekühlt (Eiswasser/NaCl). Innerhalb 40 min werden 9,2 ml rauchende Salpetersäure in 35 ml Eisessig zugetropft. Es wird 30 min bei – 5°C weitergerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in einem Zeitraum von 3 ½ h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Tagen wird das Gemisch in 200 ml Wasser gegossen, das gelbe Produkt abgesaugt und zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 28,1 g (48,3 %) blassgelbe Kristalle, Fp.: 195°C (Lit.: 204-205°C).

5.2.3. Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin **8**^{15,30}

24 g **7** werden in einem Gemisch aus 300 ml Ethanol und 600 ml Aceton gelöst und mit 36 g Zinkstaub versetzt. Innerhalb 1 h werden 240 ml konz. HCl unter Kühlung zugetropft. Anschließend wird noch 1 h weitergerührt. Nach 24 h wird das restliche Zink abfiltriert und das Reaktionsgemisch wird in 600 ml eiskalte konz. Ammoniak-

lösung gegossen, das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt, mit Petrolether 60/90 digeriert und die Wasserphase dreimal ausgeethert. Vereinigen der Etherphasen, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methanol ergeben 10 g (46,5%) farblose Nadeln, Fp.: 139°C (Lit.: 144-145°C).

5.2.4. Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-imino-2,5-cyclohexadienon **3**^{15,30}

0,76 g des Anilins **8** werden in 180 ml CH₃CN/0,1 M NaClO₄ gelöst und mit 11,8 ml dest. Wasser sowie 0,24 g MgO versetzt. Unter Rühren wird anschließend 5 h bei 500 mV (gegen Ag/Ag⁺) oxidiert, wobei sich die Lösung zitronengelb färbt. Als Arbeits- und Gegenelektrode werden Platin/Iridium-Netzelektroden (Pt/Ir 90/10, Degussa, Hanau, Germany) verwendet. Die Stromstärke sinkt dabei von anfangs 280 mA auf 0,5 mA (Jaisle Potentiostat Modell 1001 T-NC). Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Petrolether 60/90 digeriert, mit CaCl₂ getrocknet und erneut einrotiert. Das orange-braune Öl kristallisiert beim Abkühlen aus. Durch Säulen mit Kieselgel (fein, 0,04-0,063 mm Partikelgröße, Macherey-Nagel GmbH und Co. KG, Düren) als stationäre Phase und Dichlormethan als mobile Phase erhält man 0,38 g (64,9 %) gelb-grüne Kristalle, Fp.: 79°C (Lit.: 83°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,31 (s, 18H, *tert*-butyl), 6,31 (s, breit, 2H, vinyl-CH), 11,32 (s, 1H, NH).

5.3. Synthese des 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolins **2**

5.3.1. Darstellung des 4-Brom-N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-benzamid **10**^{38,39}

4,57 g p-Brombenzoylchlorid werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und innerhalb 1 h tropfenweise zu einer Lösung von 4 g (4,2 ml) 2-Amino-2-methyl-1-propanol in 10 ml Dichlormethan bei 0°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h wird der Niederschlag abgesaugt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen und mit dem Rohprodukt, welches durch Abziehen des Dichlormethan erhalten wird, vereinigt. Man erhält 5,5 g (91,8 %) farblosen Feststoff, Fp.: 77-78°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,34 (s, 6H, CH₃), 3,62 (s, 2H, CH₂), 6,10 (s, breit, 2H, OH, NH), 7,51 (m, 4H, aromatische H-Atome).

MS (EI, 70 eV): m/z = 242; 240; 228; 226; 202; 200; 185; 183; 157; 155; 133; 104; 76; 58; 42.

5.3.2. Ringschluss zur Darstellung von 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin 2 mit Schwefelsäure^{38,39}

Zu 5,5 g **10** werden innerhalb von 30 min unter Rühren 15 ml konz. H₂SO₄ zugetropft (Gasentwicklung). Das Reaktionsgemisch wird dann langsam auf 45°C erwärmt, 15 min bei dieser Temperatur weitergerührt, auf 15°C abgekühlt und dann in 100 ml eiskaltes Wasser gegossen. Das Gemisch wird anschließend mit 10 %iger Ammoniaklösung neutralisiert. Das dabei ausfallende Rohprodukt wird abfiltriert. Das so erhaltene Produkt, ein tonartiger Feststoff, ist jedoch – vermutlich durch anorganische Salze – stark verunreinigt, die die Aufarbeitung des Produkts sehr erschweren.

5.3.3. Ringschluss zur Darstellung von 2-(4-Bromphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin 2 mit Thionylchlorid^{38,39}

Zu 2 g **10** werden unter Rühren langsam 1,8 ml Thionylchlorid zugetropft (Gasentwicklung). Nachdem die lebhafte Reaktion abgeklungen ist, wird die gelbe Lösung in 15 ml abs. Diethylether gegossen. Das dabei ausfallende Hydrochlorid wird abfiltriert und mit 20 %iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert, die Wasserphase anschließend dreimal augeethert, mit K₂CO₃ getrocknet und der Diethylether abrotiert. Man erhält ein blassgelbes Öl, welches bei Abkühlen auskristallisiert. Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt 1,04 g (55,7 %) farblose Nadeln, Fp.: 33°C (Lit.: 37-38°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,31 (s, 6H, CH₃), 4,03 (s, 2H, H-Atome des Oxazolin-Rings), 7,49 (d, 2H, aromatische H-Atome), 7,71 (d, 2H, aromatische H-Atome).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28,4 (2C, CH₃), 67,8 (1C, Oxazolin-Ring), 79,3 (1C, CH₂ des Oxazolin-Rings), 125,8 (1C, C-Br), 127,1 (1C, aromatisches C-Atom), 129,8 (2C, aromatische C-Atome), 131,6 (2C, aromatische C-Atome), 161,3 (1C, Oxazolin-Ring).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 2970-2930 ((C-H)-Valenzschwingung), 1650 ((C=N)-Valenzschwingung), 1590-1480 (aromatischer Ring, (C=C)-Valenzschwingung), 1070 (Aryl-Br, Gerüstschwingung), 1011 ((C-O-C)-Valenzschwingung).

MS (EI, 70 eV): m/z = 256; 255; 254; 253; 240; 238; 212; 210; 184; 182; 155; 144; 103; 102; 76; 57; 41.

5.4. Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butyl-1-[4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)phenyl]-4-iminocyclohexa-2,5-dien-1-ol **4**^{15,19,41}

0,11 g Mg werden mit 1 g **2** in 12 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Zum Anspringen der Grignard-Reaktion wird das Reaktionsgemisch vorsichtig erwärmt und es werden etwa 2-3 Tropfen Methyljodid hinzugefügt.

Zu der so erhaltenen Lösung des Grignard-Reagens wird innerhalb 15 min eine Lösung von 0,7 g Chinonimin **3** in 12 ml abs. THF zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend mit kalt gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase dreimal ausgeethert; die organischen Phasen werden dann vereinigt, über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittelgemisch abgezogen. Umkristallisieren aus Petrolether 40/60 ergibt 0,32 g (20,6 %) farblose Kristalle, Fp.: 177-178°C.

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1,24 (s, 18H, *tert*-butyl), 1,3 (s, 6H, CH_3), 2,5 (s, 1H, OH), 4,01 (s, 2H, H-Atome des Oxazolin-Rings), 6,12 (s, 2H, vinyl-H), 7,35 (d, 2H, aromatische H-Atome), 7,81 (d, 2H, aromatische H-Atome), 10,04 (s, breit, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 28,4 (2C, CH_3), 30,6 (6C, *tert*-butyl), 35,0 (2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67,6 (1C, C-Atom des Oxazolin-Rings), 72,0 (1C, C-OH), 79,2 (1C, CH_2 des Oxazolin-Rings), 125,1 (2C, aromatische C-Atome), 127,1 (1C, aromatisches C-Atom), 128,5 (2H, aromatische C-Atome), 135,6 (2C, vinyl-C), 143,0 (2C, vinyl-C), 146,3 (1C, aromatisches C-Atom), 161,9 (1C, C-Atom des Oxazolin-Rings), 166,8 (1C, C=NH).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3500-3000 ((N-H)- und (O-H)-Valenzschwingung), 2960-2950 (aliphatische und aromatische (C-H)-Valenzschwingung), 1650 ((C=N)-Valenzschwingung), 1590-1460 (aromatischer Ring, (C=C)-Valenzschwingung), 1365 ((OH)-Deformationschwingung).

MS (EI, 70 eV): m/z = 394; 378; 377; 337; 323; 282; 220; 175; 132; 57.

Analyse für C₂₅H₃₄N₂O₂ (394): gefunden: C 75,82, H 8,72, N 6,74

berechnet: C 76,14, H 8,63, N 7,11.

HR-MS m/z für C₂₅H₃₃N₂O [M-17]: gefunden: 377,25965

berechnet: 377,259276

5.5. Darstellung von 2-[4'-(4'',4''-Dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)-1,1'-biphenyl-4-yl]-4,4-dimethyl-1,3-oxazolin

0,25 g Mg werden mit 2,35 g **2** in 30 ml abs. Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Zum Anspringen der Grignard-Reaktion wird das Reaktionsgemisch stark erwärmt und es werden etwa 2-3 Tropfen Methyljodid hinzugefügt.

Zu der so erhaltenen Lösung des Grignard-Reagenz wird innerhalb 5 min eine Lösung von 1,6 g Chinonimin **3** in 30 ml abs. THF zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend mit kalt gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase dreimal ausgeethert; die organischen Phasen werden dann vereinigt und über K₂CO₃ getrocknet. Abziehen des Lösungsmittelgemischs ergibt 0,83 g (25,7 %) gelben Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,4 (s, 12H, CH₃), 4,13 (s, 4H, H-Atome des Oxazolin-Rings), 7,65 (d, 4H, aromatische H-Atome), 8,01 (d, 4H, aromatische H-Atome).

5.6. Darstellung von 3,5-Di-tert-butyl-4'-(4'',4''-dimethyl-1'',3''-oxazolin-2''-yl)-1,1'-biphenyl-4-amin **5**^{15,19,41}

0,1 g **4** werden in 10 ml einer Mischung aus 3 ml Ethanol und 7 ml Aceton gelöst und mit 0,1 g Zinkstaub versetzt. Während einer Zeitspanne von 10 min wird 1 ml konz. HCl zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch 1,5 h bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend in 10 ml konz. Ammoniaklösung gegossen. Die Wasserphase wird dreimal ausgeethert, die gesammelten Etherphasen mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel dann abrotiert. Man erhält ein gelbes Öl, welches beim Anreiben mit Petrolether 40/60 auskristallisiert. Durch Reinigung des Produkts mit präparativer HPLC (stationäre Phase: C₁₈-Säule, GROM-SIL 300 ODS-5 ST, 10

μm , mobile Phase: Methanol/Wasser : 80/20) erhält man 40 mg (41,6 %) farblose Kristalle, Fp.: 74-76°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,27$ (s, 6H, CH_3), 1,39 (s, 18H, *tert*-butyl), 4,01 (s, 2H, **H**-Atome des Oxazolin-Rings), 4,15 (s, 2H, NH_2), 7,34 (s, 2H, aromatische **H**-Atome), 7,4 (d, 2H, aromatische **H**-Atome), 7,82 (d, 2H, aromatische **H**-Atome).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29,4$ (2C, CH_3), 31,2 (6C, *tert*-butyl), 35,6 (2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68,5 (1C, **C**-Atom des Oxazolin-Rings), 80,0 (1C, CH_2 des Oxazolin-Rings), 124,8 (2C, aromatische **C**-Atome), 126,4 (1C, aromatisches **C**-Atom), 129,5 (2H, aromatische **C**-Atome), 129,7 (1C, aromatisches **C**-Atom), 135,3 (2C, aromatische **C**-Atome), 144,8 (1C, C-NH_2), 146,2 (1C, aromatische **C**-Atom), 163,1 (1C, **C**-Atom des Oxazolin-Rings).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3500-3200 ((N-H)-Valenzschwingung), 2970-2960 (aliphatische und aromatische (C-H)-Valenzschwingung), 1646 ((C=N)-Valenzschwingung), 1630 ((N-H)-Deformationsschwingung), 1600-1510 (aromatischer Ring, (C=C)-Valenzschwingung).

MS (EI, 70 eV): $m/z = 378; 363; 291; 235; 181; 41$.

HR-MS m/z für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$: gefunden: 378,26638

berechnet: 378,267101

5.7. Darstellung von 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1**

5.7.1. Abspaltung der Carboxyl-Schutzgruppe mit Salzsäure³⁹

2 mg **5** werden in 2 ml 3N HCl unter Rühren gelöst, das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 110°C erwärmt und bei dieser Temperatur etwa 2 h unter Rückfluss gerührt. Danach wird das Gemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und das ausgefallene Produkt (farbloser Feststoff) wird abfiltriert.

Auf diesem Reaktionsweg wird das gewünschte Produkt **1** nicht erhalten, denn neben der Abspaltung des Oxazolin-Rings kommt es, wie massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, zur Abspaltung einer *tert*-Butyl-gruppe; die Reaktion verläuft damit nicht wie beabsichtigt.

HR-MS m/z für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_2$: gefunden: 270,1488000

berechnet: 270,1488553

5.7.2. Abspaltung der Carboxyl-Schutzgruppe mit Methyljodid⁴⁹

30 mg **5** werden in 1,5 ml Methyljodid gelöst und das Reaktionsgemisch wird 48 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Methyljodid im Vakuum abgezogen und man erhält das methylierte Oxazolin **15** (orange-farbener Feststoff), welches in einer Mischung aus 2,5 ml Methanol und 2,5 ml 20 %iger Natriumhydroxidlösung unter Rühren gelöst wird. Das Gemisch wird dann bei 85°C 20 h lang unter Rückfluss gekocht, danach im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit 10 %iger HCl neutralisiert. Das dabei ausfallende Rohprodukt wird abfiltriert und mit präparativer HPLC (stationäre Phase: C₁₈-Säule, GROM-SIL 300 ODS-5 ST, 10 µm, mobile Phase: Methanol/Wasser : 80/20) gereinigt. Durch die präparative HPLC kann zwar der größte Teil der Verunreinigungen entfernt werden, dennoch erhält man kein vollständig sauberes Produkt. Die HPLC-Reinigung ergibt 15 mg (58,2 %) farblose Kristalle.

Aufgrund der nicht vollkommenen Reinheit des Produkts werden im folgenden nur die Daten aufgeführt, die eindeutig zugeordnet werden können.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,5 (s, 18H, *tert*-butyl), 4,57 (s, 2H, NH₂), 7,4 (s, 2H, aromatische H-Atome), 7,48 (d, 2H, aromatische H-Atome), 7,94 (d, 2H, aromatische H-Atome).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30,6 (6C, *tert*-butyl), 35,4 (2C, C(CH₃)₃), 116,4 (2C, aromatische C-Atome), 123,9 (2C, aromatische C-Atome), 128,1 (2H, aromatische C-Atome), 131,0 (1C, aromatisches C-Atom), 135,6 (2C, aromatische C-Atome), 135,7 (1C, aromatisches C-Atom), 143,8 (1C, C-NH₂).

IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ 3600-3300 ((N-H)- und (O-H)-Valenzschwingung), 2960-2950 (aliphatische und aromatische (C-H)-Valenzschwingung), 1610 ((C=O)-Valenzschwingung), 1400 ((O-H)-Deformationsschwingung), 1240-1235 ((C-O)-Valenzschwingung).

MS (EI, 70 eV): m/z = 325; 310; 44.

5.8. Herstellung von Kieselgelpartikeln ($d=180\text{ nm}$)^{12,14,20}

In einem 1l-Flask werden 384 ml Ethanol und 72 ml dest. Wasser unter Rühren auf 45°C im Wasserbad erhitzt; nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts werden zunächst 17,5 ml konz. Ammoniaklösung und nach etwa 2 min schnell 28 ml gekühltes Tetraethoxysilan dazugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1 h lang kräftig gerührt; bereits nach 3 min ist eine weiße Trübung des Gemisches erkennbar, nach 5 min schimmert das Gemisch weiß-bläulich. Nach 1 h lässt man die entstandene milchig trübe Suspension unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Da das Absetzen der entstandenen Kieselgelpartikel lange dauert, wird die trübe Suspension bei 6000 rpm 10 min lang zentrifugiert. Das so erhaltene Kieselgel wird jeweils zweimal mit dest. Wasser und Ethanol unter Anwendung von Ultraschall gewaschen. Zur Überprüfung der Partikelgröße wird ein lichtmikroskopischer Schnelltest durchgeführt. Um das an der Oberfläche der Partikel adsorbierte Wasser zu beseitigen, werden sie 12 h lang im Ofen bei 200°C getrocknet und anschließend zur Beseitigung der Mesoporen im Hochvakuum von 10^{-4} Torr bei 600°C 12 h lang geglüht. Danach wird das erhaltene unporöse Kieselgel wieder rehydratisiert, um Hydroxylgruppen an die Kieselgeloberfläche zu binden. Dabei werden die Partikel in 3 molarer HCl unter Verwendung von Ultraschall suspendiert und die Suspension 30 min lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend werden die Kieselgelpartikel wieder abzentrifugiert, je zweimal mit dest. Wasser und Ethanol gewaschen und über Nacht an Luft bei 120°C getrocknet. Auf diesem Weg werden 2,82 g sphärische, monodisperse und unporöse Kieselgelpartikel mit einem Durchmesser von 180 nm erhalten.

5.8.1. Lichtmikroskopischer Schnelltest²⁰

Auf einen Objektträger wird ein Tropfen der Kieselgelsuspension in Ethanol und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels darauf ein Tropfen Tusche gegeben, der mit der Spur Kieselgel verrieben wird. Die so erhaltene Suspension wird mit einem zweiten Objektträger ausgestrichen. Nach dem Trocknen des Ausstrichs wird ein Tropfen Immersionsöl auf den Objektträger gegeben und mit einem Deckglas eingedeckt. Bei den lichtmikroskopischen Aufnahmen erscheinen die Partikel damit hell auf dunklem Hintergrund.

5.9. Darstellung von Aminopropylkieselgel

5.9.1. Lösungsmittelpolymerisation⁵¹

0,5 g Kieselgelpartikel mit einem Durchmesser von 180 nm werden zur Aktivierung 4 h lang am Vakuum bei 200°C erhitzt. Danach werden die Partikel unter Verwendung von Ultraschall in 20 ml Toluol suspendiert, mit einem dreifachen Überschuss an 3-Aminopropyltriethoxysilan (50 µl) versetzt und das Reaktionsgemisch wird 20 h lang an Luft unter Rückfluss gekocht. Anschließend werden die mit dem Spacer modifizierten Partikel bei 5500 rpm 3 min lang abzentrifugiert und jeweils zweimal mit Toluol und n-Hexan unter Verwendung von Ultraschall gewaschen. Das so erhaltene Aminopropylkieselgel wird dann noch 12 h lang bei 100°C im Ofen getrocknet. Damit erhält man 0,45 g des mit dem Spacer beschichteten Kieselgels.

5.9.2. Oberflächenpolymerisation⁵¹

0,5 g Kieselgelpartikel mit einem Durchmesser von 180 nm werden zur Aktivierung 4 h lang am Vakuum bei 200°C erhitzt und zur Adsorption einer Wasserschicht auf der Partikeloberfläche an Luft über Nacht stehen gelassen. Danach werden die Partikel unter Verwendung von Ultraschall in 20 ml trockenem Toluol suspendiert, mit einem dreifachen Überschuss an 3-Aminopropyltriethoxysilan (50 µl) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 h lang unter Argon am Rückfluss gekocht. Anschließend werden die mit dem Spacer modifizierten Partikel bei 5500 rpm 3 min lang abzentrifugiert und jeweils zweimal mit trockenem Toluol und n-Hexan unter Verwendung von Ultraschall gewaschen. Das so erhaltene Aminopropylkieselgel wird dann noch 12 h lang bei 100°C im Ofen getrocknet und man erhält 0,4 g des mit dem Spacer beschichteten Kieselgels. Die Durchführung des Kaiser Farbttests ergibt durch eine tiefe Blaufärbung einen positiven Nachweis der primären Aminogruppen.

¹H-Suspension-NMR (CDCl₃): δ = 0,85 (2H, CH₂ des Spacers), 1,26 (2H, CH₂ des Spacers), 3,62 (breit, CH₂, NH₂).

¹³C-Festkörper-NMR : δ = 8,8 (1C, CH₂ des Spacers), 24,8 (1C, CH₂ des Spacers), 43,8 (1C, CH₂ des Spacers), -2 (keine Zuordnung möglich).

5.9.3. Farbttest nach Kaiser^{14,20,52}

Eine Spatelspitze Aminopropylkieselgel wird in einem kleinen Reagenzglas je mit einem Tropfen der Lösung Kaiser I (Lösung von 33 mg KCN in 50 ml Wasser; 2 ml der Lösung in 98 ml Pyridin), Kaiser II (500 mg Ninhydrin / 10 ml Butanol) und Kaiser III (80 g Phenol / 20 ml Butanol) versetzt und die Suspension wird anschließend erhitzt. Eine tiefe Blaufärbung, zunächst an der Kieselgeloberfläche, ergibt einen positiven Nachweis von primären Aminogruppen.

5.10. Herstellung der mit Aminobiphenylcarbonsäure **1** modifizierten Kieselgelpartikel

40 mg von **1** werden unter Rühren in 10 ml Methanol gelöst und mit 10 mg N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid versetzt; anschließend werden 0,2 g Aminopropylkieselgel hinzugefügt und unter Verwendung von Ultraschall suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird dann 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt, danach bei 5500 rpm 3 min lang abzentrifugiert und fünfmal mit Methanol unter Verwendung von Ultraschall gewaschen. Das so erhaltene mit **1** modifizierte Kieselgel wird dann noch 12 h lang an Vakuum getrocknet. Die Synthese liefert 0,15 g des mit **1** beschichteten Kieselgels. Die Durchführung des Kaiser Farbttests ergibt im Vergleich zum Aminopropylkieselgel eine rosa bis blassviolette Färbung, was die kovalente Anbindung von **1** an der Kieselgeloberfläche wahrscheinlich macht.

¹H-Suspension-NMR (CDCl₃): δ = 0,91 (2H, CH₂ des Spacers), 1,28 (2H, CH₂ des Spacers), 1,55 (18 H, tert-butyl; zum Teil H₂O des Lösungsmittels), 3,92 (breit, CH₂, NH₂, NH), 3,52 (Methanolreste), 7,29 (6H, aromatische H-Atome, Signal wird vom Lösungsmittelpeak überlagert).

¹³C-Festkörper-NMR : δ = 9,5 (1C, CH₂ des Spacers), 22,4 (1C, CH₂ des Spacers), 28,9 (6C, tert-butyl), 42,3 (1C, CH₂ des Spacers), 120-135 (6C, aromatische C-Atome), 49,9 (Methanolreste), -2 (keine Zuordnung möglich).

5.11. Lösungsmittel

5.11.1. Trocknen von Diethylether / Tetrahydrofuran (THF) / Toluol

Das Lösungsmittel wird mit Natrium und Benzophenon als Feuchtigkeitsindikator bis zur Blaufärbung am Rückfluss gekocht und dann unter Argonatmosphäre abdestilliert. Die Lösungsmittel werden anschließend unter Argon in einem Stickstoffkolben aufbewahrt.

5.11.2. Dichlormethan für die Synthese

Für die Synthese von **10** wird das mit Cyclohexen stabilisierte Dichlormethan der Firma Fluka (Neu-Ulm) verwendet; für den Einsatz als Lösungsmittel bei der Synthese wird dabei zunächst der Stabilisator durch fraktionierte Destillation des Dichlormethans entfernt. Das so erhaltene reine Lösungsmittel wird dann in einem Stickstoffkolben mit braunem Glas vor Licht geschützt unter Argon und über Aluminiumoxid (basisch) aufbewahrt.

5.11.3. Acetonitril für die Cyclovoltammetrie

Bei allen durchgeführten CV-Messungen wird Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Dabei wird das verwendete Lösungsmittel zunächst mehrere Tage lang über CaCl_2 vorgetrocknet. Danach wird das Acetonitril mit P_2O_5 versetzt, 4 h am Rückfluss gekocht und abdestilliert, wobei die ganze Reinigungsprozedur unter Argon durchgeführt wird. Zu dem destillierten MeCN gibt man anschließend eine Natriumhydrid-Dispersion (60 %ige Dispersion in Mineralöl, Fluka), kocht erneut 4 h am Rückfluss und destilliert wieder ab. Das so erhaltene Acetonitril wird nochmals mit P_2O_5 versetzt, 4 h am Rückfluss gekocht, abdestilliert und anschließend 24 h über Aluminiumoxid (neutral) gelagert. Um den Sauerstoff aus dem Lösungsmittel zu entfernen, wird die sogenannte freeze-pump-thaw-Technik angewandt. Dabei wird der Kolben mit dem Acetonitril in flüssigen Stickstoff getaucht, bis das ganze Acetonitril erstarrt ist, und danach etwa 10 min lang ein Vakuum von 0,1 mbar angelegt, so dass das im Acetonitril gelöste Gas entweichen kann. Anschließend wird der Kolbeninhalt im Wasserbad mit ca. 30°C wieder aufgetaut. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal wiederholt und dann wird das gereinigte Acetonitril in einem braunen Stickstoffkolben, der vor Licht schützt, unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

5.12. Cyclische Voltammetrie

In eine elektrochemische Messzelle⁵⁷, die zuvor mit Argon gespült wird, werden 20 ml einer 0,1M Lösung von Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz in Acetonitril im Argongegenstrom gegeben. Als Referenzelektrode wird eine Ag/Ag⁺-Doppelreferenzelektrode⁵⁸, als Gegenelektrode ein gewundener Platindraht und als Arbeitselektrode eine Platinelektrode im Teflonmantel, die vor der Messung mit Aluminiumoxid (0,3 µm Körnung) polierter wird, verwendet.

Zunächst werden die Grundströme für verschiedene Potentialbereiche und Vorschubgeschwindigkeiten aufgezeichnet: Für die CV-Messungen von **5** werden die Grundströme in dem Potentialbereich -1,1-1,2 V mit jeweils 3 Segment-Messungen in positiver und negativer Laufrichtung und einer 10 Segment-Messung in positiver Laufrichtung bei den Vorschubgeschwindigkeiten 0,02 V/s, 0,05 V/s, 0,1 V/s, 0,2 V/s, 0,5 V/s, 1 V/s und 2 V/s ermittelt, um später Grundstromkorrekturen der Messwerte vornehmen zu können. Für die CV-Messungen der mit **1** modifizierten Kieselgelpartikel werden Grundstrommessungen in den Potentialbereichen 0-0,55 V beim Durchfahren eines Zyklus und 0-1,2 V bei den Mehrzyklenexperimenten und den Vorschubgeschwindigkeiten 0,02 V/s, 0,05 V/s, 0,1 V/s, 0,2 V/s, 0,5 V/s, 1 V/s und 2 V/s durchgeführt. Die Grundströme für die Messungen der modifizierten Partikel wurden jedoch nachträglich durchgeführt, so dass in dieser Arbeit nur die Peakströme für die quantitative Auswertung (Abb. 44) einer Grundstromkorrektur unterzogen wurde.

Alle Messungen sind neben der Grundstromkorrektur zudem gegen den Standardwert Ferrocen korrigiert.⁴⁷

Um ein Cyclovoltammogramm einer Substanz zu messen, gibt man im Argonstrom eine abgewogene Menge an Substanz in die Messzelle und misst bei den oben genannten Vorschubgeschwindigkeiten.

5.12.1. Cyclovoltammetrische Messung von **5**

In die vorbereitete Messzelle mit dem Elektrolyten CH₃CN/nBu₄NPF₆ werden 3 mg **5** hinzugegeben und CV-Messungen in den oben angeführten Potential-bereichen und Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Messungen werden zudem alle gegen den Grundstrom und gegen den Standardwert Ferrocen korrigiert.

5.12.2. Cyclovoltammetrische Messung des mit 1 modifizierten Kieselgels

In die Messzelle mit dem Elektrolyten $\text{CH}_3\text{CN}/\text{nBu}_4\text{NPF}_6$ werden 50 mg redoxaktiv beschichteter Kieselgelpartikel gegeben und es werden Cyclovoltammogramme mit den oben genannten Potentialbereichen und Vorschubgeschwindigkeiten aufgezeichnet. Dabei werden für jede Vorschubgeschwindigkeit Cyclovoltammogramme sofort nach der Zugabe der Partikel und etwa 15 min später aufgenommen. Die sichtbare, langsame Adsorption der Partikel an die Oberfläche der Platinelektrode spiegelt sich auch in der sich zeitlich veränderten Form der Cyclovoltammogramme wieder, die auf eine Gleichgewichtseinstellung der beschichteten Partikel in der Messzelle hinweist.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es sub-mikrometergroße Kieselgelpartikel mit einem aromatischen Amin kovalent zu modifizieren. Dazu wurde das bisher unbekannte redoxaktive organische Molekül 4'-Amino-3',5'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-4-carbonsäure **1** an die Oberfläche von sphärischen, monodispersen und unporösen Kieselgelpartikeln, die als Trägermaterial dienten, gebunden. Hierfür wurden die Kieselgelpartikel nach dem Stöber-Prozess hergestellt und mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, Lichtstreuungsmessungen und der BET-Messung charakterisiert. Ein wichtiges Kriterium bei der Darstellung der Partikel war, möglichst einheitliche Bindungsstellen für die redoxaktive Verbindung bereitzustellen (nicht-poröses Material). Es wurden unporöse Kieselgelpartikel mit einem möglichst kleinen Durchmesser synthetisiert, um dennoch eine große, effektive Oberfläche pro Gramm der Partikel zu erhalten. Diese wurden zunächst mit dem Spacer 3-Aminopropyl-triethoxysilan beschichtet. Über die endständige Aminogruppe des kovalent an die Partikel gebundenen Spacers war es dann möglich, die redoxaktive Aminobiphenylcarbonsäure **1** durch die Bildung einer Amidbindung an die Kieselgeloberfläche zu binden. Als Kupplungsreagenz zur Amidbildung wurde dabei N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid-hydrochlorid verwendet. Das so modifizierte Kieselgel wurde spektroskopisch mittels ^1H -Suspensions-NMR und ^{13}C -Festkörper-NMR und elektrochemisch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht. Bei CV-Messungen konnte eine spontane Adsorption der modifizierten Partikel an der Platinelektrodenoberfläche festgestellt werden. Zudem wurde gezeigt, dass die mit den redoxaktiven Zentren beschichteten Partikel in zwei chemisch reversiblen Elektronenübergängen oxidiert werden können.

Damit könnte das mit **1** modifizierte Kieselgel wichtige Kriterien eines effektiven redoxaktiven Katalysators (Mediators) erfüllen: Es sollte sich durch die Verwendung von unlöslichem Kieselgel als Träger leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen und zudem aufgrund des reversiblen Elektronentransfers auf einfachem Weg elektrochemisch regeneriert werden.

7. Literatur

1. K. Unger, H. Giesche, J. Klingel, *Offenlegungsschrift*, **1987**, DE 36 16 133 A1
2. L. C. Sander, K. E. Sharpless, N. E. Craft, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1667-1674
3. L. C. Sander, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 504
4. K. Albert, A. Ellwanger, M. Dachtler, T. Lacker, S. Strohschein, J. Wegmann, M. Pursch, M. Raitza, *Fundamentals And Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*, Hrsg.: J. Blitz, C. Little, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, 7, 111
5. E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. Meyer, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2288-2309, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2154-2174
6. J. Asshauer, I. Halasz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1972**, 758, 202-208
7. M. Le Page, R. Beau, J. Duchene, *Produits Chimiques Pechiney-SaintGobain*, **1967**, *Patentschrift*
8. H. I. Li, N. Perkas, Q.I. Li., Y. Gofer, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Langmuir*, **2003**, 19, 10409-10413
9. E. Steckhan, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 681-699
10. E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3498
11. J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *J. Electroanal. Soc.*, **1975**, 122, 876
12. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62 und **1969**, 30, 568
13. Z. L. Lu, K. Eichele, I. Warad, H. Mayer, E. Lindner, Z. j. Jiang, V. Schurig, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629 (7-8), 1308-1315
14. D. Straub, Zulassungsarbeit: „*Modifikation von Kieselgel-Nanopartikeln mit katalytisch aktiven Rutheniumkomplexen*“, Universität Tübingen, März **2004**
15. P. Hertl, Dissertation: „*Untersuchung von Substituenteneffekten an Aryl-Aminen, -Aminiumionen und -Aminylradikalen*“, Universität Tübingen **1987**
16. B. Speiser, A. Rieker, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 147, 205-222
17. B. Speiser, A. Rieker, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 159, 63-88
18. P. Hertl, A. Rieker, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 200, 147-158
19. B. Speiser, A. Rieker, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4664-4671

20. B. Schetter, Diplomarbeit: „*Synthese und Charakterisierung von Kieselgel-Nanopartikeln mit Ferrocenmodifikation und einiger neuer N,N'-disubstituierter Ferrocenoyllharnstoffderivate*“, Universität Tübingen, Juni **2003**
21. B. Speiser, B. Schetter, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1472-1480
22. G. Fischer, Dissertation: „*Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung neuer Hybridmaterialien*“, Universität Tübingen, **2004**
23. A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, 154, 481-500
24. A. Van Blaaderen, A. P. M. Kentgens, *J. Non-Crystalline Solids*, **1992**, 149, 161-178
25. C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, **1997**, 110
26. E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, *Characterization and chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, **1995**, 32/62-65/149-292
27. L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*, de Gruyter, Berlin- New York, **1993**, 1009-1085
28. P.J. Goodhew, F.J.Humphreys, *Elektronenmikroskopie, Grundlagen und Anwendung*, McGraw- Hill, **1990**
29. R. H. Lange, J. Blödmern, *Das Elektronenmikroskop TEM + REM*, Georg Thieme Verlag, **1981**
30. L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*, de Gruyter, Berlin- New York, **1993**, 420-422
31. M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, London **1964**
32. Coulter Corporation, *User Manual zu "Coulter N4 Plus Submicron Particle Sizer"*, Miami, FL 33196, **1995**
33. Mündliche Mitteilung von Hans Egelhaaf, Universität Tübingen
34. J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, de Gruyter, Berlin- New York, **2003**, 748-749
35. Houben-Weyl, *Metallorganische Verbindungen*, Bd. 13/2a, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1973**, 106
36. J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser, B. M. Wepster, *Rec.*, **1958**, 77, 491-530
37. M. Vollmer, Zulassungsarbeit: „*Kombinatorische elektrochemische Synthese von Iminochinolderivaten*“, Universität Tübingen, März **2004**
38. A. I. Meyers, D. L. Temple, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 6644-6647

39. A. I. Meyers, D. L. Temple, D. Haidukewych, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 2787-2793
40. M. T. Leffler, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 2252-2258
41. J. Bracht, A. Rieker, *Synthesis*, **1977**, 708-711
42. H. G. O. Becker et al., *Organikum*, Wiley-VCH, **2000**
43. C. Allinger, J. De Jong, S. Lebel, *Organische Chemie*, de Gruyter, Berlin- New York, **1980**
44. H. R. Christen, *Grundlagen der Organischen Chemie*, Otto Salle Verlag GmbH, **1970**
45. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart-New York, **2002**
46. B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit*, **1981**, 15, 62-67
47. B. Speiser, in „*Bioanalytische und Biochemische Labormethoden*“, Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbh, Braunschweig-Wiesbaden, **1998**, 301
48. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 178-190
49. A. I. Meyers, E. D. Mihelich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7383-7385
50. Mündliche Mitteilung von Nicolas Plumeré
51. L. C. Sander, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3284-3292
52. E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, *Anal. Biochem.*, **1970**, 34, 595-598
53. V. K. Sarin, S. B. H. Kent, J. P. Tam, R. B. Merrifield, *Anal. Biochem.*, **1981**, 117, 147
54. L. T. Zhuravlev, *Langmuir*, **1987**, 3, 316-318
55. Filip Novak, Dissertation: „*Redoxaktive metallorganische Iridium- und Ruthenium-Komplekxkatalysatoren in Interphasen – elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung*“, Universität Tübingen, **2004**
56. C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J. I. Goldsmith, H. D. Abruna, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2206-2226
57. B. Speiser, M. Würde, C. Maichle-Mössmer, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 222-223
58. B. Speiser, B. Gollas, B. Krauss, H. Stahl, *Curr. Sep.*, **1994**, 13, 42-44