

**Universität  
Rostock**



Traditio et Innovatio

# **Studien zur Verwendung von Polyelektrolyten und Polymediators in der organischen Elektrosynthese**

zur

Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Benjamin Schille, geb. am 23.12.1989 in Berlin

Rostock, 22.02.2019

[https://doi.org/10.18453/rosdok\\_id00002476](https://doi.org/10.18453/rosdok_id00002476)



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2015 bis Februar 2019 am Institut für Chemie der Universität Rostock in der Arbeitsgruppe von Dr. Robert Francke am Lehrstuhl für Technische Chemie (Prof. Udo Kragl) angefertigt. Im Jahr 2019 wurde diese Dissertation eingereicht und das entsprechende wissenschaftliche Kolloquium durchgeführt.

Gutachter:

1. Prof. Dr. Udo Kragl, Lehrstuhl für Technische Chemie
2. Prof. Dr. Ralf Ludwig, Lehrstuhl für Allgemeine Physikalische und Theoretische Chemie

## **Danksagung**

Die Fertigstellung der vorliegenden Arbeit wäre ohne die Hilfe von Professor Kragl und Dr. Robert Francke nicht möglich gewesen. Zunächst möchte ich mich bei Professor Kragl für die Einführung in den Arbeitskreis, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die fachkundige Betreuung bedanken. Weiterhin gilt mein Dank im besonderen Maße Dr. Robert Francke für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, die wissenschaftliche Unterstützung und die Vielzahl an konstruktiven Gesprächen.

Für die gegenseitige Unterstützung und die zahlreichen Fachdiskussionen bin ich besonders der Arbeitsgruppe verbunden. Ohne eine solche Zusammenarbeit hätte ich diese Arbeit in dieser Form nicht fertigstellen können.

Abschließend möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin für den Rückhalt während der Promotion danken. Ohne die langjährige Unterstützung und das Verständnis ihrerseits, sowohl in schwierigen als auch besseren Zeiten, hätte ich diese Arbeit nicht abschließen können.

*"Das Ziel der Wissenschaft ist es immer gewesen, die Komplexität der Welt auf simple Regeln zu reduzieren."* - Benoît Mandelbrot

# Inhalt

1. Einleitung.....	1
1.1. Elektroorganische Synthese .....	1
1.1.1. Allgemeine Grundlagen .....	1
1.1.2. Physikalische und physikochemische Grundlagen .....	2
1.1.3. Reaktionsführung .....	4
1.2. Indirekte Elektroorganische Synthese.....	8
1.3. Strategien zur Erleichterung der Abtrennung von Leitsalz und Mediator .....	12
1.4. Aminoxylradikale als Mediatoren in der Elektrosynthese .....	17
1.5. Aufgabenstellung .....	23
1.6. Vorarbeiten.....	25
2. Ergebnisse und Diskussion .....	27
2.1. Polyelektrolyte und Polymediatoren in organischen Lösungsmitteln.....	27
2.1.1. Synthese der leitfähigen Polymere .....	27
2.1.2. Synthese des Polymediators <b>13</b> .....	29
2.1.3. Synthese der Copolymere .....	29
2.1.4. Charakterisierung der Homo- und Copolymere .....	30
2.2. Elektrokatalytische Oxidationen von Alkoholen .....	36
2.2.1. Charakterisierung der Redoxeeigenschaften.....	36
2.2.2. Katalytische Aktivität von TEMPO und <b>13</b> .....	45
2.2.3. Elektrolysen im präparativen Maßstab.....	51
2.2.3.1. Optimierung des Elektrodenmaterials .....	51
2.2.3.2. Optimierung des Versuchsaufbaus .....	54
2.2.3.3. Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	59
2.3. Untersuchungen zu Polybasen .....	65
2.3.1. Synthese unterschiedlicher Polybasen .....	65
2.3.2. Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von Polybasen .....	68
2.4. Weitere durch <i>N</i> -Oxylradikale vermittelte Reaktionen.....	71
2.4.1. Kupplungsreaktionen von 2-Naphthol und 2-Methoxynaphthalin.....	72
2.4.2. Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden .....	75
2.4.3. Oxidation von Alkoholen zu Nitrilen.....	77
2.5. Polyelektrolyte und Polymediatoren in einer wässrigen Lösung .....	84
2.5.1. Synthese wasserlöslicher Polymediatoren und Polyelektrolyte .....	84
2.5.2. Cyclovoltammetrische Untersuchungen .....	85
2.5.3. Elektrolysen im präparativen Maßstab.....	91
3. Zusammenfassung.....	94

4. Diskussion und Ausblick.....	96
5. Literaturverzeichnis.....	99
Anhang.....	103
A1 Analysenmethoden.....	103
A2 Durchführung der Ultrafiltration.....	104
A3 Vorschrift zu Synthese der Polyelektrolyte und Polymediatoren.....	106
A3.1 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumbromid ( <b>8</b> ).....	106
A3.2 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]diethylbutylammoniumbromid ( <b>9</b> ).....	107
A3.3 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumperchlorat) ( <b>10</b> ).....	108
A3.4 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumhydroxid) ( <b>26</b> ).....	109
A3.5 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumperchlorat) ( <b>11</b> ).....	111
A3.6 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]diethylbutylammoniumperchlorat) ( <b>12-ClO<sub>4</sub></b> ) ..	113
A3.7 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]diethylbutylammoniumtetrafluoroborat) ( <b>12-BF<sub>4</sub></b> )..	114
A3.8 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumbis[(trifluormethylsulfonyl)-imid] ( <b>12-NTf<sub>2</sub></b> ).....	115
A3.9 Poly([2-{methacryloyloxy}ethyl]trimethylammoniumchlorid) ( <b>17</b> ).....	116
A3.10 Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinylmethacrylat)hydrochlorid ( <b>14</b> ).....	117
A3.11 Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl-methacrylat) ( <b>13</b> ).....	118
A3.12 Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinylmethacrylat)-co-(2-[methacryloyloxyethyl]tri-methylammoniumchlorid)hydrochlorid ( <b>16</b> ).....	121
A3.13 Poly((2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl-methacrylat)-co-(2-[methacryloyloxy-ethyl]trimethylammoniumperchlorat) – ( <b>15 (9:1)</b> ) und ( <b>15 (1:1)</b> ).....	125
A3.14 Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl-methacrylat)-co-(2-[methacryloyloxy ethyl]trimethylammoniumhydroxid bzw. -carbonat) ( <b>24</b> ) bzw. ( <b>25</b> )...)	126
A4 Vorschriften zur Synthese der Polybasen.....	128
A4.1 2,6-Dimethyl-4-pyridinmethacrylat ( <b>19</b> ).....	128
A4.2 2-(1-Imidazol-1-yl)ethanol ( <b>ImEOH</b> ).....	129
A4.3 2-(1-Imidazol-1-yl)ethylmethacrylat ( <b>ImEMA</b> ).....	130
A4.4 [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzol ( <b>21</b> ).....	131
A4.5 Poly(1-vinylimidazol) ( <b>23</b> ).....	132
A5 Ammoniumverbindungen.....	133
A.5.1 Ammoniumtosylat.....	133
A6 Löslichkeitstests der Ammoniumsalze.....	134
A7 Durchführung der Elektrolysen in einem organischen Elektrolyten.....	135
A8 Durchführung der Elektrolysen in wässrigen Elektrolyten.....	136
A9 Produktisolierungen.....	137

A9.1 Anisaldehyd.....	138
A9.2 4-Nitrobenzaldehyd.....	138
A10 Recyclingversuche zur Alkoholoxidation .....	138
A11 Hochskalierung der Alkoholoxidation .....	139
A12 Vergleichsexperiment der Oxidation primärer und sekundärer Alkohole .....	139
Abkürzungsverzeichnis .....	140
Abbildungsverzeichnis .....	141
Tabellenverzeichnis .....	144
Schemaverzeichnis.....	145
Vom SI-System abweichende Einheiten .....	146
Symbolverzeichnis.....	146
Lebenslauf.....	147
Eidesstattliche Erklärung .....	150



# 1. Einleitung

## 1.1. Elektroorganische Synthese

### 1.1.1. Allgemeine Grundlagen

Die elektroorganische Synthese ist ein Teilgebiet der Elektrochemie, das sich durch die Umwandlung von organischen Verbindungen durch elektrischen Strom auszeichnet. Dabei wird eine Redoxreaktion durch eine von außen angelegte elektrische Spannung erzwungen. Ein Unterschied zu anderen Redoxreaktionen ist, dass ein heterogener Elektronentransfer an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfindet.

Allgemein hat die elektroorganische Synthese folgende Nachteile gegenüber der klassischen Synthese: die heterogene Reaktion der Elektrode mit dem Edukt, die benötigte zusätzliche Ausstattung für die Elektrolyse (Spannungsquellen, elektrochemische Zellen) und die Zugabe des Leitsalzes, das nach vollendeter Reaktion wieder abgetrennt werden muss. Jedoch überwiegen häufig die Vorteile einer elektrochemischen Synthese wie die ökologischen (keine Abfallreagenzien) und ökonomischen (preiswertes Reagenz) Vorzüge des elektrischen Stroms (siehe Tabelle 1), die milden Reaktionsbedingungen, die Möglichkeit zur Steuerung der Selektivität über die Wahl des Elektrodenpotentials oder die Möglichkeit zur Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit über die Stromdichte (potentiostatischer oder galvanostatischer Arbeitsweise, siehe Abschnitt 1.1.3) und die Reaktionskontrolle über den Ladungstransfer (Coulometrie).

**Tabelle 1.** Preise verschiedener Reduktionsmittel (bei einer Zellspannung von 3 V und einer Zweielektronenreduktion).<sup>[1]</sup>

Reduktionsmittel	€/ mol
BH <sub>3</sub> ·THF	41
DIBAL-H (in Pentan)	35
LiAlH <sub>4</sub>	19
NaBH <sub>4</sub>	11
Na	0,80
H <sub>2</sub>	0,0015
Elektrischer Strom	0,0003

Die Reaktionskontrolle erfolgt über das Faradaysche Gesetz und der damit möglichen Berechnung (siehe Gleichung (1)) der nötigen elektrischen Ladung  $Q$  (Einheit: C) unter

der Verwendung der Stoffmenge  $n$  (Einheit: mol) und der Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül  $z$ . Die Ladungsäquivalente, die während der Elektrolyse im Bezug auf die eingesetzte Stoffmenge übertragen wurden, werden dementsprechend in  $F$  angegeben. Häufig wird fälschlicherweise in der Literatur<sup>[2]</sup> auch  $F/\text{mol}$  angegeben, was jedoch physikalisch aufgrund der daraus resultierenden unausgeglichenen Einheiten falsch ist.

$$Q = nzF \quad (1)$$

### 1.1.2. Physikalische und physikochemische Grundlagen

Für jede elektrochemische Reaktion in einer Zelle wird die Klemmspannung  $U$  durch das Ohmsche Gesetz beschrieben:

$$U = IR_{(\text{Elektrodenpotentiale} + \text{Elektrolyte} + \text{Separator})} \quad (2)$$

,wobei  $I$  der Strom und  $R$  der Widerstand der Zelle ist. Der Widerstand der Zelle hängt von der Lage der Elektrodenpotentiale, der Leitfähigkeit des Elektrolyten sowie im Falle einer geteilten Zelle vom Spannungsabfall am Separator ab.

Allgemein ist der Elektronentransfer zwischen der Elektrode und dem organischen Edukt ein heterogener Prozess. Dabei bestimmt das Potential der Elektrode, ob genügend Triebkraft vorhanden ist, um diesen Transfer zu ermöglichen. Elektrodenpotentiale werden immer als die Differenz der Arbeitselektrode zu einer sorgfältig ausgewählten Referenzelektrode angegeben. In diesem Zusammenhang besitzt die Nernst-Gleichung eine fundamentale Bedeutung:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (3)$$

Die Nernst-Gleichung setzt die elektrische Größe Elektrodenpotential  $E$  (Standardelektrodenpotential  $E^\circ$ ) mit der chemischen Größe Konzentration  $a$  (Aktivität der oxidierten Form  $a_{ox}$ , Aktivität der reduzierten Form  $a_{red}$ ), sowie die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n$  in Verbindung. Die Nernst-Gleichung ist nur streng gültig für Zellen im stromlosen Zustand (Gleichgewicht).

Eine weitere fundamentale Gleichung in der Elektrochemie ist die Butler-Volmer-Gleichung:

$$j = j_0 \cdot \left[ e^{\frac{\alpha z F}{RT}(E-E_0)} - e^{\frac{(1-\alpha)z F}{RT}(E-E_0)} \right] \quad (4)$$

$j$ : Stromdichte

$j_0$ : Austauschstromdichte bezogen auf die Elektrodenoberfläche

$\alpha$ : Symmetriefaktor

$T$ : Temperatur

$R$ : Universelle Gaskonstante ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$E$ : Elektrodenpotential

$E_0$ : Gleichgewichtspotential

$E - E_0$ : Überspannung

Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt das Verhalten des elektrischen Stroms bei Auslenkung vom Gleichgewichtspotential  $E_0$ . Diese Gleichung gilt nur, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion der Ladungsdurchtritt an der Elektrode ist. So führen häufig kinetischen Hemmungen bei dem heterogenen Elektronentransfer zu Überspannungen, da die Reaktionen der Edukte an der Elektrodenoberfläche eine Aktivierungsenergie besitzen, die durch eine zusätzliche Spannung aufgebracht werden muss. Folglich müssen Reaktionen mit einer höheren Spannung durchgeführt werden, um eine ausreichende Stromdichte, die in der Elektrochemie gleichbedeutend mit der Reaktionsgeschwindigkeit ist, zu erzielen. In der Praxis ist das teilweise nicht der Fall, da es bei genügend hohen Überspannungen  $E - E_0$  schnell zur Diffusionslimitierung kommt. An dieser Stelle sind die Fickschen Gesetze zur Diffusion entscheidend.<sup>[3]</sup>

Die grundlegende Eigenschaft von Elektrolyten ist die Fähigkeit, Ionen durch das elektrische Feld zu leiten. Die ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  entscheidet mit, wie schnell ein Stromspeicher entladen oder geladen wird und umgekehrt, wie hoch die Zellspannung und letztlich der Energieverbrauch bei einer Elektrolyse ist. Für eine gegebene Salzkonzentration sind zwei Aspekte bezüglich dessen Leitfähigkeit entscheidend: erstens die Solvatation und Dissoziation des Salzes und zweitens, die Migrationsgeschwindigkeit der ionischen Spezies in dem elektrischen Feld. Anzumerken ist, dass die Solvatisierung teilweise mit polaren Lösungsmitteln

unterstützt wird. Jedoch können große Solvathüllen zu einer Verminderung der Migrationsgeschwindigkeit führen, die sich negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt. Beide Einflüsse werden in Gleichung (5) beschrieben.<sup>[4]</sup> Dabei ist  $n_i$  der Dissoziationsgrad der Ionen,  $\mu_i$  die Ionenbeweglichkeit  $z_i$  die Valenzzahl der ionischen Spezies  $i$  und  $e$  die Elementarladung von Elektronen.

$$\sigma = \sum_i n_i \mu_i z_i e \quad (5)$$

Für einen Lösungsvorgang muss die Kristallgitterenergie stets von der Solvatationsenergie kompensiert werden, weshalb gelöste Ionen immer von einer Solvathülle umgeben sind. In Kombination mit der Viskosität  $\eta$  des Mediums wird die Ionenbeweglichkeit stark vom Radius des Ions und der Solvathülle  $r_i$  beeinflusst (entsprechend der Stokes-Einstein-Gleichung).<sup>[4]</sup>

$$\mu_i = \frac{1}{6\pi\eta r_i} \quad (6)$$

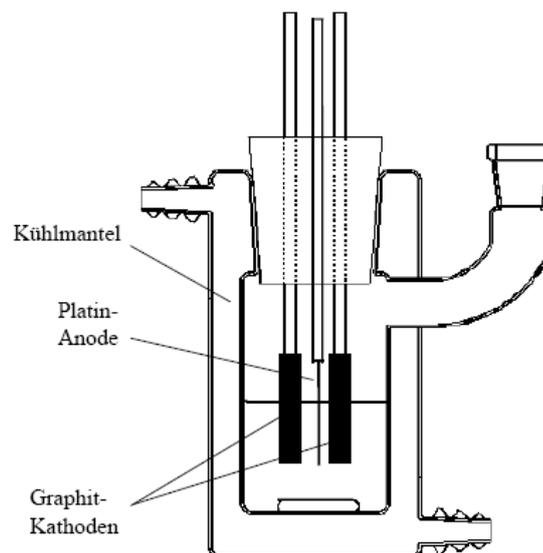
Demnach hat eine hohe Viskosität einen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit und sollte so gering wie möglich gehalten werden. Zudem sollte bei der Optimierung neuer Elektrolytsysteme beachtet werden, dass das Molekulargewicht nicht zu hoch ist. Bei der freien Migration von Ionen im elektrischen Feld sollte die Bildung von Ionenpaaren oder höheren Aggregaten durch das Lösungsmittel möglichst verhindert werden. Zudem muss der Elektrolyt eine ausreichende elektrochemische Stabilität bei den angewendeten Elektrodenpotentialen aufweisen, um eine direkte Umsetzung des Elektrolyten zu vermeiden.

### 1.1.3. Reaktionsführung

Die Elektrosynthese wird in einer Elektrolysezelle durchgeführt. Der Begriff „Elektrolysezelle“ bezeichnet das Gefäß in dem sich mindestens zwei Elektroden befinden, welche über eine Spannungsquelle verbunden sind. In einer Zelle werden die elektroaktive Spezies (das Edukt), das Lösungsmittel, und mögliche Additive vorgelegt. Eine breite Auswahl an Lösungsmitteln wird bereits in der Elektrosynthese verwendet, z. B. Wasser, Methanol, Acetonitril, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran. Die Wahl

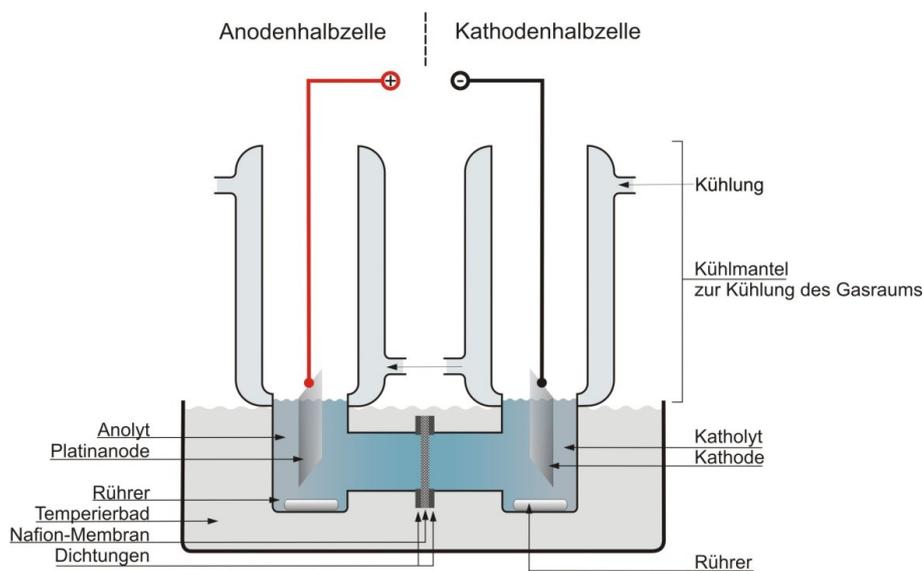
des Lösungsmittels hängt hierbei unter anderem von der Stabilität gegenüber einer anodischen und kathodischen Zersetzung ab. Viele verschiedene Leitsalze sind in der Elektrosynthese gebräuchlich, u. a. Lithiumperchlorat, Tetraalkylammoniumtetrafluorborate, -tosylate, oder -triflate. Das Elektrodenmaterial muss so beschaffen sein, dass es den Elektronentransfer zum Edukt möglichst begünstigt und bei den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil ist. Typische Elektrodenmaterialien sind Platin (Draht, Gitter oder Folie), Kohlenstoff (als Graphit oder Glaskohlenstoff), Magnesium oder Edelstahl. Glaskohlenstoff besitzt eine sehr gute chemische, elektrochemische und mechanische Stabilität. Diese guten Eigenschaften machen Glaskohlenstoffelektroden zu einer attraktiven Wahl als Elektrodenmaterial.<sup>[5,6]</sup>

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Konstruktion und Kompartimentierung der elektrochemischen Reaktoren. Grundlegend sind zwei Arten von Zellbauweisen zu unterscheiden: die geteilte Zelle und die ungeteilte Zelle. Ein typischer Aufbau einer ungeteilten Zelle ist auf Abbildung 1 dargestellt. Dabei ist der Galvanostat mit zwei Elektroden verbunden, wobei eine als Kathode und die andere als Anode dient. Beide Elektroden sind in die Reaktionslösung eingetaucht, welche die elektroaktive Spezies, den Elektrolyten und das Lösungsmittel enthält.<sup>[5,6]</sup>



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung einer ungeteilten Zelle, galvanostatischen Arbeitsweise.<sup>[7]</sup>

Die Verwendung einer ungeteilten Zelle ist aufgrund der einfachen Reaktionsführung grundsätzlich einer geteilten Zelle vorzuziehen. Allerdings treten hierbei häufig Komplikationen auf, da das Edukt, das Produkt und die Intermediate den an der Gegenelektrode generierten Spezies bzw. der Gegenelektrode selbst ausgesetzt sind. Zusätzlich besteht grundsätzlich die Gefahr einer unerwünschten Reaktion dieser an der Gegenelektrode. Deswegen ist greift man oft auf den etwas aufwändigeren geteilten Zellaufbau zurück (siehe Abbildung 2). Die Kompartimentierung erfolgt entweder durch feinporige Glasfritten oder ionenselektive Membranen.<sup>[8]</sup>



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung einer geteilten Zelle, galvanostatischen Arbeitsweise.<sup>[1]</sup>

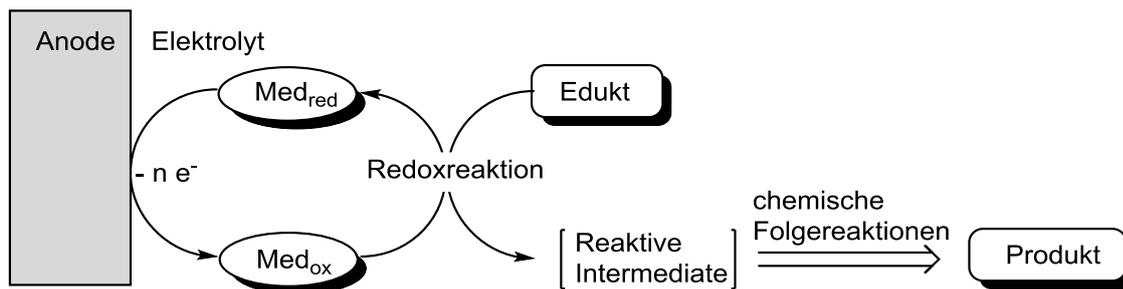
Diese beiden Zellbauweisen können beliebig mit einer galvanostatischen oder potentiostatischen Arbeitsweise kombiniert werden. Bei einer galvanostatischen Arbeitsweise wird mit Hilfe des Galvanostaten und einer Zweielektrodenanordnung, bestehend aus Anode und Kathode, ein Strom erzwungen. Mit dieser Zweielektrodenanordnung kann der Strom eingestellt und die Zellspannung gemessen werden, nicht jedoch das Elektrodenpotential an der Arbeitselektrode. Bei der galvanostatischen Arbeitsweise wird, nachdem bei dem Galvanostaten die gewünschte Stromstärke eingegeben wurde, das Elektrodenpotentiale den Wert des Redoxpotentials der am leichtesten zu oxidierenden (Anode) bzw. der am leichtesten zu reduzierenden Spezies (Kathode) annehmen. Kann nicht mehr ausreichend Substanz zur Elektrodenoberfläche gelangen, so werden auch Substanzen mit höheren

Redoxpotentialen einbezogen, was zu einem Anstieg des Elektrodenpotentials und somit der Zellspannung führt. Wird eine galvanostatische Elektrolyse durchgeführt, ist es vorteilhaft, die Redoxpotentiale der beteiligten Spezies (vor allem die relativen Lagen zueinander) zu kennen, um zu wissen, dass keine unerwünschten Nebenreaktionen, wie z. B. die Zersetzung des Lösungsmittels, auftreten. Im galvanostatischen Modus sind viele Reaktionen sensibel gegenüber der Stromdichte. Häufig kann es dann von Vorteil sein, Elektroden zu benutzen, bei denen die Oberfläche einfach zu bestimmen ist. Zusätzlich ist die Wahl des Lösungsmittels, des Reaktionsmediums und der Temperatur zu optimieren, da diese Parameter einen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik und die Selektivität der Reaktion haben.<sup>[5]</sup>

Für die potentiostatische Arbeitsweise wird eine Dreielektrodenanordnung gebraucht. An der Arbeitselektrode, an der die gewünschte Reaktion abläuft, wird das Potential im Bezug auf die Referenzelektrode eingestellt. Der Stromfluss findet jedoch ausschließlich zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode statt. Die Potentialmessung erfolgt hochohmig und nahezu stromlos, um einen Spannungsabfall an der Referenzelektrode und somit einer Verfälschung der Messergebnisse zu vermeiden. Häufig werden Elektroden zweiter Art, die sich durch ein schnell einstellendes, zeitlich konstantes und gut reproduzierbares Gleichgewichtspotential auszeichnen, genutzt. Bei Elektroden zweiter Art werden die potentiell bestimmende Ionenkonzentration durch die Anwesenheit eines schwerlöslichen Salzes (z. B. Ag/AgCl-Elektroden) festgelegt.<sup>[5]</sup> Ein Beispiel hierfür ist die Silber-Silberchlorid-Elektrode, die aus einem Silberchloriddraht, der in eine Kaliumchlorid-Lösung eintaucht, besteht. Manchmal werden auch Kalomelektroden (SCE; saturated calomel electrode) als Referenzelektroden verwendet.<sup>[5]</sup> Der galvanostatische Aufbau ist im Vergleich zu der potentiostatischen Arbeitsweise in Bezug auf Regeltechnik und den Zellaufbau relativ unkompliziert und wird vor allem bei Anwendungen im größeren Maßstab bevorzugt. Jedoch hat die potentiostatische Arbeitsweise den großen Vorteil, das Elektrodenpotential einstellen zu können und so z. B. selektiv Redoxreaktionen in der Gegenwart mehrerer funktioneller Gruppen auszulösen. Für eine selektive elektrochemische Oxidation muss das Elektrodenpotential geringfügig größer oder gleich des Oxidationspotentials sein. Bei einer Reduktion muss dementsprechend das Elektrodenpotential geringfügig kleiner oder gleich des Reduktionspotentials sein.<sup>[6]</sup>

## 1.2. Indirekte Elektroorganische Synthese

Die indirekte elektroorganische Synthese ist ein Sonderfall der elektroorganischen Synthese, bei dem der Umsatz des Edukts durch eine homogene Reaktion anstelle eines heterogenen Elektronentransfers erfolgt. Dazu wird ein sogenannter „Mediator“ oder ein elektrochemisch hergestelltes Reagenz genutzt. Idealerweise wird der Mediator an der Elektrode in eine katalytisch aktive Spezies ausgebildet, die dann mit dem Edukt die gewünschte homogene Reaktion eingeht (Schema 1).<sup>[9]</sup>



**Schema 1.** Allgemeines Prinzip der indirekten elektroorganischen Synthese (anodische Oxidation).<sup>[9]</sup>

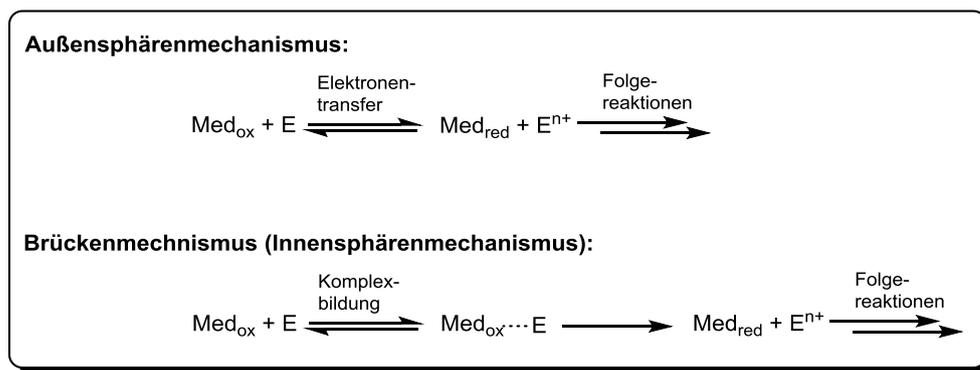
Die Vorteile einer indirekten Elektrolyse sind:

- I. Die Verringerung von kinetischen Hemmnissen des heterogenen Elektronentransfers zwischen der Elektrode und dem Edukt bzw. Abbau von Überspannungen.
- II. Elektronentransfermediatoren können in vielen Fällen im Vergleich zum heterogenen Prozess höhere oder andere Selektivitäten erzeugen.<sup>[9]</sup>
- III. Es können oftmals Passivierungen auf der Oberfläche der Elektrode verhindert werden, da keine Umsetzung des Edukts an der Elektrodenoberfläche erfolgt.
- IV. Da die Reaktionen bei geringeren Potentialen durchgeführt werden können, sind die Bedingungen milder und es können Nebenreaktionen unterbunden werden.

Um einen selektiven Elektronentransfer von der Elektrode zu dem Mediator zu erreichen, muss das Redoxpotential des Mediators bei einer indirekten Oxidation unterhalb des Redoxpotentials des Eduktes (umgekehrter Fall bei der indirekten Reduktion) liegen. Demnach wird bei einer potentiostatischen Arbeitsweise das

Elektronenpotential an den Mediator und nicht an das Edukt angepasst. Unter galvanostatischen Bedingungen werden die Bestandteile sequentiell nach dem steigenden Redoxpotential umgewandelt. Folglich wird der Mediator in der Gegenwart des Eduktes selektiv oxidiert und reduziert. Ist jedoch die Stromdichte zu groß, kann die Konzentration des Mediators (inaktive Form) an der Elektrodenoberfläche gegen Null gehen, wodurch das Elektrodenpotential ansteigt und die Selektivität des Mediators verloren geht. Demnach würde das Potential entsprechend des eingestellten Stroms ansteigen. Das erhöhte Potential kann dann zu Nebenreaktionen an dem Edukt oder dem Produkt führen.<sup>[9]</sup> An dieser Stelle ist hinzuzufügen, dass die Oxidationspotentiale der Edukte häufig nicht den rein thermodynamischen bedingten Wert widerspiegeln, sondern durch kinetische Überspannungen verschoben sein können.

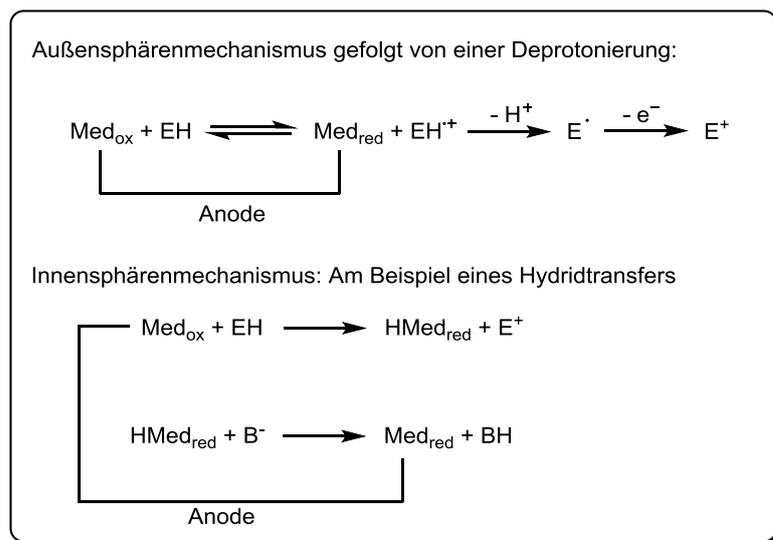
Die elektrochemische Erzeugung und Regenerierung der aktiven Spezies des Mediators wird entweder in derselben elektrochemischen Zelle durchgeführt (in-cell-Prozess)<sup>[10]</sup> oder in einer separaten Zelle (ex-cell-Prozess).<sup>[11]</sup> Bei einem in-cell-Prozess kann eine katalytische Menge an Mediator verwendet werden, da die aktive Spezies des Redoxübertragungsreagenz kontinuierlich an der Elektrodenoberfläche regeneriert werden kann. Dabei werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass nur der redoxaktive Mediator an der Elektrode oxidiert bzw. reduziert wird, wobei die Intermediate, Edukte und Produkte die elektrochemische Regeneration des Mediators nicht stören.<sup>[9]</sup> Wird die in-cell-Methode verwendet, muss die aktive Spezies nur so stabil sein, dass eine *in situ* Reaktion mit dem Edukt möglich ist, die zu einer Regeneration des Mediators in den inaktiven Zustand führt. Dagegen muss die aktive Spezies bei einem ex-cell-Prozess ausreichend stabil sein, um in einem anderen Reaktionsgefäß überführt werden zu können. Darüber hinaus ist ein katalytischer Prozess nicht möglich und dies kann zu einem schwierigeren Aufreinigungsverfahren führen (Abtrennung stöchiometrischer Mengen an Mediator). In gewisser Hinsicht stellt der ex-cell-Prozess den einfacheren Ansatz dar, da der elektrochemische und nichtelektrochemische Teil der Reaktion unabhängig voneinander optimiert werden können. Dennoch ist ein katalytischer in-cell-Prozess, wie er in Schema 1. dargestellt ist, das ökonomisch und ökologisch wünschenswertere Protokoll.<sup>[9]</sup>



**Schema 2.** Mögliche Mechanismen für den homogenen Elektronentransfer (anodische Oxidation).<sup>[9]</sup>

Zusätzlich wird mechanistisch in zwei Arten von Redoxelektronentransferprozessen unterschieden (Schema 2). In dem ersten Fall tritt ein ungebundener bzw. ein Außensphärenmechanismus zwischen dem Edukt (E) und dem Mediator (Med) auf. In dem zweiten Reaktionsmechanismus, einem sogenannten Innensphärenmechanismus (auch Brückenmechanismus genannt) bildet sich in einer homogenen Reaktion eine chemische Bindung zwischen der aktiven Form des Mediators und des Edukts. Es folgt eine Bindungspaltung, die zu der Regenerierung des Mediators und Bildung des entsprechenden Produkts in der oxidierten (bzw. reduzierten) Form führt. Alternativ kann ein Innensphärenmechanismus innerhalb eines Charge-Transfer-Komplexes auftreten.

Im Falle des Außensphärenmechanismus katalysiert der Mediator den Elektronaustausch zwischen dem Edukt und der Elektrode. Bei einer indirekten anodischen Oxidation liegt das Gleichgewicht des Elektronentransfers auf der Seite des Edukts, sofern das Oxidationspotential des Mediators geringer als des Edukts ist (entsprechend umgekehrt bei einer indirekten kathodischen Reduzierung). Zudem kann die Lage des Reaktionsgleichgewichts in Richtung des Produkts verschoben werden, wenn einer oder mehrere der folgenden Reaktionsschritte irreversibel sind. Ein typisches Beispiel, in diesem Fall eine schnelle und thermodynamische bevorzugte Folgereaktion, ist die Deprotonierung eines Radikalkations (siehe Schema 3). Die Oxidation mittels stabilisierter Radikalkationen von *para*-substituierten Triarylaminen sind typische Beispiele eines Außensphärenmechanismus, die eine Oxidation des Eduktes von bis zu 500 mV unterhalb des Oxidationspotentials des Edukts ermöglichen.<sup>[5,12]</sup>



**Schema 3.** Verschiedene Mechanismen für den vermittelten Elektronentransfer (anodischen Oxidation).<sup>[9]</sup>

Wie oben beschrieben wurde, beinhaltet ein Innensphärenmechanismus eine chemische Reaktion zwischen dem Mediator und dem Edukt. Typische Beispiele sind die Ausbildung eines intermediären Charge-Transfer-Komplexes oder eine kovalente Bindung vor dem Elektronentransfer. Andere Beispiele für Prozesse mit einem Innensphärenmechanismus sind die Übertragung von Sauerstoffatomen von hochvalenten Metallionen zu organischen Verbindungen, sowie Wasserstoff- oder Hydridabstraktionsreaktionen von DDQ oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) (siehe Schema 3). In diesen Fällen können große Potentialdifferenzen zwischen dem Mediator und dem Edukt überwunden werden, wobei in einigen Elektrolysen mit Elektrodenpotentialen von mehr als 1 V unter dem Redoxpotential des Edukts durchgeführt werden können. Zusätzlich sind die Folgereaktionen normalerweise selektiver als solche mit einem Außensphärenmechanismus, da die Selektivität dieser Reaktionen nicht durch die Potentialdifferenz zwischen dem Mediator und dem Edukt bestimmt wird, sondern durch die chemische Selektivität.<sup>[9]</sup>

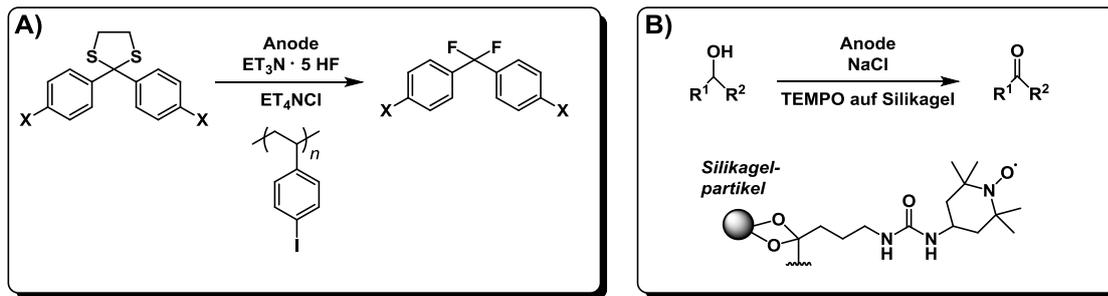
### 1.3. Strategien zur Erleichterung der Abtrennung von Leitsalz und Mediator

Eine der großen Herausforderung in der Elektrosynthese ist die Notwendigkeit, ein Leitsalz zu der Elektrolyse hinzugeben zu müssen, um die nötige Leitfähigkeit zu gewährleisten. Nach einer durchgeführten Elektrolyse muss das Leitsalz aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Wird es nicht wiedergewonnen und erneut eingesetzt, stellt es ein Problem hinsichtlich der Nachhaltigkeit dar. Häufig werden Tetraalkylammoniumsalze verwendet, da sie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und große elektrochemische Stabilität aufweisen. Gleichzeitig führt die gute Löslichkeit zu Aufarbeitungsproblemen der Reaktionslösung und in vielen Fällen muss eine säulenchromatographische Aufreinigung, um eine vollständige Entfernung des Salzes zu erreichen, durchgeführt werden. Da der ständige Verbrauch an Leitsalzen zu einem entscheidenden Kostenfaktor in industriellen Anwendungen werden kann, ist die Wiederverwendung von Leitsalzen besonders interessant für großtechnische Verfahren.<sup>[5]</sup>

Normalerweise erfolgt die Abtrennung des Leitsalzes bei industriellen Prozessen durch eine Extraktion oder Kristallisation. Es wurden bereits einige praktischere und geeignetere Ansätze zu der Wiederverwendung von Leitsalzen in der Literatur beschrieben. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Mikrodurchflussreaktoren, bei dem der geringe Elektrodenabstand die Verringerung des Leitsalzes bis in den unteren millimolaren Bereich ermöglicht.<sup>[13]</sup> Teilweise ist es sogar mit dieser Methode möglich, die Elektrolyse leitsalzfrei durchzuführen.<sup>[14]</sup> Trotz der großen Vorteile der Mikroflussreaktoren haben sie den entscheidenden Nachteil, dass sie problematisch beim Vergrößern des Reaktorvolumen sind. Um das Problem der Leitsalzabtrennung zu lösen, entwickelte Fuchigami *et al.* einen Ansatz, bei dem ein Piperidiniumsalz erfolgreich auf Silikagel immobilisiert werden konnte. Die Elektrolyse wurde in der dispergierten Phase durchgeführt, und das Leitsalz anschließend durch eine einfache Filtration abgetrennt. Es wurde gezeigt, dass dieses Leitsalz für eine Reihe an Elektrolysen wiederverwendet werden kann.<sup>[15]</sup> Ein aktuelleres Beispiel ist die Verwendung eines Leitsalzes bestehend aus einer polyionischen Flüssigkeit und dispergierten Rußpartikeln („Carbon Black“), die in einer Elektrolyse eingesetzt und anschließend mittels Zentrifugation wiedergewonnen werden konnte.<sup>[16]</sup> Bei diesem Beispiel von der Gruppe von D. Little konnte die Wiederverwendbarkeit des Leitsalzes bei einer anodischen Oxidation von Anisalkohol in mehreren Elektrolysen mit

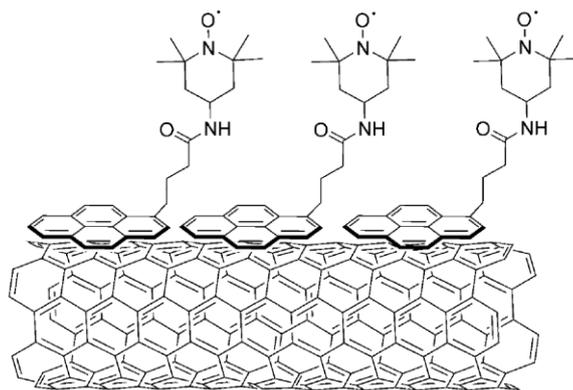
moderaten Ausbeuten gezeigt werden. Solche Ansätze mit dispergierten Phasen ermöglichen die Abtrennung und Wiederverwendbarkeit des Leitsalzes, sind aber mit einigen Nachteilen, wie einer geringen Leitfähigkeit und Problemen bei der Vergrößerung der Reaktorsvolumen, verbunden.

Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, kann häufig ein Mediator nötig sein, um die gewünschten Selektivitäten zu erreichen. Jedoch stellen diese Verbindungen ein weiteres Abtrennungsproblem dar, weil sie meistens ähnliche Polaritäten wie die Elektrolyseprodukte aufweisen. Um eine Abtrennung und Wiederverwendbarkeit von einem Mediator zu ermöglichen, wurden diese auf Mikropartikeln immobilisiert. Beispiele dafür sind auf Polystyrol immobilisiertes Iodbenzol und auf Silicagel immobilisiertes TEMPO (Schema 4). Das immobilisierte Iodbenzol (links) wurde für die anodische Fluorodesulfurierung von Benzophenondithioacetalen in  $\text{Et}_3\text{N} \cdot 5 \text{ HF}$  verwendet, wobei die suspendierten Polystyrolpartikel mit dem immobilisierten Iodbenzol nach abgeschlossener Elektrolyse abfiltriert wurden.<sup>[17]</sup> Im anderen Beispiel wurde TEMPO-modifiziertes Kieselgel (rechts) für die anodische Oxidation von Alkoholen in einem wässrigem Elektrolyt verwendet.<sup>[18,19]</sup> Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit mussten die Ausgangsmaterialien vor der Elektrolyse auf dem Kieselgel adsorbiert werden, was durch Zugabe zu einer Suspension der Teilchen in Dichlormethan und anschließender Entfernung des Lösungsmittels erfolgte. Die wichtigste Errungenschaft dieser Ansätze einer Immobilisierung des Mediators auf unlösliche Mikropartikeln ist, dass die Trennung und die Zurückgewinnung des Mediators signifikant verbessert wurden. Aufgrund der schlechten Elektronentransferkinetik zwischen der Elektrode und dem redoxaktiven Partikel ist jedoch die Verwendung eines Halogenidsalzes für die Aktivierung der Mediatoreinheit notwendig. Die Halogenidsalze ( $\text{Et}_4\text{NCl}$  im Fall von A und  $\text{NaCl}$  im Fall von B) dienen als Co-Mediatoren mit  $\text{ClO}^-$  oder einem anderen  $\text{Cl}^+$ -Äquivalent als aktive Spezies. Die Notwendigkeit eines zusätzlichen Mediators stellt einen wesentlichen Nachteil dar, da i) eine Chlorierung als unerwünschte Nebenreaktion auftreten kann und ii) die Salze in einem zusätzlichen Aufreinigungsschritt entfernt werden müssen.



**Schema 4.** Links: Auf Polystyrol immobilisiertes Iodbenzol vermittelte anodische Desulfurierung von Dithioacetalen.<sup>[17]</sup> Rechts: TEMPO modifiziertes-Silikagel für eine anodische Alkoholoxidation.<sup>[18,19]</sup>

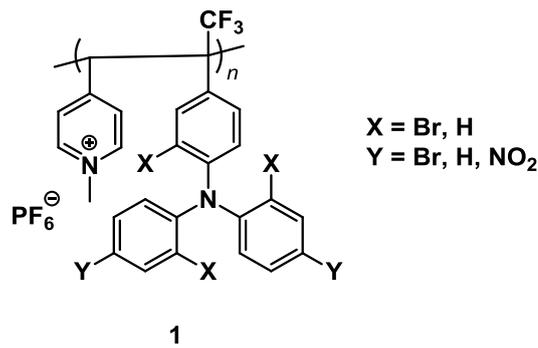
Eine weitere Möglichkeit zur Erleichterung der Abtrennung des Mediators nach vollendeter Elektrolyse ist die Immobilisierung des Mediators auf der Elektrodenoberfläche. So konnte zum Beispiel TEMPO bereits auf vielen verschiedenen Materialien immobilisiert werden. 1988 wurde das erste Mal von der Modifizierung einer Graphitelektrode mit TEMPO berichtet.<sup>[20]</sup> Zudem konnte TEMPO auf Glaskohlenstoff-, Sol-Gel- und sogar auf Goldelektroden immobilisiert werden.<sup>[21,22]</sup> Aufgrund der Immobilisierung des TEMPO verringert sich die Menge an verfügbaren Mediatoreinheiten und der daraus resultierenden Limitierungen durch den Stofftransport können zu geringeren Stromdichten führen, jedoch blieben die guten Selektivitäten erhalten und die Stabilität nahm in vielen Fällen zu. Ein weiteres Beispiel einer Elektrodenimmobilisierung ist eine nicht-kovalente Immobilisierung von Mediatoren auf der Elektrodenoberfläche. Ein Beispiel dieser Art ist die Immobilisierung von einem Pyren-TEMPO-Mediator durch  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (siehe Schema 5). Dieser Pyren-TEMPO-Mediator zeigte eine hohe Aktivität bei niedrigen Mediatorbeladungen für die Alkohol-Elektrooxidation<sup>[23]</sup>



**Schema 5.** Schematische Darstellung der nichtkovalenten Immobilisierung von Pyren-TEMPO-Mediatoren auf Kohlenstoffnanoröhren. Entnommen aus<sup>[23]</sup>, Urheberrechte bei Wiley-VCH.

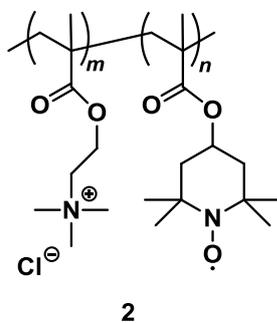
Das größte Problem solcher immobilisierten TEMPO-Derivate ist dennoch die noch ungenügende Langzeitstabilität. Sollte dieses Problem behoben werden, könnte auf der Elektrodenoberfläche immobilisiertes TEMPO bei zahlreichen Alkoholoxidationen in der chemischen Industrie oder in Forschungseinrichtungen genutzt werden.<sup>[24]</sup>

Eine der wichtigsten Publikation für diese Dissertation war die Immobilisierung von Mediatoren und Leitsalzen als lösliche Copolymere von Steckhahn aus dem Jahre 1997.<sup>[25]</sup> Es wurde das Copolymer **1** synthetisiert (siehe Abbildung 3). Diese Copolymere zeigten eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und konnte ohne zusätzlich Zugabe von Leitsalz sowohl für CV-Studien als auch für die indirekte anodische Oxidation von Benzylalkohol in einer präparativen Elektrolyse verwendet werden. Dabei wurden katalytische Ströme in den CV-Messungen und Ausbeuten von bis zu 95% in den präparativen Elektrolysen beobachtet. Zudem konnten die Polymere nach einer Elektrolyse durch eine Ultrafiltration oder Fällen von der Reaktionslösung abgetrennt und zurückgewonnen werden. Jedoch zeigten diese Polymere eine Zersetzung bereits nach einer Elektrolyse. Da diese Veröffentlichung keine Blindversuche beinhalteten und die Elektrolysen bei hohen Potentialen (bis zu 1430 mV vs Ag/AgNO<sub>3</sub>) durchgeführt wurden, ist zudem eine direkte anodische Oxidation der Benzylalkohole nicht auszuschließen. Trotzdem konnte mit dieser Arbeit gezeigt werden, dass lösliche polymerisierte Mediatoren und Leitsalze erstens in der Elektrolyse ähnliche Eigenschaften wie molekularen Verbindungen haben und zweitens nach der Elektrolyse einfach mit einer Größenausschlussmembranfiltration abgetrennt werden können.



**Abbildung 3.** Struktur des redoxaktiven Copolymers **1** aus Leitsalz- und Mediatoreinheiten für die indirekte elektroorganische Synthese.<sup>[25]</sup>

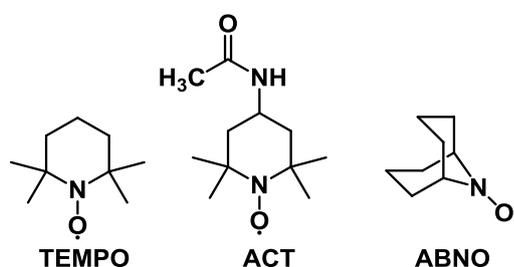
Nach dem frühzeitigen Tod von Professor Steckhan im Jahre 2000 wurde zunächst das Forschungsgebiet der löslichen redoxaktiven Polymere für die indirekte elektroorganische Synthese nicht weiter bearbeitet. Erst Anfang der 2010er Jahre wurden ähnliche redoxaktive Polymere untersucht, jedoch wurden diese hauptsächlich in der Redox-Flow-Batterienforschung als Ladungsspeichermaterial verwendet.<sup>[[26a,26b,27,26c,28]</sup> 2015 veröffentlichte die Gruppe von Schubert die Arbeiten zu einem Redoxsystem aus einem Copolymer aus TEMPO- und Alkylammoniumeinheiten (siehe Abbildung 4), welches eine leicht zugängliche Syntheseroute und eine große Langzeitstabilität aufweist.<sup>[27]</sup> Das Einführen der Alkylammoniumeinheiten diente in diesem Fall nicht der Erhöhung der Leitfähigkeiten, sondern der Löslichkeit in Wasser, da NaCl als Leitsalz in den Batterien verwendet wurde. Die simple und skalierbare Syntheseroute ermöglicht einen schnellen Zugang zu den redoxaktiven Polymeren bzw. Polyelektrolyten, die in modifizierter Form für Arbeiten für diese Dissertation verwendet wurden.



**Abbildung 4.** Struktur des redoxaktiven Copolymers **2** aus TEMPO- und Alkylammoniumeinheiten für die Verwendung in Redox-Flussbatterien.<sup>[27]</sup>

## 1.4. Aminoxyradikale als Mediatoren in der Elektrosynthese

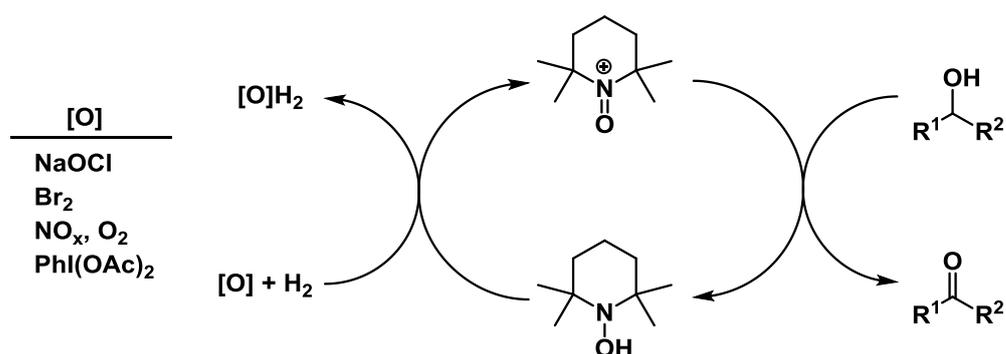
Die ersten Berichte über stabile organische Aminoxyradikale erschienen zu Beginn des zwanzigsten Jahrhundert, und im folgenden Jahrhundert haben sich diese Verbindungen als vielseitige Reagenzien und Chemikalie mit großem Interesse innerhalb der Wissenschaftsgemeinde etabliert.<sup>[29]</sup> Die vielfältige Chemie der *N*-Oxylspezies ermöglicht die Verwendung als Spinmarkierer in Elektronenspinresonanzstudien,<sup>[30]</sup> Antioxidantien in biologischen Studien,<sup>[31]</sup> Ladungsträgern für die Energiespeicherung,<sup>[32]</sup> Mediatoren in Polymerisationsreaktionen,<sup>[33]</sup> und Katalysatoren in chemischen und elektrochemischen Oxidationsreaktionen.<sup>[34,35]</sup> Da in dieser Dissertation vorrangig die indirekte Elektrosynthese von *N*-Oxylverbindungen behandelt wird, wird zunächst im Folgenden deren Verwendung als Mediator in Oxidationsreaktionen beschrieben. Ein häufig verwendeter Mediator in Oxidationsreaktionen ist TEMPO, welches in Abbildung 5 dargestellt ist. Als charakteristische funktionelle Gruppe besitzt TEMPO eine *N*-Oxylgruppe und ist innerhalb der Stoffklasse der *N*-Oxylradikale einer der prominentesten Vertreter, neben weiteren wichtigen Verbindungen wie 4-Acetamido-TEMPO (ACT) oder 9-Azabicyclo[3.3.1]nonan *N*-oxyl (ABNO) (siehe Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Strukturen von TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-*N*-oxyl), ACT (4-Acetamido-TEMPO) und ABNO (9-Azabicyclo[3.3.1]nonan *N*-oxyl).

Im Jahr 1965 berichteten Golubev *et al.* über verschiedene Reaktionen von Oxoammoniumsalzen und beobachtete die erste stöchiometrische Oxidation von Alkoholen zu Ketonen, die durch eine Oxoammoniumverbindung vermittelt wurde.<sup>[36]</sup> Seither haben sich viele Anwendungen von Aminoxyradikalen auf katalytische Methoden konzentriert, welche eine Regenerierung der Oxoammoniumspezies durch ein stöchiometrisches Oxidationsmittel<sup>[33,34,37]</sup> wie Brom,<sup>[38]</sup> NO<sub>x</sub> / O<sub>2</sub><sup>[39]</sup>, hypervalente Iodspezies<sup>[40]</sup> oder NaOCl<sup>[41]</sup> beinhalten (siehe Schema 6). Besonders hervorzuheben

sind dabei die Oxidation von Alkoholen mittels des Anelli-Montanari-Protokolls und die Kupfer(I)/TEMPO-vermittelte Reaktion. Das Anelli-Montanari-Protokoll wird bereits teilweise in einem industriellen Maßstab angewendet, wobei eine aminoxylradikalvermittelte Oxidation mit einem Bromidsalz als weiteren Mediator und stöchiometrischen Mengen an NaOCl durchgeführt wird.<sup>[42]</sup> Bei der Kupfer (I)/TEMPO-vermittelten Reaktion werden durch Zugabe von Sauerstoff und einer Base Alkohole selektiv und in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonylverbindungen umgesetzt.<sup>[43]</sup>

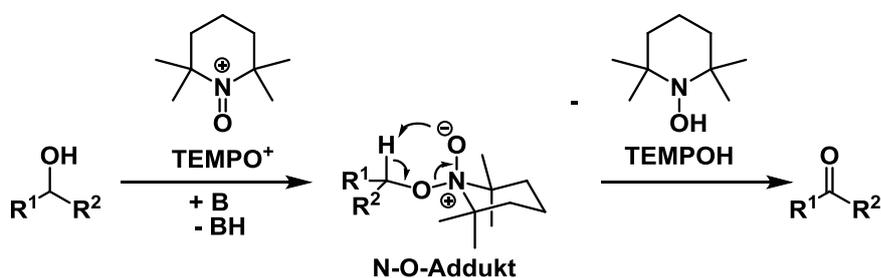


**Schema 6.** Alkohoolxidationsverfahren unter Verwendung von stöchiometrischen Oxidationsmitteln.<sup>[35]</sup>

Semmelhack *et al.* berichteten 1983 das TEMPO als Mediator in einer indirekten Elektrolyse für die Alkohoolxidation verwendet werden kann.<sup>[44]</sup> In den folgenden Jahren wurden in zahlreichen Veröffentlichungen über die Verwendung *N*-Oxylradikale als Mediator berichtet. Dabei wurde gezeigt, dass diese Mediatoren für die Oxidation von Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen bzw. Carbonsäuren genutzt werden können, wobei wässrige und organische Lösungsmittel verwendet werden können.<sup>[45,44]</sup> Zudem kann es für die Oxidation von Aminen zu Nitrilen und Sulfiden zu Sulfoxiden, Kupplungsreaktionen von Naphtholen und für die Umwandlung von Propargylacetat zu  $\alpha,\alpha$ -Dibromketon und Tetrahydroisochinolin zu Dihydroisochinolin angewendet werden.<sup>[9,46,47,48]</sup> In der Veröffentlichung von Semmelhack *et al.* wird anstelle eines Oxidationsmittels ein Potential an einer Elektrode angelegt, die zu der Oxidation des Aminoxylradikals, der entsprechenden aktiven Form, des Oxoammoniumsalzes führt. Es wurde beobachtet, dass in einer Elektrolyse erzeugte Oxoammoniumsalze mit Alkohol unter basischen Bedingungen (2,6-Lutidin) die Generierung des entsprechenden Aldehyden bzw. Keton ermöglicht (siehe Schema 7).<sup>[44]</sup> Diese Reaktion erwies sich relativ unempfindlich gegenüber elektronischen

Effekten des Edukts, aber sekundäre Alkohole wurden mit signifikant langsameren Geschwindigkeiten im Vergleich zu primären Alkoholen oxidiert.

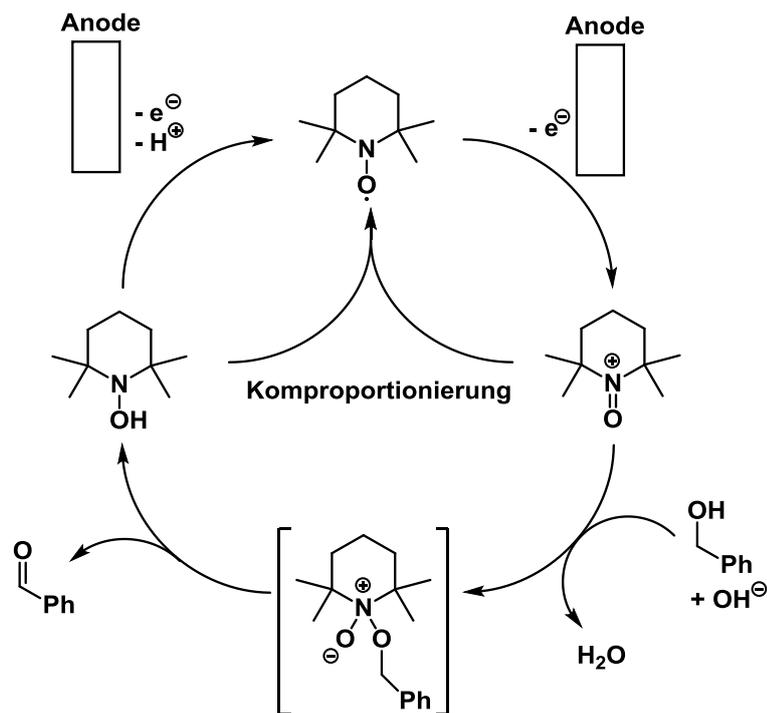
In den folgenden Jahren untersuchte die Gruppe von Semmelhack den katalytischen Reaktionsmechanismus einer TEMPO-vermittelten Alkoholoxidation (siehe Schema 7).<sup>[49]</sup> Bei dem Vergleich der Reaktionsrate von verschiedenen *p*-substituierten Benzylalkoholen und der Untersuchung von Elektrolysen mit teilweise deuterierten *p*-substituierten Benzylalkoholen wurde als wahrscheinlichster Reaktionsmechanismus ein nukleophiler Angriff des Alkoxids an dem Stickstoffatom des TEMPO<sup>+</sup>, dass zu der Bildung eines reaktiven N-O-Addukts führt, bestimmt.



**Schema 7.** Reaktionsmechanismus einer TEMPO-vermittelten Alkoholoxidation unter basischen Bedingungen.<sup>[35]</sup>

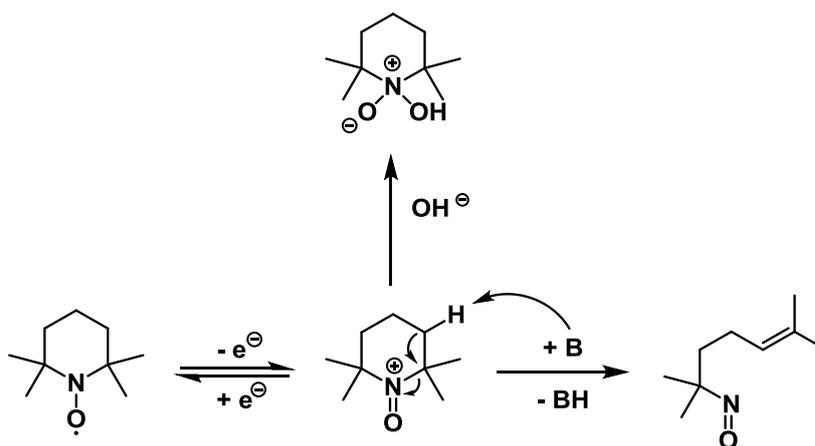
Der erste experimentelle Hinweis auf dieses Alkohol-Oxoammoniumaddukts erfolgte durch die Gruppe von Tokuda im Jahre 1998. Unter Verwendung einer spektroelektrochemischen Untersuchung wurden in einer TEMPO-vermittelten Oxidation in Abwesenheit eines Alkohols nur TEMPO und TEMPO<sup>+</sup> beobachtet. Wurde nun ein Alkohol (in diesem Fall Benzylalkohol) bei diesen Untersuchungen hinzugeben, konnte eine Absorption bei 265 nm beobachtet werden. Die Autoren schlugen vor, dass diese neue Spezies das von Semmelhack vorgeschlagene N-O-Addukt (siehe Schema 7) sein könnte.<sup>[50]</sup>

Weitere mechanistische Studien wurden von der Gruppe von Brown durchgeführt.<sup>[51]</sup> Sie untersuchten in CV-Experimenten die TEMPO-vermittelte Elektrooxidation von Benzylalkohol in einem wässrigen Elektrolyten. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Schema 8) beinhaltet zunächst die elektrochemische Oxidation von TEMPO an der Anode zu einem Oxoammoniumsalz, welches ein metastabiles Intermediat mit dem Alkoxid bildet.



**Schema 8.** Reaktionsmechanismus der indirekten elektrochemischen Alkoholoxidation mittels TEMPO in Gegenwart von Base.<sup>[35]</sup>

Die Bildung des Addukts kann durch die Zugabe einer Base (häufig 2,6-Lutidin im organischen oder  $K_2CO_3$  im wässrigen Medium) beschleunigt werden, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark zunimmt. Jedoch bildet sich bei zu hohen pH-Werten (ab pH 12) bei der Reaktion des Oxoammonium Salzes mit Hydroxidionen ein zwitterionisches Addukt, welches elektrochemisch inertes ist.<sup>[52]</sup> Zudem können hohe pH-Werte zu einer basenkatalytischen Zersetzung des  $TEMPO^+$  führen (siehe Schema 9).<sup>[53]</sup> Dementsprechend nimmt die katalytische Aktivität des Mediators bei pH-Werten größer als 12 in der Regel ab.



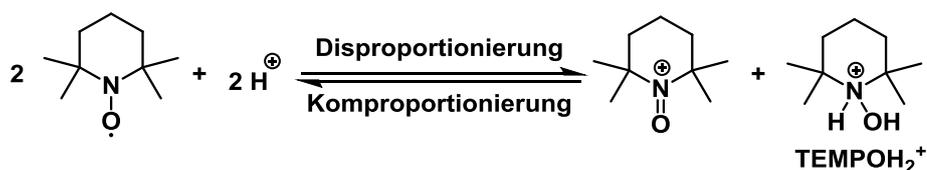
**Schema 9.** Inhibierung des TEMPO-Katalysators unter stark basischen Bedingungen.<sup>[35]</sup>

Das gebildete Addukt reagiert anschließend zu der entsprechenden Carbonylverbindung und dem Hydroxylamin. Die Regenerierung zu dem entsprechenden *N*-Oxylradikal kann entweder über eine Komproportionierungsreaktion mit dem Oxoammoniumsalz oder über eine direkte Oxidation an der Anodenoberfläche erfolgen, wodurch der katalytische Kreislauf geschlossen wird.<sup>[35]</sup> Der große Vorteil bei der Verwendung von TEMPO als Mediator ist, dass das Redoxpotential von TEMPO bis zu 1,5 V unter dem Oxidationspotential des umzusetzenden Edukts liegen kann. Dabei ist hervorzuheben, dass kinetische Hemmungen des Edukts in Bezug auf die Elektrodenoberfläche keinen Einfluss auf die Reaktion haben, da die Reaktionskinetik durch die elektrochemischen Oxidation von TEMPO und der anschließenden Reaktion von TEMPO<sup>+</sup> und dem Edukt bestimmt wird.

Stahl *et al.* berichteten im Jahre 2015 über ihre Untersuchungen über verschiedene Aminoxyradikale in einer elektrochemischen Alkoholorxidation. Unter Verwendung von Cyclovoltammetrie- und Chronoamperometriemessungen wurde der Einfluss von elektronenziehenden Gruppen (entsprechend höhere Oxidationspotentiale der Verbindungen) und bizyklischen Aminoxyradikalen mit geringeren sterischen Behinderungen auf die Reaktionsraten bestimmt. So wurde eine höhere Reaktionsrate in Bezug auf die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen von ACT, welches sterisch gehindert ist, aber ein höheres Redoxpotential ( $E_0 = 417 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ ) besitzt, im Verhältnis zu dem weniger sterisch gehinderten und mit dem niedrigeren Redoxpotential ( $E_0 = 247 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ ) ABNO festgestellt. Es wurde geschlussfolgert, dass die Reaktionsrate von Aminoxyradikalen in Bezug auf die

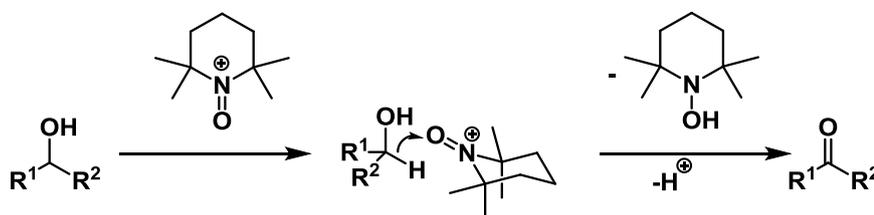
Alkoholoxidation stärker von elektronenziehenden Gruppen und der daraus resultierenden höheren Triebkraft als von sterischen Effekten abhängt.

2004 berichteten Grzeszczuk *et al.* über Disproportionierungs- und Komproportionierungsreaktion von TEMPO unter sauren Bedingungen. Dabei wurde mittels Cyclovoltammetrie beobachtet, dass stark saure Bedingungen (pH = 0) zu einer Komproportionierungsreaktion von TEMPO führen. Dies führt zu der Bildung von  $\text{TEMPO}^+$  und  $\text{TEMPOH}_2^+$ , welches jedoch unter diesen Bedingungen elektrochemisch inaktiv ist (Schema 10).<sup>[54]</sup>



**Schema 10.** Disproportionierungs- und Komproportionierungsreaktion von TEMPO im sauren Bereich.<sup>[35]</sup>

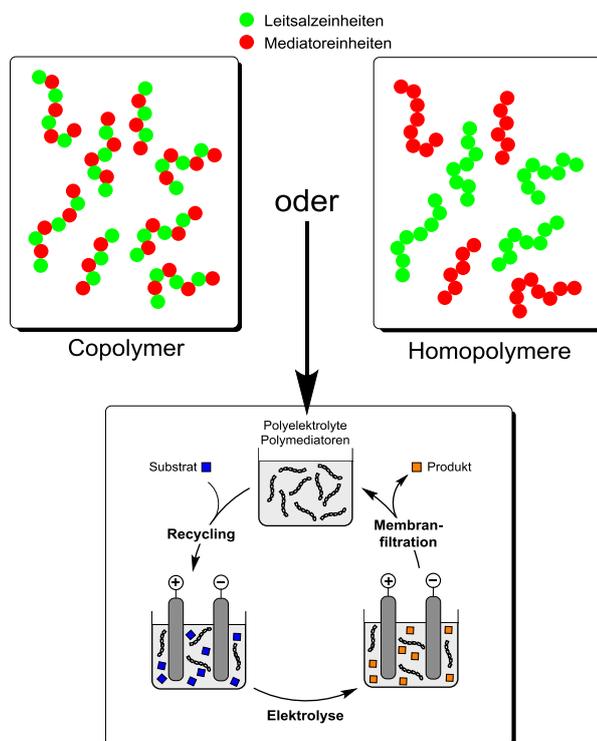
Auch das unter sauren Bedingungen gebildete  $\text{TEMPO}^+$  kann für die Oxidation von Alkoholen eingesetzt werden, wobei die Reaktion mit einem anderen Mechanismus und anderen Selektivitäten im Vergleich zu basischen Bedingungen beobachtet wurden. Es wurde festgestellt, dass ab einem pH-Wert  $\leq 4$  sekundäre Alkohole schneller oxidiert werden als primäre Alkohole.<sup>[55]</sup> Zudem wurde in einer Veröffentlichung von Wiberg *et al.* berichtet, dass diese Änderung der Selektivität unter sauren Bedingungen auf einen bimolekularen Hydridtransfermechanismus hindeuten (siehe Schema 11).<sup>[56]</sup> Dieser Mechanismus steht im Einklang mit der größeren Hydriddonorfähigkeit von sekundären Alkoholen im Vergleich zu primären Alkoholen.



**Schema 11.** Reaktionsmechanismus von einer TEMPO-vermittelten Alkoholoxidation unter sauren Bedingungen.<sup>[35]</sup>

## 1.5. Aufgabenstellung

Obwohl bereits viele Synthesechemiker die elektroorganische Chemie für die Transformation von einfachen organischen Molekülen in Betracht ziehen, wird die elektroorganischen Synthese bei komplexen organischen Molekülen häufig vernachlässigt. Die indirekte elektroorganische Synthese besitzt eine noch geringere Bedeutung bei der Synthese von komplexen Molekülen. Die Motivation dieser Arbeit liegt daher in der weiteren Untersuchung der indirekten elektroorganischen Synthese, wobei die Abtrennung des Katalysators und des Leitsalzes stark vereinfacht werden soll. Dazu sollten der Mediator und das Leitsalz als ein Co- oder Homopolymer (siehe Abbildung 6, oben links bzw. rechts) synthetisiert werden, um die Abtrennung nach vollendeter Elektrolyse zu erleichtern (siehe Abbildung 6, unten).

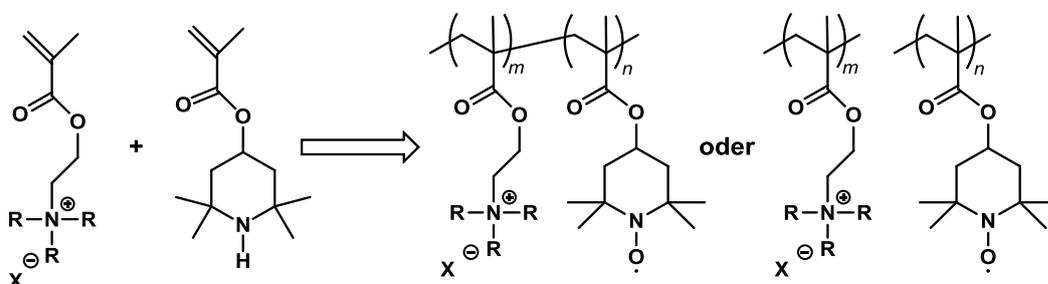


**Abbildung 6.** Oben: Schematische Abbildungen der Immobilisierung des Leitsalzes und Mediators in Form eines Copolymer (links) oder zwei unterschiedlichen Homopolymeren (rechts). Unten: Schematische Darstellung zur Elektrolyse und Rückgewinnung der Polyelektrolyte und Polymediatoren.

Die vereinfachte und verkürzte Abtrennung sowie die Wiederverwendbarkeit rechtfertigen den zusätzlichen synthetischen Aufwand der Polymerisation der Mediatoren und Leitsalze. Zudem muss das Polymer, welches als Mediator und Leitsalz dient, nach der Abtrennung (im Gegensatz zur klassischen elektroorganischen Synthese)

nicht entsorgt werden, sondern könnte nach der Rückgewinnung erneut eingesetzt werden. Zur Abtrennung und Rückgewinnung soll eine Kopplung von Elektrosynthese und Membranverfahren untersucht werden. Durch die erhöhte molare Masse der Polymere im Vergleich zu molekularen Mediatoren und Leitsalzen sind ungünstigere Kinetik, ein geringerer Stofftransport bzw. geringe Leitfähigkeit zu erwarten. Jedoch können verhältnismäßig große Mengen dieser Polymere in den Elektrolysen aufgrund ihrer einfachen Abtrennung und Wiederverwendbarkeit eingesetzt werden.

Die Zielstrukturen der Polymere sind in Abbildung 7 gezeigt. Dazu soll ein TEMPO-Mediator und ein alkylammoniumbasiertes Leitsalz auf einem Homo- und Copolymer immobilisiert werden. Die Syntheserouten beider Polymerarten gehen dabei auf die Veröffentlichung von Schubert (siehe Abschnitt 1.3) zurück.<sup>[27]</sup>



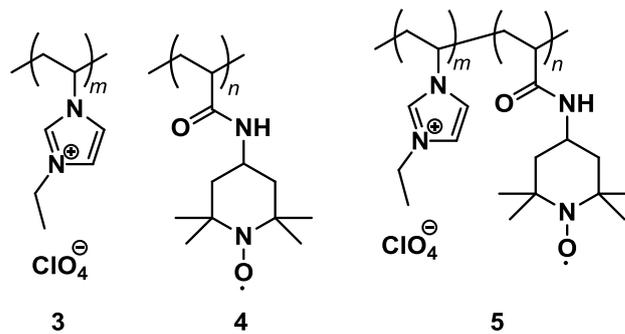
**Abbildung 7.** Vereinfachte Synthese des Copolymers bzw. der Homopolymere.

Nach der erfolgreichen Synthese der Polymere, sollen sowohl die Homo-, als auch die Copolymere bezüglich ihrer Redoxaktivität, katalytischen Aktivitäten und der Eignung in präparativen Elektrolysen untersucht werden. Als Modellreaktion dient eine Aminoxylradikal-vermittelte Alkoholoxidation in einem organischen Lösungsmittel (siehe Abschnitt 0). Anschließend soll eine Bewertung erfolgen, welche Art der Polymerisation für die Recyclingstudien und weiterführenden Untersuchungen verwendet werden soll. Nach der erfolgreichen Etablierung einer Elektrosyntheseroute und Recyclingstudie der vermittelten Alkoholsynthese sollen weitere literaturbekannte TEMPO-vermittelte Elektrosynthesen (siehe Abschnitt 0) auf die Polymediatoren und Polyelektrolyte übertragen und evaluiert werden. Zudem sollen die Polymere modifiziert werden, so dass eine Verwendung als Polyelektrolyt und -mediator auch in einem wässrigen Lösungsmittel erreicht werden kann, wobei ein wässriges Lösungsmittel einen ökologisch und ökonomischen wünschenswerten Ansatz darstellt.<sup>[57]</sup>

## 1.6. Vorarbeiten

In den Vorarbeiten während meines Masterstudiums wurden die Synthesen einiger Polyelektrolyten und Polymediators in Form von Homopolymeren und Copolymeren durchgeführt. Dazu wurden die Polyelektrolyte mit einer neuen Methode der Polymerisation und Aufreinigung mittels Ultrafiltration synthetisiert. Zudem wurden die Leitfähigkeit und die Löslichkeit der Polyelektrolyte in gängigen Elektrolyselösungsmitteln untersucht. Die besten Leitfähigkeiten in einem organischen Lösungsmittel (Acetonitril) hatte der Polyelektrolyt **3**. Jedoch konnte bei einem Einsatz von **3** in einer Elektrolyse eine Zersetzung des Polyelektrolyten an der Gegenelektrode (Kathode) bei einer TEMPO-vermittelten Oxidation beobachtet werden. Der Polymediator **4** wurde als Mediator mittels Cyclovoltammetrie und in einer elektrochemischen Reaktion untersucht. In den Cyclovoltammogrammen wurden eine Schichtbildung, eine Redoxaktivität und katalytische Ströme bei der Zugabe von einer Base und Alkohol festgestellt. Die verhältnismäßig großen Ströme könnten über einen „Elektronen-Hopping-Mechanismus“ erklärt werden. Jedoch konnte keine Molmassenbestimmung durchgeführt werden und keine präparativen Elektrolyse mit diesem Polymediator durchgeführt werden, da eine starke Inhibierung auf den verwendeten Glaskohlenstoffelektroden zu ungenügenden Stromdichten führte.

Zudem konnte das Copolymer **5** erfolgreich synthetisiert werden, was mit einer Kombination aus IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse eindeutig bestätigt wurde. Leitfähigkeits- und Löslichkeitsmessungen zeigten, dass die Copolymeren prinzipiell für die Elektrosynthese geeignet sind, auch wenn aufgrund einer relativ geringen Leitfähigkeit stets mit erhöhten Klemmspannungen zu rechnen ist. Die cyclovoltammetrischen Ergebnisse zeigen sowohl eine Redoxaktivität als auch katalytische Eigenschaften im Bezug auf die Alkoholoxidation. Erste Voruntersuchungen mit den Copolymeren zeigten zunächst sehr kleinen Stromdichten in der Cyclovoltammetrie und der präparativen Elektrolyse, sowie die Zersetzung der Leitsalzeinheiten an der Kathode.



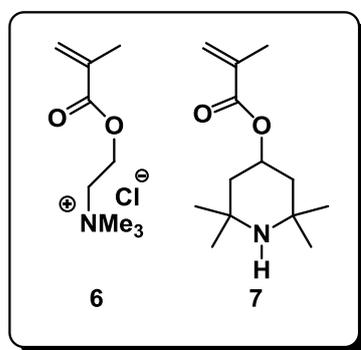
**Abbildung 8.** Struktur des Polyelektrolyten **3**, des Polymediators **4** und des Copolymers **5** die in den Vorarbeiten synthetisiert und untersucht wurden.

In den Vorarbeiten konnten zudem alle synthetisierten Polymere durch eine Ultrafiltration aufgereinigt bzw. von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Sowohl Monomere als auch andere Verunreinigungen konnten durch die Ultrafiltration entfernt werden. Im Hinblick auf Rückgewinnung und Wiederverwendung der Polyelektrolytmediatoren sind das sehr vielversprechende Ergebnisse.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Polyelektrolyte und Polymediatoren in organischen Lösungsmitteln

Für die folgenden Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln wurden zunächst verschiedene Polyelektrolyte und Polymediatoren auf Basis von Polymethacrylat synthetisiert. Dabei wurde das Methacrylat als Monomer ausgewählt, weil die entsprechend funktionalisierten Ausgangsverbindungen käuflich sind (siehe Abbildung 9) und die Methylgruppe des Methacrylats verhindert, dass eine  $\alpha$ -CH-acide Position in dem Polymer vorhanden ist. Diese potentiell angreifbare Schwachstelle in einem Polymer könnte zudem im basischen Milieu relativ leicht zu oxidieren.

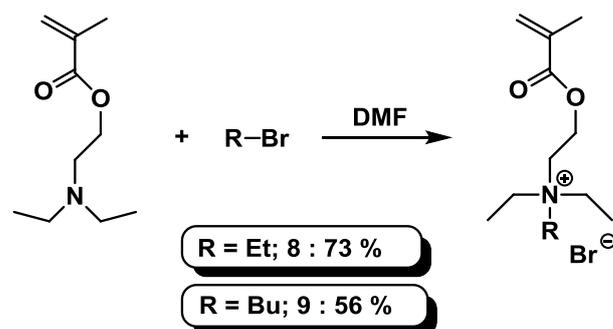


**Abbildung 9.** Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen für Polyelektrolyte (**6**) und Polymediatoren (**7**) mit einer Methacrylatgruppe.

#### 2.1.1. Synthese der leitfähigen Polymere

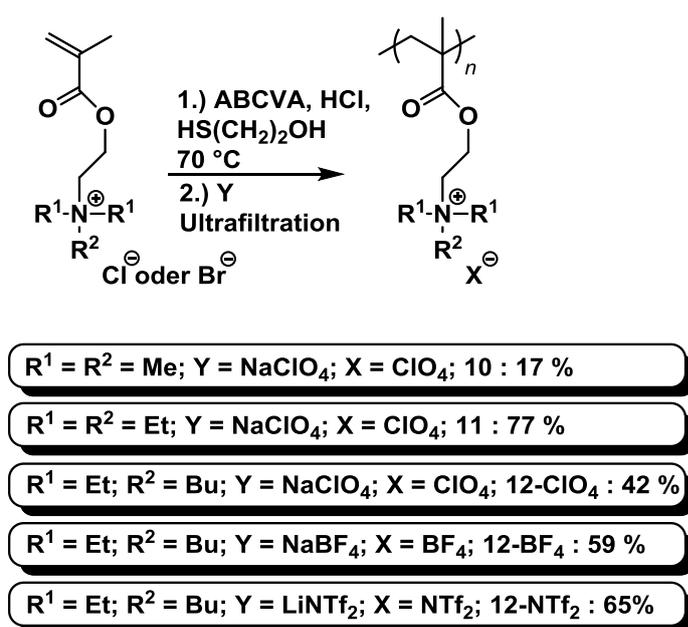
Es sollten unterschiedliche leitfähige Polymere bestehend aus Alkylammoniumeinheiten synthetisiert und ihre Eignung als Polyelektrolyte in den folgenden Untersuchungen festgestellt werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Die hergestellten Polyelektrolyte sollten sich dabei in den Alkylresten der Alkylammoniumeinheit und Anionen unterscheiden. Die von Schubert *et al.* berichtete einfache und skalierbare Polymerisationsreaktion<sup>[27]</sup> wurde angepasst und für die Polymerisation der entsprechenden funktionalisierten Methacrylate angewendet.

Als Ausgangsstoff für die spätere Polymerisation der Polyelektrolyte wurden (**8**) und (**9**) synthetisiert (siehe Schema 12). Dazu wurde 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat in DMF mit Bromethan bzw. Brombutan umgesetzt. Die Produkte (**8** bzw. **9**) wurden als farbloser kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 73 % bzw. 56 % erhalten.



**Schema 12.** Synthese von (8) und (9).

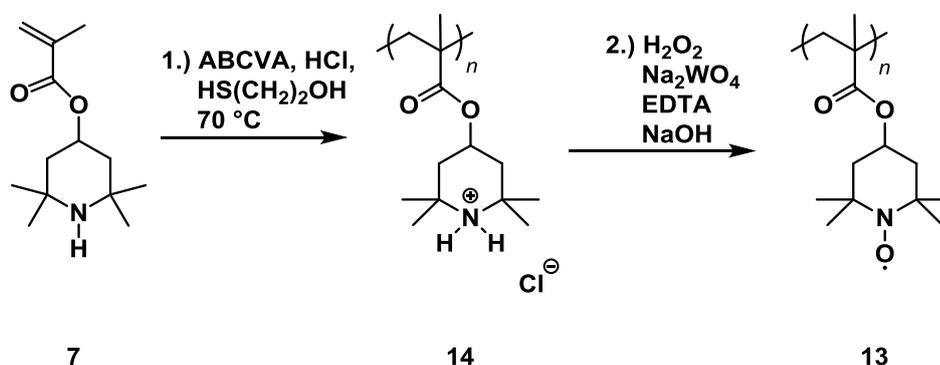
Für die anschließende Polymerisation wurden das 2-(Methacryloyloxyethyl)alkylammoniumsalz, 2-Mercaptoethanol, welches als Kettenübertragungsreagenz diente, und der Radikalstarter 4,4'-Azobis(4-Cyanovaleriansäure) (ABCVA) zu einer wässrigen HCl-Lösung zugegeben. Nach einer freien radikalischen Polymerisation bei 75 °C erfolgte der Anionenaustausch, indem eine wässrige Salzlösung (siehe Y in Schema 13) zugegeben wurde und der Polyelektrolyt in der Lösung ausfiel. Es wurden Ausbeuten zwischen 17 % und 77 % erzielt. Die geringen Ausbeuten von **10** sind wahrscheinlich auf eine unvollständige Fällung bei der Zugabe der wässrigen NaClO<sub>4</sub>-Lösung zurückzuführen. Die erhöhte Wasserlöslichkeit im Vergleich zu den restlichen Polymeren kann durch die kürzeren Alkylreste begründet werden.



**Schema 13.** Synthese unterschiedlicher Polyelektrolyte.

### 2.1.2. Synthese des Polymediators **13**

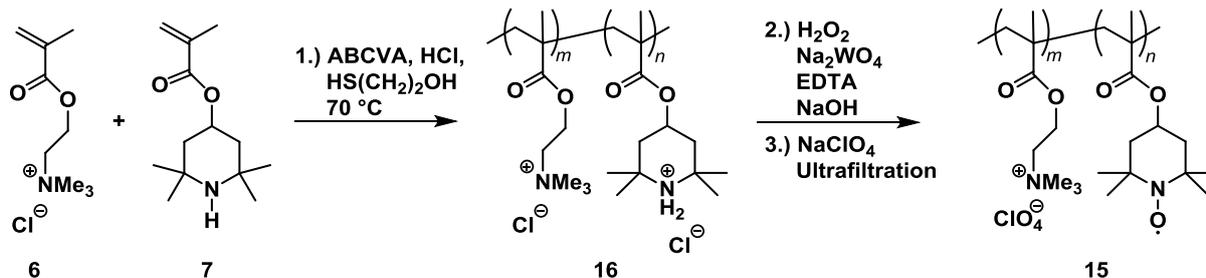
Die Polymerisation von **7** erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie bei den Polyelektrolyten (siehe Abschnitt 2.1.1), wobei die Polymerisation in einem sauren Milieu durchgeführt wurde, um die Aminfunktion von **7** zu dem entsprechenden Hydrochlorid zu protonieren und Nebenreaktionen bei der radikalischen Polymerisation an dem freien Elektronenpaar desamins zu vermeiden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine gängige Oxidation der Aminogruppe zu einer *N*-Oxylradikalgruppe durchgeführt.<sup>[27,28]</sup> **13** wurde als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 65 % erhalten. Die mittlere Molmasse  $M_w$  des erhaltenen Polymers wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) auf  $2700 \text{ g mol}^{-1}$  bestimmt. Dieses Molgewicht entspricht ca. 11 Monomereinheiten.



**Schema 14.** Syntheseroute von **13**.

### 2.1.3. Synthese der Copolymeren

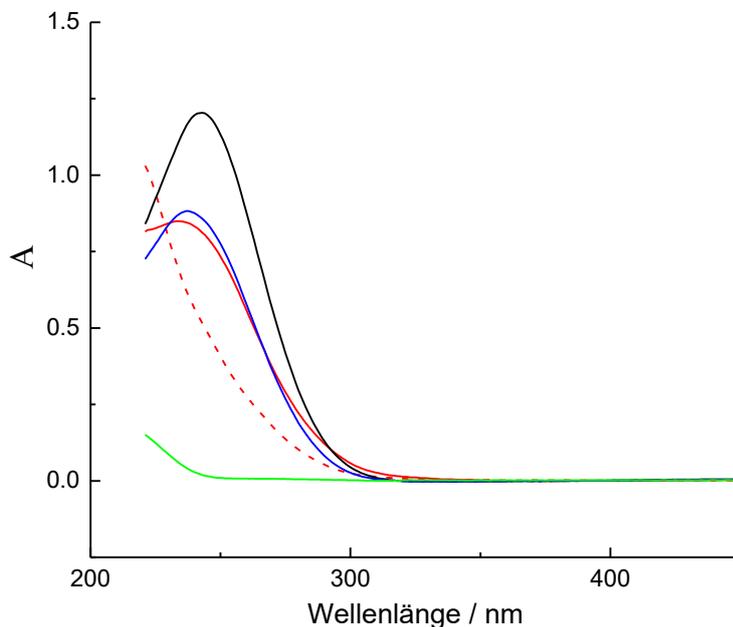
**15** wurde in zwei Ansätzen mit unterschiedlichen Leitsalz- und Mediatoreinheitenverhältnissen synthetisiert. Es wurde ein Verhältnis zwischen Leitsalz- und Piperidinyleinheiten von 9:1 (**15 (9:1)** bzw. **16 (9:1)**) und 1:1 (**15 (1:1)** bzw. **16 (1:1)**) eingesetzt, um bei folgenden Experimenten den Einfluss der Zusammensetzung untersuchen zu können. Für die Synthese der Copolymeren wurden die gleichen Verfahren zur Polymerisation, Oxidation und Anionenaustausch, wie in Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2 beschrieben, angewendet. Dabei wurden **15 (9:1)** und **15 (1:1)** in Ausbeuten von 8 und 16 % erhalten.



**Schema 15.** Syntheseroute zu den Copolymeren **15 (9:1)** bzw. **15 (1:1)**.

#### 2.1.4. Charakterisierung der Homo- und Copolymere

**UV/Vis-Spektren:** In Abbildung 10 sind die UV/Vis-Spektren von **15 (1:1)** (rote Linie), **15 (9:1)** (rote gestrichelte Linie), **13** (blaue Linie) und **10** (grüne Linie) und TEMPO (schwarze Linie) abgebildet. Der Polyelektrolyt **10** besitzt eine Absorptionsbande bei ungefähr 235 nm. Diese Absorptionsbande wird wahrscheinlich durch die Carbonylgruppen des Polymerrückgrates hervorgerufen.

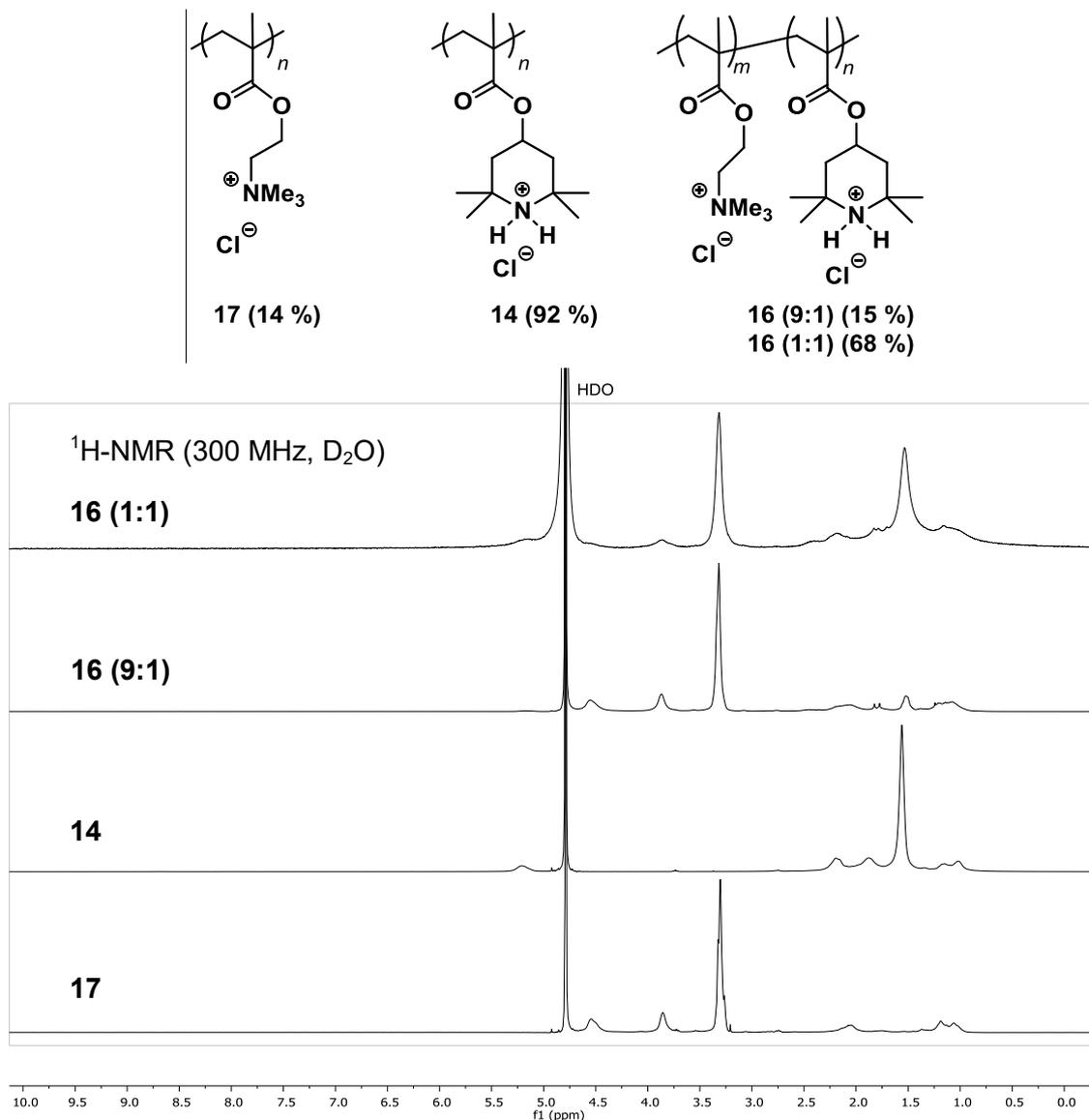


**Abbildung 10.** UV/Vis-Spektren von **15 (1:1)** (rote Linie), **15 (9:1)** (rote gestrichelte Linie), **13** (blaue Linie) und **10** (grüne Linie) und TEMPO (schwarze Linie). Bedingungen: [TEMPO-Einheiten] (für **10** entsprechend der Alkylammonium-einheiten) = 0.5 mM, Lösungsmittel = CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (95:5 vol./vol.).

Man erkennt deutlich, dass die Verbindungen mit TEMPO, **13** und **15 (1:1)** ein Absorptionsmaximum bei ca. 242 nm besitzen. Dieses Absorptionsmaximum wird durch die *N*-Oxylradikalgruppe hervorgerufen<sup>[58]</sup> und ist damit ein Hinweis auf eine erfolgreiche Funktionalisierung der Polymere mit Aminoxylgruppen. Eine Ausnahme bildet das Copolymer **15 (9:1)**, bei dem eine Schulter in der Absorptionsbande bei ungefähr 250 nm zu beobachten ist. Eine mögliche Ursache könnte der deutliche höhere Anteil an Carbonylgruppen im Verhältnis zu den *N*-Oxylradikaleinheiten sein, die zu einer Überlagerung der Absorptionsbande der *N*-Oxylradikaleinheiten führt. Folglich ist diese Methode nur bedingt zum qualitativen Nachweis der Leitsalz- und Mediatoreinheiten für **15 (9:1)** geeignet, da die TEMPO-Einheiten zu niedrig im Verhältnis zu den Leitsalzeinheiten konzentriert sind.

**NMR-Spektren:** Die Quantitative Bestimmung des Verhältnisses zwischen Salz- und Piperidinyleinheiten konnte aufgrund ihres Paramagnetismus nicht über die NMR-Spektren der TEMPO-modifizierten Polymere bestimmt werden, so dass die Analyse des Verhältnisses zwischen Leitsalz und Mediatoreinheiten über den Vergleich der NMR-Spektren von den Intermediaten (**16 (1:1)**, **16 (9:1)**, **14** und **17**), also den entsprechenden Hydrochloridsalzen, erfolgte.

Die Isolierung der Intermediate wurde durchgeführt, indem die Reaktionslösungen vom **13**, **10**, **16 (9:1)** und **16 (1:1)** vor der Oxidation der Aminfunktionen bzw. des Anionenaustauschs an einem Rotationsverdampfer eingeengt wurden und der erhaltene farblose Feststoff dreimal in MeOH gelöst und anschließend durch die langsame Zugabe von MTBE gefällt wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum, wurde ein farbloser hygroskopischer Feststoff (**16 (9:1)**, **16 (1:1)**, **14** oder **17**) erhalten. Für die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Leitsalz- und Piperidinyleinheiten wurden die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **16 (9:1)** und **16 (1:1)** mit den Spektren der Homopolymeren **17** und **14** verglichen (siehe Abbildung 11).



**Abbildung 11.** Oben: Isolierung der Vorstufen der Polyelektrolytmediatoren zur Bestimmung der Monomerenverhältnisse (Ausbeuten in Klammern). Unten:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Intermediate **16 (1:1)**, **16 (9:1)**, **14** und **17**.<sup>[59]</sup>

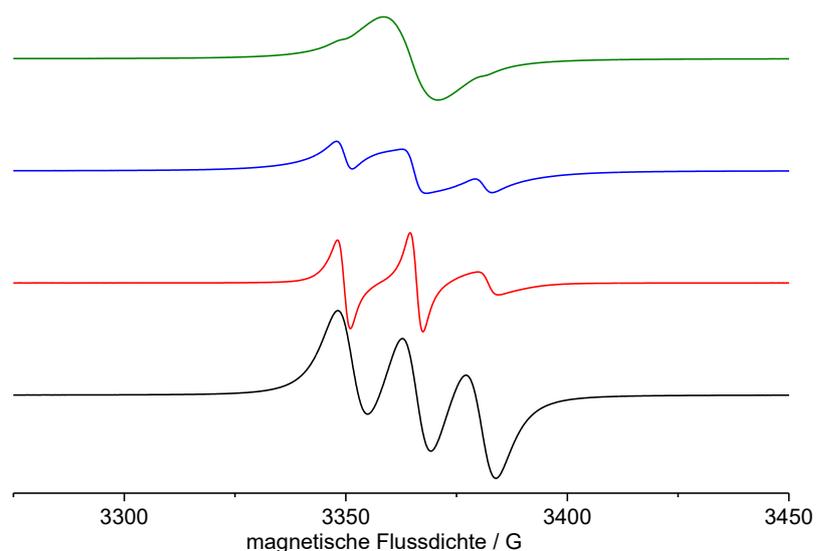
Zunächst fällt auf, dass sowohl bei den Homopolymeren als auch den Copolymeren breite Banden anstelle von diskreten Signalen auftreten, was durch relativ hohe Molgewichte der jeweiligen Spezies hervorgerufen wird. Die genaue Zuordnung der NMR-Signale ist im Experimentaltel beschrieben. Die Signale von **14** (siehe Abbildung 11, unten 0,95 – 1,20, 1,57, 1,88, 2,21 ppm und 5,17) und **17** (0,95 – 1,20, 2,21, 3,33, 3,88 und 4,57 ppm) sind in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere vorhanden. Die großen Übereinstimmungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere mit denen der entsprechenden Homopolymere führen zu der Schlussfolgerung, dass sowohl die Leitsalz- als auch die Mediatoreinheiten erfolgreich copolymerisiert wurden.

Um eine quantitative Aussage über das Verhältnis der Monomere treffen zu können, wurden in dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Copolymere **16 (9:1)** und **16 (1:1)** die Signale der Methylgruppen der Piperidineinheit (1,57 ppm) und der Methylgruppen der Alkylammoniumeinheit (3,33 ppm) integriert und miteinander verglichen. Es wurde ein Verhältnis von den Polyelektrolyten- (Monomer A) zu Polymediatoreinheiten (Monomer B) bei **16 (9:1)** von 8,6 : 1,0 und bei **16 (1:1)** von 1,0 : 1,0 berechnet (siehe Tabelle 2). Diese Ergebnisse stimmen gut mit den eingesetzten Stoffmengen für die Copolymerisation (9,0 : 1,0 bei **16 (9:1)** und 1,0 : 1,0 bei **16 (1:1)**) überein.

**Tabelle 2.** Verhältnis von Salz- (Monomer A) und Piperidineinheiten (Monomer B) in den Copolymeren **16 (9:1)** und **16 (1:1)** bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$  (siehe Abbildung 11, unten).

	Synthese A ( <b>16 (9:1)</b> )	Synthese B ( <b>16 (1:1)</b> )
Monomer A : Monomer B	8,6 : 1,0	1,0 : 1,0

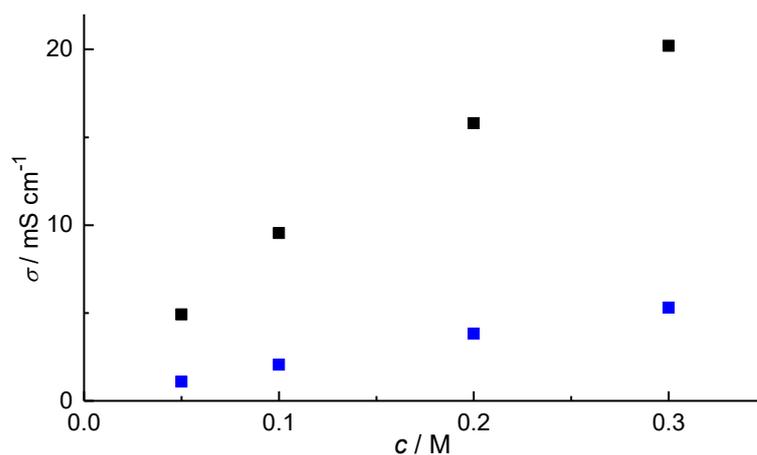
**ESR-Spektren:** Es wurden ESR-Spektren von den redoxaktiven Polymeren **13**, **15 (9:1)** und **15 (1:1)**, sowie TEMPO zum Vergleich aufgenommen (siehe Abbildung 12). Die Messung wurden in MeCN durchgeführt, wobei bei der Messung von **15 (1:1)** die Zugabe von 25 vol.% Wasser notwendig war, um **15 (1:1)** vollständig zu lösen.



**Abbildung 12.** ESR-Spektrum von **13** (grüne Linie), **16 (1:1)** (blaue Linie), **15 (9:1)** (rote Linie) und TEMPO (schwarze Linie). Bedingungen: [TEMPO-Einheit] = 10 mM, Lösungsmittel = MeCN für TEMPO, **15 (1:1)** und **13**; MeCN/H<sub>2</sub>O (3:1) für **15 (9:1)**.<sup>[59]</sup>

Das ESR-Spektrum von TEMPO (siehe Abbildung 12, schwarze Linie) zeigt eine Tripletstruktur, die durch die Radikal-Stickstoff-Kupplung hervorgerufen wird und in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht.<sup>[60]</sup> Bei den Polymeren ist der Trend zu erkennen, dass bei steigendem Anteil an *N*-Oxyradikaleinheiten (**13**, grüne Linie > **15 (1:1)**, blaue Linie > **15 (9:1)**, rote Linie) die Form des ESR-Spektren sich von einem Triplet zu einem Singulett hin ändert. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[61]</sup> In dieser Veröffentlichung wurden Copolymere mit unterschiedlichen Monomerenverhältnissen von TEMPO- und Methacrylateeinheiten mittels ESR untersucht, wobei durch eine starke Verdünnung intermolekulare Wechselwirkungen der TEMPO-Einheiten unterbunden werden sollte. Es wurde geschlossen, dass sich durch den steigenden Anteil an radikalischen Einheiten der mittlere Abstand zwischen den Spinzentren verringert. Dies würde laut einer Veröffentlichung von Wang *et al.* zu einem verstärkten intramolekularen Spin-Spin-Austausch bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung<sup>[62]</sup> und somit zu einer Koaleszenz des Triplettsignals führen. Dabei ist jedoch ab einem Anteil von 60 % TEMPO-Einheiten in dem Copolymer keine weitere Zunahme der Radikal-Radikal-Wechselwirkung beobachtet worden. Dieses Phänomen wurde jedoch in dieser Arbeit nicht weitergehend untersucht, könnte aber vor allem in Bezug auf die Synthese der Copolymere von Bedeutung sein und müsste in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

**Leitfähigkeitsmessungen:** Aus der Gruppe der hergestellten Polyelektrolyten wurde ausschließlich die Leitfähigkeit von **11** untersucht, da nur dieser Polyelektrolyt für die späteren Versuche im präparativen Maßstab verwendet wurde (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Leitfähigkeit von **11** in Acetonitril ist auf Abbildung 13 gezeigt.



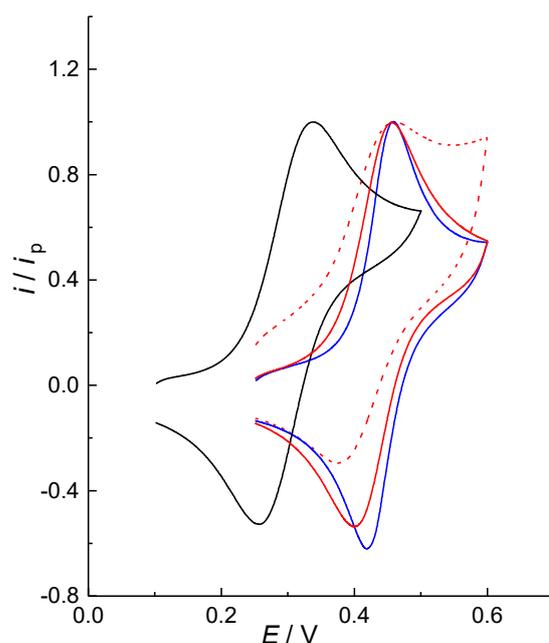
**Abbildung 13.** Leitfähigkeitsmessungen von **11** (blaue Quadrate) und  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  (schwarze Quadrate). Lösungsmittel =  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $T = 22\text{ °C}$ .<sup>[59]</sup>

Um den Polyelektrolyten mit einem niedermolekularen Leitsalz zu vergleichen, wurde die Leitfähigkeit von  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ , welches häufig in der Elektrosynthese verwendet wird<sup>[5]</sup>, gemessen. Offensichtlich ist die Leitfähigkeit des Polymers geringer als die des  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ . Da anzunehmen ist, dass das Polymerrückgrat keinen substantiellen Beitrag zur Leitfähigkeit leistet, nimmt wahrscheinlich im Vergleich zu  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  der Anteil der frei beweglichen Teilchen ab. Aufgrund des hohen Molgewichts nimmt indessen die Viskosität des Mediums zu. Beide Effekte wirken sich negativ auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten aus (die Zusammenhänge zwischen ionischer Leitfähigkeit, Ionenbeweglichkeit, Anteil der ungepaarten Ionen und Viskosität des Mediums sind in den Gleichungen (5) und (6), Abschnitt 1.1.2 beschrieben). Folglich ist eine hohe Klemmspannung bei der Elektrolyse zu erwarten und somit ein höherer Energieverbrauch. An dem Einsatz von **11** als Leitsalz ist trotzdem festzuhalten, da dem erhöhten Energieverbrauch eine vereinfachte Aufarbeitung des Produktgemisches gegenübersteht und die Leitwerte immer noch in einem praktisch nutzbaren Bereich liegen.

## 2.2. Elektrokatalytische Oxidationen von Alkoholen

### 2.2.1. Charakterisierung der Redox Eigenschaften

Die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von TEMPO, **13**, **15 (9:1)** und **15 (1:1)** erfolgte mittels Cyclovoltammetrie (Durchführung siehe Experimentalteil). Zunächst wurden die Cyclovoltammogramme bei einem Potentialvorschub von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  mit TEMPO, (siehe Abbildung 5), **13** (siehe Schema 14), **15 (9:1)** und **15 (1:1)** aufgenommen (siehe Schema 15). Um vergleichbare Stoffmengenkonzentrationen der Mediatoreinheiten zu schaffen, wurden 1 mM Lösungen bezogen auf *N*-Oxylradikalgruppen eingesetzt. Um die Gestalt der Kurven besser vergleichen zu können, wurde der Strom  $i$  auf den anodischen Peakstrom  $i_p$  der jeweiligen Messung normiert.



**Abbildung 14.** Cyclovoltammetrie von TEMPO (schwarze Linie), **15 (9:1)** (rote gestrichelte Linie), **15 (1:1)** (rote Linie) und **13** (blaue Linie). Bedingungen: [TEMPO-Einheiten] = 1 mM, (Elektrolyt: 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + 5 \text{ Vol-\% H}_2\text{O}$ , Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode:  $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Der Strom  $i$  ist auf den jeweiligen anodischen Peakstrom  $i_p$  normiert.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ein Teil dieser Ergebnisse wurde in dem Journal *Angewandte Chemie* veröffentlicht.<sup>[59]</sup>

Alle Verbindungen weisen ein chemisch reversibles Verhalten (nach der anodischen Oxidation ist ein ausgeprägter Reduktionspeak im kathodischen Rücklauf zu beobachten) auf. Die entsprechenden Peakstromdichten  $j_{p,red}$  und  $j_{p,ox}$ , das Verhältnis der Peakstromdichten  $-j_{p,ox}/j_{p,red}$ , die Potentialdifferenzen zwischen Oxidations- und Reduktionspeaks  $\Delta E$ , sowie die Redoxpotentiale  $E_{p,ox}$ ,  $E_{p,red}$  und  $E_0$  der Verbindungen sind in Tabelle 3 angegeben.

**Tabelle 3.** Auswertung der Cyclovoltammogramme von Abbildung 14.

Verbindung	$E_{p,ox}$ [mV]	$E_{p,red}$ [mV]	$E_0$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$j_{p,ox}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_{p,red}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$-j_{p,red}/j_{p,ox}$ <sup>[a]</sup>
TEMPO	332	262	297	70	0,36	-0,19	0,53
<b>13</b>	457	422	440	35	0,16	-0,10	0,62
<b>16 (1:1)</b>	456	401	429	55	0,12	-0,06	0,54
<b>16 (9:1)</b>	459	374	417	85	0,05	-0,01	0,30

<sup>[a]</sup>  $-j_{p,red}/j_{p,ox}$  dient lediglich zum Vergleich der Stromdichten von  $j_{p,red}$  und  $j_{p,ox}$  ohne Berücksichtigung der kapazitiven Ströme oder anderen Einflüssen.

Das Cyclovoltammogramm des Polymers **13** (siehe Abbildung 14, blaue Linie) zeigt, dass das  $E_0$  bei ca. 0,44 V liegt und damit eine anodische Verschiebung von ungefähr 0,14 V im Vergleich zum TEMPO (schwarze Linie) vorliegt. Auch das Redoxpotential  $E_0$  der Copolymere **15 (9:1)** (0,42 V) und **15 (9:1)** (0,43 V) befindet sich bei höheren Werten im Vergleich zum TEMPO. Diese Verschiebung ist durch die elektronenziehende Wirkung des Acyloxy-Linkers zu erklären. Eine anodische Verschiebung des Redoxpaares von *N*-Oxylradikalen durch elektronenziehenden Gruppen in Position 4 der Piperidinyleinheit wurde bereits von Stahl im Jahr 2015 beschrieben.<sup>[63]</sup> Weiterhin kann beobachtet werden, dass die anodischen Peakpotentiale  $E_{p,ox}$  der Polymere nahezu konstant bei 0,46 V sind, wobei eine Verschiebung der kathodischen Peakpotentiale  $E_{p,red}$  in Richtung geringer Werte (**13**: 0,42 V, **15 (1:1)**: 0,40 V, **15 (9:1)**: 0,37 V) bei zunehmenden Anteil an Alkylammoniumeinheiten (prozentualer Alkylammoniumeinheitenanteil: **13** : 0; **15 (1:1)** : 50; **15 (9:1)** : 90) in den Polymeren festzustellen ist. Bei der Betrachtung der  $\Delta E$ -Werte ist zunächst bei TEMPO ein Wert von 70 mV beobachtet worden, wobei dieser Wert gut mit Literaturwerten<sup>[64]</sup> bzw. den zu erwartenden 57 mV einer reversiblen Einelektronenübertragung in einem

diffusionskontrollierten Prozess übereinstimmt, wohingegen die  $\Delta E$  von **13** (35 mV) stark von anderen linearen, redoxaktiven Polymeren in Lösung abweicht.<sup>[65,66]</sup> So wurde in der Veröffentlichung von Bard *et al.* über Poly(Vinylferrocen) mit einem Molekulargewicht von ungefähr 5 kDa berichtet, welches ein  $\Delta E$ -Wert von 60 mV besitzt. Jedoch kann diese Abweichung **13** gegenüber anderen redoxaktiven Polymeren mit dem gegenwärtigen Stand der Technik nicht eindeutig geklärt werden. Diese Abweichung könnte möglicherweise zu einem durch einen sogenannten „Elektronen-Hopping-Mechanismus“ erklärt werden, bei dem die Übertragung von Ladungen auf dem Polymer durch inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen auf andere Einheiten übertragen werden kann.<sup>[25]</sup> Zum anderen könnte die Verringerung von  $\Delta E$  im Vergleich zu einem niedermolekularen Mediator durch ein adsorptionsähnliches Verhalten hervorgerufen werden. Beispielhaft ist die Veröffentlichung von Megiel *et al.* zu nennen, in der bei auf Goldelektroden immobilisierte TEMPO-Einheiten  $\Delta E$ -Werte von 20 mV berichtet wurden.<sup>[22]</sup> Folglich könnte die geringere Mobilität der TEMPO-Einheiten von **13**, hervorgerufen durch die größere Molmasse, zu einer Verringerung von  $\Delta E$  führen. Weiterhin konnte für die Copolymere **15 (1:1)** und **15 (9:1)**  $\Delta E$ -Werte von 55 und 85 mV bestimmt werden. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens könnte eine Unterbrechung des „Elektronen-Hopping-Mechanismus“ durch den zunehmenden Anteil an Alkylammoniumeinheiten sein bzw. eine Abnahme des adsorptionsähnliches Verhalten durch die repulsive coulombsche Wechselwirkungen der positiv geladenen Anode und Alkylammoniumeinheiten des Copolymers.

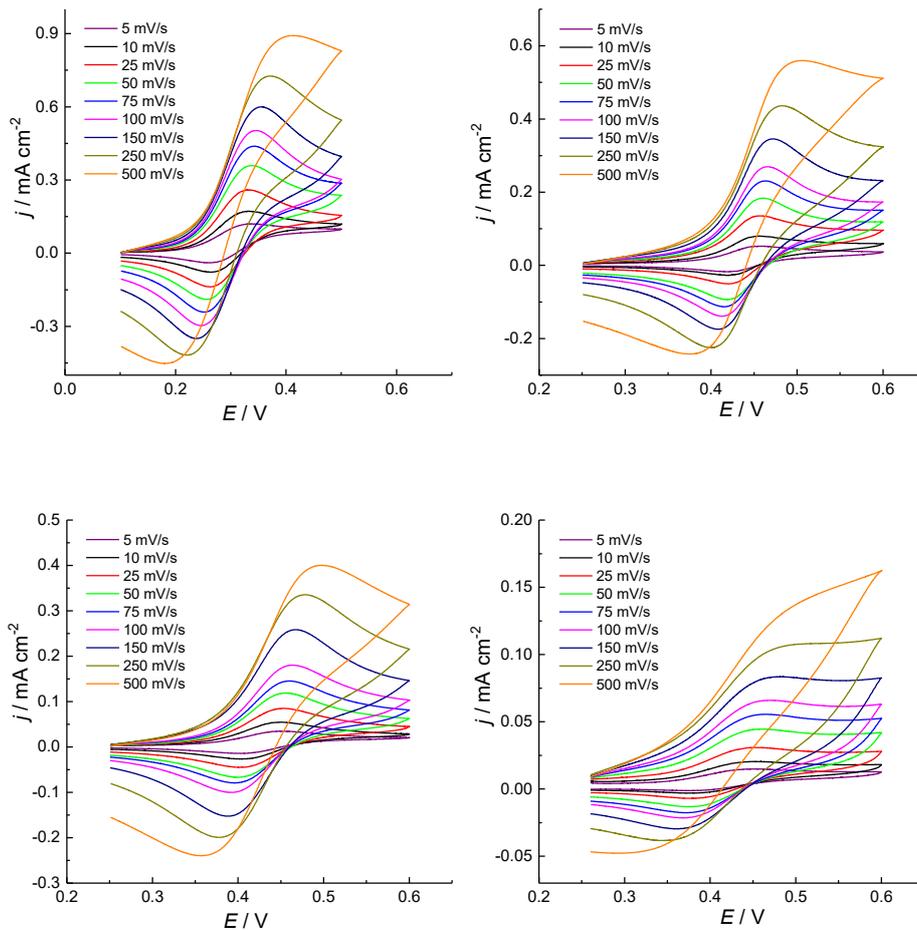
Bei der Auswertung von Cyclovoltammogrammen ist zu beachten, dass die Ströme nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Aufgrund der unterschiedlich großen Elektrodenoberflächen bedingt durch das Polieren zwischen den Messungen (siehe Experimentalteil) verändert sich im geringen Umfang die Rauigkeit der Elektrode und somit die reale Oberfläche, wodurch die Peakströme nur qualitativ miteinander vergleichbar sind. Jedoch führen die deutlichen Unterschiede der Stromdichten zu der Beobachtung, dass die Peakströme in der Reihenfolge TEMPO > **13** > **15 (1:1)** > **15 (9:1)** abnehmen. Die deutlich abnehmenden Ströme können durch die Immobilisierung der Polymere im Vergleich zu TEMPO erklärt werden (siehe weiter unten, Bestimmung der Diffusionskonstanten). Gleichzeitig ist eine geringe  $j_{p,ox}$  bei größerem Anteil an Alkylammoniumeinheiten im Verhältnis zu redoxaktiven *N*-Oxylradikaleinheiten in den Polymeren zu beobachten (**13**: 0,16; **15 (1:1)**: 0,12; **15 (9:1)**: 0,05 mA cm<sup>-2</sup>). Dies könnte durch die repulsiven coulombschen Wechselwirkungen der positiv geladenen

Anodenoberfläche und den Alkylammoniumeinheiten des Polymers erklärt werden. Ein ähnliches Verhalten von kationischen *N*-Oxylradikalen wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[67,68]</sup> Dementsprechend führt ein höherer Anteil an Alkylammoniumeinheiten zu einer geringeren Redoxaktivität. Zudem ist eine relative Abnahme des  $i_{p,red}$  im Verhältnis zu  $i_{p,ox}$  bei steigendem Anteil an Alkylammoniumeinheiten bei den Polymeren in dem Rücklauf des Cyclovoltammogramms zu beobachten (siehe Abbildung 14, Spalte  $-j_{p,red}/j_{p,ox}$ ). Eine Erklärung könnte eine geringere Stabilität der oxidierten Form des Polymers bei höherem Anteil an Alkylammoniumeinheiten sein, die zu einer Zersetzungsreaktion führen könnte.

Zusätzlich konnten die Diffusionskonstanten  $D$  von TEMPO, **13**, **15 (9:1)** und **15 (1:1)** über den Anstieg der Funktion der Spitzenstromdichten  $j_p$  gegen die Wurzel des Potentialvorschubs  $v^{0,5}$  berechnet werden. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Randless-Sevcik Gleichung (7).<sup>[69]</sup>

$$j_p = 0.4463zFc_{med} \sqrt{\frac{zFvD}{RT}} \quad (7)$$

wobei  $z$  die Anzahl an übertragenden Elektronen ( $z = 1$ ),  $F$  die Faraday-Konstante,  $c_{med}$  die Konzentration der redoxaktiven Spezies (1 mM bei allen Experimenten),  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T = 295$  K ist. Die berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Um die Auftragung  $j_p$  gegen  $v^{0,5}$  wurden TEMPO (siehe Abbildung 15, oben links), **13** (oben rechts), **15 (1:1)** (unten links) und **15 (9:1)** (unten rechts) bei gleicher Konzentration an Mediatoreinheiten bei 9 verschiedenen Vorschüben cyclovoltammetrisch untersucht. In allen Messreihen ist bei höheren Vorschüben eine Zunahme von  $j_{p,ox}$  (bzw. Abnahme von  $j_{p,red}$ ) und  $\Delta E$  ( $E_{p,ox}$  wird anodisch verschoben,  $E_{p,red}$  wird kathodisch verschoben) zu beobachten. Die Veränderungen von  $j_{p,ox}$  und  $j_{p,red}$  werden durch einen schnelleren Ladungsfluss, hervorgerufen durch eine schnellere Auslenkung des Potentials, und von  $\Delta E$  durch einen nicht kompensierten Spannungsabfall („Ohmic Drop“) zwischen Arbeits- und Referenzelektrode hervorgerufen.<sup>[5]</sup>



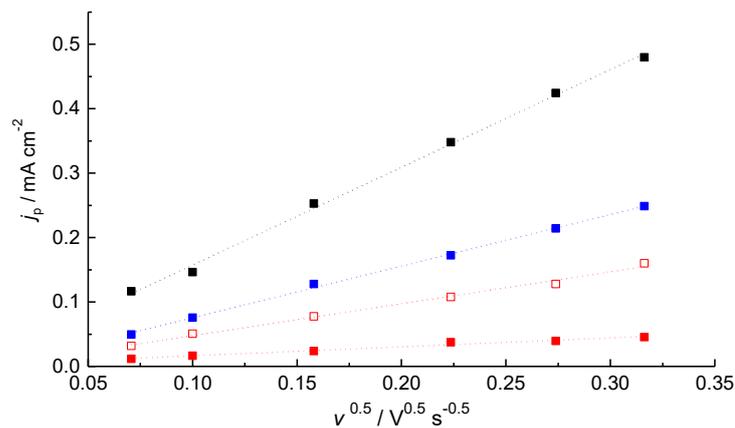
**Abbildung 15.** Cyclovoltammogramme von TEMPO (oben links), **13** (oben rechts), **15 (1:1)** (unten links) und **15 (9:1)** (unten rechts) aufgenommen bei verschiedenen Potentialvorschüben. Bedingungen: [TEMPO-Einheit] = 1 mM, 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + 5 \text{ Vol-\% H}_2\text{O}$ , WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE =  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .<sup>[59]</sup>

Bei der Auftragung  $j_p$  gegen  $v^{0,5}$  besteht bei TEMPO und allen Polymediators ein linearer Zusammenhang, der auf einen diffusionslimitierten Prozess aller Mediatoren hindeutet und die direkte Bestimmung von  $D$  ermöglicht (siehe Tabelle 4). Es erfolgte die Bestimmung der Geradensteigung  $m$  unter Korrektur des Hintergrundstroms, welcher in einem separaten Experiment ermittelt wurde.

**Tabelle 4.** Geradensteigung  $m$  des linearen Ausgleichs der Auftragung  $j_{p,ox}$  gegen  $v^{0.5}$  (entnommen aus Abbildung 16) und die Diffusionskoeffizienten  $D$  (berechnet mit Gleichung (7)).

	TEMPO	13	15 (9:1)	15 (1:1)
$m$ [mA s <sup>0.5</sup> V <sup>-0.5</sup> cm <sup>-2</sup> ]	1,52	0,80	0,14	0,50
$D$ [10 <sup>-6</sup> cm s <sup>-1</sup> ]	31,7 28,5 <sup>[a]</sup> 32 <sup>[b]</sup> 26 <sup>[c]</sup>	8,8 6,6 <sup>[d]</sup>	0,3	3,4

<sup>[a]</sup>aus Literaturquelle<sup>[70]</sup> bestimmt über CV-Messungen (Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN). <sup>[b]</sup>aus Literaturquelle<sup>[71]</sup> bestimmt mittels Chronoamperometrie (Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN). <sup>[c]</sup>aus Literaturquelle<sup>[71]</sup> bestimmt über CV-Messungen (Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN). <sup>[d]</sup>Berechnet über Gleichung (8) wobei  $M_{\text{TEMPO}} = 156 \text{ g mol}^{-1}$  und  $M_{13} = 2743 \text{ g mol}^{-1}$  und  $D_{\text{TEMPO}} = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .



**Abbildung 16.** Auftragung der Stromdichte  $j_p$  (von Abbildung 15) gegen die Wurzel des Potentialvorschubs  $v^{0.5}$  von TEMPO (schwarze Quadrate), **13** (blaue Quadrate), **15 (1:1)** (offene rote Quadrate) und **15 (9:1)** (rote Quadrate) aufgenommen bei verschiedenen Vorschüben. Für eine genaue Bestimmung von  $j_p$  wurde eine Hintergrundkorrektur durchgeführt. Bedingungen: [TEMPO-Einheit] = 1 mM, 0,1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN + 5 Vol-% H<sub>2</sub>O, WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE = Ag/AgNO<sub>3</sub>.<sup>[59]</sup>

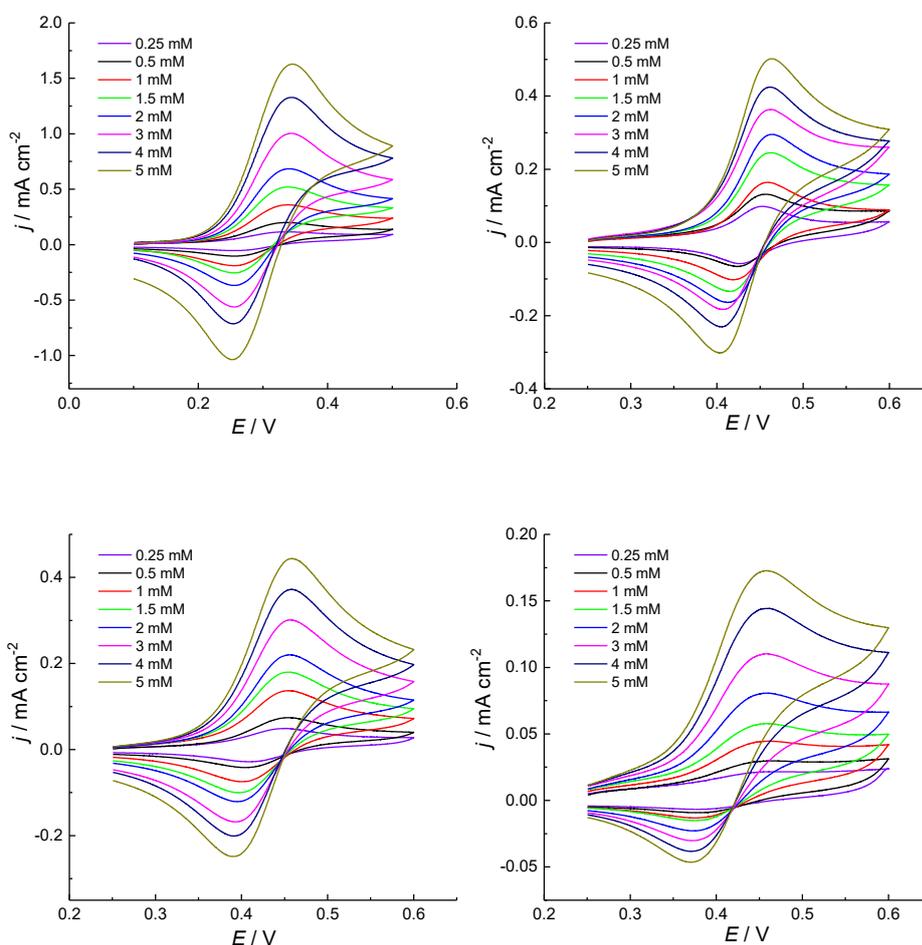
Der berechnete Werte  $D_{13}$  ( $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ ) ist dabei im Vergleich zu  $D_{\text{TEMPO}}$  ( $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ) deutlich geringer, wobei letzterer sich in guter Übereinstimmung mit der Literatur befindet (siehe Tabelle 4).<sup>[71,70]</sup> Für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten  $D_p$  und  $D_m$  eines Polymers  $p$  und eines Monomeres  $m$  wurde folgende empirische Beziehung berichtet:<sup>[65]</sup>

$$\frac{D_P}{D_m} = \left(\frac{M_m}{M_P}\right)^{0.55} \quad (8)$$

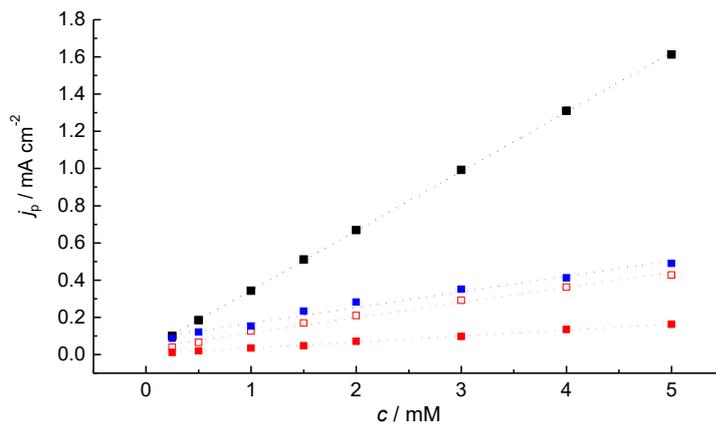
wobei  $M_m$  und  $M_P$  die Molekülmassen des Monomers bzw. des Polymers sind. Diese Beziehung spiegelt die Abnahme des Diffusionskoeffizienten im Sinne der Stokes-Einstein-Gleichung mit zunehmendem Molekulargewicht wider.<sup>[65]</sup> In der Literatur sind einige Beispiele beschrieben, in denen die Diffusionskoeffizienten von einer Reihe von linearen Polymeren mit identischen Redoxzentren, die an das Rückgrat gebunden sind, dieser Beziehung folgen. Die Diffusionskoeffizienten wurden in diesen Beispiel mittels CV oder RDE Messungen bestimmt.<sup>[65,66,72]</sup> In diesen Fällen wurde geschlussfolgert, dass intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren in Lösung minimal sind, und dass der Transportmechanismus während der elektrochemischen Umwandlung an der Elektrode am besten als klassische Diffusion beschrieben wird. Unter Verwendung von Gleichung (8) ( $M_{\text{TEMPO}} = 156 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{13} = 2743 \text{ g mol}^{-1}$  und  $D_{\text{TEMPO}} = 3.17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) konnten ein Diffusionskoeffizient von  $D_{13} = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnet werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem in der CV gemessenen Wert (siehe Tabelle 4). Diese Ergebnisse legen nahe, dass ein „Elektronen-Hopping-Mechanismus“ während der elektrochemischen Oxidation von **13** nicht stattfindet oder nicht sehr ausgeprägt ist und dass der Transportmechanismus während der elektrochemischen Oxidation als klassische Diffusion zu beschreiben ist.

Vergleicht man die Diffusionskonstanten der Polymere  $D_{13}$  ( $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $D_{15 (9:1)}$  ( $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) und  $D_{15 (1:1)}$  ( $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), kann man eine Abnahme von  $D$  ( $D_{13} > D_{15 (1:1)} > D_{15 (9:1)}$ ) bei einem höheren prozentualen Anteil an Alkylammoniumeinheiten in dem Polymer beobachten. Diese Beobachtung könnte zu der Schlussfolgerung führen, dass intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen der *N*-Oxylgruppen bei einem höheren Anteil an Alkylammoniumeinheiten gestört wird, wodurch die geringeren  $j_{p,ox}$  zu erklären wären. Dieser These scheint gegenüber zu stehen, dass in dem vorigen Abschnitt beschrieben wurde, dass bei der anodischen Oxidation von **13** kein bzw. kaum ein „Elektronen-Hopping-Mechanismus“ stattfindet. Jedoch ist  $M_w$  der Copolymere **15 (1:1)** und **15 (9:1)** aufgrund einer ungenügenden Löslichkeit in dem Eluenten (THF) der verwendeten GPC nicht bestimmt worden. Möglicherweise würde die Verwendung einer GPC mit einem wässrigen Eluenten die Bestimmung von  $M_w$  der Copolymere ermöglichen. Eventuell hat das Einsetzen der Alkylammoniumeinheiten in der Polymerisation zu einer Verlängerung der Molekülkette und somit  $M_w$  geführt. Ohne Bestimmung der molaren Massen der Copolymere kann man nicht überprüfen, ob

sich **15 (9:1)** und **15 (1:1)** ähnlich wie **13** hinsichtlich der Stokes-Einstein-Gleichung verhalten. Dementsprechend ist es nicht möglich, eine Aussage über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen der Redoxzentren bei den Copolymeren zu treffen. Um einen weiteren Beweis für einen diffusionslimitierten Prozess bei TEMPO und den Polymediatoren zu erhalten, wurde anstelle von  $\nu$  die Mediatoreinheitenkonzentration  $c$  bei den Messungen der Redoxaktivitäten variiert (siehe Abbildung 17). In allen Fällen ist bei der Erhöhung der Mediatoreinheiten eine Zunahme von  $j_{p,ox}$  und die Abnahme von  $j_{p,red}$  festgestellt worden. Bei der Auftragung von  $j_{p,ox}$  gegen  $c$  ist in Abbildung 18 eine lineare Abhängigkeit zu erkennen, die analog zu der Auftragung  $j_{p,ox}$  gegen  $c$  (siehe Abbildung 16) einen weiteren Hinweis auf eine Diffusionslimitierung des Elektronentransfers darstellt.



**Abbildung 17.** Cyclovoltammogramme von TEMPO (oben links), **13** (oben rechts), **15 (1:1)** (unten links) und **15 (9:1)** (unten rechts) aufgenommen bei verschiedenen Mediatoreinheitenkonzentrationen. Bedingungen:  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ M NBU}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + 5 \text{ Vol-\% H}_2\text{O}$ , WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE =  $\text{Ag/AgNO}_3$ .<sup>[59]</sup>



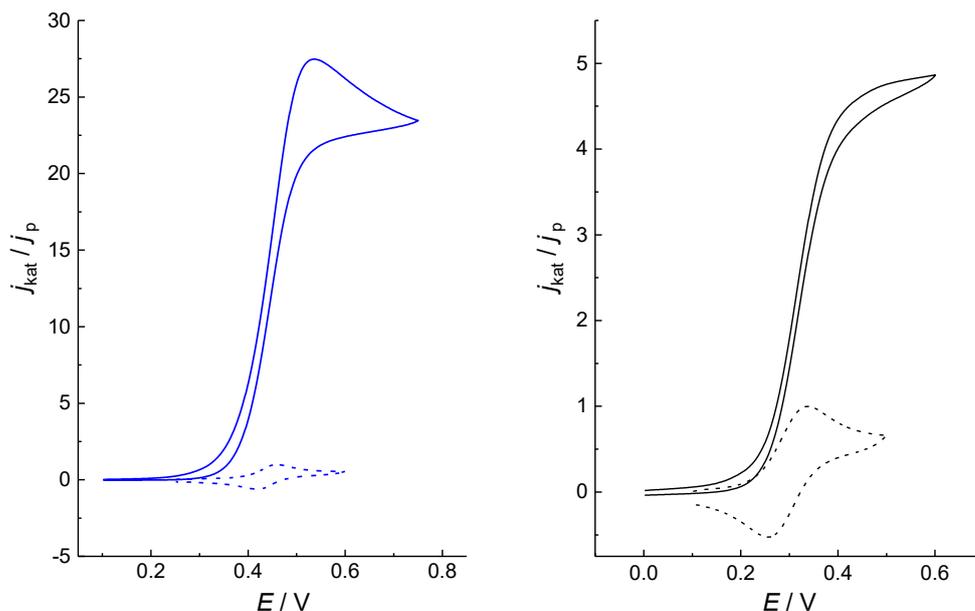
**Abbildung 18.** Auftragung der Stromdichte  $j_p$  (von Abbildung 17) gegen die Mediatoreinheitenkonzentration  $c$  von TEMPO (schwarze Quadrate), **13** (blaue Quadrate), **15 (1:1)** (offene rote Quadrate) und **15 (9:1)** (rote Quadrate) aufgenommen bei verschiedenen Vorschüben. Bedingungen:  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + 5 \text{ Vol-\% H}_2\text{O}$ , WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE =  $\text{Ag/AgNO}_3$ .<sup>[59]</sup>

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Potentialvorschub- und Konzentrationsabhängigkeiten aller untersuchten Verbindungen sich gut durch einen diffusionskontrollierten Prozess in dem untersuchten Bereich beschreiben lassen. **13**, **15 (1:1)** und TEMPO liefern Stromdichten der gleichen Größenordnung, wobei **13** die größten Stromdichten bzw. Diffusionskonstanten der untersuchten Polymere besitzt. Das Copolymer **15 (9:1)** zeigt hingegen deutlich geringere Stromdichten unter den gewählten Bedingungen, so dass die daraus resultierenden niedrigen Diffusionskonstanten nicht zu ausreichenden Stromdichten in einer präparativen Elektrolyse führen würden. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurde in Abschnitt 2.2.3, bei gleicher Mediatoreinheitenkonzentration von **13** und **15 (9:1)** eine chronoamperometrische Untersuchung durchgeführt, um die katalytischen Stromdichten beider Polymere zu vergleichen. Dabei wurden deutlich geringere Ströme bei **15 (9:1)** im Verhältnis zu **13** festgestellt (siehe Abbildung 23). Die Nachteile einer Verwendung von **15 (1:1)** in einer präparativen Elektrolyse ist, dass in einer präparativen Elektrolyse ein größerer Überschuss an Leitsalzeinheiten im Vergleich zu den Mediatoreinheiten verwendet werden muss. Das Verhältnis von Mediator- zu Leitsalzeinheiten beträgt in dem Copolymer **15 (1:1)** 1 zu 1. Folglich müsste in einer präparativen Elektrolyse neben **15 (1:1)** wie bei der Verwendung von **13** ein Polyelektrolyt zugegeben werden, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten, wohingegen bei der Verwendung

von Homopolymeren die Leitfähigkeit und Redoxaktivität sich unabhängig voneinander optimieren lassen. Die beschriebenen Nachteile der Copolymer führten zu der Schlussfolgerung, dass in den folgenden Versuchen für die anodischen Alkoholorxidationen nur **13** als Polymediator eingesetzt wird.

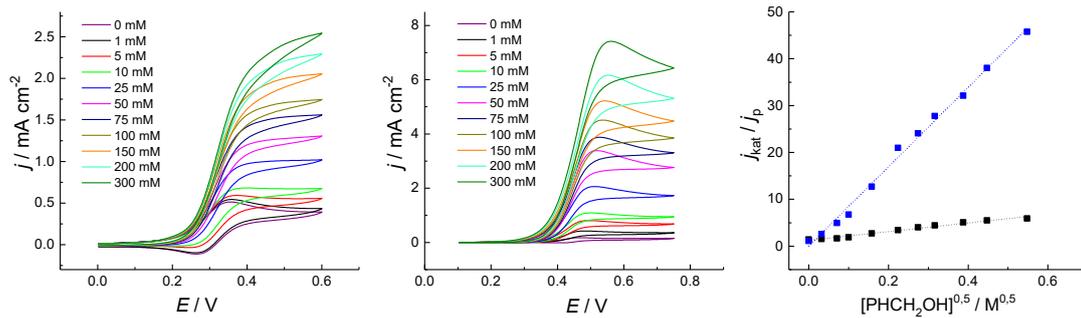
### 2.2.2. Katalytische Aktivität von TEMPO und **13**

Im Folgenden wurden Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von TEMPO und **13** in Bezug auf die Alkoholorxidation nach Schema 8 durchgeführt. Auf Abbildung 19 sind die Cyclovoltammogramme von **13** (links, blau) und TEMPO (rechts, schwarz) bei einem Potentialvorschub von 50 mV/s abgebildet. Zunächst wurden die Cyclovoltammogramme unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 14 aufgenommen (gestrichelte Linie). Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,1 M PhCH<sub>2</sub>OH und 0,45 M 1-Methylimidazol (NMI), die zu einem starken Anstieg der oxidativen katalytischen Stromdichte  $j_{\text{kat}}$  ohne kathodisches Signal im Rücklauf des CVs führen (durchgezogene Linie). Dieser Verlauf ist typisch für einen katalytischen Prozess. Unerwarteterweise fällt das Verhältnis zwischen den Spitzenstromdichten in Gegenwart und Abwesenheit des Alkohols und der Base  $j_{\text{kat}}/j_{\text{p,ox}}$  (siehe Tabelle 5), welches die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion widerspiegelt, deutlich zugunsten von **13** aus.<sup>[59]</sup>



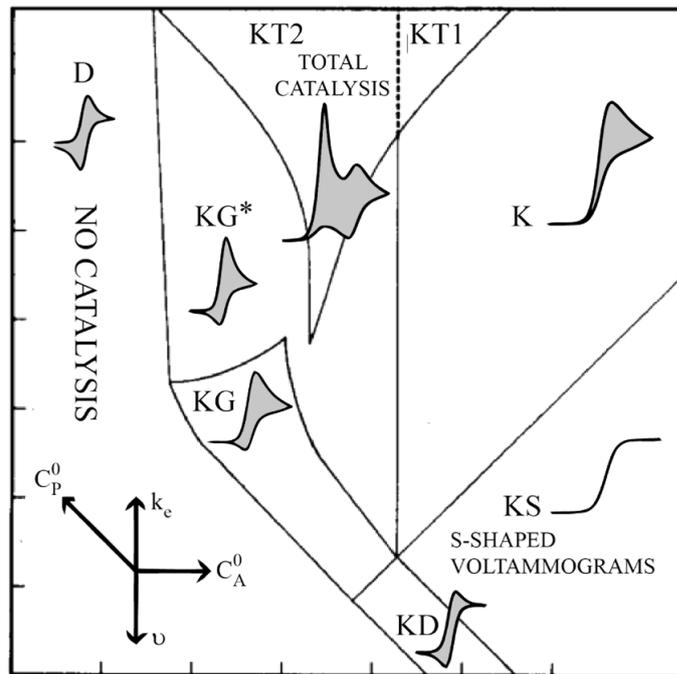
**Abbildung 19.** Cyclovoltammetrie mit **13** (links, blau) und TEMPO (rechts, schwarz) ([TEMPO-Einheit]= 1 mM) in Abwesenheit (gestrichelte Linie) und Gegenwart (durchgezogene Linie) von 0.1 M PhCH<sub>2</sub>OH und 0.45 M 1-Methylimidazol (NMI). Bedingungen:  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , 0.1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN + 5 Vol-% H<sub>2</sub>O, WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE = Ag/AgNO<sub>3</sub>.<sup>[59]</sup>

Zusätzlich wurden Cyclovoltammogramme bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen unter denselben Bedingungen (siehe Abbildung 19) aufgenommen. In den Messungen mit elf unterschiedlichen Benzylalkoholkonzentration von 0 bis 300 mM konnte in allen Fällen bei höheren Alkoholkonzentrationen eine Zunahme von  $j_{\text{kat}}$ , sowie eine Abnahme von  $j_{\text{p,red}}$  beobachtet werden (Abbildung 20, TEMPO: links, **13**: mittig). Bei der Auftragung von  $j_{\text{kat}}/j_{\text{p,ox}}$  gegen die Wurzel der Benzylalkoholkonzentration  $[\text{PHCH}_2\text{OH}]^{0,5}$  ist ein linearer Zusammenhang sowohl bei TEMPO also auch bei **13** zu beobachten (Abbildung 20, rechts). Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktion von TEMPO und **13** erster Ordnung bezüglich der Alkoholkonzentration ist.<sup>[73]</sup> Zudem ist ein größerer Anstieg von  $j_{\text{kat}}/j_{\text{p}}$  gegen  $[\text{PHCH}_2\text{OH}]^{0,5}$  von **13** gegenüber TEMPO ermittelt worden, was erneut auf eine höhere homogene Reaktionsgeschwindigkeit in dem untersuchten Konzentrationsbereich hindeutet.



**Abbildung 20.** Cyclovoltammetrie mit TEMPO (links) und **13** (mittig) ([TEMPO-Einheit]= 1 mM) bei unterschiedlichen  $[\text{PhCH}_2\text{OH}]$ . Bedingungen:  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $[\text{NMI}] = 0.45 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M NBU}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + 5 \text{ Vol-\% H}_2\text{O}$ , WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE = Ag/AgNO<sub>3</sub>. Rechts: Auftragung  $j_{\text{kat}}/j_p$  gegen  $[\text{PHCH}_2\text{OH}]^{0.5} / \text{M}^{0.5}$  von **13** (blau) und TEMPO (schwarz).<sup>[59]</sup>

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante in einem kinetisch kontrollierten Bereich für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung der homogenen Reaktion  $k_{\text{kat}}$  erfolgte mittels Cyclovoltammetrie. In einer Veröffentlichung von der Gruppe von Stahl wurde bereits  $k_{\text{kat}}$  von TEMPO bestimmt.<sup>[73]</sup> Ausgehend von den Bedingungen in dieser Veröffentlichung wurden die Alkohol-, Basenkonzentration und der Potentialvorschub erhöht, damit die Alkoholorxidation unter kinetischer Kontrolle und unter pseudo-erster Ordnung abläuft.<sup>[74]</sup> Für eine bessere Übersicht der verschiedenen möglichen CV-Formen eines Mediators während einer Katalyse ist ein kinetisches Zonendiagramm<sup>[75]</sup> auf Abbildung 21 dargestellt, wobei  $C_p^0$  die anfängliche Konzentration des Mediators,  $C_A^0$  die anfängliche Konzentration des Substrats,  $k_e$  Geschwindigkeitskonstante für die homogene Reaktion zwischen der aktivierten Form des Mediators und dem Substrat und  $v$  der Potentialvorschub ist.



**Abbildung 21.** Kinetisches Zonendiagramm und simulierte Cyclovoltammogramme. Entnommen aus<sup>[75]</sup>, Urheberrechte bei American Chemical Society.

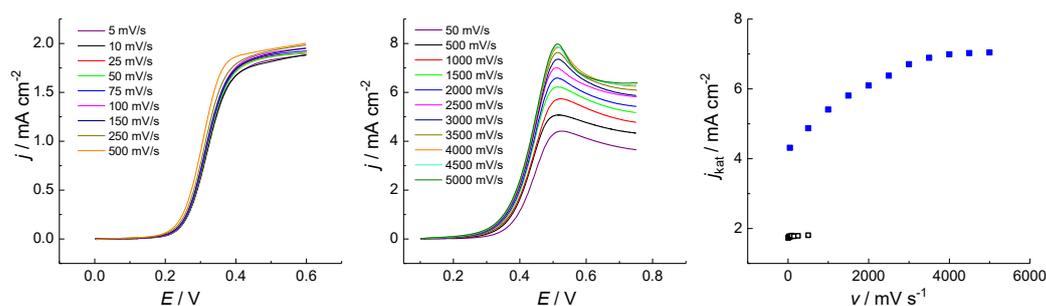
Die Zonen D (keine Katalyse), KG, KG\* (Substrat Umsatz führt zu Diffusionslimitierungen) und KT 2 (kein Substrat Umsatz, kinetisch kontrollierter Bereich aber vollständige Katalyse) sind für die Auswertung der Cyclovoltammogramme von 13 und TEMPO unter den gewählten Messbedingungen nicht von Bedeutung, da sie eine offensichtliche andere Form besitzen. Dahingegen ist die Form von TEMPO (siehe Abbildung 19) sehr ähnlich zu der CV-Form, die die Bedingungen der Zone KS erfüllt. Dieser S-förmige Verlauf, bei dem der Hin- und Rücklauf nahezu den gleichen Verlauf haben, deutet auf eine kinetische Kontrolle und keinen zu großen Umsatz des Edukts, der zu einer Diffusionslimitierung des Edukts führen könnte, hin.

Zudem erlaubt diese Form des CVs die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{kat}$  durch die folgende Gleichung:<sup>[74]</sup>

$$j_{max} = zFc_{med}\sqrt{Dn_{med}k_{kat}} \quad (9)$$

wobei  $c_{med}$  die Mediatoreinheitenkonzentration ist (1 mM),  $z$  die Anzahl der übertragenden Elektronen pro Mediatoreinheit ( $z = 1$ ),  $n_{med}$  die Zahl der

Mediatoräquivalente für einen Reaktionszyklus ( $n_{\text{med}} = 2$ ) und  $j_{\text{max}}$  die potentialvorschubunabhängige Spitzenstromdichte des S-förmigen Voltammogramms unter vollständiger kinetischer Kontrolle ist. Jedoch wurde unter der Verwendung der gleichen Bedingungen (siehe Abbildung 19, links) für **13** die Form des CVs aus der Zone K bzw. KT1 erhalten, die auch auf einen kinetisch kontrollierten Bereich hindeutet aber im Gegensatz zu der Zone KS einen Umsatz des Edukts aufweist, der zur Einstellung eines diffusionslimitierten Grenzstroms führt (siehe Abbildung 19, links, Abnahme der Stromdichte nach dem Erreichen des Maximums  $j_{\text{kat}}$  bei  $E = 0,52$  V). Die Beobachtung dieses Grenzstroms deutet bereits auf eine deutliche schnellere Reaktionsrate  $k_{\text{kat}}$  von **13** im Verhältnis zu TEMPO in dem untersuchten Messbereich hin.<sup>[75]</sup> Die Cyclovoltammogramme zur Bestimmung von  $k_{\text{kat}}$  von TEMPO (links) und **13** (mittig) sind auf Abbildung 22 dargestellt.



**Abbildung 22.** Cyclovoltammometrie mit TEMPO (links) und **13** (mittig) ( $[\text{TEMPO-Einheit}] = 1$  mM) bei variierendem  $v$ . Bedingungen:  $[\text{PhCH}_2\text{OH}] = 0,1$  M,  $[\text{NMI}] = 0,45$  M,  $0,1$  M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + 5$  Vol-%  $\text{H}_2\text{O}$ , WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE =  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Rechts: Auftragung  $j_{\text{kat}}$  gegen  $v$  von **13** (blau) und TEMPO (schwarz).<sup>[59]</sup>

In beiden Fällen wurde nur der Hinlauf abgebildet, um eine bessere Überschaubarkeit in diesen Abbildungen zu erreichen. Zudem wurde für eine genaue Bestimmung von  $j_{\text{kat}}$  eine Hintergrundkorrektur durchgeführt und bei **13** das arithmetische Mittel von mindestens zwei Messungen gebildet. Für die Auftragung von  $j_{\text{kat}}$  gegen  $v$  (siehe Abbildung 22, rechts) wurden die  $j_{\text{kat}}$  von TEMPO (schwarze Quadrate) bei  $E = 0,43$  V und von **13** (blaue Quadrate) bei  $E = 0,51$  V entnommen. Aus Abbildung 22 wird ersichtlich, dass bei TEMPO in dem Messbereich von 5 bis 500  $\text{mV s}^{-1}$   $j_{\text{kat}}$  nahezu konstant ist, wobei dieses Phänomen erneut auf kinetische Kontrolle im Messbereich hindeutet. Dahingegen ist der Verlauf der Cyclovoltammogramme von **13** bei keinem der eingestellten Vorschübe S-förmig (siehe für 50  $\text{mV s}^{-1}$  Abbildung 19, links bzw. für

den Hinlauf höherer Vorschübe Abbildung 22, mittig). Hierbei wurde versucht durch eine Erhöhung von  $v$  von dem Zonenbereich K in den Bereich KS zu gelangen, also eine Diffusionslimitierung des Edukts zu verhindern. Jedoch ist selbst bei  $v = 5000 \text{ mV s}^{-1}$  ein Diffusionsgrenzstrom zu beobachten. Mögliche Erklärungen dafür könnte ein deutlich größerer  $k_{\text{kat}}$ -Wert im Vergleich zu TEMPO und der damit verbundenen Diffusionslimitierungen oder Produktinhibierungen sein.<sup>[75]</sup> Zusätzlich kann der veränderte Mediatortransport („Elektronen-Hopping-Mechanismus“ vs. Diffusion, siehe Abschnitt 2.2.1) einen Einfluss auf den Verlauf in dem Cyclovoltammogramm haben. Jedoch konvergiert die katalytische Spitzenstromdichte  $j_{\text{kat}}$  bei Vorschüben von mehr als  $3 \text{ V s}^{-1}$  gegen einen konstanten Wert (siehe Abbildung 22) und  $j_{\text{max}}$  wurde deshalb aus einem Mittelwert von  $j_{\text{kat}}$  aus den drei Messungen mit den höchsten Potentialvorschüben (siehe Tabelle 5) extrahiert.

**Tabelle 5.** Vergleich der elektrokatalytischen Eigenschaften von **13** und TEMPO.

Verbindung	$j_{\text{kat}}^{[a]}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_{\text{kat}}/j_{\text{p,ox}}^{[a]}$	$j_{\text{max,kin}}^{[c]}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$k_{\text{kat}}^{[d]}$ [s <sup>-1</sup> ]
TEMPO	1,62	4,48	1,79	5,4
<b>13</b>	4,40	26,84	7,02	300,8

<sup>[a]</sup>Messdaten aus Abbildung 19. <sup>[b]</sup>Messwerte aus Abbildung 22 mit den drei höchsten Potentialvorschüben. <sup>[c]</sup>katalytischer Plateaustrom der Elektrooxidation von PhCH<sub>2</sub>OH bei kinetischer Kontrolle und Reaktion pseudo-erster Ordnung (siehe Abbildung 22). <sup>[d]</sup>Geschwindigkeitskonstante berechnet aus  $j_{\text{max}}$  nach Gleichung (9).

Die mit dieser Methode ermittelten Werte, können durch die Abweichung von dem idealen Verhalten eines S-förmigen Cyclovoltammogramms, nur zu einer Unterschätzung der Berechnung der homogenen Geschwindigkeitskonstante führen (siehe Abbildung 21, Zone KS besitzt einen niedrigeren  $k_{\text{kat}}$  als K oder KT1).

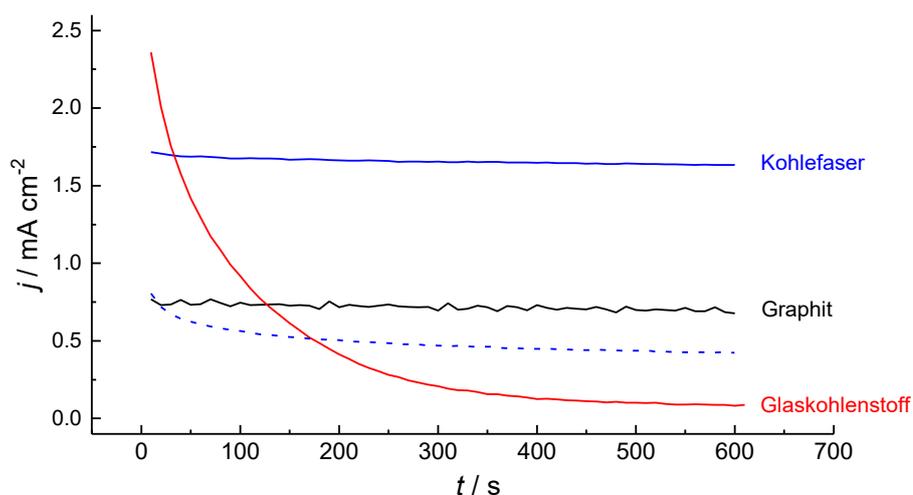
Die Berechnung von  $k_{\text{kat}}$  ergab von **13** ( $300,8 \text{ s}^{-1}$ ) einen um mehr als fünfzigfachen größeren Wert als den von TEMPO ( $5,4 \text{ s}^{-1}$ ) (siehe Tabelle 5), was durch die Acyloxygruppe in Position 4 der Piperidinyleinheit bzw. der daraus resultierenden anodischen Verschiebung von  $E_0$  erklärt werden kann. Dieses Verhalten wurde von Stahl bereits 2015 beobachtet. In dieser Veröffentlichung wurde beschrieben, dass die elektrokatalytische Aktivität von *N*-Oxylradikalen stark vom Mediatorpotential bzw. aus der daraus resultierenden größeren Triebkraft und weniger von sterischen

Einflüssen abhängt.<sup>[63]</sup> Dementsprechend besitzt **13** im Vergleich zu TEMPO eine größere Triebkraft in dem untersuchten Messbereich und stellt somit eine Verbesserung zu dem häufig in der Elektrosynthese verwendeten TEMPO dar. Um den Einfluss des größeren Molekulargewichts von **13** im Vergleich zu einer niedermolekularen Verbindung zu untersuchen, müsste eine *N*-Oxyradikalverbindung mit einem annähernd gleichen  $E_0$  wie **13** (0,44 V) mittels Cyclovoltammetrie charakterisiert werden. So könnte zum Vergleich ACT verwendet werden, weil diese *N*-Oxyradikalverbindung ein geeignetes Potential  $E_0$  (0,41 V)<sup>[63]</sup> und die gleiche Acyloxygruppe in Position 4 der Piperidinyleinheit besitzt. Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die obige Diskussion lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit bei kinetischer Kontrolle berücksichtigt. In einer präparativen Elektrolyse würde unter Umständen der Mediatortransport geschwindigkeitsbestimmend sein (z. B. durch geringe Alkoholkonzentrationen). In diesem Fall würde aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten das Ergebnis zugunsten von ungebundenem TEMPO ausfallen.

### 2.2.3. Elektrolysen im präparativen Maßstab

#### 2.2.3.1. Optimierung des Elektrodenmaterials

Nachdem die Polyelektrolyte und Polymediatoren hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens charakterisiert wurden, sollte zunächst nur der Polymediator **13** hinsichtlich der katalytischen Aktivität gegenüber den Elektrodenmaterialien untersucht werden. Ausgehend von literaturbekannten Bedingungen für eine TEMPO-vermittelte elektrochemische Alkoholorxidation<sup>[44]</sup> wurden zunächst unterschiedliche Elektrodenmaterialien getestet. Dazu wurde in einer ungeteilten Zelle eine amperometrische Messung bei  $E = 560$  mV durchgeführt. Es wurde ein Elektrolyt bestehend aus **10** und Acetonitril eingesetzt. Zudem wurden das Edukt (Anisalkohol), eine Base (2,6-Lutidin) und der Polymediator (**13**) in den Anodenraum zugegeben (für die Bedingungen siehe Bildunterschrift von Abbildung 23). Um die Wasserreduktion bzw. Wasserstoffentwicklung als kathodische Halbreaktion zu ermöglichen, wird Wasser (5% v/v) zugesetzt und eine Platinkathode verwendet. Zu Beginn wurden Elektrolysen mit Glaskohlenstoff-, Platin- und Nickelanoden untersucht. Da bei der Verwendung dieser Elektrodenmaterialien ein ähnlicher Verlauf der Stromdichten beobachtet wurde, ist ausschließlich der Verlauf der amperometrischen Messung mit einer Glaskohlenstoffanode in Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23.** Amperometrische Messung bei konstantem Potential ( $E = 560 \text{ mV}$ ) von **13** mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien. Als Anodenmaterial wurde Glaskohlenstoff (rote Linie,  $A = 1 \text{ cm}^2$ ), Graphit (schwarze Linie,  $A = 1 \text{ cm}^2$ ) und Kohlefasern (blaue durchgezogene Linie mit den Homopolymeren **13** und **10**, gestrichelte Linie mit dem Copolymer **15 (9:1)**), wobei die die gleichen Konzentrationen der Mediator- und Leitsalzeinheiten eingestellt wurden,  $A = 0,5 \text{ cm}^2$ ) verwendet.  $[\mathbf{13}] = 10 \text{ mM}$  (bezogen auf Mediatoreinheiten),  $[\mathbf{10}] = 90 \text{ mM}$  (bezogen auf Leitsalzeinheiten),  $[\text{Anisalkohol}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[\text{2,6-Lutidin}] = 0.2 \text{ M}$ , Lösungsmittel:  $5 \text{ mL CH}_3\text{CN} + 5 \text{ Vol-\% H}_2\text{O}$ , jede Auftragung repräsentiert das arithmetische Mittel von fünf Messungen.

Zu Beginn der Elektrolyse sind ausreichend hohe Stromdichten zu beobachten, jedoch findet möglicherweise eine Passivierung auf der Elektrodenoberfläche statt, die zu einer Abnahme der Stromdichte während der Elektrolyse führt. Bereits nach zehn Minuten ( $Q < 0,01 \text{ F}$ ) befinden sich die Stromdichten (ca.  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) in einem Bereich, der ungeeignet für einen präparativen Maßstab ist. Zudem wurden bei der Verwendung einer Nickelanode eine deutliche Grünfärbung und eine Veränderung der Oberfläche beobachtet, die auf eine Oxidation des Nickels hindeuten. Folglich sind Glaskohlenstoff-, Platin- und Nickelanoden unter den getesteten Bedingungen ungeeignet. Anschließend wurde die Verwendung von Kohlefasern- bzw. Graphitelektroden als Anodenmaterial untersucht.

Für die Bestimmung der Oberfläche der Kohlefaserelektroden wurden ein  $0,5 \text{ cm}$  breite Faser auf einem PTFE-Schaft (siehe Abbildung 24, links) angebracht.



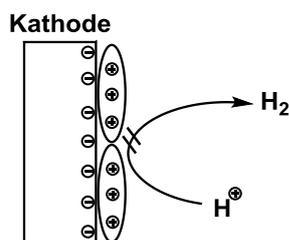
**Abbildung 24.** Kohlefaserelektroden auf einem PTFE-Schaft (links) mit einer definierten Oberfläche für die Anwendung in einer Amperometriemessung und mit einer möglichst großen Oberfläche (rechts) für präparative Elektrolysen.

Dieser Schaft wurde bei den amperometrischen Untersuchungen 1 cm in die Reaktionslösung eingetaucht, wobei in diesen Versuchen mit einer definierten Oberfläche von  $0,5 \text{ cm}^2$  die entsprechenden Stromdichten berechnet werden konnten. Bei den folgenden präparativen Elektrolysen mit Kohlefaserelektroden wurden 25 Windungen mit einem Edelstahldraht an einer Elektrodenhalterung angebracht, um hohe Ströme in den Elektrolysen durch eine möglichst große Oberfläche zu erreichen. Kohlefasern- und Graphitelektroden zeigten deutlich konstantere und ausreichend hohe Stromdichten unter den gleichen Bedingungen, wobei der entscheidende Nachteil der Graphitelektroden eine messbare Ablagerung der TEMPO-Einheiten auf der Oberfläche ist. Es konnten katalytische Ströme der verwendeten Graphitelektroden in einem Blindversuch (ohne **13**) nachgewiesen werden. Diese Immobilisierungen des Polymediators auf der Elektrodenoberfläche sind besonders in Bezug auf die Wiederverwendbarkeit der Polymere ein entscheidender Nachteil. Überraschenderweise konnte keine Ablagerung auf den Kohlefaserelektroden nachgewiesen werden, da der Blindtest keine katalytischen Stromdichten lieferte. Die Vorteile der Kohlefaserelektroden gegenüber allen anderen Elektrodenmaterialien führten zu der Schlussfolgerung, dass alle weiteren präparativen Elektrolysen mit diesem Anodenmaterial durchgeführt werden sollten. Zusätzlich wurde das Copolymer **15 (9:1)** (blaue gestrichelte Linie) unter Verwendung der Kohlefaserelektroden und unter den gleichen Bedingungen, wobei die gleiche TEMPO-Einheitenkonzentration eingesetzt

wurde, amperometrisch untersucht. Bei diesen Messungen konnten deutliche geringere Stromdichten im Vergleich zu den Homopolymeren festgestellt werden. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der CV-Studien zu den Copolymeren (siehe Abschnitt 2.2.1). Folglich wurden alle folgenden Untersuchungen nur mit den entsprechenden Homopolymeren **13** und **11** durchgeführt.

### 2.2.3.2. Optimierung des Versuchsaufbaus

Zunächst wurde die kathodische Opferreaktion in einer präparativen Elektrolyse untersucht, um zu ermitteln, ob eine geteilte oder ungeteilte Zelle verwendet werden kann. Dabei ist eine ungeteilte Zelle die wünschenswertere Form, aufgrund des deutlich geringeren Aufwands und der größeren Anwendbarkeit.<sup>[8]</sup> Es wurde eine galvanostatische Elektrolyse mit  $i = 7 \text{ mA}$  in einer ungeteilten Zelle durchgeführt, wobei Hydrozintalkohol, 2,6-Lutidin, **10** und **13** zu Acetonitril hinzugeben wurden. Es sollte eine Ladung von  $2 \text{ F}$  übertragen werden, wobei sich jedoch auf der Gegenelektrode (Platinblech) nach einer anfänglichen Blasenentwicklung ein gallertartiger Niederschlag bildete. Die Blasenentwicklung ist wahrscheinlich auf die Protonenreduktion und dem dabei gebildeten Wasserstoff zurückzuführen. Eine mögliche Begründung für die abnehmende Wasserstoffbildung während der Elektrolyse könnte die Reduktion der Polykationen auf der Kathodenoberfläche (siehe Abbildung 25) sein, die zur Ausbildung einer kompakten lipophilen Doppelschicht führt. Diese Schicht würde die Protonenreduktion erschweren.



**Abbildung 25.** Schematische Darstellung der Unterdrückung der Protonenreduktion durch die Ausbildung einer lipophilen Doppelschicht.

Dieser Niederschlag ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des Polyelektrolyten. Dahingegen ist bei der Verwendung des niedermolekularen Leitsalzes  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  kein Niederschlag beobachtet worden, wobei möglicherweise auch das  $\text{NBu}_4$  reduziert wurde, aber diese Zersetzungsprodukte in dem Lösungsmittel unlöslich sind. Aufgrund

mangelnder analytischer Methoden ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse führte zu keiner weiteren Aufklärung der Struktur des Zersetzungsprodukts) konnten keine Strukturinformationen über das Zersetzungsprodukt des Polyelektrolyten erhalten werden und somit war keine Schlussfolgerung über die Zersetzungsreaktion möglich.

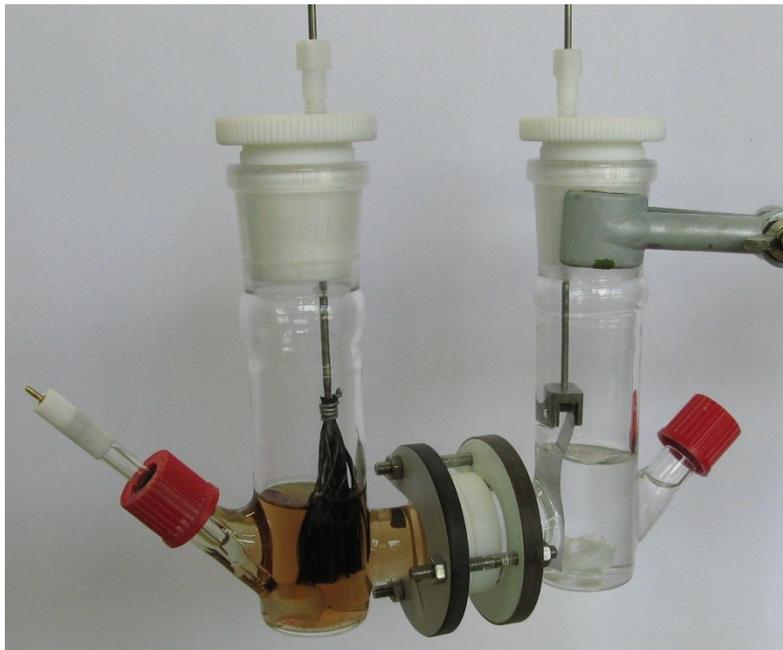
Um den Einfluss der Alkylketten der Ammoniumeinheit auf die Zersetzungsreaktion zu untersuchen, wurden Polyelektrolyte mit unterschiedlichen Alkylresten synthetisiert. Neben den Methylgruppen (**10**) wurden noch Polyelektrolyte mit Ethylgruppen (**11**), als auch mit zwei Ethyl- und einer Butylgruppe (**12-ClO<sub>4</sub>**) als Alkylreste in einer Elektrolyse auf ihre Stabilität hin untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss des Anions untersucht, in dem das gleiche kationische Polymerrückgrat von **12-ClO<sub>4</sub>** mit  $\text{BF}_4^-$  (**12-BF<sub>4</sub>**) und  $\text{NTf}_2^-$  (**12-NTf<sub>2</sub>**) als Gegenion synthetisiert und in einer Elektrolyse eingesetzt wurde. Weiterhin wurde bei einer Elektrolyse mit erhöhtem Wassergehalt ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (80:20 vol/vol) und einer Verringerung der Stromdichte ( $i = 3 \text{ mA}$ ) mit **12-ClO<sub>4</sub>** als Polyelektrolyt durchgeführt. Jedoch wurde in allen durchgeführten Elektrolysen eine gallertige Ablagerung auf der Gegenelektrode beobachtet.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, dass eine Veränderung der Alkylreste bzw. der Anionen von der Leitsalzeinheit sowie eine Verringerung der Stromdichte und Erhöhung des Wassergehalts kaum oder keinen Einfluss auf die Zersetzungsreaktion haben, führen zu der Schlussfolgerung, dass die Zersetzung des Polyelektrolyten unter den untersuchten Bedingungen nicht verhindert werden kann. Es ist festzustellen, dass weitere Untersuchungen der Polyelektrolytzersetzung in zukünftigen Arbeiten notwendig sind, um eine Reaktionsführung zu entwickeln, die die Ablagerungen auf der Kathodenoberfläche verhindert und somit eine vollständige Wiederverwendbarkeit der Polymere ermöglicht. Unter allen verwendeten Polyelektrolyten zeigte **11** die günstigsten Eigenschaften (Synthese mit den höchsten Ausbeuten unter allen Polyelektrolyten, siehe Abschnitt 2.1.1, eine für präparative Maßstäbe ausreichende Löslichkeit und Leitfähigkeit, siehe Abbildung 13). Demnach wird in allen weiteren Versuchen **11** als Polyelektrolyt eingesetzt.

Um Elektrolysen im präparativen Maßstab trotz der Ausbildung einer lipophilen Doppelschicht durchführen zu können, wurde für die folgenden Elektrolysen eine geteilte Zelle verwendet. Dafür wurde eine H-Zelle mit einer Flanschverbindung angefertigt, die mit unterschiedlichen Separatoren zu einer Trennung von Anoden- und Kathodenraum verwendet werden kann (siehe Abbildung 26). Demnach können die

folgenden Experimente als Halbzellenstudien (bezogen auf den Anolyten) beschrieben werden. Dabei sollten folgende Bedingungen für diese Elektrolysen erfüllt sein:

- I. Ein ungestörte Ablauf der anodischen Halbreaktion
- II. Verhinderung der Kreuzkontamination von Ionen bzw. des Edukts oder Produkts
- III. Zellspannung im Rahmen der maximalen Ausgangsspannung des Potentiostaten



**Abbildung 26.** Bild einer geteilten Zelle mit einem Flanschverschluss.<sup>[59]</sup>

Zunächst wurden potentiostatische Elektrolysen unter Verwendung von Nafion 117 (Alfa Aesar) bzw. der Aniontausermembran AMI-7001S (Membranes International Inc.) als Separatoren (siehe Eintrag 1 und 2 in Tabelle 6) eingesetzt, wobei nur eine grundsätzliche Eignung dieser Separatoren untersucht wurde. Bei diesen Elektrolysen wurde sowohl in dem Anodenraum, als auch in dem Kathodenraum  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  als Leitsalz eingesetzt. Bei der Verwendung von Nafion 117 konnte qualitativ mittels einer GC-Messung das Produkt Hydrozimaldehyd in dem Kathodenraum nachgewiesen werden, wodurch die Membran aufgrund der Kreuzkontamination des Produktes ungeeignet als Separator ist. Auch die Aniontausermembran AMI-7001S zeigte keine geeigneten Eigenschaften, da in dieser Elektrolyse ein Ausfall eines Feststoffes in dem Anodenraum beobachtet wurde. Dieser Feststoff wurde jedoch nicht weiter untersucht.

**Tabelle 6.** Elektrolysen mit unterschiedlichen Separatorenmaterialien.

Eintrag	Separator	Anolyt	Katholyt	Bemerkung
1	Nafion 117	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Kreuzkontamination von Hydrozimtalkohol
2	AMI-7001S	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Ausfall Feststoff im Anodenraum
3	Glasfritte Porengröße 3, 4 bzw. 5	<b>11</b>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> in Anodenraum, Zersetzungsprodukt in Katholyten
4	Nafion XL	<b>11</b>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Widerstand der Membran zu groß
5	NFX bzw. NFS	<b>11</b>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Ausfall Feststoff im Anodenraum, NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> im Anodenraum
6	RZ Membran 1 kDa	<b>11</b>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> im Anodenraum
7	RZ Membran 1 kDa	<b>11</b>	<b>11</b>	Zersetzung Polyelektrolyten im Kathodenraum

Reaktionsbedingungen: 22 °C, geteilte Zelle, Anode: Kohlefaser, Kathode: Platinblech,  $E = 560$  mV,  $Q = 2$  F. Lösungsmittel: 20 mL CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (95:5 v/v), [**11**] bzw. [NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>] = 0,1 M (bei **11** bezogen auf Leitsalzeinheiten). Anolyt: [**13**] = 15 mM (bezogen auf Mediatoreinheiten), [Hydrozimtalkohol] = 75 mM, [2,6-Lutidin] = 0.15 M.

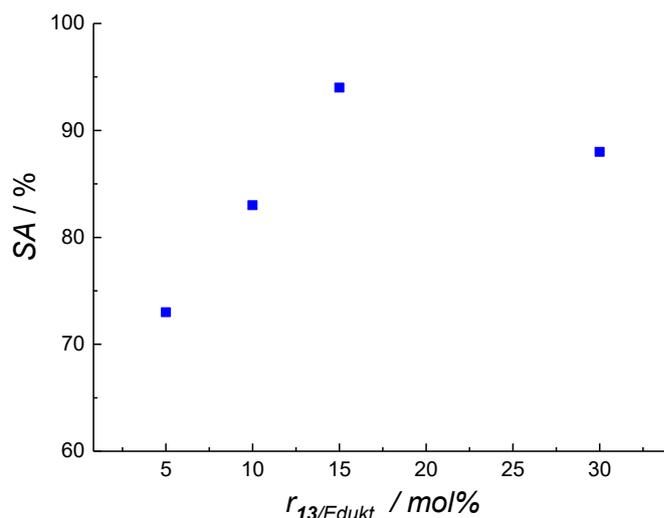
In den anschließenden Elektrolysen (siehe Eintrag 3 bis 6) wurde versucht, eine Zersetzung des Polyelektrolyten auf der Kathodenoberfläche zu vermeiden, indem eine geteilte Zelle unter Verwendung eines Polyelektrolyten im Anodenhalbraum und eines niedermolekularen Leitsalzes im Kathodenhalbraum verwendet wurde. Dazu wurde in diesen Versuchen **11** im Anolyten und NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> im Katholyten eingesetzt und die Verwendung von unterschiedlichen Leitsalzen in den Elektrolysen untersucht. Dabei konnten in den Elektrolysen mit Glasfritten mit der Porengröße von 3, 4 bzw. 5 (siehe Eintrag 3) als Separatoren NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> in dem Anodenraum nachgewiesen werden und ein Zersetzungsprodukt auf der Kathodenoberfläche beobachtet werden. Das führte zu der Schlussfolgerung, dass beide Leitsalze durch die Glasfritten hindurch migrieren können, wodurch die Glasfritten bei einer Halbzellenstudie nicht verwendet werden könnten. Bei der Durchführung einer Recyclingstudie könnten möglicherweise die Polyelektrolyte aus dem Anolyten in den Katholyten migrieren, die zu einer

Veränderung der Polyelektrolytkonzentration in dem Anolyten führen würde. Zusätzlich wurden weitere Separatorenmaterialien wie die Anionentauschermembran FAA-3-PK-130 (Fumasep), Größenausschlussmembranen XT (Synder Filtration, Molekulargewichtsausschlussgrenze (MWCO): 1 kDa), von Duramen Größenausschlussmembranen mit einer MWCO von 150 und 300 Da unter den gleichen Reaktionsbedingungen getestet, wobei diese Membranen eine zu geringe Stabilität in den Lösungsmitteln zeigten und sich teilweise auflösten. Bei der Verwendung von Nafion XL (Quintech) war keine Elektrolyse durchzuführen, da diese Membran einen zu großen Zellwiderstand liefert (Zellspannung überschreitet maximale Ausgangsspannung des Potentiostaten, siehe Eintrag 4). Die Größenausschlussmembranen NFS (Synder Filtration, MWCO: 150-300 Da) und NFX (Synder Filtration, MWCO: 100-250 Da) wurden unter den gleichen Bedingungen untersucht, wobei  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  in dem Anodenraum mittels  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen werden konnte und sich ein polymerartiger Niederschlag auf der Membran in dem Anodenraum bildete (siehe Eintrag 5). Da auch in diesem Fall eine Zersetzung und anschließende Fällung des Zersetzungsprodukts des Polyelektrolyten oder des Polymediators vermutet wurde, ist von der Verwendung dieser Membran als Separator abzusehen. Schlussendlich wurde eine Größenausschlussmembran (Merck, MWCO: 1 kDa) aus regenerierter Zellulose (RZ) verwendet. Zunächst wurde erneut **11** und  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  als Leitsalze (siehe Eintrag 6) verwendet, wobei nach der Elektrolyse  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  in dem Anodenraum mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Jedoch waren keine weiteren Nachteile, wie die Bildung eines polymerartigen Niederschlags in dem Kathodenraum, die auf eine mögliche Migration des Polyelektrolyten durch die Membran hervorgerufen werden könnte, beobachtet. Zudem konnte kein Edukt oder Produkt in dem Katholyten mittels GC-Messungen oder  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen werden. Diese günstigen Eigenschaften für die Elektrolyse führten zu dem Schluss, dass als Separator eine Membran aus regenerierter Zellulose für alle weiteren Versuche verwendet werden soll. Abschließend wurde der Polyelektrolyt sowohl zu dem Anodenraum und dem Kathodenraum zugegeben (siehe Eintrag 7). Hierbei wurde zum ersten Mal eine quantitative Bestimmung des Produkts mittels einer GC-Messung mit einem internen Standard (1,3,5-Trimethoxybenzol) durchgeführt, durch die eine Stromausbeute von 77 % bestimmt wurde. Nach der Elektrolyse war ein sichtbarer Niederschlag auf der Kathodenoberfläche zu beobachten, die auf eine Zersetzung des Polyelektrolyten hindeutet. Abschließend kann festgehalten werden,

dass keine der verwendeten Membran eine Elektrolyse mit einem Polyelektrolyten im Anolyten und  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  im Kathodenraum ermöglicht und das unter den untersuchten Bedingungen die Polyelektrolytzersetzung an der Gegenelektrode nicht verhindert werden kann. Trotzdem ist an der Verwendung der Polyelektrolyten festzuhalten, da durch die Verwendung einer geteilten Zelle zunächst eine Halbzellenstudie die Eigenschaften und Wiederverwendbarkeit der Polyelektrolyten und Polymediatoren in dem Anolyten untersucht werden kann, wobei die Bedingungen I bis III für eine Halbzellenstudie erfüllt sind.

#### *2.2.3.3. Optimierung der Reaktionsbedingungen*

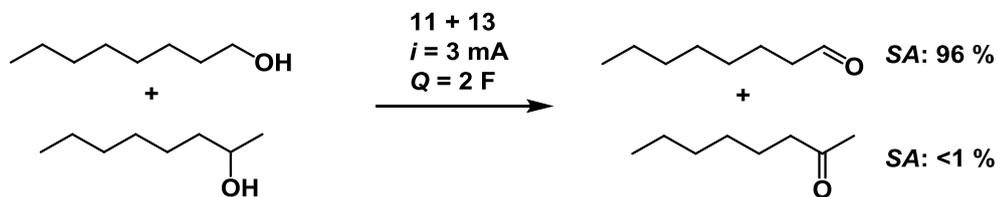
Die folgende Optimierung wurde bezüglich des Verhältnisses  $r$  zwischen Stoffmenge der Mediatoreinheiten von **13** und der Stoffmenge des Edukts durchgeführt. Dazu wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei Eintrag 7 (Tabelle 6) vier unterschiedliche Mediatorkonzentrationen in einer Elektrolyse auf ihre Stromausbeute  $SA$  hin untersucht. Die  $SA$  wurden anhand der mittels GC bestimmten Ausbeuten (ermittelt über GC mit internen Standard) und einer Ladungsmenge von 1,8 F berechnet. In den Versuchen war eine Erhöhung der Stromausbeute bei einer Zunahme des Stoffmengenverhältnisses von **11** in Bezug auf die Anisalkoholkonzentration von bis zu 15 mol-% (siehe Abbildung 27,  $SA = 94\%$ ) zu beobachten. Allerdings führte eine weitere Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses auf 30-mol% zu einer Abnahme der Stromausbeute ( $SA = 88\%$ ). Da bereits bei diesen Untersuchungen sehr gute Stromausbeuten bei einem Mediatoranteil von 15 mol-% erzielt werden konnte, erfolgten keine weiteren Optimierungen.



**Abbildung 27.** Ergebnisse zur Untersuchung der Stromausbeute bei verschiedenen Stoffmengenverhältnissen des Polymediators in Bezug zum Edukt. Reaktionsbedingungen: 22 °C, geteilte Zelle (Separator: regenerierte Zellulose mit 1 kDa MW Cut-off), Anode: Kohlefaser, Kathode: Platinblech, Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN + 5 Vol-% H<sub>2</sub>O. Anolyt: 20 mL Lösungsmittel mit 313 mg **11** (entspricht 0.05 M Leitsalzeinheiten), 250 µL 2,6-Lutidin, 1.5 mmol Hydrozintalkohol. Katholyt: 20 mL Lösungsmittel mit 313 mg **11**.

Unter Verwendung der optimierten Elektrolysenvorschrift (siehe Beschreibungen unterhalb Tabelle 7) wurden verschiedene benzyllische, allyllische und aliphatische Alkohole umgesetzt. Dabei wurden mittels potentiostatischer Elektrolyse ( $E = 0,56$  V) Stromausbeuten von 58 % bis 97 % erreicht. Zusätzlich konnte die Quantifizierung der SA-Werte mittels GC-Messungen bestätigt werden, indem die Produkte 4-Methoxybenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd isoliert wurden, wobei vergleichbare SA-Werte erhalten wurden (siehe Tabelle 7, Fußnote [e]). Zudem konnte ein Ringschluss von Pentan-1,5-diol zu  $\delta$ -Lacton in guten Stromausbeuten durchgeführt werden (64 %, siehe Fußnote [b]). Um die Skalierbarkeit der Reaktion zu verdeutlichen, wurde 1,5 g 1-Octanol (11,5 mmol) umgesetzt und dabei 1-Octanon mit 75 % SA erhalten. Dabei wurden ähnliche Reaktionsbedingungen (wie in Tabelle 7 beschrieben) verwendet. Es wurde lediglich die Menge an **13** (277 mg (10 mol% TEMPO in Bezug auf die Alkoholkonzentration), **13** (626 mg, 0,1 M bezogen auf die Leitsalzeinheiten) und 2,6-Lutidin (1,9 mL) erhöht, sowie  $Q$  auf 1,5 F verringert. Zudem wurden einige Elektrolysen unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt, wobei mit SA-Werten von 79 % bis 100 % ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Um die Aktivität des Mediators unter diesen Bedingungen zu zeigen, wurden Kontrollversuche ohne **13** durchgeführt, wobei deutliche niedrigere SA-Werte erzielt wurden (0 – 49 %, Fußnote

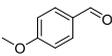
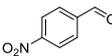
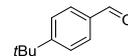
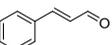
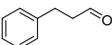
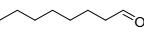
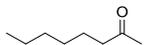
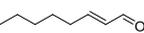
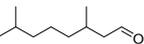
[f]). Zusätzlich wurde die Oxidation primärer gegenüber sekundären Hydroxylgruppen durch Umsetzung von 1-Octanol einer äquimolaren Stoffmenge von 2-Octanol untersucht (siehe Schema 16).



**Schema 16.** Vergleich der Oxidation primärer und sekundärer Alkohole

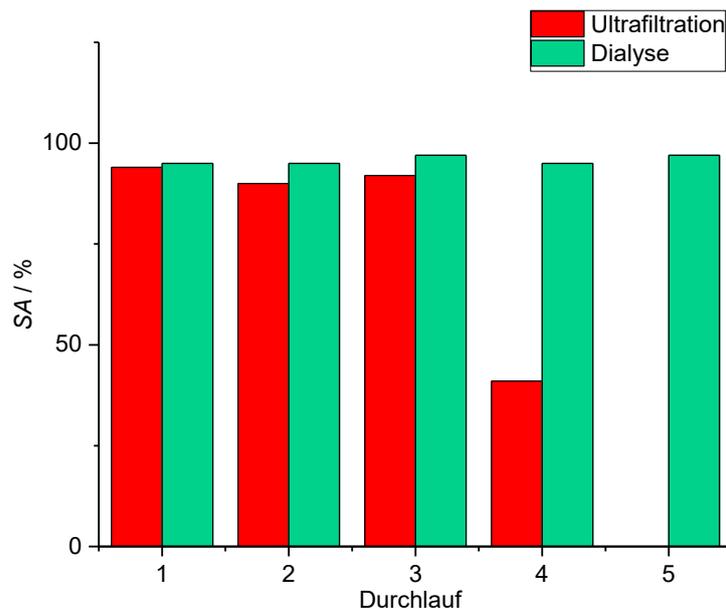
Nach dem Durchsetzen der Ladungsmenge (2 F bezogen nur auf 1-Octanol) wurde 1-Octanol zu 99 % selektiv zum entsprechenden Aldehyd umgesetzt, wobei die Bildung von 2-Octanon nicht beobachtet werden konnte.

**Tabelle 7.** Übersicht über elektrokatalytische Alkoholorxidationen unter Nutzung von **11** als Leitsalz und **13** als Mediator.<sup>[a]</sup>

Produkt	Potentiostatisch <sup>[c]</sup>		Galvanostatisch		
	<i>Q</i> [F]	<i>SA</i> [%] <sup>[d]</sup>	<i>Q</i> [F]	<i>i</i> [mA]	<i>SA</i> [%] <sup>[d]</sup>
	1,8 2	94 87 (84) <sup>[e]</sup>			
	1,8	84	1,8 1,9 2,0	4,5 4,5 4,5	92 (49) <sup>[f]</sup> 87 (83) <sup>[e]</sup> 83
	1,8	89			
	1,8	97			
	1,8	58			
	1,8	84			
	1,8	94	2 1,9	4,5 6,5	100 (3) <sup>[f]</sup> 79 <sup>[g]</sup>
	1,8	89	1,8	3,0	94 (8) <sup>[f]</sup>
	1,8	65			
	1,8	96			
	1,8	88	1,8	3,0	87 (0) <sup>[f]</sup>
	3,6	64 <sup>[b]</sup>			

<sup>[a]</sup>Reaktionsbedingungen: 22 °C, geteilte Zelle (Separator: regenerierte Zellulose mit 1 kDa MW Cut-off), Anode: Kohlefaser, Kathode: Platinblech, Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN + 5 Vol-% H<sub>2</sub>O. Anolyt: 20 mL Lösungsmittel mit 54 mg **13** (entspricht 15 mol-% Mediatoreinheiten), 313 mg **11** (entspricht 0.05 M Leitsalzeinheiten), 250 µL 2,6-Lutidin, 1.5 mmol Edukt. Katholyt: 20 mL Lösungsmittel mit 313 mg **11**. <sup>[b]</sup>Der entsprechende Alkohol wird als Edukt eingesetzt (Pentan-1,5-diol für  $\delta$ -Lacton). <sup>[c]</sup>*E* = 0.56 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>. <sup>[d]</sup>Ermittlung der Stromausbeuten (*SA*) anhand des Umsatzes (GC, interner Standard) und der Ladungsmenge *Q*. <sup>[e]</sup>*SA*-Werte basierend auf isolierten Ausbeuten. <sup>[f]</sup>Elektrolyse in Abwesenheit von **13**. <sup>[g]</sup>Ansatzgröße: 5 mmol.

Zusätzlich wurden Recyclingstudien unter Einsatz von Dialyse (grüne Balken, siehe Abbildung 28) bzw. Ultrafiltration (rote Balken) mit jeweils einem MWCO von 1 kDa zur Rückgewinnung der Homopolymere durchgeführt. Diese Versuchsreihen belegen, dass **13** und **11** ohne Verlust an Aktivität und Leitfähigkeit mindestens fünfmal wiedergewonnen werden können (siehe Abbildung 28).



**Abbildung 28.** Recyclingstudien zur Nutzung von **11** und **13** bei der Synthese von Octanal unter galvanostatischen Bedingungen.<sup>[59]</sup>

Jedoch ist bei dem vierten Durchlauf bei Verwendung einer druckbetriebenen Ultrafiltration eine offensichtliche Abnahme der Aktivität zu beobachten. Dies könnte durch eine nicht-quantitative Retention im Filtrationsprozess zu erklären sein. Sowohl in der Ultrafiltration als auch in der Dialyse wird eine Größenausschlussmembran verwendet, wobei der Unterschied beider Methoden in der Triebkraft der Trennung liegt. Bei der Dialyse ist der Konzentrationsgradient die Triebkraft, also erfolgt die Trennung aufgrund von Konvektion und Diffusion durch die Dialyseschläuche. Dahingegen ist die Ultrafiltration eine druckbetriebene Filtration. So wurde bei der Ultrafiltration  $p = 5$  Bar eingestellt. Dabei ist hervorzuheben, dass das Phänomen der unterschiedlichen Retention beider Filtrationsprozesse möglicherweise ein Resultat der Durchführung und der verwendeten Materialien ist. Hierbei ist festzuhalten, dass mit Hilfe der erfolgreichen Wiedergewinnung mittels Dialyse gezeigt werden konnte, dass es grundsätzlich möglich ist, Polyelektrolyte und Polymediators nach einer Elektrolyse von dem Anolyten abzutrennen und diese in einer weiteren Elektrolyse einsetzen zu können. Dieses Ergebnis ist besonders auf Bezug zukünftige Arbeiten in dem Bereich von Polyelektrolyten und Polymediators von besonderer Bedeutung, da dadurch wichtige Vorteile wie die Abtrennung und Wiederverwendbarkeit von polymerisierten

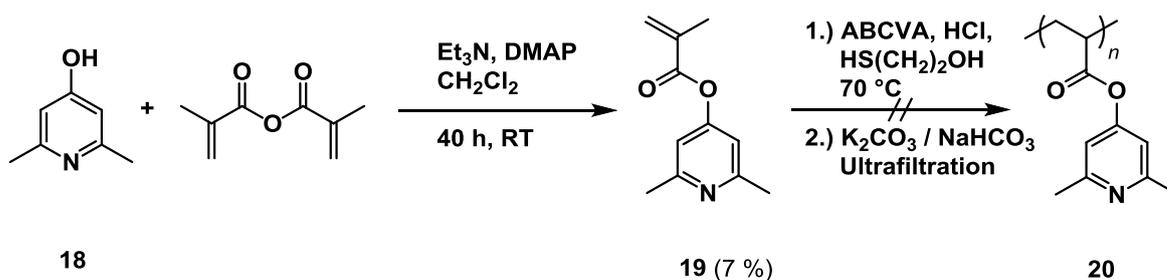
Leitsalzen und Mediatoren gegenüber niedermolekularen Verbindungen bewiesen werden konnte.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Anwendbarkeit von löslichen Polymediators und Polyelektrolyte in einer Elektrolyse bewiesen werden konnte. Die zahlreichen unterschiedlichen Edukte und Skalierbarkeit der Reaktionen lassen auf eine ausgezeichnete Eignung der Polymere in der Elektrosynthese schließen. Zudem konnte mittels der erfolgreichen Rückgewinnung von **13** und **10** die Kopplung von Elektrosynthese und Membranverfahren demonstriert werden.

### 2.3. Untersuchungen zu Polybasen

Nachdem die Wiederverwendbarkeit von Polymediators und Polyelektrolyten in einer Recyclingstudie gezeigt werden konnte, sollte die niedermolekulare Base 2,6-Lutidin durch eine Polybase ersetzt werden. Die Verwendung einer Polybase würde folgende entscheidende Vorteile haben. Zum einen müsste die Abtrennung der Base nicht in einem zusätzlichen Aufreinigungsschritt durchgeführt werden, da eine Polybase durch ein Größenausschlussmembranverfahren zusammen mit den Polymediators und Polyelektrolyten aus der Reaktionslösung entfernt werden könnte. Des Weiteren könnte die Polybase nach der Abtrennung nach einer Elektrolyse (zusammen mit dem Polymediator und dem Polyelektrolyten) erneut verwendet werden.

#### 2.3.1. Synthese unterschiedlicher Polybasen

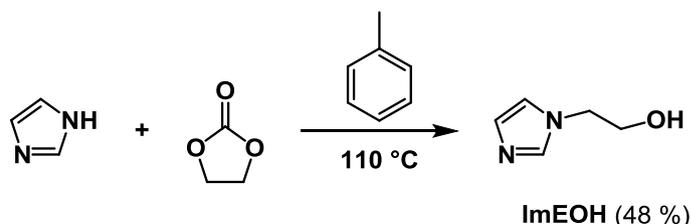


**Schema 17.** Versuch zur Synthese von **20**.

Zunächst sollten die Synthesen verschiedener Polybasen erfolgen. Dazu wurden als mögliche Baseneinheiten 2,6-Lutidin und Imidazol ausgewählt. Zu Beginn wurde ein Polymer mit 2,6-Lutidineinheiten, die über ein Methacrylatpolymerrückgrat verbunden sind, synthetisiert. Um die entsprechende Ausgangsverbindung (**19**) für die Polymerisation herzustellen, wurden **18**, DMAP, Methacrylsäureanhydrid und Triethylamin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 40 h bei 22 °C gerührt wurde, betrug die Ausbeute von **19** nach der Aufreinigung 7 % (siehe Schema 17).

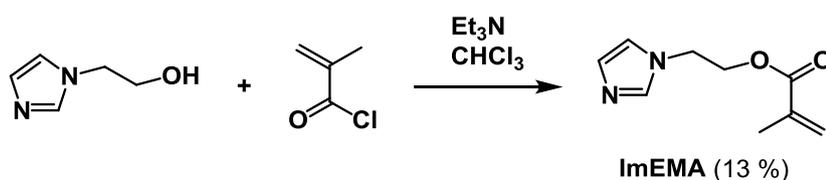
Ein Versuch zur Polymerisation von **19** erfolgte analog zu der Polymerisation der Polymediators und Polyelektrolyte (siehe Abschnitt 2.1.1). Nach der Polymerisation wurde mittels einer  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Pufferlösung ein pH-Wert von 9,5 eingestellt, um die Lutidiniumeinheit des Produkts zu deprotonieren. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der durch die Zugabe von MeCN (25 Vol-%) wieder gelöst werden

konnte. Zur Entfernung niedermolekularer Verunreinigungen wurde eine Ultrafiltration (Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (75:25 vol/vol), Membran: 10 kDa NADIR<sup>®</sup> PESH) durchgeführt. Nachdem die dialysierte Lösung eingeengt wurde, ist kein Produkt zurückgehalten worden. Eine mögliche Erklärung für den geringen Rückhalt des Polymers ist ein zu geringes Molekulargewicht von **20** im Verhältnis zu der Porengröße der Membran. Eventuell könnte die Verwendung einer Ultrafiltration bzw. Dialyse mit einem geringeren MWCO den Rückhalt des Produkts erhöhen.



**Schema 18.** Synthese von **ImEOH**.

Eine weitere mögliche Polybase ist ein Polymer, bestehend aus Imidazoliumeinheiten, die über ein Methacrylatpolymerrückgrat verbunden sind. Dazu erfolgte die literaturbekannte Synthese von **ImEMA** in zwei Stufen.<sup>[76]</sup> In der ersten Stufe wurde Imidazol mit einem 50 %-igem Ethylencarbonatüberschuß umgesetzt (siehe Schema 18). Nach der Trocknung des Produkts betrug die Ausbeute der Reaktion 48 %.



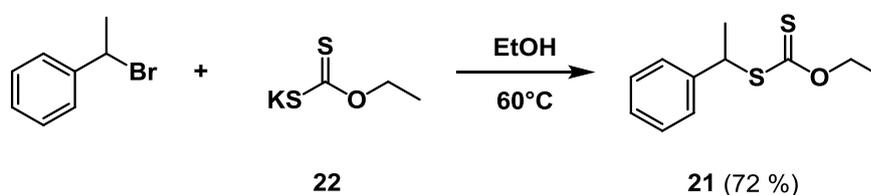
**Schema 19.** Synthese von **ImEMA**.

In der zweiten Stufe wurde eine Veresterung zwischen dem Produkt der ersten Stufe (**ImEOH**) und Methacrylsäurechlorid in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N in getrocknetem Chloroform durchgeführt (siehe Schema 19). **ImEMA** wurde nach einer Vakuumdestillation als gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 13 % erhalten.

Die anschließende Polymerisation nach Schubert *et al.* (siehe Abschnitt 2.1.1) konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da die Zugabe von einer 0,75 M HCl-Lösung bereits eine Polymerisation und Gelierung der Reaktionslösung auslöste. Möglicherweise führte eine kationische Polymerisation des Methacrylateinheit von **ImEMA** zu der Gelierung.<sup>[77]</sup>

Zudem sollte Poly(1-vinylimidazol) mittels einer reversiblen Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs (RAFT)-Polymerisation synthetisiert werden. Diese Art der Polymerisation ist eine simple Methode zum Einstellen von wohldefinierten Molmassen und Polydispersitäten.<sup>[78]</sup> Diese Eigenschaften sind vermutlich günstig, um eine ausreichende Löslichkeit der Polybase zu erreichen.

Dazu wurde eine RAFT-Polymerisation von 1-Vinylimidazol mittels eines Kettenübertragungsreagenz wie in der Literatur beschrieben durchgeführt (siehe Schema 20). In dem ersten Schritt wurde das Kettenübertragungsreagenz **21** synthetisiert.<sup>[79]</sup> Nachdem **22** in Ethanol gelöst wurde, erfolgte die Zugabe von (1-Bromethyl)benzol. Nach der Aufreinigung wurde **21** mit einer Ausbeute von 72 % erhalten.



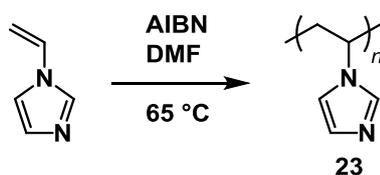
**Schema 20.** Synthese des RAFT-Reagenz **21**.

**21** wurde anschließend für die Polymerisation von 1-Vinylimidazol genutzt.<sup>[80]</sup> Dazu wurden von 1-Vinylimidazol, **21** und der Radikalstarter Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in DMF gelöst und 24 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend erfolgte eine Dialyse (Regenerierte Zellulose, MWCO: 3,5 kDa) in einem 1:1 Wasser-Acetonitrilgemisch. Jedoch konnte nach Abschluss der Dialyse und dem Entfernen des Lösungsmittels kein Produkt in der Lösung beobachtet werden. Möglicherweise ist die ungenügende Reproduzierbarkeit dieser Polymerisation auf eine zu großen Porengröße der Dialysenmembran (keine Angabe zum MWCO des verwendeten Dialyseschlauchs in der Literaturvorschrift) im Verhältnis zu der Molekülmasse des Poly(1-vinylimidazol) und der entsprechenden ungenügenden Zurückhaltung des Polymers in dem Dialyseschlauch zurückzuführen.

Um eine simple und einfach zu reproduzierende Polymerisation von 1-Vinylimidazol durchzuführen, wurde die Synthesevorschrift von Bocharova *et al.* angewendet (siehe Schema 21).<sup>[81]</sup> Dazu wurden 1-Vinylimidazol und AIBN in DMF gelöst und 18 h bei 65 °C erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung gegen eine wässrige NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von 10 dialysiert (Regenerierte Zellulose, MWCO: 3,5 kDa), um

eine vollständige Deprotonierung der Ammoniumfunktion zu ermöglichen. Anschließend wurde gegen Wasser dialysiert, bis der Leitwert der Filtratlösung einen Wert von  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$  unterschritten hatte. Nach dem Entfernen der Dialyselösung wurde **23** mit einer Ausbeute von 46 % erhalten.

Weitergehenden Untersuchungen zu den Polymerisationen unter Verwendung von **20** bzw. **21** und **ImEMA** wurden nicht durchgeführt, weil die Ergebnisse der folgenden cyclovoltammetrischen Untersuchungen und präparativen Elektrolysen (siehe Abschnitt 2.3.2) von **23** wenig vielversprechend waren.

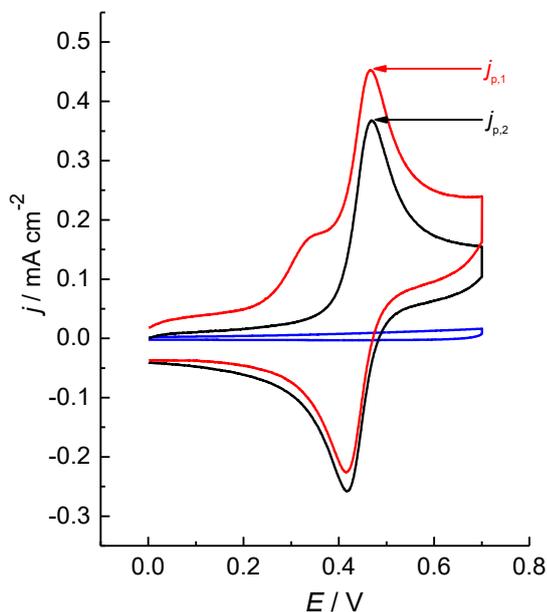


**Schema 21.** Schematische Darstellung der Synthese von Poly(1-vinylimidazol) **23**.

### 2.3.2. Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von Polybasen

Zunächst wurde der Einfluss der Polybase **23** auf die *N*-Oxylvermittelte Alkoholoxidation cyclovoltammetrisch untersucht. Hierbei wurde zu Beginn **23** auf seine Redoxaktivität in dem zu untersuchenden Potentialfensters überprüft (siehe Abbildung 29, blaue Linie), wobei keine oxidativen oder reduktiven Ströme beobachtet wurden. Aufgrund dieses Ergebnisses kann eine direkte Oxidation oder Reduktion während einer potentiostatischen Elektrolyse ausgeschlossen werden. Zunächst wurde das Cyclovoltammogramm von **13** (schwarze Linie) ohne die Zugabe von Alkohol oder Base aufgenommen, welches das Redoxpaar der *N*-Oxylradikaleinheiten zeigt, die bereits in vorherigen CV-Messungen beobachtet und analysiert wurden (siehe Abbildung 14). Bei der Zugabe von Benzylalkohol und **23** (rote Linie) ist ein geringer Anstieg des oxidativen Stroms ( $j_{p,1} / j_{p,2} = 1,23$ ) und Abnahme des Reduktionssignals beobachtet worden. Eine Erhöhung der Konzentration von **23** ist aufgrund der geringen Löslichkeit in Acetonitril nicht möglich gewesen. Diese Ergebnisse der CV-Messungen deuten bereits auf einen geringen Einfluss der Polybase auf die **13**-vermittelte Alkoholoxidation hin. Zudem konnte bei 0,35 V eine Schulter im Hinlauf beobachtet werden, die jedoch nicht weiter zugeordnet werden konnte. Dieses zusätzliche Phänomen in der CV-Messungen sollte in zukünftigen

Arbeiten ausführlich untersucht werden, um mögliche Nebenreaktionen von **23** (bei der Verwendung von NMI als Base wurde diese Schulter nicht beobachtet) aufzuklären.



**Abbildung 29.** Cyclovoltammetrie von **23** (blaue Linie) bzw. **13** (schwarze Linie) und Zugabe von Benzylalkohol und **23** (rote Linie). Bedingungen: **13** = 1 mM (bezogen auf TEMPO-Einheiten), [Benzylalkohol] = 100 mM, [**23**] = 15 mM (bezogen auf Baseneinheiten), Elektrolyt: 0.1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN + 5 Vol-%. H<sub>2</sub>O, Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: Ag/0.01 M AgNO<sub>3</sub>,  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Obwohl die CV-Untersuchungen nur einen geringen Einfluss von **23** auf die Alkoholoxidation zeigten, sollte die Anwendbarkeit der Polybase in einer präparativen Elektrolyse untersucht werden. Zum Vergleich wurden Elektrolysen in Abwesenheit einer Base durchgeführt (siehe Tabelle 7).

**Tabelle 8.** Übersicht über elektrokatalytische Oxidation von 1-Octanol und Anisalkohol unter Nutzung von **11** als Leitsalz, **13** als Mediator und verschiedener Polybasen.<sup>[a]</sup>

Base	Potentiostatisch <sup>[b]</sup>		Galvanostatisch		
	$Q$ [F]	$SA$ [%] <sup>[c]</sup>	$Q$ [F]	$i$ [mA]	$SA$ [%] <sup>[c]</sup>
-	1,8 1,4	40 97 <sup>[d]</sup>	1,8	4,5	46
	1,8	52	1,8	4,5	46, 41
	1,4	100 <sup>[d]</sup>	2,7	4,5	24
			1,8	4,5	27 <sup>[e]</sup>

<sup>[a]</sup>Reaktionsbedingungen: 22 °C, geteilte Zelle (Separator: regenerierte Zellulose mit 1 kDa MW Cut-off), Anode: Kohlefaser, Kathode: Platinblech, Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (90:10 v/v). Anolyt: 20 mL Lösungsmittel mit 54 mg **13** (entspricht 15 mol-% Mediatoreinheiten), 313 mg **11** (entspricht 0.05 M Leitsalzeinheiten), 1.5 mmol 1-Octanol, 3 mmol Polybase (bezogen auf Baseneinheit). Katholyt: 20 mL Lösungsmittel mit 313 mg **11**. <sup>[b]</sup> $E = 0.56$  V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>. <sup>[c]</sup>Ermittlung der Stromausbeuten ( $SA$ ) anhand des Umsatzes (GC, interner Standard) und der Ladungsmenge  $Q$ . <sup>[d]</sup>1,5 mmol Anisalkohol als Edukt eingesetzt. <sup>[e]</sup>Lösungsmittel CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (75:25 v/v).

Bei der Oxidation von 1-Octanol konnten Stromausbeuten von 46 % im galvanostatischen bzw. 40 % im potentiostatischen Modus bestimmt werden. Bei Verwendung eines aromatischen Alkohols konnten sogar  $SA$  von 100 % ermittelt werden. Der eingesetzte Anisalkohol besitzt ein geringeres Oxidationspotential gegenüber dem 1-Octanol und ist dem entsprechend leichter zu oxidieren. Möglicherweise führt dieser Unterschied in den Oxidationspotentialen dazu, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Base ausreichend groß ist. Jedoch entfärbte sich der Anolyt nach der Elektrolyse vollständig, wobei dies eventuell auf eine Zersetzung des Polymediators oder zumindest auf eine nicht vollständige Wiederverwendbarkeit hindeutet. Bei der Verwendung von **23** konnten bei einer galvanostatischen Arbeitsweise nur  $SA$  beobachtet werden, die im Bereich des Blindwertes liegen (41 bzw. 46 %). Weiterhin konnte durch die Erhöhung des Wasseranteils auf 25 Vol-% bzw. der Erhöhung der Ladungsmenge eine Abnahme der  $SA$  (27 bzw. 24 %) bestimmt werden. Lediglich konnte bei der Verwendung von **23** in einer potentiostatischen Elektrolyse eine  $SA$  von 52 % und damit mit einer leicht erhöhten  $SA$  gegenüber den Blindversuchen (40 %) nachgewiesen werden. Hierbei ist hinzuzufügen, dass die gemessenen Ströme aufgrund der unbekanntenen Oberfläche der Kohlefaserelektroden nur bedingt mit vorherigen Versuchen vergleichbar sind. Zu Beginn der potentiostatischen Elektrolyse mit **23** wurden vergleichbare Ströme zu einer Elektrolyse mit 2,6-Lutidin

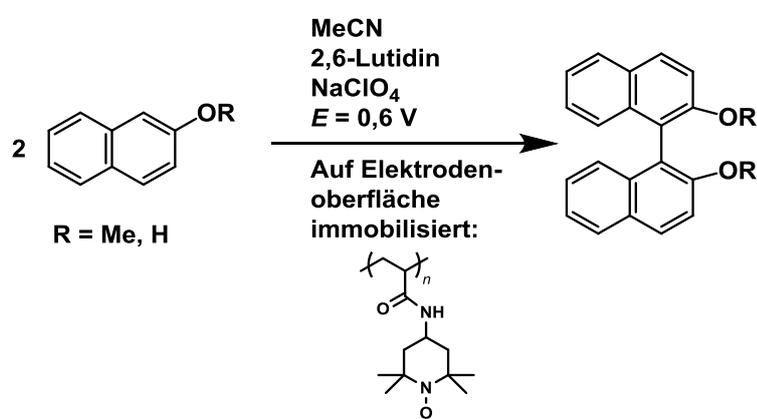
als Base unter vergleichbaren Bedingungen gemessen (8 mA). Jedoch wurde eine Abnahme des Stroms auf 0,5 mA nach 0,7 F beobachtet. Dadurch war die Verwendung einer neuen Kohlefaserelektrode notwendig, wodurch anschließend ausreichen hohe Ströme (10 mA) bis zu der Übertragung der notwendigen Ladung erreicht werden konnten. Die Notwendigkeit zur Verwendung einer zweiten Kohlefaserelektrode führt zu der Annahme, dass eine Inaktivierung der Elektrodenoberfläche bei der Verwendung von **23** stattfindet (eine ähnlich schnelle Abnahme der Stromdichte ist bei der Verwendung von 2,6-Lutidin nicht beobachtet worden). Die geringe Zunahme der *SA* im Vergleich zu der Elektrolyse ohne Base, die Notwendigkeit eine zweite Kohlefaserelektrode in einer potentiostatischen Elektrolyse verwenden zu müssen und der Vergleich zur Elektrolyse mit 2,6-Lutidin als Base (*SA* = 94 %, siehe Tabelle 7) unter vergleichbaren Bedingungen, führen zu der Schlussfolgerung, dass die Polybase **23** ungeeignet für die Verwendung als Polybase ist. Es konnte nicht geklärt werden, warum **23** mit Imidazol als Baseneinheit keine katalytische Aktivität in Bezug auf die Alkoholoxidation besitzt. Möglicherweise führt ein hohes Molgewicht der Polybase zu einer zu geringen Diffusionskonstante, die ungenügend für eine vermittelte Alkoholoxidation ist. Aufgrund einer ungenügenden Löslichkeit in dem Eluenten (THF) der verwendeten GPC konnte jedoch das Molgewicht von **23** nicht bestimmt werden. In zukünftigen Arbeiten sollte zunächst eine Polybase mit einem wohldefinierten Molgewicht synthetisiert werden und cyclovoltammetrisch in Bezug auf eine Alkoholoxidation untersucht werden. Dabei sollten die Polybasen mit einem für den vollständigen Rückhalt einer Größenausschlussmembran minimalen Molgewicht synthetisiert werden, wodurch möglicherweise eine verbesserte Löslichkeit und ein signifikanter katalytischer Einfluss auf eine Alkoholoxidation erreicht werden kann.

#### **2.4. Weitere durch *N*-Oxylradikale vermittelte Reaktionen**

Um neben der Alkoholoxidation weitere Anwendungen der Polymediatoren und Polyelektrolyte zu untersuchen, wurden **11** und **13** für in der Literatur beschriebene *N*-Oxylradikal vermittelten Reaktionen in ihrer Eignung untersucht. Dazu wurden zunächst literaturbekannte Reaktionen reproduziert. Anschließend wurde die etablierte, polymervermittelte Reaktion (wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben) auf diese Reaktion angewendet.

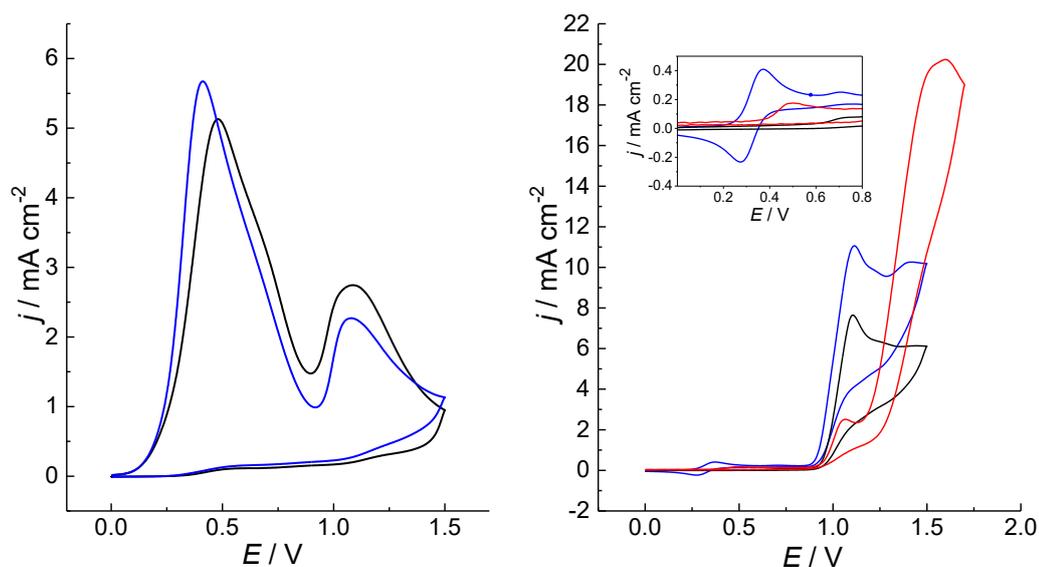
### 2.4.1 Kupplungsreaktionen von 2-Naphthol und 2-Methoxynaphthalin

In einer Veröffentlichung von Osa *et al.* wurde über eine oxidative Homokupplung von 2-Naphthol bzw. 2-Methoxynaphthalin berichtet (siehe Schema 22).<sup>[47]</sup> Dabei wurden Kupplungsreaktionen in einer geteilten Zelle (Separator: Nafionmembran) in einer potentiostatischen Elektrolyse (0,6 V Ag/AgNO<sub>3</sub>) mit sehr guten SA (>90 %) und hohen Selektivitäten (100 %) durchgeführt. Dazu wurde ein Anolyt bestehend aus 2,6-Lutidin, NaClO<sub>4</sub> und das Substrat gelöst in MeCN verwendet. Als Mediator diente ein TEMPO-Derivat, welches auf der Oberfläche einer Graphitelektrode immobilisiert wurde.



**Schema 22.** N-Oxylradikalvermittelte Kupplung von 2-Naphthol bzw. 2-Methoxynaphthalin.<sup>[47]</sup>

In Analogie zu der Vorschrift von Osa *et al.*, wurden 2-Naphthol (siehe Abbildung 30, links) und 2-Methoxynaphthalin (rechts) mit TEMPO und 2,6-Lutidin cyclovoltammetrisch untersucht. Die Cyclovoltammetrieexperimente wurden in Abwesenheit (schwarze Linie) und nach der Zugabe von TEMPO (blaue Linie) bzw. von **13** (rote Linie) durchgeführt.



**Abbildung 30.** Cyclovoltammetrie mit [2-Naphthol] = 10 mM (links) und [2-Methoxynaphthalin] = 10 mM (rechts) ohne TEMPO (schwarze Linie) und mit 1 mM TEMPO (blaue Linie) bzw. 1 mM **13** (bezogen auf Mediatoreinheiten, rote Linie), Bedingungen:  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , [2,6-Lutidin] = 0.1 M, 0.2 M  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE =  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .

Bei dem CV in Abwesenheit von TEMPO konnte bei 2-Naphthol bereits bei  $E = 0,48 \text{ V}$  ein Oxidationssignal ( $j = 5,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) beobachtet werden. Ein zweites Oxidationssignal ( $j = 2,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) tritt bei  $E = 1,08 \text{ V}$  auf. Zudem deutet eine starke Abnahme der Stromdichte im Rücklauf auf eine mögliche Passivierung der Elektrodenfläche hin. Bei Anwesenheit von TEMPO unter den gleichen Bedingungen ist keine wesentliche Veränderung des Cyclovoltammogramms festgestellt worden. Lediglich das erste Oxidationspotential hat sich um 80 mV verringert, wobei die Stromdichte um ca.  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  zugenommen hat. Da sich das Redoxpotential von TEMPO ( $E_{\text{redox}} = 0,30 \text{ V}$ ) und das Oxidationspotential der direkten Oxidation (in Abwesenheit von TEMPO) überschneiden, kann geschlussfolgert werden, dass in einer Elektrolyse eine Überlagerung des direkten Oxidation des Substrates und der Oxidation des Polymediators erfolgen würde. Weiterhin führte die Zugabe von TEMPO nicht zu einem signifikanten Anstieg der Stromdichte des ersten Oxidationssignals bzw. verhinderte die starke Abnahme der Stromdichte im Rücklauf des Cyclovoltammogramms.

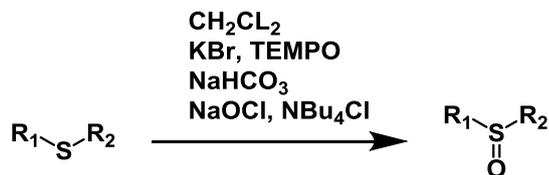
Zusammenfassend ist also festzuhalten, dass sich 2-Naphthol unter den getesteten Bedingungen nicht für weitere Untersuchungen der Kupplungsreaktion eignet. In einem

weiteren Versuch wurde 2-Methoxynaphthalin unter den gleichen Bedingungen wie 2-Naphthol untersucht, wobei bei Abwesenheit von TEMPO ein Oxidationssignal bei  $E = 1,11$  V mit  $j = 7,6 \text{ mA cm}^{-2}$  beobachtet wurde. Nach der Zugabe von TEMPO ist eine Zunahme der Stromdichte des Oxidationssignals ( $E = 1,12$  V) auf  $j = 11,1 \text{ mA cm}^{-2}$  festgestellt worden. Die wichtigste Beobachtung bei diesem Cyclovoltammogramm ist jedoch das Auftreten des Redoxpaars von TEMPO. Da die Reduktion von TEMPO<sup>+</sup> ( $E_p = 0,28$  V) im Rücklauf (siehe Einschub auf der rechten Abbildung) beobachtet werden kann, ist eine nachgelagerte chemische Reaktion von TEMPO<sup>+</sup> entweder sehr langsam oder unter den getesteten Bedingungen nicht möglich. Deshalb kann auf eine geringe oder keine katalytische Aktivität von TEMPO in Bezug auf die Kupplungsreaktionen geschlossen werden. In einem weiteren Versuch wurde TEMPO durch **13** als Mediator ersetzt, wobei die gleiche Menge an Mediatoreinheiten eingesetzt wurde. In diesem Cyclovoltammogramm ist das Oxidationssignal bei  $E = 1,06$  V deutlich geringer ausgeprägt ( $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), wohingegen ein weiteres Oxidationssignal bei  $E = 1,60$  V mit  $j = 20,3 \text{ mA cm}^{-2}$  aufgetreten ist. Es konnten bisher keine Erklärung für die geringeren Stromdichten des Oxidationspotential bei  $E = 1,06$  V bzw. die hohen Stromdichten des folgenden Oxidationssignals gefunden werden und dementsprechend müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um dieses Phänomen aufzuklären. Zudem entspricht das Oxidationssignal von **13** bei  $E = 0,47$  V mit  $j = 0,17 \text{ mA cm}^{-2}$  der Stromdichte von den Untersuchung der Redoxeigenschaften von **13** mit der gleichen Konzentration an Mediatoreinheiten unter nicht katalytischen Bedingungen ( $0,16 \text{ mA cm}^{-2}$ , siehe Tabelle 3). Es ist jedoch im Unterschied zu der Messung von TEMPO kein Reduktionssignal von der oxidierten Spezies von **13** beobachtet worden, wobei eventuell aufgrund einer Passivierung auf der Elektrodenoberfläche oder eine nachgelagerte irreversible chemischen Reaktion des Oxoammoniumsalzes kein Reduktionssignal im Rücklauf beobachtet werden kann. Die Messwerte führen zu der Schlussfolgerung, dass sowohl TEMPO als auch **13** kaum oder keine katalytische Aktivität in Bezug auf die Kupplungsreaktion von 2-Methoxynaphthalin unter den getesteten Bedingungen besitzen. Folglich wurden keine weiteren Versuche zu diesen Reaktionen durchgeführt. Hierbei ist hinzuzufügen, dass in der Veröffentlichung<sup>[47]</sup> von Osa *et al.* weder Kontrollversuche noch ausführliche cyclovoltametrischen Untersuchungen durchgeführt wurden. Dadurch fehlt zum einem der Nachweis, dass die Homokupplung durch die elektrochemischen gebildeten

Oxoammoniumsalze vermittelte wurde und zum anderen die Auswertung der durchgeführten Cyclovoltammogramme erschwert wurde.

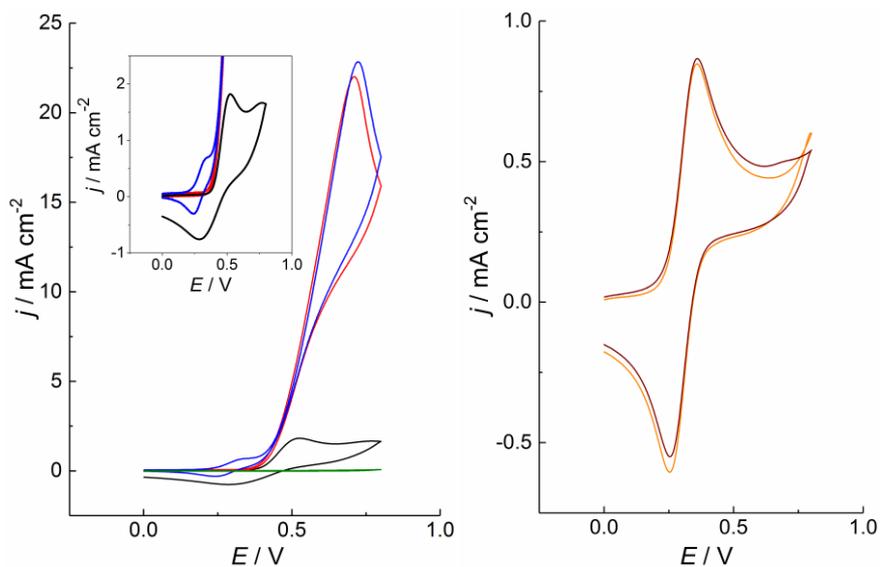
#### 2.4.2 Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden

Eine weitere möglich Anwendung von *N*-oxyradikalvermittelten Reaktionen ist die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden (siehe Schema 23). In einer Veröffentlichung<sup>[48]</sup> von Skazeski *et al.* wurde die chemische Oxidation von TEMPO mittels NaOCl in einem Zweiphasensystem bestehend aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Zugabe von NBu<sub>4</sub>Cl) und einer gesättigten wässrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (Zugabe von KBr) durchgeführt, wobei die Sulfoxide in hohe Ausbeuten (80 - 100 %) erhalten wurden.



**Schema 23.** Schematische Darstellung der *N*-oxyradikalvermittelten Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden.<sup>[48]</sup>

Dieses Syntheseprotokoll unter Verwendung eines stöchiometrischen Oxidationsmittels (NaOCl) sollte auf ein elektrochemisches Verfahren zur Synthese eines Sulfoxids übertragen werden. Zunächst wurden Cyclovoltammetrieexperimente beispielhaft mit dem Edukt Dibutylsulfid (siehe Abbildung 31) durchgeführt, um die Anwendbarkeit von **11** und **13** unter ähnlichen Bedingungen zu untersuchen.



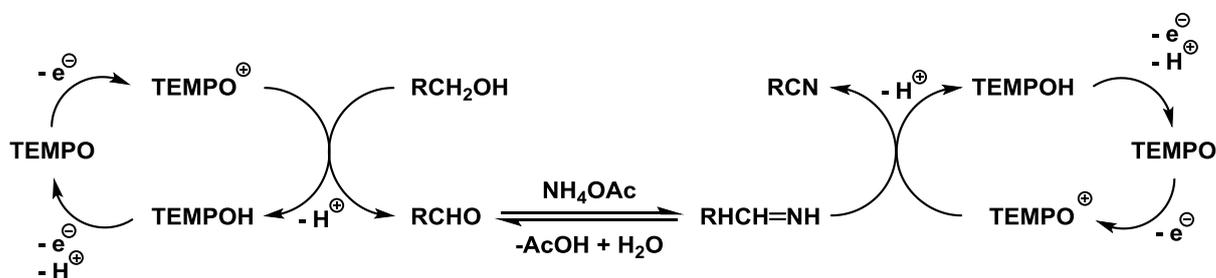
**Abbildung 31.** Linkes Cyclovoltammogramm: Dibutylsulfid (grüne Linie), KBr (schwarze Linie), KBr und Dibutylsulfid (rote Linie) bzw. Zugabe von 2,6-Lutidin und TEMPO (blaue Linie). Rechtes Cyclovoltammogramm: TEMPO und Dibutylsulfid (orange Linie), Zugabe von 2,6-Lutidin (braune Linie). Bedingungen:  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $[\text{Dibutylsulfid}] = 30 \text{ mM}$ ,  $[\text{KBr}] = 6 \text{ mM}$ ,  $[\text{TEMPO}] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{2,6-Lutidin}] = 30 \text{ mM}$ ,  $0,1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + 5 \text{ Vol-\% H}_2\text{O}$ , WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE =  $\text{Ag/AgNO}_3$ .

Dazu wurde in dem Elektrolyten ( $0,1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{ACN/H}_2\text{O}$ ) KBr gelöst (schwarze Linie, linkes Cyclovoltammogramm). Bei dieser Messung konnte ein Oxidationssignal bei  $E = 0,52 \text{ V}$  und ein Reduktionssignal bei  $0,30 \text{ V}$  beobachtet werden, welches wahrscheinlich durch die Oxidation von Bromid zu Hypobromit und der entsprechenden Reduktion hervorgerufen wurde. Dahingegen wurden in dem Cyclovoltammogramm von Dibutylsulfid (grüne Linie) in dem untersuchten Potentialbereich keine oxidativen oder reduktiven Ströme beobachtet. Die Ausbildung eines starken Oxidationssignals bei  $E = 0,71 \text{ V}$  mit  $j = 22,0 \text{ mA cm}^{-2}$  bei der Zugabe von Dibutylsulfid und KBr (blaue Linie), deutet auf eine möglicherweise durch Hypobromit katalysierte Oxidation des Sulfids hin. Jedoch sind weitere Untersuchungen (z. B. präparative Elektrolysen, Produktisolierungen etc.) notwendig, um die gebildeten Produkte und den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Letztendlich wurde durch die Zugabe von 2,6-Lutidin und TEMPO (blaue Linie) das Redoxpaar von TEMPO und nur eine geringe Zunahme des Oxidationssignals bei  $E = 0,71 \text{ V}$  auf  $j = 22,8 \text{ mA cm}^{-2}$  beobachtet. Auch bei den Cyclovoltammogrammen von TEMPO und Dibutylsulfid (orange Linie, rechtes Cyclovoltammogramm) bzw. unter Zugabe von 2,6-Lutidin (braune Linie) ist lediglich das Redoxpaar von TEMPO bei  $E_0 = 0,3 \text{ V}$  ohne einen typischen katalytischen Verlauf zu beobachten. Dadurch wurde analog zu der Diskussion in Abschnitt 2.4.1 geschlossen, dass keine oder nur eine sehr geringe

katalytische Aktivität des *N*-Oxylradikals vorliegt und deswegen auf weitere Experimente verzichtet wurde.

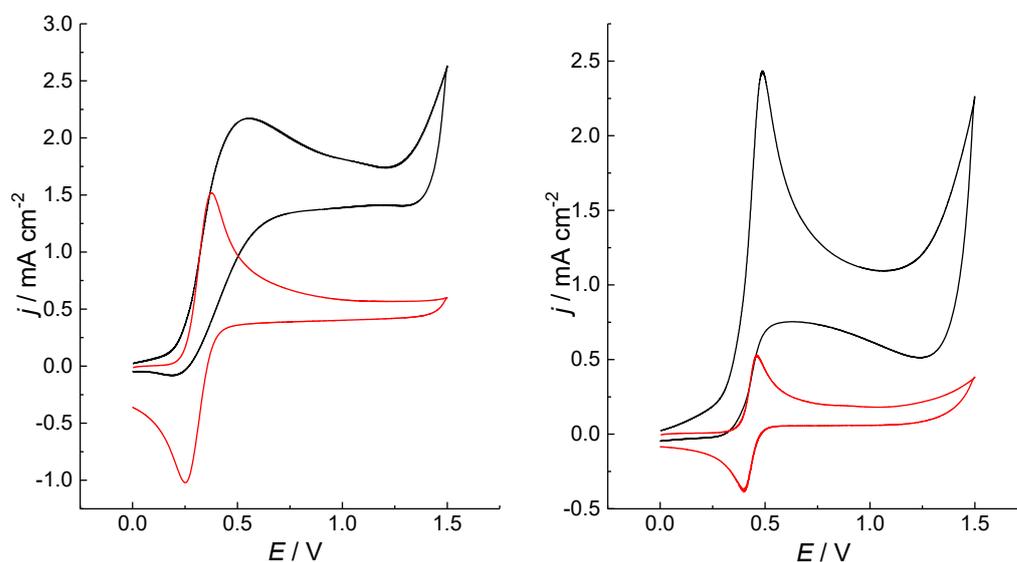
### 2.4.3 Oxidation von Alkoholen zu Nitrilen

In den Veröffentlichungen von Li *et al.* wurde eine elektrochemische, TEMPO-vermittelte Oxidation von Alkoholen zu Nitrilen beschrieben.<sup>[82,83]</sup> Hierbei wurde auf die Nachteile der klassischen Nitrilsynthesen Sandmeyer-Reaktion,<sup>[84]</sup> Rosenmund-von-Braun-Reaktion<sup>[85]</sup> und des Halogen/CN-Austauschs<sup>[86]</sup> eingegangen. Die beschriebenen Nachteile sind geringe Selektivitäten, die Verwendung von hohen Temperaturen und toxische Metallcyanide, die durch eine TEMPO-vermittelte Elektrosynthese umgangen werden können. Die Umsetzung von benzyllischen Alkoholen erfolgte mit TEMPO und NH<sub>4</sub>OAc in guten bis sehr guten Ausbeuten (63 bis 96 %). Die Reaktionen wurden mittels einer potentiostatischen Elektrolyse ( $E = 1,5 \text{ V (Ag/AgNO}_3)$ ) in einer ungeteilten Zelle durchgeführt. Zudem wurde auf Basis der Ergebnisse verschiedener präparativen Elektrolysen, CV-Messungen und *in situ* FTIR-Analysen ein möglicher Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (siehe Schema 24). Dabei wurde zunächst eine TEMPO-vermittelte Alkoholorxidation, wie in Abschnitt 0 beschrieben, angenommen. Anschließend reagiert der gebildete Aldehyd mit NH<sub>4</sub>OAc, wobei Letzteres als Stickstoffquelle dient, zu dem entsprechenden Aldemin.<sup>[87]</sup> Als nächsten Schritt wurde eine TEMPO-vermittelte Oxidation des Intermediats Aldemin zu der Nitrilverbindung vermutet<sup>[88]</sup>, wobei TEMPOH analog zu dem Reaktionsmechanismus der Alkoholorxidation entsteht und erneut an der Anode oxidiert werden kann, wodurch der katalytische Kreislauf geschlossen wird.



**Schema 24.** Postulierter Reaktionsmechanismus für die TEMPO- und NH<sub>4</sub>OAc-vermittelte Nitrilsynthese.<sup>[82]</sup>

Zu Beginn der Untersuchungen wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen, um die Anwendbarkeit von **13** für die Nitrilsynthese zu evaluieren. Zu Beginn wurde TEMPO (Abbildung 32, links) bzw. **13** (rechts) mit Benzylalkohol (schwarz) untersucht.



**Abbildung 32.** Cyclovoltammetrie mit [TEMPO] = 5 mM (links) bzw. mit [**13**] = 5 mM (bezogen auf Mediatoreinheiten, rechts) und [Benzylalkohol] = 30 mM (rote Linien). Zugabe von [NH<sub>4</sub>OAc] = 12 mM (schwarze Linien), Bedingungen:  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , 0,1 M LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN, WE = Glaskohlenstoff, CE = Platindraht, RE = Ag/AgNO<sub>3</sub>.

Dabei wurden keine katalytischen Ströme beobachtet, da aufgrund der ungenügenden Basizität der Lösung die vermittelte Alkoholoxidation langsam ist.<sup>[35]</sup> Die geringere  $j_{p,ox}$  von **13** (0,53 mA cm<sup>-2</sup>, siehe Tabelle 9) im Vergleich zu TEMPO (1,52 mA cm<sup>-2</sup>) kann durch einen geringeren Diffusionskoeffizienten, hervorgerufen durch ein größeres Molgewicht, begründet werden (siehe Abschnitt 2.2.1). Durch die Zugabe von NH<sub>4</sub>OAc konnte eine deutliche Zunahme von  $j_{kat}$  im Verhältnis zu  $j_{p,ox}$  beobachtet werden, wobei  $j_{kat}/j_{p,ox}$  bei **13** (4,58) deutlich größer im Vergleich zu TEMPO ist (1,43). Hierbei kann die erhöhte Triebkraft der **13**-vermittelten Alkoholoxidation analog zu der Diskussion in Abschnitt 2.2.2 teilweise auf die höheren  $E_{ox}$  von **13** (0,46 V) im Verhältnis zu TEMPO (0,33 V) zurückgeführt werden.<sup>[63]</sup> Die absoluten Stromdichten  $j_{p,ox}$  sind dagegen jedoch ungefähr gleich groß ( $j_{p,kat,TEMPO} = 2,14$ ;  $j_{p,kat,13} = 2,43 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Sowohl die Zunahme von  $j_{p,kat}$  im Verhältnis zu  $j_{p,ox}$  als auch die Abnahme des Reduktionssignals beider aminoxylyischen Verbindungen deuten auf eine katalytische Reaktion hin, wobei lediglich bei TEMPO ein schwaches Reduktionssignal bei  $E = 0,19 \text{ V}$  aufgetreten ist.

Zudem tritt in beiden Cyclovoltammogrammen ab ungefähr  $E = 1,3$  V ein weiteres Oxidationssignal auf, welches möglicherweise durch eine Kolbe-Elektrolyse der Acetatanionen hervorgerufen wird.<sup>[89]</sup>

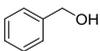
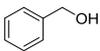
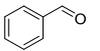
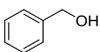
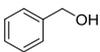
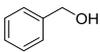
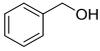
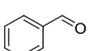
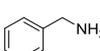
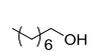
Es ist anzumerken, dass ein Teil des zugegeben  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (100 mM in MeCN) unlöslich in MeCN ist. Dieses Phänomen wurde jedoch nicht in den beiden Veröffentlichungen von Li *et al.* beschrieben.<sup>[82,83]</sup> Um eine Abschätzung der Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{OAc}$  in MeCN durchzuführen, wurde die Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{OAc}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  mittels  $^1\text{H-NMR}$  mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard auf 12 mM bestimmt. Um eine höhere Leitfähigkeit eines Ammoniumsalzes zu erreichen, wurde Ammoniumtosylat, wie in der Literatur beschrieben, synthetisiert.<sup>[90]</sup> Jedoch betrug die Löslichkeit von Ammoniumtosylat weniger als 1 mM, so dass in den folgenden präparativen Elektrolysen Ammoniumacetat als Stickstoffquelle verwendet wurde.

**Tabelle 9.** Messdaten aus Abbildung 32 zur Nitrilsynthese.

Verbindung	$j_{p,ox}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_{kat}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_{kat}/j_{p,ox}$
TEMPO	1,52	2,17	1,43
<b>13</b>	0,53	2,43	4,58

Aufgrund der katalytischen Ströme und damit vielversprechenden Ergebnissen in den Cyclovoltammetriestudien sind mehrere präparativen Elektrolysen (siehe Tabelle 10) zu den Nitrilsynthesen durchgeführt worden.

**Tabelle 10.** Übersicht über verschiedene potentiostatische Elektrolysen zur Synthese von Nitrilverbindungen unter Nutzung von **13**.

Eintrag	Edukt	$E$ [V]	$Q$ [F]	Ausbeute Nitril [%]	Ausbeute Aldehyd [%]	Kommentare
1		1,50	12	25	20	Hohe Zellwiderstände führen zu einer Verringerung von $E$ auf 0,80 V
2		1,20	5,4	54	<1	
3 <sup>[a]</sup>		1,20	4,0	<1	-	
4		0,56	3,5	61	28	
5 <sup>[b]</sup>		0,56	2,2	14	86	Aufgrund geringer Ströme (0,5 mA) Abbruch bei 2,2 F
6 <sup>[c]</sup>		0,56	3,6	71	4	
7 <sup>[d]</sup>		0,56	3,6	75	5	
8 <sup>[d]</sup>		0,56	1,0	43	3	Aufgrund geringer Ströme (0,5 mA) Abbruch bei 1,0 F
9 <sup>[d]</sup>		0,56	3,6	71	-	
10 <sup>[d]</sup>		0,56	3,6	3	-	

Reaktionsbedingungen: 40 °C, geteilte Zelle (Separator: regenerierte Zellulose mit 1 kDa MW Cut-off), Anode: Kohlefaser, Kathode: Platinblech, Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN. Anolyt: 20 mL Lösungsmittel mit 72 mg **13** (entspricht 30 mol-% Mediatoreinheiten), 720 mg NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (0,1 M), 1 mmol Edukt, 9 mmol NH<sub>4</sub>OAc. Katholyt: 20 mL Lösungsmittel mit 720 mg NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. <sup>[a]</sup>Durchführung ohne Zugabe von **13**. <sup>[b]</sup>Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>CN + 5 Vol-% H<sub>2</sub>O. <sup>[c]</sup>Zugabe 2 mmol 2,6-Lutidin zu dem Anolyten, 22 °C. <sup>[d]</sup>Zugabe 250 mg Molekularsieve und 4 mmol 2,6-Lutidin zu dem Anolyten, 22 °C.

Ausgehend von den bereits optimierten Bedingungen (siehe Abschnitt 2.2.3) wurden die Elektrolysen bei ähnlichen Parametern durchgeführt. Lediglich wurde als Leitsalz NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> anstelle von **11** verwendet, da aufgrund der sehr hohen Widerstände in diesen Elektrolysen nur mit NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> eine ausreichende Leitfähigkeit gewährleistet werden konnte. Weiterhin wurde als Lösungsmittel MeCN ohne Wasserzusatz

verwendet, wie in der Elektrolysenvorschrift<sup>[82]</sup> von Li *et al.* beschrieben, um die Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Aldehyd und dem Imin zugunsten des Imins zu verschieben (siehe Schema 24). Um ausreichend hohe katalytische Ströme zu erreichen, wurde der Mediatoranteil auf 30 mol% erhöht und 900 mol% NH<sub>4</sub>OAc zu dem Anolyten zugegeben. Weiterhin wurden die ersten Elektrolysen bei 40 °C durchgeführt, um höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. In der ersten Elektrolyse (siehe Tabelle 10, Eintrag 1) wurde bei einem anfänglichen Potential von 1,50 V eine Ladung von 12 F übertragen, wobei durch die sehr hohen Zellwiderstände während der Elektrolyse es zur Überschreitung der maximalen Gerätespannung (ca. 110 V) und der entsprechenden Reduzierung des Arbeitselektrodenpotentials auf 0,80 V beobachtet wurde. Dabei wurden geringe Ausbeuten von Benzonitril (25 %) bzw. Benzaldehyd (20 %) mittels GC-Messungen mit internem Standard (1,3,5-Trimethoxybenzol) bestimmt. Die Verringerung von  $E$  (1,20 V) und  $Q$  (5,4 F) führt zu einer deutlichen Zunahme der Ausbeute von Benzonitril (54 %, siehe Eintrag 2). Eine mögliche Erklärung für die erhöhte Ausbeute von Benzonitril könnte eine Zersetzungsreaktion von Benzylalkohol, Benzaldehyds oder Benzonitrils sein, die durch direkte elektrochemische Oxidation hervorgerufen wird. Folglich könnten solche Nebenreaktionen bei geringeren Potentialen und Ladungsmengen verringert werden. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurde eine Elektrolyse mit Benzaldehyd als Edukt und ohne **13** durchgeführt (siehe Eintrag 3, Fußnote [a]). Mit Hilfe dieser Elektrolyse konnte gezeigt werden, dass unter den untersuchten Bedingungen eine elektrochemische Zersetzungsreaktion des Aldehyden stattfindet, da nach einer Übertragung von 4 F weder signifikante Mengen von Benzonitril noch von Benzaldehyd in dem Anolyten detektiert wurden. Durch die Verringerung von  $E$  auf 0,56 V (gleicher Wert wie bei der Aldehydsynthese, siehe Abschnitt 2.2.3) konnten wahrscheinlich durch einen geringeren Anteil der Zersetzungsreaktion des Benzaldehyds höhere Ausbeuten an Benzonitril (61 %) erzielt werden. Dabei ist hinzuzufügen, dass durch die Bestimmung der Ausbeute von 28 % an Benzaldehyd (Benzylalkohol <1 %) die Massenbilanz (89 %) im Vergleich zu den Elektrolysen bei höheren Arbeitselektrodenpotentialen (45 % bzw. 55 %, Eintrag 1 bzw. 2) verbessert wurde. In einer weiteren Elektrolyse wurde die Löslichkeit von NH<sub>4</sub>OAc durch die Zugabe von 5 Vol-% H<sub>2</sub>O in dem Lösungsmittel erhöht (siehe Eintrag 5, Fußnote [b]). Bereits nach 2,2 F wurde die Elektrolyse aufgrund der Abnahme von  $i$  auf 0,5 mA abgebrochen. Zudem war die Bildung einer Emulsion in dem Anolyten zu beobachten, die nach der Beendigung der Durchmischung in eine

organische und eine wässrige Phase zerfiel. Bei der GC-Analyse der organischen Phase wurden hohe Ausbeuten von Benzaldehyd (86 %) beobachtet, wohingegen die Bildung von Benzonitril (Ausbeute: 14 %) deutlich abgenommen hat. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Hypothese, dass durch den erhöhten Wasseranteil das Gleichgewicht zwischen dem Benzylimin und dem Benzaldehyd (siehe Schema 24) zugunsten des Benzaldehyd verschoben wird. Aufgrund der geringeren Konzentration an Benzylimin in dem Analyten wird folglich die *N*-oxylvermittelte Oxidation des Benzylimins verringert. Dies könnte zudem den Abbruch bei 2,2 F erklären, da für die Oxidation zum Benzaldehyd 2 F benötigt werden und nachdem Benzalkohol vollständig oxidiert wurde, die Konzentration an Edukten für eine Oxidation stark verringert sind. In einer weiteren Elektrolyse wurde der Einfluss von 2 Äquivalenten 2,6-Lutidin und reduzierter Temperatur (Eintrag 6, Fußnote [c]) auf die Reaktion untersucht. Zudem wurde  $Q = 3,6$  F festgelegt, wodurch keine vollständige Umsetzung zum Benzonitril (4 F wären theoretisch nötig) möglich ist, aber die Elektrolysendauer verringert wird. Dabei konnte eine Zunahme der Ausbeute von Benzonitril auf 71 % beobachtet werden, bei einer nahezu vollständigen Umsetzung von Benzaldehyd (Ausbeute: 4 %). Offensichtlich kann die Reaktion auch bei 22 °C durchgeführt werden, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur ausreichend groß ist und der Aufwand zur Temperierung des Elektrolyten auf 40 °C vermieden werden kann. Die Zugabe an 2,6-Lutidin erfolgte, um eine Erhöhung der Basenkonzentration in dem Analyten zu erreichen und damit eine Steigerung der Ausbeute an Benzonitril zu erzielen. Um eine weitere Steigerung der Ausbeute von Benzonitril zu erreichen, wurden 4 Äquivalente an 2,6-Lutidin und 250 mg Molsiebe eingesetzt (siehe Eintrag 7, Fußnote [d]). Die verwendeten Molsiebe sollten zu einer Verringerung des Wassergehalts und damit eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Benzaldehyd und Benzylimin zugunsten des Imins führen. Unter diesen Bedingungen konnte eine gute Ausbeute von 75 % bestimmt werden. Mit der gleichen Elektrolysevorschrift wurden weitere Edukte wie Benzaldehyd (siehe Eintrag 8), Benzylamin (siehe Eintrag 9) und 1-Octanol (siehe Eintrag 10) eingesetzt. Es konnten mittelmäßige bis gute Ausbeuten bei der Verwendung von aromatischen Verbindungen wie Benzaldehyd (43 %) und Benzylamin (71 %) erzielt werden. Jedoch ist die Umsetzung von 1-Octanol unter diesen Bedingungen nahezu nicht möglich (Ausbeute Octannitril: 3 %). Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Veröffentlichung<sup>[82]</sup> von Li *et al.*, die bei der Verwendung von TEMPO als Mediator keine Oxidation von 1-Octanol zu

Octannitril beobachteten. Möglicherweise führt die geringere Elektronendichte des aliphatischen Alkohols im Vergleich zu dem aromatischen Alkohol zu einer Zunahme des Oxidationspotentials, so dass die TEMPO-vermittelte Reaktion unter diesen Bedingungen keine ausreichende Triebkraft besitzt.

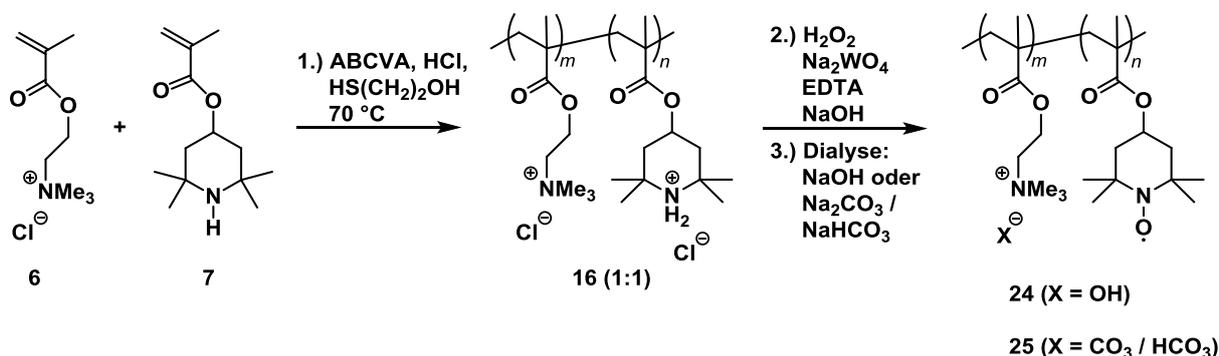
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass **13** für die Synthese von benzylicen Nitrilen genutzt werden kann. Die in Tabelle 10 beschriebene Elektrolysevorschrift (Fußnote [d]), ermöglicht die Verwendung von Alkoholen, Aldehyden und Aminen als Edukte in guten Ausbeuten. Lediglich aliphatische Alkohole sind unter den verwendeten Bedingungen ungeeignet. Die Ausbeute bei der Verwendung von Benzylalkohol und einem Arbeitselektrodenpotential von 0,56 V betrug 75 %, wohingegen laut der Veröffentlichung von Li *et al.* unter Verwendung von TEMPO, einer ungeteilten Zelle und eines Arbeitselektrodenpotentials von 1,5 V Ausbeuten von 93 % berichtet wurden. Zudem betrug laut Li *et al.* die Ausbeute an Benzaldehyd 76 % und Benzylnitril lediglich 6 % bei einem Arbeitselektrodenpotential von 0,5 V. Dies zeigt eindeutig, dass die Verwendung von **13** die Nitrilsynthese bei niedrigeren Arbeitselektrodenpotentialen ermöglicht. Möglicherweise ist dadurch die Verwendung von komplexeren benzylicen Alkoholen möglich, die ein  $E_{ox}$  geringer als 1,5 V besitzen. Unerwarteterweise ist bei der Verwendung von Aldehyden eine deutliche geringere Ausbeute (43 %) im Verhältnis zu einem Alkohol (75 %) beobachtet worden, wobei in einer *N*-oxylvermittelten Nitrilsynthese zunächst die Umsetzung von dem Alkohol zu dem Aldehyden erfolgt und dann dieser zu dem Nitril oxidiert wird. Dieses Phänomen konnte nicht erklärt werden und müsste in zukünftigen Arbeiten weitergehend untersucht werden. Ein Nachteil dieser Nitrilsynthese sind die hohen Zellwiderstände bei der Verwendung von  $NBu_4ClO_4$ . Folglich wurde von einer Verwendung von **11** als Leitsalz abgesehen. Möglicherweise würde eine geeignete Gegenreaktion an der Kathode, die die Verwendung einer ungeteilten Zelle ermöglicht, zu deutlich geringeren Zellwiderständen führen und eine Verwendung von Polymediators und Polyelektrolyten für die Nitrilsynthesen ermöglichen. Abschließend ist festzuhalten, dass die Untersuchungen der **13**-vermittelten Nitrilsynthese in zukünftigen Arbeiten fortgeführt werden sollte, da diese die Verwendung niedrigerer Arbeitselektrodenpotentiale und die Wiederverwendbarkeit des Mediators und des Leitsalzes ermöglichen sowie eine größere Triebkraft gegenüber der TEMPO-vermittelten Reaktion besitzen.

## 2.5. Polyelektrolyte und Polymediatoren in einer wässrigen Lösung

Abschließend wurde die Verwendung eines Copolymers in einer wässrigen Lösung untersucht, da Wasser im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln einen ökologisch und ökonomischen wünschenswerteren Ansatz darstellt.<sup>[57]</sup> Dabei sollte die Einführung eines Hydroxid- oder Carbonatanions zu einer ausreichenden Löslichkeit und Basizität in einem wässrigen Lösungsmittel führen, so dass keine zusätzliche Base zugegeben werden muss. Zudem sollte durch die Verwendung eines wässrigen Lösungsmittels die kathodische Zersetzung des Polyelektrolyten während der Elektrolyse verhindert werden. Möglicherweise würde als Gegenreaktion quantitativ die Wasserreduktion stattfinden, was die Verwendung einer ungeteilten Zelle erlauben würde.

### 2.5.1. Synthese wasserlöslicher Polymediatoren und Polyelektrolyte

Für die Synthese der wasserlöslichen Polymere wurde erneut die Synthesevorschrift von Schubert *et al.* angepasst.<sup>[27]</sup>

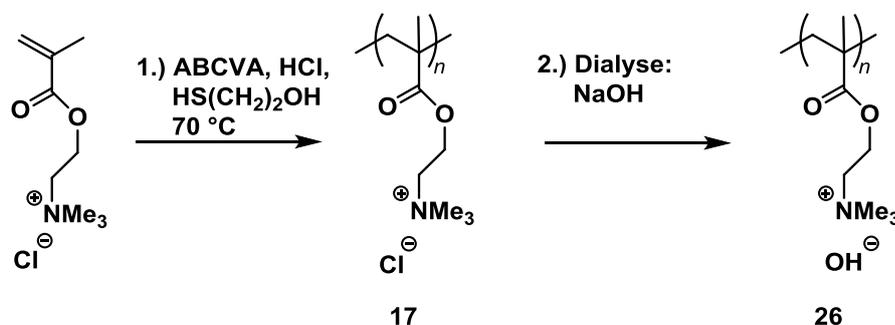


**Schema 25.** Synthese der Copolymere **24** und **25**.

Dazu erfolgte zunächst eine radikalische Polymerisation und die Oxidation der Aminogruppe, wie zuvor bei der Synthese des Copolymers **15 (1:1)** (siehe Abschnitt 2.1.3). Das Monomerenverhältnis zwischen TEMPO- und Leitsalzeinheiten betrug 1:1, welche durch die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse von **16 (1:1)** (siehe Abbildung 11) bestätigt wurde. Anschließend wurden die Reaktionslösungen gegen NaOH- (pH = 10) bzw. NaCO<sub>3</sub>-Lösungen (pH = 9) dialysiert. Hierbei wurde eine vollständige Umsalzung des Anions erreicht, indem die Dialyse gegen eine wässrige NaCO<sub>3</sub>-Lösung wiederholt wurde, bis die Nachweisgrenze der Chloridionen in dem Retentat während einer ionenchromatographischen Analyse unterschritten wurde. Anschließend wurde gegen

Wasser dialysiert, um die niedermolekularen Verunreinigungen zu entfernen. Die erhaltene Lösung der Copolymere **24** und **25** wurde nicht eingengt, da eine Hofmann-Eliminierung der Alkylammoniumeinheit bzw. eine Esterspaltung durch die Carbonat- oder Hydroxidionen bei Entfernung des Lösungsmittels abzusehen war,<sup>[91]</sup> sondern direkt für die folgenden Untersuchungen verwendet. Dabei hat die Einführung dieser Anionen folgende Vorteile: zum einen besitzen die Copolymere eine ausreichende Löslichkeit in einer wässrigen Lösung. Es wurde eine Konzentration von 65 mM bezogen auf die TEMPO- und Leitsalzeinheiten durch die Entfernung des Lösungsmittels unter verminderten Druck und der Einwaage des polymerartigen Feststoffes für die wässrigen Lösungen von **24** als auch **25** abgeschätzt. Zum anderen sind die pH-Werte von **24** (9,5) und **25** (9,0) bestimmt worden. Aufgrund der erhöhten pH-Werte wurde in den folgenden Experimenten untersucht, ob eine Alkoholoxidation ohne die Zugabe einer zusätzlichen Base möglich ist. Eine Bestimmung des Molekulargewichts konnte nicht durchgeführt werden, da die Copolymere **24** und **25** keine ausreichende Löslichkeit in THF besitzen, welches als Eluent für die GPC-Analyse verwendet wurde.

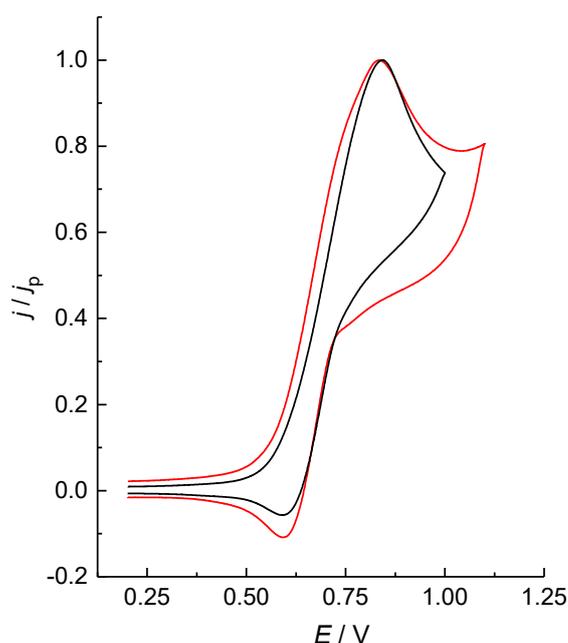
Zusätzlich wurde ein wasserlöslicher Polyelektrolyt **26** (pH = 10,5) synthetisiert, wobei eine ähnliche Syntheseroute wie bei **24** verwendet wurde.



**Schema 26.** Synthese des Homopolymers **25**.

### 2.5.2. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Zu Beginn wurden **24** und **25** hinsichtlich ihrer Redox Eigenschaften untersucht. Dazu wurden beide wässrige Lösungen ohne Zugabe von niedermolekularen Leitsalzen in einem CV-Experiment untersucht.



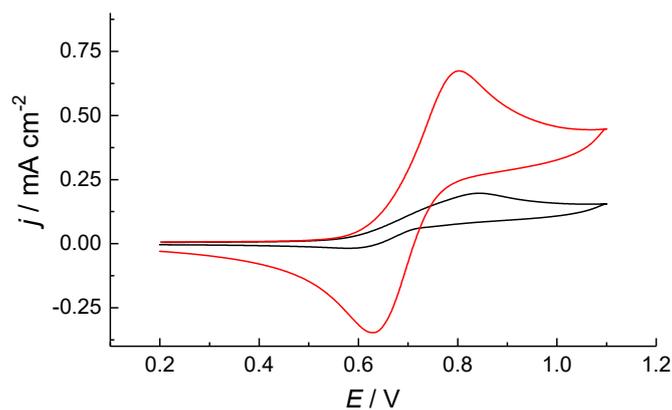
**Abbildung 33.** Cyclovoltammetrie von **24** (schwarze Linie) und **25** (rote Linie). Bedingungen: [TEMPO-Einheiten] = 65 mM, [Leitsalzeinheiten] = 65 mM, Lösungsmittel = H<sub>2</sub>O, Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: Ag/0.01 M AgCl,  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

**Tabelle 11.** Auswertung der Cyclovoltammogramme von Abbildung 33 und Abbildung 34.

Verbindung	$E_{p,ox}$ [mV]	$E_{p,red}$ [mV]	$E_0$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$j_{p,ox}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_{p,red}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$-j_{p,red}/j_{p,ox}$
<b>24</b>	840	591	716	249	0,44	-0,03	0,06
<b>25</b>	834	594	714	240	0,21	-0,02	0,11
<b>25</b> mit 20 Vol-% Na <sub>2</sub> CO/NaHCO <sub>3</sub>	804	626	715	178	0,67	-0,35	0,52

In diesen CV-Messungen wurde die unverdünnte Dialyselösung von **24** (siehe Abbildung 33, schwarze Linie) und **25** (rote Linie) eingesetzt. Hierbei konnte in beiden Untersuchungen ähnlich zu den Copolymeren in organischen Lösungsmitteln bei  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (siehe Abbildung 14) ein Redoxpaar beobachtet werden. Das ermittelte  $E_0$  von 716 bzw. 714 mV (siehe Tabelle 11) befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Copolymer, welches von der Gruppe von Schubert *et al.* charakterisiert wurde ( $E_0 = 710 \text{ mV}$ , Chlorid als Gegenion, siehe Abbildung 4).<sup>[27]</sup> Jedoch sind bei **24** und **25** nahezu keine chemische Reversibilität (geringe  $-j_{p,red}/j_{p,ox}$ -Werte, **24**: 0,06 und **25**: 0,11)<sup>[92]</sup> und keine elektrochemische Reversibilität ( $\Delta E$ -Werte deutlich größer als 56

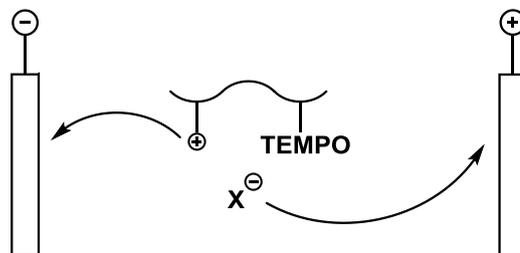
mV deuten auf gehemmten heterogenen Elektronentransfer hin)<sup>[92]</sup> vorhanden. Die sehr geringen Werte von  $j_{p,red}$  (**24**: -0,03; **25**: -0,02) können möglicherweise durch eine geringe Stabilität der Oxoammoniumeinheiten des Copolymers hervorgerufen werden. Eventuell führt die Reaktion des Oxoammoniumsalzes mit Hydroxidionen zur Bildung eines zwitterionischen Addukts, welches elektrochemisch inert ist (siehe Schema 9). Diese Nebenreaktion könnte auch den geringeren  $j_{p,red}$ -Wert von **24** erklären, da aufgrund des höheren pH-Wertes diese Nebenreaktion schneller im Vergleich zu **25** abläuft. Sowohl bei **24** als auch **25** konnten ungewöhnlich hohe Werte von  $\Delta E$  (249 bzw. 240 mV) festgestellt werden. Diese erhöhten Werte werden eventuell durch kinetische Hemmungen bei dem heterogenen Elektronentransfer, die zu Überspannungen führen, hervorgerufen. Zudem sind sehr geringe  $j_{p,ox}$  (0,44 bzw. 0,21 mA cm<sup>-2</sup>) in Bezug auf die in einem CV-Experiment unüblichen hohen Konzentrationen (65 mM) der Mediatoreinheiten bestimmt worden. Da die Molgewichte **24** und **25** unbekannt sind, könnten die geringen diffusionslimitierten  $j_{p,ox}$ -Werte auf ein hohes Molgewicht beider Copolymere hindeuten. Um den Einfluss von Leitsalzen auf die Redox Eigenschaften zu untersuchen, wurden in einem CV-Experiment zu **25** 20 Vol-% einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>-Pufferlösung (pH = 10, siehe rote Linie in Abbildung 34) zugegeben.



**Abbildung 34.** Cyclovoltammetrie von **25** (kein Leitsalzadditiv, schwarze Linie), Zugabe von 20 Vol-% einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / NaHCO<sub>3</sub>-Pufferlösung (pH = 10, rote Linie). Bedingungen: [TEMPO-Einheiten] = 65 mM, Lösungsmittel = H<sub>2</sub>O, Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: Ag/0.01 M AgCl,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Nach der Zugabe von 20 Vol-% einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / NaHCO<sub>3</sub>-Pufferlösung (pH = 10, rote Linie, Abbildung 34) zu der Lösung von **25** wurden geringere  $\Delta E$ -Werte (178 mV) bei nahezu gleichen  $E_0$ -Werten (715 mV) im Vergleich zur wässrigen Lösung von **25** ohne

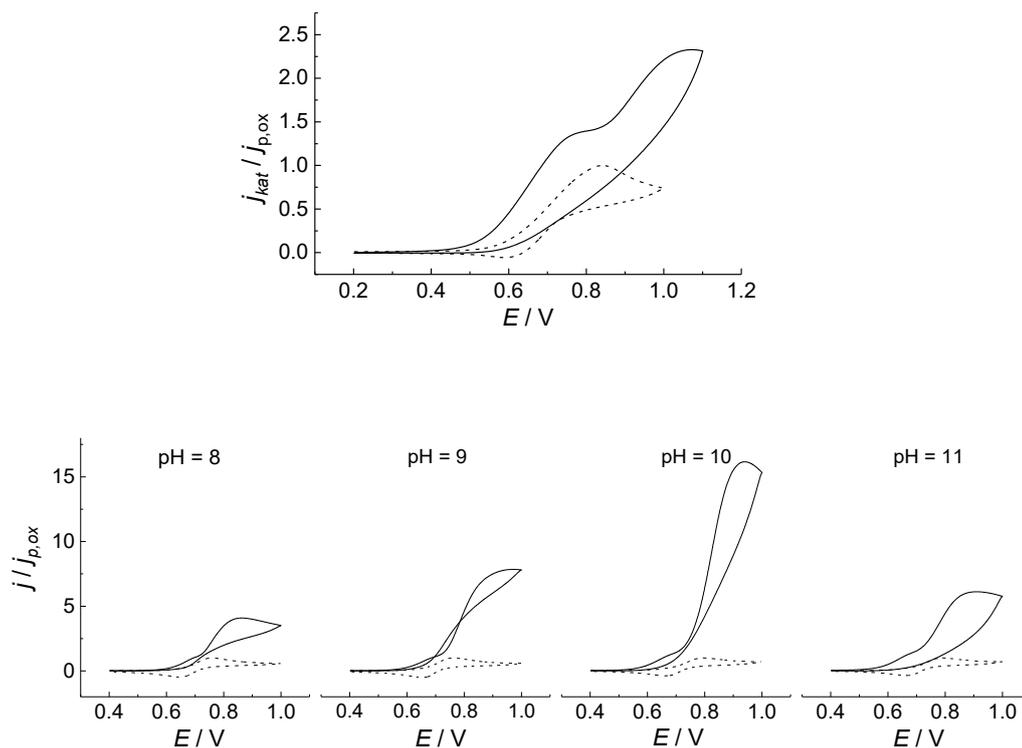
Leitsalzadditiv (schwarze Linie) beobachtet. Zudem wurde ein starker Anstieg von  $j_{p,ox}$  auf 0,67,  $j_{p,red}$  auf  $-0,35 \text{ mA cm}^{-2}$  sowie  $-j_{p,red}/j_{p,ox}$  auf 0,52 festgestellt. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist, dass die Ionenmigration in Abwesenheit eines Leitsalzadditivs über den Polyelektrolytmediator erfolgt (siehe Abbildung 35).



**Abbildung 35.** Schematische Darstellung der vermuteten Ionenmigration eines Polyelektrolytmediators ohne Leitsalzadditiv während einer Elektrolyse.

Das elektrische Feld würde sich dementsprechend negativ auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Polymers auswirken. Bei der Zugabe eines Leitsalzes würde folglich die Ionenmigration über dieses Salz erfolgen, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit des Polyelektrolytmediators durch das elektrische Feld verringert wird. Möglicherweise könnte durch die Verwendung eines anionischen Polymerrückgrats der negative Einfluss des elektrischen Feldes verringert werden, da in diesem Fall der Polymediator zur Anode und nicht zur Kathode migrieren würde. Dies würde zu einer größeren verfügbaren Menge des Polyelektrolytmediators führen, wodurch größere Stromdichten sowohl in den CV-Messungen als auch in den präparativen Elektrolysen erzielt werden könnten. Von dem Einsatz eines niedermolekularen Leitsalzes ist trotzdem in einer präparativen Elektrolyse abzusehen, da für die Isolierung des Produkts nach erfolgter Größenausschlussfiltration weitere Aufreinigungsschritte notwendig wären.

In weiteren CV-Experimenten wurde die katalytische Aktivität von **24** untersucht. Dazu wurde zu dieser Lösung 0,1 M 1-Butanol hinzugegeben, wobei ein Anstieg von  $j_{kat}$  (siehe Tabelle 12 und Abbildung 36, oben) und eine Abnahme von  $j_{p,red}$  festgestellt wurde, die auf eine katalytische Aktivität von **24** hindeuten.



**Abbildung 36.** Cyclovoltammetrie von **24** (gestrichelte Linie) und nach der Zugabe von 0,1 M 1-Butanol (durchgezogene Linie). Oben: Ohne Zugabe zusätzlicher Leitsalze, pH = 10. Unten: Einstellung unterschiedlicher pH-Werte mittels Zugabe eines  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Puffers (sowohl für die Messungen mit als auch ohne 1-Butanol). Bedingungen: [TEMPO-Einheiten] = 65 mM, Lösungsmittel =  $\text{H}_2\text{O}$ , Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: Ag/0.01 M AgCl,  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Dabei ist eine Schulter bei dem Hinlauf bei 800 mV beobachtet worden, gefolgt von einem weiteren Anstieg von  $j$  auf ein Maximum  $j_{\text{kat}}$  ( $1,01 \text{ mA cm}^{-2}$ ) bei 1,05 V. Es konnte nicht geklärt werden, wodurch die Schulter in dem Verlauf unter katalytischen Bedingungen hervorgerufen wurde. Hierbei ist erneut darauf hinzuweisen, dass die geringe Stromdichten bei einer Mediatoreinheitenkonzentrationen von 65 mM auf eine sehr geringe Aktivität der Mediatoreinheiten schließen lassen. Um diese Hypothese zu verdeutlichen, eignet sich die Veröffentlichung von Stahl *et al.* als Vergleich.<sup>[63]</sup> In dieser Arbeit wurden CV-Studien mit TEMPO und 1-Butanol (1 mM bzw. 0,05 M, pH = 10) in einem wässrigen Lösungsmittel durchgeführt. Die im Vergleich zu den Messungen von **24** (Für die Bedingungen siehe Bildunterschrift von Abbildung 36) verringerten Konzentrationen an TEMPO-Einheiten und 1-Butanol führten trotzdem zu vergleichbaren Stromdichten ( $j_{\text{kat}} = 0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ ), die wiederum auf eine sehr geringe katalytische Aktivität des Copolymers **24** schließen lassen.

**Tabelle 12.** Untersuchung zu den elektrokatalytischen Eigenschaften von **24**.<sup>[a]</sup>

pH-Wert	$j_{p,ox}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_{kat}$ <sup>[b]</sup> [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_{kat}/j_{p,ox}$
9,5 <sup>[c]</sup>	0,44	1,01 <sup>[d]</sup>	2,3
8	0,83	3,31	4,0
9	0,78	6,85	7,5
10	0,65	10,10	15,5
11	0,65	3,95	6,1

<sup>[a]</sup>Messdaten aus Abbildung 36. <sup>[b]</sup>Bestimmt bei  $E = 0,9$  V. <sup>[c]</sup>Ohne Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaHCO<sub>3</sub>.

<sup>[d]</sup>Bestimmt bei  $E = 1,05$  V <sup>[c]</sup>Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaHCO<sub>3</sub>.

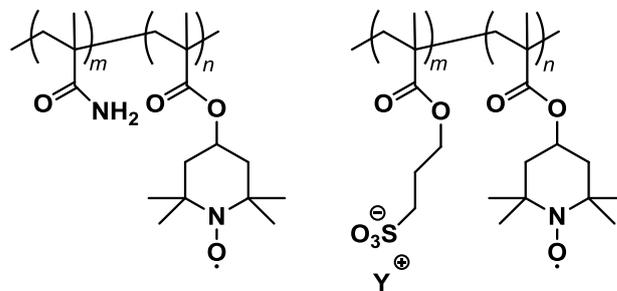
Weiterhin wurde durch die Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>-Pufferlösungen unterschiedliche pH-Werte (pH = 8 bis 11) eingestellt und der Einfluss auf die katalytische Reaktion bezogen auf 1-Butanol untersucht. Wie in den vorherigen Messungen wurde bei der Zugabe eines zusätzlichen Leitsalzes eine Zunahme von  $j_{p,ox}$  beobachtet. Bei der Zugabe von 1-Butanol ist eine stärkere Zunahme von  $j_{kat}$  im Vergleich zu der Lösung ohne Pufferlösung bestimmt worden. Erneut tritt eine Schulter in dem Cyclovoltammogramm im Hinlauf bei 700 mV auf, die bisher keiner Reaktion zugeordnet werden konnte. Bei den Messungen verschiedener pH-Werte ist bei pH 10 ein Maximum von  $j_{kat}$  (10,1 mA cm<sup>-2</sup>) und  $j_{kat}/j_{p,ox}$  (15,5) festgestellt worden, wobei die weitere Erhöhung des pH-Wertes zu einer Abnahme von  $j_{kat}$  (4,0 mA cm<sup>-2</sup>) und  $j_{kat}/j_{p,ox}$  (6,1) führt. Die Abnahme des  $j_{kat}$  ist dabei wahrscheinlich auf die geringe Stabilität des Oxoammoniumsalzes bei zu hohen pH-Werten zurückzuführen (siehe Abschnitt 0). Bereits Stahl *et al.* untersuchte in CV-Studien die katalytischen Stromdichten von ABNO und ACT (siehe Abschnitt 0) mit 1-Butanol in Abhängigkeit des pH-Wertes.<sup>[63]</sup> Für ABNO wurde bei pH = 10 ein Maximum von  $j_{kat}$  beobachtet, wobei bei höheren pH-Werten die Abnahme von  $j_{kat}$  durch die Bildung eines zwitterionischen Adduktes (siehe Schema 9) des Oxoammoniumsalzes begründet wurde. Hierbei wurde aufgrund der weniger sterisch gehinderten Oxoammoniumgruppe und einer größeren Ringspannung eine schnellere Reaktion mit Hydroxidionen vermutet, wohingegen bei ACT eine Zunahme von  $j_{kat}$  bis zu einem pH-Wert von 12 festgestellt wurde, wodurch Stahl *et al.* auf eine höhere Stabilität gegenüber der Bildung eines zwitterionischen

Adduktes geschlossen hatte. Es konnte nicht geklärt werden, warum bei **24** unter katalytischen Bedingungen ab einem pH-Wert von 11 eine Abnahme von  $j_{\text{kat}}$  beobachtet wurde. Dieses Phänomen deutet (analog zu den CV-Studien von ABNO) auf eine geringe Stabilität gegenüber der Bildung eines zwitterionischen Addukts hin, obwohl die Oxoammoniumgruppe von **24** durch vier Methylgruppen sterisch geschützt ist und eigentlich eine stetige Zunahme von  $j_{\text{kat}}$  bei höheren pH-Werten vermutet wurde. Möglicherweise wird die Abnahme von  $j_{\text{kat}}$  bei pH = 11 durch andere Nebenreaktionen hervorgerufen, wie Elektrodeninhibierungen oder eine geänderte Tertiär- bzw. Quartärstruktur des Polymers. Zudem ist in folgenden Arbeiten die chemische Stabilität der Polymere im basischen Milieu (insbesondere bei pH > 10) in Bezug auf die Esterhydrolyse zu untersuchen. Dazu könnten Langzeitstudien bei erhöhten pH-Werten und eine anschließende NMR-Untersuchung durchgeführt werden, um mögliche Zersetzungsprodukte der Esterhydrolyse zu untersuchen.<sup>[93]</sup> Eventuell ist die Bestimmung des maximalen  $j_{\text{kat}}$  bei pH = 10 von **24** hilfreich vor allem in Bezug auf zukünftige Arbeiten, bei denen die Probleme der geringen Stromdichten gelöst wurde und ein pH-Wert für die wässrige Alkoholoxidation ausgewählt werden soll.

### 2.5.3. Elektrolysen im präparativen Maßstab

Obwohl die Ergebnisse der Cyclicvoltammetriestudien (sehr geringe Redoxstabilität, geringe Stromdichten ohne Zugabe von zusätzlichen Leitsalzen und katalytische Aktivität) wenig vielversprechend waren, wurden einige präparative Elektrolysen durchgeführt, um eine Eignung der Copolymere als Polyelektrolyte und -mediatoren zu untersuchen. Dazu wurden 10 mL einer wässrigen Lösung von **24** (65 mM bezogen auf Leitsalz- und Mediatoreinheiten) in einer ungeteilten Zelle mit 1 mmol 1-Butanol versetzt. Als Elektroden dienten eine Kohlefaseranode und eine Platinkathode. Dabei konnte qualitativ ein Umsatz zu dem Produkt Butanal in dem <sup>1</sup>H-NMR nachgewiesen werden. Jedoch bildete sich während der potentiostatische Elektrolyse ( $Q = 2 \text{ F}$ ,  $E = 1 \text{ V}$ ,  $i$  nach anfänglicher Abnahme konstant bei 2 mA) ein brauner Niederschlag auf der Anode, der wahrscheinlich durch die Zersetzung des Copolymers hervorgerufen wird (in einem Vergleichsversuch mit TEMPO und einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>-Pufferlösung unter den gleichen Bedingungen ist kein Niederschlag beobachtet worden). Zudem führte die Abnahme des pH-Wertes auf 7,5 zu der Schlussfolgerung, dass die kathodische Wasserreduktion nicht quantitativ abläuft. Folglich eignet sich eine ungeteilte Zelle unter diesen Bedingungen nicht und es wurde für die weiteren Versuche

eine geteilte Zelle verwendet. Als Separatoren wurden Glasfritten (Porengröße 3), Membranen aus regenerierter Zellulose (Merck, MWCO = 1 kDa) oder FAA-3-PK-130 (Fumasep) mit **24** im Anolyten und **26** im Katholyten unter den gleichen Bedingungen getestet, wobei in allen Elektrolysen ein bräunlicher Niederschlag auf der Anode beobachtet worden ist. Zudem wurden unterschiedliche pH-Werte in dem Anolyten (pH = 5) und Katholyten (pH = 12) beobachtet, wobei möglicherweise die Verwendung einer geeigneten Anionentauschermembran (Permeabilität gegenüber Hydroxidionen und Separation von Edukt, Produkt und Polyelektrolyt und -mediator zwischen Anolyten und Katholyten) dieses Problem lösen könnte. Folglich ist **24** unter den getesteten Bedingungen für eine präparative Elektrolyse mit anschließender Zurückgewinnung und Wiederverwendung ungeeignet. Auf eine Untersuchung in präparativen Elektrolysen von **25** wurde unter diesen Bedingungen verzichtet, da die Ergebnisse der CV-Studien ähnliche Eigenschaften in Bezug auf  $j_{p,ox}$  oder  $-j_{p,red}/j_{p,ox}$  zeigten. In den folgenden Arbeiten ist vor allem die Zersetzungsreaktion des Polyelektrolytmediators weitergehend zu untersuchen. So sollte die Verwendung eines ungeladenen oder anionischen Copolymers (mögliche Strukturen siehe Abbildung 37) hinsichtlich der Stabilität während der Elektrolyse untersucht werden.



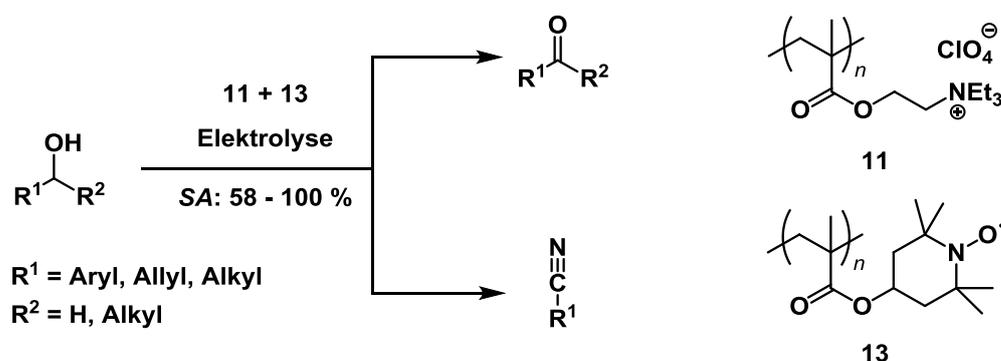
**Abbildung 37.** Mögliche Strukturen von ungeladenen (links) und anionischen (rechts) Copolymeren.

Für die Verwendung von Polyelektrolytmediatoren in einem wässrigen System sind zudem ausreichend große Stromdichten notwendig. Die ungenügenden Stromdichten von **24** und **25** in den CV-Studien sowie der präparativen Elektrolyse werden möglicherweise durch zu hohe Molgewichte der Polyelektrolytmediatoren hervorgerufen. Dementsprechend muss der Zusammenhang beider Größen aufgeklärt werden. Dazu sollte in zukünftigen Arbeiten das Molekulargewicht des

Polyelektrolytmediators aufgeklärt werden. Eine mögliche alternative Methode ist die Verwendung einer GPC mit einem wässrigen Eluenten, die eine ausreichende Löslichkeit der Copolymere ermöglicht. Zwei weitere Methoden Zur Molekulargewichtsbestimmung sind die „diffusion-ordered-spectroscopy“ (DOSY) Analyse<sup>[94]</sup> und eine asymmetrische Fluss-Feldfluss-Fraktionierung (AF4),<sup>[27]</sup> die bereits von Schubert *et al.* für die Charakterisierung ähnlicher Copolymere verwendet wurde. Im Anschluss müsste eine CV-Studie eines Polyelektrolytmediators mit unterschiedlichen Molmassen durchgeführt werden, wodurch eventuell bei einem bei einem geringeren Molgewicht ausreichend große Stromdichten beobachtet werden.

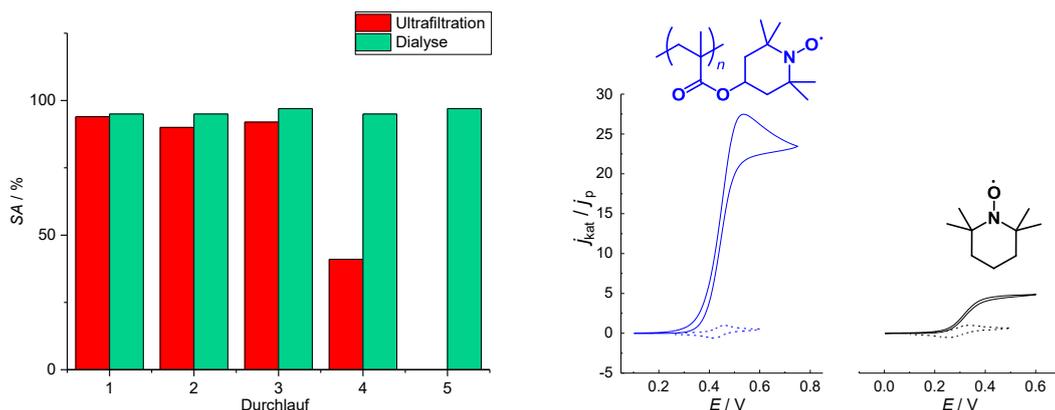
### 3. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal erfolgreich eine Kopplung zwischen membranbasierten Trennverfahren und organischer Elektrosynthese realisiert. Als Modellreaktion wurde die TEMPO-katalysierte Alkoholoxidation verwendet, wobei polymerisierte Leitsalze und Mediatoren die anschließende Filtration nach dem Größenausschlussprinzip ermöglichen. Hierbei wurden verschiedene aliphatische, aromatische und allylische Alkohole in präparativen Elektrolysen in guten bis sehr guten Stromausbeuten (siehe Schema 27) umgesetzt. Dabei ist hervorzuheben, dass dies bei nahezu vollständigen Umsätzen im Batchmodus erfolgte. Die dafür verwendeten polymervergrößerten Mediatoren und Leitsalze wurden in Mengen von bis zu 10 g hergestellt und umfassend charakterisiert.



**Schema 27.** Allgemeine Reaktionsgleichung der indirekten Alkoholoxidation unter Verwendung von **13** und **11** (Verwendung von  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  anstelle von **11** bei der Nitrilsynthese).

Zudem konnte die Wiederverwendbarkeit von **13** und **11** mindestens fünfmal ohne Verlust an Stromausbeute in einer Recyclingstudie gezeigt werden. Dies ist ein entscheidender Hinweis darauf, dass **13** eine ausreichende Stabilität besitzt und die Abtrennung der Homopolymeren **13** und **11** aus dem Anolyten erfolgreich durch eine Dialyse durchgeführt werden kann (siehe Abbildung 38, links). Lediglich bei der Verwendung einer druckbetriebenen Ultrafiltration zur Abtrennung wurde nach drei Recyclingschritten eine Abnahme der *SA* beobachtet, die möglicherweise durch eine ungenügende Retention von **13** und **11** hervorgerufen wird.



**Abbildung 38.** Links: Recyclingstudien zur Nutzung von **11** und **13** bei der Synthese von Octanal. Rechts: Vergleich der normierten nicht katalytischen (siehe gestrichelte Linie) und katalytischen (durchgezogene Linie) Stromdichten von **13** (blau) und TEMPO (schwarz) bei vergleichbaren Bedingungen (siehe Abbildung 19).

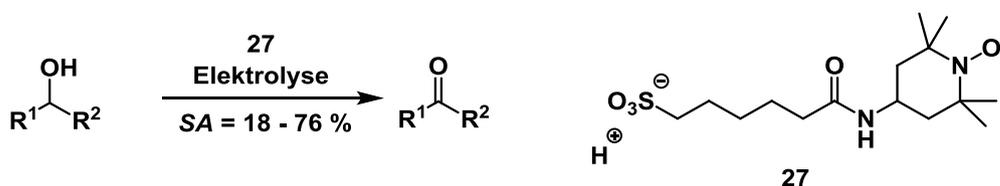
Weiterhin wurde der Einfluss der Polymerisation des Mediators auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht (siehe Abbildung 38, rechts) und mit dem niedermolekularen Pendant verglichen. Dabei wurde für **13** eine über fünfzigfach größere Geschwindigkeitskonstante für die homogene Reaktion festgestellt. Diese vorteilhafte Kinetik kann die durch das erhöhte Molekulargewicht bedingte Verlangsamung des Stofftransports teilweise ausgleichen und dadurch brauchbare Stromdichten in präparativen Elektrolysen gewährleisten.

Abschließend wurde die Verwendung der Polyelektrolytmediatoren **24** und **25** in einem wässrigen Lösungsmittel untersucht. In verschiedenen CVs konnten geringe katalytische Ströme bei Zugabe eines Alkohols beobachtet werden, die auf eine prinzipielle Eignung hindeuten. In allen durchgeführten präparativen Elektrolysen wurde jedoch eine Zersetzung der Polyelektrolytmediatoren beobachtet.

## 4. Diskussion und Ausblick

Im Folgenden werden einige Aspekte diskutiert und Ansätze für weiterführende Arbeiten aufgezeigt. Die Details wurden direkt bei der Vorstellung der Ergebnisse beschrieben.

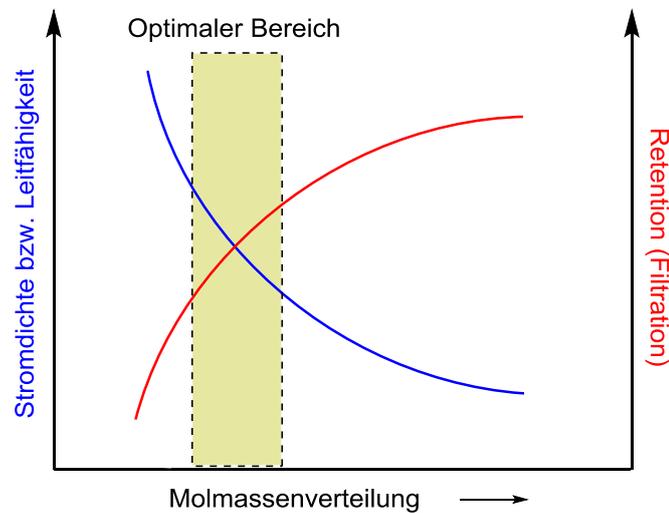
Ein Vergleich dieser Arbeit mit dem Stand der Technik zeigt deutliche Verbesserungen in Bezug auf die indirekte Alkoholoxidation und der Wiederverwendbarkeit des Mediators bzw. des Leitsalzes. Als Vergleich dient die Veröffentlichung von Tanaka *et al.*, wobei in dieser Arbeit ein anionisches TEMPO-Derivat **27** (siehe Schema 28) für eine indirekte Elektrolyse verwendet wurde.<sup>[67]</sup> Hierbei wurden jedoch geringere Stromausbeuten von bis zu 76 % (in der vorliegenden Arbeit bis zu 100 %) erzielt. Desweiteren wurde eine Abnahme der Stromausbeuten nach fünf Recyclingdurchgängen auf 65 % berichtet (Abtrennung des Mediators erfolgte mittels einer Extraktion), die bereits auf eine ungenügende Wiederverwendbarkeit des Mediators hindeuten. Im deutlichen Gegensatz zu diesen Recyclingstudien wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit sowohl der Polyelektrolyt **11** als auch der Polymediator **13** ohne Verlust an Stromausbeute bis zu fünfmal nach einer Elektrolyse abgetrennt und wiederverwendet.



**Schema 28.** Von Tanaka *et al.* berichtete indirekte Alkoholoxidation unter Verwendung von **27** und NEt<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> als Leitsalz.<sup>[67]</sup>

In zukünftigen Arbeiten sollte der Zusammenhang zwischen der Molmassenverteilung und dem Diffusionskoeffizienten bzw. der Geschwindigkeitskonstante der Polymediatoren untersucht werden, wodurch eventuell der Transportmechanismus („Elektronen-Hopping-Mechanismus“ vs. Diffusion) aufgeklärt werden kann. Weiterhin sollten Polyelektrolyte und -mediatoren mit unterschiedlichen Molgewichten synthetisiert und hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit und Stromdichte untersucht werden. Die Synthese der Polymere mit unterschiedlichen wohldefinierten Molgewichten kann z. B. durch eine RAFT-Polymerisation erfolgen, die die Einstellung verschiedener

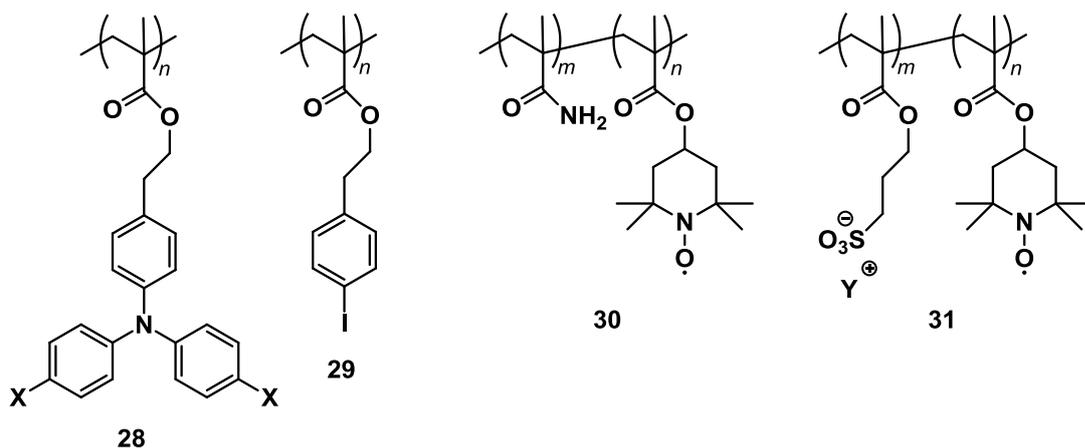
Molgewichte ermöglicht.<sup>[78]</sup> Es wird eine Abnahme der Leitfähigkeit und Stromdichte mit zunehmender Molmassenverteilung erwartet.



**Abbildung 39.** Schematische Darstellung der allgemeinen Trends, die für den Zusammenhang zwischen der Molmassenverteilung, der Stromdichte, der Ionenleitfähigkeit und der Effizienz des Membranfiltrationsprozesses erwartet werden.

Daher scheint die Verwendung eines Polymediators mit einem niedrigen Molekulargewicht in Bezug auf die diffusionskontrollierte Stromdichte vielversprechend zu sein (siehe Abbildung 39, blaue Linie). Die Effizienz der Membranfiltration folgt jedoch dem umgekehrten Trend: Bei gegebener Porengrößenverteilung verbessert sich die Retention mit zunehmendem Molekulargewicht (rote Linie), während die Verringerung der Porengröße zwangsläufig zu einer geringeren Flussrate führt.<sup>[95]</sup> Die Ermittlung der genauen Beziehung gibt somit nicht nur Einblick in den Transportmechanismus, sondern würde zudem einen optimalen Bereich des Molekulargewichts als Kompromiss zwischen maximal erreichbarer Stromdichte und maximaler Effizienz des Membranfiltrationsprozesses aufzeigen.

Zusätzlich sollte in zukünftigen Arbeiten die Verwendung von Polymediators mit anderen Mediatoreinheiten (z. B. Triarylamine<sup>[25]</sup> oder Iodbenzoleinheiten<sup>[9]</sup>, siehe Abbildung 40, **28** bzw. **29**) untersucht werden, wodurch möglicherweise weitere Anwendungsgebiete der Polymediator/Polyelektrolyt-Systeme erschlossen werden können.



**Abbildung 40.** Mögliche Strukturen von Polymediatoren mit Triarylamin (**28**) bzw. Iodbenzol (**29**) als Mediatoreinheit und wasserlöslichen Copolymeren (**30** oder **31**).

Weiterhin sollte das Problem der geringen Stromdichten und geringen Stabilität der wasserlöslichen Polyelektrolytmediatoren **24** und **25** während der präparativen Elektrolyse ausführlich untersucht werden. So ist möglicherweise zuerst eine Bestimmung der Molgewichte der Copolymere, die anschließenden Untersuchungen mittels Cyclovoltammetrieexperimenten und eine Analyse der Zersetzungsprodukte durchzuführen. Außerdem sollten weitere mögliche Copolymerstrukturen (siehe Abbildung 40, **30** bzw. **31**) hinsichtlich der Eignung als Polyelektrolymediator evaluiert werden.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] R. Francke, *Vorlesung: Elektrosynthese und elektrochemische Energiespeicherung*, Rostock, **2015**.
- [2] a) K. Danielmeier, K. Schierle, E. Steckhan, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9743; b) F. Xu, L. Zhu, S. Zhu, X. Yan, H.-C. Xu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12740; c) R. Barhdadi, C. Comminges, A. P. Doherty, J. Y. Nédélec, S. O'Toole, M. Troupel, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 723.
- [3] P. W. Atkins, J. Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **2013**.
- [4] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303.
- [5] H. Lund, O. Hammerich, *Organic Electrochemistry*, 4. Aufl., Marcel Dekker, New York, NY, **2001**.
- [6] T. Fuchigami, M. Atobe, S. Inagi, *Fundamentals and applications of organic electrochemistry. Synthesis, materials, devices*, John Wiley & Sons Inc, Chichester, West Sussex, **2015**.
- [7] P. Renaud, M. P. Sibi, *Radicals in organic synthesis*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [8] J. B. Sperry, D. L. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 605.
- [9] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492.
- [10] A. Rosas-Hernández, H. Junge, M. Beller, M. Roemelt, R. Francke, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 459.
- [11] S. Torii, H. Tanaka, T. Inokuchi, S. Nakane, M. Akada, N. Saito, T. Sirakawa, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1647.
- [12] a) E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.*, **1987**; b) Eberhard Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 683; c) N.-t. Zhang, C.-C. Zeng, C. M. Lam, R. K. Gbur, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2104.
- [13] C. A. Paddon, M. Atobe, T. Fuchigami, P. He, P. Watts, S. J. Haswell, G. J. Pritchard, S. D. Bull, F. Marken, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 617.
- [14] A. A. Folgueiras-Amador, X.-Y. Qian, H.-C. Xu, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 487.
- [15] a) T. Tajima, T. Fuchigami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4760; b) T. Tajima, T. Fuchigami, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6192; c) T. Tajima, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2848.
- [16] S. J. Yoo, L.-J. Li, C.-C. Zeng, R. D. Little, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3744.
- [17] T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2757.
- [18] M. Kuroboshi, K. Goto, H. Tanaka, *Synthesis* **2009**, *2009*, 903.
- [19] H. Tanaka, J. Chou, M. Mine, M. Kuroboshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1745.
- [20] T. Osa, Y. Kashiwagi, K. Mukai, A. Oshawa, J. Bobbitt, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1423.
- [21] a) S. Kishioka, S. Ohki, T. Ohsaka, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 179; b) G. Palmisano, R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2033.
- [22] O. Swiech, R. Bilewicz, E. Megiel, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 5979.
- [23] A. Das, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8892.
- [24] R. Ciriminna, G. Palmisano, M. Pagliaro, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 552.
- [25] R. Wend, E. Steckhan, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2027.
- [26] a) M. Burgess, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2649; b) T. Jähnert, B. Häupler, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid*

- Commun.* **2014**, *35*, 882; c) R. Schroot, U. S. Schubert, M. Jäger, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1963.
- [27] T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature* **2015**, *527*, 78.
- [28] N. Chikushi, H. Yamada, K. Oyaizu, H. Nishide, *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 822.
- [29] a) H. Wieland, M. Offenbacher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 2111; b) A. K. Hoffmann, A. T. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4671.
- [30] J. F. W. Keana, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 37.
- [31] a) J. B. Mitchell, A. Samuni, M. C. Krishna, W. G. DeGraff, M. S. Ahn, U. Samuni, A. Russo, *Biochemistry* **1990**, *29*, 2802; b) M. Lafon-Cazal, S. Pietri, M. Culcasi, J. Bockaert, *Nature* **1993**, *364*, 535.
- [32] a) F. Kato, A. Kikuchi, T. Okuyama, K. Oyaizu, H. Nishide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10177; b) K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 222; c) T. Janoschka, N. Martin, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14427; d) Z. Zhang, P. Chen, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 341; e) B. J. Bergner, A. Schürmann, K. Peppler, A. Garsuch, J. Janek, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15054; f) B. J. Bergner, C. Hofmann, A. Schürmann, D. Schröder, K. Peppler, P. R. Schreiner, J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 31769.
- [33] L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5034.
- [34] J. M. Bobbitt, C. Brückner, N. Merbouh in *Organic reactions*, S. 103–424.
- [35] J. E. Nutting, M. Rafiee, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834.
- [36] V. A. Golubev, G. Rozantsev, M. B. Neiman, *Russ. Chem. Bull.* **1965**, *14*, 1898.
- [37] a) R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1051; b) T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, *2008*, 1979; c) S. Wertz, A. Studer, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3116.
- [38] Z.-W. Mei, T. Omote, M. Mansour, H. Kawafuchi, Y. Takaguchi, A. Jutand, S. Tsuboi, T. Inokuchi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10761.
- [39] X. He, Z. Shen, W. Mo, N. Sun, B. Hu, X. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 89.
- [40] A. de Mico, R. Margarita, L. Parlanti, A. Vescovi, G. Piancatelli, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6974.
- [41] P. Lucio Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2559.
- [42] a) S. Caron, R. W. Dugger, S. G. Ruggeri, J. A. Ragan, D. H. B. Ripin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2943; b) R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 245.
- [43] J. M. Hoover, B. L. Ryland, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2357.
- [44] M. F. Semmelhack, C. S. Chou, D. A. Cortes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4492.
- [45] M. Schämamm, H. J. Schäfer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 351.
- [46] a) M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6732; b) T. Inokuchi, S. Matsumoto, M. Tsuji, S. Torii, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5023; c) C. Li, C.-C. Zeng, L.-M. Hu, F.-L. Yang, S. J. Yoo, R. D. Little, *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 560.
- [47] Y. Kashiwagi, H. Ono, T. Osa, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 81.
- [48] R. Siedlecka, J. Skarzewski, *Synthesis* **1994**, *1994*, 401.
- [49] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortés, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1119.
- [50] S.-y. Kishioka, T. Ohsaka, K. Tokuda, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 343.
- [51] a) R. A. Green, J. T. Hill-Cousins, R. C.D. Brown, D. Pletcher, S. G. Leach, *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 550; b) J. T. Hill-Cousins, J. Kuleshova, R. A. Green, P. R. Birkin, D. Pletcher, T. J. Underwood, S. G. Leach, R. C. D. Brown, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 326.

- [52] a) K.-D. Asmus, S. Nigam, R. L. Willson, *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys. Chem. Med.* **1976**, *29*, 211; b) J. R. Fish, S. G. Swarts, M. D. Sevilla, T. Malinski, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3745.
- [53] a) J. I. M. de Ilarduya, P. Krzyczmonik, H. Scholl, G. Grabowski, *Electroanalysis* **1991**, *3*, 233; b) A. Nilsen, R. Braslau, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 697.
- [54] A. M. Janiszewska, M. Grzeszczuk, *Electroanalysis* **2004**, *16*, 1673.
- [55] V. A. Golubev, V. N. Borislavskii, A. L. Aleksandrov, *Russ. Chem. Bull.* **1977**, *26*, 1874.
- [56] W. F. Bailey, J. M. Bobbitt, K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4504.
- [57] M.-O. Simon, C.-J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1415.
- [58] K. Nakahara, S. Iwasa, J. Iriyama, Y. Morioka, M. Suguro, M. Satoh, E. J. Cairns, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 921.
- [59] B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 429.
- [60] G. Nardi, I. Manet, S. Monti, M. A. Miranda, V. Lhiaubet-Vallet, *Free Radic. Biol. Med.* **2014**, *77*, 64.
- [61] D. C. Bobela, B. K. Hughes, W. A. Braunecker, T. W. Kemper, R. E. Larsen, T. Gennett, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1414.
- [62] J. Zhang, H. Shen, W. Song, G. Wang, *Macromolecules* **2017**, *50*, 2683.
- [63] M. Rafiee, K. C. Miles, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14751.
- [64] M. B. Lauber, S. S. Stahl, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2612.
- [65] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.
- [66] B. L. Funt, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2295.
- [67] K. Mitsudo, H. Kumagai, F. Takabatake, J. Kubota, H. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8994.
- [68] J. Kubota, Y. Shimizu, K. Mitsudo, H. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8975.
- [69] a) J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327; b) A. Ševčík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 349.
- [70] M. Shibuya, F. Pichierri, M. Tomizawa, S. Nagasawa, I. Suzuki, Y. Iwabuchi, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2070.
- [71] T. Suga, Y.-J. Pu, K. Oyaizu, H. Nishide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 2203.
- [72] G. Nagarjuna, J. Hui, K. J. Cheng, T. Lichtenstein, M. Shen, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16309.
- [73] A. Badalyan, S. S. Stahl, *Nature* **2016**, *535*, 406.
- [74] J. M. Savéant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2006**.
- [75] E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9983.
- [76] M. R. Simmons, C. S. Patrickios, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1501.
- [77] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2004**.
- [78] J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273.
- [79] C. Peng, K. Huang, M. Han, W. Meng, Y. Xiong, W. Xu, *Polym. Adv. Technol.* **2013**, *24*, 1089.
- [80] C. Peng, W. Pan, L. Bao, S. Chen, Y. Chen, M. Han, Y. Xiong, W. Xu, *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25*, 684.
- [81] Z. Wojnarowska, H. Feng, Y. Fu, S. Cheng, B. Carroll, R. Kumar, V. N. Novikov, A. M. Kisliuk, T. Saito, N.-G. Kang et al., *Macromolecules* **2017**, *50*, 6710.
- [82] Z. Fan, X. Yang, C. Chen, Z. Shen, M. Li, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, G54-G58.

- [83] Q. Chen, C. Fang, Z. Shen, M. Li, *Electrochem. Commun.* **2016**, *64*, 51.
- [84] I. P. Beletskaya, A. S. Sigeev, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3810.
- [85] J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433.
- [86] G. Yan, J. Yu, L. Zhang, *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 294.
- [87] J.-H. Noh, J. Kim, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11624.
- [88] S. U. Dighe, D. Chowdhury, S. Batra, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3892.
- [89] J. F.K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 432.
- [90] G. Peramaiyan, R. M. Kumar, G. Bhagavannarayana, *J. Cryst. Growth* **2014**, *408*, 14.
- [91] K. Haerens, E. Matthijs, K. Binnemans, B. van der Bruggen, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1357.
- [92] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2001**.
- [93] T. Janoschka, S. Morgenstern, H. Hiller, C. Friebe, K. Wolkersdörfer, B. Häupler, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 7801.
- [94] a) S. Viel, D. Capitani, L. Mannina, A. Segre, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1843; b) J. U. Izunobi, C. L. Higginbotham, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1098.
- [95] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung ; mit 76 Tabellen*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2007**.
- [96] J. Guo, Q. Xu, R. Shi, Z. Zheng, H. Mao, F. Yan, *Langmuir* **2017**, *33*, 4346.
- [97] S. Daoudi, A. A. Othman, T. Benaissa and Z. Kada, *Chem. Sci. Trans. (Chemical Science Transactions)* **2014**, *3*, 281.
- [98] Z. Hua, J. Yang, T. Wang, G. Liu, G. Zhang, *Langmuir* **2013**, *29*, 10307.
- [99] T. Janoschka, A. Teichler, A. Krieg, M. D. Hager, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1394.
- [100] M. Rikkou-Kalourkoti, P. A. Panteli, C. S. Patrickios, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4339.

## Anhang

### A1 Analysenmethoden

#### *NMR-Spektroskopie*

$^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel bzw. auf deren protische Verunreinigungen kalibriert.  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $d_6$ -DMSO: 39,5 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 54,0 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 118,3 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77,2 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 5,32 ppm,  $d_6$ -DMSO: 2,5 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1,94 ppm,  $\text{D}_2\text{O}$ : 4,79 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 7,26 ppm.

#### *IR-Spektroskopie*

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

#### *Elementaranalyse*

Verwendet wurde das Gerät „Flash EA 112 Series“ von Thermo Fisher Scientific Inc.

#### *Leitfähigkeitsmessungen*

Verwendet wurde das Gerät Portamess 913 Cond von der Firma Knick. Vor jeder Messung wurde das Gerät mit einer 0,1 M wässrigen  $\text{LiClO}_4$ -Lösung bei 25 °C kalibriert.

#### *Cyclovoltammetrie*

Die Experimente wurden in einer konventionellen Zelle mit einer Dreielektronenanordnung durchgeführt. Als Potentiostat wurde ein PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research) verwendet. Eine in einen PEEK-Schaft eingelassene Glaskohlenstoffscheibe (Durchmesser: 1,6 mm) wurde als Arbeitselektrode und ein Platindraht als Gegenelektrode eingesetzt. Die Glaskohlenstoffscheibe wurde vor jeder Messung mit Aluminiumoxidpulver (Korngröße: 0,05  $\mu\text{m}$ ) poliert. Als Referenzelektrode wurde eine  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ -Elektrode (Silberdraht in 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung;  $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ M}$ ;  $E_0 = -87 \text{ mV}$  gegen  $E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ )

verwendet, die durch eine VYCOR-Fritte von dem Rest der Zelle getrennt wurde. Vor jeder Messung wurde die Lösung mindestens 3 min mit Argon gespült.

#### *Gel-Permeations-Chromatographie*

Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde an einem System durchgeführt, das aus einer Knauer Smartline 1000 Pumpe, Knauer Smartline 3800 Autosampler, zwei Säulen (PSS) mit einer Porengröße von 10 000 bzw. 1000 Å und einem PDA/UV-RI als Detektor besteht. THF wurde als Eluent mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL min<sup>-1</sup> bei 30 °C verwendet. Die GPC wurde mittels verschiedener Polystyrolstandards kalibriert.

#### *Ionenchromatographie*

Ionenchromatographie wurde an einem System durchgeführt, das aus einem 940 professional IC Vario 1, 863 Compact IC Autosampler und jeweils einer Säule für die Anionentrennung (Metrosep A Supp 5) und Kationentrennung (Metrosep C 4 – 150/4.0) besteht. Als Eluent wurde für die Analyse der Anionenkonzentrationen eine wässrige 1 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/3,2 mM NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mit einem Fluss von 0,7 mL min<sup>-1</sup> bei 30 °C eingesetzt und für die Analyse der Kationenkonzentrationen wurde eine wässrige 1,7 mM L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>/0,7 mM Dipicolinsäurelösung mit einem Fluss von 0,9 mL min<sup>-1</sup> bei 30 °C verwendet.

## **A2 Durchführung der Ultrafiltration**

Für die Versuche zur Ultrafiltration im Dead-End-Modus wurden zwei Zellen des Modells RZ 75 von Millipore eingesetzt. Dabei wurde der ursprüngliche Glaszylinder durch einen in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Chemie an der Universität Rostock angefertigten Edelstahlmantel ersetzt. Aufgrund der hohen Druckstabilität (30 bar) und der Unempfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln sind sie für alle Ultrafiltrationsversuche im Rahmen dieser Arbeit einsetzbar. Zusätzlich wurde die Absenkung der Konzentrationspolarisation in Bezug auf das Polymer an der Membran während der Filtration vermieden, indem die Lösung mithilfe eines hängenden Rührers (Magnetrührwerk unter der Ultrafiltrationsanlage, siehe Abbildung 41) durchmischt wurde. Das maximale Füllvolumen beträgt 75 mL und die effektive Membranfläche 13,9 cm<sup>2</sup>. Um den Arbeitsdruck von 10 bar in der Zelle zu erzeugen, wurde eine

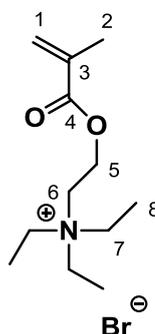
Druckstickstoffflasche über einen Druckminderer mit der Zelle verbunden. Es wurde eine Membran aus regenerierter Zellulose eingesetzt (PLBC 047 10, Milipore, MW cut-off: 3 kDa). Der standardmäßige Filtrationsvorgang wurde wie folgt durchgeführt: Das zu filtrierende Polymer wurde gelöst und auf ein Volumen von 60 mL verdünnt. Anschließend wurde die Lösung durch Filtration auf 10 mL eingengt. Dieser Vorgang wurde mehrmals bis zum Erreichen der gewünschten Reinheit wiederholt.



**Abbildung 41.** Verwendete Ultrafiltrationszelle auf Magnetrührwerk.

### A3 Vorschrift zu Synthese der Polyelektrolyte und Polymediatoren

#### A3.1 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumbromid (**8**)



2-(Diethylamino)ethylmethacrylat (50,0 mL, 46,1 g, 0,249 mol) wurde in 100 mL DMF gelöst, gefolgt von der Zugabe von Bromethan (48,4 mL, 67,8 g, 0,622 mol). Die Mischung wurde dann 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von Diethylether **8** gefällt. Nach der Filtration wurde das Rohprodukt aus Ethanol / Diethylether umkristallisiert. Das Produkt (**8**) wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein.<sup>[96]</sup>

Ausbeute: 53,6 g (182,9 mmol, 73%).

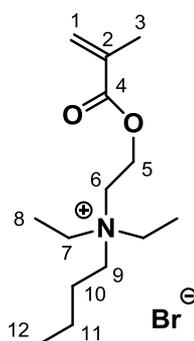
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , ppm):  $\delta$  1,34 (t,  $J = 7,3$  Hz, 9H, H-8), 1,96 (s, 3H, H-2), 3,44 (q,  $J = 7,3$  Hz, 6H, H-7), 3,70 (t,  $J = 5,0$  Hz, 2H, H-6), 4,60 (m, 2H, H-5), 5,00 (m, 1H, H-1<sup>A</sup>), 6,17 (m, 1H, H-1<sup>B</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , ppm):  $\delta$  6,7 (C-8), 17,3 (C-2), 53,5 (C-7), 54,6 (C-6), 58,1 (C-5), 127,7 (C-1), 135,1 (C-3), 168,6 (C-4).

GCMS (EI)  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  ber. für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_2]^+$  214,18; gef.: 214,19.

Elementaranalyse ber.:  $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{Br}]$ : C 48,99; H 8,22; N 4,76; gef.: C 48,60; H 8,18; N 4,46.

A3.2 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]diethylbutylammoniumbromid (**9**)



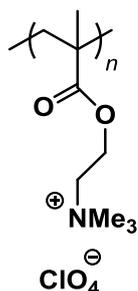
2-(Diethylamino)ethylmethacrylat (5,42 mL, 5,0 g, 27 mmol) wurde in 10,5 mL DMF gelöst, gefolgt von der Zugabe von Bromethan (7,2 mL, 9,2 g, 67 mmol). Die Mischung wurde dann 48 Stunden bei 77 °C gerührt und anschließend durch die Zugabe von Diethylether **9** gefällt. Nach der Filtration wurde das Rohprodukt aus Aceton / Diethylether umkristallisiert. Das Produkt (**9**) wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein.<sup>[97]</sup>

Ausbeute: 4,8 g (15 mmol, 56%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O, ppm): δ 0,98 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H), 1,28-1,50 (m, 8H), 1,72 (m, 2H), 1,97 (s, 3H), 3,33 (t, *J* = 8,7 Hz, 2H), 3,46 (q, *J* = 7,3 Hz, 4H), 3,72 (t, *J* = 4,9 Hz, 2H), 4,61 (m, 2H), 5,81 (s, 1H), 6,18 (s, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O, ppm): δ 6,8 (C-8), 12,8 (C-12), 17,3 (C-3), 19,1 (C-11), 23,0 (C-10), 54,0 (C-7), 55,2 (C-9), 58,0 (C-6), 58,1 (C-5), 127,7 (C-1), 135,1 (C-2), 168,5 (C-4).

A3.3 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumperchlorat) (**10**)



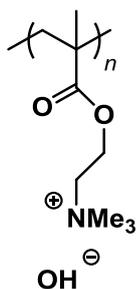
[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (**6**, 80 Gew.-% in Wasser, 11,5 g, 44,4 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,25 mL, 0,28 mg, 3,5 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,15 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 0,64 g (1,7 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 15 g (106,8 mmol) NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 50 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, wodurch das Perchloratsalz **10** ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Acetonitril gelöst und anschließend fünfmal gegen eine 0,1 M NaClO<sub>4</sub>/MeCN Lösung dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa). Um das überschüssige NaClO<sub>4</sub> zu entfernen, wurde die Lösung fünfmal gegen 1 L MeCN dialysiert und abschließend ultrafiltriert (Dead-End-Modus,  $p = 5$  bar, Membran: NADIR® PESH, MWCO: 4 kDa). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde und der Rückstand im Vakuum getrocknet wurde, konnte **10** als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1,6 g (17%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, D<sub>2</sub>O, ppm):  $\delta$  0,80 – 1,20 (m, 3*n* H, H-2), 1,89 (br, 2*n* H, H-1), 3,17 (br, 9*n* H, H-5), 3,67 (br, 2*n* H, H-4), 4,35 (br, 2*n* H, H-3).

Elementaranalyse ber.: [C<sub>9</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>6</sub>Cl]<sub>n</sub>: C 39,79; H 6,68; N 5,16 gef. [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>Cl]<sub>n</sub>: C 39,61; H 6,47; N 5,87.

A3.4 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumhydroxid) (**26**)



[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (**6**, 80 Gew.-% in Wasser, 11,5 g, 44,4 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,25 mL, 0,28 mg, 3,5 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,15 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 0,64 g (1,7 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Anschließend wurde gegen eine wässrige NaOH-Lösung (1 L, pH = 11,5, Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa) dialysiert, bis die Chloridkonzentration des Retentats von 15 mgL<sup>-1</sup> (bestimmt mittels Ionenchromatographie) unterschritten wurde. Um das überschüssige NaOH zu entfernen, wurde die Lösung gegen Wasser (1 L) dialysiert bis die Na<sup>+</sup>-Konzentration 5 mg L<sup>-1</sup> (bestimmt mittels Ionenchromatographie) unterschritten hatte. Die erhaltene Lösung von **26** wurde nicht eingengt, da eine Hofmann-Eliminierung der Alkylammoniumeinheit bzw. eine Esterspaltung durch die Carbonat- oder Hydroxidionen bei Entfernung des Lösungsmittels abzusehen war. Das farblose Retentat wurde ohne weitere Aufreinigung für die weiteren Untersuchungen verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften von **26** sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

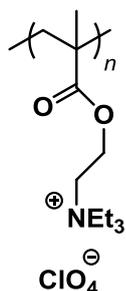
	<b>26</b>
pH	10,5
$\sigma$ [ms cm <sup>-1</sup> ]	0,85
$c$ [mM] <sup>[a]</sup>	105
Ausbeute	35

<sup>[a]</sup>bezogen auf Leitsalzeinheiten, bestimmt durch die Entfernung des Lösungsmittels unter verminderten Druck und der Einwaage des polymerartigen Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O, ppm):  $\delta$  0,80 – 1,20 (m, 3n H, H-2), 1,87 (br, 2n H, H-1), 3,18 (br, 9n H, H-5), 3,72 (br, 2n H, H-4), 4,24 (br, 2n H, H-3). (Die <sup>1</sup>H-NMR-

Spektroskopische Untersuchung erfolgte, indem zu der wässrigen Lösung **26** (1 mL) D<sub>2</sub>O (0,1 mL) hinzugegeben wurde)

A3.5 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumperchlorat) (**11**)



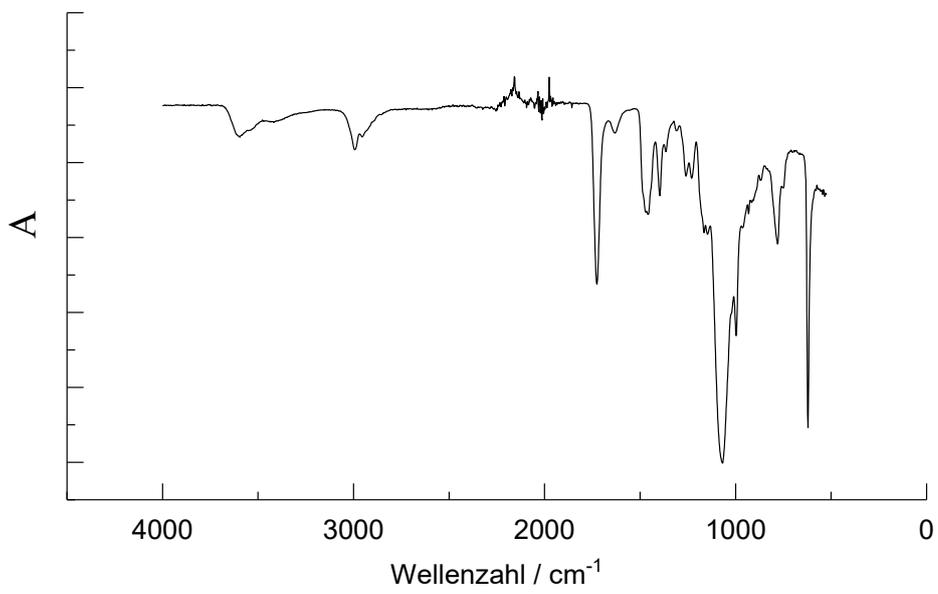
**8** (12,55 g, 42,8 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,25 mL, 3,6 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,15 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 1,29 g (3,5 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 15 g (106,8 mmol) NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 50 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, wodurch das Perchloratsalz **11** ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Acetonitril gelöst und anschließend fünfmal gegen eine 0,1 M NaClO<sub>4</sub>/MeCN Lösung dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa). Um das überschüssige NaClO<sub>4</sub> zu entfernen, wurde die Lösung fünfmal gegen 1 L MeCN dialysiert und abschließend ultrafiltriert (Dead-End-Modus, *p* = 5 bar, Membran: NADIR® PESH, MWCO: 4 kDa). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **11** im Vakuum getrocknet wurde, konnte **11** als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 10,3 g (77%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, ppm): δ 0,80 – 1,20 (m, 3*n* H, H-2), 1,33 (br, 9*n* H, H-5), 1,91 (br, 2*n* H, H-1), 3,39 (br, 6*n* H, H-6), 3,60 (br, 2*n* H, H-4), 4,32 (br, 2*n* H, H-3).

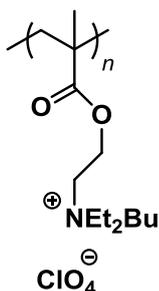
Elementaranalyse ber.: [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>Cl]<sub>*n*</sub>: C 45,93; H 7,71; N 4,46 gef. [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>Cl]<sub>*n*</sub>: C 45,91; H 7,96; N 5,25.

ATR-IR (Pulver, cm<sup>-1</sup>): 3595 (O–H, w), 2993 (C–H, w), 2954 (C–H, w), 1726 (C=O, s), 1471 (m), 1396 (w), 1259 (w), 1229 (w), 1068 (s), 997 (w), 780 (m), 621(s).



ATR-IR Spektrum von **11**.

A3.6 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]diethylbutylammoniumperchlorat) (**12-ClO<sub>4</sub>**)



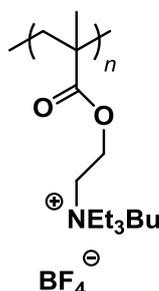
**9** (6,0 g, 18,6 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,25 mL, 3,6 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,15 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 1,29 g (3,5 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 5 g (35,6 mmol) NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 50 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, wodurch das Perchloratsalz **12-ClO<sub>4</sub>** ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Acetonitril gelöst und anschließend fünfmal gegen eine 0,1 M NaClO<sub>4</sub>/MeCN-Lösung dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa). Um das überschüssige NaClO<sub>4</sub> zu entfernen, wurde die Lösung fünfmal gegen 1 L MeCN dialysiert und abschließend ultrafiltriert (Dead-End-Modus, *p* = 5 bar, Membran: NADIR® PESH, MWCO: 4 kDa). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **12-ClO<sub>4</sub>** im Vakuum getrocknet wurde, konnte **12-ClO<sub>4</sub>** als leicht bräunlicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1,3 g (21%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, ppm): δ 1,06 (m, 6*n* H, H-2, 10), 1,33 (br, 8*n* H, H-5, 9), 1,69 (br, 4*n* H, H-8, 1), 3,25 (br, 2*n* H, H-7), 3,38 (br, 4*n* H, H-6), 3,61 (br, 2*n* H, H-4), 4,32 (br, 2*n* H, H-3).

Elementaranalyse ber.: [C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>6</sub>Cl]<sub>n</sub>: C 49,19; H 8,26; N 4,10 gef. [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>Cl]<sub>n</sub>: C 47,51; H 7,39; N 3,60.

A3.7 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]diethylbutylammoniumtetrafluoroborat) (**12-BF<sub>4</sub>**)



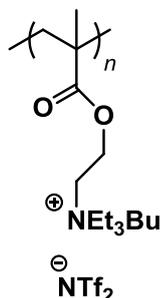
**9** (6,0 g, 18,6 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,25 mL, 3,6 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,15 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 1,29 g (3,5 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 5 g (45,5 mmol) NaBF<sub>4</sub> in 50 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, wodurch **12-BF<sub>4</sub>** ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Acetonitril gelöst und anschließend fünfmal gegen eine 0,1 M NaBF<sub>4</sub>/MeCN-Lösung dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa). Um das NaBF<sub>4</sub> zu entfernen, wurde die Lösung fünfmal gegen 1 L MeCN dialysiert und abschließend ultrafiltriert (Dead-End-Modus, *p* = 5 bar, Membran: NADIR® PESH, MWCO: 4 kDa). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde und **12-BF<sub>4</sub>** im Vakuum getrocknet wurde, konnte **12-BF<sub>4</sub>** als leicht bräunlicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3,6 g (59%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, ppm): δ 1,07 (m, 6*n* H, H-2, 10), 1,39 (br, 8*n* H, H-5, 9), 1,70 (br, 2*n* H, H-8), 1,91 (br, 2*n* H, H-1), 3,26 (br, 2*n* H, H-7), 3,39 (br, 4*n* H, H-6), 3,60 (br, 2*n* H, H-4), 4,33 (br, 2*n* H, H-3).

Elementaranalyse ber.: [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>]<sub>*n*</sub>: C 51,08; H 8,57; N 4,26 gef.  
[C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>]<sub>*n*</sub>: C 48,66; H 8,27; N 3,83.

A3.8 Poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]triethylammoniumbis[(trifluormethylsulfonyl)-imid] (**12-NTf<sub>2</sub>**)



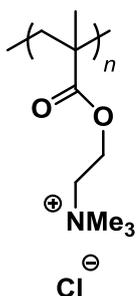
**9** (6,0 g, 18,6 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,25 mL, 3,6 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,15 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 1,29 g (3,5 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 5 g (35,6 mmol) NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 50 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, wodurch **12-NTf<sub>2</sub>** ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Acetonitril gelöst und anschließend fünfmal gegen eine 0,1 M NaClO<sub>4</sub>/MeCN-Lösung dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa). Um das überschüssige NaClO<sub>4</sub> zu entfernen, wurde die Lösung fünfmal gegen 1 L MeCN dialysiert und abschließend ultrafiltriert (Dead-End-Modus, *p* = 5 bar, Membran: NADIR® PESH, MWCO: 4 kDa). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **12-NTf<sub>2</sub>** im Vakuum getrocknet wurde, konnte **12-NTf<sub>2</sub>** als leicht bräunlicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 6,3 g (65%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, ppm): δ 1,08 (m, 6*n* H, H-2, 10), 1,39 (br, 8*n* H, H-5, 9), 1,70 (br, 2*n* H, H-7), 1,92 (br, 2*n* H, H-1), 3,29 (br, 2*n* H, H-7), 3,39 (br, 4*n* H, H-6), 3,58 (br, 2*n* H, H-4), 4,29 (br, 2*n* H, H-3).

Elementaranalyse ber.: [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>F<sub>6</sub>]<sub>*n*</sub>: C 36,78; H 5,40; N 5,36; S 12,27 gef. [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>Cl]<sub>*n*</sub>: C 36,40; H 5,64; N 5,15; S 12,78.

A3.9 Poly([2-{methacryloyloxy}ethyl]trimethylammoniumchlorid) (**17**)



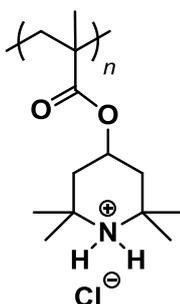
[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (**6**, 80 Gew.-% in Wasser, 11,5 g, 44,4 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,5 mL, 0,56 mg, 7,1 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,15 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 1,29 g (3,5 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene farblose Feststoff in MeOH gelöst. Anschließend wurde durch die langsame Zugabe von MTBE **17** gefällt. Der Vorgang des Lösens in MeOH und Fällens mit MTBE wurde dreimal wiederholt. Nach dem Trocknen im Vakuum, wurde das Produkt als farbloser hygroskopischer Feststoff erhalten. Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein.<sup>[98]</sup>

Ausbeute: 1,31 g (14%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O, ppm): δ 0,90 – 1,25 (m, 3n H, H-2), 2,05 (br, 2n H, H-1), 3,30 (br, 9n H, H-5), 3,86 (br, 2n H, H-4), 4,54 (br, 2n H, H-3).

Elementaranalyse ber.: [C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: C 52,05; H 8,74; N 6,74. gef. [C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: C 50,27; H 7,92; N 6,01.

A3.10 Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinylmethacrylat)hydrochlorid (**14**)



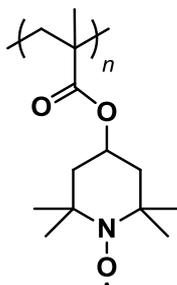
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-methacrylat (**7**, 10,0 g, 44,4 mmol) und 2-Mercaptoethanol (0,5 mL, 0,56 mg, 7,1 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,75 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 1,29 g (3,5 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung für die Synthese von **13** verwendet. Um das Intermediat **14** zu charakterisieren, wurde das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene farblose Feststoff in MeOH gelöst und anschließend durch die langsame Zugabe von MTBE gefällt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der farblose Feststoff **14** erhalten.

Ausbeute: 10,7 g (92%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O, ppm): δ 0,90 – 1,15 (m, 3n H, H-2), 1,56 (br, 12n H, H-5), 1,85 (br, 4n H, H-4), 2,19 (br, 2n H, H-1), 5,22 (br, 1n H, H-3).

Elementaranalyse ber.: [C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: C 59,64; H 9,24; N 5,35. gef. [C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: C 59,53; H 9,42; N 5,86.

A3.11 Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl-methacrylat) (**13**)



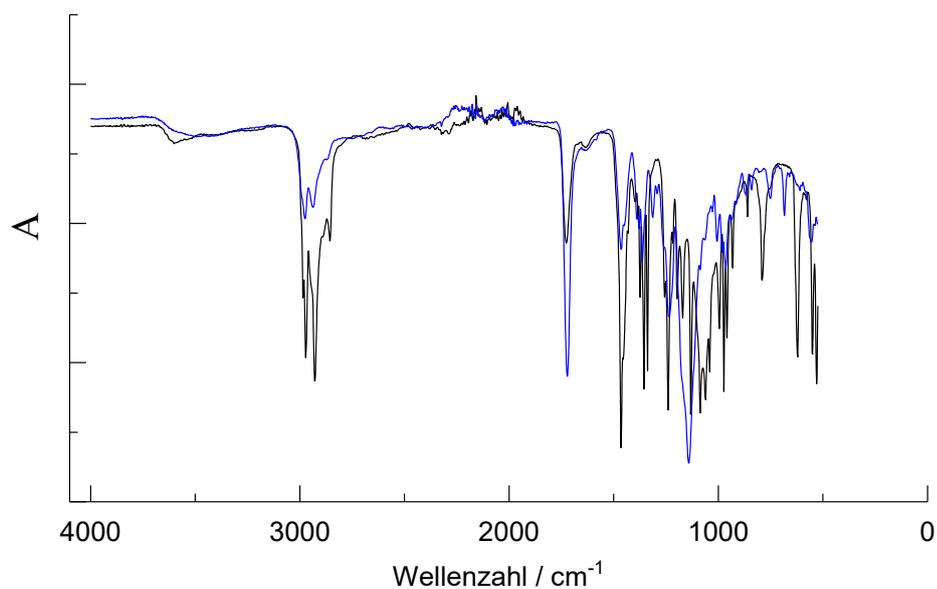
Nach dem Abkühlen der wässrigen Lösung von **14** (siehe vorheriges Verfahren) auf Raumtemperatur wurde eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-%, 7 mL, 69 mmol), Natriumwolframatdihydrat (0,2 g, 0,60 mmol), EDTA (60 mg, 0,2 mmol) und eine wässrige Natriumhydroxidlösung (22 mL, 10 Gew.-%) hinzugegeben, wodurch ein oranger Niederschlag ausgefallen ist. Anschließend wurde die Suspension für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine zusätzlich Wasserstoffperoxid (30% Lösung in Wasser, 7 mL, 69 mmol) nach 24 Stunden zugegeben wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in 100 mL THF gelöst. Dann wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt, gefolgt von der Zugabe einer Lösung von 5 g (28 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 20 mL THF, wodurch eine Intensivierung der orangen Färbung auftrat. Die Lösung wurde dann 48 h bei Raumtemperatur gerührt und erneut mit *m*-Chlorperbenzoesäure (5 g, 28 mmol, gelöst in 20 mL THF) nach 24 Stunden versetzt. Nach der beendeten Reaktion wurden feste Verunreinigungen durch eine Filtration entfernt. Dann wurde die Lösung fünfmal gegen 1 L MeCN dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa) und abschließend ultrafiltriert (Dead-End-Modus,  $p = 5$  bar, Membran: NADIR® PESH, MWCO: 4 kDa). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **13** im Vakuum getrocknet wurde, konnte **13** als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 6,91 g (65%).

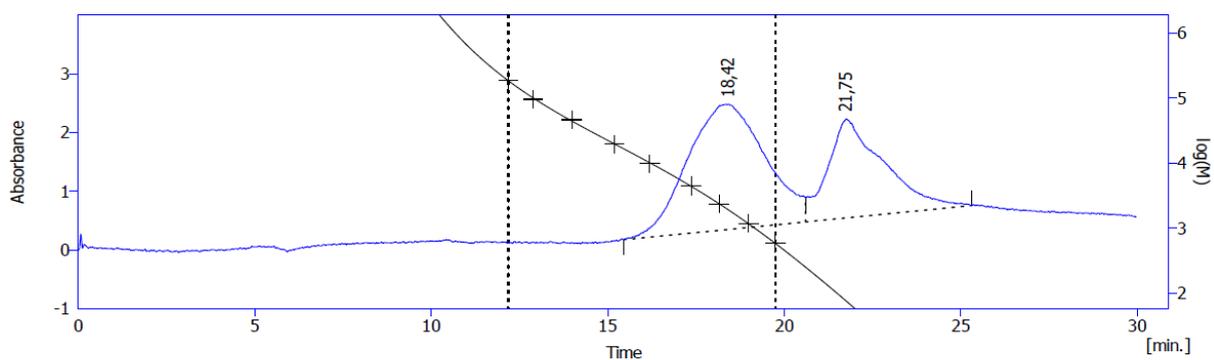
Elementaranalyse ber.:  $[\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3]_n$ : C 64,97 ; H 9,23; N 5,83; gef.  $[\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3]_n$ : C 63,06; H 9,73; N 5,32.

ATR-IR (Pulver; in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2974 (C–H, w), 2937 (C–H, w), 1722 (C=O, s), 1463 (m), 1363 (m), 1234 (m) 1143 (s), 964 (w), 753 (w).

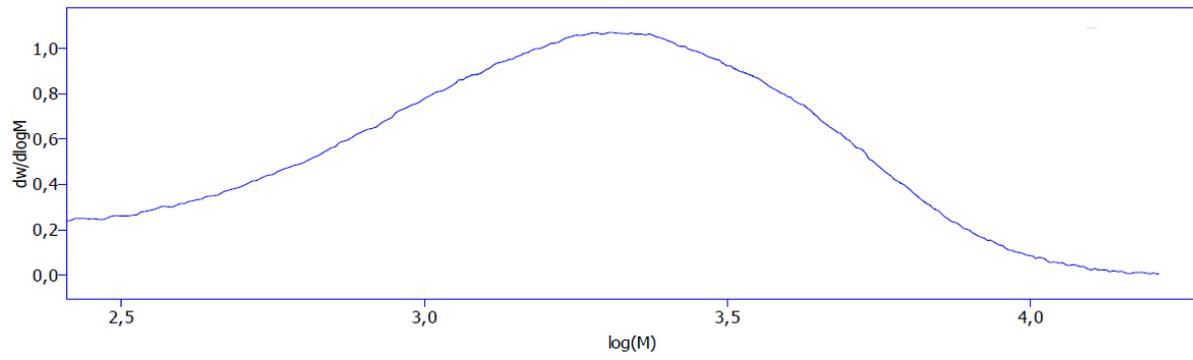
GPC:  $M_n = 1450 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 2743 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1,9$ .



ATR-IR Spektrum von **13** (blaue Linie) und TEMPO (Zum Vergleich hinzugefügt, schwarze Linie).

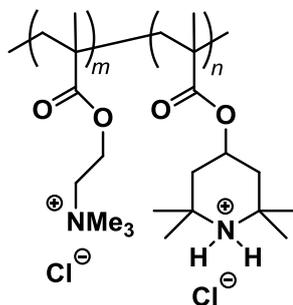


Gel-Permeations-Chromatographie von **13** ( $t = 18,42$  min). Das Signal bei 21,75 min ist dem Lösungsmittel zuzuordnen. Die Kalibrierungskurve für den Polystyrenstandard wurde hinzugefügt. (Datenpunkte zwischen  $t = 12$  und  $t = 20$  min).



Analyse der Molekulargewichtsverteilung von **13**.

A3.12 Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinylmethacrylat)-co-(2-[methacryloyloxyethyl]tri-methylammoniumchlorid)hydrochlorid (**16**)



**16** wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[3]</sup> 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-methacrylat (**7**, siehe Tabelle 1), [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (**6**, siehe Tabelle 1) und 2-Mercaptoethanol (0,5 mL, 0,56 mg, 7,1 mmol) wurden zu einer wässrigen 0,75 M HCl-Lösung (30 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit Argon gespült, gefolgt von der Zugabe von 1,29 g (3,5 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVA, >75% Reinheit). Dann wurde die Lösung für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung ohne weitere Aufreinigungsschritte für die folgende Synthesestufe verwendet. Um das Intermediat **16** zu charakterisieren, wurde das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene farblose Feststoff in MeOH gelöst und anschließend durch die langsame Zugabe von MTBE gefällt. Der Vorgang des Lösens in MeOH und Fällens in MTBE wurde dreimal wiederholt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der farblose hygroskopische Feststoff **16** erhalten.

Ausgangsstoffe und Reagenzien für die Synthese von **16**.

Ausgangsmaterialien	Synthese A ( <b>16</b> (9:1))	Synthese A ( <b>16</b> (1:1))
<b>7</b>	2,0 g (8,9 mmol)	10 g (44,4 mmol)
<b>17</b>	20,8 g (79,9 mmol)	11,5 g (44,4 mmol)
2-Mercaptoethanol	0,5 mL (7,1 mmol)	0,5 mL (7,1 mmol)
ABCVA <sup>b</sup>	1,29 g (3,5 mmol)	1,29 g (3,5 mmol)

<sup>[a]</sup>80% wässrige (Gew.-%) Lösung von **6**. <sup>[b]</sup>Reinheit des Radikalstartes: 75% (verwendet ohne weitere Aufreinigung).

Ausbeuten und Monomerverhältnisse für die Produkte **16(9:1)** und **16(1:1)**.

	Synthese A ( <b>16 (9:1)</b> )	Synthese B ( <b>16 (1:1)</b> )
Ausbeuten	2,81 g (15%)	14,11 g (68%)
Verhältnis zwischen Salz- und Piperidinyleinheiten *	8,6 : 1,0	1,0 : 1,0

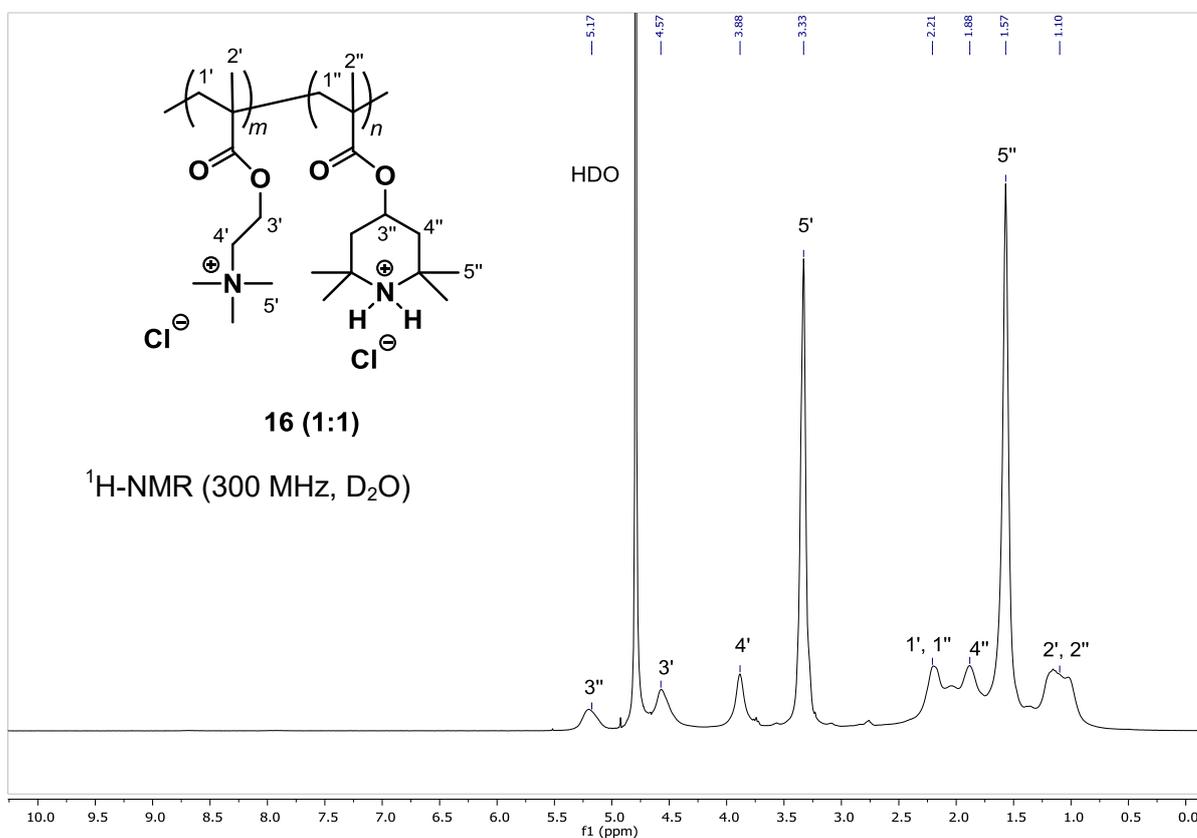
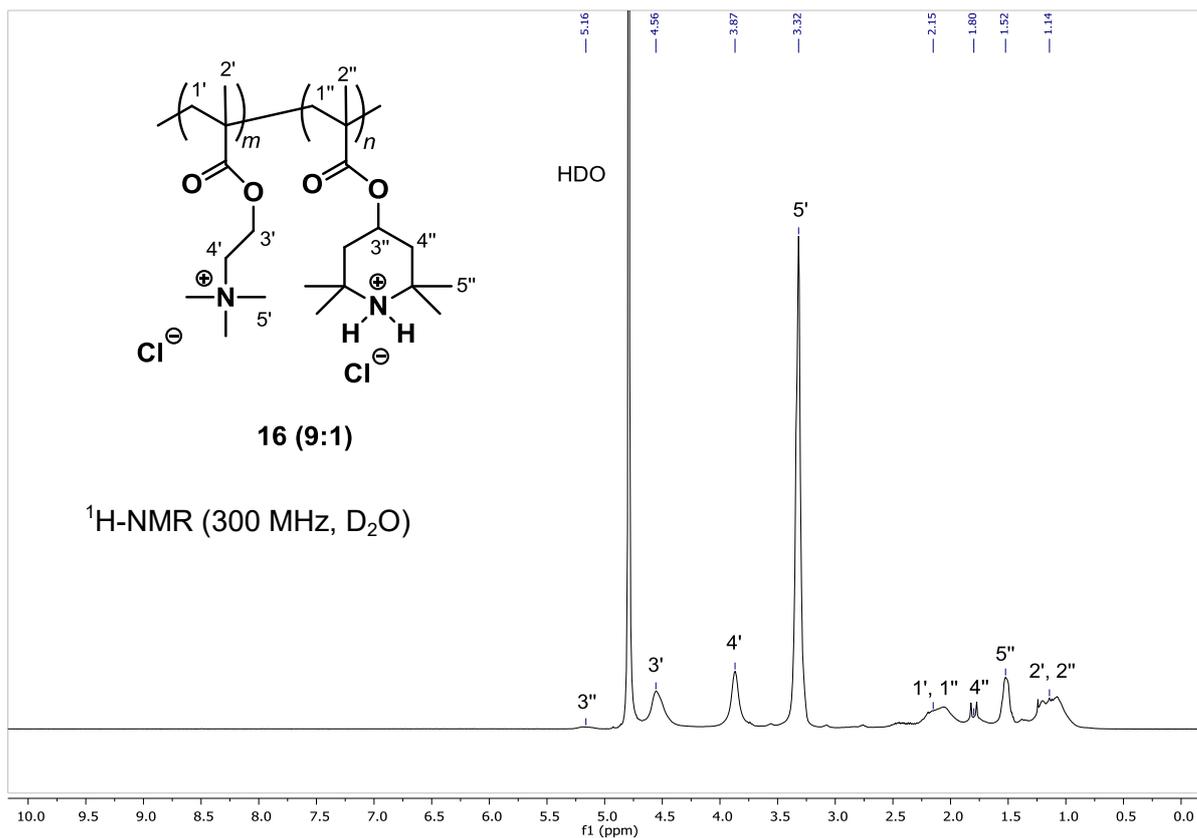
\* Berechnet aus den entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

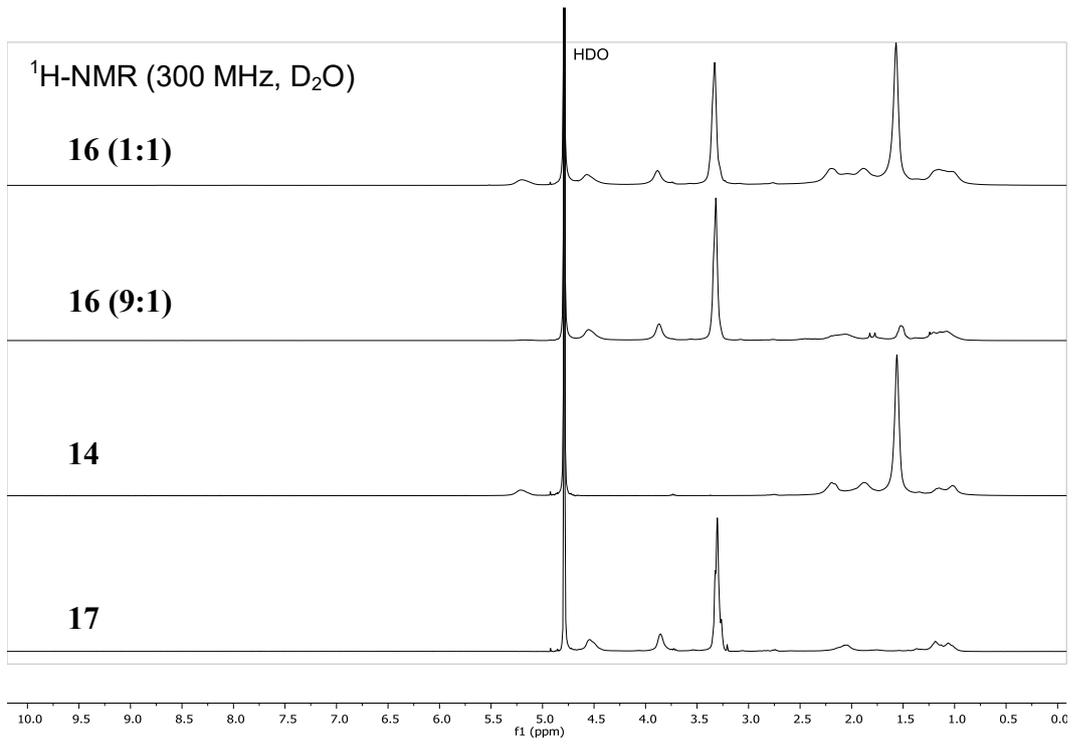
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O, ppm): δ 0,95 – 1,20 (m),<sup>a,b</sup> 1,57 (br, 12n H),<sup>a,c</sup> 1,88 (br, 4n H),<sup>a</sup> 2,21 (br),<sup>a,b</sup> 3,33 (br, 9m H),<sup>b,c</sup> 3,88 (br, 2m H),<sup>b</sup> 4,57 (br, 2m H),<sup>b</sup> 5,17 (br, 1m H).<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Diese Signale werden den Piperidinyleinheiten zugeordnet. <sup>b</sup>Diese Signale werden den Alkylammoniumeinheiten zugeordnet. <sup>c</sup>Diese Signale wurden zur Berechnung des Monomerenverhältnisses innerhalb des Copolymers verwendet.

Elementaranalyse:

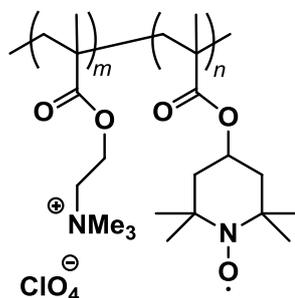
	C (ber./gef.)	H (ber./gef.)	N (ber./gef.)
<b>16 (9:1)</b>	53,00 / 47,36	8,75 / 9,41	6,58 / 5,50
<b>16 (1:1)</b>	56,28 / 55,04	9,02 / 9,42	5,97 / 5,86





Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **16 (9:1)**, **16 (1:1)**, **14** und **17**.

A3.13 Poly((2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl-methacrylat)-co-(2-[methacryloyloxy-ethyl]trimethylammoniumperchlorat) – (15 (9:1)) und (15 (1:1))

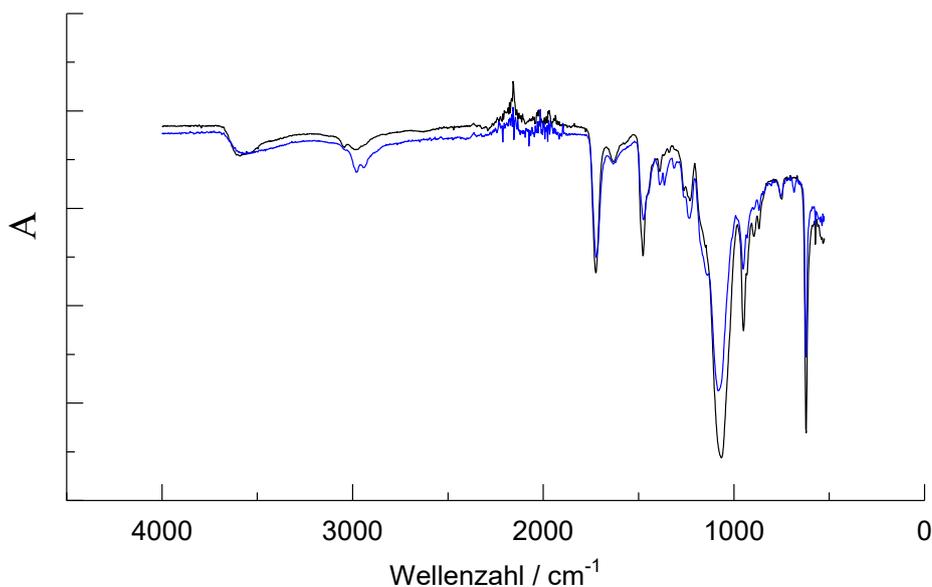


Nach dem Abkühlen der wässrigen Lösung von **16** (siehe vorheriges Verfahren) auf Raumtemperatur wurde eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung (30% Gew.-%, 7 mL, 69 mmol), Natriumwolframatdihydrat (0,2 g, 0,60 mmol), EDTA (60 mg, 0,2 mmol) und eine wässrige Natriumhydroxidlösung (22 mL, 10 Gew.-%) hinzugegeben, wodurch eine orange Färbung der Lösung aufgetreten ist. Anschließend wurde die Suspension für 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine zusätzlich Wasserstoffperoxid (30% Lösung in Wasser, 7 mL, 69 mmol) nach 24 h zugegeben wurde. Danach wurde eine Lösung von 15 g (106,8 mmol)  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben, wodurch das Copolymer ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Acetonitril gelöst und anschließend fünfmal gegen 0,1 M  $\text{NaClO}_4/\text{MeCN}$  Lösung dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa). Um das überschüssige  $\text{NaClO}_4$  zu entfernen, wurde die Lösung fünfmal gegen 1 L MeCN dialysiert und abschließend ultrafiltriert (Dead-End-Modus,  $p = 5$  bar, Membran: NADIR® PESH, MWCO: 4 kDa). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **15 (9:1)** bzw. **15 (1:1)** im Vakuum getrocknet wurden, konnten **15 (1:1)** als rötlicher bzw. **15 (9:1)** als leicht gelblicher hygroskopischer Feststoff erhalten werden.

Elementaranalyse:

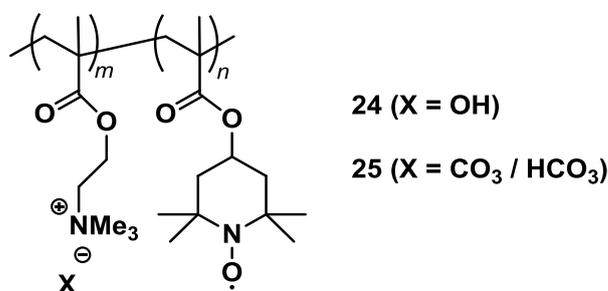
Polymer	C (ber./gef.)	H (ber./gef.)	N (ber./gef.)	Ausbeute
<b>15 (9:1)</b>	42,04 / 39,62	6,91 / 7,29	5,22 / 4,78	1,82 g (8%)
<b>15 (1:1)</b>	51,61 / 49,78	7,87 / 7,78	5,47 / 5,03	3,57 g (16%)

ATR-IR (Pulver; in  $\text{cm}^{-1}$ ) **15 (9:1)**: 3594 (O–H, w), 3043 (C–H, w), 2979 (C–H, w), 1724 (C=O, m), 1477 (m), 1230 (m), 1065 (s), 949 (m), 751 (w), 621(s); **15 (1:1)**: 3596 (O–H, w), 2977 (C–H, w), 2943 (C–H, w), 1722 (C=O, s), 1475 (m), 1232 (m), 1078 (s), 950 (m), 753 (w), 622(s).



ATR-IR Spektrum von **15 (9:1)** (blaue Linie) und **15 (1:1)** (schwarze Linie).

A3.14 *Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl-methacrylat)-co-(2-[methacryloyloxy ethyl]trimethylammoniumhydroxid bzw. -carbonat) (24) bzw. (25)*



Nach dem Abkühlen der wässrigen Lösung von **16** auf Raumtemperatur, wurde eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung (30% Gew.-%, 7 mL, 69 mmol), Natriumwolframatdihydrat (0,2 g, 0,60 mmol), EDTA (60 mg, 0,2 mmol) und eine

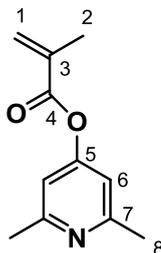
wässrige Natriumhydroxidlösung (22 mL, 10 Gew.-%) hinzugegeben, wodurch eine orange Färbung der Lösung aufgetreten ist. Anschließend wurde die Suspension für 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine zusätzlich Wasserstoffperoxid (30% Lösung in Wasser, 7 mL, 69 mmol) nach 24 h zugegeben wurde. Anschließend wurde gegen eine wässrige NaOH-Lösung (1 L, pH = 11,5) bzw. NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (1 L, pH = 10,5) dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa), bis die Chloridkonzentration des Retentats von 15 mgL<sup>-1</sup> (bestimmt mittels Ionenchromatographie) unterschritten wurde. Um das überschüssige NaOH bzw. NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu entfernen, wurde die Lösung gegen Wasser (1 L) dialysiert bis die Natriumkonzentration 5 mg L<sup>-1</sup> (bestimmt mittels Ionenchromatographie) unterschritten hatte. Die rötlichen Retentate wurden ohne weitere Aufreinigung für folgende Untersuchungen verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften von **24** und **25** sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

	<b>24</b>	<b>25</b>
pH	9,5	9,0
$\sigma$ [mS cm <sup>-1</sup> ]	0,45	0,34
$c$ [mM] <sup>[a]</sup>	65	65
Ausbeute	17	20

<sup>[a]</sup>bezogen auf Leitsalz- und Mediatoreinheiten, bestimmt durch die Entfernung des Lösungsmittels unter verminderten Druck und der Einwaage des polymerartigen Feststoffes.

## A4 Vorschriften zur Synthese der Polybasen

### A4.1 2,6-Dimethyl-4-pyridinmethacrylat (**19**)



Für die Synthese von **19** wurde eine Synthesevorschrift von Schubert *et al.* angepasst.<sup>[99]</sup> Unter einer Argonatmosphäre wurden 2,6-Dimethylpyridin-4-ol (**18**, 5 g, 40,6 mmol), 4-(Dimethylamino)-pyridin (0,5 g, 4 mmol) und Triethylamin (7,3 g, 72,14 mmol) in 25 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung aus 10 mL getrockneten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Methacrylsäureanhydrid (6,26 g, 40,6 mmol) zugetropft. Nachdem die Reaktionslösung 40 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde diese zweimal mit 15 mL einer gesättigten NaCO<sub>3</sub>-Lösung und 15 mL einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Nach der Filtration und der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluentenmischung: *n*-Heptane/Ethylacetat/Triethylamin 50:10:1) aufgereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde **19** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 549 mg (2,9 mmol, 7%).

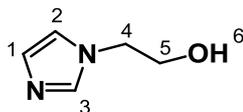
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1,77 (m, 3H, H-2), 2,26 (m, 6H, H-8), 5,51 (m, 1H, H-1<sup>A</sup>), 6,06 (m, 1H, H-1<sup>B</sup>), 6,53 (m, 2H, H-6).

<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 18,4 (C-2), 24,7 (C-8), 113,5 (C-6), 128,1 (C-1), 135,6 (C-3), 158,5 (C-5), 159,9 (C-7), 164,9 (C-4).

GCMS (EI) *m/z*: [M]<sup>+</sup> ber. für [C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 191,09; gef.: 191,00.

Elementaranalyse ber.: [C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>]: C 69,09; H 6,85; N 7,32; gef.: C 69,65; H 6,71; N 7,26.

#### A4.2 2-(1-Imidazol-1-yl)ethanol (**ImEOH**)



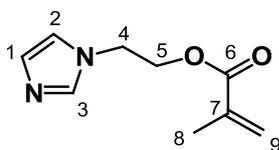
Die Reaktionslösung bestehend aus Imidazol (13,0 g, 191,0 mmol), Ethylencarbonat (26,1 g, 296,0 mmol) und 50 mL Toluol wurde 6 Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich zwei Phasen. Nachdem die organische Phase entfernt wurde, wurde zu der wässrigen Phase eine 0,1 M HCl-Lösung (20 mL) hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, wobei die wässrige Phase abgetrennt und mit  $\text{KCO}_3$  (100 g, 0,73 mol) versetzt wurde. Nachdem die Lösung dreimal mit  $\text{CHCl}_3$  (jeweils 100 mL) extrahiert wurde, erfolgte die Trocknung mittels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Abschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und **ImEOH** wurde als gelbliche Flüssigkeit erhalten. Das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein.<sup>[100]</sup>

Ausbeute: 10,29 g (91,8 mmol, 48%).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3,87 (m, 2H, H-5), 4,00 (s, 1H, H-6), 4,05 (m, 1H, H-4), 6,92 (s, 1H, H-2), 6,92 (s, 1H, H-1), 7,42 (s, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  50,2 (C-4), 61,78(C-5), 119,5(C-2), 128,7 (C-1), 137,4(C-3).

#### A4.3 2-(1-Imidazol-1-yl)ethylmethacrylat (**ImEMA**)



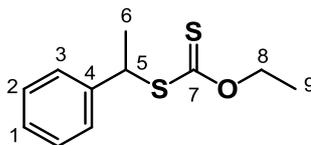
**ImEOH** (10,0 g, 89,2 mmol), Methacryloylchlorid (11,2 g, 10,5 mL, 107,0 mmol) und Triethylamin (12,6 g, 17,4 mL, 124,9 mmol) wurden in 100 mL  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur 6 Stunden gerührt und anschließend zweimal mit jeweils 50 mL einer gesättigten wässrigen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mittels  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Danach erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels unter verminderten Druck und die Aufreinigung durch eine Vakuumdestillation (118 °C). **ImEMA** wurde als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten, wobei das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit den in der Literatur beschriebenen Daten übereinstimmt.<sup>[76]</sup>

Ausbeute: 2,08 g (11,3 mmol, 13%).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1,92 (m, 3H, H-8), 4,24 (m, 1H, H-4), 4,39 (m, 1H, H-5), 5,60 (m, 1H, H-9<sup>A</sup>), 6,08 (m, 1H, H-9<sup>B</sup>), 6,95 (m, 1H, H-1), 7,07 (m, 1H, H-2), 7,54 (m, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  18,3 (C-8), 46,0 (C-4), 63,6 (C-5), 119,2 (C-2), 126,7 (C-9), 129,7 (C-1), 135,6 (C-7), 137,5 (C-3), 166,9 (C-6).

#### A4.4 [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzol (**21**)



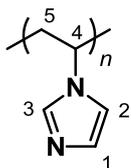
Kalium-O-ethyldithiocarbonat (0,6 g, 3,8 mmol) wurde in 30 mL Ethanol gelöst. Nachdem (1-Bromethyl)benzol (0,41 g, 0,3 mL, 2,2 mmol) hinzugegeben wurden, wurde die Reaktionslösung 6 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach der Zugabe von 90 mL Wasser wurde eine Extraktion mit Diethylether (3 x 90 mL) durchgeführt. Daraufhin wurde die organische Phase über NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Danach erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels unter verminderten Druck. **21** wurde als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten, wobei das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit den in der Literatur beschriebenen Daten übereinstimmt.<sup>[79]</sup>

Ausbeute: 422 mg (1,6 mmol, 72 %).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1,39 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, H-9), 1,72 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, H-6), 4,62 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H, H-8), 4,90 (t, *J* = 7,1 Hz, 1H, H-5), 7,33 (m, 5H, H-1, 2, 3).

<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 13,8 (C-9), 21,8 (C-6), 49,4 (C-5), 69,8 (C-8), 127,6 (C-3, 1), 128,7 (C-2), 141,9 (C-4), 213,5 (C-7).

#### A4.5 Poly(1-vinylimidazol) (23)



Für die Polymerisation von 1-Vinylimidazol wurde die Synthesevorschrift von Bocharova *et al.* angewendet.<sup>[81]</sup> Dazu wurden 1-Vinylimidazol (10,0 g, 10,4 mL, 106 mmol) und AIBN (17,4 mg, 0,107 mmol) in DMF gelöst, 20 min mit Argon gespült und 18 h bei 65 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung gegen eine wässrige NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von 10 dialysiert (Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 3, MWCO: 3,5 kDa). Anschließend wurde gegen Wasser dialysiert, bis der Leitwert des Permeats einen Wert von 10  $\mu\text{S cm}^{-1}$  unterschritten hatte. Danach wurde das Retentat lyophilisiert und das Produkt mit einer Ausbeute von 46 % erhalten.

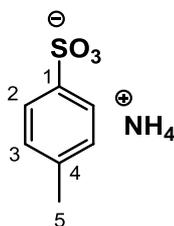
Ausbeute: 4,62 g (46 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ , ppm):  $\delta$  1,84 (br, 2n H, H-5), 3,06 (br, 1n H, H-4), 6,81 (br, 3n H, H-1, 2, 3).

Elementaranalyse ber.:  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2]$ : C 66,64; H 7,46; N 25,90; gef.: C 58,03; H 6,76; N 27,82.

## A5 Ammoniumverbindungen

### A.5.1 Ammoniumtosylat



Ammoniumtosylat wurde nach eine Synthesevorschrift von Bhagavannarayana *et al.* hergestellt.<sup>[90]</sup> Dazu wurden *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (5 g, 26,9 mmol) in 3 mL einer 25 vol.%  $\text{NH}_3$ -Lösung gelöst (39,9 mmol). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck, wurde Ammoniumtosylat zweimal aus Methanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 530 mg (2,8 mmol, 10 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2,41 (m, 3H, H-5), 7,37 (m, 2H, H-2), 7,71 (m, 2H, H-3).

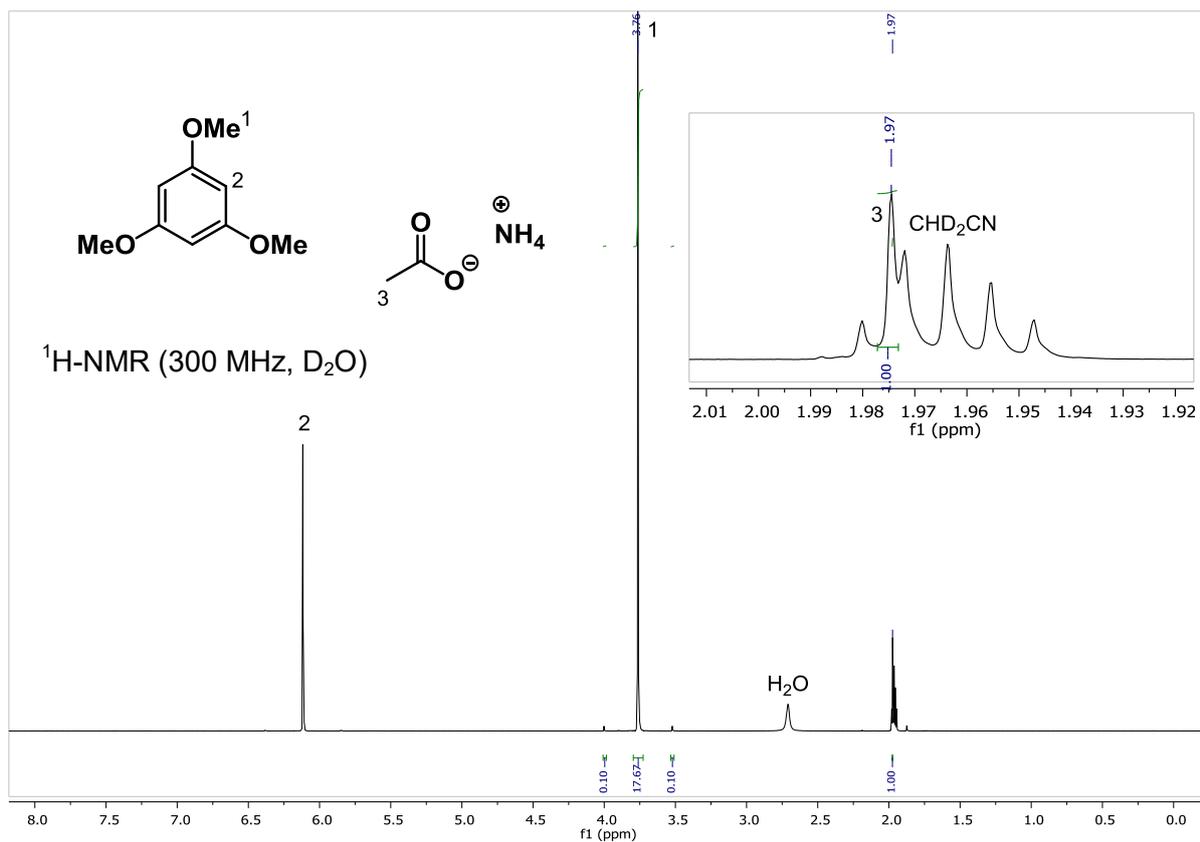
$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  20,4 (C-5), 125,3 (C-3), 129,4 (C-2), 139,4 (C-4), 142,5 (C-1).

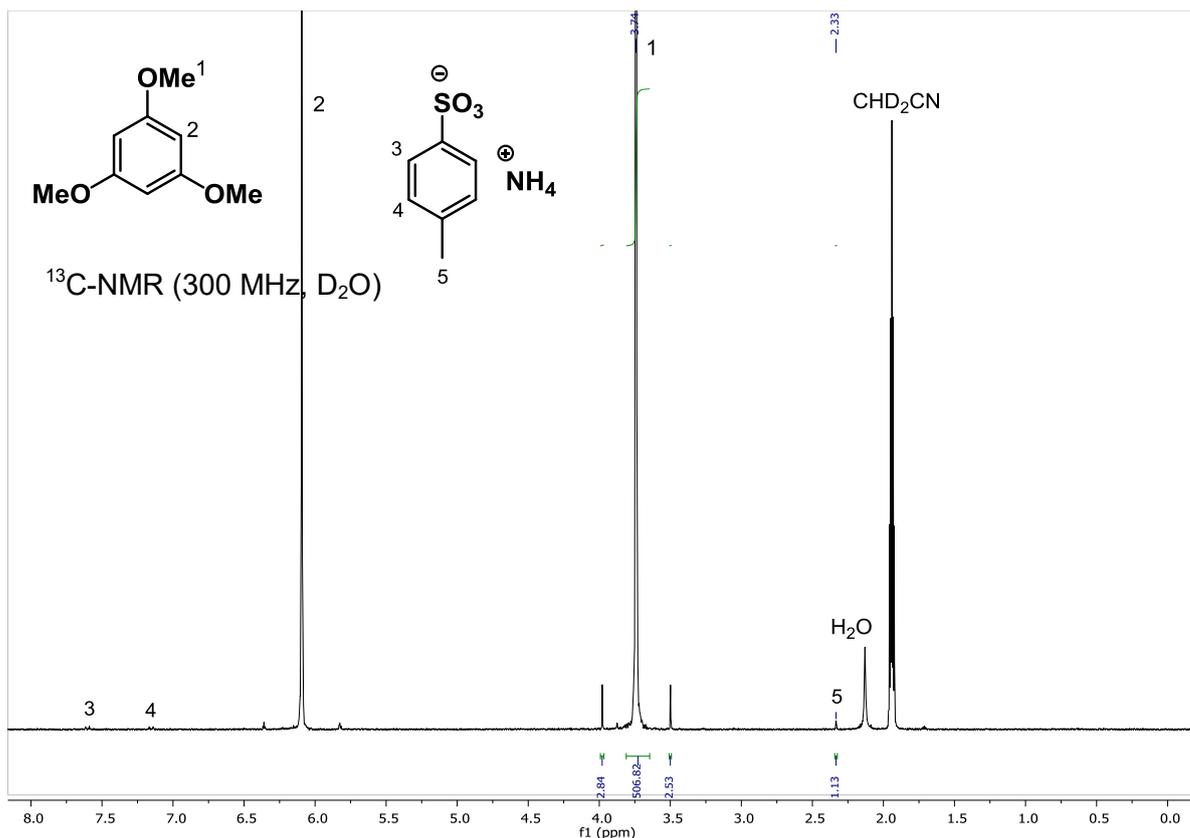
Elementaranalyse ber.:  $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}]$ : C 44,43; H 5,86; N 7,40; S 16,94; gef.: C 43,99; H 5,989; N 7,03; S 16,73.

## A6 Löslichkeitstests der Ammoniumsalze

Für die Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{OAc}$  und Ammoniumtoslyat in Acetonitril wurden jeweils 100 mg beider Salze in 1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$  24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde als interner Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (10 mg, 0,06 mmol) hinzugegeben und die ungelösten Ammoniumsalze durch eine Filtration abgetrennt. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnten durch Integration der Signale bei 1,97 ppm ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) bzw. 2,33 ppm (Ammoniumtoslyat) im Verhältnis zu dem internen Standard (3,74 ppm) eine Abschätzung der Löslichkeit durchgeführt werden.

Löslichkeit in MeCN	
$\text{NH}_4\text{OAc}$	12 mM
Ammoniumtoslyat	< 1mM





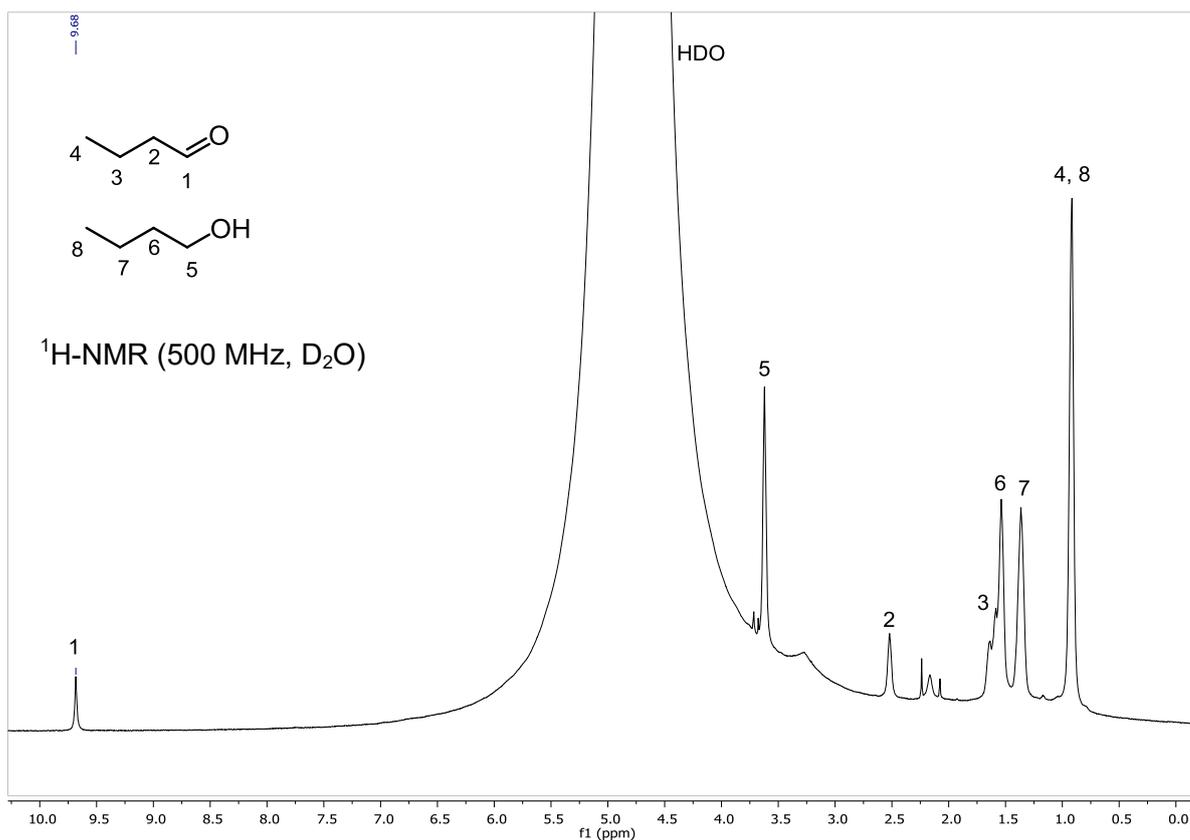
## A7 Durchführung der Elektrolysen in einem organischen Elektrolyten

Die präparativen Elektrolyse wurde entweder unter Verwendung eines Parstat 4000, Parstat 4000+ (Ametek, Berwin, USA) oder eines LPG-03 Wenking Potentiostaten (Bank IC, Pohlheim, Deutschland) durchgeführt. Es wurden entweder ungeteilte Zellen bzw. H-Zellen, die mit einer Glasfritte oder Membran (siehe Abbildung 26) als Separator ausgestattet waren, für die Experimente verwendet. Die Membran wurde in eine PTFE-Dichtung eingebettet und in eine Flanschverbindung eingepasst, die die zwei Zellräume miteinander verbindet. Der Durchmesser der kreisförmigen Trennfläche, die dem Elektrolyten ausgesetzt war, betrug 1,5 cm. Als Anode wurden entweder ein Platin-, Glaskohlenstoff-, Nickel- oder Kohlefaserelektrode (Torayca® T700 / 12k / 800 tex, siehe Abbildung 24) verwendet. Für die potentiostatischen Elektrolysen wurde eine Ag/AgNO<sub>3</sub> Referenzelektrode (für die Spezifikationen siehe Abschnitt A1) in der Nähe der Arbeitselektrode eingeführt. Das Potential der Referenzelektrode wurde gegenüber Ferrocen in einer separaten Zelle vor der Elektrolyse überprüft. Ein Platinblech (0,8 × 3 cm) diente als Gegenelektrode in der Kathodenkammer. In jeder Halbzelle wurde ein Elektrolyt (siehe die entsprechenden Tabellenunterschriften) zugegeben. Anschließend

wurde dem Anolyten das Edukt, der Polymediator und weitere Zusätze hinzugefügt (siehe Tabellenunterschriften). Die Elektrolysen wurden unter potentiostatischen oder galvanostatischen (für die Bedingungen siehe Tabellenunterschriften) durchgeführt. Während der Elektrolyse wurden der Anolyt und der Katholyt durch einen Magnetrührer durchmischt. Nachdem die Elektrolyse durchgeführt wurde, konnte die Ausbeute mittels GC bestimmt werden. Dazu wurde das Produktsignal gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol kalibriert.

### **A8 Durchführung der Elektrolysen in wässrigen Elektrolyten**

Die präparativen Elektrolyse wurde entweder unter Verwendung eines Parstat 4000, Parstat 4000+ (Ametek, Berwin, USA) oder eines LPG-03 Wenking Potentiostaten (Bank IC, Pohlheim, Deutschland) durchgeführt. Es wurden entweder ungeteilte Zellen ( $V = 10 \text{ mL}$ ) bzw. H-Zellen, die mit einer Glasfritte (Volumen der jeweiligen Kompartimentierung betrug  $10 \text{ mL}$ ) oder Membran (Volumen der jeweiligen Kompartimentierung betrug  $20 \text{ mL}$ , siehe Abbildung 26) als Separator ausgestattet waren, für die Experimente verwendet. Die Membran wurde in eine PTFE-Dichtung eingebettet und in eine Flanschverbindung eingepasst, die die zwei Zellräume miteinander verbindet. Der Durchmesser der kreisförmigen Trennfläche, die dem Elektrolyten ausgesetzt war, betrug  $1,5 \text{ cm}$ . Als Anode wurden eine Kohlefaserelektrode (Torayca® T700 / 12k / 800 tex, siehe Abbildung 24) verwendet. Für die potentiostatischen Elektrolysen ( $2 \text{ F}$ ,  $E = 1 \text{ V}$ ) wurde eine  $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgCl}$  Referenzelektrode in der Nähe der Arbeitselektrode eingeführt. Ein Platinblech ( $0,8 \times 3 \text{ cm}$ ) diente als Gegenelektrode. In jeder Kompartiment wurde die unverdünnte Lösung von **24** ( $65 \text{ mM}$ ) bzw. **26** ( $105 \text{ mM}$ ) und  $1 \text{ mmol}$  1-Butanol hinzugegeben. Während der Elektrolyse wurden der Anolyt und der Katholyt durch einen Magnetrührer durchmischt. Der qualitative Produktnachweis (Butanal) der Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle erfolgte mittels einer  $^1\text{H-NMR}$  Analyse der Reaktionslösung. Dazu wurde  $1 \text{ mL}$  dieser Lösung mit  $0,1 \text{ mL D}_2\text{O}$  versetzt. Hierbei konnte in dem folgendem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Verhältnis der Konzentrationen des Produkts im Verhältnis zum Edukt von  $1,0 : 3,4$  bestimmt werden.



**Ultrafiltration:** Nach der abgeschlossenen Elektrolyse (siehe Abschnitt 4.1) wurde der Anolyt in eine Ultrafiltrationszelle übertragen und bei einem Druck von  $p = 5$  bar filtriert (Lösungsmittel: MeCN; Membran: regenerierte Zellulose, Merck, PLAC07610, MWCO: 1 kDa). Die Reinheit des Retentats wurde mittels einer gaschromatographischen Analyse überprüft, wobei der nächste Recyclingdurchgang erst begonnen wurde, wenn alle niedermolekularen Verbindungen aus dem Anolyten entfernt wurden. Nach der vollständigen Filtration wurde das Filtrat unter verminderten Druck eingengt und die erhaltenen Polymere in 20 mL CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (95:5 vol/vol) gelöst. Diese Lösung wurde dann in einem Anodenraum einer neuen Elektrolysenzelle zugegeben, um den nächsten Recyclingdurchgang durchzuführen.

## A9 Produktisolierungen

In einigen Fällen, wurde der elektrochemisch generierte Aldehyd isoliert und charakterisiert. Dazu wurde der Anolyt unter reduzierten Druck eingengt, gefolgt von

der Zugabe von 100 mL MTBE und 7 mL einer 0.1 M HCl-Lösung. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit 7 mL einer 0.1 M HCl-Lösung gewaschen. Erneut wurde das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt und anschließend das Produkt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Eluentenmischung: *n*-Heptan/Ethylacetat 6:1).

#### A9.1 Anisaldehyd

Potentiostatische Elektrolyse (für die Elektrolysenparameter siehe Tabelle 7)

Ausbeute: 174 mg (1,26 mmol, 84%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm):  $\delta$  3,88 (s, 3H), 7,07 (m, 2H), 7,85 (m, 2H), 9,86 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm):  $\delta$  56,4, 115,3, 131,0, 132,7, 165,6, 191,9.

GCMS (EI)  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  ber. für  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$ : 135.04; gef. für  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$ : 135.17.

#### A9.2 4-Nitrobenzaldehyd

Galvanostatische Elektrolyse (für die Elektrolysenparameter siehe Tabelle 7)

Ausbeute: 179 mg (1,18 mmol, 83 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8,08 (m, 2H), 8,40 (m, 2H), 10,16 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  124,5, 130,6, 140,2, 151,3, 190,4.

GCMS (EI)  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  ber. für  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3]^+$  150,02; gefunden für  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3]^+$ : 150,15.

### A10 Recyclingversuche zur Alkoholoxydation

**Ultrafiltration:** Nach der abgeschlossenen Elektrolyse (siehe Abschnitt A7) wurde der Anolyt in eine Ultrafiltrationszelle überführt. Nach der vollständigen Filtration (siehe Abschnitt A2) wurde das Filtrat unter verminderten Druck eingeeengt und die erhaltenen Polymere wurden in 20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (95:5 vol/vol) gelöst. Diese Lösung wurde dann in einem Anodenraum einer neuen Elektrolysenzelle zugegeben, um den nächsten Durchgang durchzuführen.

**Dialyse:** Nach der abgeschlossenen Elektrolyse wurde der Analyt in einen Dialyseschlauch überführt (Lösungsmittel: MeCN, Dialyseschlauch: regenerierte Zellulose, Spectrum™ Labs Spectra/Por™ 7, MWCO: 1 kDa). Der Vorgang der Dialyse wurde mittels einer gaschromatographischen Analyse überprüft, wobei der nächste Recyclingdurchgang erst begonnen wurde, wenn alle niedermolekularen Verbindungen aus dem Analyten entfernt wurden. Nach der vollständigen Dialyse wurde das Filtrat unter verminderten Druck eingeeengt und die erhaltenen Polymere wurden in 20 mL CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (95:5 vol/vol) gelöst. Diese Lösung wurde dann in einen Anodenraum einer neuen Elektrolysenzelle zugegeben, um den nächsten Durchgang durchzuführen.

### **A11 Hochskalierung der Alkoholoxidation**

Für eine Hochskalierung der Reaktion wurde der gleiche Aufbau wie in Abschnitt A7 beschrieben und in Abbildung 26 gezeigt. Zu jedem Zellkompartiment wurden 20 ml eines Elektrolyten, bestehend aus 626 mg **11** (entspricht einer Konzentration von 0,1 M an Leitelektrolyteinheiten) in CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (95:5 vol/vol) zugegeben. Dann wurde 1-Octanol (1,5 g, 11,5 mmol), **13** (277 g, 10 Mol-% TEMPO-Einheiten in Bezug auf das Edukt) und 2,6-Lutidin (1,9 ml) zu dem Analyten hinzugegeben. Die Elektrolyse wurde im potentiostatischen Modus durchgeführt (E = 0,56 V (Ag/AgNO<sub>3</sub>, Q = 1,5 F). Während der Elektrolyse wurden sowohl Analyt als auch Katholyt mit einem Magnetrührer gerührt. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Ausbeute mittels Gaschromatographie bestimmt. Die SA der Reaktion betrug 75% für die Erzeugung von 1-Octanon.

### **A12 Vergleichsexperiment der Oxidation primärer und sekundärer Alkohole**

Um die Selektivität für die Umwandlung von primären Alkoholen gegenüber sekundären Alkoholen zu untersuchen, wurde 1-Octanol (0,75 mmol) in Gegenwart von 2-Octanol (0,75 mmol) unter den in Tabelle 7 beschriebenen galvanostatischen Bedingungen (galvanostatische Elektrolyse, *i* = 3 mA) umgesetzt. Die Produktanalyse erfolgte über eine gaschromatographische Analyse unter Verwendung eines internen Standards). Nach der Übertragung von 145 C (entspricht 1 F in Bezug auf beide

Substrate) betrug die *SA* 96% für die Bildung von 1-Octanon, während 2-Octanon nicht nachgewiesen wurde.

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>ABCVA</b>	4,4'-Azobis(4-Cyanovaleriansäure)
<b>ABNO</b>	9-Azabicyclo[3.3.1]nonan N-oxyl
<b>ACT</b>	4-Acetamido-TEMPO
<b>AIBN</b>	Azobis(isobutyronitril)
<b>ATR</b>	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
<b>ber.</b>	berechnet
<b>CV</b>	Cyclovoltammetrie
<b>dd</b>	Doppelduplett (NMR)
<b>DDQ</b>	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
<b>DMAP</b>	4-(Dimethylamino)-pyridin
<b>DMF</b>	Dimethylformamid
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>EA</b>	Elementaranalyse
<b>EDTA</b>	Ethylendiamintetraessigsäure
<b>ESR</b>	Elektronenspinresonanz
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
<b>GC</b>	Gaschromatographie
<b>gef.</b>	gefunden
<b>GPC</b>	Gel-Permeations-Chromatographie
<b>IR</b>	Infrarot
<b><i>J</i></b>	Kopplungskonstante
<b><i>m</i></b>	<i>medium (IR), Multiplett (NMR)</i>
<b>Med</b>	Mediator
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>MTBE</b>	Methyl-tert-butylether

---

---

<b>MWCO</b>	<i>Molecular weight cut-off</i> (Molekulargewichtsausschlussgrenze)
<b>NMI</b>	1-Methylimidazole
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>NTf<sub>2</sub></b>	[(trifluormethyl)sulfonyl]azanid
<b>ppm</b>	parts per million
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>q</b>	Quartett (NMR)
<b>RAFT</b>	<i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i> (Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragung)
<b>RDE</b>	<i>Rotating disk electrode</i> (Rotierende Scheibenelektrode)
<b>RZ</b>	regenerierte Zellulose
<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>SA</b>	Stromausbeute
<b>SM</b>	Startmaterial
<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
<b>theo.</b>	theoretisch
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>UV/Vis</b>	ultravioletten sichtbaren Licht
<b>w</b>	<i>weak</i> (IR)
<b>δ</b>	Chemische Verschiebung (NMR)

---

## Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1.	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER UNGETEILTEN ZELLE, GALVANOSTATISCHEN ARBEITSWEISE. <sup>[7]</sup> .....	5
ABBILDUNG 2.	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER GETEILTEN ZELLE, GALVANOSTATISCHEN ARBEITSWEISE. <sup>[1]</sup> .....	6
ABBILDUNG 3.	STRUKTUR DES REDOXAKTIVEN COPOLYMERS 1 AUS LEITSALZ- UND MEDIATOREINHEITEN FÜR DIE INDIREKTE ELEKTROORGANISCHE SYNTHESE. <sup>[25]</sup> .....	16
ABBILDUNG 4.	STRUKTUR DES REDOXAKTIVEN COPOLYMERS 2 AUS TEMPO- UND ALKYLAMMONIUMEINHEITEN FÜR DIE VERWENDUNG IN REDOX-FLUSSBATTERIEN. <sup>[27]</sup> .....	16
ABBILDUNG 5.	STRUKTUREN VON TEMPO (2,2,6,6-TETRAMETHYLPYPERIDINYL-N-OXYL), ACT (4-ACETAMIDO- TEMPO) UND ABNO (9-AZABICYCLO[3.3.1]NONAN N-OXYL).....	17

ABBILDUNG 6.	OBEN: SCHEMATISCHE ABBILDUNGEN DER IMMOBILISIERUNG DES LEITSALZES UND MEDIATORS IN FORM EINES COPOLYMERS (LINKS) ODER ZWEI UNTERSCHIEDLICHEN HOMOPOLYMEREN (RECHTS). UNTEN: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG ZUR ELEKTROLYSE UND RÜCKGEWINNUNG DER POLYELEKTROLYTE UND POLYMEDIATOREN. ....	23
ABBILDUNG 7.	VEREINFACHTE SYNTHESE DES COPOLYMERS BZW. DER HOMOPOLYMEREN. ....	24
ABBILDUNG 8.	STRUKTUR DES POLYELEKTROLYTEN 3, DES POLYMEDIATORS 4 UND DES COPOLYMERS 5 DIE IN DEN VORARBEITEN SYNTHETISIERT UND UNTERSUCHT WURDEN.....	26
ABBILDUNG 9.	KOMMERZIELL ERHÄLTICHE AUSGANGSVERBINDUNGEN FÜR POLYELEKTROLYTE (6) UND POLYMEDIATOREN (7) MIT EINER METHACRYLATGRUPPE. ....	27
ABBILDUNG 10.	UV/VIS-SPEKTREN VON 15 (1:1) (ROTE LINIE), 15 (9:1) (ROTE GESTRICHELTE LINIE), 13 (BLAUE LINIE) UND 10 (GRÜNE LINIE) UND TEMPO (SCHWARZE LINIE). BEDINGUNGEN: [TEMPO-EINHEITEN] (FÜR 10 ENTSPRECHEND DER ALKYLAMMONIUMEINHEITEN) = 0.5 mM, LÖSUNGSMITTEL = CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (95:5 VOL./VOL.).	30
ABBILDUNG 11.	OBEN: ISOLIERUNG DER VORSTUFEN DER POLYELEKTROLYTMEDIATOREN ZUR BESTIMMUNG DER MONOMERENVERHÄLTNISSE (AUSBEUTEN IN KLAMMERN). UNTEN: 1H-NMR-SPEKTREN DER INTERMEDIATE 16 (1:1), 16 (9:1), 14 UND 17. <sup>[59]</sup> .....	32
ABBILDUNG 12.	ESR-SPEKTRUM VON 13 (GRÜNE LINIE), 16 (1:1) (BLAUE LINIE), 15 (9:1) (ROTE LINIE) UND TEMPO (SCHWARZE LINIE). BEDINGUNGEN: [TEMPO-EINHEIT] = 10 mM, LÖSUNGSMITTEL = MeCN FÜR TEMPO, 15 (1:1) UND 13; MeCN/H <sub>2</sub> O (3:1) FÜR 15 (9:1). <sup>[59]</sup> .....	33
ABBILDUNG 13.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN VON 11 (BLAUE QUADRATE) UND NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (SCHWARZE QUADRATE). LÖSUNGSMITTEL = CH <sub>3</sub> CN, T = 22 °C. <sup>[59]</sup> .....	35
ABBILDUNG 14.	CYCLOVOLTAMMETRIE VON TEMPO (SCHWARZE LINIE), 15 (9:1) (ROTE GESTRICHELTE LINIE), 15 (1:1) (ROTE LINIE) UND 13 (BLAUE LINIE). BEDINGUNGEN: [TEMPO-EINHEITEN] = 1 mM, (ELEKTROLYT: 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, ARBEITSELEKTRODE: GLASKOHLNSTOFF, REFERENZELEKTRODE: Ag/0.01 M AgNO <sub>3</sub> , v = 50 mV s <sup>-1</sup> . DER STROM I IST AUF DEN JEWEILIGEN ANODISCHEN PEAKSTROM I <sub>p</sub> NORMIERT. <sup>1</sup> .....	36
ABBILDUNG 15.	CYCLOVOLTAMMOGRAMME VON TEMPO (OBEN LINKS), 13 (OBEN RECHTS), 15 (1:1) (UNTEN LINKS) UND 15 (9:1) (UNTEN RECHTS) AUFGENOMMEN BEI VERSCHIEDENEN POTENTIALVORSCHÜBEN. BEDINGUNGEN: [TEMPO-EINHEIT] = 1 mM, 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . <sup>[59]</sup> .....	40
ABBILDUNG 16.	AUFTRAGUNG DER STROMDICHTEN J <sub>p</sub> (VON ABBILDUNG 15) GEGEN DIE WURZEL DES POTENTIALVORSCHUBS v <sup>0,5</sup> VON TEMPO (SCHWARZE QUADRATE), 13 (BLAUE QUADRATE), 15 (1:1) (OFFENE ROTE QUADRATE) UND 15 (9:1) (ROTE QUADRATE) AUFGENOMMEN BEI VERSCHIEDENEN VORSCHÜBEN. FÜR EINE GENAUE BESTIMMUNG VON J <sub>p</sub> WURDE EINE HINTERGRUNDSKORREKTUR DURCHFÜHRT. BEDINGUNGEN: [TEMPO-EINHEIT] = 1 mM, 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . <sup>[59]</sup> .....	41
ABBILDUNG 17.	CYCLOVOLTAMMOGRAMME VON TEMPO (OBEN LINKS), 13 (OBEN RECHTS), 15 (1:1) (UNTEN LINKS) UND 15 (9:1) (UNTEN RECHTS) AUFGENOMMEN BEI VERSCHIEDENEN MEDIATOREINHEITENKONZENTRATIONEN. BEDINGUNGEN: v = 50 mV s <sup>-1</sup> , 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . <sup>[59]</sup> .....	43
ABBILDUNG 18.	AUFTRAGUNG DER STROMDICHTEN J <sub>p</sub> (VON ABBILDUNG 17) GEGEN DIE MEDIATOREINHEITENKONZENTRATION C VON TEMPO (SCHWARZE QUADRATE), 13 (BLAUE QUADRATE), 15 (1:1) (OFFENE ROTE QUADRATE) UND 15 (9:1) (ROTE QUADRATE) AUFGENOMMEN BEI VERSCHIEDENEN VORSCHÜBEN. BEDINGUNGEN: v = 50 mV s <sup>-1</sup> , 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . <sup>[59]</sup> .....	44
ABBILDUNG 19.	CYCLOVOLTAMMETRIE MIT 13 (LINKS, BLAU) UND TEMPO (RECHTS, SCHWARZ) ([TEMPO-EINHEIT]= 1 mM) IN ABWESENHEIT (GESTRICHELTE LINIE) UND GEGENWART (DURCHGEZOGENE LINIE) VON 0.1 M PhCH <sub>2</sub> OH UND 0.45 M 1-METHYLIMIDAZOL (NMI). BEDINGUNGEN: v = 50 mV s <sup>-1</sup> , 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . <sup>[59]</sup> .....	46
ABBILDUNG 20.	CYCLOVOLTAMMETRIE MIT TEMPO (LINKS) UND 13 (MITTIG) ([TEMPO-EINHEIT]= 1 mM) BEI UNTERSCHIEDLICHEN [PhCH <sub>2</sub> OH]. BEDINGUNGEN: v = 50 mV s <sup>-1</sup> , [NMI] = 0.45 M, 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . RECHTS: AUFTRAGUNG J <sub>KAT</sub> /J <sub>P</sub> GEGEN [PhCH <sub>2</sub> OH] <sup>0,5</sup> VON 13 (BLAU) UND TEMPO (SCHWARZ). <sup>[59]</sup> .....	47

ABBILDUNG 21. KINETISCHES ZONENDIAGRAMM UND SIMULIERTE CYCLOVOLTAMMOGRAMME. ENTNOMMEN AUS <sup>[75]</sup> , URHEBERRECHTE BEI AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. ....	48
ABBILDUNG 22. CYCLOVOLTAMMETRIE MIT TEMPO (LINKS) UND 13 (MITTIG) ([TEMPO-EINHEIT]= 1 MM) BEI VARIIERENDEM $v$ . BEDINGUNGEN: [PHCH <sub>2</sub> OH] = 0,1 M, [NMI] = 0.45 M, 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . RECHTS: AUFTRAGUNG $J_{\text{KAT}}$ GEGEN $v$ VON 13 (BLAU) UND TEMPO (SCHWARZ). <sup>[59]</sup> .....	49
ABBILDUNG 23. AMPEROMETRISCHE MESSUNG BEI KONSTANTEM POTENTIAL ( $E = 560$ mV) VON 13 MIT UNTERSCHIEDLICHEN ELEKTRODENMATERIALIEN. ALS ANODENMATERIAL WURDE GLASKOHLNSTOFF (ROTE LINIE, $A = 1$ cm <sup>-2</sup> ), GRAPHIT (SCHWARZE LINIE, $A = 1$ cm <sup>-2</sup> ) UND KOHLEFASERN (BLAUE DURCHGEZOGENE LINIE MIT DEN HOMOPOLYMEREN 13 UND 10, GESTRICHELTE LINIE MIT DEM COPOLYMER 15 (9:1), WOBEI DIE DIE GLEICHEN KONZENTRATIONEN DER MEDIATOR- UND LEITSALZEINHEITEN EINGESTELLT WURDEN, $A = 0,5$ cm <sup>-2</sup> ) VERWENDET. [13] = 10 mM (BEZOGEN AUF MEDIATOREINHEITEN), [10] = 90 mM (BEZOGEN AUF LEITSALZEINHEITEN), [ANISALKOHOL] = 0,1 M, [2,6-LUTIDIN] = 0.2 M, LÖSUNGSMITTEL: 5 mL CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, JEDE AUFTRAGUNG REPRÄSENTIERT DAS ARITHMETISCHE MITTEL VON FÜNF MESSUNGEN. ....	52
ABBILDUNG 24. KOHLEFASERELEKTRODEN AUF EINEM PTFE-SCHAFT (LINKS) MIT EINER DEFINIERTEN OBERFLÄCHE FÜR DIE ANWENDUNG IN EINER AMPEROMETRIEMESSUNG UND MIT EINER MÖGLICHT GROSSEN OBERFLÄCHE (RECHTS) FÜR PRÄPARATIVE ELEKTROLYSEN. ....	53
ABBILDUNG 25. SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER UNTERDRÜCKUNG DER PROTONENREDUKTION DURCH DIE AUSBILDUNG EINER LIPOPHILEN DOPPELSCHICHT. ....	54
ABBILDUNG 26. BILD EINER GETEILTEN ZELLE MIT EINEM FLANSCHVERSCHLUSS. <sup>[59]</sup> .....	56
ABBILDUNG 27. ERGEBNISSE ZUR UNTERSUCHUNG DER STROMAUSBEUTE BEI VERSCHIEDENEN STOFFMENGENVERHÄLTNISSEN DES POLYMEDIATORS IN BEZUG ZUM EDUKT. REAKTIONSBEDINGUNGEN: 22 °C, GETEILTE ZELLE (SEPARATOR: REGENERIERTE ZELLULOSE MIT 1 kDa MW CUT-OFF), ANODE: KOHLEFASER, KATHODE: PLATINBLECH, LÖSUNGSMITTEL: CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O. ANOLYT: 20 mL LÖSUNGSMITTEL MIT 313 MG 11 (ENTSPRICHT 0.05 M LEITSALZEINHEITEN), 250 µL 2,6-LUTIDIN, 1.5 MMOL HYDROZIMTALKOHOL. KATHOLYT: 20 mL LÖSUNGSMITTEL MIT 313 MG 11. ....	60
ABBILDUNG 28. RECYCLINGSTUDIEN ZUR NUTZUNG VON 11 UND 13 BEI DER SYNTHESE VON OCTANAL UNTER GALVANOSTATISCHEN BEDINGUNGEN. <sup>[59]</sup> .....	63
ABBILDUNG 29. CYCLOVOLTAMMETRIE VON 23 (BLAUE LINIE) BZW. 13 (SCHWARZE LINIE) UND ZUGABE VON BENZYLALKOHOL UND 23 (ROTE LINIE). BEDINGUNGEN: 13 = 1 mM (BEZOGEN AUF TEMPO-EINHEITEN), [BENZYLALKOHOL] = 100 mM, [23] = 15 mM (BEZOGEN AUF BASENEINHEITEN), ELEKTROLYT: 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-%. H <sub>2</sub> O, ARBEITSELEKTRODE: GLASKOHLNSTOFF, REFERENZELEKTRODE: Ag/0.01 M AgNO <sub>3</sub> , $v =$ 50 mVs <sup>-1</sup> . 69	69
ABBILDUNG 30. CYCLOVOLTAMMETRIE MIT [2-NAPHTHOL] = 10 mM (LINKS) UND [2-METHOXYNAPHTHALIN] = 10 mM (RECHTS) OHNE TEMPO (SCHWARZE LINIE) UND MIT 1 mM TEMPO (BLAUE LINIE) BZW. 1 mM 13 (BEZOGEN AUF MEDIATOREINHEITEN, ROTE LINIE), BEDINGUNGEN: $v = 100$ mV s <sup>-1</sup> , [2,6-LUTIDIN] = 0.1 M, 0.2 M LiClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . ....	73
ABBILDUNG 31. LINKES CYCLOVOLTAMMOGRAMM: DIBUTYLSULFID (GRÜNE LINIE), KBR (SCHWARZE LINIE), KBR UND DIBUTYLSULFID (ROTE LINIE) BZW. ZUGABE VON 2,6-LUTIDIN UND TEMPO (BLAUE LINIE). RECHTES CYCLOVOLTAMMOGRAMM: TEMPO UND DIBUTYLSULFID (ORANGE LINIE), ZUGABE VON 2,6-LUTIDIN (BRAUNE LINIE). BEDINGUNGEN: $v = 100$ mV s <sup>-1</sup> , [DIBUTYLSULFID] = 30 mM, [KBR] = 6 mM, [TEMPO] = 1 mM, [2,6-LUTIDIN] = 30 mM, 0.1 M NBU <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN + 5 VOL-% H <sub>2</sub> O, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . ....	76
ABBILDUNG 32. CYCLOVOLTAMMETRIE MIT [TEMPO] = 5 mM (LINKS) BZW. MIT [13] = 5 mM (BEZOGEN AUF MEDIATOREINHEITEN, RECHTS) UND [BENZYLALKOHOL] = 30 mM (ROTE LINIEN). ZUGABE VON [NH <sub>4</sub> OAc] = 12 mM (SCHWARZE LINIEN), BEDINGUNGEN: $v = 50$ mV s <sup>-1</sup> , 0.1 M LiClO <sub>4</sub> IN CH <sub>3</sub> CN, WE = GLASKOHLNSTOFF, CE = PLATINDRAHT, RE = Ag/AgNO <sub>3</sub> . ....	78
ABBILDUNG 33. CYCLOVOLTAMMETRIE VON 24 (SCHWARZE LINIE) UND 25 (ROTE LINIE). BEDINGUNGEN: [TEMPO- EINHEITEN] = 65 mM, [LEITSALZEINHEITEN] = 65 mM, LÖSUNGSMITTEL = H <sub>2</sub> O, ARBEITSELEKTRODE: GLASKOHLNSTOFF, REFERENZELEKTRODE: Ag/0.01 M AgCl, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> . ....	86

ABBILDUNG 34.	CYCLOVOLTAMMETRIE VON 25 (KEIN LEITSALZADDITIV, SCHWARZE LINIE), ZUGABE VON 20 VOL-% EINER $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ -PUFFERLÖSUNG (PH = 10, ROTE LINIE). BEDINGUNGEN: [TEMPO-EINHEITEN] = 65 MM, LÖSUNGSMITTEL = $\text{H}_2\text{O}$ , ARBEITSELEKTRODE: GLASKOHLNSTOFF, REFERENZELEKTRODE: $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgCl}$ , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .	87
ABBILDUNG 35.	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VERMUTETEN IONENMIGRATION EINES POLYELEKTROLYTMEDIATORS OHNE LEITSALZADDITIV WÄHREND EINER ELEKTROLYSE.	88
ABBILDUNG 36.	CYCLOVOLTAMMETRIE VON 24 (GESTRICHELTE LINIE) UND NACH DER ZUGABE VON 0,1 M 1-BUTANOL (DURCHGEZOGENE LINIE). OBEN: OHNE ZUGABE ZUSÄTZLICHER LEITSALZE, PH = 10. UNTEN: EINSTELLUNG UNTERSCHIEDLICHER PH-WERTE MITTELS ZUGABE EINES $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -PUFFERS (SOWOHL FÜR DIE MESSUNGEN MIT ALS AUCH OHNE 1-BUTANOL). BEDINGUNGEN: [TEMPO-EINHEITEN] = 65 MM, LÖSUNGSMITTEL = $\text{H}_2\text{O}$ , ARBEITSELEKTRODE: GLASKOHLNSTOFF, REFERENZELEKTRODE: $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgCl}$ , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .	89
ABBILDUNG 37.	MÖGLICHE STRUKTUREN VON UNGELADENEN (LINKS) UND ANIONISCHEN (RECHTS) COPOLYMEREN.	92
ABBILDUNG 38.	LINKS: RECYCLINGSTUDIEN ZUR NUTZUNG VON 11 UND 13 BEI DER SYNTHESE VON OCTANAL. RECHTS: VERGLEICH DER NORMIERTEN NICHT KATALYTISCHEN (SIEHE GESTRICHELTE LINIE) UND KATALYTISCHEN (DURCHGEZOGENE LINIE) STROMDICHTEN VON 13 (BLAU) UND TEMPO (SCHWARZ) BEI VERGLEICHBAREN BEDINGUNGEN (SIEHE ABBILDUNG 19).	95
ABBILDUNG 39.	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER ALLGEMEINEN TRENDS, DIE FÜR DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER MOLMASSENVERTEILUNG, DER STROMDICHTE, DER IONENLEITFÄHIGKEIT UND DER EFFIZIENZ DES MEMBRANFILTRATIONSPROZESSES ERWARTET WERDEN.	97
ABBILDUNG 40.	MÖGLICHE STRUKTUREN VON POLYMEDIATOREN MIT TRIARYLAMIN (28) BZW. IODBENZOL (29) ALS MEDIATOREINHEIT UND WASSERLÖSLICHEN COPOLYMEREN (30 ODER 31).	98
ABBILDUNG 41.	VERWENDETE ULTRAFILTRATIONSZELLE AUF MAGNETRÜHRWERK.	105

## Tabellenverzeichnis

TABELLE 1.	PREISE VERSCHIEDENER REDUKTIONSMITTEL (BEI EINER ZELLSPANNUNG VON 3 V UND EINER ZWEIFELEKTRONENREDUKTION). <sup>[1]</sup>	1
TABELLE 2.	VERHÄLTNISS VON SALZ- (MONOMER A) UND PIPERIDINEINHEITEN (MONOMER B) IN DEN COPOLYMEREN 16 (9:1) UND 16 (1:1) BESTIMMT MITTELS $^1\text{H-NMR}$ (SIEHE ABBILDUNG 11, UNTEN).	33
TABELLE 3.	AUSWERTUNG DER CYCLOVOLTAMMOGRAMME VON ABBILDUNG 14.	37
TABELLE 4.	GERADENSTEIGUNG M DES LINEAREN AUSGLEICHS DER AUFTRAGUNG $J_{p,ox}$ GEGEN $v^{0.5}$ (ENTNOMMEN AUS ABBILDUNG 16) UND DIE DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN D (BERECHNET MIT GLEICHUNG (7)).	41
TABELLE 5.	VERGLEICH DER ELEKTROKATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON 13 UND TEMPO.	50
TABELLE 6.	ELEKTROLYSEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN SEPARATORENMATERIALIEN.	57
TABELLE 7.	ÜBERSICHT ÜBER ELEKTROKATALYTISCHE ALKOHOLOXIDATIONEN UNTER NUTZUNG VON 11 ALS LEITSALZ UND 13 ALS MEDIATOR. <sup>[A]</sup>	62
TABELLE 8.	ÜBERSICHT ÜBER ELEKTROKATALYTISCHE OXIDATION VON 1-OCTANOL UND ANISALKOHOL UNTER NUTZUNG VON 11 ALS LEITSALZ, 13 ALS MEDIATOR UND VERSCHIEDENER POLYBASEN. <sup>[A]</sup>	70
TABELLE 9.	MESSDATEN AUS ABBILDUNG 32 ZUR NITRILSYNTHESE.	79
TABELLE 10.	ÜBERSICHT ÜBER VERSCHIEDENE POTENTIOSTATISCHE ELEKTROLYSEN ZUR SYNTHESE VON NITRILVERBINDUNGEN UNTER NUTZUNG VON 13.	80
TABELLE 11.	AUSWERTUNG DER CYCLOVOLTAMMOGRAMME VON ABBILDUNG 33 UND ABBILDUNG 34.	86
TABELLE 12.	UNTERSUCHUNG ZU DEN ELEKTROKATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON 24. <sup>[A]</sup>	90

## Schemaverzeichnis

SCHEMA 1.	ALLGEMEINES PRINZIP DER INDIREKTEN ELEKTROORGANISCHEN SYNTHESE (ANODISCHE OXIDATION). <sup>[9]</sup>	8
SCHEMA 2.	MÖGLICHE MECHANISMEN FÜR DEN HOMOGENEN ELEKTRONENTRANSFER (ANODISCHE OXIDATION). <sup>[9]</sup>	10
SCHEMA 3.	VERSCHIEDENE MECHANISMEN FÜR DEN VERMITTELTEN ELEKTRONENTRANSFER (ANODISCHE OXIDATION). <sup>[9]</sup>	11
SCHEMA 4.	LINKS: AUF POLYSTYROL IMMOBILISIERTES IODBENZOL VERMITTELTE ANODISCHE DESULFURISIERUNG VON DITHIOACETALEN. <sup>[17]</sup> RECHTS: TEMPO MODIFIZIERTES-SILIKAGEL FÜR EINE ANODISCHE ALKOHOLOXIDATION. <sup>[18,19]</sup>	14
SCHEMA 5.	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER NICHTKOVALENTE IMMOBILISIERUNG VON PYREN-TEMPO-MEDIATOREN AUF KOHLENSTOFFNANORÖHREN. ENTNOMMEN AUS <sup>[23]</sup> , URHEBERRECHTE BEI WILEY-VCH	15
SCHEMA 6.	ALKOHOLOXIDATIONSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG VON STÖCHIOMETRISCHEN OXIDATIONSMITTELN. <sup>[35]</sup>	18
SCHEMA 7.	REAKTIONSMCHANISMUS EINER TEMPO-VERMITTELTEN ALKOHOLOXIDATION UNTER BASISCHEN BEDINGUNGEN. <sup>[35]</sup>	19
SCHEMA 8.	REAKTIONSMCHANISMUS DER INDIREKTEN ELEKTROCHEMISCHEN ALKOHOLOXIDATION MITTELS TEMPO IN GEGENWART VON BASE. <sup>[35]</sup>	20
SCHEMA 9.	INHIBIERUNG DES TEMPO-KATALYSATORS UNTER STARK BASISCHEN BEDINGUNGEN. <sup>[35]</sup>	21
SCHEMA 10.	DISPROPORTIONIERUNGS- UND KOMPROPORTIONIERUNGSREAKTION VON TEMPO IM SAUREN BEREICH. <sup>[35]</sup>	22
SCHEMA 11.	REAKTIONSMCHANISMUS VON EINER TEMPO-VERMITTELTEN ALKOHOLOXIDATION UNTER SAUREN BEDINGUNGEN. <sup>[35]</sup>	22
SCHEMA 12.	SYNTHESE VON (8) UND (9).	28
SCHEMA 13.	SYNTHESE UNTERSCHIEDLICHER POLYELEKTROLYTE.	28
SCHEMA 14.	SYNTHESEROUTE VON 13.	29
SCHEMA 15.	SYNTHESEROUTE ZU DEN COPOLYMEREN 15 (9:1) BZW. 15 (1:1)	30
SCHEMA 16.	VERGLEICH DER OXIDATION PRIMÄRER UND SEKUNDÄR ALKOHOLEN	61
SCHEMA 17.	VERSUCH ZUR SYNTHESE VON 19P.	65
SCHEMA 18.	SYNTHESE VON IMEOH	66
SCHEMA 19.	SYNTHESE VON IMEMA.	66
SCHEMA 20.	SYNTHESE DES RAFT-REAGENZ 21	67
SCHEMA 21.	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SYNTHESE VON POLY(1-VINYLMIDAZOL) 23	68
SCHEMA 22.	N-OXYLRADIKALVERMITTELTE KUPPLUNG VON 2-NAPHTHOL BZW. 2-METHOXYNAPHTHALIN. <sup>[47]</sup>	72
SCHEMA 23.	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER N-OXYLRADIKALVERMITTELTEN OXIDATION VON SULFIDEN ZU SULFOXIDEN. <sup>[48]</sup>	75
SCHEMA 24.	POSTULIERTER REAKTIONSMCHANISMUS FÜR DIE TEMPO- UND NH <sub>4</sub> OAC-VERMITTELTE NITRILSYNTHESE. <sup>[82]</sup>	77
SCHEMA 25.	SYNTHESE DER COPOLYMERE 24 UND 25	84
SCHEMA 26.	SYNTHESE DES HOMOPOLYMERS 25	85
SCHEMA 27.	ALLGEMEINE REAKTIONSGLEICHUNG DER INDIREKTEN ALKOHOLOXIDATION UNTER VERWENDUNG VON 13 UND 11 (VERWENDUNG VON NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> ANSTELLE VON 11 BEI DER NITRILSYNTHESE)	94
SCHEMA 28.	VON TANAKA ET AL. BERICHTETE INDIREKTE ALKOHOLOXIDATION UNTER VERWENDUNG VON 26 UND NEt <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> ALS LEITSALZ. <sup>[67]</sup>	96

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Masse	Da	Dalton	$1 \text{ Da} = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	reziproke	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
		Zentimeter	
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\mu_i$	Ionenbeweglichkeit	$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$a$	Aktivität	
$E$	Elektrodenpotential	V
$e$	Elementarladung	A s
$E^0$	Standardelektrodenpotential	V
$E_0$	Gleichgewichtspotential	V
$E_p$	Peakpotential	V
$F$	Faraday-Konstante	$\text{A s mol}^{-1}$
$I$	Strom	A
$i_p$	Peakstrom	mA
$j$	Stromdichte	$\text{mA cm}^{-2}$
$j_0$	Austauschstromdichte bezogen auf die Elektrodenoberfläche	$\text{mA cm}^{-2}$
$j_{\text{kat}}$	Katalytische Stromdichte	$\text{mA cm}^{-2}$
$j_{\text{max}}$	Katalytische Plateaustromdichte bei kinetischer Kontrolle	$\text{mA cm}^{-2}$
$j_p$	Peakstromdichte	$\text{mA cm}^{-2}$
$k_{\text{kat}}$	Geschwindigkeitskonstante in einem kinetisch kontrollierten Bereich für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung	$\text{s}^{-1}$
$n$	Stoffmenge	mol
$n_i$	Dissoziationsgrad	
$n_{\text{med}}$	Zahl der Mediatoräquivalente für einen Reaktionszyklus	
$Q$	Elektrische Ladungsmenge	C
$R$	Widerstand	$\Omega$
$r$	Solvathülle	m
$T$	Temperatur	K
$U$	Klemmspannung	V
$v$	Potentialvorschub	$\text{V s}^{-1}$
$z$	Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül	
$z_i$	Valenzzahl der ionischen Spezies $i$	
$\alpha$	Symmetriefaktor	
$\Delta E$	Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeaks	V
$\eta$	Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\sigma$	Ionische Leitfähigkeit	$\text{S m}^{-1}$

## Lebenslauf

### *Persönliche Daten*

---

**Name:** Benjamin Schille  
**E-Mail:** benjamin.schille@uni-rostock.de  
**Adresse:** Wismarsche Str. 43, Rostock 18057  
**Geburtsdatum:** 23.12.1989  
**Staatsangehörigkeit:** deutsch  
**Familienstand:** ledig, keine Kinder

### *Ausbildung*

---

**Seit 10/2015** Promotionsstudium, Chemie  
(Doktorandenstipendium des Liebig-  
Stipendiums vom 1.12.2015 bis 30.11.2017)  
  
Universität Rostock  
**10/2013 bis 09/2015** Master of Science, Chemie  
  
Universität Rostock  
**10/2010 bis 09/2013** Bachelor of Science, Chemie  
  
Universität Rostock  
**09/2009 bis 09/2010** Wehrdienst  
  
Hannover, Niedersachsen  
**05/2009** Abitur  
  
Coubertin-Gymnasium Berlin

### *Praktische Erfahrungen*

---

**04/2015 bis 09/2015** Masterarbeit: „Neuartige  
Polyelektrolytmediatoren für die Indirekte  
Elektroorganische Synthese“

Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Udo Kragl und Dr. Robert Francke; Universität Rostock

**03/2015 bis 05/2015**

Wissenschaftliche Hilfskraft

Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Udo Kragl und Dr. Robert Francke; Universität Rostock

**06/2014 bis 03/2015**

Forschungspraktikum: „Einfluss von aminischen Ionischen Flüssigkeiten auf die Carboxylierung von Butylamin mit CO<sub>2</sub>“

Lehrstuhl für Anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Martin Köckerling; Universität Rostock

**03/2013 bis 08/2013**

Bachelorarbeit: „Löslichkeit von Sulfiden in Ionischen Flüssigkeiten“

Lehrstuhl für Anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Martin Köckerling; Universität Rostock

### *Fremdsprachen*

---

**Englisch:** fließend

**Französisch:** Schulkenntnisse

### *Veröffentlichungen*

---

**2018** R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, „Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide - Methods, Mechanisms, and Catalysts“, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 4631 – 4701.

**2018** B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, „On the Use of Polyelectrolytes and Polymediators in Organic Electrosynthesis“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 422 - 426.

**2018** B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, „Zur Nutzung von Polyelektrolyten und Polymediatoren in der organischen Elektrosynthese“, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 429 - 433.

#### *Konferenzbeiträge*

---

**2018** Posterpräsentation „Novel Polyelectrolyte Mediators for Indirect Electroorganic Synthesis“ bei der „Electrochemistry 2018“, Ulm, Deutschland, 24.9. - 26.9.

**2018** Posterpräsentation „On the Use of Polyelectrolytes and Polymediators in Organic Electrosynthesis“ beim 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland, 14.3. - 16.3.

**2017** Vortrag „Novel Polyelectrolyte Mediators for Indirect Electroorganic Synthesis“ beim „68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry“, Providence, USA, 27.8. - 1.9.

## Eidesstattliche Erklärung

### Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

Name: Schille, Benjamin

Anschrift: Wismarsche Str. 43, 18057, Rostock

Ich habe eine Dissertation zum Thema

Studien zur Verwendung von Polyelektrolyten und Polymediators in der organischen Elektrosynthese

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock angefertigt. Dabei wurde ich von Frau/Herrn

Prof. Kragl und Dr. Robert Francke

betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den ..... ..

.....

(Unterschrift)